

# CẤU TRÚC, VI CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU TiO<sub>2</sub> PHA TẠP Ag CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

**Huỳnh Duy Nhân<sup>(1)</sup>**

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một

Ngày nhận bài 20/03/2021 ; Ngày phản biện 30/05/2021; Chấp nhận đăng 30/10/2021

Liên hệ Email: nhanhd@tdmu.edu.vn

<https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2022.02.295>

## **Tóm tắt**

*TiO<sub>2</sub> nano được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, mẫu được pha tạp x% wt Ag<sub>2</sub>O, với x = 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8. Các mẫu được nung ở 650<sup>0</sup>C trong 15 phút. Cấu trúc và vi cấu trúc được nghiên cứu bằng kỹ thuật XRD, FESEM cho thấy các mẫu TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag đều thuần anatase, hạt kích thước hạt nhỏ nhất là 33,4nm và có cấu trúc các hạt xen lẫn với các ống. Hoạt tính quang xúc tác được đo bằng phổ UV-Vis và mật độ quang qua khả năng phân hủy xanh Methylene. Các mẫu được chiếu bằng ánh sáng mặt trời và mẫu có thành phần 0,8% wt Ag<sub>2</sub>O có hoạt tính quang xúc tác mạnh nhất.*

**Từ khóa:** cấu trúc, pha tạp Ag, quang xúc tác, siêu âm – thủy nhiệt, TiO<sub>2</sub> nano, vi cấu trúc

## **Abstract**

### **STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Ag-DOPED TiO<sub>2</sub> MATERIALS FABRICATED BY HYDROTHERMAL METHOD**

*Nano TiO<sub>2</sub> were synthesized by hydrothermal method, the samples are doped for x % wt Ag<sub>2</sub>O, with x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8. The samples were heated at 650<sup>0</sup>C for 15 minutes. Structure and microstructure was studied by XRD, FESEM techniques; they showed that all of Ag doped samples are single anatase phase, the smallest particle size is 33,4nm and they have structure of particles mixing with the tubes. Photocatalytic activity was measured by UV-Vis spectra and the optical density by degrading capability to blue Methylene. The samples were irradiated by sunlight and the sample with composition is 0.8% wt Ag<sub>2</sub>O has photocatalytic activity the strongest.*

## **1. Mở đầu**

Ô nhiễm môi trường nói chung, ô nhiễm môi trường nước nói riêng đang là một vấn đề toàn cầu. Nguồn gốc ô nhiễm môi trường nước chủ yếu là do các nguồn nước thải không được xử lý, thải trực tiếp ra môi trường bao gồm từ các hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, nuôi trồng thủy hải sản, sinh hoạt, vui chơi giải trí... Trong

đó, nước thải từ các hoạt động công nghiệp, nông nghiệp, nuôi trồng thủy hải sản có ảnh hưởng nhiều nhất đến môi trường do tính đa dạng và phức tạp của nó. Trong nước thải công nghiệp, thành phần khó xử lý nhất là chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Với bản chất khó phân hủy bởi vi sinh, tồn tại bền vững trong môi trường, chất hữu cơ khó phân hủy sinh học sẽ là mối nguy hại lâu dài tới sức khỏe con người và môi trường.

Để giải quyết được những vấn đề trên, phản ứng quang xúc tác đang thu hút nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực nghiên cứu ứng dụng. Trong đó  $\text{TiO}_2$  pha tạp với các kim loại như Fe, Ag, V và Cu làm tăng khả năng quang xúc tác. Điều này được giải thích bởi khả năng của các vật liệu biến thể Titania đã làm giảm giá trị khoảng cách năng lượng vùng cấm và tăng tỷ lệ sinh cặp điện tử - lỗ trống dưới kích thích của bức xạ ánh sáng Mặt Trời so với trong trường hợp của  $\text{TiO}_2$  tinh khiết (Cam Loc Luu và cs., 2010). Trong số những vật liệu nanô đó thì  $\text{TiO}_2$  pha tạp Ag kích thích nanô đã và đang thu hút rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu do những ứng dụng tuyệt vời của nó trong các lĩnh vực như chuyển đổi năng lượng mặt trời, xử lý nước thải, sơn tự làm sạch, diệt khuẩn, làm sạch môi trường.

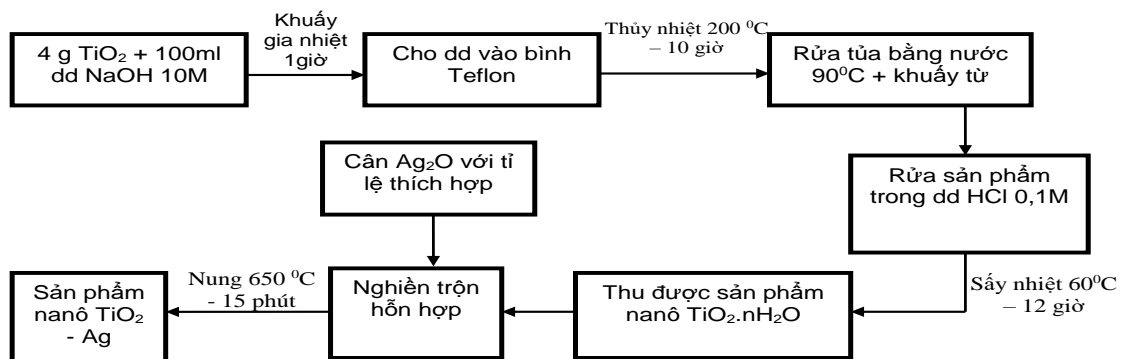
Có rất nhiều phương pháp để chế tạo  $\text{TiO}_2$  nanô pha tạp Ag như sol-gel (Kontos và cs., 2005; Vo Thi Thu Nhu và cs., 2018), vi sóng (Truong Van Chuong và cs., 2008), thủy nhiệt (Truong Van Chuong và cs., 2008). Tuy nhiên phương pháp kết hợp siêu âm - thủy nhiệt là một trong những phương pháp hiện nay được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm. Vì nó có thể chế tạo  $\text{TiO}_2$  pha tạp Ag có cấu trúc ống nanô với đường kính nhỏ, diện tích bề mặt cao, hoạt tính quang xúc tác mạnh. Ưu điểm nổi bật của phương pháp này có thể xuất phát từ những hóa chất  $\text{TiO}_2$  thương mại rẻ tiền, mang nhiều lợi ích về kinh tế.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Vật liệu

Nguồn vật liệu  $\text{TiO}_2$  xuất phát ban đầu là vật liệu thương mại KA – 100 (made in Korea) dạng anatase. Bột  $\text{Ag}_2\text{O}$  (99,8%) dùng để pha tạp. NaOH (99%) được dùng làm dung môi trong quá trình thủy nhiệt. HCl (98%) dùng để lọc rửa sản phẩm sau khi thủy nhiệt. Nước chưng cất và giấy quỳ kiểm tra độ PH.

### 2.2 Phương pháp chế tạo



**Hình 1.** Quy trình chế tạo bột nanô  $\text{TiO}_2$  pha tạp Ag bằng phương pháp thủy nhiệt

Cân 4g bột  $TiO_2$  thương mại chủ yếu dạng anatase cho vào cốc thủy tinh chứa 100ml dung dịch NaOH 10M. Dung dịch này được tiếp tục khuấy từ và gia nhiệt ở  $90^{\circ}C$  trong thời gian 1 giờ. Dung dịch sau đó được đưa vào bình Teflon để thủy nhiệt ở  $200^{\circ}C$  trong 10 giờ.

Sản phẩm thu được sau quá trình thủy nhiệt được lọc và rửa trong nước đun nóng ở  $90^{\circ}C$  kết hợp khuấy từ. Sau đó tiếp tục rửa trong dung dịch HCl 0,1M nhiều lần. Sản phẩm được sấy nhiệt ở  $60^{\circ}C$  trong 12 giờ thu được sản phẩm là nanô  $TiO_2.nH_2O$ .

Cân  $Ag_2O$  theo các tỉ lệ 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.6% và 0.8% về khối lượng và trộn nghiền với  $TiO_2.nH_2O$ . Tương ứng với các nồng độ  $Ag_2O$ , chúng tôi ký hiệu các mẫu lần lượt là  $M_1, M_2, M_3, M_4$  và  $M_5$  (trong đó mẫu  $M_0$  không pha tạp Ag). Sau đó nung các mẫu ở nhiệt độ  $650^{\circ}C$  trong 15 phút với tốc độ gia nhiệt  $5^{\circ}C/phút$ . Kết quả ta thu được bột nanô  $TiO_2$  pha tạp Ag (hình 2).

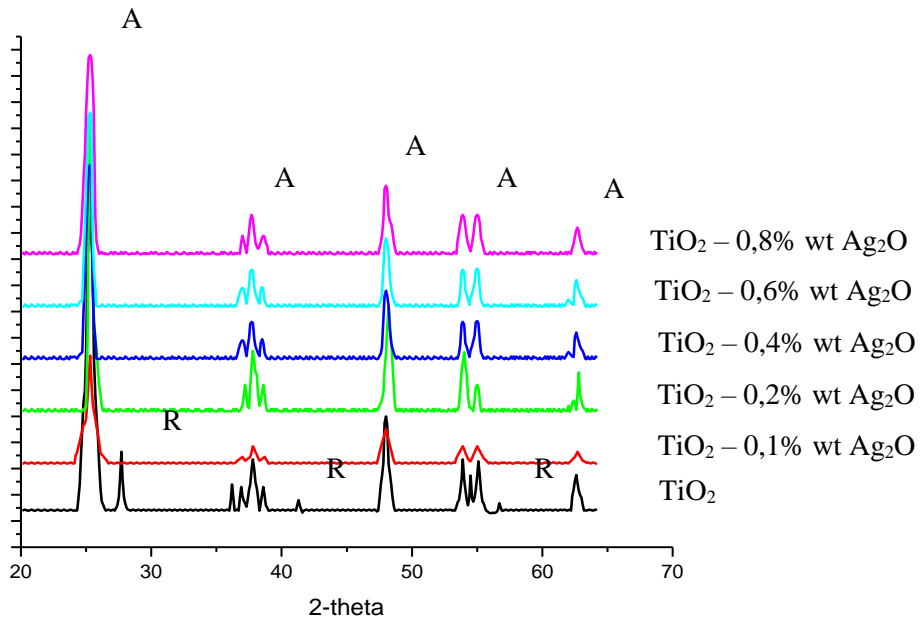
**2.3. Phương pháp đo**

Cấu trúc và thành phần pha của bột nanô  $TiO_2$  pha tạp Ag được đo bằng máy nhiễu xạ tia X (XRD –Siemen D-5005) với tia bức xạ là Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) và bước quét là  $0,03^{\circ}$ . Vi cấu trúc, hình dạng và kích thước hạt đo bằng kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM – Hitachi S 4800).

Khả năng phân hủy chất màu xanh Methylene của bột nanô  $TiO_2$  pha tạp Fe được kiểm chứng qua phổ UV-Vis (T80+ UV-VIS Spectrometer) và đo mật độ quang trên máy Spectronic 21D.

**3. Kết quả và thảo luận**

**3.1 Cấu trúc và sự hình thành pha của  $TiO_2$  pha tạp Ag**



**Hình 2.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột nanô  $TiO_2$  pha tạp Ag

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag với nồng độ pha tạp lần lượt 0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,6% và 0,8% về khối lượng của Ag<sub>2</sub>O.

Từ giản đồ trên, chúng ta thấy mẫu TiO<sub>2</sub> không pha tạp có tồn tại pha rutil nhưng các mẫu TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag không thấy sự có mặt của pha rutil. Điều này có thể nói là do ảnh hưởng của tạp Ag dẫn đến sự ngăn cản quá trình chuyển pha từ anatase sang rutil. Ngoài ra các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2θ = 25,28°; 37,78°; 48,05°; 53,84° và 55,01° tương ứng với cấu trúc tinh thể TiO<sub>2</sub> anatase.

Sử dụng phương trình Sherrer để tính kích thước trung bình của các hạt tinh thể:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_1 \cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó: K = 0.9; λ - bước sóng của tia X: (λ = 0.154056nm; β<sub>1</sub> của độ rộng bán cực đại tương ứng với góc nhiễu xạ θ; D - kích thước hạt tinh thể.

Tính cho cực đại anatase (101). Từ phương trình trên chúng tôi tính được cỡ hạt tinh thể của các mẫu nung ở 650 °C trong 15 phút ở bảng 1.

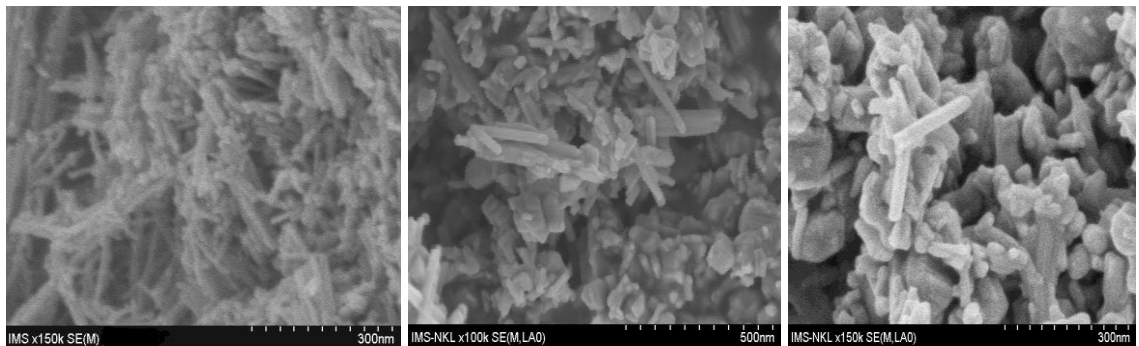
**Bảng 1.** Cỡ hạt tinh thể tính theo cường độ nhiễu xạ tia X

Mẫu	Kí hiệu mẫu	Độ rộng bán phổ vạch (101) (rad)	Cỡ hạt (nm)
TiO <sub>2</sub>	M <sub>0</sub>	0,0061	23,3
TiO <sub>2</sub> – 0,1% wt Ag <sub>2</sub> O	M <sub>1</sub>	0,0095	14,8
TiO <sub>2</sub> – 0,2% wt Ag <sub>2</sub> O	M <sub>2</sub>	0,0044	32,5
TiO <sub>2</sub> – 0,4% wt Ag <sub>2</sub> O	M <sub>3</sub>	0,0110	12,5
TiO <sub>2</sub> – 0,6% wt Ag <sub>2</sub> O	M <sub>4</sub>	0,0052	27,1
TiO <sub>2</sub> – 0,8% wt Ag <sub>2</sub> O	M <sub>5</sub>	0,0047	30,1

Kết quả trong *bảng 1* cho thấy vật liệu TiO<sub>2</sub> pha với 0,4% wt Ag<sub>2</sub>O (M<sub>3</sub>) có cỡ hạt tinh thể là nhỏ nhất, trung bình khoảng 12,5nm.

### 3.2. Vi cấu trúc, hình dạng và kích thước hạt

Ảnh FESEM Các mẫu bột nano TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag được nung nhiệt ở 650°C trong 15 phút.



**Hình 3.a.** Ảnh FESEM của TiO<sub>2</sub> không pha tạp (M<sub>0</sub>)

**Hình 3.b.** Ảnh FESEM của TiO<sub>2</sub> pha tạp 0.1 %wt Ag<sub>2</sub>O (M<sub>1</sub>)

**Hình 3.c.** Ảnh FESEM của TiO<sub>2</sub> pha tạp 0.2 %wt Ag<sub>2</sub>O (M<sub>2</sub>)



**Hình 3.d.** Ảnh FESEM của TiO<sub>2</sub> pha tạp 0.4 %wt Ag<sub>2</sub>O (M<sub>3</sub>)    **Hình 3.e.** Ảnh FESEM của TiO<sub>2</sub> pha tạp 0.6 %wt Ag<sub>2</sub>O (M<sub>4</sub>)    **Hình 3.f.** Ảnh FESEM của TiO<sub>2</sub> pha tạp 0.8 %wt Ag<sub>2</sub>O (M<sub>5</sub>)

Quan sát ảnh FESEM từ hình 4.a, 4.b, 4.c, 4.d, 4.e và 4.f của các mẫu TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag<sub>2</sub>O ta thấy bên cạnh nanô TiO<sub>2</sub> dạng ống còn có sự xuất hiện của nanô TiO<sub>2</sub> dạng hạt.

**Bảng 2.** Kích thước hạt trung bình tính từ ảnh FESEM

Kí hiệu mẫu	Kích thước hạt trung bình (nm)
M <sub>0</sub>	22,5
M <sub>1</sub>	53.4
M <sub>2</sub>	56.7
M <sub>3</sub>	33.4
M <sub>4</sub>	57.3
M <sub>5</sub>	57.1

**3.3 Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag**

Để thử khả năng quang xúc tác của vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag đã chế tạo được. Chúng tôi lần lượt lấy các mẫu M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> và M<sub>5</sub> cân mỗi mẫu 0,05g sau đó lần lượt cho vào dung dịch xanh Methylene nồng độ 25mg/l (khoảng 7,8.10<sup>-5</sup> M) và ký hiệu các mẫu mới lần lượt là C, D, E, F và G, khuấy từ 15 phút trong bóng tối để đạt đến độ cân bằng hấp phụ đồng đều và đưa đi chiếu dưới ánh sáng Mặt Trời trong các khoảng thời gian 10, 20, 30, 40, 50, 60 phút. Sau đó lần lượt hút dung dịch bỏ vào lọ, đặt trong hộp tối và đo mật độ hấp thụ quang.

Dựa vào độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch, chúng ta xác định được nồng độ của chất tan, từ đó xác định được mức độ phân hủy của các hợp chất khi sử dụng quá trình quang xúc tác. Để tiện theo dõi hoạt tính quang xúc tác của sản phẩm tổng hợp được, chúng tôi cho phân hủy các hợp chất hữu cơ có màu đậm như xanh Methylene.

Sau khi thực hiện quá trình chiếu mẫu dưới ánh sáng Mặt Trời, với độ rọi sáng khoảng 90 Klx (đơn vị đo độ rọi), chúng tôi đo độ hấp thụ quang và từ đó suy ra nồng độ các chất tan trong dung dịch theo công thức:

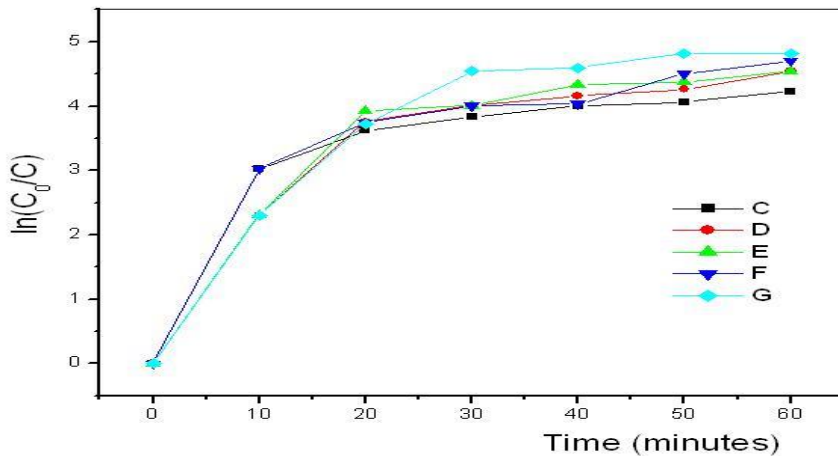
$$C = \frac{A}{A_0} \cdot C_0 \quad (2)$$

Trong đó C, A là nồng độ chất tan và độ hấp thụ quang dung dịch; C<sub>0</sub>, A<sub>0</sub> nồng độ và độ hấp thụ quang dung dịch chất làm chuẩn. Kết quả thu được bảng số liệu nồng độ chất tan như sau:

**Bảng 3.** Số liệu khảo sát tính chất quang xúc tác của vật liệu  $TiO_2$  pha tạp Ag

Mẫu (nồng độ)	Nồng độ % wt $Ag_2O$	Thời gian chiếu sáng (phút)					
		10	20	30	40	50	60
C	0,1	0.096	0.053	0.043	0.036	0.034	0.029
D	0,2	0.198	0.046	0.036	0.031	0.028	0.021
E	0,4	0.196	0.039	0.036	0.026	0.025	0.021
F	0,6	0.096	0.047	0.036	0.035	0.022	0.018
G	0,8	0.198	0.048	0.021	0.02	0.016	0.016
Mẫu chuẩn ( $C_0$ )	Xanh Methylene	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98

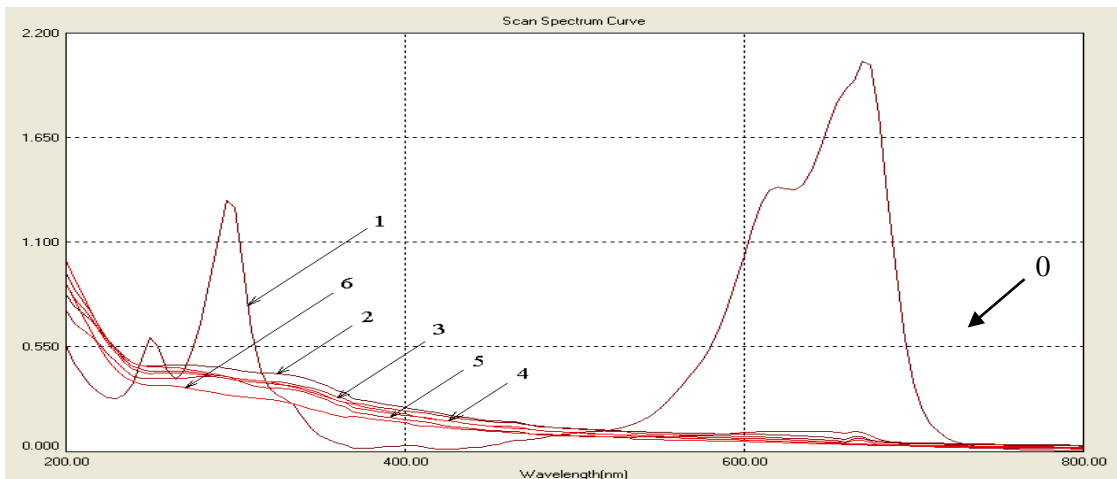
Từ bảng số liệu trên, chúng tôi vẽ được đồ thị sau:



**Hình 4.** Đồ thị  $\ln(C_0/C)$  theo thời gian chiếu của các mẫu C, D, E, F và G

Từ bảng 3 ta tính hiệu suất quang xúc tác của vật liệu  $TiO_2$  pha tạp Ag khi cho phân hủy xanh Methylene. Dựa vào đồ thị hình 5, ta có thể nhận thấy mẫu G có tính quang xúc tác mạnh nhất.

Chúng tôi tiếp tục khảo sát phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu G theo thời gian chiếu ánh sáng Mặt Trời khác nhau (hình 6).



**Hình 5.** Phổ hấp thụ UV-Vis của  $TiO_2 - Ag_2O$  0.8% Wt theo thời gian chiếu: chưa chiếu (0), chiếu 10 phút (1), chiếu 20 phút (2), chiếu 30 phút (3), chiếu 40 phút (4)

Hình 6 là phổ UV-Vis của mẫu G khi chưa chiếu sáng và chiếu sáng trong các khoảng thời gian 10, 20, 30, 40, 50 và 60 phút. Chúng ta thấy rằng, khi tăng thời gian chiếu sáng, cường độ các đỉnh đều giảm xuống, chứng tỏ vật liệu chế tạo được có khả năng phân hủy mạnh xanh Methylene. Sau thời gian chiếu sáng 60 phút, chất màu xanh Methylene gần như bị phân hủy hoàn toàn. Từ các kết quả nghiên cứu trên một lần nữa có thể khẳng định, các vật liệu TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag có khả năng quang xúc tác mạnh trong vùng phổ ánh sáng Mặt Trời.

Như vậy, vật liệu nanô TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag có hoạt tính quang xúc tác mạnh hơn nanô TiO<sub>2</sub> khi chiếu bằng ánh sáng Mặt Trời. Vì khi pha tạp Ag vào TiO<sub>2</sub> tạo ra tâm Ag(I) có vai trò như các bẫy electron nông, làm suy giảm độ rộng năng lượng vùng cấm và tăng cường hấp thụ photon trong vùng ánh sáng khả kiến, tạo điều kiện sinh cặp electron – lỗ trống, gây phản ứng tạo ra các gốc O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, OH<sup>•</sup> từ O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và dễ dàng phân hủy nhanh xanh Methylene. Số lượng khác nhau của tạp Ag(I) trong TiO<sub>2</sub> sẽ ảnh hưởng đến việc nâng cao tác dụng quang của chất quang xúc tác, phụ thuộc vào cách điều chế và thay đổi thành phần.

#### 4. Kết luận

Bằng phương pháp thủy nhiệt, chúng tôi đã chế tạo thành công nanô TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag. Phương pháp này vật liệu xuất phát là TiO<sub>2</sub> thương mại KA – 100 (made in Korea) có giá thành rẻ, dễ chế tạo và có tính lặp lại cao.

Bột nanô TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag nung ở nhiệt độ 650<sup>0</sup>C trong 15 phút, cấu trúc có dạng thuần anatase và vi cấu trúc có dạng ống xen kẽ với hạt, kích thước hạt nhỏ nhất khoảng 33.4nm đối với mẫu TiO<sub>2</sub> pha tạp 0.4 %wt Ag<sub>2</sub>O.

Hoạt tính quang xúc tác của nanô TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag được khảo sát khi cho phân hủy xanh Methylene bằng cách chiếu ánh sáng Mặt Trời, mẫu TiO<sub>2</sub> pha tạp 0.8% wt Ag<sub>2</sub>O, nung ở nhiệt độ 650<sup>0</sup>C trong 15 phút có hoạt tính quang xúc tác mạnh nhất, xanh Methylene bị phân hủy hoàn toàn khi chiếu ánh sáng Mặt Trời 60 phút. Đây là quy trình công nghệ chúng tôi cần lựa chọn để chế tạo TiO<sub>2</sub> pha tạp Ag.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.I. Kontos, I.M. Arabatzis, D.S. Tsoukleris, A.G. Kontos, M.C. Bernard, D.E. Petrakis, P. Falaras (2005). Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today* 101, 275-281.
- [2] Cam Loc Luu, Quoc Tuan Nguyen and Si Thoang Ho (2010). Synthesis and characterization of Fe – doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by the sol – gel method. *Adv. Nat. Sci: nanotechnol*, 1, 015008(5pp).
- [3] Funda Sayilkan, Meltem Asilturk, Sadiye Sener, Sema Erdemoglu, Murat Erdemoglu and Hikmet Sayilkan (2007). Hydrothermal Synthesis Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO<sub>2</sub> Based Catalysts for Rhodamine B Degradation. *Turk J Chem*, 31, 211-221.

- [4] Hồ Sĩ Thoảng và Trần Mạnh Trí (2009). *Năng lượng cho thế kỷ 21- những thách thức và triển vọng*. NXB KH & KT, Hà Nội.
- [5] Ma Yutao, Lin Yuan, Xiao Xurui, Li Xueping, Zhou Xiaowe (2005). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes film and its light scattering property. *Chinese Science Bulletin*, 50(18),1985-1990.
- [6] Sara Baldassari, Sridhar Komarneni, Emilia Mariani, Carla Villa (2005). Microwave-hydrothermal process for the synthesis of rutile. *Materials Research Bulletin* 40, 2014-2020.
- [7] Truong Van Chuong, Le Quang Tien Dung and Nguyen Van Nghia (2008). *Ultrasonic – hydrothermal synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*. Proceeding of APCTP – ASIAN workshop on Advanced materials Science and Nanotechnology, 574-577.
- [8] Truong Van Chuong, Le Quang Tien Dung, Dinh Quang Khieu (2008), Synthesis of Nano Titanium Dioxide and Its Application in Photocatalysis, *Journal of the Korean Physical Society*, 52(5), 1526-1529.
- [9] Trương Văn Chương, Lê Quang Tiên Dũng (2008). *Nghiên cứu phát triển phương pháp siêu âm – vi sóng chế tạo vật liệu sắt điện, áp điện trên cơ sở PZT có cấu trúc nanô* (đề tài nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên, mã số 409006, đề tài cấp nhà nước).
- [10] Veda Ramaswamy, N.B. Jagtap, S. Vijayanand, D.S. Bhange, P.S. Awati (2008). Photocatalytic decomposition of methylene blue on nanocrystalline titania prepared by different methods. *Materials Research Bulletin* 43, 1145–1152.
- [11] Vo Thi Thu Nhu, Huynh Nguyen Anh Tuan, Do Quang Minh, Nguyen Quoc Hien (2018). Synthesis of Ag nano/TiO<sub>2</sub> by  $\gamma$ -irradiation and optimisation of photocatalytic degradation of rhodamine B. *International Journal of Nanotechnology*, 15(1/2/3), 118-134.
- [12] Wenzhong Wang, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, and Craig A. Grimes, Qinglei Wang and Elizabeth C. Dickey (2004). A study on the growth and structure of titania nanotubes. *J. Mater. Res.*, 19(2), 417-422.
- [13] Xiaobo Chen, Amuel S.Mao (2007). *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, và Applications*. Chem.Rev, 2891-2959.
- [14] Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Zh. Zheng, T. Yan, F. Wu, S.P. Ringer and D. Song (2005). *Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder*. Adv. Funct. Mater, 15, 1310 -1318
- [15] YAN You-Juna, QIU Xiao-Qinga, WANG Hui, LI Li-Pinga và LI Guang-She (2008). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Promoted Size Growth of Sulfated TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. *Chinese J. Struct. Chem*, 27(5), 622- 628.
- [16] Yanfeng Gao, Yoshitake Masuda, Won-Seon Seo, Hiromichi Ohta, Kunihito Koumoto (2004). *TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution*. Ceramics International 30, 1365-1368.
- [17] Zhijie Lia, Bo Hou, Yao Xua, Dong Wua, Yuhua Suna, Wei Huc, Feng Deng (2005). Comparative study of sol–gel-hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles, *Journal Of Solid State Chemistry* 178, 1395-1405.