

KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA TiO_2 TẠP HÓA NITƠ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐUN HỒI LƯU

Trần Thị Xuân Duyên, Lê Thị Sở Như

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG – HCM

(Bài nhận ngày 21 tháng 08 năm 2012, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 13 tháng 09 năm 2012)

TÓM TẮT: Bột TiO_2 tạp hóa với N được tạo ra bằng phương pháp thủy phân tiền chất $Ti(C_3H_7O)_4$ kết hợp với đun hồi lưu ở nhiệt độ khoảng $100^{\circ}C$. Ảnh hưởng của sự biến tính N, thời gian đun hồi lưu, sự hiện diện của H_2O_2 trong dung dịch hồi lưu đến sự hình thành tinh thể TiO_2 và hoạt tính quang xúc tác của chúng đã được khảo sát. Đặc trưng hóa lí của mẫu tạo thành được xác định bằng các phương pháp XRD, FE-SEM, DRS, FTIR, BET, EDS. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO_2 được xác định bởi sự giảm độ hấp thụ quang của methylen xanh dưới bức xạ UVA và Vis. Kết quả nghiên cứu cho thấy các mẫu TiO_2 tạp hóa N có hoạt tính quang xúc tác cao hơn mẫu TiO_2 không biến tính. Sự đun hồi lưu các mẫu TiO_2 biến tính N trong dung dịch nước chỉ tạo pha anatase, nhưng đun hồi lưu với H_2O_2 tạo hỗn hợp pha anatase- rutile với bề mặt xốp, làm tăng đáng kể diện tích bề mặt và hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 . Ngoài ra, kéo dài thời gian đun hồi lưu trong H_2O_2 hoặc trong nước từ 2 giờ đến 10 giờ làm tăng độ tinh thể hóa của TiO, nhưng không làm ảnh hưởng đáng kể đến thành phần pha tinh thể của TiO_2 cũng như hoạt tính xúc tác quang của chúng.

Từ khóa: TiO_2 , TiO_2 tạp hóa N, đun hồi lưu, H_2O_2 , hoạt tính xúc tác quang, methylen xanh.

MỞ ĐẦU

Khả năng quang oxi hóa của TiO_2 đã được biết tới lần đầu tiên vào năm 1977 [1]. Từ đó đến nay, TiO_2 được coi là một trong những tác nhân hứa hẹn nhất trong việc làm sạch môi trường do có tính bền hóa học, không độc, và giá thành không quá đắt. Tuy nhiên, việc sử dụng TiO_2 trong thực tế bị hạn chế do năng lượng vùng cấm của nó khá lớn (3,0 eV đối với Rutil và 3,2 eV đối với Anatase). Với năng lượng vùng cấm như vậy, TiO_2 chỉ hoạt động quang hóa chủ yếu trong vùng UV, tức là một phần rất nhỏ của năng lượng mặt trời. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu để chuyển hoạt tính

quang hóa của TiO_2 qua vùng khả kiến. Một trong các phương pháp thu hút nhiều sự quan tâm là tạp hóa (doping) các nguyên tố hóa học khác nhau (có thể là kim loại hay phi kim) lên TiO_2 .

Nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy TiO_2 pha tạp nitơ rất hứa hẹn trong việc tăng hoạt tính quang hóa của TiO_2 trong vùng khả kiến [2-7]. Có rất nhiều cách khác nhau để điều chế TiO_2 pha tạp N như phương pháp sol-gel, thủy nhiệt, thủy phân, phún xạ... [4]. Các nghiên cứu khác nhau cho thấy hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 biến tính phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố: bản chất và hàm lượng chất biến tính, và đặc biệt là phương pháp điều chế chất xúc tác. Gần đây,

Ge và cộng sự [8] cho thấy việc đun hồi lưu gel TiO_2 trong dung dịch H_2O_2 vừa có tác dụng thúc đẩy quá trình tinh thể hóa TiO_2 ở nhiệt độ thấp, vừa nâng cao hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 . Tuy nhiên, chưa có công bố nào về điều chế TiO_2 pha tạp bằng phương pháp đun hồi lưu gel TiO_2 . Hơn nữa, vai trò của việc đun hồi lưu đối với sự tinh thể hóa của TiO_2 cũng chưa được biết rõ ràng. Do đó, trong đề tài này chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của sự đun hồi lưu đến sự tạo thành tinh thể và hoạt tính quang hóa của TiO_2 có tạp hóa N.

VẬT LIỆU - PHƯƠNG PHÁP

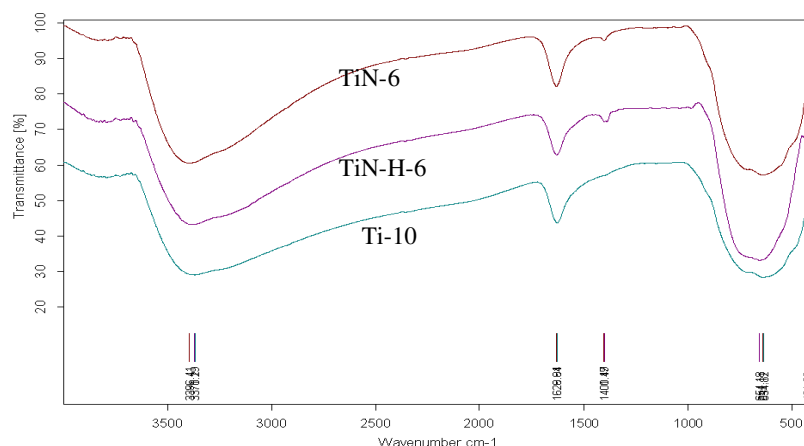
Các hóa chất chính dùng trong nghiên cứu này gồm tetraisopropyl orthotitanate (TTiP, loại AR, Merck), urê (AR,Guangdong), ethanol tuyệt đối (EtOH, AR, Guangdong), H_2O_2 30% (AR, Guangdong). Các mẫu TiO_2 tạp hóa N được điều chế bằng cách cho từ từ TTiP, rồi dung dịch urê 1 M vào EtOH khuấy đều theo tỉ lệ thể tích TTiP/EtOH /Urê = 1/19/1 [3]. Sau khi cho hết urê, dung dịch đục dần rồi xuất hiện kết tủa trắng. Lọc, rửa và thu kết tủa vào bình cầu, sau đó cho tiếp nước cất vào, khuấy để phân tán kết tủa trong nước, tiếp tục cho từ từ dung dịch H_2O_2 vào, khuấy cho đến khi tạo thành sol màu vàng đậm. Tỉ lệ thể tích giữa TTiP/ nước cất/ H_2O_2 là 1/15/1,5 [8]. Tiến hành đun hồi lưu hỗn hợp trong bình ở nhiệt độ khoảng 100 °C trong thời gian 2, 6, hoặc 10 giờ. Lọc, rửa sản phẩm và sấy trong 2 giờ ở 110 °C, thu được các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 , ký hiệu là TiN-H-2, TiN-H-6, TiN-H-10. Các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch nước cũng được điều chế tương tự, nhưng

không thêm H_2O_2 , và được ký hiệu là TiN-2, TiN-6, và TiN-10. Mẫu TiO_2 không tạp hóa N cũng được điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu như trên, nhưng không dùng urê và H_2O_2 . Thời gian đun hồi lưu mẫu này là 10 giờ, mẫu được ký hiệu là Ti-10.

Cấu trúc tinh thể của các mẫu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Thí nghiệm được thực hiện tại trung tâm thiết bị khoa học và phân tích hóa lý, Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng thành phố Hồ Chí Minh trên máy D8 Advance của hãng Bruker – Đức (đồng trục là Cu, $K_{\alpha 1} = 1,54060\text{Å}$), góc quét từ 20–70° (2 θ), bước nhảy góc 2 θ là 0,03°, thời gian lưu ở mỗi bước là 0,8 s. Tỉ lệ pha anatase và rutile của các mẫu được xác định theo phương pháp Rietveld chạy trên phần mềm X'pert Highscore Plus. Kích thước trung bình của tinh thể được tính theo công thức Scherrer [3] với 2 $\theta = 25,3^\circ$ cho pha anatase, và 27,5° cho pha rutile. Hình thái mẫu, mức độ phân bố hạt được đo trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) thực hiện tại phòng thí nghiệm khu Công Nghệ Cao thành phố Hồ Chí Minh, trên máy S-4800 của hãng Hitachi – Nhật Bản. Phổ tán xạ năng lượng (EDS) được đo ở phòng thí nghiệm vật liệu nano y sinh, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, thực hiện trên máy 6490 (LA) để định lượng nguyên tố. Phép đo quang phổ hồng ngoại dùng phép biến đổi Fourier (FTIR) được tiến hành tại trung tâm thiết bị khoa học và phân tích hóa lý, Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng thành phố Hồ Chí Minh trên máy EQUINOX 55 của hãng Bruker (Đức) nhằm nghiên cứu các nhóm chức

trên bề mặt các mẫu TiO₂. Phổ phản xạ khuếch tán (DRS) được tiến hành tại phòng Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng thành phố Hồ Chí Minh, sử dụng để khảo sát khả năng hấp thụ ánh sáng của các mẫu trong vùng UV và Vis với khoảng bước sóng khảo sát từ 300 -700 nm, thực hiện trên máy V-550 - C2951309. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu được đo bằng phương pháp BET, tiến hành trên máy Quantachrome version 11.0, khí sử dụng phân tích là nitơ, nhiệt độ đuổi khí trong mẫu là 150 °C, thời gian đuổi khí là 2h, thời gian phân

tích 90-110 phút, nhiệt độ phân tích mẫu là -196 °C. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu TiO₂ được xác định theo sự giảm độ hấp thụ quang của methylen xanh (MB) dưới bức xạ UVA và VIS. Mật độ quang của dung dịch được đo ở bước sóng $\lambda = 660$ nm trên máy Optima SP-300. Khối lượng mẫu xúc tác sử dụng trong mỗi thí nghiệm khảo sát là 0,1 gam, thể tích dung dịch MB $1,2 \times 10^{-5}$ M là 200,0 mL. Đèn UVA (Trung Quốc) và đèn VIS (đèn compact Điện Quang) sử dụng trong các thí nghiệm đều có công suất 9 W.



Hình 1. Phổ FT-IR của các mẫu Ti-10, TiN-6 và TiN-H-6

KẾT QUẢ - THẢO LUẬN

Đặc tính hóa lí của các mẫu

Khác với mẫu TiO₂ không có N (Ti-10), phổ FT-IR của hai mẫu TiO₂ có biến tính N (TiN-6 và TiN-H-6) có xuất hiện pic hấp thụ mới ở khoảng 1400 cm⁻¹ (Hình 1). Pic này thể hiện dao động hóa trị của liên kết N-H, chứng tỏ sự có mặt của N trong các mẫu có biến tính nitơ [8]. Điều này cũng được xác nhận từ kết quả phổ EDS: hàm lượng N trong các mẫu Ti-10, TiN-6 và TiN-H-6 lần lượt là 0, 2,02, và 1,97%

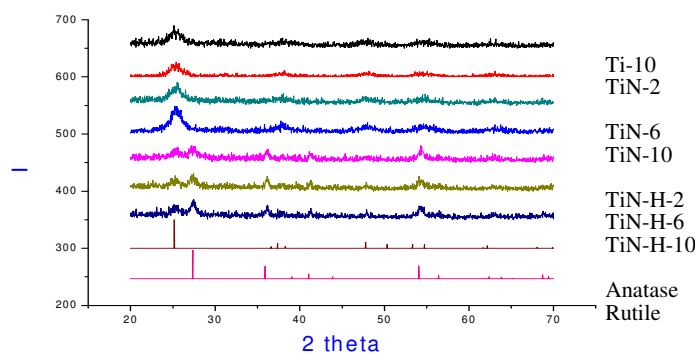
theo khối lượng. Dù hàm lượng N trong mẫu xác định từ phổ EDS khá thấp so với lượng N đưa vào theo lý thuyết (khoảng 9% khối lượng), kết quả cho thấy đưa urê vào quá trình thủy phân dung dịch TTiP có thể tạo TiO₂ tạp hóa N. Ngoài ra, trên phổ FT-IR của các mẫu cũng thấy được các dao động hóa trị và biến dạng của nhóm -OH (pic hấp thụ rộng ở 3100-3500 cm⁻¹ và pic 1626-1629 cm⁻¹), và các dao động của liên kết Ti-O (636-654 cm⁻¹) [8].

Phổ XRD (Hình 2) cho thấy đã có sự hình thành tinh thể ở các mẫu điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu trong nghiên cứu này. Tuy nhiên phổ XRD của các mẫu đều có đường nền còn gồ ghề, cường độ thấp, mũi rộng, chứng tỏ độ tinh thể hóa chưa cao. Trước đây, khi Ge và cộng sự [8] điều chế các mẫu TiO₂ thuần bằng phương pháp đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂, tinh thể TiO₂ thu được chỉ có pha anatase. Trong nghiên cứu này, các mẫu TiO₂ dù có doping hay không doping với N khi đun hồi lưu trong dung dịch nước đều có thành phần pha tinh thể chủ yếu là anatase (xem Bảng 1), hàm lượng pha rutil không đáng kể, chỉ có 0-3,5%, nằm trong khoảng sai số của phép đo. Tuy nhiên, khi đun hồi lưu các mẫu TiO₂ biến tính N trong dung dịch H₂O₂, các mẫu tạo thành đều là hỗn hợp của hai pha anatase và

rutile với tỉ lệ rutil khá cao (khoảng 45% rutil và 55% anatase). Như vậy, đun hồi lưu trong dung dịch nước hay dung dịch H₂O₂ đều thúc đẩy sự tinh thể hóa TiO₂, tuy nhiên thành phần hóa học của mẫu và thành phần dung dịch đun hồi lưu đều có ảnh hưởng quan trọng tới thành phần tinh thể tạo thành. Kết quả thành phần pha và kích thước tinh thể ở Bảng 1 cũng cho thấy thành phần pha các mẫu không thay đổi đáng kể khi thay đổi thời gian đun hồi lưu. Khi kéo dài thời gian đun hồi lưu từ 2 giờ đến 10 giờ thì độ tinh thể hóa và kích thước tinh thể có tăng, nhưng không nhiều. Kết quả này hơi khác với của Ge và cộng sự [8] khi đun hồi lưu TiO₂ thuần trong dung dịch H₂O₂ từ 2-10 giờ. Ở thí nghiệm của Ge và cộng sự, độ tinh thể hóa tăng khá rõ ràng theo thời gian đun hồi lưu trên phổ XRD.

Bảng 1. Thành phần pha anatase, rutil và kích thước tinh thể của các mẫu

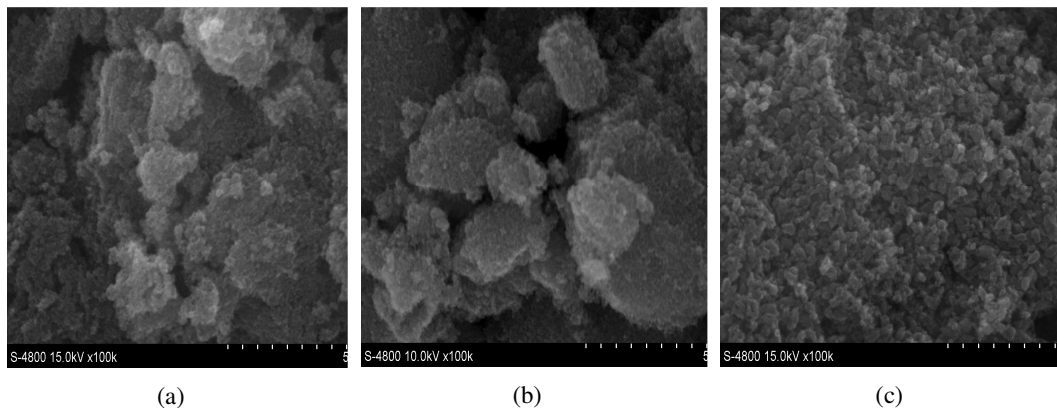
Mẫu		Ti-10	TiN-2	TiN-6	TiN-10	TiN-H-2	TiN-H-6	TiN-H-10
Thành phần pha (%)	Anatase	96,5	99	100	100	54,1	55,8	50,3
	Rutile	3,5	1	0	0	45,9	44,2	49,7
Kích thước tinh thể (nm)	Anatase	6,7	4,9	6	10,2	5	6,5	9,5
	Rutile	-	-	-	-	8,7	10,2	12,4



Hình 2. Phổ XRD của các mẫu

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu Ti-10, TiN-6, và TiN-H-6 xác định theo phương pháp BET lần lượt là 93,9, 124,9, và 151,7 m²/g. So với xúc tác TiO₂ tạo thành theo phương pháp truyền thống bằng cách thủy phân hoặc sol-gel rồi nung thường có diện tích bề mặt riêng trong khoảng 50-70 m²/g [7], TiO₂ tạo thành theo phương pháp đun hồi lưu có diện tích bề mặt riêng cao hơn rõ rệt. Ngoài ra, việc doping N vào TiO₂ cũng làm tăng diện tích bề mặt riêng so với không doping N. Sự đun hồi lưu TiO₂-N trong dung dịch H₂O₂ cũng làm diện tích bề mặt riêng của mẫu tăng lên đáng kể so với đun hồi lưu trong dung dịch nước. Ảnh FE-SEM của các mẫu Ti-10, TiN-6 và TiN-H-6 (Hình 3) cho thấy các hạt TiO₂ đã phát triển thành tinh thể có góc cạnh, các hạt có kích thước không

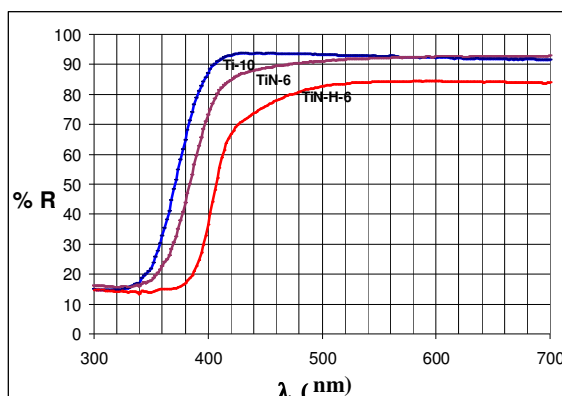
đồng đều, xảy ra sự kết tụ hạt. Riêng mẫu TiN-H-6 được đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂ có kích thước hạt lớn hơn, đặc biệt ảnh FE-SEM cho thấy bề mặt hạt có dạng xốp. Đây có thể là nguyên nhân khiến diện tích bề mặt riêng của TiN-H-6 cao hơn so với các mẫu Ti-10 và TiN-6 đun hồi lưu trong nước. Hình thái bề mặt của các mẫu cũng ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ MB của chúng. Chúng tôi nhận thấy rằng các mẫu đun hồi lưu trong nước (có hay không có doping với N) đều hấp phụ MB tương đương nhau, và thấp hơn các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂ [9]. Điều này phù hợp với sự tạo thành bề mặt xốp có diện tích bề mặt riêng cao hơn của mẫu TiN-H-6 so với các mẫu Ti-10 và TiN-6.



Hình 3. Ảnh FE-SEM của các mẫu a) Ti-10, b) TiN-6, c) TiN-H-6

Phổ phản xạ khuếch tán DRS (Hình 4) cho thấy biên hấp thụ ánh sáng của các mẫu chuyển dần về vùng ánh sáng khả kiến theo thứ tự tăng dần từ Ti-10, TiN-6 và TiN-H-6. Năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu tính dựa vào tiếp tuyến của biên hấp thụ của các mẫu trên lần

lượt là 3,16, 3,01, và 2,90 eV. Như vậy, ngoài việc biến tính TiO₂ với N, việc đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂ đã làm tăng diện tích bề mặt riêng, đồng thời chuyển vùng hấp thụ ánh sáng của mẫu về phía khả kiến.

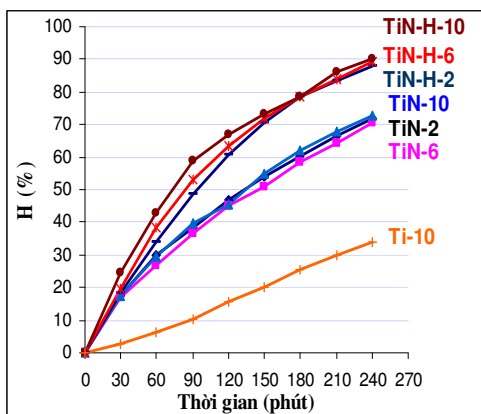


Hình 4. Phổ DRS của Ti-10, TiN-6 và TiN-H-6

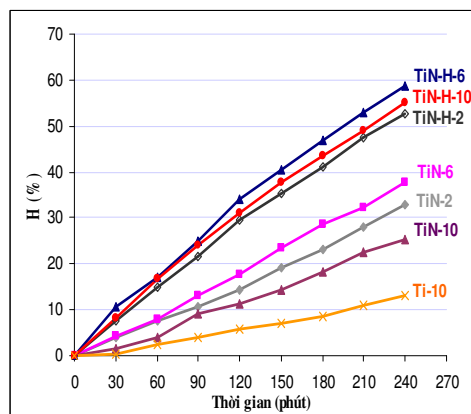
Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu

Hình 5 cho thấy hoạt tính quang xúc tác của các mẫu dưới bức xạ UVA cao hơn dưới bức xạ VIS. Tuy nhiên, dưới cả hai loại bức xạ này, hoạt tính quang xúc tác của các mẫu đều chia thành ba nhóm tương tự nhau: các mẫu TiO₂ doping N đun hồi lưu trong dung dịch H₂O₂ có độ chuyển hóa MB cao nhất, các mẫu TiO₂ doping N đun hồi lưu với dung dịch H₂O có độ chuyển hóa MB trung bình, và cuối cùng là TiO₂ không doping N. Như vậy khi điều chế

mẫu xúc tác quang TiO₂ bằng phương pháp đun hồi lưu, việc doping N vào TiO₂ làm tăng hoạt tính quang xúc tác của chúng. Kết quả này tương tự như kết quả của các nghiên cứu điều chế xúc tác TiO₂ doping N bằng phương pháp nung đã công bố trước đây [3-7, 10], và đã được giải thích là do sự hình thành các mức năng lượng pha tạp giữa các vân đạo hóa trị của N và O, dẫn tới giảm năng lượng band gap hoặc giảm tốc độ tái kết hợp electron – lỗ trống quang hóa.



(a)



(b)

Hình 5. Phần trăm chuyển hóa (H%) MB của các mẫu dưới bức xạ UVA (a) và VIS (b)

Thành phần dung dịch đun hồi lưu là yếu tố ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác của các mẫu: các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 có hoạt tính xúc tác quang của cao rõ rệt hơn các mẫu đun hồi lưu trong dung dịch H_2O . Theo Li (trích trong [8]), sự hiện diện của dung dịch H_2O_2 khi điều chế mẫu có thể làm xuất hiện các nhóm peroxo trên bề mặt xúc tác, dẫn tới dễ dàng tạo ra gốc tự do $\cdot OH$ khi được hoạt hóa quang, làm tăng hoạt tính xúc tác quang của các mẫu TiO_2 điều chế trong dung dịch H_2O_2 . Ngoài ra, bề mặt xốp, diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ MB cao của các mẫu đun hồi lưu trong H_2O_2 cũng có thể đóng góp vào việc tăng hoạt tính quang của chúng.

Kết hợp hoạt tính quang hóa với phổ XRD, có thể nói yếu tố thời gian đun hồi lưu (trong khoảng 2-10 giờ) có ảnh hưởng không nhiều lên thành phần pha tinh thể của các mẫu cũng như hoạt tính quang xúc tác của các mẫu trong nghiên cứu của chúng tôi. Kết quả này có khác biệt so với quan sát của Ge và cộng sự [8]. Trong nghiên cứu của Ge và cộng sự, mẫu TiO_2 thuần đun hồi lưu ở 6 giờ có hoạt tính quang dưới đèn UV cao hơn các mẫu đun hồi lưu ở 2 và 10 giờ. Điều đó được các tác giả [8] cho là khi đun hồi lưu 2 giờ thì độ tinh thể hóa của mẫu còn thấp nên hoạt tính quang không cao, khi kéo dài thời gian đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 thì độ tinh thể hóa tăng nhưng lượng nhóm peroxo trên mẫu giảm dần, làm cho hoạt tính quang xúc tác của các mẫu đun

hồi lưu ở 2 giờ và 10 giờ kém hơn mẫu đun hồi lưu trong 6 giờ.

KẾT LUẬN

Kết quả của nghiên cứu cho thấy đưa dung dịch urê vào giai đoạn thủy phân tiền chất Titan kết hợp với đun hồi lưu đã tạo ra các mẫu TiO_2 biến tính N. Hơn nữa, phương pháp đun hồi lưu trong dung dịch nước và dung dịch H_2O_2 đều thúc đẩy sự hình thành tinh thể TiO_2 doping N ở nhiệt độ thấp. Việc biến tính N lên TiO_2 điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu làm tăng hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 thuần với cách điều chế tương tự. Thành phần hóa học của TiO_2 và thành phần dung dịch đun hồi lưu ảnh hưởng rõ rệt đến thành phần pha của TiO_2 tạo thành: TiO_2 doping N điều chế bằng phương pháp đun hồi lưu trong dung dịch nước chỉ tạo pha anatase, nhưng đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 tạo hỗn hợp cả hai pha rutile và anatase. Phương pháp đun hồi lưu mặc dù tạo chất xúc tác có độ tinh thể hóa chưa cao, nhưng lại có diện tích bề mặt cao và hoạt tính xúc tác cao. TiO_2 doping N bằng phương pháp đun hồi lưu trong dung dịch H_2O_2 có bề mặt xốp, diện tích bề mặt riêng cao, và độ hấp thụ quang chuyển mạnh vào vùng khả kiến. Kéo dài thời gian đun hồi lưu từ 2 giờ đến 10 giờ làm tăng độ tinh thể hóa, nhưng không ảnh hưởng nhiều đến thành phần pha tinh thể của mẫu TiO_2 cũng như hoạt tính xúc tác quang của nó.

**PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF NITROGEN-DOPED TiO₂ SYNTHESIZED
BY REFLUX METHOD**

Tran Thi Xuan Duyen, Le Thi So Nhu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT: *N-doped TiO₂ powder was prepared by hydrolyzing titanium precursor combined with refluxing at the temperature around 100°C. Effects of N doping, refluxing time, and the presence of H₂O₂ in the refluxed solution on the formation of TiO₂ and their photocatalytic activities were investigated. The samples were characterized by XRD, FE-SEM, DRS, FTIR, BET, and EDS. Their photocatalytic activities were characterized by photodegradation of methylene blue under UV and VIS radiation. Results showed that the N-doped TiO₂ samples presented higher photocatalytic activities than undoped sample. The N-doped TiO₂ refluxed in H₂O₂ solution performed porous samples with mixture of anatase and rutil, leading to higher surface area and higher photocatalytic activities than those refluxed in water. Increasing the reflux time from 2 hours to 10 hours improved the crystallinity of samples, but insignificantly affected phase composition as well as photocatalytic activities of N-doped TiO₂.*

Key words: *TiO₂, TiO₂ doping N, reflux, H₂O₂ solution, photocatalytic activity, methylene blue.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *AAPPS Bulletin*, 6, 12-28 (2007).
- [2]. D. Lin, C. Guo-xi, M. Ying, J. Xiao-lin, Y. Guo-tian, G. Shao-kang, Enhanced photocatalytic degradation properties of nitrogen-doped titania nanotube arrays, *Elsevier*, 19, 1583-1587 (2009).
- [3]. Y. Huang, Z. Xuxu, Y. Zhongyi, T. Feng, F. Beibei, H. Keshan, J. Chin, Preparation of Nitrogen-doped TiO₂ Nanoparticle Catalyst and Its Catalytic Activity under Visible Light, *Chemistry England*, 15, 802—807 (2007).
- [4]. S. Hu, A. Wang, X. Li, H. Lowe, Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 156–162 (2010).
- [5]. M. Xing, J. Zhang, F. Chen, New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 563–569 (2009).
- [6]. H.X. Huai, T.Y. Chao, H. Chun, Y.H. Qing, C.C. Sheng, Preparation and characterization of visible light active

- nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst, *Journal of Enviromental Sciences*, 4, 562-565 (2005).
- [7]. J.Y. Bae, T.K. Yun, K.S. Ahn, K.S. Kim, Visible-photoresponsive Nitrogen-Doped Mesoporous TiO₂ Films for Photoelectrochemical Cells, *Bull. Korean Chem. Soc*, 4, 925-928 (2010).
- [8]. L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang, Low-temperature synthesis of photocatalytic TiO₂ thin film from aqueous anatase precursor sols, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 38, 47-53 (2006).
- [9]. T.T.X. Duyên, Khảo sát ảnh hưởng của sự tạp hóa nitơ lên TiO₂ đến khả năng xúc tác quang hóa của TiO₂ tổng hợp bằng phương pháp đun hồi lưu, *Luận văn thạc sĩ Hóa học*, Đại học Khoa Học Tự Nhiên thành phố Hồ Chí Minh, (2012).
- [10]. J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphind, Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 253-261(2009).