

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TiO_2 ĐA PHA TINH THỂ VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ MÀU METYLEN XANH TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến tòa soạn 10 - 08 - 2016

Phạm Thị Tươi, Nguyễn Cao Khang, Ngô Ngọc Hoa

Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nguyễn Ngọc Anh, Phan Ngọc Hồng

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đỗ Trà Hương

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Đặng Văn Thành

Trường Đại học Y dược – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE OF ANATASE/RUTILE MIXED - PHASE TiO_2 NANOPARTICLES

Nanostructured TiO_2 particles were synthesized by hydrolysis of Titanium tetraisopropoxide (TTiP): $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ in aqueous solution at pH = 2 and pH = 4, annealed at 400, 600, 800 °C. The structure of TiO_2 nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The as-prepared TiO_2 nanoparticles present anatase - rutile phases and show good photocatalytic performance in the degradation of methylene blue under UV irradiation.

Keywords: TiO_2 , crystals, X-ray diffraction; Raman spectroscopy; absorption;

1. MỞ ĐẦU

TiO_2 là vật liệu có tính chất quang xúc tác được nghiên cứu rộng rãi do có nhiều ứng dụng trong việc giải quyết vấn đề năng lượng và môi trường. TiO_2 hiện đang được nghiên cứu làm pin quang điện, chất xúc tác quang hóa, vật liệu tự làm sạch, xử lý nước và không khí bị ô nhiễm,...[12]. Vật liệu TiO_2 có thể tái sử dụng sau quá trình xử lý quang xúc tác đồng thời là vật liệu không độc hại, sản phẩm từ sự phân hủy chất này cũng an toàn, giá thành tương đối thấp [11]. Do đó, chế tạo xúc tác quang TiO_2 thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu [1, 6, 9].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả chế tạo TiO_2 từ hỗn hợp TTiP và isopropanol bằng phương pháp thủy phân tại các giá trị pH và nhiệt độ nung mẫu khác nhau. Kết quả cho thấy tùy thuộc điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu TiO_2 thu được tồn tại ở các pha tinh thể khác nhau. Ngoài ra, khả năng phân hủy chất màu metylen xanh trong môi trường nước của vật liệu này vùng ánh sáng tử ngoại cũng được trình bày.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Titanium tetraisopropoxide (TTiP): $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 97%. Isopropanol: $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 99%. Axit nitric: HNO_3 , 69%. Tất cả hóa chất đều có độ tinh khiết PA.

2.2. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

2.2.1. Chế tạo vật liệu TiO_2

Nhỏ hỗn hợp dung dịch chứa 5 ml TTiP và 50 ml isopropanol vào dung dịch chứa 900 ml nước cất và 50 ml isopropanol trong điều kiện pH khác nhau. Sau 4 giờ khuấy bằng khuấy từ, dung dịch xuất hiện chất keo chứa các hạt TiO_2 . Chất keo được quay li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút sau đó lọc, rửa và sấy khô trong không khí ở 120°C trước khi nung 2 giờ ở 400, 600, 800°C . Độ pH của dung dịch được điều chỉnh bằng cách thêm nhỏ giọt axit HNO_3 . Trong nghiên cứu này TiO_2 được chế tạo tại giá trị pH là 2, 4.

Các mẫu chế tạo trong môi trường pH = 2, nung ở nhiệt độ 400, 600, 800°C được kí hiệu lần lượt là T2-400, T2-600, T2-800. Các mẫu chế tạo trong môi trường pH = 4, nung ở nhiệt độ 400, 600, 800°C được kí hiệu tương ứng là T4-400, T4-600, T4-800.

2.2.2. Khảo sát cấu trúc, tính chất vật liệu TiO_2

Cấu trúc vật liệu TiO_2 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman. Phép đo nhiễu xạ tia X của các mẫu thực hiện ở nhiệt độ phòng, sử dụng bức xạ CuK_α với bước sóng $\lambda = 1.5406\text{\AA}$, tốc độ quét 0,01 độ/s trên nhiễu xạ kế D8-Advance 5005 tại trường Đại học Công nghệ, Đại học quốc gia Hà Nội. Phép đo phổ tán xạ Raman ở nhiệt độ phòng của các mẫu chế tạo được thực hiện trên hệ Labram HR 800 đặt tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên-Đại học Quốc gia Hà Nội. Tính chất quang của vật liệu được khảo sát thông qua phép đo phổ hấp thụ được thực hiện trên hệ thiết bị Carry-5000, Varian, USA thuộc phòng Thí nghiệm Trọng điểm, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.3. Quy trình xử lý metylen xanh (MB)

Hoạt tính quang xúc tác của mẫu được đánh giá thông qua hiệu suất quá trình phân hủy dung dịch MB dưới bức xạ tử ngoại. Nồng độ ban đầu của MB là 10 ppm. Nguồn phát tử ngoại là bóng đèn tube 220V- 10W, bước sóng phát xạ cực đại tại 365 nm.

Quy trình tiến hành theo các bước

Bước 1: Cân 50 mg mẫu TiO_2 cho vào cốc dung tích 250 ml có chứa 50 ml dung dịch MB 10 ppm, khuấy 30 phút trong bóng tối bằng bếp từ (dung dịch A).

Bước 2: Dùng pipet lấy ra 3 ml dung dịch A, li tâm tách bỏ kết tủa, sau đó cho vào lọ, lấy làm mẫu 0h và bảo quản trong bóng tối.

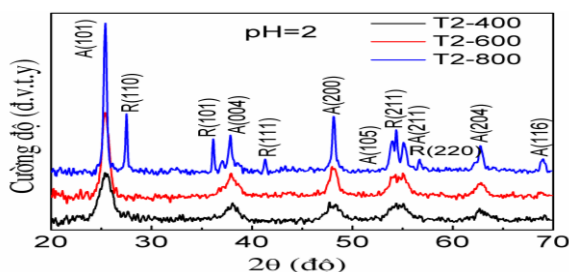
Bước 3: Đặt dung dịch A dưới bóng đèn tử ngoại sao cho khoảng cách từ bóng đèn đến mặt chất lỏng khoảng 10 cm. Sau đó chiếu sáng dung dịch lần lượt trong 1, 2, 3, 4 giờ và sau mỗi giờ rút 3 ml ra các lọ, đem ly tâm lọc bỏ kết tủa, lấy làm mẫu 1, 2, 3, 4 giờ rồi bảo quản trong bóng tối.

Bước 4: Đo độ truyền qua của dung dịch trước và sau khi chiếu sáng để xác định lượng MB bị phân hủy. Độ truyền qua của dung dịch được đo ở bước sóng 650 nm vì ở bước sóng này chất MB hấp thụ ánh sáng mạnh nhất.

Độ truyền qua của dung dịch được đo trên máy spectrumbiolab tại trung tâm khoa học và công nghệ nano, trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

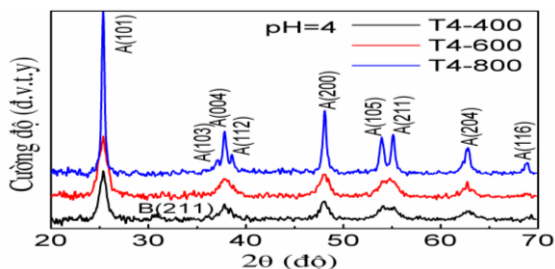
3.1. Kết quả khảo sát cấu trúc của vật liệu TiO_2



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 chế tạo trong môi trường có $\text{pH} = 2$ và nung ở các nhiệt độ 400, 600, 800 °C.

Để xác định pha tinh, các hằng số mạng và giá trị trung bình của kích thước hạt tinh thể, các mẫu được tiến hành đo phổ nhiễu xạ tia X. Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 chế tạo trong môi trường có $\text{pH} = 2$ được nung ở các nhiệt độ 400, 600, 800°C trong 4h (T2-400, T2-600, T2-800). Kết quả cho thấy, giản đồ nhiễu xạ tia X của tất cả các mẫu này đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase tại các vị trí góc 2θ lần lượt là 25,35; 37,9; 48,04; 53,95; 55,2; 62,8; 68,71° tương ứng với các mặt phẳng mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (116). Các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 78-2486 của vật liệu TiO_2 pha anatase. Đối với mẫu T2-800, ngoài các đỉnh nhiễu xạ của pha anatase còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của pha rutile ở các vị trí 27,49; 36,1; 41,3; 54,4; 56,7; 69,1° ứng với các mặt phẳng mạng (110), (101), (111), (211), (220), (002). Các đỉnh nhiễu xạ của pha rutile phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 87-0710. Như vậy mẫu chế tạo trong môi trường $\text{pH} = 2$ và nung ở nhiệt độ 800 °C tồn tại hai pha anatase và rutile. Theo tài liệu đã công bố, việc

tồn tại các đa pha anatase và rutile trong cùng một vật liệu có khả năng quang xúc tác tốt hơn mẫu đơn pha anatase [13].



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 chế tạo trong môi trường có $\text{pH} = 4$ và nung ở các nhiệt độ 400, 600, 800 $^{\circ}\text{C}$.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 chế tạo trong môi trường có $\text{pH} = 4$ và nung ở các nhiệt độ 400, 600, 800 $^{\circ}\text{C}$ trong 4h (T4-400, T4-600, T4-800). Kết quả cho thấy các mẫu xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase tại vị trí góc 2θ lần lượt là 25,34; 37,81; 48,10; 53,92; 55,14; 62,75; 68,7 $^{\circ}$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (116). Các đỉnh nhiễu xạ hoàn toàn phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 78-2486 của vật liệu TiO_2 pha anatase. Tuy nhiên, đối với mẫu nung ở 400 $^{\circ}\text{C}$ ngoài pha anatase chiếm ưu thế còn xuất hiện đỉnh của pha brookite vị trí góc 2θ là 30,83 $^{\circ}$ ứng với mặt phẳng mạng (211). Ngoài ra, các đỉnh đặc trưng của pha brookite còn xuất hiện ở vị trí góc 25,36 và 25,7 $^{\circ}$ tương ứng với mặt phẳng mạng (210) và (111), nhưng do bị chắn bởi đỉnh của pha anatase (101) nên không quan sát thấy. Khi mẫu được nung ở nhiệt độ cao hơn mức độ kết tinh của tinh thể tốt hơn. Cụ thể khi nung tới 800 $^{\circ}\text{C}$ hai đỉnh đặc trưng của pha anatas (103) và (112) xuất hiện càng rõ. Tuy nhiên không thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha rutile như trong trường hợp $\text{pH} = 2$ ở cùng nhiệt độ nung. Cấu trúc pha của các mẫu TiO_2 chế tạo tại các điều kiện pH và nhiệt độ nung khác nhau được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1: Cấu trúc pha của các mẫu TiO_2 tại các điều kiện chế tạo khác nhau

Kí hiệu mẫu	T2-400	T2-600	T2-800	T4-400	T4-600	T4-800
Cấu trúc pha	Anatase	Anatase	Anatase + Rutile	Anatase + Brookite	Anatase	Anatase

Như vậy, kết quả khảo sát cho thấy nhiệt độ nung mẫu, độ pH trong quá trình tổng hợp ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể, sự chuyển pha và mức độ kết tinh của tinh thể TiO_2 . Trong đó, mẫu chế tạo trong môi trường $\text{pH} = 2$, nung ở 400 $^{\circ}\text{C}$ không xuất hiện pha brookite nhưng mẫu chế tạo trong môi trường có $\text{pH} = 4$, nung ở cùng nhiệt độ xuất hiện pha brookite. Mẫu chế tạo trong môi trường có $\text{pH} = 4$, nung ở 800 $^{\circ}\text{C}$ không thấy sự tồn tại của pha rutile, trong khi đó mẫu chế tạo trong môi trường $\text{pH} = 2$, nung ở cùng nhiệt độ là mẫu đa pha anatase-rutile.

Kích thước trung bình của hạt TiO_2 có thể được tính theo công thức Debye-Scherrer. Kết quả tính toán (Bảng 2) cho thấy khi nhiệt độ nung tăng thì kích thước hạt tinh thể có xu hướng tăng. Như vậy nhiệt độ nung tăng sẽ làm thay đổi mức độ kết tinh của tinh thể.

Bảng 2: Kích thước hạt tinh thể của các mẫu TiO_2

Kí hiệu mẫu	T2-400	T2-600	T2-800	T4-400	T4-600	T4-800
Kích thước (nm)	6	9	26	9	7	21

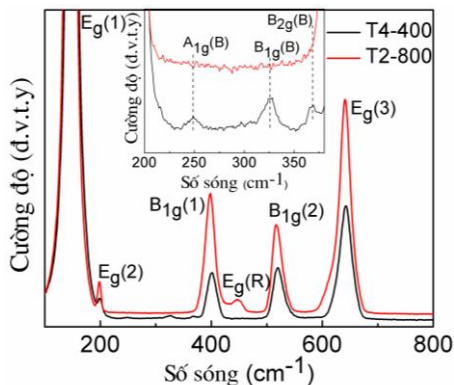
Hằng số mạng của các mẫu TiO_2 có thể được tính toán như trên bảng 3. Kết quả tính toán cho thấy hằng số mạng của các mẫu chế tạo ở các điều kiện khác nhau có sự thay đổi không đáng kể. Điều này phù hợp với giản đồ nhiễu xạ tia X khi không quan sát thấy có sự dịch đỉnh nào của các đỉnh nhiễu xạ.

Bảng 3: Kết quả tính toán hằng số mạng của các mẫu TiO_2

Tên mẫu	$2\theta_{200}$ (độ)	$2\theta_{004}$ (độ)	$a = b = \frac{\lambda}{\sin\theta_{200}}$ (Å)	$c = 2a \frac{\sin\theta_{200}}{\sin\theta_{004}}$ (Å)
T4-400	48,066	38,036	3,783	9,456
T4-600	48,119	37,948	3,779	9,476
T4-800	48,147	37,826	3,778	9,506
T2-400	48,032	37,883	3,785	9,492
T2-600	48,045	37,920	3,784	9,483
T2-800	48,091	37,831	3,781	9,505

3.2. Phổ Raman của vật liệu TiO_2

Để nghiên cứu tính chất dao động của mạng tinh thể và khẳng định về sự tồn tại của các pha cấu trúc trong vật liệu TiO_2 , phổ tán xạ Raman được sử dụng. Trong nghiên cứu này, mẫu T2-800 và T4-400 được lựa chọn. Kết quả như trên hình 3.



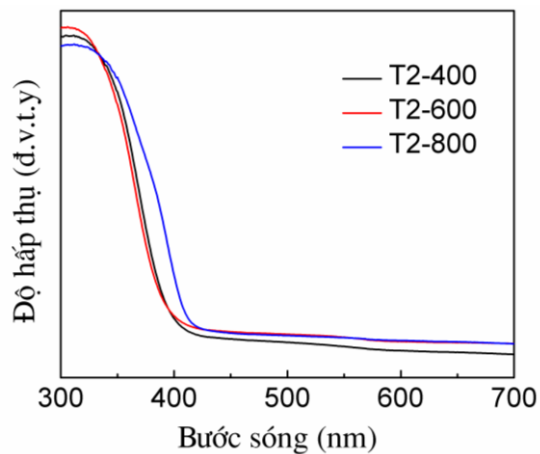
Hình 3: Phổ tán xạ Raman của mẫu T4-400 và T2-800.

Kết quả cho thấy mẫu T4-400 xuất hiện các đỉnh phổ tương ứng các mode tích cực Raman của pha anatase ở các vị trí có số sóng là $E_g(1)$ ($\sim 147 \text{ cm}^{-1}$), $E_g(2)$ ($\sim 199 \text{ cm}^{-1}$), $B_{1g}(1)$ ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$), $B_{1g}(2)$ ($\sim 518 \text{ cm}^{-1}$) và $E_g(3)$ ($\sim 641 \text{ cm}^{-1}$) [7]. Đỉnh Raman ở vị trí có số sóng 147 cm^{-1} và 199 cm^{-1} tương ứng với liên kết Ti-Ti trong cấu trúc bát diện của

TiO₂. Đỉnh raman quan sát thấy tại vị trí có số sóng 400, 518 và 641 cm⁻¹ có nguồn gốc từ liên kết Ti-O [8]. Bên cạnh các đỉnh phổ tương ứng các mode tích cực Raman của pha anatase, mẫu T4-400 xuất hiện một số đỉnh có cường độ rất thấp trong khoảng số sóng 220-380 cm⁻¹ (hình nhỏ trong hình 3) được gán cho các mode tích cực raman của pha brookite: A_{1g}(B) (~248 cm⁻¹), B_{1g}(B) (~326 cm⁻¹) và B_{2g}(B) (~367 cm⁻¹) [10]. Điều này khẳng định lại pha brookite đã được quan sát thấy trong giản đồ nhiễu xạ tia X đối với mẫu T4-400. Mẫu T2-800 xuất hiện các đỉnh phổ tương ứng các mode tích cực Raman của pha anatase và rutile. Các đỉnh phổ của pha anatase có cường độ mạnh ở các vị trí có số sóng lần lượt là 147 cm⁻¹, 199 cm⁻¹, 400 cm⁻¹, 518 cm⁻¹, 641 cm⁻¹ tương ứng với các mode tích cực raman: E_g(1), E_g(2), B_{1g}(1), B_{1g}(2), E_g(3). Đỉnh phổ của pha rutile có cường độ yếu ứng với mode dao động E_g(R) có số sóng là 448 cm⁻¹.

3.3. Phổ hấp thụ của vật liệu TiO₂

Để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu tới tính chất hấp thụ của TiO₂, các mẫu chế tạo được trong môi trường pH = 2, nung ở 400, 600, 800°C (T2-400, T2-600, T2-800) được lựa chọn để khảo sát. Kết quả trình bày trong hình 4. Kết quả cho thấy các mẫu TiO₂ hấp thụ tốt trong vùng bức xạ tử ngoại. Mẫu T2-800 có sự dịch bờ hấp thụ về phía bước sóng dài hơn do mẫu T2-400 và T2-600. Kết quả tính toán độ rộng vùng cấm của các mẫu (bảng 4) cho thấy mẫu T2-400 và T2-600 có độ rộng vùng cấm xấp xỉ nhau, điều này là phù hợp vì hai mẫu này đều đơn pha anatase. Trong khi đó mẫu T2-800 tồn tại hai pha anatase và rutile nên có độ rộng vùng cấm là 3,1 eV giảm so với hai mẫu T2-400 và T2-600.

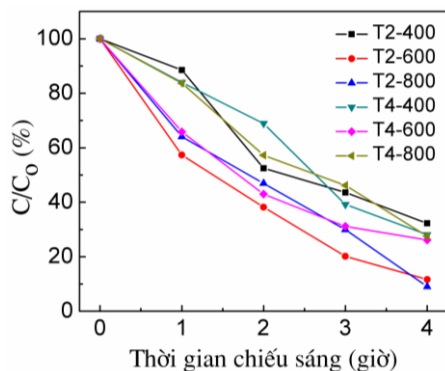


Hình 4: Phổ hấp thụ của các mẫu TiO₂ theo bước sóng

Bảng 4: Độ rộng vùng cấm của các mẫu TiO₂

Tên mẫu	T2-400	T2-600	T2-800
E _g (eV)	3,27	3,25	3,1

3.4. Tính chất quang xúc tác của vật liệu TiO_2 đối với dung dịch metylen xanh (MB)



Hình 5: Kết quả xử lý MB theo thời gian của các mẫu TiO_2

MB là một hợp chất hóa học có vòng thơm với công thức phân tử là $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực sinh, hóa. MB có cấu trúc vòng benzene và vòng thơm chứa hai nguyên tố nitơ và lưu huỳnh ngoài nguyên tố cacbon, nên khó bị phân hủy bởi các phương pháp hóa sinh thông thường. Do vậy MB được lựa chọn làm vật liệu thử cho các thí nghiệm quang xúc tác vì MB có cấu trúc vòng benzene đặc trưng cho các hợp chất hữu cơ độc hại.

Bảng 5: Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian

Kí hiệu mẫu	Nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian				
	0 giờ	1 giờ	2 giờ	3 giờ	4 giờ
T2-400	100	88,5	52,47	43,58	32,26
T2-600	100	57,34	38,16	20,2	11,61
T2-800	100	64,07	46,7	29,96	9,05
T4-400	100	83,96	68,91	39,2	28,08
T4-600	100	65,83	42,98	31,14	26,15
T4-800	100	83,69	57,25	46,2	27,51

Kết quả đo nồng độ MB còn lại trong dung dịch theo thời gian xử lý quang xúc tác của các mẫu TiO_2 dưới bức xạ tử ngoại được trình bày trong bảng 5 và ở hình 5. Từ kết quả trên cho thấy các mẫu TiO_2 có khả năng quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng tử ngoại. Khi thời gian chiếu sáng càng lâu thì lượng TiO_2 càng nhận được nhiều ánh sáng, làm tăng khả năng tạo ra các gốc tự do có khả năng oxi hóa mạnh dẫn đến MB bị phân hủy càng nhiều và lượng MB còn lại trong dung dịch sau khi lọc bỏ kết tủa sẽ còn lại ít. Sau 4h chiếu sáng mẫu đa pha anatase - rutile có nồng độ MB đã bị phân hủy là 90,0%, đạt hiệu suất quang xúc tác cao nhất. Theo các nghiên cứu, mẫu TiO_2 đa pha anatase - rutile có tỉ lệ thích hợp cho hoạt tính quang xúc tác tốt hơn mẫu đơn pha anatase [4, 5, 13].

4. KẾT LUẬN

Chế tạo thành công các mẫu TiO_2 bằng phương pháp thủy phân trong môi trường có pH = 2 và pH = 4, nung ở các nhiệt độ 400, 600, 800°C. Khi nung ở nhiệt độ 400, 600°C, pha chính tồn tại trong vật liệu là anatase. Mẫu chế tạo trong môi trường pH = 4, nung 400°C tồn tại hai pha anatase và brookite. Mẫu chế tạo trong môi trường pH = 2, nung 800°C tồn tại hai pha cấu trúc anatase và rutile. Kết quả phổ tán xạ Raman của hai mẫu này phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X. Như vậy, pH của môi trường chế tạo mẫu và nhiệt độ nung mẫu ảnh hưởng tới cấu trúc, sự chuyển pha và mức độ kết tinh của tinh thể TiO_2 . Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu chế tạo được đánh giá thông qua khả năng phân hủy MB dưới bức xạ tử ngoại. Kết quả cho thấy các mẫu TiO_2 có khả năng quang xúc tác tốt trong vùng bức xạ tử ngoại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Kim Cương, (2012), "Nguyên lý hoạt động và một số ứng dụng quan trọng của vật liệu TiO_2 ", *Tạp chí Đại học Thủ Dầu Một*, 4(2).
- [2] Beltrán, A., et al., (2006), "Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs", *J. Phys. Chem. B.*, 110(46), pp 23417-23423.
- [3] Hu, Y., et al., (2003), "Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23(5), pp 691-696.
- [4] Luo, Z., et al., (2015), "Crystalline Mixed Phase (Anatase/Rutile) Mesoporous Titanium Dioxides for Visible Light Photocatalytic Activity", *Chem. Mater.*, 27(1), pp 6-17.
- [5] Masolo, E., et al., (2015), "Evaluation of the anatase/rutile phase composition influence on the photocatalytic performances of mesoporous TiO_2 powders", *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 40(42), pp 14483-14491.
- [6] Nakata, K. and A. Fujishima, (2012), " TiO_2 photocatalysis: Design and applications", *J. Photoch. Photobio. C.*, 13(3), pp 169-189.
- [7] Ohsaka, T., et al., (1978), "Raman spectrum of anatase, TiO_2 ", *J. Raman. Spectrosc.*, 7(6), pp 321-324.
- [8] Šćepanović, M.J., et al., (2007), "Temperature dependence of the lowest frequency Eg Raman mode in laser-synthesized anatase TiO_2 nanopowder", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 86(3), pp 365-371.
- [9] Schneider, J., et al., (2014), "Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials", *Chem. Rev.*, 114(19), pp 9919-9986.
- [10] Tompsett, G.A., et al., (1995), "The Raman spectrum of brookite, TiO_2 (Pbca, Z = 8)", *J. Raman. Spectrosc.*, 26(1), pp 57-62.
- [11] Wang, C.-y., et al., (2002), "Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO_2 photocatalysts", *J. Photoch. Photobio. A.*, 148(1–3), pp 169-176.
- [12] Wang, H., et al., (2015), "Near-Infrared- and Visible-Light-Enhanced Metal-Free Catalytic Degradation of Organic Pollutants over Carbon-Dot-Based Carbocatalysts Synthesized from Biomass", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 7(50), pp 27703-27712.
- [13] Zhang, Y., et al., (2010), "Preparation and Photocatalytic Performance of Anatase/Rutile Mixed-Phase TiO_2 Nanotubes", *Catal. Lett.*, 139(3), pp 129-133.