

TỔNG HỢP VÀ BIẾN TÍNH TiO_2 TỪ QUẶNG ILMENITE BÌNH ĐỊNH BẰNG THIIOURE

Đến tòa soạn 20-5-2018

Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Thị Lan, Nguyễn Thị Việt Kiều,

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

Nguyễn Phi Hùng

Viện nghiên cứu khoa học và sư phạm giáo dục, Trường Đại học Quy Nhơn

Võ Viễn

Viện nghiên cứu ứng dụng khoa học và công nghệ, Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

SYNTHESIS AND DOPING OF TiO_2 NANOPARTICLES FROM BINH DINH ILMENITE ORE BY THIIOUREA

Using carbon, nitrogen, and sulfur sourced from thiourea to co-doped TiO_2 (TH- TiO_2), was prepared via hydrothermal method using precursors of titanyl sunfate TiOSO_4 , obtained by decomposition of ilmenite ore in Binh Dinh. The structure and properties of materials were investigated by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, Thermogravimetric analysis (TGA), Uv-vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM). It was found that carbon, nitrogen and sulfur modification could be doped into the matrix of TiO_2 , by which it could hinder the recombination rate of excited electrons/holes and cause the absorption edge of TiO_2 to shift to the visible light region. The effect of photocatalyst TH- TiO_2 was affected by the mole ratio of thiourea : TiO_2 , in which TH- TiO_2 samples with thiourea: TiO_2 molar ratio of 2.0 exhibits the highest photocatalytic performance under visible light irradiation. The photocatalytic activity was evaluated by degradation of rhodamine B 10 mg/l (RhB) in aqueous solution with the yield more than 90% after 120 min under visible light irradiation.

Keywords: Photocatalyst, TiO_2 , thiourea, ilmenite Binh Dinh, rhodamine B

1. GIỚI THIỆU

Hiện nay, Titan dioxide (TiO_2) là một trong những chất xúc tác quang bán dẫn được dùng phổ biến. Tuy nhiên, năng lượng vùng cấm của TiO_2 rộng (3,0 eV đối với các pha rutile và 3,2 eV đối với các pha anatase), không tương thích với kích thích ánh sáng nhìn thấy nên TiO_2 chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng tử ngoại. Ngoài ra tốc độ tái kết hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh trong TiO_2 khá nhanh nên làm hạn chế hiệu quả xúc tác. Để khắc phục những nhược điểm này nhiều nghiên cứu đã đưa ra như biến tính TiO_2 bằng

Fe, Mn, Zn [1,2]... hay tạo ra các vật liệu composite với các vật liệu khác để tạo cặp chất bán dẫn như $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ [3], $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ [4], ... Đặc biệt nhiều nghiên cứu gần đây đã chứng minh việc đưa nhiều phi kim như N, C, S, P, halogen vào cấu trúc TiO_2 nhằm làm tăng hoạt tính xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến. Trong đó, TiO_2 được biến tính bằng cacbon giúp tăng độ nhạy quang của vật liệu [5], biến tính bởi nitơ và lưu huỳnh giúp giảm năng lượng vùng cấm TiO_2 , từ đó nâng cao hoạt tính xúc tác quang ở vùng khả kiến [6]. Tuy nhiên các nghiên cứu trước đó thường sử dụng từ

nguồn TiO_2 thương mại, rất ít công trình nghiên cứu biến tính TiO_2 từ quặng ilmenite [7]. Trong nghiên cứu này, TiO_2 được tổng hợp từ quặng ilmenite Bình Định theo phương pháp sunfat kết hợp với thủy nhiệt và được biến tính đồng thời bằng C, N, S từ tiền chất thioure. Cấu trúc của vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp XRD, XPS, Raman, TGA, SEM, UV-Vis. Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu được kiểm chứng trên sự phân hủy rhodamine B (20 mg/l) dưới ánh sáng khả kiến. Việc sử dụng nguồn ilmenite sẵn có ở địa phương giúp giảm giá thành vật liệu thu được và đem lại triển vọng ứng dụng vật liệu, đặc biệt trong lĩnh vực xử lý nước thải.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Hóa chất: quặng ilmenite (Bình Định), axit sulfuric đặc (98%), axit sulfuric 0,005M, nước cất, thioure và rhodamine B (Trung Quốc).

Tổng hợp vật liệu TiOSO_4 từ quặng ilmenite Bình Định

Cho dung dịch axit sunfuric vào bình cầu chịu nhiệt dung tích 500 mL rồi cho từ từ 50 g quặng ilmenite vào. Quặng được phân hủy 1 giờ (có khuấy) ở 200-210 °C trên bếp cách cát. Hỗn hợp sau phân hủy được để nguội tự nhiên rồi đem hoà tách bằng dung dịch H_2SO_4 0,005M trên máy khuấy từ gia nhiệt trong khoảng 3 giờ ở 70 °C. Để lắng hỗn hợp khoảng 8 giờ, sau đó tách phần dung dịch lỏng và phần bã rắn. Phần dịch lọc sau khi tách bã rắn được tiến hành loại sắt bằng cách dùng phôi bào sắt để khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} [8], [9]. Dung dịch sau khi khử sắt được cô đặc đến khi đóng váng. Tiếp tục làm lạnh dung dịch sau khi cô đặc ở nhiệt độ khoảng -2 °C đến -5 °C trong 8 giờ. Sau đó tiến hành lọc lạnh để tách sắt ra dưới dạng $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, thu được dung dịch TiOSO_4

Tổng hợp vật liệu TH- TiO_2

Lấy 2,27 gam TiOSO_4 cho vào bình teflon, sau đó thêm một lượng xác định thioure (với các tỉ lệ x mol thioure: TiO_2 lần lượt là 1, 2, 3 và 4) và 180 ml dung dịch nước cất. Cho bình teflon vào autoclave, sấy ở 180°C trong 12 giờ.

Sau khi thủy nhiệt, autoclave được để nguội một cách tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa trắng thu được rồi rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi nước lọc có pH không đổi. Sản phẩm thu được sấy khô và tiến hành nung ở 500 °C trong 1 giờ thu được vật liệu xTH- TiO_2 .

Tổng hợp vật liệu TiO_2

Mẫu TiO_2 cũng được điều chế cùng điều kiện với mẫu TH- TiO_2 nhưng không cho thêm thioure

2.2. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác

Hoạt tính xúc tác được kiểm chứng trên sự phân hủy rhodamine B (20 mg/l) và nồng độ xúc tác (1,0 g/l). Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp thụ, sau đó chiếu sáng bằng đèn sợi tóc 60W. Nồng độ rhodamine B còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang trên máy UV-Vis CE-2011 tại bước sóng khoảng 553 nm

2.3. Phương pháp phân tích

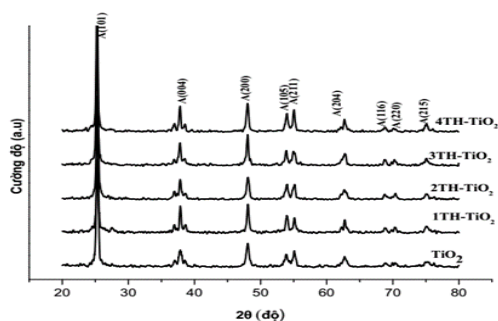
Thành phần pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 – Advance 5005), kích thước hạt được tính từ phương trình Debye - Scherrer

$$\frac{1}{r} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

mẫu được xác định bằng phổ quang điện tử tia X -XPS (ESCALab 250-Thermo VG, UK, Đại học Ewha Womans, Hàn Quốc). Khảo sát hình dạng bề mặt hạt, biên giới và kích thước hạt bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Nova Nano SEM 450). Khả năng hấp thụ ánh sáng của các hệ xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (GBC Instrument-2885). Khảo sát sự mất khối lượng của vật liệu bằng phép phân tích nhiệt TGA (Shimadzu Detector DTG-60H trong môi trường không khí). Liên kết trong vật liệu được xác định bằng phổ Raman (T64000 Raman với tia laser 633 nm, Đại học Ewha Womans, Hàn Quốc). Nồng độ rhodamine B được xác định bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng 553 nm (Jenway 6800 của Anh).

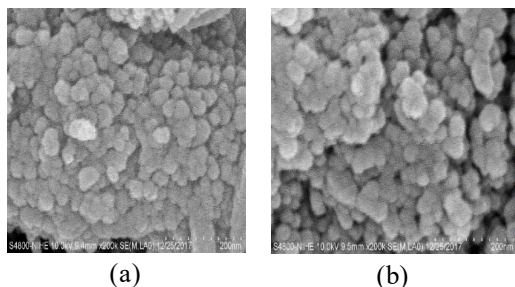
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu



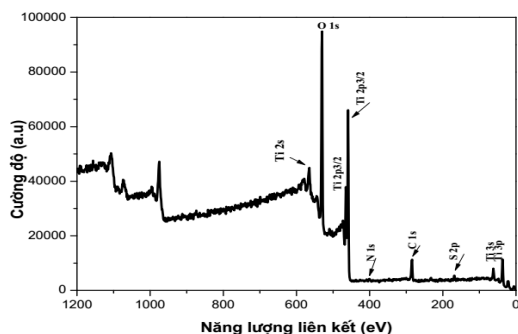
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO_2 , và $x\text{TH-TiO}_2$

Hình 1 cho thấy nhiễu xạ tia X của TiO_2 và các mẫu $x\text{TH-TiO}_2$ với các pic đặc trưng tại $2\theta = 25,3^\circ; 37,8^\circ; 48,1^\circ; 53,9^\circ; 55,0^\circ; 62,6^\circ$ tương ứng với các mặt mạng tinh thể (101), (004), (200), (105), (211), (204) của pha anatase [10][11]. Kết quả cho thấy việc pha tạp C, N, S với hàm lượng khác nhau đã không làm ảnh hưởng đến cấu trúc pha anatase của TiO_2 .



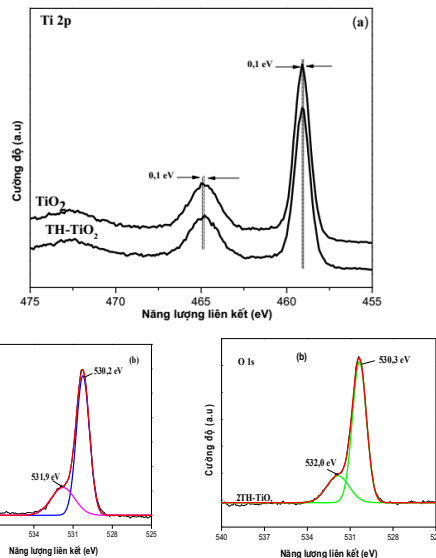
Hình 2: Ảnh SEM của các TiO_2 (a) và các mẫu TH-TiO_2 (b)

Quan sát hình ảnh SEM (hình 2) cho thấy mẫu TiO_2 và TH-TiO_2 thu được ở dạng nano, các hạt khá đồng đều và bề mặt tương đối đồng nhất dạng tinh thể. Mẫu TH-TiO_2 có bề mặt sắc nét hơn và có độ xốp hơn. Điều này có thể dự đoán diện tích bề mặt TiO_2 sẽ tăng lên và kích thước hạt giảm khi được biến tính. Kết quả này phù hợp với kết quả tính thước hạt từ giản đồ XRD.



Hình 3: Phổ XPS của mẫu TH-TiO_2

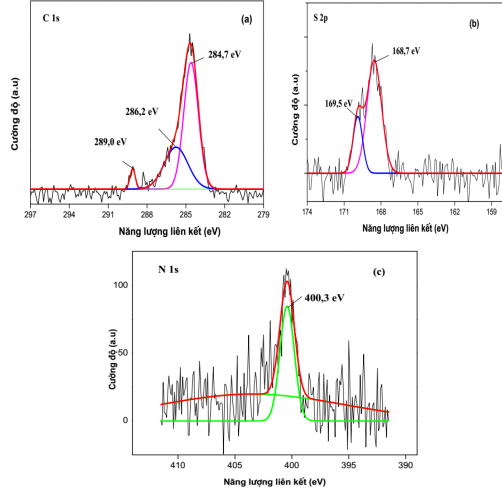
Kết quả phổ XPS (hình 3) của mẫu TH-TiO_2 cho thấy trong mẫu ngoài các nguyên tố chính Ti, O còn có sự xuất hiện pic của các nguyên tố pha tạp là C, N, S. Điều này cho thấy sự thành công trong việc pha tạp C, N, S vào TiO_2 .



Hình 4: Phổ XPS của Ti 2p (a) và O 1s (b) trong mẫu TiO_2 và TH-TiO_2

Kết quả phổ XPS ở hình 4a cho thấy hai đỉnh pic đặc trưng của Ti 2p_{3/2} và Ti 2p_{1/2} tại 459,1eV và 464,5 eV cho thấy sự tồn tại của Ti (IV) trong thành phần của TiO_2 [12]. Điều này cho thấy sự pha tạp C, N, S không làm biến đổi trạng thái hóa học của TiO_2 . Tuy nhiên so với giá trị này có sự tăng lên 0,1 eV so với pic Ti 2p_{3/2} và Ti 2p_{1/2} tại 459,0 eV và 464,4 eV trong mẫu TiO_2 không pha tạp. Sự dịch chuyển năng lượng liên kết của Ti 2p có thể được giải thích do sự pha tạp S^{+6} đã thay thế vào vị trí Ti^{4+} [13] gây ra sự chuyển dịch năng lượng liên kết trong phổ XPS của Ti. Pic đặc trưng của O1s trong mẫu TiO_2 (hình 4b) cũng xuất hiện ở 530,2 eV và mẫu TH-TiO_2 là 530,3 eV tương ứng với liên kết Ti-O trong TiO_2 . Ngoài ra còn có pic phụ tại 531,9 eV ở mẫu TiO_2 và 532,0 eV ở mẫu TH-TiO_2 cho thấy sự tồn tại liên kết O-H trong nhóm hydroxyl trên bề mặt xúc tác. Nhóm hydroxyl này rất có ích cho sự hấp phụ các chất hữu cơ và giúp cho việc hình thành các lỗ trống và các gốc tự do được dễ dàng. Tuy nhiên so sánh phần trăm của pic đặc

trung cho nhóm hydroxyl ở mẫu TiO_2 và mẫu TH-TiO_2 lần lượt là 6,38% và 7,09%. Có thể thấy hàm lượng các nhóm hydroxyl trên bề mặt của mẫu TH-TiO_2 là cao hơn TiO_2 . Qua đó có thể dự đoán hoạt tính xúc tác quang của mẫu TH-TiO_2 là cao hơn TiO_2 .



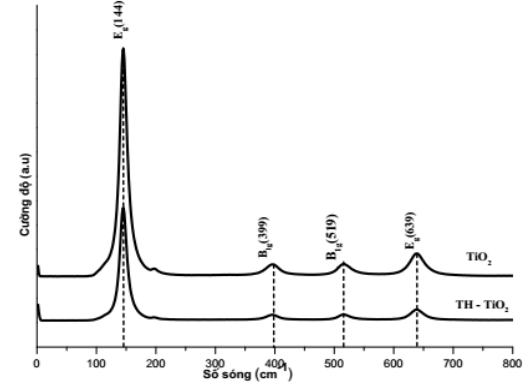
Hình 5: Phổ XPS của C 1p (a) và S 2p (b) và N 1s (c) trong mẫu TH-TiO_2

Phổ XPS của C 1s trong mẫu TH-TiO_2 (hình 5a) cho thấy một đỉnh pic cao mạnh tại 284,7 eV ứng với cacbon nguyên tố (graphit) được tạo thành do sự cháy không hoàn toàn của các hợp chất hữu cơ trong điều kiện thủy nhiệt. Vai phổ ở khoảng 286,2 và 289,0 eV được gán với sự có mặt của liên kết C-O và C=O của các gốc cacbonat trên bề mặt xúc tác [14]. Sự tồn tại của gốc cacbonat này giúp tăng sự nhạy sáng cho xúc tác. Không tìm thấy pic tại 281 eV của liên kết Ti-C chứng tỏ nguyên tử C không thay thế nguyên tử oxy trong mạng tinh thể của TiO_2 [15].

Phổ XPS của S 2p (hình 5b) với đỉnh pic tại 168,7 và 169,5 eV tương ứng với S^{6+} từ sự thay thế Ti^{4+} bằng S^{6+} [16]. Không tìm thấy các pic ứng với liên kết Ti-S xung quanh vị trí 160-163 eV. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu cho rằng S^{6+} thay thế Ti^{4+} trong mạng tinh thể dễ dàng hơn việc thay thế O^{2-} bằng S^{2-} [13]. Sự thay thế này cũng góp phần giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 nhờ sự làm thấp vùng dẫn.

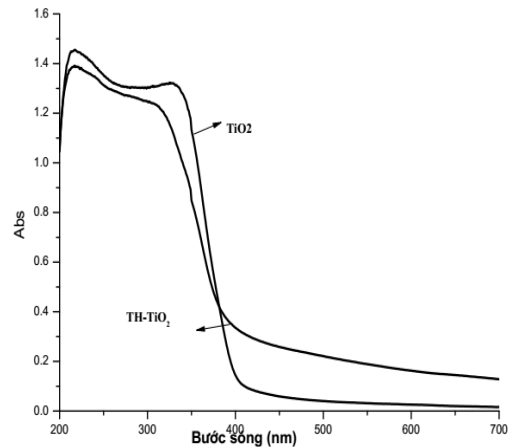
Phổ XPS của N 1s cho thấy một khoảng cực đại rộng 399 - 401 eV tương ứng với sự thay

thế N vào vị trí oxy trong mạng lưới TiO_2 [17] đã góp phần kéo vùng hóa trị lên. Vì vậy năng lượng vùng cấm của TiO_2 giảm khi pha tạp nito. Qua những kết quả phân tích XPS cho thấy cacbon, nito, lưu huỳnh đã được đưa vào xúc tác TiO_2 và cấu trúc của chúng đã biến đổi.



Hình 6: Phổ raman của các mẫu TiO_2 , TH-TiO_2

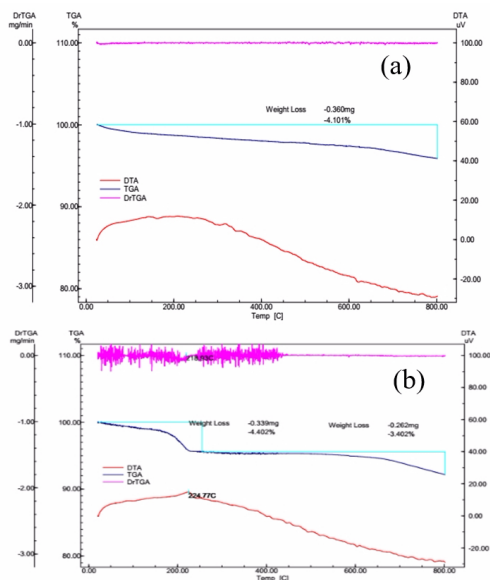
Kết quả phổ raman (hình 6) chỉ ra sự tồn tại 6 dải phổ tại 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 513 cm^{-1} , 519 cm^{-1} và 639 cm^{-1} cho thấy trong hai mẫu TH-TiO_2 , TiO_2 chỉ có pha anatase, không có pic của pha rutile [18]. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích XRD. Đỉnh 144 cm^{-1} (E_g), và 639 cm^{-1} (E_g) được hình thành chủ yếu là do dao động kéo dẫn đối xứng của liên kết O-Ti-O trong TiO_2 , đỉnh 399 cm^{-1} (B_{1g}) được hình thành bởi dao động uốn của liên kết O-Ti-O và 513 cm^{-1} (A_{1g}) được tạo thành do dao động uốn bất đối xứng của liên kết O-Ti-O [19]. Kết quả cho thấy sự pha tạp C, N, S không làm thay đổi thành phần pha của TiO_2 .



Hình 7: Phổ UV-Vis của TiO_2 và TH-TiO_2

Phổ UV-Vis của TiO_2 và các mẫu xTH- TiO_2 trong hình 7 cho thấy tất cả mẫu đều có mặt của dải hấp phụ rộng ở khoảng 310 nm cho thấy sự tồn tại pha anatase. Biên hấp phụ được mở rộng về phía vùng khả kiến khi pha tạp N, C, S vào TiO_2 . Điều này cho thấy việc biến tính TiO_2 bằng C, N và S đã giúp làm giảm năng lượng vùng cấm TiO_2 [20]. Kết quả này phù hợp với kết quả đưa ra từ phân tích phổ XPS.

Kết quả phân tích nhiệt hình 8 cho thấy ở nhiệt độ dưới 100°C , hai mẫu đều có sự giảm khối lượng do sự mất nước hấp thụ trên bề mặt vật liệu. Khi nhiệt độ tăng cao hơn lên khoảng 224°C thì ở mẫu TH- TiO_2 đã có sự giảm mạnh khối lượng khoảng 4,2%. Điều này có thể giải thích ở khoảng nhiệt độ này, một số nguyên tố pha tạp đã chuyển hóa một phần thành CO_2 , SO_2 , NH_3 . Ở nhiệt độ trên 600°C , có sự giảm khối lượng ở cả mẫu TiO_2 và TH- TiO_2 khoảng 3,4 %, có thể dự đoán do quá trình chuyển pha anatase sang rutile. Điều này phù hợp với một số tác giả khác đã chứng minh [21]. Vì vậy các mẫu vật liệu để thu được pha anatase cần tổng hợp ở nhiệt độ dưới 600°C .

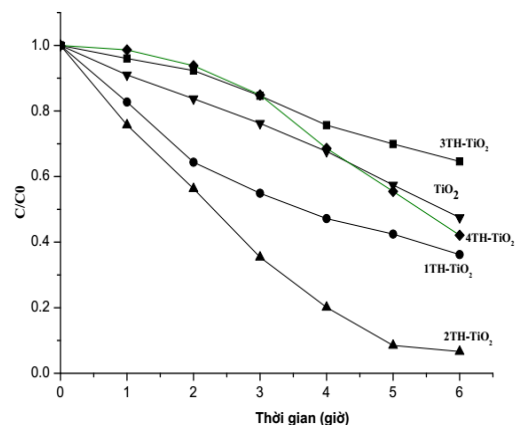


Hình 8: Kết quả TGA của mẫu TiO_2 (a) và TH- TiO_2 (b)

Qua các kết quả đặc trưng vật liệu cho thấy sự thành công trong việc tổng hợp vật liệu TiO_2 biến tính bởi C, N và S. Vật liệu TH- TiO_2 có

khả năng hoạt tính xúc tác quang cao hơn TiO_2 dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

3.2. Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trên sự phân hủy rhodamine B



Hình 9: Hiệu suất phân hủy rhodamine B trên các mẫu TiO_2 , xTH- TiO_2 theo thời gian chiếu sáng

Hoạt tính xúc tác quang của mẫu xTH- TiO_2 và TiO_2 đã được đánh giá trên sự phân hủy RhB ở nhiệt độ phòng dưới ánh sáng khả kiến (hình 9). Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy rhodamine B dưới điều kiện ánh sáng khả kiến của các mẫu xúc tác sau khi biến tính bởi C, N, S cao hơn so với TiO_2 chưa biến tính. Xúc tác sau khi biến tính có khả năng hoạt động quang hóa tốt dưới điều kiện ánh sáng khả kiến. Trong khoảng thời gian 6 giờ, hiệu suất phân hủy RhB của mẫu TiO_2 biến tính đã đạt trên 90%. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả đưa ra ở phần đặc trưng vật liệu chứng minh hiệu quả xúc tác tăng khi pha tạp C, N, S vào TiO_2 .

Lượng thioure pha tạp cũng ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu. Từ kết quả đồ thị biểu diễn % RhB phân hủy theo thời gian của các mẫu xúc tác xTH- TiO_2 có lượng thioure pha tạp khác nhau cho thấy mẫu ứng với tỉ lệ mol thioure: TiO_2 bằng 2 cho hiệu quả xử lý cao nhất. Điều này được giải thích như sau: khi tăng hoặc giảm lượng thioure cho vào trong quá trình tổng hợp sẽ ảnh hưởng đến lượng C, N, S pha tạp vào TiO_2 . Khi C, N, S pha tạp vào với lượng quá lớn sẽ làm cho tốc độ tái kết hợp electron và lỗ trống tăng nên hiệu quả xử lý của xúc tác giảm.

4. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu TiO_2 từ nguồn quặng ilmenite Bình Định và biến tính bởi C, N và S theo phương pháp sunfat kết hợp với thủy nhiệt đã cho vật liệu xúc tác quang hoạt động quang hóa tốt trên sự phân hủy rhodamine B dưới vùng ánh sáng khả kiến. Vật liệu đã được chứng minh cấu trúc bằng các phương pháp vật lý hiện đại. Nghiên cứu cho thấy lượng thioure pha tạp có ảnh hưởng lớn đến kích thước, năng lượng vùng cấm và tốc độ tái kết hợp electron và lỗ trống. Tỷ lệ mol thiourea: $\text{TiO}_2 = 2$ cho hiệu quả pha tạp tốt nhất nhằm giảm khoảng cách vùng cấm của TiO_2 , tăng cường hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến. Nghiên cứu này cho thấy vật liệu TH- TiO_2 là một chất xúc tác quang hóa có tiềm năng ứng dụng trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ độc hại dưới điều kiện ánh sáng khả kiến.

Lời cảm ơn. Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ một phần từ dự án Team of VLIR-IOUS với mã số ZEIN2016PR431

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Xiao, J. Zhang, Y. Cong, B. Tian, F. Chen, and M. Anpo, "Synergistic effects of doped Fe^{3+} and deposited Au on improving the photocatalytic activity of TiO_2 ", *Catal. Letters*, 111 (3-4), 207–211 (2006).
- [2] P. N. Kapoor, S. Uma, S. Rodriguez, and K. J. Klabunde, "Aerogel processing of MTi_2O_5 (M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Sn) compositions using single source precursors: Synthesis, characterization and photocatalytic behavior," *J. Mol. Catal. A Chem.*, 229, (1–2), 145–150 (2005).
- [3] T. V. Sviridova, L. Y. Sadovskaya, E. M. Shchukina, A. S. Logvinovich, D. G. Shchukin, and D. V. Sviridov, "Nanoengineered thin-film $\text{TiO}_2/\text{h-MoO}_3$ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 327, 44–50 (2016).
- [4] M. Sabarinathan, S. Harish, J. Archana, M. Navaneethan, H. Ikeda, and Y. Hayakawa, "Highly efficient visible-light photocatalytic activity of MoS_2 – TiO_2 mixtures hybrid photocatalyst and functional properties," *RSC Adv.*, 7 (40), 24754–24763 (2017).
- [5] Haibei Liu, Yongmei Wu, and Jinlong Zhang, "A new approach toward Carbon - Modified Vanadium - Doped Titanium Dioxide Photo catalysts", *Applied Materials & Interfaces*, 10, 1021–1027 (2011).
- [6] Geshan Zhang, et al., "Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO_2 for photocatalytic destruction of microcystin-LR", *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 614–621 (2014).
- [7] S. Wahyuningsih, A. H. Ramelan, R. M. I. Munifa, L. N. M. Z. Saputri, and U. Chasanah, "Synthesis of TiO_2 nanorods from titania and titanyl sulfate produced from ilmenite dissolution by hydrothermal method," *J. Phys. Conf. Ser.*, 776 (1), (2016).
- [8] Z. Li, Z. Wang, and G. Li, "Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method," *Powder Technol.*, 287, 256–263, (2016).
- [9] T. 145-149 Ngô Sỹ Lương, Nguyễn Văn Tiến, Nguyễn Văn Hưng, "Nghiên cứu, điều chế titan dioxit kích thước nanomet từ tinh quặng ilmenit Hà Tĩnh bằng axit sunfucic", *Tạp chí hóa học*, 47 (2A), (2009).
- [10] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO_2 Powder by XRD and TEM" *Nat. Sci.*, 42, 357–361, (2008).
- [11] X. Lin, D. Fu, L. Hao, and Z. Ding, "Synthesis and enhanced visible-light responsive of C,N,S-tridoped TiO_2 hollow spheres," *J. Environ. Sci. (China)*, 25 (10), 2150–2156, (2013).
- [12] Wang X., Tang Y., Lei M. Y., Lim T. T., "Solvothetmal synthesis of Fe-C codoped TiO_2 nanoparticles for visible-light photocatalytic removal of emerging organic contaminants in water", *Applied Catalysis A: General* 409-410, 257 – 266 (2011).
- [13] Jimmy C. Yu, et al., "Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania",

Environmental Science & Technology, 39, 1175–1179 (2005).

[14] Cheng X., et al., Synthesis and characterization of C-N-S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of rhodamine B, *Journal of physics and Chemistry of solids*, 74, 684-690 (2013).

[15] X. F. Lei *et al.*, “Visible light-responded C, N and S co-doped anatase TiO₂ for photocatalytic reduction of Cr(VI),” *J. Alloys Compd.*, 646, 541–549 (2015).

[16] J. Lv *et al.*, “N, S co-doped-TiO₂/fly ash beads composite material and visible light photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, 284, 229–234 (2013).

[17] Wang X., et al., “Solvothermal synthesis of C-N codoped TiO₂ and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 355-364 (2010).

[18] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, “Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique:

Effects of Starting Material and Temperature,” *J. Phys. Chem. B*, 103 (37), 7781–7787 (1999).

[19] Hà Cẩm Anh, Lưu Cẩm Lộc, Lê Vũ Minh Tài, Nguyễn Trí, Nguyễn Thị Thùy Vân, Nguyễn Phụng Anh, Hoàng Tiến Cường, “Hoạt tính của các xúc tác TiO₂ biến tính Cr và N trong phản ứng quang phân hủy dung dịch axit cinnamic” *Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt nam*, 6(1), 13-18 (2017).

[20] W. Guo, Y. Shen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and T. Ma, “Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO₂ electrodes and their applications in dye-sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*, 56(12), 4611–4617, (2011).

[21] Wang X., Tang Y., Li M. Y., Lim T. T. (2011), "Solvothermal synthesis of Fe-C codoped TiO₂ nanoparticles for visible-light photocatalytic removal of emerging organic contaminants in water", *Applied Catalysis A: General* 409-410, 257 – 266.