



Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sử dụng để xử lý thuốc nhuộm hữu cơ có trong nước thải

Synthesis of $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite used to treat organic dye in wastewater

Phạm Xuân Núi^{1*}, Hà Thị Uyên¹, Nguyễn Thị Hồng Vân²

¹Trường Đại học Mở - Địa chất,

²Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng Hải

E-mail: phamxuannui@gmail.com, or phamxuannui@hmg.edu.vn.

ARTICLE INFO

Received: 26/10/2018
 Accepted: 25/12/2018

Keywords:

Xúc tác quang, vỏ trấu, nanocomposite, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, methylene blue.

Photocatalyst, rice husks, nanocomposite, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, material, MB.

ABSTRACT

Semiconductor materials have been shown to have good photocatalytic activity and can be utilized for the photodegradation of organic pollutants. In the present study, SiO_2 nanoparticles were synthesized from rice husks, approximately 23 nm in size, with SEM images showing that the material surface is relatively homogeneous. The photocatalyst of $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanocomposite has been successfully synthesized by coating of TiO_2 nanoparticles onto the surface of SiO_2 . The $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanoparticles with diameters of 40 nm were formed to investigate organic pollutant decomposition. The decomposition of methylene blue from waste water with H_2O_2 as oxidizing agent under UV light conditions demonstrates strong catalytic activity for the oxidation of organic compounds into more biodegradable compounds.

1. Mở đầu

Việt Nam là nước sản xuất lúa gạo lớn thứ năm thế giới về với sản lượng lúa năm 2017 đạt gần 39 triệu tấn [1]. Trung bình, trong gạo có chứa 20% là vỏ trấu; do đó, lượng trấu được tạo ra hàng năm ở Việt Nam là rất lớn, khoảng 7-8 triệu tấn/năm. Là lớp vỏ ngoài cùng của hạt lúa và được tách ra trong quá trình xay xát, vỏ trấu chứa khoảng 75% chất hữu cơ như cellulose, lignin và hemi-cellulose, ngoài ra có các thành phần khác như hợp chất nito và vô cơ. Sau khi vỏ trấu bị đốt cháy, các hợp chất hữu cơ sẽ bị phân huỷ và sẽ thu được tro trấu [2,3]. Tro trấu là một trong những chất chứa hàm lượng SiO_2 nhiều nhất, chứa khoảng 90-98% SiO_2 và một lượng tạp chất kim loại sau khi đốt cháy [4,5]. SiO_2 có trong vỏ trấu tồn tại ở dạng vô định hình và có diện tích bề mặt lớn [6,7]. Trên cơ sở đó, silica được tổng hợp từ nguồn vỏ trấu có rất nhiều ứng dụng, chẳng hạn như là nguồn nguyên liệu để tổng hợp các vật liệu hấp phụ [8,9], sử dụng làm chất mang, chất phụ gia trong y tế, chất độn trong vật liệu composite,...[10,11].

Bên cạnh đó, những năm gần đây, TiO_2 được sử dụng như một xúc tác quang hoá để xử lý những vấn đề ô nhiễm môi trường đặc biệt là để loại các chất độc hại có trong nước thải [12], bởi chi phí thấp, hoạt tính cao và tương đối ổn định, không độc hại [13]. Khoảng vùng cấm rộng (3-3,2 eV) của TiO_2 cho phép hấp thụ các photon ánh sáng UV tạo ra các cặp electron – lỗ trống (e^-)-(h^+) di chuyển tới bề mặt chất xúc tác, tham gia vào quá trình oxi hoá. Vì các phản ứng trên cơ sở xúc tác quang chủ yếu xảy ra trên bề mặt chất xúc tác nên diện tích bề mặt lớn rất quan trọng trong việc tăng hiệu suất quá trình xúc tác quang. Một vấn đề thường hay gặp phải là TiO_2 có sự chuyển pha tinh thể trong quá trình nung, do đó khó có thể tạo được một vật liệu TiO_2 có diện tích bề mặt lớn [14,15]. Để khắc phục điều này, người ta thường sử dụng các phương pháp cố định nano TiO_2 lên các chất mang như thủy tinh, silica, gốm, zeolit,...[16,17,18] do có các ưu điểm là chất hấp phụ các chất trung gian được hình thành và có khả năng tái sử dụng các chất hấp phụ. Trong số các chất mang được sử dụng, các hạt silica được sử dụng

phổ biến do thuận lợi cho việc phân tán TiO_2 lên trên bề mặt của SiO_2 [19,20] vì nhiều đặc tính ưu việt của nó và được biết đến với bề mặt hoá học và khả năng hấp phụ của vật liệu SiO_2 [21]. Đã có rất nhiều nghiên cứu về hệ xúc tác SiO_2/TiO_2 sử dụng làm chất xúc tác quang. Nhóm nghiên cứu của tác giả Sajjad Ullah cùng các cộng sự đã tổng hợp thành công hệ core-shell $SiO_2@TiO_2$ với kích thước từ 10-30nm giúp tăng hoạt tính xúc tác quang và khả năng thu hồi xúc tác [23].

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite $SiO_2@TiO_2$ với nguồn silica tạo ra từ nguyên liệu sẵn có trong tự nhiên, là tro trấu. Sau đó tiến hành khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu trong phản ứng phân huỷ MB (xanh methylen) – là loại thuốc nhuộm hữu cơ phổ biến có trong nước thải dệt nhuộm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng: Natri hydroxide (NaOH 99%; Việt Nam); acid hydrochloric (HCl 37%; Việt Nam); Titanium (IV) isopropoxide ($Ti(OC_3H_7)_4$ 97%, Sigma-Aldrich); Pluronic (F127, Sigma-Aldrich); acid acetic (CH_3COOH 1%, Sigma-Aldrich); isopropanol ($(CH_3)_2CHOH$), Trung Quốc); methanol, ethanol (CH_3OH 99%, C_2H_5OH 99.5%, Trung Quốc); xanh methylen (MB 99,95%, Việt Nam); Hydroperoxide (H_2O_2 30%, Trung Quốc). Vỏ trấu được thu được từ nguồn xay xát tại Thái Bình.

2.2. Tổng hợp vật liệu nano SiO_2 từ nguồn vỏ trấu

Vỏ trấu sau khi loại bỏ sơ bộ các tạp chất được sấy khô ở 80 °C trong khoảng 24 h, sau đó chúng được ngâm trong dung dịch HCl loãng (0,1 M) trong 2 giờ để loại các tạp chất còn lại và loại bỏ các ion kim loại. Sau đó tiếp tục được sấy khô ở 80°C trong 24 h. Vỏ trấu sau khi đã sấy khô được đem nung ở 800 °C trong vòng 5 h thu được tro trấu có màu trắng.

2.3. Tổng hợp vật liệu nano SiO_2

4,5 g tro trấu được khuấy trong 50 mL dung dịch NaOH 3 M ở 200°C trong 1 h. Để nguội dung dịch sau đó lọc bỏ phần rắn, thu được dung dịch có màu nâu (dung dịch A).

Cho từ từ dung dịch HCl 3 M vào dung dịch A và khuấy ở nhiệt độ 70 °C cho đến khi tạo kết tủa màu trắng thì ngừng cho HCl. Sau đó bổ sung thêm nước cất và khuấy hỗn hợp trong 3 h. sau đó lọc rửa thu kết tủa sao cho pH = 6-7.

Kết tủa sau khi lọc rửa được đem sấy ở 70 °C trong 24 h thu được nano SiO_2 dạng bột mịn, màu trắng.

2.4. Tổng hợp vật liệu nano $SiO_2@TiO_2$

Tổng hợp Sol-gel TiO_2 : Sol-gel TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất isopropylorthititanat $Ti(OC_3H_7)_4$. Cho 6 mL acid acetic vào cốc dung tích 100 mL, ở bên ngoài được làm mát bằng nước đá, nhanh chóng cho thêm 6 mL $Ti(OC_3H_7)_4$ và khuấy liên tục trong 30 phút đến khi dung dịch có màu trong suốt. Tiếp tục cho thêm hỗn hợp 9 mL isopropanol và 3 mL metanol, cho hỗn hợp khuấy trong 30 phút nữa thu được dung dịch A có màu vàng nhạt.

Tổng hợp vật liệu $SiO_2@TiO_2$: Nhỏ từ từ dung dịch A thu được ở trên vào hỗn hợp gồm 0,6 gam nano SiO_2 và 1,2 gam F127 đã được phân tán trong 20 mL dung dịch C_2H_5OH ở 80°C và tiếp tục khuấy thêm 3 h. Sau đó cho hỗn hợp này được kết tủa bằng H_2O . Sau đó lọc thu kết tủa và rửa nhiều lần bằng nước cất.

Kết tủa sau khi được rửa nhiều lần sau đó đem sấy khô phần rắn ở 80°C trong 24 h và tiến hành nung chất rắn ở 450°C trong vòng 5 h thu được vật liệu nanocomposite $SiO_2@TiO_2$.

2.5. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Để đánh giá được khả năng quang xúc tác của vật liệu nanocomposite $SiO_2@TiO_2$ đã tổng hợp được, mẫu nước thải mô hình được thiết lập sử dụng thuốc nhuộm xanh methylen (MB) trong môi trường nước đã được sử dụng để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu $SiO_2@TiO_2$.

Pha mẫu nước thải mô hình được tiến hành với 50 mg MB pha trong 1000 mL nước thu được dung dịch có nồng độ 50 ppm. Quá trình tách loại MB được thực hiện với 50 mL dung dịch MB (nồng độ 50 ppm); 0,3 g chất xúc tác được cho vào bình cầu, hỗn hợp được khuấy nhẹ bằng máy khuấy từ trong khoảng 30 phút trong bóng tối để cân bằng hấp phụ. Nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát thời gian khuấy trong bóng tối và thấy rằng sau khoảng thời gian 30 phút thì vật liệu đạt tới trạng thái cân bằng hấp phụ là tốt nhất. Sau đó cho thêm 3 mL H_2O_2 30% vào hỗn hợp, tiếp tục khuấy mạnh thêm 30 phút nữa ở điều kiện nhiệt độ thường và sau đó hỗn hợp được chiếu đèn UV.

Sau mỗi điều kiện phản ứng khảo sát mẫu dung dịch sản phẩm được lọc để lấy dung dịch trong suốt và sử dụng phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis) để xác định nồng độ MB còn lại.

Độ chuyển hoá được xác định theo công thức: Độ chuyển hoá (%) = $(A_0 - A_t) / A_0 \cdot 100$

Trong đó: A_0 là nồng độ MB ban đầu, A_t là nồng độ MB ở thời điểm t.

2.6. Đặc trưng của vật liệu

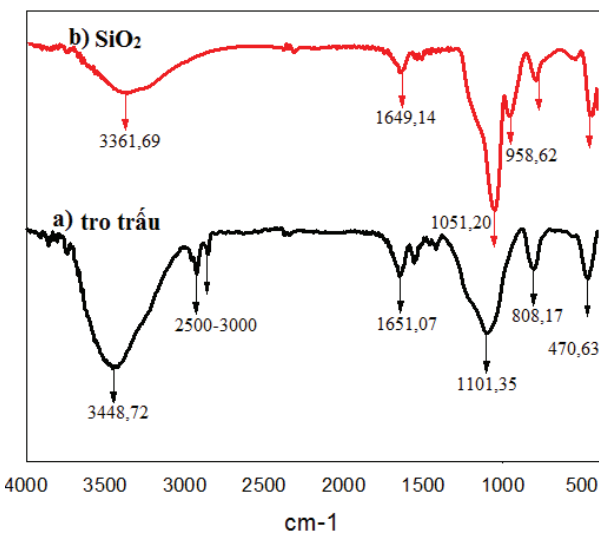
Các phương pháp đặc trưng vật liệu: phương pháp phổ hồng ngoại hấp phụ Fourier; Phương pháp nhiễu xạ Rơnghen (XRD); Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM); Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM); Phương pháp phổ tử ngoại-khả kiến (UV-VIS).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp vật liệu nano SiO₂

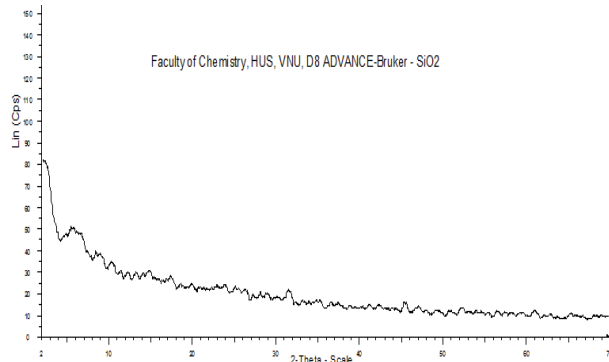
Phổ hồng ngoại (FT-IR) của hai mẫu tro trấu (a) và vật liệu nano SiO₂ (b) được thể hiện ở Hình 1 cho thấy các peak tương tự giữa 2 vật liệu được xác định với tần số đặc trưng 3448,27-3361,93 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm -OH tự do với mục đích duy trì sự hấp phụ của H₂O trên bề mặt silica; tần số dao động trong khoảng 1101,36-1051,20 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm ≡Si-O-Si≡ bất đối xứng và số sóng trong khoảng 808,17-794,67 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hoá trị đối xứng của Si-O trong mạng silica. Hơn nữa, dao động tại 470,43-451,34 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm ≡Si-O-Si≡.

Mặt khác, cũng nhận thấy trên phổ FT-IR các nhóm hydrocarbon (HC) hữu cơ có trong tro trấu đã biến mất hoàn toàn trong SiO₂ và các dao động đặc trưng của các nhóm Silanol (≡Si-OH), nhóm silosan (≡Si-O-Si≡), nhóm -OH tự do đã xuất hiện trong phổ FT-IR của nano SiO₂.



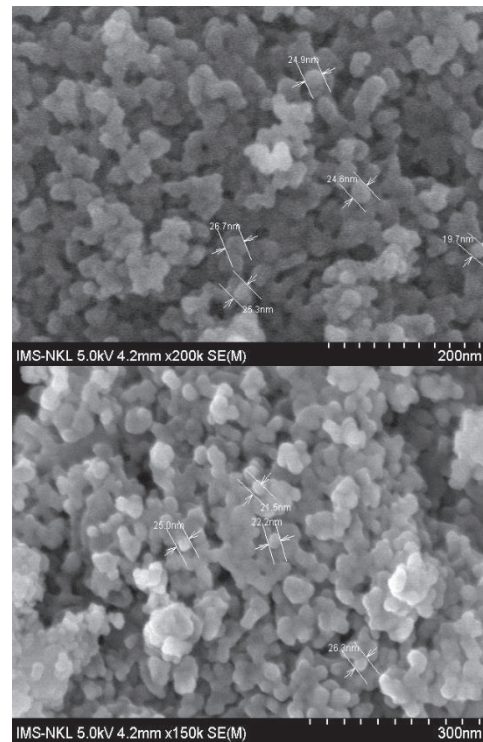
Hình 1. Phổ hồng ngoại FT-IR của tro trấu (a), và của nano SiO₂ (b)

Với mục đích xác định được cấu trúc mạng tinh thể của hạt nano SiO₂ vừa tổng hợp được, phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng, cho phổ ở Hình 2 và thấy rằng những hạt nano SiO₂ này tồn tại ở dạng vô định hình.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của nano SiO₂

Khi nghiên cứu hình thái cấu trúc bề mặt hạt silica chế tạo từ vỏ trấu đã tiến hành chụp ảnh hiển vi điện tử quét, và kết quả được thể hiện ở Hình 3.

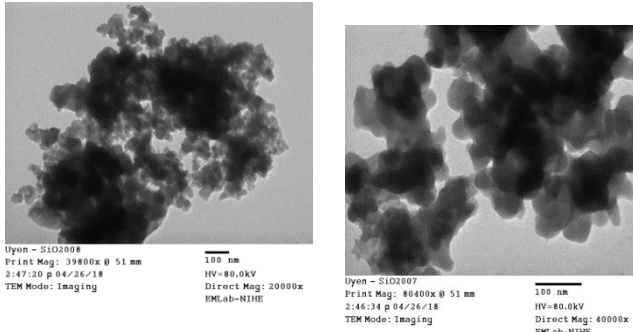


Hình 3. Ảnh SEM của nano SiO₂

Kết quả chụp vật liệu cho thấy, mẫu silica tổng hợp được có kính thước hạt trong khoảng 23 nm và tương đối đồng đều. Các hạt silica có xu hướng kết tụ lại với nhau và thành các tập hợp hạt có kính thước lớn hơn.

Kết quả chụp hiểnvi điện tử truyền qua (Hình 4) cho kết quả tương tự ảnh SEM, kích thước các hạt nano

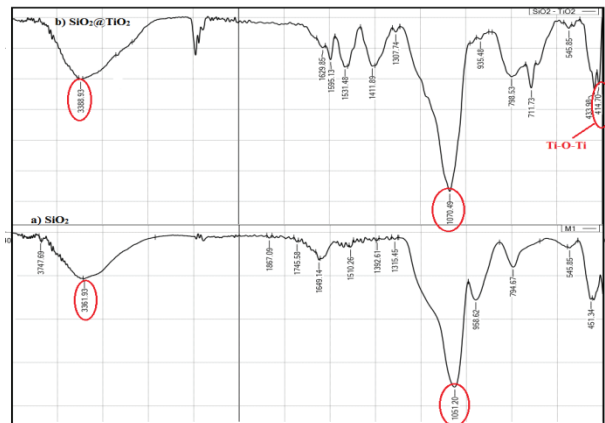
khá đồng đều dạng hình cầu, các hạt có xu hướng kết tụ lại với nhau thành tập hợp hạt lớn hơn. Hiện tượng kết tụ này có thể được giải thích là do sự hình thành các liên kết hydro giữa các nhóm -OH trên bề mặt hạt silica.



Hình 4. Ảnh TEM của nano SiO₂

3.2. Kết quả tổng hợp vật liệu nanocomposite SiO₂@TiO₂

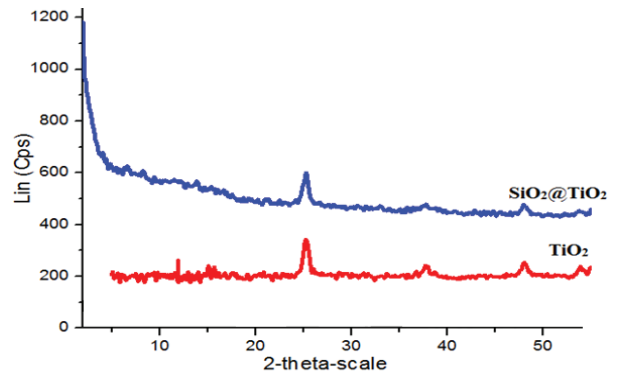
Phổ hồng ngoại FT-IR xác định liên kết giữa các nhóm chức trong vật liệu SiO₂@TiO₂:



Hình 5. Phổ hồng ngoại FT-IR của a) nano SiO₂ và b) nano SiO₂@TiO₂

Từ Hình 5 nhận thấy rằng không có dịch chuyển số sóng của các nhóm chức mà chỉ thay đổi về cường độ peak của vật liệu SiO₂@TiO₂ so với vật liệu nano SiO₂. Điều này được giải thích là do vật liệu SiO₂@TiO₂ bị mất đi các nhóm -OH tự do và -OH của nước trong quá trình nung. Ngoài ra, ở tần số dao động tại 910-960 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-O-Si [22,23] nhưng do sự có mặt của liên kết ở tần số 935,48 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết ≡Si-O- trong nhóm silanol [24] nên có thể liên kết Ti-O-Si không quan sát được. Ngoài ra còn có sự có mặt của liên kết ở 935,48 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-O-Ti.

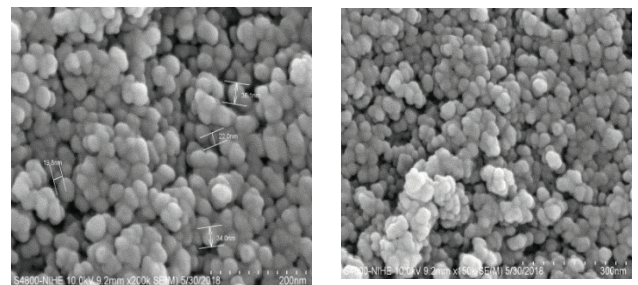
Phổ nhiễu xạ tia X của SiO₂@TiO₂ được sử dụng với mục đích xác định cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu SiO₂@TiO₂ vừa được tổng hợp.



Hình 6. Phổ nhiễu xạ tia X của TiO₂ và nanocomposite SiO₂@TiO₂

Hình 6 có thể thấy rằng góc 2θ = 22 – 23° không xuất hiện định peak của nano SiO₂, chứng tỏ SiO₂ tổng hợp được ở dạng vô định hình [22]. Các định peak đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của TiO₂ có cấu trúc anatase tinh khiết và đạt được trạng thái bền vững.

Khi nghiên cứu hình thái cấu trúc bề mặt vật liệu SiO₂@TiO₂ tổng hợp được, phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cũng được tiến hành.

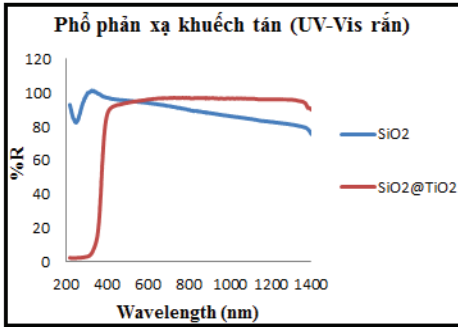


Hình 7. Ảnh SEM của nano SiO₂@TiO₂

Từ ảnh SEM cho thấy hạt vật liệu nanocomposite tổng hợp có kích thước trung bình khoảng 40 nm, tương đối đồng đều. Đối chiếu với ảnh SEM của vật liệu nano SiO₂ có kích thước trong khoảng 23 nm nhận thấy kích thước của vật liệu tăng lên khoảng 15 nm, chứng tỏ TiO₂ đã được phủ lên bề mặt của SiO₂. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ phương pháp nhiễu xạ tia X (Hình 6).

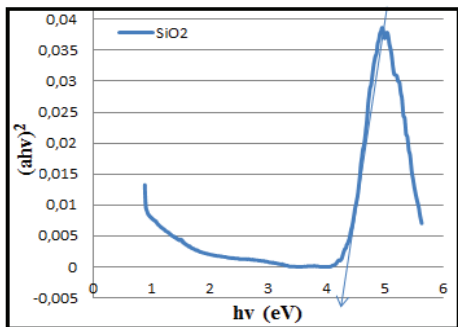
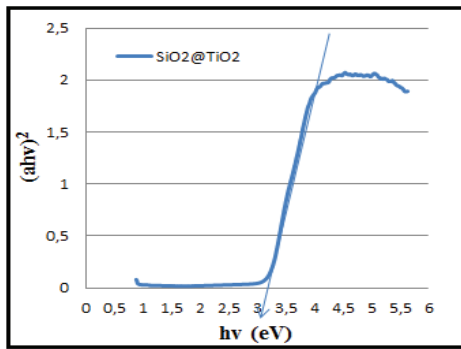
3.3. Xác định tính xúc tác quang của vật liệu nanocomposite SiO₂@TiO₂

Tính chất quang của vật liệu SiO₂ và SiO₂@TiO₂ được xác định bằng phương pháp đo phổ phản xạ khuếch tán ở Hình 8, có thể xác định độ phản xạ R theo bước sóng.



Hình 8. Phổ phản xạ khuếch tán (UV-Vis rắn) của SiO₂ và SiO₂@TiO₂

Từ đó có thể xác định được năng lượng vùng cấm E_g của vật liệu SiO₂ và SiO₂@TiO₂.

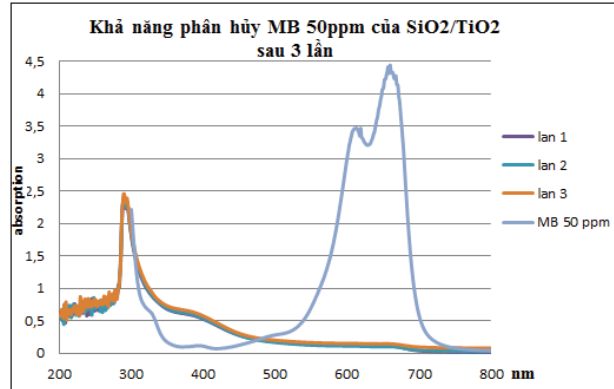


Hình 9. Đồ thị xác định năng lượng vùng cấm của vật liệu SiO₂ và SiO₂@TiO₂

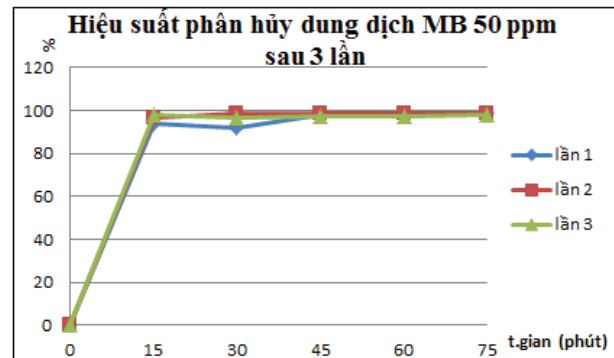
Qua đồ thị Hình 9 có thể xác định được năng lượng vùng cấm của vật liệu nano SiO₂ là E_g ≈ 4,2 eV và vật liệu SiO₂@TiO₂ E_g ≈ 3,2 eV. Như vậy, qua kết quả trên, thấy rằng vật liệu nano SiO₂ không có tính quang xúc tác; còn vật liệu SiO₂@TiO₂ có tính quang xúc tác vì những chất bán dẫn có E_g < 3,5 eV đều có thể làm chất xúc tác quang khi được kích thích với tác nhân ánh sáng [25]. Đây chính là ưu việt của việc phủ TiO₂ trên chất mang silica tạo thành hệ quang xúc tác TiO₂@SiO₂.

Để đánh giá hoạt tính xúc tác quang và khả năng thu hồi chất xúc tác của vật liệu SiO₂@TiO₂ đã tổng hợp được, quá trình phân hủy MB đã được tiến hành với 0,3 g xúc tác dùng để phân hủy 50 mL MB tương ứng

với nồng độ 50 ppm trong điều kiện nhiệt độ thường và có chiếu đèn UV, cứ sau khoảng thời gian 15 phút thì lấy mẫu 1 lần đồng thời chất xúc tác sau khi sử dụng lần được thu hồi và tái sinh lần 2 và lần 3 bằng cách lọc rửa và sấy khô tiếp tục được sử dụng để phân hủy dung dịch MB 50 ppm kết quả thu được như Hình 10 và Hình 11.



Hình 10. Khả năng phân hủy dung dịch MB 50 ppm sau 3 lần



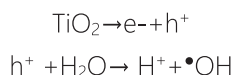
Hình 11. Hiệu suất phân hủy dung dịch MB 50 ppm sau 3 lần

Kết quả cho thấy sau thời gian là 75 phút thì hiệu suất phân hủy dung dịch MB 50 ppm lần thứ nhất là 98,25 %, hiệu suất phân hủy dung dịch MB lần 2 là 98,77% và lần thứ 3 là 98,08%.

Từ kết quả trên có thể nhận thấy rằng chất xúc tác được tái sinh và sử dụng để phân hủy dung dịch MB 50 ppm vẫn duy trì được tính quang xúc tác (tuy hiệu suất có giảm, nhưng không đáng kể, điều này có thể được giải thích do sự hao hụt chất xúc tác sau mỗi lần thu hồi). Chứng tỏ rằng, việc sử dụng SiO₂ làm chất mang xúc tác làm cho hệ xúc tác bền và sau khi tái sinh vẫn thể hiện được hoạt tính (chất xúc tác không bị mất hoạt tính xúc tác sau khi tái sinh và sử dụng đến lần thứ 3).

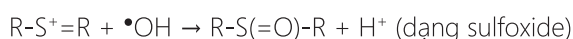
Như vậy, với xúc tác quang trên cơ sở TiO₂ dưới tác dụng của ánh sáng, TiO₂ tạo thành các gốc tự do hoạt

động O_2^- , $\bullet OH$ theo phương trình [24,25]:

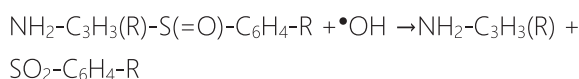
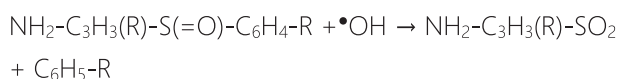


Khi được kích thích bởi ánh sáng có bước sóng phù hợp, các hạt TiO_2 sẽ tạo thành các cặp electron lỗ trống. Các lỗ trống mang điện tích dương sẽ kết hợp với nước tạo thành các gốc tự do $\bullet OH$.

Sau đó các gốc tự do $\bullet OH$ sẽ phá hủy các liên kết trong nhóm $C-S^+=C$ của MB tạo thành các nhóm Sulfoxide (hợp chất hữu cơ có một nhóm lưu huỳnh và oxi liên kết với hai nguyên tử cacbon):



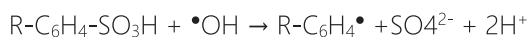
Nhóm sulfoxide tiếp tục bị gốc hydroxyl oxy hóa tách hai vòng benzene:



Sau đó, gốc hydroxyl tiếp tục oxy hóa $SO_2-C_6H_4-R$ tạo ra sulfonic:



Cuối cùng, gốc hydroxyl oxy hóa axit sulfonic, giải phóng ra các ion SO_4^{2-}



4. Kết luận

Nhóm tác giả đã tổng hợp được vật liệu nano SiO_2 từ nguồn vỏ trấu. Với kết quả phân tích FT-IR, XRD, SEM, TEM cho thấy, vật liệu nano SiO_2 tổng hợp được có kích thước trong khoảng 23 nm, bằng ảnh SEM cho thấy bề mặt vật liệu tương đối đồng đều, tồn tại ở dạng vô định hình với các liên kết Si-O-Si được hình thành đặc trưng cho vật liệu nano SiO_2 .

Tổng hợp được nanocomposite $SiO_2@TiO_2$, có sự hình thành các tinh thể anatase trên bề mặt của SiO_2 , có kích thước khoảng 40 nm, tăng lên khoảng 10 nm so với vật liệu nano SiO_2 tổng hợp ban đầu, chứng tỏ TiO_2 đã được phủ thành công lên bề mặt của SiO_2 . Qua phổ phản xạ khuếch tán xác định được năng lượng vùng cấm của $SiO_2@TiO_2$ là $E_g=3,18$ eV, chứng minh được nano $SiO_2@TiO_2$ có tính chất quang xúc tác.

Quá trình phân hủy MB trong dung môi nước với tác nhân oxy hóa là H_2O_2 trong điều kiện ánh sáng UV cho thấy: Hiệu suất phân hủy MB đạt 98,25% trong điều

kiện nhiệt độ thường và có chiếu đèn UV. Sau 2 lần tái sinh chất xúc tác nhận thấy rằng xúc tác vẫn không bị mất hoạt tính, hiệu suất quá trình phân hủy MB có thể đạt 98,08% sau lần thứ 3 sử dụng. Chứng tỏ đã tổng hợp được vật liệu nano SiO_2 làm chất mang xúc tác và có khả năng phân tán pha hoạt tính xúc tác của TiO_2 .

Tài liệu tham khảo

1. Huỳnh Quyền, Trương Hoài Chính, Nghiên cứu quy trình thu hồi silica từ tro trấu, ứng dụng tổng hợp phụ gia cho xi măng mác cao, Phần 1, Tạp chí khoa học và công nghệ - Đại học Đà Nẵng, 2012, 8 (57), 8 – 14.
2. Chandar S, Waste Material Used in Concrete Manufacturing, 1st Edition, William Andrew, 1996.
3. Lin KM, The study on the manufacture of particle-board made of China fir flakes and hulls. Master thesis, National Chung-Hsing University, 1975.
4. Abu Bakar BH, Putrajaya R, Abdulaziz H, Malaysian rice husk ash - improving the durability and corrosion resistance of concrete, pre-review. *Concr Res Lett.*, 2010, 1(1), 6–13.
5. Ahmed YMZ, Ewaits EM, ZaKi ZI, Production of porous silica by the combustion of rice husk ash for tundish lining. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, 2008, 5(3), 307.
6. Shelke VR, Bhagade SS, Mandavgene SA, Mesoporous silica from rice husk ash. *Bull. Chem. React Eng. Catal.*, 2010, 5(2), 63–67.
7. Hanafi S, Abo-El-Enein SA, Ibrahim DM, El-Hemaly SA, Surface properties of silicas produced by thermal treatment of rice husk ash. *Thermochim Acta*, 1980, 37, 137–143.
8. Jang HT, Park Y, Ko YS, Lee JY, Margandan B, Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO_2 adsorption. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2009, 3, 545–549.
9. Lakshmi UR, Vimal Chandra S, Indra Deo M, Lataye DH, Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *J. Environ. Manage*, 2009, 90, 710–720.

10. Liu YL, Hsu CY, Hsu Ky, Poly(methylmethacrylate) – silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. *Polymer*, 2005, 46, 1851-1856.
11. Shin Y, Lee D, Lee K, Ahn KH, Kim B, Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2008, 14, 515-519.
12. Shivatharsiny Rasalinggam, Rui Peng, Ranjit T.Koodali, Removal of Hazardous Pollutants from Waterwaters: Applications of TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Materials”, *Journal of Materials*, 2014, Article ID 617405, 42.
13. Esfandiar Pakdel, Walid A.Daoud, Self-cleaning cotton functionalized with TiO₂/SiO₂: Focus on the role of silica, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, 401, 1 -7.
14. D.A.H. Hanaor, M.H.N. Assadi, S. Li, A.B. Yu, C.C. Sorrell, Ab initio, “Study of phase stability in doped TiO₂”, *Comput. Mech.*, 2012, 50, 185–194.
15. K. Raj, B. Viswanathan, Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile, *Indian J. Chem.*, 2009, 48 1378–1382.
16. S. Son, S.H.Hwang, C.Kim, J.Y.Yun, J.Jang, Designed synthesis of SiO₂/TiO₂ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, , 4815-4820.
17. A. Hanprasopwattana, T. Rieker, A. Sault, A. Datye, Morphology of titania coatings on silica gel, *Catal. Lett.*, 1997, 45, 165–175.
18. Lê Thu Phương, Nghiên cứu điều chế xúc tác quang TiO₂ trên các chất mang khác nhau, Luận văn Thạc sỹ, Đại học quốc gia Tp Hồ Chí Minh, 2008.
19. Q.zhang, I. Le, J.I.B.Joo, F. Zaera, Core-shell nanostructured catalysts, *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, 1816-1824.
20. W. Li, D. Zhao, Extension of the stöber method to construct mesoporous SiO₂ and TiO₂ shells for uniform multifunctional core–shell structures, *Adv. Mater.*, 2013,25, 142–149.
21. R.K. Iler, *The Chemistry Of Silica*, Wiley-Interscience, New York, 1978.
22. Sajjad Ullah, Elias P. Ferreira-Neto, Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@TiO₂ nanoparticles, 2015, , 333 – 343.
23. X.Gao, IE.Wachs, Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties, *Catal. Today*, 1999, 51, 233-254.
24. A.N. Murashkevich, A.S. Lavitskaya, T.I. Barannikova, I.M. Zharskii, Infrared absorption spectra and structure of TiO₂-SiO₂ composites, *J. Appl. Spectrosc.*, 2008, 75, 730–734.
25. C G Joseph and L Elilarasi, Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using a Newly Synthesized TiO₂-SiO₂ Photocatalyst in the Presence of Active Chlorine Species. *Materials Science and Engineering*, 2017, 206.doi:10.1088/1757-899X/206/1/012090