

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
VIETNAM ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

TẠP CHÍ HÓA HỌC

VIETNAM JOURNAL OF CHEMISTRY

ISSN(Print) 0866-7144
ISSN(Online) 2572-8288

Tập 57, số 4E_{1,2}, tháng 7 - 2019

**HỘI THẢO KHOA HỌC TOÀN QUỐC LẦN VIII
“HÓA VÔ CƠ - PHÂN BÓN - ĐẤT HIẾM”**

Survey effects on the photocatalytic degradation tetracycline solution of C, N, S-codoped TiO₂ materials.

*Nguyễn Thị Lan, Võ Hoàng Anh, Lê Thị Cẩm Nhung, Nguyễn Đình Tuyền,
Lê Thị Thanh Thúy, Nguyễn Phi Hùng*

- 42 Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của vật liệu CaF₂ pha tạp ion Er³⁺. 219

Synthesis and investigate the optical properties of CaF₂ doped Er³⁺ ions.

*Vũ Thị Thái Hà, Đỗ Thị Anh Thu, Ứng Thị Diệu Thúy, Nguyễn Thanh Hương,
Nguyễn Tú Oanh*

- 43 Khâu mạch bức xạ gelatin/cacboxymetyl chitosan tạo hydrogel định hướng làm khung nuôi cấy tế bào. 223

Preparation of the hydrogel scaffolds for culturing cells from gelatin/cacboxymetyl chitosan mixtures using the gamma-ray irradiation-crosslinking method.

Đặng Văn Phú, Bùi Duy Du, Lê Nghiêm Anh Tuấn, Trần Lê Bảo Hà, Nguyễn Quốc Hiến

- 44 Tổng hợp và ứng dụng hấp phụ Pb²⁺ trong dung dịch nước của vật liệu nano composit Fe₃O₄/Talc. 227

Synthesis and application of Fe₃O₄/Talc nanocomposite for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution.

Vũ Minh Thành, Nguyễn Thị Hương, Lê Thanh Sơn

- 45 Nghiên cứu sử dụng vật liệu nanocomposit N-ZnO/Fe-Bentonit để nâng cao hiệu quả phân huỷ diazinon và hạn chế khả năng giải phóng diazinon ra khỏi đất. 232

Acceleration of diazinon degradation and reducing the leaching of diazinon pesticide from soil using N-ZnO/Fe-Bentonite.

*Nguyễn Minh Phương, Trần Duy Đoàn, Phạm Thanh Đông, Hà Minh Ngọc,
Nguyễn Minh Việt*

- 46 Đánh giá khả năng loại bỏ sắt và lưu huỳnh trong quá trình chế tạo TiO₂ từ quặng ilmenhit bằng kỹ thuật thủy phân. 238

Investigation on removing iron and sulfua on TiO₂ process from ilmenite by thermalhydrat method.

*Nguyễn Bá Cường, Trần Văn Chinh, Lê Phương Thảo, Trương Ngọc Tuấn,
Nguyễn Thị Hoài Phương*

- 47 Ảnh hưởng của amoniac và các chất tăng nhạy Li, Na hay K lên độ phát quang của kẽm silicat kích hoạt bởi mangan tổng hợp theo phương pháp sol-gel. 244

The effect of ammonia and Li, Na or K sensitizers on the luminescence of zinc silicate activated by manganese synthesized by the sol-gel method.

Nguyễn Thị Thanh, Lê Xuân Thành

- 48 Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác quang CdMoO₄/GO/C₃N₄ bằng phương pháp trực tiếp. 249

Study on synthesis of CdMoO₄/GO/C₃N₄ photocatalytic material by direct method.

*Phùng Thị Ngọc Trâm, Nguyễn Thị Anh Thu, Nguyễn Thị Ái Nhung,
Nguyễn Lê Mỹ Linh, Hoàng Văn Đức*

- 49 Nghiên cứu ảnh hưởng của dung dịch âm không sử dụng cồn IPA đến độ tách của mực in offset tờ rời. 254

Studying on the influence of fountain solution without IPA on the conventional sheetfed

Đánh giá khả năng loại bỏ sắt và lưu huỳnh trong quá trình chế tạo TiO₂ từ quặng ilmenhit bằng kỹ thuật thủy phân

Nguyễn Bá Cường^{1*}, Trần Văn Chinh², Lê Phương Thảo³,
Trương Ngọc Tuấn², Nguyễn Thị Hoài Phương²

¹Học viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

²Viện Hóa học - Vật liệu, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

³Đại học Mỏ - Địa chất Hà Nội, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

Đến Tòa soạn 15-5-2019; Chấp nhận đăng 15-6-2019

Abstract

The synthetic process of TiO₂ from ilmenite ore by hydrosulphate method has been established with different conditions of decomposition and hydrolysis. In order to prepare pure TiO₂ products for many different applications, especially improving photocatalytic activities for environmental treatment, the factors affecting the final product composition were surveyed and evaluated. The evaluated results showed that the hydrolysis conditions and the calcined temperature of the intermediate product affected the content of iron and sulfur impurities in TiO₂ finished products. In particular, the iron removal pre-treatment step was carried on before hydrolysis which obtained the most effective removal, while the calcined temperature was 450 °C which helped to remove completely the sulfur content in TiO₂. The synthetic material was also investigated for the photocatalytic activity under visible light by measuring the photodegradation of methyl blue solution which obtained the good result.

Keywords. TiO₂, ilmenite ore, hydrosunphate method and photocatalyst.

1. GIỚI THIỆU

Quặng ilmenit và các hợp chất titan được sử dụng nhiều trong nền kinh tế quốc dân. Việt Nam có nguồn tài nguyên titan đáng kể bao gồm cả quặng sa khoáng và quặng gốc với trữ lượng trên 10 triệu tấn xếp thứ 11 trên thế giới.^[1] TiO₂ là một trong các sản phẩm chế biến sâu quan trọng của quặng ilmenit cùng với titan kim loại và titan hợp kim. TiO₂ được dùng rộng rãi trong ngành sơn, nhựa, in, gốm sứ, thủy tinh... Đặc biệt, gần đây TiO₂ được khai thác như một chất xúc tác quang trong lĩnh vực xử lý môi trường để loại bỏ các kim loại nặng, các chất hữu cơ độc hại^[2-4] và nhiều quá trình sinh hóa khác như diệt khuẩn, làm vật liệu y sinh.

Quy trình tổng hợp TiO₂ từ quặng ilmenit đã được xây dựng dựa trên quá trình phân hủy quặng bằng các axit mạnh như H₂SO₄ và HCl hoặc sử dụng kiềm mạnh như NaOH và KOH ở nhiệt độ cao. Mỗi phương pháp và quy trình đều có những ưu điểm và hạn chế nhất định, tuy nhiên, trên thế giới đến nay, phương pháp được áp dụng ở quy mô công nghiệp nhiều hơn cả là phương pháp sunfat. Các nghiên cứu thời gian trở lại đây tập trung cho việc tối ưu hóa các quy trình chế tạo bằng việc sử dụng các tác nhân phân

hủy quặng khác nhau, các điều kiện thực hiện khác nhau nhằm tăng hiệu suất thu hồi TiO₂, giảm chi phí sản xuất, giảm thiểu ô nhiễm môi trường và tạo ra các sản phẩm TiO₂ có nhiều tính chất cho các mục đích sử dụng khác nhau.^[4-6]

Công trình này công bố một số kết quả khảo sát khả năng loại bỏ sắt và lưu huỳnh nhằm tạo ra sản phẩm TiO₂ có độ tinh khiết cao ở các điều kiện chế tạo khác nhau bằng phương pháp hydrosunfat thông qua kỹ thuật thủy phân và nhiệt phân. Đồng thời khảo sát, đánh giá khả năng xúc tác quang của vật liệu trong xúc tác quang xử lý hợp chất hữu cơ độc hại có trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

- Quặng sa khoáng ilmenite Bình Định kích thước hạt 0,08÷0,35 mm có hàm lượng TiO₂ > 52 %.
- H₂SO₄ 98 % của Việt Nam.
- KHSO₄ tinh khiết của Trung Quốc.

2.2. Quy trình chế tạo

- Trộn đều hỗn hợp quặng với KHSO₄ tỷ lệ 1:7 sau đó

nung ở 600 °C trong 3 giờ.

- Nghiền hỗn hợp sau nung và rửa với nước cất trong 5 phút với tỷ lệ quy đổi giữa lượng quặng nung và thể tích nước sử dụng khác nhau, cụ thể là 5 g/100 ml, 5 g/200 ml, 5 g/300 ml và 5g/500 ml.

- Tiếp tục hòa tan hỗn hợp sau rửa trong dung dịch H₂SO₄ 3 % tỷ lệ quy đổi là 5 g quặng/500 ml dung dịch.

- Thủy phân dung dịch sau khi lọc bỏ cặn rắn của quá trình hòa tan ở 90 °C trong 2 giờ.

- Tiếp tục nung hỗn hợp rắn ở 150 °C, 300 °C, 450 °C, 650 °C và 900 °C trong 2 giờ để thu sản phẩm TiO₂.

2.3. Kỹ thuật đánh giá

- Thành phần hóa học được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro tại Viện Hóa học - Vật liệu (Viện Khoa học và Công nghệ quân sự) và phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam).

- Nồng độ ion kim loại trong dung dịch được xác định bằng thiết bị ICP-MS 7900 tại Viện Công nghệ mới (Viện Khoa học và Công nghệ quân sự).

- Để đánh giá khả năng xúc tác xử lý hợp chất hữu cơ có trong môi trường nước, thí nghiệm được thiết lập như sau:

+ Cho một lượng vật liệu với tỷ lệ 0,1 g/1 lít vào dung dịch MB 8 mg/l.

+ Đặt dung dịch vào buồng tối trong 60 phút rồi tiếp tục chiếu sáng dung dịch trong tủ quang hóa với ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời có bước sóng 400-700 nm, cường độ ánh sáng 15.000-16.000 lux, khoảng cách đèn đến bề mặt dung dịch 15 cm.

+ Sau các khoảng thời gian khác nhau, lọc lấy dung dịch bằng màng lọc PTFE.

+ Nồng độ metylen xanh được xác định thông qua kỹ thuật trắc quang UV-Vis trên thiết bị Drawell DV-8200 tại Viện Hóa học - Vật liệu (Viện Khoa học và Công nghệ quân sự) tại bước sóng 662 nm sau khi đã xây dựng đường chuẩn ở khoảng nồng độ từ 1mg/l đến 10 mg/l.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá nguyên công rửa đến khả năng loại bỏ sắt

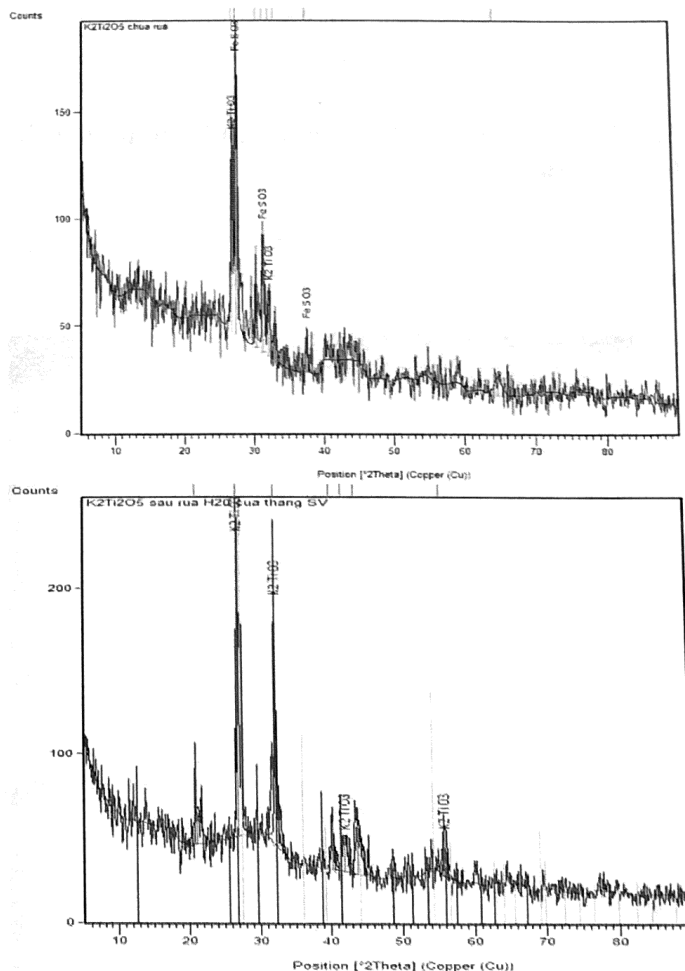
Quá trình nung được diễn ra theo phản ứng sau:



K₂Ti₂O₅ không tan trong nước trong khi các muối còn lại trong hỗn hợp mà chủ yếu là muối sắt sunphat

tan được trong nước. Nguyên công rửa nước giúp loại bỏ các tạp chất trong đó có sắt.

Hỗn hợp trước và sau khi rửa nước với tỷ lệ 5 g/500 ml được lọc tách và sấy khô ở 80 °C trong 2 giờ và xác định thành phần hóa học bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày ở hình 1 cho thấy thành phần hóa học của mẫu quặng sau nung có và không có nguyên công rửa nước cho thấy có sự khác biệt của pic muối sắt xuất hiện ở mẫu chưa tiến hành rửa nước sơ bộ.



Hình 1: Giản đồ XRD của mẫu sản phẩm phân hủy quặng trước khi rửa và sau khi rửa bằng nước

Để xác định chính xác hơn sự tồn tại của nguyên tố sắt trong sản phẩm trung gian, tiến hành hòa tan hỗn hợp sản phẩm sau rửa trong 500 ml dung dịch H₂SO₄ 3 %. Dung dịch sau khi hòa tan hoàn toàn được xác định nồng độ Ti⁴⁺ và Fe³⁺ trong dung dịch bằng phương pháp ICP-MS, kết quả được trình bày trong bảng 1.

Trên kết quả cho thấy, việc rửa nhiều lần với nước sẽ giúp loại bỏ được ion Fe³⁺ trong dung dịch trước khi thực hiện quá trình thủy phân chế tạo TiO₂. Trong khảo sát này, tỷ lệ nước sử dụng cho quá trình loại sắt trong hỗn hợp sau nung tối ưu là 500 ml cho 5 g quặng ban đầu. Theo kết quả này, hàm lượng tạp Fe có trong hỗn hợp rắn được giảm đi đáng kể, chỉ chiếm 3 % về

khối lượng so với hàm lượng Ti.

Bảng 1: Nồng độ dung dịch hòa tan quặng sau phân hủy trong dung dịch H₂SO₄ 3 %

TT	Tỷ lệ quặng nung/nước, g/ml	Nồng độ ion, g/l		Tỷ lệ tạp Fe/Ti
		Ti ⁴⁺	Fe ³⁺	
1	5/0	4,378	3,726	0,85
2	5/100	4,362	1,235	0,28
3	5/200	4,367	1,012	0,23
4	5/300	4,384	0,633	0,14
5	5/500	4,370	0,126	0,03

3.2. Đánh giá nhiệt độ nung đến khả năng loại bỏ lưu huỳnh

Dung dịch sau khi hòa tan sản phẩm phân hủy quặng trong dung dịch H₂SO₄ 3 % được tiến hành thủy phân,

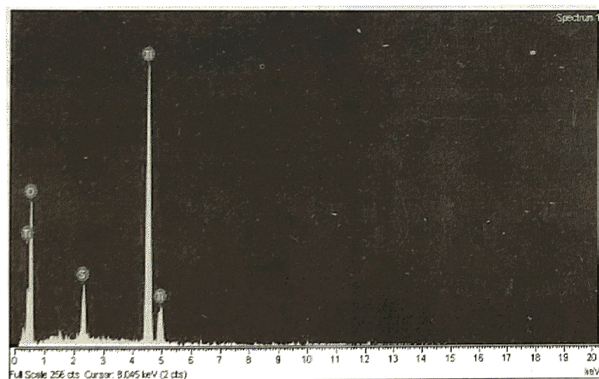
quá trình thủy phân được diễn ra theo phản ứng sau:



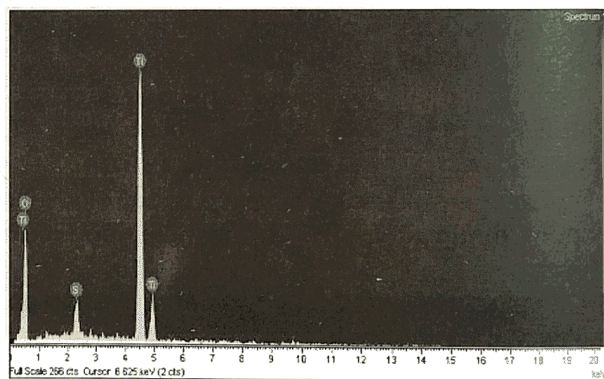
TiO₂ kết tủa trong quá trình thủy phân được lọc tách và nung ở các nhiệt độ khác nhau. Thành phần hóa học của sản phẩm sau nung được xác định thông qua kỹ thuật chụp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả được trình bày tại bảng 2 và hình 2.

Bảng 2: Thành phần hóa học các nguyên tố trong sản phẩm TiO₂ sau nung ở các nhiệt độ khác nhau.

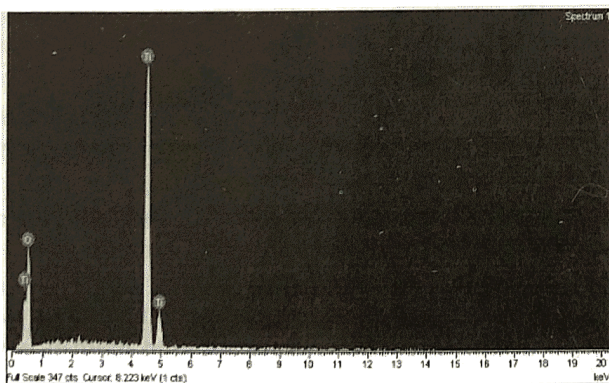
TT	Nhiệt độ nung, °C	Hàm lượng nguyên tố, %			
		Ti	O	S	Tạp chất
1	150	46,94	49,03	4,00	0,03
2	300	48,57	48,63	2,79	0,01
3	450	55,66	44,34	-	-
4	650	57,70	42,30	-	-



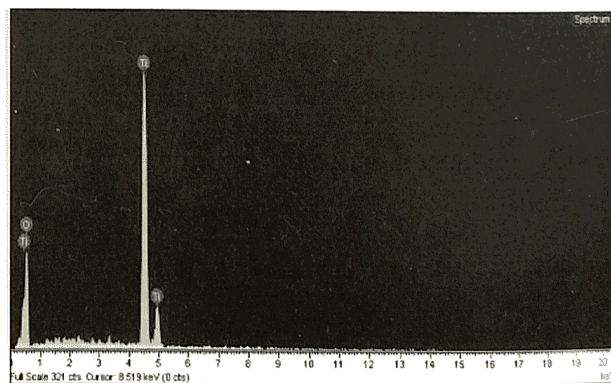
(a)



(b)



(c)



(d)

Hình 2: Phổ EDX của sản phẩm TiO₂ sau nung ở các nhiệt độ khác nhau (a) - 150 °C; (b) - 300 °C; (c) - 450 °C; (d) - 650 °C

Bằng việc xác định hàm lượng các nguyên tố có trong sản phẩm TiO₂, ta có thể thấy, khi nung sản phẩm lên đến 450°C thì trong sản phẩm đã không còn sự tồn tại của nguyên tố S. Điều này có thể thấy, trong sản phẩm nung phân hủy quặng có thể có sự tồn tại của TiO₂.xH₂O.ySO₃, và đây chính là nguyên nhân có sự xuất hiện của S trong sản phẩm trung gian. Khi tăng nhiệt độ, phản ứng sau sẽ diễn ra:



Phản ứng này không xảy ra trong quá trình thủy phân (phản ứng (2) đã nêu) mà chỉ thực hiện được khi tăng dần nhiệt độ lên.

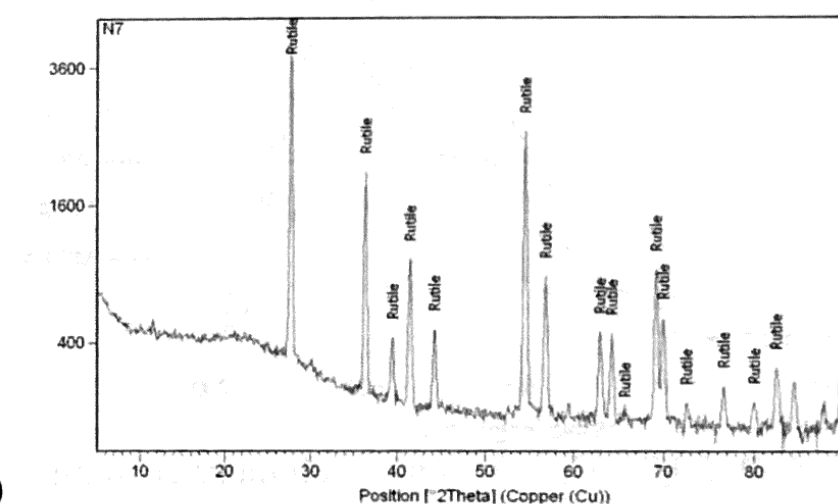
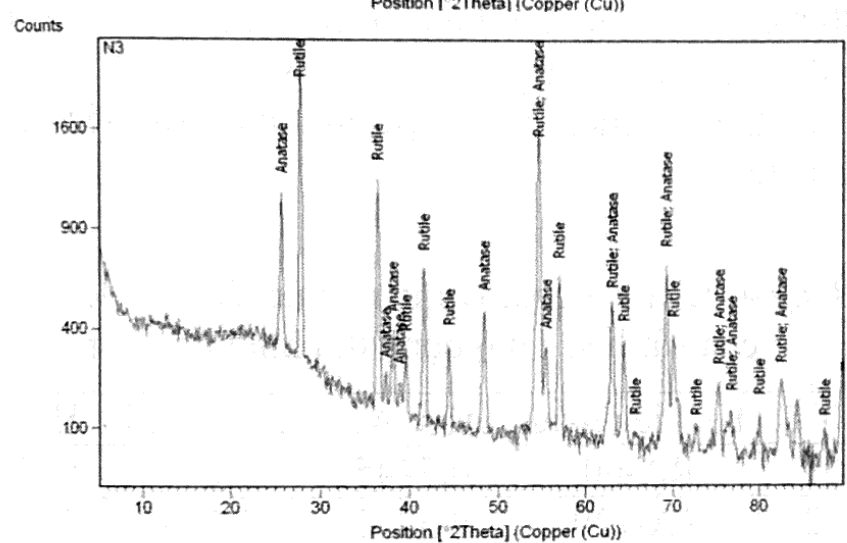
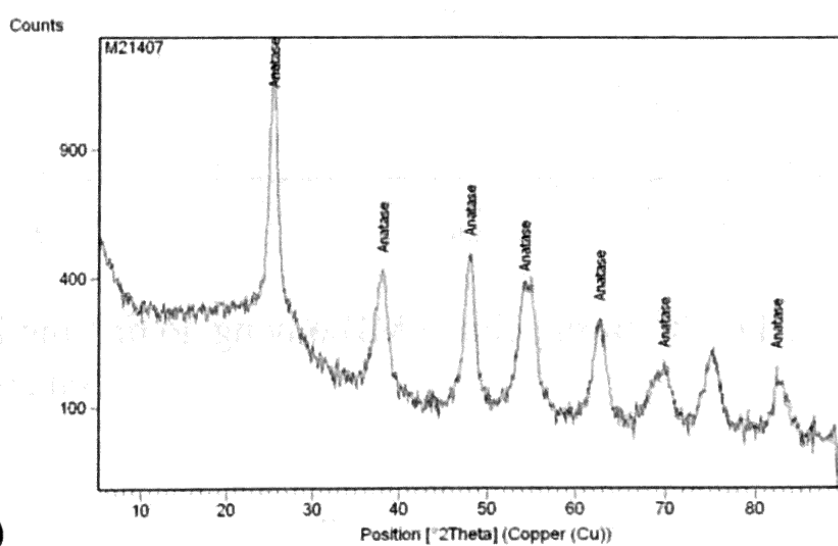
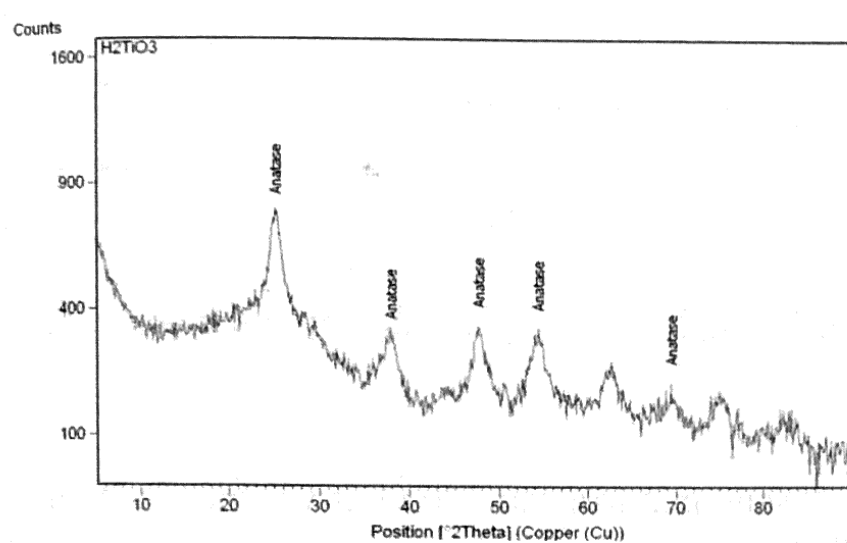
Trên kết quả phân tích thành phần cho thấy, khi tăng nhiệt độ lên trên 300 °C, phản ứng này có thể xảy ra và ở 450 °C thì phản ứng xảy ra hoàn toàn giúp cho

việc loại bỏ S có trong mẫu TiO_2 chế tạo theo quy trình này được diễn ra triệt để.

3.3. Đặc trưng vật liệu TiO_2

Vật liệu TiO_2 sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau được xác định thành phần pha thông qua kỹ thuật nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày ở hình 3 cho thấy mẫu nung ở nhiệt độ 150°C đã hình thành dạng

anatase, tuy nhiên, độ tinh thể của vật liệu tạo thành chưa cao. Ở 450°C , sản phẩm có các pic đặc trưng dạng anatase ở $25,5^\circ$, $37,8^\circ$ và $48,0^\circ$. Trong khi đó, ở 650°C thì sản phẩm thu được ngoài sự tồn tại của dạng thù hình anatase còn có sự xuất hiện các pic đặc trưng của rutil ở $27,5^\circ$, $36,8^\circ$ và $42,0^\circ$. Còn khi nâng nhiệt độ nung lên 900°C thì dạng thù hình của TiO_2 hoàn toàn là rutil được thể hiện ở các pic $27,5^\circ$, $36,8^\circ$, $42,0^\circ$ và $53,8^\circ$.



Hình 3: Giản đồ XRD của vật liệu TiO_2 sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau.

(a) - 150°C ; (b) - 450°C ; (c) - 650°C ; (d) - 900°C

Từ kết quả khảo sát nhiệt độ nung hình thành TiO_2 , ta có thể thấy sự hình thành các pha thù hình của TiO_2 chế tạo từ ilmenit bằng phương pháp hydrosunphat phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ nung. Sản phẩm tạo thành có thể là dạng anatase hoặc rutil hoặc hỗn hợp phụ thuộc vào nhiệt độ nung. Đặc trưng vật liệu hình thành ở các dạng thù hình khác nhau cũng khác nhau, tùy thuộc vào mục đích sử dụng vật liệu mà ta có thể lựa chọn và điều chỉnh nhiệt độ nung hình thành sản phẩm phù hợp. Công trình này hướng tới việc ứng dụng TiO_2 cho mục đích xúc tác quang phân hủy hợp chất hữu cơ độc hại trong môi trường nước. Kết quả khảo sát được trình bày ở phần tiếp theo.

3.4. Đánh giá khả năng xúc tác quang phân hủy metylen xanh

Đường chuẩn metylen xanh được xây dựng ở nồng độ từ 1mg/l đến 10mg/l được thể hiện trên hình 4 và bảng 3.

Bảng 3: Sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ quang ở bước sóng 662nm vào nồng độ metylen xanh

TT	C_{MB} , mg/l	Abs [662nm]
1	1,00	0,166
2	2,00	0,359
3	5,00	0,842
4	7,00	1,148
5	10,00	1,581

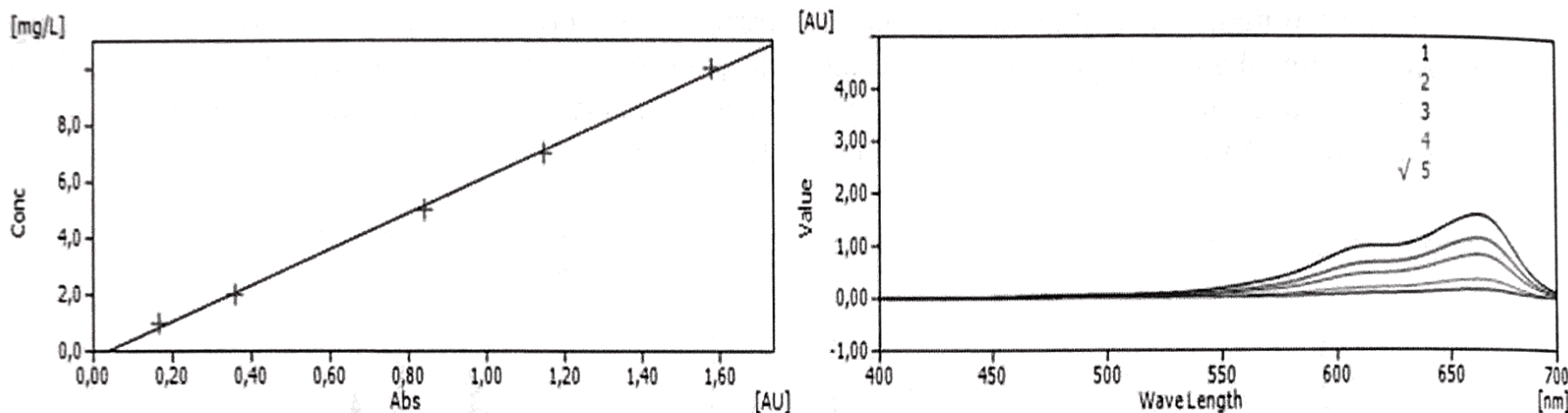
Phương trình đường chuẩn được thiết lập là:

$$C_{\text{MB}} = -0,22293 + 6,37460 \cdot \text{Abs} \text{ với } R = 0,9984$$

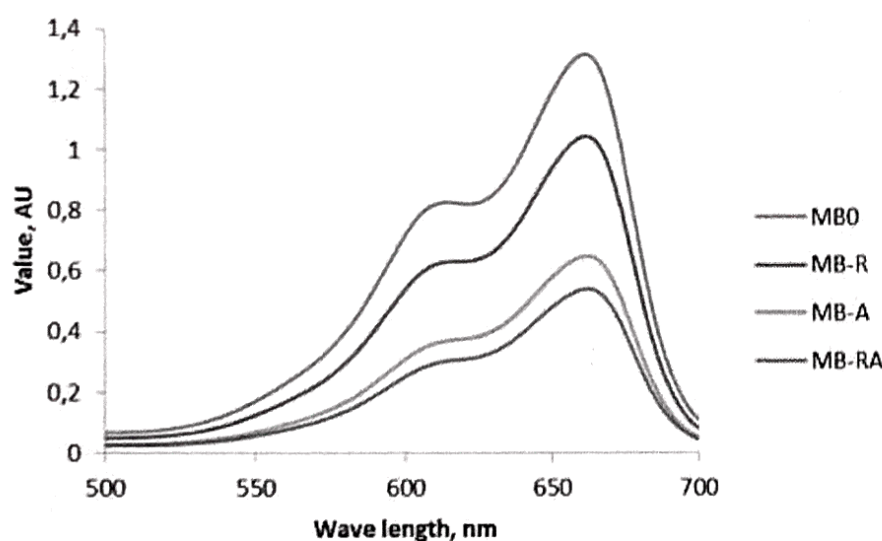
Các mẫu vật liệu được khảo sát đánh giá khả năng xử lý metylen xanh được lựa chọn bao gồm mẫu anatase nung ở 450°C , mẫu hỗn hợp anatase và rutil nung ở 650°C và mẫu rutil tạo thành khi nung ở 900°C . Kết quả so sánh khả năng xúc tác xử lý của các mẫu vật liệu khác nhau được trình bày trong hình 5

dưới đây cho thấy với nồng độ ban đầu là 8 mg/l, sau khi chiếu sáng 60 phút thì mẫu vật liệu hỗn hợp MB-RA có khả năng xúc tác xử lý MB tốt hơn cả. Điều này cho thấy, vật liệu TiO₂ dạng thù hình anatas nung

ở 450 °C (MB-A) có khả năng xúc tác quang tốt hơn dạng rutil nung ở 900 °C (MB-R). Tốt hơn cả là vật liệu hỗn hợp của cả hai dạng thù hình này với mẫu vật liệu nung ở 650 °C (MB-RA).

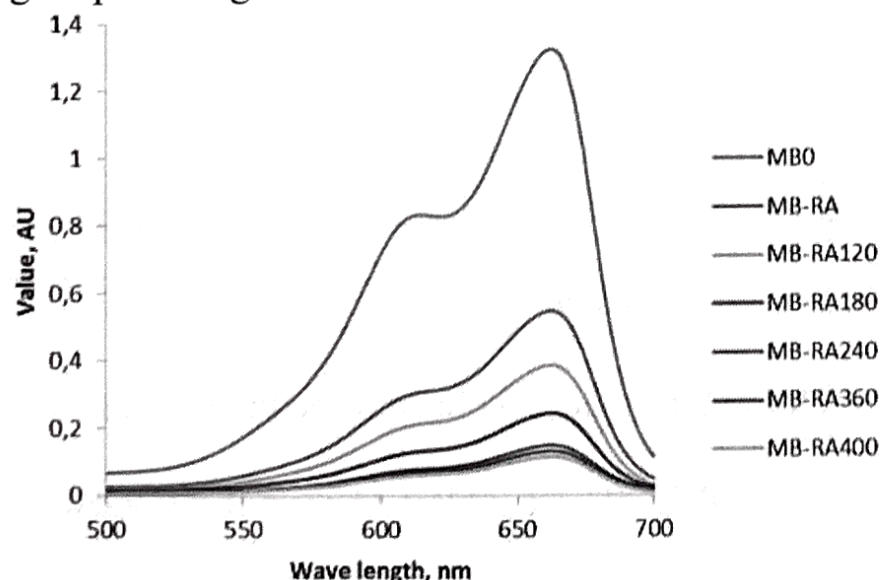


Hình 4: Đồ thị đường chuẩn MB ở nồng độ từ 1 mg/l đến 10 mg/l tương ứng với độ hấp thụ quang ở bước sóng 662 nm



Hình 5: Phổ UV-Vis của dung dịch metylen xanh trước (MB0) và sau xử lý quang xúc tác với các mẫu vật liệu khác nhau

Mẫu vật liệu hỗn hợp của hai dạng thù hình anatas và rutil nung ở 650 °C được đánh giá khả năng quang xúc tác xử lý MB bằng ánh sáng khả kiến với thời gian phản ứng khác nhau.



Hình 6: Phổ UV-Vis của dung dịch metylen xanh trước (MB0) và sau xử lý quang xúc tác với mẫu vật liệu hỗn hợp RA sau các thời gian khác nhau

Kết quả thu được tại hình 6 và bảng 4 cho thấy với vật liệu hỗn hợp này có khả năng xử lý MB bằng

ánh sáng mặt trời sau 240 phút với hiệu suất xử lý > 90 %. Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian phản ứng thì hiệu suất xử lý không tăng đáng kể. Với dữ liệu này ta có thể lựa chọn điều kiện ứng dụng vật liệu trong thực tế.

Bảng 4: Khả năng xử lý quang xúc tác metylen xanh của vật liệu TiO₂ dạng thù hình hỗn hợp.

TT	Ký hiệu mẫu	Abs, AU	C _{MB} , mg/l	H, %
1	RA-60	0,5445	3,248	59,40
2	RA-120	0,3845	2,228	72,15
3	RA-180	0,2425	1,323	83,46
4	RA-240	0,1409	0,675	91,56
5	RA-360	0,1278	0,591	92,61
6	RA-400	0,1122	0,492	93,85

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu và khảo sát quá trình loại bỏ sắt và lưu huỳnh có trong thành phần sản phẩm TiO₂ được chế tạo từ quặng ilmenit Bình Định bằng phương pháp hydrosunphat cho thấy, việc rửa nhiều lần với nước sẽ giúp loại bỏ được ion Fe³⁺ trong dung dịch trước khi thực hiện quá trình thủy phân và loại bỏ S triệt để ở nhiệt độ nung tạo thành phẩm là 450 °C. Ngoài ra sự hình thành các pha thù hình của TiO₂ chế tạo từ ilmenit bằng phương pháp này phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ nung mà sản phẩm tạo thành có thể là dạng anatas hoặc rutil hoặc hỗn hợp. Vì thế, việc lựa chọn kỹ thuật và chế độ công nghệ sản xuất TiO₂ được thực hiện tùy thuộc vào ứng dụng sản phẩm. So sánh khả năng xúc tác xử lý của các mẫu vật liệu khác nhau cho thấy, vật liệu TiO₂ dạng thù hình anatas nung ở 450 °C có khả năng xúc tác quang tốt hơn dạng rutil nung ở 900 °C và tốt hơn cả là vật

liệu hỗn hợp của cả hai dạng thù hình này với mẫu vật liệu nung ở 650 °C. Vật liệu hỗn hợp này có khả năng xử lý MB bằng ánh sáng mặt trời sau 240 phút với hiệu suất xử lý > 90 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dang Trung Thuan. Mining and processing of titanium ore in the central coastal provinces and related environmental issues, Presentation Report at the Seminar Implementing policies, laws on titanium and some other minerals management and exploitation in the central coastal region associated with environmental protection, **2012**.
2. N.S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott. Photocatalytic titania based surfaces: environmental benefits, *Polym. Degrad. Stab.*, **2008**, 93(9), 1632-1646.
3. Duong Duc La, Anushri Rananaware, Hoai Phuong Nguyen Thi, Lathe Jones, Sheshanath V Bhosale. Fabrication of a TiO₂@porphyrin nanofiber hybrid material: a highly efficient photocatalyst under simulated sunlight irradiation, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **2017**, 8(1), 15009-15017.
4. Tran Van Chinh, Nguyen Thi Hoai Phuong. *Vietnam Journal of Science and Technology, serie B*, **2017**, 14(3), 9-13 (in Vietnamese).
5. S. D. Mo, W. Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev.*, **1995**, 51(18), 13023-13032.
6. X. Chen, S.S. Mao. Titanium dioxide nanomaterial: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.*, **2007**, 107(7), 2891-2959.

Liên hệ: **Nguyễn Bá Cường**

Học viện Kỹ thuật Quân sự

Số 236, Hoàng Quốc Việt, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

E-mail: cuongnb75@gmail.com

Điện thoại: +84- 983033121.