

CATEGORY	Page
1- Metal-Organic Framework Cu ₂ (OBA) ₂ (BPY) as efficient catalyst for C–O bond formation via oxidative cross-coupling reaction of benzaldehyde and 1,4-dioxane - Huynh Quoc Thai, Nguyen Thi Ngoc Tran, Ha Thanh My Phuong, Dang Huynh Giao, Doan Hoai Son, Phan Thanh Son Nam	2
2- Well-defined rod coil diblock copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl methacrylate) via metal-free atom transfer radical polymerization - Nguyen Huu Tam, Tran Minh Hoan, Truong Thu Thuy, Nguyen Tran Ha	10
3- Study the effects of reaction parameter on degradation of janus green B by using nano zinc oxide loaded on activated carbon - Pham Quang Minh, Nguyen Thi Van, Vu Anh Tuan	16
4- Improved photocatalytic activity of ZnO by modification with CuO - Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Tran Thi Thanh Cam, Pham Thi Trinh, Nguyen Thi Lan, Nguyen Van Nghia, Tran Thi Thu Phuong, Vo Vien	23
5- Study on preparation of TiO ₂ Sol using TiCl ₄ as a Precursor for catalytic applications - Pham Minh Tu, Do Manh Hung, Au Thi Hang, Nguyen Bich Ngoc, Vu Thi Thu Ha	30
6- Synthesis of TiO ₂ -V ₂ O ₅ composites for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation - Le Thi Thanh Thuy, Nguyen Anh Thoang, Le Si	36
7- Synthesis and photocatalytic activity of magnetic Fe ₃ O ₄ -ZnO composite - Tran Thi Phuong Hong, Nguyen Thi Hong Nhung, Nguyen Van Kim, Nguyen Thi Viet Nga, Vo Vien	43
8- Synthesis of Fe-MIL-101 material and evaluation of photocatytic activity under visible light - Huynh Thi Minh Thanh, Tran Ngoc Tuyen, Dinh Quang Khieu	49
9- Study on phenol adsorption onto Fe-MIL101 in aqueous solution - Tran Ngoc Tuyen, Nguyen Duc Vu Quyen, Ha Thi Thu Hoai, Nguyen Thanh Tan, Huynh Thi Minh Thanh	54
10- Study on the preparation of activated carbon from coffee husk toward the adsorption of dye in aqueous solution - Ta Huu Son, Le Van Khu, Luong Thi Thu Thuy	61
11- Study on building Sylop graph of H ₂ S after activated carbon layer - Bui Van Tai, Hoang Trung Hieu	67
12- Research on column adsorption of Pb ²⁺ by hydroxyapatite granules - Le Thi Duyen, Le Thi Phuong Thao, Do Thi Hai, Vo Thi Hanh, Pham Tien Dung, Pham Thi Nam, Nguyen Thi Thom, Cao Thi Hong, Le Thi Sau, Dinh Thi Mai Thanh	71
13- Synthesis, structural characterization and adsorption capacity of H-δ-MnO ₂ - Dang Thi To Nu, Nguyen Thi My Duyen, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Nguyen Phi Hung	80
14- Study on catalyst based on CuO modified with Boron applied for selective oxidation of propylene to acrolein - Pham Thi Mai Phuong, Vu Quoc Quan, Le Minh Thang	86
15- Immobilization of glucose oxidase onto core-shell structure materials Fe ₃ O ₄ NP@SiO ₂ and testing it's catalytic activity - Hoang Ngoc Anh Nhan, Nguyen Ba Trung	92
16- Preparation of bio-char from Acacia Sawdust and Sugarcane bagasse for Solid acid Catalyst Fabrication - Le Quang Dien, Nguyen Trung Thanh, Nguyen Thanh Long, Nguyen Thi Nhi, Nguyen Minh Chau, Nguyen Hoang Chung	98
17- Synthesis of alkanolamide nonionic surfactant using used cooking oil - Tran Thi Thanh Ngoc, Nguyen Thanh Nhat, Bui Tan Nghia	105
18- Mathematical model and simulation of a heterogeneous catalytic reactor for reforming process of heavy gasoline - Nguyen Huu Duong, Vu Hong Thai	111
19- Synthesis of adsorbed materials from Bentonite Co Dinh – Thanh Hoa, Application for removal of ammonium in water treatment - Truong Quoc Anh, Mai Van Tien, Bui Thi Thu	116
20- Study on preparation of nano-ZIF-67 in ethanol - Le Van Duong, Dinh Quang Toan, Pham Thu Huong, Le Ngoc Duong, Nguyen Thi Xuan, Ninh Thi Phuong, Ta Ngoc Don	122
21- Hydropolymerization of ethylene - A future manufacture of fuel production - Nguyen Quang Minh, Dao Quoc Tuy	128



Nghiên cứu điều chế sol TiO_2 từ tiền chất TiCl_4 ứng dụng làm xúc tác Study on preparation of TiO_2 Sol using TiCl_4 as a Precursor for catalytic applications

Phạm Minh Tứ*, Đỗ Mạnh Hùng, Âu Thị Hằng, Nguyễn Bích Ngọc, Vũ Thị Thu Hà

Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, Hóa dầu, 2 Phạm Ngũ Lão, Hoàn Kiếm, Hà Nội

*Email: ptntd2004@yahoo.fr

ARTICLE INFO

Received: 26/4/2018

Accepted: 20/7/2018

Keywords:

Titania, Nanomaterial, Sol-gel, Anatase.

ABSTRACT

A titanium dioxide sol with nano particle size distribution was synthesized using TiCl_4 as a precursor. The sol was prepared by a process where HCl was added to a gel of hydrated titanium oxide to dissolve it. The resulting aqueous titanic acid solution was heated to form titanium dioxide sol. The effects of preparation parameters, viz., concentration of TiO_2 , pH value of the $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel, temperature and time were investigated. The materials were characterized by transmission electron microscopy and zeta sizer. The results showed that the TiO_2 particles were rhombus is about 12 nm, and were in anatase structure. The best preparation condition was optimized with the pH value of $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel at 8, TiO_2 concentration of 0,7%, and heating at 97°C for 30 h.

Giới thiệu chung

Từ vài thập kỷ nay, titan dioxit (TiO_2) đã được sử dụng rộng rãi làm chất xúc tác quang hoá [1–7]. Nhiều công trình công bố các kết quả về quá trình chế tạo và đặc trưng của vật liệu titan dioxit [8–12].

Dưới tác dụng của xúc tác TiO_2 , nhiều chất hữu cơ có thể bị oxy hóa thành CO_2 và H_2O ở nhiệt độ phòng, khi được chiếu bằng tia sáng trong vùng tử ngoại hoặc vùng cận tử ngoại. Ánh sáng tia cực tím kích thích các electron từ vùng hóa trị lên vùng dẫn và dẫn tới cặp electron/lỗ trống có thể di chuyển đến bề mặt và bắt đầu phản ứng khử oxy hóa với các chất hữu cơ được hấp phụ [13–16].

Bên cạnh những ứng dụng của các vật liệu TiO_2 dạng bột, các ứng dụng ở dạng màng mỏng, có kích thước nano [17–19] cũng rất được quan tâm, mà trong đó, điển hình trong lĩnh vực xúc tác là bề mặt tự làm sạch.

Titan dioxit được tổng hợp bằng các phương pháp như lắng đọng hơi hóa học [20–22], lắng đọng sử dụng tia

laser và xung [23], phun nhiệt phân [24], thủy nhiệt [25, 26], phương pháp bắn phá ion từ (DC magnetron sputtering) [27], vi nhũ tương [28–32] và phương pháp sol-gel [33–38]. Các phương pháp thủy nhiệt, vi nhũ tương và sol-gel đã được sử dụng rộng rãi do có chi phí thấp.

Bằng phương pháp sol-gel, sol TiO_2 vô định hình trong suốt được hình thành sau khi thủy phân tiền chất TiO_2 , sol có thể phủ trực tiếp lên bề mặt các chất nền mà không cần nung. Để khắc phục một số nhược điểm của phương pháp sol – gel, phương pháp sol-gel cải tiến, phương pháp peroxo sol – gel [39–41] được sử dụng để điều chế sol TiO_2 , trong đó peroxo axit titan (PTA) được hình thành bởi việc bổ sung H_2O_2 .

Trong nghiên cứu này, phương pháp sol-gel cải tiến được sử dụng để điều chế sol TiO_2 từ tiền chất TiCl_4 , ứng dụng làm chất phủ có tính chất tự làm sạch. Các đặc trưng tính chất của mẫu được đánh giá bằng phương pháp xác định kích thước hạt và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất TiCl_4 , tinh khiết 99,6%; H_2O_2 , tinh khiết 30%; AgNO_3 , tinh khiết 99%; NH_3 , tinh khiết 25%, có nguồn gốc từ Merck. Nước cất hai lần được điều chế tại phòng thí nghiệm.

2.2. Tổng hợp sol TiO_2

Tiền chất TiCl_4 được nhỏ từ từ vào nước cất, đã được làm lạnh về nhiệt độ 0°C , bằng hỗn hợp đá – muối, trong điều kiện khuấy đều. Sau đó, dung dịch amoniac NH_3 1M được thêm vào hỗn hợp, điều chỉnh đến pH mong muốn. Kết tủa thu được được già hóa ở 90°C trong 3 giờ. Sau đó lọc, rửa mẫu bằng nước cất hai lần để loại bỏ Cl^- , đến pH 7. Thêm lượng nước phù hợp vào huyền phù để có hàm lượng TiO_2 mong muốn rồi khuấy đều trong 30 phút, trước khi rung siêu âm. Tiếp theo, dung dịch được oxi hóa bằng lượng H_2O_2 phù hợp trong điều kiện khuấy đều, trong 2 giờ. Sau đó, đun hỗn hợp ở nhiệt độ và thời gian phù hợp để thu được sol TiO_2 .

2.3. Đặc trưng tính chất sol TiO_2

Ảnh TEM được chụp trên máy Field Emission Scanning Electron Microscope S-4800, Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

Kích thước hạt được xác định trên máy Zeta sizer Nano Instrument, Viện khoa học Công nghệ Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Sol nano TiO_2 được phủ trên chất nền là thanh thủy tinh có kích thước 100 mm x 20 mm x 2 mm, bằng phương pháp nhúng phủ. Đầu tiên, thanh thủy tinh được xử lý bề mặt bằng cách rung siêu âm trong nước cất, rửa sạch bằng axeton sau đó sấy khô ở 60°C , trong một giờ. Tiếp theo, phủ sol nano TiO_2 trên chất nền bằng cách nhúng từ từ (khoảng 1mm/s) thanh thủy tinh vào sol, để khô tự nhiên trong 12h.

Hoạt tính xúc tác được đánh giá trên hệ thiết bị gián đoạn gồm cốc chứa chất phản ứng có treo thanh thủy tinh phủ xúc tác, với gương phản xạ đặt phía dưới cốc. Phía dưới gương là máy khuấy từ. Thanh thủy tinh được treo sao cho con khuấy từ khi hoạt động không làm vỡ thanh thủy tinh. Theo đó, 50 ml dung dịch xanh metylen (MB) 10 mg/l được cho vào cốc 100 ml, có treo thanh thủy tinh phủ xúc tác TiO_2 . Hỗn hợp được để trong bóng tối qua đêm để MB hấp phụ bão hòa lên xúc tác. Đo nồng độ MB trước khi bắt đầu phản ứng và trong quá trình phản ứng (thường là mỗi 10 phút lấy mẫu một lần). Phản ứng được thực hiện dưới ánh sáng mặt trời, ngày nắng, trong khoảng từ 10h – 13h.

Nồng độ MB trong mẫu được xác định thông qua kết quả đo độ hấp thụ quang trên máy UV-Vis (JENWAY 6305), ở bước sóng 650 nm.

Kết quả và thảo luận

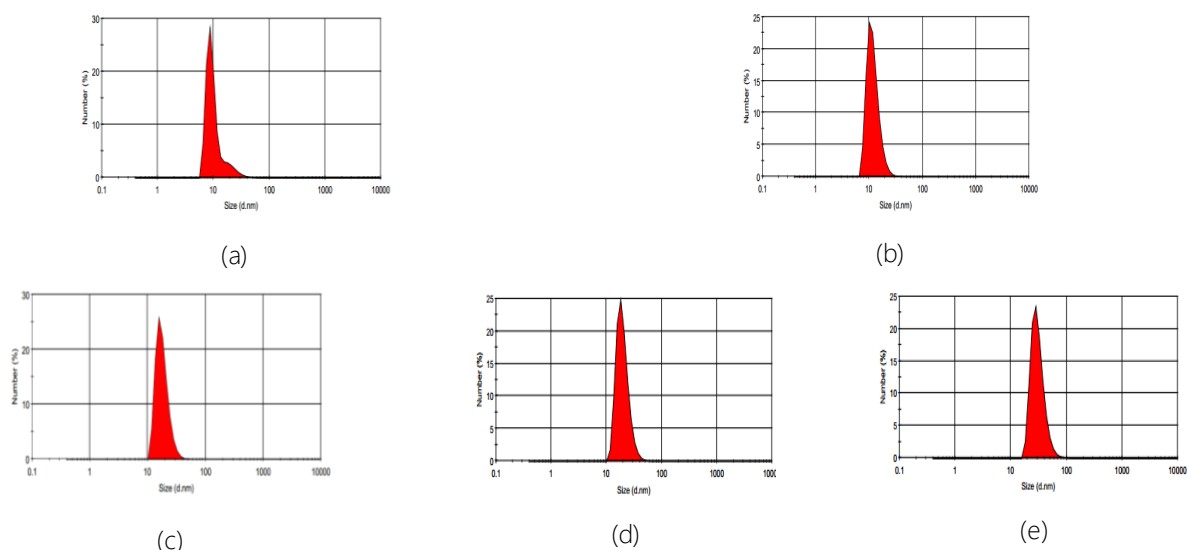
3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2 trong sol đến kích thước và hình thái hạt được thể hiện trên hình 3.1 và 3.2 (điều kiện tổng hợp: khuấy ở nhiệt độ thường, già hóa 3 giờ ở 90°C ; oxi hóa bằng H_2O_2 , 97°C , 30 giờ).

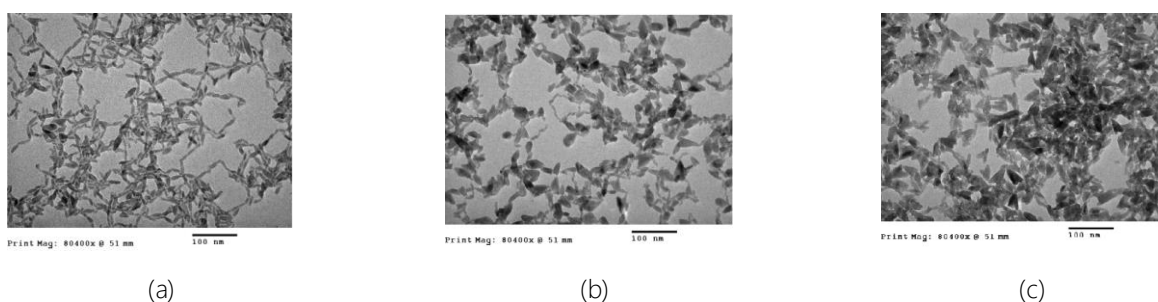
Kết quả về kích thước hạt nano TiO_2 ở các hàm lượng TiO_2 khác nhau cho thấy khi hàm lượng TiO_2 tăng kích thước của hạt cũng tăng lên. Cụ thể, kích thước hạt tăng từ 10 nm đến 24 nm khi hàm lượng TiO_2 tăng từ 0,6% đến 1%.

Kết quả đặc trưng hình thái học của mẫu sol TiO_2 bằng ảnh TEM cho thấy trong mẫu sol có hàm lượng chất rắn 0,6%, các hạt TiO_2 hình thành chưa nhiều. Đối với mẫu sol có hàm lượng chất rắn cao hơn, cụ thể là mẫu 0,7%, các hạt TiO_2 hình "hạt thóc" đã được hình thành rất nhiều, phân bố khá đồng đều trong dung dịch, với kích thước khoảng 12 nm. Khi hàm lượng chất rắn trong sol là 0,8% xuất hiện hiện tượng co cụm của các hạt. Vì thế, hàm lượng TiO_2 là 0,7% được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng giá trị pH của việc tạo thành gel $\text{Ti}(\text{OH})_4$ tới sản phẩm cuối cùng



Hình 3.1: Kích thước hạt của các mẫu sol điều chế ở các hàm lượng TiO_2 khác nhau
a - 0,6%; b - 0,7%; c - 0,8%; d - 0,9%; e - 1,0%



Hình 3.2: Hình thái cấu trúc của hạt trong các mẫu sol TiO_2 : a - 0,6%; b - 0,7%; c - 0,8%

Để nghiên cứu ảnh hưởng của giá trị pH tới việc tạo thành $\text{Ti}(\text{OH})_4$ cũng như tới sự biến đổi TiO_2 sol peroxo, giá trị $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel được nghiên cứu trong khoảng từ 3-10 bằng cách điều chỉnh lượng dung dịch NH_3 cho vào. Những gel này sau đó được oxi hóa bằng H_2O_2 và gia nhiệt hồi lưu để hình thành TiO_2 sol cần điều chế.

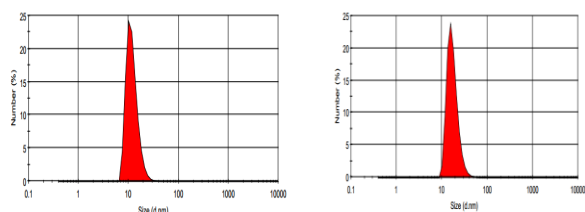
Bảng 3.1: Ảnh hưởng giá trị pH của gel $\text{Ti}(\text{OH})_4$ tới sản phẩm cuối cùng

pH	Sản phẩm cuối cùng	pH	Sản phẩm cuối cùng
3	Không hình thành gel	7	Sol màu trong ổn định
4	Gel màu vàng trong	8	Sol màu trong ổn định
5	Gel màu vàng trong	9	Sol màu trong ổn định
6	Gel màu vàng trong	10	Sol màu trong ổn định

Bảng 3.1 cho thấy ảnh hưởng của pH tới tính chất vật lý của sản phẩm cuối cùng. Nhìn chung peroxo titan axit (sản phẩm trung gian khi thêm H_2O_2) có màu vàng đặc trưng, vì thế màu sắc của tất cả sol và gel được điều chế ở các giá trị pH khác nhau đều khẳng định sự có mặt của peroxo titan axit trong dung dịch. Theo tài liệu tham khảo [42-43], điểm đẳng điện của TiO_2 là ở trong phạm vi giá trị pH từ 4,5 đến 6,8. Nếu giá trị pH lớn hơn điểm đẳng điện, bề mặt của TiO_2 sẽ tích điện âm, và nếu giá trị pH nhỏ hơn điểm đẳng điện, bề mặt của TiO_2 sẽ tích điện dương. Tuy nhiên, nếu giá trị pH xa điểm đẳng điện, hạt TiO_2 sẽ chịu một lực điện nào đó và không thể hình thành gel [43].

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, khi giá trị pH nhỏ hơn 4, sự tạo thành gel bị hạn chế. Khi pH được điều chỉnh từ 4 đến 7, hình thành dạng $\text{Ti}(\text{OH})_2^{4+}$ nhưng không hình thành hạt TiO_2 trong sản phẩm cuối cùng. Điều này là do, ở pH trung hòa, các hạt TiO_2 được ổn định bằng lực đẩy lẫn nhau của các điện tích âm ở trên bề mặt của các hạt TiO_2 và duy trì kích thước hạt của chúng. Kết quả thực nghiệm cho thấy giá trị pH trong dung dịch $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel ít nhất phải bằng 8, để duy trì trạng thái TiO_2 ổn định trong sol. Tuy nhiên, khi giá trị

pH của $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel quá cao, kích thước hạt của TiO_2 sol của sản phẩm cuối cùng sẽ lớn do sự kết tụ các hạt. Kích thước hạt của các mẫu điều chế trong điều kiện pH khác nhau được chỉ ra từ hình 3.3.

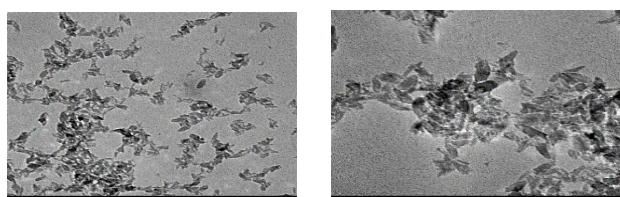


Hình 3.3: Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế ở:
a - pH 8; b - pH 9

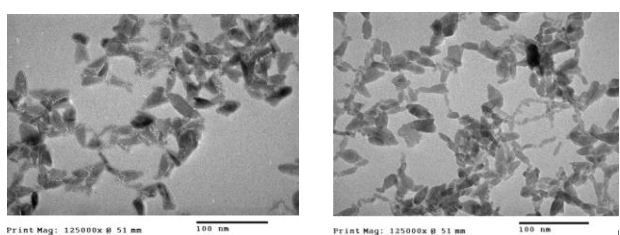
Từ giản đồ kết quả phân bố kích thước hạt của mẫu ở điều kiện điều chế với giá trị pH 8 và 9, ta thấy kích thước của hạt tăng lên rõ rệt. Cụ thể, khi điều chế trong điều kiện pH 8, kích thước hạt trung bình là 12 nm còn trong điều kiện pH 9, kích thước hạt trung bình khoảng 17 nm. Do đó, giá trị pH là 8 là thích hợp hơn cả.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

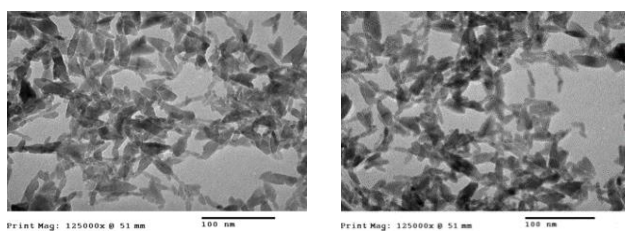
Ảnh hưởng của nhiệt độ quá trình hình thành TiO_2 đến kích thước và hình thái hạt được thể hiện trong hình 3.4 và 3.5.



(a)

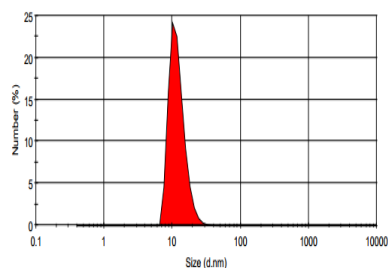


(b)



(c)

Hình 3.4: Hình TEM của mẫu điều chế ở nhiệt độ a: 70°C; b: 90°C; c: 97°C (thời gian 30 giờ)

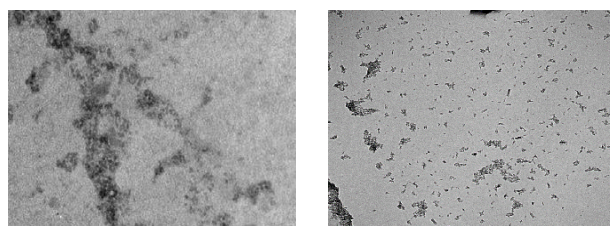


Hình 3.5: Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế ở 97°C (thời gian 30 giờ)

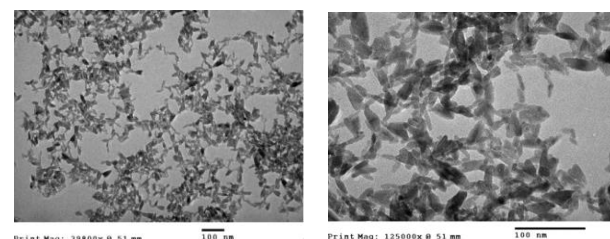
Kết quả cho thấy ở 70°C, các hạt còn kết tụ lại với nhau, chưa hình thành rõ hình thái hạt TiO_2 ; ở 90°C vẫn tồn tại nhiều cụm hạt với kích thước lớn; ở 97°C, thấy rõ các hạt nano TiO_2 có hình “hạt thóc”, phân tán đều và có kích thước khá đồng đều.

Kết quả đo phân bố kích thước hạt của mẫu trong điều kiện nhiệt độ phản ứng 97°C cho thấy kích thước hạt trung bình khoảng 12 nm. Như vậy, nhiệt độ phù hợp để hình thành TiO_2 là 97°C.

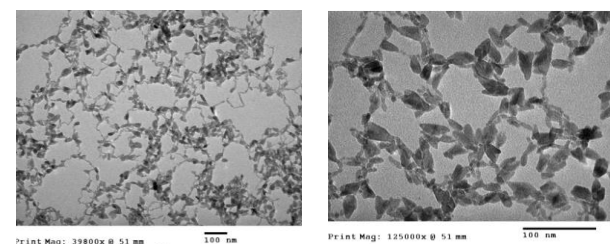
3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng



(a – 24h)



(b – 30h)



(c – 36h)

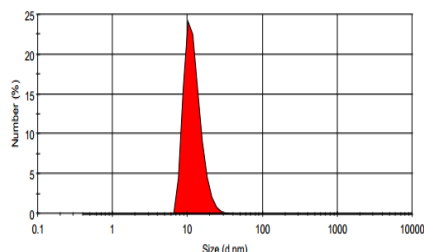
Hình 3.6: Ảnh TEM của các mẫu sol nano TiO_2 điều chế ở 97°C ở các thời gian phản ứng khác nhau

Theo Natarajan Sasirekha và các cộng sự [42], các mẫu sol chỉ được hình thành sau ít nhất là 12 giờ phản ứng. Các khảo sát sơ bộ của chúng tôi cho thấy, khi thời gian phản ứng là dưới 20 giờ, sol hình thành còn có màu vàng, chứng tỏ peroxo titan axit chưa chuyển hóa hết thành sol TiO_2 dạng tinh thể. Vì vậy, ảnh hưởng thời gian phản ứng đến kích thước hạt sol TiO_2 đã được khảo sát trong khoảng từ 24 đến 36 giờ.

Hình 3.6 trình bày ảnh TEM của các mẫu sol nano TiO_2 điều chế được khi thay đổi thời gian phản ứng (nhiệt độ phản ứng 97°C).

Qua ảnh TEM của các mẫu điều chế được khi thay đổi thời gian phản ứng, ta thấy khi thời gian là 24 giờ, các hạt tinh thể chưa hình thành rõ nét, trong khi với thời gian phản ứng là 30 giờ và 36 giờ, có thể nhìn thấy các hạt tinh thể hình thành dạng “hạt thóc” và phân bố khá đồng đều trong dung dịch. Vì vậy, thời gian hồi lưu 30 giờ là điều kiện thích hợp nhất cho quá trình tổng hợp sol TiO_2 .

Qua việc khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp sol TiO_2 , điều kiện tổng hợp thích hợp được lựa chọn là: hàm lượng TiO_2 trong dung dịch là 0,7%; giá trị pH của gel $\text{Ti}(\text{OH})_4$ thích hợp là 8; nhiệt độ phản ứng thích hợp là 97°C và thời gian phản ứng thích hợp là 30 giờ. Mẫu sol TiO_2 thu được khi tiến hành trong các điều kiện trên có màu xanh trong, với các hạt TiO_2 dạng hạt thóc, kích thước trong khoảng 12 nm (hình 3.7).



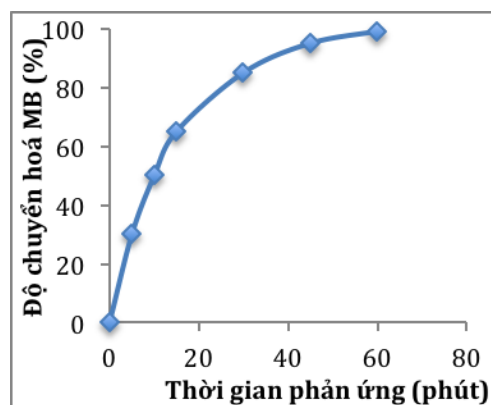
Hình 3.8: Phân bố kích thước hạt của mẫu điều chế ở 30 giờ

3.5. Hoạt tính lớp phủ sol TiO_2

Hoạt tính quang hoá của lớp phủ sol TiO_2 trong phản ứng quang oxy hoá MB dưới ánh sáng mặt trời được trình bày trong hình 3.9.

Kết quả cho thấy, lớp phủ TiO_2 có khả năng chuyển hoá đến 70% MB trong dung dịch, trong vòng 20 phút và chuyển hoá gần như hoàn toàn MB (độ chuyển hoá 99%) trong một giờ. Lặp lại thí nghiệm 5 lần ở điều kiện tương tự, thu được kết quả có độ lặp lại cao. Điều này cho thấy lớp phủ có hoạt tính quang oxy hoá dưới ánh sáng mặt trời và bền hoạt tính. Hơn nữa, việc tạo

ra lớp phủ xúc tác trên bề mặt khá đơn giản, đặc biệt là không cần phải qua quá trình xử lý nhiệt cho lớp phủ đã làm tăng tính khả thi trong ứng dụng của sol TiO_2 .



Hình 3.9: Hoạt tính quang hoá của lớp phủ sol TiO_2 trong phản ứng quang oxy hoá MB dưới ánh sáng mặt trời

Kết luận

Đã tổng hợp thành công sol TiO_2 từ tiền chất TiCl_4 và đã xác định được điều kiện thích hợp: hàm lượng TiO_2 0,7%; pH 8; nhiệt độ 97°C ; thời gian 30 giờ. Sol tổng hợp được có màu xanh trong, chứa các hạt nano TiO_2 dạng “hạt thóc”, kích thước trong khoảng 12 nm.

Các kết quả nghiên cứu đánh giá hoạt tính xúc tác của mẫu sol TiO_2 cho thấy xúc tác thể hiện hoạt tính trong phản ứng quang oxy hoá xanh metylen dưới ánh sáng mặt trời. Kết quả này cho thấy, sol TiO_2 thu được có khả năng ứng dụng hiệu quả làm lớp phủ tự làm sạch, bằng phương pháp phủ đơn giản mà không cần qua quá trình xử lý nhiệt.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Công Thương, Bộ Khoa học và Công nghệ và Ngân hàng Thế giới đã cấp kinh phí thực hiện các dự án thông qua Hợp đồng số 03.17.DASXTN/HĐ-KHCN và Hợp đồng số 06/FIRST/2a/KEYLABPRT.

Tài liệu tham khảo

1. M.A. Fox, M.T. Dulay, Chem. Rev. 93 (1993) 341.
2. M. Fujihira, Y. Satch, T. Osa, Nature 293 (1981) 206.
3. Y. Xie, Y. Li, X. Zhao, J. Mol. Catal. A: Chem. 277 (2007) 119.
4. S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamsari, J. Mater. Process. Technol. 189 (2007) 296.

5. Y. Su, J. Yu, J. Lin, J. Solid State Chem. 180 (2007) 2080.
6. J. Jiu, S. Isoda, M. Adachi, F. Wang, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 189 (2007) 314.
7. W. Pingxiao, T. Jianwen, D. Zhi, Mater. Chem. Phys. 103 (2007) 264.
8. B. Rajesh, N.R. Sasirekha, Y.-W. Chen, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 682.
9. Y. Ou, J. Lin, S. Fang, D. Liao, Catal. Commun. 8 (2007) 936.
10. S. Pavasupree, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Mater. Lett. 61 (2007) 2973.
11. C. Graf, R. Ohser-Wiedemann, G. Kreisel, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 188 (2007) 226.
12. D.L. Liao, B.Q. Liao, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 187 (2007) 363.
13. B.L. Bischoff, M.A. Anderson, Chem. Mater. 7 (1995) 1772.
14. T. Chopin, S. Denis, P. Fourre, US Patent 5,149,519 (1992).
15. P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, C. Trapalis, G. Kordas, Thin Solid Films 323 (1998) 188.
16. L.A. Dibble, G.B. Raupp, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 492.
17. Q. Shen, H. Yang, J. Gao, J. Yang, Mater. Lett. 61 (2007) 4160.
18. S. Murugesan, P. Kuppusami, N. Parvathavarthini, E. Mohandas, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 7713.
19. R.S. Mane, O.-S. Joo, W.J. Lee, S.-H. Han, Micron 38 (2007) 85.
20. Y. Guo, X.-w. Zhang, W.-H. Weng, G.-r. Han, Thin Solid Films 515 (2007) 7117.
21. H. Szymanowski, A. Sobczyk-Guzenda, A. Rylski, W. Jakubowski, M. Gazicki-Lipman, U. Herberth, F. Olcaytug, Thin Solid Films 515 (2007) 5275.
22. W. Yang, C.A. Wolden, Thin Solid Films 515 (2006) 1708.
23. J.H. Kim, S. Lee, H.S. Im, Appl. Surf. Sci. 151 (1999) 6.
24. P.S. Shinde, S.B. Sadale, P.S. Patil, P.N. Bhosale, A. Brüger, M. Neumann-Spallart, C.H.
25. Bhosale, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92 (2008) 283.
26. C.-Y. Huang, Y.-C. Hsu, J.-G. Chen, V. Suryanarayanan, K.-M. Lee, K.-C. Ho, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 2391.
27. M. Ueda, Y. Uchibayashi, S. Otsuka-Yao-Matsuo, T. Okura, J. Alloys Compd. 459 (2008) 369.
28. S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, Thin Solid Films 392 (2001) 338.
29. M.C. Blount, J.L. Falconer, J. Catal. 200 (2001) 21.
30. H. Wang, A.A. Adesina, Appl. Catal., B Environ. 14 (1997) 241.
31. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Nature 388 (1997) 431.
32. Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, Appl. Catal., B Environ. 26 (2000) 207.
33. D.S. Lee, T.K. Liu, J. Sol-Gel Sci. Technol. 25 (2002) 121.
34. K.K. Saini, S.D. Sharma, C. Kant, M. Kar, D. Singh, C.P. Sharma, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 2469.
35. Z. Wang, U. Helmersson, P.-O. Käll, Thin Solid Films 405 (2002) 50.
36. K.P. Biju, M.K. Jain, Thin Solid Films 516 (2008) 2175.
37. P. Löbmann, J. Sol-Gel Sci. Technol. 33 (2005) 275.
38. M. Langlet, A. Kim, M. Audier, J. Sol-Gel Sci. Technol. 25 (2002) 223.
39. M.S. Ghamsari, A.R. Bahramian, Mater. Lett. 62 (2008) 361.
40. H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn. 104 (1996) 715.
41. Z. Yuan, J. Zhang, B. Li, J. Li, Thin Solid Films 515 (2007) 7091.
42. L. Ge, M.X. Xu, H. Fang, M. Sun, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 720.
43. Natarajan Sasirekha, Baskaran Rajesh, Yu-Wen Chen, Synthesis of TiO₂ sol in a neutral solution using TiCl₄ as a precursor and H₂O₂ as an oxidizing agent, Thin Solid Films 518 (2009) 43–48.
44. Bin Zhao, Yu-Wen Chen, Ag/TiO₂ sol prepared by a sol-gel method and its photocatalytic activity, Journal of Physics and Chemistry of Solids 72 (2011) 1312-1318.