

ENHANCED PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE BY Ag/W CO-MODIFIED TiO₂

Pham Tuan Anh, Nguyen Thi Thuy, Dang Viet Quang*

Phenikaa University

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	08/7/2025	In this study, TiO ₂ is modified using a wet impregnation method with AgNO ₃ and Na ₂ WO ₄ solutions. The molar ratios of each element in the mixture, Ag/Ti and W/Ti, range from 0.01 to 0.5%. After impregnation, samples are dried and calcined at 500 °C to enhance bonding between Ag and W with TiO ₂ . The material's characteristics are investigated using Scanning Electron Microscopy, X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy. The photocatalytic activity of photocatalyst is studied through the degradation of methylene blue solutions under Ultraviolet radiation. The results show that the crystal structure and band gap energy of TiO ₂ do not change considerably, however, the photocatalytic activity of TiO ₂ is significantly increased. TiO ₂ treated with AgNO ₃ and Na ₂ WO ₄ solutions at a molar ratio of 0.05% exhibits the best methylene blue degradation efficiency, achieving 68% compared to the unmodified TiO ₂ material at 62%. These results indicate that wet impregnation is a simple and effective method for modifying TiO ₂ .
Revised:	21/11/2025	
Published:	25/11/2025	
KEYWORDS		
Modification		
Semiconductor		
Photocatalyst		
TiO ₂		
Methylene blue		

NÂNG CAO HIỆU QUẢ QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY XANH METHYLENE BẰNG TiO₂ BIẾN TÍNH VỚI Ag/W

Phạm Tuấn Anh, Nguyễn Thị Thúy, Đặng Việt Quang*

Đại học Phenikaa

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	08/7/2025	Trong nghiên cứu này, TiO ₂ được biến tính bằng phương pháp tẩm ướt với dung dịch AgNO ₃ và Na ₂ WO ₄ theo tỉ lệ mol của từng nguyên tố Ag/Ti và W/Ti từ 0,01 đến 0,5%. Mẫu sau tẩm được sấy khô và nung ở 500 °C để tăng cường liên kết giữa Ag và W với TiO ₂ . Các phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét, nhiễu xạ tia X, quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier và quang phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại – khả kiến được sử dụng để nghiên cứu đặc tính của vật liệu. Khả năng quang xúc tác của vật liệu được nghiên cứu thông qua sự phân hủy dung dịch xanh methylene dưới ánh sáng tử ngoại. Kết quả nghiên cứu cho thấy, cấu trúc tinh thể và năng lượng vùng cấm của TiO ₂ không thay đổi đáng kể, tuy nhiên, khả năng quang xúc tác của TiO ₂ tăng lên một cách rõ rệt. TiO ₂ xử lý bằng dung dịch AgNO ₃ và Na ₂ WO ₄ với tỉ lệ số mol 0,05% cho hiệu quả phân hủy xanh methylene tốt nhất, đạt 68% so với vật liệu TiO ₂ ban đầu là 62%. Kết quả này cho thấy tẩm ướt là phương pháp đơn giản và hiệu quả trong biến tính TiO ₂ .
Ngày hoàn thiện:	21/11/2025	
Ngày đăng:	25/11/2025	
TỪ KHÓA		
Biến tính		
Vật liệu bán dẫn		
Xúc tác quang		
TiO ₂		
Xanh methylene		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.13195>

* Corresponding author. Email: quang.dangviet@phenikaa-uni.edu.vn

1. Giới thiệu

Mặc dù hiện nay có rất nhiều chất xúc tác quang bán dẫn nhưng TiO_2 vẫn là chất quang xúc tác phổ biến vì thân thiện với môi trường, có trữ lượng lớn, bền hóa học và hiệu quả về chi phí [1] – [3]. Hạn chế của TiO_2 là năng lượng vùng cấm lớn $\sim 3,2$ eV nên hoạt động hiệu quả trong vùng ánh sáng cực tím [4], [5]. Để khai thác hiệu quả ánh sáng mặt trời trong phản ứng quang xúc tác sử dụng TiO_2 , nhiều nghiên cứu đã thực hiện biến tính TiO_2 nhằm giảm năng lượng vùng cấm [6].

Các nghiên cứu thường tập trung biến tính TiO_2 với các nguyên tố kim loại như Cu, Ag, Au, Pt... hay phi kim như N, S, C... [7] – [9]. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy hiệu quả quang xúc tác của TiO_2 được cải thiện đáng kể sau khi biến tính. Nghiên cứu hiệu quả phân hủy chất toluene thực hiện bởi Dong và cộng sự chỉ ra rằng hiệu quả phân hủy toluene sau 120 phút chiếu ánh sáng nhìn thấy tăng từ $\sim 10\%$ đến $\sim 60\%$ khi TiO_2 được biến tính bởi nguyên tố carbon [10]. Natarajan và cộng sự đã đánh giá hiệu quả quang xúc tác phân hủy Rhodamine B của TiO_2 biến tính bởi nguyên tố N và cho thấy hiệu quả tăng từ $\sim 30\%$ lên $\sim 55\%$ [11]. Biến tính TiO_2 với Fe cũng cải thiện hiệu quả phân hủy nitrobenzene từ 70% lên 88% [8]. Nghiên cứu thực hiện bởi Shan và cộng sự cho thấy, khi gắn Ag lên TiO_2 đã giúp cải thiện hiệu quả xử lý màu methylene orange từ $\sim 40,2\%$ đến $\sim 82,3\%$ [12]. Một số nghiên cứu cho thấy biến tính bởi W cũng giúp cải thiện tính chất quang xúc tác của TiO_2 trong phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm và xử lý khí NO_x [7], [13].

TiO_2 là một chất bán dẫn với vùng hóa trị có mức năng lượng thấp gồm chủ yếu các orbital 2p từ nguyên tử oxi và vùng dẫn có mức năng lượng cao gồm chủ yếu các orbital 3d, 4s và 4p của nguyên tử titan [14]. Chênh lệch năng lượng giữa vùng hóa trị và vùng dẫn được gọi là năng lượng vùng cấm, tương ứng 3,2 eV với anatase TiO_2 [5]. Khi được kích thích bởi photon có năng lượng $> 3,2$ eV, electron bị kích thích tạo thành electron tự do và lỗ trống. Các electron tự do và lỗ trống sẽ phản ứng với O_2 và H_2O tạo thành các gốc tự do như $\cdot\text{O}_2$ và $\cdot\text{OH}$, những gốc tự do này sau đó tham gia quá trình oxy hóa các chất hữu cơ [9], [15]. Để tăng hiệu quả quang xúc tác, trước hết cần cải thiện khả năng phân tách cặp electron tự do và lỗ trống. Sự có mặt của các ion kim loại quý như Au, Ag, Pt hoặc Pd trên bề mặt TiO_2 , electron tự do có xu hướng di chuyển về phía kim loại và nhờ đó cải thiện hiệu quả phân tách cặp electron và lỗ trống từ đó tăng hiệu quả quang xúc tác [5].

Để đưa các ion kim loại lên TiO_2 , biến tính thường được thực hiện bằng cách thêm các tiền chất trong quá trình tổng hợp TiO_2 bằng phương pháp sol-gel, thủy nhiệt hoặc gắn các ion kim loại lên TiO_2 bằng cách xử lý nhiệt hoặc bằng phương pháp lắng đọng pha hơi [5], [8] – [10]. Các phương pháp này thường phức tạp hoặc đòi hỏi các trang thiết bị đắt tiền, do vậy, một số nhà nghiên cứu đã đề xuất phương pháp gắn ion kim loại lên TiO_2 bằng phương pháp tẩm ướt và sấy khô [16], [17].

Một số nghiên cứu cho thấy hiệu quả xúc tác có thể được cải thiện hơn khi các kim loại được đồng thời sử dụng trong biến tính TiO_2 [18], [19]. Ion Ag^+ và WO_3^{2-} khi sử dụng riêng rẽ đã cải thiện đáng kể hiệu quả xúc tác của TiO_2 [7], [12] và do đó người ta kỳ vọng sự kết hợp đồng thời hai nguyên tố này sẽ tạo ra sự gia tăng thêm hiệu quả quang xúc tác của TiO_2 . Nghiên cứu được thực hiện bởi Tobaldi và cộng sự [13] cho thấy biến tính TiO_2 bởi đồng thời Ag^+ và WO_3^{2-} bằng phương pháp sol-gel đã cải thiện hiệu quả xúc tác nhưng chưa thể hiện được sự vượt trội so với các trường hợp sử dụng đơn nguyên tố. Nguyên nhân có thể do hàm lượng kim loại biến tính trên TiO_2 chưa đạt tối ưu bằng phương pháp sol-gel và do đó không cải thiện được quá trình kích thích và vận chuyển các electron khi được chiếu sáng. Kết quả này cũng thấy việc cần thiết phải có một phương pháp hiệu quả hơn nhằm biến tính Ag/W trên TiO_2 . Phương pháp biến tính kim loại thông qua tẩm ướt TiO_2 đã được thực hiện với một số nguyên tố như Ag, Co, Fe, Ni, Cr, Co, and Cu nhưng chưa được thử nghiệm tẩm ướt với đồng thời hai nguyên tố. Do vậy, nghiên cứu này đã thực biến tính TiO_2 bằng phương pháp tẩm ướt hỗn hợp AgNO_3 và Na_2WO_4 và sau đó đánh giá khả năng cải thiện hiệu quả quang xúc tác thông qua phân hủy phẩm màu xanh methylene.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

TiO₂ (Xilong, Trung Quốc), AgNO₃ (Merk, Đức), Na₂WO₄ (Xilong, Trung Quốc), CH₃COOH (Xilong, Trung Quốc), xanh methylene (Xilong, Trung Quốc), nước cất hai lần.

2.2. Phương pháp biến tính xúc tác quang

Trước tiên, 2 g TiO₂ được phân tán vào 25 ml dung dịch CH₃COOH 1,5M trong điều kiện khuấy liên tục. Sau đó, AgNO₃ và Na₂WO₄ lần lượt được thêm vào với tỉ lệ phần trăm số mol Ag/Ti và W/Ti tương ứng cho mỗi nguyên tố là 0,01; 0,05; 0,1 và 0,5%, nghĩa là tỉ lệ số mol W/Ag = 1/1. Mẫu được khuấy đều ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Sau đó, các mẫu được đem ly tâm, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất. Cuối cùng, các mẫu được sấy khô ở nhiệt độ 105 °C trong thời gian 1 giờ và nung ở 500 °C trong 2 giờ để thu được mẫu TiO₂ biến tính. TiO₂ thương mại không biến tính được sử dụng làm mẫu đối chứng và được đặt tên là TM, trong khi các mẫu biến tính bởi Ag và W ở các tỷ lệ 0,01; 0,05; 0,1 và 0,5% được ký hiệu tương ứng là M1, M2, M3, M4.

2.3. Nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Vật liệu được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi TM4000Plus để xác định hình thái học; giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi bằng máy đo phổ nhiễu xạ tia X Miniflex 600, hãng Rigaku; phổ hồng ngoại biến đổi Fourier được đo bởi máy đo quang phổ hồng ngoại FT-IR Spectrum Two, hãng Perkin Elmer; phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến được đo bằng hệ đo quang phổ UV-Vis DRS, hãng Ocean; nồng độ xanh methylene được xác định bởi máy đo quang phổ UV-Vis hai chùm tia Jenway 6850.

2.4. Đánh giá hiệu quả quang xúc tác

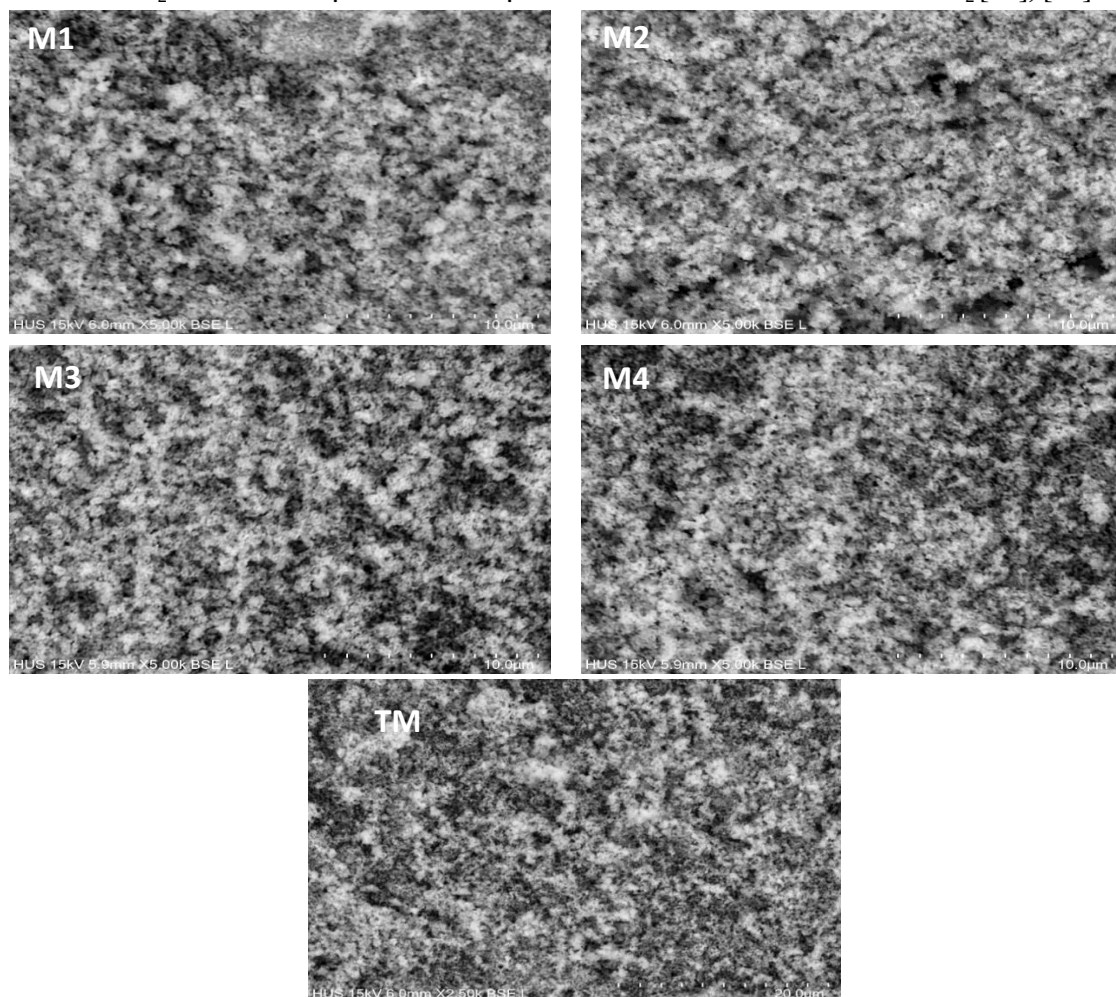
Cân chính xác 20 mg vật liệu, thêm 50 ml dung dịch xanh methylene (MB) 5 ppm, đặt lên máy lắc trong bóng tối và duy trì tốc độ lắc 150 vòng/phút trong 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ. Sau đó, dung dịch được chiếu sáng bằng hai đèn cực tím Philips TL-D 18W BLB loại 60 cm và tiếp tục duy trì lắc đều. Sau mỗi 30 phút, 2 ml dung dịch được trích ra và ly tâm để loại bỏ các hạt TiO₂ trước khi tiến hành phân tích nồng độ MB. Nồng độ MB được xác định bằng phương pháp hấp thụ quang tại bước sóng 655 nm trên máy quang phổ UV-Vis hai chùm tia Jenway 6850.

3. Kết quả và bàn luận

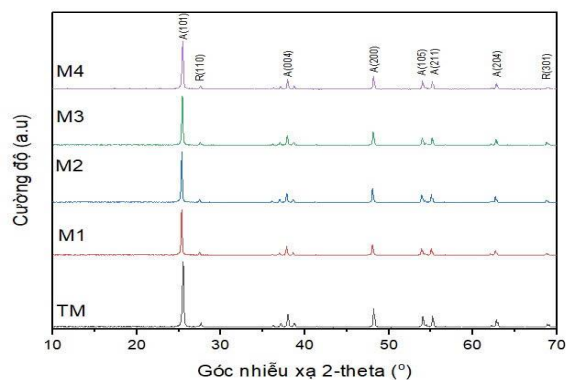
Hình ảnh SEM (Hình 1) của các mẫu cho thấy vật liệu TiO₂ có cấu trúc xốp được tạo thành nhờ sự gắn kết các hạt TiO₂ có kích thước nhỏ lại với nhau. Cấu trúc TiO₂ không có sự thay đổi đáng kể sau khi biến tính với AgNO₃ và Na₂WO₄ bằng phương pháp thấm ướt. Kết quả này chứng tỏ các ion Ag⁺ và WO₄²⁻ có kích thước nhỏ có thể đã thâm nhập vào cấu trúc và gắn lên bề mặt TiO₂ mà không làm thay đổi trạng thái tập hợp của vật liệu. Việc duy trì được cấu trúc xốp sẽ giúp quá trình hấp phụ các chất hữu cơ lên bề mặt xúc tác được thuận lợi và nhờ đó sẽ giúp quá trình quang xúc tác phân hủy chất hữu cơ đạt hiệu quả cao.

Phổ XRD (Hình 2) của các mẫu vật liệu đều có các peak đặc trưng tại các vị trí 25,4°, 37,8° và 48,0° tương ứng với nhiễu xạ của mặt (101), (004), và (200) thuộc pha anatase (theo JCPDS card no. 21-1272) và peak nhiễu xạ tại 27,4° tương ứng với nhiễu xạ của mặt (110) thuộc pha rutile (rutile là JCPDS card no. 21-1276). Đáng chú ý, tỷ lệ các pha anatase (~90%) và rutile (~10%) của TiO₂ không thay đổi đáng kể sau biến. Kết quả này chứng tỏ quá trình biến tính không làm thay đổi cấu trúc pha của xúc tác. Phổ XRD của các mẫu đều không xuất hiện đỉnh đặc trưng cho các hợp chất của Ag và W với tất cả các tỷ lệ nghiên cứu. Điều này có thể do các ion Ag⁺ và WO₄²⁻ có hàm lượng nhỏ, có sự phân tán cao và tương tác với TiO₂ tạo ra các điểm biến tính trên bề mặt xúc tác. Chúng cũng có thể đã xen vào các vị trí lỗ rỗng trong cấu trúc TiO₂ ví dụ như các

hốc trống trong cấu trúc bát diện của tinh thể TiO_2 . Sự thay thế các ion kim loại hoặc xen kẽ các ion này trong cấu trúc của TiO_2 dẫn đến không có đỉnh đặc trưng của Ag và W trong phổ XRD. Các oxit kim loại như Ag_2O và WO_3 có thể cũng được tạo thành trong quá trình nung mẫu, tuy nhiên, chúng có hàm lượng thấp nên không xuất hiện đỉnh nhiễu xạ trên giản XRD. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đó rằng sự thâm ứot các ion kim loại không làm thay đổi phổ XRD của TiO_2 và ion kim loại có thể đã được xen kẽ vào cấu trúc tinh thể của TiO_2 [16], [17].

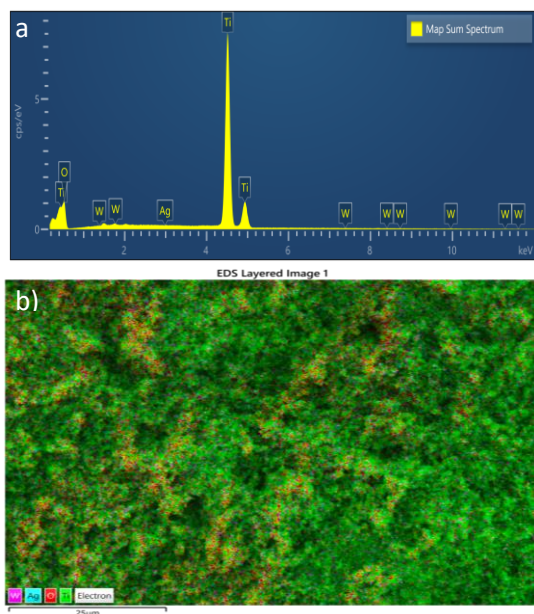


Hình 1. Ảnh SEM của các mẫu TiO_2 sau biến tính

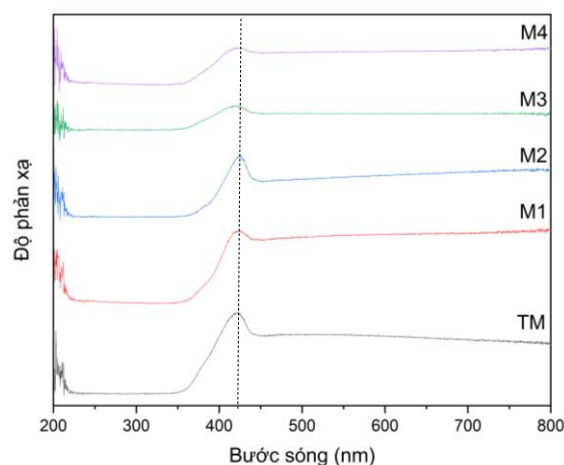


Hình 2. Phổ XRD của các mẫu vật liệu

Để đánh giá sự có mặt của Ag và W trong mẫu sau biến tính, phương pháp phân tích nguyên tố (EDS) kết hợp phân tích bản đồ phân bố nguyên tố (elemental mapping) được thực hiện và kết quả được thể hiện trên Hình 3a và 3b. Kết quả cho thấy nguyên tố Ag và W phân bố khá đồng đều trên bề mặt TiO_2 . Kết quả của mẫu M1 cho biết % số mol Ag là 0,01% và W là 0,06%, kết quả này đã khẳng định sự có mặt của Ag và W trong vật liệu xúc tác TiO_2 .

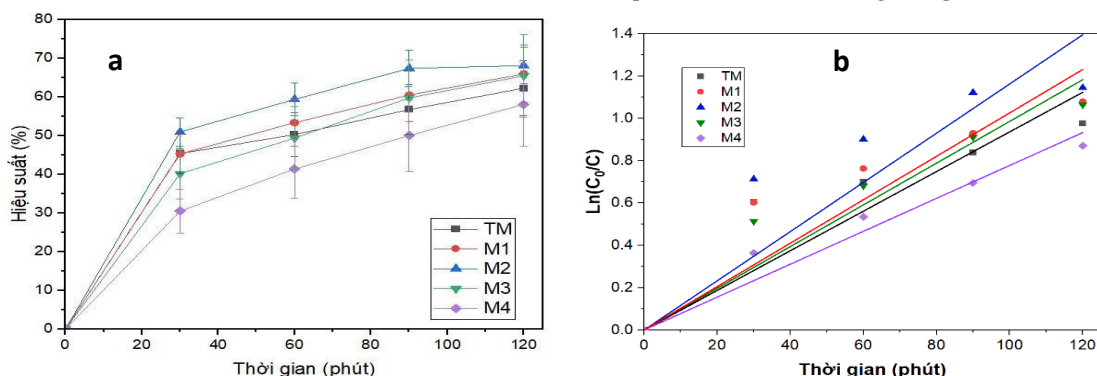


Hình 3. Kết quả đo EDS (a) và bản đồ phân bố nguyên tố (b) của mẫu M1



Hình 4. Phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu

Để đánh giá sự ảnh hưởng của quá trình biến tính đến sự hấp thụ ánh sáng của xúc tác, phổ UV-Vis DRS của các mẫu đã được thu thập và trình bày trên Hình 5. Kết quả cho vùng hấp thụ - phản xạ ánh sáng của xúc tác có thay đổi không đáng kể sau khi biến tính. Tính toán năng lượng vùng cấm theo phương trình Tauc cho biết các mẫu biến tính có năng lượng vùng cấm (E_g) xấp xỉ mẫu TM (3,2 eV) [20]. Kết quả này chứng tỏ sự biến tính không làm thay đổi đáng kể cấu trúc điện tử của xúc tác và do vậy vùng ánh sáng hoạt động quang xúc tác hiệu quả vẫn thuộc ánh sáng tử ngoại.



Hình 5. Hiệu suất (a) và động học quá trình quang xúc tác phân hủy MB (b)

Để đánh giá sự ảnh hưởng của quá trình biến tính đồng thời AgNO_3 và Na_2WO_4 đến hiệu quả quang xúc tác, mẫu trước và sau khi biến tính đã được thử nghiệm phân hủy MB 5 ppm dưới ánh sáng cực tím. Kết quả quang xúc tác phân hủy MB (Hình 5a) cho thấy sự ảnh hưởng rõ rệt bởi quá trình biến tính. Hiệu quả phân hủy MB có sự thay đổi đáng kể khi TiO_2 được biến tính bởi các

nồng độ khác nhau của AgNO_3 và Na_2WO_4 . Cụ thể, hiệu quả xúc tác tăng lên một cách rõ rệt sau khi được xử lý với AgNO_3 và Na_2WO_4 ở các nồng độ 0,01% và 0,05%, tuy nhiên, tăng tỷ lệ các chất biến tính làm giảm hiệu quả phân hủy MB. Với mẫu M2 đạt hiệu suất cao nhất, là mẫu TiO_2 xử lý bằng dung dịch AgNO_3 và Na_2WO_4 với tỉ lệ số mol Ag/Ti và W/Ti là 0,05%. Sau 120 phút, mẫu có khả năng phân hủy 68,2% MB so với vật liệu TiO_2 ban đầu là 62,3%. Mẫu M4 với tỉ lệ số mol Ag/Ti và W/Ti là 0,5% cho hiệu quả kém nhất, chỉ đạt 58,1%.

Động học quá trình phân hủy MB bằng hệ xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Ag}$ được phân tích bằng phương trình động học Langmuir-Hinshelwood có dạng phương trình đường thẳng là $\ln \frac{C_0}{C} = kt$. Kết quả phân tích động học trình bày trong Hình 5b và Bảng 1 cho thấy quá trình phân hủy tuân theo định luật bậc 1. Mẫu M1, M2, M3 có hằng số tốc độ đạt $0,0103 \text{ s}^{-1}$, $0,0116 \text{ s}^{-1}$, $0,0098 \text{ s}^{-1}$ cao hơn so với TiO_2 gốc ($0,0094 \text{ s}^{-1}$). Mẫu M4 có tốc độ thấp nhất đạt $0,0078 \text{ s}^{-1}$. Kết quả này chứng minh rằng, mẫu M2 cho tốc độ phân hủy MB nhanh nhất.

Kết quả nghiên cứu này cho thấy việc biến tính TiO_2 bằng phương pháp tẩm ướt với các hệ ion kim loại giúp cải thiện hiệu quả quang xúc tác phân hủy các chất hữu cơ. Kết quả này cũng phù hợp với các kết quả từ các nghiên cứu trước chứng tỏ việc đưa thêm các ion kim loại giúp tăng hiệu quả phân tách cặp electron và lỗ trống khi xúc tác được chiếu bởi tia UV [16], [17]. Do năng lượng vùng cấm không thay đổi đáng kể, khả năng các ion kim loại có mặt trong xúc tác hoạt động như một bẫy điện tử để ức chế sự tái hợp electron-lỗ trống trong quá trình di chuyển điện tích. Sự giảm tái hợp của các cặp electron-lỗ trống dẫn đến khả năng quang hóa được tăng cường. Tuy nhiên, hiệu quả xúc tác cũng được kiểm soát bởi hàm lượng kim loại đưa vào xúc tác. Khi xúc tác được xử lý với ion kim loại ở hàm lượng cao, có thể chúng đã ngăn cản ánh sáng tới và từ đó giảm hiệu quả xúc tác.

Nghiên cứu này cho thấy tiềm năng cải thiện hiệu quả xúc tác của TiO_2 thông qua biến tính bằng phương pháp tẩm ướt đồng thời nhiều nguyên tố. Tuy nhiên, để kiểm soát hiệu quả quá trình biến tính, cần hiểu rõ sự tồn tại của các kim loại trong cấu trúc TiO_2 và bản chất tương tác giữa các ion kim loại với TiO_2 . Điều này đặt ra những thách thức đáng kể trong việc làm sáng tỏ bản chất tương tác giữa các ion kim loại với TiO_2 thông qua quá trình tẩm ướt và xử lý nhiệt.

Bảng 1. Các thông số của mô hình động học Langmuir-Hinshelwood

Xúc tác	R^2	Hằng số k (s^{-1})
TM	0,9274	0,0094
M1	0,9444	0,0103
M2	0,9220	0,0116
M3	0,9674	0,0098
M4	0,9806	0,0078

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã biến tính thành công vật liệu TiO_2 bằng phương pháp tẩm ướt với dung dịch AgNO_3 và Na_2WO_4 . Quá trình biến tính đã gắn được các nguyên tố Ag và W lên TiO_2 mà không làm thay đổi cấu trúc của xúc tác. TiO_2 sau biến tính vẫn duy trì được cấu trúc xốp cùng các pha tinh thể anatase và rutile của TiO_2 . Biến tính không làm thay đổi đáng kể năng lượng vùng cấm của xúc tác nhưng cải thiện được hiệu quả phân hủy xanh methylene chứng tỏ việc biến tính giúp cải thiện hiệu quả phân tách cặp electron và lỗ trống khi chiếu ánh sáng. Phân hủy xanh methylene đạt hiệu quả cao nhất khi xúc tác được biến tính với hỗn hợp AgNO_3 và Na_2WO_4 với tỷ lệ mol 0,05%. Thành công của nghiên cứu này chứng tỏ việc áp dụng phương pháp tẩm ướt trong biến tính xúc tác quang TiO_2 là hoàn toàn khả thi. Đây là một phương pháp đơn giản, chi phí thấp giúp tăng cường khả năng quang xúc tác nên hứa hẹn tiềm năng ứng dụng cao.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Phenikaa cho đề tài mã số PU2024-4-A-05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] S. K. Loeb, P. J. Alvarez, J. A. Brame, E. L. Cates, W. Choi, J. Crittenden, D.D. Dionysiou, Q. Li, G. Li-Puma, and X. Quan, "The technology horizon for photocatalytic water treatment: sunrise or sunset?," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 6, pp. 2937–2947, 2019.
- [2] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, "Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges," *Advanced Materials*, vol. 31, 2019, Art. no. 1901997.
- [3] H. Hoang, T. A. Pham, V.-D. Dao, and V. Q. Dang, "Greener method for the application of TiO₂ nanoparticles to remove herbicide in water," *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2023, 2023, Art. no. 3806240.
- [4] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, and Y. He, "An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures," *Water Research*, vol. 79, pp. 128-146, 2015.
- [5] T. Mao, J. Zha, Y. Hu, Q. Chen, J. Zhang, and X. Luo, "Research progress of TiO₂ modification and photodegradation of organic pollutants," *Inorganics*, vol. 12, 2024, Art. no. 178.
- [6] M. Humayun, F. Raziq, A. Khan, and W. Luo, "Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 11, pp. 86-102, 2018.
- [7] A. Giampiccolo, D. M. Tobaldi, E. Jones, J. A. Labrincha, R. Kurchania, M. P. Ansell, and R. J. Ball, "UV/visible sol gel W–TiO₂ photocatalytic coatings for interior building surfaces," *Building and Environment*, vol. 205, 2021, Art. no. 108203.
- [8] M. Crişan, D. Mardare, A. Ianculescu, N. Drăgan, I. Niţoi, D. Crişan, M. Voicescu, L. Todan, P. Oancea, and C. Adomniţei, "Iron doped TiO₂ films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water," *Applied Surface Science*, vol. 455, pp. 201-215, 2018.
- [9] R. Li, T. Li, and Q. Zhou, "Impact of titanium dioxide (TiO₂) modification on its application to pollution treatment—a review," *Catalysts*, vol. 10, 2020, Art. no. 804.
- [10] F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, and Z. Wu, "Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO₂ nanomaterials prepared by a green synthetic approach," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 13285-13292, 2011.
- [11] T. S. Natarajan, V. Mozhiarasi, and R. J. Tayade, "Nitrogen doped titanium dioxide (N-TiO₂): synopsis of synthesis methodologies, doping mechanisms, property evaluation and visible light photocatalytic applications," *Photochem*, vol. 1, pp. 371-410, 2021.
- [12] R. Shan, L. Lu, J. Gu, Y. Zhang, H. Yuan, Y. Chen, and B. Luo, "Photocatalytic degradation of methyl orange by Ag/TiO₂/biochar composite catalysts in aqueous solutions," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 114, 2020, Art. no. 105088.
- [13] D. Tobaldi, R. Pullar, A. Gualtieri, M. Seabra, and J. Labrincha, "Sol–gel synthesis, characterisation and photocatalytic activity of pure, W-, Ag-and W/Ag co-doped TiO₂ nanopowders," *Chemical Engineering Journal*, vol. 214, pp. 364-375, 2013.
- [14] R. Nawaz, M. M. Hanafiah, M. Ali, M. Anjum, Z. A. Baki, S. D. Mekkey, S. Ullah, S. Khurshid, H. Ullah, and U. Arshad, "Review of the performance and energy requirements of metals modified TiO₂ materials based photocatalysis for phenolic compounds degradation: A case of agro-industrial effluent," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, 2024, Art. no. 112766.
- [15] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, "Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 9919-9986, 2014.
- [16] R. J. Tayade, R. G. Kulkarni, and R. V. Jasra, "Transition metal ion impregnated mesoporous TiO₂ for photocatalytic degradation of organic contaminants in water," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 5231-5238, 2006.
- [17] A. Amorós-Pérez, L. Cano-Casanova, A. Castillo-Deltell, M.Á. Lillo-Ródenas, and M.d.C. Román-Martínez, "TiO₂ modification with transition metallic species (Cr, Co, Ni, and Cu) for photocatalytic abatement of acetic acid in liquid phase and propene in gas phase," *Materials*, vol. 12, 2018, Art. no. 40.
- [18] T. N. Rao, P. Babji, B. Parvatamma, and T.M. Naidu, "Decontamination of pesticide residues in water samples using copper and zinc co-doped titania nanocatalyst," *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, vol. 19, pp. 721-731, 2020.
- [19] G. Sukhadeve and R. Gedam, "Visible light assisted photocatalytic degradation of mixture of reactive ternary dye solution by Zn–Fe co-doped TiO₂ nanoparticles," *Chemosphere*, vol. 341, 2023, Art. no. 139990.
- [20] P. Makula, M. Pacia, and W. Macyk, "How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814-6817, 2018.