

بررسی خواص بلوری و اپتیکی نانوذرات TiO_2 آلاییده با اتم‌های سریم تهیه شده با روش شیمیایی سل ژل

اعظم جعفری^۱، مجید فرهمند جو^{۲*}، سیامک خادمی^۱

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

* farahmandjou@jauvaramin.ac.ir

چکیده:

آلاییدن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) با فلزات واسطه می‌تواند خواص فیزیکی آن را تغییر دهد. در این تحقیق نانوذرات خالص TiO_2 و ناخالص Ce -doped TiO_2 با درصد مولی ۲۰٪ با استفاده از تتراتیانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) به عنوان ماده پایه و نیترات سریم به عنوان ماده ناخالصی، ساخته شدند. ساختار نمونه‌ها توسط آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت. اندازه نانوذرات با وجود ناخالصی Ce ، کاهش نشان داد و ساختار کریستالی آن‌ها تراگونال در فاز آاناتاز تشخیص داده شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، یکنواختی نانوذرات را نشان داد. نتایج آنالیز TEM نشان داد که نانوذرات با ناخالصی ۲۰٪ بصورت شبه کروی در اندازه ۳۷ نانومتر تشکیل می‌شوند. سپس با آنالیزهای اپتیکی طیف بازتاب پخشی (DRS)، نشان داده شد که نوار ممنوع انرژی برای نانوذرات با ناخالصی سریم تا ۲/۰۱ الکترون ولت کاهش می‌یابد. همچنین نتایج آنالیز فتولومینسانس (PL) نشان داد که با افزایش ناخالصی از شدت فتولومینسانس کاسته می‌شود که این باعث کاهش باز ترکیب زوج الکترون-حفره و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در نانوذرات آلایژی Ce -doped TiO_2 می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲ بهمن ۱۳۹۷

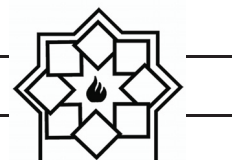
کلید واژه:

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، روش سل ژل، فتوکاتالیست، خواص فیزیکی

۱- مقدمه

دی اکسید تیتانیوم یک نیمه‌رسانای نوع n است که در سه فاز متفاوت آاناتاز، روتایل و بروکیت یافت می‌شود. این نیمه‌هادی در فاز آاناتاز گاف انرژی غیر مستقیم و در حدود ۳/۲ الکترون ولت دارد [۱]. بیش از یک دهه است که فتوکاتالیست‌های برپایه ی TiO_2 برای تجزیه مواد سمی

ارگانیک، توجه فراوانی را به خود اختصاص داده‌اند. گزارش شده است که فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 به شدت به دو عامل رفتار جذب و میزان ظرفیت جداسازی زوج الکترون و حفره بستگی دارد [۳و۲]. همچنین تحقیقات نشان می‌دهند که فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در فاز آاناتاز به مراتب بیشتر از فاز روتایل است. TiO_2 یک فتوکاتالیست جالب توجه است، زیرا عملکرد، ایمنی و پایداری آن نسبت به سایر



همچنین موجب گسترش طول موج آنها به سمت منطقه مرئی شود [۱۳ و ۱۲]. از طرفی فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 با الایتین یون‌های اکسیدهای لاتنایدی مانند اکسید سریم با پیکربندی الکترونی 4f افزایش می‌یابد [۱۴ و ۱۵]. برای ساخت نانوکامپوزیت تیتانیا - سریم روشهای متفاوتی مانند سل-ژل، هیدرو ترمال، هم رسوبی و قوس الکتریکی گزارش شده است [۸-۱۰ و ۱۴]. در این میان روش سل-ژل برای تولید نانوکامپوزیت‌ها، مزایایی بسیاری همچون سنتز در دمای پایین، ساخت ترکیبات یکنواخت با خلوص بالا و کنترل آسان شرایط واکنش نسبت به سایر روش‌ها دارد [۲ و ۵]. در تحقیقات گذشته، ساخت این نوع از نانوذرات با این روش و با درصد ناخالصی بالای ۱۰٪ گزارش نشده است. در این تحقیق نانوذرات Ce-TiO_2 با روش سل ژل با ناخالصی ۲۰٪ سریم، با پیش ماده‌های TTIP و $\text{Ce(NO}_3)_3$ ساخته شدند و خواص بلوری، مورفولوژیکی، اپتیکی و الکترونی آن‌ها با آنالیزهای XRD، FESEM، TEM، FTIR، UV-DRS و PL مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

نانوذرات TiO_2 خالص و آلیاژی Ce-doped TiO_2 با روش سل ژل ساخته شدند. برای ساخت نمونه خالص، ابتدا TTIP را در ۵۰ml اتانول خالص توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد. پس از ۱۰ دقیقه، اسید استیک بعنوان کاتالیزور اضافه و دما تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. سپس پایدارساز اتیلن گلیکل (EG) به محلول اضافه و اجازه داده شد تا محلول به طور کامل خشک شود.

فتوکاتالیست‌ها مانند ZnO ، ZrO_2 و WO_3 بسیار بالاتر است و همچنین ارزان‌تر از بقیه است [۴]. همچنین این مواد در مواد خود تمیز شونده استفاده می‌شوند و قادرند ارگانیک‌ها (موجودات زنده‌ی میکروسکوپی مثل باکتری‌ها، قارچ‌ها و ویروس‌ها) و NO_x و SO_x را از سطح جدا کنند. در آزمایش فتوکاتالیستی، هنگامی که TiO_2 به عنوان زیر لایه اصلی تجزیه در مخزن واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرد، واکنش نوری آن در تابش نور مرئی از لحاظ هزینه بسیار حائز اهمیت است [۵]. به این دلیل که معمولاً TiO_2 فقط تحت نور ماوراء بنفش به عنوان یک فتوکاتالیست عمل می‌کند (بدلیل گاف نواری ۳/۲eV)، شیشه کوارتز برای این مواد و پنجره‌ها مورد نیاز است. علاوه بر این، نور UV نیز هزینه بیشتری نسبت به نور مرئی دارد و همچنین باعث ایجاد مشکلاتی مانند آفتاب سوختگی، لک و سرطان پوست می‌شود. برای بهبود این مشکلات، گسترش فعالیت فتوکاتالیستی به منطقه مرئی مفید است [۶ و ۷]. اخیراً نانوذرات تیتانیا با روش‌های شیمیایی توسط فرهمندجو و همکاران ساخته شدند [۸ و ۹]. گزارش‌هایی در تغییر و تبدیل سطح و همچنین آلیاژ این مواد با یون‌های ناخالصی Fe، Cu و دیگر فلزات واسطه، یون‌های قلیایی خاکی و یون‌های غیر فلزای مانند S و N با استفاده از روش مخلوط کردن و یا کلسیناسیون ارائه شده است [۱۰ و ۱۱]. همچنین گزارش شده است که آلایتین تیتانیا با یون‌های فلزات واسطه یا فلزات نجیب مانند Al و Fe، یا اکسید فلزی با پیکربندی اوربیتالی d به شبکه TiO_2 می‌تواند بازترکیب^۱ جفت الکترون - حفره را به طور قابل توجهی کاهش دهد و

¹ Recombination



آمریکا به ثبت رسید. برای اندازه گیری طیف فتولومینسانس (PL) ماده از یک دستگاه طیف سنجی اسپکترومتر Avantes 2048 TEC که تولید شرکت هلند است در طول موج تحریک ۲۷۹ نانومتر استفاده شد. همچنین برای بررسی ساختار میکروسکوپی و یکنواختی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) با دستگاه MIRA3 شرکت TE-SCAN و برای بررسی دقیق تر شکل و اندازه نانوذرات از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) با دستگاه Zeiss EM-900, 80 kV استفاده شده است.

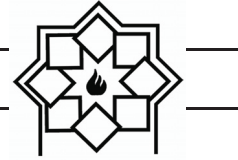
۴- نتایج و بحث

شکل ۱، نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌های خالص و نمونه با ناخالصی ۲۰٪ سرب را نشان می‌دهد. هر دو نمونه در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. قله‌های بوجود آمده نشانگر فاز آاناتاز در ساختار تتراگونال TiO_2 نمونه خالص می‌باشند. همچنین در زاویه 27° قله کوچکی برای نمونه خالص ظاهر می‌شود که مربوط به فاز روتایل است که برای نمونه ناخالص از میزان آن کاسته و ساختار نمونه به طور کامل به فاز آاناتاز تبدیل می‌شود. در شکل هیچ اثری از قله‌های ناخالصی سرب در طیف اشعه X دیده نمی‌شود که این حاکی از نفوذ یون‌های سرب در ساختار TiO_2 است. اندازه نانوبلورها با استفاده از رابطه شرر بدست می‌آید [۱۷]. نتایج حاکی از آن است که با افزایش ناخالصی سرب، اندازه نانوبلورها از ۳۹ نانومتر برای نمونه خالص به ۳۶/۷ نانومتر برای نمونه ناخالص کاهش می‌یابد. این درحالی است که با وجود ناخالصی سرب، ساختار TiO_2 بدون تغییر

اتیلن گلیکل با تغییر pH محیط در پایداری و اندازه نانوذرات تاثیر فراوانی دارد. پس از آن به منظور حذف ناخالصی‌ها، پودر نمونه‌های حاصل چندین بار با آب و اتانول شستشو داده شد و در نهایت در خشک‌کن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. برای ساخت نمونه تیتانیای ناخالص Ce-doped TiO_2 ، مشابه روش ساخت نمونه خالص TiO_2 ، ابتدا ناخالصی سرب با استفاده از حلال آبی $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ بصورت ۱ مولار تهیه و سپس با درصد مولی ۲۰٪ به محلول الکلی TTIP در دمای اتاق اضافه شد. مشابه حالت خالص پس از خالص سازی و خشک شدن نمونه‌های پودری، آنها در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی با سرعت گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه قرار گرفتند.

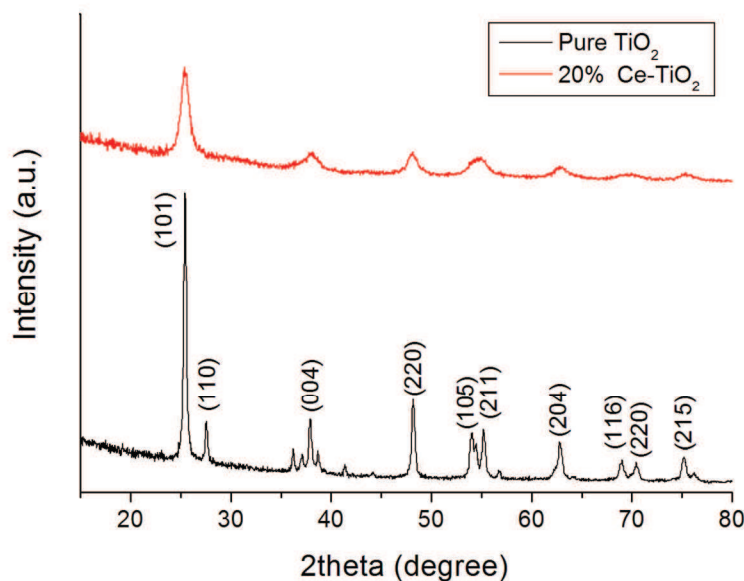
۳- مشخصه یابی

برای مطالعه نمونه‌ها، خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژیکی نانوذرات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از یک دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert PRO MPD PANalytical Compan ساخت کشور هلند، با تابش $K\alpha$ مس (Cu) ثبت شد. اندازه گیری طیف بازتاب / عبور پخشی (DRS) منتشر شده توسط دستگاه اندازه گیری اسپکترومتر Avantes مدل AvaLamp با Avaspec-2048-TEC با DH-S Setup انجام شد. اندازه گیری طیف عبور (یا جذب) نوری در ناحیه طیفی مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل Spectrum RX I ساخت شرکت PerkinElmer ایالات متحده



در کاهش شدت قله اصلی با افزودن ناخالصی Ce کاملاً مشهود است [۱۴ و ۱۵]. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با اضافه کردن ناخالصی، از بلورینگی نمونه کاسته می‌شود. در واقع با افزودن یون‌های ناخالصی سریم و جایگزینی آنها در شبکه TiO_2 ، فاز اکتاهدرال Ti تشکیل می‌شود و در نتیجه از کریستال شدن فاز روتایل جلوگیری به عمل می‌آید و همچنین مقدار بلورینگی نمونه کاهش می‌یابد.

باقی می‌ماند. علت کاهش اندازه نانوکریستال‌ها با افزایش ناخالصی سریم، این است که چون شعاع یونی Ce^{+3} (1.03 \AA) و Ce^{+4} (1.02 \AA) از شعاع یونی Ti^{+4} (0.68 \AA) بیشتر است، جایگزینی یون‌های Ce در ماتریس Ti با مشکل مواجه می‌شود و در نتیجه یون‌های ناخالصی Ce در سطح نانوذرات پراکنده شده و در مرزدانه‌ها باعث جدایی نانوکریستال‌ها و مانع از رشد آنها می‌شوند. این کاهش اندازه،



شکل ۱- طیف پراش اشعه X مربوط به نمونه خالص و نمونه آلاینده شده با ناخالصی سریم

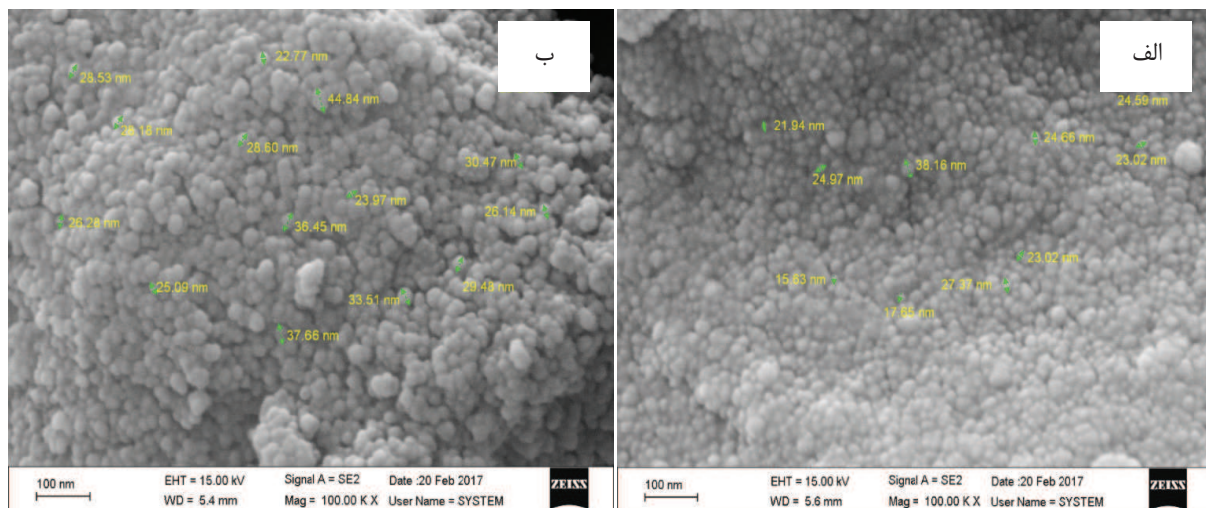
نانوذرات خالص ۴۰ نانومتر و برای نمونه ناخالص ۳۵ نانومتر اندازه گیری شد که در توافق با گزارش‌های XRD است. برای تعیین گروه‌های عاملی و پیوندهای ارتعاشی نمونه از آنالیز طیف عبوری مادون قرمز FTIR استفاده شد. شکل ۳، میزان عبور از نمونه خالص و ناخالص بر حسب عدد موج را نشان می‌دهد. مطابق شکل قله‌های ایجاد شده در فرکانس‌های 3740 cm^{-1} و 3435 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی O-H گروه الکل و فعال شدن رادیکال‌های OH^0 و

شکل ۲، مورفولوژی سطح نانوذرات خالص TiO_2 و نمونه ناخالص را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر مشخص است با اضافه کردن سریم از یکنواختی نانوذرات به واسطه کاهش اندازه، کاسته می‌شود. در حقیقت با کاهش اندازه، نیروهای بین اتمی و مولکولی افزایش می‌یابد و نیروی جاذبه قوی باعث می‌شود تا نانوذرات تمایل بیشتری به نزدیک شدن به هم داشته باشند و این منجر به کلوخه‌ای شدن آنها می‌شود. اندازه میانگین محاسبه شده برای

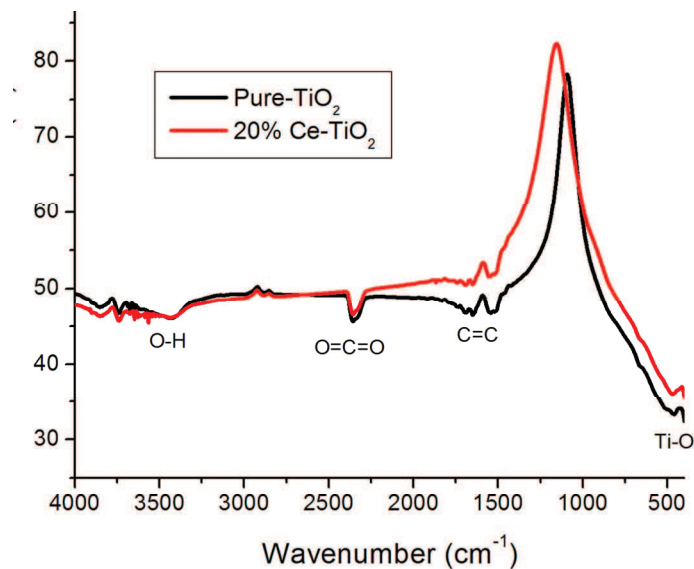


بسیار شدید در عدد موجهای 458 cm^{-1} و 471 cm^{-1} به ترتیب برای نمونه‌های خالص و نمونه ناخالص، مربوط به پیوند ارتعاشی گروه Ti-O-Ce است. تغییر ایجاد شده در فرکانس این ارتعاش، نشان دهنده وارد شدن ناخالصی سریم در شبکه TiO_2 می‌باشد.

افزایش خاصیت فتوکاتالیستی است. همچنین قله ایجاد شده در فرکانس 2356 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی C=O گروه کربوکسیلیک اسید و قله ارتعاشی در فرکانس 1652 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی C=C گروه استر و از برهمکنش TTIP و اسید استیک بوجود می‌آید. قله جذب



شکل ۲- تصاویر FESEM نانوذرات TiO_2 (الف) نمونه خالص و (ب) نمونه آلاینده شده با سریم



شکل ۳- طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه خالص و نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی ناخالص سریم



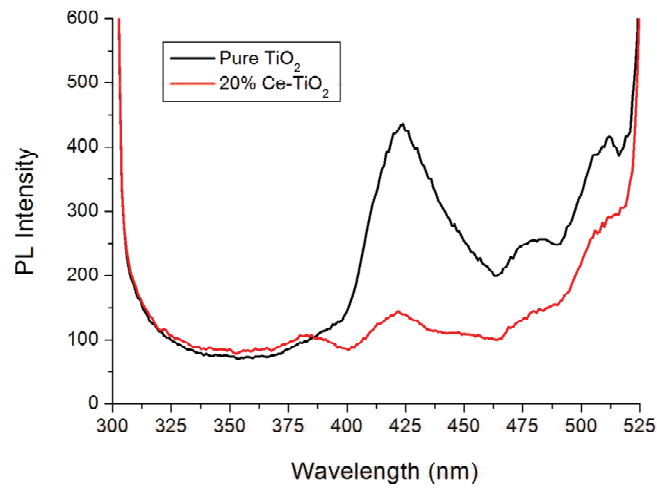
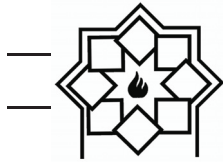
گاف نواری در نمونه را بدست می‌دهد [۱۶]. نتایج نشان می‌دهند که با اضافه نمودن سریم، گاف نواری انرژی کاهش می‌یابد، به طوریکه برای نمونه خالص گاف نواری 2.84eV و برای نمونه ناخالص، مقدار گاف نواری به 2.01eV کاهش می‌یابد و باعث انتقال قرمز^۲ می‌شود. البته در این روش ساخت برای نمونه خالص، گاف نواری TiO_2 نسبت به گزارشات صورت گرفته ($E_g = 3/2\text{ eV}$) به میزان قابل توجهی کاهش داشته است [۸-۱۵]. در حقیقت نقص شبکه و تغییر در پارامترهای شبکه در اندازه گاف انرژی موثر است. همچنین محققان گزارش کرده اند که کاهش گاف نواری در نتیجه تبادل sp-d بین الکترون‌های نواری در TiO_2 و الکترون‌های d نوار ناخالصی Ce^{3+} است [۱۵]. برای تعیین اندازه دقیق و شکل ظاهری نانوذرات از میکروسکپ الکترون عبوری (TEM) استفاده شد. همانگونه که از شکل ۶ (الف) مشخص است نانوذرات بصورت کلوخه‌ای تشکیل شده‌اند که این ناشی از حذف پایدارسازها پس از کلسیناسیون در دمای 550°C درجه سانتی‌گراد است. درحقیقت با حذف پایدارسازها، نیروی جاذبه بین اتمی نانوذرات افزایش یافته و باعث کلوخه ای شدن آنها می‌شود. با محاسبه توزیع اندازه نانوذرات و انطباق آن با تابع گاوسی برای نمونه ناخالص (شکل ب)، اندازه میانگین نانوذرات برابر 37 nm با انحراف از میانگین 0.98 بدست آمد که در تطابق با اندازه گیری‌های انجام شده با آنالیز XRD است.

برای تعیین میزان بازترکیب در نمونه و رفتار زوج الکترون-حفره از آنالیز PL (فتولومینسانس) استفاده شد. در شکل ۴، طیف PL برحسب طول موج برای نمونه‌های TiO_2 خالص و نمونه ناخالص نشان داده شده است. همانگونه که از شکل مشخص است، با افزودن ناخالصی سریم از شدت فتولومینسانس کاسته می‌شود که نشان دهنده کاهش بازترکیب زوج الکترون-حفره‌های القایی و در نتیجه افزایش خاصیت فتوکاتالیستی است. قله‌های بوجود آمده در طیف، ناشی از نقایص مواضع اکسیژن در شبکه و جایگزینی Ce^{3+} در آنها است [۱۴و۱۵]. در واقع با افزودن ناخالصی سریم، یک نوار ناخالصی در پایین نوار هدایت اکسید تیتانیم ایجاد می‌شود که از بازترکیب مجدد الکترون-حفره جلوگیری کرده و باعث جداسازی الکترون و حفره می‌شود. این نوار ناخالصی Ce^{3+} ، از به دام افتادن حفره‌ها توسط نوار Ti^{4+} در نوار رسانش جلوگیری کرده و این عمل باعث کاهش شدت فتولومینسانس و در نتیجه کاهش نوار ممنوعه^۱ می‌شود [۱۵].

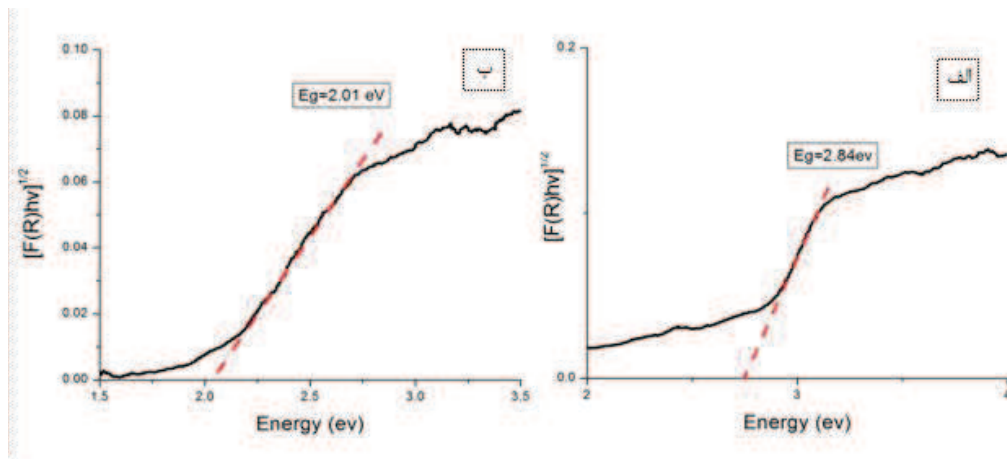
برای تعیین طول موج جذب در نمونه از آنالیز UV-Vis استفاده شد. شکل ۵ طیف انعکاسی UV-DRS برای نمونه خالص و نمونه با ناخالصی سریم را نشان می‌دهد. به منظور محاسبه گاف نواری نمونه‌ها، منحنی تائوک $((F(R)h\nu)^{1/2})$ برحسب انرژی فوتون $E(h\nu)$ رسم شد. $F(R)$ تابع کوبلکا-مونک و برابر با $(1-R)^2/2R$ است. بیشترین شیب خط مماس بر منحنی و محل تلاقی آن با محور انرژی، میزان

² Redshift

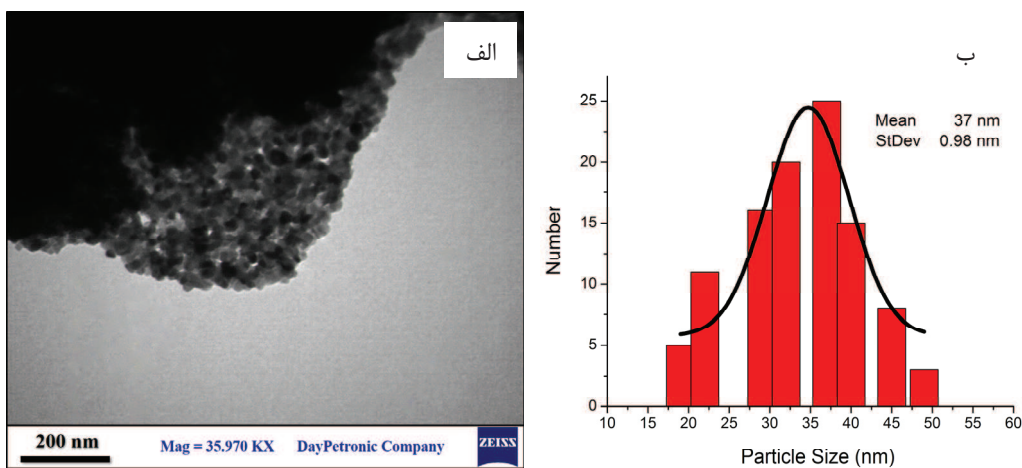
¹ Band gap



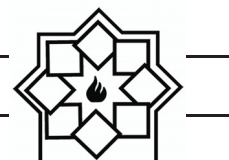
شکل ۴- طیف فتولومینسانس (PL) نمونه TiO_2 خالص و ناخالص بر حسب طول موج



شکل ۵- منحنی‌های تائوک نمونه (الف) خالص و (ب) با ناخالصی ۲۰٪ به منظور محاسبه گاف نواری



شکل ۶- (الف) تصویر TEM نانوذرات با ناخالصی ۲۰٪، (ب) منحنی توزیع اندازه نانوذرات منطبق شده با تابع گاوسی

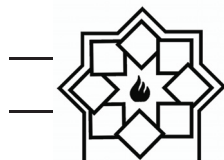


۵- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات اکسید تیتانیم خالص و آلیاژی Ce-TiO_2 با ناخالصی ۲۰٪ مولی با موفقیت با روش سل ژل با موفقیت ساخته شدند. نتایج ساختاری XRD نشان دادند که در نمونه خالص TiO_2 ، درصد کمی از فاز روتایل در ساختار تتراگونال وجود دارد که با افزودن ناخالصی سریم و نفوذ اتمهای Ce^{3+} درون ماتریس TiO_2 این مقدار کاهش یافته و فاز آنها به طور کامل به حالت آناتاز تبدیل شد. همچنین نتایج آنالیز XRD و FESEM نشان دادند که اندازه نانوذرات با افزایش ناخالصی سریم، کاهش یافت. نتایج آنالیز FTIR نشان داد که قله جذب ایجاد شده در عدد موج 3435 cm^{-1} مربوط به فعالسازی رادیکالهای OH است، که با افزودن ناخالصی مقدار آن افزایش یافته و در نتیجه باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در این نمونه شد. در آنالیز اپتیکی UV-DRS، طول موج جذب با وجود ناخالصی سریم افزایش نشان داد که منجر به ایجاد انتقال قرمز و کاهش گاف نواری تا $2/01 \text{ eV}$ در نمونه ناخالص شد. در نهایت، آنالیز PL نشان داد که میزان بازترکیب زوج حامل‌های الکترون-حفره با افزایش ناخالصی سریم کاهش داشته به طوری که برای نمونه ناخالص بواسطه کاهش میزان بازترکیب، افزایش فعالیت فتوکاتالیستی مشاهده شد.

مراجع

- L. Chen-Jui, and W. Chen-Hou, "Thickness dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO_2 thin films prepared by sol-gel spin coating", *Applied Surface Sciences*, vol. 280, pp. 737-744, 2013.
- [3] W.H. Ma, Z. Lu, and M.S. Zhang, "Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy", *Applied Physics A*, vol. 66, pp. 621-627, 1998.
- [4] B. O'Regan, and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [5] W. Xue, G. Zhang, X. Xu, X. Yang, C. Liu, and, Y. Xu, "Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate", *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, pp. 397-402, 2011.
- [6] M. Yanagawa, H. Chen, and L. Han, "Surface treatment for effective dye adsorption on nanocrystalline TiO_2 ", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, pp. 10-16, 2012.
- [7] C.H. Choi, Y.M. Jung, and S.B. Kim, "Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles", *Vibration Spectroscopy*, vol. 37, pp. 33-38, 2005.
- [8] M. Ramazani, M. Farahmandjou, and T.P. Firoozabadi, "Fabrication and Characterization of Rutile TiO_2 Nanocrystals by Water Soluble Precursor", *Physical Chemistry Research*, vol. 3, pp. 293-298, 2015.
- [9] M. Ramazani, M. Farahmandjou, and T.P. Firoozabadi, "Effect of Nitric acid on Particle Morphology of the Nano- TiO_2 ", *International journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, pp. 115-122, 2015.
- [10] M. Sathish, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, and C.S. Gopinath, "Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO_2 nanocatalyst",
- [1] H.Y. Yang, M.F. Lee, C.H. Huang, Y.S. Lo, Y.J. Chen, and M.S. Wang, "Glancing angle deposited titania films for dye-sensitized solar cells", *Thin films*, vol. 518, pp. 1590-1594, 2009.
- [2] W. Chung-Yi, L. Yuan-Ling, L. Yu-Shiu,



- Chemical Materials, vol. 17, pp. 6349-6353, 2005.
- [11] T. Ohno, "Preparation of S-doped TiO₂ and its sensitization", *Electrochemistry*, vol. 73, pp. 1047-1051, 2005.
- [12] J. Xiaoyuan, H. Li, and X. Zheng, "Catalytic activity of CuO loaded TiO₂/Al₂O₃ for NO reduction by CO", *Journal of Material Sciences*, vol. 43, pp. 6505-6512, 2008.
- [13] M. Popa, L. Diamandescu, F. Vasiliu, C.M. Teodorescu, V. Cosoveanu, M. Baia, M., Feder, L. Baia, and V. Danciu, "Synthesis, structural characterization, and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ aerogels", *Journal of Material Sciences*, vol. 44, pp. 358-364, 2009.
- [14] T. Marimuthu, N. Anandhan, S. Rajendran, M. Mummoorthy, and M. Vidhya, "Studies on pure and Ce doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique", *International Journal of ChemTech Research*, vol. 6, pp. 5309-5314, 2014.
- [15] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, and W.C.H. Choy, "Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control", *Applied Catalysis A: General*, vol. 285, pp. 181-189, 2005.
- [16] F. Landolsi, Y. Sun, H. Lu, F.H. Ghorbel, and J. Lou, "Regular and reverse nanoscale stick-slip behavior: Modeling and experiments", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2577-2582, 2010.
- [17] P. Scherrer. P, "Göttinger Nachrichten Gesell", *Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, pp. 98-100, 1918.