

اثر اصلاح نیتروژنی بر رفتار ابرآبدوست و عملکرد فتوکاتالیستی نانوساختارهای اکسید تیتانیوم

سعیده رضانی ثانی*

گروه فیزیک، واحد رودهن، دانشگاه آزاد اسلامی، رودهن، ایران

چکیده

نانوساختارهای اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نیتروژن به منظور بررسی همزمان خواص ابرآبدوستی و فعالیت فتوکاتالیستی سنتز و مورد مطالعه قرار گرفتند. ریزساختار و مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد تحلیل قرار گرفت که نتایج، تشکیل نانوسیم‌های منظم با زبری سطحی مطلوب و توزیع یکنواخت ساختارها را نشان داد. آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) بیانگر اصلاح موفقیت‌آمیز شیمی سطح در اثر دوپ نیتروژن بود و افزایش قابل توجه گونه‌های اکسیژنی غیرشبکه‌ای، به‌ویژه گروه‌های هیدروکسیل سطحی، مشاهده شد که نقش مؤثری در تقویت خواص سطحی دارند. رفتار آبدوستی نمونه‌ها از طریق بررسی انتشار آبی قطره آب بر روی سطح ارزیابی شد که نشان‌دهنده ایجاد خاصیت ابرآبدوستی در نمونه‌های اصلاح شده بود. عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌ها با بررسی تخریب رنگ متیل اورنج تحت تابش نور مرئی مطالعه شد و نتایج نشان داد که راندمان تخریب در نمونه‌های دوپ شده با نیتروژن به طور قابل توجهی افزایش یافته است. این بهبود عملکرد فتوکاتالیستی عمدتاً به افزایش جذب نور در ناحیه مرئی، کاهش بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره و افزایش تعداد مراکز فعال سطحی نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، اصلاح شیمی سطح و کنترل مورفولوژی نانوسیم‌ها منجر به هم‌افزایی میان ویژگی‌های نانو و شیمی سطح شد که اثر مستقیمی بر افزایش ابرآبدوستی و فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها دارد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانوساختارهای اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نیتروژن پتانسیل بالایی برای کاربردهای خودتمیزشونده و محیط‌زیستی دارند و می‌توانند به عنوان مواد کارآمد در سیستم‌های حذف آلودگی و بهبود عملکرد سطحی مورد استفاده قرار گیرند. این مطالعه زمینه مناسبی برای توسعه مواد نیمه‌رسانای پیشرفته با خواص چندگانه فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوسیم TiO_2 ، فتوکاتالیستی، ابرآبدوستی، نیتروژن

فصلنامه

ISC

انجمن

نانو

فناوری

ایران

ایمیل نویسنده مسئول: s_ramezanisani@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۴/۱۶

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۳/۰۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۲۷

۱-مقدمه

نانوساختارهای TiO_2 انجام شده است که در اکثر آنها ساختارها به شکل لایه نازک بوده اند و کمتر به ساختارهای یک بعدی توجه شده است [۱۸-۲۰].

با توجه به مطالعات اندک در زمینه فعالیت فتوکاتالیستی و آبدوستی نانو سیم های TiO_2 و همچنین لزوم ساخت در دمای پایینتر ۷۰۰ درجه، در این پژوهش، به ساخت نانو سیم های TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن در دمای ۵۰۰ درجه به جهت بررسی خواص فتوکاتالیستی و ابرآبدوستی پرداخته شده است. به منظور بررسی خواص فتوکاتالیستی، از ماده رنگی متیل اورنج استفاده شد.

۲- روش آزمایش

فرایند سنتز نانو سیم های TiO_2 مطابق با روش گزارش شده در کار قبلی [۲۰] انجام گرفت. بطور خلاصه، ورقه های Ti ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) به ضخامت ۰/۵ mm پس از شستشوی اولیه، در ۶۰ mL محلول NaOH با غلظت ۱۰ مولار حاوی (V/V) ۵٪ حلال استون قرار داده شدند و سپس به داخل اتوکلاو تفلون اندود به حجم ۱۲۰ mL منتقل شدند. دما و زمان واکنش به ترتیب ۱۸۰ درجه سانتیگراد و ۷۲ ساعت تنظیم شد.

بعد از اتمام واکنش، اتوکلاو به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد. در این مرحله هر دو سطح ورقه های Ti با غشا سفید رنگی پوشیده شده بود. به منظور انجام تبادل یونی، نمونه ها به مدت ۸ ساعت در محلول HCl ۰/۲ مولار غوطه ور شدند و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شدند تا PH به مقدار نرمال برسد. در نهایت به منظور اصلاح با نیتروژن، عملیات پخت نمونه ها در دمای ۵۰۰ درجه به مدت سه ساعت تحت جریان گاز نیتروژن انجام شد.

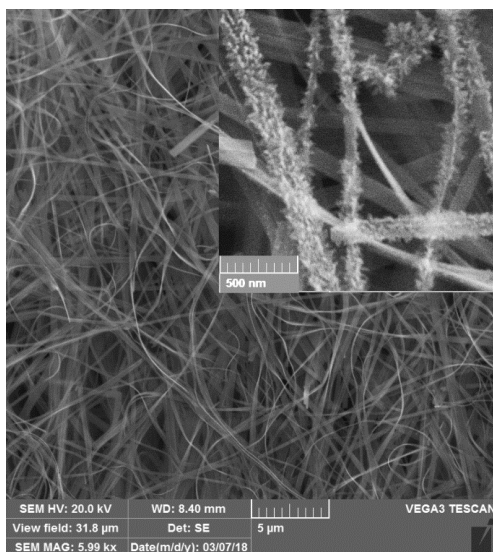
۳- تست فتوکاتالیست

فعالیت فتوکاتالیستی نمونه ها از طریق تخریب محلول متیل اورنژ (MO) تحت تابش لامپ LED با توان ۱۰ وات و طول موج ۴۰۰ nm به عنوان نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. حدود ۰/۰۱ گرم از نانو سیم های اصلاح شده با نیتروژن، به ۱۰ mL محلول متیل اورنژ با غلظت (20 mg/L) (PH برابر با ۴ اضافه شد. پیش از اعمال تابش، به منظور برقراری تعادل جذب- واجذب، محلول به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی نگه داشته شد. سپس منبع نور مرئی در فاصله ۵ cm بالای محلول نگه داشته شد. شدت تابش نور ۱ اندازه گیری شده با استفاده از پاورمتر (TES 13333) در حدود $1 \pm 6 \text{ W/m}^2$ بود. در بازه های زمانی ۱۰ دقیقه ای، ۱۰ mL از محلول بر داشته شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت سانتریفیوژ با سرعت rpm

با گسترش روزافزون صنایع در سال های اخیر، مشکلات زیست محیطی بشر به طور چشمگیری افزایش یافته است. از این رو، استفاده از فناوری های نوین به منظور حذف آلاینده ها و بهره گیری از سطوح با خاصیت خودتمیزشوندگی، به یکی از ضرورت های اساسی جوامع امروزی تبدیل شده است [۱-۳]. در میان مواد نیمه رسانا نظیر ZnO ، TiO_2 و WO_3 ... نانو ساختارهای یک بعدی TiO_2 به دلیل کاربردهای گسترده در قطعات اپتیکی [۴]، سلول های خورشیدی [۵]، فتوکاتالیست ها [۶] و سطوح خودتمیزشونده [۷]، به عنوان یکی از گزینه های مطلوب مطرح هستند. با این حال، به دلیل شکاف انرژی پهن (حدود $3/3 \text{ eV}$)، TiO_2 تنها در ناحیه فرابنفش فعال بوده و این موضوع کاربردهای آن را محدود می کند.

اصلاح نانو ساختارهای TiO_2 یکی از روش های مؤثر برای باریک کردن شکاف انرژی و بهبود خواصی نظیر فعالیت فتوکاتالیستی و خودتمیزشوندگی در ناحیه مرئی محسوب می شود. اصلاح به عنوان روشی پذیرفته شده، امکان انتقال لبه جذب نیمه رساناهای با شکاف انرژی پهن را به سمت ناحیه نور مرئی فراهم می سازد. امروزه اثر آلاینده های مختلف فلزی (Cu , Ag , Fe) و غیرفلزی (N , C , S) بر فعالیت فتوکاتالیستی نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است [۸-۱۱]. نتایج این تحقیقات نشان می دهد که نیتروژن به عنوان یک آلاینده می تواند تأثیر قابل توجهی بر خواص فتوکاتالیستی این ماده داشته باشد [۱۲-۱۳]. نیتروژن به دلیل اندازه اتمی قابل مقایسه با اکسیژن، انرژی یونیزاسیون پایین و پایداری شیمیایی مناسب، به راحتی در ساختار اکسید تیتانیوم نفوذ می کند [۱۴].

روش های متعددی برای ساخت نانو ساختارهای TiO_2 آلاینش یافته با نیتروژن گزارش شده است که از جمله آن ها می توان به روش های سل-ژل [۱۵]، اسپاترینگ [۱۶] و سینترینگ اکسید تیتانیوم در دماهای بالا تحت اتمسفر نیتروژن [۱۷] اشاره کرد. یکی از چالش های فرآیند ساخت در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد، افزایش تعداد جاهای خالی اکسیژن به دلیل غلظت بالای نیتروژن است. این پدیده منجر به تشکیل حالت های Ti^{3+} شده و این حالت ها می توانند به عنوان مراکز باز ترکیب الکترون-حفره عمل کرده و در نتیجه بازده فتوکاتالیستی را کاهش دهند. از سوی دیگر، خاصیت خودتمیزشوندگی بر پایه دو مکانیزم آب گریزی / آبدوستی سطح و فعالیت فتوکاتالیستی است؛ بنابراین بررسی همزمان این دو خاصیت امری ضروری به نظر می رسد. چندین تحقیق بر روی خواص همزمان فتوکاتالیستی و خود تمیزشوندگی



شکل ۱. تصویر SEM نانوسیم‌های TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن. مقیاس ۵ μm است. و مقیاس شکل داخل ۵۰۰ nm است.

به منظور بررسی ترکیب شیمیایی سطح و نقش آن در ایجاد خواص خود تمیزشوندگی، آنالیز XPS بر روی نمونه اصلاح شده با نیتروژن انجام شد (شکل ۲). طیف کلی XPS حضور عناصر Ti و N را تأیید می‌کند که بیانگر موفقیت فرآیند اصلاح سطح است. طیف $\text{O } 1s$ شامل دو پیک اصلی است که پیک 532 eV به پیوندهای گروه‌های هیدروکسیل سطحی (OH) و پیک 533.8 eV به آب جذب شده سطحی نسبت داده می‌شود. افزایش قابل توجه سهم مؤلفه مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در نمونه‌های اصلاح شده با نیتروژن نشان دهنده افزایش چگالی گروه‌های قطبی بر سطح است. این گروه‌ها نقش تعیین کننده‌ای در افزایش انرژی آزاد سطح و در نتیجه ایجاد رفتار ابرآبدوست ایفا می‌کنند [۲۲].

در طیف $\text{N } 1s$ ، پیک‌های مشاهده شده در محدوده انرژی بستگی مربوط به حالت‌های نیتروژن بین‌نشینی و پیوندهای N-O-Ti بوده که حاکی از برهم‌کنش مؤثر نیتروژن با شبکه اکسید تیتانیوم است [۲۳]. حضور این گونه‌ها منجر به ایجاد نقص‌های سطحی و تسهیل جذب گروه‌های هیدروکسیل می‌شود که این امر هم‌زمان موجب بهبود آبدوستی و افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نمونه می‌گردد. در طیف $\text{Ti } 2p$ XPS، دو پیک در محدوده 458 eV و 464 eV دیده می‌شود. که نشان دهنده حضور Ti^{+4} در شبکه است [۲۴].

۷۰۰۰ قرار گرفت تا کاتالیست از محلول جدا شود. در ادامه طیف جذب نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (JASCO, V-570) اندازه گیری شد. درصد تخریب متیل اورنج با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۲۱]:

$$\text{degradation (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

که C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه و نهایی متیل اورنج بعد از واکنش فتوکاتالیستی می‌باشند.

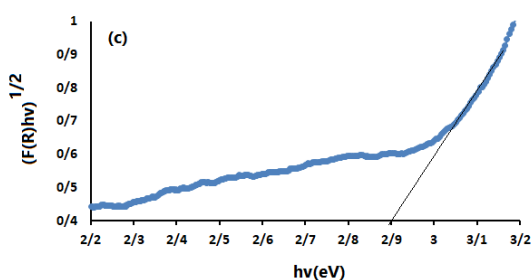
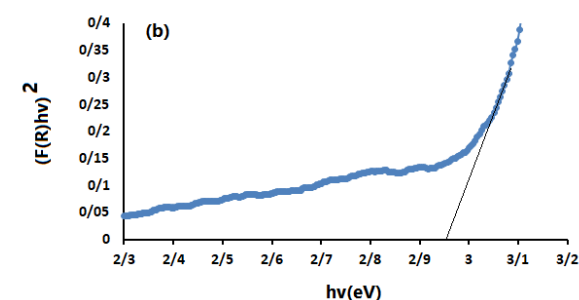
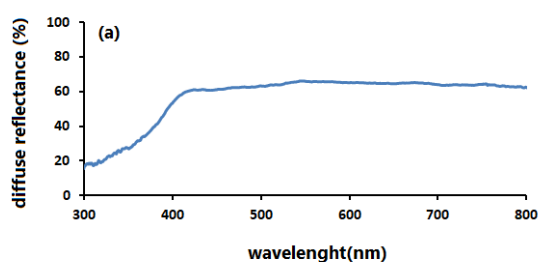
۴- تجزیه و تحلیل نتایج

۴-۱- خواص ساختاری

تصویر SEM نانوسیم‌های TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن در شکل ۱ نشان داده شده است. تصاویر SEM نشان دهنده تشکیل ساختارهای نانومقیاس با توزیع یکنواخت بر سطح نمونه است. این ساختارها موجب ایجاد زبری قابل توجه در مقیاس نانو شده و سطحی با نسبت مساحت واقعی به مساحت هندسی بالا فراهم کرده‌اند. چنین سطحی نقش مهمی در تقویت برهم‌کنش سطح با مولکول‌های آب ایفا می‌کند. علاوه بر این، افزایش سطح ویژه ناشی از ساختارهای نانومقیاس مشاهده شده در تصاویر، می‌تواند نقش موثری در افزایش تعداد مراکز فعال سطحی ایفا کند. این موضوع نه تنها در ایجاد رفتار ابرآبدوست مؤثر است، بلکه به بهبود عملکرد فتوکاتالیستی نیز کمک می‌کند، زیرا دسترسی آلاینده‌ها به مراکز فعال سطحی تسهیل می‌شود.

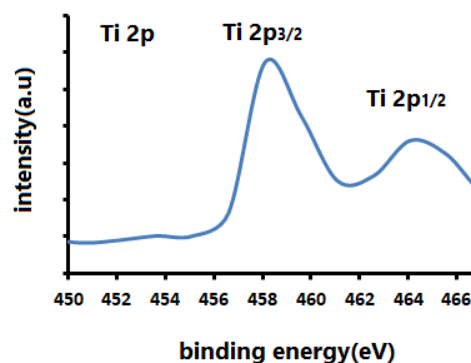
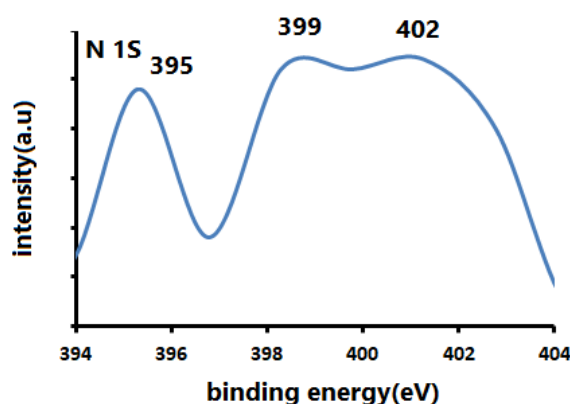
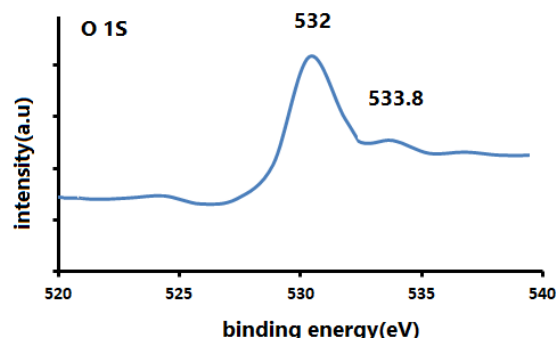
$$(F(R)hv)^m = C(hv - E_g) \quad , F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

که R بازتاب پخشی، hv انرژی فوتون و C ضریب تناسب است. در نیمه رساناها با گاف مستقیم، m برابر با ۲ است و برای گاف غیرمستقیم، m برابر با ۱/۲ می باشد. مطابق با شکل (b) ۳ و (c) ۳ گاف انرژی برای هر دو حالت رسم شده که به ترتیب مقادیر eV ۲/۹۵ و eV ۲/۹ به دست آمد که حاکی از باریک شدن گاف انرژی و انتقال به سمت ناحیه مرئی می باشد.



شکل ۳. (a) طیف بازتاب پخشی نانوسیمهای TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن. (b) تخمین گاف انرژی ($m=2$).

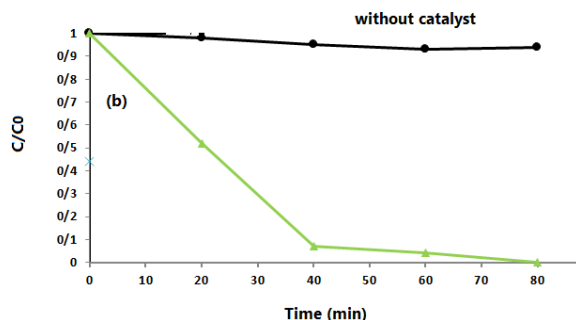
(c) تخمین گاف انرژی ($m=1/2$)



شکل ۲. تصویر XPS نانوسیمهای TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن

۴-۲- خواص اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نانوسیمهای TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن طیف بازتاب پخشی اندازه گیری شد. در شکل (a) ۳ لبه جذب در طول موج ۴۰۰ nm مشاهده می شود. گاف انرژی نانوسیمهای TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن با استفاده از مدل کاولکا - مانک مطابق با رابطه زیر محاسبه شد [۲۵] :



شکل ۴. (a) طیف جذب متیل اورنج. (b) غلظت متیل اورنج بر حسب زمان

رفتار ابر آبدوست نمونه از طریق پخش شدن آبی قطره آب بر سطح تایید شد، به طوری که پس از تماس، قطره بدون تشکیل زاویه تماس مشخص به سرعت بر روی سطح پخش شد. شکل ۵ قطره آب بر روی زیرلایه Ti را نشان می‌دهد که رفتاری آبدوست دارد و شکل (a-d) ۶ پخش شدن قطره آب بر روی نانوسیم های TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن را نشان می‌دهد.

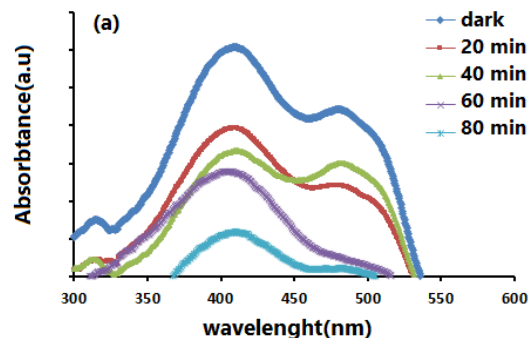


شکل ۵. رفتار آبدوستی قطره آب بر روی زیرلایه تیتانیوم

۳-۴- خواص فتوکاتالیستی و ابر آبدوستی

برای مطالعه خواص فتوکاتالیستی نانوسیم های TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن از محلول متیل اورنج استفاده شد. شکل (a) ۴ نمودار کاهش غلظت در زمان ۸۰ دقیقه نشان می‌دهد و در شکل (b) ۴ میزان تخریب نسبت به غلظت اولیه در مدت زمان ۸۰ دقیقه نشان داده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان تخریب به حدود ۸۰ درصد رسیده است.

دوپ نیتروژن منجر به ایجاد ترازهای انرژی جدید در نزدیکی نوار ظرفیت اکسید تیتانیوم شده و در نتیجه جذب نور در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد. این امر موجب تولید مؤثرتر زوج‌های الکترون-حفره تحت تابش نور و افزایش تعداد حامل‌های بار فعال می‌شود. علاوه بر این، تغییر محیط الکترونی یون‌های تیتانیوم که در نتایج XPS مشاهده شد، می‌تواند به کاهش نرخ بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره کمک کند. همچنین، افزایش قابل توجه گروه‌های هیدروکسیل سطحی ($-\text{OH}$) که در طیف O 1s مشاهده شد، نقش کلیدی در بهبود فرآیند فتوکاتالیستی ایفا می‌کند. این گروه‌ها به عنوان مراکز فعال واکنشی عمل کرده و با به دام انداختن حفره‌های نوری، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ($\cdot\text{OH}$) را تسهیل می‌کنند. رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدشده از جمله عوامل اصلی در تخریب آلاینده‌های آلی به شمار می‌روند. علاوه بر این، سطوح نانومقیاس مشاهده‌شده در تصاویر SEM موجب افزایش سطح ویژه و دسترسی بهتر آلاینده‌ها به مراکز فعال سطحی می‌شود و در نهایت منجر به افزایش راندمان تخریب فتوکاتالیستی می‌شود [۲۶].



۵- نتیجه گیری

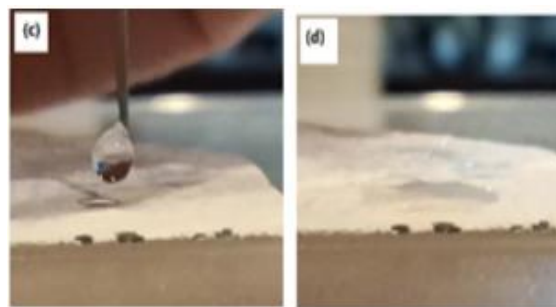
در این پژوهش، نانوساختارهای اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نیتروژن با هدف بررسی همزمان خواص ابرآبدوستی و فتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان داد که تشکیل معماری نانومقیاس و زبری مناسب سطح، شرایط لازم برای تقویت ترشوندگی را فراهم می کند. تحلیل XPS نیز بیانگر اصلاح مؤثر شیمی سطح در اثر دوپ نیتروژن و افزایش قابل توجه گونه های اکسیژنی غیرشبهه ای، به ویژه گروه های هیدروکسیل سطحی بود که نقش کلیدی در ایجاد رفتار ابرآبدوست ایفا می کنند.

آزمون های آبدوستی نشان داد که قطره آب پس از تماس با سطح نمونه ها به صورت آبی پخش شده و زاویه تماس عملاً به صفر میل می کند که بیانگر ابرآبدوستی شدید سطوح اصلاح شده است. از سوی دیگر، نتایج فتوکاتالیستی حاکی از بهبود عملکرد نمونه های اصلاح شده با نیتروژن در تخریب آلاینده آلی تحت تابش نور است که این امر به افزایش جذب نور، کاهش بازترکیب حامل های بار و افزایش مراکز فعال سطحی نسبت داده می شود.

در مجموع، هم افزایی میان معماری نانومقیاس سطح و اصلاح شیمی سطح ناشی از دوپ نیتروژن منجر به ایجاد سطوحی با ابرآبدوستی بالا و فعالیت فتوکاتالیستی بهبود یافته شده است. این ویژگی ها، نمونه های مورد مطالعه را به گزینه ای مناسب برای کاربردهای خودتمیزشونده، پوشش های ضد مه و سامانه های فتوکاتالیستی زیست محیطی تبدیل می کند.

۶- منابع

- [1]. S.A. Kavitha, P. Deeksha, G. Deepika, J. Nishanthini, G.S. Hikku, S.S. Antinate, K. Jeyasubramanian, R. Murugesan, Super-hydrophobicity: mechanism, fabrication and its application in medical implants to prevent biomaterial associated infections, J. Ind. Eng. Chem. 92 (2020) 1–17.
- [2]. K.S. Liu, M.Y. Cao, A. Fujishima, L. Jiang, Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications, Chem. Rev. 114 (2014) 10044–10094
- [3]. T. Martinez, A. Bertron, E. Ringot, G. Escadeillas, Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates, Build. Environ. 46 (2011) 1808–1816

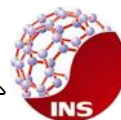


شکل ۶. رفتار ابرآبدوستی قطره آب بر روی نانوسیم های TiO_2 اصلاح شده با نیتروژن

ابرآبدوستی مشاهده شده در نمونه های اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نیتروژن را می توان به ترکیب همزمان ساختار نانومقیاس و تغییرات شیمیایی سطح نسبت داد. دوپ نیتروژن منجر به ایجاد ترازهای انرژی جدید و افزایش چگالی نقص های سطحی شده که این امر جذب گروه های هیدروکسیل ($-\text{OH}$) بر سطح را تسهیل می کند. افزایش تعداد این گروه ها موجب افزایش انرژی آزاد سطح و در نتیجه تمایل شدید سطح به برهم کنش با مولکول های آب می شود. در چنین شرایطی، قطره آب پس از تماس با سطح به صورت آبی پخش شده و زاویه تماس عملاً به صفر میل می کند. به همین دلیل، اندازه گیری زاویه تماس به روش متداول امکان پذیر نبوده و رفتار ابرآبدوستی نمونه از طریق پخش شدن سریع قطره آب بر سطح تأیید می شود.

از دیدگاه خودتمیزشوندگی، سطح ابرآبدوست مورد مطالعه از مکانیزم «شستشوی لایه ای آب» پیروی می کند. در این مکانیزم، آب به جای تشکیل قطره های مجزا، به صورت یک لایه پیوسته بر سطح گسترده شده و قادر است آلودگی ها و ذرات چسبیده به سطح را به طور مؤثر جدا و حذف نماید. این نوع خودتمیزشوندگی به ویژه برای کاربردهایی نظیر سطوح ضد مه، پوشش های شیشه ای و تجهیزات نوری اهمیت دارد.

علاوه بر این، با دارا بودن خاصیت فتوکاتالیستی، سطح اصلاح شده می تواند هم زمان از دو مسیر فیزیکی و شیمیایی در فرآیند خودتمیزشوندگی مشارکت کند؛ به طوری که آلودگی های آلی تحت تابش نور تجزیه شده و در کنار آن، آب به واسطه ابرآبدوستی سطح، باقی مانده آلودگی ها را از سطح شستشو می دهد. این هم افزایی، پتانسیل بالای نمونه های اصلاح شده با نیتروژن را برای کاربردهای خودتمیزشونده پیشرفته نشان می دهد.



- [13]. Fengyu Gao, Jiyue Zhang, Jiaying Jiang, Xiaolong Tang, Yuansong Zhou, Honghong Y Visible light-induced photocatalytic oxidation of gaseous ammonia on C surface-coated N-TiO₂ catalyst: synthesis, properties and mechanism, Separation and Purification Technology, 328, (2025), 130349
- [14]. Wang. G, Li. G, Titania from nanoclusters to nanowires and nanoforks”, Eur. Phys. J. D, vol. 24, pp. 335-360, 2003.
- [15]. Nur Adilah Adanan, Nurul Hidayah Mohamad Idris, Hooi Ling Lee, Carbon, nitrogen co-doped TiO₂ nanoparticles *via* sol-gel route: An approach for chlorpyrifos degradation, Desalination and Water Treatment, 321, (2025), 100935
- [16]. Xin-Xian Yang, Fu-Hsing Lu Enhancement of photoelectrochemical performance for nitrogen-doped titanium dioxide-based thin films produced by a facile air-based sputtering deposition, Ceramics International, 50,(2024), 7817-7826
- [17]. X. Zhou, J.Lu, J. Jiang, X. Li, M. Lu, G. Yuan, Z. Wang, M. Zheng. H. Jin Seo, Simple fabrication of N-doped mesoporous TiO₂ nanorods with the enhanced visible light photocatalytic activity, Nanoscale Res. Lett., 9 (2014) 2–7.
- [18]. D. Mardare , D. Luca, C.-M. Teodorescu , D. Macovei, On the hydrophilicity of nitrogen-doped TiO₂ thin films, Surface Science 601 (2007) 4515–4520
- [19]. L. Bergamonti , G. Predieri , Y. Paz , L. Fornasini c, P.P. Lotti I, F. Bondioli, Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for Cultural Heritage, microchemical journal, 133, (2017), 1-12
- [20]. C. Garlisi, C. Yun Lai, L. George, M. Chiesa, G. Palmisano, Relating photoelectrochemistry and wettability of sputtered Cu- and N-doping TiO₂ thin films via an integrated approach, J. Phys.Chem. C, 122, 23,(2018), 12369-12376
- [21]. S. Ramezani Sani, F. Mohseni, M. Javid and A. Mortezaali, Preparation of TiO₂ one-dimensional nanostructures: The effect of oxidizing solvent on structural properties and photocatalytic activity, Eur. Phys. J. Plus 131, (2016), 370
- [22]. Z.M. El-Bahy, A.A. Ismail, R.M. Mohamed, Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue), J. Hazard. Mater. 166, (2009) 138–143.
- [4]. E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos, Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania, Science 281 (1998) 802
- [5]. N.G. Park, J. Van de Lagemaat, A.J. Frank, Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells, J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 8989
- [6]. S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, Self-Organized, Free-Standing TiO₂ Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications, Nano Lett. 7 (2007) 862
- [7]. Yuanchen Wei, Que Wu, Hong Meng, Yongqing Zhang and Changlu Cao, Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of TiO₂-based building materials, RSC Adv, 14 (2023), 20584–20597
- [8]. M.R.D. Khaki, B. Sajjadi, A. Raman, W.M.A.W. Daud, S. Shmshirband, Sensitivity analysis of the photoactivity of Cu-TiO₂/ZnO during advanced oxidation reaction by Adaptive Neuro-Fuzzy Selection Technique, Measurement 77 (2016) 155–174.
- [9]. Y. Ping Lin, M. Mehrvar, Photocatalytic Treatment of An Actual Confectionery Wastewater Using Ag/TiO₂/Fe₂O₃: optimization of photocatalytic reactions using surface response methodology”, Catalysts, 8(10) (2018) 409, pp. 1–17.
- [10]. N. Erdoganb, A. Bouziania, J. Parkc, M. Micusikd, S. Young Kime, E. Majkova, M. Omastovad, A. Ozturka, Synthesis and enhanced photocatalytic activity of nitrogen-doped triphasic TiO₂ nanoparticles, J. Photochem. Photobiol., A 377 (2019), 92–100
- [11]. **M. Riazian, The Increase of the Photodegradation and the Improvement of the Electrical Properties of Titanate Nanorods doped by Aluminum Oxide and Calcination Temperature, 7(2), (1399), 10-18**
- [12]. X. Song, W. Li, D. He, H. Wu, Z. Ke, C. Jiang, G. Wang, Water splitting: the “MidasTouch” transformation of TiO₂ nanowire arrays during visible light photoelectrochemical performance by carbon/nitrogen coimplantation, Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1800165



- [23]. N. Erdoganb, A. Bouziania, J. Parkc, M. Micusikd, S. Young Kime, E. Majkovaf, M. Omastovad, A. Ozturka, Synthesis and enhanced photocatalytic activity of nitrogen-doped triphasic TiO₂ nanoparticles, J. Photochem. Photobiol., A 377 (2019),92–100
- [24]. Yu. Aimin, Wu. Guangjun, Z. Fuxiang, Y. Yali, G. Naijia, Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanowires with visible light response, Catal. lett 129, (2009) 507–512.
- [25]. Z. Liu, L. Xing, H. Ma, L. Cheng, J. Liu, J. Yang, Q. Zhang, Sulfated Ce-doped TiO₂ as visible light driven photocatalyst: preparation, characterization and promotion effects of Ce doping and sulfation on catalyst performance, Environ. Prog. Sustain. 36, (2016) 494–1454
- [26]. M.G. Zachary, L. Aaron, G.J. Snyder, Optical band gap and the Burstein-Moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared Fouriertransform spectroscopy, New J. Phys. 15 (2013) 075020.