

Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Tổng hợp thủy nhiệt vật liệu nano TiO_2 đồng pha tạp Co^{2+} , Fe^{3+} và khả năng quang xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại đến ánh sáng nhìn thấy Hydrothermal synthesis of Co^{2+} , Fe^{3+} co-doped TiO_2 nanomaterials and photocatalyst ability in the ultraviolet to the visible light region

Nguyễn Thị Tuyết Mai*, Nguyễn Kim Ngà, Đặng Thị Minh Huệ, Lương Xuân Điển, Tạ Ngọc Dũng, Huỳnh Đăng Chính

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam *Email: maibk73@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: Accepted:

Keywords: anatase TiO_2 nanoparticles, TiO_2 photocatalysis, Co^{2+} doped TiO_2 , Fe^{3+} doped TiO_2

ABSTRACT

The Co^{2+} single doped and Co^{2+} , Fe^{3+} co-doped anatase TiO_2 nanoparticles have been fabricated by hydrothermal method. Characteristics of materials are studied by physical methods: X-ray diffraction method (XRD); scanning electron microscopy method (SEM); energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS); UV-Vis absorption spectroscopy method. The photocatalyst properties of the TiO_2 nanoparticles samples were studied to decompose methylene blue dyes under illumination by ultraviolet light and visible light. The results showed that, Co^{2+} , Fe^{3+} co-doped anatase TiO_2 nanoparticlesthat enhance the photocatalytic efficiency compared with Co^{2+} single-doped TiO_2 and much higher than non-doped TiO_2 after irradiation by ultraviolet light and visible light.

Giới thiệu chung

Ngày nay, với sự phát triển nhanh và mạnh về mọi mặt của thế giới, lượng chất thải, sự ô nhiễm chất bẩn hữu cơ cũng theo đó tăng lên nhanh chóng. Môi trường sống hiện đại của chúng ta ngày càng chịu ô nhiễm nặng do các chất độc hữu cơ chưa qua xử lý đi theo các nguồn khí thải, nước thải. Những chất thải này phổ biến thường chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như các hợp chất vòng benzen, những chất có nguồn gốc từ các chất tẩy rửa, thuốc trừ sâu, thuốc kích thích sinh trưởng, thuốc diệt cỏ, hóa chất công nghiệp...[1,2,3] Hiện nay, để xử lí chúng thông thường không sử dụng chất oxi hóa thông thường ,do đạt hiệu quả rất thấp. Những loại vật liệu mới với tính năng ưu việt trong lĩnh vực ứng dụng xử lý môi trường đang là

một trong những hướng được ưu tiên phát triển nghiên cứu, ví dụ như vật liệu TiO₂, ZnO, SnO₂... ở kích thước nano là chất xúc tác quang có hiệu quả mạnh, có khả năng phân hủy các chất thải hữu cơ bền vững. Việt Nam là một nước nhiệt đới cận xích đạo, lượng ánh sáng chiếu của mặt trời hàng năm rất cao. Do đó, một trong những mục đích khi cải tiến hiệu suất quá trình xúc tác quang của TiO2 là làm tăng hoạt tính quang xúc tác bằng cách làm giảm kích thước hạt tinh thể của vật liệu TiO₂ hoặc làm giảm độ rộng vùng cấm hoặc làm dịch chuyển bờ hấp thụ của vật liệu từ vùng tử ngoại tới vùng khả kiến để tận dụng nguồn năng lượng từ mặt trời có ý nghĩa thực tiễn rất cao [4,5,6]. Nhiều giải pháp nghiên cứu đã được thực hiện như: pha tạp vào vật liệu TiO₂ các ion của kim loại chuyển tiếp như Fe, Cu, V, Cr; hoặc các ion của phi kim như S, C, N; hoặc chế tạo các nanocomposites [1-9]. Tuy

nhiên vẫn cần có những nghiên cứu có tính hệ thống nhằm nâng cao hiệu quả xúc tác quang của vật liệu loại này dưới nguồn chiếu sáng tử ngoại và nhìn thấy. Từ những nhận xét trên, trong nghiên cứu này đã tiến hành: Chế tạo vật liệu bột nano anatase TiO₂ pha tạp đồng thời ion Co²⁺ và Fe³⁺ bằng phương pháp thủy nhiệt và khảo sát khả năng xúc tác quang phân hủy xanh metylen dưới chiếu ánh sáng tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

1. Vật liệu, hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng đều thuộc loại tinh khiết phân tích (PA): Tetraisopropyl Titanate $Ti(i-OC_3H_7)_4$ (Merck); Cobalt(II) acetate tetrahydrate (CH $_3$ COO) $_2$ Co.4H $_2$ O (AR- 99,9%, TQ); Ferric nitrate nonahydrate Fe(NO $_3$) $_3$. 9H $_2$ O (AR- 99,9%, TQ); Acetyl acetone C $_5$ H $_8$ O $_2$ (Merck); Ethanol C $_2$ H $_5$ OH (Merck); Nước cất hai lần được sử dụng cho tất cả các thí nghiệm.

2. Chế tạo thủy nhiệt bột nano TiO_2 pha tạp các ion Co^{2+} và Fe^{3+}

Lấy một lượng thể tích đã tính toán hỗn hợp gồm C₂H₅OH và C₅H8O₂ cho khuấy trộn đồng đều trên máy khuấy từ trong 15 phút. Sau đó cho lượng Tetraisopropyl Titanate (Ti(i-OC₃H₇)₄) vào từ từ hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy trong 30 phút, được dung dịch A. Một lượng thể tích khác gồm C₂H₅OH, C₅H₈O₂, H₂O và lượng muối (CH₃COO)₂Co.4H₂O, Fe(NO₃)₃. $9H_2O$ theo tính toán (với số mol H_2O : $Ti^{4+} = 1:1$), cho khuấy trôn đồng đều trên máy khuấy từ trong 30 phút, được dung dịch B. Sau đó nhỏ từ từ dung dịch B vào dung dịch A và tiếp tục khuấy trộn hỗn hợp dung dịch trong 30 phút. Cho hỗn hợp dung dịch này vào bình thủy nhiệt ở nhiệt độ 180 °C trong 12 giờ. Sản phẩm mẫu bột thu được sau khi thủy nhiệt đem rửa ly tâm nhiều lần bằng nước cất cho đến pH= 7. Sấy mẫu bột ở 90 °C trong 24 giờ, rồi đem nghiền mịn mẫu trên cối mã não để thu được các mẫu bột nano TiO₂ pha tạp ion Co²⁺ và Fe³⁺ tương ứng.

Trong phần tính toán lượng muối $(CH_3COO)_2Co.4H_2O$ và $Fe(NO_3)_3$. $9H_2O$ được lấy với số mol thay đổi so với Ti^{4+} là: 5% Co^{2+} ; 2% Co^{2+} và 2,5% Fe^{3+} ; 1% Co^{2+} và 2,5% Fe^{3+} , tương ứng với các mẫu bột nano TiO_2 pha tạp chế tạo được ký hiệu: TiO_2 - TiO_2 - TiO_3

Một mẫu bột nano TiO_2 không pha tạp được chế tạo với quy trình hoàn tương tự như trên, nhưng ở dung dịch B không cho thêm muối Co^{2+} , Fe^{3+} được sử dụng để so sánh.

3. Các phương pháp nghiên cứu

Các đặc tính của vật liệu được nghiên cứu bởi các phương pháp: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy D8 Advance Bruker Diffractometer với tia nhiễu xạ tới Cu-Ka (λ= 1,54056 A°) tại Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên- ĐHQGHN; phương pháp hiển vi điện tử quét SEM được ghi trên máy Hitachi S4800 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung Ương; phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis được ghi trên máy Jasco V-670 tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội; Khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy chất metylen được đo trên máy Spectrometer Agilent 8453 tại Bộ môn Hóa Vô cơ Đại cương- Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Kết quả và thảo luận

1. Kết quả chế tạo mẫu

Bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 180°C trong 12 giờ đã chế tạo được:

- Vật liệu bột nano anatase TiO₂ không pha tạp (TiO₂).
- Vật liệu bột nano anatase TiO_2 pha tạp một loại ion Co^{2+} (TiO_2 -x%Co).
- Vật liệu bột nano anatase TiO_2 pha tạp đồng thời hai loại ion Co^{2+} , Fe^{3+} (TiO_2 -x%Co-y%Fe).

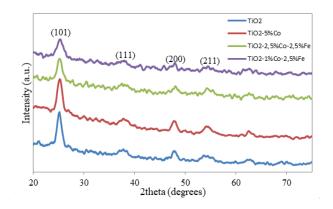
2. Đặc trưng cấu trúc các mẫu vật liệu bột nano ${\rm TiO_2}$ chế tạo

Đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu bột nano chế tạo: TiO_2 ; TiO_2 -5%Co; TiO_2 -2,5%Co-2,5%Fe; TiO_2 -1%Co-2,5%Fe được thể hiện trên giản đồ nhiễu xạ tia X Hình 1. Trên giản đồ XRD cho thấy các mẫu bột vật liệu đều có pic nhiễu xạ tương ứng ở các vị trí 25,2°, 38,3°, 48,1° và 54° được quy cho tương ứng với các mặt nhiễu xạ (101), (111), (200) và (211) của anatase TiO_2 (theo thẻ phổ chuẩn TiO_2 JCPDS 21-1272), và các pic nhiễu xạ đều được mở rộng. Như vậy, các mẫu vật liệu bột nano TiO_2 chế tạo đều có kích thước tinh thể cỡ nano-mét và ở dạng đơn pha anatase.

Áp dụng phương trình Scherrer (1) tính được kích thước hạt tinh thể của các mẫu vật liệu bột nano TiO_2 ; $\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Co}$; $\text{TiO}_2\text{-}2,5\%\text{Co}\text{-}2,5\%\text{Fe}$; $\text{TiO}_2\text{-}1\%\text{Co}\text{-}2,5\%\text{Fe}$ tương ứng là: 7,8 nm; 7,6 nm; 7,5 nm và 6,2 nm.

$$D = 0.9 (\lambda/\beta \cos(2\theta))$$
 (1)

(*Trong đó*: D - kích thước hạt tinh thể trung bình; λ -bước sóng của các tia X, bức xạ Cu-K α với bước sóng λ = 1,5406A $^{\circ}$; β - độ bán mở rộng của pic nhiễu xạ; 2 θ -góc nhiễu xạ ở vị trí mặt nhiễu xạ (101)).



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu bột nano TiO₂; TiO₂-5%Co; TiO₂-2,5%Co-2,5%Fe; TiO₂-1%Co-2.5%Fe

Từ kết quả tính kích thước hạt tinh thể của các mẫu vật liệu chế tạo cho thấy, các mẫu bột nano TiO_2 có sự pha tạp bởi các ion Co^{2+} , Fe^{3+} đều làm giảm kích thước hạt tinh thể hơn so với mẫu bột nano TiO_2 không pha tạp. Mặt khác, các mẫu vật liệu bột nano TiO_2 chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt trong nghiên cứu này đã làm giảm kích thước hạt tinh thể hơn hẳn so với chế tạo theo phương pháp sol-gel hay thủy nhiệt đã thực hiện trước đó (kích thước hạt tinh thể ~18-30 nm) [1-4].

3. Hình thái học của các mẫu vật liệu bột nano ${\rm TiO_2}$ chế tạo

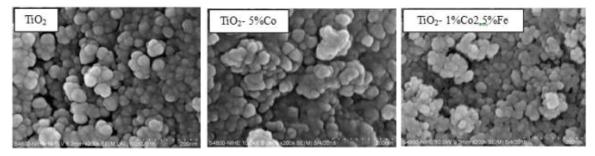
+ Hình thái học bề mặt của vật liệu chế tạo:

Các mẫu vật liệu bột nano TiO_2 chế tạo được xác định hình dạng và sự phân bố hạt tinh thể bằng chụp vi cấu trúc SEM được thể hiện trên Hình 2. Trên hình SEM (Hình 2) cho thấy, các mẫu vật liệu bột nano TiO_2 ; TiO_2 -5%Co và TiO_2 -1%Co-2,5%Fe đều có hình dạng các hạt tinh thể là hình cầu, phân tán đồng đều với kích thước hạt cỡ $10 \div 14$ nm (phù hợp với kết quả XRD ở trên).

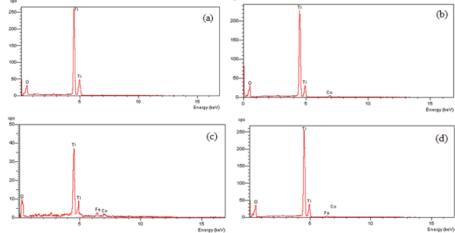
+ Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS):

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) của các mẫu vật liệu bột nano TiO_2 ; TiO_2 -5%Co TiO_2 -2,5%Co-2,5%Fe và TiO_2 -1%Co-2,5%Fe được thể hiện ở Hình 3(a,b,c,d).

Trên hình phổ tán xạ năng lượng tia X ở trên cho thấy: mẫu bột nano TiO_2 (a) chỉ có sự xuất hiện pic của các nguyên tố Ti, O; mẫu TiO_2 -5%Co (b) có sự xuất hiện pic của các nguyên tố Ti, O, Co; mẫu TiO_2 -2,5%Co-2,5%Fe (c) và TiO_2 -1%Co-2,5%Fe (d) thì ngoài píc của các nguyên tố Ti, O, Co còn có thêm pic của nguyên tố Fe, với cường độ pic được tăng, giảm theo hàm lượng chất pha tạp tăng, giảm tương ứng. Như vậy, cho thấy có sự pha tạp bởi các ion Co và ion Fe vào mẫu bột nano TiO_2 chế tạo tương ứng.



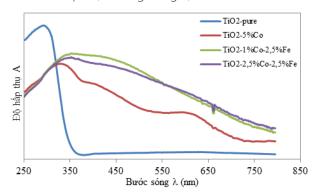
Hình 2. Hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu vật liệu bột nano TiO₂; TiO₂-5%Co và TiO₂-1%Co-2,5%Fe



Hình 3. Phổ EDS của các mẫu TiO₂(a); TiO₂-5%Co(b); TiO₂-2,5%Co-2,5%Fe(c) và TiO₂-1%Co-2,5%Fe(d)

4. Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis

Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu bột nano TiO_2 ; TiO_2 -5%Co; TiO_2 -2,5%Co-2,5%Fe và TiO_2 -1%Co-2,5%Fe được thể hiện trên Hình 4. Kết quả Hình 4 cho thấy, các mẫu vật liệu bột nano TiO_2 được pha tạp bởi các ion Co^{2+} , Fe^{3+} (TiO_2 -5%Co; TiO_2 -2,5%Co-2,5%Fe và TiO_2 -1%Co-2,5%Fe) đều có sự chuyển dịch bờ hấp thụ về phía bước sóng ánh sáng nhìn thấy $\lambda \approx 400$ -750 nm. Trong khi đó, mẫu bột nano TiO_2 không pha tạp thì có bờ hấp thụ ở vùng tử ngoại $\lambda \leq 350$ nm.



Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu bột nano TiO₂; TiO₂-5%Co; TiO₂-2,5%Co-2,5%Fe và TiO₂-1%Co-2,5%Fe

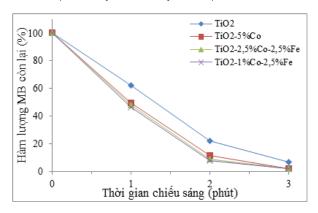
Điều này có thể được giải thích là do khi mẫu nano TiO_2 được pha tạp bởi các ion Co^{2+} , Fe^{3+} thì các ion này sẽ tạo ra mức năng lượng trung gian nằm trong vùng cấm (Eg) của TiO_2 , làm giảm khe năng lượng vùng cấm Eg này và do đó làm dịch chuyển bước sóng hấp thụ của vật liệu về phía bước sóng ánh sáng nhìn thấy [5,6,7]. Mẫu bột nano TiO_2 được pha tạp đồng thời bởi ion Co^{2+} , Fe^{3+} có bước sóng ánh sáng dịch chuyển về vùng nhìn thấy nhiều hơn so với mẫu TiO_2 đơn pha tạp.

5. Khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu xanh metylen dưới chiếu ánh sáng tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy

Thí nghiệm khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu xanh metylen (MB) của vật liệu chế tạo: Nguồn ánh sáng tử ngoại được lấy từ nguồn đèn cao áp thủy ngân Osram 220V-250W -hãng Philips; Nguồn ánh sáng nhìn thấy được lấy từ nguồn đèn ánh sáng thường Osram 220V-250W -hãng Philips. Dung dịch chất màu xanh metylen khảo sát được pha với nồng độ 0,014 g/L. Lượng chất xúc tác được lấy sử dụng cho mỗi thí nghiệm là 0,4 g/L. Trong thí nghiệm khảo sát khả năng phân hủy xanh metylen dưới chiếu ánh sáng nhìn thấy, một lượng nhỏ H₂O₂ (0,2%) được thêm vào cùng với dung dịch hỗn hợp chất màu MB và chất xúc tác, có vai trò là chất trợ xúc tác.

+ Khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu xanh metylen của các mẫu bột nano TiO₂ dưới chiếu ánh sáng tử ngoại:

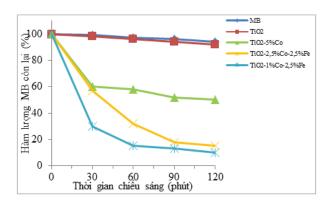
Tính chất xúc tác quang phân hủy xanh metylen của các mẫu bột nano TiO_2 ; TiO_2 -5%Co; TiO_2 -2,5%Co-2,5%Fe và TiO_2 -1%Co-2,5%Fe dưới chiếu ánh sáng tử ngoại được thể hiện ở Hình 5. Kết quả Hình 5 cho thấy, các mẫu bột nano TiO_2 pha tạp có tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu tốt hơn so với mẫu TiO_2 không pha tạp. Hiệu suất phân hủy xanh metylen tốt nhất là ở mẫu TiO_2 -1%Co-2,5%Fe, đạt ~98% sau 3 giờ chiếu ánh sáng tử ngoại. Mẫu TiO_2 không pha tạp đạt hiệu suất phân hủy xanh metylen thấp nhất đạt ~93%.



Hình 5. Tính chất xúc tác quang phân hủy xanh metylen của các mẫu bột nano TiO₂; TiO₂-5%Co; TiO₂-2,5%Co-2,5%Fe và TiO₂-1%Co-2,5%Fe dưới chiếu ánh sáng tử ngoại

+ Khảo sát tính chất xúc tác quang phân hủy chất màu xanh metylen của các mẫu bột nano TiO_2 dưới chiếu ánh sáng nhìn thấy:

Tính chất xúc tác quang của các mẫu bột nano TiO₂; TiO₂-5%Co; TiO₂-2,5%Co-2,5%Fe; TiO₂-1%Co-2,5%Fe và mẫu MB (được sử dụng để so sánh) dưới chiếu ánh sáng nhìn thấy được thể hiện ở Hình 6. Trên Hình 6 cho thấy rõ khả năng xúc tác quang phân hủy chất màu xanh metylen của các mẫu bột nano TiO₂ pha tạp đồng thời các ion Co²⁺, Fe³⁺ tốt hơn nhiều so với mẫu TiO₂ đơn pha tạp. Mẫu TiO₂ không pha tạp cũng như mẫu xanh metylen không sử dụng chất xúc tác TiO₂ (mẫu MB), thì hầu như không có khả năng xúc tác quang phân hủy chất màu trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Mẫu TiO₂-1%Co-2,5%Fe đạt hiệu suất xúc tác quang phân hủy xanh metylen tốt nhất (~90%) sau 2 giờ chiếu ánh sáng nhìn thấy. Mẫu TiO2-2,5%Co-2,5%Fe đạt hiệu suất xúc tác quang phân hủy xanh metylen ~85%. Mẫu TiO₂ đơn pha tạp ion Co²⁺ đạt hiệu suất xúc tác quang kém hơn ~50% sau 2 giờ chiếu ánh sáng nhìn thấy.



Hình 6. Tính chất xúc tác quang phân hủy xanh metylen của các mẫu bột nano TiO₂; TiO₂-5%Co; TiO₂-2,5%Co-2,5%Fe và TiO₂-1%Co-2,5%Fe dưới chiếu ánh sáng nhìn thấy

Điều này có thể được giải thích là do khi có sự pha tạp đồng thời ion Co²⁺ và Fe³⁺ có sự hiệp đồng tương tác hỗ trợ của 2 ion tạp Co, Fe. Dẫn tới, tạo hai mức năng lượng tạp trong vùng cấm của vật liệu TiO₂, làm giảm hơn năng lượng vùng cấm Eg, kích thước hạt tinh thể trung bình của vật liệu. Thêm nữa, bờ hấp thụ của vật liệu dịch chuyển mạnh hơn về phía ánh sáng nhìn thấy.

Kết luân

Nghiên cứu đã chế tạo được vật liệu bột nano anatase TiO_2 pha tạp đơn ion Co^{2+} và đồng thời các ion Co^{2+} , Fe³⁺ bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 180 ℃ trong 12 giờ. Các bột nano TiO2 chế tạo đều có kích thước hạt tinh thể trung bình theo tính toán phổ XRD cỡ nano mét (nhỏ hơn nhiều so với phương pháp chế tạo sol-gel) ~6÷8 nm, đơn pha anatase, hình dạng hạt hình cầu. Các mẫu TiO₂ đồng thời pha tạp bởi ion Co²⁺, Fe³⁺ có kích thước hạt tinh thể nhỏ hơn so với mẫu TiO₂ đơn pha tạp và đều nhỏ hơn so với mẫu TiO₂ không pha tạp. Mẫu TiO₂-1%Co-2,5%Fe có kích thước hat tinh thể nhỏ nhất đạt 6,2 nm. Các mẫu TiO₂ pha tạp đều làm dịch chuyển bờ hấp thụ về vùng ánh sáng nhìn thấy (λ≈ 450÷750 nm) và đều làm tăng hiệu quả xúc tác quang hơn so với TiO2 không pha tạp (dưới chiếu ánh sáng tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy). Hiệu quả xúc tác quang phân hủy xanh metylen (dưới chiếu tia UV) đạt cao nhất ~98% sau 3 giờ (đạt được ở mẫu TiO₂-5%Co, TiO₂-2,5%Co-2,5%Fe và TiO₂-1%Co-2,5%Fe). Trong vùng ánh sáng nhìn thấy, mẫu TiO₂-1%Co-2,5%Fe đạt hiệu suất xúc tác quang cao nhất ~90% sau 2 giờ chiếu ánh sáng nhìn thấy.

Tài liêu tham khảo

- K. Lee a, N.H. Lee a, S.H. Shin b, H.G. Lee c, S.J. Kim, Hydrothermal synthesis and photocatalytic characterizations of transition metals doped nano TiO₂ sols, Materials Science and Engineering B 129 (2006) 109-115.
- 2. Hue Tian, Junfeng Ma, Kang Li, Jinjun Li, Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange, Ceramics International, Vol. 35(3) (2009) 1289-1292.
- 3. İlknur Altın, Münevver Sökmen, Zekeriya Bıyıklıoğlu, Sol gel synthesis of cobalt doped TiO₂ and its dye sensitization for efficient pollutant removal, Materials Science in Semiconductor Processing 45 (2016) 36-44.
- S. Mugundan, B. Rajamannan, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, R. Gobi, P. Praveen, Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol–gel technique, Appl Nanosci, DOI 10.1007/s13204-014-0337-y (2014).
- Ilknur Tatlıdil, Emin Bacaksız, Celal Kurtulus Buruk, Chris Breen, Münevver Sökmen, A short literature survey on iron and cobalt ion doped TiO₂ thin films and photocatalytic activity of these films against fungi, Journal of Alloys and Compounds 517 (2012) 80-86.
- Masood Hamadanian, Sajad Karimzadeh, Vahid Jabbari, Dino Villagrán, Synthesis of cysteine, cobalt and copper-doped TiO₂ nanophotocatalysts with excellent visible-light-induced photocatalytic activity, Materials Science in Semiconductor Processing 41 (2016) 168-176.
- Anand Kumar, Manish K. Kashyap, Namita Sabharwal, Sarvesh Kumar, Ashok Kumar, Parmod Kumar and K. Asokan, Structural, Optical and weak magnetic properties of Co and Mn codoped TiO₂ Nanoparticles, Solid State Sciences, 10.1016/j.solid statesciences.2017.09.002 (2017)
- 8. Remeh Daghrir, Patrick Drogui and Didier Robert, Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review, Industrial & Engineering Chemistry Research 52(10) (2013) 3581-3599.
- Lórant Szatmáry, Snejana Bakardjieva, Jan Subrt, Petr Bezdicka, Jaromír Jirkovsky, Zdenek Bastl, Vlasta Brezová, Michal Korenko, Sulphur doped nanoparticles of TiO₂, Catalysis Today 161 (2010) 23-28.