

بررسی پارامترهای موثر عملیات حرارتی روی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت تیتانیا- نقره تحت تابش نور مرئی

تیمور کیوانلو^{۱*}، رحیم یزدانی راد^۱، کیوان اسدیان^۱، محمد حسن ایمانیه^۲، یاسر وحید شاد^۲ و سعید شاخصی^۲

۱- پژوهشکده نیمه هادی، پژوهشگاه مواد و انرژی
۲- بخش نانو فناوری، پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۱۲/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۲/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۳/۱۸

چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت $Ag-TiO_2$ با غلظت بهینه ۱٪ به روش سل-ژل سنتز و تهیه گردید. از رودامین B جهت فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده شد. نمونه‌های تولید شده با توجه به آنالیز حرارتی افتراقی در چندین دمای مختلف (۲۶۶، ۳۳۸، ۳۹۰، ۴۸۵، ۶۰۰ °C و ۷۰۰ °C) به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. با توجه به نتایج پراش پرتوهای ایکس و آنالیز حرارتی افتراقی، نمونه‌های تولید شده در دمای ۵۳۰ °C و در زمان‌های مختلف (۱/۵، ۱، ۲، ۴ و ۶ ساعت) عملیات حرارتی شدند. بهترین نمونه از لحاظ عملکرد تخریب در بین نمونه‌های تولید شده، نمونه‌ای بود که در دمای ۵۳۰ به مدت ۱ ساعت عملیات حرارتی شده بود. نکته حائز اهمیت عملکرد بهتر نمونه فوق نسبت به نانو دی اکسید تیتانیوم صنعتی تولیدی شرکت دگوسا بود. فاز $Ag_2Ti_4O_{10}$ در دمای محیط سنتز شد و با توجه به نتایج تست تخریب به نظر می‌رسد این فاز بازده تخریب بسیار بیشتری نسبت به فاز آاناتاز داشته باشد. مشخصه‌یابی نانوذرات $Ag-TiO_2$ در کار حاضر بوسیله دستگاه‌های SEM، XRD، DTA و PL انجام گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، فوتوکاتالیست، سل-ژل، دی اکسید تیتانیوم-نقره.

۱- مقدمه

اولیه پایین تر، تحقیق شده است. خاصیت فوتوکاتالیستی تابعی از اندازه ذرات، مساحت سطح و یکنواختی در مورفولوژی ذرات است. اندازه کوچک ذرات کریستال‌های دی اکسید تیتانیوم می‌تواند امکان انتقال غیرمستقیم الکترون از باند ظرفیت به باند رسانش را مهیا ساخته و نرخ تولید الکترون‌ها و حفرات را افزایش دهند. افزایش نرخ تولید حامل‌های شارژ الکتریکی یکی از راه‌های افزایش

موضوع استفاده از نور مرئی در تخریب آلاینده‌ها از سال ۲۰۰۰ میلادی به بعد بیشتر مورد اهمیت قرار گرفت. در این فاصله بیشتر روی نوع عنصر افزودنی و اثر آن بر روی تخریب آلاینده‌ها، بازدهی نوع نانوکامپوزیت و نیز استفاده از عناصر با بازدهی تخریب بالا در نور مرئی و هزینه مواد

* عهده‌دار مکاتبات: تیمور کیوانلو

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

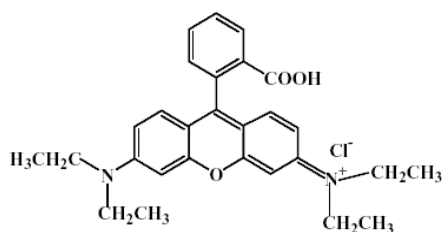
تلفن: ۴-۶۲۰۴۱۳۱-۶۲۰۶۲۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸-۶۲۰۲۶۱، پست الکترونیکی: teimoor_keivanloo@yahoo.com

P25 که محصول شرکت دگوسا است حاوی ۳۰٪ روتایل و ۷۰٪ آاناتاز است و با توجه به مشخصات ذکر شده بازده فوتوکاتالیستی این پودر بسیار بالا است [۱۳-۸].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

ایزوپروپوکسید تیتانیوم (Aldrich 20527-3) و نیترا نقره که از شرکت (Across 257853) خریداری شده، به عنوان منابع تیتانیوم و نقره جهت سنتز و تهیه فوتوکاتالیست Ag-TiO₂ مورد استفاده قرار گرفت. اسید کلریدریک نیز جهت ثابت نگهداشتن pH محلول استفاده گردید. محصول تجاری Degussa P25 TiO₂ (نسبت فاز آاناتاز به روتایل در این محصول ۷۰ به ۳۰ و سطح ویژه آن ۵۰ متر مربع بر گرم و اندازه متوسط ذرات در این محصول در حدود ۲۱ نانومتر است) از شرکت دگوسا جهت مقایسه خواص فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته شد. ماده آلاینده رنگی رودامین B که از شرکت مرک خریداری شده جهت تست تخریب بکار برده شد. ساختار رودامین B در شکل ۱ نشان داده شده است. جهت آماده‌سازی کلیه محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده گردید.



شکل ۱: ساختار رودامین B.

۲-۲- روش انجام کار

با توجه به منابع جهت تولید نانوکامپوزیت Ag-Ti، غلظت مولی ۱٪ به عنوان نسبت بهینه Ag/Ti و بهترین نسبت آب به آلکوکسید تیتانیوم در شرایط اسیدی (pH=2)، RW=7 در نظر گرفته شد [۱۴]. ابتدا ۲۵ سی سی محلول TTIP (ترا ایزوپروپوکسید تیتانیوم) به ۴۰ سی سی الکل پروپانول اضافه نموده و به مدت ۵ دقیقه به صورت

خاصیت فوتوکاتالیستی در ذرات می‌باشد. افزودن مقدار جزئی افزودنی (doping) از عناصر فلزات مختلف به خصوص فلزات انتقالی و لانتانیدها به دی اکسید تیتانیوم یکی از راهکارهایی است که به جهت به دام انداختن (trapping) حامل‌های شارژ و افزایش عمر آن پیشنهاد می‌گردد. در نتیجه این عمل باعث افزایش راندمان فوتوکاتالیستی می‌گردد [۱،۲]. نقش عمده نقره در کاربردهای پزشکی و خاصیت آنتی باکتریال اکسید تیتانیوم دانشمندان را بر آن داشت تا با ترکیب این دو، پوشش‌های پزشکی، وسایل پزشکی، فیلترهای تصفیه هوا و سطوح در تماس با مواد غذایی را تولید کنند. نقره می‌تواند الکترون‌های تولید شده توسط اکسید تیتانیوم را جذب نماید و در نتیجه آن حفره‌ها زمان بیشتری برای تجزیه مواد آلی داشته باشند. همچنین نقره طول موج جذب اکسید تیتانیوم را به سمت طول موج مرئی سوق می‌دهد. علاوه بر آن نقره در دماهای بالای کلسیناسیون پایدار کننده فاز روتایل می‌باشد که این خود منجر به افزایش سطح ویژه و به تبع آن خاصیت فوتوکاتالیک اکسید تیتانیوم خواهد گردید. میکایل سیری و همکاران در سال ۲۰۰۷ و چانگ و همکاران در سال ۲۰۰۶ تاثیر افزودن نقره را به اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند در اثر افزودن نقره فاز آاناتاز پایدار می‌گردد و با افزودن مقدار بیشتر نقره (تا ۵ درصد مولی) فعالیت کاتالیستی بیشتر می‌گردد. همچنین طول موج جذب به حوالی ۴۰۰ نانومتر انتقال می‌یابد [۳،۴].

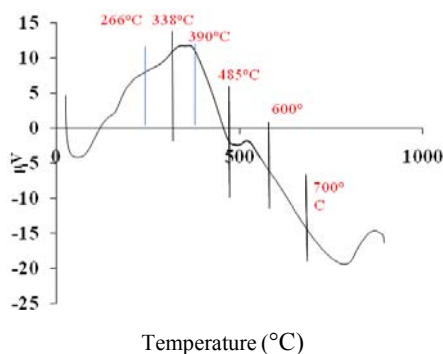
تحقیقات گسترده حاکی از برتری فاز آاناتاز به دلیل باندگپ مناسب آن است که از ترکیب الکترون و حفره در روی سطح جلوگیری می‌کند و سطح ویژه بالاتر آاناتاز به دلیل اندازه دانه کوچکتر آن می‌باشد [۵-۷]. در نتیجه بنا به دلایل فوق فاز فوتوآکتیو تیتانیوم آاناتاز بوده و تا حد امکان از تشکیل روتایل جلوگیری می‌گردد. و لیکن این امکان وجود دارد با مخلوطی از فازهای بهینه شده آاناتاز و روتایل بازده فوتوکاتالیست افزایش بیشتری یابد که این ویژگی به دلیل کوچکتر بودن باند گپ روتایل نسبت به آاناتاز است و در واقع الکترون‌های ایجاد شده در آاناتاز از باند رسانش آاناتاز به باند رسانش روتایل نقل مکان می‌کنند و تاخیری در ترکیب مجدد الکترون و حفره‌ها پدید می‌آید.

برداشته می‌شد. لازم به ذکر است جهت جداسازی نانوذرات از محلول قبل از گرفتن طیف جذب، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۰۰۰ rpm سانتیفریوژ شدند. یعنی طیف جذب از محلول آلاینده بدون حضور نانوذرات گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز حرارتی

نتایج آنالیز حرارتی افتراقی نمونه تولید شده به روش سل-ژل در شکل ۲ نشان داده شده است. منحنی آنالیز حرارتی سه قله مشخص را نشان می‌دهد. قله گرماگیری که در حوالی 100°C وجود دارد مربوط به خروج آب از ساختار نانوکامپوزیت می‌باشد. دو پیک اصلی گرمازایی که در حوالی 370°C و 510°C نمایان شده است مربوط به استحاله‌های فازی است (شکل ۲). با مشخص شدن رفتار حرارتی پودر حاصله، ۶ دما (تقریباً محل‌های قبل و بعد از هر پیک) به عنوان دماهای عملیات حرارتی انتخاب گردید و کلیه نمونه‌ها در دماهای موردنظر به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شدند و آنالیز پراش پرتوهای ایکس از آنها تهیه شد (شکل ۳). همانطور که مشاهده می‌گردد، دمای 370°C مربوط به تبلور فاز آاناتاز و دمای 510°C مربوط به تبلور فاز روتایل می‌باشد.



شکل ۲: آنالیز حرارتی نمونه.

۳-۲- نتایج آنالیز پراش پرتوهای ایکس

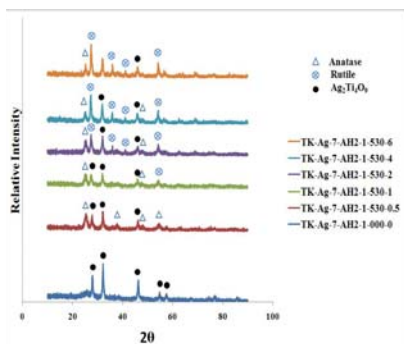
با توجه به منحنی آنالیز حرارتی افتراقی، نمونه پودرهای تولید شده در ۶ دمای مختلف (۲۶۶، ۳۳۸، ۳۹۰، ۴۸۵،

مغناطیسی هم زده می‌شود سپس ۶ سی‌سی اسید کلریدریک جهت تنظیم pH به محلول فوق اضافه می‌گردد و عملیات همزدن به مدت ۵ دقیقه ادامه می‌یابد. در ادامه محلول حاوی ۲۰ سی‌سی الکل پروپانول با ۷ سی‌سی آب مقطر و $3/79$ گرم نیترات نقره که بطور جداگانه تهیه شده است به صورت قطره‌ای به محلول اول افزوده می‌شود. عملیات همزدن تا تبدیل سل تهیه شده به ژل ادامه می‌یابد. ژل حاصله در داخل خشک کن با دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌گردد. نمونه خشک شده پس از فرآیند آسیاکاری توسط هاون بصورت پودر مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲- روش‌های آنالیز

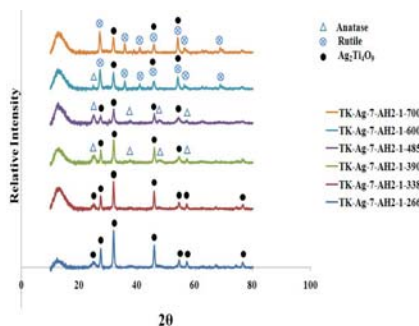
جهت بررسی رفتار حرارتی و تعیین دماهای عملیات حرارتی، از دستگاه آنالیز حرارتی افتراقی (Perkin Elmer Instrument, Diamond TG/DTA) با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ استفاده شد. جهت شناسایی نوع فازهای موجود در نمونه‌ها از آنالیز پراش پرتوهای اشعه ایکس (Seisert3003TT, 2000, Germany XRD) استفاده گردید. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, S4160 Hitachi) مورفولوژی پودرهای تولید شده مورد بررسی قرار گرفت. بررسی رفتار لومینسانس و فوتونیک نمونه‌ها، دستگاه فوتولومینسانس (Luminescence Spectrometry LS-5 Perkin Elmer) مورد استفاده قرار گرفت. جهت بررسی رفتار فوتوکاتالیستی نمونه پودرهای تولید شده، از تست تخریب استاتیک استفاده شد. در تست تخریب از یک فوتوراکتور که دارای ۳ عدد لامپ بود، استفاده شد. مشخصات لامپ مورد استفاده در فوتوراکتور برای نور مرئی، لامپ Philips با توان ۹۰ وات بود. از دستگاه Vario 2600 مدل Chromophor جهت تهیه الگوهای جذب استفاده گردید. برای این منظور $0/15$ گرم کاتالیست به 250 سی‌سی محلول رودامین 640 با غلظت 50 ppm افزوده شد. مخلوط تهیه شده بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و برای اینکه مخلوط به تعادل برسد به مدت ۴۵ دقیقه در تاریکی قرار گرفت. سپس در فواصل زمانی معین (۳۰ دقیقه) ۵ سی‌سی از محلول برای گرفتن طیف جذب

کاسته می‌شود. با افزایش زمان عملیات حرارتی فاز جدید روتایل نیز تشکیل می‌شود. در این میان با افزایش زمان، شدت پیک تبلور آناتاز در حال کاهش و در مقابل شدت پیک تبلور روتایل در حال افزایش می‌باشد.



شکل ۴: نتایج پراش اشعه ایکس از نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۵۳۰ °C و زمان‌های مختلف.

۶۰۰ و ۷۰۰ °C به مدت ۲ ساعت با سرعت گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه عملیات حرارتی شدند. سپس از نمونه‌های عملیات حرارتی شده، الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شده که در شکل ۳ مشاهده می‌گردند.



شکل ۳: نتایج پراش اشعه ایکس از نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت.

با استفاده از رابطه شرر اندازه بلورهای آناتاز و روتایل تولید شده قابل اندازه‌گیری است. همانطور که در رابطه ۱ دیده می‌شود این اندازه تابعی از طول موج اشعه ایکس در آزمایش پراش (λ)، زاویه پراش (θ)، ثابت K و پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن β می‌باشد (جدول ۱).

$$L = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

جدول ۱: محاسبه اندازه بلورهای تولید شده با استفاده از رابطه شرر.

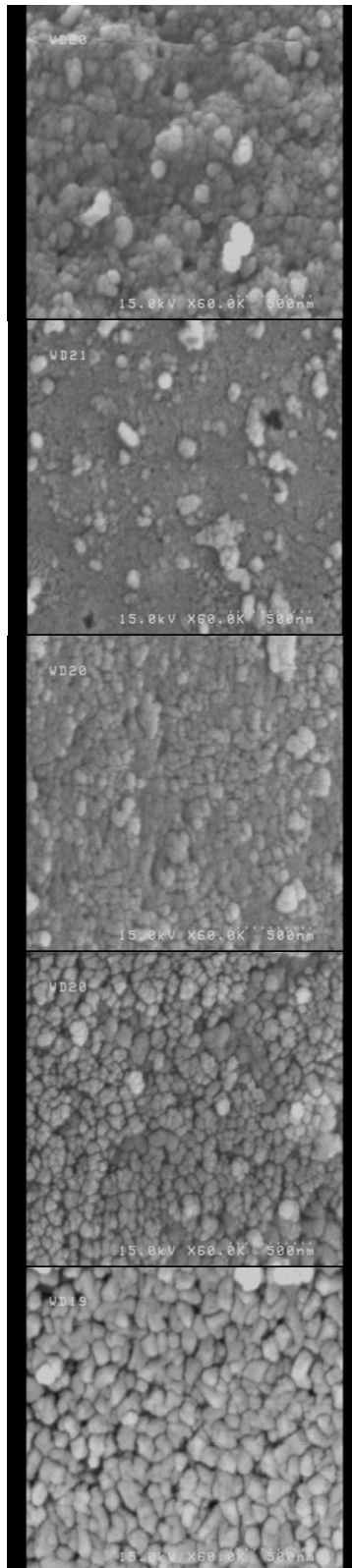
Sample Code	Crystallite Size (nm)
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-266	۱۹
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-338	۱۸
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-390	۱۶
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-485	۱۵
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-600	۱۵
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-700	۱۶
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-530-0.5	۱۹
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-530-1	۱۴
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-530-2	۱۵
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-530-4	۱۵
TK-Ag-7-AH ₂ -0.01-530-6	۱۶

۳-۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

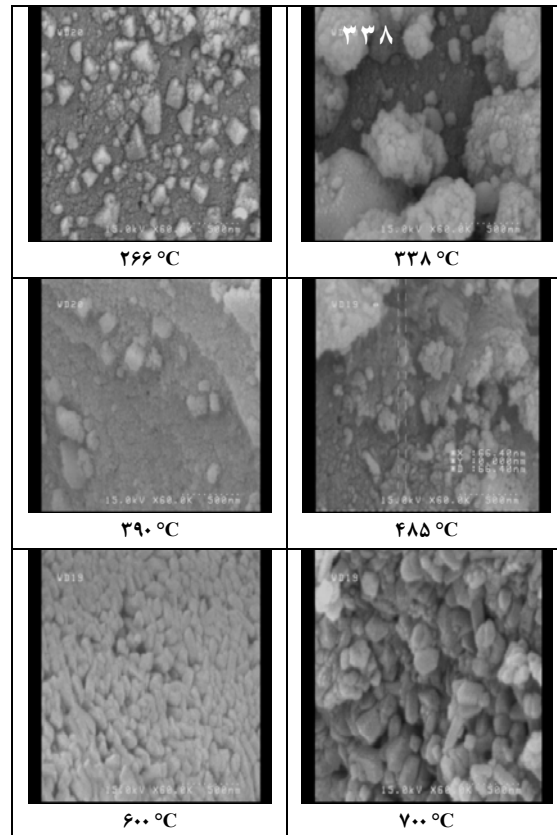
از نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت و همچنین نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۵۳۰ °C و زمان‌های مختلف، تصاویر الکترونی تهیه گردید (شکل‌های ۵ و ۶).

نتایج آنالیز پراش پرتوهای ایکس نمونه‌های تولید شده حاکی از تبلور فاز $Ag_2Ti_4O_9$ در داخل همه نمونه‌ها بود (شکل ۳). در این میان با افزایش دما شدت پیک تبلور $Ag_2Ti_4O_9$ در حال کاهش و در مقابل پیک تبلور آناتاز از دمای ۳۷۰ °C شروع می‌شود. همچنین با رسیدن دما به ۵۱۰ °C، پیک تبلور روتایل نیز مشاهده گردید. با توجه به نتایج XRD و DTA می‌توان نتیجه گرفت که پیک گرم‌زای موجود در حوالی ۳۷۰ °C مربوط به تشکیل فاز آناتاز و پیک دوم (۵۱۰ °C) مربوط به تشکیل فاز روتایل می‌باشد. لذا دمای ۵۳۰ °C دقیقاً بعد از پیک دوم جهت تامین نسبت فازی آناتاز به روتایل مناسب (۷۰ به ۳۰) به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید و نمونه‌ها در دمای ۵۳۰ °C و ۵ و ۱، ۲، ۴ و ۶ ساعت عملیات حرارتی شدند. سپس از نمونه‌های عملیات حرارتی شده، الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شد که در شکل ۴ مشاهده می‌گردند.

نتایج آنالیز پراش پرتوهای ایکس نمونه‌های تولید شده حاکی از تبلور فازهای $Ag_2Ti_4O_9$ ، آناتاز و روتایل به طور همزمان در داخل نمونه‌هاست. با توجه به نتایج XRD، نمونه‌ای که عملیات حرارتی نشده است تنها دارای فاز $Ag_2Ti_4O_9$ می‌باشد. با عملیات حرارتی در دمای ۵۳۰ °C و زمان‌های ۱/۵ و ۱ ساعت پیک‌های فاز آناتاز پدیدار می‌گردد و از شدت پیک‌های فاز ترکیبی $Ag_2Ti_4O_9$



شکل ۶: تصاویر الکترونی پودرهای عملیات حرارتی شده در دمای ۵۳۰°C در مدت زمان‌های ۱/۵، ۱، ۲، ۴ و ۶ ساعت.

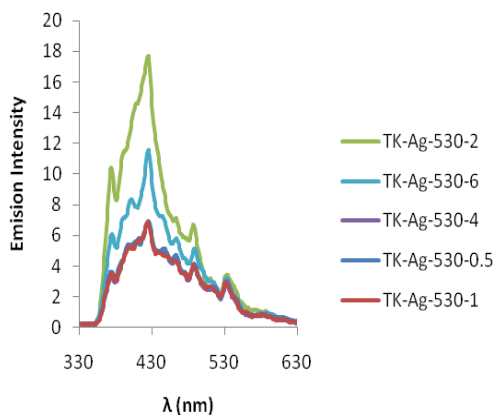


شکل ۵: تصاویر الکترونی پودرهای عملیات حرارتی شده به ترتیب در دماهای (۲۶۶، ۳۳۸، ۳۹۰، ۴۸۵، ۶۰۰ و ۷۰۰) به مدت ۲ ساعت.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌های عملیات حرارتی شده نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات از دمای ۲۶۶°C تا دمای ۶۰۰°C کاهش یافته و با افزایش دما تا ۷۰۰°C اندازه دانه افزایش یافته است. می‌توان گفت ابتدا با افزایش دمای عملیات حرارتی ذرات شکسته شده‌اند و از دمای ۶۰۰°C به بعد افزایش دما باعث رشد نانوذرات شده است. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها (شکل ۶) می‌توان گفت که با افزایش زمان عملیات حرارتی تا ۱ ساعت اندازه نانوذرات ریزتر شده‌اند و هر چه سایز ذرات ریزتر باشد قدرت تخریب آنها بیشتر است زیرا راحت‌تر شناور می‌شوند و سطح بیشتری را در اختیار واکنش تخریب فوتوکاتالیستی قرار می‌دهند و از زمان ۱ ساعت به بعد اندازه ذرات افزایش یافته است. همچنین نمونه‌ای که در دمای ۵۳۰°C و زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده است دارای قدرت تخریب بسیار بالایی بود.

۳-۴- آنالیز فوتولومینسانس

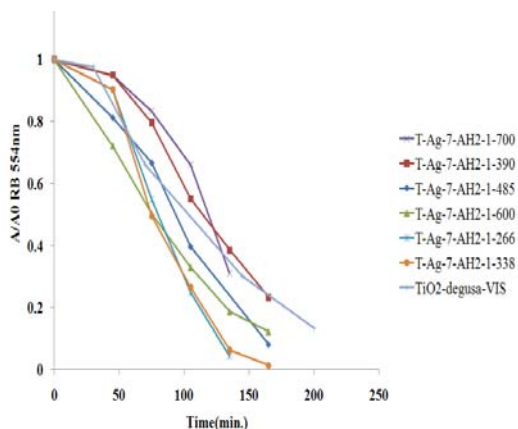
منحنی‌های تست لومینسانس برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت در شکل ۷ و برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 530°C و زمان‌های مختلف در شکل ۸ به نمایش گذاشته شده است.



شکل ۸: نتایج تست لومینسانس از نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 530°C و زمان‌های مختلف.

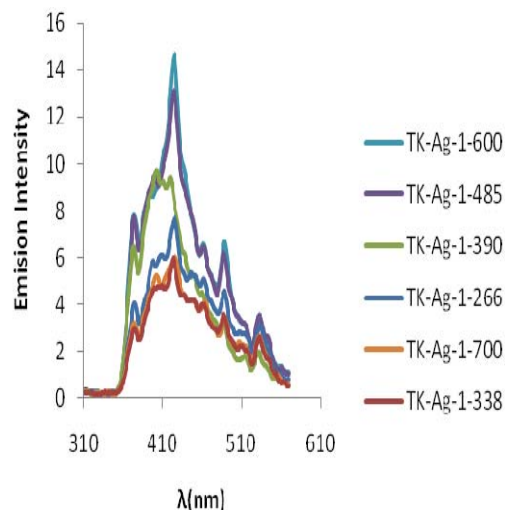
۳-۵- آزمایش تخریب فوتوکاتالیستی

نتایج تست تخریب برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت در شکل ۹ و برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 530°C و زمان‌های مختلف در شکل ۱۰ به نمایش گذاشته شده است.



شکل ۹: نتایج تست تخریب رودامین B در حضور نور مرئی نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف و زمان ۲ ساعت.

نتایج تست تخریب نشان می‌دهد که نمونه عملیات حرارتی شده تحت دمای 266°C و 338°C بهترین بازده تخریب ماده آلاینده رودامین B را در بین نمونه‌ها داراست. با توجه به مطالعات انجام شده در تخریب فوتوکاتالیستی، پارامترهایی چون مشخصات متالورژیکی (توزیع فاز، نوع فاز، اندازه دانه و غیره) و مشخصات فوتونیک (اندازه



شکل ۷: نتایج تست لومینسانس از نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت.

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود ۳ نمونه با دماهای ۲۶۶ و 338°C و درای شدت لومینسانس کمی می‌باشند که این مسئله موید جدایش مناسب الکترون و حفره در ترازهای الکترونی نانوکامپوزیت تولید شده می‌باشد.

با توجه به نتایج فوتولومینسانس مربوط به اثر زمان (شکل ۸) می‌توان گفت نمونه‌هایی که به مدت ۱، ۵، و ۴ ساعت در دمای 530°C عملیات حرارتی شده‌اند از لحاظ خصوصیات فوتونیک مشابه به هم هستند زیرا تقریباً از شدت یکسانی برخوردار هستند.

با مقایسه پارامترهای متالورژیکی در بین این نمونه‌ها می‌توان گفت نمونه عملیات حرارتی (Heat Treatment) شده به مدت ۱ ساعت به دلیل اندازه دانه کوچک‌تر (Nanostructure Size) و نوع فازهای متبلور شده در آن (آنتاز و $\text{Ag}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) دارای بازده تخریب مناسب‌تری خواهد بود.

خود نشان داده است که از جمله دلایل می‌توان به فازهای موجود در این دو نمونه اشاره کرد همانطور که گفته شد محصول شرکت دگوسا مخلوطی از آناتاز و روتایل است در حالی که نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 530°C به مدت ۱ ساعت مخلوطی از فاز آناتاز و $\text{Ag}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ می‌باشد. وجود نقره نیز در افزایش بازده فوتوکاتالیستی با افزایش سدهای شاتکی (سد ایجاد شده در مرز بین فلز و نیمه هادی) و تاخیر در باز ترکیب الکترون و حفره موثر بوده است و پایین بودن شدت منحنی لومینسانس این نمونه موید این مطلب می‌باشد. همچنین ریزتر بودن اندازه نانوذرات دلیل دیگر می‌باشد زیرا هر چه سایز ذرات ریزتر باشد قدرت تخریب آنها بیشتر است زیرا راحت‌تر شناور می‌شوند و سطح بیشتری را در اختیار واکنش تخریب فوتوکاتالیستی قرار می‌دهند [۱۶].

۴- نتیجه‌گیری

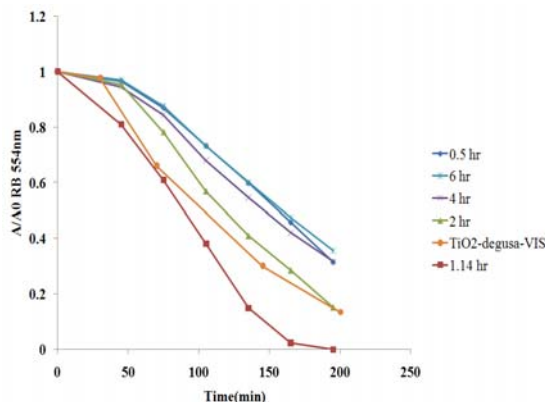
کاهش سایز ذرات افزایش بازده تخریب را به همراه داشت که به نظر می‌رسد دلیل این امر در افزایش سطح در حال واکنش و مدت زمان شناور ماندن نانوذرات در تست تخریب باشد. فاز $\text{Ag}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ در دمای محیط سنتز شد و با توجه به نتایج تست تخریب به نظر می‌رسد این فاز بازده تخریب بسیار بیشتری نسبت به فاز آناتاز داشته باشد. نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم حاوی ۱ درصد نقره که در دماهای 338°C و 266°C و به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شده دارای بیشترین بازده تخریب نسبت به نمونه‌هایی بود که در دیگر دماها عملیات حرارتی شده بودند.

همچنین نمونه‌ای که در دمای 530°C و زمان ۱ ساعت عملیات حرارتی شده است دارای قدرت تخریب بسیار بالایی بود. بازده تخریب فوتوکاتالیستی این نمونه حتی از نمونه تجاری دگوسا بیشتر بود.

مراجع

- [1] A.V. Rupa, D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 2007, 906.
- [2] H.M. Sung-Suh, J.R. Choi, H.J. Hah, S. Man Koo, Y.C. Bae, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**, 2004, 37.
- [3] C.C. Chang, C.K. Lin, C.C. Chan, C.S. Hsu, C.Y. Chen, *Thin Solid Films*, **494**, 2006, 274.

باندگپ و نوع دوپنت) موثر خواهند بود. با توجه به اینکه نمونه‌هایی که در دماهای ۲۶۶ و ۳۳۸ عملیات حرارتی شده‌اند دارای فاز یکسانی هستند ($\text{Ag}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) و همچنین با توجه به تصاویر SEM اندازه یکسان نانوذرات عملیات حرارتی شده در این دو دما به نظر می‌رسد از لحاظ پارامترهای متالورژیکی تفاوت چندانی باهم نداشته باشند. با توجه به یکسان بودن پارامترهای متالورژیکی و فوتونیک بازده تخریب این دو نمونه بسیار به هم نزدیک بوده است. طبق مطالعات انجام شده نقره با ایجاد ترازهای فرعی در بند گپ نانو دی اکسید تیتانیوم مقدار آن را کاهش می‌دهد و همچنین به دلیل قدرت الکترون خواهی بالا قادر است به عنوان دام الکترونی عمل کند و از باز ترکیب الکترون و حفره‌های ایجاد شده در اثر فرآیند فوتوکاتالیستی جلوگیری کند و باعث بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی می‌گردد [۱۵].



شکل ۱۰: نتایج تست تخریب رودامین B در حضور نور مرئی برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 530°C و زمان‌های مختلف.

همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌گردد بازده فوتوکاتالیستی نمونه عملیات حرارتی شده به مدت ۱ ساعت نسبت به بقیه نمونه‌ها حتی پودر P25 دگوسا بهتر بوده است. P25 که محصول شرکت دگوسا است به روش الکتروپیرولیز تهیه می‌گردد و دارای مورفولوژی متخلخل و دانسیته پایین است. این محصول حاوی ۳۰٪ روتایل و ۷۰٪ آناتاز است. با توجه به مشخصات ذکر شده بازده فوتوکاتالیستی این پودر بسیار بالا است لیکن نانوکامپوزیت تهیه شده به روش سل-ژل در این تحقیق بازده فوتوکاتالیستی مناسب‌تری نسبت به این محصول تجاری از

- [10] D.B. Hamal, K.J. Klabunde, *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**, 2007, 514.
- [11] T. Miyagi, M. Kamei, T. Mitsuhashi, T. Ishigaki, A. Yamakazi, *Chemical Physics Letters*, **390**, 2004, 399.
- [12] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Journal of Catalysis*, **203**, 2001, 82.
- [13] U.G. Akpan, *Applied Catalysis A: General*, **375**, 2010, 1.
- [14] M.H. Imanieh, Y. Vahidshad, P. Nourpour, S. Shakesi, *Brief Reports and Reviews*, **5**, 2010, 279.
- [15] J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, F.J. Urbano, *Applied Catalysis A: General*, **306**, 2006, 120.
- [16] R.S. Sonawane, B.B. Kale, M.K. Dongare, *Materials Chemistry and Physics*, **85**, 2004, 52.
- [4] M.K. Seery, R. George, P. Floris, C. Pillai, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **189**, 2007, 258.
- [5] S. Ghasemia, S. Rahimnejada, S. Rahman Setayesha, S. Rohanib, M.R. Gholamia, *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 2009, 1573.
- [6] S. Kim, E. Lee, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **22**, 2001, 63.
- [7] M.S. Lee, S.S. Hongb, M. Mohseni, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **242**, 2005, 135.
- [8] S.A. Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia, *Powder Technology*, **196**, 2009, 241.
- [9] C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, Z. Gao, *Catalysis Today*, **93**, 2004, 863.