

سنتز $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ مزوپور و بررسی خواص ساختاری و فوتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی و فرابنفش

نوع مقاله: علمی پژوهشی

رضا رشوند، بابک مزینانی، نازنین محمدی ظلانی*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* N_mohamadi69@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ دی ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۶ شهریور ۱۳۹۹

کلید واژه:

اکسید تیتانیوم، اکسید سیلیسیم،
نقره، فوتوکاتالیستی.

چکیده:

در این پژوهش مزوپور اکسید تیتانیوم-اکسید سیلیسیم دوپ شده با نقره ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$) به روش هیدروترمال سنتز و تهیه گردید. از تیتانیوم ایزوپروپوکساید، تترا اتیل اورتوسیلیکات و نیترات نقره به عنوان پیش ماده اکسید تیتانیوم، اکسید سیلیسیم و اکسید نقره استفاده شد. ابتدا نانوکامپوزیت مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ با نسبت وزنی سیلیکا به تیتانیای ۳ ($\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:3:1$) به روش هیدروترمال در دماهای ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد سنتز شد، سپس به نمونه‌ها ۵ درصد وزنی نقره اضافه شد. مشخصه یابی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز SEM ، EDS ، Map و BET انجام گرفت و به منظور بررسی و مقایسه عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتزی تحت نور مرئی و فرابنفش، از دستگاه طیف سنج UV-Vis استفاده شد. نتایج ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن بیانگر ساختار مزوخله برای نمونه های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ است. نتایج آنالیز XRD حضور فاز آاناتاز و روتایل را در نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و وجود فاز نقره را در کنار فاز آاناتاز و روتایل در ترکیب $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ تایید کرد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در اثر تابش نور مرئی فرابنفش نشان داد که بالاترین درصد تخریب آلاینده (۳۳٪) برای نمونه با نسبت سیلیکا به تیتانیای ۳ و دمای هیدروترمال ۷۰ درجه سانتی گراد که حین سنتز نمونه مزوپور، نقره به آن اضافه شد (TS3A-70) مشاهده گردید.

۱- مقدمه

در این صنایع اضافه می‌شوند. از این رو در دهه گذشته احیاء محیط زیست و زدودن آلودگی از آن، یکی از اولویتهای جهانی بوده است [۱، ۲]. از میان روش‌های تخریب آلاینده های رنگی، استفاده از نیم‌رساناهای فوتوکاتالیستی از جمله روش‌های مؤثر محسوب می‌گردد [۳، ۴]. با استفاده از

با گذشت زمان و توسعه انواع صنایع دنیا، مقدار آلودگی‌های آلی به خصوص رنگ‌ها رو به افزایش بوده و به صورت پسماند به محیط زیست و طبیعت از جمله آب‌های مصرفی



۱- تشکیل باندهای Ti-O-Si حین سنتز که از دو جهت حائز اهمیت است:

این پیوندها از رشد ذرات تیتانیا حین عملیات حرارتی جلوگیری می‌کنند و در نتیجه فاز آاناتاز تا دمای عملیات حرارتی بالا پایدار می‌ماند [۱۰، ۱۲].

۲- تحقیقات نشان می‌دهد که سطح ویژه حاصل به این روش می‌تواند دو تا سه برابر مزوپور تیتانیا باشد که باعث افزایش بازدهی کاتالیز نوری می‌شود [۶].

افزودن دوپنت به ساختار نیم رسانا موجب کاهش زمان بازترکیب الکترون حفره و به تبع آن، بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود [۱۳]. در میان فلزات نجیب، نقره فلزی پایدار، غیر سمی و در مقایسه با دیگر فلزات نجیب مقرون به صرفه می‌باشد. این فلز دارای بالاترین هدایت الکتریکی و حرارتی در میان فلزات می‌باشد. اصلاح SiO_2 و TiO_2 با استفاده از نقره به طور گسترده‌ای توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است [۷، ۱۴]. طبق مطالعات انجام شده نقره با ایجاد ترازهای فرعی می‌تواند موجب کاهش باند ممنوعه اکسید تیتانیوم و اکسید سیلیسیم شود و طول موج جذب اکسید تیتانیوم را به سمت طول موج مرئی سوق می‌دهد [۱۵].

در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در خصوص سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ انجام شده است. برای مثال:

لینگ زیاوگان^۱ و همکارانش [۱۶] لایه‌ای نازک از ترکیب سه تایی $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ را به روش سل ژل تهیه کردند و فعالیت فوتوکاتالیستی آن را با اکسید تیتانیوم مقایسه

فرایندهای فوتوکاتالیستی حلقه‌های آروماتیک بنزن (C_6H_6) آلاینده‌های رنگی آزو شکسته شده و به مواد کم ضرر مانند آب و دی اکسید کربن تجزیه می‌گردند [۵]. در این بین اکسید تیتانیوم یکی از مهمترین نیمه رساناها با خاصیت فوتوکاتالیستی بالا است که با داشتن ویژگی‌هایی همچون پایداری شیمیایی خوب، غیر سمی بودن و قیمت نسبتاً ارزان بسیار مورد توجه می‌باشد [۶، ۷] انرژی باند ممنوعه این نیمه هادی در حدود $3/2\text{ev}$ است و در اثر تابش نور UV الکترون و حفره تولید کرده و خاصیت اکسید کنندگی پیدا می‌کند [۸، ۹]. یکی از اصلی‌ترین مشکلات استفاده از TiO_2 به عنوان یک کاتالیست در زمینه کاتالیزهای نوری عبارتند از: ۱- ترکیب مجدد الکترون-حفره، ۲- انرژی شکاف بالای فاز تیتانیا.

اکسید تیتانیوم به علت پهنای زیاد شکاف باندی در برابر نور مرئی غیرفعال است و به همین دلیل توانایی استفاده از پتانسیل گسترده نور خورشید را ندارد [۱۰]. از طرفی دست یابی به درجه بالای تبلور در مورد پودرهای تیتانیا نیازمند اعمال دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در مرحله عملیات حرارتی می‌باشد که این امر منجر به عدم تثبیت فاز مناسب آاناتاز می‌گردد [۱۱] در این راستا جهت حل مشکلات مذکور، اخیراً استفاده از ساختار سیلیکونی مزوپور به عنوان اسکلتی مستحکم و پایدار به عنوان زیرپایه و قرار دادن ذرات تیتانیا و یا لایه‌های نازک روی سطح آن توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. چنین ساختاری قابلیت‌ها و دستاوردهای زیادی دارد که عبارتند از:

^۱ Ling-Xia-Guan



$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ مقایسه شد و مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور سنتز نانو کامپوزیت مزوپور اکسید تیتانیوم-اکسید سیلیسیوم آلائیده شده با ۵ درصد وزنی اکسید نقره ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$)، از تیتانیوم ایزو پرو پوکساید (TTIP) از شرکت مرک به عنوان پیش‌ماده اکسید تیتانیوم، P123 از شرکت سیگما آلدريج به عنوان سورفکتانت، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) از شرکت مرک به عنوان پیش‌ماده اکسید سیلیس، نیترات نقره (AgNO_3) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک به عنوان پیش‌ماده اکسید نقره، و از C_6H_{14} ، NaBH_4 و HCl محصول شرکت مرک و با خلوص بالا استفاده شد. سنتز کامپوزیت مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ به این صورت انجام شد که ابتدا نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ با نسبت وزنی $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:3:1$ در دمای ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به روش هیدروترومال سنتز شد و سپس تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و سپس افزودن نقره به نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ انجام شد که در ادامه خواهد گفته شد.

سنتز نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

ابتدا ۴ گرم P123 در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بطری درب دار اضافه شد و در ادامه بطری به حمام روغن منتقل شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. همزن با دور ۳rpm و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. پس از حل شدن P123 به طور کامل، ۱۲۰ گرم HCl دومولار به محلول اضافه شد و بعد از گذشت ۵ ساعت همزدن ۱۳/۸ گرم

کردند. همچنین لیوو^۱ و همکارانش [۱۷] با استفاده از ماده ای به نام لی سوزیم^۲ و ساخت انواع محلول‌ها از سایر مواد اولیه، ترکیب سه تایی $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ را به روش سل ژل تهیه کردند و جهت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 در محدوده نور مرئی ابتدا روی سطح TiO_2 ذرات Ag را نشانند، آنها به منظور افزایش سطح ویژه ترکیب به آن SiO_2 اضافه کردند، نتایج نشان داد ظرفیت جذب مواد رنگی توسط نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ افزایش یافت. در پژوهشی دیگر ژاو^۳ و همکارانش [۱۸] ترکیب $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ را به روش هیدروترومال سنتز کردند، آنها خواص کاتالیزور نوری نانو ساختار هسته-پوسته $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ را که بر روی سطح آن ذرات Ag به طور یکنواخت پخش شده به وسیله تخریب رودامین B (RhB) بررسی کردند و مشاهده شد که ترکیب سه تایی $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی در تخریب رودامین B تحت نور مرئی و فرابنفش از خود نشان داد.

با این وجود، با توجه به مطالعات وسیعی که در رابطه با سنتز ترکیب $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ صورت گرفته است، پژوهشی در زمینه تهیه مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ به روش هیدروترومال و بررسی خواص فوتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی مورد بررسی قرار نگرفته است.

در این پژوهش سنتز نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ دوپ شده با ۵ درصد وزنی نقره ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$) به روش هیدروترومال تهیه شد و خاصیت فوتوکاتالیستی آن به روش تخریب محلول آلاینده متیلن بلو تحت نور مرئی و فرابنفش با نمونه‌های

^۱ Lio

^۲ lysozym

^۳ Zhao



به منظور محاسبه اندازه کریستالیت پودر، بر اساس الگوی پراش اشعه ایکس از رابطه شرر طبق معادله ۱ استفاده می شود [۱۰].

$$D = 0.9 \lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

که در آن D اندازه دانه کریستالی، λ طول موج اشعه ایکس، B عرض پیک در نصف شدت ماکزیمم نمونه سنتز شده بر حسب رادیان و θ موقعیت پیک پراش می باشد. همچنین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) ریز ساختار و مورفولوژی پودر سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. از آزمون BET به منظور تعیین سطح ویژه و از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-ViS برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه های مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ و محاسبه درصد تجزیه شدن آلاینده استفاده گردید.

۲-۲- تست فوتوکاتالیستی

خواص فوتوکاتالیستی نمونه های سنتز شده مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ با استفاده از لامپ یو وی ۱۲۵ وات به عنوان منبع نور فرابنفش و لامپ رشته تنگستنی ۲۰۰ وات به عنوان منبع نور مرئی جهت تخریب رنگ متیلن بلو مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور ۰/۰۵ گرم از پودر سنتز شده به ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو با غلظت ۲۰ ppm (mg/L) افزوده شد. ترکیب حاصل به مدت نیم ساعت در محیط تاریک روی همزن مغناطیسی به منظور به تعادل رسیدن تحت همزدن قرار گرفت و بعد از گذشت نیم ساعت نمونه برداری صورت گرفت، در ادامه آزمون فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی و فرابنفش به مدت ۲/۵ ساعت انجام شد و در فواصل زمانی معین (۳۰ دقیقه)، ۳ میلی لیتر از محلول برای گرفتن طیف جذب و محاسبه

هگزان (C_6H_{14}) با نسبت $\text{H/P123} = 240/1$ به همراه ۹ گرم TEOS به صورت قطره قطره حین همزدن اضافه شد. سپس ۳ گرم TTIP به محلول اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت همزدن ادامه پیدا کرد. سوسپانسیون حاصل به اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۴۸ ساعت در دماهای ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد حرارت دهی شد، بعد از گذشت مدت زمان مذکور تمام مواد به وسیله کاغذ صافی فیلتر و ۳ مرتبه با آب مقطر شستشو شدند. رسوب باقی مانده به خشک کن با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد منتقل شد و به مدت ۱۰ ساعت در آن قرار داده شد. به منظور بررسی ساختارهای کریستالی و فازهای موجود، پودر به دست آمده طبق رژیم حرارتی کنترل شده ای تا دمای 800°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

سنتز نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$

فرایند ساخت این مزوپور دقیقاً مشابه فرایند ساخت مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ است. به این صورت که پس از افزودن پیش ماده اکسید سیلیکا و تیتانیا به سل، مقدار ۵ درصد وزنی نیترات نقره نسبت به تیتانیا طبق محاسبات مشخص به سل $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ اضافه شد.

کد نمونه ها به صورت TSXY-Z می باشد که T بیانگر TiO_2 ، S نماد SiO_2 ، X برابر با ۳ که نسبت وزنی سیلیکا به تیتانیا، Z بین ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد که مربوط به دمای هیدروترمال نمونه ها و Y نماد Ag می باشد.

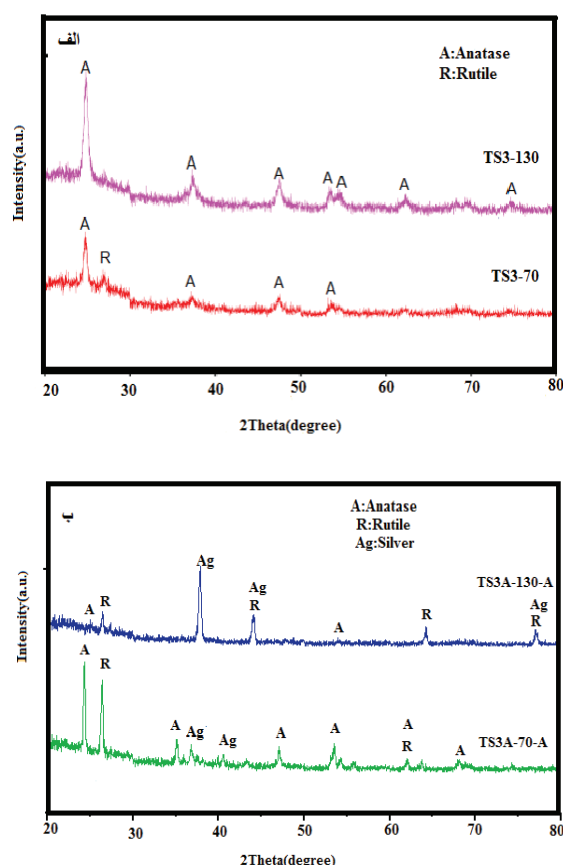
۲-۱- مشخصه یابی ترکیب سنتز شده به

روش هیدروترمال

فازهای به وجود آمده در کامپوزیت سنتز شده با استفاده از دستگاه XRD با پرتو $\text{CuK}\alpha$ مورد بررسی قرار گرفت.



افزایش دمای هیدروترمال از ۷۰ به ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار تبلور فاز آناتاز و روتایل افزایش یافته است. الگوی XRD مربوط به نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ در شکل ۱-ب نشان داده شده است. در نمونه‌های TS3A-70، TS3A-130، در زوایای مشخص فاز آناتاز و روتایل مطابق با کارت مرجع شناسایی شد و پیک اصلی مربوط به فاز نقره در زاویه $2\theta = 37/96^\circ$ در تمام نمونه‌ها مشاهده شد که این فاز با کارت مرجع JCPDS:87-0720 مطابقت دارد. اندازه کریستالیت فاز آناتاز و روتایل توسط روش دبای شرر محاسبه شد و در جدول ۱ گزارش شده است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (الف) نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (ب) نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ۵٪ Ag

درصد تخریب برداشته شد. لازم به ذکر است جهت جداسازی نانو ذرات از محلول قبل از گرفتن جذب، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۶۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد و در نهایت میزان کاهش غلظت آلاینده متیلن بلو با استفاده از دستگاه UV-Visible اندازه گیری شد.

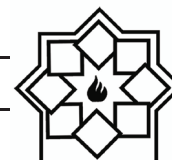
درصد تجزیه شدن محلول رنگی در حضور نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ مزوپور نیز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شده است که از داده های مربوط به آنالیز اسپکتروفوتومتری نور مرئی- ماورابنفش (UV-Vis) حاصل شده است [۱۹].

$$\text{Degradation}(\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه، A_0 جذب اولیه محلول آلاینده بدون تابش UV-Vis در لحظه $t=0$ مقدار جذب محلول آلاینده بعد از زمان‌های تابش معین می‌باشد.

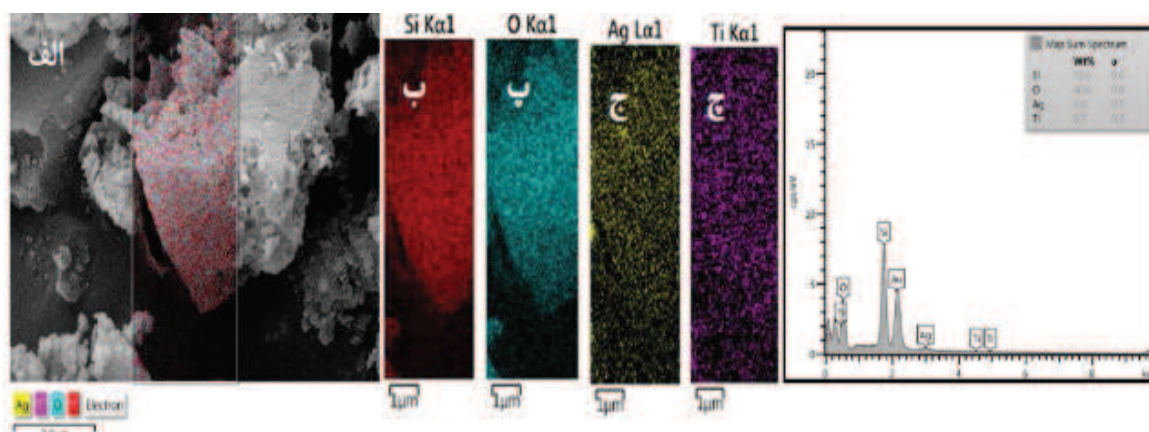
۳- نتایج و بحث

نتایج الگوی XRD مربوط به نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و ترکیب $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ که به روش هیدروترمال با نسبت وزنی $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:3:1$ در دمای ۷۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد سنتز و در دمای 800°C به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شدند در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱-الف الگوی XRD مربوط به نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ در زوایای $25/37^\circ$ ، $37/48^\circ$ ، $47/63^\circ$ و $53/70^\circ$ فاز آناتاز و در زوایای $27/74^\circ$ و $36/5^\circ$ فاز روتایل در نمونه‌های تشکیل شده و با کارت مرجع (JCPDS:21-1272) و (JCPDS:76-1940) مطابقت دارد. از بررسی الگوی XRD نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ مشاهده می‌شود که با

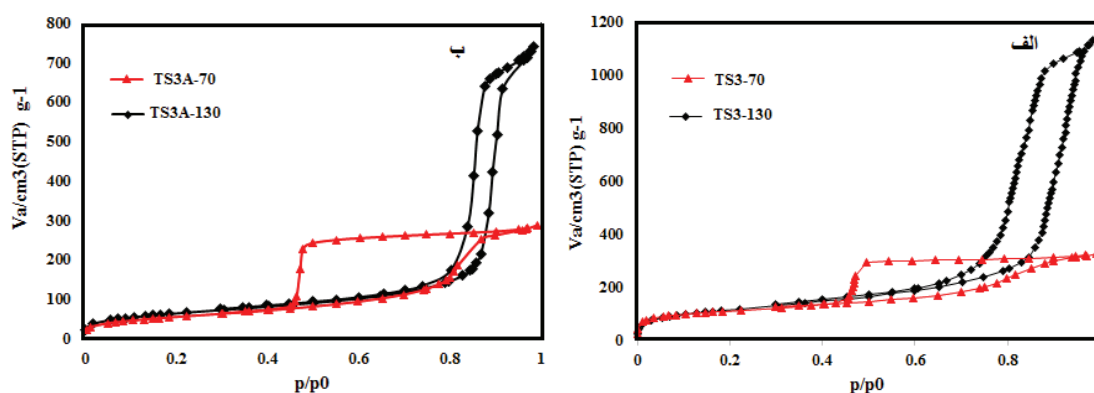


بندی آیوپاک از نوع IV می‌باشد. همچنین حلقه هیستریزیس نمونه TS3-70 از نوع H2 و حلقه هیستریزیس نمونه TS3-130 از نوع H1 می‌باشد [۱۲] در شکل ۳-ب ایزوترم جذب مربوط به نمونه‌های TS3A-70، TS3A-130 مشاهده می‌گردد، ایزوترم جذب نمونه‌های TS3A-70 و TS3A-130 طبق طبقه‌بندی آیوپاک نوع IV و حلقه هیستریزیس از نوع H1 است [۱۲] سطح ویژه نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ بالاتر از تمام نمونه‌های حاوی نقره مشاهده شد، مساحت سطح ویژه و قطر حفرات نمونه‌های سنتز شده که با استفاده از آنالیز BET اندازه‌گیری شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ مزوپور آورده شده است که عناصر تیتانیوم، سیلیس، نقره و اکسیژن قابل شناسایی هستند و ناخالصی مشاهده نشد، در شکل ۲-ب تا ۲-چ آنالیز عنصری صفحه‌ای از کامپوزیت تهیه شده توزیع اندازه ذرات عنصر تیتانیوم، نقره و روی مشاهده می‌شود و نشان می‌دهد ذرات در کنار هم از همپوشانی بالایی برخوردار هستند. ایزوترم جذب واجذب مربوط به نمونه‌های $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و نمونه‌های مربوط به ترکیب $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳-الف ایزوترم جذب-واجذب نمونه TS3-70 و نمونه TS3-130 مطابق طبقه



شکل ۲- آنالیز نقشه توزیع عناصر از نمونه TS3A-130 (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از قسمت مشخصی از نمونه جهت آنالیز، (ب) توزیع عنصر Si، (پ) توزیع عنصر O، (ج) توزیع عنصر Ag، (چ) توزیع عنصر Ti، (د) آنالیز EDS نمونه TS3A-A



شکل ۳- ایزوترم جذب-واجذب (الف) نمونه‌های TS3-70، TS3-130، (ب) نمونه TS3A-70 و TS3A-130



جدول ۱- مقایسه درصد تخریب آلاینده متیلن بلو تحت نور مرئی و فرابنفش و مساحت سطح نمونه‌های سنتز شده

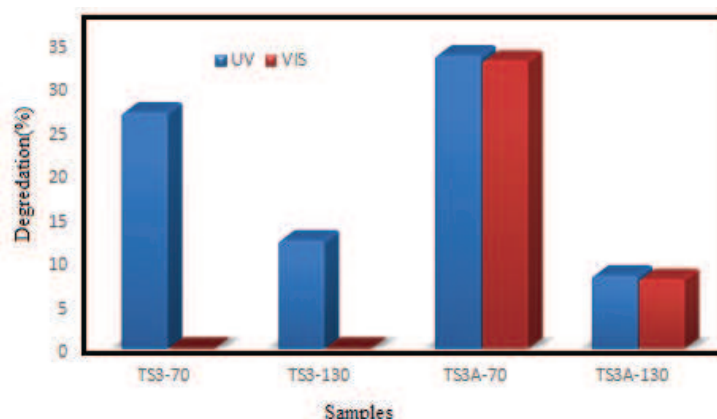
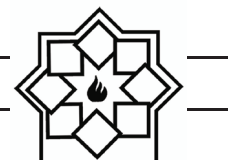
کد نمونه	اندازه کریستالیت (nm)	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	میانگین قطر حفرات (nm)	نور فرابنفش % تخریب آلاینده	نور مرئی % تخریب آلاینده
TS3-70	۱۱/۲۳	۳۹۶/۳۴	۰/۵۱	۵/۱۴	۲۷	۰
TS3-130	۱۰/۸۴	۳۹۶/۶۹	۱/۷۵	۱۷/۶۵	۱۲/۴	۰
TS3A-70(0.05g)	۲۴/۶۵	۱۹۱/۱۳	۰/۴۴	۹/۳۱	۳۳/۵	۳۲/۹
TS3A-130	۳۹/۳۳	۲۲۱/۵۵	۱/۱۴	۲۰/۶۵	۸/۴	۸

با توجه به اینکه فرایند تخریب فوتوکاتالیستی یک فرایند سطحی است، سطح ویژه کمتر می‌تواند موجب کاهش بازده فرایند تخریب گردد [۲۰].

در شکل ۴، نمودار میله‌ای درصد تخریب آلاینده تحت نور فرابنفش و نور مرئی برای نمونه‌های TS3-70، TS3-130، TS3A-70 و TS3A-130 نشان داده شده است. با مقایسه نمونه‌های مذکور مشاهده می‌گردد که نمونه هیدروترمال شده در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه هیدروترمال شده در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، خواص فوتوکاتالیستی بیشتری دارد زیرا طبق نتایج آنالیز XRD، مشاهده شد که حضور همزمان مقداری فاز روتایل در کنار فاز آاناتاز می‌تواند خواص فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد و از طرفی تبلور فاز آاناتاز و روتایل در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از نمونه با دمای هیدروترمال ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد است، همچنین مطابق جدول ۱ و شکل ۴ مشاهده می‌شود نمونه‌های TS3-70 و TS3-130 تحت نور مرئی هیچ‌گونه فعالیت فوتوکاتالیستی ندارند و تنها در اثر تابش نور فرابنفش توانایی تخریب آلاینده متیلن بلو را دارند.

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه TS3A-130 تحت نور مرئی و فرابنفش بسیار به هم نزدیک است و درصد تخریب آلاینده

متیلن بلو برای این نمونه در حدود ۸٪ گزارش شده است. بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی و فرابنفش توسط نمونه TS3A-70 در مقایسه با سایر نمونه‌ها بدست آمد. در جدول ۱ و با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که با دوپ کردن نقره به نانو کامپوزیت TiO₂-SiO₂ فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات حاصل در اثر تابش نور مرئی به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. فعالیت فوتوکاتالیستی بالای نمونه TS3A-70 و TS3A-130 می‌تواند با توجه به فاکتورهای گوناگون مورد بررسی قرار گیرد. از آنجایی که تراز فرمی دی اکسید تیتانیوم بالاتر از تراز فرمی نقره قرار دارد بنابراین الکترون از نوار هدایت TiO₂ به سمت نقره فلزی می‌رود و باعث ایجاد سد شاتکی در فصل مشترک نقره و دی اکسید تیتانیوم می‌شود و جدایی جفت الکترون-حفره را در پی دارد که باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌گردد [۲۱، ۲۲] همچنین نمونه TS3A-70 با سطح ویژه کمتر، درصد تبلور فازی بیشتر (تبلور فاز آاناتاز و روتایل بیشتر از نمونه با دمای هیدروترمال ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد است) عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به نمونه TS3A-130 با سطح ویژه بیشتر و درصد تبلور فازی کمتر در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده نشان می‌دهد [۲۳].



شکل ۴- نمودار درصد تخریب آلاینده متیلن بلو نمونه‌ها تحت نور فرابنفش و مرئی

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ و کامپوزیت مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ با نسبت وزنی سیلیکا به تیتانیای ۳ (SiO₂:TiO₂:3:1) به روش هیدروترمال سنتز و تهیه گردید. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ حضور فاز بلوری آناتاز و روتایل را نشان می‌دهد و در نمونه‌های مزوپور $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ علاوه بر وجود فاز آناتاز و روتایل، فاز نقره نیز در برخی زوایا شناسایی شد. بررسی نتایج آنالیز BET نشان داد که نمونه‌های بدون نقره سطح ویژه بالایی دارند. همچنین فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه مزوپور با نسبت سیلیکا به تیتانیای ۳ و دمای هیدروترمال ۷۰ نسبت به نمونه با نسبت سیلیکا به تیتانیا ۳ و دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر است و نمونه TS3A-70- پس از ۱۵۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی و فرابنفش، قادر به تخریب ۳۳٪ از محلول آلاینده متیلن بلو می‌باشد.

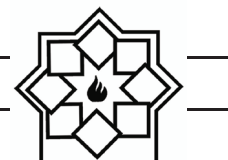
مراجع

- Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂," vol. 77, no. 3, pp. 65–82, 2003.
- [2] S. Dubey, S. Banerjee, S. N. Upadhyay, and Y. C. Sharma, "Application of common nano-materials for removal of selected metallic species from water and wastewaters: A critical review," J. Mol. Liq., vol. 240, pp. 656–677, 2017.
- [3] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [4] Z. J. Zhao et al., "Three-dimensional plasmonic Ag/TiO₂ nanocomposite architectures on flexible substrates for visible-light photocatalytic activity," Sci. Rep., vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.

- [1] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M.



- Titanium Oxides,” vol. 293, no. July, pp. 269–272, 2001.
- [11] C. He, B. Tian, and J. Zhang, “Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of thermally stable and highly ordered bicontinuous cubic mesoporous titania- silica binary oxides with crystalline framework,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 126, no. 1–2, pp. 50–57, 2009.
- [12] B. Mazinani, A. Beitollahi, A. K. Masrom, L. Samiee, and Z. Ahmadi, “Synthesis and photocatalytic performance of hollow sphere particles of SiO_2 - TiO_2 composite of mesocellular foam walls,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11786–11791, 2017.
- [13] A. Senthilraja, B. Subash, B. Krishnakumar, D. Rajamanickam, M. Swaminathan, and M. Shanthi, “Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag-Au-ZnO for MB dye degradation under UV-A light,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 22, no. 1, pp. 83–91, 2014.
- [14] M. Harikishore, M. Sandhyarani, K. Venkateswarlu, T. A. Nellaippan, and N. Rameshbabu, “Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO_2 ,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, no. Icmpe, pp. 557–566, 2014.
- [5] A. Mills and S. Le Hunte, “An overview of semiconductor photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, 1997.
- [6] B. Mazinani et al., “The effects of hydrothermal temperature on structural and photocatalytic properties of ordered large pore size TiO_2 - SiO_2 mesostructured composite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 519, pp. 72–76, 2012.
- [7] A. V. Rupa, D. Manikandan, D. Divakar, and T. Sivakumar, “Effect of deposition of Ag on TiO_2 nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17,” vol. 147, pp. 906–913, 2007.
- [8] R. Fagan, D. E. McCormack, S. Hinder, and S. C. Pillai, “Improved high temperature stability of anatase TiO_2 photocatalysts by N, F, P co-doping,” *Mater. Des.*, vol. 96, pp. 44–53, 2016.
- [9] محمدی ظلانی نازنین، مزینانی بابک، سکاکی مسعود،
”سنتر، مشخصه یابی و بررسی خواص فوتوکاتالیستی
نانوکامپوزیت مزوپور اکسید تیتانیوم- اکسید روی
آلاییده شده با نقره تحت نور مرئی و فرابنفش،” نشریه
علم و مهندسی سرامیک، دوره ی ۷، ۱۳۹۷.
- [10] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped



- and visible light,” J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 29, no. 14, pp. 11945–11950, 2018.
- [20] S. Rasalingam, H. S. Kibombo, C. Wu, R. Peng, J. Baltrusaitis, and R. T. Koodali, “Applied Catalysis B: Environmental Competitive role of structural properties of titania – silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 148–149, pp. 394–405, 2014.
- [21] Z. Pap, L. Baia, and V. Danciu, “Photocatalytic, Morphological and Structural Properties of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ Porous Structures Based System,” pp. 1059–1073, 2015.
- [22] N. Fu, X. C. Ren, and J. X. Wan, “Preparation of ag-coated $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$ core-shell nanocomposites and their photocatalytic applications towards phenol and methylene blue degradation,” *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–8, 2019.
- [23] بایرام زاده ساناز، سرپولکی حسین، “تاثیر شرایط هیدروترمال بر سنتز و تحولات فازی نانو تیتانیا”، نشریه علم و مهندسی سرامیک، دوره ۲، ۱۳۹۲.
- [15] L. Li, X. Zhang, W. Zhang, L. Wang, X. Chen, and Y. Gao, “Microwave-assisted synthesis of nanocomposite Ag/ZnO-TiO_2 and photocatalytic degradation Rhodamine B with different modes,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 457, no. 1, pp. 134–141, 2014.
- [16] L. Guan and M. Yao, “Photocatalytic properties of Ag surface doped Nanocrystalline $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite films,” vol. 533, pp. 153–156, 2012.
- [17] C. Liu, D. Yang, Y. Jiao, Y. Tian, Y. Wang, and Z. Jiang, “Biomimetic Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ag}$ Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity,” 2013.
- [18] W. Zhao, L. Feng, R. Yang, J. Zheng, and X. Li, “Applied Catalysis B: Environmental Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hybrid microspheres,” vol. 103, pp. 181–189, 2011.
- [19] B. Mazinani, N. M. Zalani, M. Sakaki, and K. Yanagisawa, “Hydrothermal synthesis of mesoporous $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue under UV