

## تخریب فتوکاتالیستی، مطالعه ویژگی‌های اپتیکی و نانوساختاری نانوذرات $\text{TiO}_2$ با آلایدگی نقره و گوگرد در فاز بلوری آاناتاز

علی ذولفقاری<sup>۱</sup>، مهران ریاضیان<sup>۲\*</sup> و محسن اشجاری<sup>۱</sup>

۱- دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کاشان، ایران

۲- گروه مهندسی، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۸/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۰/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۱/۲۱

### چکیده

در این پژوهش، سنتز و ساخت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با آلایدگی گوگرد و نقره به روش سل-ژل گزارش شده است. اندازه تنش، کرنش، دانسیته انرژی شکل یافته شبکه کریستالی با تحلیل مدل‌های مختلف ویلیامسون-هال و هالدر-وگنر مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های XRD، SEM، TEM، پراکندگی انرژی پرتو ایکس، FTIR، جذب پرتو فرابنفش-مرئی و جذب-واجذب گاز نیتروژن مطالعه و بررسی شد. آلایندگی‌های استفاده شده پیک مشخصی که موید تشکیل فاز بلوری باشند در فاز آاناتاز تشکیل شده ایجاد نکردند. تخریب فتوکاتالیستی چند نوع از آلایندگی‌های شایع صنعت نساجی به نام‌های متیلن بلو، متیلن اورانژ و اوانس بلو در محلول آبی شامل نانوذرات و تحت تابش نور فرابنفش و یا نوری مرئی صورت پذیرفته است. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده بر اساس تخریب و دکلره کردن رنگ‌ها میسر می‌گردد. حضور آلایندگی‌هایی چون نقره و گوگرد در ماتریس نانوذرات، فعالیت فتوکاتالیستی، ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی را به دلیل تغییرات در ماتریس شبکه و افزایش مساحت موثر نانوذرات ارتقا می‌دهد. شکل و اندازه میانگین نانوذرات توسط SEM و TEM به صورت کروی و  $30\text{ nm}$  برآورد شده است. جذب-واجذب نیتروژن و جذب UV برای تعیین گاف نواری، حجم حفرات، شکل حفرات و ضخامت لایه جذب شده و مساحت موثر حفرات بکار گرفته شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که نانوذرات سنتز شده بیشترین تاثیر را در تخریب رنگ اوانس بلو داشتند و گاف نواری نوری  $2/82\text{ eV}$  برآورد گردید.

**واژه‌های کلیدی:** تخریب فتوکاتالیستی، نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، سل-ژل، آلایدگی نقره و گوگرد.

### ۱- مقدمه

برگشت به طبیعت بزرگ‌ترین چالش پیش‌روی بشر محسوب می‌گردد. سطح ایمنی جانداران تا حدود بسیار زیادی متأثر از آلودگی‌های محیطی بوده به گونه‌ای که در کنار بیماری‌های معمول، این پسماندها عوامل تاخیری در چرخه سلامت را

امروزه با توسعه تکنولوژی صنعتی و استفاده از ترکیبات جدید شیمیایی، امحاء و نابودی پساب‌های این ترکیبات برای

\* عهده‌دار مکاتبات: مهران ریاضیان

نشانی: مازندران، تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن، گروه فنی و مهندسی

تلفن: ۰۱۱-۵۴۲۷۱۱۰۵، دورنگار: ۰۱۱-۵۴۲۷۱۱۰۵، پست الکترونیکی: m.riazian@toniau.ac.ir

بودن ویژگی‌های بسیار خوبی مانند گاف گسترده نوری حدود  $3/2 \text{ eV}$ ، قیمت ارزان، غیر سمی بودن، قابلیت فوتوکاتالیستی، مقاومت در برابر خوردگی شیمیایی،  $\text{TiO}_2$  نقش مهمی را در ابزار فوتوشیمیایی و تخریب آلاینده‌های رنگی تجزیه‌ناپذیر آزوئی از خود نشان می‌دهند.  $\text{TiO}_2$  دارای سه پلی‌مورف رایج به نام‌های آناتاز، روتایل و بروکیت است که فعالیت فوتوکاتالیستی فاز بلوری آناتاز از همه بیشتر است. بسیاری از پژوهشگران به منظور افزایش گاف نواری آناتاز، از آلاینده‌ها و کامپوزیت‌های مختلفی بر روی بستر  $\text{TiO}_2$  استفاده کرده‌اند [۲۴-۲۱]. آلاینده‌ها و کامپوزیت‌ها می‌توانند با اصلاح خواص فیزیکی و اپتیکی، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  را در فاز آناتاز بسازند که حداکثر  $\lambda$  جذبشان  $387 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{max}}$  در تابش نور فرابنفش باشد.  $\lambda_{\text{max}}$  یک محدودیت در به کارگیری نانوذرات در محدوده نور مرئی است [۲۶، ۲۵]. برای این منظور، یون‌های سرامیکی و فلزی به عنوان آلاینده در بستر  $\text{TiO}_2$  وارد می‌شوند. اتم‌های فلزی آلاینده‌ها، سبب ایجاد تله‌هایی در مراکز فلزی می‌شوند اما این عمل باعث کاهش پایداری حرارتی و امکان استحاله فازی به سایر پلی‌مورف‌های  $\text{TiO}_2$  که دارای فعالیت فوتوکاتالیستی کمتری هستند می‌شود. برای غلبه بر این مشکل و افزایش بیشتر فعالیت فوتوکاتالیستی، همزمان آلاینده‌های از فلز/سرامیک و ترکیبات آن‌ها بر روی بستر  $\text{TiO}_2$  استفاده می‌شود [۳۳-۲۶]. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ساختار تا حد زیادی وابسته به شیمی پیش ماده، روش سنتز، اندازه، ریخت و بعد نانوذرات است. ابعاد مختلف نانوذرات شامل یک بعدی (نانوسیم، نانوملیه و نانولوله)، دو بعدی (نانوصفحات) و سه بعدی شامل آرایه‌ای از ساختارهای یک بعدی که کاربردهای بسیار متنوع و برجسته از خواص اپتوالکترونیکی دارند، نمایش می‌دهند [۳۷-۳۴]. روش‌های سنتز مختلفی برای نانوذرات  $\text{TiO}_2$  شامل روش نشست الکتروشیمیایی، میکرومولسیون، حلال گرمایی، سل-ژل، هم‌رسوبی، احتراقی، پایرولیز، فرسب لیزری، روش‌های فیزیکی و هیدروترمال [۴۵-۳۸] گزارش شده است. روش سل-ژل

سبب می‌گردند. در این بین آلاینده‌های رنگی نساجی که ترکیب‌های پیچیده آلی دارند به روش‌های متعارف و معمولی تجزیه نمی‌شوند. این رنگ‌های سنتتیک در صنایع متعدد نظیر تولید مواد آرایشی و بهداشتی، چرم، غذایی، دباغی، پلاستیک، کاغذ و صنایع نساجی استفاده می‌شوند. اغلب این رنگ‌ها به دلیل آروماتیک بودن و داشتن حلقه‌های کربنی پیچیده، بیشتر سمی، سرطان‌زا، دارای قابلیت ایجاد جهش و دیر تجزیه خواهند بود. ترکیبات پیچیده آلی در پسماندهای نساجی و رنگرزی به شکل ملموسی با ایجاد کدورت و کاهش نفوذ نور سبب اختلال در عملکرد فتوسنتز گیاهان و نهایتاً منجر به پدیده اوتریفیکاسیون در محیط‌های آبی می‌شوند. همچنین حلقه‌های کربنی و زنجیره‌های آزو در ترکیبات رنگی سبب جهش ژنتیکی و ایجاد بافت‌های سرطانی در جانوران چرخه زیستی می‌شوند [۳-۱]. یکی از روش‌های کارآمد تجزیه رنگ‌ها در پسماند صنایع یاد شده، اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) است. این روش بر مبنای تخریب فوتوکاتالیستی نانوذراتی مانند  $\text{TiO}_2$  تحت تابش نور مرئی یا فرابنفش و تولید رادیکال‌های آزاد حمله‌کننده به گروه‌های پیچیده کربنی است [۶-۴]. نانو ساختارهای نیمه رساناها و فلزات می‌توانند فعالیت فوتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  را تغییر و ارتقا دهند. این عمل با فراهم نمودن جدایش سریع الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده توسط پرتو نور فرابنفش (UV) در دو سوی مخالف و به تاخیر انداختن باز ترکیب جفت الکترون-حفره میسر می‌گردد [۱۰-۷]. پژوهش‌های متعددی به مطالعه و بررسی اثر آلاینده‌ها در فعالیت فوتوکاتالیستی معطوف شده‌اند که نشان دهنده افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی و نرخ تخریب آلاینده‌های کربنی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  است [۱۵-۱۱].

نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به دلیل خواص برجسته و متنوع در کاربردهای تخریب آلاینده‌های رنگی، سلول‌های خورشیدی، سنسورهای فوتوشیمیایی، شیشه‌های ضد مه، سطوح خود تمیز شونده، سلول‌های سوختی و ... بطور گسترده‌ای استفاده می‌شوند [۲۰-۱۶]. همچنین به دلیل دارا

مدت ۲۴ ساعت نگهداری شده تا ژل تشکیل گردد. سپس به منظور خشک کردن ۲ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد. در نهایت با هاون عقیق به مدت نیم ساعت ساییده شده، به پودری نرم و یکنواخت تبدیل شده و در کوره  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) کلسینه می‌شود.

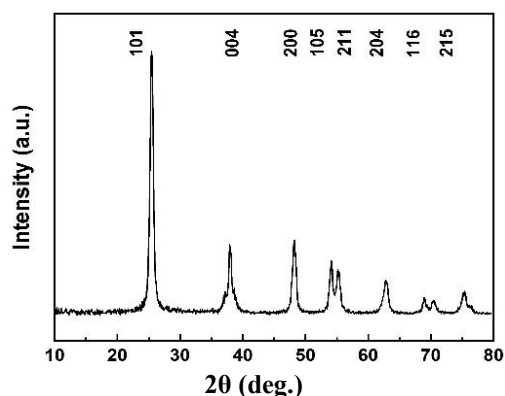
الگوهای پراش پرتو ایکس به مدل (GBC-MMA 007) و پراش نگار  $\text{Cu-K}\alpha$  در طول موج  $0.15418\text{ nm}$  با گام  $0.02^{\circ}$  و با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انجام پذیرفت. میکروسکوپ الکترونی عبوری به مدل (CM10 Philips) برای مطالعه ساختار و مورفولوژی نانوذرات استفاده شد. میکروسکوپ روبشی اثر میدانی به مدل (S-4160 Hitachi) برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات استفاده شد. تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو، متیلن اورانژ و اوانس بلو توسط نانوذرات  $\text{TiO}_2$  معیاری از فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات است. برای این منظور محلول استوک (مادر) شامل غلظت معین از نانوذرات سنتز شده در  $100\text{ mL}$  محلول رنگی حاوی غلظت مشخص از رنگ های متیلن اورانژ، متیلن بلو و اوانس بلو در pH مشخص و تابش نور مرئی و فرابنفش تهیه و در محفظه‌ای کاملاً تاریک نگهداری شد. مشخصات رنگ‌ها و شرایط تابش در جدول ۱ گزارش شده است. در تمام مراحل آزمایش دمای محیط فوتورآکتور در  $27 \pm 1^{\circ}\text{C}$  با تهویه کوچکی ثابت نگه داشته شد. به منظور اندازه گیری غلظت رنگ در هر مرحله  $5\text{ mL}$  از محلول استوک برداشته شده و در تاریکی به مدت ۵ دقیقه آلتراسوند شده تا نانوذرات بطور یکنواخت پراکنده شوند و تعادل جذب-واجذب ممکن گردد. سپس در بازه‌های زمانی ۲۰ دقیقه‌ای محلول مورد نظر تحت تابش پرتو UV-A و یا نور مرئی قرار گرفت. لامپ جیوه‌ای تولید کننده پرتو فرابنفش در ناحیه UV-A به مشخصات (Philips40W, ۴۰۰-۳۱۵ nm) و لامپ LED40W سفید به منظور تابش دهی مورد استفاده قرار گرفتند. بعد از طی تابش دهی با دور  $4000\text{ rpm}$  سانتریفیوژ شدند و بلافاصله با فیلتر میلی پور  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  نانوذرات معلق از محلول جدا شده تا تاثیری در میزان جذب محلول نداشته

روشی انعطاف پذیر با قابلیت کنترل و تنظیم ذرات، پرمحصول، آلودگی و ناخالصی کم، تولید ذرات یک دست و یکنواخت، ارزان و بدون نیاز به عملیات دیگری چون آسیاب کاری و کلسینه سازی است [۴۸-۴۶]. مطالعه شبکه بلوری، تعیین ثابت های بلوری و مشخصات تنش-کرنش بلورک ها در تحلیل رفتار نانو ساختار مواد و ویژگی ها و خواص آن ها بسیار موثر خواهد بود [۳۴،۳۵،۴۹]. در این تحقیق با آلاینده‌گی نقره و تیوره کردن پیش ماده های نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به روش سل-ژل در گام نخست به بررسی اثر این آلاینده ها روی ویژگی های نانو ساختاری و شبکه بلورک ها پرداخته، شکل و مشخصات سطح نانوذرات و تخلخل سطحی، گاف نواری بررسی شده و سپس بر ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به روش AOP برای تخریب چندین آلاینده های پر کاربرد و آروماتیک در صنعت نساجی به نام های متیلن بلو، اوانس بلو و متیلن اورانژ پرداخته می شود.

## ۲- فعالیت های تجربی

مراحل سنتز با به کارگیری پیش ماده های: نیترا ت نقره با درصد خلوص بیش از ۹۷٪، تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید (Titaniumtetraisopropoxide: TTIP) با خلوص بیش از ۹۸٪، آب دو بار تقطیر شده، اسید استیک با خلوص نزدیک ۱۰۰٪ و تیوره همگی ساخت شرکت مرک (Merck) بدون هیچ گونه آلودگی بکار برده شدند. نسبت مولی پیش ماده های بکار رفته به صورت: تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید/ تیوره/آب/اسید استیک/ نیترا ت نقره =  $1:0.1:247:0.10:0.08$  است [۵۰،۵۱]. ابتدا  $38/49$  میلی لیتر اسید استیک گلاسیال در ظرف درون حمام یخ ریخته می شود. سپس بوسیله مگنت هم زده می شود. ۲۰ میلی لیتر TTIP افزوده شده و محلول ۳۰ دقیقه به شدت هم زده می شود. در ظرفی مجزا حاوی  $301$  میلی لیتر آب دیونیزه، تیوره، اسید نیتریک را به آن به صورت قطره قطره در مدت دو ساعت می افزاییم. بعد از  $4/5$  ساعت همزدن در حمام یخ، مجدداً ۳۰ دقیقه دیگر در حمام یخ اولتراسونیک قرار داده می شود. در ادامه در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به

$$V = a^2 c \quad (۲)$$



شکل ۱: طیف پراش پرتو ایکس و فاز بلوری آاناتاز.

پراش پرتو ایکس برای تخمین میزان دانسیته نابجایی شبکه هم بکار می‌رود [۵۲،۵۳]. دانسیته نابجایی ( $\delta$ ) شبکه از رابطه پراش پرتو ایکس برای تخمین میزان دانسیته نابجایی شبکه هم بکار می‌رود [۵۲،۵۳]. دانسیته نابجایی ( $\delta$ ) شبکه از رابطه  $\delta = \frac{1}{D^2}$  بدست می‌آید که D اندازه بلورک‌ها بر حسب نانومتر است.  $\delta$  بیانگر میزان نقص بلوری درون ساختار بلور است و به صورت طول خطوط نابجایی در واحد حجم بلور تعریف می‌شود [۵۴]. مقادیر زیاد نابجایی، بسیاری از خواص و ویژگی‌های مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. پژوهشگران دریافته‌اند که بلورهایی با دانسیته نابجایی زیاد، سخت‌تر هستند. نشان داده شده که کاهش اندازه بلورک‌ها سبب افزایش دانسیته نابجایی و همچنین کرنش شبکه می‌شود [۵۵]. تخمین سطح ویژه (Specific Surface Area: SSA) نانوذرات  $TiO_2$  نیز با استفاده از تحلیل پراش پرتو ایکس مقدور است. SSA یک مشخصه بسیار مهم برای فتوکاتالیست‌ها و فعالیت‌شان محسوب می‌شود. این مشخصه، ویژگی‌های مهمی مانند جذب، ناهمگونی کاتالیزورها و واکنش در سطح‌شان را نمایان می‌سازد. دانسیته نانوذرات  $TiO_2$  از روی داده‌های پرتو ایکس مطابق رابطه زیر قابل محاسبه است [۵۶،۵۷]:

$$D_x = \frac{nM}{N_A a^3} \quad (۳)$$

باشند. در نهایت جذب محلول فیلتر شده به منظور تعیین غلظت، در طول موج‌های حداکثر جذب به ترتیب برای متیلن بلو، اوانس بلو و متیلن اورانژ در ۶۶۸، ۶۸۰ و ۴۶۴ nm توسط اسپکتروفوتومتر دیجیتالی (VARIAN, UV-Vis 50 Scan) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری FT-IR به صورت تهیه قرص زمینه KBr با دستگاه (Perkin-Elmer 1600) انجام گردید.

جدول ۱: مشخصات رنگ‌ها و شرایط تخریب فتوکاتالیستی.

نمونه رنگ	pH	نوع تابش	غلظت رنگ ppm	غلظت فتوکاتالیست
متیلن بلو ۱	۵/۵	UV	۱۰	۸۰۰
متیلن بلو ۲	۱۱	LED	۱۰	۸۰۰
اوانس بلو	۷	LED	۴۰	۸۰۰
متیلن اورانژ	۷	UV	۱۰	۸۰۰

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی XRD از نانوذرات $TiO_2$

طرح پراش پرتو ایکس نانوذرات  $TiO_2$  برای برآورد پهن شدگی، تعیین فاز بلوری، اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد. مطابق شکل ۱، شدت پیک‌های باریک در پراش نمایانگر بلورشدگی خوب فاز تتراگونال آاناتاز است، در حالیکه پیک‌های دیگری که نشان دهنده ناخالصی و فازهای نامرتب باشد، وجود ندارد. پرشدت‌ترین پیک‌ها به درستی با شماره کارت (COD (96-153-0152) (Crystallography Open Database) با ثابت‌های شبکه  $a=b=0.378$  nm و  $c=0.951$  nm مطابقت می‌نمایند. مشخصات این پیک‌ها شامل 2 $\theta$ ، شاخص‌های میلر (hkl) و فاصله بین صفحات (d-space) که از رابطه برآگ بدست می‌آید ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) در جدول ۲ خلاصه شده است. ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد از رابطه هندسی شبکه برای سیستم تتراگونال که در زیر تعریف شده، بدست می‌آید:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۱)$$

برای تعیین اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه روش‌های مختلفی شامل روش ویلیامسون-هال (Williamson-Hall) و روش هالدر-وگنر (Halder-Wagner) بکار برده می‌شوند. مطابق روش ویلیامسون-هال، پهن شدگی پیک‌ها ناشی از سهم اندازه بلورک‌ها و سهم کرنش شبکه است. بنابراین پهنای کل پیک به صورت یک رابطه مستقل از عوامل یاد شده در نظر گرفته می‌شود و توسط معادله ویلیامسون-هال بیان می‌گردد:

$$\beta_{hkl} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (۸)$$

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (۹)$$

$\beta_{hkl}$  پهن شدگی کل در نیم پهنای بیشینه پیک،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\epsilon$  کرنش شبکه است. رابطه فوق، روش تغییرات شکل یکنواخت (UDM) را معرفی می‌کند که مطابق آن کرنش شبکه و تغییر شکل در تمام جهت‌های بلور بصورت یکنواخت در نظر گرفته می‌شود. این مدل ماهیت بلوری و ویژگی‌های مواد را به صورت همسانگرد و مستقل از جهت‌های بلوری در نظر می‌گیرد. مطابق این مدل مقدار  $\beta_{hkl} \cos\theta$  بر حسب  $4\sin\theta$  برای پیک‌های مهم پراکندگی پرتو ایکس مطابق شکل ۲ الف نمایش داده شده است. مقادیر اندازه نانو بلورک‌ها و کرنش کشسان شبکه به ترتیب از مقدار عرض از مبداء و شیب نمودار خطی برازش شده بدست می‌آید. در مدل کرنش تغییر شکل یافته غیریکنواخت (USD M)، ماهیت بلوری و کرنش شبکه به صورت ناهمسانگرد در نظر گرفته می‌شوند، بعلاوه رابطه کرنش ( $\epsilon$ ) و تنش ( $\epsilon$ ) به صورت رابطه هوک معرفی می‌گردد:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E_{hkl}} \quad (۱۰)$$

که  $E_{hkl}$  مدول الاستیک (مدول یانگ) در جهت عمود بر

که  $n$  تعداد اتم‌ها در سلول واحد،  $M$  جرم مولی نمونه،  $N_A$  عدد آووگادرو و  $V$  حجم سلول اولیه است. مساحت سطح ویژه و ضریب سطح به حجم  $\frac{SA}{V}$  با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد [۵۸-۶۰].  $SSA$  از روابط زیر بدست می‌آیند:

$$SSA = \frac{SA}{V \times D_x} \quad (۴)$$

$$SSA = \frac{6 \times 10^8}{D \times \rho} \quad (۵)$$

که  $D_x$  دانسیته نانوذرات  $TiO_2$  در فاز مکعبی برابر  $\frac{g}{cm^3}$  4.11 بوده و  $V$  حجم نانو بلورک‌های کروی برابر  $\frac{4}{3}\pi(\frac{D}{2})^3$  است که  $D$  اندازه نانو بلورک‌ها است [۵۸-۶۰]. مقادیر محاسبه شده در جدول ۳ نمایش داده شده است. اندازه بلورک‌ها از روی پرشدت ترین پیک پراش با استفاده از رابطه دبای-شرر بدست می‌آید.

$$D = k\lambda/\beta \cos\theta \quad (۶)$$

که  $D$  اندازه بلور،  $k$  فاکتور شکلی مساوی ۰٫۹،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس مساوی ۰٫۱۵۴۱۸ nm،  $\theta$  زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش بر حسب درجه و  $\beta$  بر حسب رادیان پهن شدگی در نصف بیشینه پیک پراش پرتو ایکس است. محاسبه فوق برای نانوذرات سنتز شده مقدار ۲۱/۷۵ nm محاسبه شده است. شایان گفتن است که پهن شدگی پیک به دلیل پهن شدگی دستگاهی سبب افزایش محاسبه اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه می‌گردد [۶۱]. به منظور حذف سهم پهن شدگی دستگاهی ( $\beta_s$ ) از پهن شدگی اندازه گیری شده ( $\beta_m$ )، پهن شدگی یک نمونه استاندارد (سیلیکون) را در رابطه زیر قرار می‌دهیم.

$$\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_s^2} \quad (۷)$$

مدل‌های ذکر شده به دلیل در نظر گرفتن ماهیت همسانگرد و ویژگی‌های شبکه، ناکامل هستند. با به احتساب در آوردن وابستگی میکرو- کرنش، رابطه همبستگی تنش- کرنش معین می‌گردد. مقدار  $u$  از قانون هوک به صورت زیر بدست می‌آید.

$$u = E_{hkl} \frac{\varepsilon^2}{2} \quad (14)$$

بنابراین رابطه (۱۲) به صورت زیر اصلاح می‌گردد.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \sin \theta \left( \frac{2u}{E_{hkl}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

شکل ۲ ج نمودار  $\beta_{hkl} \cos \theta$  بر حسب  $\left( \frac{2u}{E_{hkl}} \right)^{\frac{1}{2}}$  را نمایش می‌دهد. مقدار  $u$  و اندازه بلورک‌ها به ترتیب از شیب و عرض از مبداء نمودار برآزش شده خطی بدست می‌آید. مقدار  $\varepsilon$  و  $\sigma$  به ترتیب از روابط  $\sigma = \sqrt{2uE_{hkl}}$  و  $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_{hkl}}$  بدست می‌آیند.

روش ویلیامسون-هال پهن شدگی خطی را اساساً همسانگرد تصور کرده و اثرات کرنش را به صورت جابجایی متقارن اتم‌ها از جایگاه‌های ایده‌آل شان در نظر می‌گیرد که این اثرات به نقایص نقطه‌ای، نابجایی‌ها و حفره‌ها در ساختار بلور ختم می‌شود [۶۲]. این مدل حوزه‌های پراش را به دلیل سهم میکرو-کرنش به شکل همسانگرد در نظر می‌گیرد. ارزیابی دقیق‌تر از پارامترهای تنش-کرنش، در نظر گرفتن نمودار میانگین تنش-اندازه (SSP) (Size-Strain Plote) است. روش هالدر-وگنر پروفایل اندازه بلورک‌ها و تنش را به ترتیب به صورت تابع لورنتزی و گاوسی در نظر می‌گیرد [۶۳].

صفحه بلوری (hkl) است.  $E_{hkl}$  و انعطاف پذیری الاستیک (Elastic Compliance)،  $S_{ij}$  برای فاز تراگونال آاناتاز به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$E_{hkl} = \frac{S_{11}(h^4 + k^4) + (2S_{12} + S_{66})h^2k^2 + (2S_{13} + S_{44})(h^2 + k^2)l^2 + S_{33}l^4}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (11)$$

که  $S_{11}$ ،  $S_{12}$ ،  $S_{13}$ ،  $S_{33}$ ،  $S_{44}$  و  $S_{66}$  ثابت‌های انعطاف‌پذیری الاستیک برای فاز آاناتاز بوده و مقادیر آن‌ها به ترتیب برابر  $18.5 \cdot 10^{-12}$ ،  $10.7 \cdot 10^{-12}$ ،  $-3.3 \cdot 10^{-12}$ ،  $-0.8 \cdot 10^{-12}$ ،  $5.1 \cdot 10^{-12}$  و  $16.7 \cdot 10^{-12} \text{ mN}^{-1}$  است [۳۵].

در این مدل، کرنش شبکه به صورت مقدار تقریبی با جمله دوم رابطه (۹)، جایگزین می‌گردد:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \frac{\sigma \sin \theta}{E_{hkl}} \quad (12)$$

تنش یکنواخت و اندازه بلورک‌ها به ترتیب از شیب و عرض از مبداء نمودار برآزش شده خطی  $\frac{4 \sin \theta}{E_{hkl}}$  بر حسب  $\beta_{hkl} \cos \theta$  بدست می‌آید (شکل ۲ ب). میانگین مدول یانگ  $\bar{E}_{hkl}$  برای فاز آاناتاز 123.003 GPa برآورد شده است. کرنش یکنواخت از رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\bar{E}_{hkl}} \quad (13)$$

مدل دانسیته انرژی تغییر شکل یافته یکنواخت (UDEDM) (Uniform Deformation Energy Density) برای تعیین دانسیته انرژی تغییر شکل یافته ( $u$ )، اندازه بلورک‌ها، کرنش و تنش شبکه بکار برده می‌شود. در بسیاری از موارد،

جدول ۲: مشخصات پر شدت ترین پیک های طیف پراش پرتو ایکس (زاویه، فاصله بین صفحات (d)، پهن شدگی در نصف بیشینه پیک پراش، مدول الاستیک (مدول یانگ) در جهت عمود بر صفحه بلوری (hkl)).

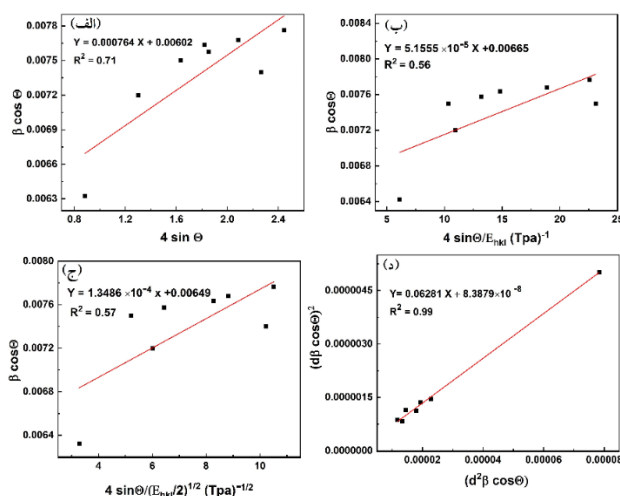
2θ (deg)	۲۵/۵۰۲	۴۸/۰۱۳	۴۸/۲۳۰	۵۴/۱۳۰	۵۵/۲۷۸	۶۲/۸۷۲	۶۸/۹۳۶	۷۵/۳۲۸
hkl	۱۰۱	۰۰۴	۲۰۰	۱۰۵	۲۱۱	۲۰۴	۱۱۶	۲۱۵
d (nm)	۰/۳۴۹۰۰۴	۰/۲۳۶۵۲۳	۰/۱۸۸۵۳۷	۰/۱۶۹۲۹۶	۰/۱۶۶۰۵۰	۰/۱۴۷۶۹۶	۰/۱۳۶۱۰۸	۰/۱۲۶۰۶۶
d <sub>o</sub> (nm)	۰/۳۵۱۲۷	۰/۲۳۷۷۵	۰/۱۸۹۰۰	۰/۱۶۹۹۰	۰/۱۶۶۴۳	۰/۱۴۷۹۴	۰/۱۳۶۳۳	۰/۱۲۶۳۵
β <sub>hkl</sub> *10 <sup>-3</sup>	۶/۳۸	۷/۸۱	۸/۴۱	۸/۸۰	۸/۵۵	۹/۰۰	۸/۹۱	۹/۸۱
E <sub>hkl</sub> (GPa)	۱۴۴/۴۰۴	۹۳/۴۵۷	۱۹۶/۰۷۸	۹۶/۷۱۱	۱۶۵/۶۶۹	۱۱۱/۶۵۶	۹۷/۹۰۴	۱۰۸/۱۴۶

جدول ۳: اندازه ثابت شبکه، حجم سلول واحد، مساحت سطح، سطح ویژه و ضریب سطح به حجم نانوذرات TiO<sub>2</sub> در فاز بلوری تتراگونال آاناتاز.

ثابت های شبکه (nm) و حجم سلول واحد (nm <sup>3</sup> )	V <sub>p</sub> (nm <sup>3</sup> )	D <sub>x</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	SSA (m <sup>2</sup> /g)	SA (nm <sup>2</sup> )	SA/V
a=b=۰/۳۷۶۷ c=۰/۹۴۶۰۹ V=۰/۱۳۴۵۲	۴۹۷۱/۲۸۷	۴/۱۱	۶۶/۹۸۶۵	۱۴۰۸/۶۲۸	۰/۲۸۳۳

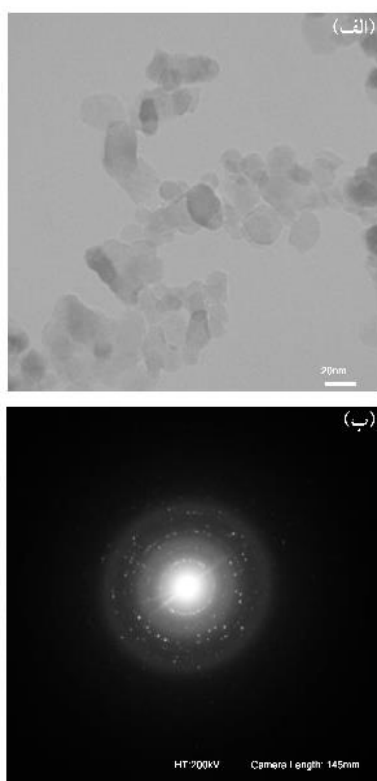
جدول ۴: داده های ساختاری، اندازه نانوبلورک و محاسبه پارامترهای شبکه نانوذرات TiO<sub>2</sub> در فاز بلوری آاناتاز تتراگونال.

دبای- شر	UDM			USDM				UEDM				SSP method					
	D (nm)	D (nm)	$\frac{\delta}{lines} \frac{m^2}{m^2} \times 10^{15}$	D (nm)	$\frac{\delta}{lines} \frac{m^2}{m^2} \times 10^{15}$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\sigma$ MPa	D (nm)	$\frac{\delta}{lines} \frac{m^2}{m^2} \times 10^{15}$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\sigma$ MPa	u kJ/m <sup>3</sup>	D (nm)	$\frac{\delta}{lines} \frac{m^2}{m^2} \times 10^{15}$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\sigma$ MPa	u kJ/m <sup>3</sup>
۲۱/۷۵	۲۳/۰۵۰	۱/۸۸۲	۷/۶۴۰	۲۰/۸۶۶	۲/۲۹۶	۴/۱۹۱۳	۵۱/۵۵۵	۲۱/۳۸۰	۲/۱۸۷	۵/۴۳۸	۶۶/۸۸۹	۱۸/۱۸۷	۲۱/۱۷۵	۲/۲۳۰	۵/۷۹۲	۷۱/۲۴۷	۲۰/۶۳۴

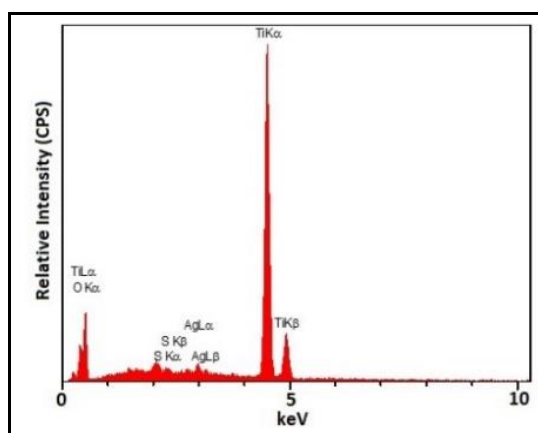


شکل ۲: نمودار مدل های مختلف ویلیامسون-هال و هالدر-وگنر برای محاسبه اندازه نانوبلورک، تنش، کرنش و انرژی تغییر شکل یافته، (الف) UDM، (ب) USDM، (ج) UEDM و (د) SSP.

و یا وجود اتم‌های ناخوانده دیگری نمایش می‌دهد. در شکل ۶ تصویر پراکندگی و درصد حضور اتمی عناصر شرکت کننده در نانوذرات آلاینده  $\text{TiO}_2$  به تصویر کشیده شده است. مطابق شکل و جدول فراوانی اتم‌های تیتانیم نسبت به عناصر آلاینده خیلی بیشتر است.



شکل ۴: الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و ب) طرح SADP از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با آلاینده‌گی گوگرد و نقره.



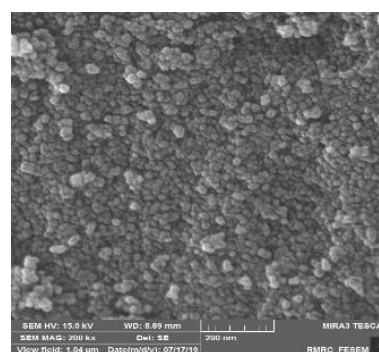
شکل ۵: طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس نانوذرات  $\text{TiO}_2$  را در حضور اتم‌های گوگرد و نقره.

مطابق روش SSP، به داده‌های پراش که از زوایای بزرگتری بدست می‌آیند، ضریب وزنی کمتر داده می‌شود و در عوض به داده‌هایی که از زوایای کوچکتر و یا میانه بدست می‌آیند، اهمیت بیشتری داده می‌شود. رابطه SSP به صورت زیر بیان می‌گردد.

$$(\beta_{hkl} d_{hkl} \cos\theta)^2 = \frac{K}{D} (d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos\theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (16)$$

### ۳-۲- آنالیزهای میکروسکوپی

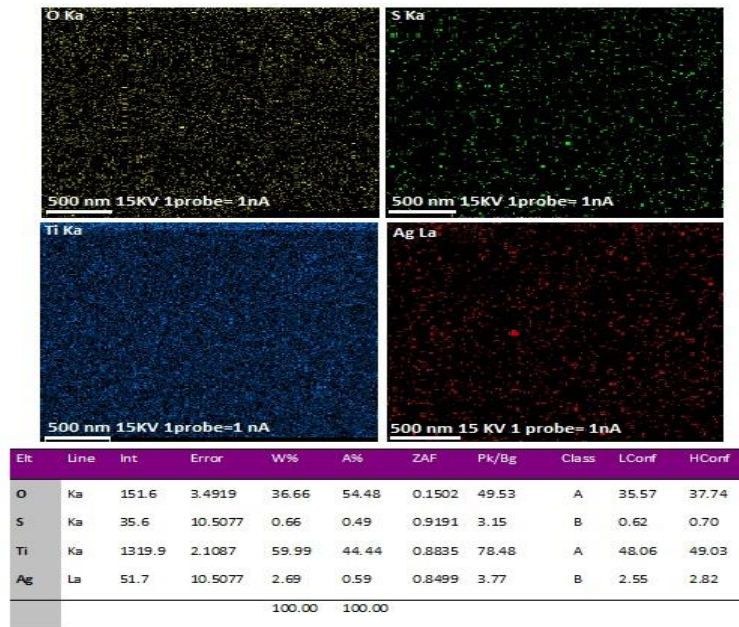
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات سنتز شده را به شکل گرانوله و کروی نمایش می‌دهد. نانوذرات با چسبندگی در کنار یکدیگر قرار گرفته اند. قطر میانگین نانوذرات ۲۷ nm است. مطابق شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری اندازه نانوذرات حدود ۳۰ nm نشان می‌دهد. همچنین طرح پراش از ناحیه منتخب (Selected Area Diffraction Pattern: SADP) الگوهای حلقوی مرتبط با صفحات پراش که با شاخص‌های میلر در پراش پرتو ایکس معین شده بودند، در شکل ۴ (ب) نمایش داده شده‌اند. همچنین این شکل نانوذرات را به صورت پلی کریستاله نشان می‌دهد.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با آلاینده‌گی گوگرد و نقره.

در شکل ۵ طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) در حضور آلاینده‌های گوگرد و نقره بدون هیچ گونه ناخالصی





شکل ۶: پراکندگی توزیع اتمی طیف EDX از نانوذرات  $TiO_2$  دوپه شده.

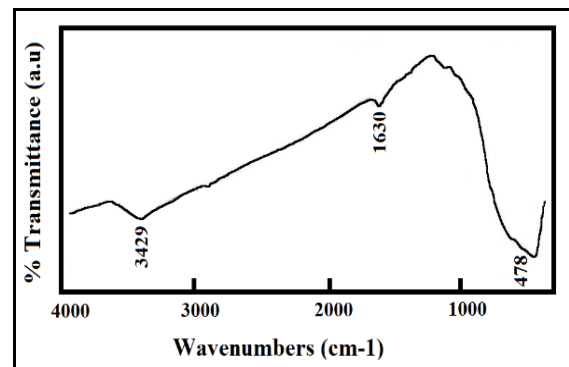
می‌شود. پیوند Ti-O دارای نواری در محدوده عدد موج ۹۲۰ تا  $1050\text{ cm}^{-1}$  است پیوند Ti-O-Ti دارای قله‌ای در محدوده ۴۳۶ تا  $495\text{ cm}^{-1}$  است [۶۴،۶۵].

**۳-۴- فعالیت فتوکاتالیستی ساخت نانوذرات  $TiO_2$**   
تولید جفت الکترون-حفره بعد از جذب فوتون‌های پراانرژی و همچنین تاخیر در بازترکیب آن‌ها چالش اصلی ساخت و طراحی نانوفتوکاتالیست‌ها است. رادیکال‌های تولید شده سوپراکسید و هیدروکسیل ( $OH$  و  $O_2^-$ ) به ترکیب‌های کمپلکس رنگی حمله کرده و آن‌ها را به گروه‌های ساده و کوچک‌تر کربنی تجزیه می‌کنند و این امر سبب رنگ‌زدایی آن‌ها می‌شود (شکل ۸). فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات  $TiO_2$  بوسیله تخریب رنگ‌های متیلن بلو، متیلن اورانژ و اوانس بلو نشان داده می‌شود. مدل سینتیکی لانگمیر-هینشلوود بطور گسترده در توصیف سینتیک تخریب فتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی به کار می‌رود [۶۶،۶۷]. مطابق این مدل، نرخ واکنش عبارت است از:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (17)$$

### ۳-۳- آنالیز تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

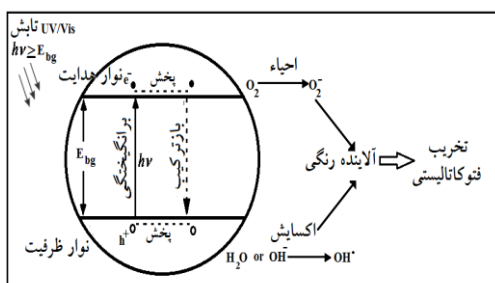
برای تحقیق وجود پیوندهای شیمیایی اکسیدهای فلزی و سرامیکی شکل گرفته در نانوذرات  $TiO_2$  از تکنیک تبدیل فوریه جذب زیر قرمز (FT-IR) در ناحیه  $400$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  استفاده می‌گردد. طیف تبدیل فوریه جذب مادون قرمز نانوذرات  $TiO_2$  در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷: طیف FT-IR از نانوذرات  $TiO_2$ .

در نمونه خالص، نوار  $3200\text{ cm}^{-1}$  به گروه هیدروکسیلی آب و الکل که در حفره‌های  $TiO_2$  به دام افتاده‌اند، نسبت داده می‌شود. همچنین خمش نواری  $OH$  در  $1650\text{ cm}^{-1}$  دیده

شده است. کارایی تخریب رنگ متیلن بلو ۱ و متیلن بلو ۲ به هم نزدیک بوده و وابستگی به pH و یا نوع تابش در تخریب رنگ متیلن بلو مشهود نیست. کمترین کارایی تخریب رنگ متعلق به رنگ متیلن اورانژ می‌باشد. در این تحقیق در تخریب فوتوکاتالیستی، همزمان هر دو نوع تابش فرابنفش و مرئی بررسی شده است و با مقایسه نتایج بدست آمده با پژوهش‌های مشابه، ضریب k نانوذرات آلاینده شده توسط نقره و گوگرد که نشان دهنده سرعت تخریب فوتوکاتالیستی است از سایر سنتزها بیشتر بوده است [۵۱، ۵۰].



شکل ۸: طرح‌واره واکنش فتوکاتالیستی نانوذرات TiO<sub>2</sub>.

جدول ۵: نرخ تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌های بکار رفته شده

نمونه	k ( $\frac{1}{\text{min}}$ )	درصد تخریب بعد از ۱۲۰ دقیقه	ضریب همبستگی (R <sup>2</sup> )
متیلن بلو ۱	۰/۰۲۲	۹۳	۰/۹۰
متیلن بلو ۲	۰/۰۲۵	۹۵	۰/۹۳
اوانس بلو	۰/۰۱۴	۸۵	۰/۹۶
متیلن اورانژ	۰/۰۱۳	۷۸	۰/۹۲

### ۳-۵- تعیین فیزیک سطح و تخلخل نانوذرات TiO<sub>2</sub>

انواع منحنی‌های ایزوترم (Brunauer-Emmet-Teller: BET)، (Burret-Joyner-Halenda: BJH)،  $\alpha_s$ -plot،  $t$ -plot، اندازه حفرات، و MP-plot برای تعیین فیزیک سطح، اندازه حفرات، ضخامت لایه و تخلخل نانوذرات TiO<sub>2</sub> با اندازه‌گیری جذب بر حسب فشار نسبی در تعادل استاتیک انجام پذیرفت.

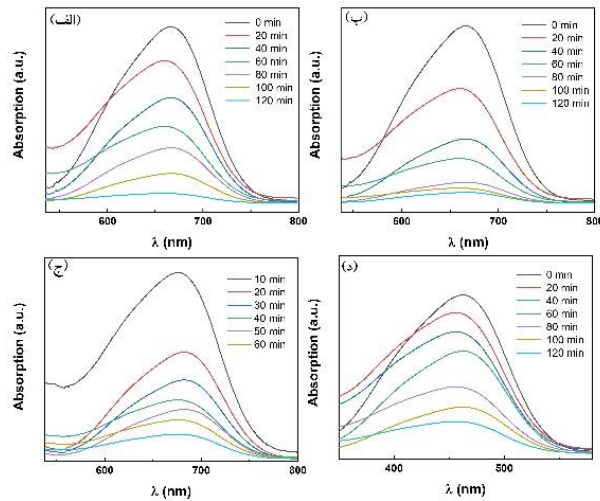
که r بر حسب ( $\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{min}}$ )، C غلظت تعادلی رنگ یا آلاینده بر حسب ( $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ )، t زمان بر حسب دقیقه، k ثابت نرخ بر حسب ( $\frac{1}{\text{min}}$ ) و K ثابت لانگمیر بر حسب ( $\frac{\text{L}}{\text{mol}}$ ) است. این معادله به یک رابطه شبه مرتبه اول (Pseudo-first order) تقریب زده می‌شود.

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} = kt \quad (18)$$

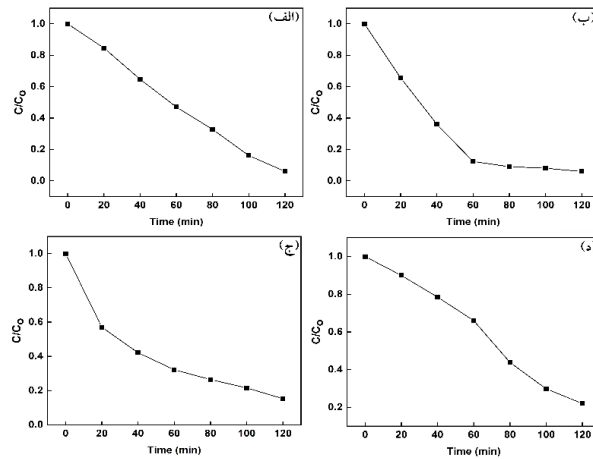
معادله (۱۸) را می‌توان به شکل معادله لگاریتمی ساده نمود:

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} = kt \quad (19)$$

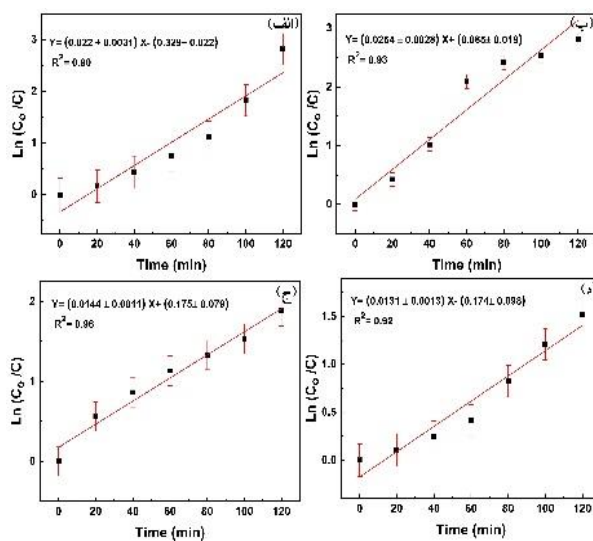
که C غلظت رنگ در زمان t بر حسب ( $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ )، C<sub>0</sub> غلظت اولیه رنگ در زمان t = 0 بر حسب ( $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ )، و k ثابت نرخ جمله شبه مرتبه اول بر حسب ( $\frac{1}{\text{min}}$ ) و t زمان تابش بر حسب دقیقه است. شکل ۹ نمودار وابستگی زمانی جذب رنگ‌های به ترتیب متیلن بلو ۱، متیلن بلو ۲، اوانس بلو و متیلن اورانژ را نمایش می‌دهد. شدت منحنی‌های جذب به تدریج با گذشت زمان به دلیل تخریب فوتوکاتالیستی رنگ کاهش می‌یابد [۶۸]. شکل ۱۰ منحنی غلظت نسبی رنگ C/C<sub>0</sub> را نمایش می‌دهد که C غلظت رنگ بعد از زمان تابش و C<sub>0</sub> غلظت اولیه رنگ است. غلظت نسبی رنگ‌ها در محلول آبی در مقیاس لگاریتمی  $\text{Ln}(\frac{C_0}{C})$  بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش به صورت خطی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>)، درصد تخریب رنگ توسط فتوکاتالیست و نرخ تخریب فتوکاتالیستی (k) برای بی‌رنگ کردن نمونه‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است. مطابق جدول ۵ بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی در تخریب رنگ با توجه به غلظت اولیه رنگ در اوانس بلو با تابش نور LED و در pH برابر ۷ مشاهده



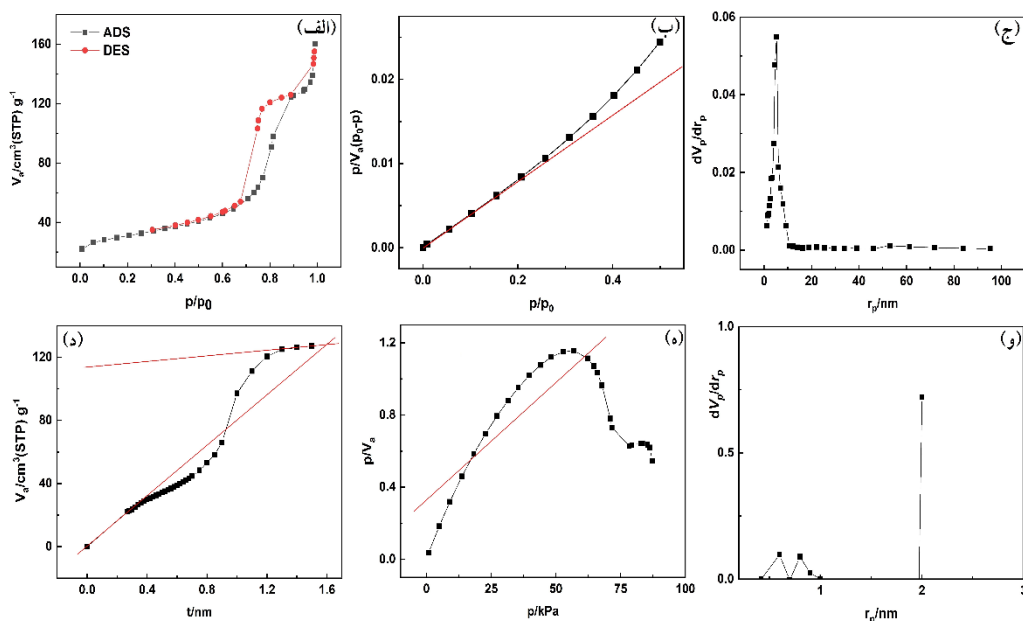
شکل ۹: طیف جذبی UV-Vis با حضور نانوذرات  $TiO_2$  در محلول آبی رنگ، (الف) متیلن بلو ۱، (ب) متیلن بلو ۲، (ج) اوانس بلو و (د) متیلن اورانژ.



شکل ۱۰: غلظت نسبی رنگ، (الف) متیلن بلو ۱، (ب) متیلن بلو ۲، (ج) اوانس بلو و (د) متیلن اورانژ.



شکل ۱۱: غلظت نسبی رنگ در مقیاس لگاریتمی بر حسب زمان تابش برای، (الف) متیلن بلو ۱، (ب) متیلن بلو ۲، (ج) اوانس بلو و (د) متیلن اورانژ.



شکل ۱۲: الف) ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن، ب) نمودار BET، ج) نمودار BJH، د) نمودار t، ه) نمودار لانگمویر، نمودار و) نمودار MP برای نانوذرات  $\text{TiO}_2$ .

می‌توان اطلاعاتی از هندسه حفره‌ها بدست آورد. این ایزوترم ایزوترم، تراکم مویبگی را در ناحیه مزو-میکرو تخلخل پیش‌بینی کرده و گرفتگی در حوالی  $\frac{P}{P_0} \sim 0.30$  را نشان دهنده حضور مزوپوره‌های کوچک، منافذ باریک و مویب بوده و میزان جذب زیاد باعث تراکم ماده جذب شونده روی سطح می‌شود [۶۹،۷۰]. این نوع ایزوترم اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی مشاهده می‌شود. حلقه پسماند H1 به مواد متخلخل دارای توزیع باریکی از منافذ نسبتاً یکنواخت استوانه‌ای شکل اشاره می‌کند [۷۱-۷۳]. پارامترهای تخلخلی شامل توزیع اندازه حفرات BJH، مساحت موثر سطح SBET و حجم تخلخل کل در جدول ۶ محاسبه شده است. از تحلیل t-plot ضخامت فیلم جذب شده روی دیواره حفره‌ها،  $1/545$  نانومتر محاسبه شده است. بعلاوه  $\Gamma_{p,peak}$  و  $\Gamma_m$  به ترتیب پیک اندازه و میانگین قطر تخلخل در توزیع اندازه تخلخل را نمایش می‌دهد. مطابق ایزوترم جذب-واجذب، حدود  $77/61$  درصد تخلخل، به مزو تخلخل تعلق دارد (شکل ۱۲ الف).

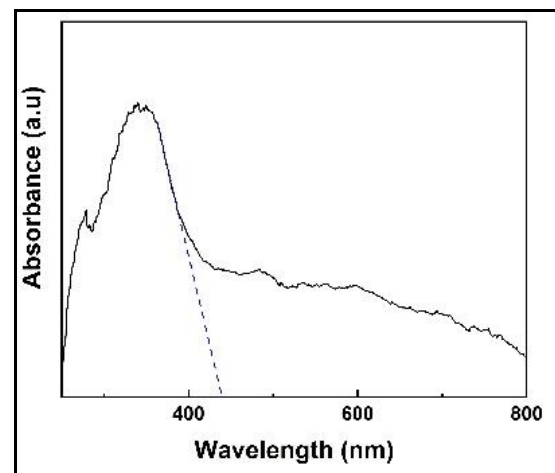
جدول ۶: مشخصات جذب-واجذب سطح نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و اندازه حفره‌ها با استفاده از تحلیل‌های مختلف.

مدل تحلیل جذب	حجم کل حفرات ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	$V_m$ ( $\text{m}^3/\text{g}$ ) STP	مساحت موثر سطح	قطر میانگین حفرات nm	شماره حفره در قله
BET	۲۴۲/۲۶	۲۵/۶۳	۱۱۱/۵۶	۸/۷۸	----
BJH	----	----	۸۳/۵۶	----	۵/۲۹
t-plot	----	----	۱۲۷/۲۱	----	----
$\alpha_s$ -plot	----	----	۱۲۷/۲	----	----
Langmuir	----	۶۹/۸۵	۳۰۴/۰۲	----	----
MP-plot	----	----	۱۲۵/۸۵	----	۲

برای این منظور ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن در دمای  $77$  کلون اندازه‌گیری شد. مطابق طبقه‌بندی IUPAC شکل ۱۳ الف ایزوترم جذب نیتروژن نانوذرات را از نوع VI و حلقه پسماند (واجذب) مشابه نوع H1 در محدوده  $0.30 < \frac{P}{P_0} < 0.89$  است. حلقه پسماند در ایزوترم نشان دهنده حضور مزو حفره در ماده بوده و با استفاده از شکل آن

### ۳-۶- مطالعه گاف نواری اپتیکی

به منظور بررسی ویژگی جذب اپتیکی نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، ابتدا نانوذرات توسط آلتراسوند در مدت ۵ دقیقه در ۴۵ kHz در آب دیونیزه به شکل یکنواخت پراکنده شدند سپس نمودار جذب بر حسب طول موج در محدوده ۸۰۰-۳۰۰ nm اندازه گیری شد (شکل ۱۳). گاف نوار اپتیکی با تعیین لبه جذب UV-Vis از تئوری طیف سنجی انتشار بازتابی کوبلکا-مونک (Kubelka-Munk) مشخص می شود. بعد از فرآیند جذب الکترونی، در ناحیه بریلون الکترونی هابی که در حالت انرژی بیشینه در تراز ظرفیت قرار دارند به حالت های کمینه انرژی در نوار ظرفیت باز می گردند ( $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Ti}3\text{d}$ ) [۷۴، ۷۵]. لبه جذب در ۴۳۹/۳۵ nm مشاهده شده است. مقدار گاف نوار اپتیکی از مقدار عرض از مبدا قسمت خطی برون یابی شده نمودار جذب-طول موج بدست می آید [۷۶] و این مقدار ۲/۸۲ eV بدست آمد که در حدود مقدار محاسبه شده توسط سایر پژوهشگران بوده است [۵۰، ۵۱]. مقدار کمتر گاف نواری امکان جذب فوتون های کم انرژی تر را برای انجام فعالیت فتوکاتالیستی مهیا می نماید. محاسبه انجام شده با پیش بینی نظری باریک شدن گاف نواری حاصل از کرنش آلاینده ها و دوپه شدگی در فاز بلوری آاناتاز در توافق است [۷۷].



شکل ۱۳: طیف جذب اپتیکی UV-Vis بر حسب طول موج (مدل کوبلکا-مونک).

این مقدار از اندازه گاف نواری نمونه کپه ای و تجاری آاناتاز (۳/۲ eV) کوچک تر است. کاهش مقدار گاف نواری را می توان به اثر کوانتومی اندازه ذرات، نقایص، نابجایی ها و در رفتگی های شبکه ای، حالت های سطحی ذاتی و اتصال هایی که حالت های الکترونی جایگزیده با گاف نواری ممنوعه پیدا می کنند دانست [۷۵].

### ۴- نتیجه گیری

نتایج تجربی نشان دادند که سنتز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با استفاده از روش سل-ژل و پیش ماده های تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید، نترات نقره و تیوره در حضور اسید استیک و آب دو بار نقطیر شده به شکل موفقیتی به سنتز نانوبلورک هایی در فاز بلوری تتراگونال آاناتاز منجر شده است. با استفاده از تحلیل پراکندگی پرتو ایکس، دانسیته، مساحت سطح ویژه، ثابت های شبکه و فاصله نزدیک ترین همسایه ها در ساختار بلوری آاناتاز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  سنتز شده محاسبه شدند با روش های مختلف ویلیامسون-هال و هالدر-وگنر به تحلیل اندازه، تنش، کرنش و انرژی تغییر شکل یافته پرداخته شد. از بین روش های بکار رفته، روش SSP با پراکندگی داده های کمتر، اندازه بلورک ها را ۲۱/۱۷ nm تخمین زده است. تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری به ترتیب سایز ذرات کروی شکل را ۲۷ و ۳۰ nm مشخص نموده و تحلیل SADP نانوذرات را بصورت پلی کریستاله نشان داده است. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات با تخریب یا دکلره کردن محلول رنگی متیلن بلو، متیلن اورانژ و اوانس بلو با تابش نور مرئی و UV بررسی شد و نرخ تخریب فتوکاتالیستی نانوذرات برای رنگ اوانس بلو نسبت به سایر رنگ ها بیشینه و میزان تخریب رنگ بعد از ۱۲۰ دقیقه با توجه به غلظت اولیه رنگ که نسبت به سایر نمونه ها بیشینه بود، ۸۵٪ محاسبه گردید. کارایی تخریب رنگ متیلن بلو ۱ و متیلن بلو ۲ به هم نزدیک بوده و وابستگی به pH و یا نوع تابش در تخریب رنگ متیلن بلو مشهود نیست. کمترین کارایی تخریب رنگ متعلق به رنگ متیلن اورانژ می باشد. در

- [17] N. Mufti, I.K. Laila, A. Fuad, *Journal of Physics: Conference Series*, **853**, 2017, 012035.
- [18] K.M. Naik, E. Higuchi, H. Inoue, *Journal of Power Sources*, **455**, 2020, 227972.
- [19] M.R. Karim, M.M. Alam, M.O. Aijaz, A.M. Asiri, F.S. AlMubaddel, M.M. Rahman, *RSC Advances*, **10**, 2020, 12224.
- [20] J.B. Chemin, S. Bulou, K. Baba, C. Fontaine, T. Sindzingre, N.D. Boscher, P. Choquet, *Scientific Reports*, **8**, 2018, 1.
- [21] D. Li, H. Song, X. Meng, T. Shen, J. Sun, W. Han, X. Wang, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 546.
- [22] G. Bahmanrokh, C. Cazorla, S.S. Mofarah, R. Shahmiri, Y. Yao, I. Ismail, W.F. Chen, P. Koshy, C.C. Sorrell, *Nanoscale*, **12**, 2020, 4916.
- [23] J.M. Farner, J. De Tommaso, H. Mantel, R.S. Cheong, N. Tufenkji, *Environmental Science: Nano*, **15**, 2020, 1.
- [24] D. Ziental, B. Czarczynska-Goslinska, D.T. Mlynarczyk, A. Glowacka-Sobotta, B. Stanisz, T. Goslinski, L. Sobotta, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 387.
- [25] S. Mugundan, B. Rajamannan, G. Viruthagiri, N. Shanmugam, R. Gobi, P. Praveen, *Applied Nanoscience*, **5**, 2015, 449.
- [26] K. Chalastara, F. Guo, S. Elouatik, G.P. Demopoulos, *Catalysts*, **10**, 2020, 407.
- [27] A. Sadeghzadeh-Attar, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **5**, 2020, 1.
- [28] F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long, Z. Cai, *Applied Sciences*, **9**, 2019, 2489.
- [29] S. Al-Jitan, G. Palmisano, C. Garlisi, *Catalysts*, **10**, 2020, 227.
- [30] S. Mathew, P. Ganguly, S. Rhatigan, V. Kumaravel, C. Byrne, S.J. Hinder, J. Bartlett, M. Nolan, S.C. Pillai, *Applied Sciences*, **8**, 2018, 2067.
- [31] X. Zhu, L. Pei, R. Zhu, Y. Jiao, R. Tang, W. Feng, *Scientific Reports*, **17**, 2018, 1.
- [32] R. Wang, J. Shen, W. Zhang, Q. Liu, M. Zhang, H. Tang, *Ceramics International*, **46**, 2020, 23.
- [33] Y. Li, L. Zhang, L. Yu, D. Li, H. Meng, Q. Ai, J. Hu, L. Jin, J. Gao, G. Liu, *Ceramics International*, **46**, 2020, 8.
- [34] D. Dash, C.K. Pandey, S. Chaudhary, S.K. Tripathy, *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, **15**, 2019, 50.
- [35] G. Rajender, P.K. Giri, *Journal of Alloys and Compounds*, **676**, 2016, 591.
- [36] S. Shabanpour, M. Riazian, *Micro & Nano Letters*, **13**, 2018, 378.
- [37] M. Riazian, M. Yousefpoor, *International Journal of Smart and Nano Materials*, **11**, 2020, 47.
- [38] B. Niu, X. Wang, K. Wu, X. He, R. Zhang, *Materials*, **11**, 2018, 1910.
- [39] M.S. Prasad, R. Chen, H. Ni, K.K. Kumar, *Arabian Journal of Chemistry*, **13**, 2020, 1520.
- [40] S. Asadnajafi, S. Shahidi, D. Dorrani, *Journal of the Textile Institute*, **111**, 2020, 122.
- [41] C.G. Song, T.H. Kim, J.W. Yoon, H.J. Lee, H.J., J. Won, S.W. Lee, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **17**, 2020, 797.
- [42] A. Kania, P. Nolbrzak, A. Radon, A. Niemieć-Cyganek, R. Babilas, *Materials*, **13**, 2020, 1065.
- [43] A. Hamisu, U. Gaya, A.H. Abdullah, *Physical Chemistry Research*, **8**, 2020, 281.
- [44] A.H. Aleni, I.F. Ituarte, A. Mohite, L. St-Pierre, J. Partanen, *Ceramics International*, **44**, 2018, 2231.
- [45] S.C. Sekhar, K. Karuppasamy, K. Sathiyamoorthy, *Asian Journal of Research in Social Sciences and Humanities*, **7**, 2017, 483.
- [46] M. Riazian, A. Bahari, *Pramana*, **78**, 2012, 319.
- [47] M. Riazian, *Indian Journal of Physics*, **87**, 2013, 991.
- [48] M. Riazian, *Indian Journal of Chemistry*, **53A**, 2015, 1377.
- [49] L. Borgese, E. Bontempi, M. Gelfi, L.E. Depero, P. Goudeau, G. Geandier, D. Thiaudiere, *Acta Materialia*, **59**, 2011, 2891.

قیاس با پژوهش‌های مشابه در تخریب رنگ‌های متیلن اورانژ و متیلن بلو، نانوذرات سنتز شده عملکرد بهتر و مناسب‌تری هم در ناحیه مرئی و هم در ناحیه فرابنفش در تخریب فوتوکاتالیستی از خود نشان داده‌اند. گراف نواری اپتیکی نانوذرات با استفاده از تحلیل کولبکا-مونک،  $2/82 \text{ eV}$  اندازه‌گیری شد. تخلخل و اندازه حفرات نانوذرات با استفاده از تحلیل BET، BJH،  $\alpha_s$ -plot، لانگمویر و MP-plot بررسی شده و میانگین قطر حفرات، ضخامت لایه تشکیل شده روی دیواره حفره‌ها، اندازه تخلخل کل و مساحت موثر سطح مشخص شدند.

## سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله تشکر خود را از دانشگاه کاشان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن به دلیل حمایت و در اختیار قرار دادن امکانات پژوهشی، اعلام می‌دارند.

## مراجع

- [1] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, *Science of the Total Environment*, **717**, 2020, 137222.
- [2] J. Sharmila, P. Saravanan, S. Sivasankar, M.A. Chamundeeswari, *Catalysis Today*, **340**, 2020 245.
- [3] C. Chen, H. Ou, R. Liu, D. Ding, *Advanced Materials*, **32**, 2020, 1806331.
- [4] B. Rani, G. Thamizharasan, A.K. Nayak, N.K. Sahu. *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, **197**, 2020, 228.
- [5] E. Pino, C. Calderon, F. Herrera, G. Cifuentes, G. Arteaga, *Frontiers in Chemistry*, **8**, 2020, 365.
- [6] D. Ghime, P. Ghosh, *Ntech Open*, **17**, 2020, 1.
- [7] M. Salimi, M. Behbahani, H.R. Sobhi, M. Gholami, A.J. Jafari, R.R. Kalantary, M. Farzadkia, A.A. Esrafil, *New Journal of Chemistry*, **43**, 2019, 1562.
- [8] M. Riazian, *South African Journal of Chemistry*, **70**, 2017, 189.
- [9] S.D. Balgude, Y.A. Sethi, B. Kale, D.P. Amalnerkar, P.V. Adhyapak, *RSC advances*, **9**, 2019, 10289.
- [10] A. Abbasi, M. Ahmadi-Golsefidi, M. Mohammad-Beigi, N. Sadri, M. Abroudi, *Journal of Nanostructures*, **8**, 2018, 89.
- [11] D. Santoro, F. Crapulli, A. Turolla, M. Antonelli, *Water Research*, **121**, 2017, 361.
- [12] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, *New Journal of Chemistry*, **40** 2016, 3000.
- [13] J. Qiu, S. Zhang, H. Zhao, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **160**, 2011, 875.
- [14] M. Farbod, M. Khademalrasool, *Powder Technology*, **214**, 2011, 344.
- [15] W. Li, C. Ni, H. Lin, C.P. Huang, S.I. Shah, *Journal of Applied Physics*, **96**, 2004, 6663.
- [16] Z. Li, L. Yu, H. Wang, H. Yang, H. Ma, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 631.

- A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, **320**, 2008, 247.
- [66] S. Samadi, E. Khalili, *Journal of Electronic Materials*, **48**, 2019, 7836.
- [67] G.J. Yang, C.J. Li, X.C. Huang, C.X. Li, Y.Y. Wang, *Journal of Thermal Spray Technology*, **16**, 2007, 881.
- [68] S. Poorarjmand, M. Kargar Razi, A.R. Mahjoob, M. Khosravi, *Journal of Nanoanalysis*, **5**, 2018, 99.
- [۶۹] صدیقه صادق حسینی، مجتبی نسب، "اندازه گیری سطح فعال و حجم منافذ در نانومواد"، ماهنامه فناوری نانو، شماره ۴، ۱۳۹۰، ۲۲-۱۶.
- [۷۰] فاطمه اهری هاشمی، سعید فتوره چیان، "بررسی و مطالعه غیرمستقیم تعیین درصد تخلخل با استفاده از انواع چگالی‌ها در ساختار گرافیت"، مجله علوم و فنون مهندسی، شماره ۳۸، ۱۳۸۵، ۴۸-۴۲.
- [71] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 2001, 6817.
- [72] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, *Physical Review E*, **65**, 2002, 031505.
- [73] S. Abbaspour, A. Nourbakhsh, R. Ebrahimi, H. Ghayour, K.J. Mackenzie, *Materials Science and Engineering: B*, **246**, 2019, 89.
- [74] K. Lv, J. Hu, X. Li, M. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **356**, 2012, 78.
- [75] F.A. La Porta, J. Andres, M.S. Li, J.R. Sambrano, J.A. Varela, E. Longo, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 2014, 20127.
- [76] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, *New Journal of Chemistry*, **40**, 2016, 3000.
- [77] C.C. Chang, C.F. Lin, J.M. Chiou, T.H. Ho, Y. Tai, J.H. Lee, Y.F. Chen, J.K. Wang, L.C. Chen, K.H. Chen, *Applied Physics Letters*, **97**, 2010, 049901.
- [50] M. Feilizadeh, M. Vossoughi, S.M. Zakeri, M. Rahimi, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 2014, 9578.
- [51] M. Hamadianian, A. Reisi-Vanani, M. Behpour, A.S. Esmaeily, *Desalination*, **281**, 2011, 319.
- [52] Y.P. Subbaiah, P. Prathap, K.T. Reddy, *Applied Surface Science*, **253**, 2006, 2409.
- [53] S. Velumani, X. Mathew, P.J. Sebastian, S.K. Narayandass, D. Mangalaraj, **76**, 2003, 347.
- [54] M. Aghazadeh, F. Aghazadeh, *International Journal of Bioinorganic Hybrid Nanomaterials*, **7**, 2018, 97.
- [55] T. Theivasanthi, M. Alagar, *arXiv preprint arXiv*, **1307**, 2013, 1091.
- [56] R. Bandas, C. Lazau, A. Dabici, P. Sfarloaga, N. Vaszilcsin, V. Tiponut, I. Grozescu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **13**, 2011, 399.
- [57] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, *Ceramica*, **59**, 2013, 614.
- [58] J. Zhang, X. Xiao, J. Nan, *Journal of Hazardous Materials*, **15**, 2010, 617.
- [59] T. Ungar, *Scripta Materialia*, **51**, 2004, 777.
- [60] X.L. Wu, E. Ma, *Applied Physics Letters*, **88**, 2006, 231911.
- [61] A.A. Al-Tabbakh, N. Karatepe, A.B. Al-Zubaidi, A. Benchaabane, N.B. Mahmood, *International Journal of Energy Research*, **43**, 2019, 1903.
- [62] C.R. Fell, D. Qian, K.J. Carroll, M. Chi, J.L. Jones, Y.S. Meng, *Chemistry of Materials*, **25**, 2013, 1621.
- [63] B. Rajesh Kumar, B. Hymavathi, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **5**, 2017, 94.
- [64] M. Crisan, M. Zaharescu, A. Jitianu, D. Crisan, M. Preda, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **19**, 2000, 409.
- [65] V.M. Gunko, P. Pissis, A. Spanoudaki, A.A. Turova, V.V. Turov, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, *Colloids and Surfaces*