

# بررسی روش‌های سنتز نورکاتالیست تیتانیا (تیتانیم دی‌اکسید) بر پایه مزومتخلخل سیلیسی و عوامل مؤثر در عملکرد آن

نیلوفر فاطمی پیام<sup>۱</sup>، نرجس کرامتی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - نانوفناوری، دانشگاه سمنان

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۳۰

پیام‌نگار: narjeskeramati@semnan.ac.ir

## چکیده

در چند دهه اخیر، راهبردهای بسیاری برای افزایش قابلیت جذب و فعالیت نورکاتالیستی<sup>۱</sup> تیتانیا به عنوان پرکاربردترین نورکاتالیست<sup>۲</sup> به کار گرفته شده است. یکی از مفیدترین راه‌حل‌ها، توزیع و افزودن این نانوذره بر نانومتخلخل‌های جاذب است. از جمله مهم‌ترین مزایای این راه‌حل، افزایش غلظت آلاینده در اطراف تیتانیا، جذب حد واسط‌های تولید شده و قابلیت بازیافت آسان‌تر نانونورکاتالیست است. امروزه از میان نانومواد متخلخل، مزومتخلخل‌های سیلیکاتی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردشان، مانند تخلخل یکنواخت، مساحت سطح زیاد، پایداری حرارتی مطلوب، قابلیت کاربرد مناسب، سازگاری با محیط زیست و ویژگی‌های دیگر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این بررسی، سه روش متداول افزایش مساحت سطح تیتانیا به کمک مزومتخلخل‌های سیلیکاتی بررسی شده است. این روش‌ها عبارتند از: روش سل-ژل، تلقیح و آب‌گرمایی<sup>۳</sup>. به علاوه، پارامترهای دمایی و اکانش، دمایی تکلیس، درصد و منبع تیتانیا به عنوان پارامترهای مؤثر بر افزایش مساحت سطح تیتانیا بررسی شده‌اند.

کلیدواژه‌ها: نانو نورکاتالیست، افزایش مساحت تیتانیا، مزومتخلخل سیلیکا

## ۱. مقدمه<sup>۳۲۱</sup>

است؛ از جمله تجزیه زیستی، انعقاد، جذب، فرایند اکسایش پیشرفته و بهره‌گیری از غشاهای تمام این فرایندها نسبت به یکدیگر مزایا و معایبی دارند. بنابر نتایج مطالعات انجام شده در این زمینه، شاخه‌ای نویدبخش که حاکی از تخریب مؤثرتری در محلول آلاینده‌های آلی در آب‌ها و خاک‌هاست، روش اکسایش پیشرفته است [۲]. امروزه از میان زیرمجموعه‌های روش اکسایش پیشرفته، تکنیک تخریب نورکاتالیستی به عنوان فناوری نویدبخشی برای حذف ترکیبات آلی به کار می‌رود. این تکنیک نسبت به سایر زیرمجموعه

امروزه جهان در مقابله با آلودگی‌های محیط زیست، از جمله آب که از مهم‌ترین منابع حیات به‌شمار می‌آید، با مشکلات فراوانی روبه‌رو شده است [۱]. همراه با ایجاد صنایع پیشرفته در زمینه‌های مختلف، روش‌های متنوعی برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب‌ها پیشنهاد شده

\* سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشکده نانوفناوری، مهندسی شیمی

1. Photocatalytic  
2. Photocatalyst  
3. Hydrothermal

طول موج مورد نیاز به منظور تولید فوتونی با انرژی کافی برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش تیتانیا معمولاً مقداری در محدوده طول موج کمتر از ۴۰۰ نانومتر است. از آن جا که اختلاف انرژی لایه‌های این نورکاتالیست بزرگ است، تنها در ناحیه طول موج فرابنفش فعال است که کمتر از ده درصد نور خورشید را در بر می‌گیرد، بنابراین، اصلاح آن حائز اهمیت است [۴]. یکی دیگر از مشکلات تیتانیا، کلوخه شدن در طول فرایند تخریب است، که به کاهش مساحت سطح و در پی آن کاهش بازده تخریب خواهد انجامید. علاوه بر این، بازیابی تیتانیای خالص از محلول حاوی آلاینده نیز چالش‌های بسیاری را ایجاد کرده است [۲۳].

از آنجا که در فرایند تخریب نورکاتالیستی، آلاینده بر روی سطح کاتالیست جذب و سپس تخریب می‌شود، افزایش مساحت سطح نورکاتالیست تیتانیا از طریق توزیع آن بر روی یک پایه متخلخل مناسب، می‌تواند باعث افزایش بازده تخریب شود و مشکلات مربوط به بازیابی نورکاتالیست را نیز تا حدی برطرف کند [۷-۵]. مزو متخلخل‌های سیلیکا با خواصی چون ساختار متخلخل، سطح تا حدودی آبریز و قابلیت حمل مواد، ساختاری مطلوب برای کاربردهای نورکاتالیستی دارند [۸]. از خواص مهم آن‌ها می‌توان به تخلخل یکنواخت، قابلیت کاربرد آسان و سازگاری زیستی اشاره کرد. از سوی دیگر، ترکیب هتروتروم‌ها<sup>۲</sup> در ساختار یا بر روی دیواره‌های مزو متخلخل سیلیسی می‌توانند باعث افزایش نواقص سطحی، بهبود خواص اسیدی یا قلیایی و بهبود خواص دیگر آن شوند که در نتیجه توانایی کاتالیستی سیلیکا نیز بهبود می‌یابد [۹]. از مهم‌ترین مزیت‌های افزایش مساحت سطح تیتانیا با این مزو متخلخل‌ها، افزایش غلظت آلاینده‌ها در نزدیکی مکان‌های فعال تیتانیم دی‌اکسید است که به افزایش سرعت تخریب می‌انجامد. علاوه بر این، کانال‌های کوتاه این نانو متخلخل باعث جذب و جذب سریع آلاینده‌های آلی می‌شود که در بازده تخریب بسیار مؤثر است. این مزو متخلخل به عنوان یک ساختار پر از حفره‌های منظم می‌تواند مقاومت در برابر نفوذ را کاهش دهد و به کاهش کلوخیدگی تیتانیا و کاهش هزینه‌های تولید انجامد [۱۰].

اهداف اصلی این بررسی، مطالعه روش‌های بارگذاری تیتانیا بر مزو متخلخل سیلیکا و بررسی عوامل مؤثر بر سنتز آن به منظور دستیابی به ساختاری با خواص نورکاتالیستی مناسب است.

روشهای اکسایش پیشرفته مؤثرتر است، زیرا نیمرساناها به آسانی ترکیبات آلی را به ترکیبات معدنی تبدیل می‌کنند [۲]. به طور کلی، روش تخریب نورکاتالیستی به فرایندهای نوراکسایش و احیایی گفته می‌شود که با استفاده از نور انجام گیرد. جدایی بارها در نانوذرات نیمرسانا هنگامی رخ می‌دهد که نور باعث برانگیختگی گاف‌نوار<sup>۱</sup> شود. الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده با نور می‌توانند موجب اکسید و احیا شدن زیر لایه شوند. در این میان نیمرساناهای مختلفی به دلیل ساختارهای الکترونیکی خاصشان، می‌توانند به عنوان نورکاتالیست در فرایندهای تبدیل شیمیایی مواد به کار روند که از جمله آنها می‌شود  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cds}$  را نام برد. در میان کاتالیزورهای نیمرسانا، تیتانیم دی‌اکسید از بیش‌ترین جذابیت در این حوزه برقرار است.

تیتانیا فعال‌ترین نورکاتالیست به‌شمار می‌آید که پس از تکرار چرخه پایدار باقی می‌ماند. علاوه بر این، خواص چند بعدی تیتانیا مانند پایداری شیمیایی و گرمایی، خنثی بودن از نظر شیمیایی و زیستی، فعالیت کاتالیستی گسترده، ارزان و غیر سمی بودن، قابلیت فعال‌سازی مجدد و آسان، کاربرد این ماده را در تصفیه نورکاتالیستی آب افزایش داده است. ویژگی اساسی این نورکاتالیست مشخصه الکترونی متمایز آن در اوربیتال خارجی است. هنگامی که انرژی فوتون نور تابیده شده به سطح نانوذره تیتانیا، بیشتر یا برابر با انرژی گاف‌نوار ذره باشد، که در مورد تیتانیا با فاز آناتاز این مقدار  $\frac{3}{4}$  الکترون ولت و برای فاز روتیل آن ۳ الکترون ولت است، تک الکترون برانگیخته شده و به نوار رسانش ترازهای انرژی اتم منتقل می‌شود. از آنجا که بیشتر ترکیبات آلی و آروماتیک قابلیت هیدروکسیل شدن با رادیکال OH را دارند، واکنش‌های اکسایش/کاهش با موفقیت در آن‌ها انجام می‌شود. حد واسط‌های حاصل، بیشتر شامل آلدهید و کربکسیلیک اسید است که در نهایت کربکسیله می‌شوند و کربن دی‌اکسید و آب باقی خواهد ماند. از آنجا که واکنش‌های نورکاتالیستی بر روی فوتون‌های فعال شده سطحی تیتانیا رخ می‌دهند، فهم مراحل واکنش که تخریب نوری مواد آلی را نیز شامل می‌شود، ضروری است. برای نورکاتالیست‌های ناهمگون، ترکیبات آلی فاز مایع به حد واسط‌ها تخریب و پس از گذشت زمان تابش کافی به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌شوند [۳].

2. Heteroatoms

1. Band Gap

## ۲. روش‌های سنتز

از جمله روش‌های توزیع و افزودن تیتانیا بر روی مزومتخلخل سیلیکا، روش‌های سل ژل، آب‌گرمایی و تلقیح‌اند که تحلیل و بررسی خواهند شد.

### ۲-۱ روش سنتز سل ژل

روش سل ژل یکی از روش‌های متداول افزایش مساحت سطح تیتانیا با مزومتخلخل سیلیسی و از مهم‌ترین روش‌های سنتز نانو اکسیدهای فلزی است. این روش از دسته روش‌های پایین به بالای سنتز نانو مواد است و از مزایای آن نسبت به روش‌های دیگر می‌توان به ساده بودن، عدم نیاز به تجهیزات خاص و دستیابی به محصولات متنوع اشاره کرد. در بیشتر مواقع محصولات حاصل از این روش به صورت بی‌شکل است و برای دستیابی به ساختار بلوری نیاز به فرایند حرارتی یا تکلیس دارند. فرایند سل-ژل می‌تواند در دو دسته تقسیم‌بندی شود: سنتز سل-ژل با کمک عامل سطحی و بدون عامل سطحی [۱۱].

این روش در فاز مایع رخ می‌دهد و برای سنتز نانو مواد  $TiO_2/MCM-41$  در حلال‌های مختلفی از جمله اتانول و آب صورت می‌گیرد معمولاً، مراحل این روش از این قرار است که با حلال مورد نظر و ماده تنظیم‌کننده pH و یا پایدارکننده، یک محلول همگن تشکیل می‌دهد و سپس با اضافه کردن منبع تیتانیا، ژل حاصل می‌شود. پس از مرحله دست‌یابی به ژل که شامل انجام واکنش‌های هیدرولیز و تراکم و جایگزینی گروه‌های OH به جای گروه‌های OR است، به مرحله پیرسازی ژل حاصل می‌رسیم که در این مرحله واکنش‌ها تکمیل و استحکام ژل بر اثر تشکیل پیوندهای جدید با گذشت زمان، بیشتر می‌شود.

مرحله آخر، خشک‌سازی ژل است که جزء مراحل حساس این روش به‌شمار می‌آید، زیرا با انجام ندادن صحیح آن تمام ساختار متخلخل آسیب می‌بیند و ساختار منظم دچار فروپاشیدگی می‌شود. از این‌رو روش‌های مختلفی برای خشک کردن نانو ماده به‌کار می‌رود. می‌توان این روش‌ها را به سه دسته خشک کردن در فشار محیط، خشک کردن فوق بحرانی و خشک کردن انجمادی تقسیم کرد [۱۱]. در روش خشک کردن فوق بحرانی، ژل نهایی را در یک اتوکلاو به دمای بحرانی خود می‌رسانند و سپس با کاهش فشار تمامی حلال

به گاز تبدیل و ساختار منظم آئروژل حاصل می‌شود. البته باید گفت که این روش به دلیل نیاز به تجهیزات خاص و دشوار بودن، صرفه اقتصادی ندارد. به همین علت در سنتز برخی مواد از حلال‌های با دمای بحرانی پایین استفاده می‌شود و در نتیجه آن روش فوق بحرانی سرد را خواهیم داشت.

یکی دیگر از روش‌های خشک کردن، روش خشک کردن انجمادی است. در این روش، ژل را منجمد می‌کنند و ابتدا فشار درون سیلندر حاوی آن را کاهش می‌دهند و در نهایت با افزایش اندک دما، حلال بر اثر تصعید از ژل خارج می‌شود. این روش عموماً برای خشک کردن مواد حساس به دما و مخصوصاً در صنعت خشک‌سازی مواد غذایی و دارویی به‌کار می‌رود [۱۱].

### ۲-۱-۱ سل-ژل بدون عامل سطحی کمکی

در رده سنتز به روش سل ژل بدون عامل سطحی یا کنترل با حلال، مخلوط حلال اولیه شامل دو ترکیب است: جامدات اولیه اکسید فلز و حل‌شونده آلی. حل‌شوندگان آلی به عنوان عوامل کنترل واکنش و در نتیجه آن کنترل رشد ذره عمل می‌کنند. غیبت عامل سطحی در واکنش سل-ژل، برای کاربرد بالقوه این نانوذرات در کاتالیزور که به دسترسی خوب و آسان به سطح بلوری نانو ذرات نیاز دارد، مفید است. هرچند در مقایسه با دسته همراه با عامل سطحی کمکی، نانوذرات به دست آمده از این رده دارای توزیع اندازه ذرات گسترده‌تر و قابلیت کلوخه شدن بیشترند [۱۱].

هوامینگ یانگ و همکاران<sup>۱</sup> در نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن مواد سنتز شده با روش سل ژل بدون عامل سطحی کمکی، مشاهده کردند که مساحت سطح ویژه نانوذرات  $TiO_2/MCM-41$  بزرگ‌تر از  $MCM-41$  خالص است که علت آن را تغییر در مساحت سطح نانوذرات شکل‌گرفته با حضور  $TiO_2$  در طول سنتز دانستند. همچنین، مقدار ضخامت دیواره محاسبه شده، به تدریج با افزایش نسبت مولی Ti/Si افزایش یافت. در واقع، نانوذرات  $TiO_2$  در تخلخل‌های  $MCM-41$  گنجانده شده و با افزایش غلظت  $Ti^{4+}$  این روند رشد کرده و باعث افزایش ضخامت دیواره نانو ذرات نهایی شده است. در اینجا، اندازه نانو ذرات  $TiO_2/MCM-41$  کمتر از نمونه‌های  $TiO_2$  سنتز شده به دست آمده است، زیرا کانال‌های مزومتخلخل  $MCM-41$  رشد نانوذره تیتانیا را کنترل کرده و

1. Yang, H., Deng, Y.

است که می‌تواند محدودیت‌هایی در کاربردهای ویژه آن‌ها ایجاد کند. در این شیوه، به دلیل استفاده از عامل سطحی کمکی عموماً نیاز به مرحله تکلیس در دمای زیاد به منظور حذف عامل سطحی و دستیابی به ساختار متخلخل است.

شیائو نای وای و همکاران<sup>۳</sup> از طریق کاربرد عامل سطحی کمکی هیدروکسی پروپیل سلولز<sup>۴</sup> به نانومواد تیتانیای اصلاح شده دست یافتند. آنها این روش را با روش حلال گرمایی<sup>۵</sup> ترکیب کردند تا به پوسته‌ای بلوری از فاز آاناتاز تیتانیا دست یابند.

نتایج حاصل از آنالیز TEM و SEM نشان داد که ساختار نانومواد حاصل به شکل هسته-پوسته است و تیتانیای موجود در کامپوزیت به صورت لایه‌ای بلورین اطراف نانوماده را پوشانده است. مساحت سطح ویژه نورکاتالیست نهایی ۳۱۶/۸ مترمربع بر گرم و حجم تخلخل‌ها ۰/۴۲ سانتی متر مکعب بر گرم بود. کامپوزیت حاصل به دلیل دارا بودن مساحت سطح ویژه زیاد دارای قابلیت جذب خیلی زیاد و در نتیجه آن تخریب نورکاتالیستی بالایی بود. در واقع، با افزایش جذب آلاینده توسط مزومتخلخل سیلیسی، تمرکز موضعی آلاینده در نزدیکی لایه تیتانیای متخلخل در کامپوزیت حاصل شده، به طور چشمگیری افزایش یافت. این افزایش تمرکز آلاینده در نزدیکی لایه فعال تیتانیای متخلخل به مقدار زیادی برای تجزیه نورکاتالیستی آلاینده به صرفه است، زیرا مولکول‌های آلاینده می‌توانند با سرعت بالاتری با رادیکال‌های هیدروکسیل با عمر کوتاهی که بر سطح MCM-41 هستند، واکنش دهند. به همین علت گفته شد لایه تیتانیا می‌تواند مانند مرکز فعال نوری عمل کند. همچنین، کانال‌های کوتاه ساختار مزومتخلخل می‌تواند باعث جذب سریع دوباره آلاینده شود. علت دیگر افزایش قابلیت تخریب نورکاتالیست نهایی، لایه تیتانیای تشکیل شده بر روی متخلخل است که از فاز آاناتاز تیتانیای بسیار بلوری با ابعاد بلوری ۱۰ نانومتر تشکیل شده است. چنین پوششی، مکان‌های فعال بیشتری (بر واحد جرم) را فراهم می‌آورد و در نتیجه دسترسی آلاینده به سطح فعال بیشتر خواهد بود.

شیائو در آنالیز طیف‌سنجی بازتابشی-انتشاری کامپوزیت نهایی، یک تغییر شیفت آبی (به طول موج کوتاه‌تر) کوچک را نسبت به تیتانیای آاناتاز خالص و تیتانیای تجاری مشاهده کرد. این تغییر می‌تواند به

همچنین مانع از کلوخه شدن نانو ذرات شده است. به طور کلی، کاهش اندازه نانوذرات باعث جابه‌جا شدن در لبه جذب طیف نور مرئی-فرابنفش در آنالیز UV-VIS شده است [۱۲].

سجادی و همکاران در نتایج حاصل از آنالیز FTIR نانوذرات TiO<sub>2</sub>/MCM-41 بدست آمده از روش سل ژل بدون عامل سطحی کمکی در مقایسه با MCM-41 خالص، مشاهده کردند که سطح مزومتخلخل موجود در محصول سنتز شده بسیار آب‌گریز است و در محدوده فشار کامل بخار جذب مطلوبی از آب ندارد، اما قابلیت خوب جذب ترکیبات آلی آن، که از حضور پیش ماده تترابوتیل اورتوتیتانیت<sup>۱</sup> در محلول واکنش حاصل می‌شود، مولد واکنش‌های هیدرولیز است. این موضوع برای طراحی جاذب‌های انتخاب‌پذیر در کاربردهای زیست محیطی مانند حذف ترکیبات آلی فرار با حضور رطوبت زیاد در فاضلاب‌ها، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تحقیقات صورت گرفته نشان داد که تحت تابش نور فرابنفش، الکترون‌های نوار رسانش نانو ذرات TiO<sub>2</sub>/MCM-41 می‌توانند قبل از شارژ دوباره به سرعت از مکان‌های فعال تیتانیا حذف شوند که علت آن، عملکرد سطح مزومتخلخل سیلیسی غنی از الکترون به صورت تسخیرکننده حفره‌هاست [۱۳، ۱۴].

چیچنگ ژو و همکاران<sup>۲</sup> نیز با روش سل ژل، نانو ذرات تیتانیای سنتز شده با MCM-41 را به دست آوردند. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد که ساختار هگزائولی مزومتخلخل پس از بارگذاری تیتانیا بر آن حفظ شده است. اما کاهش قله‌ها در نورکاتالیست نهایی حاکی از آن است که تیتانیا به داخل کانال‌های مزومتخلخل نفوذ کرده و مقدار اندکی از آن بر سطح مزومتخلخل سیلیسی نشسته است. کاهش مساحت سطح و حجم حفره‌ها که از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن حاصل شده، نتایج حاصل از XRD را تأیید کرد [۱۵].

## ۲-۱-۲ سل ژل با عامل سطحی کمکی

همان‌طور که از نام روش برمی‌آید، در این روش عوامل سطحی در مخلوط واکنش حضور دارند. مسیر عامل سطحی کمکی قابلیت کنترل عالی بر رشد نانوذرات اکسید فلزی را فراهم می‌آورد که در نتیجه آن، کنترل اندازه و شکل نانوذره بهبود می‌یابد. هرچند که یکی از جوانب این دسته، کاهش قابلیت دسترسی به سطح نانوذره

3. Xiao-Na Wei, Hui-Long Wang  
4. Hydroxypropyl Cellulose  
5. Solvothermal

1. Tetrabutyl Orthotitanate  
2. Jicheng Zhou, Xiaofeng Yang

کاهش یافته و علت آن دخول و اتصال تیتانیا به دیواره حفره‌ها و تخلخل‌های مزومتخلخل سیلیسی است. نتایج تصاویر FESEM گرفته شده از هر دو نوع نورکاتالیست سنتز شده نشان داد نانوماده سنتز شده با تکنیک تک ظرف دارای ذرات کروی است و از پراکندگی مناسب ابعاد ذرات برخوردار است. به نظر می‌رسد که نانوذرات از روش سل-ژل تک مرحله‌ای بیشتر گرایش به تشکیل نانو ذرات کروی دارند. از سوی دیگر، تصاویر مربوط به TEM تصاویر  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  ریخت نامنظم و کلوخه شدگی بیشتری را بروز داد. هیچ جمع‌شدگی از نانوذرات تیتانیا در سطح  $\text{Ti}/\text{MCM-41}$  مشاهده نمی‌شود. این موضوع نمایانگر پراکندگی تمامی تیتانیای موجود در کامپوزیت در دیواره‌های داخلی مزومتخلخل است. اما در تصاویر TEM مربوط به نانو ذره  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  می‌توان لایه‌هایی از تیتانیای انباشته را بر سطح کامپوزیت مشاهده کرد.

سرانجام، به منظور بررسی خواص نورکاتالیستی این دو نورکاتالیست، آن‌ها را با آلایند متیلن بلو آزمودند و مشاهده کردند که تیتانیای اصلاح شده با روش سل-ژل تک مرحله‌ای یا همان تکنیک تک ظرف، از خواص نورکاتالیستی و جذب بالاتری برخوردار است. دلیل آن را می‌توان ساختار کروی منظم (نانو ماده صفر بعدی) دانست که عامل ایجاد مساحت سطح بسیار و حجم حفره‌های بسیار بالاست. این دلایل خود عامل بالاتر بودن سرعت تجزیه نورکاتالیستی نمونه سنتز شده به روش تکنیک تک ظرف نسبت به روش دیگر، به دلیل دسترسی بیشتر و بهتر به مکانهای فعال و انتقال جرم بهتر برای حلال حاوی آلاینداند [۱۷]. در جدول (۱) خلاصه‌ای از مواد مورد استفاده در روش سل-ژل با مسیرهای متفاوت نام برده شده درج شده است:

## ۲-۲ روش سنتز تلقیح

روش تلقیح یکی از روش‌های پایین به بالای سنتزی و متداول سنتز کاتالیست‌های هتروژن است. این روش بسیار ساده و در دمای محیط قابل اجراست و نیاز به تجهیزات خاصی ندارد. البته در برخی موارد در دماهای بالا نیز انجام می‌شود. در این روش عموماً پیش ماده‌های فلز فعال در محلول آبی یا آلی پراکنده یا حل می‌شوند. سپس مزومتخلخل مورد نظر با حفره‌هایی بزرگ‌تر از نانوذرات فلز به محلول حاوی فلز افزوده می‌شوند. قالب به کار رفته می‌تواند بلوری یا

اثر اندازه کوانتومی وابسته باشد که علت آن کاهش ابعاد بلورهای تیتانیا در کامپوزیت است، زیرا رشد تیتانیا در کامپوزیت با MCM-41 مهار کرد. در واقع، بر مبنای اثر ابعاد کوانتومی، گاف‌نوار با کاهش ابعاد ذره افزایش یافت [۱۶].

## ۳-۱-۲ تکنیک تک ظرف

این تکنیک که زیرمجموعه روش سنتزی سل-ژل به‌شمار می‌آید، ترکیبی از دو روش سل-ژل است. در واقع، در این روش، به جای سنتز نانومتخلخل سیلیسی به روش سل-ژل، و استفاده از آن به صورت پیش ماده جامد در افزایش مساحت سطح تیتانیا به روش سل-ژل، آن‌ها را در یک مرحله سنتز می‌کنند. حسن و همکاران به منظور حصول  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  با روش سل-ژل دو مسیر مختلف را پیمودند:

۱. استفاده از پیش‌ماده متخلخل سیلیسی به صورت جامد: این مسیر همان روش سل-ژل بدون عامل سطحی کمکی و مانند مطالعات ذکر شده در بخش ۲-۱-۱ است [۱۷].

۲. سنتز MCM-41 همراه با سنتز  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  اصلاح شده: در این روش که در واقع ترکیبی از دو روش سل-ژل به کمک عامل سطحی و سل-ژل بدون عامل سطحی است، به جای دو مرحله سنتز مواد، آن‌ها را در یک مرحله سنتز کردند و به همین علت به این تکنیک، تک ظرف<sup>۱</sup> نیز گفته می‌شود. توجه شود که محصولات به دست آمده در این روش  $\text{Ti}/\text{MCM-41}$  است. اما خواص نورکاتالیستی آن در مقایسه با  $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$  از کیفیت بالاتری برخوردار است [۱۷].

حسن و همکاران از هر دو روش سل-ژل، تیتانیای اصلاح شده را به دست آوردند و خواص نورکاتالیستی و سایر خواص سطحی آن‌ها را با یکدیگر مقایسه کردند. از نتایج XRD این نتیجه به دست آمد که تیتانیای آلاییده در MCM-41 از هر دو روش، ساختار شش‌گوشه‌ای مزومتخلخل سیلیسی را حفظ کرده است. نتایج حاصل از آنالیز FTIR حاکی از آن بود که در MCM-41 سنتز شده با تکنیک تک ظرف، تیتانیای بیشتری گنجانده شده است. آن‌ها با نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن پی بردند که مساحت سطح و حجم حفره‌های MCM-41 در هر دو نوع تیتانیای اصلاح شده

1. One-Pot

شیائو دن و همکاران<sup>۱</sup> با استفاده از این روش به کامپوزیت‌های اصلاح شده تیتانیا دست یافتند. آنان با توجه به تصاویر TEM و SEM پی بردند که نانوذرات تیتانیا به خوبی به داخل MCM-41 نفوذ کرده است. اما یک رشته نانوذرات تیتانیا با ابعادی بزرگ‌تر از قطر حفره‌های مزومتخلخل، موفق به ورود نشده و بر روی سطح کاتالیست جای گرفته‌اند و همین موضوع باعث کاهش مساحت سطح نانو ذرات نهایی شده است. علت آن است که تیتانیای چسبیده به سطح کاتالیست روی حفره‌های مزومتخلخل MCM-41 را پوشانده است. می‌توان این موضوع را علت کاهش قابلیت تخریب نورکاتالیست اصلاح شده با افزایش میزان تیتانیا بعد از ۲۰٪ بارگذاری دانست. در واقع، بعد از بارگذاری ۲۰٪ تیتانیا بر روی مزومتخلخل سیلیسی، حفره‌های بلاکه شده و دسترسی آلاینده به سطح حاوی کاتالیست فعال تیتانیا کاهش می‌یابد [۱۹].

به شکل بدریخت باشد. نیروی مویرگی، محلول را به داخل حفره‌ها می‌کشاند و در نتیجه آن نانوذرات پراکنده یا حل شده در محلول، همراه با حلال وارد حفره‌ها می‌شوند. پس از هم زدن مداوم و پر شدن کامل حفره‌ها و کانال‌های مزومتخلخل، فرایند عملیات مویرگی به اتمام می‌رسد و فرایند نفوذ مابقی نانوذرات را به داخل حفره‌ها می‌کشاند. در اینجا، چون تیتانیا در مزومتخلخل سیلیسی جای می‌گیرد، در نتیجه MCM-41 نقش قالب را دارد. سرانجام، جامدها از حلال جدا و در دما و زمان مناسب، خشک و تکلیس می‌شوند تا مواد فرار از آن خارج شود و ریخت بلوری در آن‌ها شکل گیرد.

بیش‌ترین مقداری که می‌تواند در حفره‌ها بارگذاری شوند به میزان انحلال‌پذیری مواد اولیه و شرایط انتقال جرم به داخل حفره‌های مزومتخلخل در طول سنتز و خشک کردن بستگی دارد [۱۸].

جدول ۱. خلاصه‌ای از مواد به‌کار رفته در سنتز به روش سل-ژل.

روش سنتز	پژوهشگر	منبع تیتانیا	حلال	پایدارکننده	منبع سیلیسی	عامل سطحی کمکی
سل ژل بدون سورفکتانت کمکی	هوامینگ یانگ و همکاران	تتراپوتیل اورتوتیتانیت	اتانول	دی اتانول آمین	MCM-41 جامد	-
	سجادی و همکاران	تتراپوتیل اورتوتیتانیت	اتانول و آب	-	MCM-41 جامد	-
	جیچنگ ژو و همکاران		اتانول، آب و هیدروکلریک اسید	-	MCM-41 جامد	-
	حسن ام و همکاران	تتراپوتیل اورتوتیتانیت	اتانول و آب	-	MCM-41 جامد	-
سل ژل با سورفکتانت کمکی	شیائو نای وای و همکاران	تتراپوتیل اورتوتیتانیت	اتانول و آب	-	MCM-41 جامد	هیدروکسی پروپیل سلولز
تکدیک تک ظرف	حسن ام و همکاران	تتراپوتیل اورتوتیتانیت	اتانول و آب	-	تترا اتیل اورتوسیلیکات <sup>۲</sup>	ستیل تری متیل آمونیوم برومید <sup>۳</sup>

1. Xiao-Dan Xie, Kefu Zhou

2. Tetraethyl Orthosilicate

3. Cetyltrimethyl Ammonium Bromide

سرانجام، پس از رسیدن اتوکلاو به دمای محیط در آن را باز می‌کنند و محصولات از محلول موجود جدا می‌شود. در این روش برخلاف روش‌های دیگر نیازی به تکلیس نانومواد حاصل نیست [۵]. بنابر یادداشت‌های آگودو و همکاران<sup>۲</sup> روش آب‌گرمایی باعث افزایش بلورینه تیتانیا و مساحت سطح ویژه آن در فاز آاناتاز می‌شود و در مقایسه با تیتانیاهایی که تحت رفتار آب‌گرمایی قرار نمی‌گیرد، دارای اندازه متوسط ذرات کمتری‌اند. به گونه‌ای که حتی پس از تکلیس در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس، باز هم دارای مساحت سطح بالاتری‌اند که ثابت می‌کند فرایند آب‌گرمایی عامل ثبات اندازه بلورهاست [۲۱].

کارمن گایدو و همکاران<sup>۳</sup> تیتانیای سنتز شده با مزومتخلخل سیلیس را با استفاده از روش آب‌گرمایی با میزان ۲ تا ۲۰ درصد حضور سیلیس به دست آوردند. نتایج حاصل از آنالیز FTIR نشان داد شبکه تیتانیم دی‌اکسید با پیوندهای Si-O-Ti و OH پوشانده شده است. افزایش پیوندهای Si-O-Ti با افزایش غلظت Si مانند حاملان مؤثری در مقابل رشد نانو ذرات تیتانیا عمل می‌کند و اندازه ذرات کوچکتر تیتانیای اصلاح شده در مقایسه با تیتانیای اصلاح نشده را که در تصاویر HRTEM مشاهده می‌شود، توجیه می‌کند. نتایج آنالیز طیف‌سنجی بازتاب-عبور پخشی برای نانو ذرات تیتانیای سنتز شده با ۱۰٪ سیلیکا، انتقالی را در نوار جذب به ناحیه مرئی نشان می‌دهد. نتایج آنالیز HRTEM برای نانوذرات تیتانیای خالص سنتز شده از روش آب‌گرمایی ابعاد بلورهای فاز آاناتاز را در محدوده ۸/۸ الی ۲۷ نانومتر نشان داد، درحالی‌که همین نتایج برای نمونه‌های سنتز شده با ۲۰٪ سیلیکا مقدار کمتری را نشان داد که ۲/۷ الی ۳/۵ نانومتر است. این موضوع نشان از ایجاد محدودیت رشد نانوذرات تیتانیا توسط بستر سیلیکاست. ریخت بهبود یافته نانوبلورهای اولیه سنتز شده با روش آب‌گرمایی دلیل افزایش خواص نورکاتالیستی نانوذرات اصلاح شده حاصل است. انرژی فعال‌سازی مطابق با اندازه‌گیری‌های DSC برای ترکیبات سنتز شده تیتانیا با ۱۰٪ و ۲۰٪ سیلیکا، به ترتیب،  $2.083 \times 10^4 \text{ J/mol}$  و  $2.36 \times 10^4 \text{ J/mol}$  بود که در مقایسه با تیتانیاهای اصلاح نشده با مقدار  $6.576 \times 10^3 \text{ J/mol}$  بهبود مناسبی در پایداری را بروز می‌دهند. کارمن گایدو و همکاران برتری روش آب‌گرمایی برای آماده‌سازی تیتانیاهای اصلاح شده با سیلیکا را در

نتایج تحقیقات گذشته، انتخاب‌پذیری بسیار خوبی را در واکنش‌های متیل‌دارشدن برای تیتانیا نشان داده است، اما فعالیت کاتالیستی آن بسیار کم بوده است. بسیاری از این تحقیقات نشان داده‌اند که اسیدیته تیتانیای خالص به تنهایی کم است. اما اسیدیته آن در ترکیبات دوتایی و سه‌تایی افزایش می‌یابد. بینگ زونا و همکاران<sup>۱</sup> به منظور افزایش خاصیت نورکاتالیستی و انتخاب‌پذیری تیتانیا با روش تلفیق عملیات افزایش مساحت سطح را انجام دادند. در نتایج حاصل از آنالیز XRD، شدت قله‌ها با افزایش درصد تیتانیای بارگذاری شده کاهش پیدا کرد، که حاکی از پر شدن حفره‌های متخلخل توسط تیتانیاست. آن‌ها در نتایج آنالیزها پی بردند که تیتانیا علاوه بر سطح داخلی مزومتخلخل سیلیسی، بر روی سطح کاتالیست نیز کلوخه شده است. مشاهدات تحقیقات نشان داد، مقدار حقیقی تیتانیای موجود در کامپوزیت و مقدار استفاده شده در سنتز آن بسیار به هم نزدیکند. این موضوع نمایانگر این است که در روش تلفیق بیشتر تیتانیا با مزومتخلخل سیلیکا پیوند برقرار می‌کند و مقدار خیلی کمی از آن هدر می‌رود. البته نتایج زونا و همکاران بیان‌گر افزایش تدریجی تراکم تیتانیا بر روی سطح مزومتخلخل با افزایش میزان تیتانیا در سنتز نیز هست [۲۰].

## ۲-۳ روش سنتز حلال‌گرمایی - آب‌گرمایی

روش سولووترمال یا حلال‌گرمایی روشی است که در آن از اتوکلاو استفاده می‌شود. قوانین روش سنتزی حلال‌گرمایی و آب‌گرمایی بسیار شبیه به یکدیگرند، با این تفاوت که حلال در روش آب‌گرمایی، آب است اما در روش حلال‌گرمایی، حلال آلی هم حضور دارد. در واقع روش آب‌گرمایی زیرمجموعه روش حلال‌گرمایی است. هر دو روش دارای یک وجه مشترک ویژه‌اند که عبارت است از تکمیل فرایند سنتز در اتوکلاو و دمای بالا. در این روش پیش ماده مورد نظر را در حلال آبی یا آلی حل می‌کنند و سپس محلول حاصل را در لایه تفلون داخلی اتوکلاو می‌ریزند و در آن را محکم می‌بندند. اتوکلاو یا سیلندر شرایط استفاده از حلال در دمایی بالاتر از نقطه جوشش را فراهم می‌آورد و اصولاً از یک لایه خارجی از جنس استیل ۳۱۶ و لایه داخلی از جنس تفلون ساخته شده است. سپس اتوکلاو در داخل آون یا کوره با دمای مورد نظر قرار می‌گیرد و پس از گذشت زمان کافی عملیات حرارتی متوقف می‌شود.

1. Bing Xue, Jie Xu

2. José Aguado, Rafael Van Grieken  
3. Carmen Gaidau, Aurora Petica

### ۳. عوامل مؤثر در سنتز

در طول سنتز یا توزیع تیتانیا بر روی مزومتخلخل سیلیکا، مخصوصاً با روش سل-ژل، پارامترهای بسیاری باید کنترل شوند. از جمله این پارامترها عبارت‌اند از: مقدار و نوع منبع تیتانیای مورد استفاده، دمای واکنش، دمای تکلیس محصولات نهایی، pH واکنش، مقدار آب یا الکل افزودنی.

#### ۳-۱ منبع تیتانیای به کار رفته در سنتز

یکی از عوامل مؤثر در فعالیت نورکاتالیستی تیتانیای سنتز شده با مزومتخلخل سیلیسی، منبع تیتانیای به کار رفته در سنتز آن است. با توجه به فرمول شیمیایی پیش ماده حاوی تیتانیا مواد مختلفی می‌توانند پس از سنتز در نورکاتالیست محصول باقی بمانند. همچنین، این پیش ماده در روش سل-ژل به شدت روی واکنش‌های هیدرولیز و تراکم و سرعت واکنش اثر می‌گذارد. این مواد می‌توانند با توجه به خصوصیات و ویژگی‌هایشان، اثر مثبت یا منفی بر فعالیت نورکاتالیستی نانوذرات اصلاح سطح شده بگذارند.

افزایش خواص نورکاتالیستی و مقاومت حرارتی محصولات نهایی ثابت کردند. اما از معایب این روش، نیاز به تجهیزات و شرایط خاصی مانند اتوکلاو و دمای بالاست که در کاربردهای صنعتی به دلیل نیاز به انرژی و هزینه بالا مقرون به صرفه نیست [۲۲].

در جدول (۲) مجموعه‌ای از نتایج حاصل از روش‌های افزایش مساحت سطح تیتانیا، مزایا و معایب آنها درج شده است. بدیهی است به دلیل متغیر بودن پارامترهای متعدد در هر روش، مقایسه مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌های نانوذرات حاصل از این روش‌ها با یکدیگر صحیح نیست. مثلاً، نمونه ماده اولیه MCM-41 مورد استفاده در روش‌های مختلف دارای مساحت سطح و حجم حفره‌های متفاوتی‌اند و نمی‌توان در نتیجه محصولات نهایی آن روش سنتزی، نسبت به روشی نسبتاً مشابه اظهار نظر کرد.

اصول اساسی در تمامی تحقیقات برای سنتز با روش سل-ژل، تلقیح و حلال‌گرمایی یکسان است. اکثر تفاوت‌ها در pH محلول واکنش، مواد به کار رفته برای تنظیم آن، مواد پایدارکننده واکنش و جزییات دیگر است که در ادامه به بررسی برخی از آنها خواهیم پرداخت.

جدول ۲. ویژگی‌های روش‌های سنتز.

روش سنتز	پژوهشگر	مساحت سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفره‌ها (cm <sup>3</sup> /g)	مزایا	معایب
سل-ژل بدون عامل سطحی کمکی	یانگ و همکاران	۹۱۸/۱	۰/۶۳	دسترسی آسان به سطح بلوری نانوذرات، عدم نیاز به تجهیزات خاص	توزیع گسترده ابعاد ذرات، ساختار بدریخت
سل-ژل با عامل سطحی کمکی	حسن ام. و همکاران	۸۱۷	۰/۵۵	کنترل عالی بر رشد نانوذرات، توزیع یکنواخت ابعاد ذرات	کاهش قابلیت دسترسی به سطح فعال نانوذره
حلال‌گرمایی	کارمن گایدو و همکاران	-	-	مساحت سطح زیاد، بلورینگی گسترده فاز آنتاز	نیاز به تجهیزات خاص و انرژی زیاد
تلقیح	شیانو دن و همکاران	۸۱۷	۰/۹۳۶	عدم نیاز به تجهیزات خاص، هدر نرفتن تیتانیا	بلاکه شدن حفره‌ها توسط تیتانیای کلوخه شده

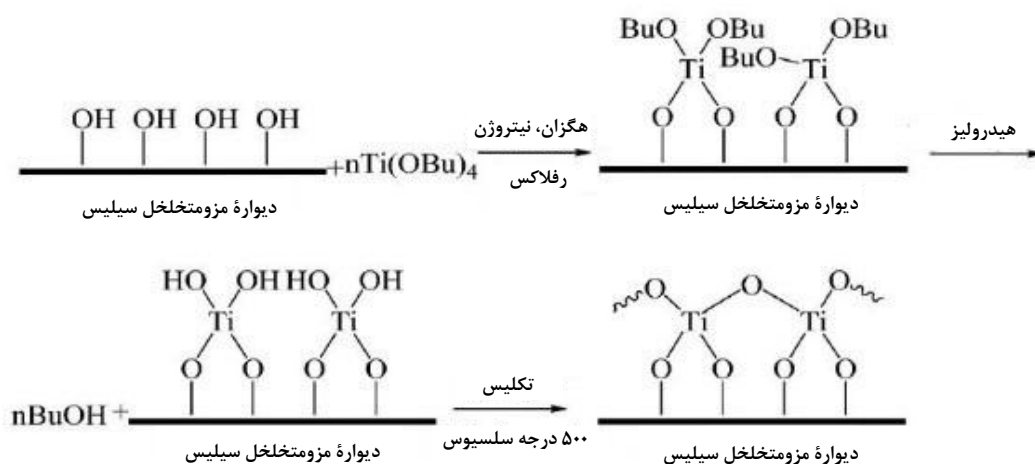


تتراپوتیل تیتانیست توسط این پژوهشگران مطابق شکل (۱) پیش‌بینی شده است [۲۳].

### ۳-۲ درصد تیتانیای موجود در کامپوزیت

یکی از عوامل مؤثر در فعالیت نورکاتالیستی کامپوزیت نهایی، میزان تیتانیای بارگذاری شده بر روی مزومتخلخل سیلیسی است. این پارامتر با توجه به میزان تخلخل مزومتخلخل سیلیسی به کار رفته و ساختار و ریخت آن و نیز روش انتخاب شده برای سنتز تیتانیاهایی که سطحشان افزایش یافته، می‌تواند اثر مثبت یا منفی بر فعالیت نورکاتالیستی نانوذرات هدف بگذارد. اصولاً موضوع از این قرار است که با افزایش درصد تیتانیا تا درصدی که به عنوان درصد بهینه شناخته می‌شود، فعالیت نورکاتالیستی به دلیل حضور درصد بیشتری از تیتانیای فعال و افزایش تعداد مکان‌های فعال اسیدی در گونه‌های سنتز شده، افزایش می‌یابد. اما در درصدهای بالاتر از درصد بهینه تیتانیا، فعالیت نورکاتالیستی یا کاهش می‌یابد و یا تغییر چشمگیری نخواهد کرد. علت این پدیده، بلاکه کردن دهانه‌های تخلخلات مزومتخلخل سیلیسی و در نتیجه آن کاهش مساحت سطح نانوذراتی که سطحشان افزایش یافته، نسبت به نانوذرات سنتز شده با درصد بهینه تیتانیاست. علاوه بر آن، با بسته شدن حفره‌ها، تیتانیاهای بارگذاری شده در کانال‌های مزومتخلخل سیلیسی برای آلاینده غیرقابل دسترس خواهند بود.

زرایی و همکاران<sup>۱</sup> در تحقیق خود، با یک روش سنتز و استفاده از دو ماده شیمیایی تیتانیست تتراکلراید و تتراپوتیل تیتانیست به عنوان منبع تیتانیست، کاتالیست تیتانیست سنتز شده با مزومتخلخل سیلیسی را فراهم کردند. آن‌ها در آنالیز طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو ایکس نورکاتالیست سنتز شده با پیش ماده تتراپوتیل تیتانیست<sup>۲</sup> یک قله در ۲۸۳/۷ الکترون‌ولت مشاهده کردند که نشان از باقی ماندن آلکوکسید پس از عملیات هیدرولیز دارد. تحلیل آنان از این قرار بود که  $Ti(OC_4H_9)_4$  توسط آب هیدرولیز و در نتیجه  $Ti(OH)_4$  و  $BuOH$  تشکیل شده و سپس در مرحله تکلیس دی‌پوتیل تیتانیست تجزیه می‌شود و در نهایت کربن به عنوان عامل فعال‌کننده تیتانیست در کامپوزیت باقی مانده است. آنان به منظور اثبات این‌که استفاده از منبع متفاوتی از تیتانیست تأثیر چشمگیری در فعالیت نورکاتالیستی خواهد نهاد، هر دو کامپوزیت سنتز شده با دو منبع متفاوت تیتانیست را با آنالیز عنصری با یکدیگر مقایسه کردند. نتایج حاصل نشان داد میزان کربن موجود در کامپوزیت سنتز شده با پیش ماده تیتانیست کلراید ۰/۰۸ درصد و در کامپوزیت دیگر ۰/۵۳ درصد است. در نتیجه، می‌توان گفت تتراپوتیل تیتانیست با مهیا کردن شرایط مناسب می‌تواند به عنوان منبع کربن نیز عمل کند که تأثیر به‌سزایی در افزایش فعالیت نورکاتالیستی تیتانیست در نور مرئی دارد. نمودار پیش‌بینی شده برای واکنش بین مزومتخلخل سیلیسی و



شکل ۱. واکنش بین مزومتخلخل سیلیسی و منبع تیتانیای TBOT [۲۳].<sup>۱</sup>

در این مورد زرایی و همکاران، درصد‌های مختلفی از تیتانیای اصلاح شده با مزومتخلخل سیلیسی را فراهم آوردند و از آن در حذف آلاینده دی‌بنزوتیوفن بهره بردند. نتایج حاصل از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن، کاهش در مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌های مزومتخلخل با افزایش درصد تیتانیای جایگزین شده در کامپوزیت را نشان داد. علت این امر جای گرفتن تیتانیای بیشتر در داخل حفره‌های متخلخل است. نتایج حاصل از تخریب نورکاتالیستی آلاینده، نشان از افزایش حذف دی‌بنزوتیوفن با افزایش درصد تیتانیای مورد استفاده تا مقدار بهینه در کامپوزیت، هم در تاریکی و هم در نور مرئی دارد. حذف دی‌بنزوتیوفن در تاریکی وابسته به قدرت جذب تیتانیای اصلاح شده با مزومتخلخل سیلیسی است، در نتیجه متعاقباً مکان‌های فعال اسیدی لویس حاصل از گونه‌های تیتانیای موجود در ساختار نورکاتالیست در حذف دی‌بنزوتیوفن در تاریکی مؤثر خواهند بود [۲۳].

شیاو دان و همکاران دریافتند که افزایش تیتانیا در نورکاتالیست اصلاح شده تا مرزی اثر مفید خواهد گذاشت. طبق نتایج تحقیقات آنان، با افزایش میزان تیتانیای بارگذاری شده تا ۱۰٪ میزان تخریب به طور چشمگیری افزایش یافت. اما پس از آن درصد تخریب با افزایش تیتانیا در کامپوزیت دستخوش تغییر چندانی نشد. به نحوی که درصد تخریب کامپوزیت با ۲۰٪ تیتانیای بارگذاری شده، تفاوت چندانی با کامپوزیت حاوی ۱۰٪ تیتانیا نداشت. علت این موضوع می‌تواند پوشاندن حفره‌های متخلخل توسط تیتانیا و در نتیجه آن کاهش جذب متخلخل باشد. با افزایش درصد تیتانیا به داخل متخلخل، کانال‌های مزومتخلخل نهایی بلاکه شده و دسترسی و تعاملات بین آلاینده و نورکاتالیست نیز کاهش یافت [۱۹].

یانگ و همکاران نیز همین نتیجه را با بررسی دو درصد مختلف تیتانیای اصلاح شده با مزومتخلخل سیلیسی گرفتند. نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی مرئی فرابنفش نشان داد که با افزایش درصد تیتانیای گنجانده شده در MCM-41، تغییر مکان آبی‌گرایی کمتری به تغییر دارد و علت آن را افزایش اندازه ذرات تیتانیا بر اثر افزایش غلظت  $Ti^{4+}$  دانستند [۱۲].

زوئا و همکاران به منظور بررسی تأثیر درصد تیتانیا در کامپوزیت، از درصد‌های مختلف ۳٪، ۶٪، ۹٪، ۱۲٪، ۱۵٪ و ۱۸٪ تیتانیا

در سنتز کامپوزیت اصلاح شده بهره گرفتند. با بررسی آنالیز  $NH_3$ -TPD پی بردند که با افزایش درصد تیتانیا تا ۱۲٪ قلهٔ مربوط به TPD افزایش یافت که نشان از افزایش تعداد مکان‌های فعال اسیدی با افزایش درصد تیتانیا در سنتز دارد. در واقع، با افزایش درصد تیتانیا، مکان‌های فعال اسیدی جدیدی تشکیل می‌شود. اما با افزایش بیشتر تیتانیا تعداد این مکان‌ها به مقدار خیلی کمی تغییر کرد. از سوی دیگر، قلهٔ مربوط به آنالیز TPD جابه‌جا نشد که نشان از تأثیر بسیار کم میزان تیتانیای موجود در کامپوزیت در استحکام مکان‌های فعال اسیدی دارد. نتایج مربوط به تخریب نورکاتالیستی این تحقیق نیز مانند تحقیقات پیشین نشان داد که در ابتدا با افزایش میزان تیتانیای افزوده شده در کامپوزیت، درصد تخریب به شدت افزایش پیدا می‌کند. اما بعد از رسیدن به مقدار بهینه که در گزارش زوئا و همکاران ۱۲٪ بود، میزان تغییر تبدیل آلاینده بسیار کم است [۲۰].

حسن و همکاران نیز به منظور بررسی تأثیر درصد تیتانیا در کامپوزیت اصلاح شده، به دو روش سل-ژل بدون عامل سطحی کمکی و سل-ژل با تکنیک تک‌ظرف کامپوزیت را در درصد‌های ۴٪، ۸٪ و ۱۶٪ سنتز کردند. آن‌ها در نتایج XRD مشاهده کردند که در هر دو نوع سنتز با افزایش درصد تیتانیا در کامپوزیت اصلاح شده، شدت قلهٔ موجود در عدد موجی  $1640\text{ cm}^{-1}$  کاهش می‌یابد که حاکی از تراکم بیشتر گروه‌های سیلانول است. نتایج مربوط به آنالیز طیف‌سنجی بازتاب-عبور پخشی نشان می‌دهد که در گونه‌های سنتز شده با سل-ژل بدون عامل سطحی، شدت جذب با افزایش تیتانیای بارگذاری شده (تا ۱۶٪) افزایش می‌یابد. اما در کامپوزیت اصلاح شده به روش تکنیک تک‌ظرف با افزایش تیتانیای بارگذاری شده (تا ۱۶٪) شدت جذب کاهش می‌یابد. نتایج مربوط به تخریب نورکاتالیستی این نانو مواد سنتز شده، حاکی از کاهش فعالیت نورکاتالیستی کامپوزیت اصلاح شده به روش تک مرحله‌ای سل-ژل با افزایش تیتانیای بارگذاری شده و افزایش فعالیت نورکاتالیستی کامپوزیت اصلاح شده به روش سل-ژل بدون عامل سطحی با افزایش تیتانیای بارگذاری شده است [۱۷].

در جدول (۳)، میزان تغییر درصد تخریب در تحقیقات بررسی شده با افزایش درصد تیتانیا در نورکاتالیست اصلاح شده مشاهده می‌شود.

در جدول (۳)، میزان تغییر درصد تخریب در تحقیقات بررسی شده با افزایش درصد تیتانیا در نورکاتالیست اصلاح شده مشاهده می‌شود.

جدول ۳. مقایسه درصد تخریب به ازای بارگذاری‌های متفاوت تیتانیا.

[۲۰]		[۱۹]		[۱۷]		[۱۷]	
				TiO <sub>2</sub> /MCM-41		Ti/MCM-41	
تیتانیا	تخریب	تیتانیا	تخریب	تیتانیا	تخریب	تیتانیا	تخریب
%	%	%	%	%	%	%	%
۳	۴/۳	۲	۶۸	۴	۷۲	۴	۸۸/۳
۶	۱۵	۵	۸۴	۸	۸۴	۸	۶۵/۳
۹	۳۲/۱	۲۰	۹۲	۱۶	۹۱/۸	۱۶	۴۷/۷
۱۲	۵۴/۳						
۱۸	۶۸/۲						

### ۳-۳ تأثیر دما

از آنجایی که دما یکی از عوامل بسیار مؤثر در خواص نورکاتالیستی محصول است، تأثیر آن را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد.

### ۳-۳-۱ دمای واکنش

دمای واکنش با توجه به روش به کار رفته برای سنتز نانوذرات هدف، می‌تواند تأثیرات مختلفی بر خواص محصولات بگذارد که در اینجا دمای مزومتخلخل سیلیسی در روش تلقیح بررسی شده است. لینا مان و همکاران<sup>۱</sup> به منظور بررسی تأثیر دمای سنتز بر خواص نانومواد حاصل، مزومتخلخل‌های سیلیسی را در دو وضعیت متفاوت پس از سنتز نگهداری کردند. آنان مقداری از MCM-41 سنتز شده را پس از خشک کردن و تکلیس، در دمای ۴ درجه سلسیوس سرد کردند و تا قبل از توزیع تیتانیا بر مزومتخلخل سیلیکا، آن را در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری کردند. MCM-41 دیگر پس از سرد شدن در دمای محیط، در همان دما نگهداری شد تا زمان افزودن تیتانیا بر مزومتخلخل سیلیکا فرا برسد. آنان از روش سنتز تلقیح سود جستند و برای هر دو مزومتخلخل سیلیسی به صورت یکسان اجرا شد. تنها تفاوت در دمای نگهداری پیش ماده سیلیسی بود [۲۴]. طبق آنالیز پراش پرتو ایکس کوچک زاویه، نمونه‌های کامپوزیت به دست آمده با مزومتخلخل سرد شد و MCM-41 خالص نیز، دارای نظم میکروسکوپی خوب و ویژگی‌های ساختار شش ضلعی بودند. همچنین، نتایج نشان دادند که در نمونه‌های سنتز شده با MCM-41 سرد نشده، نظم ساختار منظم و شش ضلعی متخلخل پایه از بین نرفته است، اما شکل گونه‌های

1. Lina Ma, Jianbing Ji

اجزای تیتانیای آاناتاز، باعث تخریب و بلاکه شدن حفره‌های متخلخل شده است.

نتایج آنالیز FT-IR نشان داد در نمونه‌های سنتز شده با MCM-41 سرد، با افزایش میزان غلظت تیتانیا، شدت قله‌های متناظر با پیوند Ti-O-Si افزایش می‌یابد، در حالی که در نمونه‌های سنتز شده با MCM-41 دیگر چنین نیست. مشخص است در روش تلقیح، محلول می‌تواند به حفره‌های داخلی دست یابد و در نتیجه تیتانیا با انجام واکنش و تشکیل پیوند Si-OH بر سطح داخلی تخلخل‌ها متصل می‌شود. مساحت سطح دو نمونه سنتز شده به دلیل رسوبات نشانه شده بر سطح داخلی مزومتخلخل دارای مساحت سطح کمتری نسبت به MCM-41 بودند.

تفاوت چشمگیری در شکل تکدما و کاهش خاصی در ابعاد تخلخل‌ها و حفره‌ها برای نورکاتالیست سنتز شده با MCM-41 سرد در مقایسه با MCM-41 خالص دیده شد که علت آن پر شدن بیشتر منافذ با گونه‌های تیتانیا بود. عدم کاهش حجم حفره‌ها در نمونه سنتز شده با MCM-41 گرم نشان داد که بیشتر تیتانیا در خارج از MCM-41 جای گرفته است. در بررسی فعالیت نورکاتالیستی نانومواد به دست آمده، هر دو کامپوزیت TiO<sub>2</sub>/MCM-41 سنتز شده خاصیت نورکاتالیستی و بازده بسیار بهتری را نسبت به MCM-41 خالص و همچنین TiO<sub>2</sub> خالص در اپوکسی‌دارشدن واکنش داشتند [۲۴].

### ۳-۳-۲ دمای تکلیس

دمای تکلیس یکی از عوامل مؤثر بر ریخت و میزان بلورینه نانوذرات به دست آمده است که در نتیجه این تغییرات در محصولات، تغییر فعالیت نورکاتالیستی آن‌ها نیز مشاهده می‌شود. به طور کلی، با افزایش دمای تکلیس نانوذرات با دریافت انرژی رشد می‌کنند و کلوخه می‌شوند. در نتیجه، مساحت سطح ویژه نانوذرات و در پی آن توان جذب آلاینده توسط کامپوزیت نهایی، کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، با افزایش دمای تکلیس، میزان بلورینگی نانوذراتی که سطحشان افزایش یافته، افزایش پیدا کرد که اثری مثبت بر میزان فعالیت نورکاتالیستی آنها دارد. به همین علت برای یافتن دمای مناسب، به منظور تکلیس کاتالیست نهایی، باید دمای بهینه تکلیس تعیین شود. به بیان دیگر، دمای بهینه تکلیس دمایی است که در آن اثر میزان بلورینگی بر اثر کلوخیدگی نانوذرات غالب می‌شود.

اما سرانجام کامپوزیت تکلیسی در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بهترین فعالیت نورکاتالیستی را نسبت به تمام نمونه‌ها داشت. علت این امر، همان‌طور که در تحلیل آنالیزها گفته شد، حجم بالاتر حفره‌ها و در نتیجه جذب بالاتر آلاینده، و نیز واکنش نورکاتالیستی با سرعت بیشتر به دلیل تعاملات انتقال بار الکترونی بیشتر بین جفت الکترون-حفره برانگیخته و گونه‌های جذب شده بر روی سطح است. چائو شی و همکاران به این نتیجه رسیدند که بهترین دمای تکلیس برای نانوماده آزمایشی، ۳۰۰ درجه سلسیوس است. به طور کلی، می‌توان گفت برای رسیدن به شرایط مطلوب باید با تکلیس مناسب به ابعاد ذرات و بلورینه مناسب رسید [۲۵].

فایکال اتیتار و همکاران<sup>۳</sup> نیز با اهداف مشترک، نانوماده تیتانیای متخلخل را که با تکنیک تک ظرف سل-ژل با عامل سطحی کمکی سنتز شده بودند، در دماهای مختلف ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس تکلیس کردند. بدیهی است که تکلیس علاوه بر خواص سطحی و بلورینه تیتانیای، بر فاز آن نیز تأثیر می‌گذارد. در جدول (۴) اثر دما بر خصوصیات تیتانیای متخلخل را که توسط فایکال اتیتار و همکارانش به دست آمده، درج کرده‌ایم [۲۶].

با توجه به شدت قله‌های حاصل از فازهای آناتاز و روتیل مزومخلخل سنتز شده، می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش دمای تکلیس بر تغییر فاز تیتانیای آناتاز به روتیل تأثیر می‌گذارد. نتایج حاصل از تخریب فنل نشان داد که بالاترین میزان فعالیت نورکاتالیستی به تیتانیای کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس متعلق است که با توجه به داده‌های به دست آمده از آنالیزهای مختلف در جدول این نتایج کاملاً همسوست. مقایسه نمونه‌های مختلف تکلیس شده نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه بیشتر، بلورینه و ساختار متخلخل نمونه تکلیس شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس باعث ظرفیت جذب بالاتر و تعداد بالاتر مکان‌های فعال روی سطح شده‌اند. البته باید این موضوع نیز مد نظر قرار گیرد که رفتار تیتانیای بلوری برای آلاینده‌های مختلف می‌تواند متفاوت باشد [۲۶].

چائو شی و همکاران<sup>۱</sup> به منظور بررسی تأثیر دمای تکلیس، نانو ماده  $SO_4^{2-}/TiO_2$  را سنتز کرد و در دماهای مختلف تکلیس و تحلیل و بررسی کردند. دستیابی به تیتانیای متبلور نیازمند دمای بسیار بالا (بالای ۶۰۰ درجه سلسیوس) است، اما در این دما رشد ذرات آن بسیار شتاب می‌گیرد. چائو و همکاران از پارامتری که نمایانگر تعداد عیوب سطحی نانونورکاتالیست تیتانیاست و با کوتاه‌نوشت SS نشان داده می‌شود، برای قیاس نانومواد تکلیس شده در دماهای مختلف استفاده کردند. هرچه SS بزرگ‌تر باشد، تعداد نقصهای سطحی و در نتیجه فعالیت نورکاتالیستی بیشتر خواهد بود. آنان با تکلیس نانوماده در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس مشاهده کردند که میزان SS برای نانو ماده تکلیسی در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بالا است، اما برای نانو ماده تکلیسی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافته است. این موضوع حاکی از آن است که نقائص سطحی تیتانیای با تکلیس برطرف می‌شود.

آنان با مقایسه نمودار XRD نانوماده تکلیس در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس، مشاهده کردند که میزان بلورینه نمونه تکلیسی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بالاتر است، اما در همین ضمن، ابعاد ذرات آن به نحو چشمگیری افزایش یافته است. نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن کاهش زیادی را در حجم حفره‌های نانو ماده تکلیسی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس نسبت به نانوماده دیگر نشان داد. چنین اثری بر خواص نورکاتالیستی تأثیر منفی می‌گذارد [۲۵].

آنان به منظور اطمینان یافتن از درستی نتایج به دست آمده، خواص نورکاتالیستی دو نانوماده تکلیسی را با تخریب سیکلوهگزان آزمایش کردند و با دو نانوماده تکلیس نشده و تیتانیای موجود در بازار مقایسه کردند. نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از آنالیزها همسو بود. کامپوزیت حاوی تیتانیای تکلیس نشده، دارای فعالیت نورکاتالیستی بود و در مقایسه با تیتانیای تجاری دارای فعالیت نورکاتالیستی بیشتری بود. از سوی دیگر، کامپوزیت حاوی تیتانیای تکلیسی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بهبود مناسبی را در تخریب آلاینده نسبت به تیتانیای تجاری و نمونه تکلیس نشده بروز داد.

3. M.Faycal Atitar, Adel A. Ismail

1. Chao Xie, Qiuqing Yang  
2. Second Strain Root Mean Square Value

جدول ۴. مقایسه تغییر خواص بر اثر افزایش دما [۲۶].

نمونه تجاری تیتانیا	۵	۴	۳	۲	۱	نمونه
-	۸۰۰	۷۰۰	۶۰۰	۵۰۰	۴۰۰	دمای تکلیس (°C)
۵۰	۱۵	۳۵	۷۰	۱۲۰	۱۶۵	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /gr)
۸۰	۱۸	۴۷	۵۲	۷۳	۵۴	آناتاز (%)
۲۰	۸۲	۵۳	۴۸	۱۷	۴۶	روتیل (%)
۳/۲	۳	۳/۱	۳/۱	۳/۱	۳/۱	گافنوار (eV)
-	-	۰/۲۷	۰/۲۷	۰/۲۹	۰/۴۴	حجم حفره‌ها (cm <sup>3</sup> /g)
-	-	۱۸/۵	۱۰/۵	۹/۱	۸/۲	قطر حفره‌ها (nm)
۰/۰۱۷	۰/۰۱۱	۰/۰۱۳	۰/۰۱۵	۰/۰۲۰	۰/۰۱۴	ثابت سرعت (min <sup>-1</sup> )

#### ۴. نتیجه‌گیری کلی

قابلیت دسترسی به سطح فعال نانوذره از محدودیت‌های این روش به‌شمار می‌آید. از سوی دیگر، محققان در سنتز به روش حلال گرمایی، علیرغم محدودیت نیاز به تجهیزات خاص و انرژی بالا، به مساحت سطح و بلورینگی بالای فاز آناتاز دست یافته‌اند. در حالی که در روش سنتز ساده تلقیح که نیازی به تجهیزات خاص نیست، امکان انسداد حفره‌ها توسط تیتانیا وجود دارد. همچنین، به منظور انداختن نگاهی جامع بر عوامل مؤثر بر سنتز، در جدول (۵) خلاصه‌ای از تأثیرات عوامل مورد بررسی در تحقیقات یادشده درج شده است:

با بررسی نتایج تحقیقات انجام شده در خصوص سنتز تیتانیا بر پایه مزومتخلخل سیلیسی می‌توان نتایج را به قرار زیر جمع‌بندی کرد. از مزایای سنتز به روش سل-ژل در حالت کنترل با حلال می‌توان به دسترسی آسان به سطح بلوری نانو ذرات و سنتز بدون نیاز به تجهیزات خاص اشاره کرد. در مقابل، توزیع ابعاد ذرات گسترده و ساختار بدریخت از معایب این روش است. در حالی که کنترل عالی بر رشد نانو ذرات و توزیع ابعاد یکنواخت ذرات در سنتز به روش سل-ژل با عامل سطحی کمکی قابل حصول است. البته کاهش

جدول ۵. خلاصه‌ای از عوامل مؤثر در خواص نورکاتالیستی نانوذراتی که مساحت سطحشان افزایش یافته.

منبع	علت	تأثیر بر فعالیت نورکاتالیستی	آزمایش	پارامتر
[۲۳]	درصد کربن بیشتر در محصول بدست آمده با TBT	فعالیت نورکاتالیستی بالاتر محصول سنتز شده با TBT	استفاده از دو منبع تیتانیای متفاوت	منبع تیتانیا
[۱۹]	افزایش تعداد سایت‌های اسیدی	افزایش فعالیت نورکاتالیستی	افزایش درصد تیتانیا تا ۱۰٪	درصد تیتانیا در TiO <sub>2</sub> /MCM-41
	کاهش تعاملات بین آلاینده و نورکاتالیست به دلیل انسداد حفره‌ها	عدم تغییر چشمگیر	افزایش درصد تیتانیا به بیشتر از ۱۰٪	
[۲۴]	افزایش نظم ساختاری کامپوزیت	افزایش فعالیت نورکاتالیستی با کاهش دما	نگهداری مزومتخلخل سیلیسی خالص در دو دمای متفاوت	دمای واکنش
[۲۶]	افزایش بلورینگی تیتانیا و افزایش فاز آناتاز تیتانیا	افزایش فعالیت نورکاتالیستی	افزایش دمای تکلیس تا ۵۰۰ °C	دمای تکلیس
	رشد نانوذرات و کاهش مساحت سطح ویژه	کاهش فعالیت نورکاتالیستی	افزایش دمای تکلیس تا ۸۰۰ °C	

- [1] Mane, V., Mall, I., Srivastava, V., "Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution", *Dyes and Pigments*, 73(3): 269-278, (2007).
- [2] Rauf, M., Ashraf, S., "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution", *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3): 10-18, (2009).
- [3] Chong, M., Jin, B., "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Research*, 44(10): 2997-3027, (2010).
- [4] Gogate, P., Pandit, A., "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, 8: 501-551, (2004).
- [5] Garnweitner, G., Niederberger, M., "Nonaqueous and Surfactant-Free Synthesis Routes to Metal Oxide Nanoparticles", *American Ceramic Society Journal*, 89(6): 1801-1808, (2006).
- [6] Wang, H., Liang, W., Jiang, W., "Solar photocatalytic degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> aerogel composite photocatalysts", *Materials Chemistry and Physics*, 130: 1372-1379, (2011).
- [7] Na Kim, Y., Shao, G., Jeon, S., Imran, S., Sarawade, P., Kim, H., "Sol-gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aerogels and their photocatalytic property under UV Irradiation", *Chemical Engineering Journal*, 231: 502-511, (2013).
- [8] MiarAlipour, S., Friedmann, D., "TiO<sub>2</sub>/porous adsorbents: Recent advances and novel applications", *Journal of Hazardous Materials*, 341: 404-423, (2018).
- [9] Sadjadi, M., Farhadyara, N., Zareab, K., "Synthesis of nanosize MCM-41 loaded with TiO<sub>2</sub> and study of its photocatalytic activity", *Superlattices and Microstructure*, 46(1-2): 266-271, (2009).
- [10] Wei, X., Wang, H., Li, Zh., Huang, Zh., Qi, H., Jiang, W., "Fabrication of the novel core-shell MCM-41@mTiO<sub>2</sub> composite microspheres with large specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of dinitro butyl phenol (DNBP)", *Applied Surface Science*, 372: 108-115, (2016).
- [11] Niederberger, D., "Nonhydrolytic Sol-Gel Methods", *Book Chapter*, (1-3): 29-70, (2015).
- [12] Yang, H., Deng, Y., "Synthesis and optical properties of mesoporous MCM-41 containing doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 399 (1-3): 111-117, (2009).
- [13] Verma, A., Kar, M., Agnihotry, S., "Aging effect of diethanolamine stabilized sol on different properties of TiO<sub>2</sub> films: electrochromic applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14): 1305-1312, (2007).
- [14] Sadjadi, M., Farhadyar, N., Zare, K., "Synthesis of nanosize MCM-41 loaded with TiO<sub>2</sub> and study of its photocatalytic activity", *Superlattices and Microstructures*, 46(1-2): 266-271, (2009).
- [15] Zhou, J., Yang, X., "An efficient oxidation of cyclohexane over Au@TiO<sub>2</sub>/MCM-41 catalyst prepared by photocatalytic reduction method using molecular oxygen as oxidant", *Catalysis Communications*, 46: 228-233, (2014).
- [16] Wei, X., Wang, H., Li, Zh., Huang, Zh., Qi, H., Jiang, W., "Fabrication of the novel core-shell MCM-41@mTiO<sub>2</sub> composite microspheres with large specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of dinitro butyl phenol (DNBP)", *Applied Surface Science*, 372: 108-115, (2016).
- [17] Hassan, H., Mohamed, Sh., "A comparative study of the incorporation of TiO<sub>2</sub> into MCM-41 nanostructure via different approaches and its effect on the photocatalytic degradation of methylene blue and CO oxidation", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120(2): 791-807, (2017).
- [18] De Jong, K., "Synthesis of Solid Catalysts", *Book Chapter*, 52-60, (2009).
- [19] Xie, X., Zhou, K., "Degradation of oxytetracycline using microporous and mesoporous photocatalyst composites: Uniform design to explore factors", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4): 4453-4465, (2016).
- [20] Xue, B., Xua, J., Liua, P., "Acid-base properties of TiO<sub>2</sub>-modified MCM-41 mesoporous silica and its catalytic performance for ortho-selective ethylation of phenol with diethyl carbonate", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 357: 50-58, (2012).
- [21] Aguado, J., Grieken, R., "A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO<sub>2</sub> and mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalysts", *Applied Catalysis A: General*, 312: 202-212, (2006).
- [22] Gaidau, C., Petica, A., "Preparation of silica doped titania nanoparticles with thermal stability and photocatalytic properties and their application for leather surface functionalization", *Arabian Journal of Chemistry*, 10(7): 985-1000, (2017).
- [23] Zarrabi, M., Mohammad, H., "Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene by C/TiO<sub>2</sub>@MCM-41 nanoparticles under visible light and mild conditions", *RSC Advances*, 44, (2015).
- [24] Ma, L., Ji, J., "Post-synthesis of TiO<sub>2</sub>/MCM-41 from aqueous TiCl<sub>4</sub> solution: Structure characteristics and epoxy catalytic activity", *Microporous and Mesoporous Materials*, 165: 6-13, (2013).
- [25] Xie, C., Yang, Q., "Effect of calcination temperature on the physicochemical properties of highly active sulfated titania photocatalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 381: 107-113, (2014).
- [26] Faycal Atitar, M., Ismail, A., "Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystals as efficient photocatalysts: Impact of calcination temperature and phase transformation on photocatalytic performance", *Chemical Engineering Journal*, 264: 417-424, (2015).