

Synthesis of Reduced TiO₂ Nanoparticles for the Degradation of Organic Dyes

Alireza Niknam, Ali Asghar Sabbagh Alvani*, Reza Salimi, Amirali Mostafavi Mousavi

Color and Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

This study investigates methods to enhance the photocatalytic performance of titanium dioxide (TiO₂), aiming to overcome its inherent limitations such as a wide bandgap and rapid electron-hole recombination. TiO₂ nanoparticles were synthesized using the sol-gel method, and their anatase phase was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis. To improve visible light absorption, TiO₂ was chemically reduced with sodium borohydride under an argon atmosphere. The results showed that the reduced TiO₂ exhibited a crystallinity of 71.7% and an increased specific surface area of 75 m²/g. Additionally, the energy bandgap of the reduced sample decreased to 2.3 eV compared to 3.2 eV for pure TiO₂, indicating enhanced absorption in the visible spectrum. Photocatalytic activity was evaluated through the degradation of methylene blue, where the reduced TiO₂ achieved a degradation efficiency of 63%. These improvements are attributed to structural and chemical modifications, including increased oxygen vacancies and the formation of Ti³⁺ ions, which extend the absorption range into the visible region and improve charge carrier separation, thereby enhancing photocatalytic performance.

Keywords

TiO₂, Reduced TiO₂, Photocatalyst, Degradation

Article history:

Received: 07-02-2024

Accepted: 21-05-2024

Corresponding author:

*sabbagh_alvani@aut.ac.ir

سنتز نانوذرات تیتانیوم دی اکسید احیاشده جهت تخریب مواد رنگزای آلی

علیرضا نیکنام، علی اصغر صباغ الوانی*، رضا سلیمی، سید امیرعلی مصطفوی موسوی

پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

مقاله

این پژوهش به بررسی و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) می‌پردازد. هدف اصلی، غلبه بر محدودیت‌های تیتانیوم دی اکسید از جمله شکاف انرژی پهن و نرخ بالای بازترکیب الکترون-حفره است. در ابتدا، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با روش سل-ژل سنتز شدند و ساختار آناناز آن‌ها توسط الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) تأیید گردید. برای بهبود جذب نور مرئی، تیتانیوم دی اکسید توسط سدیم بوروهیدرید و تحت اتمسفر آرگون احیا شد. نتایج نشان داد که درصد بلورینگی تیتانیوم دی اکسید احیا شده ۷۱/۷٪ بوده و مساحت سطح ویژه آن به $75 \text{ (m}^2/\text{gr)}$ افزایش یافته است. همچنین، شکاف انرژی نمونه احیا شده (۲/۳ eV) نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص (۳/۲ eV) کاهش یافته است، که این امر بهبود جذب نور در ناحیه مرئی را نشان می‌دهد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب متیلن بلو ارزیابی گردید و نتایج حاکی از درصد تخریب ۶۳٪ برای نمونه احیا شده بود. این یافته‌ها نشان می‌دهد که اصلاح ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی تیتانیوم دی اکسید احیاشده، نظیر افزایش جاهای خالی اکسیژن و وجود یون‌های Ti^{3+} ، منجر به گسترش طیف جذب تا ناحیه مرئی و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آن می‌شود.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۱۱/۱۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۴/۰۲/۳۱

تیتانیوم دی اکسید، تیتانیوم دی اکسید احیاشده، فوتوکاتالیست، تخریب

واژگان کلیدی

۱- مقدمه

با افزایش جمعیت و توسعه صنعتی، آلودگی هوا، آب و خاک به شدت افزایش یافته و منابع طبیعی زمین در حال کاهش است [۱]. برای مقابله با این معضلات، راهکارهای متعددی وجود دارد که یکی از مهم‌ترین و مؤثرترین راهکارها، استفاده از فوتوکاتالیست‌ها می‌باشد [۲]. فوتوکاتالیست‌ها با استفاده از نور (مانند نور خورشید) به عنوان منبع انرژی، فرایندهای شیمیایی را تسریع می‌کنند و به این ترتیب می‌توانند آلاینده‌ها را از آب و هوا حذف کنند [۳]. مکانیسم کلی فوتوکاتالیست‌ها اینگونه است: فوتون‌هایی که انرژی بزرگ‌تر از شکاف انرژی فوتوکاتالیست دارند، توسط فوتوکاتالیست جذب می‌شوند [۴]. یک الکترون از نوار ظرفیت^۲ (VB) آن به نوار هدایت^۲ (CB) آن تهییج می‌شود، بنابراین یک جفت الکترون-حفره (e^-/h^+) ایجاد می‌شود. این جفت‌های الکترون-حفره می‌تواند آب را تحت واکنش اکسیداسیون به H^+ و OH^- تبدیل کند، و O_2 را به O_2^- کاهش دهند [۱، ۵، ۶]. در میان نیمه‌رساناهای متعدد که به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند، تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان یکی از برترین گزینه‌ها در این حوزه شناخته می‌شود [۷]. از جمله مزایای بارز تیتانیوم دی‌اکسید می‌توان به پایداری شیمیایی بالای آن در شرایط اسیدی و بازی، عدم سمیت، هزینه نسبتاً پایین و ویژگی‌های اکسیدکنندگی بالا و سازگار با محیط زیست اشاره کرد. این خصوصیات، تیتانیوم دی‌اکسید را به یک گزینه امیدوارکننده برای کاربردهای متنوع فوتوکاتالیستی تبدیل کرده است [۸، ۹]. تیتانیوم دی‌اکسید در سه شکل بلوری مختلف وجود دارد؛ آناتاز^۴، روتایل^۵ و بروکیت^۶. بین این ساختارها آناتاز بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی کلی را نشان می‌دهد [۱۰]. قدرت اکسیدکنندگی بالای تیتانیوم دی‌اکسید در حضور نور، آن را برای تجزیه ترکیبات آلی و غیرآلی حتی در غلظت‌های بسیار پایین مناسب می‌سازد. تیتانیوم دی‌اکسید یک نیمه‌رسانا با شکاف انرژی پهن (۳-۳/۲ eV) است. ساختار آناتاز آن دارای شکاف انرژی ۳/۲ الکترون ولت با لبه جذب ۳۸۸ نانومتر است که در ناحیه طیف فرابنفش (۱۰۰-۴۰۰ نانومتر) قرار دارد [۱۱]. روتایل دارای شکاف انرژی کوچکتر ۳/۰۲ الکترون ولت با لبه جذب ۴۱۰ نانومتر در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) است، و فاز بروکیت شکاف انرژی ۲/۹۶ الکترون ولت دارد که نور نزدیک به مرئی را جذب می‌کند [۱۲]. یکی از محدودیت‌های فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید،

بازترکیب سریع الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده توسط نور در آن می‌باشد که این امر موجب کاهش بازده کوانتومی واکنش می‌گردد [۱۳]. الکترون‌های تهییج شده توسط نور می‌توانند در طی واکنش بازترکیب، همراه و یا بدون ساطع کردن نور، به نوار ظرفیت بازگردند. به منظور رفع این محدودیت‌ها و بهبود ویژگی‌های نوری، الکتريکی و ساختاری تیتانیوم دی‌اکسید روش‌های مختلفی ارائه شده که یکی از این روش‌ها تبدیل آن به تیتانیوم دی‌اکسید احیا شده است [۱۴، ۱۵]. در این فرایند ساختار بلوری تیتانیوم دی‌اکسید به یک ساختار هسته/پوسته، بلوری/ابی نظم تبدیل می‌شود [۱۶]. به دنبال این اصلاح ویژگی‌هایی نظیر نواقص شبکه، جاهای خالی اکسیژن، وجود یون‌های Ti^{3+} ، گروه‌هایی نظیر $Ti-OH$ و $Ti-H$ بر روی سطح تیتانیوم دی‌اکسید احیاشده ایجاد می‌شود که منجر به گسترش طیف جذب تا ناحیه مرئی می‌گردد [۱۷-۱۹]. حضور این ویژگی‌ها بر روی سطح موجب ایجاد یک سطح انرژی میانی در فاصله‌ی شکاف انرژی می‌شود. در تحقیقی که توسط تنگ^۷ و همکاران [۲۰] انجام شد، تیتانیوم دی‌اکسید احیاشده توانست به طور موثر مولکول‌های آلی رودامین بی^۸ را در آب تحت تابش خورشید تجزیه کند. این عملکرد بهبود یافته به وجود نقص‌های اکسیژن و پیوندهای $Ti-H$ در سطح مربوط می‌شود [۲۱، ۲۲]. تشکیل این سطح انرژی موجب تغییر ساختار الکترونی، تغییر رنگ و افزایش جذب نور و فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید می‌گردد. بنابراین، القای ویژگی‌های مهمی مانند ساختار هسته-پوسته بی‌نظم، جاهای خالی اکسیژن و گروه‌های عاملی سطحی مانند OH نقش مهمی در تغییر خواص الکترونیکی و نوری تیتانیوم دی‌اکسید احیاشده ایفا می‌کنند [۲۳]. ژانگ^۹ و همکاران [۲۴] تیتانیوم دی‌اکسید احیاشده متخلخل در فاز آناتاز را با دوپینگ همزمان Ni^{2+} و Ti^{3+} تهیه کردند. مشاهده شد که تیتانیوم دی‌اکسید احیاشده دوپ شده با Ni^{2+} و Ti^{3+} دارای شکاف انرژی باریک‌تری است که ناشی از تشکیل حالت‌های میانه در شکاف انرژی می‌باشد. یکی از کاربردهای فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید احیاشده تخریب نوری مواد آلاینده آلی می‌باشد. از این رو سال ۲۰۱۶ در تحقیقی که توسط لی^{۱۰} و همکاران [۲۵] انجام پذیرفت، دی‌سولفید مولیبدن (MoS_2) بین تیتانیوم دی‌اکسید احیاشده متخلخل قرار داده شد تا اتصالات ناهمگن بین دی‌سولفید مولیبدن و تیتانیوم دی‌اکسید احیاشده متخلخل تشکیل شود. این ساختار قادر بود ۸۹/۸۶٪ از رنگ متیل اورنج را

- 1- Band gap
- 2- Valence band
- 3- Conduction band
- 4- Anatase
- 5- Rutile
- 6- Brookite

- 7- Teng
- 8- Rhodamine B
- 9- Zhang
- 10- Li

اکسید احیاشده توسط ماده شیمیایی سدیم بروهیدرید تحت اتمسفر آرگون پرداخته می‌شود. در پایان نیز فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده مورد ارزیابی و بررسی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- تهیه نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید به روش سل-ژل

در این روش مقدار ۱۳/۵ میل لیتر تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP, $Ti(OC_3H_7)_4$) (شماره مرجع ۹-۶۸-۵۴۶ مرک آلمان) به ۵۰ میلی لیتر (n-Heptan, C_7H_{16}) (شماره مرجع ۵-۸۲-۱۴۲ مرک آلمان) اضافه شد و به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط شدند. سپس ۴ میلی لیتر آب دیونیزه (H_2O) (شماره مرجع ۵-۱۸-۷۷۳۲)، به تدریج به محلول اضافه شد. این ترکیب به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق نگهداشته شد. در ادامه محلول در دمای $70^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت در آن خشک گردید. پودر حاصل در دمای $475^\circ C$ درون کوره و تحت اتمسفر تحت تفجوشی^۴ قرار گرفت (شکل ۱) [۳۰-۳۲].

۲-۲- احیا نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید به کمک سدیم بروهیدرید ($NaBH_4$) و اتمسفر آرگون (Ar)

سدیم بروهیدرید به دلیل اینکه یک احیا کننده شیمیایی قوی می‌باشد، توانایی تولید گونه‌های فعال زیادی از هیدروژن را نیز دارد. بنابراین وزن برابری از پودر تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) و

تجزیه کند. عملکرد بهبود یافته این سیستم را می‌توان به کاهش شکاف انرژی و انتقال بهتر بارهای تولید شده نوری نسبت داد. از دیگر کاربردهای فوتوکاتالیستی این ماده تولید هیدروژن و تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب می‌باشد [۲۶]. در تحقیقی که توسط هو^۱ و همکاران [۲۷] انجام شد، کره‌های توخالی تیتانیوم دی اکسید احیاشده متخلخل از طریق هیدروژناسیون در دمای بالا همراه با فرآیند احاطه آمینی^۲ سنتز شدند. طبق نتایج تجربی، نرخ تولید هیدروژن برابر با ۲۴۱ میکرومول در ساعت بود که دو برابر کارایی تیتانیوم دی اکسید احیاشده خالص بود. یکی دیگر از کاربردهای فوتوکاتالیستی مهم تیتانیوم دی اکسید احیاشده، احیا کربن دی اکسید است که این کار توسط الکترون‌های تولید شده در سطح این ماده انجام می‌شود [۲۸]. وانگ^۳ و همکاران [۲۹]، فیلم تیتانیوم دی اکسید احیاشده با ساختارهای متخلخل را به عنوان فوتوکاتالیست، برای احیا کربن دی اکسید تحت تابش نور شبیه سازی شده خورشید در دمای اتاق و در حضور آب مورد استفاده قرار دادند. این فیلم‌ها کارایی بسیار بالایی در احیا فوتوکاتالیستی کربن دی اکسید نشان دادند و تولید مونوکسید کربن و متان را با نرخ‌های تولید حداکثر $115 \mu mol.gcat^{-1}.h^{-1}$ و $12 \mu mol.gcat^{-1}.h^{-1}$ نسبت به تیتانیوم دی اکسید معمولی که نرخ‌های 0.28 و 0.19 را داشت، نشان دادند.

در این پژوهش سعی می‌شود در قدم اول نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید توسط روش سل-ژل سنتز شده و در ادامه با توجه به محدودیت‌های ذکر شده برای این ماده، به تهیه تیتانیوم دی



شکل ۱. مراحل تهیه تیتانیوم دی اکسید آناز.

Figure1. Stages of Synthesis of Anatase Titanium Dioxide.

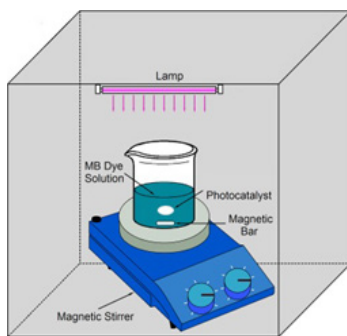


شکل ۲. فرایند احیا تیتانیوم دی اکسید توسط سدیم بروهیدرید و گاز آرگون.

Figure2. Reduction Process of TiO_2 by $NaBH_4$ and Argon Gas.

- 1- Hu
- 2- Amine encircling process
- 3- Whang

فعالیت فوتوکاتالیستی نانو مواد تهیه شده از طریق اندازه‌گیری تخریب ماده رنگزای متیلن بلو^۷ (MB) بررسی شد. این فرایند در یک محفظه با تابش دهی لامپ زنون ۴۰۰ وات، همراه با فیلتر حذف نور فرابنفش (۴۲۰ نانومتر) استفاده شد که در فاصله ۲۰ سانتی‌متری از محلول قرار گرفت. حجم محلول آلاینده‌ها ۵۰ ml با غلظت اولیه ۵ mg/L بود و مقدار فوتوکاتالیست در محلول‌های ۱۰۰ mg/L تنظیم شد. پیش از آغاز تابش نور، محلول‌های آلاینده و فوتوکاتالیست به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی مطلق قرار گرفتند تا تعادل جذب-واجذب میان سطح فوتوکاتالیست و آلاینده‌ها برقرار شود. سپس، محلول حاوی نمونه‌های فوتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی قرار گرفت و به منظور بررسی سینتیک واکنش، نمونه‌برداری در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد (شکل ۳). داده‌های بدست آمده برای تحلیل کارایی فوتوکاتالیستی نمونه‌ها بررسی شد.



شکل ۳. طرح کلی از نحوه انجام آزمون اندازه‌گیری فعالیت فوتوکاتالیستی [۳۶].

Figure 3. Overview of the Procedure for Measuring Photocatalytic Activity [36].

۳- نتایج و بحث

پس از تهیه و سنتر نانو مواد تیتانیوم دی اکسید و نمونه احیاشده طبق روش ذکر شده، جهت تعیین و مشخصه‌یابی فازهای کریستالی از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. با مشاهده طیف XRD مربوط به نمونه احیاشده (شکل ۴) و مقایسه آن با نمونه خالص تیتانیوم دی اکسید می‌توان دریافت که در نمونه احیاشده هیچ گونه تغییر فازی مشاهده نشد و همچنان نمونه‌ها دارای صفحات مشخص (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱) و (۲۰۴) می‌باشند و با الگو استاندارد از مجموعه اطلاعات JCPDS به شماره ۱۲۷۲-۲۱ که بیانگر ساختار کریستالی تیتانیوم دی اکسید آناتاز می‌باشد، مطابقت بسیار خوبی دارد. بنابراین احیا تیتانیوم دی اکسید با ماده شیمیایی سدیم بوروهیدرید و تحت اتمسفر آرگون هیچ گونه تغییر فازی نداشته و تنها تغییرات مربوط

7- Methylene Blue

سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) (شماره مرجع ۲-۶۶-۱۶۹۴۰) مرکب به مدت ۳۰ دقیقه آسیاب شد. سپس مخلوط حاصل به مدت ۱ ساعت تحت دمای 400°C و در اتمسفر آرگون قرار داده شد. پس از سرد شدن کوره تا دمای اتاق، پودر حاصل ۳ مرتبه با ترکیب درصد برابر آب و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (شماره مرجع ۵-۰۰-۶۰۳-۰۰۲) شستشو و به جهت خشک شدن در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت در آون قرار گرفت (شکل ۲) [۳۳-۳۵].

۲-۳- آنالیز و مشخصه‌یابی دستگاهی

به منظور تعیین ساختار بلوری مواد، ترکیب فازی آن‌ها، اندازه بلورک‌ها و پارامترهای شبکه نمونه‌ها از آزمون پراش اشعه ایکس استفاده شد. الگوهای XRD^۱ با استفاده از دستگاه (France Inel. EQUINOX 3000) به دست آمدند. دستگاه مدنظر تحت ولتاژ ۴۰ kv و جریان ۳۰ mA و با تشعشع Cu-K α radiation (1.5405 \AA) تنظیم گردید. جهت تحلیل الگوهای بدست آمده از مجموعه اطلاعاتی فازشناسی استاندارد JCPDS^۲ استفاده شد. جهت آنالیز و اندازه‌گیری طیف بازتاب و ارزیابی خواص نوری و شکاف انرژی نمونه‌ها طیف سنجی بازتابی تفرقی^۳ (DRS) مورد استفاده قرار گرفت. این آنالیز که براساس تاباندن نور به سطح ماده و اندازه‌گیری میزان بازتاب و مقایسه با نمونه استاندارد BaSO_4 عمل میکند توسط دستگاه Avaspec2048Tech انجام پذیرفت. به منظور درک دقیق‌تر از وضعیت باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره در نمونه‌ها از طیف سنجی فوتولومینسانس^۴ (PL) مدل Perkin-ElmerLS-55 در دمای اتاق با تهییج در محدوده فرابنفش نزدیک بهره گرفته شد. در حین آزمون، شکاف تهییج و گسیل هر دو ۵ nm و ولتاژ ۹۵۰ V در نظر گرفته شد. سطح ویژه براساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده، با استفاده از دستگاه Quantachrome BET مدل Autosorb-1 در آنالیز تخلخل سنجی جذب و واجذب^۵ (BET) اندازه‌گیری شد. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح بوجود می‌آید و با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد.

۲-۴- آزمون ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی

- 1- X-Ray Diffraction
- 2- Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- 3- Diffuse Reflectance Spectroscopy
- 4- Photoluminescence spectrophotometer
- 5- Adsorption/desorption porosimetry
- 6- Brunauer-Emmett-Teller

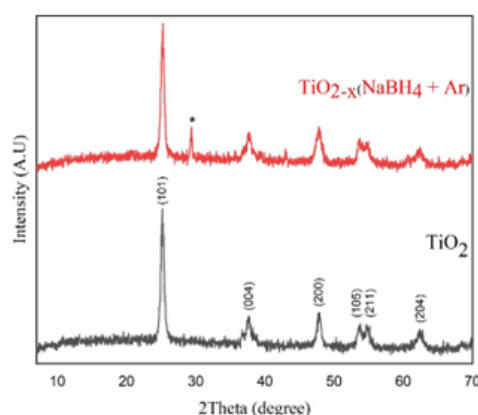
یون های Ti^{3+} موجود در سطح نیز با به دام انداختن حفره‌ها موجب تسهیل جدایش الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده با نور می‌شوند. برای محاسبه اندازه بلورک‌ها در تیتانیوم دی اکسید از رابطه شرر^۱ استفاده می‌شود.

$$\frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} = D \quad (1)$$

که در این معادله D اندازه بلورک (کریستالیت) که معمولاً به نانومتر یا آنگسترم بیان می‌شود. K، ثابت معادله که عدد ۰/۸۹ است. همچنین λ طول موج اشعه ایکس، که برای $K\alpha$ معمولاً برابر با $1/54.05 \text{ \AA}$ است. β پهناهای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) که باید بر حسب رادیان وارد فرمول شود و θ زاویه پراش پیک محاسبه می‌شود.

مساحت سطح ویژه نمونه‌ها توسط آنالیز BET محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق داده‌های بدست آمده با احیا تیتانیوم دی اکسید، مساحت سطح ویژه نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص افزایش یافته است. این موضوع همچنین طبق داده‌های آنالیز XRD، که گویای کاهش فاصله صفحات از یکدیگر و وجود نواقص سطحی در نمونه احیا شده، و نیز میانگین اندازه بلورک‌ها است، اثبات می‌شود. مکان‌های خالی اکسیژن (O_v) می‌توانند به عنوان مکان‌های فعالی عمل کنند که جذب گاز نیتروژن را در طول اندازه‌گیری BET افزایش دهند. این جاهای خالی تعداد مکان‌های موجود برای مولکول‌های نیتروژن را افزایش می‌دهد و در نتیجه سطح ویژه اندازه‌گیری شده را افزایش می‌دهد [۳۷]. مساحت سطح ویژه اندازه‌گیری شده برای تیتانیوم دی اکسید احیا شده برابر $75 \text{ (m}^2/\text{gr)}$ است که تقریباً ۱۲ واحد بیشتر از تیتانیوم دی اکسید خالص بدست آمده است. این موضوع باعث افزایش سطح در دسترس برای جذب نور و انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی و در نتیجه افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی این سامانه می‌شود. از سوی دیگر حجم کل حفرات نمونه احیا شده روند افزایشی را نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص طی کرده است که این موضوع نیز سندی بر افزایش سطح ویژه نمونه‌های احیا شده می‌باشد. ایزوترم‌های جذب و واجذب، تیتانیوم دی اکسید و نمونه احیا شده در شکل (۵) نشان داده شده است. طبق بررسی‌های انجام

به ایجاد نواقص ساختاری است که این موضوع می‌تواند در تغییرات نوار هدایت و نوار ظرفیت فوتوکاتالیست چشم‌گیر باشد. به علاوه این موضوع ناشی از کاهش فاصله میان صفحات کریستالی و متراکم‌تر شدن این صفحات می‌باشد. همچنین این موضوع را می‌توان به نواقص سطحی و حذف اتم‌های اکسیژن از ساختار بلوری تیتانیوم دی اکسید و تشکیل جاهای خالی اکسیژن و علاوه بر آن جایگزینی یون‌های Ti^{3+} با Ti^{4+} نسبت داد. در نمونه احیا شده توسط سدیم بوروهیدرید، قسمت (*) مشخص شده نشان دهنده‌ی حضور $NaBH_4$ در ساختار بلوری این نمونه می‌باشد ولی باتوجه به مقدار کم این پیک در ساختار نمونه، پیک حاصل شاخص نمی‌باشد.



شکل ۴. پراش اشعه ایکس نمونه‌ها.

Figure 4. X-ray Diffraction Patterns of Samples.

برای مقایسه هرچه بهتر، درصد بلورینگی هر دو ماده محاسبه شد (جدول ۱). طبق نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که کاهش میزان درصد بلورینگی یعنی افزایش میزان بی‌نظمی در سطح و این موضوع به معنای از بین رفتن ساختار بلوری در تیتانیوم دی اکسید می‌باشد، که تبدیل آن به یک ساختار هسته/پوسته‌ی بلوری/بی‌نظم را در پی دارد. کاهش میزان درصد بلورینگی همچنین باعث ایجاد مکان‌های خالی از اکسیژن سطحی می‌شود. این امر موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید می‌گردد، لیکن مکان‌های خالی از اکسیژن موجود در توده‌ی ماده به عنوان مراکز بازترکیب عمل کرده و موجب کاهش طول عمر الکترون-حفره می‌گردد. همچنین مطالعات نشان می‌دهد که

جدول ۱. مقادیر مربوط به درصد بلورینگی و اندازه بلورک نمونه‌ها.

Table 1. Values Related to Crystallinity Percentage and Crystallite Size of Samples.

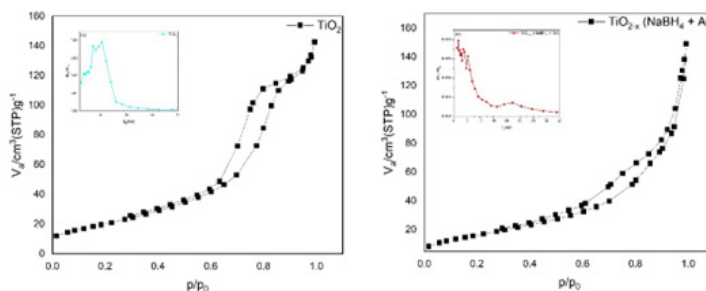
Average crystal size (nm)	Crystallinity %	Sample
9.6	90.2	TiO ₂
8	71.7	TiO _{2-x} (NaBH ₄ + Ar)

1- Scherrer equation

جدول ۲. مساحت سطح ویژه، حجم کل حفرات و میانگین قطر حفرات نمونه‌ها.

Table 2. Specific Surface Area, Total Pore Volume, and Average Pore Diameter of Samples.

Total pore volume (cm ³ /gr)	SBET (m ² /gr)	Sample
0.18	63	TiO ₂
0.25	75	TiO _{2-x} (NaBH ₄ + Ar)



شکل ۵. ایزوترم‌های جذب و واجذب نمونه‌های مختلف.

Figure 5. Adsorption and Desorption Isotherms of Various Samples.

برای جذب نور در ناحیه مرئی است. در واقع، با کاهش شکاف انرژی، ماده قادر است نور با انرژی کمتر (طول موج‌های بلندتر) را نیز جذب کند. در ادامه با استفاده از معادله (۲) نمودار Tauc نمونه‌ها رسم گردید (شکل ۶(ب)) و نتایج حاصل در جدول (۳) نشان داده شده است.

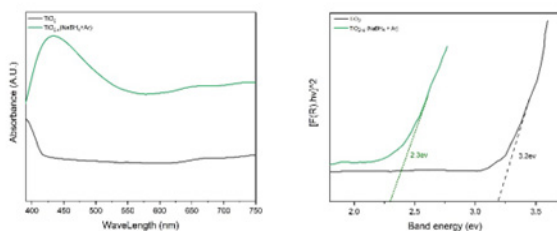
$$ahv = A(hv - Eg)^{\frac{n}{2}} \quad (2)$$

که در آن α ضریب جذب نوری، h ثابت پلانک، v فرکانس، A ثابت، Eg شکاف انرژی و n براساس نوع شکاف انرژی عدد ۴ را در برگیرد.

جدول ۳. شکاف انرژی تیتانیوم دی اکسید و نمونه احیا شده.

Table 3. Energy Band Gap of TiO₂ and Reduced Samples.

Band gap (ev)	Sample
3.2	TiO ₂
2.3	TiO _{2-x} (NaBH ₄ + Ar)



شکل ۶. قسمت (الف) طیف جذبی و (ب) نمودار Tauc نمونه‌ها.

Figure 6. (a) Absorption Spectrum and (b) Tauc Plot of the Samples.

شده می‌توان نتیجه گرفت که ایزوترم نمونه‌ها از نوع ایزوترم نوع (IV) می‌باشد. این نوع ایزوترم معمولاً برای مواد با میانگین قطر حفرات ۲ تا ۵۰ نانومتر اطلاق می‌شود که این امر با اندازه میانگین قطر حفرات محاسبه شده مطابقت خوبی دارد. در این نوع ایزوترم حفرات بدست آمده از نوع مزوپور^۱ بوده. در ابتدا، با افزایش فشار، مقدار گاز جذب شده به سرعت افزایش می‌یابد تا زمانی که حفرات تقریباً پر شوند. هنگام کاهش فشار، مقدار گاز واجذب شده کمتر از مقدار جذب شده اولیه خواهد بود. این اختلاف نشان‌دهنده وجود حفرات باریک و موئینگی است که نمی‌توانند به راحتی گاز را آزاد کنند. طیف جذبی و نمودار Tauc نمونه‌ها در شکل (۶) نشان داده شده است. باتوجه به آنچه که تا الان بررسی گردید، مشخص شد که ساختار تیتانیوم دی اکسید پس از احیا، به حالت ساختار هسته/پوسته/بلوری بی‌نظم تبدیل شده که این موضوع باعث ایجاد گروه‌های Ti³⁺ و Ov شده است. همچنین باتوجه به آنالیز BET مشخص گردید که مساحت سطح ویژه نمونه احیا شده نسبت به نمونه تیتانیوم دی اکسید خالص افزایش پیدا کرده است. از سوی دیگر تغییر رنگ سفید تیتانیوم دی اکسید خالص به رنگ خاکستری باعث شده لبه جذب تیتانیوم دی اکسید از ۳۸۹ nm در محدوده UV به طول موج‌های بالاتر (محدوده مرئی) شیف‌ت کند که این مقدار برای نمونه احیا شده در حدود ۷۰۰ nm اندازه‌گیری شده است (شکل ۶(الف)). هنگامی که شکاف انرژی کاهش می‌یابد، لبه جذب نیز به سمت طول موج‌های بلندتر (red shift) جابجا می‌شود. این پدیده نشان‌دهنده افزایش توانایی ماده

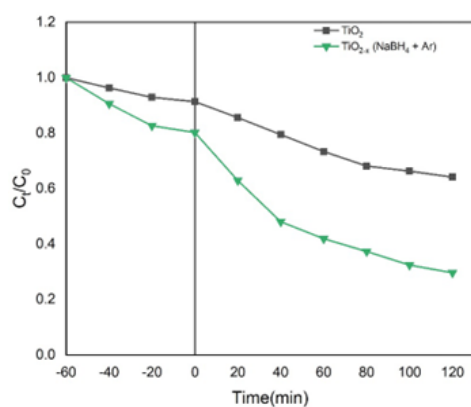
1- Mesoporous

وات روشن می‌شد ارزیابی گردید، و نتایج در شکل (۸) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، بعد از ۶۰ دقیقه قرارگیری نمونه‌ها در تاریکی مطلق، عمل جذب و واجذب به اتمام رسیده و در ۲۰ دقیقه پایانی تقریباً تغییری در غلظت نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. در جدول (۴) میزان درصد تخریب ماده متیلن بلو توسط نمونه‌ها نشان داده شده است. درصد تخریب تیتانیوم دی اکسید ۲۹٪ و نمونه احیا شده ۶۳٪ محاسبه شده است. طبق داده‌های بدست آمده مشخص است که میزان تخریب ماده رنگزای متیلن بلو در نمونه احیا شده نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص که دارای رنگ سفید می‌باشد، بهبود یافته است. از طرفی می‌توان اظهار نظر کرد که با توجه به افزایش مساحت سطح ویژه نمونه احیا شده، سطح نانوذرات بیشتر شده و می‌تواند آلودگی بیشتری را تخریب کنند. همچنین این افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی به سبب وجود یون‌های Ti^{3+} و حضور مکان‌های خالی اکسیژن می‌باشد که منجر به ایجاد ترازهای انرژی میانی در شکاف انرژی نمونه تیتانیوم دی اکسید احیا شده است و این ترازهای ایجاد شده علاوه بر جلوگیری موثر از بازترکیب حامل‌های ایجاد شده، باعث بهبود جذب نور در ناحیه مرئی و به دنبال آن افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شده‌اند.

جدول ۴. درصد تخریب ماده متیلن بلو نمونه‌ها.

Table 4. Percentage Degradation of Methylene Blue.

MB degradation(%)	Sample
29	TiO_2
63	$TiO_{2-x} (NaBH_4 + Ar)$



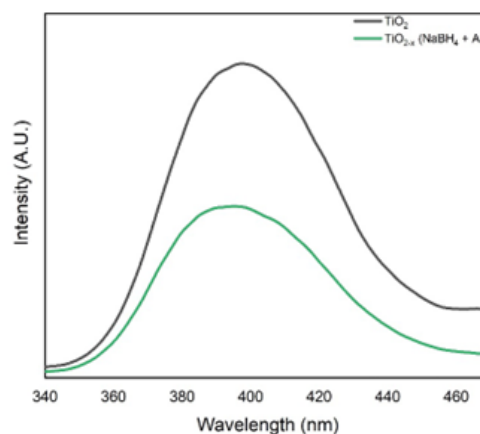
شکل ۸. تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو.

Figure 8. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue.

با توجه به داده‌های حاصل از آزمون تخریب فوتوکاتالیستی سینتیک تخریب نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. طبق محاسبات انجام شده با کمک معادله (۳) مشخص شد که واکنش‌های انجام

همانطور که توضیح داده شد احیا تیتانیوم دی اکسید باعث شد شکاف انرژی از ۳/۲ eV تا ۲/۳ eV کاهش پیدا کند. کاهش چشم‌گیر شکاف انرژی می‌تواند پتانسیل زیادی را به جهت افزایش فعالیت‌های فوتوکاتالیستی و تخریب مواد آلی در نمونه‌ها ایجاد کند.

هر چند که باریک شدن شکاف انرژی و افزایش جذب نور مرئی توسط نانوذرات تیتانیوم دی اکسید احیا شده، افزایش یافته است، با این حال بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره در این مواد نیز عامل چشم‌گیری در کاهش فعالیت نوری آن‌ها خواهد بود. از این رو بررسی و مطالعه عیوب سطحی ایجاد شده و مقایسه طول عمر و سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره تشکیل شده توسط آزمون PL مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون با طول موج تهییج ۲۵۰ nm صورت پذیرفت. همانطور که در شکل (۷) نشان داده شده است نانوذرات تیتانیوم دی اکسید احیا شده در محدوده ۳۶۰-۴۵۰ یک پیک انتشار پهن از خود نشان داده‌اند که ناشی از بازترکیب الکترون-حفره‌های ایجاد شده در اثر نواقص سطحی می‌باشد. شدت پیک انتشار برای نمونه احیا شده مقدار کمتری را نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص نشان می‌دهد. نمونه احیا شده به دلیل عملیات احیا همزمان ماده شیمیایی و گاز تاثیر بسزایی بر روی انتقال الکترون داشته و شدت انتشار پیک PL کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد. بدین معنی که این نمونه نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص کمترین میزان بازترکیب جفت الکترون-حفره را دارد. دلیل این کاهش شدت پیک را می‌توان ایجاد نواقص سطحی، حضور یون‌های Ti^{3+} و جاهای خالی اکسیژن (O_v) دانست.



شکل ۷. طیف PL مربوط به نمونه‌ها.

Figure 7. PL Spectrum of the Samples.

همانطور که در قسمت (۲-۴) توضیح داده شد، فعالیت فوتوکاتالیستی نانو مواد تهیه شده از طریق اندازه‌گیری تخریب ماده رنگزای متیلن بلو در یک محفظه که با تابش دهی لامپ زنون با توان ۴۰۰

ساختار سطحی این نمونه‌ها از یک سطح بلوری، به یک سطح هسته/پوسته/بلوری بی‌نظم می‌باشد و این امر موجب افزایش جاهای خالی اکسیژن و گروه‌های Ti^{3+} بر روی سطح نمونه احیا شده می‌شود. همچنین مساحت سطح ویژه این نمونه $75 (m^2/gr)$ محاسبه گردید که در مقایسه با تیتانیوم دی اکسید خالص تقریباً ۱۲ درصد افزایش مساحت سطح ویژه را داشته است. شکاف انرژی هر دو نمونه با کمک نمودار $Tauc$ بررسی شد. نمونه احیا شده، شکاف انرژی پایین‌تری ($2.3 eV$) نسبت به تیتانیوم دی اکسید خالص ($3.2 eV$) داشت. در پایان نیز فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب متیلن بلو ارزیابی شد و نتایج نشان داد نمونه احیا شده با درصد تخریب ۶۳% عملکرد خوبی را از خود نشان داده است.

شده از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کنند. همچنین ثابت سرعت واکنش (k) محاسبه شده و مقادیر آن در جدول (۵) نشان داده شده است.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (3)$$

در این معادله C_0 غلظت اولیه متیلن بلو، C غلظت متیلن بلو در طول واکنش تخریب و متغیر با گذشت زمان، و t زمان واکنش تخریب می‌باشد. باتوجه به مقادیر k محاسبه شده، بیشترین سرعت واکنش تخریب فوتوکاتالیستی مربوط به نمونه احیا شده می‌باشد که بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را در تخریب متیلن بلو از خود نشان داده است.

جدول ۵. ثابت سرعت (k) واکنش تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌ها.

Table 5. Rate Constant (k) of Photocatalytic Degradation Reaction for the Samples.

R^2	k, min^{-1}	Sample
0.97569	0.00295	TiO_2
0.96352	0.00829	$TiO_{2-x} (NaBH_4 + Ar)$

۴- نتیجه‌گیری

تیتانیوم دی اکسید دارای مزایای زیادی از جمله پایداری شیمیایی بالا، رفتار غیرسمی، هزینه پایین و ویژگی‌های اکسیدکنندگی ایمن برای محیط زیست است که آن را برای کاربردهای فوتوکاتالیستی مناسب می‌سازد. اما شکاف انرژی پهن آن ($3-3.2 eV$) مانع بهره‌برداری کامل از طیف مرئی می‌شود. یکی از راه‌حل‌ها برای بهبود این محدودیت، تبدیل آن به تیتانیوم دی اکسید احیاشده است. از این رو در این پژوهش تلاش گردید ابتدا تیتانیوم دی اکسید، با روش سل-ژل تهیه شود. سپس با بررسی پیک‌های مشخصه آن توسط آنالیز XRD مشخص گردید که نانومواد سنتز شده در فاز آاناتاز قرار دارند. در ادامه، به منظور رفع محدودیت مشخصه آن توسط آنالیز XRD مشخص گردید که نانومواد سنتز شده در فاز آاناتاز قرار دارند. در ادامه، به منظور رفع محدودیت بهره‌برداری کامل از طیف مرئی می‌شود. یکی از راه‌حل‌ها برای بهبود این محدودیت، تبدیل آن به تیتانیوم دی اکسید احیاشده است. از این رو در این پژوهش تلاش گردید ابتدا تیتانیوم دی اکسید، با روش سل-ژل تهیه شود. سپس با بررسی پیک‌های مشخصه آن توسط آنالیز XRD مشخص گردید که نانومواد سنتز شده در فاز آاناتاز قرار دارند. در ادامه، به منظور رفع محدودیت بهره‌برداری از طیف مرئی، از روش احیا به کمک ماده شیمیایی سدیم بوروهیدرید و تحت اتمسفر آرگون استفاده شد. درصد بلورینگی ۷۱/۷% برای تیتانیوم دی اکسید احیاشده، گویای تغییر

۵- مراجع

- [1] Luo, H., et al., Recent progress on metal-organic frameworks based-and derived-photocatalysts for water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2020. 383: p. 123196.
- [2] Zhang, L., et al., Emerging S-scheme photocatalyst. *Advanced materials*, 2022. 34(11): p. 2107668.
- [3] Zhang, L. and M. Jaroniec, Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 2018. 430: p. 2-17.
- [4] Zhao, Y., et al., Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances. *Materials Today*, 2020. 34: p. 78-91.
- [5] Shi, W., et al., Facile synthesis of 2D/2D Co₃ (PO₄)₂/g-C₃N₄ heterojunction for highly photocatalytic overall water splitting under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 2020. 382: p. 122960.
- [6] Li, D., et al., Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020. 412: p. 213262.
- [7] Etacheri, V., et al., Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015. 25: p. 1-29.
- [8] Mahmoud, Z.H., et al., Synthesis and characterization of chitosan sheet modified by varied weight ratio of anatase (TiO₂) nano mixture with Cr (VI) adsorbing. *Kuwait Journal of Science*, 2023. 50(3): p. 290-299.
- [9] Zhang, J., et al., Photocatalytic removal of chromium (VI) and sulfite using transition metal (Cu, Fe, Zn) doped TiO₂ driven by visible light: Feasibility, mechanism and kinetics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019. 80: p. 23-32.
- [10] Khan, M.M., et al., Role of Fe doping in tuning photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂ for photodegradation of methylene blue. *Optics & Laser Technology*, 2019. 118: p. 170-178.
- [11] Li, R., T. Li, and Q. Zhou, Impact of titanium dioxide (TiO₂) modification on its application to pollution treatment—a review. *Catalysts*, 2020. 10(7): p. 804.
- [12] Li, K., et al., Carbon nitride nanodots decorated brookite TiO₂ quasi nanocubes for enhanced activity and selectivity of visible-light-driven CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. 203: p. 910-916.
- [13] Chen, X., et al., Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011. 331(6018): p. 746-750.
- [14] Feizpoor, S., S.R. Pouran, and A. Habibi-Yangjeh, Recent progress on photocatalytic evolution of hydrogen gas over TiO₂-x-based emerging nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023. 162: p. 107444.
- [15] Naldoni, A., et al., Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. 134(18): p. 7600-7603.
- [16] Cui, H., et al., Black TiO₂ nanotube arrays for high-efficiency photoelectrochemical water-splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. 2(23): p. 8612-8616.
- [17] Wei, W., et al., Hydrogenation of TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets for enhanced photocatalytic activity. *RSC advances*, 2012. 2(22): p. 8286-8288.
- [18] Chen, X., et al., Properties of disorder-engineered black titanium dioxide nanoparticles through hydrogenation. *Scientific reports*, 2013. 3(1): p. 1510.
- [19] Baqaei, A., A.A. Sabbagh Alvani, and H. Sameie, Preparation of one-dimensional reduced titanium dioxide; A candidate for photocatalytic applications. *Advanced Materials and New Coatings*, 2022. 10(39): p. 2872-2880.
- [20] Teng, F., et al., Preparation of black TiO₂ by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition

- and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 148: p. 339-343.
- [21] Xia, T., et al., Hydrogenated TiO₂ (2) nanocrystals: a novel microwave absorbing material. *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla.), 2013. 25(47): p. 6905-6910.
- [22] Li, Z., et al., Defective black TiO₂ nanotube arrays for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical applications. *ACS Applied Nano Materials*, 2019. 2(11): p. 7372-7378.
- [23] Andronic, L. and A. Enesca, Black TiO₂ synthesis by chemical reduction methods for photocatalysis applications. *Frontiers in chemistry*, 2020. 8: p. 565489.
- [24] Zhang, H., et al., Ni²⁺ and Ti³⁺ co-doped porous black anatase TiO₂ with unprecedented-high visible-light-driven photocatalytic degradation performance. *RSC Advances*, 2015. 5(129): p. 107150-107157.
- [25] Liu, X., et al., Fabrication of 3 D Mesoporous Black TiO₂/MoS₂/TiO₂ Nanosheets for Visible-Light-Driven Photocatalysis. *ChemSusChem*, 2016. 9(10): p. 1118-1124.
- [26] Zhou, W., et al., Ordered mesoporous black TiO₂ as highly efficient hydrogen evolution photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. 136(26): p. 9280-9283.
- [27] Hu, W., et al., Facile strategy for controllable synthesis of stable mesoporous black TiO₂ hollow spheres with efficient solar-driven photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. 4(19): p. 7495-7502.
- [28] Xin, X., et al., Ti³⁺-self doped brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with high solar absorption and excellent photocatalytic CO₂ reduction. *Scientific reports*, 2016. 6(1): p. 23684.
- [29] Qingli, W., et al., Photoreduction of CO₂ using black TiO₂ films under solar light. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015. 12: p. 7-11.
- [30] Akpan, U. and B. Hameed, The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010. 375(1): p. 1-11.
- [31] Barcelos, D.A. and M.C. Gonçalves, Daylight Photoactive TiO₂ Sol-Gel Nanoparticles: Sustainable Environmental Contribution. *Materials*, 2023. 16(7): p. 2731.
- [32] گندمی, et al., سنتز، نانو رنگدانه‌های دی اکسید تیتانیوم سیاه: سنتز، (ویژگی‌ها و کاربردها. مطالعات در دنیای رنگ، 2019. 4)8: p. 23-38.
- [33] Rajaraman, T., et al., Aluminium foil-assisted NaBH₄ reduced TiO₂ with surface defects for photocatalytic degradation of toxic fuchsin basic dye. *Applied Nanoscience*, 2023. 13(6): p. 3925-3944.
- [34] Fang, W., M. Xing, and J. Zhang, A new approach to prepare Ti³⁺ self-doped TiO₂ via NaBH₄ reduction and hydrochloric acid treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 160: p. 240-246.
- [35] Baqaei, A., A.A. Sabbagh Alvani, and H. Sameie, Oxygen vacancy and Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanorods for boosting visible-light-driven photocatalytic activity. *Advanced Materials and New Coatings*, 2023. 12(46): p. 92-103.
- [36] Sadeghzadeh-Attar, A., Efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye by SnO₂ nanotubes synthesized at different calcination temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018. 183: p. 16-24.
- [37] Zhang, X., et al., The role of oxygen vacancy-Ti³⁺ states on TiO₂ nanotubes' surface in dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*, 2013. 100: p. 51-53.