

بررسی تجربی پایداری گرمایی تیتانیوم دی اکسید با استفاده از مواد دوپه شونده و سیلیکا به عنوان پایه کاتالیستی در دماهای بالا

صدف جوادی پورافسری، مجید احمدلوی داراب^{*}، علیقلی نیایی

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: یکی از روش‌های از بین بردن آلودگی‌های مواد آلی فرار موجود بر روی سطح کاشی‌ها استفاده از نانوکاتالیست نوری تیتانیوم دی اکسید و پوشش آن بر روی سطح‌ها می‌باشد. این پوشش دهی ترجیحاً در دمای بالاتر از هزار درجه سلسیوس انجام می‌پذیرد. تیتانیوم دی اکسید به علت تغییر فاز در دماهای بالاتر از هزار درجه سلسیوس نمی‌تواند خاصیت کاتالیست نوری خود را حفظ کند. در این پژوهش تجربی، نانوساختار تیتانیوم دی اکسید بر پایه سیلیکا با یون‌های نیکل و نیتروژن دوپه شد که روشی خیلی ساده و اقتصادی می‌باشد. نانوساختار به دست آمده تا دمای 1250°C کلسینه شد و از فناوری‌های *SEM*، *XRD*، *FT-IR* و *TGA* برای آنالیز نانوساختار استفاده شد. نتیجه‌ها نشانگر پایداری گرمایی نانوساختار در دمای 1250°C می‌باشد. با استفاده از دوپانت و بر پایه سیلیکا، تغییر فاز آناتاز به روتایل تیتانیوم دی اکسید در دماهای بالا به تعویق می‌افتد. فاز آناتاز تیتانیوم دی اکسید دوپه شده دو جزئی (نیکل، نیتروژن) تا دمای 700°C پایداری از خود نشان می‌دهد. برای پایداری بودن در دماهای بالاتر، از فناوری گوناگون استفاده شده است. در دمای 700°C مقدار فاز آناتاز تیتانیوم دی اکسید دوپه شده در عدم حضور سیلیکا، 83% می‌باشد ولی در دمای 800°C به فاز روتایل تبدیل شده است. اما با افزودن سیلیکا در دمای 1250°C حدوداً 86% فاز آناتاز مشاهده می‌شود.

واژگان کلیدی: پایداری گرمایی تیتانیوم دی اکسید، دماهای بالا، کلسیناسیون، پایه کاتالیستی سیلیکا، دوپه، نیکل، نیتروژن

KEYWORDS: *TiO₂ thermal stability; High temperature; Calcination; Silica-based catalysis; DuPont; Nickel; Nitrogen*

مقدمه

امروزه مقررات محیط‌زیستی، دولت‌ها را برای اتخاذ استراتژی‌های نوینی برای حذف آلاینده‌هایی که اثرهای زیان‌باری بر روی سلامتی حیوان‌ها و انسان‌ها دارند تحت فشار قرار می‌دهند [۱]. یکی از روش‌های بسیار مؤثر برای رسیدن به این هدف استفاده از کاتالیست‌های نوری می‌باشد. به کار بردن مواد با خاصیت کاتالیست نوری مانند نانوذره‌های تیتانیوم دی اکسید در ساختار

مصلح ساختمانی در دهه گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته است. افزودن تیتانیوم دی اکسید موجب حذف آلاینده‌ها از آب و هوا و همچنین به وجود آمدن ویژگی‌های خود تمیز شوندگی در این مصالح می‌شود. می‌توان کاتالیست‌های نوری را در ساختار مصالح ساختمانی شناخته شده همچون بتون، کفپوش پیاده روها، رنگ‌ها، سیمان و گچ وارد کرد. از خاصیت خود تمیز شوندگی تیتانیوم

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: mahmadlouydarab@tabrizu.ac.ir

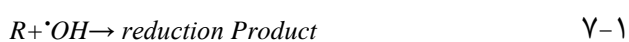
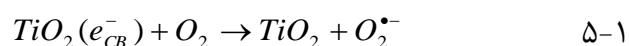
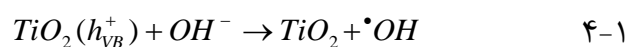
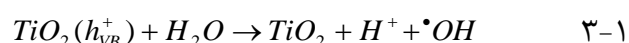
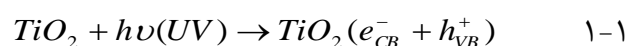
را حفظ کند و برای این که بتوان از نانومواد تیتانا دارای خاصیت خود تمیز شونده استفاده کرد باید تیتانا را در دماهای بالا در فاز آاناتاز حفظ کرد تا خاصیت خود تمیز شونده نیز حفظ شود.

ساختار الکترونی نیمه‌رساناهایی مانند TiO_2 شامل یک نوار ظرفیت VB^1 پر شده و یک نوار رسانایی CB^2 خالی می‌باشد. برای ایجاد الکترون-روزنه در ساختار کاتالیست نوری باید انرژی تابش بزرگ‌تر از انرژی شکاف کاتالیست نوری باشد. h^+ و e^- تولید شده برای پیش بردن واکنش‌های شیمیایی باید شرایط زیر را داشته باشند [۶]: الف) برای ایجاد h^+ و e^- در ساختار کاتالیست نوری انرژی تابشی باید بزرگ‌تر از انرژی شکاف کاتالیست نوری باشد.

ب) پتانسیل ردوکس h^+ ، e^- (یعنی موقعیت CB و VB) مناسب برای ایجاد فرایندهای ردوکس باشد.

ج) سرعت‌های واکنش‌های ردوکس برای جلوگیری از باز ترکیب مجدد h^+ و e^- به حد کافی زیاد باشد.

تعدادی از این جفت الکترون روزنه در عرض چند نانوثانیه با هم ترکیب شده و گرما آزاد می‌کنند. الکترون‌های ایجاد شده، ماده آلی جذب‌شده را احیا می‌کنند و یا O_2 جذب‌شده بر سطح واکنش داده و آن‌ها را به رادیکال‌های آنیون سوپراکسید $O_2^{\cdot-}$ احیاء می‌کنند. روزنه‌های به‌دست آمده می‌توانند آب را جذب کرده و آن‌ها را به رادیکال‌های هیدروکسیل اکسید کنند. آن‌ها به همراه سایر اکسیدکننده‌ها (رادیکال‌های پراکسید)، مواد آلی را تخریب نوری می‌کنند. مطابق با آن چه گفته شد واکنش‌های مربوطه در سطح نیمه‌هادی که موجب تخریب مواد آلی می‌شوند می‌توانند به شرح زیر باشند:



دی‌اکسید می‌تواند در تولید کاشی‌های خود تمیز شونده استفاده کرد. اما از سویی چون در خط تولید بیش‌تر کاشی‌ها دما بسیار بالا است، برای این که در خط تولید کارخانه‌های تولید کاشی تغییری ایجاد نشود باید پایداری گرمای تیتانیوم دی‌اکسید را افزایش داد [۲].

آلاینده‌های هوا در محیط درونی به طور عمده شامل اکسیدهای نیتروژن، ترکیب‌های آلی فرار و سایر ذره‌ها هستند. این آلاینده‌ها از منابع گوناگونی مانند احتراق، مصالح ساختمانی و محصول‌های مصرفی ساطع می‌شوند. بسیاری از ترکیب‌های آلی فرار به عنوان ترکیب‌های سمی و سرطان‌زا شناخته می‌شوند. اکسایش فوتوکاتالیستی به دو دلیل یکی از گزینه‌های مؤثر برای بهبود کیفیت هوای درون ساختمان است. اول این که اکسایش فوتوکاتالیستی می‌تواند بسیاری از آلاینده‌های آلی را به ترکیب‌های بی‌ضرر معدنی مانند CO_2 و H_2O تبدیل کند و دوم این که غلظت آلاینده‌ها در محیط‌های درونی بسیار کم است [۳]. از این رو، فرایند رفع آلودگی توسط فوتوکاتالیست‌ها را می‌توان برای مدت زمان طولانی حفظ کرد. مواد و مصالح ساختمانی که با هدف از بین بردن ناخالصی‌های موجود در هوا در محیط درونی بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای رنگ‌های کاتالیستی نوری می‌باشند که شامل بایندهای گوناگونی مانند آهک، سیلوکسان پلی اورگانیک، سل ژل سیلیکا و بایندهای آلی هستند.

مگوس و همکاران کارایی حذف آلودگی توسط تیتانیوم دی‌اکسید را در یک پارکینگ سرپوشیده آزمایش کردند. محوطه پارکینگ سرپوشیده ساخته شده توسط گازهای خروجی از آگزوز خودرو در طول دوره آزمایش آلوده شد. به محض این که سامانه به حالت پایدار رسید، لامپ فرابنفش به مدت ۵ ساعت روشن شد. نتیجه‌ها نشان داد که اکسایش فوتوکاتالیستی گازهای اکسیدهای نیتروژن چشمگیر بوده، به طوری که حذف کاتالیست نوری NO و NO_2 به ترتیب ۱۹٪ و ۲۰٪ گزارش شد [۴].

در سال‌های اخیر دوپه کردن فلزها و غیر فلزها در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید (تیتانا) بیش‌ترین پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده تا با این کار بتوانند از خاصیت تیتانا در نور مرئی برای حذف مواد آلی استفاده کنند [۵]. این کار باعث افزایش مساحت سطح، جذب بیش‌تر آلاینده‌ها روی سطح کاتالیست نوری و ورود تیتانا به نور مرئی می‌شود. در صنعت کاشی سازی با یک مشکل بزرگ روبه‌رو هستند و آن این که تیتانا در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به علت تغییر فاز نمی‌تواند خاصیت کاتالیست نوری خود

(۱) Valence band

(۲) Conduction band

سرانجام پژوهشگران خاصیت کاتالیست نوری نانوساختار را روی سطح کاشی بررسی کردند [۱۱]. دوکمن و همکاران به مطالعه بر روی ساختمان‌های خودتمیزشونده پرداختند که که عمدتاً بر پایه کاربرد نانوذره‌های تیتانا بودند. آن‌ها برای دستیابی به بیش‌ترین بازده خودتمیزشوندگی در بیرون ساختمان از نانوساختار تیتانا به صورت آاناتاز و اندازه ذره‌های در حد نانومتر استفاده کردند. برای تعیین خاصیت خودتمیزشوندگی از متیلن بلو استفاده شد. نتیجه‌های دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اندازه ذره‌ها زیر ۱۰۰ نانومتر بوده و تأثیر کلسیناسیون در دمای 850°C باعث بزرگ‌تر شدن اندازه ذره‌ها و تغییر فاز آاناتاز به روتیل شد [۱۲]. جمع‌بندی مطالعه‌های پیشین حاکی از آن است که یا از روش‌های گران‌قیمت برای تولید تیتانیوم دی‌اکسید پایدار در دماهای بالا استفاده شده است و یا این که پایداری تیتانیوم دی‌اکسید در دماهای پایین مورد بررسی قرار گرفته است [۱۳].

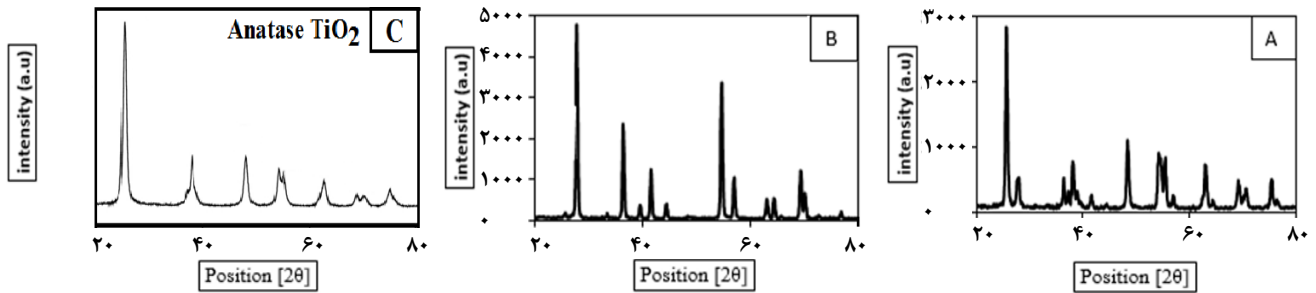
بنابراین هدف اصلی از این پژوهش تجربی، حفظ پایداری تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده تا دماهای بالاتر از 1000°C می‌باشد. برای رسیدن به این هدف نخست تیتانیوم دی‌اکسید با نیکل و نیتروژن دوپه خواهد شد تا مقداری پایداری گرمایی آن افزایش یابد. سپس به تیتانیوم دی‌اکسید مقداری سیلیکا افزوده خواهد شد تا دوباره پایداری گرمایی تیتانیوم دی‌اکسید تا دماهای بالاتر که مورد نظر است برسد. بدین منظور در طی یک مطالعه سیستماتیک و جامع، پایداری ساختار نانوکاتالیست نوری با استفاده از دوپه دو جزئی و پایه سیلیکا که در دمای 700°C و 800°C و 1100°C که در کوره الکتریکی کلسینه می‌شود مورد مطالعه قرار می‌گیرد. برای آنالیز نانوساختار از فناوری‌های SEM، XRD، FT-IR و TGA استفاده می‌شود. همان‌گونه که اشاره شد، با استفاده از دوپانت و سیلیکا، تغییر فاز آاناتاز به روتیل در دماهای بالا به تعویق می‌افتد که دارای کاربردهای صنعتی از جمله در پوشش دهی سطح‌ها با کاتالیست‌های نوری دارای خاصیت خود تمیزشوندگی اهمیت زیادی دارد و محیط‌زیست را به علت عدم استفاده از شوینده‌های شیمیایی محفوظ می‌دارد، می‌باشد [۱۴]. از اهداف اصلی و مهم دیگر این پژوهش بررسی امکان تولید نانوساختار تیتانا با یک روش ساده و ارزان با استفاده از مواد اولیه موجود در سطح کشور و همچنین بومی‌سازی آن با استفاده از امکانات و دستگاه‌های موجود می‌باشد.

بخش تجربی

دی اکسید تیتانیوم با درجه خلوص ۹۹/۹٪ به همراه نیکل نترات،

رادیکال هیدروکسیل به‌دست آمده یک عامل اکسیدکننده قوی است که می‌تواند بیش‌ترین ترکیب‌های آلی را به محصول‌های نهایی معدنی اکسید کند. همان‌گونه که گفته شد ساختار الکترونی نیمه‌رساناهایی مانند TiO_2 شامل یک نوار والانس پرشده و یک نوار رسانایی خالی می‌باشد. زمانی که انرژی فوتون معادل و یا بیش‌تر از انرژی شکاف طیف نیمه‌رسانا باشد یک الکترون از نوار والانس به نوار رسانایی منتقل می‌شود و یک روزنه در نوار والانس برجای می‌گذارد. با توجه به انرژی شکاف طیف TiO_2 ، نوری با طول‌موج کم‌تر از ۳۹۰ نانومتر قادر به برانگیخته کردن کاتالیست TiO_2 می‌باشد.

هارینو و همکاران با سنتز کردن محلول های TiOSO_4 و تترائیل ارتوسیلیکات توسط فرایند هیدرولیز در شرایط هیدروترمال تیتانا تولید نمودند که تا دمای 1300°C پایداری گرمایی داشت ولی روش سنتز کردن دی اکسید تیتانیوم و پایدار نمودن آن که توسط هارینو و همکاران ارایه شد پرهزینه و زمان بر بود [۷]. هانگ ژانگ و همکاران تیتانیوم دی‌اکسید تجاری را با نیکل در نسبت‌های گوناگون دوپه کرده است. سپس ماده به‌دست آمده را در دمای 350°C کردند که بهترین مقدار برای دوپه کردن نیکل را ۲ درصد مولی گزارش دادند. نویسندگان گزارش کردند که با افزایش مقدار دوپه بلوریته کاهش می‌یابد [۸]. مگدالنا ژنوس و همکاران فعالیت فوتوکاتالیستی حذف رنگدانه آلی در محیط آبی توسط نمونه‌های سیمانی دارای نیتروژن و کربن و اصلاح شده با تیتانیوم دی‌اکسید، تحت تابش فرابنفش را بررسی کردند. مشخص شد که نمونه‌ها کارایی و فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری را به نسبت نمونه‌های دیگری که شامل تیتانیوم دی‌اکسید نیستند دارا می‌باشند [۹]. کاسترو و همکاران تیتانیوم دی‌اکسید را در شرایط هیدروترمال ملایم و با استفاده از پیش ماده TiCl_3 تهیه کردند. با این روش تا دمای 1000°C فاز آاناتاز تیتانا پایداری گرمایی نشان داد. با افزایش دما تیتاناز فاز آاناتاز به فاز روتیل تغییر فاز داد [۱۰]. حسینی و همکاران کاتالیست نوری روی اکسید و تیتانیوم دی‌اکسید را به روش سل-ژل سنتز کردند. سنتز کاتالیست نوری با استفاده از پیش ماده تیتانیوم دی‌اکسید، روی کلرید، استیک اسید و ایزوپروپانول انجام شد نسبت درصد مولی کاتالیست نوری روی به پیش ماده تیتانیوم دی‌اکسید ۱ به ۳ بود. نانوساختار تولید شده در دمای 100°C به مدت ۶۰ دقیقه در آن خشک شد و در دمای 500°C در درون کوره کلسینه شد. آنالیز پراش اشعه ایکس تهیه شده نشان از عدم تغییر فاز آاناتاز تیتانیوم دی‌اکسید در ساختار کاتالیست نوری داشت.



شکل ۱ - (A) نتیجه‌های آنالیز پراش اشعه ایکس تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، (B) نتیجه‌های آنالیز پراش اشعه ایکس تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، (C) تیتانیوم دی‌اکسید استاندارد [۲۴].

نانوساختار ساختار به‌دست آمده در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۱۱۰۰ و 1250°C کلسینه شد. فرایند کلسیناسیون در اتمسفر هوا انجام شد. به همین دلیل، هوا باعث کاهش باند گپ شده است [۱۹، ۲۰]. سپس ترکیب به جا مانده با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD، TGA و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌ها

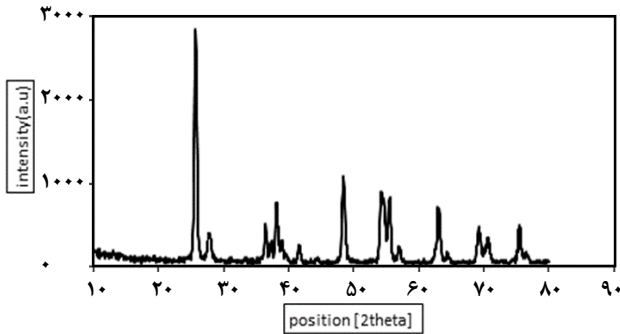
آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) برای دی‌اکسید تیتانیوم دوپه شده دو جزئی

با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (ساخت کشور آلمان مدل PHILIPS، PW1730) که در شکل ۱ بخش A نشان داده شده است ویژگی ساختاری تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده با Ni و N در دمای 700°C بررسی شد.

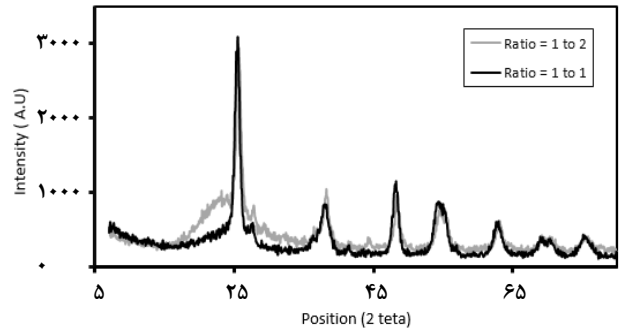
همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان می‌دهند فاز آاناتاز، فاز اصلی تیتانیوم دی‌اکسید است و بیش‌ترین فاز اکتیو در حذف مواد آلی فرار پس از کلسینه شدن می‌باشد [۲۱]. فاز آاناتاز در $2\theta = 25/65$ و فاز روتایل در $2\theta = 27/5$ دیده می‌شود. بقیه پیک‌ها مربوط به ناخالصی‌ها و بلورهای متفاوت تیتانا می‌باشد که نشان از تخریب نشدن ساختار کاتالیست نوری می‌باشد [۲۲]. پیک تیز نشان‌دهنده بلوری بودن ساختار تیتانا و جابه‌جایی پیک نشان‌دهنده حضور مواد دوپه در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد. دوپه کردن پایداری کاتالیست نوری تیتانیوم دی‌اکسید را در دماهای بالاتر از 450°C بیش‌تر نموده و از تغییر فاز آاناتاز به فاز روتایل جلوگیری می‌کند. در نتیجه فعالیت کاتالیست نوری بهتر و بیش‌تر صورت می‌پذیرد [۲۳]. همچنین از شکل ۱ بخش B که نشان‌دهنده آنالیز پراش پرتو ایکس تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده در دمای 800°C است، با توجه به پیک‌های موجود در این آنالیز مشاهده می‌شود که $2\theta = 27$ مربوط به فاز روتایل بوده است. برای مقایسه آنالیز پراش پرتو ایکس

سیلیسیم دی‌اکسید و اوره از شرکت مرک آلمان تهیه شد. برای دوپه کردن دو جزئی تیتانیوم دی‌اکسید، ۰/۷۸ درصد مولی نیکل نیترات و ۲/۲۲ درصد مولی اوره (هر دو نسبت به تیتانیوم دی‌اکسید) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به تیتانیوم دی‌اکسید افزوده شد. لازم به توضیح است که نیکل مورد نیاز از نیکل نیترات و نیتروژن مورد نیاز از اوره تامین شد. سپس مخلوط به مدت دو ساعت روی همزن مغناطیسی (ساخت کشور آلمان، مدل IKA ICT) هم‌زده شد و پس از آن، به مدت یک ساعت در درون دستگاه فراصوت (ساخت کشور آلمان مدل Hielscher) قرار داده شد. سرانجام مخلوط به‌دست آمده روی هیتر در دمای 100°C قرار داده می‌شود تا حلال تبخیر شده و تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده به حالت پودری شکل به‌دست آید [۱۵، ۱۶].

سیلیکا به دلیل متخلخل بودن و داشتن سطح ویژه زیاد به عنوان پایه کاتالیستی انتخاب شد و با نسبت‌های مولی متفاوت ۱ به ۱ و ۱ به ۲ (نسبت به تیتانا) سنتز شد. برای تهیه تیتانای دوپه شده بر پایه سیلیکا با نسبت مولی ۱ به ۱، ۰/۴ گرم تیتانیوم دوپه شده و ۰/۳ گرم سیلیکا در درون ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد. سپس محلول به‌دست آمده روی همزن مغناطیسی به مدت دو ساعت هم‌زده شد و سپس به مدت یک ساعت در درون دستگاه فراصوت قرار داده شد. سپس مخلوط بر روی هیتر در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته شد تا تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا به‌صورت جامد پودری شکل به‌دست آید. برای تهیه تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا با نسبت ۱ به ۲، نیز مطابق همین روش (۰/۵ گرم تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده و همچنین ۰/۷۵ گرم سیلیکا) عمل شد [۱۷]. برای دماهای بالاتر از 1100°C یعنی برای دمای 1250°C ، ۰/۵ گرم تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده، نسبت مولی نیکل نیترات به تیتانیوم دی‌اکسید برابر با ۰/۰۱ و نسبت مولی اوره به تیتانیوم دی‌اکسید برابر با ۰/۰۲ [۱۸]. سرانجام برای بررسی عدم تغییر فاز آاناتاز و پایداری گرمایی،



شکل ۳ - نتیجه‌های پراش اشعه ایکس برای تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا با نسبت‌های ۱ به ۱ در دمای 1250°C



شکل ۲ - نتیجه‌های پراش اشعه ایکس تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا در دمای 1100°C

نتیجه‌های پراش اشعه ایکس برای تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا در دمای 1250°C درجه سلسیوس

شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به کاتالیست نوری $\text{N:Ni:TiO}_2/\text{SiO}_2$ می‌باشد که در آن نسبت مولی تیتانیوم دی‌اکسید به سیلیکا برابر ۱ می‌باشد.

کاهش شدت پیک نشان از حضور پایه کاتالیستی در ساختار کاتالیست نوری می‌باشد. با اضافه کردن پایه کاتالیستی پیک بهتر شده است که این شرایط نشان از تغییر در اندازه بلورهای کاتالیست نوری می‌باشد. پیک موجود در $2\theta = 25/59$ مربوط به فاز آناتاز می‌باشد. استفاده از دوپه کردن دوجزئی ساختار کاتالیست نوری، به دلیل اندازه ذره‌های کوچک و خاصیت بلوری خوب و سطح بهتر، عملکرد خوبی نسبت به دوپه تک جزئی در واکنش نوری از خود نشان می‌دهد. چون کاهش باند گپ بهره‌گیری از نور مرئی را امکان‌پذیر می‌سازد. در واقع دوپه باعث جلوگیری از دوباره واکنش دادن الکترون - روزنه می‌شود و الکترون به راحتی به سطح نفوذ کرده و با اکسیژن واکنش می‌دهد و سرانجام باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شود [۳۱].

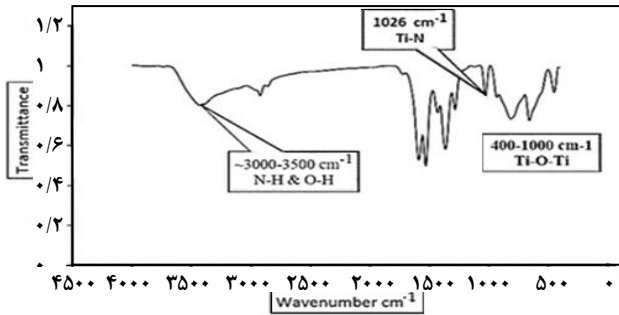
شکل شماره ۴ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به کاتالیست نوری $\text{N:Ni:TiO}_2/\text{SiO}_2$ با نسبت مولی ۱ به ۲ می‌باشد. با توجه به پیک‌های موجود در این آنالیز مشاهده می‌شود که $2\theta = 27$ مربوط به فاز روتایل بوده که با افزایش دما تیتانیوم دی‌اکسید پایداری گرمایی خود را از دست داده و تغییر فاز داده است. حضور پیک در $2\theta = 22$ نشان‌دهنده ناخالصی در ساختار می‌باشد. با مقایسه شکل‌های ۳ و ۴ یکدیگر می‌توان به این نتیجه رسید که کاتالیست نوری $\text{N:Ni:TiO}_2/\text{SiO}_2$ با نسبت مولی ۱ به ۱ دارای پایداری گرمایی بیش‌تری می‌باشد [۳۲].

تیتانیوم دی‌اکسید استاندارد در شکل ۱ بخش C ارائه شده است [۲۵،۲۴]. با افزایش دما تیتانیوم دی‌اکسید تغییر فاز داده و از فاز آناتاز به فاز روتیل تغییر ساختار داده است. حضور پیک در $2\theta = 25/95$ نشان‌دهنده فاز آناتاز می‌باشد که درصد کمی را شامل می‌شود. بنابراین با مقایسه شکل ۱ بخش‌های A و B می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما ساختار تیتانا از فاز آناتاز به فاز روتیل تغییر کرده است [۲۶].

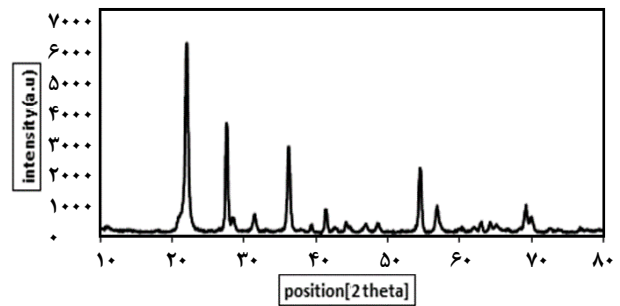
نتیجه‌های پراش اشعه ایکس برای تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا در دمای 1100°C درجه سلسیوس

شکل ۲ نتیجه‌های پراش اشعه ایکس تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا در دمای 1100°C را نشان می‌دهد. با توجه به پیک‌های موجود در این آنالیز، مشاهده می‌شود که حضور پیک در $2\theta = 25/64$ نشان‌دهنده فاز آناتاز می‌باشد.

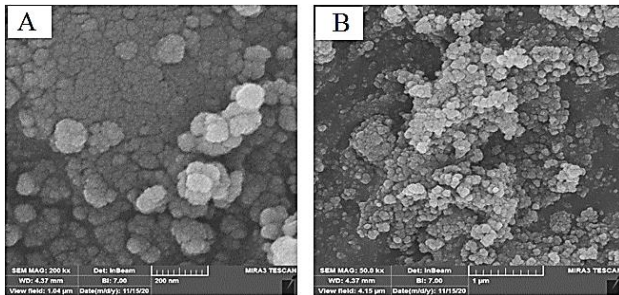
از پارامترهایی که باعث پایداری فاز آناتاز می‌شود می‌توان به ناخالصی آنیونی-کاتیونی، اندازه ذره‌ها و اضافه کردن سیلیکا اشاره نمود. که این موارد علاوه بر این که باعث پایداری گرمایی فاز آناتاز می‌شوند همچنین باعث افزایش خاصیت کاتالیست نوری در جذب و حذف آلاینده‌های محیط‌زیستی و مواد آلی فرار نیز می‌شوند [۲۸،۲۷]. برای بررسی بهتر پایداری گرمایی تیتانیوم دی‌اکسید، سیلیکا را با دو نسبت مولی متفاوت ۱ به ۱ و ۱ به ۲ به تیتانیوم دی‌اکسید اضافه نموده و نتیجه‌های به‌دست آمده مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌های پراش اشعه ایکس مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل ۲ معلوم می‌شود کاهش شدت پیک نسبت به شکل ۱ بخش A نشان از حضور پایه کاتالیستی در ساختار کاتالیست نوری می‌باشد. با اضافه کردن پایه کاتالیستی پیک پهن‌تر شده است که این شرایط نشان از تغییر در اندازه بلورهای کاتالیست نوری می‌باشد [۳۰،۲۹].



شکل ۵ - نتیجه‌ها و مشاهده‌های طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه برای تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده با Ni و N بدون پایه سیلیکا پیش از کلسیناسیون.



شکل ۴ - نتیجه‌های پراش اشعه ایکس برای تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا با نسبت‌های ۱ به ۲ در دمای ۱۲۵۰ °C.



شکل ۶ - آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده توسط نیکل و نیتروژن. (A) بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر و (B) بزرگ‌نمایی ۱ میکرومتر.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا با نسبت ۱ به ۱ مولی در دمای ۱۲۵۰ °C

همان‌گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است، اندازه ذره‌های کاتالیست نوری کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. بیش‌تر ذره‌ها به صورت کروی شکل و به صورت انباشته و به هم چسبیده در کنار هم قرار گرفته‌اند.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا با نسبت مولی ۱ به ۲ در دمای ۱۲۵۰ °C

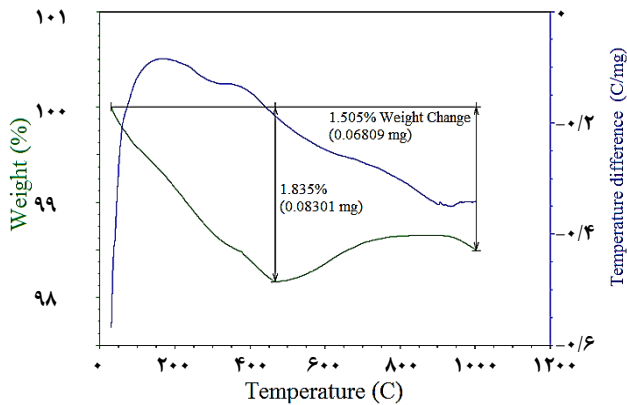
با نگاه به نتیجه‌های ارایه شده در شکل شماره ۸ آشکار می‌شود که بیش‌تر ذره‌های کاتالیست نوری به صورت انباشته و به هم چسبیده در کنار هم قرار گرفته‌اند. همان‌گونه که از شکل مشاهده می‌شود توزیع ذره‌ها به صورت کلوخه‌ای می‌باشد. با مقایسه شکل‌های ۷ و ۸ با یکدیگر نتیجه گرفته شد که با افزایش دما توزیع ذره‌ها از حالت یکنواخت خارج شده و به حالت کلوخه‌ای درامدن پیش میرود که با نتیجه‌های گزارش شده در مراجع همخوانی دارد [۳۶-۳۸]. همچنین با مقایسه شکل‌های ۷ و ۸ با

آنالیز طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده دو جزئی بدون پایه سیلیکا پیش از کلسیناسیون

شکل ۵ آنالیز طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (ساخت کشور آلمان مدل (Brucker, TENSOR 27) بهینه‌ترین کاتالیست نوری دوپه شده دو جزئی $Ni:Ni:TiO_2$ بدون پایه سیلیکا و پیش از کلسیناسیون می‌باشد. پیک‌های موجود در بین طول موج‌های $400-4000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش پیوندهای $Ti-O-Ti$ و $Ti-O$ می‌باشد. پیک مربوط به 1026 cm^{-1} و 1300 cm^{-1} مربوط به پیک‌های یون نیکل و نیتروژن در ساختار کاتالیست نوری است که متاسفانه روشنی دید خیلی سخت است. وجود پیک در منطقه $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه هیدروکسیل پیوند شده با تیتانیوم ($OH-Ti$) می‌باشد. همچنین پیک به‌وجود آمده در طول موج 1437 cm^{-1} مربوط به‌وجود Ni در ساختار کاتالیست نوری می‌باشد [۳۳]. در کل نتیجه‌های گرفته شده از طیف FT-IR نشان می‌دهند که کاتالیست‌ها به درستی سنتز شده‌اند و انتظار این که مواد دوپه شده در ساختار وجود دارد را اثبات می‌کنند [۳۴].

نتیجه‌ها میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تیتانیوم دی‌اکسید دوپه دو جزئی کلسینه نشده

با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (ساخت کشور آلمان مدل (TESCAN, MIRA III) بررسی ریخت‌شناسی، اندازه ذره‌ها، ساختار و چگونگی توزیع ذره‌ها برای کاتالیست‌های نوری سنتز شده، انجام شد. با توجه به شکل شماره ۶ اندازه ذره‌های کاتالیست نوری کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. همان‌گونه که از شکل شماره ۶ مشخص است بیش‌تر ذره‌ها به صورت کروی در کنار هم قرار گرفته‌اند و توزیع ذره‌ها به صورت یکنواخت است. اما تعداد کمی از ذره‌ها به هم پیوسته و به صورت کلوخه با شکل کروی دیده می‌شوند [۳۵، ۳۴].

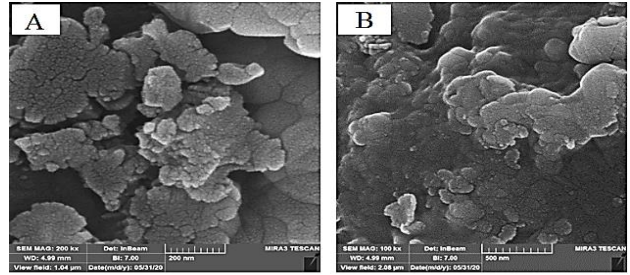


شکل ۹ - آنالیز گرمایی کاتالیست نوری تیتانیوم دی اکسید بر پایه سیلیکا با نسبت مولی ۱ به ۱ در دمای ۱۰۰۰ °C.

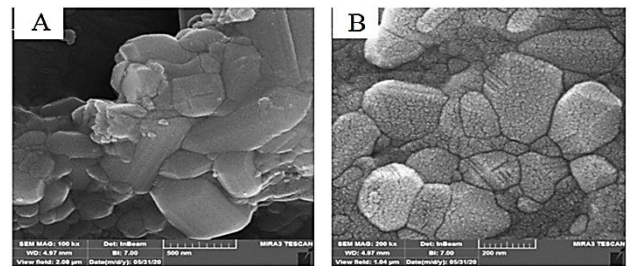
نکته قابل ذکر در منحنی آنالیز گرمایی این است که با توجه به این که این آنالیز در محیطی که دارای آرگون (۵۰٪) و هوا (۵۰٪) بود انجام شده است روند افزایشی مشاهده شده پس از دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به علت واکنش نمونه با هوا می باشد [۴۱].

نتیجه گیری

یکی از روش‌های از بین بردن آلودگی‌های مواد آلی فرار موجود بر روی سطح کاشی‌ها استفاده از نانوکاتالیست نوری تیتانیوم دی اکسید و پوشش آن بر روی سطح می باشد. این پوشش دهی ترجیحاً در دمای بالاتر از هزار درجه سلسیوس انجام می پذیرد. تیتانیوم دی اکسید به علت تغییر فاز در دماهای بالاتر از هزار درجه سلسیوس نمی تواند خاصیت کاتالیست نوری خود را حفظ کند و این روش را با مشکل روبه‌رو کرده است. با تغییر ساختار کاتالیست نوری، تغییر فاز آناز به روتایل در دماهای بالا را می توان به تعویق انداخت و باعث بهبود عملکرد کاتالیست نوری تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ شد. در این کار پژوهشی پودر نانوکاتالیست نوری تیتانیوم دی اکسید بر پایه سیلیکا با یون‌های N و Ni دوپه شد تا بتوان با کاهش باند گپ از خاصیت تیتانا در نور مرئی برای حذف مواد آلی استفاده کرد. این کار باعث افزایش مساحت سطح، جذب بیش تر آلاینده روی سطح کاتالیست نوری و بهره‌گیری نور مرئی برای تیتانا را فراهم آورد. همچنین این که فناوری استفاده شده از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیز می باشد. نانو ساختار به دست آمده در دمای ۱۲۵۰ °C کلسینه شد و از فناوری‌های SEM، XRD، FT-IR و TGA برای آنالیز نانو ساختار استفاده شد که نتیجه‌ها نشانگر پایداری گرمایی نانو ساختار در دمای



شکل ۷ - آنالیز SEM گرفته شده برای تیتانیوم دی اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا با نسبت مولی ۱ به ۱ در دمای ۱۲۵۰ °C (A) آنالیز SEM با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر و (B) آنالیز SEM با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ نانومتر.



شکل ۸ - آنالیز SEM گرفته شده برای تیتانیوم دی اکسید دوپه شده بر پایه سیلیکا با نسبت مولی ۱ به ۲ در دمای ۱۲۵۰ °C (A) آنالیز SEM با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ نانومتر و (B) آنالیز SEM با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر.

یکدیگر مشاهده می شود که با افزایش مقدار سیلیکا اندازه ذره‌ها بزرگ تر شده و به صورت کلوخه‌ای به همدیگر چسبیده‌اند.

آنالیز گرمایی تیتانیوم دی اکسید بر پایه سیلیکا با نسبت مولی ۱ به ۱

نتیجه‌های آنالیز گرمایی (ساخت کشور آلمان مدل TA, Q600) مربوط به کاتالیست نوری $N:Ni:TiO_2/SiO_2$ با نسبت مولی ۱ به ۱ در شکل ۱۱ ارایه شده است. همان گونه که در شکل مشاهده می شود ۱/۸ درصد از وزن کاتالیست نوری در سه مرحله کاهش پیدا کرده است. کاهش وزن تا دمای ۲۶۰ درجه سلسیوس مربوط به از دست دادن آب و الکل موجود در ساختار کاتالیست نوری است [۳۹]. در مرحله دوم، کاهش وزن به سوختن مواد آلی و تخریب گروه‌های هیدروکسیل و در نتیجه تشکیل کاتالیست نوری مربوط می شود. در مرحله سوم، کاهش وزن به تغییر ساختار کاتالیست نوری از بی شکل به حالت بلوری است اما تغییر فاز آناز به روتایل اتفاق نیافتاده است. لازم به توضیح این که هیچ نوع پیکی در شکل ۹ مشاهده نمی شود. در صورت مشاهده پیک فرض بر تغییر فاز از آناز به روتایل می باشد. آنالیز گرفته شده تا دمای ۱۰۰۰ °C می باشد که نتیجه‌های به دست آمده مطابقت خوبی با نتیجه‌های اشعه پراش ایکس دارد [۴۰].

دی‌اکسید دوپه شده در عدم حضور سیلیکا، ۸۳٪ می‌باشد ولی در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به فاز روتایل تبدیل شده است. با افزودن پایه سیلیکا در دمای ۱۲۵۰ °C نشان‌دهنده وجود ۸۶٪ فاز آناتاز است. لازم به توضیح است این عمل برای برخی کاربردهای صنعتی از جمله حفظ خاصیت خود تمیز شوندگی آن حین استفاده در پوشش دهی سطح‌ها ضروری است که عدم استفاده از شوینده‌های شیمیایی را در برای حفظ محیط‌زیست هموار می‌سازد.

۱۲۵۰ °C می‌باشد. لازم به توضیح است که تیتانیوم دی‌اکسید تنها در ناحیه فرابنفش اثر کاتالیستی از خود نشان می‌دهد. با استفاده از دوپانت و بر پایه سیلیکا، تغییر فاز آناتاز به روتایل تیتانیوم دی‌اکسید در دماهای بالا به تعویق می‌افتد. فاز آناتاز تیتانیوم دی‌اکسید دوپه شده دو جزئی (نیکل، نیتروژن) تا دمای ۷۰۰ °C پایداری از خود نشان می‌دهد. برای پایدار بودن در دماهای بالاتر، از ۲ فناوری گوناگون استفاده شده است. تا دمای ۱۱۰۰ °C از ۰/۷۸ درصد مولی یون نیکل و ۲/۲۲ درصد یون نیتروژن و نسبت‌های ۱ به ۱ و ۱ به ۲ مولی تیتانیوم دی‌اکسید به سیلیکا استفاده شد. برای دماهای بالاتر از ۱۱۰۰ تا ۱۲۵۰ °C از نسبت مولی ۱ درصد یون نیتروژن و ۲ درصد مولی یون نیکل با ثابت نگه داشتن بقیه نسبت‌ها استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که در دمای ۷۰۰ °C مقدار فاز آناتاز تیتانیوم

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۰

مراجع

- [1] Spengler J.D., Samet J.M., McCarthy J.F., "Indoor Air Quality Handbook", (2001).
- [2] Ho K.Y., "Nanostructured Environmental Catalysts for Carbon Monoxide and Volatile Organic Compounds Removal", Ph.D. Thesis, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, (2006).
- [3] Wang S., Ang H., Tade M.O., Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art, *Environment international.*, **33(5)**: 694-705 (2007).
- [4] Maggos T.H., Plassais A., Bartzis J.G., Vasilakos C.H., Moussiopoulos N., Bonafous L., Photocatalytic Degradation of NOx in a Pilot Street Canyon Configuration using TiO₂-Mortar Panels, *Environmental Monitoring and Assessment*, **136(1-3)**: 35-44 (2008).
- [5] Janus M., Zatroška J., Czyżewski A., Zając K., Self-Cleaning Properties of Cement Plates Loaded with N, C-Modified TiO₂ Photocatalysts, *Applied Surface Science*, **330**: 200-206 (2015).
- [6] Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, **1(1)**: 1-21 (2000).
- [7] Masanori H., Ota K., Iwata H., Direct Formation of Anatase (TiO₂)/Silica (SiO₂) Composite Nanoparticles with High Phase Stability of 1300 °C from Acidic Solution by Hydrolysis under Hydrothermal Condition, *ACS publication*, **16(19)**: 3725-3732 (2004).
- [8] Zhang H., Xing Z., Zhang Y., Zhenzi Li ., Chuntao L., Zhou W., Ni²⁺ and Ti³⁺ Co-Doped porous Black Anatase TiO₂ with Unprecedented-High Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation Performance, *RSC Advances*, **5(129)**: 107150-107157 (2015).
- [9] Hosseini Z.M., Coating of ZnO-TiO₂ Nano Composite on Ceramic Tiles by Sol-Gel and Photocatalytic Property Study, *International Color & Coating Congress*, (2015).

- [10] Ducman V., Petrovič S.D., [Photo-Catalytic Efficiency of Laboratory Made and Commercially Available Ceramic Building Products](#), *Ceramics International*, **39(3)**: 2981-2987 (2013).
- [11] Khairy M., Zakaria W., [Effect of Metal-Doping of TiO₂ Nanoparticles on their Photocatalytic Activities Toward Removal of Organic Dyes](#), *Egyptian Journal of Petroleum*, **23(4)**: 419-426 (2014).
- [12] Guerrini G., et al., [Use of Photocatalytic Cementitious Materials for Self-Cleaning Applications](#), *Newsletter*, (2015).
- [13] Zou H., Wu S., Shen J., [Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications](#), *Chem. Rev.*, **108**: 3893 (2008).
- [14] Pasikhani J.V., Gilani N., Pirbazari A.E., [The Effect of the Anodization Voltage on the Geometrical Characteristics and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays](#), *Nano-Structures & Nano-Objects*, **8**: 7-14 (2016).
- [15] Ganesh I., Kumar P.P., Sekhar P.S.C., Radha K., Padmanabham G., Sundararajan G., [Preparation and Characterization of Ni-Doped TiO₂ Materials for Photocurrent and Photocatalytic Applications](#), *The Scientific World Journal*, **2012**: 127326 (2012)
- [16] Furlong D., Sing K., Parfitt G., [The Precipitation of Silica on Titanium Dioxide Surfaces: I. Preparation of Coated Surfaces and Examination by Electrophoresis](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **69(3)**: 409-419 (1979).
- [17] Xo J., Ao Y.H., Fu D., Yuan C., [A Simple Route for the Preparation of Eu, N-Codoped TiO₂ Nano Particles with Enhanced Visible Light-Induced Photocatalytic Activity](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **328(2)**: 447-451 (2008).
- [18] Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C., [Self-Cleaning Applications of TiO₂ by Photo-Induced Hydrophilicity and Photocatalysis](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **176**: 396-428 (2015).
- [19] Chand R., Obuchi E., Kato K., Nath Luitel H., Nakano K., [Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂/SiO₂ by the Influence of Cu-Doping under Reducing Calcination Atmosphere](#), *Catalysis Communications*, **13(1)**: 49-53 (2011).
- [۲۰] وهابزاده پسیخانی ج، گیلانی ن، ابراهیمیان پیربازاری آ، [بررسی عملکرد کاتالیست نوری نانولوله‌های هم راستای تیتانیوم دی اکسید در محلول‌های آلاینده آلی دارای هیدروژن پراکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۶\(۴\): ۱۳۷ تا ۱۴۴ \(۱۳۹۶\)](#).
- [21] Fagan R., McCormack E.D., Hinder S., Pillai C.S., [Improved High Temperature Stability of Anatase TiO₂ Photocatalysts by N, F, P Codoping](#), *Materials & Design*, **96**: 44-53 (2016).
- [22] Kang C., Jing L., Guo T., Cui H., Zhou J., Fu H., [Mesoporous SiO₂-Modified Nanocrystalline TiO₂ with High Anatase Thermal Stability and large Surface Area as Efficient Photocatalyst](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **113(3)**: 1006-1013 (2008).
- [23] Binas V., Venieri D., Kotzias D., Kiriakidis G., [Modified TiO₂ based Photocatalysts for Improved Air and Health Quality](#), *Journal of Materiomics*, **3(1)**: 3-16 (2017).

- [۲۴] بشارتی سیدانی ع، غلامی م،، تخریب فوتوکاتالیستی یک نمونه رنگ آزو به کمک نانو کامپوزیت‌های بر پایه TiO_2 اصلاح شده با فلزهای Pt، Pd و Ni، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۴: ۳۹ تا ۴۹ (۱۳۹۴).
- [25] Wei X., Zhu G., Fang J., Chen J., [Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase \$TiO_2\$ Nanoparticles](#), *International Journal of Photoenergy*, **2013**: 726872 (2013).
- [26] Teixeira da Fonseca Bruna, Elia E., Siqueira Júnior J.M., de Oliveira S.M., Castro K.L.d.S., Ribeiro E.S., [Study of the Characteristics and Properties of the \$SiO_2/TiO_2/Nb_2O_5\$ Material Obtained by the Sol–Gel Process](#), *Scientific Reports*, **11(1)**: (2021).
- [27] Baheiraei N., Moztarzadeh F., Hedayati M., [Preparation and Antibacterial Activity of Ag/ \$SiO_2\$ Thin Film on Glazed Ceramic Tiles by Sol–Gel Method](#), *Ceramics international*, **38(4)**: 2921-2925 (2012).
- [28] Leyland N.S., Carroll J.P., Browne J., Hinder S.J., Quilty B., Pillai S.C., [Highly Efficient F, Cu Doped \$TiO_2\$ Anti-Bacterial Visible Light Active Photocatalytic Coatings to Combat Hospital-Acquired Infections](#), *Scientific reports*, **6**: 24770 (2016).
- [29] Huang W.F., Raghunath P., [Computational Study on the Reactions of \$H_2O_2\$ on \$TiO_2\$ Anatase \(101\) and Rutile \(110\) Surfaces](#), *Journal of Computational Chemistry*, **32**: 1065-1081 (2010).
- [30] Habisreutinger S.N., Schmidt-Mende L., Stolarczyk J.K., [Photocatalytic Reduction of \$CO_2\$ on \$TiO_2\$ and other Semiconductors](#). *Angewandte Chemie International Edition*, **52(29)**: 7372-7408 (2013).
- [31] Zhao L., Yua X., Zhanga S., Menghui J, Changa M., Pana H., Wang W., Xu J., [The Phosphorescence and Excitation-Wavelength Dependent Fluorescence Kinetics of Large-Scale Graphene Oxide Nanosheets](#), *RSC Advances*, **7(37)**: 22684-22691 (2017).
- [32] Salvaggio M.G., Passalacqua R., Abate S., Perathoner S., Centi G., [Transparent Nanostructured Titania Coatings with Self-Cleaning and Antireflective Properties for Photovoltaic Glass Surfaces](#), *CEt Chem. Eng. Trans*, **43**: 745-750 (2015).
- [33] Baryshnikov G., Minaev B., Ågren H., [Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon](#), *Chemical reviews*, **117(9)**: 6500-6537 (2017).
- [34] Boyce J.M., [Modern Technologies for Improving Cleaning and Disinfection of Environmental Surfaces in Hospitals](#), *Antimicrobial Resistance & Infection Control*, **5**: 10 (2016).
- [35] Minaev B., Baryshnikov G., Agren H., [Principles of Phosphorescent Organic Light Emitting Devices](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014(5)**: (2014).
- [36] Chien D.M., Dung D.T.M., Dam L.D., [Preparation of Nitrogen Co-Doped \$SiO_2/TiO_2\$ Thin Films on Ceramic with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation](#), *Journal of Experimental Nanoscience*, **7(3)**: 254-262 (2012).
- [37] Harvey D., “[Modern Analytical Chemistry](#)”, McGraw-Hill New York, (2000).

- [38] Ke S., Cheng X., Wang Q., Wang Y., [Preparation of a Photocatalytic TiO₂/ZnTiO₃ Coating on Glazed Ceramic Tiles](#), *Ceramics International*, **40(6)**: 8891-8895 (2014).
- [39] Kusano D., Emori M., Sakama H., [Influence of Electronic Structure on Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂](#). *RSC Advances*, **7(4)**: 1887-1898 (2017).
- [40] Fagan R., Synnott D.W., McCormack D.E., Pillai S.C., [An Effective Method for the Preparation of High Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalysts](#), *Applied Surface Science*, **371**: 447-452 (2016).
- [41] Wang S., Ang H., Tade M.O., [Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art](#), *Environment international*, **33(5)**: 694-705 (2007).