

بررسی تأثیر دمای عملیات حرارتی بر خواص فوتوکاتالیستی نانولوله‌های اکسید تیتانیم با حضور هم‌زمان فلزات طلا و نقره

محسن افسری ولایتی^۱، امیرعلی یوزباشی^۲، حسین نورانیان^{۱*}، سید محمد زهرایی^۳

^۱پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران.

^۲پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، کرج، ایران.

^۳سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های تجدیدپذیر، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۲/۰۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۳/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۴/۱۸

چکیده نانولوله‌های اکسید تیتانیم خواص منحصر به فردی برای کاربرد در سیستم‌های فوتوکاتالیستی فراهم می‌آورند. امروزه افزایش بازدهی فوتوکاتالیستی نانولوله‌های اکسید تیتانیم در محدوده نور مرئی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق، تأثیر دمای عملیات حرارتی در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بر خواص فوتوکاتالیستی نانولوله‌های اکسید تیتانیم اصلاح شده با عناصر طلا و نقره مورد ارزیابی قرار گرفت. نانولوله‌های اکسید تیتانیم به روش آندایزینگ سنتز شدند و سپس، با نانوذرات نقره و طلا به ترتیب با روش‌های غوطه‌وری و کندوپاش، اصلاح سطحی شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری با قدرت تفکیک بالا به همراه آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی، تشکیل نانوذرات طلا و نقره بر روی نانولوله‌های اکسید تیتانیم با قطر حدود ۶۰ نانومتر را تأیید کردند. با افزایش دمای عملیات حرارتی درصد فاز روتایل نسبت به آناتاز افزایش یافت و حالت‌های ترکیبی متفاوتی از عناصر طلا و نقره ظاهر شدند که منجر به گسترش طیف جذب نانوکاتالیست در نور مرئی گردید. با تغییر دمای عملیات حرارتی، بازدهی نانوکاتالیست در تجزیه متیلن بلو از ۳۴ تا ۷۶ درصد تغییر کرد که بیشترین بازدهی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد.

کلمات کلیدی: نانولوله‌های اکسید تیتانیم، نانوذرات طلا و نقره، عملیات حرارتی، تشدید پلاسمون سطحی.

Evaluation of the Effect of Annealing Temperature on Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanotubes Modified with Gold and Silver metals

Mohsen Afsari Velayati¹, Amir Ali Youzbashi², Hossein Nuranian^{1*}, Seyed Mohammad Zahraee³

¹Materials and Energy Research Center, Department of Ceramic, Karaj, Iran.

²Materials and Energy Research Center, Department of Semiconductors, Karaj, Iran.

³Iranian Research Organization for Science & Technology, Department of advanced Materials & Renewable Energy, Tehran, Iran.

Abstract TiO₂ nanotubes (NTs) have unique properties to use in photocatalytic systems. Recently improvement of photocatalytic activity of TiO₂ NTs under visible light irradiation has attracted great attention. In this study, effect of annealing temperature (400-700°C) on photocatalytic activity of TiO₂ NTs modified with Ag and Au was evaluated. TiO₂ NTs were synthesized via anodization method and then modified with Ag and Au nanoparticles (NPs) using dip coating and sputtering methods, respectively. SEM, HRTEM and EDX results confirmed presence of Ag and Au NPs on TiO₂ NTs with diameter of 60 nm. Increasing the annealing temperature enhances visible light absorption range of nanocatalyst attributed to increase of rutile/anatase ratio and formation of different nanostructures of Ag and Au NPs. Catalytic efficiency of modified TiO₂ was enhanced from 34% to 76% with increasing annealing temperature. Best catalytic efficiency was achieved by annealing TiO₂ NTs at 500°C.

Keywords: TiO₂ nanotubes, Ag and Au nanoparticles, annealing temperature, surface plasmon resonance.

۱- مقدمه

صورت هسته/پوسته [۲۱]، آلیاژی [۲۲] و یا به صورت جداگانه [۲۳] به ساختار اکسید تیتانیم اضافه شوند. عواملی مانند دمای عملیات حرارتی، ترتیب رسوب‌دهی و غلظت طلا و نقره می‌توانند بر نحوه آرایش آنها تأثیرگذار باشند [۲۳]. تاکنون پژوهش‌های اندکی تأثیر آرایش طلا و نقره را بر فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیم مورد بررسی قرار داده‌اند. کوالاسکا و همکارانش [۲۳] با رسوب‌دهی هم‌زمان و ترتیبی طلا و نقره آرایش‌های مختلفی از این نانوذرات را در سطح اکسید تیتانیم ایجاد کردند. مطالعات آنها نشان داد که حضور هم‌زمان و مجزای نانوذرات طلا و نقره در سطح اکسید تیتانیم باعث افزایش طیف جذب نور مرئی و در نتیجه بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی آن می‌گردد. ولی در نانو ساختارهای هسته/پوسته و آلیاژی طلا و نقره، الکترون‌های تولید شده از تشدید پلاسما به جای انتقال به باند هدایت اکسید تیتانیم بین دو فلز طلا و نقره مبادله شده و تأثیری بر فعالیت فوتوکاتالیستی آن نداشت. در پژوهش دیگر نشان داده شد که ساختار هسته/پوسته طلا و نقره در مقایسه با آلیاژ طلا/نقره تأثیر بیشتر بر خاصیت فوتوکاتالیستی نانولوله اکسید تیتانیم در حذف مولکول‌های رنگ متیل‌اورنج تحت نور مرئی دارد [۲۰]. در این پروژه تحقیقاتی گزارش گردیده است که این امر به دلیل انتقال الکترون‌های تولید شده از تشدید پلاسما از طلا به نقره و بازترکیب کم الکترون حفره در ریزساختار منظم هسته/پوسته است. بنابراین، افزایش جذب نور مرئی و تولید بار به واسطه تشدید پلاسما سطحی طلا و نقره همیشه به معنی افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نیست، بلکه آرایش نامناسب طلا و نقره در سطح اکسید تیتانیم می‌تواند باعث کاهش جدایش بار و یا عدم عبور مناسب بار از سطح مشترک اکسید تیتانیم و فلزات نجیب شود.

در پژوهش حاضر تأثیر دمای عملیات حرارتی بر نحوه آرایش طلا و نقره در ساختار اکسید تیتانیم و فعالیت فوتوکاتالیستی آن مورد ارزیابی قرار گرفته است. اگرچه گزارشاتی در زمینه تأثیر دمای عملیات حرارتی بر ساختار اکسید تیتانیم اصلاح شده با طلا یا نقره وجود دارد [۲۴-۲۵]، ولی تاکنون پژوهشی در زمینه بررسی این پارامتر با حضور هم‌زمان طلا و نقره صورت نگرفته است. از آنجایی که دمای عملیات حرارتی می‌تواند بر باند SPR طلا و نقره، سطح

در چند دهه اخیر، اکسید تیتانیم به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی زیاد، ویژگی اکسایش-کاهش، پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب و غیرسمی بودن مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. در میان نانو ساختارهای مختلف اکسید تیتانیم، نانولوله اکسید تیتانیم به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند ساختار آرایه‌ای، پایداری مکانیکی و شیمیایی خوب، مقاومت به خوردگی زیاد و نسبت سطح به حجم بالا برای حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های شیمیایی و میکروبی مورد استفاده بیشتری قرار دارد [۴-۱].

با این حال توسعه کاربرد نانو ساختارهای اکسید تیتانیم در حذف آلاینده‌ها با دو مشکل عمده بازترکیب سریع الکترون-حفره و نیاز به تابش فرابنفش مواجه است [۶-۵]. تاکنون عناصر زیادی مانند آهن، نیکل، کروم و فلزات نجیب برای اصلاح ساختار اکسید تیتانیم و رفع چالش‌های موجود مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۳-۷]. در میان این اصلاح‌کننده‌ها، نانوذرات طلا و نقره به دلیل تشدید پلاسما سطحی (SPR) در ناحیه مرئی به‌طور گسترده برای جدایش الکترون و حفره ایجاد شده در اکسید تیتانیم و افزایش بازدهی فوتوکاتالیستی آن در ناحیه مرئی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۸-۱۴].

به‌تازگی، نانوذرات طلا و نقره به صورت هم‌زمان برای اصلاح ساختار اکسید تیتانیم و بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی آنها استفاده شده‌اند [۱۹]. طول موج باند SPR نانوذرات طلا و نقره مستقل از مقدار آنها به ترتیب در حدود ۵۲۰ و ۴۰۰ نانومتر است. ولی این طول موج با حضور هم‌زمان طلا و نقره بسته به مقدار و ساختار آنها قابل تنظیم بوده و از ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر گسترش پیدا خواهد کرد [۱۹]. بنابراین، ملاحظه می‌گردد حضور هم‌زمان نانوذرات طلا و نقره در ساختار اکسید تیتانیم می‌تواند تأثیر بیشتری بر جدایش الکترون-حفره و افزایش جذب نور مرئی داشته باشد.

در حال بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیم اصلاح شده با طلا و نقره به پارامترهای زیادی بستگی دارد. یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار، نحوه آرایش طلا و نقره در ساختار اکسید تیتانیم است [۲۰]. این نانوذرات می‌توانند به

۲-۲ مشخصه‌یابی

جهت ارزیابی مورفولوژی نانولوله‌های سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و برای تعیین ترکیبات عنصری نمونه، از آنالیز عنصری (EDAX) استفاده شد. همچنین، برای مشاهده ساختاری نانوذرات در نانولوله از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) استفاده شد. برای شناسایی ترکیب فازی نمونه‌ها روش پراش‌سنجی پرتو ایکس (GIXRD) و برای بررسی لبه جذب نوری نمونه‌ها، طیف‌سنجی بازتابی انتشاری (DRS) به کار گرفته شد.

به منظور ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های اکسید تیتانیم اصلاح شده، از محلول متیلن‌بلو استفاده شد. برای این منظور محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده شد و نمونه‌ها به مدت یک ساعت تحت تابش قرار گرفتند. سپس، جذب نقطه‌ای از محلول‌های حاوی نمونه در طول موج ۶۶۰ نانومتر به کمک دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis) گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ بررسی مورفولوژی و ساختاری

شکل‌های (الف و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نانولوله‌های اصلاح نشده با نانوذرات طلا و نقره را در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهند. همان‌طور که در این شکل‌ها ملاحظه می‌شود نانولوله‌های سنتز شده به طور تقریبی منظم بوده و به‌طور میانگین قطری حدود ۶۰ نانومتر دارند. شکل (ج) نانولوله‌های اصلاح شده با طلا و نقره را پس از عملیات حرارتی در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نانوذرات طلا و نقره در نزدیکی دهانه نانولوله‌های اکسید تیتانیم حضور دارند. شکل (د) نتایج حاصل از آنالیز EDAX را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نمونه مذکور حاوی ۱/۴۱ درصد اتمی نقره و حدود ۰/۱۲ درصد اتمی طلا است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی تنها وجود نانوذرات طلا و نقره بر سطح دهانه نانولوله‌های اکسید تیتانیم را نشان می‌دهند و

مشترک این ذرات باهم و بر ساختار اکسید تیتانیم تأثیرگذار باشد، پژوهش در این زمینه از اهمیت زیادی برخوردار است. به نظر می‌رسد دمای عملیات حرارتی مناسب باعث افزایش جدایش بار، افزایش در جذب نور مرئی و در نتیجه افزایش بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیم اصلاح شده با طلا و نقره خواهد شد.

۲- روش تحقیق

۱-۲ رشد نانو ساختار

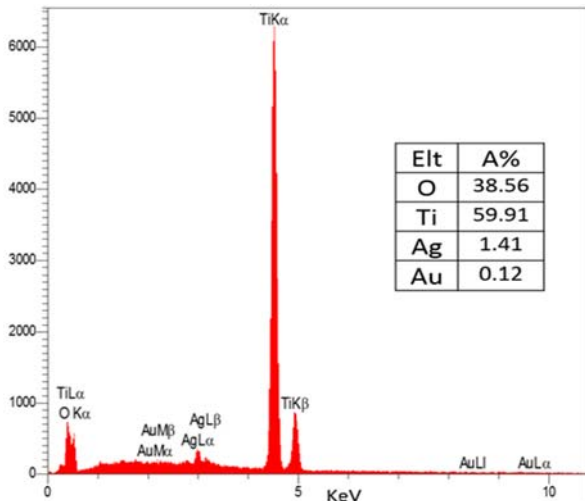
در این پروژه از ورق تیتانیم با ضخامت ۰/۵ میلی‌متر و خلوص بالای ۹۹/۵ درصد استفاده شد. اسید هیدروفلوریک (HF)، نیترات نقره ($AgNO_3$) و متیلن‌بلو از شرکت مرک تهیه شدند. مواد دیگر شامل سیم پلاتینی، اتانول و استون در فرآیند آندایز مورد استفاده قرار گرفتند.

به منظور ایجاد نانولوله‌های اکسید تیتانیم از روش آندایزینگ استفاده شد [۲۶]. در این روش، نانولوله‌های اکسید تیتانیم بر روی ورق تیتانیم درون الکترولیت محلول یک درصد وزنی اسید هیدروفلوریک تحت اختلاف پتانسیل الکتریکی ۱۵ ولت تولید شدند. با توجه به اینکه تأثیر دمای عملیات حرارتی در این پژوهش مدنظر می‌باشد، تمام نمونه‌ها با یک دستورالعمل واحد تحت عمل آندایزینگ قرار گرفتند. پس از پایان عملیات آندایزینگ، نمونه‌ها با آب مقطر شستشو و در هوا خشک شدند و در نهایت، در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت عملیات حرارتی شدند.

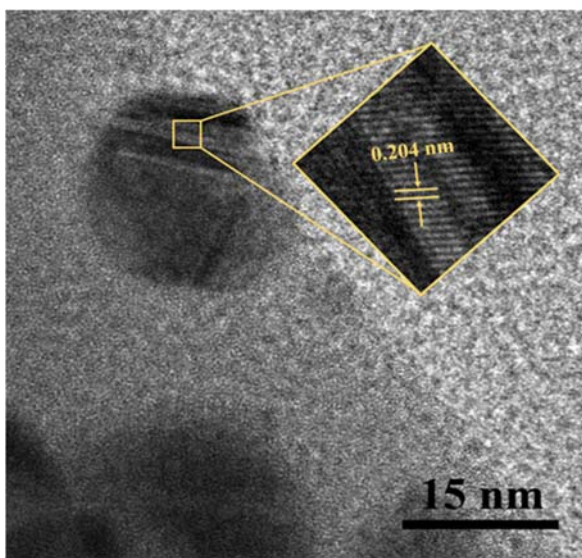
برای نشان دادن نقره بر روی نانولوله‌های اکسید تیتانیم، محلول نیترات نقره ۰/۱۵ مولار تهیه شد و ورق‌های آندایز شده تیتانیم درون این محلول به مدت ۶۰ دقیقه فرو برده شدند. پس از آن، برای احیای یون نقره و اصلاح ساختار اکسید تیتانیم، نمونه‌ها تحت نور UV با طول موج ۲۰۰ نانومتر قرار گرفتند.

به منظور اصلاح نانولوله‌ها با طلا از روش کندوپاش استفاده شد. به این ترتیب قطعات اصلاح شده با نقره، به مدت پنج ثانیه با جریان ۱۵ میلی‌آمپر پوشش داده شدند و سپس، تحت عملیات حرارتی در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به منظور افزایش چسبندگی نانوذرات طلا به نانولوله‌های اکسید تیتانیم قرار گرفتند.

نقره درون ساختار محرز گردید. این فواصل متعلق به صفحه (۲۰۰) طلا و نقره می‌باشد که به دلیل هم‌پوشانی بسیار زیاد فواصل صفحات بلوری طلا و نقره تشخیص این دو عنصر با این روش دشوار است.



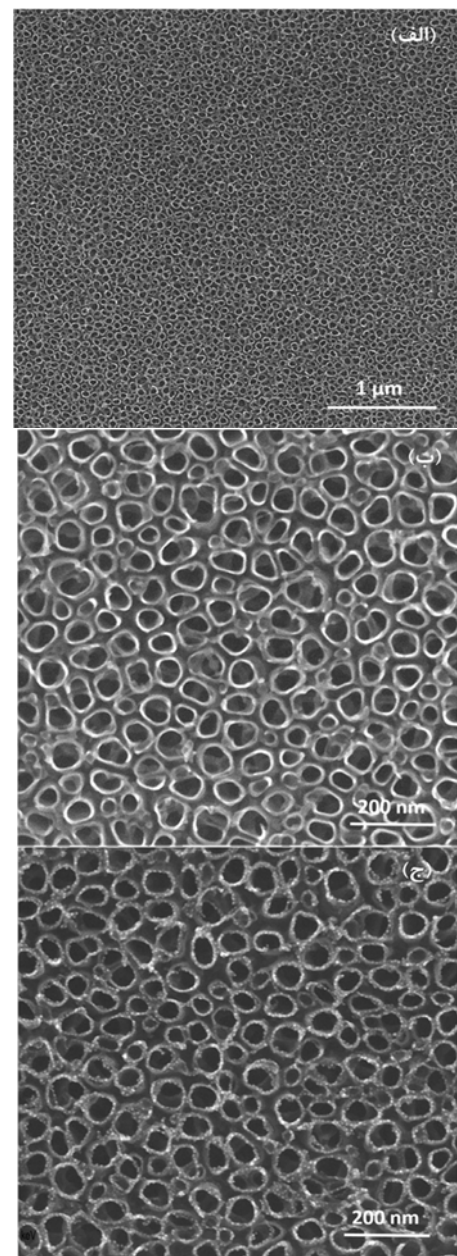
شکل ۲. EDAX نانولوله‌های اصلاح شده با طلا و نقره.



شکل ۳. تصویر HRTEM از نانولوله‌های اصلاح شده با طلا و نقره.

شکل (۴) طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه‌های نانوکاتالیستی در دمای عملیات حرارتی ۴۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. در این شکل ملاحظه می‌شود با افزایش دمای عملیات حرارتی نسبت حضور فاز روتایل به آناتاز بیشتر می‌شود در حالی که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز روتایل مشاهده نمی‌شود. همچنین با توجه به پیک‌های بزرگنمایی شده (۲۰۰) و (۲۲۰) طلا و نقره، مشخص می‌شود با افزایش دما شدت پیک‌ها افزایش یافته است در حالی که در دماهای پایین‌تر پیک‌های پهن‌تری مشاهده شده است. این

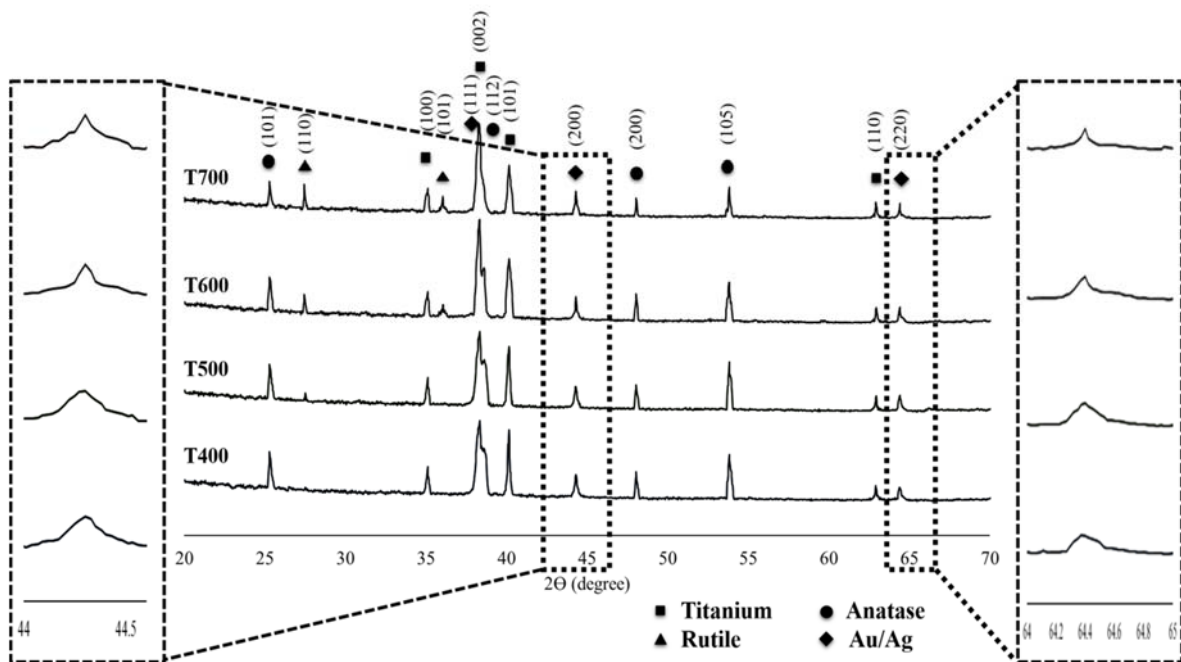
نانوذرات قرار گرفته درون ساختار نانولوله اکسید تیتانیم قابل مشاهده نیستند. به منظور دستیابی به خواص بهتر فوتوکاتالیستی نیاز به قرار گرفتن نانوذرات درون ساختار اکسید تیتانیم است تا سطح بیشتری از اکسید تیتانیم وارد واکنش شود. برای بررسی وجود نانوذرات طلا و نقره درون ساختار اکسید تیتانیم از HRTEM استفاده شد.



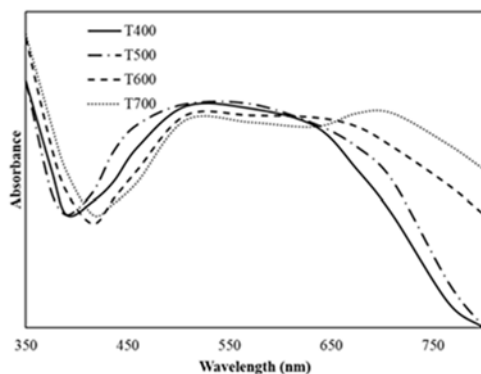
شکل ۱. الف و ب: تصاویر SEM نانولوله‌های تولید شده قبل از اصلاح، ج: تصویر SEM نانولوله‌های تولید شده پس از اصلاح با طلا و نقره.

شکل (۳) تصویر HRTEM نانولوله‌های اصلاح شده با طلا و نقره را پس از عملیات حرارتی در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و اندازه‌گیری فاصله صفحات بلوری نمایش داده شده در آن، وجود نانوذرات طلا و

مطلب می‌تواند دلیلی بر تشکیل ترکیبات دوتایی طلا و نقره در دماهای عملیات حرارتی بالاتر باشد.



شکل ۴. طیف XRD نانوکاتالیست‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۵. طیف DRS نانوکاتالیست‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد.

با افزایش دمای عملیاتی تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، پیک جذب دیگری در طول‌موج‌های بالاتر از ۷۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد این پیک مربوط به حالت‌های ترکیبی طلا و نقره مانند آلیاژ یا کامپوزیت است که به دلیل افزایش دما تشکیل شده است.

بنابراین، با افزایش دمای عملیاتی بخشی از نانوذرات طلا و نقره که در مجاورت هم روی نانولوله اکسید تیتانیم قرار دارند، می‌توانند حالت‌های ترکیبی مانند آلیاژ و یا کامپوزیت را تشکیل دهند و منجر به گسترش طیف جذب نانوکاتالیست شوند.

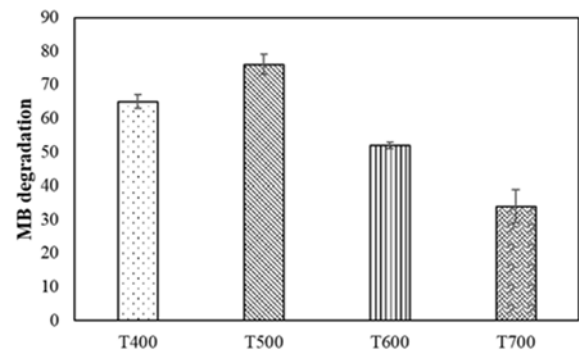
انتظار می‌رود نانوکاتالیست‌های سنتز شده به دلیل تشدید پلاسمون سطحی ناشی از حضور نانوذرات طلا و نقره تحت نور مرئی تهیج شوند. نتایج بررسی تأثیر نانوذرات طلا و نقره بر خواص نوری نانولوله‌های اکسید تیتانیم در طیف‌های بازتابی انتشاری به دست آمده در شکل (۵) مشاهده می‌شود.

همان‌طور که از این شکل مشخص است، همه نمونه‌های نانوکاتالیستی به واسطه باند SPR طلا و نقره دارای طیف جذب در محدوده نور مرئی هستند. لبه جذب نانولوله اکسید تیتانیم در همه نمونه‌ها در طول‌موج کمتر از ۴۰۰ نانومتر است. باند SPR طلا و نقره بسته به اندازه آنها به ترتیب در محدوده ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر و ۵۰۰-۶۰۰ نانومتر است.

باند جذب نمونه‌ها با توزیع اندازه بیشتر، پهن‌تر خواهد شد. در فرآیند اصلاح نانوکاتالیست، نانوذرات نقره و طلا می‌توانند در مکان‌های مجزایی روی نانولوله اکسید تیتانیم و یا بر روی هم قرار گیرند. در دمای پایین عملیات حرارتی (۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) باند جذب نانوکاتالیست در محدوده ۴۵۰ تا ۶۸۰ نانومتر است. این جذب مربوط به باند SPR نانوذرات نقره و طلا است که به دلیل گستردگی توزیع اندازه و در نتیجه پهنای باند آنها در قالب یک پیک نشان داده شده است.

۲-۳ فعالیت فوتوکاتالیستی

برای بررسی تأثیر دمای عملیات حرارتی بر فعالیت فوتوکاتالیستی، درصد تخریب متیلن‌بلو در مجاورت نانوکاتالیست‌های تهیه شده در دمای عملیاتی مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌طور کلی فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیم با جذب فوتون و تشکیل الکترون حفره شروع می‌شود. بازدهی فعالیت این فوتوکاتالیست‌ها با افزایش جذب نور و جدایش بار تولید شده افزایش می‌یابد. نتایج برخی از پژوهش‌های پیشین [۲۰] نشان داد که نانوذرات نقره و طلا علاوه بر افزایش جذب نور مرئی اکسید تیتانیم منجر به جدایش بار تولید شده از باند جذب SPR می‌شوند. درهرحال بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیم اصلاح شده با نانوذرات طلا و نقره به عوامل زیادی از جمله غلظت طلا و نقره و دمای عملیات حرارتی بستگی دارد. دمای عملیات حرارتی علاوه بر ساختار بلوری اکسید تیتانیم، بر آرایش و ساختار طلا و نقره نیز تأثیر می‌گذارد. همان‌طور که در شکل (۶) مشخص است، با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۴۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، تخریب متیلن‌بلو از ۳۴ تا ۷۶٪ تغییر کرد. علی‌رغم افزایش طیف جذب نور مرئی با افزایش دمای عملیات حرارتی، بازدهی نانوکاتالیست در تخریب متیلن‌بلو کاهش یافت. این نتیجه مشابه مشاهدات کوالاسکا و همکارانش [۲۳] است. آنها در گزارش تحقیقاتی خود اعلام نمودند که بار تولید شده از باند SPR ساختارهای ترکیبی طلا و نقره مانند آلیاژی و کامپوزیتی به‌جای انتقال به اکسید تیتانیم بین دو فلز جابه‌جا شده و تأثیری بر فعالیت فوتوکاتالیستی آنها ندارد.



شکل ۶. درصد تخریب متیلن‌بلو برای نمونه‌های نانوکاتالیستی با دمای عملیات حرارتی متفاوت در نور مرئی.

ترکیبی از نانوذرات طلا و نقره تشکیل شده است. ساختار اکسید تیتانیم نیز با افزایش دمای عملیات حرارتی تغییر کرده و فاز روتایل ظاهر شد. بنابراین، کاهش بازدهی فوتوکاتالیستی می‌تواند به دلیل ظهور ساختار ترکیبی طلا و نقره و فاز روتایل باشد.

۴- نتیجه‌گیری

نانولوله‌های منظم اکسید تیتانیم به روش آندایزینگ سنتز شدند و توسط نانوذرات نقره و طلا به ترتیب با روشهای غوطه‌وری و کندوپاش اصلاح شدند و به منظور بررسی تأثیر دمای عملیات حرارتی در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. نتایج حاصل نشان داد دمای عملیات حرارتی عامل بسیار تأثیرگذاری بر بازدهی فوتوکاتالیستی نانولوله‌های اکسید تیتانیم اصلاح شده با طلا و نقره می‌باشد. با افزایش دمای عملیات حرارتی تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد طیف جذب امواج الکترومغناطیس در محدوده نور مرئی گسترش می‌یابد ولی با این وجود، به دلیل تشکیل ترکیبات فلزی نانوذرات نقره و طلا در دماهای بالای عملیات حرارتی و همچنین افزایش فاز روتایل که فعالیت فوتوکاتالیستی کمتری دارد، دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بهترین بازده فوتوکاتالیستی را از خود نشان می‌دهد.

سپاسگزاری

نویسندگان از پژوهشگاه مواد و انرژی و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت‌های مالی در این پژوهش سپاسگزاری می‌کنند. همچنین، از خانم دکتر ریکه میر (Rikke Meyer) از دانشگاه آرهوس کشور دانمارک به دلیل استفاده از HRTEM قدردانی می‌نمایند.

مراجع

1. Fujishima, A., Rao, T., Tryk, D., Titanium Dioxide Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1–21.
2. Fujishima, A., Zhang, X., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 750-760.
3. Ni, J.H., Frandsen, C.J., Chen, L.H., Zhang, Y.Y.,

در پژوهش حاضر، همان‌طور که نتایج XRD و DRS نشان می‌دهد، با افزایش دمای عملیات حرارتی ساختارهای

- Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 51 (2015) 3-8.
18. Nguyen, N.T., Altomare, M., Yoo, J., Schmuki, P., Efficient Photocatalytic H₂ Evolution: Controlled Dewetting-Dealloying to Fabricate Site-Selective High-Activity Nanoporous Au Particles on Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays, *Advanced Materials*, 27 (2015) 3208-3215.
 19. Zhu, Y., Yang, S., Cai, J., Meng, M., Li, X., A facile synthesis of Ag_xAu_{1-x}/TiO₂ photocatalysts with tunable surface plasmon resonance (SPR) frequency used for RhB photodegradation, *Materials Letter*, 154 (2015) 163-166.
 20. Wang, Q., Wang, X., Zhang, M., Li, G., Gao, S., Li, M., Zhang, Y., Influence of Ag-Au microstructure on the photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array photocatalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 463 (2016) 308-316.
 21. Li, C.-H., Li, M.-C., Liu, S.-P., Jamison, A.C., Lee, D., Lee, T.R., Lee, T.-C., Plasmonically Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production from Water: The Critical Role of Tunable Surface Plasmon Resonance from Gold-Silver Nanoshells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 9152-9161.
 22. Verbruggen, S.W., Keulemans, M., Filippousi, M., Flahaut, D., Van Tendeloo, G., Lacombe, S., Martens, J.A., Lenaerts, S., Plasmonic gold-silver alloy on TiO₂ photocatalysts with tunable visible light activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156 (2014) 116-121.
 23. Kowalska, E., Janczarek, M., Rosa, L., Juodkazytis, S., Ohtani, B., Mono- and bi-metallic plasmonic photocatalysts for degradation of organic compounds under UV and visible light irradiation, *Catalysis Today*, 230 (2014) 131-137.
 24. Kennedy, J., Jones, W., Morgan, D.J., Bowker, M., Lu, L., Kiely, C.J., Wells, P.P., Dimitratos, N., Photocatalytic hydrogen production by reforming of methanol using Au/TiO₂, Ag/TiO₂ and Au-Ag/TiO₂ catalysts, *Catalysis, Structure & Reactivity*, 1 (2015) 35-43.
 25. Buso, D., Pacifico, J., Martucci, A., Mulvaney, P., Gold-Nanoparticle-Doped TiO₂ Semiconductor Thin Films: *Optical Characterization*, 17 (2007) 347-354.
 26. Massoudi, A., Zamanian, A., Khoshnood, N., TiO₂ Nanotube Arrays Fabricated by Electrochemical Anodization in Aqueous Fluorine Media, *International Materials Physics Journal*, 2 (2014) 21-25.
 - Khamwannah, J., He, G., Tang, T.T., Jin, S., Fabrication of gradient TiO₂ nanotubes on Ti foil by anodization, *Advanced Engineering Materials*, 15 (2013) 464-468.
 4. Wang, H., Li, H., Wang, J., Wu, J., Liu, M., Influence of applied voltage on anodized TiO₂ nanotube arrays and their performance on dye sensitized solar cells, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13 (2013) 4183-4188.
 5. Ng, J., Wang, X., Sun, D.D., One-pot hydrothermal synthesis of a hierarchical nanofungus-like anatase TiO₂ thin film for photocatalytic oxidation of bisphenol A, *Applied Catalysis B: Environmental*, 110 (2011) 260-272.
 6. Hai, Z., El Kholli, N., Uribe, D.B., Beaunier, P., José-Yacamán, M., Vigneron, J., Etcheberry, A., Sorgues, S., Colbeau-Justin, C., Chen, J., Modification of TiO₂ by bimetallic Au-Cu nanoparticles for wastewater treatment, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 10829-10835.
 7. Dissanayake, M., Kumari, J., Senadeera, G., Thotawatthage, C., Efficiency enhancement in plasmonic dye-sensitized solar cells with TiO₂ photoanodes incorporating gold and silver nanoparticles, *Journal of Applied Electrochemistry*, 46 (2016) 47-58.
 8. Wang, Y., Feng, C., Jin, Z., Zhang, J., Yang, J., Zhang, S., A novel N-doped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260 (2006) 1-3.
 9. Park, Y., Kim, W., Park, H., Tachikawa, T., Majima, T., Choi, W., Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) 355-361.
 10. Wang, Q., Jin, R., Zhang, M., Gao, S., Solvothermal preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays for enhancement in visible light induced photoelectrochemical performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 690 (2017) 139-144.
 11. Fu, C., Li, M., Li, H., Li, C., Guo, W., X., Yang, B., Fabrication of Au nanoparticle/TiO₂ hybrid films for photoelectrocatalytic degradation of methyl orange, *Journal of Alloys and Compounds*, 692 (2017) 727-733.
 12. Yang, B., He, D., Wang, W., Zhuo, Z., Wang, Y., Gold-plasmon enhanced photocatalytic performance of anatase titania nanotubes under visible-light irradiation, *Materials Research Bulletin*, 74 (2016) 278-283.
 13. Li, H., Duan, X., Liu, G., Li, L., Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 1971-1981.
 14. Sousa-Castillo, A., Comesaña-Hermo, M., Rodríguez-González, B., Pérez-Lorenzo, M., Wang, Z., Kong, X.-T., Govorov, A.O., Correa-Duarte, M.A., Boosting Hot Electron-Driven Photocatalysis through Anisotropic Plasmonic Nanoparticles with Hot Spots in Au-TiO₂ Nanoarchitectures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 11690-11699.
 15. Hayashido, Y., Naya, S.-i., Tada, H., Local Electric Field-Enhanced Plasmonic Photocatalyst: Formation of Ag Cluster-Incorporated AgBr Nanoparticles on TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 19663-19669.
 16. Paramasivam, I., Macak, J., Schmuki, P., Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 71-75.
 17. Enachi, M., Guix, M., Braniste, T., Postolache, V., Ciobanu, V., Ursaki, V., Schmidt, O.G., I. Tiginyanu, Photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots,