



Fabrication of Mesoporous Titania with an Ordered Porous Structure Using a Modified Sol-Gel Method

Alireza Ziaei-Abiz^{ID}, Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi^{ID}, Ali Saffar^{ID}, Reza Ebrahimi-Kahrizsangi^{ID} and Mahdi Omid^{ID}

Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

* Corresponding author, Email: hassanzadeh@iau.ac.ir

(Received: 16 September 2025; Revised: 10 November 2025; Accepted: 15 November 2025; Available online: 12 January 2026)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Many efforts have been made to fabricate mesoporous titania due to its special properties and specific applications. The mesoporous structure of titania provides a large specific surface area, enhancing its catalytic efficiency and facilitating interaction with reactant molecules.

Materials and Methods: In the present study, mesoporous titania was synthesized using a modified sol-gel method with two different surfactants. The produced materials were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by studying the degradation of the organic dye methyl orange.

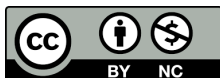
Results: X-ray diffraction analysis revealed that the titania was formed with a tetragonal anatase structure. The crystallite size was calculated to be approximately 26 nm using the Scherrer method and about 24 nm using the Williamson-Hall method. The presence of ordered pores with a mesoporous structure was observed by transmission electron microscopy. The specific surface area of the sample was about 70 m²/g with a pore size distribution between 2.5 and 8 nm. The light absorption results of the samples indicated that the bandgap of the product was approximately 3.2 eV. The kinetic constant of the methyl orange photodegradation reaction was found to be 0.0042 min⁻¹.

Conclusion: The removal of surfactant from the samples effectively created regular mesoporous structures. The produced mesoporous titania can be used as a photocatalytic semiconductor.

Keywords: TiO₂, Mesoporous, Surfactant, Photocatalyst, Sol-gel.

How to Cite: Ziaei-Abiz A, Hassanzadeh-Tabrizi SA, Saffar A, Ebrahimi-Kahrizsangi R, Omid M. Fabrication of mesoporous titania with an ordered porous structure using a modified sol-gel method. J Adv Mater Eng. 2026;45(2):99–112. <https://doi.org/10.47176/jame.45.2.1150>

Copyright © 2026 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



مواد پیشرفته در مهندسی

صفحه خانگی فصلنامه: <https://jame.iut.ac.ir/>

شاپا الکترونیکی: ۵۷۳۳-۲۴۲۳

شاپا: X: ۶۰۰-۲۲۵۱



مقاله پژوهشی

ساخت تیتانیای مزوحفره با ساختار حفرات منظم به روش سل-ژل اصلاح شده

علیرضا ضیائی آبین^{ID}، سید علی حسن‌زاده تبریزی^{ID*}، علی صفار^{ID}، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^{ID} و مهدی امید^{ID}

گروه مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: hassanzadeh@iau.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۶/۲۵، بازنگری: ۱۴۰۴/۸/۱۹، پذیرش: ۱۴۰۴/۸/۲۴، انتشار: ۱۴۰۴/۱۰/۲۲)

چکیده

مقدمه و اهداف: تلاش‌های زیادی برای ساخت تیتانیای مزوحفره، به‌علت ویژگی‌های خاص و کاربردهای آن انجام شده است. ساختار مزوحفره تیتانیا، سطح ویژه بالایی را فراهم می‌کند که باعث افزایش کارایی کاتالیزوری آن و تسهیل تعامل با مولکول‌های واکنش‌دهنده می‌شود.

مواد و روش‌ها: در تحقیق حاضر، تیتانیای مزوحفره با استفاده از یک روش سل-ژل اصلاح شده و با استفاده از دو سورفکتانت ساخته شد. پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، آزمون جذب و واجذب نیتروژن و طیف‌سنجی انعکاسی ماوراءبنفش-مرئی برای شناسایی مواد تولیدی استفاده شدند. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با استفاده از تخریب رنگ آلی متیل اورانژ مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد تیتانیا با ساختار تتراگونال آناکاز تشکیل شده است. اندازه بلورک با استفاده از روش شرر حدود ۲۶ نانومتر و با استفاده از روش ویلیامسون-هال حدود ۲۴ نانومتر محاسبه شد. وجود حفرات منظم با ساختار مزو توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مشاهده شد. سطح ویژه نمونه حدود ۷۰ متر مربع بر گرم با توزیع اندازه حفرات بین ۲/۵ تا ۸ نانومتر به‌دست آمد. نتایج جذب نور نمونه‌ها نشان داد شکاف انرژی محصول حدود ۳/۲ الکترون‌ولت می‌باشد. تخریب فوتوکاتالیستی نمونه اندازه‌گیری شد و ثابت سینتیک و اکسیداسیون تیتانیا با ساختار مزو ایجاد کند. تیتانیای مزومخلخل تولید شده می‌تواند به‌عنوان یک نیمه‌رسانای فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: تیتانیا، مزوحفره، سورفکتانت، فوتوکاتالیست، سل-ژل.

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. ۱۴۰۵ ©

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر

مجاز است:



Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

۱- مقدمه

مواد مزوحفره^۱، به دلیل ساختار و ویژگی‌های سطحی ویژه از اهمیت زیادی برخوردار هستند و به همین دلیل کاربردهای فراوانی در زمینه کاتالیز، پزشکی زیستی و انرژی محیط زیست یافته‌اند. از زمان تولید سیلیکا^۲ با ساختار مزوحفره منظم، سنتز و کاربردهای مواد مزوحفره به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است (۱ و ۲). مواد مزوحفره، به موادی گفته می‌شود که دارای منافذی با اندازه بین ۲ تا ۵۰ نانومتر هستند. این مواد به دلیل ساختار منظم و یا نامنظم منافذ خود، کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف مانند کاتالیست، جذب، جداسازی مولکولی، حسگرها و ذخیره‌سازی انرژی پیدا کرده‌اند. روش‌های سنتز مواد مزوحفره معمولاً با استفاده از قالب‌ها یا سورفکتانت‌های فعال سطحی انجام می‌شود (۳). فرآیند سل-ژل^۳، روش هیدروترمال^۴، سولووترمال^۵ و همچنین استفاده از قالب‌های نرم و سخت از متداول‌ترین روش‌های ساخت این مواد به‌شمار می‌آیند. این روش‌ها امکان کنترل دقیق اندازه و توزیع منافذ، حجم منافذ و مورفولوژی کلی ماده را فراهم می‌کنند که برای بهینه‌سازی خواص فیزیکی و شیمیایی مواد مزوحفره مهم هستند (۴). در سال ۱۹۹۵، تیتانیای مزوحفره برای اولین بار با استفاده از روش اصلاح‌شده سل-ژل سنتز شد. از آن زمان، تیتانیای مزوحفره به دلیل مزایای فراوانی ازجمله خواص شیمیایی و فیزیکی خوب، غیرسمی بودن، زیست‌سازگاری بالاتر و عملکرد فوتوالکتریکی عالی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است و به‌طور گسترده در زمینه‌های فوتوکاتالیستی، انرژی و زیست‌شناسی کاربرد دارد (۵).

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، یک ترکیب معدنی است که به‌طور گسترده در صنایع مختلف کاربرد دارد. این ماده به‌صورت پودر سفید رنگ شناخته می‌شود و مهم‌ترین شکل‌های کریستالی آن روتایل^۶، آناتاز^۷ و بروکیت^۸ هستند. تیتانیوم دی‌اکسید، به دلیل داشتن خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فرد مانند پایداری حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی و ضریب شکست بالا، نقش مهمی در بسیاری از کاربردها ایفا می‌کند. این ماده به‌ویژه به دلیل

خاصیت فوتوکاتالیستی خود که در صورت تابش نور فرابنفش رخ می‌دهد، شناخته شده است و در زمینه‌هایی مانند تصفیه آب و هوا، تولید مواد ضدباکتری و سیستم‌های انرژی خورشیدی کاربرد فراوان دارد (۶ و ۷). مواد تیتانیای مزوحفره را می‌توان براساس آرایش فضایی منافذ، به دو دسته ساختار بی‌نظم و منظم تقسیم‌بندی کرد. در تیتانیای مزوحفره بی‌نظم، منافذ به‌صورت ناهمگن و بی‌نظم تشکیل شده‌اند و توزیع اندازه حفره گسترده‌ای دارند. درمقابل، در مواد مزوحفره منظم، منافذ به‌طور منظم ایجاد می‌شوند و توزیع اندازه منفذ محدود و یکنواختی دارند. طی دهه‌های گذشته، انواع مختلفی از تیتانیای مزوحفره با مورفولوژی، سطح ویژه و حجم منافذ متفاوت سنتز و در زمینه‌های مختلف به‌کار گرفته شده‌اند که نشان‌دهنده تنوع و اهمیت این ماده در علوم و فناوری‌های نوین است.

سوپنا و همکاران (۸)، در پژوهشی به سنتز نانوذرات تیتانیای مزوحفره با فاز آناتاز از طریق روش سل-ژل و استفاده همزمان از فرایند امواج التراسونیک پرداختند. آن‌ها دریافتند که محصولات دارای سطح ویژه ۱۰۶ متر مربع بر گرم، حجم منفذی حدود ۰/۱۷ سانتی‌متر مکعب بر گرم و اندازه منفذ حدود ۴/۸ نانومتر هستند که این شرایط نشان‌دهنده قابلیت‌های مطلوب برای فعالیت فوتوکاتالیستی این ماده می‌باشد. یو و همکاران (۹)، با استفاده از روش سل-ژل و افزودن اسید فسفریک به‌عنوان کاتالیزور هیدرولیز، توانستند تیتانیای مزوحفره با سطح ویژه بالا و اندازه ذرات کوچک بسازند. این کار منجر به تثبیت بهتر ساختار و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی مواد گردید. در مطالعه‌ای دیگر روش‌های سنتز متنوعی مثل سل-ژل، هیدروترمال، سولووترمال و روش‌های قالب‌گیری نرم برای تولید تیتانیای مزوحفره مورد تحلیل قرار گرفتند. این مطالعه نشان داد که کنترل دقیق شرایط سنتز، منجر به تنظیم مورفولوژی و خواص نوری محصول می‌شود که برای کاربردهای فوتوکاتالیستی و انرژی اهمیت بالایی دارد (۱۰). سوله و همکاران (۱۱)، از عصاره آلوئه‌ورا برای سنتز تیتانیای مزوحفره آناتاز استفاده کردند که در کاربردهای سلول خورشیدی با راندمان بالا خود را نشان داد. ذرات تولیدی در این

روش به صورت کروی خوشه‌ای و با شکل نامنظم بود. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد که محصول تولیدشده، دارای خاصیت حساس به نور است.

با توجه به اهمیت روش سنتز بر خواص محصولات با ساختار مزوحفره، هدف از این تحقیق تولید تیتانیای مزوحفره توسط یک روش سل-ژل اصلاح شده می‌باشد. در این روش سورفکتانت پلورونیک P123^۹، به عنوان یک پلیمر غیریونی سه‌بلوک، نقش اصلی در تشکیل چارچوب مزوحفره و تنظیم اندازه حفرات را ایفا می‌کند، درحالی که سدیم دودسیل سولفات^{۱۰} به عنوان یک سورفکتانت آنیونی خطی، با کاهش کشش سطحی و افزایش پایداری میسل‌ها، موجب بهبود یکنواختی و توزیع اندازه ذرات می‌شود. سپس محصول تولیدی با روش‌های مختلف مشخصه‌یابی می‌شود تا خواص ساختاری آن بررسی شود. همچنین محصول تولیدی برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و روش ساخت نمونه‌ها

مواد اولیه برای ساخت TiO_2 مزوحفره شامل تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید^{۱۱}، پلورونیک P123، سدیم دودسیل سولفات، اتانول و آمونیاک می‌باشند. متیل اورانژ، به عنوان مدل رنگ برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها انتخاب شد. ذرات تیتانیای مزوحفره با استفاده از روش سل-ژل و به کمک تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید، به عنوان پیش ماده اصلی و P123 و SDS، به عنوان سورفکتانت سنتز شدند. برای این هدف، ۰/۹ گرم P123 و ۰/۱ گرم SDS در ۷۰ میلی‌لیتر اتانول مطلق تحت همزدن حل شد. سپس مقدار ۵/۲ میلی‌لیتر TTIP به صورت قطره‌قطره به محلول شفاف حاصل اضافه شد و به مدت سه ساعت هم‌زده شد تا پراکندگی یکنواخت حاصل شود. سپس، ۴۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر به تدریج به مخلوط اضافه شد و در همین حال، محلول آمونیاک به محلول اضافه شد تا pH به مقدار ۱۰ برسد و به مدت یک روز برای تشکیل ژل، تحت عملیات همزن مغناطیسی قرار

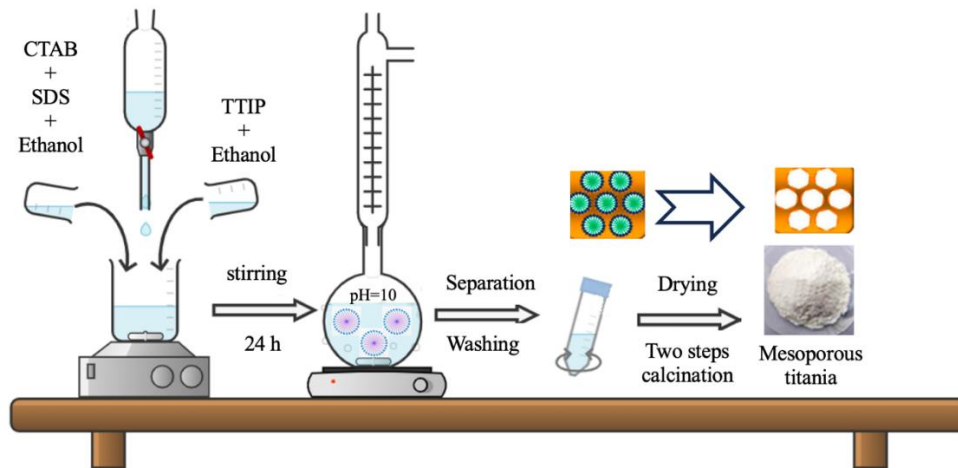
گرفت. در محیط‌های قلیایی، سرعت هیدرولیز افزایش یافته و تشکیل گونه‌های هیدروکسیدی پایدار تسهیل می‌شود که نقش مهمی در شکل‌گیری ساختار مزوحفره ایفا می‌کند. ژل حاصل با آب دوبار تقطیر شسته شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و سپس در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت کلسینه شد تا پودر دی‌اکسید تیتانیوم مزوحفره به دست آید. انتخاب این دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد براساس مطالعات پیشین و آزمون‌های مقدماتی انجام گرفت، زیرا در این دما فاز آناز به طور کامل تشکیل می‌شود بدون آن‌که به فاز روتیل تبدیل گردد. همچنین، این دما برای حذف باقی مانده‌های آلی و سورفکتانت‌ها کافی بوده و در عین حال از رشد بیش از حد بلورک‌ها جلوگیری می‌کند. حفظ ساختار مزوحفره، سطح ویژه بالا و اندازه بلورک مناسب در این دما امکان‌پذیرتر است. مراحل ساخت تیتانیای مزوحفره به صورت طرحواره در شکل (۱) نشان داده شده است.

۲-۲- مشخصه یابی نمونه‌ها

برای بررسی فازهای موجود در تیتانیای مزوحفره به دست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس^{۱۲} استفاده شد. در این راستا، دستگاه X-pert مدل فیلیپس به کار گرفته شد. مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۳} مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری^{۱۴} مدل CM120 مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، خواص نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی انعکاسی در ناحیه فرابنفش- مرئی^{۱۵} به کمک طیف‌سنج^{۱۶} Avantes-Avaspec-2048 انجام شد. سطح ویژه و اندازه متوسط منافذ تیتانیای مزوحفره با استفاده از ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن^{۱۷} تعیین شد که این اندازه‌گیری‌ها با دستگاه BELSORP MINI II انجام گردید.

۲-۳- ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها

کارایی فوتوکاتالیست‌ها با استفاده از تخریب رنگ متیل اورانژ به عنوان مدل رنگ، در راکتوری ساخته شده که مجهز به دو لامپ



شکل ۱- طرحواره مراحل ساخت تیتانیای مزوحفره.

(JCPDS card No: 00-004-0477). آنازاز دارای ساختار تراگونال می‌باشد؛ به گونه‌ای که اتم‌های اکسیژن به صورت آرایش هشت‌وجهی قرار گرفته و اتم‌های تیتانیوم در گوشه‌ها و مرکز سلول واحد در امتداد محور c قرار می‌گیرند. این آرایش سبب ایجاد ساختاری اعوجاج یافته می‌شود. پیک پراش با زاویه کم (شکل ۲-ب) در زاویه حدود ۰/۶ درجه، سنتز موفقیت‌آمیز تیتانیا مزوساختار را نشان می‌دهد (۱۲). درواقع، این پیک‌های با زاویه کم، ناشی از پراش از فاصله‌های بین دیواره منظم بین منافذ شبکه مزوحفره است. شدت و موقعیت این پیک‌ها به هندسه، اندازه و ترتیب منافذ وابسته است و نشان‌دهنده وجود ساختار مزوحفره منظم با تکرار بالا در مقیاس نانو است.

برای محاسبه اندازه بلورک‌ها در نمونه با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، از رابطه شرر (رابطه ۱) استفاده شد (۱۳).

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

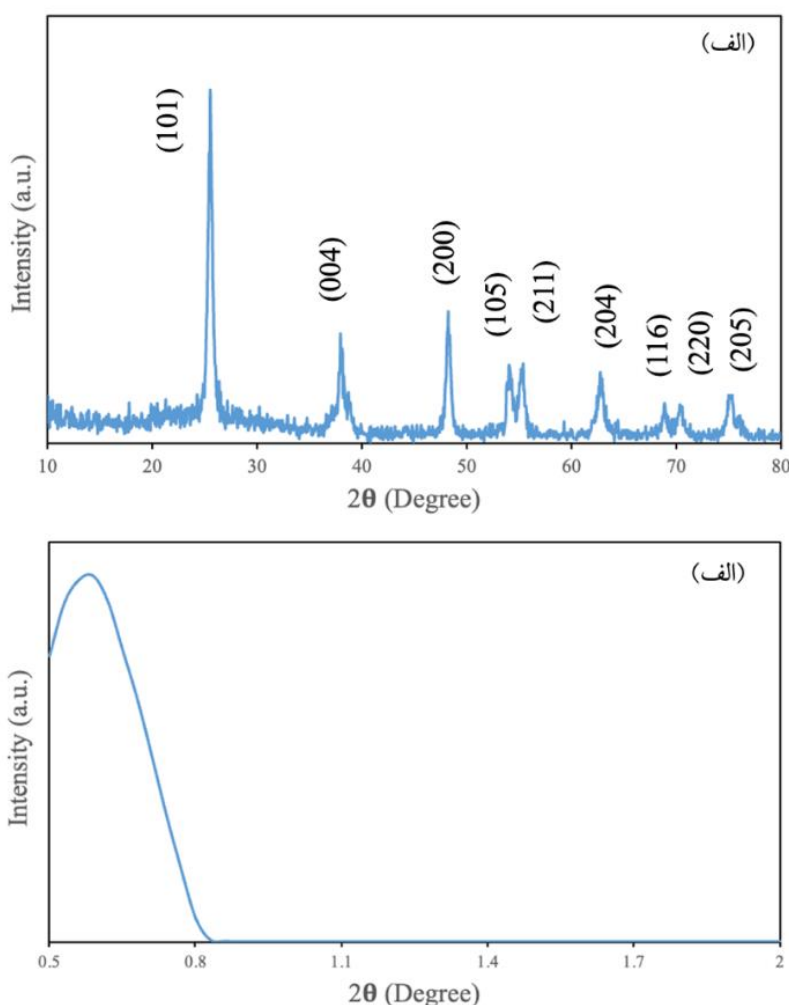
در این رابطه d اندازه کریستال، λ طول موج، θ زاویه پراش و β پهنای پیک در نصف شدت بیشینه می‌باشد. برای این منظور از پهنای پیک تمامی صفحات کریستالی استفاده شد. لازم به ذکر است که تصحیح مربوط به پهن شدگی ابزار به صورت مستقیم اعمال نشده است. با توجه به شرایط استاندارد دستگاه و وضوح بالا، مقدار به دست آمده قابل استناد است؛ هرچند ممکن است اندکی بزرگ‌تر از مقدار واقعی باشد. نتایج اندازه بلورک‌های برای

زنون ۳۵۰ وات است، مورد سنجش قرار گرفت. غلظت اولیه محلول رنگ برابر با ۱۰ میلی گرم بر لیتر تنظیم گردید و مقدار ۰/۰۲ گرم از نانوذرات TiO_2 ، به عنوان کاتالیست به محلول افزوده شد. پیش از شروع فرآیند تخریب نوری، محلول حاوی نمونه‌ها به مدت یک ساعت در محیط تاریک و همراه با همزدن قرار گرفت تا به تعادل جذب و دفع برسد. سپس نمونه‌ها در معرض تابش قرار گرفتند و به صورت دوره‌ای مقداری از محلول رنگ برداشته و پس از سانتریفیوژ شدن، برای آنالیز آماده شدند. غلظت رنگ با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis در طول موج ۵۰۶ نانومتر اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- فاز شناسی نمونه‌ها

نمونه تولیدی پس از انجام عملیات کلسینه شدن^{۱۸}، برای بررسی ساختار کریستالی، با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج آن در شکل (۲) نشان داده شده است. قله‌های پراش مشاهده شده در زوایای ۲۵/۵۸، ۳۸/۰۴، ۴۸/۱۸، ۵۳/۹۸، ۵۵/۳۹، ۶۲/۸۶، ۶۸/۸۸، ۷۰/۵۰ و ۷۵/۲۰ درجه، به ترتیب به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) مربوط می‌شوند که نشان‌دهنده تشکیل فاز دی‌اکسید تیتانیوم با ساختار آنازاز است



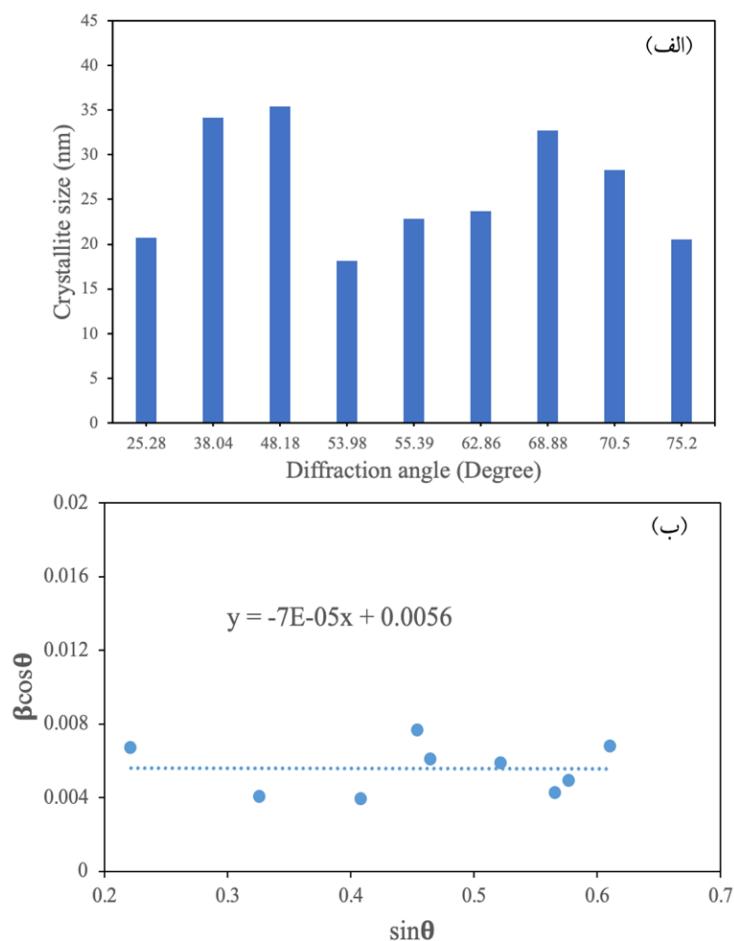
شکل ۲- الف) الگوی پراش پرتو ایکس و ب) الگوی پراش در زوایای پایین نمونه تیتانیای مزوحفره.

رابطه ویلیامسون-هال در رابطه (۲) ارائه شده است (۱۴).

$$\beta \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{d} \quad (2)$$

در این رابطه، d نشان‌دهنده اندازه بلورک، ε بیانگر کرنش، θ زاویه براگ و β پهن‌شدگی پیک‌های پراش مربوط به صفحات مختلف در الگوی XRD است. در شکل (۳-ب)، منحنی مربوط به این معادله نشان داده شده است. محل برخورد این خط با محور y برآوردی از d را ارائه می‌کند و شیب خط اطلاعاتی درباره کرنش ارائه می‌دهد. برای نمونه، اندازه بلورک و کرنش تیتانیای کلکسینه‌شده، به‌ترتیب برابر با $24/7$ نانومتر و $0/00175$ درصد به‌دست آمد. اندازه بلورک محاسبه‌شده با استفاده از روش ویلیامسون-هال با عدد به‌دست آمده توسط فرمول شرر کمی

پیک‌های مختلف در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است محدوده‌ای از اندازه بلورک به‌دست آمده است که نشان‌دهنده رشد متفاوت بلورک‌ها در جهت مختلف کریستالوگرافی می‌باشد. از نتایج به‌دست آمده، میانگین گرفته شد که اندازه آن حدود $26/2$ نانومتر و با انحراف استاندارد حدود $6/5$ نانومتر است. اندازه بلورک کوچک، موجب افزایش نسبت سطح به حجم و در نتیجه افزایش تعداد سایت‌های فعال سطحی شد که جذب نور و واکنش‌های سطحی را تسهیل می‌کند. برای مقایسه، از رابطه ویلیامسون-هال نیز برای تعیین اندازه بلورک‌ها استفاده شده است. این روش بر پایه پهن‌ترشدن خطوط پراش، به‌دلیل کرنش‌های داخلی و اندازه بلورک بنا شده است.



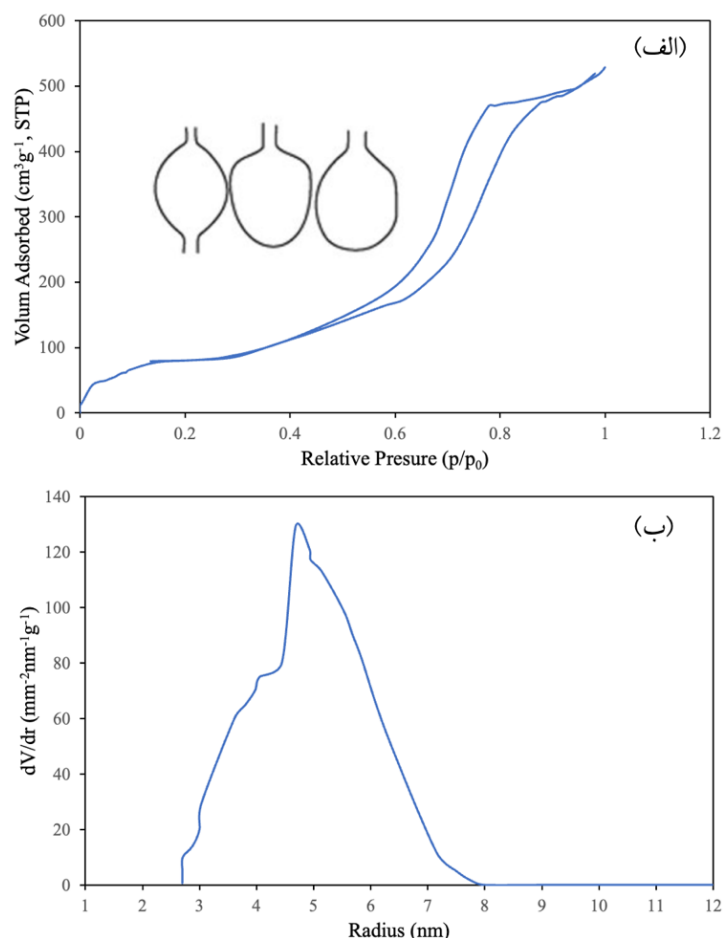
شکل ۳- الف) اندازه بلورک‌ها برای پیک‌های مختلف پراش به‌دست‌آمده توسط روش شرر و
 ب) منحنی محاسبه اندازه متوسط بلورک و کرنش شبکه توسط روش ویلیامسون-هال.

محدودیت استفاده از این رابطه، از صفحه (۲۰۰) برای محاسبه پارامتر a و از صفحه (۰۰۴) برای محاسبه پارامتر c استفاده شد. بر این اساس، مقادیر به‌دست‌آمده برای پارامتر a برابر ۳/۷۷۴۲ آنگستروم و برای پارامتر c برابر ۹/۴۵۴۴ آنگستروم به‌دست آمد. با مقایسه این مقادیر با اعداد تئوری موجود در کارت پراش ایکس که برابر ۳/۷۸۳۰ و ۹/۵۱۰۰ آنگستروم است، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که شبکه کمی در تیتانیای تولیدشده به این روش منقبض شده است و دارای اعوجاج است که البته نتایج به‌دست‌آمده از روش ویلیامسون-هال نیز این کرنش را تایید کرد. انقباض مشاهده‌شده در پارامتر شبکه نسبت به مقادیر استاندارد فاز آناتاز، می‌تواند ناشی از وجود نقص‌های شبکه‌ای مانند جای خالی

متفاوت است، زیرا فرمول شرر تنها پهن‌شدگی پیک‌های پراش ناشی از اندازه بلورک را در نظر می‌گیرد و فرض می‌کند که کریستال‌ها فاقد کرنش هستند. درمقابل، روش ویلیامسون-هال هم اثر اندازه و هم اثر کرنش را در پهن‌شدگی پیک‌ها لحاظ می‌کند و به‌طور مؤثری سهم هر یک را جدا می‌سازد. برای بررسی دقیق‌تر شبکه آناتاز، پارامتر شبکه آن محاسبه شد. با توجه به اینکه شبکه این فاز، تتراگونال می‌باشد از رابطه (۳) برای محاسبات استفاده شد.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

در این رابطه h ، k و l اندیس‌های میلر صفحات کریستالی و a و c پارامترهای شبکه کریستالی تتراگونال می‌باشند. با توجه به



شکل ۴- الف) منحنی جذب و واجذب و ب) منحنی توزیع اندازه تخلخل‌های نمونه سنتز شده تیتانیای مزوحفره.

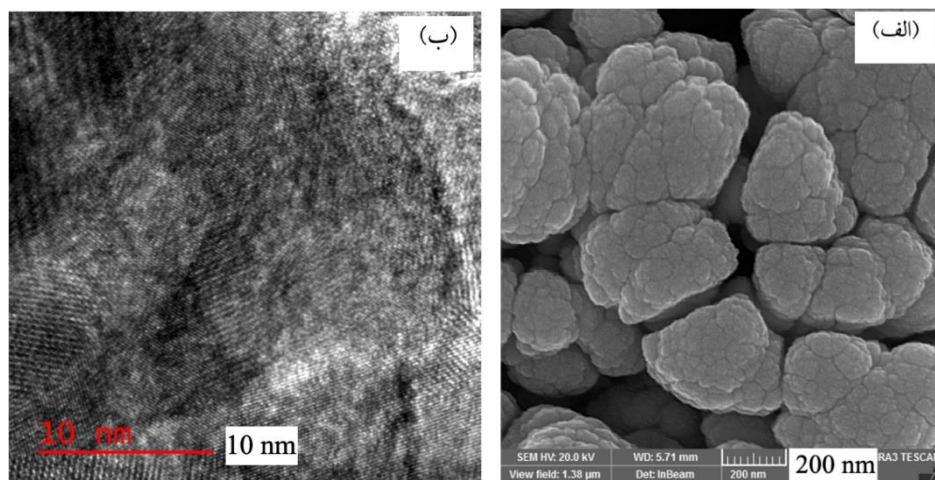
سطح ویژه به کمک روش BET^{۱۹} و توزیع اندازه تخلخل با روش BJH^{۲۰} محاسبه شد. نتایج جذب و واجذب و توزیع اندازه تخلخل‌ها در شکل (۴) نشان داده شده است.

منحنی‌های ایزوترم به دست آمده بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، از نوع IV می‌باشد. وجود حلقه هیستریزس در این منحنی را به وجود ساختار مزوحفره نسبت می‌دهند. نوع حلقه هیستریزس با نوع H2 مطابقت دارد و نشان‌دهنده تخلخل‌هایی با شکل دهانه بطری^{۲۱} می‌باشد که در شکل به صورت طرحواره این نوع تخلخل‌ها نشان داده شده است. مقدار سطح ویژه به دست آمده، حدود ۷۰ متر مربع بر گرم می‌باشد که نشان‌دهنده سطح ویژه نسبتاً خوب نمونه‌های سنتز شده است. سطح ویژه بالا باعث افزایش تماس بین مولکول‌های رنگ و سطح کاتالیز می‌شود

اکسیژن یا جایگزینی یونی در ساختار TiO₂ باشد. این تغییرات ساختاری ممکن است منجر به فشردگی شبکه و کاهش جزئی در ابعاد سل واحد شوند. با این حال، در این پژوهش، تحلیل XPS برای بررسی ترکیب شیمیایی سطحی و حالات اکسیداسیون یون‌ها انجام نشده است؛ بنابراین، منشأ دقیق این انقباض به صورت قطعی قابل تعیین نیست و به عنوان یک احتمال علمی مطرح می‌شود.

۳-۲- بررسی خواص سطحی نمونه‌ها

سطح ویژه و توزیع اندازه تخلخل‌ها، دو پارامتر کلیدی در خواص نهایی مواد متخلخل می‌باشند. برای بررسی این خواص محصول تولیدی از آزمون جذب و واجذب نیتروژن استفاده شد. سپس



شکل ۵- (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و (ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نمونه تیتانیای مزوحفره.

سطح قرار می‌گیرند. این افزایش سطح باعث می‌شود که انرژی سطحی ماده افزایش یابد، چون اتم‌های سطحی پیوندهای ناقص دارند و تمایل بیشتری به واکنش نشان می‌دهند. در تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری، وجود تخلخل‌های مزو را می‌توان مشاهده کرد. بر این اساس، پودر شبکه‌ای با تخلخل‌های یکنواخت و منظم را نشان می‌دهد. این حفره‌ها در نتیجه تجزیه عامل قالب‌ساز ساختاری در طول فرآیند کلسینه‌شدن تشکیل شده‌اند.

که به جذب مؤثرتر و تخریب سریع‌تر منجر خواهد شد. منحنی توزیع اندازه تخلخل‌ها بیانگر این است که اکثر تخلخل‌ها در محدوده ۲/۵ تا ۸ نانومتر می‌باشند. براساس گزارش‌ها، مواد متخلخل در محدوده ۲ تا ۵۰ نانومتر را به‌عنوان مواد دارای تخلخل مزو می‌شناسند. توزیع یکنواخت تخلخل‌ها و نظم ساختاری مزوحفره، موجب بهبود نفوذپذیری و انتقال جرم درون شبکه کاتالیست می‌شود که در افزایش سرعت واکنش‌ها مؤثر خواهد بود.

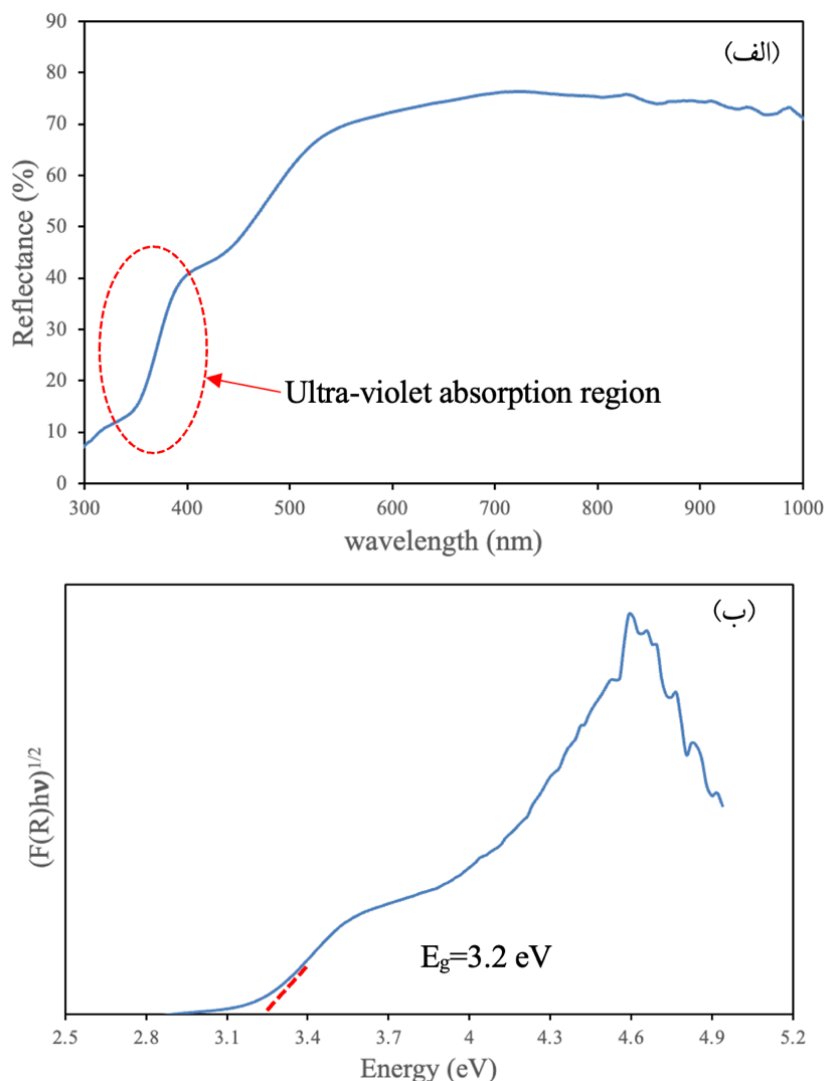
۳-۳- بررسی خواص میکروسکوپی نمونه‌ها

شکل (۵)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و همچنین میکروسکوپی الکترونی عبوری نمونه تیتانیای مزوحفره را نشان می‌دهد. از تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مشخص است که اکثر دانه‌ها تقریباً کروی‌شکل می‌باشند که با چسبیدن به هم آگلومره‌های بزرگ‌تری را تشکیل داده‌اند. وجود پدیده آگلومره‌شدن، به‌علت سطح ویژه بالای آن‌ها است؛ به‌طوری‌که این ذرات به یکدیگر می‌چسبند تا سطح انرژی خود را کاهش دهند (۱۵). این رفتار در بسیاری از پودرهای نانوساختار مشاهده می‌شود.

انرژی بالای سطح در مواد نانو به این علت است که وقتی اندازه ذرات به مقیاس نانو می‌رسد، بخش بزرگی از اتم‌ها در

۳-۴- بررسی خواص نوری

خواص نوری و به‌ویژه جذب فوتون، از اهمیت بالایی برای تعیین و کارایی رفتار فوتوکاتالیستی برخوردار است. شکل (۶-الف)، طیف DRS نمونه دی‌اکسید تیتانیوم مزوحفره را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است نمونه پس از کلسینه‌شدن جذب نوری در محدوده ۳۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر دارد که با شکاف انرژی فاز آاناتاز TiO_2 مطابقت دارد و به‌عبارتی لبه جذب در محدوده نور فرابنفش است. این جذب، مربوط به انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت دی‌اکسید تیتانیوم است؛ به عبارت دیگر، در این فرآیند، الکترون‌ها با دریافت انرژی فوتون‌های فرابنفش، از مدار اکسیژن ($\text{O}2\text{p}$) در نوار ظرفیت به مدار تیتانیوم ($\text{Ti}3\text{d}$) در نوار هدایت منتقل می‌شوند. علاوه‌براین، جذب ضعیفی در



شکل ۶- الف) طیف DRS و ب) محاسبه شکاف انرژی نمونه تیتانیای مزوحفره.

$$(F(R)hv)^n = k(hv - E_g) \quad (5)$$

در این معادله، hv نشان‌دهنده انرژی فوتون، k نشان‌دهنده یک ثابت وابسته به ماده و n مقداری است که در ارتباط با نوع انتقال الکترون در مدارها می‌باشد به طوری که عدد ۲ برای گذارهای الکترونیکی مستقیم و یا ۵/۰ برای گذارهای غیرمستقیم می‌باشد. دی‌اکسید تیتانیوم معمولاً از گذارهای غیرمستقیم برای تعیین شکاف انرژی نوری استفاده می‌شود. رسم $(\alpha hv)^n$ به عنوان تابعی از انرژی تابشی (hv) ، شکاف انرژی را همان‌طور که در شکل (۶-ب) نشان داده شده است، می‌دهد. انرژی شکاف نواری تیتانیای مزوحفره حدود ۳/۲ الکترون‌ولت تخمین زده شد که با

ناحیه مرئی (۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر) مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از وجود نقص‌های شبکه‌ای مانند جای خالی اکسیژن یا ناخالصی‌های سطحی باشد. این جذب اضافی در ناحیه مرئی، ممکن است منجر به گسترش پاسخ نوری ماده و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی شود.

رابطه مانک (رابطه ۴) برای ارتباط DRS با خواص جذب به کار گرفته شد (۱۶).

$$F(R) = \frac{1-R}{2R} \quad (4)$$

که در آن مقدار بازتاب مطلق و $F(R)$ تابع مانک است. سپس، از رابطه (۵) برای تعیین شکاف انرژی (E_g) نمونه استفاده شد (۱۷).

نتایج گزارش شده در مقالات برای این نیمه‌هادی مطابقت دارد (۱۸ و ۱۹).

۳-۵- بررسی خواص فوتوکاتالیستی

شکل (۷-الف)، کارایی فوتوکاتالیستی نمونه را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. رنگ متیل اورانژ با گذشت زمان روی تیتانیای مزوحفره تخریب می‌شود. وقتی نمونه تحت تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرد، الکترون‌ها در نوار ظرفیت تحریک شده و به نوار هدایت منتقل می‌شوند. این انتقال الکترون باعث ایجاد جفت الکترون-حفره می‌شود. حفره‌های مثبت ایجاد شده می‌توانند واکنش اکسیداسیون با مولکول‌های آب یا یون هیدروکسیل موجود در محیط ایجاد کنند و رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار فعال تولید نمایند. این رادیکال‌های هیدروکسیل مسئول تخریب مولکول‌های رنگ متیل اورانژ به محصولات ساده‌تر، مانند CO_2 و H_2O هستند. از سوی دیگر، الکترون‌های آزاد شده در نوار هدایت می‌توانند با اکسیژن مولکولی محیط واکنش داده و رادیکال‌های سوپراکسید تولید کنند که آن‌ها نیز در فرآیند تخریب رنگ نقش دارند. از معادله سینتیکی (رابطه ۶) می‌توان ثابت سینتیک تخریب آلاینده روی نمونه‌ها را محاسبه کرد (۲۰).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (6)$$

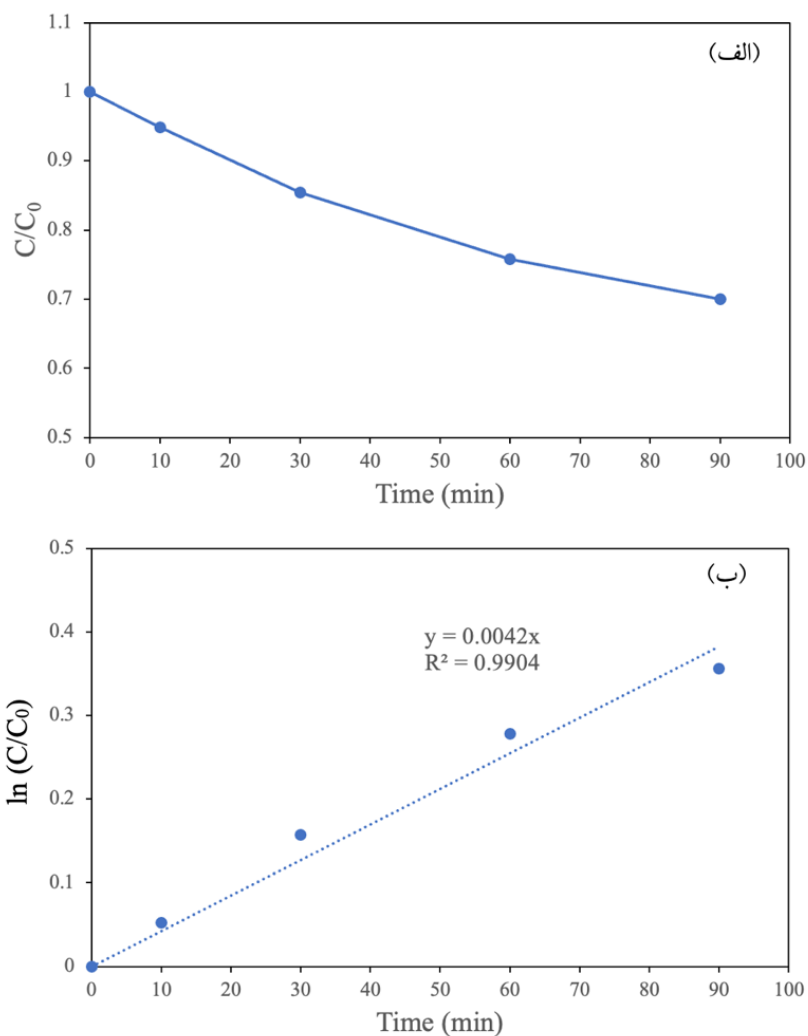
در این معادله C_0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ در زمان t می‌باشد. k ثابت سینتیک واکنش است. با رسم نمودار و تعیین شیب خط، می‌توان ثابت سینتیک واکنش را تعیین کرد (شکل ۷-ب). ثابت سرعت سینتیک به‌دست آمده برای نمونه تیتانیای مزوحفره 0.042 min^{-1} به‌دست آمد. برای مقایسه بهتر عملکرد فوتوکاتالیستی و حذف اثر سطح ویژه از فعالیت ذاتی نمونه‌ها، مقدار نرمال شده این ثابت براساس نتایج سطح ویژه BET (S_{BET}) و به کمک رابطه (۷) نیز محاسبه شد.

$$k_{\text{norm}} = \frac{k}{S_{\text{BET}}} \quad (7)$$

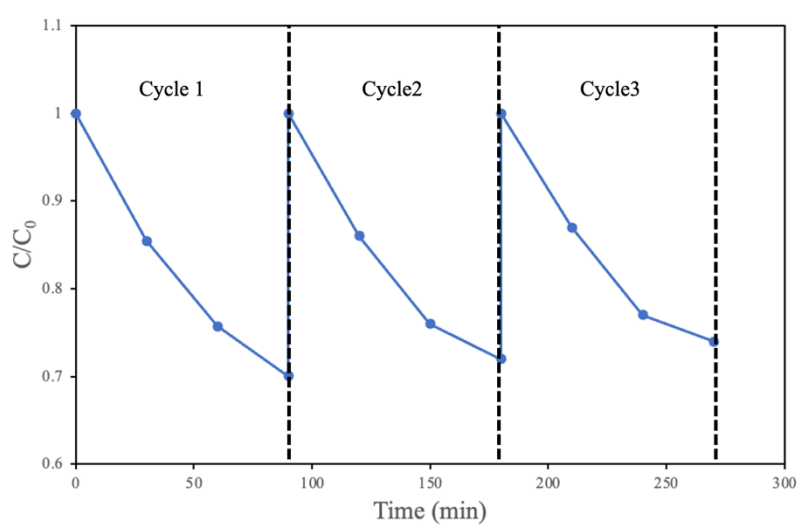
با در نظر گرفتن سطح ویژه $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ، مقدار ثابت سینتیک

نرمال شده k_{norm} برابر با $6 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ به‌دست آمد که می‌تواند به‌عنوان شاخصی برای مقایسه عملکرد نمونه با سایر کاتالیست‌های مزوحفره مورد استفاده قرار گیرد. در مطالعه‌ای با سنتز TiO_2 آلاینده با نقره و گوگرد به روش سل-ژل، با سطح ویژه حدود $66/9 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه بلورک 21 نانومتر و ثابت سینتیکی تخریب رنگ برابر با 0.13 min^{-1} گزارش شده است (۲۱). رضایی و انصافی (۲۲)، در تحقیقی برای ترکیب $\text{TiO}_2\text{-x-MoS}_2$ در دمای 298 درجه کلوین مقدار ثابت سرعت سینتیک 0.07 min^{-1} به‌دست آوردند. همچنین این مقدار برای Ca-doped TiO_2 بین 0.035 min^{-1} تا 0.087 min^{-1} گزارش شد (۲۳). با توجه به ویژگی‌های ساختاری مطلوب نمونه سنتز شده، از جمله سطح ویژه بالا، ساختار مزوحفره منظم و عملکرد فوتوکاتالیستی محصول، این ماده پتانسیل مناسبی برای کاربرد در مقیاس‌های واقعی دارد. یکی از کاربردهای عملی مهم، استفاده در سامانه‌های تصفیه آب برای حذف آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌ها و ترکیبات فنولی است. ساختار مزوحفره موجب تسهیل انتقال جرم و افزایش تماس بین آلاینده و سطح فعال می‌شود. همچنین، با توجه به جذب مؤثر نور در ناحیه مرئی، امکان استفاده از این کاتالیست در سامانه‌های فوتوکاتالیستی خورشیدی نیز وجود دارد.

قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست، می‌تواند مزیتی برای یک فرآیند پایدار برای حذف رنگ باشد. شکل (۸)، فرایند فوتوکاتالیستی نمونه‌ها را در سه دوره حذف رنگ نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که پودر تولید شده پس از سه چرخه استفاده، همچنان برای حذف و تخریب نوری رنگ متیل اورانژ مؤثر بوده است. اگرچه راندمان تخریب پس از سه دوره فرایند تخریب، کمی کاهش یافت، اما نتایج نشان می‌دهد که همچنان فعالیت مؤثر فوتوکاتالیستی وجود دارد. کاهش جزئی در راندمان تخریب رنگ مشاهده شده در نمونه‌ها پس از چندین چرخه را می‌توان به چندین مکانیسم غیرفعال‌سازی احتمالی نسبت داد. یکی از دلایل اصلی، گرفتگی یا انسداد مکان‌های فعال روی سطح جاذب توسط مولکول‌های رنگ یا محصولات تخریب واسطه‌ای آن‌ها است که مانع جذب بیشتر می‌شود. علاوه بر این، تجمع نانوذرات در طول



شکل ۷- منحنی الف) تخریب نوری و ب) سینتیک واکنش نمونه.



شکل ۸- فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها پس از سه دوره استفاده متوالی.

سیتیکی تخریب حدود $42 \text{ min}^{-1} / 0.00$ محاسبه شد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد تقدیر و تشکر می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

علی رضا ضیائی آبیژ: جمع آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج و نگارش مقاله. **سید علی حسن‌زاده تبریزی:** طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر داده‌ها، راهنمایی علمی و بازبینی مقاله. **علی صفار:** طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر داده‌ها، راهنمایی علمی و بازبینی مقاله. **رضا ابراهیمی:** ارائه مشاوره، بازبینی مقاله. **مهدی امیدی:** ارائه مشاوره، بازبینی مقاله.

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر تیتانیای مزوحفره با ساختار حفرات منظم، به روش سل-ژل و به کمک سورفکتانت ساخته شد. محصول تولیدی از نظر فاز کریستالوگرافی تشکیل‌شده و همچنین ویژگی‌های کریستالوگرافی مانند پارامتر و کرنش شبکه مورد بررسی قرار گرفت. برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از آنالیزهای پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، آزمون جذب و واجذب نیتروژن و طیف‌سنجی انعکاسی ماوراءبنفش-مرئی استفاده شد. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که فاز آناتاز با ساختار تتراگونال تشکیل شده است. ابعاد بلورک‌های تیتانیا محاسبه‌شده با روش ویلیامسون-هال بزرگ‌تر از اندازه به‌دست‌آمده با روش شرر بود. نانوذرات تولیدی تقریباً کروی شکل بوده که به یکدیگر چسبیده و شکل آگلومره داده بودند. نتایج میکروسکوپی الکترونی عبوری وجود حفرات منظم را نشان داد. شکاف انرژی نمونه‌ها 3.2 الکترون‌ولت محاسبه شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه تولیدی با تخریب رنگ متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت و ثابت

واژه‌نامه

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. mesopore | 12. X-ray diffraction (XRD) |
| 2. silica | 13. scanning electron microscopy (SEM) |
| 3. sol-gel | 14. transmission electron microscopy (TEM) |
| 4. hydrothermal | 15. diffuse reflectance spectroscopy (DRS) |
| 5. solvothermal | 16. spectrophotometer |
| 6. rutile | 17. adsorption-desorption isotherm |
| 7. anatase | 18. calcination |
| 8. brookite | 19. Brunauer-Emmett-Teller |
| 9. Pluronic P123 | 20. Barrett-Joyner-Halenda |
| 10. sodium dodecyl sulfate (SDS) | 21. ink bottle |
| 11. titanium Isopropoxide (TTIP) | 22. normalized rate constant |

مراجع

1. Ciesla U, Schüth F. Ordered mesoporous materials. Microporous mesoporous Mater. 1999;27(2-3):131-49. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2)
2. ALOthman ZA. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. Mater. 2012;5(12):2874-902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>

3. Suib SL. A review of recent developments of mesoporous materials. *Chem Rec.* 2017;17(12): 1169–83. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700025>
4. Li Z, Liu L, Wang Z, Gao P, Li GK. Synthesis and application of mesoporous materials: Process status, technical problems, and development prospects: A mini-review. *Energy Fuels.* 2023;37(5):3413–27. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03882>
5. Zhang R, Elzatahry AA, Al-Deyab SS, Zhao D. Mesoporous titania: From synthesis to application. *Nano Today.* 2012;7(4):344–66. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.06.012>
6. Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2012;13(3):169–89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
7. Guo Q, Zhou C, Ma Z, Yang X. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. *Adv Mater.* 2019;31(50):1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
8. Swapna MV, Haridas KR. An easier method of preparation of mesoporous anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasonic irradiation. *J Exp Nanosci.* 2016;11(7): 540–9. <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1094189>
9. Yu JC, Zhang L, Zheng Z, Zhao J. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity. *Chem Mater.* 2003;15(11):2280–6. <https://doi.org/10.1021/cm0340781>
10. Niu B, Wang X, Wu K, He X, Zhang R. Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology. *Mater.* 2018; 11(10):1910. <https://doi.org/10.3390/ma11101910>
11. Sule R, James UE. Synthesis of mesoporous TiO₂ using aloe vera extract for solar cell applications. *Case Stud Chem Environ Eng.* 2024;10:101004. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.101004>
12. Antonelli DM, Ying JY. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol–gel method. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1995;34(18): 2014–7. <https://doi.org/10.1002/anie.199520141>
13. Alam MA, Ahmed S, Bishwas RK, Mostofa S, Jahan SA. X-ray crystallographic diffraction study by whole powder pattern fitting (WPPF) method: Refinement of crystalline nanostructure polymorphs TiO₂. *S Afr J Chem Eng.* 2025;51:68–77. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.10.010>
14. Alam MK, Hossain MS, Bahadur NM, Ahmed S. A comparative study in estimating of crystallite sizes of synthesized and natural hydroxyapatites using Scherrer Method, Williamson-Hall model, Size-Strain Plot and Halder-Wagner Method. *J Mol Struct.* 2024; 1306:137820. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137820>
15. Pang W, Li Y, DeLuca LT, Liang D, Qin Z, Liu X, et al. Effect of metal nanopowders on the performance of solid rocket propellants: A review. *Nanomater.* 2021; 11(10):2749. <https://doi.org/10.3390/nano11102749>
16. Myrick ML, Simcock MN, Baranowski M, Brooke H, Morgan SL, McCutcheon JN. The Kubelka-Munk diffuse reflectance formula revisited. *Appl Spectrosc Rev.* 2011;46(2):140–65. <https://doi.org/10.1080/05704928.2010.537004>
17. Makuła P, Pacia M, Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *J Phys Chem Lett.* 2018;9(23):6814–7. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>
18. Serpone N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *J Phys Chem B* 2006;110(48):24287–93. <https://doi.org/10.1021/jp065659r>
19. Dette C, Pérez-Osorio MA, Kley CS, Punke P, Patrick CE, Jacobson P, et al. TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano Lett.* 2014;14(11):6533–8. <https://doi.org/10.1021/nl503131s>
20. Zawadzki P, Kudlek E, Dudziak M. Kinetics of the photocatalytic decomposition of bisphenol a on modified photocatalysts. *J Ecol Eng.* 2018;19(4). <https://doi.org/10.12911/22998993/89651>
21. Zolfaghari A, Raitsian M, Ashjari M. Photocatalytic degradation, study of optical and nanostructural properties of TiO₂ nanoparticles with silver and sulfur doping in the anatase crystalline phase. *Nanomater.* 2021;71–85. (In Persian). <https://doi.org/20.1001.1.20086156.1400.13.46.1.5>
22. Rezaei M, Ensafi AA. TiO₂-x-MoS₂ heterostructure: A study of kinetic, thermodynamic, and scavenging agents' effects in photodegradation. *Mater Sci Semicond Process.* 2025;188:109162. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.109162>
23. Mondal A, Islam S, Zaman SM, Sultana M, Abedin MM, Chakraborty AK, et al. Fabrication of Ca-doped TiO₂ for enhanced methylene blue degradation under UV-Vis irradiation. *Next Mater.* 2025;7:100392. <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2024.100392>
24. Verma V, Saroj S, Jaiswal VK, Singh SV. Remediation of methylene blue water solution with iodine doped TiO₂ nanoparticles and their regeneration: For reuse and check phytotoxicity level of treated water. *Opt Mater.* 2024;152:115521. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115521>
25. Nguyen VN, Leu HJ, Phan HN, Nguyen TT, Ngo DH. Investigating the Recovery of PVDF/TiO₂ Photocatalyst for Methylene Blue Degradation. *Processes* 2025;13(5):1392. <https://doi.org/10.3390/pr13051392>
26. Li B, Zhang X, Yang X, Xu Y, Chun W, Hao Q, et al. Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanoparticles immobilized on self-pillared pentasil zeolite nanosheets: An efficient visible-light-driven degradation photocatalyst. *Appl Surf Sci.* 2024;677:161000. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161000>