

ارزیابی فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂ ایجاد شده توسط فرایند پاشش شعله ای

امیرحسین نویدپور^{۱*}، مهدی صالحی^۲، مهدی امیرنصر^۳، حمیدرضا سلیمی جزی^۴، مهرا ن آذرپور سیاهکلی^۱، یعقوب کلانتری^۱

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۴- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

*عهده دار مکاتبات: a.navidpour@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۲۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۹)

چکیده: در میان روش های مختلفی که برای تخریب آلاینده های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است، فرایندهای اکسایش پیشرفته (مانند فرایند فتوکاتالیتیکی) به دلیل ویژگی های خاص خود مورد توجه قرار گرفته اند. در این پژوهش، پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-10wt% TiO₂ به روش پاشش شعله ای تولید شده است. پودرهای تیتانیا (TiO₂ با ۷۵٪ آناناز و ۲۵٪ روتیل) و فریت روی (ZnFe₂O₄) سنتز شده توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی با یکدیگر مخلوط (با نسبت وزنی ۱ به ۹) و بر روی زیرلایه ای از فولاد زنگ نزن ۳۱۶ پوشش داده شدند. برای ارزیابی ساختار، مورفولوژی و شدت جذب نور پوشش، به ترتیب دستگاه های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و اسپکترومتر UV-VIS-NIR مورد استفاده قرار گرفته اند. فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش ایجاد شده، توسط رنگ زدایی محلول رنگی متیلن بلو با غلظت ۵ mg/Lit مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج ارزیابی ها نشان داده است که پوشش کامپوزیتی حاصل از فرایند پاشش شعله ای، دارای جذب نور و فعالیت فتوکاتالیتیکی نسبتا مناسبی در تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ متیلن بلو (تحت تابش نور مرئی) است.

واژه های کلیدی:

پوشش، پاشش شعله ای، ZnFe₂O₄، TiO₂، متیلن بلو.

۱- مقدمه

گزارش شده است که تصفیه ی پساب های حاوی این رنگ ها با استفاده از فرایندهای بیولوژیکی و تصفیه ی متداول (مانند انعقاد و لخته سازی) چندان موثر نیست [۵]. معمولا پسماندهای تولید شده در فرایندهای متداول تصفیه، سبب ایجاد مشکلات زیست محیطی دیگری می شود [۵]. از فرایندهای مختلفی به منظور تخریب آلاینده های آلی و نیز برخی از رنگ های آزو استفاده

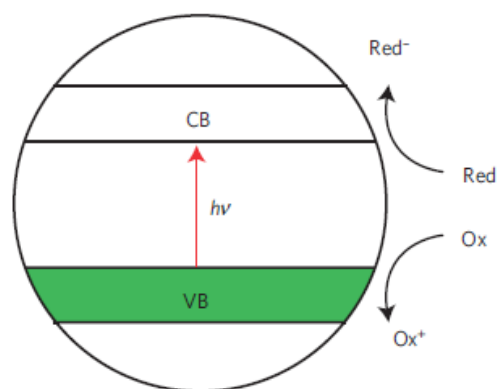
هر سال، هزاران ترکیب آلی جدید به ترکیبات آلی موجود اضافه می شود [۱]. از طرفی مقداری از رنگ های آزو (که بزرگ ترین و از مهم ترین گروه رنگ های سنتزی بوده و حاوی باند آزو و و یک یا چند سیستم آروماتیک می باشند) پس از مصرف، در پساب های نساجی باقی مانده و ورود آن ها به محیط زیست سبب اختلال شدید محیط های آبی می شود [۲-۸].

با وجود این که TiO_2 و ZnO به طور گسترده در کاربردهای فتوکاتالیتیکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند دارای محدودیت‌هایی از جمله عدم امکان استفاده تحت تابش نور مرئی هستند [۲۰-۲۱]. ZnFe_2O_4 که دارای کاربردهای زیادی از جمله فرایندهای کاتالیتیکی [۲۲]، فتوکاتالیتیکی [۲۳] و سنسورهای گازی [۲۴] می‌باشد نه تنها می‌تواند تحت تابش نور مرئی فتواکتیو باشد بلکه دارای فعالیت فتوکاتالیتیکی مناسبی نیز می‌باشد [۲۳]. از فرایندهای مختلفی به منظور پوشش دادن فریت روی (ZnFe_2O_4) استفاده شده است که در این بین می‌توان به رسوب شیمیایی بخار [۲۵]، رسوب لیزری [۲۶] و پاشش پلاسمایی [۲۷] اشاره نمود. پاشش حرارتی به عنوان یک روش صنعتی و کارآمد، دارای توانایی ایجاد گسترده‌ی وسیعی از پوشش‌های سرامیکی بر روی انواع مختلفی از زیرلایه‌ها است. ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش مورد استفاده در پاشش حرارتی، پاشش شعله‌ای می‌باشد. ایجاد پوشش‌هایی با تخلخل و زیری سطح نسبتاً زیاد از ویژگی‌های مربوط به این فرایند است. بر این اساس در این پژوهش از مخلوط پودرهای TiO_2 و ZnFe_2O_4 برای ایجاد یک پوشش کامپوزیتی به روش پاشش شعله‌ای استفاده شده است. سپس فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش حاصل، توسط تخریب رنگ متیلن بلو (MB) به عنوان یک آلاینده‌ی آلی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

از آنجایی که برخی محققین تاثیر افزودن مقادیری از فریت روی (۳، ۱۵ و ۳۰ درصد وزنی) را بر فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش‌های بر پایه‌ی تیتانیا (ایجاد شده توسط پاشش پلاسمایی) مورد ارزیابی قرار داده‌اند [۲۸] و از آنجایی که استفاده از فرایند پاشش شعله‌ای می‌تواند سبب کاهش مقدار فاز آاناتاز در تیتانیا شود (نسبت به پودر اولیه) [۲۹]، در این پژوهش، پودر فریت روی که توسط فرایند آلیازسازی مکانیکی و سپس زینتر کردن-خرد کردن (sintering-crushing) سنتز شده است با درصد وزنی نسبتاً کمی از پودر تیتانیا مخلوط شده است (۹۰٪).

شده است. یکی از فرایندهای زیست سازگار مورد استفاده، فرایند فتوکاتالیتیکی می‌باشد که به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۹-۱۱]. از جمله مزایای این فرایند، می‌توان به این چند مورد اشاره کرد: ۱- فرایند فتوکاتالیتیکی می‌تواند در فشار اتمسفر و دمای محیط انجام شود. ۲- این فرایند برخلاف روش‌های متداولی که آلاینده‌ها را از یک شکل به شکل دیگر تبدیل می‌کند باعث تشکیل محصولات بی‌ضرر می‌شود. ۳- این فرایند می‌تواند برای پالایش فازهای مایع، گاز و جامد (خاک) به کار گرفته شود. ۴- این فرایند می‌تواند برای بازیابی فلزات و یا تبدیل آن‌ها به حالات فلزی غیر سمی (یا با سمیت کم‌تر) استفاده شود. ۵- معمولاً مشکل پسماند ندارد [۵، ۱۲-۱۵]. تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در این فرایند، نقش مهمی در تخریب آلاینده‌های آلی فراهم می‌کند [۵]. شمایی از فرایند فتوکاتالیتیکی در شکل (۱) نشان داده شده است [۱۶]. وقتی که یک نیمه هادی (مثلاً TiO_2) در معرض تابشی با طول موج کم‌تر از لبه‌ی جذب آن قرار گیرد (مثلاً در مورد تیتانیا کم‌تر از ۴۲۰ nm) الکترون‌ها از لایه‌ی ظرفیت به لایه‌ی رسانش آن منتقل می‌شوند. زوج الکترون-حفره‌ی ایجاد شده در تماس با آب و اکسیژن موجود منجر به تولید یون‌های سوپر اکسید و رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند که سبب تخریب آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به H_2O ، CO_2 و یا ترکیب‌های آلی بدون ضرر واسطه می‌شوند [۱۷]. استفاده به عنوان سنسور گازی، از دیگر کاربردهای برخی از این نیمه هادی‌ها است [۱۸-۱۹].



شکل (۱): شمایی از فرایند فتوکاتالیتیکی [۱۶]

اندازه‌گیری شده است. آنالیز DRS (طیف سنجی بازتابشی انکساری) جهت تعیین شدت جذب نور استفاده می‌شود. بدین جهت، میزان انعکاس نور (R) از مخلوط پودری ZnFe₂O₄-TiO₂ و پوشش کامپوزیتی ایجاد شده، توسط اسپکتروفوتومتر UV-vis-NIR (مدل JUSCO V-570) تجهیز شده با لوازم انعکاسی اندازه‌گیری شده است. سپس جهت تعیین شدت جذب نور در طول موج‌های ۲۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر از رابطه‌ی (۱) که همان معادله‌ی Kubelka-Munk می‌باشد، استفاده شده است [۳۱].

$$F(R) = (1-R)^2 / (2R) \quad (1)$$

در این معادله، F(R) معیار Kubelka-Munk و نشان دهنده‌ی شدت جذب نور و R معرف میزان انعکاس نور می‌باشد. به منظور ارزیابی فعالیت فتوکاتالیتیکی از یک فتوراکتور، شامل لامپ‌های LED با توان ۱۲ W استفاده شده است. پس از تهیه‌ی محلول MB با غلظت ۰/۲ mg/L ± ۵، از همزن مغناطیسی برای همگن کردن استفاده شده است. هر ۲۰ دقیقه، لامپ‌ها خاموش و غلظت آلاینده‌ی رنگی توسط UV-Vis spectrophotometer (مدل SPECTRA 162-Fanavary Tajhizat Sanjesh) اندازه‌گیری شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی مخلوط پودرهای ZnFe₂O₄ و TiO₂ مورد استفاده برای فرایند پاشش شعله‌ای در شکل (۲-الف) نشان داده شده است. ذرات کروی شکل که برخی از آن‌ها با رنگ قرمز (و با عدد شماره ۱) نشان داده شده‌اند، ذرات تیتانیا و ذرات گوشه دار که برخی از آن‌ها با رنگ سفید (و با عدد شماره ۲) نشان داده شده‌اند، ذرات فریت روی هستند. همان‌گونه که قابل مشاهده است ذرات تیتانیا به خوبی در بین ذرات فریت روی توزیع شده‌اند. آنالیز EDS ذرات کروی و گوشه دار، به ترتیب در شکل-

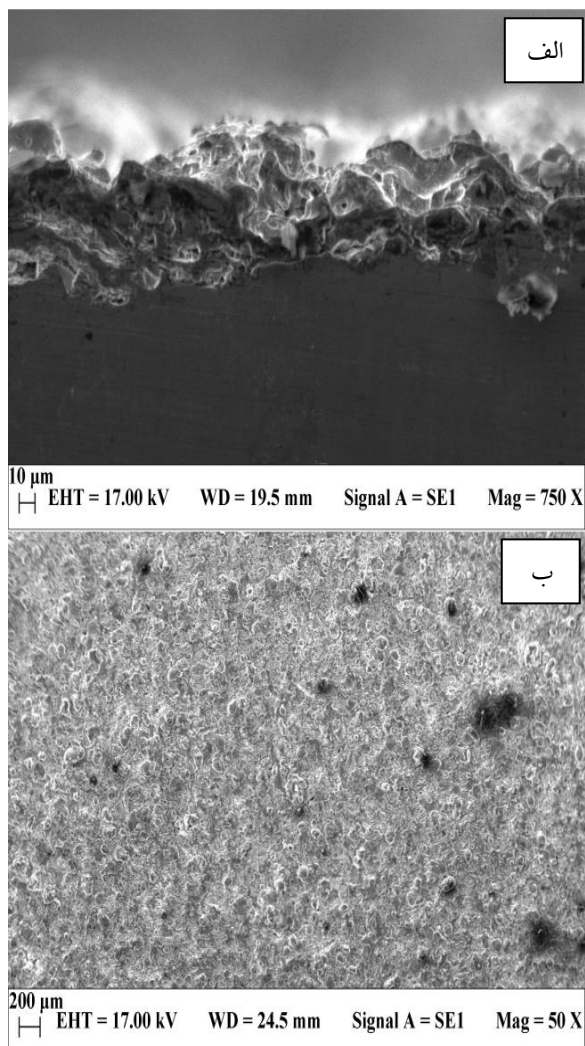
وزنی فریت روی به ۱۰٪ (وزنی تیتانیا). پودر فریت روی مورد استفاده دارای اندازه‌ی ذره در گستره‌ی ۱۰۰-۲۰ میکرون و خلوص بالای ۹۵٪ بوده است. لازم به ذکر است که از نانو ذرات آگلومره و گرانوله شده‌ی Degussa P25/20 به عنوان پودر TiO₂ برای ایجاد پوشش کامپوزیتی استفاده شده است. پودر TiO₂ دارای دو فاز آناز و روتیل (۷۵ درصد حجمی فاز آناز و ۲۵ درصد حجمی فاز روتیل) می‌باشد. متوسط اندازه‌ی ذرات پودر تیتانیا، ۲۰ nm و متوسط اندازه‌ی گرانوله‌ی ذرات، ۲۰ μm می‌باشد. سپس از یک همزن، برای همگن کردن مخلوط پودری ZnFe₂O₄ و TiO₂ استفاده شده است. از ورق فولاد زنگ نزن ۳۱۶ با ضخامت ۵ میلی‌متر، به عنوان زیرلایه استفاده شده است. پاشش شعله‌ای با استفاده از سوخت گاز استیلن و اکسیژن انجام شده و تفنگ پاشش شعله‌ای مورد استفاده، ساخت شرکت METALLIZATION بوده است. پارامترهای مورد استفاده جهت انجام فرایند پاشش شعله‌ای در جدول (۱) نشان داده شده است. به دلیل نزدیک بودن نقطه‌ی ذوب فریت روی به نقطه‌ی ذوب هماتیت، از یکی از پارامترهای مورد استفاده برای پاشش شعله‌ای هماتیت [۳۰] در مورد این پوشش نیز استفاده شده است. به منظور بررسی ساختار کریستالی مخلوط پودرهای اولیه و پوشش کامپوزیتی ایجاد شده از آنالیز XRD (دستگاه Philips) استفاده شده است. جنس آند از مس و طول موج مورد استفاده، ۱/۵۴ آنگستروم بوده است.

جدول (۱): پارامترهای مورد استفاده در فرایند پاشش شعله‌ای

فاصله‌ی پاشش (cm)	نرخ جریان استیلن (L/min)	نرخ جریان اکسیژن (L/min)	نرخ تغذیه‌ی پودر (gr/min)
۲۰	۵۲	۴۲	۱۸

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Philips X130) جهت بررسی مورفولوژی مخلوط پودری اولیه و نیز سطح مقطع و توپوگرافی سطحی پوشش استفاده شده است. زبری سطح پوشش (R_a) نیز توسط دستگاه زبری سنج Taylor-Hobson

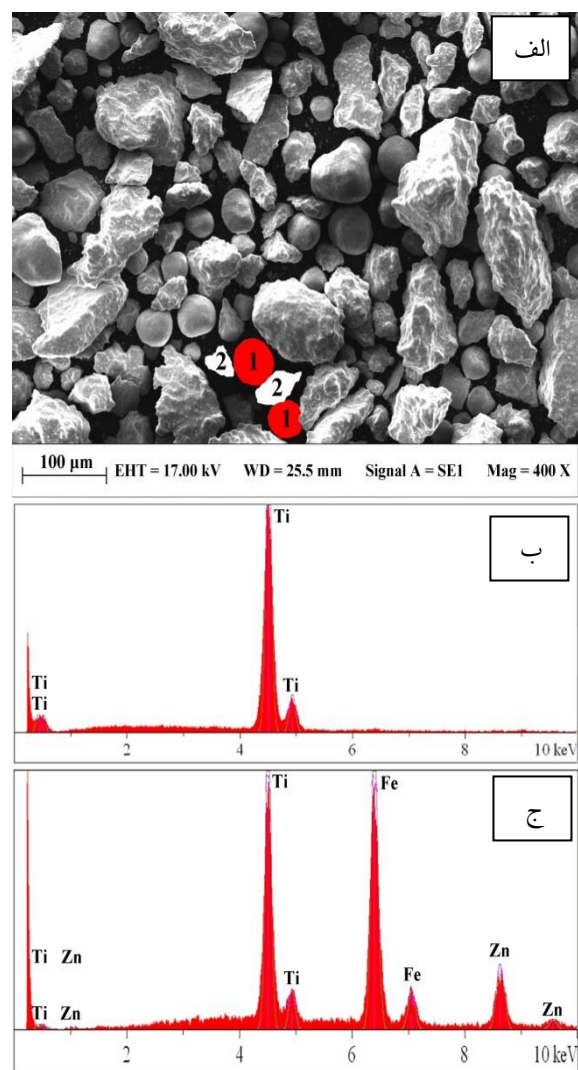
مورفولوژی و توپوگرافی پوشش کامپوزیتی ایجاد شده در شکل (۳) نشان داده شده است. همان گونه که قابل مشاهده است، ذرات ذوب شده و نیز نیمه ذوب شده که از مشخصه‌های فرایند پاشش حرارتی (از جمله پاشش شعله‌ای) هستند در این شکل نیز نمایان است. شکل (۳-ب) نیز نشان دهنده‌ی زبری سطحی نسبتاً مناسب ایجاد شده در این فرایند است. زبری سطح اندازه‌گیری شده، دارای مقدار $R_a = 16/3 \pm 1/0 \mu\text{m}$ بوده است که زبری نسبتاً مناسبی می‌باشد. همان گونه که توسط برخی محققین اشاره شده است، معمولاً با افزایش سطح موثر، راندمان فرایند فتوکاتالیتیکی نیز افزایش می‌یابد [۲۸].



شکل (۳): (الف): مورفولوژی سطح مقطع و (ب): توپوگرافی سطحی،

پوشش کامپوزیتی $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

های (۲-ب) و (۲-ج) نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به عنصر Ti در شکل (۲-ب)، معرف پودر کروی TiO_2 است. این در حالی است که در شکل (۲-ج)، پیک‌های Zn و Fe که مربوط به پودر گوشه دار فریت روی هستند مشاهده می‌شود. به دلیل استفاده از نانو ذرات آگلومره شده‌ی TiO_2 ، پیک‌های Ti که مربوط به فاز TiO_2 هستند نیز در آنالیز EDS ذرات فریت روی مشاهده می‌شود. این امر می‌تواند ناشی از قرارگیری نانو ذرات TiO_2 در خلل و فرج ذرات گوشه دار فریت روی باشد (پس از مخلوط کردن فیزیکی پودرها).



شکل (۲): (الف): مورفولوژی مخلوط پودری ZnFe_2O_4 و TiO_2 ، (ب):

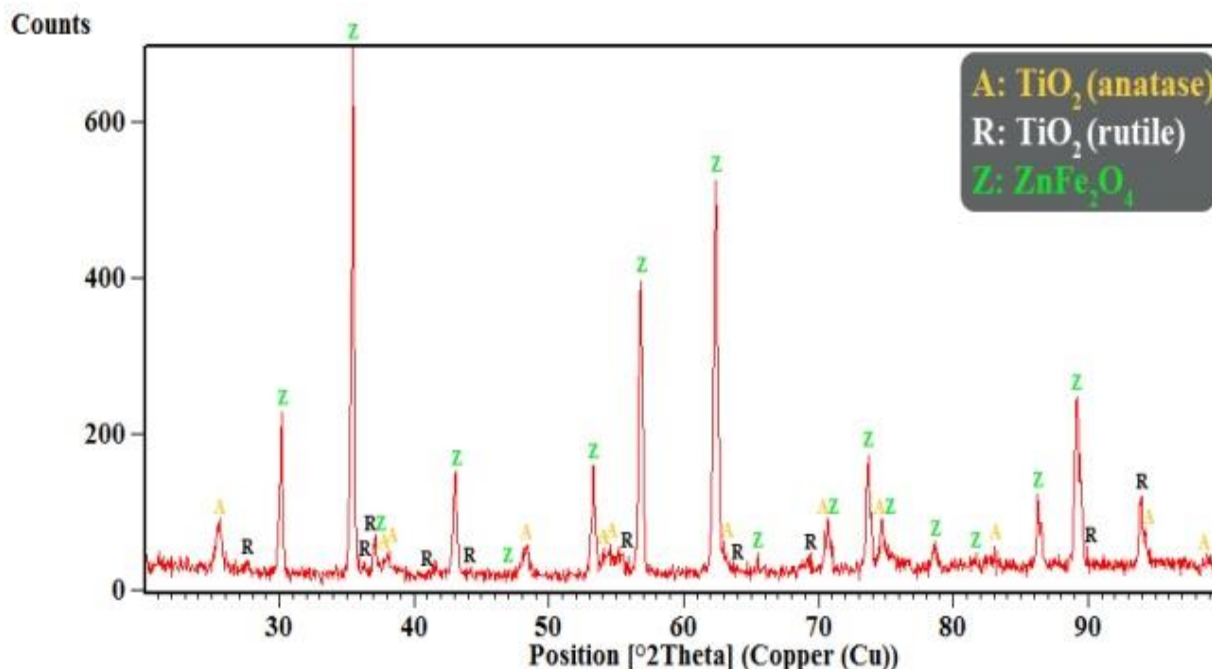
آنالیز EDS ذرات کروی TiO_2 و (ج): آنالیز EDS ذرات گوشه دار

ZnFe_2O_4

سه فاز موجود، دو فاز آناتاز و روتیل مربوط به تیتانیا و فاز دیگر مربوط به فریت روی می باشد.

۳-۲- بررسی های فازی توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری ZnFe₂O₄-TiO₂ در شکل (۴) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود از



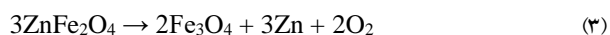
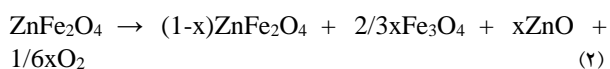
شکل (۴): الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری ZnFe₂O₄-TiO₂

تشکیل فاز غیر تعادلی Fe_{0.85-x}Zn_xO نیز می تواند به دنبال واکنش های (۴) و (۵) اتفاق بیفتد.



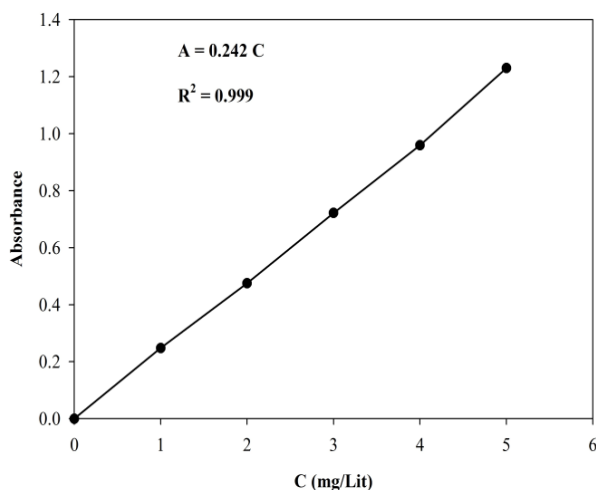
هم چنین گزارش شده است که تجزیه کامل فریت روی می تواند در چهار مرحله رخ دهد: ۱- تبدیل فریت روی به اکسید روی و مگنتیت، ۲- احیای مگنتیت به وستیت، ۳- تشکیل Fe_{0.85-x}Zn_xO و ۴- احیای وستیت به آهن [۳۵]. فاز FeTiO₃ نیز می تواند در نتیجه انجام واکنش شیمیایی بین فازهای TiO₂ و ZnFe₂O₄ تشکیل شود [۲۸].

الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂ در شکل (۵) نشان داده شده است. مشاهده می شود که هر سه فاز موجود در مخلوط پودری اولیه، تحت تاثیر استحاله فازی قرار گرفته اند. در فرایند پاشش شعله ای، دمای شعله ای ایجاد شده در محدوده ۲۵۰۰-۳۰۰۰ درجه سانتیگراد قرار دارد [۳۲] که می تواند سبب انجام استحاله فازی در مواد پاششی شود. استحاله فازی فریت روی در دماهای بالا می تواند بر اساس واکنش های (۲) و (۳) انجام شود [۳۳-۳۴].



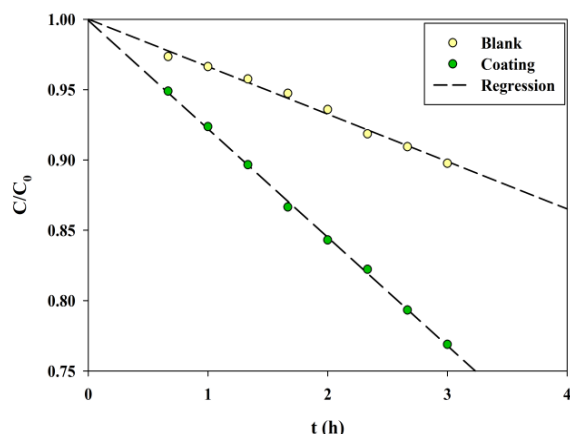
۳-۴- ارزیابی فعالیت فتوکاتالیتیکی

منحنی کالیبراسیون رنگ MB (میزان جذب بر حسب غلظت) در شکل (۸) نشان داده شده است. با توجه به خطی بودن این منحنی، از غلظت ۵ mg/L برای ارزیابی میزان فعالیت فتوکاتالیتیکی استفاده شده است.

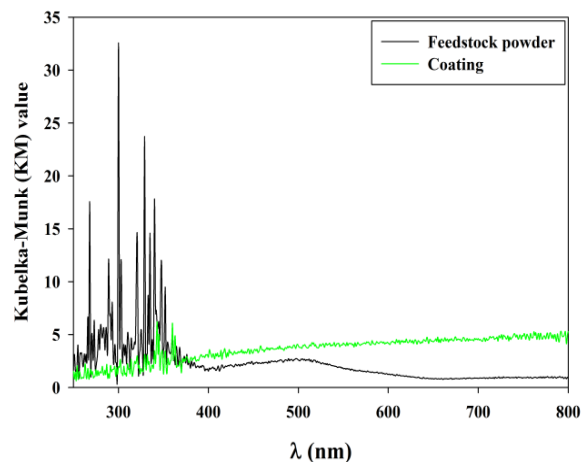


شکل (۸): منحنی کالیبراسیون محلول MB [۳۰]

به منظور بررسی تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ MB با استفاده از پوشش ایجاد شده، میزان تخریب این رنگ در ابتدا بدون حضور کاتالیست (پوشش) اندازه گیری شده است (در مدت زمان ۳ ساعت). نمودارهای C/C₀ بر حسب زمان (h) برای نمونه‌ی شاهد و نیز نمونه‌ی پوشش داده شده در شکل (۹) نشان داده شده است (پس از نرماله شدن).

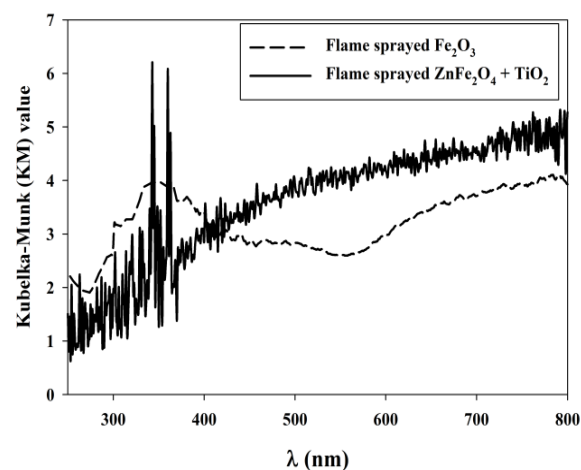


شکل (۹): نمودار C/C₀ برای نمونه‌ی شاهد [۳۰] و پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂



شکل (۶): شدت جذب نور مخلوط پودری ZnFe₂O₄-TiO₂ و پوشش کامپوزیتی ایجاد شده

شدت جذب نور پوشش ایجاد شده توسط فرایند پاشش شعله‌ای هماتیت [۳۰] با پوشش ایجاد شده توسط مخلوط پودری ZnFe₂O₄-TiO₂ (توسط فرایند پاشش شعله‌ای) در شکل (۷) مقایسه شده است.



شکل (۷): شدت جذب نور پوشش‌های ایجاد شده توسط فرایند پاشش شعله-ای Fe₂O₃ [۳۰] و مخلوط پودری ZnFe₂O₄-TiO₂

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پوشش ایجاد شده توسط مخلوط پودری ZnFe₂O₄-TiO₂ دارای شدت جذب نور بیش‌تری (در محدوده‌ی نور مرئی) می‌باشد که می‌تواند بر فعالیت فتوکاتالیتیکی این پوشش (تحت تابش نور مرئی) موثر باشد.

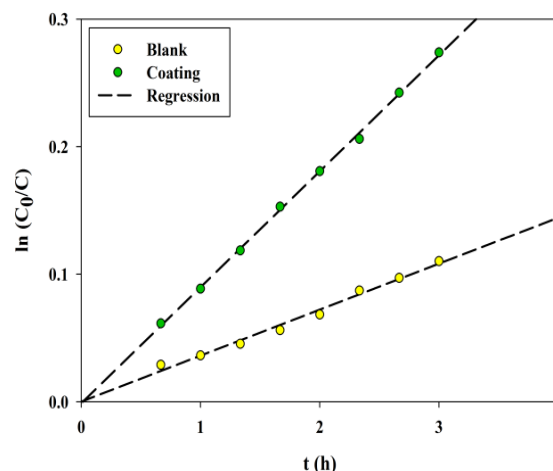
مشاهده می‌شود که ثابت سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ MB با استفاده از پوشش ایجاد شده در مقایسه با نمونه‌ی شاهد، افزایش یافته است که نشان‌دهنده‌ی فتوکاتیویتی نسبتاً مناسب پوشش ایجاد شده در تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ MB است. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که ثابت سرعت ظاهری تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ MB (تحت تابش نور مرئی) با استفاده از پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂ نسبت به پوشش اکسید آهن ایجاد شده توسط فرایند پاشش شعله‌ای [۳۰] افزایش یافته است. همان‌گونه که در شکل (۷) قابل مشاهده است، پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂ دارای شدت جذب نور بیش‌تری نسبت به پوشش اکسید آهن می‌باشد. از طرف دیگر، فریت روی می‌تواند دارای فعالیت فتوکاتالیتیکی بیش‌تری نسبت به هماتیت باشد. گزارش شده است که در برخی موارد، فریت روی دارای فعالیت فتوکاتالیتیکی بیش‌تری نسبت به نیمه هادی‌های فعالی مانند تیتانیا و اکسید روی بوده است [۳۹]. لذا فعالیت فتوکاتالیتیکی بیش‌تر پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂ نسبت به پوشش اکسید آهن، می‌تواند به این عوامل نسبت داده شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای تولید پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂ از فرایند پاشش شعله‌ای استفاده شده است. نمونه‌ی پوشش داده شده تحت آزمون‌های XRD، SEM، اسپکتروفتومتر UV-VIS و در نهایت آزمون تعیین فعالیت فتوکاتالیتیکی قرار گرفته است. نتایج حاصل به صورت زیر می‌باشد:

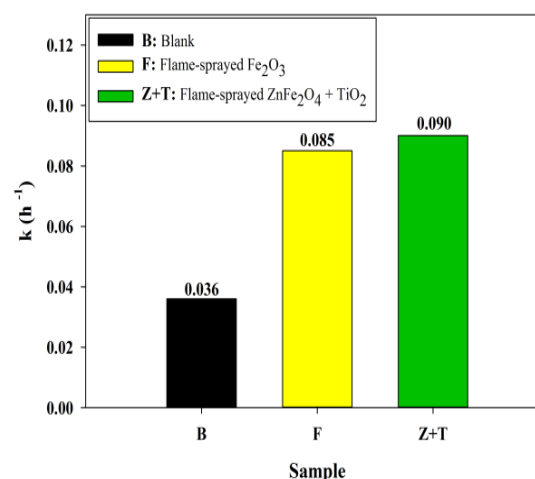
- ۱- ساخت پوشش فتوکاتالیست از مخلوط پودرهای TiO₂ و ZnFe₂O₄ توسط فرایند پاشش شعله‌ای امکان‌پذیر می‌باشد.
- ۲- پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂ می‌تواند شدت جذب نور بیش‌تری نسبت به پوشش اکسید آهن ایجاد شده توسط فرایند پاشش شعله‌ای داشته باشد.

نمودار $\ln(C_0/C)$ بر حسب زمان واکنش (h) نیز در شکل (۱۰) نشان داده شده است (پس از نرماله شدن). وجود رابطه‌ی خطی بین $\ln(C_0/C)$ و زمان فرایند، نشان‌دهنده‌ی تبعیت تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ MB از یک رابطه‌ی سینتیکی درجه‌ی اول می‌باشد.



شکل (۱۰): نمودار $\ln(C_0/C)$ برای نمونه‌ی شاهد [۳۰] و پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂

ثابت سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ MB برای نمونه‌ی شاهد و نیز نمونه‌ی پوشش داده شده، در شکل (۱۱) نشان داده شده است.



شکل (۱۱): ثابت سرعت ظاهری واکنش برای نمونه‌ی شاهد [۳۰]، پوشش هماتیت ایجاد شده توسط فرایند پاشش شعله‌ای [۳۰] و پوشش کامپوزیتی ZnFe₂O₄-TiO₂ ایجاد شده توسط فرایند پاشش شعله‌ای

- [7] T. Joshi, L. Iyengar, K. Singh & S. Garg, "Isolation, identification and application of novel bacterial consortium TJ-1 for the decolorization of structurally different azo dyes", *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 7115-7121, 2008.
- [۸] ع. اسدی، ر. ناطقی، س. ناصری، م. محمدیان، ح. محمدی و غ. بنیادی نژاد، "کاربرد فرایند فتوکاتالیستی UV/NiO در حذف رنگزای پلی آزوی مستقیم" مجله آب و فاضلاب، شماره ۳، صفحه ۸۴-۷۸، ۱۳۹۱.
- [9] W. Zhou, L. Lin, W. Wang, L. Zhang, Q. Wu, J. Li & L. Guo, "Hierarchical mesoporous hematite with electron-transport channels and its improved performances in photocatalysis and lithium ion batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, pp. 7126-7133, 2011.
- [10] J. Bandara, U. Klehm & J. Kiwi, "Raschig rings- Fe_2O_3 composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 76, pp. 73-81, 2007.
- [11] S. Mozia, M. Tomaszewska & A. W. Morawski, "Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18", *Desalination*, Vol. 185, pp. 449-456, 2005.
- [12] N. Daneshvar, D. Salari & A. R. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 157, pp. 111-116, 2003.
- [13] N. Daneshvar, D. Salari & A. R. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 ", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 162, pp. 317-322, 2004.
- [۱۴] ا. جمال، ا. غلامپور، س. جانی تباردرزی و ع. رضایی، "بررسی کاربرد فتوکاتالیست‌ها و نانو فتوکاتالیست‌ها در حذف آلاینده‌های زیست محیطی و مکانیسم اثر آن‌ها"، اولین همایش تخصصی محیط زیست، ۱۳۸۵.
- [15] Akyol, H. C. Yatmaz & M. Bayramoglu, "Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 54, pp. 19-24, 2004.
- ۳- پوشش کامپوزیتی $ZnFe_2O_4-TiO_2$ می‌تواند فعالیت فتوکاتالیستی بیش‌تری نسبت به پوشش اکسید آهن ایجاد شده توسط فرایند پاشش شعله‌ای داشته باشد.
- ### ۵- تشکر و قدردانی
- از شرکت پودر افشان و دانشکده‌ی بهداشت دانشگاه اصفهان به دلیل فراهم نمودن شرایط و امکانات لازم برای پوشش‌دهی نمونه‌ها و نیز انجام آزمون فتوکاتالیستی تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.
- ### ۶- مراجع
- [1] N. L. Nemerow, F. J. Agardy, P. Sullivan & J. A. Salvato, "Environmental engineering: water, wastewater, soil and groundwater treatment and remediation", John Wiley & Sons, New York, 2009.
- [2] N. Daneshvar, S. Aber, V. Vatanpour & M. H. Rasoulifard, "Electro-fenton treatment of dye solution containing orange II, Influence of operational parameters", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 615, pp. 165-174, 2008.
- [3] Lopes, S. Martins, A. Morao, M. Magrinho & I. Goncalves, "Degradation of a textile dye C. I. direct red 80 by electrochemical processes", *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 22, pp. 279-294, 2004.
- [4] W. Somasiri, X. F. Li, W. Q. Ruan & C. Jian, "Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater", *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 3692-3699, 2008.
- [۵] ح. موحدیان عطار و ر. رضایی، "بررسی کارآیی فناوری اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته (APO) در تجزیه رنگزای پلی آزوی مستقیم با فرآیند UV/H_2O_2 "، مجله آب و فاضلاب، شماره ۵۹، صفحه ۸۳-۸۳، ۱۳۸۵، ۷۵.
- [6] Y. Peng, D. Fu, R. Liu, F. Zhang & X. Liang, " $NaNO_2/FeCl_3$ catalyzed wet oxidation of the azo dye acid orange 7", *Chemosphere*, Vol. 71, pp. 990-997, 2008.

- precursor by aerosol assisted chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 3664-3668, 2010.
- [26] Timopheev, A. M. Azevedo, N. A. Sobolev, K. Brachwitz, M. Lorenz, M. Ziese, P. Esquinazi & M. Grundmann, “Magnetic anisotropy of epitaxial zinc ferrite thin films grown by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films*, Vol. 527, pp. 273-277, 2013.
- [27] R. Dom, G. Sivakumar, N. Y. Hebalkar, S. V. Joshi & P. H. Borse, “Deposition of nanostructured photocatalytic zinc ferrite films using solution precursor plasma spraying”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 562-570, 2012.
- [28] Y. Zeng, J. Liu, W. Wu & C. Ding, “Photocatalytic performance of plasma sprayed $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 2398-2402, 2005.
- [29] M. Bozorgtabar, M. Rahimipour & M. Salehi, “Effect of thermal spray processes on anatase-rutile phase transformation in nano-structured TiO_2 photo-catalyst coatings”, *Surface Engineering*, Vol. 26, pp. 422-427, 2010.
- [30] H. Navidpour, M. Salehi, M. Amirnasr, H. R. Salimijazi, M. Azarpour Siahkali, Y. Kalantari & M. Mohammadnezhad, “Photocatalytic iron oxide coatings produced by thermal spraying process”, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 24, pp. 1487-1497, 2015.
- [31] M. Bozorgtabar, M. Rahimipour, M. Salehi & M. Jafarpour, “The photo-absorption and surface feature of nano-structured TiO_2 coatings”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol. 56, pp. 346-348, 2011.
- [32] R. J. Talib, S. Saad, M. R. M. Toff & H. Hashim, “Thermal spray coating technology – a review”, *Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 11, pp. 109-117, 2003.
- [33] P. Hu, D. A. Pan, X. F. Wang, J. J. Tian, J. Wang, S. G. Zhang & A. A. Volinsky, “Fuel additives and heat treatment effects on nanocrystalline zinc ferrite phase composition”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 569-573, 2011.
- [34] H. Kaneko, T. Kodama, N. Gokon, Y. Tamaura, K. Lovegrove & A. Luzzi, “Decomposition of Zn-ferrite for O_2 generation by concentrated solar
- [16] X. Xu, C. Randorn, P. Efstathiou & J. T. S. Irvine, “A red metallic oxide photocatalyst”, *Nature Materials*, Vol. 11, pp. 595-598, 2012.
- [17] C. Lee, H. Choi, C. Lee & H. Kim, “Photocatalytic properties of nano-structured TiO_2 plasma sprayed coating”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 173, pp. 192-200, 2003.
- [۱۸] ا. نکوبین و م. خدیوی، “بررسی و مطالعه عملکرد سنسور گازی ساخته شده از پوشش نانو سیمی اکسید روی”، *مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، شماره ۳، صفحه ۱۱۳-۱۰۷، ۱۳۹۲.
- [۱۹] ح. غیور، ا. نکوبین و ا.ع. نوریبخش، “پوشش نانو سیم‌های اکسید روی بر روی الکتروود آرایه‌های درهم تنیده طلا و بررسی عملکرد نانو حسگر گازهای الکلی”، *مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، شماره ۲، صفحه ۲۲-۱۳، ۱۳۹۵.
- [20] M. Miki-Yoshida, V. Collins-Martinez, P. Amezaga-Madrid & A. Aguilar-Elguezabal, “Thin films of photocatalytic TiO_2 and ZnO deposited inside a tubing by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, Vol. 419, pp. 60-64, 2002.
- [21] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy & V. Murugesan, “Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2 ”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 77, pp. 65-82, 2003.
- [22] Khazaei, A. Ranjbaran, F. Abbasi, M. Khazaei & A. R. Moosavi-Zare, “Synthesis, characterization and application of ZnFe_2O_4 nanoparticles as A heterogeneous ditopic catalyst for the synthesis of pyrano[2,3-d] pyrimidines”, *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 13643-13647, 2015.
- [23] D. Paola, E. Garcia-Lopez, G. Marci & L. Palmisano, “A survey of photocatalytic materials for environmental remediation”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 211-212, pp. 3-29, 2012.
- [24] J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, I. S. Mulla & S. S. Suryavanshi, “Glycine combusted ZnFe_2O_4 gas sensor: evaluation of structural, morphological and gas response properties”, *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 10607-10613, 2014.
- [25] Tahir, K. G. U. Wijayantha, M. Mazhar & V. McKee, “ ZnFe_2O_4 thin films from a single source

- radiation”, *Solar Energy*, Vol. 76, pp. 317-322, 2004.
- [35] M. Li, B. Peng, L. Chai, N. Peng, H. Yan & D. Hou, “Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon”, Vol. 237-238, pp. 323-330, 2012.
- [36] Y. Tian, D. Wu, X. Jia, B. Yu & S. Zhan, “Core-shell nanostructure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$: synthesis and photocatalysis for methyl orange”, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2011, 5 pages, 2011.
- [37] R. Dadigala, B. R. Gangapuram, R. Bandi, A. Dasari & V. Guttena, “Synthesis and characterization of C-TiO₂/FeTiO₃ and CQD/C-TiO₂/FeTiO₃ photocatalysts with enhanced photocatalytic activities under sunlight irradiation”, *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 29, pp. 17-27, 2016.
- [38] H. Lv, L. Ma, P. Zeng, D. Ke & T. Peng, “Synthesis of fluoriated ZnFe₂O₄ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, pp. 3665-3672, 2010.
- [39] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jimenez-Becerrill, O. Quiroz & A. I. Paez, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 148, pp. 177-182, 2002.

Evaluation of the photocatalytic activity of ZnFe₂O₄-TiO₂ composite coating elaborated by flame spraying process

Amir Hossein Navidpour^{1*}, Mehdi Salehi², Mehdi Amirnasr³, Hamid Reza Salimijazi⁴, Mehran Azarpour Siahkali¹, Yaghoub Kalantari¹

1- M.Sc., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Esfahan, Iran

2- Prof., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Esfahan, Iran

3- Prof., Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Esfahan, Iran

4- Associate Prof., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Esfahan, Iran

*Corresponding author: a.navidpour@yahoo.com

Abstract

Among various techniques which have been used for degradation of chemical pollutants, advanced oxidation processes (such as photocatalytic process) have received attention due to their specific properties. In this investigation, ZnFe₂O₄-10wt% TiO₂ composite film was elaborated using flame spraying process. Powders of titania (TiO₂: 75vol. % anatase, 25vol. % rutile) and zinc ferrite (ZnFe₂O₄), which was synthesized by mechanical alloying process, were mixed together (weight ratio of 1:9) and deposited on stainless steel 316 substrate. In order to evaluate the structure, morphology, and photo-adsorption ability of the coating, X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV-VIS-NIR spectroscopy were used, respectively. Photocatalytic performance of the deposited film was studied by bleaching of aquatic methylene blue solution with the concentration of 5 mg/Lit. The results showed that the composite coating, which was elaborated by flame spraying, possesses relatively good photo-adsorption ability as well as photocatalytic activity for photodegradation of methylene blue (under visible light irradiation).

Keywords: Coating, Flame Spraying, TiO₂, ZnFe₂O₄, Methylene Blue.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Amir Hossein Navidpour, Mehdi Salehi, Mehdi Amirnasr, Hamid Reza Salimijazi, Mehran Azarpour Siahkali, Yaghoub Kalantari, Evaluation of the photocatalytic activity of ZnFe₂O₄-TiO₂ composite coating elaborated by flame spraying process, in Persian, *New Process in Material Engineering*, 2019, 12(4), 117-128.