

مقاله پژوهشی

سنتز نانو کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا-آهن جدید برای تخریب فوتوکاتالیستی متیل اورانژ به عنوان مدل آلاینده آب

منا سعیدفر^۱، مهدیه صادق پور*^۱ و وجیده تاجر کجینه باف^۲

۱- گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

۲- گروه مهندسی مواد، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۷/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۹/۰۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۱۰/۰۲

چکیده

از فرآیندهای جدید در مقیاس نانو می توان در تصفیه آب های سطحی، آب های زیرزمینی و فاضلاب های صنعتی آلوده به یون های فلزی سمی، رادیونوکلئیدها، املاح آلی و معدنی، باکتری ها و ویروس ها استفاده نمود. یکی از مواد بسیار پر کاربرد در این زمینه، دی اکسید تیتانیوم است که به دلیل داشتن خاصیت فوتوکاتالیستی، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. بر این اساس، در این پژوهش، سل-ژل پلیمری اکسید تیتانیوم-اکسید سیلیسیم همراه با افزودنی آهن تهیه شد و ساختار آن با استفاده از آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت سنتزی نیز بر پایه میزان تخریب متیل اورانژ به عنوان مدل آلاینده در مجاورت آن و در حضور امواج فرابنفش بررسی شد و تغییرات غلظت محلول با استفاده از دستگاه طیف سنج ماوراء بنفش-مرئی (UV-Vis) محاسبه گردید. به منظور بررسی و مشاهده ریزساختار نمونه سنتزی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. در واقع با افزایش میزان ناخالصی آهن به مقدار ۰/۰۲۵٪، گاف نواری نوری کاهش یافته است و مقدار جذب به سمت طول موج های بلندتر جابجا شده است. در این پژوهش با استفاده از روش سل-ژل، کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا-آهن با داشتن فاز آناتار و قابلیت تخریب آلاینده متیل اورانژ با بازده ۸۲٪، به عنوان یک فوتوکاتالیست مؤثر در حذف متیل اورانژ به عنوان مدل آلاینده از آب سنتز شد.

واژه های کلیدی: سل پلیمری، فوتوکاتالیست، تصفیه آب، تیتانیا-سیلیکا-آهن، کامپوزیت نانوساختار.

۱- مقدمه

شیمیایی، وجود پساب های تولید شده در صنعت است که این پساب ها، محیط زیست را به شدت آلوده می کنند. امروزه صنایعی وجود دارند که کار آنها تصفیه پساب های صنعتی است. امروزه از روش ها و ابزارهای نوین برای افزایش کیفیت و کمیت آب و تصفیه آن استفاده می شود. استفاده از

جمعیت جهان در حال افزایش و منابع آب آشامیدنی رو به کاهش است. بنابراین ممکن است جهان در آینده با مشکل کمبود آب مواجه شود [۱]. یکی از مشکلات صنایع

* عهده دار مکاتبات: مهدیه صادق پور

نشانی: تاکستان، سه راهی شامی شاپ، مجتمع دانشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان

تلفن: ۰۳۸۹-۲۸۳۵۲۷۰۱۳۱، دورنگار: ۰۳۸۹-۲۸۳۵۲۷۰۱۶۵، پست الکترونیکی: m.sadeghpour@tiau.ac.ir

در واقع فتوکاتالیست‌ها مستقیماً در واکنش‌های اکسایش و کاهش دخالت ندارند و فقط شرایط مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها را فراهم می‌کنند [۹-۱۱].

دی‌اکسید تیتانیوم از اکسیدهای فلزی است که کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف سنتز شیمیایی، حفظ محیط زیست و پزشکی دارد. این ماده در طبیعت به صورت سه فاز کریستالی آناتاز، روتایل و بروکیت وجود دارد. گاف انرژی (شکاف پیوندی) نوع آناتاز این ماده حدود $3/2$ الکترون ولت است که می‌تواند نور فرابنفش را جذب کند. این اکسید به صورت نانوپودر و لایه نازک می‌تواند در انواع راکتورهای شیمیایی به انجام واکنش‌ها کمک کند. این فتوکاتالیست در اندازه 20 nm ساخته می‌شود. پس از جذب اشعه فرابنفش بوسیله این نانوذرات، (طول موج‌های کوچکتر از 400 nm)، الکترون‌های دی‌اکسید تیتانیوم برانگیخته شده و از مدار خود خارج می‌شوند و حفراتی را ایجاد می‌کنند که قابلیت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارند. در عین حال الکترون‌ها نیز که خاصیت احیاکنندگی قوی دارند، پس از تماس با آب، سبب تولید رادیکال‌های آزاد اکسیژنی هیدروکسیدی می‌شوند.

این رادیکال‌ها خاصیت اکسیدکنندگی بالایی داشته و قادر هستند مواد آلاینده و باکتری‌ها را به مواد بی‌خطر مانند آب و دی‌اکسید کربن تجزیه کنند. بررسی عملکرد دی‌اکسید تیتانیوم نشان می‌دهد که برای بهبود کارایی این نانوذرات، باید دی‌اکسید تیتانیوم با فلزاتی مانند آهن، روی، اربیم، لانتانیم و مولیبدن تلفیق شود. این تلفیق سبب ایجاد ترازهای دیگر از انرژی درون باند ممنوعه این نیمه‌رسانا می‌شود و عمل اکسایش تحت تابش‌ها و طول موج‌های بلندتر بطور ویژه در ناحیه مرئی انجام می‌شوند. در شرایط عادی، تیتانیا نوری را که دارای انرژی برابر یا بیشتر از گاف انرژی آن است، جذب می‌کند. از این رو، این انرژی سبب ایجاد حامل‌های بار الکترون و حفره می‌شود. تعداد کمی از این حامل‌های بار ایجاد شده به سطح مهاجرت می‌کنند. بطوریکه حفره‌ها روی سطح، مولکول‌های آلی را اکسید کرده و الکترون‌ها با اکسیژن جو ترکیب شده و رادیکال‌های

فناوری‌های نوین به خصوص فناوری نانو در راستای کاهش اثرات سوء آلودگی‌های زیست محیطی، به عنوان یکی از راهکارهای مدیریتی مطرح می‌شود. اهمیت فناوری نانو در صنعت آب بسیار زیاد است. بررسی فعالیت‌های پژوهشی در سطح دنیا نشان می‌دهد که از فناوری نانو به مقدار زیاد در تصفیه آب استفاده شده است [۴-۲].

امروزه از فلزات حاوی نانوذرات، نانومواد کربن‌دار، ژئولیت‌ها و دندریمرها در صنعت تصفیه آب استفاده می‌شود. این مواد دارای طیف وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی هستند و می‌توانند به عنوان فیلتر جداکننده در تصفیه آب استفاده شوند [۵]. از نانومواد می‌توان در تصفیه آلاینده‌ها، رنگ‌زدایی از آب آشامیدنی و نمک‌زدایی از آب استفاده نمود. در این فرآیند از نانوپوشش‌ها، نانولوله‌های جاذب گازهای سمی، نانوسپارهای متخلخل و صافی‌های نانو استفاده می‌شود [۶،۷].

یکی از مواد مورد استفاده در تصفیه آب، دی‌اکسید تیتانیوم (تیتانیا) می‌باشد. از این ماده در رفع آلودگی‌ها و ضدعفونی محیط‌های گوناگون استفاده می‌شود. این ماده می‌تواند مواد آلی، ویروس‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و سلول‌های سرطانی را از بین ببرد [۸]. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست بر روی بسیاری از آلاینده‌های محیط زیست مؤثر است. این ماده از نظر اقتصادی بسیار به صرفه است و از بازده بالایی برخوردار می‌باشد.

بسیاری از کارخانجات صنعتی و معدنی نیز حاوی مقادیر بالایی از ترکیبات سخت تجزیه پذیر و سمی همچون سیانیدها و ترکیبات بنزنی هستند و سیستم‌های متعارف تصفیه آب قادر به حذف این نوع آلاینده‌ها نیستند و برای حذف آن‌ها باید از روش‌های پیشرفته تصفیه آب مانند تجزیه فتوکاتالیستی بوسیله نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شود. فتوکاتالیست‌ها موادی هستند که در حضور نور (فوتو) از خود خاصیت کاتالیستی نشان می‌دهند. فتوکاتالیست‌ها می‌توانند آلودگی‌های محیطی را از طریق اکسیداسیون و با استفاده از نور خورشید یا یک منبع نور نابود و حذف نمایند.

دسترسی ندارند نیز فراهم شود. پژوهشگران برای ایجاد کامپوزیت تیتانیا، از روش های متنوعی بهره گرفته اند و با استفاده از افزودنی های مختلف همچون طلا و نقره توانسته اند فعالیت نوری تیتانیا را افزایش دهند. اما از آنجا که این فلزات، بسیار گران قیمت و نادر هستند، استفاده از آن ها تا حدودی با محدودیت همراه است. پژوهش هایی نیز در راستای استفاده از فلزات نیمه رسانا مثل کادمیوم و سرب به عنوان افزودنی در ترکیب تیتانیا انجام شده است که نشان می دهد با حضور این عناصر نیز لبه جذب تا محدوده مرئی حرکت داده می شود. با این حال مسمومیت و اثر مضر Cd و Pb بر محیط زیست و انسان ها، کاربرد عملی آن را محدود ساخته است. در بین فلزات، آهن جزء فلزات در دسترسی است که تاکنون گزارشی از مضر بودن آن در محیط زیست اعلام نشده است. گزارش ها نشان می دهد با حضور این عنصر لبه جذب تا منطقه مرئی گسترش می یابد. در این پژوهش، از روش سل-ژل، برای تهیه یک نانو کامپوزیت جهت استفاده در فرآیند تصفیه آب استفاده شده است. سل-ژل فرآیندی است که علاوه بر هزینه فرآوری کم، امکان دستیابی به ترکیباتی همگن و نانو ساختار را نیز فراهم می آورد [۲۰-۲۳]. هدف از این پژوهش، بررسی اثر افزودنی آهن بر خواص فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا و کاربرد آن در تصفیه پساب می باشد. در این راستا، تاثیر افزودنی آهن در جهت افزایش خواص این نانو کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش، ابتدا هر یک از سل های تیتانیا و سیلیکا به صورت جداگانه به روش سل-ژل فرآوری شدند و سپس سل کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا با نسبت مولی ۹۵-۵٪ آماده سازی شده است. در ادامه با اضافه کردن نترات آهن II با نسبت های مولی مختلف، تاثیر این عنصر بر خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2/SiO_2 مورد بررسی قرار گرفته است.

سوپراکسید را به وجود می آورند. این رادیکال ها به مولکول های آلی موجود در اطراف خود حمله می کنند و به این ترتیب، آلودگی ها را در دمای اتاق به آب و دی اکسید کربن تبدیل می نمایند. برای استفاده از خاصیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در تصفیه پساب، این ماده به صورت نانو پودر و یا لایه ای استفاده می شود. در روش اول نانو پودر دی اکسید تیتانیوم را به آب آلوده می افزایند و آن را در برابر پرتو فرابنفش قرار می دهند. بسته به اندازه نانو پودر و طول موج نور مورد استفاده می توان با فرآیند اکسیداسیونی که در اثر فعال شدن TiO_2 در برابر پرتوی فرابنفش روی داده است، آلاینده ها را به آب و دی اکسید کربن تجزیه نمود و آب از آلودگی ها پاک نمود. در روش دوم، سطحی خاص با یک لایه از TiO_2 پوشانده می شود و سطح در برابر پرتو و در مسیر جریان آب آلوده قرار می گیرد. نانو پودرها کارایی بیشتری را در صنعت تصفیه آب دارا هستند [۱۶-۱۱].

نانو کاتالیست دی اکسید تیتانیوم به دلیل خواص ویژه مانند پایداری شیمیایی، ارزان قیمت بودن و غیرسمی بودن بطور گسترده در تصفیه فتوکاتالیستی آلاینده های محیط زیست مورد استفاده قرار می گیرد. در واقع فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیستی جزء روش های اکسایشی پیشرفته هستند که طی آن، مواد آلاینده در اثر تابش نور ماوراء بنفش و در حضور فتوکاتالیست هایی مانند دی اکسید تیتانیوم تخریب می شوند. این روش ها بطور چشمگیری سبب حذف آلاینده های محیط زیست گردیده است [۱۹-۱۷].

البته اکسید تیتانیوم در ناحیه مرئی فعالیت بسیار کمی دارد و فقط قادر به جذب ۴ درصد نور خورشید است [۱۱]. در سال های اخیر تلاش شده است تا با استفاده از افزودنی ها، لبه جذب تیتانیا به سمت نور مرئی حرکت داده شود تا امکان استفاده از این کامپوزیت ها در محیط هایی که به نور فرابنفش

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل ایزوپروکساید تیتانیوم، تترا اتیل اورتوسیلیکات، ایزوپروپانول، اتانول، اسید هیدروکلریدریک ۳۷٪، نیترات آهن II و متیل اورانژ هستند که همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین جهت انجام پژوهش از کوره عملیات حرارتی، محصول شرکت آذر کوره مدل 15L-1250 °C، همزن مغناطیسی مجهز به سیستم گرم کننده با قابلیت تنظیم سرعت و دما مدل ARE Heating Magnetic Stirrer، محفظه انجام آزمون فوتوکاتالیستی مجهز به منبع تولیدکننده امواج فرابنفش با توان ۲۰ وات و طول موج ۳۶۸ nm، ترازوی دیجیتالی مدل RADWAG با دقت اندازه‌گیری ۰/۰۰۰۱ g، حمام اولتراسونیک مدل UP400S محصول شرکت HEILSCHER و دستگاه سانتریفیوژ مدل Universal 320R محصول شرکت Hettich-UK استفاده شده است.

۲-۲- آماده‌سازی

۱-۲-۲- فرآوری سل

الف- تهیه سل پلیمری تیتانیا

برای تهیه سل پلیمری تیتانیا، مخلوطی از آب (۰/۸ مول)، اسید کلریدریک (۰/۲ مول) و ایزوپروپانول (۳۱ مول) به صورت قطره قطره به مخلوط ایزوپروکساید تیتانیوم (۱ مول) و ایزوپروپانول (۳۱ مول) اضافه شد و مخلوط به شدت هم‌زده شد. عملیات هم‌زدن به مدت ۳ ساعت جهت کامل شدن فرآیند تهیه سل پلیمری (پیرسازی) در دمای اتاق ادامه یافت و سل شفاف تیتانیا بدست آمد [۲۴].

ب- تهیه سل پلیمری سیلیکا

برای تهیه سل پلیمری سیلیکا، مخلوطی از آب (۱ مول)، اسید کلریدریک (۰/۲ مول) و اتانول (۱۰/۵ مول) به صورت قطره قطره به مخلوط تترا اتیل اورتوسیلیکات (۱ مول) و اتانول

(۱۰/۵ مول) اضافه شد و مخلوط به شدت هم‌زده شد. عملیات هم‌زدن به مدت ۳ ساعت جهت پیرسازی در دمای اتاق ادامه یافت و سل سیلیکا بدست آمد [۲۴].

ج- تهیه سل پلیمری تیتانیا-سیلیکا

برای تهیه سل پلیمری تیتانیا-سیلیکا، سل سیلیکا با نسبت مولی ۵٪ به سل تیتانیا با نسبت مولی ۹۵٪ به صورت قطره قطره طی هم‌زدن شدید اضافه شد [۲۴].

د- تهیه سل پلیمری تیتانیا-سیلیکا-آهن

برای تهیه سل پلیمری تیتانیا-سیلیکا-آهن، ابتدا نیترات آهن II با نسبت ۰/۰۵ و ۰/۰۲۵ مول در مخلوط آب (۰/۰۱ مول) و الکل (۰/۰۸ مول) کاملاً حل شد و سپس محلول حاصل قطره قطره به سل تیتانیا-سیلیکا طی هم‌زدن شدید اضافه شد.

۲-۲-۲- عملیات حرارتی

در ادامه، عملیات حرارتی بر روی پودر حاصل از سل‌های خشک شده تیتانیا-سیلیکا-آهن انجام شد. برای این کار پودر به مدت یک ساعت در دمای ماکزیمم (۵۰۰ و ۵۵۰ °C) با سرعت گرمایش ۱ °C/min قرار داده شد.

به منظور خروج ترکیبات آلی از مواد و همچنین تشکیل فاز آناناز، دمای عملیات حرارتی می‌بایست به گونه‌ای انتخاب می‌شد که زمینه دستیابی به این هدف فراهم شود. بر پایه نتایج آنالیز حرارتی صورت گرفته بر کامپوزیت تیتانیا-سیلیکای سنتز شده به روش مشابه توسط تاجر و همکارانش [۲۴]، در این پژوهش دمای ۵۵۰ °C به عنوان دمای بهینه جهت عملیات حرارتی انتخاب گردید.

۳-۲- روش‌های آنالیز و اندازه‌گیری

۱-۳-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

(FT-IR)

در راستای تعیین ارتعاشات پیوندی و تشخیص نوع آن‌ها در نمونه سنتزی از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) با مدل SHIMADZU 4300 استفاده گردید.

۲-۳-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

برای ایجاد خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا لازم است که فاز آناتاز در ساختار آن تشکیل شود و این ساختار در شرایط دمایی مورد نظر ثابت بماند. از این رو در هنگام سنتز سل پلیمری، به منظور اطمینان از تشکیل فاز آناتاز و اطمینان از تبدیل نشدن آن به روتایل و شناسایی و تعیین فازهای بلوری و همچنین تقریب اندازه نسبی بلورها، از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. برای این کار از دستگاه XRD مدل EQUINOX 3000 محصول شرکت Inel فرانسه با اختلاف پتانسیل ۴۰ kV و جریان ۳۰ میلی آمپر در محدوده ۱۲۰-۵ درجه و با استفاده از نرم افزار آنالیزی Match انجام شد و نتایج بدست آمده از این آنالیز توسط نرم افزار X'PertHighScore Plus تحلیل گردید.

۲-۳-۳- طیف سنجی ماوراء بنفش-مرئی (UV-Vis)

برای تعیین خاصیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت سنتزی و توانایی آن در حذف آلاینده متیل اورانژ، از دستگاه طیف سنجی فرابنفش-مرئی (اسپکتروفوتومتر UV-Vis) محصول شرکت Ray Leigh مدل UV2601 استفاده گردید. خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه سنتزی نیز بر اساس میزان تخریب محلول حاوی آلاینده متیل اورانژ با غلظت (۲۰ mg/L) در حضور لامپ فرابنفش از طریق تعیین تغییرات غلظت محلول آلاینده قبل و بعد از تابش برای مدت مشخص توسط دستگاه طیف سنجی فرابنفش-مرئی اندازه گیری شد. به منظور محاسبه درصد تخریب آلاینده توسط نمونه سنتزی، ابتدا منحنی کالیبراسیون جهت تعیین شدت جذب بر حسب غلظت محلول متیل اورانژ تهیه و سپس میزان غلظت متیل اورانژ در محلول مورد آزمایش توسط اندازه گیری مقدار جذب در طول موج ماکزیمم در زمانهای مختلف تابش نور تعیین شد. در نهایت بازده تخریب یا بازده فوتوکاتالیستی، با استفاده از معادله (۱) تعیین گردید:

$$R (\%) = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه C_0 و C به ترتیب مقادیر غلظت اولیه و غلظت باقیمانده متیل اورانژ در محلول بر حسب mg/l و R بازده فوتوکاتالیستی است.

جهت بررسی رفتار فوتوکاتالیستی نیز، ابتدا محلول متیل اورانژ به عنوان مدل آلاینده با غلظت مشخص تهیه شد. سپس پودر بدست آمده از نمونه سنتزی فرآوری شده با غلظت ۶ g/L، داخل بالن حاوی محلول آلاینده ریخته شد. در ادامه بالن درون محفظه فوتوکاتالیستی مجهز به لامپ فرابنفش برای مدت زمان مشخص قرار گرفت. سپس محلول حاوی نمونه از محفظه خارج شد و پس از سانتریفیوژ شدن، توسط دستگاه طیف سنج ماوراء بنفش-مرئی مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

جهت بررسی ساختار نانو کامپوزیت سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد. با تولید یک باریکه الکترونی و تاباندن آن به سطح نمونه و روبش کردن اشعه های بازگشتی، امکان مشاهده و بررسی ریزساختار پوشش و نمونه کامپوزیتی فراهم گردید.

۳- نتایج و بحث

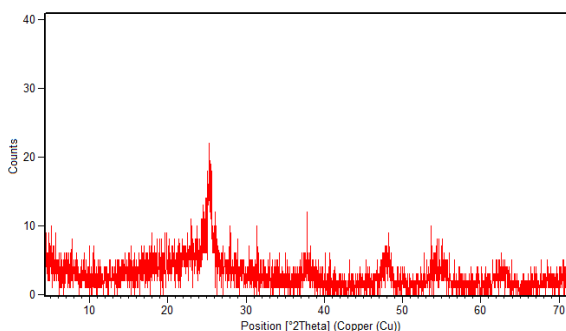
۳-۱- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

به منظور آگاهی از نوع اتصالات ایجاد شده در نانو کامپوزیت سنتزی، آنالیز FTIR بر روی نمونه انجام گرفت. در این آنالیز، ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل در 3276 cm^{-1} و ارتعاش خمشی آن 1617 cm^{-1} مشاهده می شود [۲۵]. همچنین پیک های 1087 cm^{-1} و 1110 cm^{-1} به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si نسبت داده می شود. باند جذبی نمونه در محدوده $846-878 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب متعلق به اتصالات Ti-O-Fe و Ti-O-Ti است. همچنین پیک های موجود در محدوده 1200 و 1600 cm^{-1} به باند Ti-O-Si و

آناناز را اثبات کرده و مشخص می‌کند که فاز روتایل تشکیل نشده است.

از طرفی دیگر، فعالیت فوتوکاتالیستی فرآیندی است که در سطح انجام می‌گیرد و هدف از این پژوهش، دستیابی به محصولی با سطح ویژه بالا و همچنین حفظ این فاز در دمای بالاست. بر این اساس تلاش شده است تا با افزودن ۵٪ مولی سیلیکا در ترکیب تیتانیا و تشکیل کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا، زمینه رسیدن به این مهم فراهم شود. اما افزودن سیلیکا به تیتانیا سبب می‌شود که سرعت تبلور کاهش یابد و استحاله فازی به تاخیر افتد. به همین دلیل، جهت اطمینان از تبلور و استحاله فازی آمورف به آناناز، انجام آنالیز فازی XRD بر روی نمونه کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا در دمای 550°C (TS-550) در دستور کار قرار گرفت و نتیجه بدست آمده از آن در شکل ۲ ارائه شده است.

بر اساس نمودار شکل ۲، با مشاهده دو پیک اصلی آناناز در زوایای $25/2^{\circ}$ و $48/3^{\circ}$ درجه، از انجام فرآیند تبلور و تشکیل فاز آناناز اطمینان حاصل شد.



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه TS-550.

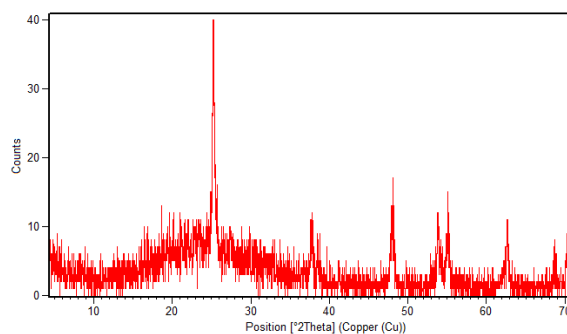
از مقایسه الگوی پراش ایکس دو نمونه T-500 و TS-550 به خوبی مشخص می‌شود که حضور سیلیکا در شبکه تیتانیا سبب کاهش شدت پیک و افزایش پهنای آن شده است که نشان‌دهنده تاخیر در استحاله فازی تیتانیاست. از آنجا که طبق رابطه شرر (معادله ۲) که در آن D اندازه متوسط بلورک، λ طول موج $\text{CuK}\alpha$ ، β عرض پیک در نصف شدت ماکزیمم و

Si-O-Si نسبت داده می‌شود که خود نشان دهنده تشکیل کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا می‌باشد.

از طرف دیگر، پیک موجود در محدوده 462 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش Fe-O-Fe است و تأکیدی بر اکسیدی بودن نمونه است. با شناسایی مدل ارتعاشی Fe-O-Fe و باند جذبی Ti-O-Fe در نتایج FTIR نمونه سنتزی، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با دوپ کردن آهن در نانو کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا، زمینه لازم جهت سنتز نانو کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا-آهن فراهم شده است.

۳-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

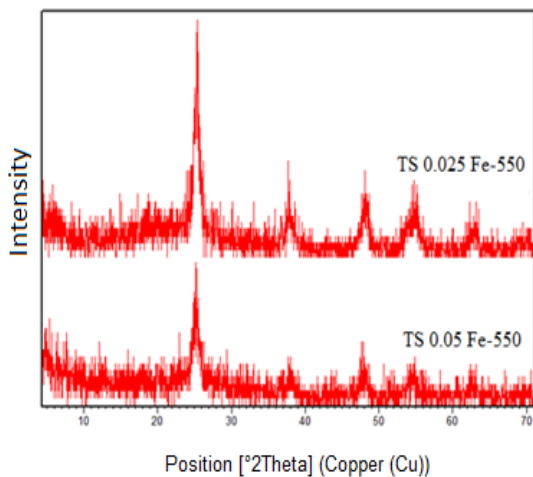
برای بهره‌گیری از خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا لازم است که فاز آناناز در ساختار آن تشکیل شود و در شرایط دمایی مورد نظر تثبیت گردد. از این رو، به منظور اطمینان از تشکیل فاز آناناز و اطمینان از عدم استحاله آن به فاز روتایل، آنالیز XRD ابتدا بر روی تیتانیا در دمای 550°C انجام گرفت که نتیجه بدست آمده از آن در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه T-550.

پیک‌های اصلی فاز آناناز مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۱۰۵) در زوایای $25/2^{\circ}$ ، $48/3^{\circ}$ و $53/8^{\circ}$ ظاهر می‌شوند؛ در حالیکه پیک‌های اصلی فاز روتایل مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱) در زوایای $27/5^{\circ}$ ، $36/04^{\circ}$ و $54/2^{\circ}$ ایجاد می‌گردند [۲۶]. بر این اساس و با توجه به شکل ۱، الگوی پراش اشعه ایکس بدست آمده از نمونه TS-550، تشکیل فاز

عملیات حرارتی بر نمونه‌های کامپوزیتی در دمای 550°C نیز انجام گرفت که نتیجه بدست آمده از آنالیز فازی این نمونه‌ها در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس دو نمونه TS 0.025Fe-550 و TS 0.05Fe-550

مقایسه شکل‌های ۳ و ۴ نشان می‌دهد که با افزایش دمای عملیات حرارتی، شدت پیک فاز آناتاز نمونه‌های کامپوزیتی افزایش یافته و با افزایش درصد آهن از شدت آن در این دما کاسته می‌شود. به نظر می‌رسد که حضور عناصر فلزی از جمله آهن در ساختار تیتانیا به عنوان مانعی در برابر رشد ذرات عمل کرده و علاوه بر تاخیر در استحاله فازی، با افزایش پهنای پیک، از رشد ذرات نیز جلوگیری می‌کند. از این رو، به منظور حفظ بیشینه مقدار تیتانیا به عنوان یک ماده نیمه‌هادی فوتوکاتالیست در ترکیب کامپوزیت، نمونه تیتانیا-سیلیکا حاوی 0.025 درصد مولی آهن و عملیات حرارتی شده در دمای 550°C (TS 0.025Fe-550) به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. در این نمونه درصد آهن کمتر است و عملیات حرارتی آن در دمای بالاتری انجام شده است و تثبیت فاز آناتاز در آن با اطمینان بیشتری صورت گرفته است.

۳-۳- آنالیز طیف‌سنجی ماورابنفش-مرئی (UV-Vis)

به منظور تعیین قابلیت فوتوکاتالیستی ترکیب کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا-آهن، میزان تخریب متیل اورانژ توسط

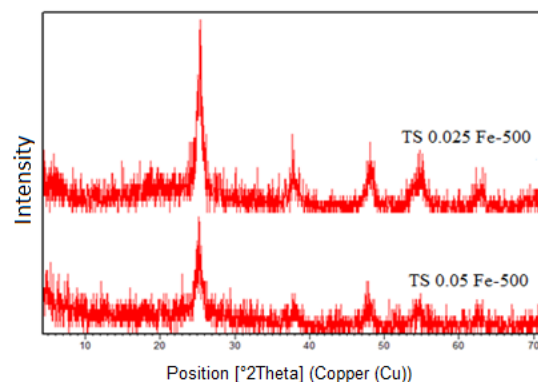
θ زاویه پیک است [۲۷]، پهنای پیک با اندازه دانه رابطه عکس دارد.

با افزایش پهنای پیک در نمونه کامپوزیتی (TS-550) به خوبی استنباط می‌شود که حضور سیلیکا منجر به جلوگیری از رشد دانه تیتانیا و در نتیجه کاهش اندازه آن شده است.

$$D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

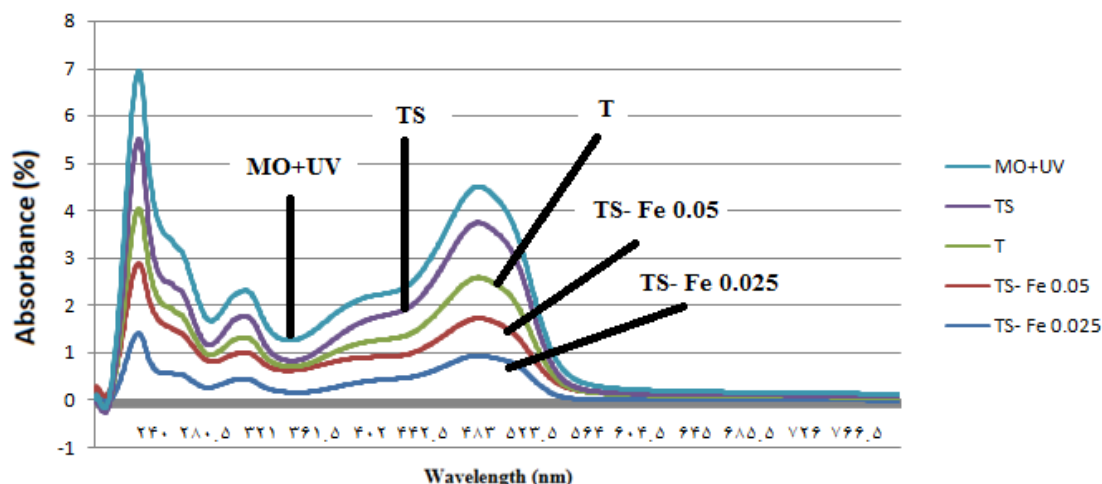
همچنین برای بررسی تاثیر آهن بر رفتار فازی نمونه کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا، انجام آنالیز XRD بر روی دو نمونه کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا 0.05 مول آهن (TS 0.05 Fe) و تیتانیا-سیلیکا 0.25 مول آهن (TS 0.025 Fe) که در دمای 500°C عملیات حرارتی شده‌اند، در برنامه کاری قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، در حضور آهن در ترکیب کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا نیز، پیک‌های مربوط به فاز آناتاز تشکیل شده‌اند. البته بر اساس آنچه در تصویر دیده می‌شود، با افزایش درصد آهن از شدت پیک کاسته شده و پهنای پیک آن افزایش می‌یابد.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس دو نمونه TS 0.025Fe-500 و TS 0.05 Fe-500

همان‌طور که مشاهده می‌شود، آهن با ورود به ساختار کامپوزیت، با افزایش پهنای پیک آناتاز، زمینه دستیابی به اندازه بلوری کوچکتر را فراهم کرده است. در ادامه، جهت تثبیت فاز آناتاز و حذف احتمالی زمینه آمورف از ساختار،



شکل ۵: نمودار طیف جذبی محلول متیل اورانژ تحت تاثیر امواج فرابنفش و کامپوزیت سنتزی.

تیتانیا-سیلیکا با مقدار ۰/۰۲۵ درصد آهن حدود ۴۰۲ nm و قله جذب نمونه کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا با مقدار ۰/۰۵ درصد آهن حدود ۳۹۱ nm قرار دارد. گاف نواری نوری را نیز می‌توان از رابطه تاوک [۲۸،۲۹] $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$ همچنین با استفاده از برون‌یابی نمودار طیف‌سنجی امواج فرابنفش و رابطه $E_g = hc/\lambda$ ، $E_g = 3/44$ eV، $h = 4/135 \times 10^{-15}$ eV) [۳۰] محاسبه نمود. بر این اساس مقدار گاف نواری برای نمونه کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا برابر ۳/۴۴ eV، مقدار گاف نواری برای نمونه کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا با مقدار ۰/۰۲۵ درصد آهن برابر ۳/۰۹ eV و مقدار گاف نواری برای نمونه کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا با مقدار ۰/۰۵ درصد آهن برابر ۳/۱۷ eV می‌باشد.

۳-۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی مطابق شکل ۷، اندازه ذرات کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا-آهن را در محدوده ۱۲-۱۹ nm نشان می‌دهد. نتایج این آنالیز نشان می‌دهد که روش سل-ژل مورد استفاده در این پژوهش، امکان سنتز کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا-آهن نانو ساختار با قابلیت فوتوکاتالیستی را فراهم کرده است.

کامپوزیت تحت تاثیر امواج فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. نمودار طیف جذبی مربوط به این آزمایش در شکل ۵ نشان داده شده است. میزان جذب در طول موج ۴۹۵ nm بررسی شد و بازده تخریب متیل اورانژ با استفاده از معادله (۱) تعیین گردید. نتایج بدست آمده از این آزمون در جدول ۱ و نمودار شکل ۵ ارائه شده است.

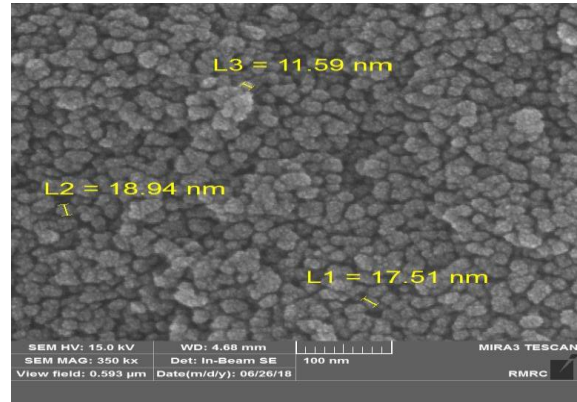
جدول ۱: بازده میزان تخریب متیل اورانژ در طول موج ۴۹۵ nm تحت تاثیر امواج فرابنفش.

بازده تخریب (%)	شرایط آزمون
۸۲	TS 0.025Fe-550
۶۹	TS 0.5Fe-550
۵۳	T-550
۳۱	TS-550
۱۸	تابش UV بدون حضور کاتالیست

۳-۳-۱- محاسبه گاف نواری نوری (E_g)

شکل ۵ نتایج حاصل از طیف‌سنجی امواج فرابنفش نمونه‌های کامپوزیتی تیتانیا سیلیکا و نمونه‌های آلائیده شده با مقادیر مختلف آهن را نشان می‌دهد. قله جذب نمونه کامپوزیتی تیتانیا-سیلیکا حدود ۳۶۱ nm، قله جذب نمونه کامپوزیتی

پژوهش نیز تایید کننده این مطلب است. از طرف دیگر، کامپوزیت سنتزی در حضور آهن نیز خاصیت فوتوکاتالیستی قابل قبولی را از خود نشان می دهد. همچنین نتایج این آنالیز به خوبی نشان می دهد که افزودن آهن منجر به بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه کامپوزیتی شده است. آهن به دلیل قرار داشتن در گروه فلزات واسطه، انتقالات الکترونی را در لایه ممنوعه d بهبود می دهد. هنگامی که آهن به ترکیب تیتانیا-سیلیکا اضافه می شود، با ایجاد پیوند Ti-O-Fe (مطابق نتایج FTIR)، کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا-آهن تشکیل می شود. اتصال کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا با اکسید فلزی آهن، سبب ایجاد شکاف باریک در باند ممنوعه d می شود و رادیکال های آزاد شده اکسیژن، سبب افزایش خواص اکسیداسیونی در محدوده ۵۵۰-۳۵۰ nm می شوند. در نتیجه، زمینه ایجاد تغییرات رنگی در محلول آلاینده متیل اورانژ در حضور کاتالیزور تیتانیا-سیلیکا-آهن فراهم می گردد [۲۸]. از طرف دیگر، با توجه به کوچک بودن شعاع اتمی آهن (۰/۱۲۷ nm) در مقایسه با تیتانیوم (۰/۱۴۷ nm) به نظر می رسد که احتمال جانشینی این عنصر در موقعیت تیتانیوم در ساختار کامپوزیتی وجود داشته و همین امر می تواند با تغییر لبه جذب و افزایش میزان جذب نور، منجر به دستیابی به یک کامپوزیت با خواص فوتوکاتالیستی قابل توجه شود [۳۱-۳۳]. آهن عنصر گروه چهارم جدول تناوبی است که الکترونگاتیویته آن در حدود ۱/۵۵ است. هنگامی که ذرات تیتانیا تحت تابش قرار می گیرند، یک الکترون از آهن تحریک شده و به باند تیتانیا برانگیخته می شود و باعث تشکیل جفت الکترون (e^-) و حفره (h^+) می شود و این امر سبب ایجاد رادیکال های هیدروکسیل (OH) در سطح تیتانیا می شود. رادیکال های هیدروکسیل اکسید کننده قوی هستند که در نهایت باعث تجزیه میکروکرومها و مواد آلی می شوند. در این پژوهش، در واقع آهن در شبکه تیتانیا-سیلیکا سبب بهبود انتقالات الکترونی می شود و در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت را افزایش می دهد. آهن دارای الکترونگاتیویته متوسط است. اما چون در گروه فلزات



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت سنتزی تیتانیا-سیلیکا-آهن.

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا-آهن با استفاده از روش سل-ژل سنتز شد. ابتدا سل پایدار تیتانیا-سیلیکا-آهن به روش پلیمری تهیه شد و سپس عملیات حرارتی بر روی پودر در دمای 550°C صورت گرفت. جهت بررسی خواص کامپوزیت، از آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت سنتزی نیز بر پایه میزان تخریب متیل اورانژ به عنوان مدل آلاینده در مجاورت آن و در حضور امواج فرابنفش بررسی شد و تغییرات غلظت محلول با استفاده از دستگاه طیف سنجی ماورابنفش-مرئی (UV-Vis) تعیین گردید. همانطور که می دانیم سیلیکا دارای خواص فوتوکاتالیستی نیست. از این رو، حضور این ماده در ترکیب کامپوزیتی پایه تیتانیا، سبب کاهش درصد ماده فوتوکاتالیست می شود. همین امر سبب کاهش بازده فوتوکاتالیستی در یک جرم معین از کامپوزیت می گردد. اما بر اساس نتایج آنالیز FTIR، حضور مقدار کم سیلیکا در ترکیب کامپوزیت پایه تیتانیا، سبب تشکیل اتصالات Ti-O-Si بر سطح ذرات تیتانیا شده که همین امر می تواند با جلوگیری از رشد دانه طی عملیات حرارتی، شرایط را برای دستیابی به کامپوزیتی با اندازه دانه بسیار ریز در محدوده نانومتر فراهم کند. نتایج XRD این

همچنین نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا-آهن، با داشتن فاز آاناتار و قابلیت تخریب آلاینده متیل اورانژ با بازده ۸۲٪، می‌تواند به عنوان یک ماده نانو ساختار در فرآیند تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

- [1] Bureau of Reclamation, Denver Federal Center, Water Treatment Engineering & Research Group, Desalination and Water Purification Technology Roadmap: A Report of the Executive Committee, 2003.
- [2] W.J. Weber, *Water Sci. Technol.*, **46**, 2002, 241.
- [3] H. Voisin, L. Bergstrom, P. Liu, A. Mathew, *Nanomaterials (Basel)*, **7**, 2017, 57.
- [4] S. Chaturvedi, P.N. Dave, *Chemical Methodologies*, **3**, 2019, 115
- [5] US Environmental Protection Agency, Water security research and technical support action plan. EPA Office Research and Development and Office of Water Report EPA/600/R-04/063, 2004.
- [6] N.K. Lazaridis, D.N. Bakoyannakis, E.A. Deliyanni, *Chemosphere*, **58**, 2005, 65.
- [7] S.J. Tesh, T.B. Scott, *Adv. Mater.*, **26**, 2014, 6056.
- [8] B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba, T. Mizutani, Y.B. Lin, N. Terui, F. Watari, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2004, 6890.
- [9] N. Chitose, S. Ueta, T.A. Yamamoto, *Chemosphere*, **50**, 2003, 1007.
- [10] E.L. Cates, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 2017, 757.
- [11] K. Qi, X. Wang, J.H. Xin, *Text. Res. J.*, **81**, 2011, 101.
- [12] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2004, 7683.
- [13] N. Negishi, M. Sugawara, Y. Miyazaki, Y. Hirami, S. Koura, *Water Res.*, **150**, 2019, 40.
- [14] P. Magalhaes, L. Andrade, O.C. Nunes, A. Mendes, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **51**, 2017, 91.
- [15] A.O. Araoyinbo, M.M. Abdullah, A. Rahmat, A.I. Azmi, P. Vizureanu, W.M. Wan Abd Rahim, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **374**, 2018.
- [16] F. Nyongesa, B. Aduka, *Adv. Mater.*, **6**, 2017, 31.
- [17] مهرانگیر فتحی‌نیا، علیرضا ختانی، "بررسی کارایی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم تثبیت شده بر روی بسترهای مختلف در تصفیه فوتوکاتالیزی آب‌های آلوده شده به مواد رنگرزی آلی: بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرآیند"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، دی ماه ۱۳۸۹.
- [18] حسین ایجادیناه، احمد خدادادی، "کاربرد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، اردیبهشت ۱۳۹۰.
- [19] صاحبعلی منافی، سارا آریز مهر، "سنتر نانوذرات دیاکسید تیتانیم به روش سل-ژل و تاثیر آن بر خواص فیزیکوشیمیایی فیلم‌های نشاسته ساگو"، نشریه نانومواد، شماره ۱۹، پاییز ۱۳۹۳، ۱۷۹-۱۸۷.
- [20] P. Raquel, B. Garikoitz, M. Arrate, G. Josu, A. Ana, *Mater. Sol. Cells.*, **94**, 2010, 81.
- [21] S. Costacurta, G. Dal-Maso, R. Gallo, M. Guglielmi, G. Brusatin, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2010, 1294.
- [22] R. Prado, G. Beobide, A. Marcaide, J. Goikoetxea, A. Aranzabe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 2010, 1081.
- [23] A. Maury-Ramirez, J.P. Nikkanen, M. Honkanen, K. Demeestere, E. Levanen, N. DeBelie, *Mater. Charact.*, **87**, 2014, 74.

واسطه قرار دارد، انتقال‌الکترونی را در لایه ممنوعه d بهبود می‌دهد. زمانی‌که که نیترات آهن وارد شبکه $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ می‌شود و کامپوزیت $\text{FeNO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ تشکیل می‌شود، اتصال نیمه‌هادی تیتانیا-سیلیکا با اکسید فلزی آهن سبب ایجاد شکاف باریک در باند لایه ممنوعه d می‌شود و رادیکال‌های آزاد شده اکسیژن باعث افزایش خواص اکسیداسیونی در محدوده $350-550$ nm می‌شوند و تغییرات رنگی در محلول آلاینده متیل اورانژ مشاهده می‌گردد [۳۳]. همانطور که از نتایج نمودار مشاهده می‌شود، زمانی که مقدار آهن دو برابر می‌شود، خاصیت فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. اما هنگامیکه آهن در مقادیر کمتر از $0/5$ درصد وزنی به تیتانیا اضافه می‌شود، می‌تواند در موقعیت‌های بین‌نشین یا جانشین در ساختار قرار گرفته و با تغییر لبه جذب نوری از طریق افزایش میزان جذب نور منجر به بهبود خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا شود. این در حالی است که با افزودن مقادیر بیشتر آهن به تیتانیا، به دلیل پر شدن موقعیت‌های بین‌نشین یا جانشین در ساختار، تغییرات ساختاری خاصی ممکن است صورت گیرد که منجر به تشکیل FeO_x به عنوان یک ترکیب غیر فوتوکاتالیست شود [۳۳]. در نتیجه با حضور مقادیر بیشتر آهن، نمی‌توان افزایش خواص فوتوکاتالیستی را از محصول سنتز شده انتظار داشت. به عبارت دیگر با افزایش میزان ناخالصی آهن به مقدار $0/25$ ٪، مقدار جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. اما با افزایش مقدار آهن به میزان $0/05$ ٪ دوباره طول موج کاهش یافته است. البته در حضور ناخالصی آهن طول موج افزایش می‌یابد اما با توجه به مقدار طول موج، مقدار بهینه آهن $0/25$ ٪ در نظر گرفته می‌شود. همچنین با افزایش غلظت آهن به عنوان ناخالصی به کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا، گاف نواری نمونه‌های آلاینده شده کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش ناخالصی، فعالیت کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا برای حذف آلاینده متیل اورانژ و به نوعی تصفیه آب، از ناحیه ماوراء بنفش به سمت طول موج‌های بلندتر و ناحیه مرئی متمایل شده است.

- [28] R. Bhargava, P.K. Sharma, A.K. Chawla, S. Kumar, R. Chandra, A.C. Pandey, N. Kumar, *Materials Chemistry and Physics*, **125**, 2011, 664.
- [29] C. Ton-Thata, M. Foley, M.R. Phillips, T. Tsuzuki, Z. Smith, *Journal of Alloys and Compounds*, **522**, 2012, 114.
- [۳۰] سارا خسروی گندمانی، رامین یوسفی، فرید جمالی شینی، نشریه شیمی کاربردی، شماره ۲۶، بهار ۱۳۹۲.
- [31] C. Feng, X. Huang, Y. Wang, M. Sun, D. Li, *Mater. Lett.*, **155**, 2015, 23.
- [32] R. Ullah, J. Dutta, *J. Hazard. Mater.*, **156**, 2008, 194.
- [33] S. Chang, W. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.*, **156**, 2014, 466.
- [۲۴] وحیده تاجر کجینه باف، حسین سرپولکی، تورج محمدی، "بررسی تاثیر سیلیکا بر خواص و ریزساختار ممبران های تیتانیایی نانو ساختار"، پایان نامه دکتری مهندسی مواد-سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، شهریور ۱۳۹۲.
- [25] H. Jensen, A. Soloviev, Z. Li, E.G. Sogaard, *Appl. Surf. Sci.*, **246**, 2005, 239.
- [26] S. Mozia, A.W. Morawski, M. Toyoda, M. Inagaki, *Desalination*, **241**, 2009, 97.
- [27] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu, F. Deng, *J. Solid State. Chem.*, **178**, 2005, 1395.