



دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز
فصلنامه آلودگی‌های محیطی و توسعه پایدار شهری

دوره ۱، شماره ۴، پیاپی ۴
زمستان ۱۴۰۳، صفحات ۵۸-۴۷

"مقاله پژوهشی"

دوپینگ نانوذرات تجاری TiO_2 (UV100) با اوره و بررسی فعالیت نوری آن در حذف یک آلاینده محیط زیست (اسید قرمز ۲۷) تحت تابش نور مرئی

زهرا محمودی*

دانش‌آموخته دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول: z.mahmoudi@kimiackck.com

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۲۳، پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۱۲/۱۲)

چکیده

در این تحقیق TiO_2 تجاری به نام UV100 به روش تلقیح با اوره دوپه شده و فعالیت فوتوکاتالیزوری آن تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفته است. مشخصات نانوذرات دوپه شده بوسیله تکنیک‌های پراش اشعه X (XRD)، اسپکتروسکوپی پراش انعکاسی (DRS)، BET و XPS بررسی شده است. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات TiO_2 (UV100) دوپه شده با اوره با نسبت‌های وزنی مختلف و دماهای کلسیناسیون متفاوت در حذف فوتوکاتالیزوری اسید قرمز ۲۷ که یک نوع رنگ مونوآزوی نساجی است مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد دوپینگ اوره سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات TiO_2 (UV100) تحت تابش نور مرئی می‌شود. این مسئله ناشی از کاهش شکاف طیف نانوذرات تحت تاثیر دوپینگ اوره می‌باشد. TiO_2 (UV100) دوپه شده با اوره به نسبت (۱:۱) و در دمای کلسیناسیون 350°C بیش‌ترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را نسبت به سایر نانوذرات دوپه شده نشان می‌دهد. حذف AR27 تحت تابش نور مرئی به مدت ۵۰ دقیقه در حضور نانوذرات TiO_2 (UV100) خالص و TiO_2 (UV100) دوپه شده به ترتیب ۶۵ و ۱۰۰٪ است.

واژه‌های کلیدی: TiO_2 (UV100)، دوپینگ با اوره، فعالیت فوتوکاتالیزوری، اسید قرمز ۲۷

مقدمه

در سال‌های اخیر دسته‌ای از روش‌ها موسوم به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که در ردیف روش‌های تصفیه شیمیایی محسوب می‌گردند مورد توجه قرار گرفته‌اند. این فرایندها از یک اصل مشترک پیروی می‌کنند که آن تولید رادیکال‌های شدیداً اکسید کننده به ویژه رادیکال‌های هیدروکسل ($^{\circ}\text{OH}$) در دمای معمولی می‌باشد که می‌توانند طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی را از محیط زیست حذف نمایند (۵-۱). فوتوکاتالیز ناهمگن نیز یک شاخه بسیار امیدبخش و آینده‌دار از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به شمار می‌رود (۱۰-۶). فوتوکاتالیز به ما این امکان را می‌دهد که از نور خورشید برای نابودی مولکول‌های بسیار سمی استفاده کنیم (۱۱). در فرایندهای فوتوکاتالیز ناهمگن، دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به عنوان یکی از پرکاربردترین فوتوکاتالیست‌ها شناخته می‌شود. این ماده نه تنها ارزان و غیرسمی است، بلکه به‌طور طبیعی در برابر خوردگی نوری نیز مقاوم بوده و دارای قدرت اکسیداسیون بالایی است (۱۲). اساس فرآیند فوتوکاتالیز ناهمگن به این ترتیب است که اگر ذرات نیمه‌رسانا با انرژی تابشی بیشتر از انرژی شکاف طیف فوتوکاتالیزور مورد تابش قرار بگیرند جفت الکترون و حفره تشکیل می‌شود. تعدادی از این جفت الکترون - حفره‌ها در عرض چند نانوثانیه با آزاد کردن گرما با هم بازترکیب می‌شوند. اما بخشی از جفت الکترون - حفره‌های تولید شده با تولید گونه‌های فعال، آغازگر واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء هستند که در نهایت منجر به معدنی‌سازی ترکیبات آلی می‌شوند. الکترون‌های ایجادشده، ماده

آلی جذب شده را احیاء می‌کنند و یا با پذیرنده‌های الکترون مانند اکسیژن جذب شده بر سطح، یا حل شده در آب واکنش داده و آن‌ها را به رادیکال‌های آنیون سوپراکسید احیاء می‌کنند. حفره‌های حاصله نیز قادر هستند مولکول‌های آلی را اکسید نمایند و یا با یون‌های هیدروکسیل و مولکول‌های آب واکنش داده و آن‌ها را به رادیکال‌های هیدروکسیل اکسید کنند. با این حال، یکی از معایب عمده TiO_2 در فوتوکاتالیز، داشتن فاصله باند (شکاف طیف) نسبتاً بزرگ است که باعث می‌شود تنها بخشی کوچک از طیف خورشید جذب شود (۱۳). خورشید به عنوان یک منبع نوری اقتصادی و دوستدار محیط زیست محسوب می‌شود. با توجه به اینکه شار UV در نزدیکی سطح زمین معمولاً بین ۲۰ تا ۳۰ وات بر مترمربع است، خورشید می‌تواند ۰/۲ تا ۰/۳ مول فوتون بر مترمربع بر ساعت را در محدوده ۴۰۰-۳۰۰ نانومتر تولید کند. این فوتون‌ها به طور عمده برای از بین بردن آلاینده‌های آب در راکتورهای فوتوکاتالیستی زیر نور خورشید مناسب هستند (۱۴). دوپینگ TiO_2 با نافلزاتی مانند نیتروژن و گوگرد به عنوان یک روش مؤثر برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات نیمه‌هادی در زیر نور مرئی شناخته می‌شود. بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در زیر نور مرئی می‌تواند برای کاربردهای بزرگ مقیاس فوتوکاتالیز ناهمگن در زیر نور خورشید مفید باشد (۱۵).

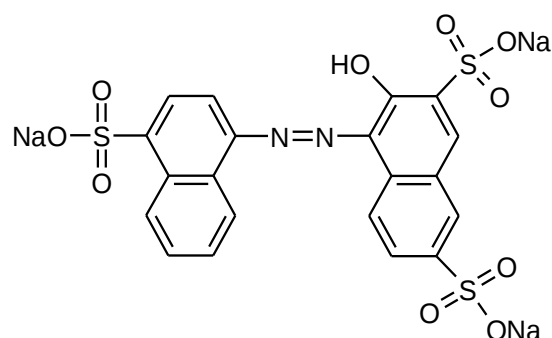
هدف این مطالعه، دوپینگ نانوذرات تجاری TiO_2 (UV100) با اوره برای تولید نانوذرات N- TiO_2 (UV100) با فعالیت فوتوکاتالیستی بالا در حذف یک آلاینده مدل از صنعت نساجی تحت نور مرئی است.

در این تحقیق، تاثیر پارامترهایی مانند نسبت وزن اوره به فوتوکاتالیزور (TiO_2 (UV100) و دمای کلسیناسیون در فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات N- TiO_2 (UV100) سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته اند.

بخش تجربی

- مواد مورد استفاده

پودر تیتانیوم دی اکسید Hombikat UV100 محصول شرکت Sachtleben می باشد. اوره و اسید قرمز ۲۷^۱ (AR27) از شرکت مرک (Merck) تهیه شده است. AR27 به عنوان رنگ در صنایع نساجی به کار می رود و ساختار آن در شکل (۱) ارایه شده است.



شکل (۱): ساختار مولکولی AR27

- روش تهیه نانوذرات N- TiO_2 (UV100) به روش تلقیح

در این روش برای تهیه نانوذرات N- TiO_2 (UV100) از نانوذرات آماده TiO_2 (UV100) استفاده می کنیم به این صورت که مقدار مشخصی از پودر TiO_2 (UV100) (۱ g) را وزن کرده، در داخل بالن ته گرد ریخته و به آن ۳۰ mL آب مقطر اضافه کرده،

سپس اوره را با نسبت های مولی مورد نظر نسبت به TiO_2 (UV100) به محلول اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه آن را در حمام التراسونیک قرار داده تا سوسپانسیون یکنواخت حاصل گردد. عمل رفلکس را به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ °C انجام داده، بعد از اتمام رفلکس محلول را در دمای اتاق خنک کرده و صاف می کنیم سپس شستشو داده و در آون در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک می گردد، پودر به دست آمده به مدت یک ساعت در دمای ۳۵۰ °C کلسینه می شود که در نهایت پودر نانوفتوکاتالیزور N- TiO_2 (UV100) به دست می آید. به منظور بررسی تاثیر دمای کلسیناسیون در این روش، نانوفتوکاتالیزور N- TiO_2 (UV100) با نسبت مطلوب اوره در دماهای ۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ °C کلسینه می شود. برای بررسی ساختار و مشخصه یابی TiO_2 (UV100) دوپه شده با اوره با نسبت (۱:۱) و کلسینه شده در دمای ۳۵۰ °C که در ادامه مقاله با علامت اختصاری N- TiO_2 (UV100) نشان داده خواهد شد از تکنیک های پراش اشعه X (XRD) (Siemens D 5000)، اسپکتروسکوپی پراش انعکاسی (DRS) (Avaspec 2048 TEC as spectrometer)، BET (Belsorpmmini II) و XPS (Twin Anode Xr3e2) استفاده شده است.

- شرح ساختار فوتوراکتور و روش بررسی فعالیت نوری کاتالیزور در حذف آلاینده

بررسی فعالیت نوری فوتوکاتالیزور سنتز شده در حذف AR27 در یک سیستم فوتوراکتور ناپیوسته متشکل از منبع تغذیه، محفظه چوبی، لامپ مرئی هالوژنی ۳۰۰ وات، راکتور لوله ای از جنس کوارتز

¹ C.I. Acid Red 27

موج 522 nm که طول موج حداکثری این آلاینده می‌باشد با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (Pharmacia Biotech Ultrospec 2000) و همچنین منحنی کالیبراسیون رسم شده، بدست می‌آید. از روی غلظت باقیمانده میزان درصد حذف AR27 محاسبه و گزارش می‌گردد.

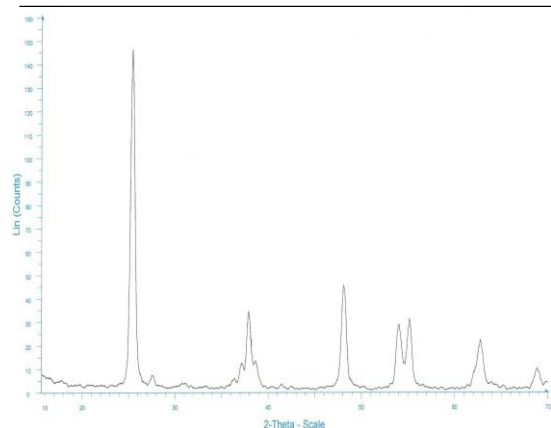
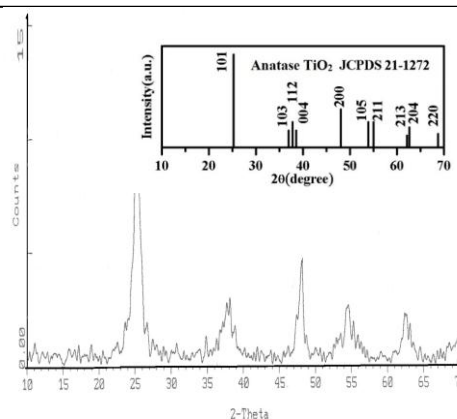
نتایج و بحث

- مشخصه‌یابی نانوکاتالیزورهای سنتز شده

طیف XRD نانوذرات در شکل‌های (۱) و (۲) آورده شده است. شکل (۱) مربوط به TiO_2 (UV100) خالص و شکل (۲) مربوط به N-TiO_2 (UV100) می‌باشد. فازها و اندازه کریستالی نانوذرات در جدول (۱) گزارش شده است. اندازه کریستالی ذرات با استفاده از فرمول دبای- شرر محاسبه می‌شود. در طیف‌های XRD پیک‌های واقع در 2θ های $25/20^\circ$ (اصلی)، 38° ، $48/20^\circ$ ، 55° و $62/50^\circ$ با استناد به کارت استاندارد مرجع TiO_2 آناتاز (JCPDS 21-1272) که در گوشه شکل (۲) نشان داده شده است، مربوط به فاز آناتاز می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد در نتیجه فرایند دوپینگ، اندازه کریستالی نانوذرات (UV100) TiO_2 افزایش یافته و مقدار بسیار کمی نیز فاز روتیل در کنار فاز آناتاز ظاهر شده است.

با حجم 130 mL ، کپسول گاز اکسیژن و مانومتر مخصوص اندازه‌گیری دبی گاز اکسیژن صورت گرفته است.

جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات سنتزی، 40 mg از فوتوکاتالیزور تهیه شده را با ترازوی دقیق با دقت 0.0001 گرم (AND) وزن کرده و در داخل یک بالن 100 mL ریخته و سپس 50 mL به آن آب مقطر می‌افزاییم. بالن مربوطه را به مدت 15 دقیقه تحت امواج التراسونیک (Elma T460/H) قرار می‌دهیم تا سوسپانسیون فوتوکاتالیزور تهیه شود. سپس 10 mL از محلول مادر AR27 به غلظت 200 mg L^{-1} در داخل بالن ریخته و به حجم می‌رسانیم. بدین ترتیب سوسپانسیون مورد آزمایش محتوی 20 mg L^{-1} از AR27 به همراه 400 mg L^{-1} از فوتوکاتالیزور و در pH طبیعی محلول در دمای محیطی خواهد بود. غلظت‌های فوق در تمام آزمایش‌ها ثابت نگه داشته می‌شود. سوسپانسیون تهیه شده در مرحله قبل را وارد فوتوراکتور نموده و به مدت 30 دقیقه محلول سوسپانسیون توسط گاز اکسیژن در تاریکی به هم زده می‌شود تا تعادل جذب - واجذب برقرار گردد. دبی اکسیژن ورودی به سیستم راکتور در حدود 0.5 mL min^{-1} تنظیم می‌شود. به علت تأثیر غلظت اکسیژن در سرعت واکنش‌های فوتوکاتالیزوری همیشه دبی گاز اکسیژن ورودی به راکتور در مقدار ثابت تنظیم می‌شود. سپس سوسپانسیون را در برابر اشعه نور مرئی قرار داده و در فواصل زمانی مشخص (10 دقیقه) نمونه‌برداری کرده و پس از جداسازی نانوذرات کاتالیزور توسط سانتریفیوژ (Hettich EBA 3S) غلظت AR27 با استفاده از جذب نمونه در طول

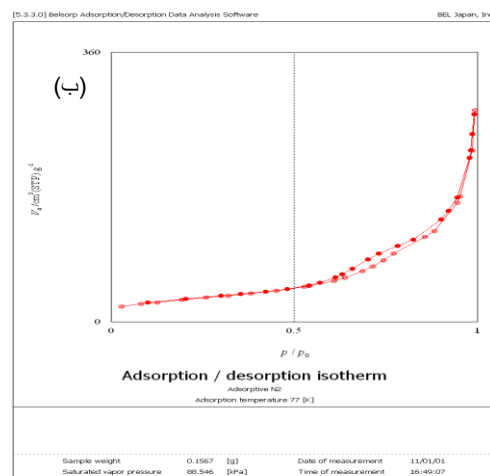
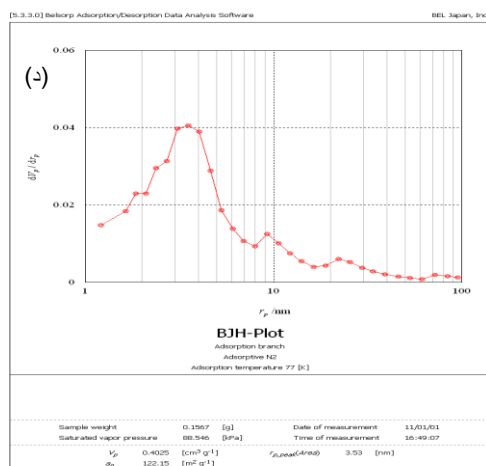
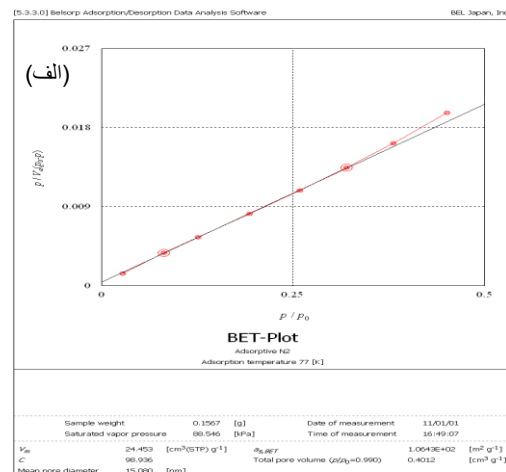
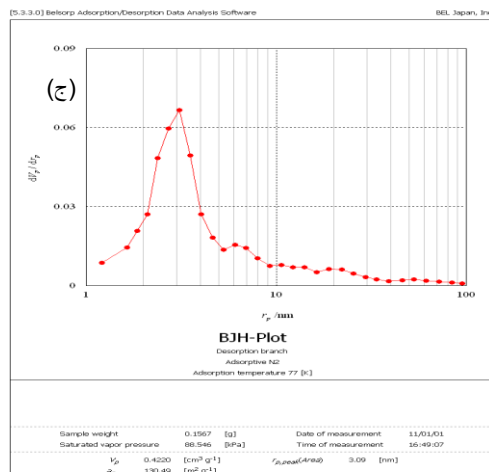
شکل (۲): طیف XRD نانوذرات N-TiO₂ (UV100)شکل (۱): طیف XRD نانوذرات TiO₂ (UV100) خالص

جدول (۱): اندازه و فازهای کریستالی نانوذرات

نوع نانوذره	دمای کلسیناسیون (°C)	مقدار فاز در نانوذره (%)		اندازه کریستالی نانوذره (nm)	
		فاز آناتاز	فاز روتیل	فاز آناتاز	فاز روتیل
TiO ₂ (UV100)	-	۱۰۰	-	۸	-
N-TiO ₂ (UV100)	۳۵۰	۹۶	۴	۱۵	۱۴

می‌شود. نمودارهای جذب- و جذب گاز نیتروژن مربوط به N-TiO₂ (UV100) در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. همچنین نمودار روش BET در شکل (۳-ب) نشان داده شده است. نمودارهای توزیع اندازه خلل و فرج (جذب و و جذب) نیز در شکل‌های (۳-ج) و (۳-د) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از آنالیزهای BET و BJH نیز در جدول (۲) گزارش شده است.

اندازه سطح ویژه، اندازه و حجم خلل و فرج نانوکاتالیزورهای دوپه شده به روش جذب سطحی گاز نیتروژن در سطح نانوکاتالیزورها تعیین شده است. در این روش ابتدا نمونه‌ها تا ۲۰۰°C حرارت داده می‌شوند تا مواد جذب شده به سطح آن‌ها به صورت گاز خارج شوند، سپس نمونه‌ها در دمای ثابت تحت تاثیر گاز نیتروژن با فشارهای مختلف قرار می‌گیرند و ایزوترم جذب سطحی آن‌ها رسم



شکل (۳): (الف) ایزوترم جذب سطحی، (ب) نمودار BET، (ج) نمودار BJH (جذب)، (د) نمودار BJH (واجذب) نانوذرات N-TiO₂ (UV100)

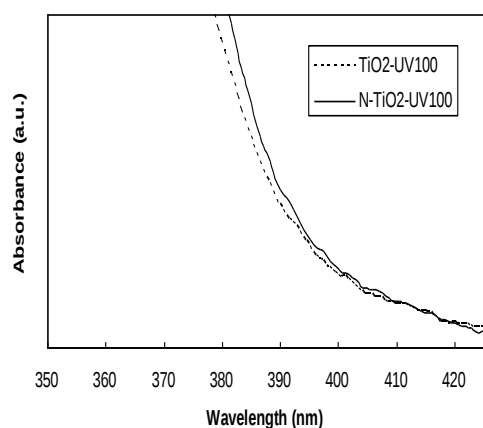
جدول (۲): مقدار سطح ویژه و مشخصات خلل و فرج نانوذرات N-TiO₂ (UV100)

نوع ماده	سطح ویژه (m ² g ⁻¹)	بیشترین توزیع اندازه خلل و فرج (nm)	متوسط اندازه خلل و فرج (nm)	حجم کلی خلل و فرج (cm ³ g ⁻¹)
		۳/۵۳		
		(جذب)		
N-TiO ₂ (UV100)	۱۰۶/۴۳	۳/۰۹	۱۵/۰۸۰	۰/۴۰۱۲
		(واجذب)		

نانوذرات در حدود ۱۰۶ m² g⁻¹ از نمودار BET حاصل شده است و بیشترین توزیع اندازه خلل و فرج این ذرات در حدود ۳ nm می باشد که بیانگر یک ساختاری نزدیک به ساختار میکروپروس برای

ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن شکل (۳)-الف) نشان می دهد که نانوذرات N-TiO₂ (UV100) از ایزوترم های نوع (III) طبقه بندی آیوپاک تبعیت می کنند (۱۶). اندازه مساحت سطح برای این

جایگزینی مراکز اکسیدی با مراکز نیتریدی تشکیل می‌شوند (۱۸).



شکل (۴): طیف DRS نانوذرات TiO_2 (UV100) خالص و N- TiO_2 (UV100)

جدول (۳): شکاف انرژی نانوذرات TiO_2 (UV100) خالص و N- TiO_2 (UV100)

انرژی شکاف نواری (eV)	طول موج آستانه جذب (nm)	نوع نیمه رسانا
۳/۱۳	۳۹۶	TiO_2 (UV100)
۳/۱۰	۳۹۹	N- TiO_2 (UV100)

این ذرات می‌باشد. اندازه مساحت سطح برای نانوذرات (UV100) N-TiO_2 در مقایسه با نانوذرات TiO_2 (UV100) خالص ($350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد (۱۷).

شکل (۴) طیف DRS مربوط به نانوذرات TiO_2 (UV100) خالص و نانوذرات (UV100) N-TiO_2 می‌باشد. مطابق با نتایج جدول (۳) در نمونه‌های دوپه شده شیفت به سمت طول موج‌های بلندتر و در نتیجه کاهش پهنای شکاف مشاهده می‌شود. این مسئله می‌تواند ناشی از ایجاد شکافهای حذفی در بالاتر از نوار والانس TiO_2 باشد که در نتیجه

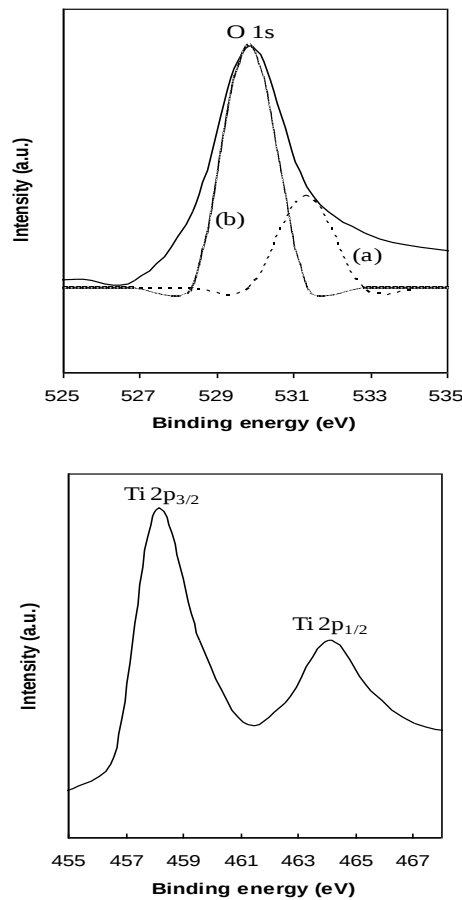
در محیط N-Ti-O به مراتب از محیط N-Ti-N بیش تر است.

با توجه به شکل (۶) انرژی پیوندی بدست آمده برای Ti در حدود 58 eV می‌باشد در صورتی که انرژی پیوندی بدست آمده برای Ti در TiO_2 دوپه نشده در حدود $59/5 \text{ eV}$ می‌باشد (۱۹). کاهش انرژی پیوندی برای Ti می‌تواند ناشی از وارد شدن N به شبکه TiO_2 باشد. به عبارت دیگر یون Ti به محیط الکترونی عناصر همسایه خود حساس می‌باشد و با وارد شدن N با الکترون‌گاتیویته کم‌تر از O به شبکه TiO_2 ، دانسیته الکترون بر روی Ti افزایش یافته در نتیجه انرژی پیوندی آن کاهش می‌یابد.

انرژی پیوندی $\text{Ti } 2p_{3/2}$ در نانوذرات TiO_2 (P25) در نتیجه دوپینگ با N در حدود $58/7 \text{ eV}$ می‌باشد

برای بررسی انرژی پیوند الکترونی عناصر در سطح نانوذرات (UV100) N-TiO_2 از تکنیک XPS استفاده شده است. برای بررسی انرژی پیوندی Ti حوالی 60 eV ، O حوالی 530 eV و برای N حوالی 396 eV تا 406 eV باید بررسی گردد. شکل‌های (۵) و (۶) به ترتیب طیف‌های XPS مربوط به $\text{N } 1s$ ، $\text{Ti } 2p$ و $\text{O } 1s$ در نانوذرات (UV100) N-TiO_2 را نشان می‌دهند.

انرژی پیوندی $\text{N } 1s$ به شدت به روش تهیه استفاده شده وابسته است. انرژی پیوندی در حوالی 398 eV می‌تواند نشانه‌ای از تشکیل N-Ti باشد در صورتی که انرژی پیوندی بالاتر از 400 eV ($402/7 \text{ eV}$ در شکل ۵) می‌تواند نشانه‌ای از تشکیل N- Ti-O یا Ti-O-N باشد. چرا که انرژی پیوندی $\text{N } 1s$



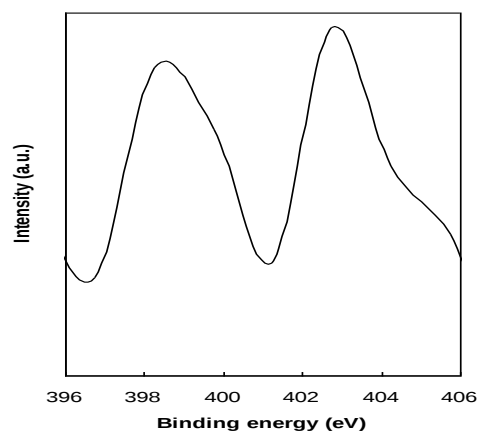
شکل (۶): طیف‌های XPS مربوط به O 1s و Ti 2p در نانوذرات N-TiO₂ (UV100)

- بررسی فعالیت نوری نانوذرات TiO_2 (UV100) دوپه شده با اوره در حذف آلاینده مدل (AR27)

شکل (۷) نتایج بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه‌های حاصل از دوپینگ اوره با نسبت‌های مختلف بر روی نانوذرات TiO_2 (UV100) به روش تلقیح را در دمای کلسیناسیون 350°C نشان می‌دهد. نمونه دوپینگ شده با نسبت وزنی (۱:۱) بهترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را دارد. با قراردادن نمونه تحت تابش نور مرئی به مدت ۵۰ دقیقه مقدار ۱۰۰٪ حذف را داریم. در حالی که در حضور نانوذرات TiO_2 (UV100) خالص در مدت ۵۰ دقیقه تابش نور

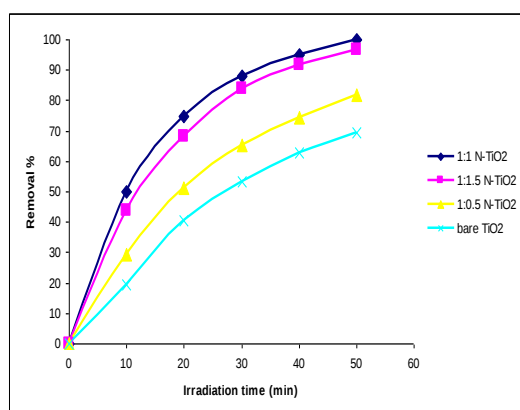
(۲۰)، در صورتی که انرژی پیوندی $\text{Ti } 2p_{3/2}$ در نانوذرات N-TiO₂ (UV100) در این تحقیق مقدار کمتری (۴۵۸ eV) را نشان می‌دهد که می‌تواند بیانگر وارد شدن میزان بیش‌تری N به داخل شبکه نانوذرات TiO_2 (UV100) باشد. علت این مسئله می‌تواند ناشی از اندازه کوچک‌تر نانوذرات TiO_2 (UV100) در مقایسه با نانوذرات TiO_2 (P25) باشد. مطالعات در این زمینه نشان داده است که هر چه اندازه نانوذرات TiO_2 کوچک‌تر باشد به علت بالا بودن فشار در شبکه میزان بیش‌تری N می‌تواند به داخل شبکه نفوذ نماید (۲۰).

انرژی پیوندی O 1s در شبکه TiO_2 در eV ۵۳۰/۸ ظاهر می‌شود (۲۰). همانطوری که در شکل (۶) و پیک b نشان داده شده است کاهش آن به eV ۵۲۹/۸ در نانوذرات TiO_2 (UV100) نیز می‌تواند دلیل دیگری بر وارد شدن N به شبکه Ti و ایجاد پیوند N-Ti-O باشد. از طرف دیگر پیک ظاهر شده در eV ۵۳۱/۳ در شکل (۶) و پیک a می‌تواند نشانه‌ای از تشکیل Ti-O-N باشد که محیط متفاوتی را برای اکسیژن در شبکه ایجاد کرده است.

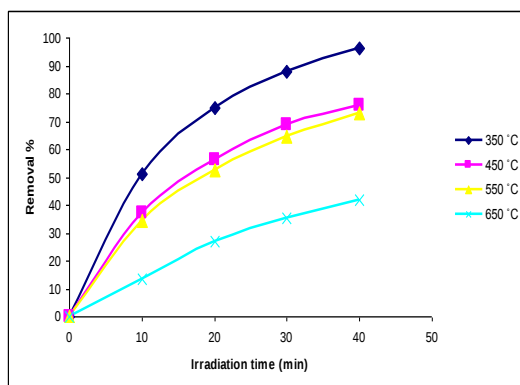


شکل (۵): طیف XPS مربوط به N 1s در نانوذرات N-TiO₂ (UV100)

شده در دمای 350°C بهترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را دارد. به طوری که افزایش دمای کلسیناسیون فعالیت فوتوکاتالیزوری آن را به طور قابل توجهی کاهش داده است. علت این مسئله می‌تواند مربوط به افزایش در اندازه نانوذرات و آگلومره شدن آن‌ها در نتیجه کلسیناسیون در دماهای بالا نسبت داده شود.



شکل (۷): درصد حذف AR27 بر حسب زمان تابش در حضور نانوذرات TiO_2 (UV100) دوپه شده با اوره در نسبت های وزنی مختلف (دمای کلسیناسیون 350°C)



شکل (۸): درصد حذف AR27 بر حسب زمان تابش در حضور نانوذرات TiO_2 (UV100) دوپه شده با اوره در نسبت وزنی (۱:۱) و کلسینه شده در دماهای مختلف

مرئی فقط در حدود ۶۵٪ حذف AR27 اتفاق می‌افتد. افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات TiO_2 (UV100) تحت تابش نور مرئی در نتیجه دوپینگ با اوره مطابق با نتایج DRS می‌تواند به کاهش شکاف طیف و افزایش طول موج جذبی نانوذرات TiO_2 (UV100) نسبت داده شود از طرف دیگر نقص ساختاری ایجاد شده یکی از دلایل اصلی در افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری و به تله انداختن الکترون و حفره‌ها می‌باشد که می‌تواند ناشی از وارد شدن N به شبکه TiO_2 باشد. در مقادیر بیش از یک حد معمول همین مراکز می‌توانند به عنوان مراکز ترکیب مجدد عمل نموده، فعالیت فوتوکاتالیزوری را کاهش دهند. نتایج آنالیز BET نشان می‌دهد که سطح نانوذرات N-TiO_2 (UV100) تقریباً ۳ برابر از نانوذرات TiO_2 (UV100) خالص کم‌تر است. با این وجود فعالیت فوتوکاتالیزوری بالای نانوذرات N- TiO_2 (UV100) در قیاس با نانوذرات TiO_2 (UV100) خالص نشان می‌دهد که اندازه سطح نانوذرات در فعالیت فوتوکاتالیزوری نباید تأثیر بسیار قابل توجهی داشته باشد و نقش اندازه شکاف طیف و همچنین نقص شبکه پارامترهای مهم‌تری در فعالیت نوری کاتالیزور تحت تابش نور مرئی می‌باشند.

به منظور تعیین دمای کلسیناسیون مطلوب در فعالیت نوری، نانوذرات TiO_2 (UV100) به روش تلقیح با اوره در نسبت وزنی (۱:۱) دوپه شده و به مدت یک ساعت در دماهای 350°C ، 450°C و 550°C کلسینه شده است. نتایج فعالیت نوری کاتالیزورها در حذف AR27 در شکل (۸) ارائه شده است. بررسی نمودار نشان می‌دهد که نمونه کلسینه

نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که دوپینگ نانوذرات TiO_2 (UV100) تجاری توسط اوره سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری این نانوذره تحت تابش نور مرئی می‌شود. مقدار مطلوب اوره در فرآیند دوپینگ برای رسیدن به فعالیت فوتوکاتالیزوری حداکثر نسبت یک به یک می‌باشد و دمای کلسیناسیون مطلوب برای داشتن حداکثر فعالیت فوتوکاتالیزوری 350°C می‌باشد. آنالیز XRD افزایش اندازه کریستالی را در طی فرآیند دوپینگ نشان می‌دهد و آنالیز XPS عمدتاً تشکیل پیوندهای O-Ti-N را در نانوذرات N- TiO_2 (UV100) نشان می‌دهد. آنالیز DRS نیز کاهش شکاف طیف را برای نانوذرات N- TiO_2 (UV100) نشان می‌دهد که می‌تواند دلیلی بر افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی باشد.

تعارض منافع

نویسنده هیچ گونه تعارض منافع برای اعلام ندارد.

منابع

- Environmental Pollution and Sustainable Urban Development, 1(1), 1. (in Persian)
- [4] Soudabeh, S., Behnajady, M.A., Tolvanen, P., Salmi, T., 2018, Optimization of photooxidative removal of phenazopyridine from water, Russian Journal of Physical Chemistry A, 92, 876.
- [5] Ahmed, H.R., Kayani, K.F., 2024, A comparative review of Fenton-like processes and advanced oxidation processes for Methylene Blue degradation, Inorganic Chemistry Communications, 170, 113467.
- [6] Chakravorty, A., Roy, S., 2024, A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials, Sustainable Chemistry for the Environment, 8, 100155.
- [7] Du, Q., Lin, Y., Cheng, S., Wei, D., Wang, Y., Zhou, Y., 2024, In situ synthesis of three-dimensional flower-like TiO_2/WO_3 heterojunction: Enhanced visible photocatalytic properties and theoretical calculations, Ceramics International, 50, 30605.
- [8] Yang, W., Bu, Q., 2024, Microsphere structure enhances the photocatalytic performance of $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ heterojunction, Materials Letters, 367, 136619.
- [9] Airemlou, L., 2024, Synthesis of ZnO/SnO_2 nanocomposite loaded with silver via liquid impregnation method and investigation of its photocatalytic activity in removing an environmental pollutant under visible light irradiation, Environmental Pollution and Sustainable Urban Development, 1(2), 85. (in Persian)
- [10] Mohammadpour Koselar, Z., Ghazi Tabatabaei, Z., 2024, Design of multifunctional photocatalysts with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and its applications in sustainable technologies, Environmental Pollution and Sustainable Urban Development, 1(3), 29. (in Persian)
- [11] Muscetta, M., Ganguly, P., Clarizia, L., 2024, Solar-powered photocatalysis in water purification: Applications and commercialization challenges, Journal of Environmental Chemical Engineering, 12, 113073.
- [12] Amini-Badr, A., Behnajady, M.A., 2024, Photocatalytic removal of cefazolin in a photoreactor packed with $\text{TiO}_2\text{-P25}$ nanoparticles supported on glass beads: An

- [1] Skalska-Tuomi, K., Kaijane, L., Monteagudo, J.M., Mänttari, M., 2025, Efficient removal of pharmaceuticals from wastewater: Comparative study of three advanced oxidation processes, Journal of Environmental Management, 375, 124276.
- [2] Zafari, S.H., 2024, Removal of p-nitrophenol from aqueous environments by $\text{UV/S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in a continuous photoreactor: Optimization by Taguchi method, Environmental Pollution and Sustainable Urban Development, 1(1), 33. (in Persian)
- [3] Eskandarloo, H., 2024, A review of new methods of removing environmental pollutants: Photolysis and $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ processes,

- artificial neural network modeling, International Journal of Environmental Analytical, 104, 5713.
- [13] Sadeghi Farshi, F., Behnajady, M.A., Aberoomand Azar, P., Safekordi, A.A., Modirshahla, N., 2022, A mechanistic study on photocatalytic activity of hydrothermally synthesized titanium dioxide nanowires decorated by silver phosphate, Materials Science in Semiconductor Processing, 142, 106501.
- [14] Bahnemann, D.W., 2004, Photocatalytic water treatment: Solar energy applications, Solar Energy, 77, 445.
- [15] Winayu, B.N.R., Tsai, Y.-Y., Chu, H., 2022, Enhancement of formaldehyde removal by graphene, S, and N doping on TiO₂ nanocomposite photocatalyst, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 170, 110961.
- [16] Sing, K.S.W., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure and Applied Chemistry, 57, 603.
- [17] Behnajady, M.A., Elhami Alamdari, M., Modirshahla, N., 2013, Investigation of the effect of heat treatment process on characteristics and photocatalytic activity of TiO₂-UV100 nanoparticles, Environment Protection Engineering, 33, 39.
- [18] Hu, S., Wang, A., Li, X., Lowe, H., 2010, Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71, 156.
- [19] Senthilnathan, J., Philip, L., 2010, Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂, Chemical Engineering Journal, 161, 83.
- [20] Chen, X., Burda, C., 2004, Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry B, 108, 15446.

“Research article”

Doping of commercial TiO₂ nanoparticles (UV100) with urea and investigation of their photocatalytic activity in removing an environmental pollutant (C.I. Acid Red 27) under visible light irradiation

Zahra Mahmoudi*

Department of Chemistry, NT.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

*Corresponding author: z.mahmoudi@kimiakck.com

(Received: 11 February 2025, Accepted: 1 March 2025)

Abstract

In this study, commercial TiO₂ (UV100) was doped with urea using an impregnation method, and its photocatalytic activity was evaluated under visible light irradiation. The characteristics of the doped nanoparticles were analyzed using X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), BET, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic activity of urea-doped TiO₂ (UV100) with various weight ratios and calcination temperatures was assessed through the photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27, a monoazo textile dye. The results indicate that urea doping enhances the photocatalytic activity of TiO₂ (UV100) under visible light, primarily due to a reduction in the nanoparticles' energy band gap. The highest photocatalytic activity was observed in TiO₂ (UV100) doped with urea at a 1:1 ratio and calcined at 350°C. Under visible light irradiation for 50 min, the removal efficiency of AR27 was 65% with pure TiO₂ (UV100) and 100% with doped TiO₂ (UV100).

Conflict of interest: None declared.

Keywords: TiO₂ (UV100), Urea doping, Photocatalytic activity, C.I. Acid Red 27