

مقاله پژوهشی

مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 با ساختار هسته/پوسته سنتز شده به روش اولتراسونیک و بررسی خواص فوتوکاتالیستی آن

فائزه پرست^۱، مهدی منتظری پور^۲، مسعود رجبی^{۳*} و فاطمه باورسی^۱

۱- گروه مهندسی مواد و سرامیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

۲- دپارتمان مهندسی مواد و شیمی، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، بوئین زهرا، ایران

۳- گروه مهندسی مواد و سرامیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۳/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۶/۰۲

چکیده

در این کار تحقیقاتی، نانو کامپوزیت فوتوکاتالیستی مغناطیسی Fe_3O_4/TiO_2 دارای ساختار هسته/پوسته با موفقیت به روش سونوشیمیایی تهیه گردید. بدین منظور، نانوذرات اکسید آهن (II، III) به عنوان هسته مغناطیسی نرم در این نانو کامپوزیت به روش هم‌رسوبی شیمیایی با استفاده از دستگاه اولتراسونیک و با نسبت مولی Fe^{3+}/Fe^{2+} برابر یک و نیم، تحت اتمسفر گاز نیتروژن آماده گردید. پوشش‌دهی تیتانیا بر روی نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از پیش‌ماده تترابوتیل اورتوتیتانات و به کمک دستگاه اولتراسونیک انجام شد. نانو ساختارهای تهیه شده با استفاده از XRD، FTIR، VSM، EDX، TEM، FESEM، TEM، تشکیل نانو ساختار هسته/پوسته را در کامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 تهیه شده تایید نمود. نتایج آنالیز خواص مغناطیسی نشان داد که پوشش‌دهی تیتانیا بر روی نانوذرات اکسید آهن، مغناطش اشباع را کاهش داده است. خواص فوتوکاتالیستی نانو ساختار Fe_3O_4/TiO_2 تحت تابش نور ماورای بنفش و به کمک رنگ متیلن آبی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل حاکی از آن بود که نانو کامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 بدست آمده، خاصیت فوتوکاتالیستی دارد و با کمک فرآیند جدایش مغناطیسی قابل بازیابی است. تخریب رنگ متیلن آبی در حضور پودر فوتوکاتالیستی سنتز شده، تقریباً ۶۱٪ در مدت زمان ۹۰ min تابش نور UV بود.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، فوتوکاتالیست، نانو ساختار هسته/پوسته، مواد مغناطیسی، تیتانیا.

۱- مقدمه

می‌گذارد. رنگ‌ها گروهی از مواد آلی پیچیده هستند که در نتیجه مراحل مختلف نظیر رنگرزی و تکمیل در صنعت نساجی به محیط زیست وارد می‌شوند. صنایع نساجی به علت تنوع رنگ مصرفی و روش‌های تولید، پساب‌هایی با کمیت و

امروزه وجود انواع مختلفی از آلاینده‌ها در محیط‌های آبی اثرات زیان‌باری را بر سلامتی انسان و محیط زیست

* عهده‌دار مکاتبات: مسعود رجبی

نشانی: قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۸-۳۳۹۰۱۱۱۷، دورنگار: ۰۲۸-۳۳۹۰۱۱۲۴، پست الکترونیکی: m.rajabi@eng.ikiu.ac.ir

فرآیندهای پیچیده‌ای دارد که هزینه‌بر است. همچنین جداسازی تیتانیا ممکن است بطور کامل صورت نگیرد که تیتانیای باقیمانده، آلودگی ثانویه به شمار می‌رود [۴،۱۲،۱۳]. برای حل این مشکلات تحقیقات گسترده‌ای انجام گرفته است. راه‌حل ممکن برای غلبه بر این مشکلات، استفاده از نانو کامپوزیت‌هایی با ساختار هسته/پوسته است. در واقع می‌توان از ذرات مغناطیسی به عنوان هسته و پوشش تیتانیا بر روی این ذرات به عنوان پوسته استفاده کرد [۱۴،۱۵]. این نانو کامپوزیت‌های با ساختار هسته/پوسته می‌توانند خواصی کاملاً متفاوت و بهبود یافته نسبت به نانوذرات هسته یا پوسته نشان دهند [۱۶]. همچنین این نوع ساختار می‌تواند خواص هسته و پوسته را بطور همزمان داشته باشد. از این طریق، کنترل و جمع‌آوری این فوتوکاتالیست‌ها به کمک میدان مغناطیسی خارجی محقق می‌گردد [۱۷].

در این میان نانوذرات اکسید آهن (مگنتیت) به دلیل داشتن خواص متنوعی نظیر غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی، خواص مغناطیسی عالی و قیمت نسبتاً پایین مورد توجه قرار دارند [۱۸-۲۰]. روش‌های هم‌رسوبی، هیدروترمال، روش سل-ژل و چگالش بخار از جمله روش‌های شیمیایی برای تهیه این نانوذرات هستند. روش سل-ژل یک روش بسیار رایج است. رسوبات ایجاد شده با روش سل-ژل معمولاً آمورف هستند و در نهایت نیاز به عملیات حرارتی دارند تا تیتانیم دی‌اکسید آبدار بدست آید. عملیات حرارتی یا کلسیناسیون مرحله کلیدی در تعیین ویژگی‌های نهایی نمونه‌های تهیه شده است. خواص فوتوکاتالیستی با عملیات حرارتی تحت تاثیر قرار می‌گیرند، برای مثال عملیات حرارتی، سطح ویژه مؤثر را کاهش می‌دهد (به علت زینترینگ و رشد کریستال). گروه‌های هیدروکسیل سطح نیز کاهش می‌یابند. از طرفی، دمای بالای کلسیناسیون فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی باعث واکنش بین هسته مغناطیسی و پوشش تیتانیای روی آن و اکسیداسیون جزئی هسته مغناطیسی می‌گردد و در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد [۲۱]. از طرف دیگر، نانوذرات اکسید آهن به

کیفیت شیمیایی متفاوت تولید می‌کنند. در این صنایع مقادیر زیادی از فاضلاب‌های رنگی تولید می‌شود که معمولاً سمی، مقاوم به تجزیه زیستی و پایدار در محیط زیست هستند [۳-۱]. در این راستا تحقیقات زیادی توسط محققان برای رفع این مشکلات انجام پذیرفته است. تعداد زیادی از این پژوهش‌ها در خصوص استفاده از توانایی اکسیداسیون ترکیبات آلی توسط نیمه‌هادی‌ها و در حضور نور بوده است. در این فرآیند از یک نیمه‌هادی به عنوان کاتالیزگر شیمیایی استفاده می‌شود که دارای خواص فوتوکاتالیستی است [۴،۵]. در نیمه‌هادی‌هایی که تحت تابش نور با انرژی بیشتر از انرژی شکاف نوار قرار گرفته‌اند، الکترون و حفره تولید می‌شود. این حامل‌های بار (الکترون و حفره) می‌توانند با ترکیبات جذب شده در سطح نیمه‌هادی در واکنش‌های اکسایش و احیا شرکت کنند و یا ابتدا گروه‌های رادیکالی شکل دهند [۶]. این رادیکال‌ها توانایی اکسندگی مناسبی دارند و می‌توانند با ساز و کارهای مختلف با ترکیبات آلی از جمله گروه‌های آروماتیک، هیدروکربن‌های هالوژن‌دار، فلزات چند ظرفیتی، رنگ‌های آلی و حتی باکتری‌ها واکنش دهند [۷،۸]. در این میان، تیتانیا به علت پایداری ساختار شیمیایی و دارا بودن خواص زیست‌تخریب‌پذیری، فیزیکی و الکتریکی بسیار معروف بوده و توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۴،۹]. خواص فوتوکاتالیستی این ماده در کاربردهای مختلف زیست‌محیطی به منظور حذف آلاینده‌های آب و هوا مورد استفاده قرار گرفته است. این ماده علاوه بر از بین بردن آلاینده‌های آب در حذف رنگ، طعم، بو و همچنین ترکیبات مزاحم در آب نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]. سیستم‌های فوتوکاتالیستی بر پایه تیتانیا برای کاربردهای مختلفی از قبیل تجزیه ترکیبات آلی سمی، زدودن آلودگی‌ها از آب و هوای آلوده و همچنین از بین بردن باکتری‌های مضر و سلول‌های سرطانی استفاده می‌شوند [۴،۱۱].

جداسازی آسان ذرات تیتانیا از محیط‌های آبی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی اهمیت بسیاری داشته و نیاز به

هسته مغناطیسی با پیش‌ماده‌های کلرید آهن و به روش هم‌رسوبی شیمیایی تحت اولتراسونیک سنتز گردید و در ادامه پوشش TiO_2 به صورت مستقیم و به کمک اولتراسونیک و بدون استفاده از پایدارکننده‌ها و ترکنده‌های سطحی لایه‌نشانی شد. از تترابوتیل اورتوتیتانات (TBOT) به عنوان پیش‌ماده استفاده گردید. بنابراین با حذف مرحله پایدارسازی روش تهیه این نانو کامپوزیت‌ها آسان‌تر بوده و هزینه و زمان کمتری مورد نیاز است. علاوه بر این به منظور کاهش آگلومراسیون و افزایش خواص فوتوکاتالیستی از روش اولتراسونیک بهره گرفته شد. در نهایت به بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و فوتوکاتالیستی این کامپوزیت پرداخته شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

در این تحقیق در راستای تهیه پودر مگنتیت، از کلرید آهن شش آب ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و سولفات آهن هفت آب ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) به ترتیب به عنوان منابع تامین کننده یون‌های آهن سه ظرفیتی و دو ظرفیتی و از هیدروکسید سدیم (NaOH) به عنوان عامل رسوب‌دهنده در محلول هم‌رسوبی استفاده شد. همچنین آمونیوم هیدروکسید (۲۸٪ وزنی، $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، تترابوتیل اورتوتیتانات (TBOT) و استونتریل ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) از محصولات شرکت مرک تهیه شد و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

به منظور سنتز نانوذرات Fe_3O_4 ، محلولی با نسبت مولی $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=1/5$ (با توجه به اکسیداسیون جزئی Fe^{2+} و تشکیل Fe^{3+}) تهیه شد و تحت اولتراسونیک پروب‌دار با ماکزیمم توان خروجی ۶۵۰ W قرار گرفت [۱۸، ۲۷]. سپس محلول سود به صورت قطره‌قطره به آن اضافه گردید تا زمانی که محلول به رنگ مشکی تغییر حالت دهد. زمان و اتمسفر واکنش در این مرحله متغیر بود. محصول بدست آمده به

دلیل سطح ویژه زیاد، انرژی سطحی و مغناطش بالا، مستعد آگلومره شدن هستند و در نتیجه برای عملیات و واکنش‌های کامپوزیت مطلوب نیستند. برای بهبود پراکندگی این نانوذرات، در تحقیقات مختلفی از ترکنده‌های سطحی (سورفکتانت‌ها) و عملیات سطحی متفاوت استفاده شده است [۱۹]. بعضی از این عملیات‌ها ارزان و راحت هستند مانند روش شیمیایی هم‌رسوبی که معمولاً برای کنترل اندازه ذره و توزیع آن نیاز به سورفکتانت دارد و برخی دیگر گران و پیچیده می‌باشند، مانند تابش اشعه گاما که گاهی به پیش‌ماده‌های گران یا تجهیزات ویژه‌ای نیاز دارند.

روش شیمیایی اولتراسونیک در تهیه محدوده وسیعی از مواد نانو ساختار در زمان کم کاربرد دارد [۲۲]. روش کمکی اولتراسونیک تکنیکی برای تهیه و لایه‌نشانی فلزات و اکسید آن‌ها بر روی سرامیک‌ها و پلیمرهای مختلف در مقیاس نانو می‌باشد [۲۳، ۲۴]. در این روش با صرف زمان و هزینه کمتر و بدون استفاده از کوره برای تهیه پودرها می‌توان به ابعادی در حدود نانو دست یافت [۱۸]. بهراد و همکارانش [۱۴] نانو کامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ را به روش استوبر و با استفاده از تری‌سدیم سترات به عنوان پایدارکننده تهیه کردند. عباس و همکارانش [۱۹] از روش سونوشیمیایی اولتراسونیک برای سنتز نانومکعب‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ به صورت تک مرحله‌ای و بدون استفاده از ترکنده سطحی بهره گرفتند. آن‌ها در سنتز این نانو مواد از پیش‌ماده تیتانیم ایزوپروپوکساید (TIPP) برای پوشش‌دهی تیتانیا استفاده کردند، با این حال پوشش تیتانیا در اطراف ذرات هسته به صورت یکنواخت نبود. اخیراً لندزیون بیلون و همکارانش [۲۵] نانو ساختارهای مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ را با استفاده از روش سولوترمال با کمک مایکروویو تهیه کرده و از آن برای تخریب فنول استفاده نمودند. بدین ترتیب در کارهای نسبتاً مشابه انجام شده قبلی (به صورت دو مرحله‌ای و با روش سونوشیمیایی)، نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ عمدتاً با استفاده از پایدارکننده‌ها و ترکنده‌های سطحی تهیه شده است [۱۴، ۲۶]. در این تحقیق، ابتدا ذرات در مقیاس نانو به عنوان

۲-۴- بررسی خواص فوتوکاتالیستی

در این پژوهش از تجزیه رنگ متیلن آبی تحت اشعه نور UV (لامپ ۲۰ W) برای بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت بهینه استفاده شد. در این راستا، ابتدا ۰/۳ g نمونه بهینه (N-۲۰/T) به ۳۰ ml محلول متیلن آبی (۵۰ mg/l) اضافه شد و حدود ۳۰ min در محیط تاریک هم زده شد. محلول بدست آمده در این شرایط تحت نور UV قرار گرفت و در زمان‌های مختلف نمونه برداری شد. پودر با استفاده از میدان مغناطیسی از محلول جدا شد تا غلظت متیلن آبی تجزیه نشده و باقیمانده با استفاده از طیف‌سنجی UV-Visible مورد سنجش قرار گیرد. درصد از بین رفتن رنگ با استفاده از رابطه زیر تخمین زده شد:

$$D(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

به طوریکه C_0 و C_t به ترتیب غلظت رنگ قبل و بعد از تابش در زمان t می‌باشند. A_0 و A_t نیز به ترتیب شدت جذب قبل و بعد از تابش در زمان t هستند.

۲-۵- مشخصه‌یابی

جهت شناسایی ترکیب فازی نمونه‌های تهیه شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) آن‌ها با بهره‌گیری از ۱۷۳۰ Philips PW (هلند) بدست آمد. نانوذرات مغناطیسی سنتز شده و کامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، شرکت TE-SCAN مدل MIRA3، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM، ۱۰۰ kV، Zeiss 906 Leo) و طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (Bruker, Tensor 27, FTIR) مشخصه‌یابی شدند. خواص مغناطیسی این کامپوزیت‌ها نیز با استفاده از آنالیز خواص مغناطیسی (VSM)، شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان-مدل MDK6) بدست آمد.

مدت ۳۰ min در حمام اولتراسونیک تحت دمای 65°C قرار گرفت و سپس با استفاده از سانتریفیوژ و با کمک آب و اتانول شسته و در آون خلأ خشک گردید. برای رسیدن به نتیجه مطلوب‌تر، آزمایش دیگری نیز در حضور اتمسفر نیتروژن (به صورت بادکنک و کیسول نیتروژن) و در حضور اولتراسونیک با استفاده از همان مواد اولیه انجام شد. کد نمونه‌های تهیه شده پودر Fe_3O_4 در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱: کد نمونه‌های پودر Fe_3O_4 تهیه شده.

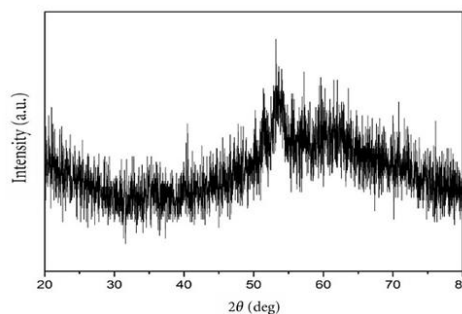
نمونه	زمان (min)	اتمسفر
A-۱۰	۱۰	هوا
B-۱۰	۱۰	بادکنک حاوی نیتروژن
N-۱۰	۱۰	کیسول نیتروژن
N-۱۵	۱۵	کیسول نیتروژن
N-۲۰	۲۰	کیسول نیتروژن

۲-۳- سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ به روش اولتراسونیک

ابتدا ۴۰ mg پودر Fe_3O_4 تهیه شده (نمونه بهینه N-۲۰) به همراه ۷۰ ml اتانول و ۲۰ ml استونیتریل در دستگاه اولتراسونیک با توان خروجی ۶۵۰ W قرار گرفت. سپس ۰/۵ ml از محلول آمونیا (۲۸ درصد وزنی) در دمای اتاق به آن اضافه شد. در ادامه، محلول الکلی تترابوتیل اورتو تیتانات (TBOT) به مقدار ۰/۷ M به صورت قطره‌قطره و به مدت ۱/۵ h به آن اضافه شد [۲۶، ۲۸]. سپس سوسپانسیون حاصل با اتانول و آب مقطر شسته شد و در خشک‌کن خلا در دمای 80°C خشک گردید. پودر حاصل در دمای 400°C به مدت ۲ h کلسینه شد. نمونه کامپوزیتی به صورت N-۲۰/T کدگذاری گردیده است.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه A-۱۰ بدست آمده در شرایط اتمسفر هوا را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود الگوی پراش اشعه ایکس با کیفیت کریستالی مناسب بدست نیامد.



شکل ۱: طیف UV-Vis عصاره و نانوذرات Fe_3O_4 .

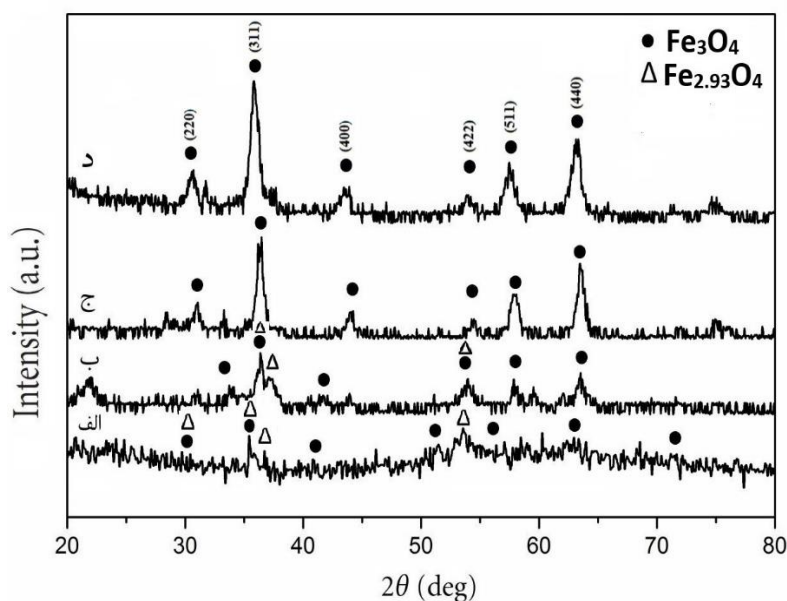
اصلی (شماره کارت ۶۵-۳۱۰۷) تشکیل شده است. اما فاز $\text{Fe}_{2.93}\text{O}_4$ (شماره کارت ۰۲۴۵-۰۸۷-۰۱) به صورت ناخالصی نیز وجود دارد. همچنین با مقایسه شکل ۲ (الف و ب) می‌توان دریافت که با تغییر نوع تجهیزات از بادکنک به نیتروژن برای ایجاد شرایط متفاوت اتمسفری و ایزوله کردن بیشتر محفظه واکنش، شدت پیک‌ها بهبود یافته است. با بررسی مقالات موجود و در جهت بهبود کیفیت پیک‌های حاصل از پودر Fe_3O_4 ، اثر زمان واکنش بررسی شد. در این راستا نمونه‌های N-۱۵ و N-۲۰ به ترتیب در مدت زمان‌های واکنش ۱۵ min و ۲۰ min تهیه شدند. شکل ۲ (ج) و (د) به ترتیب الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های N-۱۵ و N-۲۰ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش زمان موجب حذف ناخالصی و بهبود کیفیت پیک‌های فاز کریستالی شده است. در واقع با افزایش زمان واکنش، امکان اختلاط بیشتر مواد فراهم شده و بدین ترتیب منجر به تشکیل نانوذرات مگنتیت خالص گردیده است [۳۰].

شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس نانو ساختار کامپوزیتی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (نمونه N-۲۰/T) را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش پهن و با شدت کمتر در این شکل، مرتبط با فاز TiO_2 با ساختار کریستالی آاناتاز (شماره کارت ۱۷۶۴-۷۳) می‌باشند [۳۱]. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه N-۲۰/T، حضور فاز فوتوکاتالیستی تیتانیای نانو کریستالی را تایید می‌کند.

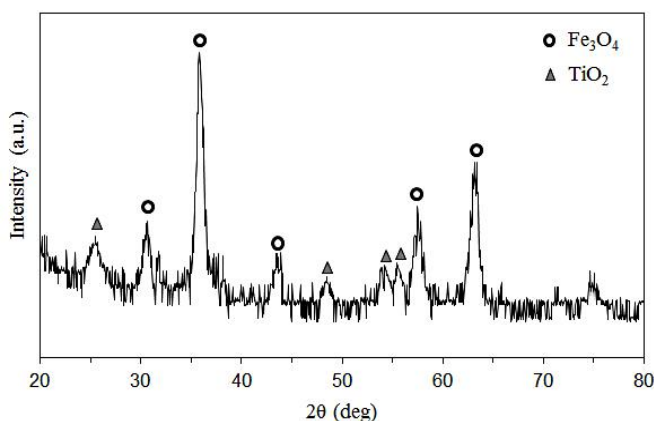
شکل ۴ نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز حاصل از آزمون FTIR را برای پودرهای بهینه اکسید آهن سنتز شده و نانو ساختار کامپوزیتی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای نمونه N-۲۰، باندها در 430 cm^{-1} و 591 cm^{-1} و 627 cm^{-1} مرتبط با مد ارتعاش کششی پیوندهای Fe-O به ترتیب ناشی از یون‌های Fe^{2+} در مکان‌های اکتاهدرال و یون‌های Fe^{3+} در مکان‌های اکتاهدرال و تتراهدرال ساختار مگنتیت می‌باشند [۳۲، ۳۳]. این پیک‌ها به خوبی نوع پیوندها را مشخص می‌نمایند.

کنترل اندازه دقیق، شکل و سطح ذرات بطور کلی بحثی چالش برانگیز است. جهت کنترل اندازه و ماهیت ساختاری ذرات از نظر بلوری شدن و نوع فاز، عوامل محیطی مانند نوع اتمسفر، شرایط آماده‌سازی، دمای واکنش، سرعت مخلوط کردن، شدت یونی محیط و همچنین نوع نمک‌های مورد استفاده (کلریدها، نیترات‌ها و سولفات‌ها) نیز می‌توانند موثر باشند [۲۹]. از این رو آزمایش در شرایط اتمسفر نیتروژن (به صورت بادکنک و کپسول نیتروژن) و در همان مدت زمان ۱۰ min انجام شد (نمونه‌های B-۱۰ و N-۱۰). برای تولید مگنتیت به نسبت مولی $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ معادل ۲:۱ نیاز است؛ اما وقتی آماده‌سازی در هوا انجام می‌شود، Fe^{2+} به Fe^{3+} اکسید می‌شود. در نتیجه این فرآیند، خاصیت مغناطیسی ذرات این ماده به شدت تضعیف می‌شود. برای جلوگیری از این اتفاق، می‌توان از جو خنثی برای تهیه مگنتیت استفاده نمود [۲۹].

شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های B-۱۰ و N-۱۰ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با تغییر اتمسفر، تطابق بهتری با پیک‌های Fe_3O_4 ایجاد شده است. فاز اکسید آهن (II، III) به عنوان فاز



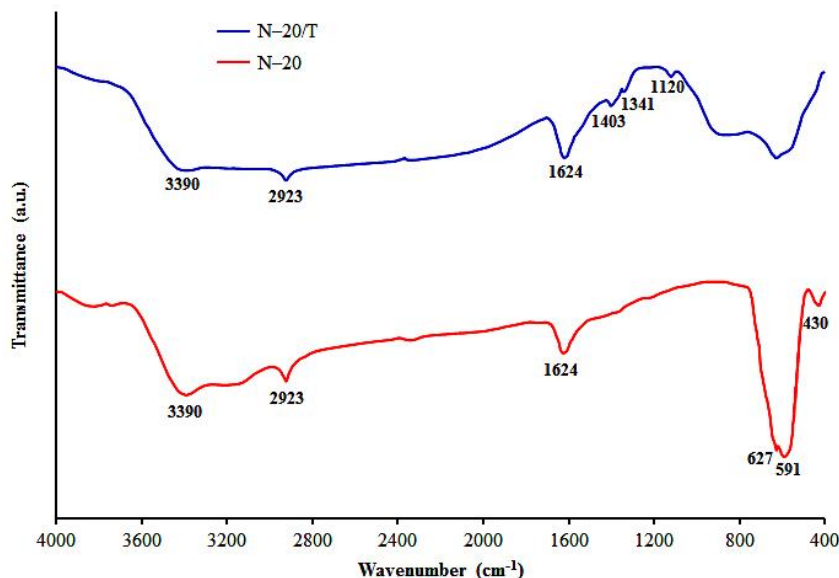
شکل ۲: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های (الف) B-۱۰، (ب) N-۱۰، (ج) N-۱۵ و (د) N-۲۰.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه T/20-N.

پایین $900 - 500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Ti-O-Ti می‌باشد [۳۹، ۳۱]. به دلیل هم‌پوشانی پیک‌های مربوط به Ti-O با پیک Fe-O باند نسبتاً پهنی در این محدوده تشکیل شده است [۴۰] که موجب ایجاد تفاوتی واضح بین طیف‌های Fe_3O_4 و کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ گردیده است. علاوه بر اینها، حضور دو پیک در 1120 cm^{-1} و 1341 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی باندهای Ti-O و Fe-O-Ti بوده و تاییدی بر اتصال TiO_2 بر سطح ذرات مگنتیت است [۱۹].

علاوه بر این فرکانس پیوند $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6)$ نسبت به باند جذبی Fe-O در Fe_3O_4 بالک (570 cm^{-1} [۳۴، ۳۵]) مقداری جابجایی نشان می‌دهد که به دلیل افزایش ثابت نیروی باند سطحی ناشی از ریز شدن ذرات تا مقیاس نانو است [۳۶]. باندها در محدوده 2923 cm^{-1} و 1624 cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشی خمشی H-O-H مولکول‌های آب می‌باشند [۳۷، ۳۸]؛ در صورتیکه باند در 3390 cm^{-1} مرتبط با ارتعاش کششی گروه O-H است [۳۸، ۱۴]. بر طبق نمودار FTIR نمونه نانو کامپوزیتی T/20-N، جذب در محدوده فرکانس



شکل ۴: طیف‌های FTIR نمونه‌های سنتز شده بهینه N-20 و نانوکامپوزیت (N-20/T).

همکارانش [۱۹] به منظور تهیه نانومکعب‌های فوتوکاتالیستی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ از روش سونوشیمیایی اولتراسونیک به صورت تک مرحله‌ای و بدون ترکنده سطحی استفاده نمودند و به میانگین اندازه ذرات ۸۰ nm دست یافتند؛ با این حال پوشش تیتانیا به صورت آمورف و غیریکنواخت در اطراف ذرات هسته تشکیل گردید. در تحقیق حاضر، سنتز نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ به صورت دومرحله‌ای انجام پذیرفت و پوشش تیتانیای کریستالی به صورت لایه‌ای در اطراف ذرات هسته قابل مشاهده است. احتمال می‌رود که میزان خاصیت مغناطیسی ارتباط مستقیمی با میزان پوشش‌دهی در نانو ساختارهای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ داشته باشد. میانگین ضخامت پوسته TiO_2 در کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ با استفاده از نرم‌افزار آزمون تصاویر متالوگرافی Image J، بطور تقریبی ۷ nm بدست آمد. چپو و همکارانش [۴۳] کامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ را با میانگین اندازه ذرات ۳۰ nm تهیه کردند. هر چه میانگین اندازه ذرات کمتر شود مساحت سطحی پوسته فوتوکاتالیستی تشکیل شده بر روی ذرات افزایش می‌یابد و در نتیجه انتظار می‌رود که بازده فوتوکاتالیستی افزایش یابد. افزایش کیفیت کریستالی نیز نقش موثری در افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی دارد [۲۱].

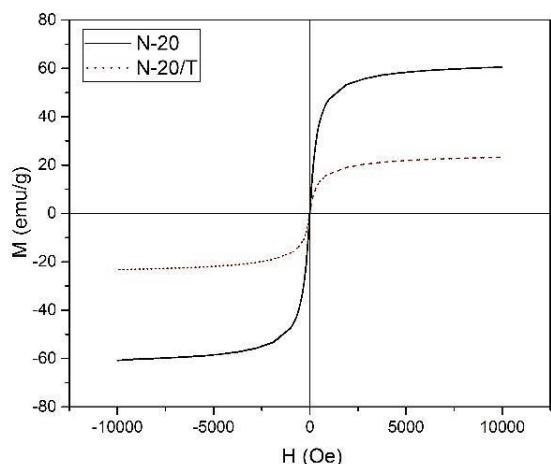
پیک واقع شده در 1403 cm^{-1} به دلیل ارتعاش باند O-H موجود در اجزای جذب شده بر سطح ذرات (Ti-OH) می‌باشد [۴۱].

مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه بهینه مگنتیت تهیه شده، با استفاده از آنالیز FESEM بررسی و مشخصه‌یابی شدند. بر طبق شکل ۵، تصویر FESEM نانوذرات اکسید آهن تهیه شده نشان می‌دهد که ذرات تقریباً کروی شکل بوده و توزیع اندازه آن‌ها نسبتاً باریک است. میانگین اندازه ذرات تهیه شده به کمک نرم‌افزار آزمون تصاویر متالوگرافی Image J، بطور تقریبی ۱۵ nm بدست آمد.

تصویر TEM نشان داده شده در شکل ۶ (الف) تشکیل ساختار هسته/پوسته را برای کامپوزیت N-20/T نشان می‌دهد. بر طبق شکل ۶ (الف)، پوشش نازکی بر روی ذرات اکسید آهن تشکیل شده است که موجب ناهموار شدن سطوح نانوذرات گردیده است [۱۴]. افزایش مدت زمان می‌تواند در پوشش‌دهی ذرات و افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی موثر باشد. از طرفی افزایش پوشش‌دهی و به تبع آن افزایش ضخامت پوسته فوتوکاتالیستی نیز وجود دارد که سبب کاهش خاصیت مغناطیسی و در پی آن منجر به کاهش قابلیت بازیابی این نانو ساختارها می‌شود [۴۲]. عباس و

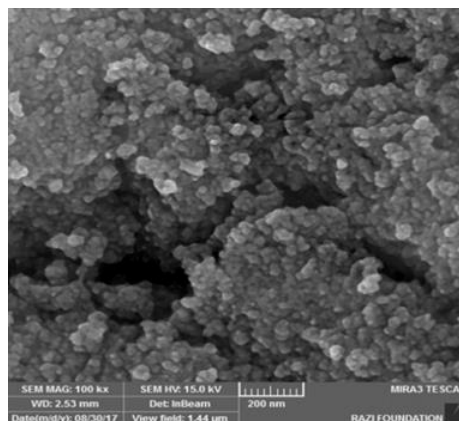
Fe، O و Ti در نانو ساختار کامپوزیتی تهیه شده تایید گردیده است [۱۴،۴۴،۴۵].

شکل ۷ منحنی‌های هیستریزس نمونه‌های بهینه N-۲۰ و N-۲۰/T را در دمای اتاق و در میدان ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اورستد نشان می‌دهد. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات نیز به شرایط تهیه آن‌ها بستگی دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود منحنی مغناطش ذرات از مبدا عبور می‌کند و در آن‌ها میدان وادارندگی و مغناطش پسماند مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت که نانوذرات تهیه شده همگی در دمای اتاق دارای رفتار سوپرپارامغناطیسی می‌باشند [۲۶]. پوشش ایجاد شده بر روی ذرات هسته بر روی خاصیت مغناطیسی آن‌ها اثر می‌گذارد.

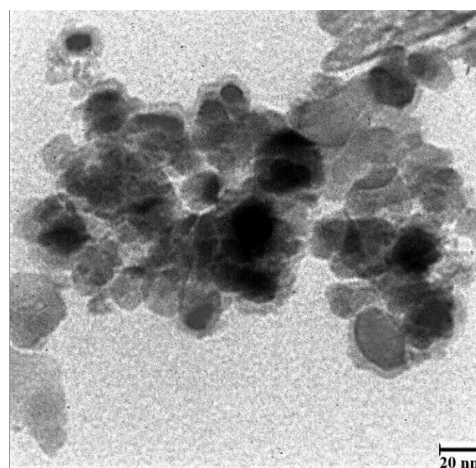


شکل ۷: منحنی‌های VSM نشان‌دهنده مشخصه‌های مغناطیسی نمونه‌های الف) N-۲۰ و ب) N-۲۰/T در دمای اتاق.

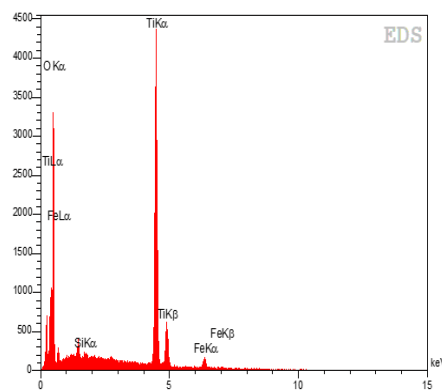
سلامت و همکارانش [۴۰] به تهیه کامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 با متوسط اندازه ذرات تقریباً ۱۱۰ nm پرداختند و به مقادیر مغناطش اشباع برابر با ۲۵/۶۶ emu/g برای هسته مغناطیسی و ۶/۶۴ emu/g برای کامپوزیت پوشش داده شده دست یافتند. جیانگ و همکارانش [۲۱] به ترتیب برای Fe_3O_4 و نانو کامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 با متوسط اندازه ذرات ۲۴/۹ nm به مغناطش اشباع ۶۳ emu/g و ۱۴ emu/g دست یافتند. استفان و همکارانش [۴۶] به سنتز نانو کامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 با ضخامت‌های مختلف پوشش تیتانیا پرداختند و مشاهده



شکل ۵: تصویر FESEM نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده به روش هم‌رسوبی شیمیایی تحت اولتراسونیک.



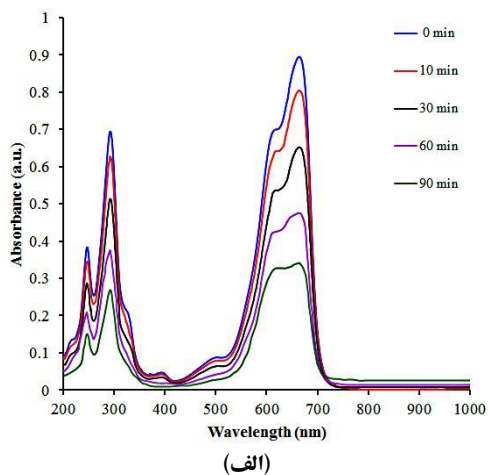
الف)



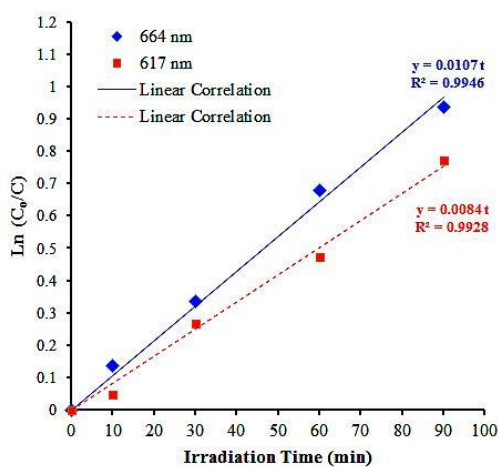
ب)

شکل ۶: الف) تصویر TEM نمونه N-۲۰/T و ب) طیف EDS نانوساختارهای N-۲۰/T.

در این تحقیق میانگین اندازه ذرات کامپوزیت فوتوکاتالیستی ۲۳ nm بدست آمد. شکل ۶ ب) طیف EDS نانوساختارهای Fe_3O_4/TiO_2 را نشان می‌دهد که بر طبق آن، حضور عناصر



(الف)



(ب)

شکل ۸: الف) طیف‌های جذبی UV-Vis از محلول متیلن آبی قرار گرفته تحت زمان‌های متفاوت تابش نور UV در حضور پودر فوتوکاتالیستی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ و ب) نمودار سینتیک از بین رفتن متیلن آبی با در نظر گرفتن دو طول موج مختلف.

کار بردن پودر کامپوزیتی در شکل ۸ (ب) بررسی شده است. همانطور که مشاهده می‌شود رسم $\ln C_0/C$ در مقابل زمان تابش نور UV (t) با در نظر گرفتن طول موج‌های مختلف (۶۶۴ nm و ۶۱۷ nm) روابط تقریباً خطی بدست می‌دهد. این موضوع نشان می‌دهد که از بین رفتن فوتوکاتالیستی رنگ متیلن آبی احتمالاً از مکانیزم لانگمویر-هینشل وود (Langmuir-Hinshelwood) تبعیت می‌کند. بر اساس این مکانیزم، سینتیک واکنش فوتوکاتالیستی می‌تواند بوسیله معادله زیر توصیف شود [۴۹، ۵۰]:

کردند که با افزایش ضخامت پوسته، خواص مغناطیسی روند کاهشی دارد. در تحقیق حاضر، در اثر پوشش‌دهی TiO_2 مغناطش اشباع پودر Fe_3O_4 تهیه شده از ۶۰ emu/g به ۲۳ emu/g رسیده است که کاهش خاصیت مغناطیسی به دلیل ایجاد پوشش غیرمغناطیسی تیتانیا بر روی نانوذرات Fe_3O_4 است. بهراد و همکاران [۱۴] کامپوزیت مغناطیسی دارای پوشش TiO_2 تهیه کرده و گزارش کردند که مغناطش اشباع کامپوزیت فوتوکاتالیستی تهیه شده ۷/۳ emu/g می‌باشد. آن‌ها بیان کردند که نانوساختار هسته/پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ تهیه شده قابلیت بازیابی مغناطیسی خوبی دارد. تغییرات طیف جذبی UV-Vis رنگ متیلن آبی در طول موج‌های بین ۲۰۰-۸۰۰ nm بر اثر افزودن ۰/۰۳ g پودر $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ در ۳۰ ml محلول ۵۰ mg/l در شکل ۸ (الف) نشان داده شده است. بیشینه شدت جذب محلول متیلن آبی در ۶۶۴ نانومتر می‌باشد. بر اثر تابش نور UV در مدت زمان ۹۰ min غلظت متیلن آبی به اندازه ۶۱٪ کاهش پیدا کرده است. حذف تدریجی رنگ متیلن آبی، حضور و پوشش‌دهی لایه فوتوکاتالیستی TiO_2 را بر روی ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 تأیید می‌نماید. لی و همکارانش [۲۶] کامپوزیت فوتوکاتالیستی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ با اندازه ذرات ۲۵۰-۳۰۰ nm را با استفاده از ترکیب روش‌های هیدروترمال و سل-ژل تهیه کردند و به تخریب ۷۲٪ رنگ آلی رودامین B (RhB) در مدت زمان ۵ h دست یافتند. رازیپ و همکارانش [۴۷] به سنتز همین نانو کامپوزیت با استفاده از دو نوع پیش‌ماده تجاری مختلف TiO_2 پرداختند و به تخریب ۵۱/۶ و ۹۰/۳ درصد متیل نارنجی در مدت زمان ۱ h دست یافتند. وو و همکارانش [۴۸] موفق به سنتز کامپوزیت فوتوکاتالیستی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ به کمک ترکننده سطحی شدند و به تخریب ۵۰-۶۰٪ متیلن آبی در مدت ۹۰ min دست یافتند. در پژوهش حاضر، درصد تخریب متیلن آبی در مدت زمان ۹۰ min به مقدار ۶۱٪ بدست آمد. سینتیک تجزیه رنگ متیلن آبی تحت تابش نور UV و با به

حاکی از آن است که پودر $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ تهیه شده فعالیت فوتوکاتالیستی خوبی داشته و به دلیل وجود هسته مغناطیسی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی به راحتی از محلول جدا شده و قابل بازیابی می‌باشد.

مراجع

- [1] M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee, *American Journal of Environmental Engineering*, **2**, 2012, 1.
- [2] D. Wang, D. Han, J. Yang, J. Wang, X. Li, H. Song, *Powder Technology*, **327**, 2018, 489.
- [3] M.A. Kamboh, W.A. Wan Ibrahim, H. Rashidi Nodeh, L.A. Zardari, S.T.H. Sherazi, M.M. Sanagi, *Separation Science and Technology*, **75**, 2019, 1.
- [4] W. Bahnemann, M. Muneer, M. Haque, *Catalysis Today*, **124**, 2007, 133.
- [5] D. Wang, D. Han, Z. Shi, J. Wang, J. Yang, X. Li, H. Song, *Applied Catalysis B: Environmental*, **227**, 2018, 61.
- [6] F. Ghasemy-Piranloo, S. Dadashian, F. Bavarsiha, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 2019, 12757.
- [7] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, *Dyes and Pigments*, **47**, 2000, 207.
- [8] S. Ahmed, M. Rasul, R. Brown, M. Hashib, *Journal of Environmental Management*, **92**, 2011, 311.
- [9] A. Popa, M. Stefan, D. Toloman, O. Pana, A. Mesaros, C. Leostean, S. Macavei, O. Marincas, R. Suci, L. Barbu-Tudoran, *Powder Technology*, **325**, 2018, 441.
- [10] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chemical Reviews*, **114**, 2014, 9919.
- [11] M. Lapertot, "A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process", Ed., Lausanne, EPFL, 2006.
- [12] Y. Li, J. Yu, *Journal of Materials and Applications*, **7**, 2018, 12.
- [13] L. Shi, Y. He, X. Wang, Y. Hu, *Energy Conversion and Management*, **171**, 2018, 272.
- [14] F. Behrad, M.H.R. Farimani, N. Shahtahmasebi, M.R. Roknabadi, M. Karimipour, *The European Physical Journal Plus*, **130**, 2015, 144.
- [15] F. Ghasemy-Piranloo, F. Bavarsiha, S. Dadashian, M. Rajabi, *Journal of the Australian Ceramic Society*, **45**, 2019, 1.
- [۱۶] آروین اسکندری، محمدرضا واعظی، پروانه سنگ‌پور، "سنتر دومرحله‌ای نانوساختار $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ به روش هیبردترمال به منظور استفاده در پیل‌های فتوالکتروشیمیایی"، مجله نانومواد، شماره ۱۵، ۱۳۹۲، ۲۰۲-۱۹۷.
- [17] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chemical Reviews*, **112**, 2011, 2373.
- [18] S. Wu, A. Sun, F. Zhai, J. Wang, W. Xu, Q. Zhang, A.A. Volinsky, *Materials Letters*, **65**, 2011, 1882.
- [19] M. Abbas, B.P. Rao, V. Reddy, C. Kim, *Ceramics International*, **40**, 2014, 11177.
- [20] Y. Long, S. Luo, W. Wu, J. Ma, *New Journal of Chemistry*, **48**, 2019, 1.
- [21] W. Jiang, X. Zhang, X. Gong, F. Yan, Z. Zhang, *International Journal of Smart and Nano Materials*, **1**, 2010, 278.
- [22] T. Jia, F. Fu, J. Zhao, J. Chen, X. Wang, Z. Fan, L. Cui, F. Meng, *International Journal of Photoenergy*, **2014**, 2014, 7.
- [23] J. Guo, S. Zhu, Z. Chen, Y. Li, Z. Yu, Q. Liu, J. Li, C. Feng, D. Zhang, *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**, 2011, 1082.
- [24]

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (2)$$

به طوریکه k_{app} ثابت سرعت ظاهری واکنش تخریب فوتوکاتالیستی است و وابسته به طول موج در نظر گرفته شده، می‌باشد [۵۱]. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار ثابت سرعت محاسبه شده برای طول موج ۶۶۴ نانومتر ($k_{app}=0.0107 \text{ min}^{-1}$) کمی بیشتر از مقدار آن برای طول موج ۶۱۷ nm ($k_{app}=0.0084 \text{ min}^{-1}$) است که در توافق با شکل ۸ (الف) می‌باشد؛ زیرا بر طبق این شکل شدت جذب در ۶۶۴ nm به حداکثر مقدار خود رسیده است و بنابراین جذب بیشتر باعث افزایش ثابت سرعت واکنش تجزیه گردیده است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، کامپوزیت فوتوکاتالیستی با ساختار هسته/پوسته با موفقیت تهیه گردید. نانوساختار نهایی تهیه شده شامل ذرات Fe_3O_4 به عنوان هسته و TiO_2 به عنوان پوسته فوتوکاتالیستی است. نانوذرات تک‌فاز Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی شیمیایی اولتراسونیک تحت اتمسفر نیتروژن و بدون انجام مرحله کلسیناسیون در کوره تهیه شدند. میانگین اندازه نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده بطور تقریبی ۱۵ nm بدست آمد. پوشش دهی پوسته TiO_2 نیز به کمک اولتراسونیک و با استفاده از پیش ماده تترابوتیل اورتو تیتانات (TBOT) انجام شد. نانوذرات کامپوزیت فوتوکاتالیستی با میانگین اندازه ۲۳ nm حاصل گردید. نتایج آزمون VSM نشان داد که میزان مغناطش اشباع کامپوزیت تهیه شده نسبت به پودر مغناطیسی Fe_3O_4 از ۶۰ emu/g به ۲۳ emu/g کاهش یافته است. اندازه گیری خواص فوتوکاتالیستی محصول نهایی به کمک طیف‌های UV-Vis نیز نشان داد که میزان حذف رنگ متیلن آبی در حضور ۰/۰۳ g پودر کامپوزیتی و در مدت ۹۰ min تابش UV حدود ۶۱٪ می‌باشد. نشان داده شد که سینتیک واکنش فوتوکاتالیستی تجزیه رنگ از مکانیزم لانگمویر-هینشل وود تبعیت می‌نماید. بدین ترتیب نتایج بدست آمده

- [38] M. Montazeri-Pour, A. Ataie, *Journal of Materials Science & Technology*, **25**, 2009, 465.
- [39] V.M. Vinosek, M.A. Janifer, S. Anand, S. Pauline, *Mechanics, Materials Science & Engineering*, **9**, 2017.
- [40] M. Ye, Q. Zhang, Y. Hu, J. Ge, Z. Lu, L. He, Z. Chen, Y. Yin, *Chemistry—A European Journal*, **16**, 2010, 6243.
- [41] S. Salamat, H. Younesi, N. Bahramifar, *RSC Advances*, **7**, 2017, 19391.
- [42] Y. Fan, C. Ma, W. Li, Y. Yin, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **15**, 2012, 582.
- [43] J.W. Lee, K. Hong, W.S. Kim, J. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **11**, 2005, 609.
- [44] K.H. Choi, S.L. Oh, D.Y. Kim, J.S. Jung, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**, 2013, 7134.
- [45] M.S. Islam, Y. Kusumoto, M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Horie, *Catalysis Communications*, **16**, 2011, 39.
- [46] M. Kari, M. Montazeri-Pour, M. Rajabi, V. Tizjang, S. Moghadas, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **25**, 2014, 5560.
- [47] M. Stefan, O. Pana, C. Leostean, C. Bele, D. Silipas, M. Senila, E. Gauron, *Journal of Applied Physics*, **116**, 2014, 114312.
- [48] N.I.M. Razip, K.M. Lee, C.W. Lai, B.H. Ong, *Materials Research Express*, **6**, 2019, 075517.
- [49] W. Wu, X. Xiao, S. Zhang, F. Ren, C. Jiang, *Nanoscale Research Letters*, **6**, 2011, 533.
- [50] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental*, **31**, 2001, 145.
- [51] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y.J. Xu, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 2011, 9136.
- [52] N. Zhou, L. Polavarapu, N. Gao, Y. Pan, P. Yuan, Q. Wang, Q.H. Xu, *Nanoscale*, **5**, 2013, 4236.
- [25] D.M. de Santiago Colin, L. Martinez-Chavez, A. Cuan, E. A. Elizalde-Pena, J.A. Rivera, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **364**, 2018, 250.
- [26] Z. Lendzion-Bielun, A. Wojciechowska, J. Grzechulska-Damszel, U. Narkiewicz, Z. Sniadecki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **136**, 2020, 109178.
- [27] Z.D. Li, H.L. Wang, X.N. Wei, X.Y. Liu, Y.F. Yang, W.F. Jiang, *Journal of Alloys and Compounds*, **659**, 2016, 240.
- [28] S. Yin, Z. Luo, J. Xia, H. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**, 2010, 1785.
- [29] W.F. Ma, Y. Zhang, L.L. Li, L.J. You, P. Zhang, Y.T. Zhang, J.M. Li, M. Yu, J. Guo, *ACS Nano*, **6**, 2012, 3179.
- [30] D. Maity, D. Agrawal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308**, 2007, 46.
- [31] J. Jing, J. Li, J. Feng, W. Li, W.Y. William, *Chemical Engineering Journal*, **219**, 2013, 355.
- [32] V. Tizjang, M. Montazeri-Pour, M. Rajabi, M. Kari, S. Moghadas, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, 2015, 3008.
- [33] A. Jitianu, M. Raileanu, M. Crisan, D. Predoi, M. Jitianu, L. Stanciu, M. Zaharescu, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **40**, 2006, 317.
- [34] M.H.R. Farimani, N. Shahtahmasebi, M.R. Roknabadi, N. Ghows, A. Kazemi, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **53**, 2013, 207.
- [35] R.M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2nd Ed. edition 2003.
- [36] X. Huang, A. Schmucker, J. Dyke, S.M. Hall, J. Retrum, B. Stein, N. Remmes, D.V. Baxter, B. Dragnea, L.M. Bronstein, *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 2009, 4231.
- [37] L. Shen, Y. Qiao, Y. Guo, S. Meng, G. Yang, M. Wu, J. Zhao, *Ceramics International*, **40**, 2014, 1519.