

بررسی حذف فتوکاتالیستی متیل اورانژ بوسیله ی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با نقره و کبالت

نسیم ضیایی فر^{۱*}

nz1659@gmail.com

صابر خدایی آشان^۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۲۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۹/۲

چکیده

زمینه و هدف: در بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده به منظور حذف آلاینده متیل اورانژ، پارامترهایی مانند مقدار غلظت آلاینده، مقدار فتوکاتالیست، pH محلول و دمای کلسیناسیون مورد بررسی قرار گرفت. روش بررسی: در این تحقیق، نانو ذرات $Ag-Co/TiO_2$ به روش سل ژل سنتز گردید و بوسیله تکنیک های XRD، SEM، TEM و EDX مشخصه یابی شد. نتایج بررسی های پراش اشعه ایکس نشان داد که نشان دادن همزمان نقره و کبالت تاثیری بر روی الگوی کریستالی تیتانیوم دی اکسید ندارد. تشکیل نانوذرات $Ag-Co/TiO_2$ و اندازه ی تقریبی آنها با استفاده از طیف XRD تأیید و در حدود ۲۷۰ nm می باشد. تصاویر TEM نیز با اندازه ی ذرات حدود ۳۰۰ nm نتایج حاصله از XRD را تأیید می کند. مورفولوژی و خلوص این نانوذرات سنتز شده از طریق تصاویر SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز EDX نشان داد که نانو ذرات $Ag-Co/TiO_2$ تهیه شده به روش سل-ژل، پیکی مربوط به ناخالصی در نمونه ندارد. فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات $Ag-Co/TiO_2$ تحت تابش نور مرئی در حذف آلاینده متیل اورانژ مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته ها: بررسی نتایج بیان کننده این است که میزان حذف آلاینده ها با استفاده از TiO_2 سنتزی اصلاح شده با کبالت و نقره بیشتر از TiO_2 دوپینگ شده با تک فلز می باشد. بیشترین درصد حذف متیل اورانژ توسط $Ag-Co/TiO_2$ ۹۹/۵٪ در مدت ۷۵ دقیقه می باشد. بحث و نتیجه گیری: غلظت های بهینه برای نقره و کبالت برای نانوذره اصلاح شده $Ag-Co/TiO_2$ ۰/۹ و ۰/۳ درصد مولی به ترتیب می باشند.

واژه های کلیدی: حذف آلاینده، متیل اورانژ، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده، نقره و کبالت.

۱- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، ایران. * (مسئول مکاتبات)
۲- استادیار گروه آمار، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، ایران.

Investigation of photocatalytic removal of methyl orange by titanium dioxide nanoparticles modified with silver and cobalt

Nasim Ziaefar^{1*}

nz1659@gmail.com

Saber Khodaei Ashan²

Admission Date: December 20, 2022

Date Received: November 23, 2021

Abstract

Background and Objective: In order to investigate the photocatalytic activity of modified titanium dioxide nanoparticles in order to remove methyl orange contaminants, parameters such as the amount of contaminant concentration, the amount of photocatalytic, the pH of the solution and the calcination temperature were investigated.

Material and Methodology: In this study, Ag-Co / TiO₂ nanoparticles were synthesized by sol-gel method and characterized by TEM, SEM, XRD and EDX techniques. The results of XRD diffraction studies showed that the simultaneous deposition of silver and cobalt had no effect on the crystalline pattern of titanium dioxide. The formation of Ag-Co / TiO₂ nanoparticles and their approximate size were confirmed using the XRD spectrum and is about 270 nm. TEM images with a particle size of about 300 nm also confirm the XRD results. The morphology and purity of these synthesized nanoparticles were evaluated through SEM and EDX images. The results of EDX analysis showed that Ag-Co / TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method did not have a peak of impurity in the sample. The photocatalytic activity of Ag-Co / TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation was evaluated in the removal of methyl orange contaminants.

Findings: Co doped TiO₂ nanoparticles by Ag and Co were shown to have highest activity as compared with the Ag/TiO₂, Co /TiO₂ and pure TiO₂ nanoparticles. The highest percentage of methyl orange removal by Ag-Co / TiO₂ is 99.5% in 75 minutes.

Discussion and Conclusion: The optimum contents of silver and Cobalt for the preparation of co-doped Ag,Co/TiO₂ nanoparticles were 0.9 and 0.3 at mol%, respectively

Keywords: Removal of contaminants, methyl orange, modified titanium dioxide nanoparticles, silver and cobalt.

1- Assistant Prof. of applied Chemistry, Department of Chemistry, Maragheh branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran. **(Corresponding Author)*

2-Assistant Professor, of Statistics Department, Maragheh branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran.

مقدمه

صنعت نساجی به عنوان یک بخش پر مصرف آب می باشد که از تنوع گسترده ای از عملیات پردازش مرطوب و استفاده از مواد سمی را شامل می شود. در تولید الیاف نساجی، مرحله رنگرزی، بالاترین خطر زیست محیطی را شامل می شود. روش-های بسیاری برای حذف رنگ از پساب های حاوی رنگ ارائه شده است. این روش ها شامل جذب سطحی، تصفیه غشایی، تبادل یون، تخریب نوری و اکسیداسیون پیشرفته می باشند (۱و۲). یکی از شاخه های فرایند اکسیداسیون پیشرفته که در سال های اخیر در زمینه تصفیه آب، پساب و هوا مورد مطالعه قرار گرفته است، فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری می باشد (۲). این فرایند که ترکیبی از یک فوتوکاتالیزور و اشعه فرابنفش و یا نور طبیعی خورشید می باشد، از نوع واکنش های ناهمگن می باشد. از تیتانیوم دی اکسید به عنوان فوتوکاتالیزور استفاده می شود، که یک تکنولوژی جدید با مزایای کلیدی شامل قابلیت اجرا در شرایط محیطی، در دسترس بودن کاتالیزور در فرم های کریستالی مختلف، غیر سمی بودن و پایداری فوتوشیمیایی می باشد (۳،۴). از دیدگاه مکانیسمی، تابش دهی یک سوسپانسیون آبی تیتانیوم دی اکسید به وسیله تابش نور دارای انرژی بیشتر از انرژی شکاف نیمه رسانا، حفره های نوار والانس و الکترون های نوار هدایتی را تولید می کند. حفره ها و الکترون ها ممکن است به صورت نامطلوب مجدداً ترکیب شوند که این امر با آزاد کردن گرما یا انتقال به سطح تیتانیوم دی اکسید، همراه است به طوری که امکان واکنش با گونه های جذب سطحی شده بر سطح کاتالیزور وجود دارد. حفره های نوار والانس می توانند با آب و یون هیدروکسید (در شرایط قلیایی) واکنش داده و تولید رادیکال های هیدروکسیل کنند، در حالی که الکترون ها با اکسیژن مولکولی جذب سطحی شده، واکنش داده و آن را به آنیون رادیکال سوپر اکسید اکسایش می دهند. آنیون رادیکال سوپر اکسید به طور متناوب با پروتون ها برای تشکیل رادیکال پروکسید واکنش می دهد (۵). برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیزور تیتانیوم دی اکسید برای پاسخ دهی به نور خورشید، تیتانیوم دی اکسید با فلزات

واسطه و برخی ترکیبات یونی دوپینگ می شود. نمونه های دوپینگ شده به علت تولید سطح الکترونی متشکل از پایین ترین اوربیتال مولکولی درگیر نشده بین باند گپ تیتانیوم دی اکسید، شیفت مهمی در جذب باند گپ به طول موج های بیشتر نشان می دهد (۶). انواع روشهای مورد استفاده برای دوپینگ تیتانیوم دی اکسید با یونهای فلزی وجود دارد (۷،۸). از بین تمام روشها روش سل ژل ساده ترین و ارزاترین روش برای کنترل سایز و اندازه نانو ذره میباشد. محققان دوپینگ تک فلزی از تیتانیوم دی اکسید با مس و نقره را در دهه های قبل ارائه داده اند (۹). اخیراً هم بعضی مطالعات با استفاده از روش سل ژل برای دوپینگ با دو فلزی ها با TiO_2 مانند $Fe-Ag/TiO_2$ ، $Fe-Cu/TiO_2$ ، $Cu-Ag/TiO_2$ (۱۰، ۱۱)، گزارش گردیده است. که نتایج بهتری نسبت به دوپینگ تک فلزی ارائه شده است.

در این کار تحقیقی برای نخستین بار نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با نقره و کبالت تهیه گردیده و فعالیت فوتوکاتالیزوری جهت حذف متیل اورانژ بررسی شد. بررسی خصوصیات نانو ذره با استفاده از تکنیک های مختلف XRD، TEM، SEM، EDX صورت گرفت. همچنین تاثیر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست، pH و دمای کلسیناسیون به عنوان متغیرهای اصلی جهت حذف آلاینده بررسی گردید و نتایج بهتری در حذف آلاینده نسبت به دوپینگ تک فلزی از تیتانیوم دی اکسید بدست آمد.

۲. بخش تجربی

۲-۱- مواد و روشها

نیترات کبالت ۶ آبه و نیترات نقره به عنوان نمکهای فلزی دوپه استفاده شده اند. تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید به عنوان منبع تیتان استفاده گردیده است. متانول ۹۵ درصد و متیل اورانژ به عنوان تخریب فوتو شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. همه مواد شیمیایی مرک می باشند.

۲-۲- سنتز نانو ذرات TiO_2 و TiO_2 دوپه شده با استفاده از روش سل ژل

در این روش از تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)، برای سنتز نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید استفاده شده است. برای سنتز TiO_2 دوپه شده، نسبت های مولی ۱، ۱، ۱، ۶۵ از TTIP و متانول و آب مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) را به متانول اضافه نموده، و به مدت ۱۵ دقیقه سونیک می گردد. آب در طول زمان انجام واکنش در حال همزدن اضافه گردیده و به مدت ۵ ساعت رفلکس می-گردد. سپس ۰/۳ درصد مولی $Co(NO_3)_2$ و ۰/۹ درصد مولی $AgNO_3$ به محلول در حال همزدن در طول ۲ ساعت اضافه می گردد. نانو ذره تهیه شده به مدت ۱۰ ساعت در آن ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در کوره کلسینه می گردد. TiO_2 خالص و تک فلزی نیز به روش مشابه سنتز گردید.

۲-۳- روشهای شناسایی

برای بررسی ساختار کریستالی و اندازه ی تقریبی نانوذرات سنتز شده از روش طیف سنجی پراش اشعه ی ایکس استفاده شده است. قطر متوسط نانو ذرات از رابطه دبای شرر محاسبه می گردد (۱۳) :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

که در این معادله k ثابتی معادل با ۰/۸۹، λ طول موج اشعه X معادل با ۰/۱۵۴۰۵۶ nm، β پهنای پیک در نصف ماکزیمم و θ نصف زاویه دیفرانسیل می باشد. تصویر SEM نمونه ها به وسیله دستگاه Philips model, XL30 در دانشگاه تبریز تهیه گردید. تصویر TEM نمونه مورد نظر در این پژوهش با استفاده از دستگاه Philips CM-10 HT- 100 keV واقع در دانشگاه شریف تهیه گردید. جهت آنالیز عنصری نانو ذرات تعیین میزان خلوص نانو ذرات سنتزی از تکنیک EDX استفاده شد. طیف EDX نمونه های مورد نظر به وسیله دستگاه SEM-EDX، مدل INCA Company: Oxford Instrument واقع در دانشگاه تبریز تهیه شد.

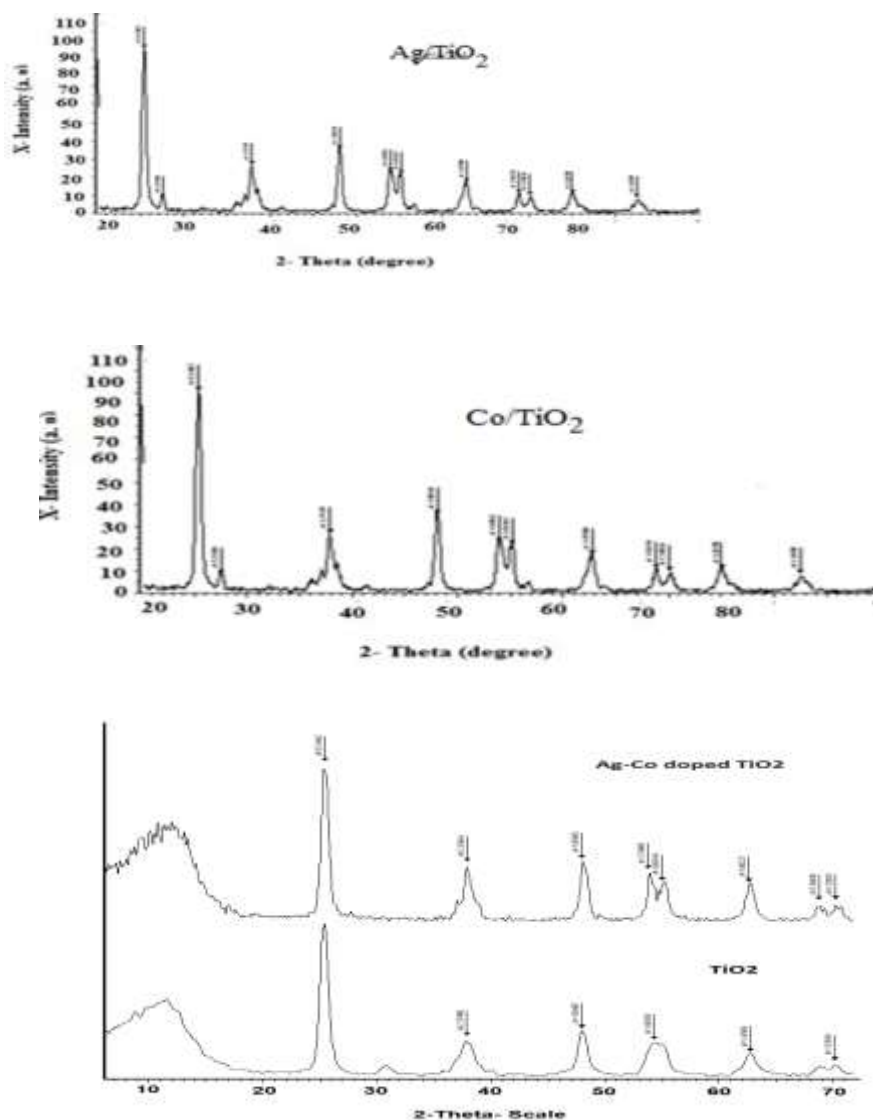
۲-۴- حذف فوتوکاتالیکی کاتالیست

به ۴۰ mg از فوتوکاتالیزور $Ag-Co/TiO_2$ ، ۵۰ آب مقطر اضافه گردید. محتوی فوتوکاتالیزور را به مدت ۱۵ min در حمام اولتراسونیک قرار داده تا ذرات کاتالیزور به طور کامل پخش شوند. ۱۰ mL از محلول آلاینده متیل اورانژ به غلظت 20 mg L^{-1} را به محتوی فوتوکاتالیزور اضافه کرده و سوسپانسیون حاصل با آب مقطر به حجم رسانده می شود. سوسپانسیون حاصل را در داخل راکتور قرار داده و به مدت ۳۰ min برای برقراری تعادل جذب سطحی، در تاریکی گذاشته می شود لامپ مرئی، را روشن کرده و عمل نمونه برداری، تکرار می شود. پس از اتمام نمونه برداری کلیه نمونه ها سانتریفیوژ شده و ذرات نامحلول فوتوکاتالیزور از محلول جدا می شود. سپس جذب محلول در طول موج ۴۶۳ نانو متر، به وسیله دستگاه اسپکترو فوتومتر UV/Vis اندازه گیری می-شود. در نهایت با استفاده از نمودار کالیبراسیون مربوط به رنگ، غلظت باقی مانده ماده رنگی در محلول تعیین می شود.

۳. نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات فوتوکاتالیست تهیه شده

طیف XRD برای درصد مطلوب $Ag-Co/TiO_2$ و $Ag-Co$ نشان داده شده است که در این شکل ها زاویه دیفراکسیون نمونه های XRD در محدوده مقادیر θ از ۲۰ درجه تا ۷۰ درجه نشان داده شده است. نتایج از بررسی طیف های XRD تایید کننده حضور فازهای آاناتاز و روتیل در کاتالیستها بوده اما کودوپینگ نقره و کبالت تاثیری در الگوی کریستالی نداشته است. تمام فوتوکاتالیزورها یک پیک آاناتاز برجسته در $2\theta=25/2$ درجه و پیک های دیگر در $62/5$ ، $55/0$ ، $48/2$ ، $38/0$ درجه و پیک هایی از فاز روتیل در $69/0$ و $54/0$ ، $36/0$ ، $27/5$ درجه نشان می دهند. الگوهای XRD نمونه های سنتز شده با این روش پیک دیگری به واسطه حضور نقره و کبالت را نشان نمی دهند. اندازه ی تقریبی این نانوذرات با استفاده از طیف حاصله و معادله ی دبای شرر 270 نانومتر محاسبه شده است.



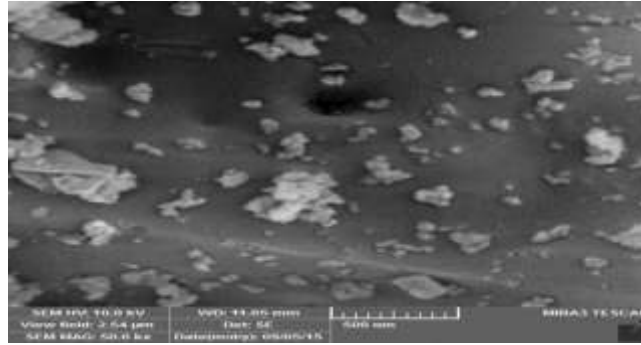
شکل ۱- (الف) طیف پراش ایکس نمونه Ag/TiO_2 (0.9 mol%), Co/TiO_2 (0.3 mol%) (ب) طیف پراش ایکس نمونه دوپه شده با $\text{Ag-Co}/\text{TiO}_2$ (0.9-0.3 mol%)

Figure 1. (a) XRD patterns of Ag/TiO_2 (0.9 mol%), Co/TiO_2 (0.3 mol%) (b) $\text{Ag-Co}/\text{TiO}_2$ (0.9-0.3 mol%)

۳-۲- آنالیز SEM

سطح و عدم نفوذ آن به درون شبکه تیتانیوم دی اکسید را نشان می باشد. بعضی توده های بزرگی که در این تصویر مشاهده می گردد احتمال دارد به دلیل وجود پیوندهای فلزی بین نانو ذرات نقره در ساختار فوتوکاتالیزورهای دوپه شده باشد، که باعث نزدیک شدن ذرات به هم و تشکیل توده های بزرگتر شده است.

برای مشاهده ی مورفولوژی نانوذرات سنتز شده به روش سل ژل از تصاویر SEM استفاده شده است. میکروگراف مربوط به نانوذرات سنتزی در شکل ۲ قابل مشاهده می باشد. همانطور که در تصویر مشخص است نانوذرات سنتزی توزیع اندازه ی به طور نسبی یکنواختی دارند. ذرات نقره و کبالت به طور کامل روی سطح فوتوکاتالیزور TiO_2 پراکنده شده اند. همچنین توزیع یکنواخت نقره و کبالت روی سطح کاتالیزور، قرار گرفتن آن در



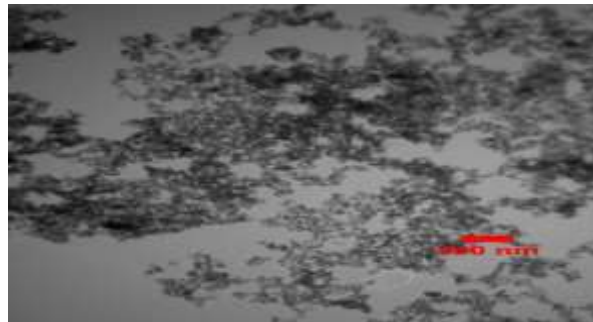
شکل ۲- تصویر SEM (Ag-Co/TiO₂ (0.9-0.3 mol%)

Figure 2. SEM of Ag-Co/TiO₂ (0.9-0.3 mol%)

۳-۳- آنالیز TEM

تصویر اندازه ی نانوذرات حدود ۳۰۰ nm می باشد که با نتایج بدست آمده از XRD هم خوانی خوبی دارد و تأیید کننده ی نتایج حاصله از تصاویر XRD می باشد.

برای بررسی اندازه نانو ذرات سنتز شده می توان از تصاویر TEM استفاده نمود. تصویر TEM نانو ذره Ag-Co/TiO₂ سنتز شده در تصویر ۳ نشان داده شده است. بر اساس این



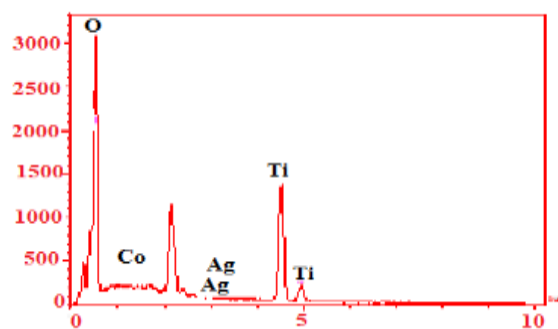
شکل ۳- تصویر TEM (Ag-Co/TiO₂ 0.9-0.3 mol%)

Figure 3. TEM of Ag,Co/TiO₂ (0.9-0.3 mol%)

۳-۴ آنالیز EDX

می دهد، که در آنها وجود عناصر تشکیل دهنده کبات، نقره و تیتانیوم قابل مشاهده است و هیچ گونه پیکی مربوط به ناخالصی در آنها مشاهده نمی شود.

به منظور آنالیز عنصری فوتوکاتالیزورهای ترکیبی و تعیین میزان خلوص و تعیین ناخالصیهای هر نمونه از تکنیک EDX استفاده می شود. تصویر ۴ طیف EDX نانو کاتالیزور را نشان



شکل ۴- طیف EDX (Ag-Co/TiO₂ (0.9-0.3 mol%)

Figure 4. EDX spectrum of Ag-Co/TiO₂ (0.9-0.3 mol%)

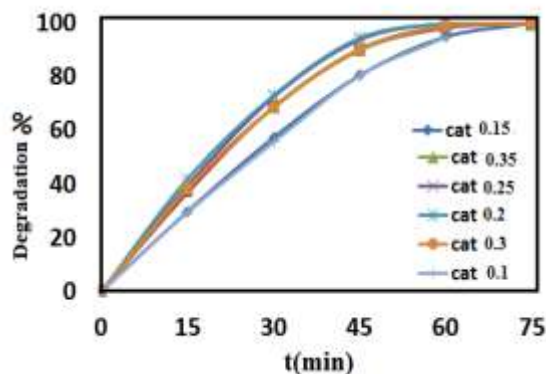
شود. جدول ۱ نشان می دهد (۱۴) فتوکاتالیست دو فلزی $Ag-Co/TiO_2$ شامل نقره ۰/۹ درصد مولی و کبالت ۰/۳ درصد مولی بهترین فعالیت فتوکاتالیکی را دارد. چون نقره و کبالت می توانند الکترونها را به دام انداخته و از ترکیب مجدد الکترون - حفره ممانعت کرده و فعالیت فتوکاتالیزوری را افزایش دهد. مطالعه ها نشان داده است که دوپینگ، باعث نقص شبکه ای شده و نقص ها مانع از باز ترکیب جفت الکترون- حفره شده و در نهایت فعالیت را افزایش می دهد (۸). همچنین نتایج جدول نشان می دهد که اصلاح تیتانیوم دی اکسید همزمان نقره و کبالت باعث افزایش k_{app} نسبت به نمونه های تک فلزی می شود، چون ذرات کودوپ شده به طور جداگانه می توانند به عنوان مراکز جداسازی الکترون- حفره عمل کنند و راندمان حذف افزایش یابد. شکل ۷ تاثیر غلظت متیل اورانژ را در فرایند حذف فتوکاتالیکی نشان می دهد. با افزایش غلظت متیل اورانژ میزان حذف کاهش می یابد. علت این امر ممکن است ناشی از اشباع شدن سطح فتوکاتالیزور مورد استفاده باشد. با افزایش غلظت اولیه متیل اورانژ میزان جذب سطحی آلاینده و حدواسطه های تولیدی بر روی مراکز فعال موجود بر روی بستر کاتالیزوری افزایش یافته و ممکن است سطح فتوکاتالیزور اشباع شود. در اثر اشباع شدن فتوکاتالیزور، از تولید جفت های الکترون-حفره و به دنبال آن رادیکالهای هیدروکسیل کاسته و در نتیجه فعالیت تخریب فتوکاتالیزوری کاهش می یابد.

۵-۳- مطالعه فعالیت فتوکاتالیستی

به منظور بررسی روند حذف متیل او رانژ با درصد های بهینه نقره و کبالت و بررسی افزایش فعالیت فتوکاتالیستی دو فلزی نسبت به نمونه های تک فلزی نتایج زیر ارائه می گردد:

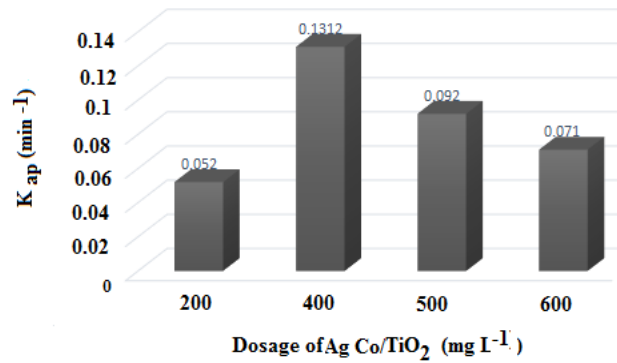
۵-۳-۱- بررسی تاثیر غلظتهای مختلف کاتالیست $Ag-Co/TiO_2$ و غلظت های متیل اورانژ

ثابت سرعت اندازه گیری واکنش (k_{app}) برای حذف فتوکاتالیکی متیل اورانژ از نمودارهای نیمه لگاریتمی بدست آمده است. حذف متیل اورانژ تحت نور مرئی توسط اسپکتروفوتومتر UV-Vis اندازه گیری گردیده و نتایج در شکل ۵ و ۶ آورده شده است. شکل ۵ بیشترین درصد حذف متیل اورانژ توسط $Ag-Co/TiO_2$ یعنی ۰/۹۹/۵٪ را در مدت ۷۵ دقیقه نشان می دهد. شکل ۶ تاثیر مقادیر متفاوت $Ag-Co/TiO_2$ را در ثابت سرعت تخریب متیل اورانژ را نشان می دهد. مقادیر مطلوب $Ag-Co/TiO_2$ 400 mg L^{-1} می باشد. در واقع ثابت سرعت حذف با افزایش مقدار کاتالیزورها افزایش می یابد. علت آن می تواند به این صورت بیان گردد که در این رنج، ازدیاد تعداد سایت های کاتالیتیکی و در نتیجه میزان جذب سطحی بر روی TiO_2 ، موجب افزایش ثابت سرعت ظاهری گردیده است. زمانی که مقدار TiO_2 اصلاح شده بالاتر از این مقدار افزایش پیدا می کند ثابت سرعت ظاهری حذف، کاهش پیدا می کند. این کاهش می تواند به افزایش در میزان کدورت سوسپانسیون و در نتیجه کاهش نفوذ نور نسبت داده



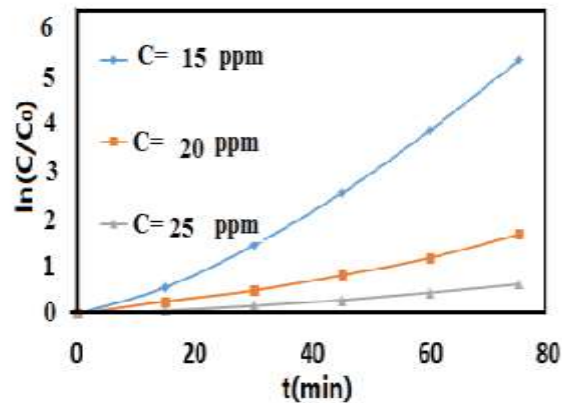
شکل ۵- تاثیر مقدار کاتالیست بر میزان حذف متیل اورانژ

Figure 5. The amount of catalytic curve



شکل ۶- تاثیر مقدار کاتالیست بر میزان سرعت تخریب متیل اورانژ

Figure 6. The amount of catalytic curve



شکل ۷- تاثیر مقدار متیل اورانژ بر میزان حذف

Figure 7. The amount of Methyl Orange curve

جدول ۱- k_{ap} برای غلظت های مختلف کاتالیست جهت حذف متیل اورانژTable 1. The apparent reaction rate constant (k_{ap}) for different catalysts in the photocatalytic degradation of Methyl Orange

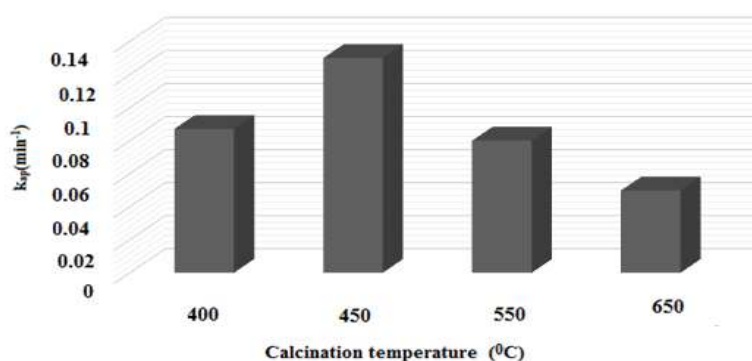
Catalyst	Metal doping (mol%)		Calcination temp (°C)	k _{ap} (min ⁻¹)
	Ag	Co		
TiO ₂	۰/۰۰	۰/۰۰	۴۵۰/۰۰	۰/۰۵
Co -TiO ₂	۰/۰۰	۰/۲۰	۴۵۰/۰۰	۰/۰۶
Ag-TiO ₂	۰/۲۰	۰/۰۰	۴۵۰/۰۰	۰/۰۴
Ag-TiO ₂	۰/۵۰	۰/۰۰	۴۵۰/۰۰	۰/۰۵
Ag-TiO ₂	۰/۹۰	۰/۰۰	۴۵۰/۰۰	۰/۰۷
Ag-TiO ₂	۱/۰۰	۰/۰۰	۴۵۰/۰۰	۰/۰۷
Ag- Co /TiO ₂	۰/۹۰	۰/۱۵	۴۵۰/۰۰	۰/۰۷
Ag-Co /TiO ₂	۰/۹۰	۰/۳۰	۴۵۰/۰۰	۰/۱۳
Ag- Co /TiO ₂	۰/۹۰	۰/۵۰	۴۵۰/۰۰	۰/۰۹

Ag- Co /TiO ₂	۰/۹۰	۱/۰۰	۴۵۰/۰۰	۰/۰۷
Ag-Co /TiO ₂	۰/۹۰	۰/۲۰	۴۰۰/۰۰	۰/۰۹
Ag-Co /TiO ₂	۰/۹۰	۰/۲۰	۵۵۰/۰۰	۰/۰۷
	۰/۹۰	۰/۲۰	۶۵۰/۰۰	۰/۰۵

۵-۳-۲- بررسی تاثیر دمای کلسیناسیون

فعالیت فوتوکاتالیزوری دارد. به طوری که در دماهای پایین، ذرات قطر کوچکتری دارند، افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری در این دماها را می توان با اثر اندازه کوانتومی توجیه کرد. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانو ذرات ارتباط آشکاری با مساحت سطح ویژه آن ها دارد. افزایش دما باعث کاهش مساحت سطح ویژه می- شود که منجر به کاهش فعالیت فوتوکاتالیزوری این مواد می گردد(۱۶).

برای این منظور فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوفتوکاتالیزورهای Ag-Co/TiO₂ سنتز شده به روش سل زل در دماهای کلسیناسیون مختلف (۴۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی گراد) جهت حذف فوتوکاتالیزوری متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده در شکل ۸ نشان می دهد که نانو فوتو کاتالیزور Ag-Co/TiO₂ کلسینه شده در ۴۵۰ درجه سانتیگراد بیشترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را نشان می دهد. از نتایج می توان دریافت که دمای کلسیناسیون ارتباط مستقیم با



شکل ۸ - تاثیر دمای کلسیناسیون

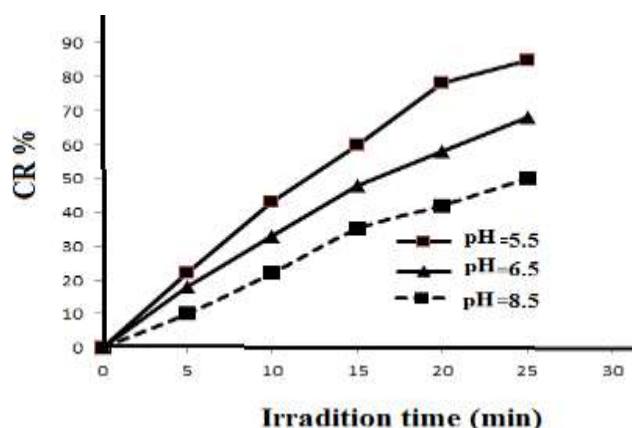
Figure 8. Effect of calcination temperature

می باشد. در pH بالا، بین سطح آنیونی رنگ آنیونهای هیدروکسیل، دافعه ایجاد شده و دیگر فرصتی برای واکنش با مولکولهای رنگ ایجاد نمی شود بنابراین بازده تخریب کاهش می یابد. در پژوهشی که Gupta در سال ۲۰۱۳، بر روی جذب متیل اورانژ از محلول های آبی با استفاده از فیبر درخت انجیر عامل دار شده انجام داد نتیجه گرفت که در pH اسیدی بالاترین ظرفیت جذب رنگ متیل اورانژ مشاهده می شود(۱۷).

۵-۳-۳- بررسی تاثیر pH در میزان حذف متیل اورانژ

با مقادیر بهینه Ag-Co/TiO₂

در این مرحله از تحقیق، محلول هایی حاوی آلاینده و با مقدار بهینه از فوتوکاتالیزور تهیه گردید و در pH های متفاوت میزان حذف در فواصل زمانی مشخص مورد بررسی قرار گرفت. (شکل ۹) سرعت تخریب در ۵/۵ = pH بیشتر از pH قلیایی می- باشد. سرعت تخریب بالا در pH اسیدی به علت افزایش جذب سطحی متیل اورانژ در سطح Ag-Co/TiO₂ می باشد. علاوه بر این به حداقل رساندن باز ترکیب الکترون- حفره در pH اسیدی یک عامل مهم دیگر برای افزایش سرعت تخریب رنگ



شکل ۹- بررسی تاثیر pH در میزان حذف متیل اورانژ

Figure 9. Effect of pH on the rate of removal of Methyl Orange

تشکر و قدردانی

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه بدلیل حمایت مالی و امکانات آزمایشگاه قدردانی می گردد.

References

- Schacht. E.H., 2004, polymer chemistry and Hydrogel systems, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 3, pp. 22-28.
- Balan. DSL., Monteneiro RTR., 2001. Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. J biotechnol, vol. 89, pp.141-145.
- Herrmann. J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today, vol. 53, pp. 115-129.
- Klavarioti. M., Mantzavinos. D., Kassinos. D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environ. Int, vol. 35, pp. 402-417.
- Ahmed. P ., Rasul. S., Martens.M.G., Brown. W.N., Hashib. R., 2010. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater.

نتایج

نانوذرات TiO_2 دوپه شده با دو فلز نقره و کبالت بطور همزمان به روش سل ژل سنتز شده اند. و مشخصه های آنها بوسیله تکنیک های پراش اشعه EDX, XRD, TEM, SEM ارزیابی شد. نتایج از بررسی طیف های XRD پیک های جداگانه ای برای کبالت و نقره نشان نداد. نتایج طیف XRD برای نمونه های سنتزی خالص و دوپینگ شده در اکثر موارد حضور فاز آناتاز را نشان می دهد که فعالیت فوتوکاتالیزوری بالایی دارد. اندازه ذرات با استفاده از طیف پراش اشعه ایکس 270 نانومتر محاسبه گردید که تصاویر TEM نیز با اندازه ی ذرات حدود 300 nm نتایج حاصله از XRD را تأیید می کند. نتایج نشان داد درصدهای بهینه فلزات برای نقره با $0/9$ درصد مولی و کبالت با $0/3$ درصد مولی با 450 درجه سانتی گراد و در pH اسیدی بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان می دهند. در واقع به حداقل رساندن باز ترکیب الکترون-حفره در pH اسیدی یک عامل مهم دیگر برای افزایش سرعت تخریب رنگ می باشد. بررسی نتایج بیان کننده این است که میزان حذف آلاینده ها با استفاده از TiO_2 سنتزی اصلاح شده با کبالت و نقره بیشتر از TiO_2 دوپینگ شده با تک فلزهایی مانند نقره، منیزیم، مس و ... می باشد (۱۸).

13. Chuang. H. Y., Chen. D .H., 2009. Fabrication and photocatalytic activities in visible and UV light regions of Ag@ TiO₂ and NiAg@ TiO₂ nanoparticles Nanotechnology, vol. 20, No. 10, 105704.
14. Ziaefar. N., et al ., 2020. Evaluation of optimization removal of methyl orange from aqueous solutions with Ag, Co/TiO₂ nano-particles by experimental design. J. Env. Sci. Tech, Vol. 22, No.5, pp. 303-311. (In Persian)
15. Behnajady. M.A., Eskandarloo. H., 2013. Silver and copper co-impregnated on to TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity. Chemical Engineering Journal, vol. 228, pp. 1207–1213.
16. Daneshvar. N., Oladegaragozy. A., Jafarzadeh. N., 2006. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. J. Hazard. Mater, Vol. 129, pp. 116-122.
17. Gupta. VK., et al., 2013. Remediation and recovery of methyl orange from aqueous solution onto acrylic and grafted ficus caricnd fiber. Isotherms kinetics and thermodynamics. Journal of Molecular Liquids. Vol. 177, pp. 325-34.
18. Suwarnkar. M.B., Dhabbe R.S., Kadam. A.N., Garadkar. K.M., 2014. Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. J. Ceramics International, vol. 4, pp. 5489-5496.
- a review on current status and developments, Desalination, vol. 261 (1 - 2), pp. 3-8.
6. Fujishima. A., Rao. T.N., Tryk. D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. J. Photochem. Photobiol, vol. 1, pp. 1-21.
7. Devi. L.G., Kottam. N., Murthy. B.N., Kummar.S.G., 2010. Enhanced photocatalytic activity of transition metal ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/Solar light. J. Mol. Catal. A-Chem, vol. 328, pp. 44-52.
8. Akpan. U.G., Hameed. B.H., 2010. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. Appl. Catal, vol. 375, pp. 1–11.
9. Jeong. E.D., Borse. P.H., Jang. J.S., 2008. Hydrothermal synthesis of Cr and Fe co-doped TiO₂ nanoparticle photocatalyst J. Ceram. Process Res. Vol. 9, pp. 250–253.
10. Liu. J., Zhang. Z., Yang. L., 2011. The Degradation of Reactive Black Wastewater by Fe/Cu Co-doped TiO₂. J. International Journal of Chemistry , vol. 3, pp. 87-92
11. Wang, W., Zhang. J., Chen. F., Anpo. D., 2008. Preparation and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped Ag@TiO₂ core-shell nanoparticle. J , Colloid and Interface Science, vol. 323, pp. 182-186.
12. Saravanan. P., Pakshirajan. K., Saha. P., 2009. Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight. Journal of Hydroenvironment Research, vol. 3, pp. 45–50.