



## سنتز و شناسایی نانو ذرات مغناطیسی $C-TiO_2@Fe_3O_4$ برای تخریب آبی مستقیم ۷۱ تحت تابش نور مرئی

عبدالله فلاح شجاعی<sup>۱\*</sup>، علی شمس ناتری<sup>۲،۳</sup>، مریم قماش پسند<sup>۴</sup>

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱

۲- استاد، دانشکده فنی، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۹۶-۱۳۷۶۹

۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۹/۲۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۱۲/۲۰

### چکیده

در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  با استفاده روش سل ژل سنتز گردید و حذف آلاینده آبی مستقیم ۷۱ در حضور نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. این نانو کامپوزیت، شامل هسته نانوذرات مغناطیسی مگنتیت و پوسته دی اکسید تیتانیم دوپ شده با کربن است. ریخت شناسی سطح، ساختار و فاز بلوری نانوکامپوزیت ها توسط روش های  $SEM$ ،  $XRD$  و  $HRTEM$  مشخص شد. بررسی ها نشان داد که هسته  $Fe_3O_4$  ساختار سه بعدی اسپینل معکوس داشته و در پوسته  $C-TiO_2$ ، دی اکسید تیتانیم ساختار آاناتاز دارد. مطالعه فعالیت کاتالیست نوری نشان داد که نانوکامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  توانایی تخریب بالایی برای آبی مستقیم ۷۱ در مقایسه با نانوذرات خالص  $TiO_2$  دارد. اثر عواملی مانند مقدار کاتالیست، غلظت اولیه رنگ و غیره نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. فعالیت کاتالیست نوری پس از سه بار استفاده مجدد ۸۵٪ باقی ماند.

واژه های کلیدی: آبی مستقیم ۷۱،  $Fe_3O_4$ ، تیتانیم دی اکسید، نانوکامپوزیت، کربن.

## Synthesis and Characterization of $C-TiO_2@Fe_3O_4$ Magnetic Nanoparticles for Degradation Direct Blue 71 Under Visible Light Irradiation

A. Falah-Shojaei<sup>\*1</sup>, A. Shams-Nateri<sup>2,3</sup>, Maryam Ghomashpasand<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O. Box: 41335- 19141, Rasht, Iran

<sup>2</sup> Textile Engineering Department, University of Guilan, P.O. Box: 41996-13769, Rasht, Iran

<sup>3</sup> Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 07-06-2014

Accepted: 16-12-2014

Available online: 11-03-2015

### Abstract

In this research,  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  magnetic nanocomposite was prepared via a sol-gel method and the removal of Direct Blue 71 pollution in presence of visible light has been investigated. In this nanocomposite core is magnetic nanoparticles of magnetite and shell is the carbon-doped  $TiO_2$ . The surface morphology, structure, and crystalline phase of the nanocomposites were characterized using XRD, SEM and HRTEM techniques. Studies showed that the  $Fe_3O_4$  core has inverse cubic spinel structure and in shell  $C-TiO_2$ , Titanium dioxide has the anatase structure. Photocatalytic activity studies showed that as-prepared nanocomposites had high photodegradating behavior (95%) to Direct Blue 71 compared to the pure  $TiO_2$  nanoparticles. The effect of process parameters such as, catalyst loading, and initial concentration of Direct Blue 71 on the extent of degradation was investigated. The photocatalytic activity remained 85% after three reusing. *J. Color Sci. Tech.* 8(2015), 339-346©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Direct Blue 71,  $Fe_3O_4$ , Titanium dioxide, Nanocomposite, Carbon.

## ۱- مقدمه

ارزان و پایدار بودن آن تا مدت زمان طولانی می‌باشد. انرژی فاصله ترازهای آن ۳ تا ۳,۲ الکترون ولت است که با نور بنفش با طول موج کوتاه‌تر از ۳۸۵ نانومتر می‌تواند برانگیخته گردد. اگرچه فرآیند تصفیه کاتالیست نوری با استفاده از دی‌اکسید تیتانیم و نور فرابنفش بسیار موفقیت‌آمیز است اما عیب اصلی بازده پایین و کمبود استفاده از نور مرئی می‌باشد [۷-۱۰].

دی‌اکسید تیتانیم به دلیل فاصله ترازهای خود (۳,۲ الکترون ولت) تنها بخش کوچکی (تقریباً ۴ درصد) از طیف نور خورشید را می‌تواند جذب کرده و برای فعالیت کاتالیست نوری استفاده نماید. لذا برای استفاده از نور خورشید در این فرآیند لازم است تا تغییراتی در ساختار این نیمه‌هادی صورت داده شود. یکی از روش‌های افزایش پاسخ نوری وارد کردن فلزات واسطه به ساختار دی‌اکسید است. اما مواد فلزی وارد شده از نظر گرمایی ناپایدارند و یون‌های فلزی می‌توانند به عنوان مکان‌های رایبند الکترون-حفره عمل کنند و در نتیجه سبب کاهش فعالیت کاتالیست نوری گردند. روش دیگر وارد کردن مواد غیر فلزی نظیر C، N و غیره می‌باشد که مشکلات استفاده از مواد فلزی را ندارد [۱۴-۱۱]. کونگ<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۷ استفاده از کاتالیست نیتروژن دوپ شده در TiO<sub>2</sub> با کارایی خوب تحت تابش نور مرئی گزارش نمودند و پس از آن توجه زیادی به دوپنت‌های غیرفلزی جلب شد [۱۵]. در میان دوپنت‌های غیرفلزی، کربن به عنوان یک رویکرد امیدوارکننده در نظر گرفته شده است زیرا باند ظرفیت آن بزرگ‌ترین انتقال به قرمز را داراست [۱۶]. دوپینگ کربن، خواص نوری و هدایتی آن را از طریق هم‌پوشانی قابل توجه بین حالت C 2p و حالت O 2p به صورت جدیدی تغییر می‌دهد، در نتیجه منجر به باریک شدن باند گپ در این ترکیب می‌گردد [۱۷]. همچنین، دوپینگ کربن، بطور قابل توجهی، جذب مولکول‌های آلاینده‌های آلی بر روی سطح کاتالیست را افزایش می‌دهد [۱۸]. نانو ذرات کربن دوپ شده در TiO<sub>2</sub> تحت تابش نور مرئی عملکرد کاتالیست نوری بهبود یافته‌ای برای تخریب آلاینده‌های آلی در مقایسه با P25 TiO<sub>2</sub> تجاری از خود نشان داده است [۲۰-۱۸]. شائو<sup>۲</sup> و همکارانش از TiO<sub>2</sub> دوپ شده با کربن برای تخریب رودامین B و ۴-کلروفنول در حضور مرئی استفاده نمودند [۲۱]. تنگ<sup>۳</sup> و همکارانش نقش carbon/TiO<sub>2</sub> در تخریب نوری رودامین B در حضور نور UV-vis را بررسی کردند [۲۲]. یاو<sup>۴</sup> و همکارانش سنتز نانو ذرات TiO<sub>2</sub> دوپ شده با کربن و پیچیده با نانو گرافن را برای تخریب فنل در حضور نور مرئی گزارش کردند [۲۳]. در این تحقیق از نانو ذرات کربن برای اصلاح خصوصیات دی‌اکسید تیتانیم استفاده شده است. اضافه کردن کربن به دی‌اکسید تیتانیم باعث می‌شود، لبه جذب از ناحیه فرابنفش به طرف ناحیه مرئی جابه جا شود. مشکل دیگر در استفاده از دی‌اکسید تیتانیم به عنوان کاتالیست

تولید سالبانه مواد رنگزا در جهان حدود هفت هزار تن و شامل دسته‌های مختلف مواد رنگزا از لحاظ کاربردی و ساختار شیمیایی است. هنگامی که این مواد رنگزا برای رنگ کردن کالای نساجی استفاده می‌شوند، مقداری از آنها در پساب حمام‌های رنگرزی باقی می‌ماند و باعث آلودگی محیط‌زیست می‌شود. این مواد ممکن است با کاهش نفوذ نور بر روی فعالیت نوری گیاهان آبی، ایجاد اولترافیکاسیون، افزایش مواد معلق و کدورت آبها تأثیر بگذارند. مطالعه در زمینه حذف مواد آلاینده از پساب‌های کارخانه‌های نساجی، به دلیل پیچیدگی و وجود طیف گسترده‌ای از مواد رنگزا، مواد افزودنی و شوینده‌ها مشکل است. روش‌های مختلفی برای حذف مواد رنگزای آلی از پساب ارائه شده که بسیاری از آنها فقط در مقیاس آزمایشگاهی انجام شدنی هستند و عملی کردن آنها در مقیاس صنعتی به دلیل مقرون به صرفه نبودن یا مشکلات متعدد فنی امکان‌پذیر نیست [۳-۱]. برای تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزا، سه روش مختلف فیزیکی (مواد جاذب، اسمز معکوس و صاف کردن)، شیمیایی (اکسایش، کاهش و تبادل یونی) و زیستی (عملیات هوازی و بی‌هوازی) وجود دارد. در این روش‌ها، انتقال رنگ از فاز دیگر به فاز دیگر به سختی صورت می‌پذیرد، همچنین این روش‌ها به دلیل تولید آلاینده‌های ثانویه نیازمند تصفیه بعدی نیز می‌باشد [۴]. از جمله روش‌های پرکاربرد تصفیه شیمیایی، فرآیند اکسایش پیشرفته است. در روش‌های اکسایش پیشرفته، رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل به شکل بسیار مؤثر و به طور غیرگزینشی به آلودگی‌های اکسیدشدنی حمله می‌کند و آنها را از بین می‌برد. در روش‌های اکسایش پیشرفته، رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل به شکل بسیار مؤثر و به طور غیرگزینشی به آلودگی‌های اکسیدشدنی حمله می‌کند و آنها را از بین می‌برد [۵، ۶]. نانو کاتالیست‌ها به دلیل بالا بودن مساحت سطح، اندازه مناسب و خصوصیات نوری، الکتریکی و کاتالیستی وابسته به ساختارشان پتانسیل زیادی جهت مطرح شدن به عنوان کاتالیست‌های تصفیه آب و فاضلاب دارند. این نانو ذرات می‌توانند طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی و آنیون‌های غیر آلی مانند نیترات‌ها را در محیط آبی تجزیه نموده و به محصولات با سمیت کمتر تبدیل نمایند یا به طور کامل معدنی نمایند. در نیمه رساناها به علت ماهیت ساختار نواری و داشتن ناحیه نوار ممنوعه (شکاف انرژی) که حدود ۲-۳ الکترون ولت است، ایجاد جفت الکترون حفره در گستره نور فرابنفش به راحتی انجام می‌گیرد. در صورتی کاتالیست نوری نیمه‌رسانا فعال می‌باشد که فوتونی با انرژی بیشتر از E<sub>hg</sub> را جذب نماید. در این حالت یک الکترون از مدار والانس به مدار هدایت انتقال می‌یابد و یک حفره h<sup>+</sup> در مدار ظرفیت باقی می‌ماند. نیمه‌رساناها زمانی بیشترین کارایی را دارند که سبب فرآیندهای حدواسط الکترون گردند. برای افزایش بازده واکنش‌ها لازم است از ترکیب مجدد حفره و الکترون جلوگیری گردد. دی‌اکسید تیتانیم، به علت خواص بسیار مناسب آن بیش از هر ماده دیگری برای پژوهش‌های کاتالیست نوری مورد استفاده قرار گرفته است. برخی از خواص آن که موجب این مساله شده است عبارت از غیرسمی،

1- Cong  
2- Shao  
3- Teng  
4- Yu

در ناحیه فرابنفش فعال هستند توسط نانو ذرات کربن به طرف ناحیه مرئی و طول موجهای کمتر جا به جا می‌شوند. همچنین از نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  نیز برای سهولت جداسازی کاتالیست نوری و تهیه کاتالیست‌های برگشت‌پذیر برای تخریب رنگزای مستقیم آبی ۷۱ استفاده گردید. کاتالیست سنتر شده تخریب رنگزای مستقیم آبی ۷۱ را با بازده بهتری نسبت به تیتانیم دی‌اکسید خالص و بویژه در حضور نور مرئی انجام می‌دهد ضمن آنکه در پایان عملیات تصفیه، کاتالیست به راحتی توسط آهنربا جداسازی شد و برای استفاده مجدد به عنوان کاتالیست نوری با حداقل کاهش کارایی مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۱- مواد

تیتانیم (IV) تترایزوپروپوکساید  $[(C_3H_7O)_4Ti]$ ، نانو ذرات کربن، کلریدهای آب‌دار آهن دو  $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$  و سه ظرفیتی  $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، هیدروکسید سدیم  $(NaOH)$ ، استیک اسید و استن متعلق به شرکت مرک بودند. کلیه مواد استفاده شده دارای خلوص بالاتر از ۹۹٫۹٪ بودند. ساختار رنگزای آبی مستقیم ۷۱ با فرمول شیمیایی  $(C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4)$  و طیف جذبی آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

1- Jing

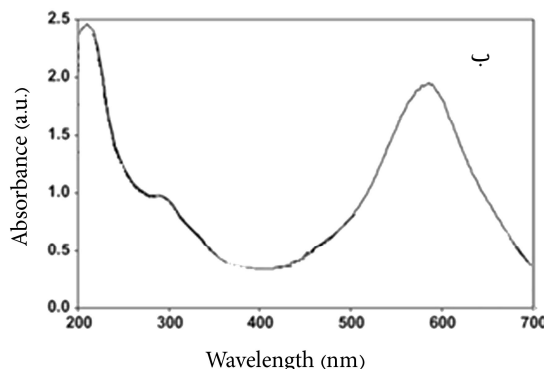
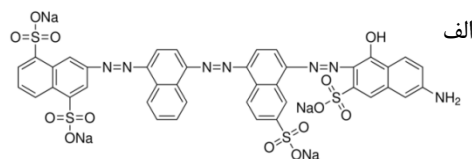
2- Li

3- Xin

4- Chalasani

5- Tarek

نوری، جداسازی کاتالیست از حجم عظیمی از آب پس از انجام واکنش‌های تخریب و تصفیه آب است. جداکردن این ذرات بسیار ریز نیازمند صرف هزینه و زمان زیادی است. برای رفع این مشکل می‌توان از نانو ذرات مغناطیسی استفاده نمود [۲۴، ۲۵]. جینگ<sup>۱</sup> و همکارانش از نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4/TiO_2$  برای تخریب کوینولین و لی<sup>۲</sup> و همکارانش از آن برای تخریب محلول آبی متیلن آبی [۲۶، ۲۷] و زین<sup>۳</sup> و همکارانش از نانو کامپوزیت هسته-پوسته  $Fe_3O_4@TiO_2$  به عنوان کاتالیست قابل بازیافت با کارایی بالا برای تخریب رودامین B [۲۸] و عباس و همکارانش از نانو ذرات مکعبی  $Fe_3O_4/TiO_2$  جهت بررسی تخریب نوری متیلن آبی در حضور نور فرابنفش استفاده کردند [۲۹]. همچنین چالاسانی<sup>۴</sup> و همکارانش کامپوزیت  $Fe_3O_4@TiO_2$  را با مهار کردن حفرات سیکلودکستران به پوسته  $TiO_2$  سنتر نمودند و توانایی آن را برای تخریب مواد شیمیایی نظیر بیس فنل‌ها و دی‌فتالات موجود در آب در برابر نور فرابنفش مورد بررسی قرار دادند [۳۰]. تارک<sup>۵</sup> و همکارانش اثر پوشش کربن بر کامپوزیت  $TiO_2/Fe_3O_4$  برای تخریب رنگزای متیلن آبی را در حضور نور فرابنفش بررسی نمودند. آنها در این کار از پلی ونیل الکل برای پوشش‌دادن استفاده نمودند که در نتیجه استفاده از این پوشش کربنی، تغییر فاز تیتانیم دی‌اکسید و افزایش مساحت سطح مشاهده گردید [۳۱]. در تمامی کارهای ذکر شده، کاتالیست مورد استفاده در ناحیه فرابنفش مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در پروژه حاضر نانو کامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  برای نخستین بار توسط روش سل ژل سنتر شده. هسته مغناطیسی  $Fe_3O_4$  برای سهولت جداسازی و پوسته شامل نانو ذرات کربن دوپ شده در تیتانیم دی‌اکسید به منظور استفاده از کاتالیست سنتر شده در ناحیه مرئی بوده است. نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم که



شکل ۱: الف) ساختار و ب) طیف جذبی رنگزای آبی مستقیم ۷۱.

## ۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۲-۱- سنتز نانو ذرات  $Fe_3O_4$ 

محلول‌ها برابر ۷ تنظیم شد. محلول واکنش در شرایط مختلف، در حضور نور مرئی هم‌زده شد. پس از گذشت مدت زمان‌های معین کاتالیزور توسط آهن ربا جدا شد و غلظت رنگزای باقی‌مانده با توجه به طول موج بیشینه آن تعیین گردید. آزمایشات سه بار دیگر با استفاده از کاتالیست بازیافت شده انجام شد. برای محاسبه میزان درصد حذف رنگ در این تحقیق از رابطه ۱ استفاده گردید:

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$C_0$  (ppm) = غلظت رنگزا در زمان صفر

$C_t$  (ppm) = غلظت رنگزا در زمان t

برای مقایسه و بررسی کارایی کاتالیست سنتز شده، این آزمایش با شرایط مشابه برای کاتالیست‌های  $TiO_2$  و  $TiO_2@Fe_3O_4$  انجام شد.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- شناسایی نانوکامپوزیت

نانو ذرات تهیه شده با استفاده از الگوی XRD و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۲ نشان‌دهنده الگوی XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$  و  $TiO_2@Fe_3O_4$  می‌باشد. آنالیز الگوی XRD طبق استاندارد JCPDS: NO. 19-0629 نشان می‌دهد که زاویه‌های  $2\theta$  = ۳۰٫۱، ۳۵٫۵، ۴۳٫۱، ۵۳٫۵، ۵۶٫۹۵، ۶۲٫۶ می‌باشد. ساختار بلوری سه بعدی اسپینل معکوس می‌باشند. پیک‌های شاخص در  $2\theta$  = ۲۵٫۳۵، ۳۷٫۲۱، ۴۸٫۲۱، ۵۳٫۵، ۶۲٫۶ در JCPDS: No. ۱۲۷۲-۲۱ در موافقت با حضور فاز  $TiO_2$  در ساختار نانو کامپوزیت می‌باشند. همه پیک‌های  $Fe_3O_4$  بعد از افزودن نانو ذرات  $TiO_2$  حفظ شده‌اند، بنابراین روی ساختار بلوری نانوذرات  $Fe_3O_4$  تاثیر زیادی نگذاشته است. مقادیر زاویه‌های  $2\theta$  برای نانوذرات C- $TiO_2@Fe_3O_4$  و  $TiO_2@Fe_3O_4$  مشابه می‌باشد، اما مقدار  $B_0$  (پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک) برای پیک‌های نانوکامپوزیت C- $TiO_2@Fe_3O_4$  بیشتر از  $TiO_2@Fe_3O_4$  می‌باشد. الگوی XRD دقیقاً با فاز  $TiO_2$  منطبق است که نشان می‌دهد وارد کردن کربن در ساختار  $TiO_2$  فاز بلوری آن را تغییر چندانی نمی‌دهد. برای محاسبه اندازه نانو بلورک‌ها، از رابطه دبای شرر (رابطه ۲) استفاده شد.

$$D = \frac{98\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

پهنای پیک در نصف ارتفاع به تعداد صفحات انعکاس‌دهنده بلوری بستگی دارد. D اندازه بلورک‌ها (برحسب nm) است.  $\lambda$  طول موج پراش که در این کار  $CuK\alpha$  برابر یعنی ۰٫۱۵۴۱۸ nm می‌باشد و  $B_0$  پهنای قله در نیم بیشینه می‌باشد. اندازه نانوذرات  $Fe_3O_4$  با استفاده از رابطه شرر ۲۸ نانومتر محاسبه شد.

به منظور تهیه نانوذرات مغناطیسی، ابتدا با حل کردن هریک از نمک‌های آهن دو و سه ظرفیتی در آب، محلول‌های ۰٫۵ مولار از هر یک تهیه شد. این محلول‌ها با نسبت حجمی ۱:۲ از آهن II و آهن III به هم افزوده و با استفاده از دستگاه فراصوت هم‌زده شد. سپس با استفاده از محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم pH محلول به ۱۱ رسید. به محض افزودن باز محلولی به رنگ سیاه تشکیل گردید. عمل هم‌زدن محلول جهت یکنواختی مخلوط تا حدود ۲۰ دقیقه ادامه یافت. سپس عمل هم‌زدن متوقف گردید و رسوب حاصل به روش ته‌نشینی به کمک یک آهن ربای معمولی از محلول جدا گردید. در نهایت عملیات شستشو چندین بار با استفاده از آب مقطر تکرار شد و پودر به دست آمده در گرم‌خانه خشک گردید [۳۲].

۲-۲-۲-۲- سنتز نانوذرات  $C-TiO_2@Fe_3O_4$ 

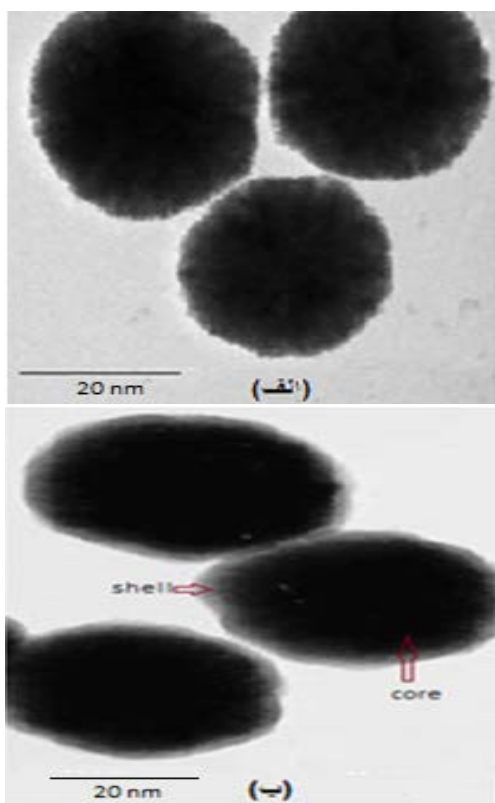
برای سنتز نانوکامپوزیت از روش سل ژل استفاده شد. در این روش ابتدا مقدار استوکیومتری  $Fe_3O_4$  در ۱۵٫۵ میلی‌لیتر اسید استیک به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفت (محلول A). سپس ۸ میلی‌لیتر تیتانیم تترا ایزوپروکساید و ۱۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر به صورت قطره قطره به محلول A افزوده شد. در این مرحله و پس از تشکیل سل، نانو ذرات کربن اضافه شد و مخلوط برای یک ساعت دیگر هم‌زده شد. پس از آن محلول در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در حمام روغن قرار داده شد تا فاز ژل تشکیل گردد و سپس توسط صافی جداسازی شد و سرانجام با استن سه بار شستشو داده شد و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک روز خشک گردید.

## ۳-۲-۲- شناسایی

پیشرفت واکنش‌ها توسط دستگاه UV-vis مدل شیمادزو UV-2100 دنبال شد. دستگاه XRD برای شناسایی ساختار و خلوص مواد سنتز شده و بررسی میزان بلوری شدن استفاده گردید. دستگاه به کار رفته از نوع Philips PW 1840 بود. برای جدا کردن کاتالیست نوری پودری از مخلوط ناهمگن از دستگاه سانتریفوژ Hettich مدل ROTOFIX 32 استفاده گردید. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL30 و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) مدل Zeiss EM 900 برای تعیین ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات به کار رفت. از دستگاه حمام فراصوت (مدل JY92-2D, Xinzhi Co China) جهت یکنواخت نمودن سوسپانسیون در مراحل سنتز نانوذرات استفاده گردید.

۴-۲- آزمایشات کاتالیز نوری تخریب رنگزا و بررسی شرایط مختلف تعدادی محلول با مقادیر یکسان از ۲۰ میلی‌گرم کاتالیست

شکل ۴ الف و ب به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو ذرات  $Fe_3O_4$  و نانو کامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  را نشان می‌دهد. تصویر ۴ الف نشان می‌دهد که نانو ذرات  $Fe_3O_4$  کروی شکل بوده و اندازه میانگین ذرات حدود ۳۰ نانومتر است. در شکل ۴ ب تشکیل ساختار هسته-پوسته نانو کامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  با توجه به کنتراست بین نواحی تیره و روشن به وضوح نشان داده شده است و براین اساس ضخامت پوسته حدود ۲-۸ نانومتر می‌باشد.  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  تولید شده دارای اندازه نزدیک به ۴۰ nm می‌باشند که نتایج به دست آمده از آنالیز XRD و SEM را تایید می‌کند.

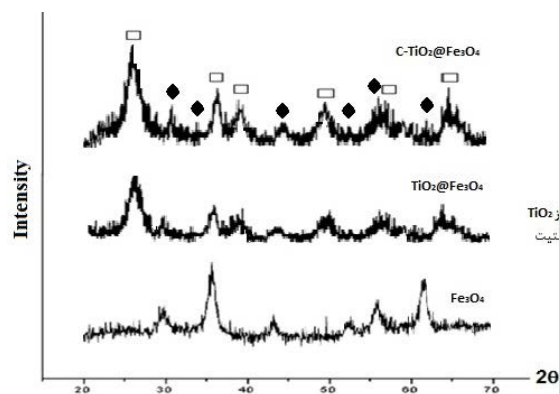


شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو (الف)  $Fe_3O_4$  (ب) نانو کامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$ .

### ۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیست نوری $C-TiO_2@Fe_3O_4$ در

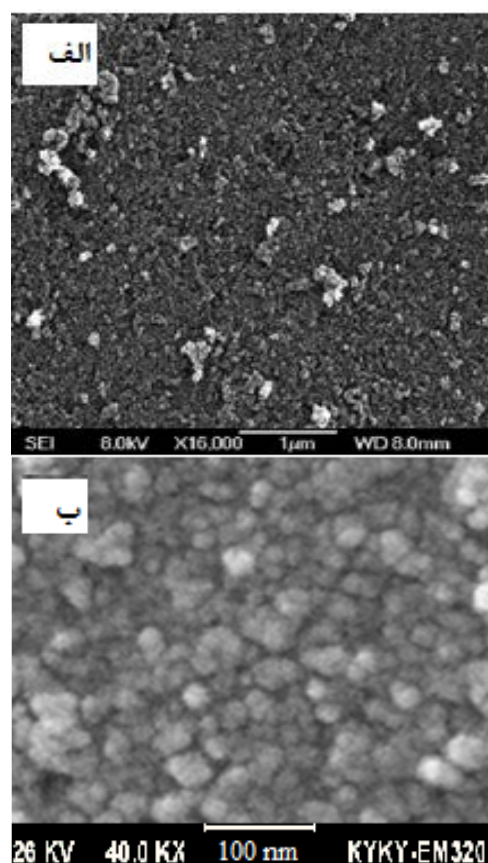
#### حضور نور فرابنفش و مرئی

تعدادی محلول با مقادیر یکسان (۲۰ میلی‌گرم) از کاتالیست‌های  $TiO_2$ ،  $TiO_2@Fe_3O_4$  و  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  و ۳۰ ppm رنگزای آبی مستقیم ۷۱ تهیه شد و pH محلول برابر ۷ تنظیم گردید. محلول واکنش در حضور نور فرابنفش و مرئی هم‌زده شد. پس از گذشت مدت زمان‌های معین کاتالیزور توسط آهن‌ربا جدا شد و غلظت رنگزای باقی‌مانده با توجه به طول موج بیشینه آن تعیین گردید. آزمایشات سه بار دیگر با استفاده از کاتالیست بازیافت شده انجام شد. نتایج در شکل‌های ۵ و ۶ بیان شده است. همانطور که در نمودار شکل ۵



شکل ۲: الگوی پراش XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$ ،  $TiO_2/Fe_3O_4$  و  $C-TiO_2@Fe_3O_4$ .

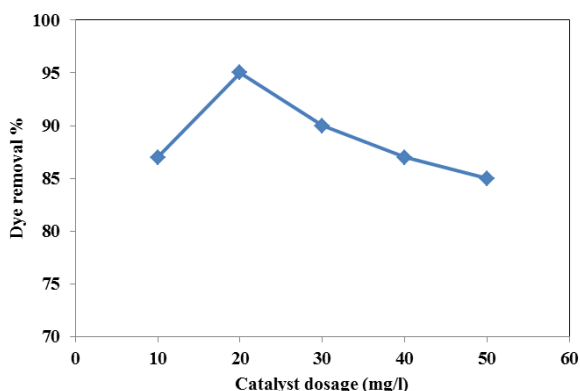
در شکل ۳- الف تصویر SEM نانو ذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد که نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده دارای شکل کروی بوده و اندازه ذرات بسیار ریز و حدود ۱۵-۳۰ نانومتر می‌باشد. شکل ۳- ب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  را نشان می‌دهد. نانو کامپوزیت سنتز شده نیز شکل کروی داشته و اندازه ذرات تولیدی در محدوده ۳۰-۴۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۳: تصویر SEM (الف) نانو ذرات  $Fe_3O_4$  (ب) نانو کامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$ .

### ۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست بر بازده تخریب کاتالیست نوری

اثر مقدار کاتالیست با مقادیر مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰) میلی گرم کاتالیست  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  در شرایط معین محلول حاوی ۳۰ ppm رنگزای آبی مستقیم ۷۱ بررسی گردید. چنانکه در شکل ۷ مشاهده می‌شود با در نظر گرفتن شرایط ثابت برای تمام نمونه‌ها، با افزایش مقدار کاتالیست از ۱۰ به ۲۰ میلی گرم در لیتر، تخریب کاتالیست نوری رنگ افزایش می‌یابد. در این حالت پس از گذشت ۶۰ دقیقه در حضور ۱۰ میلی گرم کاتالیست رنگ تقریباً به صورت کامل حذف می‌گردد. با افزایش مقدار کاتالیست تا مقدار ۲۰ میلی گرم تخریب در زمان کمتری انجام می‌شود. افزایش مقدار کاتالیست تا ۵۰ میلی گرم سبب کاهش درصد تخریب رنگ می‌گردد. علت چنین پدیده‌ای را با دلایل متعددی می‌توان توضیح داد، یکی از عوامل مؤثر کاهش نفوذ نور در محلول است، زیرا با افزایش غلظت کاتالیزور پراکندگی نور افزایش می‌یابد و محلول واکنش کدر می‌شود، در نتیجه حجم مواضع فعال فوتونی نیز کاهش می‌یابد. همچنین در غلظت‌های بیشتر کاتالیست، میزان پراکندگی نور، بیشتر اتفاق می‌افتد.

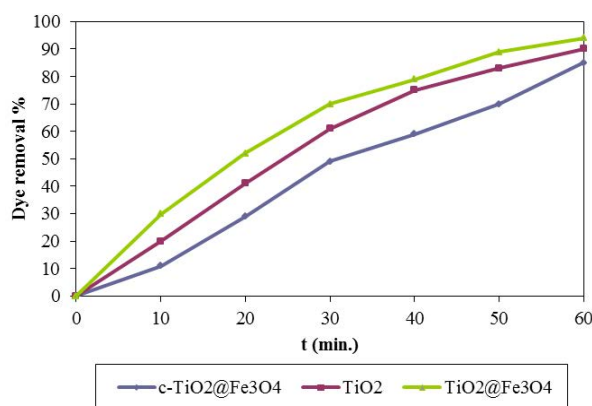


شکل ۷: نمودار تخریب کاتالیست نوری ۳۰ ppm رنگ آبی مستقیم ۷۱ توسط مقادیر مختلف از کاتالیست  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  در حضور نور مرئی در مدت زمان ۶۰ دقیقه.

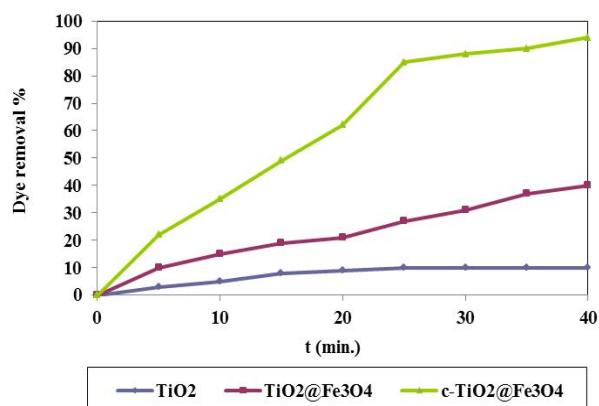
### ۳-۴- بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر روی بازده تخریب کاتالیست نوری

به منظور بررسی اثر غلظت‌های اولیه مختلف رنگزا در فرآیند تخریب رنگ سیستم کاتالیست نوری، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از رنگ (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰) ppm تهیه و در شرایط معین تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. سپس در فواصل زمانی معین از محلول، نمونه‌برداری شد و جذب نمونه‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج اندازه‌گیری شد. مدت زمان نوردهی ۶۰ دقیقه تعیین شد. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه سرعت تخریب رنگ افزایش می‌یابد و پس از آنکه به مقدار حداکثر خود رسید، ثابت مانده یا اندکی کاهش می‌یابد.

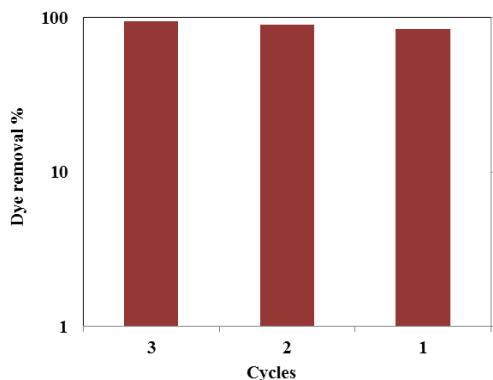
مشاهده می‌شود، تحت تابش نور UV، فعالیت کاتالیست نوری نانو ذرات  $TiO_2$  خالص و  $TiO_2@Fe_3O_4$  از نانو کامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  در مدت زمان ۶۰ دقیقه بیشتر است. اما بر طبق نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده در حضور نور مرئی که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، نانو کامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  در حضور نور مرئی بیشترین کارایی را در مقایسه با کاتالیست‌های سنتز شده دیگر داشته و در مدت زمان ۴۰ دقیقه، ۹۵ درصد رنگزا حذف گردیده است. علت فعالیت بیشتر  $TiO_2@Fe_3O_4$  نسبت به  $TiO_2$  خالص در حضور نور فرابنفش آن است که جدایی بار و حفره در نانو کامپوزیت بهتر اتفاق می‌افتد. همچنین در نانو کامپوزیت  $C-TiO_2@Fe_3O_4$ ، با اضافه کردن کربن به دی‌اکسید تیتانیوم، لبه جذب از ناحیه فرابنفش به طرف ناحیه مرئی جابه‌جا می‌شود. به بیان دیگر، پهنای باند لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم تا حدودی کاهش یافته است. بنابراین، می‌توان گفت با افزایش نانوذرات کربن به لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم، امکان فعال‌سازی خاصیت کاتالیزور نوری به وسیله انرژی‌های کمتر و نزدیک به انرژی نور مرئی، وجود دارد [۱۶].



شکل ۵: نمودار تخریب کاتالیست نوری ۳۰ ppm رنگزای آبی مستقیم ۷۱ توسط ۲۰ میلی گرم از کاتالیست‌های  $TiO_2$ ،  $TiO_2@Fe_3O_4$  و  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  در حضور نور فرابنفش.



شکل ۶: نمودار تخریب کاتالیست نوری ۳۰ ppm رنگزای آبی مستقیم ۷۱ توسط ۲۰ میلی گرم از کاتالیست‌های  $TiO_2$ ،  $TiO_2@Fe_3O_4$  و  $C-TiO_2@Fe_3O_4$  در حضور نور مرئی.



شکل ۹: نمودار تخریب فوتوکاتالیست ۳۰ ppm رنگ آبی مستقیم ۷۱ در حضور نور مرئی و ۲۰ میلی گرم از کاتالیست C-TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در طول سه بار استفاده مجدد.

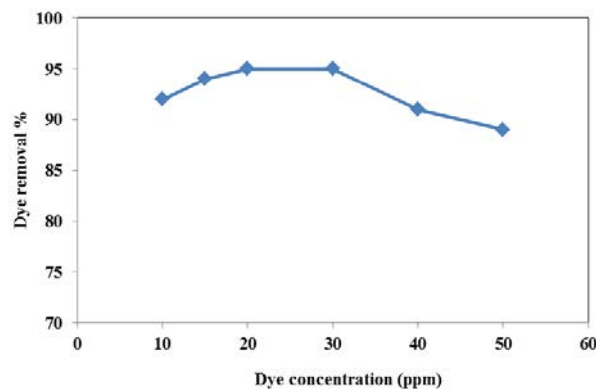
در نتیجه نانوکامپوزیت در طول واکنش‌های اکسیداسیون کاتالیست نوری غیرفعال نمی‌گردد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت C-TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> توسط روش سل ژل سنتز شد و با استفاده از روش‌های XRD، SEM و HRTEM شناسایی گردید. نانوذرات سنتز شده خواص پارامغناطیس بسیار خوبی نشان دادند. خواص کاتالیست نوری نانو کامپوزیت برای تخریب رنگزای آبی مستقیم ۷۱ بررسی شد و نتایج آزمایشات نشان داد که این کاتالیست در حضور نور مرئی بهترین کارایی را در مقایسه با کاتالیست‌های TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و TiO<sub>2</sub> خالص دارد. همچنین از مزیت‌های دیگر این نانوکامپوزیت، توانایی بازیافت آسان آن توسط میدان مغناطیسی و یا آهن‌ریا است. نتایج حاصل از آزمایشات کاتالیست نوری با استفاده از کاتالیستی که سه بار بازیافت شده است نشان داد که خواص کاتالیست نوری تا ۸۵ درصد حفظ می‌گردد.

#### تشکر و قدردانی:

نویسندگان این مقاله از دانشگاه گیلان برای حمایت از این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.



شکل ۸: نمودار تخریب کاتالیست نوری غلظت‌های مختلف از رنگزای آبی مستقیم ۷۱ در حضور نور مرئی و ۲۰ میلی گرم از کاتالیست‌های TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و C-TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در مدت زمان ۶۰ دقیقه

سرعت تخریب با احتمال تشکیل رادیکال‌های OH<sup>•</sup> و احتمال واکنش این رادیکال‌ها با گونه‌های رنگ ارتباط دارد. با افزایش غلظت اولیه رنگ احتمال واکنش بین آنها و گونه‌های اکسند افزایش می‌یابد که در نهایت منجر به افزایش سرعت تخریب می‌شود. اما در غلظت‌های بالای رنگ احتمالاً به دلیل اشغال مواضع فعال سطح کاتالیزور، تولید رادیکال‌های OH<sup>•</sup> کاهش می‌یابد. احتمال دیگر آنکه در غلظت‌های بالای رنگینه، اکثر پرتوهای نور توسط خود رنگینه جذب شده و از رسیدن نور به سطح کاتالیزور نوری ممانعت می‌شود، در نتیجه سرعت واکنش کاتالیزور نوری را کاهش می‌یابد.

#### ۳-۵- خواص مغناطیسی و بازیابی کاتالیست

خواص پارامغناطیسی قوی نانوکاتالیست در دمای اتاق سبب می‌شود که بتوان آن را به آسانی توسط آهن‌ریا یا یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی نمود. پس از حذف میدان مغناطیسی، کاتالیست به خوبی در محلول واکنش پخش می‌شود. برای بررسی توانایی بازیابی و استفاده مجدد به‌عنوان کاتالیست نوری، آزمایشات تخریب رنگ سه بار تکرار شد. نتایج آزمایشات در شکل ۹ نشان داده شده است. خواص کاتالیست نوری تحت شرایط تکراری تا حدود ۸۵ درصد حفظ می‌شود

#### ۵- مراجع

1. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Appl. Catal. B: Environ.* 49(2004), 1–14.
2. N. Ameta, J. Sharma, S. Sharma, S. Kumar, P. B. Punjabi, Copper modified iron oxide as heterogeneous photo-Fenton reagent for the degradation of coomase brilliant blue R-250. *Indian J. Chem.* 51(2012), 943–948.
3. J. Wang, G. Zhao, Z. H. Zhang, X. D. Zhang, G. Zhang, T. Ma, Y. Zhanga, P. Zhanga, Y. Li, Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO<sub>2</sub> powder. *Dyes Pigm.*

- 75(2007), 335–343.
4. M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, M. Crespi, Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. *Desalination*. 252(2010), 53–59.
  5. M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Application of advanced oxidation processes (AOP) to dye degradation—an overview. *Dyes Pigm.* 12(2009), 156–159.
  6. A. Fallah Shojaie, M. H. Loghmani, La<sup>3+</sup> and Zr<sup>4+</sup> co-doped anatase nano TiO<sub>2</sub> by sol-microwave method. *Chem. Eng. J.* 157(2010), 263–269.
  7. C. K. Kwon, H. Shin, J. H. Kim, Choi, WS. Yoon K H, Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Mat. Chem. Phys.* 86(2004), 78–82.
  8. Q. J. Xiang, K. Lv, J. G. Yu, Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air. *Appl. Catal. B: Environ.* 96(2010), 557–564.
  9. A. Fallah Shojaie, M. H. Loghmani, Effect of microwave irradiation on morphology and size of anatase nano powder: Efficient photodegradation of 4-nitrophenol by W-doped titania. *Bull. Korean Chem. Soc.* 33(2012), 3981.
  10. H. Fallah Moafi, A. Fallah Shojaie, M. A. Zanjanchi, Titania and titania nanocomposites on cellulosic fibers: Synthesis, characterization and comparative study of photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* 166(2011), 413.
  11. S. Y. Zhu, S. J. Liang, Q. Gu, L. Y. Xie, J. X. Wang, Z. X. Ding, Effect of Au supported TiO<sub>2</sub> with dominant exposed 001 facets on the visible-light photocatalytic activity. *Appl. Catal. B: Environ.* 119(2012), 146–155.
  12. A. Veres, T. Rica, L. Janovak, M. Domok, N. Buzas, A. Richardt, A. I. Dekany, Silver and gold modified plasmonic TiO<sub>2</sub> hybrid films for photocatalytic decomposition of ethanol under visible light. *Catal. Today*. 181(2012), 156–162.
  13. P. Sathishkumar, S. Anandan, P. Maruthamuthu, T. Swaminathan, M. Zhou, M. Ashokkumar, Synthesis of Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the visible assisted degradation of an azo dye. *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects*. 375(2011), 231–236.
  14. H. F. Liu, Z. G. Jia, S. F. Ji, M. Li, H. Yang, Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff. *Catal. Today*. 175(2011), 293–298.
  15. Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Synthesis and Characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nano-photocatalyst with high visible light activity. *J. Phys. Chem. C*. 111(2007), 6976–6982.
  16. L. Zhang, M. S. Tse, O. K. Tan, Y. X. Wang, M. Han, Facile fabrication and characterization of multi-type carbon-doped TiO<sub>2</sub> for visible light-activated photocatalytic mineralization of gaseous toluene. *J. Mat. Chem. A*. 1(2013), 4497–4507.
  17. F. Dong, H. Wang, Z. Wu, One-step “green” synthetic approach for mesoporous C-doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*. 113(2009), 16717–16723.
  18. M. S. Wong, S. W. Hsu, K. K. Rao, C. P. Kumar, Influence of crystallinity and carbon content on visible light photocatalysis of carbon doped titania thin films. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 279(2008), 20–26.
  19. S. K. Kuriechen, S. Murugesan, Carbon-doped titanium dioxide nanoparticles mediated photocatalytic degradation of azo dyes under visible light. *Water Air Soil Pollut.* 224(2013), 1671.
  20. Q. Xiao, L. Ouyang, Photocatalytic activity and hydroxyl radical formation of carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline: effect of calcination temperature. *Chem. Eng. J.* 148(2009), 248–253.
  21. P. Shao, J. Tian, Zh. Zhao, W. Shi, Sh. Gao, F. Cui, E. Xie, Amorphous TiO<sub>2</sub> doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-Chlorophenol. *Appl. Sur. Sci.* 324(2015), 35–43.
  22. F. Teng, G. Zhang, Y. Wang, C. Gao, L. Chen, P. Zhang, Zh. Zhang, E. Xie, Carbon deposited TiO<sub>2</sub>-based nanosheets with enhanced adsorption ability and visible light photocatalytic activity. *J. Mol. Cat. A*. 392(2014), 208–215.
  23. S. Yu, Hyeong J. Yun, Y. Hwa Kim, J. Yi, Carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles wrapped with nanographene as a high performance photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. *Appl. Catal. B*. 144(2014), 893–899.
  24. F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, Z. Wu, Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials prepared by a green synthetic approach. *J. Phys. Chem. C*. 115(2011), 13285–13292.
  25. A. Fallah-Shojaie, K. Tabatabaieian, F. Shirini, S. Z. Hejazi, Multi-walled carbon nanotube supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs: an efficient and reusable catalyst for the one-pot synthesis of 4H-pyran derivatives. *RSC Adv.* 4(2014), 9509–9516.
  26. J. Jing a, J. Li, J. Feng, W. Li, W. W. Yu, Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts. *Chem Eng. J.* 219(2013), 355–360.
  27. Y. Li, M. Zhang, M. Guo, X. Wang, Preparation and properties of a nano TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite superparamagnetic photocatalyst. *Rare Metals*. 28(2009), 423–427.
  28. T. Xin, M. Ma, H. Zhang, J. Gu, Sh. Wang, M. Liu, Q. Zhang, A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts. *Appl Sur Sci.* 288(2014), 51–59.
  29. M. Abbas, B. P. Rao, V. Reddy, Ch. Kim, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation. *Ceram. Int.* 40(2014), 11177–11186.
  30. R. Chalasani, S. Vasudevan, Cyclodextrin-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>: Reusable, magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals in water supplies. *ACS Nano*. 7(2013), 4093–4104.
  31. T. A. Gad Allah, Sh. Kato, Sh. Satokawa, T. Kojima, Effect of carbon coating of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles on their photocatalytic activity. *Int. J. Chem. React. Eng.* 6(2008).
  32. M. C. Mascolo, Y. Pei, T. A. Ring, Room temperature coprecipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*. 6(2013), 5549–5567.