

سنتر حالت جامد، شناسایی و بررسی کارایی فوتوکاتالیستی نانو مواد $MnSb_2O_6$ برای تخریب مالا شیت سبز زیر نور UVC

علی رضا نیکوئی، علی رضا حکیمی فرد*، نعمت طهماسبی، حمزه معیری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی جندی شاپور، دزفول، ایران

چکیده: در این کار، نانو مواد $MnSb_2O_6$ با استفاده از روش حالت جامد تک مرحله ای در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس در زمان واکنش ۸ ساعت، با استفاده از مواد اولیه $MnCl_2$ ، Sb_2O_3 و $Mn(NO_3)_2$ سنتز شد. مواد اولیه مورد نیاز به منظور سنتز نانو مواد آلا ییده نیز شامل Gd_2O_3 ، Tb_2O_3 و Ho_2O_3 بودند. آنالیز ریتولد به منظور بررسی نوع فاز بلوری سنتز شده، درصد خلوص و بقیه پارامترهای کریستالوگرافی مواد سنتز شده استفاده شد. مشخص شد که مواد سنتز شده دارای فاز اصلی $MnSb_2O_6$ با ساختار بلوری تری گونال و گروه فضایی $P32_1$ می باشند. تصویرهای SEM به منظور بررسی ریخت شناسی نانو مواد سنتز شده استفاده شد. مقدارهای انرژی شکاف نوار مستقیم نانو مواد سنتز شده نیز با استفاده از طیف های جذبی به دست آمد. داده ها نشان دادند که این مقدارها برای $MnSb_2O_6$ و نمونه های آلا ییده با Gd^{3+} ، Tb^{3+} و Ho^{3+} به ترتیب برابر با ۱،۸۵، ۱،۹۰، ۱،۹۸ و ۲،۰۱ الکترون ولت می باشد. داده های به دست آمده از آنالیز پراش پرتو X نشان دادند که در اثر آلا یش یون های لانتانیدی در سامانه بلوری، پارامتر سلولی و در نتیجه حجم سلول واحد تغییر خاصی نکرده است. این بدان معنی است که یون ها وارد روزنه بزرگ تر در شبکه بلوری شده اند. تصویرهای FESEM نشان دادند که ذره های $MnSb_2O_6$ سنتز شده دارای شکل چند وجهی می باشد. کارایی کاتالیستی نمونه $MnSb_2O_6$ سنتز شده برای تخریب مالا شیت سبز (MG) در محلول آبی تحت نور UVC با توان ۱۸ وات مورد بررسی قرار گرفت. فاصله بین سطح محلول و نور لامپ ۳۰ سانتی متر بود. بازده تخریب در شرایط بهینه (۰،۷ میلی لیتر H_2O_2 ، ۰،۳ گرم کاتالیست و ۵۸ دقیقه زمان واکنش) برابر با ۸۱ درصد بود. حجم و غلظت رنگدانه ۱۰۰ میلی لیتر و ۶۰ ppm بود.

واژه های کلیدی: آلا یش، حالت جامد، منگنز آنتیمونات، ویژگی های نوری، ساختار بلوری.

KEYWORDS: Doping, Solid State, Manganese Antimonate, Optical Properties, Crystal Structure.

مقدمه

$MnSb_2O_6$ در ساختار بلوری تری کلینیک که زیر گروه ساختار بلوری هگزگونال است، با گروه فضایی $P32_1$ بلوری می شود [۱]. این ماده شامل آرایه ای از شبکه تری گونال در طول محور c می باشد. به این دلیل، این ماده عنصر تقارنی مرکز تقارن ندارد و می توان

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: ahakimiyard@jsu.ac.ir

ارایه می‌دهد. تا آنجا که بررسی شد، هیچ اطلاعاتی در منابع در مورد سنتز نانوذره‌های $MnSb_2O_6$ تحت شرایط حاضر وجود ندارد. همچنین، نانو مواد آلاییده با یون‌های لانتانیدی با استفاده از مواد اولیه Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Ho_2O_3 سنتز شدند. تصویرهای FESEM برای بررسی تغییر شکل مواد سنتز شده در اثر تغییر شرایط واکنش و همچنین در اثر آرایش یون‌های لانتانیدی استفاده شدند. انرژی شکاف نوار نانو مواد سنتز شده از طیف‌های فرابنفش - مرئی تخمین زده شدند و تغییر در این مقادارها به تغییر شرایط واکنش و اثر یون‌های لانتانیدی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین به‌کارگیری نانو مواد سنتز شده برای تخریب فوتوکاتالیستی مالاشیت سبز تحت نور UVC مورد مطالعه قرار گرفت. روش طراحی آزمایش برای بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر فرایند تخریب استفاده شد.

بخش تجربی

مواد و وسایل

همه مواد شیمیایی استفاده شده از درجه آنالیزی بودند که از منابع تجاری تهیه شده و بدون خالص‌سازی بیش‌تر استفاده شدند. شناسایی فاز توسط پراش پرتو D500 X (زیمنس AG، آلمان) با تابش $CuK\alpha$ انجام شد. ریخت شناسی مواد سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی نشر میدان مورد بررسی قرار گرفت (هیتاچی FESEM مدل S-4160). طیف‌های جذبی با دستگاه Analytik Jena Specord 40 (Analytical Instrumentation,) Jena آلمان انجام شدند. آنالیز EDX با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مجهز به طیف سنج پرتو X انجام شد. غلظت مالاشیت سبز در طول موج ۶۱۲ نانومتر با استفاده از طیف سنج UV-Visible PC 1650 تعیین شد. مقادارهای فاکتور باقیمانده (R_F)، فاکتور باقیمانده براگ (R_{Bragg})، خوب بودن برازش (χ^2)، فاکتور باقیمانده پروفایل (R_p)، فاکتور باقیمانده پروفایل توزین شده (R_{wp}) و فاکتور باقیمانده مورد انتظار (R_{exp}) توسط آنالیز ریتولد تعیین شدند.

برای تهیه محلول ۶۰ ppm از مالاشیت سبز، ۰/۰۶ گرم از مالاشیت سبز پودری در ۱۰۰۰ میلی لیتر حل شد. در یک آزمایش نوعی، مقدار معینی از نانوکاتالیست به ۱۰۰ میلی لیتر محلول مالاشیت سبز افزوده شد و در تاریکی به مدت ۱۰ دقیقه به هم زده شد تا بین مولکول‌های مالاشیت سبز و سطح کاتالیست تعادل جذب/واجذب ایجاد شود. سپس، حجم معینی از H_2O_2 به محلول افزوده شد و به هم‌زدن محلول به دست آمده‌ی زیر نور UV ادامه داده شد. وقتی که زمان موردنظر سپری شد، محلول از فوتوکاتالیست توسط

از آن ماهیت کایرال بودن را انتظار داشت [۲]. این ماده ماهیت آنتی فرومغناطیسی و بنابراین ماهیت عایق بودن دارد [۳]. ساختار بلوری دیگری برای این ماده گزارش شده است که تری گونال کایرال با گروه فضایی P-31m می‌باشد [۴]. آنتیمونات‌ها فرمول عمومی ASb_2O_6 را ایجاد می‌کنند که A می‌تواند عنصری مانند Co, Ni, Mg, Zn, Mn, Cu, Ca, Sr باشد [۵]. در ساختار لایه‌ای این ترکیب، سه تایی‌های MnO_6 هشت وجهی‌های انحراف یافته‌ای را که با هشت وجهی‌های SbO_6 در تماس هستند، تشکیل می‌دهند و در نتیجه سه گوش‌های یون‌های مغناطیسی Mn^{2+} ایزوله را ایجاد می‌کنند [۶].

روش‌های گوناگونی برای سنتز $MnSb_2O_6$ گزارش شده‌اند که شامل روش گرمایی [۱]، روش کلوتید با کمک ریزموج [۲]، سل-ژل [۷]، حالت جامد با استفاده از مواد اولیه Sb_2O_3 و $MnCO_3$ در ۱۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت [۸]، حالت جامد با استفاده از مواد اولیه Sb_2O_3 و MnO_2 در ۱۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت [۹]، حالت جامد با استفاده از مواد اولیه $MnCO_3$ و Sb_2O_3 در ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت [۱۰].

با توجه به اطلاعات داده شده در بالا، برتری کار حاضر برای سنتز نانو مواد منگنز آنتیمونات ذکر شده با استفاده از روش حالت جامد، دما و زمان کم‌تر در مقایسه با گزارش‌های پیشین می‌باشد.

کاربرد کاتالیستی برای خارج سازی MG از محلول پساب در این کار گزارش می‌شود. MG یک رنگ تری آریل آمین می‌باشد که در صنعت نساجی به‌عنوان رنگدانه سبز استفاده می‌شود [۱۲، ۱۱]. هرچند، MG در صنعت پرورش ماهی نیز استفاده می‌شود، ولی سبب آسیب پوستی و دیگر اثرهای زیانبار برای ارگانسیم‌های زنده می‌شود [۱۳]. مالاشیت سبز سبب تاری دید و غیره نیز می‌شود [۱۴]. بنابراین در این کار پژوهشی تصمیم گرفته شد تا کارایی نانو مواد سنتز شده در تخریب رنگدانه مالاشیت سبز مطالعه شود. مواد گوناگونی برای تخریب کاتالیستی مالاشیت سبز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که در مرجع [۱۵] ارایه شده است. با مطالعه داده‌های ارایه شده در جدول ۶ می‌توان دریافت که برتری کار حاضر در زمینه تخریب فوتوکاتالیستی این رنگدانه، کاهش زمان تخریب، استفاده از نور UV با طول موج بالا و توان کم و مقدار کم کاتالیست استفاده شده در فرایند فوتوکاتالیستی در مقایسه با برخی از کارهای گزارش شده پیشین می‌باشد.

مطالعه حاضر، سنتز حالت جامد نانو پودرهای $MnSb_2O_6$ نانو ساختار را با استفاده از مواد اولیه $MnCl_2$ ، Sb_2O_3 و $Mn(NO_3)_2$

آبی، قرمز و سبز رنگ، به ترتیب مربوط به فازهای بلوری $MnSb_2O_6$ [۱۶]، $MnSb_2O_4$ [۱۷] و SbO_2 [۱۸] می‌باشند. داده‌ها نشان می‌دهند که $MnSb_2O_6$ در فاز بلوری تری گونال با گروه فضایی $P32_1$ بلوری شده است [۱۰، ۲]. جدول ۱ داده‌های کریستالوگرافی محاسبه شده را نشان می‌دهد. داده‌های ریتولد نشان می‌دهند که برازش داده‌ها روی نمونه‌های سنتز شده به خوبی انجام شده است. داده‌ها نشان می‌دهند که برازش (کم بودن اندازه χ^2) با افزایش شدت پیک‌ها بهتر انجام شده است. داده‌های حجم سلول واحد نشان می‌دهند که تغییر نوع ماده اولیه و افزودن یون‌های آلاینده به شبکه بلوری تغییر محسوس در اندازه حجم سلول واحد ایجاد نمی‌کند. بر اساس داده‌های اندازه شعاع یون‌ها، به دلیل نبود تغییر محسوس اندازه حجم سلول واحد، آشکار است که یون‌های آلاینده وارد روزه‌های تشکیل شده از هشت وجهی‌های MnO_6 شده‌اند. اندازه شعاع یون‌های Mn^{2+} ، Sb^{5+} ، Gd^{3+} ، Tb^{3+} و Ho^{3+} در CN=6 به ترتیب برابر با ۰٫۸۳، ۰٫۶۰، ۰٫۹۴، ۰٫۹۲ و ۰٫۹۰ آنگستروم می‌باشد [۱۹].

همچنین داده‌های خلوص مواد سنتز شده نشان می‌دهد که در اثر تغییر نوع ماده اولیه از منگنز نیترات به منگنز کلرید، خلوص فاز بلوری و میزان بلوری شدن (با استفاده از داده‌های شدت پیک‌ها) افزایش می‌یابد. در نتیجه، آلایش یون‌های لاتانیدی با استفاده از شرایط سنتز نمونه S_2 انجام شد. داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند که آلایش یون‌ها سبب افزایش تنش و دانسیته جابه‌جایی نشده است که به دلیل همانندی زیاد بین شعاع یونی یون پذیرنده در سامانه بلوری و یون‌های آلاینده می‌باشد. همچنین، اندازه بلورک و فاصله بین صفحه‌ای مواد سنتز شده نیز در جدول ۲ گزارش شده است. اندازه بلورک نمونه‌های سنتز شده تغییر خاصی نداشته و برابر با ۲۸ نانومتر محاسبه شد. اختلاف بین فاصله بین صفحه‌ای محاسبه شده توسط رابطه براگ و معادله ویژه ساختار بلوری هگزاگونال در حد ۱۵٪ اختلاف می‌باشد.

زاویه پیک انتخاب شده با استفاده از شدیدترین پیک $hkl=311$ در نظر گرفته شد. در معادله شرر، D ضخامت کل نمونه بلوری، λ طول موج پراش پرتو X (۰٫۱۵۴ نانومتر) و K ثابت شرر (۰٫۹)، $B_{1/2}$ ، FWHM است که پهناي پیک در نصف ارتفاع بلندترین پیک است و θ نصف زاویه پراش است که در آن پیک قرار دارد.

$$\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} \cdot \frac{1}{B_{1/2}}$$

سانتریفیوژ جدا شد و توسط طیف‌سنجی UV-Vis غلظت رنگ تعیین شد. درصد تخریب رنگ توسط معادله زیر محاسبه شد:

$$\left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که A_0 و A_t به ترتیب جذب مالاشیت سبز اولیه در طول موج ۶۱۲ نانومتر و جذب رنگ در زمان t می‌باشد.

تهیه نانو مواد منگنز (II) آنتیمونات (V)

برای سنتز نانو مواد مورد نظر در آزمایش‌های حالت جامد، ۱ میلی مول از $(S_1) Mn(NO_3)_2$ یا $(S_2) MnCl_2$ با ۲ میلی مول از Sb_2O_3 واکنش داد. برای این هدف، مواد اولیه در هاون مخلوط شدند تا یک پودر نرم و همگن به دست آمد. پودر به دست آمده وارد کروزه ۲۵ میلی لیتری شد و در یک مرحله در ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت گرما داده شد. سپس کروزه به‌طور نرمال در کوره به دمای اتاق سرد شد.

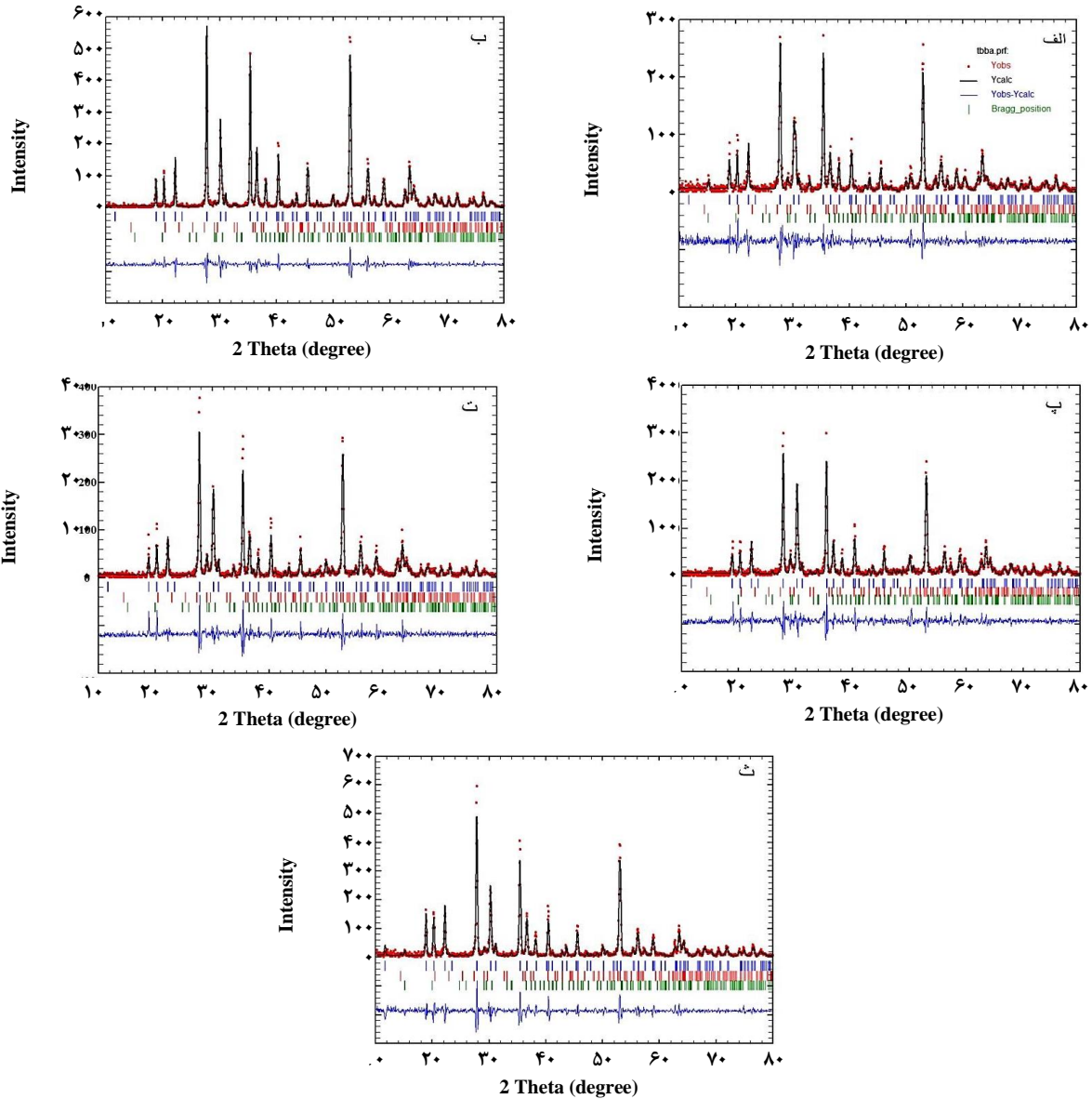
تهیه نانو مواد منگنز (II) آنتیمونات (V) آلایده با یون‌های $Ho^{3+}, Tb^{3+}, Gd^{3+}$

در یک آزمایش نوعی، ۱ میلی مول از $MnCl_2$ با ۲ میلی مول از Sb_2O_3 و مقدار ۰٫۰۲ میلی مول از $(S_3) Gd_2O_3$ و یا $(S_4) Tb_2O_3$ و یا $(S_5) Ho_2O_3$ واکنش دادند. برای این هدف، مواد اولیه در هاون مخلوط شدند تا یک پودر نرم و همگن به دست آمد. پودر به دست آمده وارد کروزه ۲۵ میلی لیتری شد و در یک مرحله در ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت گرما داده شد. سپس کروزه به‌طور نرمال در کوره به دمای اتاق سرد شد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه یابی

ترکیب‌های فازی نانو مواد S_1-S_5 توسط تکنیک پراش پودر پرتو X بررسی شدند. شکل ۱ (الف - ث) الگوهای پرتو X مواد سنتز شده را در گستره زاویه 2θ برابر با ۸۰-۱۰ درجه نشان می‌دهد. داده‌های ارایه شده در زیر، الگوهای پراش پرتو X به همراه آنالیز ریتولد با استفاده از نرم افزار فول پروف را ارایه می‌دهد. نقطه‌های قرمز داده‌های تجربی، نقاط سیاه داده‌های محاسباتی و خطوط آبی اختلاف بین داده‌های تجربی و محاسباتی می‌باشد. میله‌های



شکل ۱- الگوهای پرتو X نمونه‌های الف (S1)، ب (S2)، پ (S3)، ت (S4)، و ث (S5).

با استفاده از پیک با مقدار اندیس میلر hkl برابر با ۳۰۰، عبارت به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2}{a^2} \right)$$

بنابراین عبارت نهایی به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{9}{a^2} \right)$$

و مقدار d به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$d = \frac{a}{3}$$

اندازه فاصله بین صفحه‌ای (d) نانو مواد سنتز شده با استفاده از رابطه براگ محاسبه شدند:

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

همچنین داده‌های d با استفاده از فرمول زیر که مختص محاسبه اندازه فاصله بین صفحه‌ای در ساختار بلوری تری گونال از زیرگروه هگزاگونال است، محاسبه شده و با داده‌های به دست آمده از رابطه براگ مقایسه شدند:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

جدول ۱- داده‌های ریتولد، اندازه پارامتر شبکه، حجم سلول و خلوص نمونه‌های $MnSb_2O_6$ سنتز شده.

| نمونه | R_{exp} | R_{wp} | R_p | R_F | R_{Bragg} | χ^2 | a | c | حجم سلول | خلوص | تعداد بلور |
|----------------|-----------|----------|-------|-------|-------------|----------|------|------|----------|------|------------|
| S ₁ | ۲۶٫۹ | ۲۵٫۴ | ۲۵٫۷ | ۱٫۱ | ۱٫۷ | ۱٫۷ | ۸٫۷۹ | ۴٫۷۱ | ۳۱۶٫۷۳ | ۸۱ | ۲۷۶ |
| S ₂ | ۲۳٫۶ | ۲۷٫۷ | ۱۸٫۷ | ۱٫۷ | ۲٫۲ | ۱٫۴ | ۸٫۷۹ | ۴٫۷۲ | ۳۱۶٫۹۸ | ۹۳ | ۵۴۶ |
| S ₃ | ۲۲٫۰ | ۳۴٫۳ | ۲۴٫۴ | ۱٫۶ | ۱٫۸ | ۲٫۴ | ۸٫۷۷ | ۴٫۷۰ | ۳۱۵٫۰۶ | ۹۲ | ۶۰۱ |
| S ₄ | ۲۶٫۵ | ۳۵٫۶ | ۲۷٫۲ | ۱٫۷ | ۲٫۴ | ۱٫۸ | ۸٫۷۸ | ۴٫۷۱ | ۳۱۵٫۶۴ | ۸۱ | ۲۹۹ |
| S ₅ | ۲۵٫۷ | ۳۲٫۹ | ۲۵٫۵ | ۱٫۲ | ۱٫۶ | ۱٫۶ | ۸٫۷۹ | ۴٫۷۲ | ۳۱۷٫۷۵ | ۸۴ | ۳۷۹ |

جدول ۲- داده‌های اندازه بلورک، ریتولد، فاصله بین صفحه‌ای، تنش و دانسیته جابه‌جایی نانو مواد $MnSb_2O_6$ سنتز شده.

| نمونه | 2θ | B° | B _{rad} | cosθ | D | d _{Bragg} (Å) | d _{calc} (Å) | δ | ε |
|----------------|---------|---------|------------------|--------|----|------------------------|-----------------------|-------|------|
| S ₁ | ۳۵٫۳۵۳۳ | ۰٫۲۹۶۸۱ | ۰٫۰۰۵۲ | ۰٫۹۵۲۸ | ۲۸ | ۲٫۵۴ | ۲٫۹۳ | ۱۲٫۷۶ | ۱٫۲۰ |
| S ₂ | ۳۵٫۳۴۵۲ | ۰٫۲۱۹۲۹ | ۰٫۰۰۳۸ | ۰٫۹۵۲۸ | ۳۸ | ۲٫۵۴ | ۲٫۹۳ | ۶٫۹۳ | ۰٫۹ |
| S ₃ | ۳۵٫۴۱۰۸ | ۰٫۲۹۶۸۵ | ۰٫۰۰۵۲ | ۰٫۹۵۲۶ | ۲۸ | ۲٫۳۵ | ۲٫۹۲ | ۱۲٫۷۶ | ۱٫۲ |
| S ₄ | ۳۵٫۳۸۶۳ | ۰٫۲۹۶۸۳ | ۰٫۰۰۵۲ | ۰٫۹۵۲۷ | ۲۸ | ۲٫۵۳ | ۲٫۹۳ | ۱۲٫۷۶ | ۱٫۲ |
| S ₅ | ۳۵٫۳۲۵۷ | ۰٫۲۹۶۷۸ | ۰٫۰۰۵۲ | ۰٫۹۵۲۹ | ۲۸ | ۲٫۵۴ | ۲٫۹۳ | ۱۲٫۷۶ | ۱٫۲ |

مقدار حجم سلول واحد به صورت زیر محاسبه می‌شود:

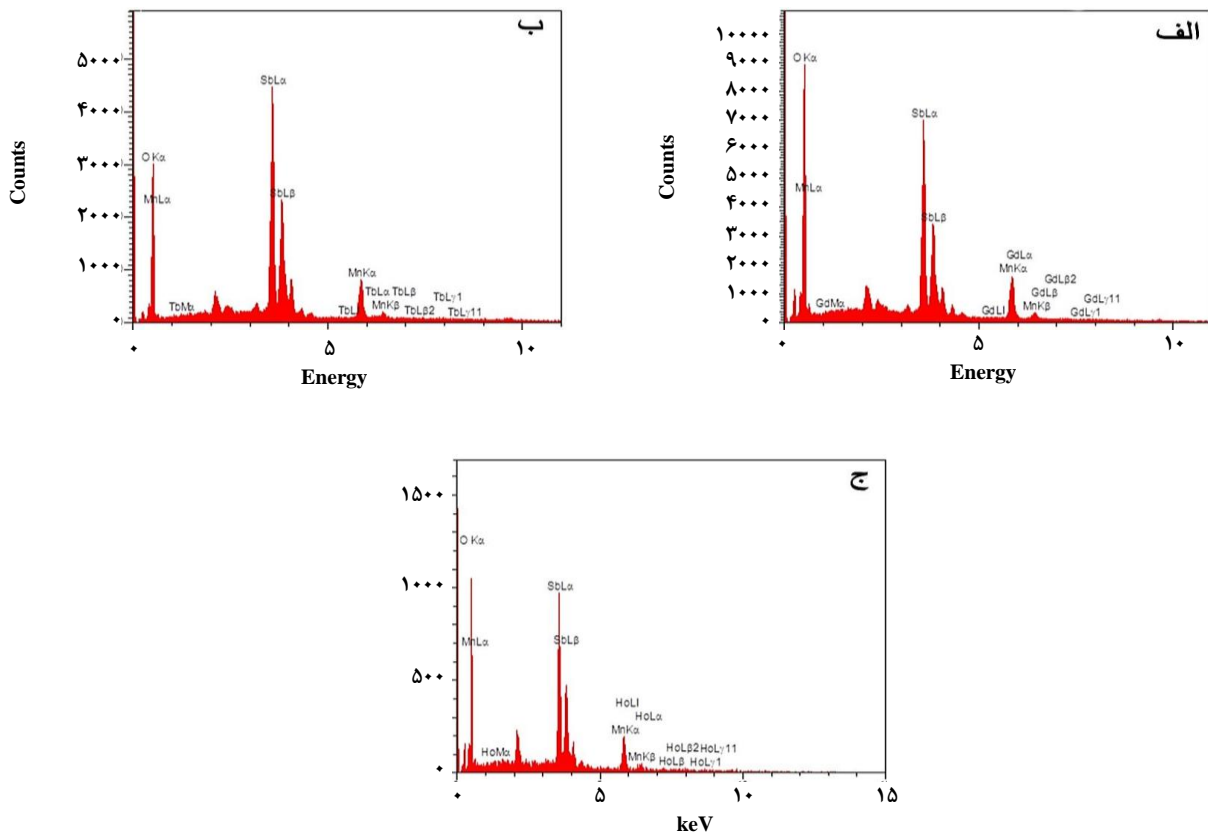
$$V = a^2 \times c \times \sin(60^\circ)$$

شکل ۲ الف تا ج طیف های EDX نمونه‌های آلاییده با ۰٫۴ میلی‌مول از یون‌های آلاییده را درون سامانه بلوری نشان می‌دهد که آلایش را تأیید می‌کند. این تصویرها آنالیز ترکیب نمونه $MnSb_2O_6$ آلاییده با یون‌های Gd، Tb و Ho را نشان می‌دهد. پیک‌ها مربوط به اتم های Mn یا Sb یا O و (Ho و Tb، Gd) موجود در نمونه‌ها هستند و نشانه‌گذاری شده‌اند. موقعیت‌های انرژی مربوطه و خطوط پرتوهای X عنصرهای گوناگون مشخص شده‌اند. مقدارهای A% آلاییده‌ها در نمونه‌های سنتز شده و مطالعه ظرفیت نمونه برای پذیرش یون‌ها در سامانه‌های بلوری گزارش می‌شود. مشخص شد که مقدارهای A% به ترتیب برابر با ۰٫۳۰، ۰٫۳۸ و ۰٫۳۳ برای Ho و Tb، Gd می‌باشد. داده‌ها نشان می‌دهند که کاهش شعاع یونی یون آلاییده، ظرفیت نمونه برای قرار گرفتن یون‌ها در روزنه بلوری را افزایش می‌دهد. به دلیل این که اختلاف زیادی در حجم نمونه‌های آلاییده با یون‌های لانتانیدی در ساختار دیده نمی‌شود، می‌توان گفت که این یون‌ها وارد روزنه‌های بزرگ‌تر شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت که یون‌ها وارد روزنه‌های هشت وجهی MnO_6 شده‌اند.

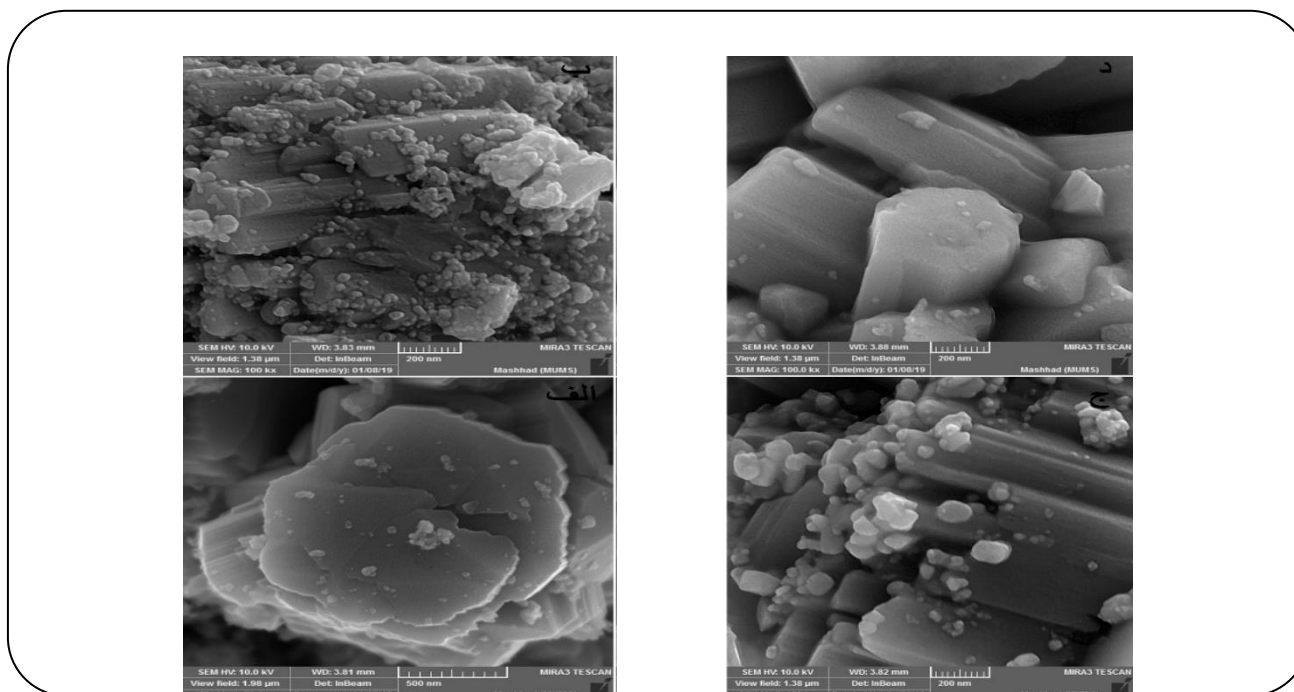
بنابراین فرمول نهایی $MnLn_xSb_2O_{6+δ}$ می‌باشد. همچنین طبق مطالعه‌های انجام شده، پیک در بازه‌ی ۲ تا ۳ الکترون ولت متعلق به طلا می‌باشد [۲۰] که در پوشش دهی برای تصویر برداری SEM مورد استفاده قرار گرفت.

شکل ۳ الف-د تصویرهای FESEM نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. شکل ۳ الف تصویر FESEM نمونه $MnSb_2O_6$ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، ترکیب دارای ریخت شناسی یک ماده چند وجهی می‌باشد. در اثر آلایش یون‌های لانتانیدی در سامانه بلوری، یک تغییر عمده در ریخت شناسی دیده شود. وجود ذره‌های ریز روی سطح‌های چند وجهی و همچنین تغییر شکل شکل‌های چند وجهی از حالت منظم به نامنظم نیز نتیجه وارد کردن یون‌ها می‌باشد. میزان وجود ذره‌های ریز بر روی سطوح چند وجهی برای یون‌های گادولونیوم و تربیم آلاییده در منگنز آنتیمونات بیش‌تر از نمونه آلاییده با یون هولمیوم می‌باشد.

انرژی شکاف نوار نانو مواد $MnSb_2O_6$ به‌دست آمده از طیف‌های جذبی UV-Vis در شکل ۴ نشان داده شده است. بر طبق نتیجه‌های پاسکال و همکاران [۲۱] بر رابطه بین ضریب جذب و انرژی فوتون فرودی را می‌توان به صورت $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ به‌دست آورد



شکل ۲ - طیف EDX نمونه های آلییده با الف (Gd، ب) Tb و ج) Ho.



شکل ۳ - تصویرهای FESEM نمونه های الف (S2، ب) S3، ج) S4 و د) S5.

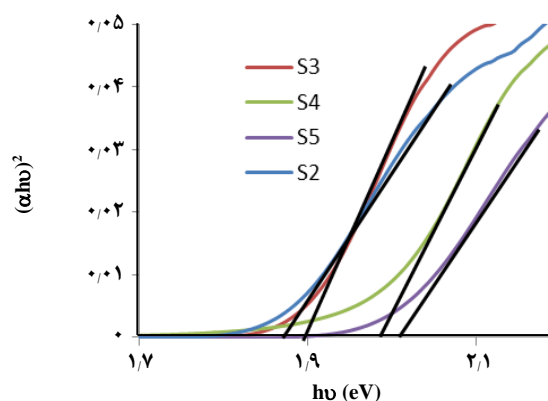
جدول ۳- طراحی فاکتوریل کامل سه سطحی در فرایند تخریب نوری.

| H ₂ O ₂ | کاتالیست | زمان | R _۱ |
|-------------------------------|----------|------|----------------|
| ۰٫۵ | ۰٫۰۳ | ۴۵ | ۶۳ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۳ | ۴۵ | ۷۹ |
| ۱٫۰ | ۰٫۰۳ | ۴۵ | ۶۴ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۳ | ۴۵ | ۷۳ |
| ۰٫۲ | ۰٫۰۲ | ۳۰ | ۵۷ |
| ۰٫۲ | ۰٫۰۴ | ۳۰ | ۵ |
| ۰٫۲ | ۰٫۰۴ | ۶۰ | ۵۶ |
| ۰٫۸ | ۰٫۰۲ | ۶۰ | ۵۷ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۳ | ۷۰ | ۶۸ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۳ | ۴۵ | ۶۹ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۳ | ۴۵ | ۵۱ |
| ۰٫۸ | ۰٫۰۲ | ۳۰ | ۵۰ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۳ | ۲۰ | ۶۱ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۳ | ۴۵ | ۶۸ |
| ۰٫۰۰۱ | ۰٫۰۳ | ۴۵ | ۸ |
| ۰٫۸ | ۰٫۰۴ | ۶۰ | ۸۰ |
| ۰٫۲ | ۰٫۰۲ | ۶۰ | ۶۱ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۱ | ۴۵ | ۵۶ |
| ۰٫۵ | ۰٫۰۵ | ۴۵ | ۶۸ |
| ۰٫۸ | ۰٫۰۴ | ۳۰ | ۵۶ |

می‌باشد. داده‌ها نشان می‌دهند که گستره انرژی شکاف نوار در حدود ۱٫۸۵ الی ۲٫۰۱ الکترون ولت می‌باشند.

طراحی آزمایش برای دستیابی به شرایط بهینه در فرایند تخریب مالاشیت سبز

روش طراحی آزمایش برای دستیابی به سطح بهینه فاکتورهای مؤثر بر واکنش‌های شیمیایی، مورد توجه پژوهشگران می‌باشد. یکی از رایج‌ترین طراحی‌ها، طراحی فاکتوریل کامل می‌باشد. روش سطح پاسخ (RSM) یک روش ریاضی می‌باشد که طراحی آزمایش را با به-کارگیری یک مدل تجربی آنالیز می‌کند. مناسب بودن این مدل توسط آنالیز واریانس بررسی می‌شود که نیاز به آزمایش‌های تکراری دارد. پاسخ، درصد تخریب (%) می‌باشد. ترکیب‌های احتمالی گوناگون این فاکتورها طراحی می‌شوند که در جدول ۳ جمع‌آوری شده است. داده‌های دیده شده طراحی فاکتوریل در یک مدل خطی پاسخ ترسیم می‌شوند. پیش از آنالیز، سطوح فاکتور کمینه و بیشینه به ترتیب با کدهای -۱ و +۱ علامت‌گذاری شدند (جدول ۴).



شکل ۴- نمودارهای انرژی شکاف نوار مستقیم نمونه‌های سنتز شده با استفاده از روش حالت جامد.

که E_g و A به ترتیب ثابت و انرژی شکاف نوار مستقیم است. این انرژی شکاف نوار مستقیم توسط برون‌یابی قسمت خطی منحنی به محور انرژی محاسبه می‌شود. این داده‌ها نشان می‌دهند که انرژی شکاف نوار مستقیم نانومواد به دست آمده تحت تأثیر نوع یون آلایند

جدول ۴- گستره آزمایشی و سطوح متغیرهای مستقل در CCD.

| فاکتور | نام | کمترین مقدار | بیشترین مقدار | کمترین مقدار | بیشترین مقدار | میانگین |
|--------|-------------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|---------|
| A | H ₂ O ₂ | ۰٫۲ | ۰٫۸ | -۱ | -۱ | ۰٫۵ |
| B | کاتالیست | ۰٫۰۲ | ۰٫۰۴ | -۱ | ۱ | ۰٫۰۳ |
| C | زمان | ۳۰ | ۶۰ | -۱ | ۱ | ۴۵ |

جدول ۵- آنالیز واریانس برای مدل پیشنهادی.

| منبع | جمع مربعات | df | میانگین مربعات | مقدار F | p-value Prob > F | |
|---------------------------------|------------|----|----------------|---------|------------------|-----------------|
| مدل | ۵۷۰۹۳۷۱ | ۶ | ۹۵۱۵۶۱۸ | ۹۰۱۸۶۹۵ | ۰٫۰۰۰۵ | significant |
| A-H ₂ O ₂ | ۱۸۳۲۱۲۳ | ۱ | ۱۸۳۲۱۲۳ | ۱۷۳۶۴۴۶ | ۰٫۰۰۱۱ | |
| B-Catalyst | ۴۴۷۶۰۴۷ | ۱ | ۴۴۷۶۰۴۷ | ۰٫۴۲۴۲۳ | ۰٫۸۴۰۰ | |
| C-Time | ۶۹۹۹۷۶۱ | ۱ | ۶۹۹۹۷۶۱ | ۶۶۳۴۲۲ | ۰٫۰۲۳۰ | |
| AB | ۹۲۴٫۵ | ۱ | ۹۲۴٫۵ | ۸۷۶۲۲۰۹ | ۰٫۰۱۱۱ | |
| BC | ۵۱۲ | ۱ | ۵۱۲ | ۴۸۵۲۶۲۴ | ۰٫۰۴۶۳ | |
| A ² | ۱۷۳۶۲۹۶ | ۱ | ۱۷۳۶۲۹۶ | ۱۶۴۵۶۲۳ | ۰٫۰۰۱۴ | |
| Residual | ۱۳۷۱۶۲۹ | ۱۳ | ۱۰۵۵۰۹۹ | | | |
| Lack of Fit | ۹۱۴۷۹۵۷ | ۸ | ۱۱۴۳۴۹۵ | ۱۲۵۱۵۴۵ | ۰٫۴۲۰۰ | not significant |
| Pure Error | ۴۵۶۸۳۳۳ | ۵ | ۹۱۳۶۶۶۷ | | | |
| Cor Total | ۷۰۸۱ | ۱۹ | | | | |

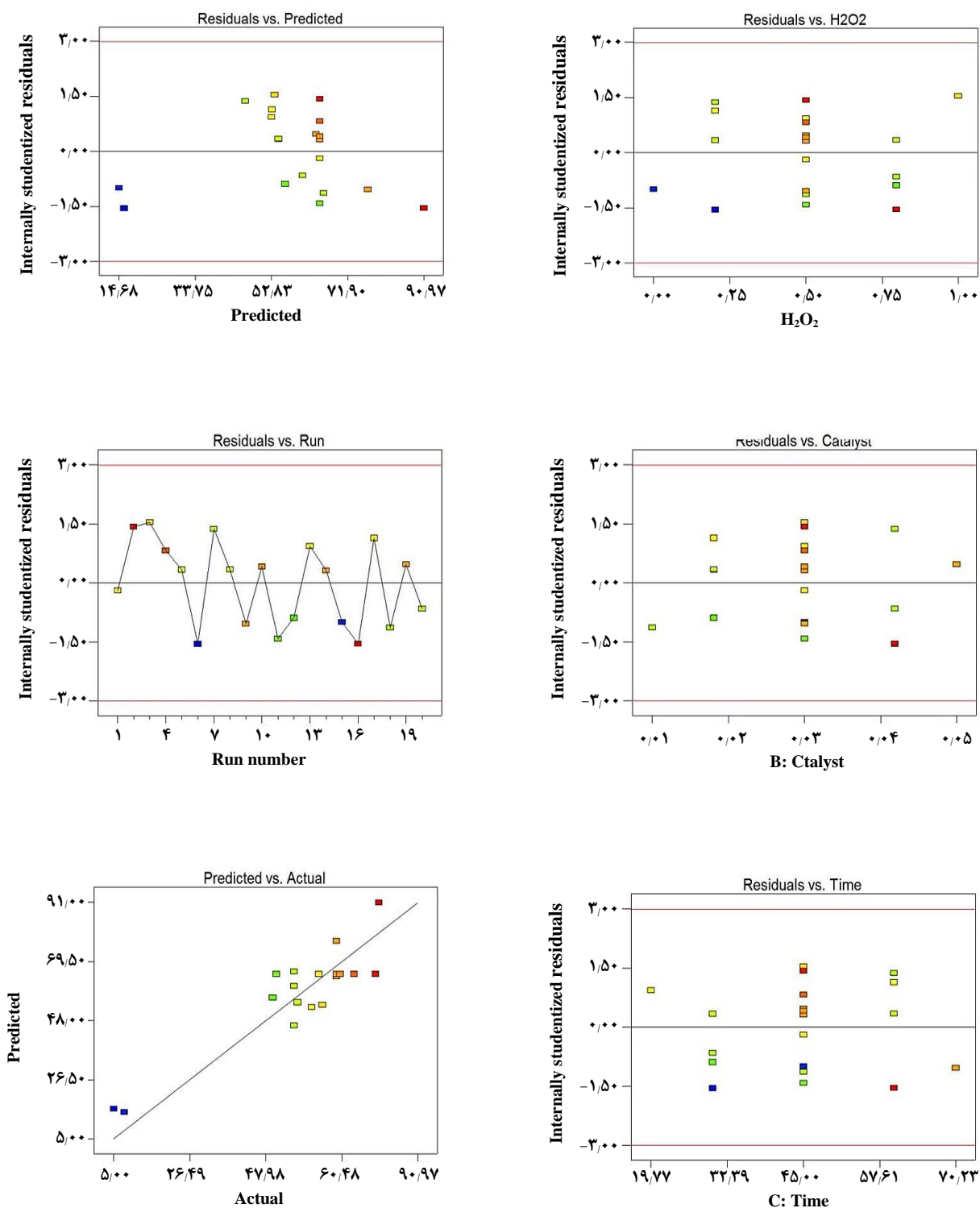
است که اختلاف بین پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی‌شده قابل چشم‌پوشی می‌باشد. باقیمانده‌های پراکندگی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده است، آشکار است که پراکندگی‌ها در گستره ۳- تا ۳+ می‌باشند که قابل اتکا بودن این مدل را تأیید می‌کنند.

برای نشان دادن اثرهای فاکتورها در مدل‌های بالا، نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی و دو بعدی در شکل ۶ نشان داده شده است. این شکل نمودارهای سطح پاسخ دو و سه بعدی مربوط به برهمکنش‌های AB و BC را نشان می‌دهد. حالت نیمه انحنای نمودار برهمکنش بین متغیرها را نشان می‌دهد. شکل ۷ مقدارهای بهینه پارامترهای درگیر را در فرایند تخریب مالاشیت سبز به دست آمده توسط مدل اشاره شده را نشان می‌دهد. داده‌ها نشان می‌دهند که مقدارهای بهینه ۰٫۶۹ میلی لیتر از H₂O₂، ۳۰ میلی گرم کاتالیست و زمان ۵۸ دقیقه می‌باشد.

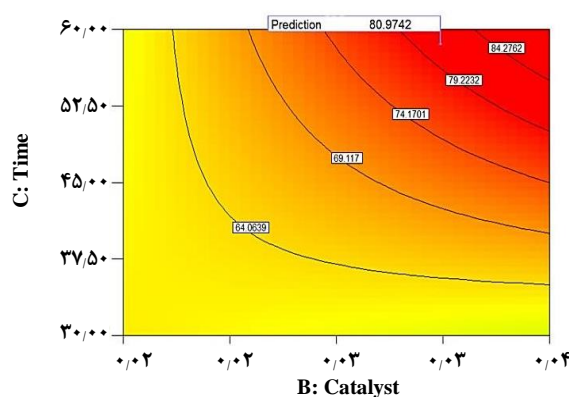
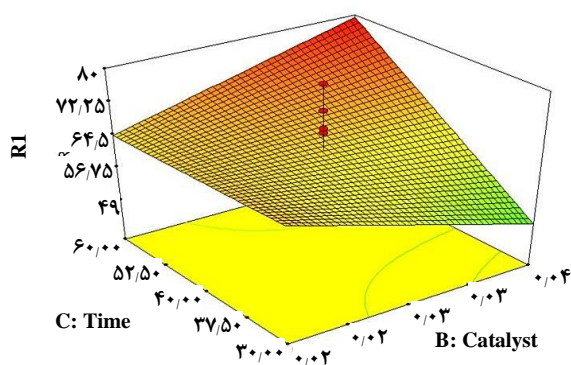
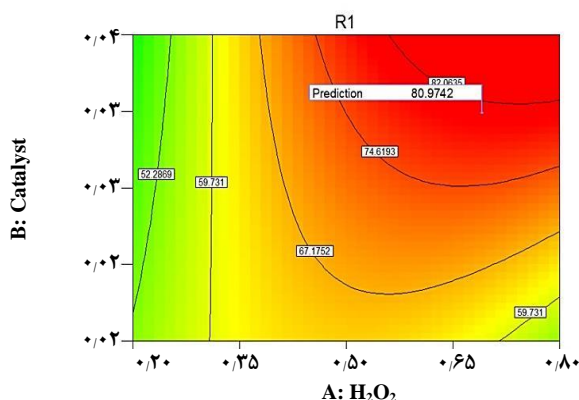
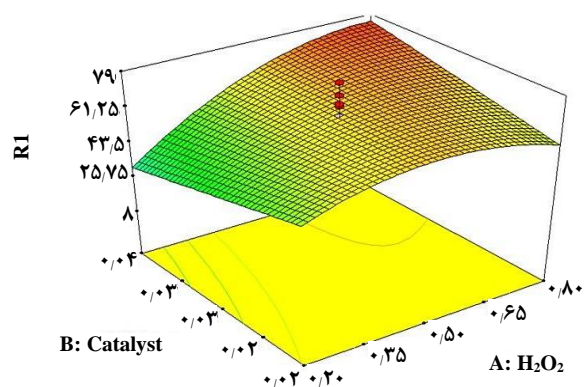
معادله زیر رابطه بین فاکتورها و بازده را بر پایه مدل مرتبه اول نشان می‌دهد:

$$Y\% = +121,39795 + 51,96965 \times H_2O_2 - 4248,91621 \times \text{Catalyst} - 1,12272 \times \text{Time} + 3583,33333 \times H_2O_2 \times \text{Catalyst} + 53,33333 \times \text{Catalyst} \times \text{Time} - 120,86135 \times H_2O_2^2$$

همان‌گونه که از جدول ۵ نتیجه‌های ANOVA مشاهده می‌شود، مقدار p برازش کمتر از ۰٫۰۵ می‌باشد. این نشان می‌دهد که این مدل در سطح قطعیت بالا، درست می‌باشد. همچنین ضریب‌های تعیین برای بیان کیفیت برازش معادله استفاده شدند. در این حالت، مقدار R² برازش تغییر برای Y% برابر با ۸۱ درصد درجه بالای همخوانی بین پاسخ و فاکتورهای مستقل را نشان داد (R²=0.8). مقدار بالای ضریب برازش تنظیم شده (R²-adj=0.7) نیز پارامتر دیگری بود که برای نشان دادن دقت بالای مدل پیشنهادی استفاده شد. این بدان معنی



شکل ۵ - نمودارهای باقیمانده پراکندگی برای آزمون های فوتوکاتالیزوری تخریب مالاشیت سبز.

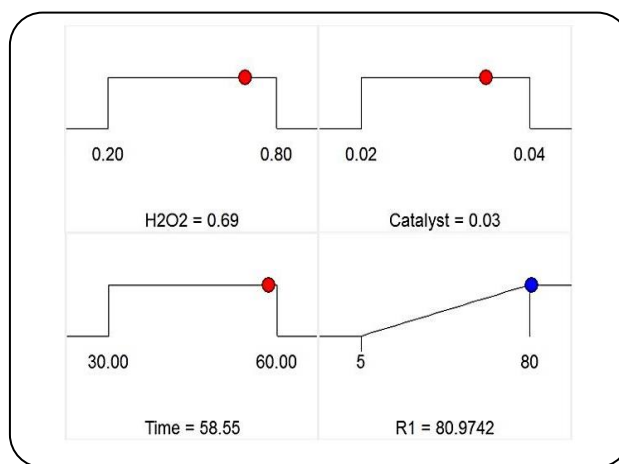


شکل ۶ - نمودارهای دو و سه بعدی تخریب مالاشیت سبز.

برتری‌های کاتالیست حاضر، استفاده از نور با طول موج بالا، مقدار کم کاتالیست و زمان کم فرایند تخریب رنگ می‌باشد.

نتیجه گیری

در کار حاضر، نمونه‌های MnSb_2O_6 آلیبیده با یون‌های لانتانیدی Gd^{3+} ، Tb^{3+} و Ho^{3+} با استفاده از روش حالت جامد در دمای 800°C درجه سلسیوس و زمان واکنش ۸ ساعت سنتز شدند. داده‌های ریتولد نشان دادند که استفاده از منگنز کلرید سبب ایجاد فاز بلوری خالص‌تر شد. همچنین داده‌ها نشان دادند که وارد کردن یون‌های لانتانیدی درون ساختار بلوری منگنز آنتیمونات تغییر ویژه‌ای در اندازه حجم سامانه بلوری ایجاد نکرد. بنابراین یون‌های لانتانیدی وارد روزنه‌های بزرگ‌تر MnO_6 شده‌اند. داده‌های EDX نشان دادند که میزان قابلیت وارد شدن یون‌های لانتانیدی درون ساختار بلوری به تقریب یکسان است که این به دلیل



شکل ۷ - مقدارهای بهینه تخریب فوتوکاتالیستی.

جدول ۶ یک مطالعه مقایسه‌ای از کار حاضر و کارهای پیشین را ارائه می‌دهد. همان‌گونه که داده‌های جدول نشان می‌دهند، برخی

جدول ۶ - مطالعه مقایسه ای از کار حاضر با کارهای گزارش شده پیشین [۱۵].

| کاتالیست | شرایط | بازده (%) |
|--|--|-----------|
| MnSb ₂ O ₆ (Present work) | ۳۰ mg کاتالیست ، ۵۸ min ، نور UVC ، ۱۰۰ mL and ۶۰ ppm MG | ۸۱ |
| TiO ₂ | UV نور ، ۴ h ، ۵۰۰ ppm کاتالیست ، ۵۰ ppm MG | ۱۰۰ |
| Carbon/TiO ₂ | 25 ppm MG, 30 min, pH=8 | ۸۲ - ۱۰۰ |
| TiO ₂ /ZnO | UV نور ، pH=۷ ، ۵۰ ppm MG ، ۱/۵ g/L کاتالیست | ۱۰۰ |
| TiO ₂ | UV نور ، ۱ h ، ۲۰ mg کاتالیست ، ۴۰ ppm MG | ۱۰۰ |
| Nix:TiO ₂ | ۲۵ mL of ۱۰ μM MG, UV light | ۹۰ |
| V doped-ZnO | UV نور ، ۵۰۰ ppm MG ، ۵۰۰ ppm کاتالیست ، ۲۰۰ min | ۹۰ |
| Pt/TiO ₂ /SiO ₂ | UV نور مرئی و ، ۶۰ min | ۸۰ |
| TiO ₂ -Co ₂ O ₃ | ۱ ppm MG, ۱۲۵ W لامپ جیوه ، ۶۰ min | ۹۳ |
| Fe ³⁺ doped TiO ₂ | UV نور ، ۵ ppm MG | ۸۵ |
| FeVO ₄ | ۰/۰۳ g کاتالیست ، UV نور ، ۳۰۰ min | ۹۰ |
| SnO ₂ -CuO | UV نور ، ۲۰ ppm MG ، ۰/۱ g کاتالیست ، ۱۸۰ min | ۹۶ |
| Zn _x Fe _{3-x} O ₄ | UV نور ، ۱ g کاتالیست ، ۱۰ μM MG | ۹۰ |
| Ni/MgFe ₂ O ₄ | ۵۰ mL of ۰/۸ g/L MG, ۳۰ mg کاتالیست ، UV نور ، pH=۴ | ۹۳ |
| TiO ₂ /WO ₃ | pH=۱۲, UV نور ، ۱۰۰۰ ppm کاتالیست ، ۳۰ min | ۹۷ |
| FeSO ₄ ·7H ₂ O | ۱۰ mM Fe ²⁺ ، ۴۰ °C ، ۲۵/۵ mM H ₂ O ₂ ، ۱۰ ppm MG | ۹۴ |

و زمان ۵۸ دقیقه به دست آمد. در این شرایط میزان راندمان تخریب مالاشیت سبز ۸۱ درصد بود.

همانندی شعاع یون‌ها با یون Mn می‌باشد. داده‌های تخریب فوتوکاتالیستی نشان دادند که MnSb₂O₆ کارایی خوبی برای تخریب فوتوکاتالیستی مالاشیت سبز در زیر نور UVC در محلول آبی دارد. شرایط بهینه ۰/۶۹ میلی لیتر H₂O₂، ۰/۰۳ گرم از کاتالیست

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۵/۷

مراجع

- [1] Singh J., Bhardwaj N., Uma S., [Single Step Hydrothermal Based Synthesis of M\(II\)Sb₂O₆ \(M = Cd and Zn\) Type Antimonates and Their Photocatalytic Properties](#), *Bull. Mater. Sci.*, **36**: 287 - 291 (2013).
- [2] Renman V., Valvo M., Tai C.W., Zimmermann I., Johnsson M., Gomez C.P., Edström K., [Investigation of the Structural and Electrochemical Properties of Mn₂Sb₃O₆Cl upon Reaction with Li Ions](#), *J. Phys. Chem. C.*, **121**: 5949 - 5958 (2017).
- [3] Kinoshita M., Seki S., Sato T.J., Nambu Y., Hong T., Matsuda M., Cao H.B., Ishiwata S., Tokura Y., [Magnetic Reversal of Electric Polarization with Fixed Chirality of Magnetic Structure in a Chiral-Lattice Helimagnet MnSb₂O₆](#), *Phys. Rev. Lett.*, **117**: 047201 (2016).
- [4] Nalbandyan V.B., Zvereva E.A., Nikulin A.Yu., Shukaev I.L., Whangbo M.H., Koo H.J., Hafiez M.A., Chen X.J., Koo C., Vasiliev A.N., Klingeler R.D., [New Phase of MnSb₂O₆ Prepared by Ion Exchange: Structural, Magnetic, and Thermodynamic Properties](#), *Inorg. Chem.*, **54**: 1705 - 1711 (2015).

- [5] Bonilla H.G., Betancourt V.M.R., Bonilla J.T.G., Ortiz L.G., Bonilla A.G., Moreno Y.L.C., Alonso O.B., Gómez J.R., [Sensitivity Tests of Pellets Made from Manganese Antimonate Nanoparticles in Carbon Monoxide and Propane Atmospheres](#), *Sensors*, **18**: 2299 (2018).
- [6] Srivastava S., Sinha R., Roy D., [Toxicological Effects of Malachite Green](#), *Aquatic Toxicology*, **66**: 319-329 (2004).
- [7] Westin G., Grins J., [Rutile-type \$Mn_{1-x}Sb_{1+x}O_4\$ Phases \$0 \leq x \leq 1/3\$, Synthesized by the Sol-Gel Technique](#), *Acta Chem. Scand.*, **47**: 1053 - 1056 (1993).
- [8] SCOTT H.G., [Synthesis and Crystal Structures of the Manganous Antimonates \$Mn_2Sb_2O_7\$ and \$MnSb_2O_6\$](#) , *J. Solid State Chem.*, **66**: 171-180 (1987).
- [9] Sun H.J., Liu X.F., Zhou J., Xu Q., Liu H.X., Chen W., [Structure, Electrical Properties of xPNN-\(1-x\)PMNS Pseudoquintary System Piezoceramics](#), *Ferroelectrics*, **358**: 49 - 53 (2007).
- [10] Kang H.-B., Suzuki F., Söhnel T., [Investigations of the Structural and Magnetic Phase Behaviour of \$MnSb_{2-x}TaxO_6\$ solid Solutions](#), Proceedings – “40th Annual Condensed Matter and Materials Meeting”, Wagga, NSW, Australia 2 - 5 Feb. (2016).
- [11] Tolia J., Chakraborty M., Murthy Z., [Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye Using Doped and Undoped ZnS Nanoparticles](#). *Pol. J. Chem. Technol.* **14**: 16 - 21 (2012).
- [12] Chen C., Lu C., Chung Y., Jan J., [UV Light Induced Photodegradation of Malachite Green on \$TiO_2\$ Nanoparticles](#), *J. Hazard. Mater.*, **141**: 520 - 528 (2007).
- [13] Kusuma H.S., Sholihuddin R.I., Harsini M., Darmokoesoemo H., [Electrochemical Degradation of Malachite Green Dye Using Carbon/ \$TiO_2\$ Electrodes](#), *J. Mater. Environ. Sci.*, **7**: 1454 - 1460 (2016).
- [14] Kh H., Meng M., [Degradation of Malachite Green on \$MoS_2/TiO_2\$ Nanocomposite](#), *Asian J. Chem.*, **25**: 5827 - 5829 (2013).
- [15] Khademinia S., Behzad M., Kafi-Ahmadi L., Hadilou S., [Hydrothermally Synthesized Strontium Arsenate Nanomaterial through Response Surface Methodology](#), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **644**: 221-227 (2018).
- [16] Werner J., Koo C., Klingeler R., [Magnetic Anisotropy and the Phase Diagram of Chiral \$MnSb_2O_6\$](#) , *Phys. Rev. B.*, **94**: 104408 (2016).
- [17] Amador J., Gutierrez-Puebla E., Monge M.A., Rasines I., Ruiz-Valero C., [Diantimony tetraoxides Revisited Locality: Synthetic Note: Displacement Parameters from ICSD](#), *Inorg. Chem.*, **27**: 1367 - 1370 (1988)
- [18] Roelsgaard M., Nørby P., Eikeland E., Søndergaard M., Iversen B.B., [The hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of \$MnSb_2O_4\$](#) . *Dalton Trans.* **45**: 18994 - 19001 (2016).
- [19] David R., Lide, (ed.), “[CRC Handbook of Chemistry and Physics](#)”, Internet Version 2006, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, (2006).

- [20] Sun L., Yin Y., Lv P., Wenxian S., Zhang L., [Green controllable Synthesis of Au–Ag Alloy Nanoparticles Using Chinese Wolfberry Fruit Extract and Their Tunable Photocatalytic Activity](#), *RSC Adv.*, **8**: 3964 - 3973 (2018).
- [21] Pascual J., Camassel J., Mathieu M., [Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO₂](#), *Phys. Rev. B: Solid State.*, **18**: 5606 - 5614 (1978).