

# تهیه و شناسایی نانو ذره‌های $Ag/Zn-TiO_2$ با روش‌های گوناگون و بررسی تأثیر روش تهیه بر روی فعالیت کاتالیزگری نوری نانو ذره‌های $Ag/Zn-TiO_2$

ریاب محمدی\*<sup>+</sup>، بخش‌علمی معصومی

تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷

**چکیده:** نانو ذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  با نسبت‌های مولی گوناگون با دو روش گوناگون هیدروترمال و سل-ژل تهیه شدند. نانوذره‌های تهیه شده به کمک پراش پرتو  $X(XRD)$ ، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آشکارساز تجزیه عنصری (EDX)، هم‌دماهای جذب سطحی- دفع سطحی نیتروژن و آنالیز BET مورد ارزیابی قرار گرفتند. همچنین تأثیر روش تهیه بر روی ساختار، اندازه، مساحت سطح ویژه و فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های تهیه شده بررسی شد. فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های تهیه شده به روش حذف کاتالیزگری نوری متیل اوراتر (MeO) از آب با تابش نور سیاه مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوذره‌های تهیه شده با روش هیدروترمال به دلیل دارا بودن فاز آناکاز خالص، اندازه ذره‌های ریزتر، انباشتگی و تجمع ذره‌های کم‌تر و مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر، فعالیت کاتالیزگری نوری بهتری را در حذف متیل اوراتر از آب نشان دادند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو ذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$ ؛ هیدروترمال؛ سل-ژل؛ فعالیت کاتالیزگری نوری.

**KEYWORDS:**  $Ag/Zn-TiO_2$  nanoparticles; Hydrothermal; Sol-gel; Photocatalytic activity.

## مقدمه

تولید می‌شوند (مرحله تولید بار). الکترون‌های ایجاد شده می‌توانند در احیا کردن اکسیژن شرکت کنند یا این که به وسیله شبکه یا حامل‌ها به دام بیفتند و گونه‌های  $Ti^{3+}$  و رادیکال آنیون سوپراکسید  $O_2^-$  را به دست آورند، حفره‌ها ( $h\nu_{VB}^+$ ) نیز می‌توانند رادیکال آزاد هیدروکسیل تولید کرده و یا به طور مستقیم در واکنش اکسایش آلاینده شرکت کنند [۴]. اما به هر حال، یکی از مشکل‌های مهم این نانوذره‌ها، سطح بالای انرژی شکاف باند و در نتیجه برانگیختگی توسط نور UV و امکان بازترکیبی

در سال‌های اخیر،  $TiO_2$  به عنوان کاتالیست نوری نیمه‌هادی برای پاک‌سازی محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است که این امر به دلیل کارایی بالا، پایداری فتوشیمیایی، طبیعت غیرسمی، قیمت پایین و از همه مهم‌تر امکان استفاده از نور خورشید به عنوان منبع تابش برای این کاتالیست نوری است [۱-۳]. وقتی محلول سوسپانسیون  $TiO_2$  با آب در معرض انرژی تابش بزرگ‌تر از انرژی شکاف ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ، باند گپ نانو ذره‌های  $TiO_2$ ) قرار بگیرد، الکترون‌های باند رسانش ( $e_{CB}^-$ ) و حفره‌های باند ظرفیت ( $h\nu_{VB}^+$ )

\*E-mail: mohammadi\_rb@yahoo.com

\*عهدہ دار مکاتبات

### تهیه نانوذره‌های $Ag/Zn-TiO_2$ با روش هیدروترمال

به منظور تهیه نانو ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید به روش هیدروترمال، ابتدا تیتانیم تترا ایزو بوتوکسید و اتانول با نسبت مولی ۱:۱ در ظرف آزمایش ریخته شده و به مدت ۱۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی به شدت هم زده شد. pH توسط نیتریک اسید در ۱٫۷۷ تنظیم شد. سپس ۴۷ میلی لیتر آب، قطره قطره در حال هم‌زدن در دمای  $50^\circ C$  و در مدت زمان ۲ ساعت به آن افزوده شد. مقدار مورد نیاز از نقره نیترات و روی نیترات افزوده شد و به مدت یک ساعت، هم زدن ادامه پیدا کرد. نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $180^\circ C$  در اتوکلاو قرار گرفت و در دمای  $40^\circ C$  به مدت ۵ ساعت کلسینه شد.

### تهیه نانوذره‌های $Ag/Zn-TiO_2$ با روش سل - ژل

برای تهیه نانو ذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید به روش سل - ژل، ابتدا تیتانیم تترا ایزو بوتوکسید و اتانول در ظرف آزمایش ریخته شده و در برابر امواج فراصوت قرار گرفت. در ظرف آزمایش دیگری، آب و اتانول با یکدیگر مخلوط شده و قطره قطره به محلول ظرف آزمایش اول که به وسیله همزن مغناطیسی به شدت هم زده می شد، افزوده شد. نسبت مولی تیتانیم تترا ایزو بوتوکسید: اتانول: آب به صورت ۱:۱۹:۲۹ بود. سپس سوسپانسیون به دست آمده خشک شده و پودر به دست آمده در دمای  $450^\circ C$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. روش تهیه نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  همانند تهیه نانوذره‌های  $TiO_2$  بود. فقط آب مورد استفاده شامل مقدار مورد نیاز از نقره نیترات و روی نیترات بود.

### دستگاه‌های شناسایی و اندازه‌گیری

دستگاه فراصوت ۱۷۰ W، ۳۵ kHz مدل "Elma T460/H"

دستگاه XRD مدل Bruker-SMIEENS D 5000

دستگاه UV-Vis مدل SHIMADZU 1700

دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل "Zeiss"

"EM 80-900 keV"

مدل EDX Thermo Noran

دستگاه BET مدل "Belsorp mini II"

### روش کار بررسی فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های تهیه شده

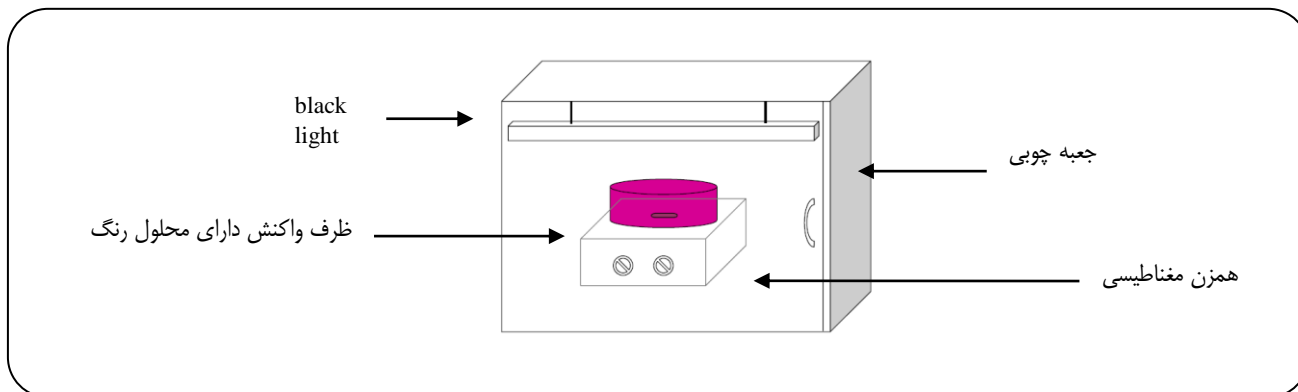
کلیه کارهای عملی این پروژه در یک سامانه راکتور نوری ناپیوسته در داخل یک محفظه چوبی انجام گرفته که در شکل ۱ نشان داده شده است.

الکترون - حفره می‌باشد. سرعت بالای باز ترکیبی الکترون - حفره پدید آمده، مهم‌ترین عامل محدود کننده کارایی و فعالیت ذره ها در تخریب آلاینده‌های آلی محسوب می‌شود [۵].  
دوپه کردن فلزهای با نیمه رساناها یک راه مناسب برای بهبود فعالیت کاتالیست نوری آن هاست که به عنوان یک عامل مهم برای به دام انداختن جفت الکترون - حفره عمل می‌کند یعنی ماندگاری این بارهای پرانرژی را افزایش می دهد و از ترکیب شدن دوباره آن‌ها جلوگیری می‌کند [۶]. اگر چه، گزارش‌های بسیاری در زمینه دوپه کردن فلزهای با نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید وجود دارد ولی در زمینه دوپه کردن همزمان دو فلز گوناگون با نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید پژوهش‌های اندکی گزارش شده است [۷].

تاکنون روش‌های بسیاری برای تهیه نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید مورد استفاده قرار گرفته است [۸]. دیده شده است که روش‌های گوناگون، نتیجه‌های متفاوتی در پی دارند [۹] و حتی در یک روش خاص، استفاده از مقدارهای متفاوت ماده های اولیه منجر به تولید ذره‌ها با اندازه های متفاوت می‌شود [۱۰]. با وجودی که گزارش‌های بسیاری در زمینه روش‌های گوناگون تهیه نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید ارائه شده است، ولی در مورد اهمیت و تاثیر روش‌های گوناگون تهیه بر روی ویژگی‌ها و فعالیت نمونه‌ها، پژوهش‌های مقایسه ای انجام نگرفته است. در این پژوهش، نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  با دو روش هیدروترمال و سل - ژل تهیه شده اند. هدف از این کار پژوهشی، مقایسه ویژگی‌ها و فعالیت کاتالیست نوری نمونه‌های تهیه شده با یکدیگر و نیز مطالعه ارتباط بین ساختار کاتالیست نوری، اندازه ذره‌ها و اندازه سطح ویژه با فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره ها و نیز مطالعه تاثیر روش تهیه بر روی این ویژگی‌هاست. همچنین در این پژوهش، اثر درصد مولی نقره و روی بر روی فعالیت کاتالیزگری نوری نمونه تهیه شده مورد مطالعه قرار گرفته و میزان انرژی الکتریکی مصرفی برای حذف MeO از آب به وسیله نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  تهیه شده با هر دو روش سل - ژل و هیدروترمال محاسبه و با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

### بخش تجربی

تیتانیم تترا ایزو بوتوکسید، اتانول، نیتریک اسید، نقره نیترات و روی نیترات، از فراورده‌های شرکت مرک خریداری و مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۱- شمای راکتور نوری مورد استفاده.

با ولتاژ ۴۰ kW و جریان ۳۰ mA ثبت شده اند. قطر متوسط ذره‌های تهیه شده با استفاده از طیف‌های XRD و با معادله‌ای به نام معادله دبای - شرر<sup>(۱)</sup> به صورت زیر محاسبه شد [۱۱]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این معادله k ثابتی معادل با ۰٫۸۹،  $\lambda$  طول موج اشعه X معادل با ۰٫۱۵۴۰۵۶ nm،  $\beta$  پهنای پیک در نصف مقدار بیشینه و  $\theta$  نصف زاویه دیفراکسیون می‌باشد. درصد فازهای آناتاز و روتیل موجود در ساختار بلوری با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد [۱۲]:

$$\text{درصد فاز روتیل} = \frac{100}{1 + 0.8 \left( \frac{I_A}{I_R} \right)} \quad (2)$$

در این معادله  $I_A$  و  $I_R$  به ترتیب شدت پیک واقع در  $2\theta = 25.5^\circ$  (اصلی) برای آناتاز و شدت پیک واقع در  $2\theta = 27.42^\circ$  (اصلی) برای روتیل هستند.

در طیف XRD نانوذره‌های تهیه شده، پیک‌های واقع در  $2\theta$ های  $25.5^\circ$  (اصلی)،  $37^\circ$ ،  $48^\circ$ ،  $55^\circ$ ،  $56^\circ$  و  $62^\circ$  مربوط به فاز آناتاز و پیک‌های واقع در  $2\theta$ های  $27.5^\circ$  (اصلی)،  $36^\circ$ ،  $48^\circ$ ،  $42^\circ$  و  $57^\circ$  مربوط به فاز روتیل می‌باشد. همچنین در بررسی طیف‌های XRD این نانوذره‌ها مشخص شده است که پهنای پیک انعکاس دهنده اندازه ذره‌ها و شدت پیک انعکاس دهنده بلورینگی نمونه‌هاست [۱۳].

طیف‌های XRD نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  تهیه شده

به‌منظور بررسی فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های تهیه شده، ۴۰ mg از کاتالیست نوری موردنظر با ترازو به دقت وزن شده و در یک بالن ۱۰۰ mL ریخته شد و حدود ۵۰ mL آب مقطر به آن افزوده شد. بالن محتوی کاتالیست نوری در حمام فراصوت به مدت ۱۰ min در معرض امواج فراصوت قرار داده شد تا سوسپانسیون کاتالیست نوری تهیه شود. سوسپانسیون واکنش از افزودن ۲۰ mg/L از MeO در درون بالن دارای کاتالیست نوری تهیه شد. ۱۰۰ mL از سوسپانسیون کاتالیست نوری و آلاینده درون راکتور نوری وارد شد. این سوسپانسیون در تاریکی به مدت ۳۰ min هم زده شد تا تعادل جذب سطحی برقرار شود. بعد از گذشت این زمان، حدود ۵ mL از نمونه برداشته شده و در لوله آزمایش ریخته شد، این لوله آزمایش بیانگر نمونه در زمان تابش‌دهی صفر بود. لامپ روشن شد و در هر ۵ دقیقه به مقدار ۵ میلی لیتر نمونه‌برداری شد. سپس نمونه‌های موجود در لوله‌های آزمایش در دستگاه سانتیفریوژ به مدت ۳۰ min سانتیفریوژ شد تا ذره‌های کاتالیست موجود به طور کامل جدا شوند. جذب نمونه‌های سانتیفریوژ شده در  $\lambda_{max} = 465$  nm با استفاده از دستگاه پرتو سنجی UV-Vis خوانده شد.

## نتیجه‌ها و بحث

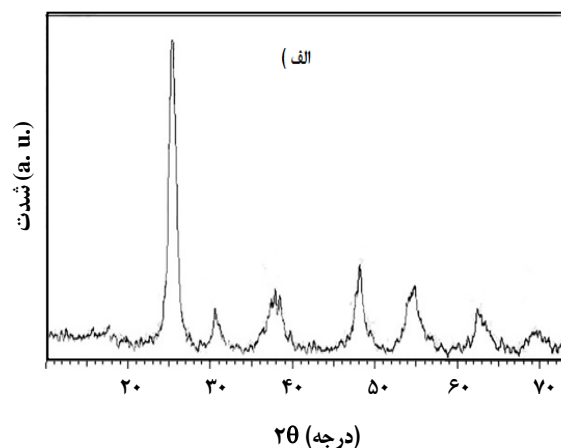
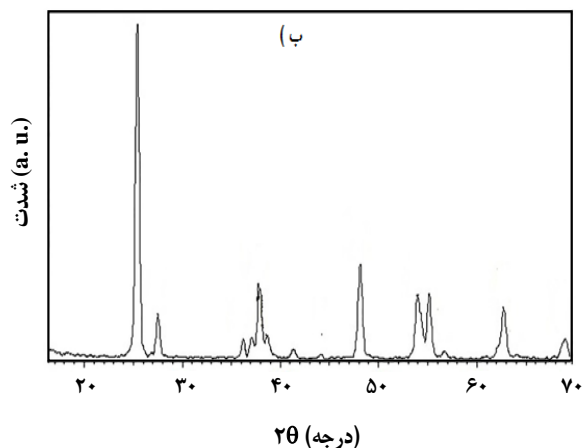
### تعیین مشخصه‌های نانوذره‌های $Ag/Zn-TiO_2$

مطالعه‌های پراش پرتو X نانوذره‌های تهیه شده با استفاده از پرتو XRD اندازه و درصد فازهای نانوذره‌های تهیه شده، با پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های XRD مربوط به نانوذره‌های تهیه شده در بازه‌ی  $2\theta = 20-70$

(۱) Debye-Scherrer

جدول ۱- اندازه و نسبت فازها در کاتالیزگرهای نوری تهیه شده.

کاتالیست	درصد فاز		قطر ذره ها (نانومتر)	
	آناناز	روتیل	آناناز	روتیل
کاتالیست نوری Ag/Zn-TiO <sub>2</sub> تهیه شده با روش هیدروترمال	۱۰۰	-	۷٫۲	-
کاتالیست نوری Ag/Zn-TiO <sub>2</sub> تهیه شده با روش سل-ژل	۸۶	۱۴	۱۹	۱۹

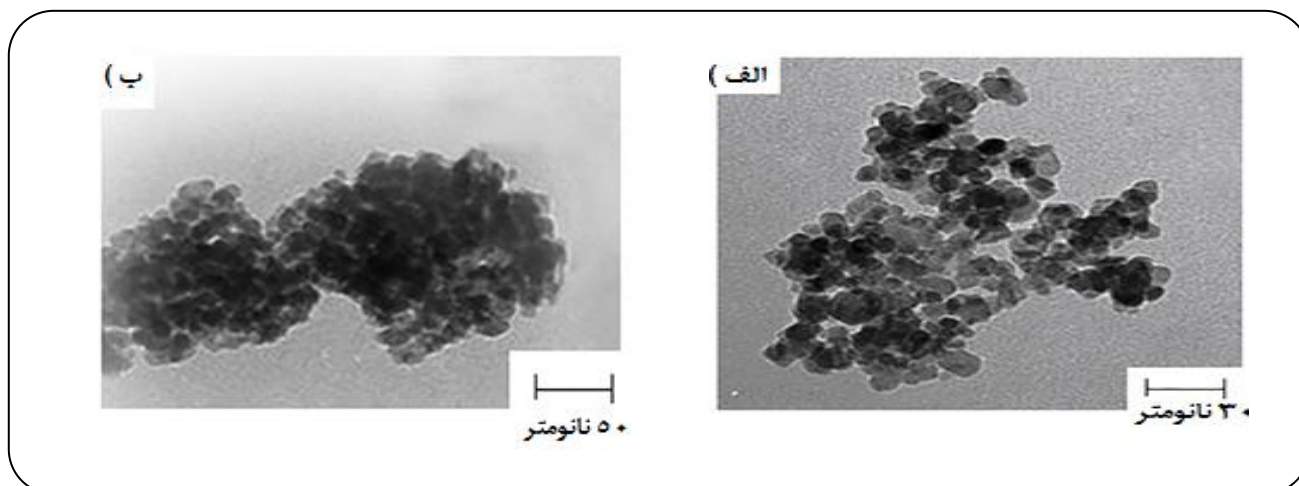
شکل ۲- الگوی XRD نانوذره‌های Ag/Zn-TiO<sub>2</sub> تهیه شده با روش: الف) هیدروترمال و ب) سل-ژل.

### بررسی نتیجه‌های تصویرهای به دست آمده از TEM نانوذره‌های Ag/Zn-TiO<sub>2</sub>

تصویرهای TEM نانوذره‌های تهیه شده با روش هیدروترمال و سل-ژل (۰٫۷۵ درصد مولی نقره و ۰٫۵ درصد مولی روی) در شکل ۳- الف و ۳- ب نشان داده شده است. این تصویرها نشان می‌دهند کاتالیست‌های نوری تهیه شده در ابعاد نانو می‌باشند. برای نانوذره‌های به دست آمده از روش هیدروترمال، توزیع یکنواختی از ذره‌ها با ساختار کروی قابل دیدن است. همان‌گونه که در شکل ۳- ب دیده می‌شود نانو ذره‌های به دست آمده از روش سل-ژل تجمع و انباشتگی نسبتاً بالایی را نشان می‌دهند. با توجه به انباشتگی کمتر ذره‌های به دست آمده از روش هیدروترمال نسبت به روش سل-ژل، سطح ویژه بزرگ‌تری برای نانوذره‌های به دست آمده از روش هیدروترمال قابل دستیابی است و در نتیجه توانایی جذب سطحی کاتالیست نوری به طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۱۵]. میانگین اندازه نانوذره‌های تهیه شده کمتر از ۲۰ نانومتر است که با نتیجه‌های به دست آمده از الگوهای XRD (فرمول دبای - شرر) مطابقت دارد.

با روش هیدروترمال و سل-ژل (۰٫۷۵ درصد مولی نقره و ۰٫۵ درصد مولی روی) به ترتیب در شکل‌های ۲- الف و ۲- ب نشان داده شده است. فازها و اندازه ذره‌های کاتالیست‌های نوری تهیه شده نیز در جدول ۱ گزارش شده است.

بررسی طیف‌های XRD نانوذره‌های تهیه شده با روش‌های گوناگون نشان داد نوع روش تهیه کاتالیست‌های نوری در اندازه ذره‌ها و فازهای تشکیل دهنده نانوذره‌ها تاثیرگذار می‌باشد. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود نانوذره‌های به دست آمده از روش سل-ژل، مخلوطی از دو ساختار بلوری آناناز و روتیل را نشان دادند. در حالی که نانوذره‌های به دست آمده از روش هیدروترمال، ساختار بلوری آناناز خالص با اندازه ذره ۷٫۲ نانومتر را نشان دادند. همچنین هیچ پیکی از نقره یا روی در طیف‌های XRD مربوط به کاتالیست‌های نوری Ag/Zn-TiO<sub>2</sub> تهیه شده با هر دو روش دیده نشد که اشاره به این دارد فناوری هیدروترمال و سل-ژل با بهره‌گیری از فلز را بر روی کاتالیست نوری TiO<sub>2</sub> پراکنده ساخته است [۱۴].



شکل ۳- تصویر TEM نانوذره‌های  $\text{Ag/Zn-TiO}_2$  تهیه شده با روش: الف) هیدروترمال و ب) سل - ژل.

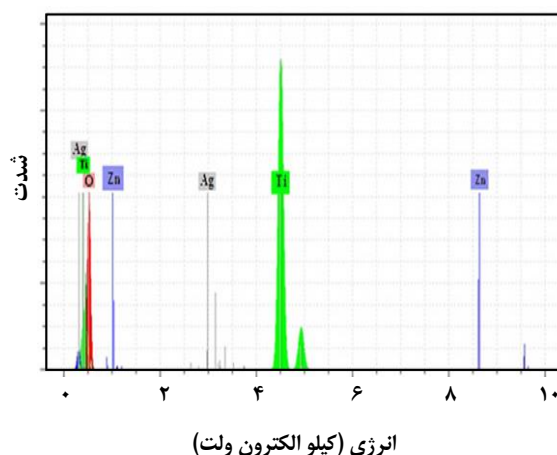
### بررسی اندازه سطح ویژه و توزیع اندازه حفره‌های نانوذره‌های تهیه شده

همدمای جذب - واجذب گاز نیتروژن بر سطح نانوذره‌های تهیه شده با روش هیدروترمال و سل - ژل (۰/۷۵ درصد مولی نقره و ۰/۵ درصد مولی روی) در شکل ۵ نشان داده شده است. نمونه‌ها از همدمای نوع IV طبقه بندی آیوپاک تبعیت می‌کنند که نشانگر وجود ماده‌هایی با ساختار تخلخلی مزوپروس است و یک حلقه پسماند<sup>۱</sup> از نوع  $\text{H}_\beta$  دارند [۱۸].

در جدول ۲، مشخصه‌های ساختاری نانوذره‌های تهیه شده با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفته است. شکل ۶، توزیع اندازه خلل و فرج را نشان می‌دهد که با استفاده از روش BJH و از منحنی واجذب سطحی محاسبه شده است. می‌توان دید که متوسط اندازه خلل و فرج برای نانوذره‌های تهیه شده به روش هیدروترمال و سل - ژل به ترتیب برابر با ۷/۶ و ۸/۹ نانومتر می‌باشد. دیده می‌شود برای نانوذره‌های دیده شده به روش هیدروترمال، اندازه روزنه‌ها کوچک‌تر است. می‌توان نتیجه گرفت که تجمع بلورهای کوچک‌تر، تشکیل روزنه‌های ریزتری را داده است [۱۹].

### بررسی اندازه سطح ویژه نانوذره‌های تهیه شده

مساحت سطح ویژه با استفاده از روش BET و از منحنی جذب سطحی برای نانوذره‌های  $\text{Ag/Zn-TiO}_2$  تهیه شده با روش هیدروترمال و سل - ژل به ترتیب برابر با ۹۸/۱۵ و ۶۵/۹  $\text{m}^2/\text{g}$  به دست آمده است. فرایندهای کاتالیزگری نوری، واکنش‌های شیمیایی هستند



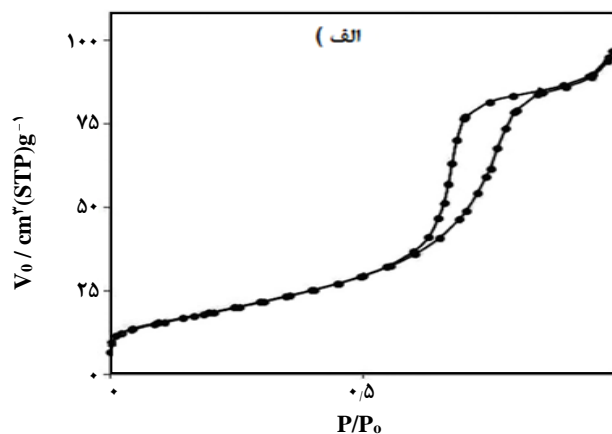
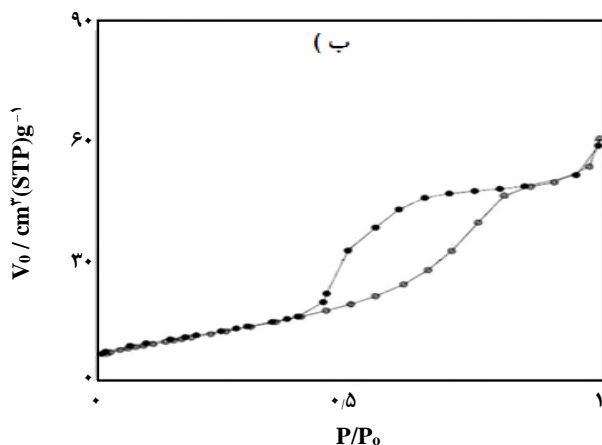
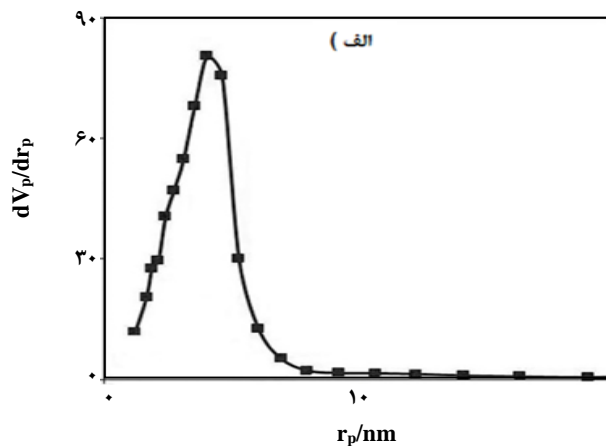
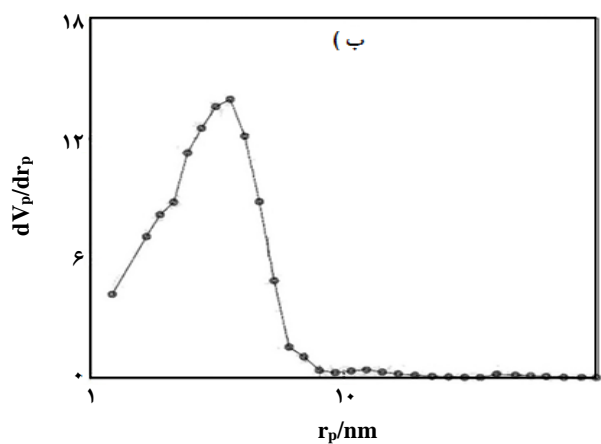
شکل ۴- طیف EDX نانوذره‌های  $\text{Ag/Zn-TiO}_2$  تهیه شده با روش هیدروترمال.

### تجزیه عنصری (EDX) نانوذره‌های $\text{Ag/Zn-TiO}_2$

طیف EDX نانوذره‌های  $\text{Ag/Zn-TiO}_2$  (۰/۷۵ درصد مولی نقره و ۰/۵ درصد مولی روی) تهیه شده با روش هیدروترمال در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به  $\text{Ti}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$  از روی این شکل قابل دیدن است. وجود یون‌های  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Zn}^{+2}$  در کاتالیست نوری تهیه شده، با این تجزیه تأیید می‌شود. امکان تعیین یون‌های فلزی  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Zn}^{+2}$  با مقادیر بسیار پایین از طریق این تجزیه، به توزیع منظم و یکنواخت یون‌های فلزی نسبت داده می‌شود [۱۶، ۱۷].

جدول ۲- بررسی ویژگی‌های ساختاری نانوذره‌های تهیه شده.

نمونه	مساحت سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	حجم کلی خلل و فرج (سانتیمتر مکعب بر گرم)	متوسط اندازه خلل و فرج (نانومتر)
Ag/Zn-TiO <sub>2</sub> تهیه شده با روش هیدروترومال	۹۸٫۱۵	۰٫۱۷۸	۷٫۶
Ag/Zn-TiO <sub>2</sub> تهیه شده با روش سل-ژل	۶۵٫۹	۰٫۱۱۴	۹٫۸

شکل ۴- نمودار همدمای جذب-واجذب گاز نیتروژن بر سطح نانوذره های Ag/Zn-TiO<sub>2</sub> تهیه شده با روش: الف) هیدروترومال و ب) سل-ژل.شکل ۶- نمودار توزیع اندازه خلل و فرج سطح نانوذره‌های Ag/Zn-TiO<sub>2</sub> تهیه شده با روش: الف) هیدروترومال و ب) سل-ژل.

#### بررسی فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های تهیه شده

اثر در صد مولی نقره و روی در میزان حذف MeO به وسیله نانو کاتالیست نوری Ag/Zn-TiO<sub>2</sub> از آب

به منظور تعیین فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های Ag/Zn-TiO<sub>2</sub> و یافتن مقدار بهینه Ag و Zn در کاتالیست نوری Ag/Zn-TiO<sub>2</sub>، یک سری آزمایش‌ها بر روی حذف MeO از آب زیر تابش

که در سطح ذره‌ها انجام می‌گیرند. با افزایش مساحت سطح ذره‌ها، میزان تماس آن‌ها با واکنشگرها افزایش یافته و در نتیجه میزان کارایی آن‌ها در فرایندهای کاتالیزگری نوری بیشتر می‌شود [۲۰]. سطح ویژه بزرگ‌تر کاتالیست نوری Ag/Zn-TiO<sub>2</sub> تهیه شده با روش هیدروترومال در مقایسه با کاتالیست نوری Ag/Zn-TiO<sub>2</sub> تهیه شده با روش سل-ژل می‌تواند دلیلی بر افزایش کارایی آن باشد.

جدول ۳- نسبت‌های مولی  $Ag:Zn$  در نانو ذره‌های تهیه شده  $Ag/Zn-TiO_2$  و ثابت سرعت ظاهری واکنش حذف  $MeO$  از آب.

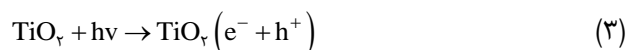
شماره نمونه	درصد مولی روی: نقره	ثابت سرعت ظاهری	شماره نمونه	درصد مولی روی: نقره	ثابت سرعت ظاهری
۱	۰:۱۰۰	۰/۰۳۱۲	۵	۰:۰/۲۵	۰/۰۳۸۲
۲	۰/۲۵:۰	۰/۰۴۱۸	۶	۰/۷۵:۰/۲۵	۰/۰۷۱۱
۳	۰/۷۵:۰	۰/۰۶۱۱	۷	۰/۷۵:۰/۵	۰/۰۸۲۵
۴	۱:۰	۰/۰۵۴۶	۸	۰/۷۵:۰/۷۵	۰/۰۷۵۴

غیرمستقیم، فرایند انتقال بار در سطح را تغییر داده و به عنوان یک گیرنده مؤثر الکترون عمل نماید [۲۳]. کاهش ترکیب دوباره جفت الکترون - حفره می‌تواند منجر به فعالیت کاتالیزگری نوری بالا شود. تراز فرمی  $Ag$  پایین تر از باند هدایتی  $TiO_2$  است و الکترون‌ها می‌توانند به راحتی از باند هدایتی  $TiO_2$  به  $Ag$  منتقل شوند [۲۴]. از این رو، تشکیل سد شاتکی در ناحیه تماس نقره و تیتانیوم دی اکسید امکان پذیر است [۲۲]. در آزمایش‌های مربوط به حذف آلاینده از آب، نقره، الکترون‌های رده شده را در محلول رها می‌سازد. از ترکیب این الکترون‌ها با اکسیژن حل شده در آب، رادیکال هیدروکسیل و سوپر اکسید تشکیل می‌شوند [۲۳]. در هر حال وقتی میزان نقره دوپه شونده بیش‌تر از ۰/۷۵ درصد مولی باشد، کاهش در فعالیت کاتالیزگری نوری دیده می‌شود. همچنین در جدول ۳ تأثیر درصد مولی روی در فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته است. دیده می‌شود دوپه نمودن یون‌های روی تا ۰/۵ درصد مولی، منجر به افزایش فعالیت کاتالیزگری نوری می‌شود. روی نیز همانند نقره تراز فرمی پایین‌تری از تیتانیوم دی اکسید دارد و می‌تواند الکترون‌های تهییج شده را به دام اندازد. ولی هرگاه درصد مولی روی افزایش یابد کاهش در فعالیت کاتالیزگری نوری دیده می‌شود. بنابراین حضور مقدار کمی از فلز در کنار کاتالیست نوری می‌تواند الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده را به دام انداخته و از ترکیب مجدد آنها جلوگیری کند. با توجه به این‌که تراز فرمی  $Ag$  و  $Zn$  پایین تر از  $TiO_2$  است، الکترون‌ها می‌توانند به راحتی از  $TiO_2$  به  $Ag$  و  $Zn$  منتقل شوند [۲۴]. در این حالت امکان ترکیب دوباره این الکترون‌ها با حفره‌های ایجاد شده در سطح  $TiO_2$  وجود ندارد. در نتیجه حفره‌های بیش‌تری در سطح حضور یافته و در واکنش‌های اکسایش  $OH^-$  و  $H_2O$  به رادیکال‌های هیدروکسیل شرکت می‌کنند. رادیکال‌های هیدروکسیل پتانسیل اکسایش بالایی را برای تخریب آلاینده‌ها دارا بوده و مسئول تخریب آلاینده‌ها و تبدیل آنها به  $CO_2$  و  $H_2O$  هستند [۲۵].

black light (36W, 365 nm) در حضور ۴۰۰ mg/L از نانوکاتالیزگری نوری  $Ag/Zn-TiO_2$  تهیه شده با روش سل - ژل انجام گرفت. نتیجه این آزمایش‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. دیده می‌شود با دوپه نمودن نقره و روی به  $TiO_2$ ، فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های به دست آمده به میزان چشمگیری افزایش می‌یابد.

بیش‌ترین میزان تخریب برای نمونه شماره ۷ دیده شد که در آن میزان نقره و روی به ترتیب ۰/۷۵ و ۰/۵ درصد مولی بود. فعالیت کاتالیزگری نوری بالای نمونه شماره ۷ می‌تواند با توجه عامل‌های گوناگون مورد بررسی قرار گیرد:

الف)  $TiO_2$  یک نیمه هادی فعال نوری است و زمانی که زیر تابش نور با انرژی معادل یا بزرگ‌تر از انرژی باند گپ آن واقع می‌شود، الکترون‌ها از تراز والانس به تراز هدایتی برانگیخته می‌شوند و باعث ایجاد حفره‌های مثبت در تراز والانس می‌شوند [۲۱].



ب) نتیجه‌های جدول ۳ نشان می‌دهد با دوپه نمودن نقره تا ۰/۷۵ درصد مولی، ثابت سرعت ظاهری واکنش به میزان چشمگیری افزایش می‌یابد. کلسینه کردن مستقیم نمونه‌های دارای یون‌های نقره، امکان ایجاد ذره‌های نقره را در دمای بالای  $400^\circ C$  با فرایند تخریب گرمایی فراهم می‌سازد [۲۲]. Serry و همکاران، تخریب حرارتی  $Ag_2O$  به  $Ag$  را در سامانه  $TiO_2$  مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۳]. نقره دوپه شده به  $TiO_2$  می‌تواند به طور

اثر محدود کننده فلزهای در فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  می‌تواند چندین دلیل داشته باشد:

الف) پوشش بیش از حد سطح  $TiO_2$  توسط  $Ag$  و  $Zn$  باعث کاهش میزان رسیدن نور به سطح  $TiO_2$  شده در نتیجه میزان تولید الکترون-حفره کاهش یافته و باعث پایین آمدن فعالیت کاتالیزگری نوری  $TiO_2$  می‌شود [۲۸].

ب) نشست  $Ag$  و  $Zn$  بر روی سطح  $TiO_2$  سایت‌های فعال موجود در سطح آن را که برای واکنش کاتالیزگری نوری مناسب می‌باشد اشغال نموده و باعث کاهش فعالیت  $TiO_2$  می‌شوند [۲۹].

ج) مقدار اضافی  $Ag$  و  $Zn$  می‌تواند به عنوان مرکز ترکیب الکترون - حفره عمل کرده و سرعت تخریب کاتالیزگری نوری را کاهش دهد [۳۰، ۳۱].

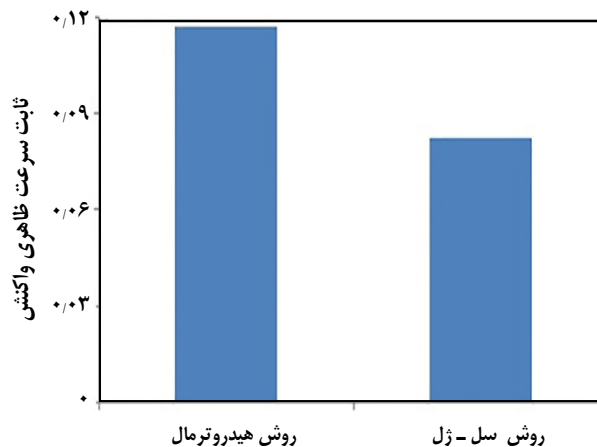
د) با افزایش میزان  $Ag$  و  $Zn$ ، احتمال ربوده شدن حفره‌ها به وسیله ذره‌های فلزهای افزایش می‌یابد. در نتیجه احتمال واکنش حفره‌ها با آلاینده‌های جذب شده بر سطح کاتالیست نوری کم‌تر می‌شود.

#### بررسی تأثیر روش تهیه بر روی فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌ها

پژوهش حاضر نشان داد روش تهیه نانوذره‌ها تأثیر به‌سزایی در فعالیت کاتالیزگری نوری آن‌ها داراست. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود نانو ذره‌های به دست آمده از روش هیدروترمال، فعالیت بالاتری را نسبت به نانو ذره‌های به دست آمده از روش سل - ژل دارا هستند. بررسی‌ها نشان داده است فعالیت کاتالیزگری نوری نانو ذره‌ها به شدت وابسته به اندازه ذره‌ها، سطح ویژه کاتالیست‌های نوری و ریخت شناسی و مورفولوژی نمونه‌ها است [۳۲]. بر این اساس، فعالیت کاتالیزگری نوری بالای نمونه تهیه شده با روش هیدروترمال می‌تواند با توجه موردهای زیر بررسی شود:

الف) طبق نتیجه‌های به دست آمده از XRD، نانوذره‌های تهیه شده با روش سل - ژل ترکیبی از ۸۶٪ فاز آاناتاز و ۱۴٪ فاز روتیل را نشان دادند. درحالی که، برای نانو ذره‌های تهیه شده با روش هیدروترمال، فاز آاناتاز خالص دیده شد. همان‌گونه که می‌دانیم در فعالیت کاتالیزگری نوری، فاز آاناتاز فاز برتر بوده و نسبت به روتیل و بروکسیت، فعالیت بهتری را نشان می‌دهد.

ب) سرعت ترکیب دوباره الکترون - حفره بستگی به اندازه ذره‌ها دارد از این رو اندازه ذره‌های کاتالیست‌های نوری پارامتر مهمی در فعالیت‌های کاتالیزگری نوری محسوب می‌شود. وقتی ذره‌ها در ابعاد نانو تهیه می‌شوند بسیاری از خاصیت‌های



شکل ۷- اثر روش تهیه بر ثابت سرعت ظاهری واکنش حذف کاتالیزگری نوری MeO از آب.

میزان رادیکال‌های هیدروکسیل و الکترون - حفره‌های ایجاد شده تأثیر مستقیمی در فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌ها دارد. می‌توان نتیجه گرفت در نمونه شماره ۷ با ۰.۷۵ درصد مولی نقره و ۰.۵ درصد مولی روی، سرعت جدا شدن الکترون - حفره و تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار بالاست. در نانو ذره‌های تهیه شده، مقدار بهینه روی دوپه شده در مقایسه با مقدار بهینه نقره دوپه شده پایین است. باید اشاره کرد شعاع یونی فلزهای دوپه شونده عامل مهمی است که می‌تواند میزان فعالیت کاتالیزگری نوری تیتانیم دی اکسید را تحت تأثیر قرار دهد [۲۶]. در فرایندهای کاتالیزگری نوری، یون‌های فلزی دوپه شده با شعاع یونی بزرگ‌تر از  $Ti^{4+}$  (مانند نقره) که محل‌های درون شبکه ای را اشغال می‌کنند، نسبت به یون‌های فلزی دوپه شده با شعاع یونی نزدیک‌تر به  $Ti^{4+}$  (نظیر روی) که جایگزین یون‌های تیتانیم در شبکه بلوری  $TiO_2$  می‌گردند، بسیار مفیدتر و مؤثرتر عمل می‌کنند. یون‌های فلزی واقع شده در محل‌های درون شبکه ای در فرایند جداسازی بار و جلوگیری از ترکیب دوباره جفت الکترون - حفره تأثیر به‌سزایی دارند. بر اساس این پژوهش‌ها، نقره و روی به طور جداگانه، الکترون‌های تهییج شده را به تله انداخته و با جلوگیری از ترکیب دوباره الکترون - حفره باعث بهبود فعالیت کاتالیزگری نوری می‌شوند.  $Riaz$  و همکاران نشان دادند فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های  $Fe/TiO_2$  در حذف آلاینده Orange II بسیار بالاست [۲۷]. در هر حال وقتی مقدار نقره و روی خیلی زیاد باشد، کاهش در فعالیت نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  دیده می‌شود.



در این معادله،  $E_{EO}$  با واحد  $kWh/m^3order$  به عنوان کیلووات ساعت‌های مورد نیاز از انرژی الکتریکی برای کاهش غلظت آلاینده در واحد حجم آب آلوده شده تعریف می‌شود.  $P_{el}$  توان الکتریکی ورودی به سامانه بر حسب کیلووات،  $t$  زمان تابش بر حسب دقیقه،  $V$  حجم آب موجود در راکتور بر حسب لیتر و  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت‌های آغازین و پایانی آلاینده می‌باشند.

میزان انرژی الکتریکی مصرفی نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  تهیه شده با دو روش هیدروترمال و سل - ژل در فرایند حذف  $MeO$  از آب با استفاده از داده‌های به دست آمده برای ثابت سرعت ظاهری و به کمک معادله‌ی (۸) در جدول ۴ گزارش شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود میزان انرژی الکتریکی مصرفی برای حذف  $MeO$  از آب به وسیله نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  تهیه شده با روش هیدروترمال، کمتر از میزان انرژی الکتریکی مصرفی برای حذف  $MeO$  از آب به وسیله نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  تهیه شده با روش سل - ژل می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  به روش هیدروترمال و سل - ژل تهیه شدند. ساختار و ریخت شناسی نانوذره‌های تهیه شده با روش‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  فعالیت بالاتری را نسبت به نانوذره‌های  $TiO_2$ ،  $Ag-TiO_2$  و  $Zn-TiO_2$  در حذف متیل اوراتر از خود نشان دادند. چنین فعالیتی می‌تواند به اثر دوپه نمودن هم‌زمان دو فلز در ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و مکانیسم انتقال بار نسبت داده شود. همچنین تأثیر روش تهیه در ساختار بلوری نانوذره‌ها، اندازه نانوذره‌ها و سطح ویژه کاتالیست‌های نوری مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد نانوذره‌های تهیه شده با روش هیدروترمال فعالیت کاتالیزگری نوری بالاتری نسبت به نانوذره‌های تهیه شده با روش سل - ژل دارا می‌باشند. بر اساس کار پژوهشی انجام شده، می‌توان نتیجه گرفت ساختار بلوری و نوع فازها، اندازه ذره‌ها، مساحت سطح ویژه و نیز مورفولوژی نانوذره‌های تهیه شده به شدت وابسته به روش تهیه بوده و ارتباط مستقیم با فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌ها دارد.

### قدردانی

از دانشگاه پیام نور به دلیل حمایت‌های مالی در انجام این پروژه تقدیر و تشکر می‌شود.

جدول ۴- مقدارهای  $E_{EO}$  در حذف  $MeO$  به وسیله نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  تهیه شده با دو روش هیدروترمال و سل - ژل.

روش	انرژی الکتریکی مصرفی
هیدروترمال	۴۸٫۲۱
سل - ژل	۶۸٫۴۲

فیزیکی و شیمیایی آن‌ها تغییر می‌یابد. در این حالت اختلاف‌های کوچک در اندازه ذره‌ها منجر به تغییرهای بزرگ در نسبت سطح به حجم می‌شود و سرعت ترکیب الکترون - حفره را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۳]. کاتالیست تهیه شده با روش هیدروترمال، با وجود دارا بودن اندازه ذره‌های ریزتر، فعالیت کاتالیزگری نوری بالاتری را نشان دادند.

ج) سطح ویژه بزرگ در کاتالیست‌های نوری به عنوان عاملی مهم در واکنش‌های تخریب کاتالیزگری نوری محسوب می‌شود. زیرا تعداد بیش‌تری از مولکول‌های آلی بر روی کاتالیست نوری جذب سطحی شده و سرعت واکنش را افزایش می‌دهند [۳۴]. انباشتگی کمتر ذره‌های به دست آمده از روش هیدروترمال نسبت به روش سل - ژل (تصویرهای SEM)، سطح ویژه بزرگ‌تری برای نانوذره‌ها فراهم آورده و در نتیجه توانایی جذب سطحی کاتالیست نوری را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد. نانوذره‌های  $Ag/Zn-TiO_2$  سنتز شده با روش هیدروترمال به دلیل دارا بودن سطح ویژه بزرگ‌تر، فعالیت کاتالیزگری نوری بیش‌تری از خود نشان می‌دهند.

### ارزیابی انرژی الکتریکی به ازای هر مرتبه در فرایند کاتالیزگری نوری

از میان عامل‌های مهمی که در انتخاب فناوری تصفیه پساب نقش دارند، اغلب عامل اقتصادی نقش مهم‌تری را بازی می‌کند [۳۵]. از آنجا که فرایند کاتالیست ناهمگن نوری برای انجام، نیاز به انرژی الکتریکی دارد میزان انرژی الکتریکی مصرفی به عنوان عاملی مهم در ارزیابی هزینه‌های تصفیه در صنعت در نظر گرفته می‌شود و قسمت بیش‌تری از هزینه‌های عملیاتی را به خود اختصاص می‌دهد. برای یک راکتور ناپیوسته  $E_{EO}$  به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۶]:

$$E_{EO} = \frac{P_{el} \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log(C_0/C)} \quad (8)$$

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۹/۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۱۰

## مراجع

- [1] Khataee A.R., Kasiri M.B., Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in the Presence of Nanostructured Titanium Dioxide: Influence of the Chemical Structure of Dyes, *J. Molecul. Catal. A: Chem.*, **328**: 8-26 (2010).
- [2] Sheikhnejad-Bishe O., Zhao F., Rajabtabar-Darvishi A., Khodadad E., Mostofizadeh A., Huang Y., Influence of Temperature and Surfactant on the Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**: 4230-4240 (2014).
- [۳] صفائی، مریم؛ روش تهیه، مکانیسم رشد و کاربرد نانولوله های تیتانیا/تیتانیاتی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۷۸: ۱ تا ۲۲ (۱۳۹۴).
- [4] Mohammadi R., Eskandarloo H., Mohammadi M., Application of Artificial Neural Network (ANN) for Modeling of Dyes Decolorization by Sn/Zn-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Desal. Wat. Treat.*, **55**: 1922-1933 (2015).
- [5] Mohammadi R., Massoumi B., Rabani M., Photocatalytic Decomposition of Amoxicillin Trihydrate Antibiotic in Aqueous Solutions under UV Irradiation Using Sn/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Int. J. Photoenergy*, **51**: 1-12 (2012).
- [6] Nguyen T.B., Hwang M.J., Ryu K.S., Synthesis and High Photocatalytic Activity of Zn-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Sol-gel and Ammonia-Evaporation Method, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**: 243-247 (2012).
- [7] Thanh-Binh N., Dubois J.L., Kaliaguine S., Ammoxidation of Acrolein to Acrylonitrile Over Bismuth Molybdate Catalysts, *Appl. Catal. A: General*, **520**: 7-12 (2016).
- [8] Gibson L. T., Mesosilica Materials and Organic Pollutant Adsorption: Part B Removal from Aqueous Solution, *Chem. Soc. Rev.*, **43**: 5173-5182 (2014).
- [9] Wen Z., Zhang Y., Dai C., Sun Z., Nanocasted Synthesis of Magnetic Mesoporous Iron-Cerium Bimetal Oxides (MMIC) as an Efficient Heterogeneous Fenton-Like Catalyst for Oxidation of Arsenite, *Journal of Hazardous Materials*, **287**: 225-233 (2015).
- [10] Lee K.M., Suryanarayanan V., Ho K.C., Influences of Different TiO<sub>2</sub> Morphologies and Solvents on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Power Sources.*, **188**: 635-641 (2009).
- [11] Wu C.T., Chen P.Y., Chen J.G., Suryanarayanan V., Ho K.C., Detection of Nicotine Based on Molecularly Imprinted TiO<sub>2</sub>-Modified Electrodes, *Anal. Chimica. Acta.*, **633**, 119-126 (2009).

- [12] Zhang K., Wang X., Guo X., He T., Feng Y., Preparation of Highly Visible Light Active Fe-N co-Doped Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Photocatalyst by Fast Sol-Gel Method, *J. Nanoparticle Res.*, **16**: 2246-2260 (2014).
- [13] Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M., Batch and Column Studies on Biosorption of Acid Dyes on Fresh Water Macro Alga *Azolla Filiculoides*, *J. Hazard. Mater. B*, **125**: 121-129 (2005).
- [14] Vijayaraghavan K., Yun Y.S., Biosorption of CI Reactive Black 5 from Aqueous Solution Using Acid-Treated Biomass of Brown Seaweed *Laminaria sp*, *Dyes. Pigments*, **76**: 726-732 (2008).
- [15] Sharma R., Shaw R., Tiwari S., Tiwari S., Nano-Titania Decorated Fly Ash as Self-Cleaning Antibacterial Cool Pigment, *ACS. Sust. Chem. Eng.*, **3**: 2796-2803 (2015).
- [16] Lu D., Zhang M., Zhang Z., Li Q., Wang X., Yang J., Self-Organized Vanadium and Nitrogen co-Doped Titania Nanotube Arrays with Enhanced Photocatalytic Reduction of  $\text{CO}_2$  Into  $\text{CH}_4$ , *Nanoscale. Res. Let.*, **9**: 272-281 (2014).
- [17] Madhusudan P., Zhang J., Cheng B., Liu G., Photocatalytic Degradation of Organic Dyes with Hierarchical  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CO}_3$  Microstructures under Visible-Light, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**: 231-240 (2013).
- [18] Madhusudan P., Ran J., Zhang J., Yu J., Liu G., Novel Urea Assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchical  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CO}_3$  Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity, *Appl. Catal. B*, **110**: 286-295 (2014).
- [19] Fresno, F., Coronado J.M., Tudela D., Soria J., Influence of the Structural Characteristics of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  Nanoparticles on their Photocatalytic Activity for the Elimination of Methylcyclohexane Vapors, *Appl. Catal. B. Environment*, **55**: 159-167 (2005).
- [20] Nolan N.T., Seery M.K., Pillai S.C., Crystallization and Phase-Transition Characteristics of Sol-Gel-Synthesized Zinc Titanates, *Chem. Mater.*, **23**: 1496-1504 (2011).
- [21] Mohammadi R., Massoumi B., Sn/Cu- $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Produced via Sol-Gel Method: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **88**: 1184-1190 (2014).
- [22] Seery M. K., George R., Floris P., Pillai S. C., Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **189**: 258-263 (2007).
- [23] Georgekutty R., Seery M. K., Pillai S. C., A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 13563-13570 (2008).
- [24] Natarajan T.S., Bajaj H.C., Tayade R.J., Preferential Adsorption Behavior of Methylene blue Dye onto Surface Hydroxyl Group Enriched  $\text{TiO}_2$  Nanotube and Its Photocatalytic Regeneration, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **433**: 104-114 (2014).

- [25] Zhu L. P., Xiao H. M., Zhang W. D., Yang G., Fu S. Y., One-Pot Template-Free Synthesis of Monodisperse and Single-Crystal Magnetite Hollow Spheres by a Simple Solvothermal Route, *Cryst. Growth. Design*, **8**: 957-963 (2008).
- [26] Tayade R. J., Kulkarni R. G., Jasra R. V., [Photocatalytic Degradation of Aqueous Nitrobenzene by Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**: 922-927 (2006).
- [27] Riaz N., Chong F. K., Dutta B. K., Man Z. B., Khan M. S., [Photodegradation of Orange II under Visible Light Using Cu-Ni/TiO<sub>2</sub>: Effect of Calcination Temperature](#), Nuraela E., *Chem. Eng. J.*, **185**: 108-119 (2012).
- [28] Natarajan T.S., Natarajan K., Bajaj H.C., Tayade R.J., [Enhanced Photocatalytic Activity of Bismuth-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes under Direct Sunlight Irradiation for Degradation of Rhodamine B Dye](#), *J. Nanoparticle. Res.*, **15**: 1669-1686 (2013).
- [29] Sobana N., Muruganadham M., Swaminathan M., [Nano-Ag Particles Doped TiO<sub>2</sub> for Efficient Photodegradation of Direct Azo Dyes](#), *J. Molecul. Catal. A: Chem.*, **258**: 124-132 (2006).
- [30] Velmurugan R., Subash B., Krishnakumar B., Swaminathan M., [Solar Photocatalytic Treatment of Gelatin Industry Effluent: Performance of Pilot Scale Reactor with Suspended TiO<sub>2</sub> and Supported TiO<sub>2</sub>](#), *Ind. J. chem. Technol.*, **23**: 139-145 (2016).
- [31] Pourata R., Khataee A. R., Aber S., Daneshvar N., [Removal of the Herbicide Bentazon from Contaminated Water in the Presence of Synthesized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders under Irradiation of UV-C Light](#), *Desalination*, **249**: 301-307 (2009)
- [32] Parra R., Ramajo L.A., Goes M.S., Varela G.A., Castro M.S., [From Tin Oxalate to \(Fe, Co, Nb\)-Doped SnO<sub>2</sub>: Sintering Behavior, Microstructural and Electrical Features](#), *Mater. Res. Bulletin*, **43**: 3202-3211 (2008).
- [۳۳] احمدی اسب چین، سلمان؛ مقایسه مطالعه سینتیکی و هم دمای جذب زیستی نیکل به وسیله باکتری و جلبک های قرمز و قهوه ای، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۷۷**: ۴۱ تا ۴۸ (۱۳۹۴)
- [34] Subash B., Krishnakumar B., Sobral A.J.F.N., Surya C., Senthilraja A., Swaminathan M., , [Shanthi M., Synthesis, Characterization and Daylight Active Photocatalyst with Antiphoto-corrosive Property for Detoxification of Azo Dyes](#), *Separat. Purificat. Technol.*, **164**: 170-181 (2016).
- [35] Mohammadi R., Massoumi B., Eskandarloo H., [Preparation and Characterization of Sn/Zn/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Enhanced Amoxicillin Trihydrate Degradation](#), *Desal. Wat. Treat.*, **53**: 1995-2004 (2015).
- [36] Liu Y., Zhang J., Sheng C., [Study on the Kinetics of NO Removal from Simulated Flue Gas by a Wet Ultraviolet/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process](#), *Energy. Fuels*, **25**: 1547-1552 (2011).