

# تأثیر روش سنتز و حضور اکسید فلزها به عنوان بهبود دهنده برای بهبود فعالیت کاتالیستی نوری تیتانیا - سیلیکا در تخریب آلاینده رنگی

مصطفی فتحی، امین بازیاری\*، محمدرضا دهقانی

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش عملکرد کاتالیست تیتانیا-سیلیکا با درصدهای وزنی گوناگون در فرایند تخریب کاتالیستی نوری آلاینده رنگی رودامین ب تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین دو روش سنتز تلقیح خشک و تر مقایسه شدند و مشخص شد میزان تخریب کاتالیستی نوری در روش تلقیح تر نسبت به تلقیح خشک بیش تر است. برای بهبود بیش تر فعالیت کاتالیستی نوری از اکسید فلزهای تنگستن، بیسموت، سریم، وانادیوم، آهن، مس، نقره، نیکل و روی بر پایه تیتانیا - سیلیکا به عنوان بهبود دهنده استفاده شد. از فناوری‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و دفع نیترژن ( $N_2$  adsorption-desorption) برای تعیین مشخصه و جستجوی رابطه ساختار-عملکرد این نانوساختارها استفاده شد. بررسی ها نشان داد که تخریب کاتالیستی نوری به روش تلقیح تر با حضور اکسید فلزی تنگستن با درصد وزنی ۳ در شرایط  $pH=6$  و  $10\text{ mg/L}$  غلظت اولیه رودامین ب،  $1\text{ g/L}$  مقدار کاتالیست،  $25^\circ\text{C}$  دمای محلول آلاینده رنگی و در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه به میزان تبدیل ۹۸٪ می‌رسد.

**واژگان کلیدی:** تیتانیا-سیلیکا؛ تلقیح خشک و تر؛ اکسید فلزی؛ نانو کاتالیست نوری؛ رودامین ب؛ نور فرابنفش.

**KEYWORDS:** Titania-silica; Wet and dry impregnation; Metal oxide; Nanophotocatalyst; Rhodamine B; Ultraviolet light.

## مقدمه

انجام شده در این زمینه و تلاش برای کارآمدتر کردن این روش بیانگر اهمیت این موضوع است [۱]. در حال حاضر آلودگی محیط زیست، به عنوان یک مشکل و معضل جهانی مطرح است. رنگ‌ها از جمله خطرناک‌ترین گروه‌های ترکیب‌های شیمیایی یافت شده در پساب‌های صنعتی بوده که بنا به دلیل‌هایی مانند کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن، ایجاد اختلال در انجام فرایند فتوسنتز در منابع آبی از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشند [۱].

فعالیت‌های صنعتی و زندگی انسان‌ها مقدار زیادی پساب تولید می‌کند، که دفع آن در محیط‌های طبیعی اثرهای زیادی بر روی محیط‌زیست می‌گذارد. این واقعیت‌ها به همراه نیاز به بازچرخش این آب برای استفاده‌های دوباره، تصفیه پساب را برای رسیدن به کیفیت مناسب ضروری می‌سازد. ابداع و استفاده از روش‌های کاتالیستی نوری تحول عظیمی را در حذف آلاینده‌های محیط‌زیست به وجود آورده است، همچنان که فعالیت‌های علمی و صنعتی

\*E-mail: abazyari@iust.ac.ir

\*عهده‌دار مکاتبات

آن‌ها می‌کاهد و در نتیجه پراکندگی تیتانیا و به تبع آن فعالیت کاتالیستی نوری در مقدار بالاتری حفظ می‌شود [۷]. موگاتان و همکاران از کاتالیست اکسید مخلوط  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  در فرایند کاتالیستی نوری استفاده کردند و توانستند به میزان تخریب ۹۱٪  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClIN}_2\text{O}_3$  یک رنگ دیکلوفناک زیر تابش نور مرئی در مدت زمان ۴ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  و بازده ۸۰٪ طی ۴ سیکل مداوم دست یابند [۸]. طاهیر و همکاران به مطالعه و بررسی از بین بردن آسپیرین (استیل سالیسیلات) و کافئین (متیل توبرومین) از محیط آبی با استفاده از نانوکاتالیست نوری چند سازه  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2@g\text{-C}_3\text{N}_4$  پرداختند. چند سازه WTCN دارای فعالیت کاتالیستی نوری بالاتری در مقایسه با  $\text{WO}_3$  و  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  برای تخریب آسپیرین و کافئین است. اختلاط  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  در چند سازه  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  از نظر عملکرد کاتالیستی نوری برای هر دو آلاینده مهم است. تخریب آسپیرین (استیل سالیسیلات) و کافئین (متیل توبرومین) به ترتیب به میزان ۹۸٪ و ۹۷٪ با استفاده از نانو کاتالیست نوری WTCN در مدت زمان ۹۰ دقیقه زیر تابش نور مرئی به دست آمد [۹].

**مالیگاوتی و همکاران** با بارگذاری نقره بر روی نانو چند سازه  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  با روش سنتز هیدروترمال به بررسی تخریب کاتالیستی نوری آلاینده متیل اورنژ در حضور ۰/۱۵ گرم کاتالیست پرداختند و پس از ۱۸۰ دقیقه به میزان تخریب ۹۹٪ زیر تابش نور مرئی رسیدند [۱۰]. در پژوهش دیگری که توسط کونمینگ و همکاران انجام گرفت از نانوذره‌های  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  در نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-in-TNTs}$ ) برای تخریب آلاینده رنگی متیل اورنژ با غلظت ۲۰ ppm در حضور ۱۰ میلی گرم کاتالیست استفاده شد و توانستند در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به میزان تخریب ۹۸٪ آلاینده مدل زیرتابش نور مرئی دست یابند [۱۱].

استفاده از فرایند کاتالیستی نوری در حضور کاتالیست‌های ناهمگن از موضوع‌های مورد توجه در سال‌های اخیر بوده است، که نقش کاتالیست از پارامترهای کلیدی در این فرایند به حساب می‌آید. در همین راستا در این مطالعه تأثیر روش سنتز و استفاده از اکسید فلزها به عنوان بهبود دهنده برای افزایش بازده تخریب کاتالیستی نوری مورد بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد آزمایشگاهی

واکنشگرهای مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌های نوری و آزمون‌های کاتالیستی نوری در جدول ۱ آورده شده است.

رودامین ب با فرمول شیمیایی  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClIN}_2\text{O}_3$  یک رنگ کاتیونی از جمله آلاینده‌های صنعت نساجی که به همراه پساب‌های این صنعت وارد محیط زیست می‌شود. تخلیه این رنگ‌های مصنوعی به محیط زیست، سبب از بین رفتن زیبایی و مهم‌تر از آن اختلال در زندگی بشر و سایر موجودهای زنده می‌شود. از جمله روش‌های حذف این آلاینده‌ها می‌توان به تبادل یون، استفاده از نانومواد و نانوذره‌ها، جذب سطحی و استفاده از نانوکاتالیست‌های نوری اشاره نمود که در این میان، استفاده حذف کاتالیستی نوری به کمک نانوکاتالیست‌های نوری از نوبدبخش‌ترین روش‌ها به شمار می‌رود. بنابراین در این مطالعه از رودامین ب به عنوان یک آلاینده مدل و از روش کاتالیستی نوری برای تخریب آن استفاده می‌شود [۲-۴].

واکنش کاتالیستی نوری ناهمگن، روشی است بر اساس تابش‌دهی یک کاتالیست که به‌طور معمول نیمه‌رسانا می‌باشد. در نتیجه‌ی تحریک فوتونی، مقرهای دهنده‌ی الکترون (مقرهای کاهنده) و مقرهای گیرنده‌ی الکترون (مقرهای اکسنده) تولید می‌شوند. این فرایندها ناهمگن می‌باشند زیرا دو فاز فعال، جامد و مایع حضور دارند. در میان انواع نیمه‌رساناهایی که وجود دارند ثابت شده است که مناسب‌ترین آن‌ها برای بخش وسیعی از کاربردهای محیطی نیمه‌رسانای تیتانیا ( $\text{TiO}_2$ ) است. تیتانیا ( $\text{TiO}_2$ ) در برابر خوردگی فوتونی و شیمیایی پایدار است و همچنین ارزان است. انرژی بین نوار ظرفیت (VB) و نوار هدایت (CB) تیتانیا ( $\text{TiO}_2$ ) کمی بیش از انرژی فوتون‌های خورشیدی است. انرژی نوار ظرفیت آن  $3/1\text{eV}+$  و انرژی نوار هدایت  $1\text{eV}$  می‌باشد و انرژی نوار جدایش آن  $3/2\text{eV}$  است که در ناحیه‌ی فرابنفش در  $\lambda > 387\text{nm}$  قرار می‌گیرد. رادیکال‌های هیدروکسیل اصلی‌ترین گونه‌های اکسنده برای اکسایش فوتونی ترکیب‌های آلی می‌باشند. اولین رویدادی که پس از جذب تابش فرابنفش نزدیک در طول موج‌های کوچک‌تر از ۳۸۷ نانومتر روی می‌دهد تولید زوج الکترون-روزنه و جابه‌جایی بین نوارهای ظرفیت و هدایت است [۵، ۶].

در زمینه فرایند کاتالیستی نوری پژوهش‌های زیادی انجام شده است. در همین راستا می‌توان به کار مومنی و همکاران اشاره نمود که در آن با افزودن سیلیکا به تیتانیا فعالیت کاتالیستی نوری چند سازه و به ویژه آبگریزی آن بهبود یافته است. افزون بر این سیلیکا می‌تواند رشد فاز آنازات و تشکیل فاز ناخواسته روتیل را در دماهای بالای فرایند تکلیس کنترل کند، زیرا پیوندهای میان سیلیکا و تیتانیا با  $\text{Ti-O-Si}$  مانع از تماس بین ذره‌های تیتانیا شده و از سرعت رشد

## روش سنتز کاتالیست

کاتالیست تیتانیا-سیلیکا ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) به روش تلقیح (خشک و تر) با میزان بارگذاری فاز فعال ۴۰ و ۸۰٪ ساخته شد. در روش تلقیح خشک نخست محلول اتانول و پیش ماده تیتانیا به اندازه حجم روزنه‌های پایه سیلیکای سنتز شده با دستورالعمل اشاره شده در مرجع [۱۲] یا سیلیکای آلدریج با نسبت وزنی ۱:۵ تهیه و به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس مقدار دلخواه پایه سیلیکا را به آن افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از آن در دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک و به مدت ۳ ساعت در دمای  $600^\circ\text{C}$  در کوره کلسینه شد [۱۲]. در روش تلقیح تر همانند تلقیح خشک عمل شد با این تفاوت که به میزان ۵ برابر حجم روزنه‌های پایه سیلیکا، اتانول به پیش ماده تیتانیا افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس مقدار مطلوب پایه سیلیکا به آن افزوده شد و به مدت ۵ ساعت در ظرف در بسته هم‌زده شد و سپس در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت خشک شد. پس از آن در دمای  $110^\circ\text{C}$  در آن خشک و به مدت ۳ ساعت در دمای  $600^\circ\text{C}$  در کوره کلسینه شد. در روش تلقیح خشک و تر، کاتالیست‌های نوری به دست آمده با ۴۰ و ۸۰ درصد وزنی تیتانیا، به ترتیب  $40\% \text{ TiO}_2/\text{SiO}_2$  و  $80\% \text{ TiO}_2/\text{SiO}_2$  نامیده شدند. پس از به دست آوردن روش سنتز با بهترین عملکرد کاتالیستی نوری، برای سنتز کاتالیست تیتانیا-سیلیکای بهبود یافته از اکسید فلزهای تنگستن (W)، بیسموت (Bi)، سربیم (Ce)، وانادیوم (V)، آهن (Fe)، مس (Cu)، نقره (Ag)، نیکل (Ni) و روی (Zn) به عنوان بهبود دهنده و روش تلقیح تر استفاده شد. نمونه‌های کاتالیستی دارای ۳ درصد وزنی از هر یک از اکسید فلزها بر پایه تیتانیا-سیلیکا سنتز شدند. برای ساخت کاتالیست‌های تیتانیا-سیلیکا بهبود داده شده، نخست مقدار دلخواهی از کاتالیست بهینه  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  در ۵۰ میلی‌لیتر آب یک بار تقطیر پراکنده شد. سپس با افزودن میزان مناسب از پیش ماده هر یک از بهبود دهنده‌ها به صورت جداگانه، به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده و در حمام فراصوت قرار گرفت تا نانوذره‌ها به خوبی پراکنده شود. سپس نمونه کاتالیستی به مدت ۲ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  و در مرحله پس ۱۲ ساعت در دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک و سرانجام ۳ ساعت در دمای  $500^\circ\text{C}$  در کوره استاتیک کلسینه می‌شود. کاتالیست‌های کلسینه شده به منظور حذف رودامین ب در فرایند تخریب کاتالیستی نوری استفاده شدند.

## آزمون‌های راکتوری

آلاینده مدل انتخابی در این پژوهش، محلول (۱۰ ppm) رودامین ب می‌باشد. نخست مقدار ۰/۵ گرم از آلاینده، در بالن حجمی ۱ لیتری

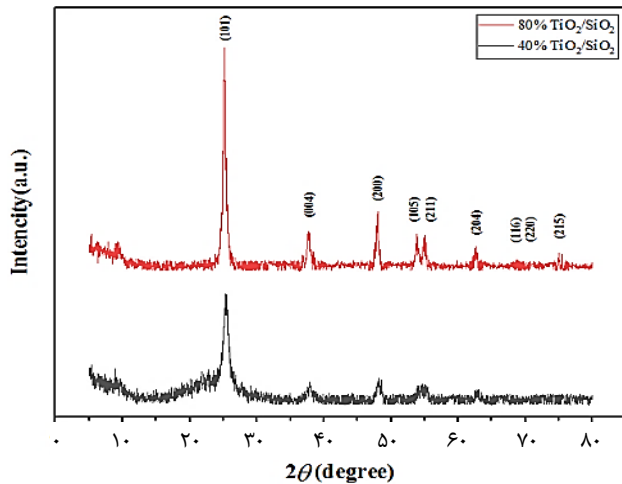
جدول ۱ - واکنشگر مورد استفاده در سنتز و آزمون کاتالیستی نوری

نام ماده	خلوص	فرمول مولکولی
ترت بوتیل اورتوتیتانات	$\geq 98\%$	$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_4$
تترا اتیل اورتوسیلیکات	$\geq 98\%$	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$
سیلیکا	$\geq 99/9\%$	$\text{SiO}_2$
اتانول	$97/2\%$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
نیتریک اسید	$69\%$	$\text{HNO}_3$
نیترات روی ۳ آبه	$\geq 99/5\%$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
نیترات مس ۳ آبه	$\geq 99/5\%$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
سدیم تنگستات ۲ آبه	$\geq 99\%$	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
نیترات بیسموت ۵ آبه	$\geq 99\%$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
نیترات نیکل ۶ آبه	$\geq 99/7\%$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
سولفات سربیم ۴ آبه	$\geq 99\%$	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
وانادیا	$\geq 99\%$	$\text{V}_2\text{O}_5$
نیترات آهن ۹ آبه	$\geq 99\%$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
نیترات نقره	$\geq 99\%$	$\text{AgNO}_3$
رودامین ب	$\geq 95\%$	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}$

دارای آب دو بار تقطیر حل شد و سپس به حجم رسانده شد. به این ترتیب محلول  $500 \text{ mg/L}$  از آلاینده رودامین ب سنتز شد. از محلول رودامین ب به دست آمده، محلول‌هایی با غلظت‌های پایین‌تر ساخته شد. در هر آزمایش مقدار ۱۰۰ میلی لیتر محلول  $10 \text{ mg/L}$  رنگ رودامین ب به همراه ۱۰۰ میلی گرم از کاتالیست‌های سنتز شده، درون راکتور ناپیوسته به همراه یک همزن مغناطیسی صورت گرفت. اتافک مورد استفاده در دمای  $27^\circ\text{C}$  و فشار  $1 \text{ atm}$  و شامل یک لامپ UV-A  $160$  وات بود که برای تابش دهی در گستره نور فرابنفش استفاده شد. برای کنترل دمای محلول واکنش از فن‌هایی برای تهویه فضای درون اتافک و و ژاکت خنک کننده راکتورهای کاتالیستی نوری که متصل به آب شهری بود، استفاده شد. به این ترتیب در طول فرایند کاتالیستی نوری هیچ‌گونه افزایش دمایی در اثر تابش منبع نور دیده نشد. پیش از آغاز فرایند تابش دهی، محلول به مدت ۶۰ دقیقه در محیط تاریک برای ایجاد تعادل بین جذب و واجذب ماده آلاینده بر سطح کاتالیست هم زده شد و پس از آن در برابر نور فرابنفش قرار گرفت. برای بررسی میزان تخریب مواد آلاینده از اسپکتروفتومتری UV-Vis استفاده شد. با توجه به فاصله‌های زمانی که از نمونه‌ها طیف جذبی گرفته شد و از روی مقدار کاهش شدت جذب پیک‌های مربوطه، مقدار تخریب آلاینده رنگی بررسی شد. در میان کاتالیست‌ها، کاتالیست ۴۰ درصد وزنی تیتانیا-سیلیکا بهترین عملکرد را در فرایند کاتالیستی نوری نشان می‌دهد.

جدول ۲ - نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه اندازه ذره‌های بلوری

اندازه بلورهای تیتانیا (nm)	کاتالیست	شماره
۱۳/۱	۴۰ TS	۱
۲۰/۲	۸۰ TS	۲



شکل ۲ - الگوی XRD نمونه کاتالیست تیتانیا-سیلیکا (TS) سنتز شده با روش تلقیح تر

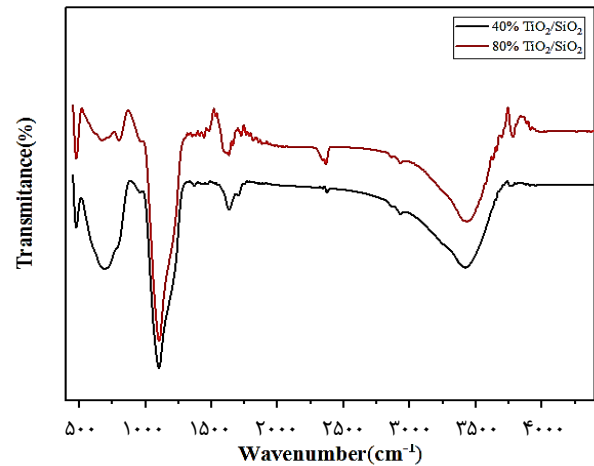
با نرم افزار X'PERT مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ذره‌های تیتانیا ( $\text{TiO}_2$ ) پیک‌های تیزی که نشان‌دهنده صفحه‌های اتمی (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) هستند را نشان داد که تأیید کننده فاز آناز نانوذره‌های تیتانیا ( $\text{TiO}_2$ ) است [۱۴].

اندازه متوسط بلور تیتانیا در نمونه‌های سنتز شده با استفاده از عرض نصف پیک (۱۰۱) با استفاده از فرمول شرر<sup>۱</sup> معادله (۱) تعیین شد:

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

که در آن  $D$  اندازه متوسط نانوبلور تیتانیا بر حسب نانومتر،  $k$  ثابتی است که به مورفولوژی بلور بستگی دارد که در این پژوهش مقدار آن برابر با ۰/۹ در نظر گرفته شده است.  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس فرودی ( $1/54.06 \text{ \AA}$  برای  $\text{CuK}\alpha$ )،  $\theta$  زاویه پراش بر حسب درجه و  $\beta$  (برحسب رادیان) پهنا در نیمه پیک با بیش‌ترین شدت است. جدول ۲ میانگین اندازه ذره‌های بلوری را نشان می‌دهد.

پیک‌های دیده شده با فاز آناز  $\text{TiO}_2$  سازگار است [۱۵]. این نشان می‌دهد تیتانیا در حضور سیلیکا تمایل کم‌تری به کلوخه شدن



شکل ۱ - طیف FT-IR نمونه کاتالیست تیتانیا-سیلیکا (TS) سنتز شده با روش تلقیح تر

## نتیجه‌ها و بحث

### تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی فرورسرخ (FT-IR)

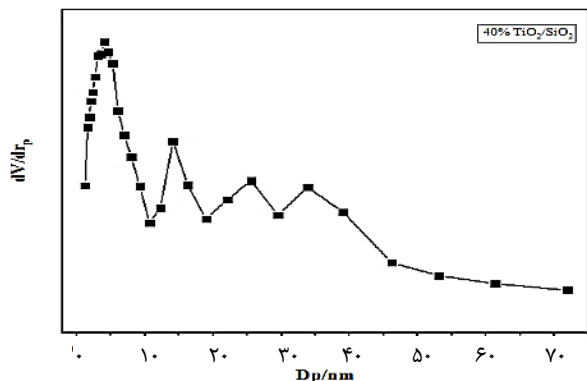
طیف‌سنجی فرورسرخ (FT-IR) نمونه‌ها در بازه عدد موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۱ نشان داده است. بر اساس مطالعه‌های انجام شده، پیک‌های  $800-810 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش متقارن Si-O-Si،  $940-960 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش نامتقارن Si-O-Si،  $1080-1105 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Ti، پیک  $1450 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی Ti-O-Ti، پیک  $1630 \text{ cm}^{-1}$  و  $3440 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی گروه‌های OH نسبت داده شده است [۱۲، ۱۳].

در همه طیف‌های IR، باندها در  $1628 \text{ cm}^{-1}$  به گروه هیدروکسیل مربوط می‌شوند. گروه‌های هیدروکسیل سطحی برای واکنش کاتالیستی نوری مفید هستند که پیک مربوطه در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک به تقریب شدید در  $2345 \text{ cm}^{-1}$  غیر منتظره است و مطابق با جذب  $\text{CO}_2$  اتمسفری است، به این معنی که تیتانیا ( $\text{TiO}_2$ ) مستعد آلودگی جوی است. پیک جذب قوی برای اکسیدهای فلزی در بازه  $650-950 \text{ cm}^{-1}$  است، که به دلیل همپوشانی داشتن در طیف‌های FT-IR قابل دیدن نیست [۱۲، ۱۳].

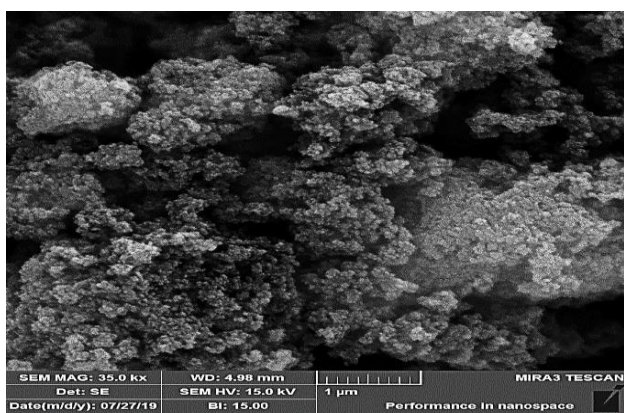
### تجزیه و تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور درک چگونگی تأثیر بارگذاری تیتانیا که باعث بهبود عملکرد کاتالیستی نوری نانو چند سازه‌ها ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) (TS) شد، مواد با استفاده از پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) تعیین مشخصه شدند. الگوی پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) نانوذره‌های تیتانیا ( $\text{TiO}_2$ )

(۱) Scherrer



شکل ۴ - توزیع اندازه روزه‌های نمونه کاتالیست تیتانیا-سیلیکا (TS) سنتز شده با روش تلقیح تر



شکل ۵ - تصویر FESEM نمونه کاتالیست بهینه تیتانیا-سیلیکا (TS) سنتز شده با روش تلقیح تر

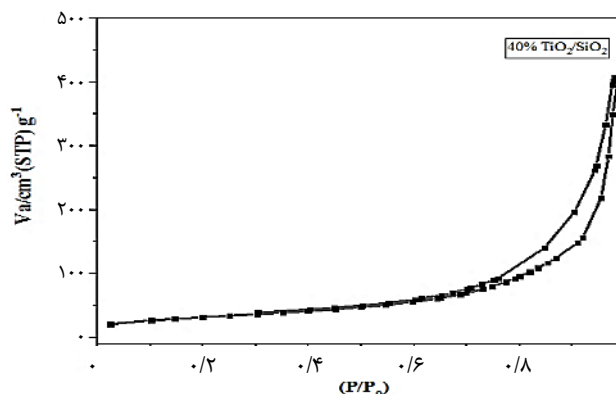
نانوکاتالیست بهینه تیتانیا-سیلیکا را نشان می‌دهد. از این تصویر می‌توان ریخت‌شناسی، بازه‌ی تقریبی اندازه ذره‌ها و یکنواختی سطح را مورد واکاوی قرار داد. همان‌گونه که دیده می‌شود اندازه ذره‌های کاتالیست سنتز شده در بازه نانومتر بوده و تیتانیا به صورت یکنواختی بر سطح سیلیکا پراکنده شده است.

#### تأثیر روش سنتز کاتالیست و حضور ارتقا دهنده‌های فلزی بر پایه تیتانیا-سیلیکا

به منظور بررسی روش سنتز در فعالیت کاتالیستی نوری، تخریب کاتالیستی نوری رودامین ب برای کاتالیست‌های نوری سنتز شده که از دو روش تلقیح خشک و تر با پیش ماده‌های سیلیکا آلدريج سنتز شدند، استفاده شد. در کار حاضر ۱۰۰ میلی‌گرم از کاتالیست نوری به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رودامین ب با غلظت ۱۰ ppm درون

#### جدول ۳ - نتیجه‌های تجزیه و تحلیل جذب و دفع نیتروژن

شماره	کاتالیست	حجم روزه‌ها (cm <sup>3</sup> /g)	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	قطر حفره (nm)
۱	۴۰٪ TS	۰/۷۱	۱۰۱	۶/۹



شکل ۳ - هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن نمونه کاتالیست تیتانیا-سیلیکا (TS) سنتز شده با روش تلقیح تر

و تشکیل فاز روتایل که از فعالیت کاتالیستی نوری پایین‌تری برخوردار است، از خود نشان می‌دهد.

#### تجزیه و تحلیل جذب و دفع نیتروژن

نتیجه‌های به دست آمده از آزمون جذب و دفع نیتروژن پایه تیتانیا-سیلیکا، کاتالیست بهینه ۴۰٪ وزنی تیتانیا-سیلیکا در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزودن تیتانیا، سطح ویژه کاتالیست از حدود ۱۲۰ برای پایه سیلیکا (داده شرکت سازنده) تا حدود ۱۰۱ m<sup>2</sup>/g کاهش می‌یابد.

در شکل ۳ هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن پایه تیتانیا-سیلیکا کاتالیست بهینه ۲٪ وزنی تنگستن و بیسموت بر پایه تیتانیا-سیلیکا نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود طبق طبقه‌بندی IUPAC<sup>(۱)</sup> دارای هم‌دمای نوع IV و حلقه‌ی پسماند<sup>(۲)</sup> نوع H3 می‌باشند. در شکل ۴ نیز توزیع اندازه روزه‌های کاتالیست بهینه ۴۰٪ وزنی تیتانیا-سیلیکا، نشان داده شده است، که دیده می‌شود بیش‌ترین توزیع اندازه روزه‌ها در ناحیه ۵/۲ نانومتر متمرکز می‌باشد.

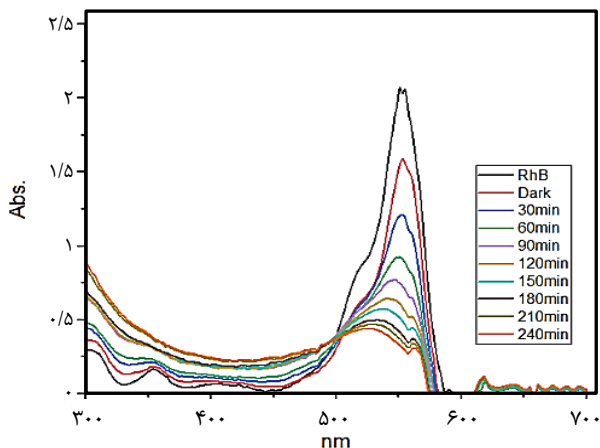
#### تصویربرداری میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه

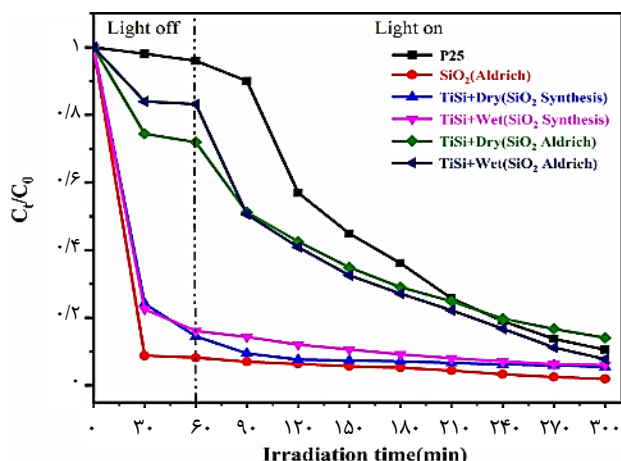
(۱) International Union of Pure and Applied Chemistry

(۲) Isotherm

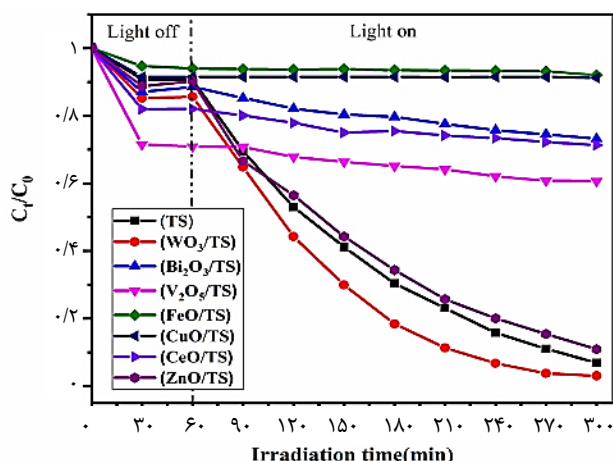
(۳) Hysteresis



شکل ۶ - تغییر طیف جذبی UV-Vis تخریب رودامین ب زیر تابش نور فرابنفش با کاتالیست نوری بهینه ۴۰٪ وزنی تیتانیا-سیلیکا



شکل ۷ - تأثیر روش سنتز بر فعالیت کاتالیست تیتانیا-سیلیکا (TS) سنتز شده به روش تلقیح تر



شکل ۸ - تأثیر حضور اکسید فلزها بر فعالیت کاتالیست تیتانیا-سیلیکا (TS) سنتز شده به روش تلقیح تر

راکتور ناپیوسته در تاریکی افزوده شد. پس از ۶۰ دقیقه هم خوردن در تاریکی، محلول رودامین ب تحت تابش دهی قرار گرفت. از منبع تابش نور فرابنفش (لامپ UV-A ۱۶۰ وات) برای تابش دهی استفاده شد. پس از به دست آوردن بهترین روش سنتز با بیشترین فعالیت کاتالیستی نوری از بهبود دهنده های اکسید فلزی استفاده شد که روش آزمون کاتالیستی نوری همانند حالت پیش بود.

### تأثیر روش سنتز بر فعالیت کاتالیست نوری

پس از تهیه کاتالیست تیتانیا-سیلیکا با دو روش تلقیح خشک و تر که در سنتز آن‌ها از پیش ماده‌ی سیلیکا آماده شرکت آلدریج استفاده شد، به بررسی تست تخریب کاتالیستی نوری رودامین ب زیر تابش نور فرابنفش پرداخته شد.

رفتار کاتالیستی نوری  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  با استفاده از تغییرهای منحنی جذب محلول رودامین ب با نانو کاتالیست نوری و در حضور امواج فرابنفش طی مدت زمان ۲۴۰ دقیقه بررسی شد که نتیجه‌های آن در شکل ۶ نشان داده شده است.

همچنین مطابق شکل ۷، تیتانیا دگوسا (P25) نسبت به سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) فعالیت کاتالیستی نوری بهتری داشت در صورتی که سیلیکا به عنوان جاذب باعث حذف ۹۸٪ رودامین ب شد در ادامه بررسی فعالیت تیتانیا-سیلیکای سنتز شده با دو روش تلقیح خشک و تر این نتیجه را در پی داشت که برای تیتانیا-سیلیکای تهیه شده با استفاده از سیلیکای آماده شرکت آلدریج به روش تلقیح تر، به دلیل برهمکنش مناسب پایه سیلیکا با فاز فعال و پراکندگی بهتر آن نسبت به روش تلقیح خشک، منجر به فعالیت کاتالیستی نوری بالاتری می‌شود. میزان جذب در محیط تاریک در حدود ۱۵٪ و تخریب کاتالیستی نوری در حدود ۸۰٪ مشاهده شد [۱۵، ۱۶].

### تأثیر حضور اکسید فلزها بر فعالیت کاتالیست نوری

پس از یافتن روش سنتز تلقیح تر به عنوان روش ارجح برای سنتز کاتالیست تیتانیا-سیلیکا، افزودن اکسید فلزی با بارگذاری یکسان ۳ درصد وزنی این نتیجه به دست آمد که حضور اکسید فلز تنگستن باعث بهبود فعالیت کاتالیستی نوری می‌شود (شکل ۸) زیرا باعث کاهش میزان ترکیب شدن الکترون-روزنه‌هه شد. جیانگ و همکاران گزارش نموده‌اند که حضور اکسید فلز تنگستن بر پایه گرافن باعث کاهش شکاف انرژی از ۳/۱۵ eV به ۳/۰۲ eV می‌شود

باعث افزایش بازده فرایند کاتالیستی نوری و کاهش ترکیب دوباره الکترون-روزنه می‌شوند. هنگامی که اکسید فلزی در سطح نانو چند سازه در معرض تابش قرار می‌گیرد، به دلیل انتقال‌های الکترونی مناسب در اثر برهمکنش با نور برانگیخته می‌شود و الکترون را به نوار هدایت انتقال می‌دهد. در اثر این جابه‌جایی الکترون-روزنه، گونه‌های فعالی تولید می‌شوند که باعث تخریب آلاینده‌ها به فرآورده‌های بی‌خطر می‌شود. در این پژوهش بازده فرایند کاتالیستی نوری به طرز چشم‌گیری افزایش یافت.

### قدردانی

نویسندگان مقاله تمایل دارند از ستاد توسعه فناوری نانو برای حمایت مالی از این پژوهش تقدیر نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۰۲

که نشان دهنده فعال بودن کاتالیست در ناحیه فرابنفش است. بهبود کاتالیست با اکسید تنگستن موجب افزایش میزان تخریب آلاینده رودامین ب تا حدود ۹۸٪ در بازه‌ی زمانی ۳۰۰ دقیقه شد [۱۷].

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر روش سنتز بر بازده کاتالیستی نوری بررسی و نشان داده شد که روش تلقیح تر نسبت به تلقیح خشک فعالیت کاتالیستی نوری بهتری در مدت زمان ۳۰۰ دقیقه در حدود ۹۰٪ به دست می‌دهد. در ادامه با افزودن اکسید فلزی به عنوان بهبود دهنده با درصد وزنی ثابت (۳ wt%) تأثیر حضور اکسید فلزها بررسی و مشخص شد اکسید تنگستن بر پایه تیتانیا-سیلیکا نسبت به سایر فلزها از فعالیت کاتالیستی نوری بالاتری برخوردار بوده و قادر است ۹۸٪ از رودامین ب را در مدت زمان ۳۰۰ دقیقه تخریب نماید. از این کاتالیست نوری برای انجام سایر آزمون‌های ارزیابی کاتالیستی نوری در تخریب آلاینده آلی استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که چند سازه کردن و استفاده از اکسید فلزها به ترتیب

### مراجع

- [1] Zeghioud H., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Bouhelassa M., [Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design—A Review](#), *Chemical Engineering Communications*, **203**: 1415-1431 (2016).
- [2] Lima E.C., Royer B., Vaghetti J.C., Simon N.M., da Cunha B.M., Pavan F.A., Benvenuti E.V., Cataluña-Veses E., Airoidi C., [Application of Brazilian Pine-Fruit Shell as a Biosorbent to Removal of Reactive Red 194 Textile Dye from Aqueous Solution: Kinetics and Equilibrium Study](#), *Journal of hazardous materials*, **155**: 536-550 (2008).
- [3] Mahlambi M.M., Mishra A K., Mishra S.B., Krause R.W., Mamba B.B., Raichur A.M., [Metal Doped Nanosized Titania used for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye under Visible-Light](#), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**: 4934-4942 (2013).
- [4] Rodríguez S.M., Gálvez J.B., [Solar Photocatalysis and Water Treatment: Detoxification and Disinfection](#), *Solar Energy Conversion and Photoenergy Systems: Thermal Systems and Desalination Plants-Volume II*, (2010).
- [5] Matthews R.W., [Photo-Oxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide](#), *Water Research*, **20**: 569-578 (1986).
- [6] Nakata K., Fujishima A., [TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**: 169-189 (2012).

- [7] Momeni M., Saghafian H., Golestani-Fard F., Barati N., Khanahmadi A., [Effect of SiO<sub>2</sub> Addition on Photocatalytic Activity, Water Contact Angle and Mechanical Stability of Visible Light Activated TiO<sub>2</sub> Thin Films Applied on Stainless Steel by a Sol Gel Method](#), *Applied Surface Science*, **392**: 80-87 (2017).
- [8] Mugunthan E., Saidutta M., Jagadeeshbabu P., [Visible Light Assisted Photocatalytic Degradation of Diclofenac Using TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Mixed Oxide Catalysts](#), *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **10**: 322-330 (2018).
- [9] Tahir M., Sagir M., Shahzad K., [Removal of Acetylsalicylate and Methyl-Theobromine from Aqueous Environment Using Nano-Photocatalyst WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>@ G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite](#), *Journal of Hazardous Materials*, **363**: 205-213 (2019).
- [10] Malligavathy M., Iyyapushpam S., Nishanthi S., Padiyan D. P., [Photoreduction Synthesis of Silver on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites and Their Catalytic Activity for the Degradation of Methyl Orange](#), *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**: 18307-18321 (2017).
- [11] Peng Q., Peng G., Wu L., Wang X., Yang X., Li X., [Entrapment of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles in TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Visible Light-Driven Photocatalysis](#), *Research on Chemical Intermediates*, **44**: 6753-6763 (2018).
- [12] Bazyari A., Khodadadi A.A., Mamaghani A.H., Beheshtian J., Thompson L.T., Mortazavi Y., [Microporous Titania-Silica Nanocomposite Catalyst-Adsorbent for Ultra-Deep Oxidative Desulfurization](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**: 65-77 (2016).
- [13] Choi T., Kim J.-S., Kim J.H., [Influence of Alkoxide Structures on Formation of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Heterojunctions for Photocatalytic Decomposition of Organic Compounds](#), *Advanced Powder Technology*, **27**: 2061-2065 (2016).
- [14] Shojaei A. F., Shams-Nateri A., Ghomashpasand M., [Comparative Study of Photocatalytic Activities of Magnetically Separable WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites and TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Under Visible Light Irradiation](#), *Superlattices and Microstructures*, **88**: 211-224 (2015).
- [15] Dahri M. K., Kooh M. R. R., Lim L. B., [Water Remediation Using Low Cost Adsorbent Walnut Shell for Removal of Malachite Green: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamic and Regeneration Studies](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**: 1434-1444 (2014).
- [16] Ambreen S., Pandey N., Mayer P., Pandey A., [Characterization and Photocatalytic Study of Tantalum Oxide Nanoparticles Prepared by the Hydrolysis of Tantalum Oxo-Ethoxide Ta<sub>8</sub>\(μ<sub>3</sub>-O\)<sub>2</sub>\(μ-O\)<sub>8</sub>\(μ-OEt\)<sub>6</sub>\(OEt\)<sub>14</sub>](#), *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **5**: 1082-1090 (2014).
- [17] Jiang L., Yuan X., Zeng G., Liang J., Chen X., Yu H., Wang H., Wu Z., Zhang J., Xiong T., [In-Situ Synthesis of Direct Solid-State Dual Z-Scheme WO<sub>3</sub>/G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Photocatalyst for the Degradation of Refractory Pollutant](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **227**: 376-385 (2018).