

بررسی خواص فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید تیتانیم و اکسید تیتانیم-۴ درصد وزنی اکسید کادمیم جهت تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو

اردلان عظیمی فولادی و سید علی حسنزاده تبریزی*

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۴/۲۷- دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۷/۲۶)

چکیده- آلودگی آب‌ها یکی از معضلات بزرگ جوامع بشری است و نیاز به یافتن راه‌های جدید برای حذف این آلاینده‌ها در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از روش‌ها استفاده از فتوکاتالیست‌ها است. در این پژوهش نانوذرات اکسید تیتانیم و اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم ($\text{TiO}_2\text{-CdO}$) به‌عنوان نانو فتوکاتالیست با روش سل-ژل تهیه شدند. نمونه‌های تولید شده برای تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور فرابنفش مورد استفاده قرار گرفت. برای مشخصه‌یابی نمونه‌های تهیه شده از آزمون‌های طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و طیف‌سنجی مرئی فرابنفش استفاده شد. نتایج ریزساختاری نشان داد نانوذرات با ابعاد ۱۸ تا ۳۲ نانومتر به این روش تهیه شدند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد فاز اصلی ایجاد شده آناتاز است. نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-4\%CdO}$ فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری در مقایسه با اکسید تیتانیم خالص از خود نشان داد. همچنین تأثیر پارامترهای مؤثر بر فعالیت فتوکاتالیستی از جمله pH، زمان تابش و مقدار پودر مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد در $\text{pH}=9$ ، زمان ۷۵ دقیقه و استفاده از ۰/۰۲ گرم فتوکاتالیست $\text{TiO}_2\text{-4\%CdO}$ ، بیشینه فعالیت فتوکاتالیستی در حدود ۹۲ درصد بود.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، نانوکامپوزیت، اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم، سل-ژل، تخریب متیلن بلو.

۱- مقدمه

وارد محیط‌زیست و طبیعت می‌شوند [۳]. به دلیل وجود مقادیر بالایی از آروماتیک‌ها در مولکول‌های رنگ و به‌خاطر پایداری رنگ‌های جدید، روش‌های متداول تصفیه بیولوژیکی برای رنگ‌بری و تجزیه، مؤثر و کارآمد نیستند. بنابراین مقدار عمده رنگ در لجن‌ها جذب‌شده، باقی می‌ماند و تجزیه نمی‌شوند [۴-۷]. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فتوکاتالیستی^۱ ناهمگن با استفاده از اکسید تیتانیم، فناوری

رنگ‌زاها از جمله ترکیب‌های شیمیایی مورد استفاده در صنعت هستند. بیش از ۱۰۰۰۰۰۰ نوع رنگ‌زا در فرایندهایی گوناگون تولید می‌شوند و به‌طور عمده در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. تولید سالانه مواد رنگ‌زا در جهان بیشتر از 7×10^5 تن است [۲]. ۱ تا ۱۵ درصد مواد رنگ‌زا در طی فرایندهای رنگ‌رزی و پرداخت، هدر رفته و به‌صورت پساب

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

تاکنون تحقیقات مختلفی در زمینه ساخت کامپوزیت اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم انجام شده است. به‌طور مثال در تحقیقی نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم سنتز شد و محققین با استفاده از این کامپوزیت موفق به تخریب ۹۷ درصد متیلن‌بلو در مدت زمان ۵۰ دقیقه شدند [۱۴]. همچنین در تحقیقی دیگر محققین اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم را با روش دو مرحله‌ای ته‌نشینی و سل-ژل سنتز کردند که هدف از این سنتز کم کردن شکاف انرژی کامپوزیت حاصله بود و مکانیزم تخریب نوع سوم گزارش شد [۱۵]. همچنین در تحقیقی اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم تزئین شده با سیر و کیتوسان به روش سل-ژل تهیه شد و مشاهده شد اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم - سیر و اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم - کیتوسان به ترتیب تخریب ۸۸ و ۷۷ درصدی متیلن‌بلو را در طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد و همچنین اثرات باکتریال‌زدایی هم گزارش شد [۱۶].

با افزودن اکسید کادمیم (۲/۲ الکترون‌ولت) به اکسید تیتانیم (۳/۲ الکترون‌ولت) انتظار می‌رود کاهش شکاف انرژی تیتانیم اصلاح شود. همچنین باعث به تأخیر انداختن در بازترکیب شدن الکترون - حفره شود و در نتیجه احتمالاً خواص فتوکاتالیستی اکسید تیتانیم بهبود یابد؛ بنابراین هدف از انجام این تحقیق سنتز نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم و بررسی اثر افزودن اکسید کادمیم بر خواص فتوکاتالیستی اکسید تیتانیم است. همچنین مشخصه‌یابی ذرات سنتز شده از جمله اندازه بلورکها، توزیع اندازه ذرات، مورفولوژی و درنهایت خواص فتوکاتالیستی آن بررسی می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، تیتانیم ایزوپروپوکساید و نیترات کادمیم چهار آبه به عنوان مواد اصلی تشکیل‌دهنده در سنتز این فتوکاتالیست استفاده شد. از ۲-پروپانول به‌عنوان حلال مواد و از آب نیز به‌عنوان عامل ایجادکننده ژل و از رنگ متیلن‌بلو به‌عنوان مدلی از آلاینده استفاده شد. جدول (۱) مواد مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. تمامی مواد اولیه به جز آب مقطر از

تخریب‌کننده‌ای برای رنگ است [۴ و ۹-۸]. امروزه استفاده از کاتالیزورهایی که با تابش نور فعال می‌شوند (فتوکاتالیست) بسیار مفید و رایج شده است. فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی، موادی هستند که در اثر تابش نور واکنش شیمیایی در سطح آن تسریع شده و شروع به کار می‌کنند. اکسید تیتانیم تنها قادر به جذب ۴ درصد از نور خورشید بوده و همچنین نرخ بازترکیب^۲ الکترون - حفره^۳ در این ماده بالا است و همین امر سبب کاهش بازده این کاتالیزور نوری شده است. در سال‌های گذشته، محققان از روش مختلفی از جمله جانشانی کردن آنیون، کاتیون و ساخت کامپوزیت‌های نیمه‌هادی برای کاهش شکاف باند^۴ اکسید تیتانیم، جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره استفاده کرده‌اند. برای بهبود فرایند، انتخاب مناسب فتوکاتالیست نیمه‌هادی، بسیار مهم و حائز اهمیت است [۱۰]. به‌طور مثال محققین کاتالیزور نوری اکسید تیتانیم را با استفاده از جانشانی آنیون‌های نیتروژن و گوگرد به‌منظور تجزیه استن و فرمالدئید مورد استفاده قرار داده‌اند [۱۱]. همچنین محققین تجزیه مؤثر متیلن‌بلو در حضور نور مرئی را با استفاده از اکسید تیتانیم جانشانی شده با وانادیوم گزارش کرده‌اند [۱۲]. به دلیل نرخ بالای بازترکیب شدن الکترون - حفره در پژوهش‌های ذکر شده، عملکرد مناسبی در تخریب رنگ به‌دست نیامده است.

کاهش ابعاد ذرات باعث می‌شود سطح مؤثر برای فرایند فتوکاتالیست افزایش یابد. به علاوه در مدت زمان کمتری الکترون‌ها و حفره‌ها، قبل از بازترکیب شدن، خود را به سطح می‌رسانند. درحالی‌که اگر قطر ذرات افزایش یابد، الکترون‌ها و حفره‌ها قبل از رسیدن به سطح با یکدیگر دوباره ترکیب می‌شوند؛ لذا کاهش قطر از بازترکیب شدن جلوگیری می‌کند و سنتز در مقیاس نانو بسیار حائز اهمیت است. از بین روش‌های شیمیایی سنتز نانومواد، روش سل-ژل^۵ به دلیل عدم نیاز به تجهیزات گران‌قیمت، تهیه ذرات بسیار ریز با خلوص بالا، پایین بودن دمای تشکیل فاز و توزیع اندازه ذرات یکنواخت، کنترل محصول نهایی با تعیین نسبت مواد اولیه در سل، روشی مناسبی است [۱۳].

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده

ردیف	ماده اولیه	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (گرم بر مول)
۱	تیتانیم ایزو پروپوکساید	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	۲۸۴/۲۲
۲	نیتрат کادمیم چهارآبه	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	۳۰۸/۴۲
۳	۲- پروپانول	(CH ₃) ₂ CHOH	۶۰/۱
۴	آب مقطر	H ₂ O	۱۸
۵	متیلن بلو	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ Na ₂ O ₉ S ₃	۷۹۹/۸۰

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه d اندازه بلورک، λ طول موج، θ زاویه پراش و β پهناى پیک در نصف شدت بیشینه است.

به منظور بررسی مورفولوژی، نحوه تجمع ذرات و اندازه نانوپودرها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۷ با مدل میرا استفاده شد. ابتدا پودر توسط یک نوار چسب گرافیتی بر روی پایه قرار داده شده و سپس بروی آن پوششی از طلا اعمال شد و در نهایت از پودرها تصویربرداری شد. همچنین برای نشان دادن خلوص مواد سنتز شده از آزمون نقطه‌ای پراش انرژی پرتو ایکس^۸ که تجهیزى در میکروسکوپ الکترون روبشی است، استفاده شد.

میزان فعالیت فتوکاتالیستی دو نانوپودر تهیه شده در زیر نور ماورای بنفش مورد بررسی قرار داده شد. لازم به ذکر است که در این بررسی از شش لامپ ماورای بنفش (۸ وات) که در دیواره محفظه تخریب آویزان شده است، استفاده شد. ابعاد این محفظه ۲۰×۳۰×۴۰ سانتی متر مکعب است. آزمایش در دمای اتاق انجام شد و از رنگ متیلن بلو با غلظت ۱۰ ppm به عنوان مدل آلاینده استفاده شد. از دستگاه اسپکتروفتومتری مدل 3220UV ساخت شرکت ایتیزن که نور ماورای بنفش آن با طول موج مشخص از یک منبع به سلول محلول موردنظر تابیده و از آن عبور می‌کند، استفاده شد. بسته به غلظت محلول، شدت نوری که به آشکارساز می‌رسد متغیر خواهد بود. بدین ترتیب می‌توان غلظت محلول‌ها را با توجه به نمونه شاهد تشخیص داد. در کل، روند به این صورت است که با اندازه‌گیری جذب

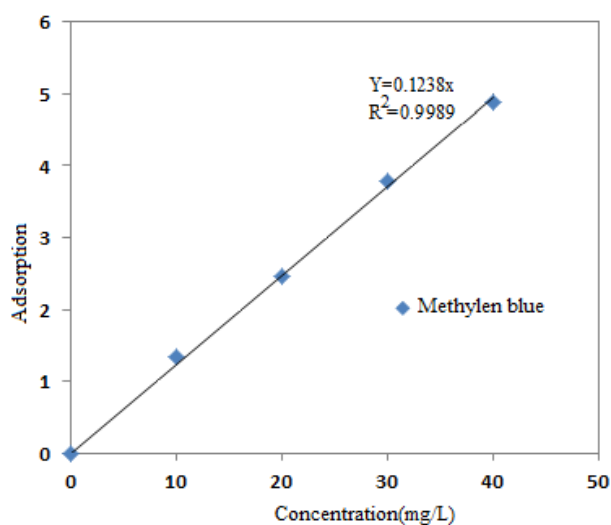
شرکت مرک آلمان تهیه شد. آب مقطر در خود آزمایشگاه با استفاده از دو بار فرایند تقطیر ساخته شد. آزمایشات ابتدایی سنتز نمونه در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) انجام گرفت. در ابتدا ۲۰ میلی‌لیتر از ۲- پروپانول با ۰/۱۲ گرم از نیترات کادمیم به مدت ۴۰ دقیقه ترکیب شدند. پس از حل شدن کامل نیترات کادمیم در حلال، تیتانیم ایزوپروپوکساید به مقدار ۳/۳ میلی‌لیتر به محلول به صورت آرام اضافه شد و پس از گذشت ۱۵ الی ۲۰ دقیقه، آب مقطر به صورت قطره‌قطره به آرامی اضافه شد. به محلول فرصت ایجاد ژل شدن داده شد. پس از تشکیل ژل، با افزایش دما به محدوده ۹۰ درجه سانتی‌گراد که محدوده دمای تبخیر حلال است، حلال خارج شده و ژل به پودر تبدیل شد. پس از دو مرتبه شستشو با آب مقطر، پودرها درون ظرف ریخته و در داخل خشک‌کن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا خشک شود. در ادامه، عملیات تفجوشی در کوره با اتمسفر هوا و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت. در این آزمایش نانوکامپوزیت‌های تولید شده با درصد‌های مختلف عناصر تشکیل‌دهنده در جدول (۲) آورده شده است.

برای بررسی تشکیل فازها از دستگاه پراش پرتو ایکس^۶ ساخت شرکت فیلیپس هلند با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر استفاده شد. آزمون با استفاده از تابش CuK α با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم و اندازه گام ۰/۰۵ بر ۲ ثانیه انتخاب شد. همچنین برای محاسبه اندازه بلورک‌ها، با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، از رابطه شرر (۱) استفاده شد.

جدول ۲- درصد عناصر شرکت‌کننده در تشکیل

نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش سل-ژل

نمونه نانو	اکسید تیتانیم (درصد وزنی)	اکسید کادمیم (درصد وزنی)	دمای کلسیناسیون (درجه سانتی‌گراد)
اکسید تیتانیم	۱۰۰٪	۰	۴۰۰
اکسید تیتانیم- اکسید کادمیم	۹۵/۶۵٪	۴/۳۵٪	۴۰۰



شکل ۱- نمودار استاندارد جذب برحسب غلظت متیلن بلو.

محلول با غلظت‌های متفاوت در یک طول موج ثابت برای هر ماده، منحنی کالیبراسیون^۹ (جذب- غلظت) رسم شد که در شکل (۱) آورده شده است. پس از آزمایش‌های فتوکاتالیستی، از روی میزان جذب نور اندازه‌گیری شده، و با معادله خط به‌دست آمده، غلظت رنگ در آب مشخص شد و هر آزمون سه بار تکرار شد.

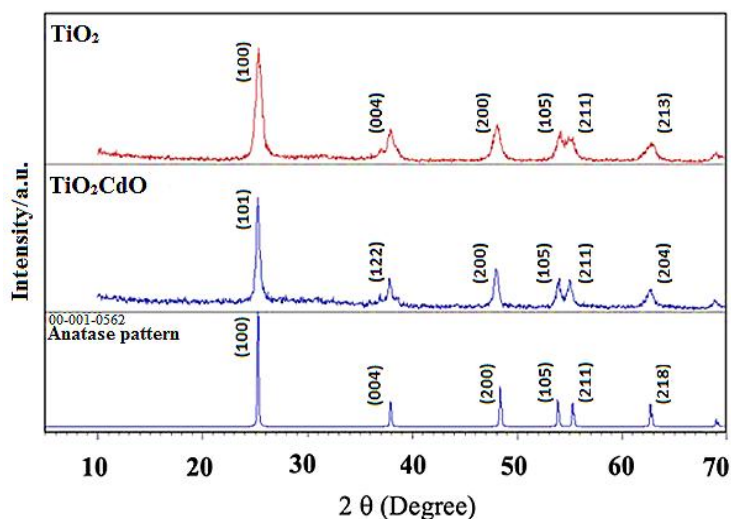
۳- بحث و نتایج

در این بخش ابتدا به بررسی فازهای تشکیل شده و سپس به مورفولوژی، اندازه ذرات و در نهایت به فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات پرداخته شده است.

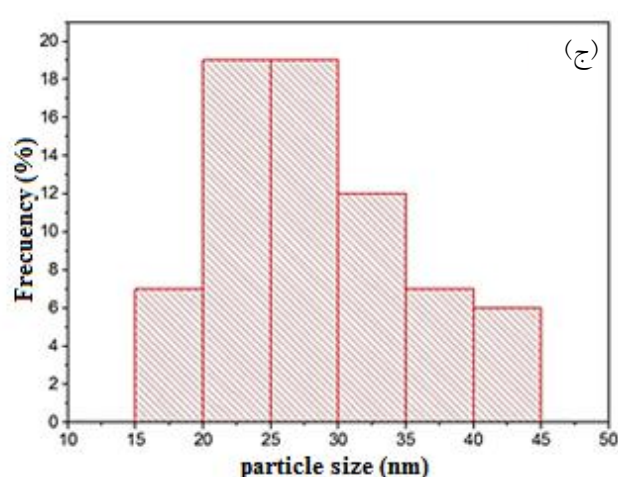
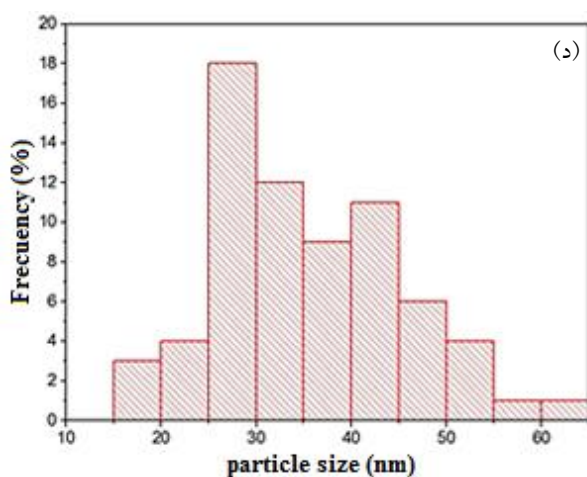
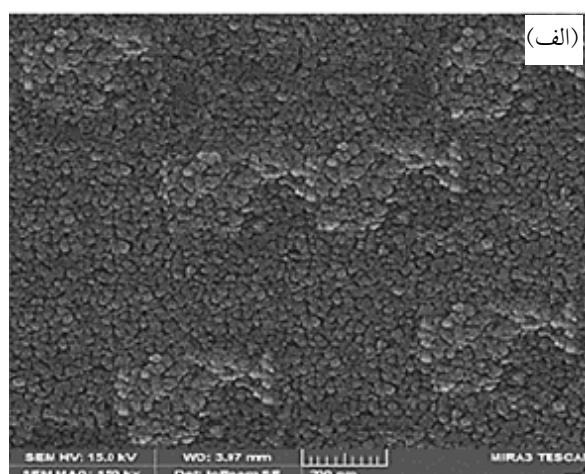
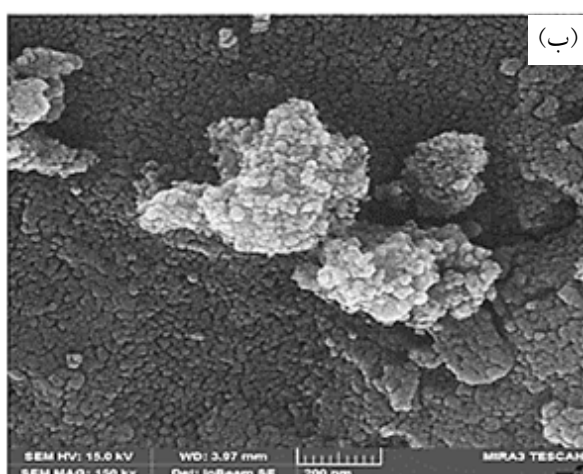
۳-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

در شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های اکسید تیتانیم و اکسید تیتانیم- اکسید کادمیم نشان داده شده است. نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با الگوی مرکز بین-المللی پراش اشعه ایکس^{۱۰} اکسید تیتانیم در فاز آناتاز که در قسمت پایین شکل الگوی مرجع نشان داده شده، همخوانی دارد و نشان می‌دهد که ماده ساخته شده دی‌اکسید تیتانیم بلوری با شبکه تتراگونال است. در الگوهای پراش اشعه ایکس، پیک‌های کادمیم به‌صورت واضح مشخص نیست که دلیل آن را می‌توان به دو دلیل نسبت داد، اول اینکه به علت درصد کم وزنی عنصر کادمیم در مقایسه با تیتانیم (۴ درصد کادمیم و ۹۶ درصد تیتانیم) و حد تشخیص آزمون پراش پرتو ایکس که در مشخصه‌یابی مقادیر کمتر از ۵ درصد، قله‌های اکسید کادمیم قابل شناسایی نیست. ثانیاً امکان آمورف بودن فاز اکسید کادمیم تولید شده سبب می‌شود تا این ماده قله‌های مشخصی در آزمون پراش اشعه ایکس نداشته باشد [۱۷]. اندازه بلورک برای نمونه اکسید تیتانیم خالص در حدود ۹ نانومتر و برای نمونه اکسید تیتانیم- اکسید کادمیم در حدود ۱۳ نانومتر محاسبه شد که توسط رابطه (۱) به‌دست آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزودن اکسید کادمیم، بلورک‌هایی اکسید تیتانیم در نمونه کامپوزیتی کمی نسبت به اکسید تیتانیم خالص رشد داشتند. این افزایش می‌تواند به دلیل وارد شدن کادمیم در ساختار اکسید تیتانیم باشد که در نتیجه سبب تسریع پدیده نفوذ و در نتیجه افزایش سرعت رشد بلورک‌های اکسید تیتانیم می‌شود.

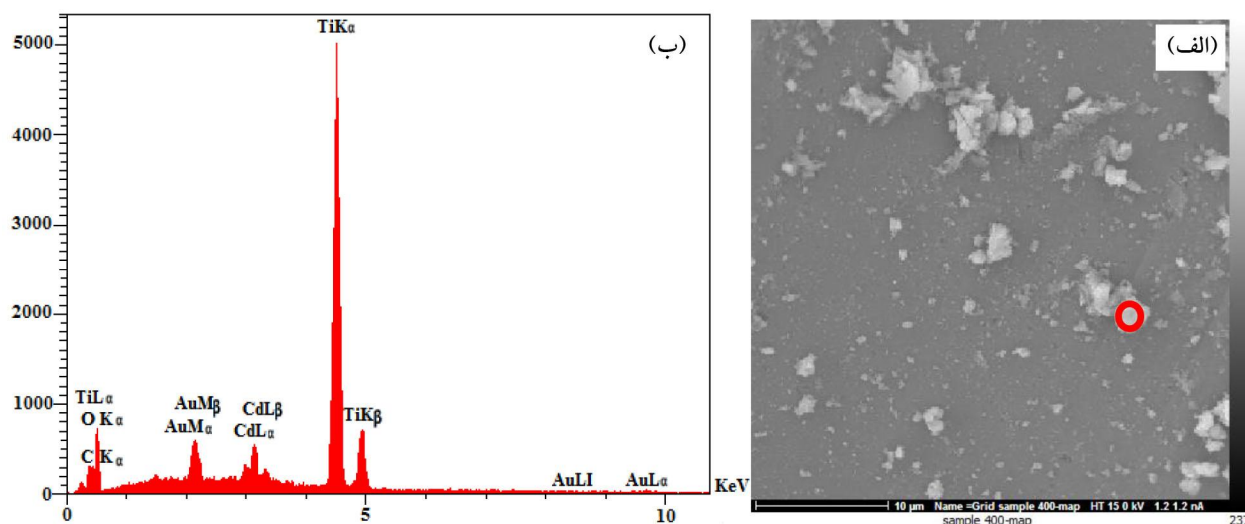
تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی و نمودارهای بافت‌نگار نانوذرات اکسید تیتانیم و اکسید تیتانیم- اکسید کادمیم که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تفجوشی شدند در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، نانوذرات اکسید تیتانیم با مورفولوژی کروی در نمونه خالص مشاهده می‌شود. نانوذرات به یکدیگر چسبیده‌اند که این یک پدیده معمول در نانوذرات است و به علت انرژی سطحی بالای این مواد است. به‌عبارت دیگر نانومواد برای کاهش



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس اکسید تیتانیوم خالص، نانوکامپوزیت اکسید تیتانیوم- اکسید کادمیم و کارت استاندارد فاز آناتاز، کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه‌های الف) اکسید تیتانیوم ب) اکسید تیتانیوم- اکسید کادمیم و نمودار بافت نگار مربوط به نمونه‌های ج) اکسید تیتانیوم د) اکسید تیتانیوم- اکسید کادمیم کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۴- (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی و (ب) آزمون نقطه‌ای پراش انرژی پرتو ایکس نمونه اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم در محل دایره قرمز نشان داده شده در شکل (الف).

سیستم می‌شود، پیش ماده‌ها خلوص بالایی دارند و فرایند ساخت معمولاً تمیز است. همچنین مورفولوژی یکنواخت که در روش آسیاکاری مکانیکی تقریباً غیرممکن است در روش‌های شیمی‌تر محتمل است.

۳-۲- بررسی خاصیت فتوکاتالیستی

pH یکی از عوامل مهم در انجام جذب و تخریب است که بر بار سطحی جاذب و ساختار رنگ تأثیر می‌گذارد. به‌منظور بررسی عملکرد فتوکاتالیستی در سه محیط اسیدی، خنثی و بازی از هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار برای تنظیم pH استفاده شد. مقدار تخریب در زمان ۴۵ دقیقه و ۰/۱ گرم از نانوپودرهای اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم و اکسید تیتانیم مورد بررسی قرار گرفت که در شکل (۵) نمایش داده شده است. مشخص شد که نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم در محیط بازی (pH=9) بهترین عملکرد فتوکاتالیستی را از خود نشان داده و در محیط اسیدی عملکرد مناسبی به نمایش نگذاشته است. زیرا رنگ متیلن بلو یک رنگ کاتیونی است و از آنجا که در محیط بازی روی سطح ذرات بار منفی ایجاد می‌شود، می‌تواند رنگ را به خود نزدیک کند و سریع‌تر عملیات تخریب را انجام دهد؛ زیرا تخریب در فاصله بسیار

انرژی سطحی به یکدیگر می‌چسبند و تشکیل کلوخه می‌دهند. در شکل (۳-الف) که مرتبط به نمونه اکسید تیتانیم خالص است، توزیع اندازه ذرات به صورت تقریباً یکنواختی مشاهده می‌شود، در صورتی که در شکل (۳-ب) که مرتبط به نمونه اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم است، می‌توان تا حدودی توزیع غیریکنواخت ذرات را از هم مشاهده کرد. این مورد احتمالاً به علت ایجاد فاز اکسید کادمیم با اندازه متفاوت در کنار اکسید تیتانیم است.

برای اطمینان از حضور کادمیم و خلوص مواد، از آزمون نقطه‌ای پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. نتایج در شکل (۴) آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قله‌های ایجاد شده مربوط به عناصر تیتانیم، کادمیم و اکسیژن است که دلالت بر حضور این عناصر است و قله‌های طلا، آلومینیوم و کربن ایجاد شده به ترتیب به دلیل پوشش طلا برای بالابردن کیفیت تصویربرداری، پایه آلومینیومی دستگاه و چسب گرافیتی که برای چسباندن پودرها روی پایه استفاده شده است، می‌باشد. عنصر دیگری که نشان‌دهنده ناخالصی در نمونه باشد مشاهده نشد. یکی از مزیت‌های روش سل-ژل خلوص بالای محصول تولیدی است؛ زیرا در این روش بر خلاف روش‌های سنتز از بالا به پایین مثل آسیاکاری مکانیکی که ناخالصی زیادی وارد

سبب جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره و در نتیجه بهبود راندمان فتوکاتالیستی می‌شود.

برای شرح بهتر سازو کار تخریب می‌توان گفت ابتدا عامل آلودگی بر روی سطح فتوکاتالیست جذب می‌شود که این مرحله نقش مهمی را در بازدهی تخریب دارد. همان‌طور که می‌دانیم بار سطحی فتوکاتالیست و بار مثبت و منفی گروه‌های عاملی آلودگی نقش مهمی در این مرحله دارد. هم‌زمان فتوکاتالیست با جذب نور تولید الکترون و حفره می‌کند. سپس الکترون و حفره‌ها که خود را به سطح می‌رسانند، واکنش‌هایی ۲، ۳ و ۴ را ایجاد می‌کنند [۴]. ابتدا h^+ با OH^- حاصل از آب واکنش می‌دهد و رادیکال هیدروکسیل ایجاد می‌کند:



سپس e^- با اکسیژن مولکولی واکنش می‌دهد و آنیون سوپر اکسید درست می‌کند:

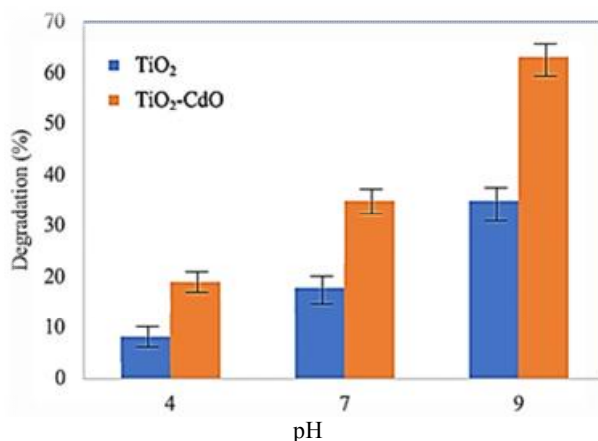


در گام بعدی نیز آنیون سوپر اکسید بار دیگر با H^+ حاصل از آب واکنش می‌دهد:

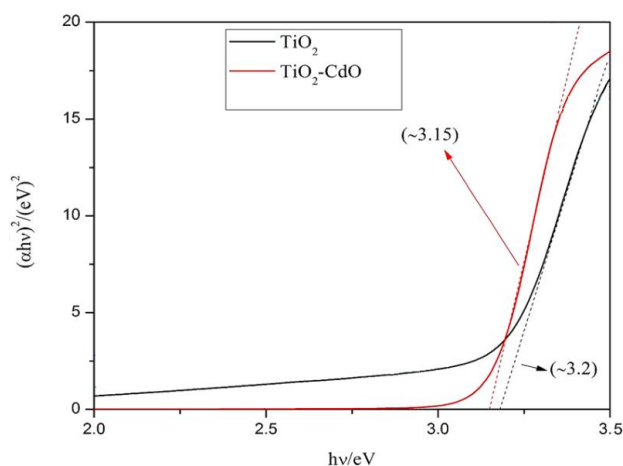


در واقع روی سطح فتوکاتالیست، ۴ عامل الکترون‌ها، حفره‌ها، رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید خواهیم داشت که هر چهار عامل می‌توانند در واکنش شرکت کنند و باعث تخریب عامل آلودگی و ایجاد مولکول‌های بی‌خطر شوند [۱۹].

شکل (۷) مقدار تخریب برای تعیین میزان وزن کامپوزیت بهینه را نشان می‌دهد. برای این منظور از نانوکامپوزیت بهینه (نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) به مقدار ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳ و ۰/۰۴ گرم استفاده شد. آزمون برای محلول متیلن‌بلو ۱۰ ppm در محیط بازی (pH=9) در مدت زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه انجام شد که در پایان مشاهده شده که مقدار ۰/۰۲ گرم در مدت زمان ۷۵ دقیقه نسبت به سایر مقادیر، تخریب قابل توجهی از خود نشان داده است. از آنجایی که مقادیر تخریب برای ۰/۰۳ گرم بسیار نزدیک به مقدار ۰/۰۲ گرم است،

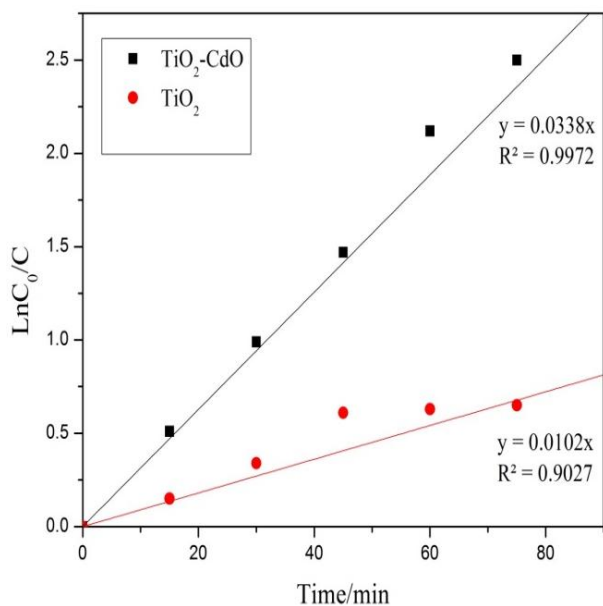


شکل ۵- نتایج تخریب در سه محیط اسیدی، بازی و خنثی در مدت ۴۵ دقیقه.

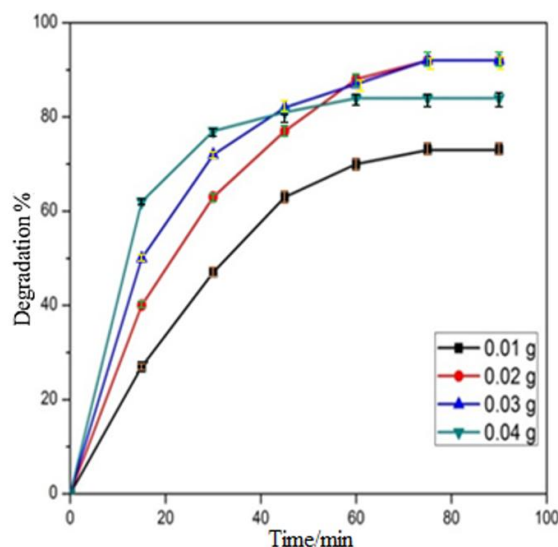


شکل ۶- محاسبه شکاف باند با روش (تاک پلات) اکسید تیتانیم و اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم.

نزدیک به سطح انجام می‌شود [۱۸]. همان‌گونه که مشاهده شد، میزان تخریبی در حدود ۶۸ درصد از نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم به دست آمد و اکسید تیتانیم فعالیت فتوکاتالیستی کمتری از خود نسبت به اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم نشان داد که علت این امر، اصلاح شکاف باند اکسید تیتانیم می‌باشد. بدین معنی که چون اکسید کادمیم در مقایسه با اکسید تیتانیم شکاف باند کمتری دارد که سبب کاهش شکاف باند نانوکامپوزیت می‌شود. در نتیجه نانوکامپوزیت با مقدار انرژی کمتری تحریک شده و فعالیت فتوکاتالیستی بیشتر و سریع‌تری از خود نشان می‌دهد که در شکل (۶) قابل مشاهده است. همچنین وجود دو نیمه‌هادی در کنار هم



شکل ۸- نسبت $\ln \frac{C_0}{C}$ بر حسب زمان.



شکل ۷- درصد تخریب رنگ در زمان‌ها متفاوت و با مقادیر مختلف فتوکاتالیست کامپوزیتی.

است. همان‌طور که اشاره شد، انرژی بالای فتوالکترون، تولید هیدروکسیل و سوپر اکسید رادیکال می‌کند که مسئولیت تخریب رنگ متیلن بلو را برعهده دارد [۲۰ و ۲۱]. برای بررسی سینتیک تخریب رنگ توسط نمونه‌های تف-جوشی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد از رابطه (۵) استفاده شده است [۲۲].

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (5)$$

در این رابطه k ثابت سینتیک هست، t مدت زمان تابش، و C_0 و C غلظت‌های اولیه و ثانویه هستند. می‌توان با محاسبه شیب نمودار $\ln C_0/C$ بر حسب زمان، ثابت سینتیک هر کدام از نمونه‌ها را محاسبه کرد [۲۳]. شکل (۸) منحنی سینتیک واکنش را برای نمونه‌های اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم و اکسید تیتانیم بر اساس معادله (۵) نشان داده است که اطلاعات مربوط به این نمودار در جدول (۳) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ثابت سینتیک برای نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم بیشتر از نمونه خالص به دست آمد. جدول (۴) میزان بازدهی فتوکاتالیستی و تخریب آلاینده‌های متفاوت توسط نانوکامپوزیت‌های دیگر [۲۴-۲۶] به نمایش گذاشته شده است.

۰/۰۲ گرم از نانوپودر اکسید تیتانیم-اکسید کادمیم به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. علت افزایش بازدهی تا ۰/۰۲ گرم را می‌توان به مکان‌های فعال بیشتر و در نتیجه الکترون حفره بیشتر تولید شده نسبت داد و در نتیجه فرایند تخریب بیشتری انجام می‌شود؛ ولی در مقادیر بیشتر از ۰/۰۳ گرم اولاً با کلوخه شدن ذرات، سطح کاهش یافته و در نتیجه مقدار تخریب کاهش پیدا می‌کند و ثانیاً وجود بیش از حد فتوکاتالیست اجازه نفوذ نور را به خوبی به عمق محلول نمی‌دهد و در نتیجه قسمت‌های داخلی نمی‌توانند فعالیت فتوکاتالیستی را به خوبی انجام دهند. از طرفی به علت یکسان بودن میزان تخریب در مدت زمان ۷۵ و ۹۰ دقیقه، زمان کمتر (۷۵ دقیقه) به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شده است؛ چون میزان وزنی پودر و زمان کمتر می‌تواند از نظر مسائل اقتصادی قابل توجه باشد. میزان تخریب در مدت زمان ۷۵ دقیقه برابر با ۹۲ درصد به دست آمد. اثر زمان را این‌گونه می‌توان بیان کرد که تابش نور یکی از نقش‌های اساسی برای تخریب رنگ متیلن بلو به شمار می‌آید، به‌گونه‌ای که فعالیت تخریب فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با افزایش زمان تابش، افزایش می‌یابد که این اثر به دلیل تحریک الکترون‌های نوار هدایت توسط تابش نور و تولید فتوالکترون

جدول ۳- مقایسه ضرایب همبستگی و ثابت سرعت برای نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد

شماره	نمونه	R ²	K
۱	اکسید تیتانیم	۰/۹۰	۰/۰۱۰۲
۲	اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم	۰/۹۹	۰/۰۳۳۸

جدول ۴- مقایسه کار دیگر محققان برای تخریب آلایندها

ترکیب	pH	درصد تخریب	زمان (دقیقه)	آلاینده	روش	مرجع
GO-TiO ₂ -CdO-ZnO-Ag (3%)	-	۹۲	۱۵	متیلن بلو	سل - ژل	[۲۴]
CdO-TiO ₂ -CuO	۸	۹۱/۲	۹۰	متیلن بلو و رد امین	رسوبی	[۲۵]
NiO/TiO ₂	۶/۵	۵۱	۱۸۰	رمازول قرمز	سل - ژل	[۲۶]
CdO/TiO ₂	۶/۵	۷۱	۱۸۰	رمازول قرمز	سل - ژل	[۲۶]

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم به روش سل - ژل سنتز شد و خواص فتوکاتالیستی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزودن اکسید کادمیم، گاف انرژی اکسید تیتانیم خالص کاهش یافته که این سبب بهبود خواص فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسید تیتانیم - اکسید کادمیم شد. محدوده اندازه بلورکها برای اکسید تیتانیم در حدود ۱۱ نانومتر محاسبه شد که با افزودن اکسید کادمیم اندازه بلورکها افزایش یافت. همچنین با افزودن اکسید کادمیم یکنواختی نانوذرات کامپوزیت کاهش یافت. نتایج آزمون‌های

فتوکاتالیستی نشان داد که نمونه کامپوزیتی، بازدهی بالاتری را برای تخریب رنگ متیلن بلو نسبت به نمونه اکسید تیتانیم خالص نشان داد. مقدار بهینه وزنی پودر تخریب‌کننده در این پژوهش برابر با ۰/۰۲ گرم و غلظت آلاینده برابر با ۱۰ ppm و بهترین pH برای انجام آزمایش ۹ به دست آمد که در مدت زمان ۷۵ دقیقه، دارای ۹۲ درصد تخریب آلاینده بود.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد تقدیر و تشکر می‌کنند.

واژه‌نامه

1. photocatalyst
2. recombination
3. Electron-Hole
4. bandgap
5. sol-gel
6. X-ray diffraction
7. field emission scanning electron microscope
8. energy-dispersive X-ray spectroscopy
9. calibration curve
10. international center for diffraction data
11. Tauc Plot

مراجع

1. Hosseini, S.D., Asghari, F., Yoshida, H., "Decomposition and Decoloration of Acid Orange 7 Using Sub-Critical Water Method", *Proceeding of the World Congress on Engineering and Computer Science*, San Francisco, USA, Vol.1, pp. 20-22, 2009.
2. Gomes, A.C., Nunes, J.C., Simões, R.M.S., "Determination of Fast Ozone Oxidation Rate for Textile Dyes by Using a Continuous Quench-Flow System", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 178, pp. 57-65, 2010.

3. Mohan, S.V., Roa, N.C., Prasad, K.K., Karthikeyan, J., "Treatment of Simulated Reactive Yellow 22 (Azo) Dye Effluents Using Spirogyra Species", *Journal of Waste Manage*, Vol. 22, pp. 575-582, 2002.
4. Shen, J.H., Jiang Z.W., Liao, D.Q., Horng, J.J., "Enhanced Synergistic Photocatalytic Activity of TiO_2 /Oxidant for Azo Dye Degradation Under Simulated Solar Irradiation: A Determination of Product Formation Regularity by Quantifying Hydroxyl Radical-Reacted Efficiency", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 40, p.101893, 2021.
5. Patil, S.S., Shinde, V.M., "Biodegradation Studies of Aniline and Nitrobenzene in Aniline Plant Wastewater by Gas Chromatography", *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 22, pp. 1160-1169, 1988.
6. Ismail, G.A., Sakai, H., "Review on Effect of Different Type of Dyes on Advanced Oxidation Processes", (*AOPs*) for textile color removal, *Chemosphere*, p.132906, 2021.
7. Wang, L.Z., Wu, J., Zhou, W., "Recent Progress in Defective TiO_2 Photocatalysts for Energy and Environmental Applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 156, p. 111980, 2022.
8. Thu, N.V.T., Dinh, K.D., "Modification of TiO_2 with Ag Nanoparticles Using Gamma Irradiation Method for Photocatalytic Degradation of Azo Dye", *Journal of the Australian Ceramic Society*, Vol. 57(5), pp. 1563-1570, 2021.
9. Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Tabrizi, N.S., "Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in an Immobilized TiO_2 Photocatalytic Reactor", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 295, pp. 159-164, 2006.
10. Piątkowska, A., Janus, M., Szymański, K., Mozia, S., "C-, N- and S-Doped TiO_2 Photocatalysts: a review", *Catalysts*, Vol. 11(1), p.144, 2021.
11. Yu, J., Zhou, M., Cheng, B., Zhao, X., "Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of In Situ N,S-Co-doped TiO_2 Powders", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.246, pp.176-184, 2006.
12. Wu, J., Chen, C., "A Visible-Light Response Vanadium-Doped Titania Nanocatalyst by Sol-Gel Method", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.163, pp. 509-515, 2004.
13. Yue, Z., Guo, W., Zhou, J., Gui, Z., Li, L., "Synthesis of Nano Crystalline Ferrites by Sol-Gel Combustion Process: the Influence of PH Value of Solution", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 270, pp. 216-223, 2004.
14. Gaurav, K. Upadhyay., Jeevitesh K. Rajput., Trilok K. Pathak., H.C. Swart., L.P. Purohit., "Photoactive CdO: TiO_2 nanocomposites for dyes degradation under visible light", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 253, pp. 125-138, 2020.
15. Karunakaran, C., Vijayabalan, A., Vinayagamorthy, P., "CdO-Intercalated TiO_2 Nanosphere-Clusters: Synthesis and Electrical, Optical and Photocatalytic Properties", *Journal of Silicon*, pp. 2927-2934, 2018.
16. Dhanalekshmi, K.I., Magesan, P., Umapathy, M.J., Zhang, X., Srinivasan, N., Jayamoorthy, K., "Enhanced photocatalytic and photodynamic activity of chitosan and garlic loaded CdO- TiO_2 hybrid bionanomaterials", *Journal of Scientific Reports*, pp. 172-186, 2021.
17. Attarchi, N., Montazer, M., Toliyat, T., "Ag/ TiO_2 /CD Nano Composite: Preparation and Photocatalytic Properties for Methylene Blue Degradation", *Journal Applied Catalysis A: General*, vol.467, pp. 107-116, 2013.
18. Qin, J., Xue, Y., Zhang, X., Liu, R., "Mechanical-Assisted Preparation and Photocatalytic Properties of Almost-Visible Light-Driven ZnO/ ZnFe_2O_4 Nanocomposites", *Materials Research Society symposium proceedings*, 1641, Materials Research Society, Vol. 1641(1), pp.1-8. 2013.
19. Peiris, S., deSilva, H.B., Ranasinghe, K.N., Bandara, S.V., Perera, I.R., "Recent Development and Future Prospects of TiO_2 Photocatalysis", *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol. 68(5), pp. 738-769, 2021.
20. Tahir, K., Aftab, A., Baoshan, Li.B., Nazir, S., Khan, A.U., Nasir, T., Khan, Z.U.H., Naz, R., Raza, M., "Visible Light Photo Catalytic Inactivation of Bacteria and Photo Degradation of Methylene Blue with Ag/ TiO_2 Nanocomposite Prepared by a Novel Method", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vol. 162, pp. 189-198, 2016.
21. Pournajaf, R., Hassanzadeh-Tabrizi, S.A., "Polyacrylamide synthesis of nanostructured copper aluminate for photocatalytic application", *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol. 5(4), pp. 12-19, 2018.
22. Evgenidou, E., Chatzisalata, Z., Tsevis, A., Bourikas, K., Torounidou, P., Sergelidis, D., Koltsakidou, A. Lambropoulou, D.A., "Photocatalytic Degradation of a Mixture of Eight Antibiotics Using Cu-Modified TiO_2 Photocatalysts: Kinetics, Mineralization, Antimicrobial Activity Elimination and Disinfection", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9(4), p.105295, 2021.
23. Li, T., Abdelhaleem, A., Chu, W., Pu, S., Qi, F., Zou, J., "S-doped TiO_2 Photocatalyst for Visible LED Mediated Oxone Activation: Kinetics and Mechanism Study for the Photocatalytic Degradation of Pyrimethanil Fungicide", *Chemical Engineering Journal*, 411, p. 128450, 2021.
24. Akyüz, D., "rGO- TiO_2 -CdO-ZnO-Ag Photocatalyst for Enhancing Photocatalytic Degradation of Methylene Blue ", *Journal of Optical Materials*, Vol.116, pp. 111090, 2021.

25. Balamurugan, S., "Magnetically Separable CdO–TiO₂–CuO Ternary Nanocomposite Photocatalyst for Effective Degradation of RhB under Visible-Light Irradiation", *Journal of Electronic Materials*, Vol.49, pp. 4418-4430, 2020.
26. Ali, M.E.M., Alanezi, A.A., Azeez, F.A., Ghaly, M.Y., "Photoassisted mineralization of remazole red F3B over NiO/TiO₂ and CdO/TiO₂ nanoparticles under simulated sunlight", *Journal of Separation Science and Technology*, Vol. 53, pp.170-180. 2018.

Investigation of Photocatalytic Properties of TiO₂ and TiO₂-4wt.%CdO Nanoparticles for Degradation of Methylene Blue

A. Azimi-Fouladi and S.A. Hasanzadeh-Tabrizi*

Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

(Received: 18 July 2022; Accepted: 18 October 2022)

ABSTRACT

Water pollution is one of the big problems of human societies, and the need to find new ways to remove these pollutants has been given much attention in recent years. One of the methods is the use of photocatalysts. In this research, TiO₂ and TiO₂-CdO nanoparticles were prepared by a sol-gel method as nano photocatalysts. The produced samples have been used to degrade methylene blue under UV light. To characterize the prepared samples, X-ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), X-ray Energy Diffraction Spectroscopy (EDS), and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) were used. Microstructural results revealed nanoparticles with dimensions of 18 to 32 nm. XRD results showed that the main phase formed was the anatase. TiO₂-4 wt.% CdO nanocomposite showed more photocatalytic activity compared to pure TiO₂. Also, the effect of pH, irradiation time, and amount of powder on photocatalytic activity was investigated. The results showed that at pH=9, time of 75 min, and using 0.02 g TiO₂-4 wt.% CdO photocatalyst, the maximum photocatalytic activity of about 92 % was obtained.

Keywords: Photocatalyst, Nanocomposite; TiO₂-CdO; Sol-Gel.

1. Introduction

Dyes are among the chemical compounds used in the industry. Among the advanced oxidation processes, the heterogeneous photocatalytic process using TiO₂ is an effective technology for dye removal. TiO₂ is only able to absorb 4 % of sunlight, and also, the rate of electron-hole recombination in this material is high, and this has caused that the efficiency of this photocatalyst to be decreased. In the past years, researchers have employed various methods, including doping anions and cations and making semiconductor composites to reduce the energy gap of TiO₂ and prevent electron and hole recombination [1].

Reducing the size of the particles increases the effective surface area for the photocatalyst process. In addition, electrons and holes reach the surface in less time before recombination. Whereas if the particle diameter increases, the electrons and holes recombine with each other before reaching the surface. Therefore, reducing diameter of the particles prevents recombination.

So, nanoscale synthesis could be quite useful [2].

It is expected to modify the bandgap of titanium oxide by adding CdO (2.2 eV) to TiO₂ (3.2 eV) and curb the electron-hole recombination and thus possibly improve the photocatalytic properties of titanium oxide. Therefore, the purpose of this research was the synthesis of TiO₂-CdO nanocomposite. Also, the characterization of the synthesized particles, including crystal size, particle size distribution, morphology, and finally, its photocatalytic properties, were investigated.

2. Materials and Methods

First, 20 ml of 2-propanol was poured into the beaker, and then 0.12 g cadmium nitrate was added to the 2-propanol. The above solution was stirred for 40 min. After the complete dissolution and the homogeneity of the solution, 3.3 ml titanium isopropoxide was slowly added to the solution. Distilled water was added drop by drop after 15 to 20 min until the solution turned into a gel. The temperature increased up to 90 °C to

*Corresponding author; hassanzadeh@pmt.iaun.ac.ir

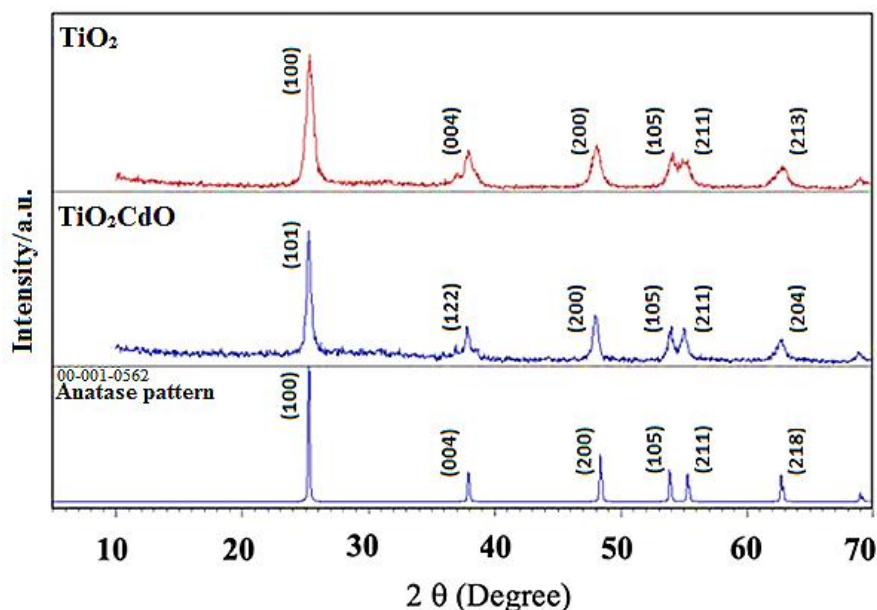


Figure 1. X-ray diffraction patterns of pure titanium oxide and titanium oxide-cadmium oxide nanocomposite.

remove the solvent. The powder was rinsed 2 times with distilled water and dried for 12 h at 100 °C. After drying the samples, the calcination operation was carried out in the furnace under air atmosphere and with a heating rate of 20 °C/min at a temperature of 400 °C.

A Philips diffractometer (Xpert model) was used to study the formation of phases. In order to investigate the morphology and particle size of nanopowders, a field emission scanning electron microscope (VEGA//TESCAN Mira 3-XMU) was used. The photocatalytic activity of nanopowders was examined under UV light. The methylene blue color with a concentration of 10 ppm was used as a pollutant model.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD analysis of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-CdO}$ samples. The calcined samples at a temperature of 400 °C agree with the ICDD pattern of TiO_2 in the anatase phase, which is shown in the lower part of the figure. This shows that the synthesized material is a crystalline titanium dioxide with a tetragonal crystal lattice. Cadmium oxide peaks are not clearly defined, which can be attributed to two reasons. First, cadmium oxide peaks cannot be identified due to the low weight percentage of cadmium compared to titanium and the detection limit of XRD analysis in characterizing values less than 5.5%. Second, the possibility of the amorphous phase of

the produced cadmium oxide causes this substance to not have a specific peak in the XRD analysis.

FE-SEM images of the synthesized nanoparticles calcined at 400 °C are shown in Figure 2. Titanium oxide nanoparticles with spherical morphology are observed in the pure sample. Nanoparticles are stuck together, which is a common phenomenon in nanoparticles and is due to the high surface energy of these materials. In other words, nanomaterials stick together to reduce the surface energy and form agglomerates. In Figure 2a, which is related to the pure TiO_2 sample, the particle size distribution is almost uniform, while in Figure 2b, which is related to the $\text{TiO}_2\text{-CdO}$ sample, the non-uniform distribution of particles can be seen. The particle size of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-CdO}$ were calculated to be around 18-23 nm and 22-30 nm, respectively.

The pH is one of the important factors in adsorption and degradation, which affects the surface charge of the adsorbent and the color structure. In order to investigate the photocatalytic performance in three acidic, neutral, and alkaline environments, NaOH and 0.1 M HCl were used to adjust the pH. The amount of photodegradation in 45 min and 0.01 g of $\text{TiO}_2\text{-CdO}$ and TiO_2 nanopowders was investigated, which is shown in Figure 3. It was found that $\text{TiO}_2\text{-CdO}$ nanocomposite in the basic environment (pH=9) would be the best sample. Methylene blue is a cationic dye and creates a negative charge on the

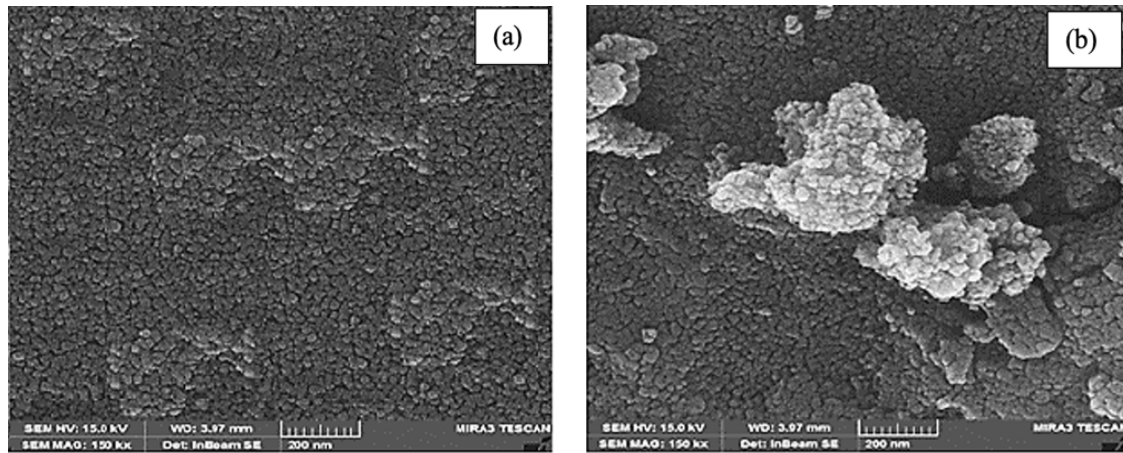


Figure 2. SEM images of pure titanium oxide (a) and titanium oxide-cadmium oxide nanocomposite (b).

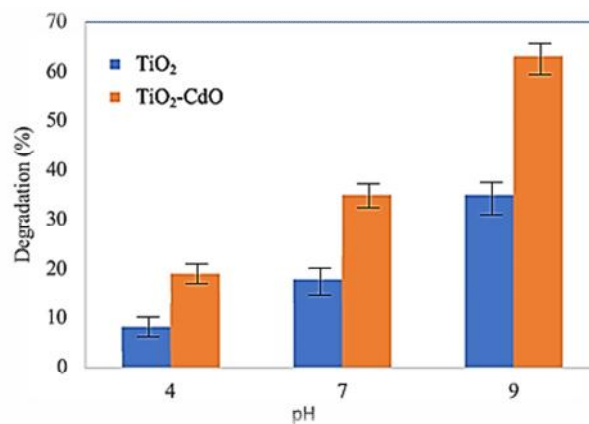


Figure 3. Photodegradation results in three acidic, basic, and neutral environments after 45 min.

surface of the particles in the basic environment. So, it can draw the color closer to itself and perform the destruction operation faster. In addition, improvement in bandgap and inhibition of electron-hole recombination are the reasons why the composite sample had a higher photocatalytic performance [2].

4. Conclusions

In this research, titanium dioxide-cadmium oxide nanocomposite was synthesized by a sol-gel method and its photocatalytic properties was investigated. The results of the photocatalytic tests showed that the composite sample had a higher efficiency for the degradation of methylene blue than the pure titanium dioxide. The optimal weight of the degrading powder was 0.02 g and the concentration of the pollutant was 10 ppm. The best experiment pH was 9 with 92 % pollutant removal after 75 min.

Acknowledgement

The authors acknowledge the Islamic Azad University of Najafabad for their support.

Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interest.

References

- Shen, J.H., Jiang Z.W., Liao, D.Q., Horng, J.J., "Enhanced Synergistic Photocatalytic Activity of TiO₂/Oxidant for Azo Dye Degradation Under Simulated Solar Irradiation: A Determination of Product Formation Regularity by Quantifying Hydroxyl Radical-Reacted Efficiency", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 40, p. 101893, 2021.
- Ismail, G.A., Sakai, H., "Review on Effect of Different Type of Dyes on Advanced Oxidation Processes", (*AOPs*) for textile color removal, *Chemosphere*, p. 132906, 2021.