فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۳۹۸

بهبود ویژگی فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید تیتانیم (TiO_2) آلائیده شده با اتم‌های سریم و بررسی میزان رنگ‌بری متیلن بلو و تخریب پساب ضد یخ

نوع مقاله: علمی پژوهشی

اعظم جعفری[۱]، سیامک خادمی[۱]، مجید فرهمندجو[۲]*

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

[۲] گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

majidfarahmandjou@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۸ بهمن ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ شهریور ۱۳۹۸

کلید واژه:

نانوذرات اکسید تیتانیم، ناخالصی سریم، فتوکاتالیست، رنگ‌بری متیلن بلو، پساب ضد یخ

چکیده:

در این تحقیق خواص فتوکاتالیستی و رنگ‌بری نانوذرات اکسید تیتانیم خالص و آلائیده شده با اتم‌های سریم با ناخالصی‌های ۱٪، ۳٪، ۵٪ و ۱۰٪ با استفاده از پیش‌ماده $Ce(NO_3)_3$ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که بیشترین میزان رنگ‌بری متیلن بلو مربوط به نمونه با ناخالصی ۵٪ سریم، به اندازه ۹۷٪ در محیط خنثی بعد از مدت زمان ۷۵ دقیقه بدست می‌آید. پاسخ رنگ‌بری به منظور حذف پساب کارخانه‌ی ضدیخ برای نمونه با ناخالصی ۵٪ سریم، برابر ۸۰٪ در طول موج ۴۹۰ نانومتر بدست آمد.

۱- مقدمه

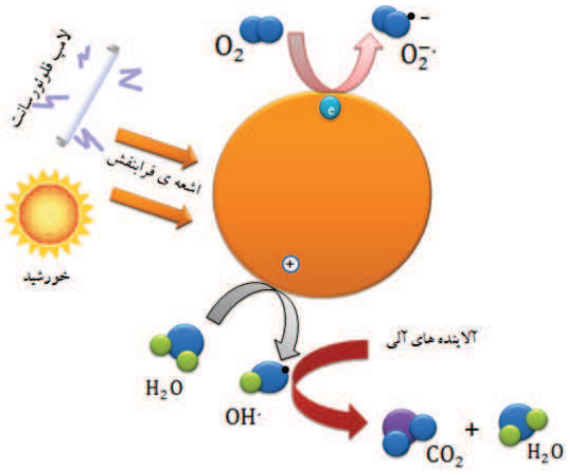
در سال‌های اخیر، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده‌های سمی از آب آشامیدنی و پساب کارخانه‌ها، که به سختی تجزیه می‌شوند، مطلوبیت و گسترش زیادی یافته‌اند [۱-۴]. اغلب روش‌های اکسیداسیون پیشرفته براساس تولید رادیکال هیدروکسیل، دامنه وسیعی از آلاینده‌ها را به سرعت اکسید می‌کنند [۵]. در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فناوری فتوکاتالیستی ناهمگن با استفاده از کاتالیست اکسید تیتانیم به عنوان یک روش تخریب رنگ شناخته شده است [۶و۷]. از مزایای استفاده از این روش می‌توان به تجزیه کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به CO_2، آب و اسیدهای معدنی و قابلیت انجام در دما و فشار محیط اشاره کرد. واکنش‌های فتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی کافی به یک نیمه‌رسانا مانند اکسید تیتانیم انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آنها به نوار هدایت می‌شوند. حفره ایجاد شده می‌تواند به‌طور

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

مستقیم، مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده یـا بـا H_2O یـا OH^- واکنش داده و آنها را به رادیکال هیدروکسیل ($^{\circ}OH$) تبدیل کند [۸و۹]. مزایای استفاده از اکـسید تیتـانیم شـامل ضریب شکست بالا، فعالیت فتوشیمیایی، هزینه سنتز پایین، قدرت جذب نور ماوراءبنفش، پایداری شـیمیایی و فیزیکـی تحـت شـرایط واکـنش، شـفافیت لایـه نـازک، قـدرت اکسیداسیون بالا و غیرسمی بودن اسـت [۱۰]. در تحقیقـی که توسط انوشا و همکاران در سال ۱۳۸۸ انجام شـد [۱۱]، کارایی حذف رنگزاهای اسـید بلـک 10B[1] و اسـید سـیانین 5R[2] توسط اکسید تیتانیم با نور UV بررسی شد. در فراینـد فتوکاتالیستی، با زمان مانـدگاری ۶۰ دقیقـه، غلظـت اولیـه رنگزا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۳ و مقدار کاتالیست ۰/۴ گرم در لیتر از اکسید تیتانیم، به عنـوان شـرایط بهینـه گزارش شد. بیشترین بازده حذف رنگزاها در این شرایط بـه ترتیب برابر با ۸۶/۲ و ۸۸/۶ درصد بـود. در ایـن تحقیـق بـا تولید نانوکاتالیست‌های $Ce\text{-}TiO_2$ با روش سل ژل، کارایی رنگ‌زدایی متیلن بلو تا ۹۷ درصد گزارش می‌شود.

فرآیند فوتوکاتالیستی، پروسـه‌ی فعـال شـدن کاتالیـست بـا استفاده از نور است که به دلیـل اسـتفاده از نـور خورشـید و کاربردهای فراوانی، بسیار مورد توجه است [۱۲و۱۳]. وقتـی فوتونی با انرژی بالاتری از باند ممنوعه یک نیم‌رسانا بـه آن می‌تابد، الکترون برانگیخته شده و از نـوار ظرفیـت بـه نـوار رسانش می‌رود و یک حفره به جای مـی‌گـذارد و در نتیجـه رابطه‌ی (۱)، این حفره موجب اکسید شدن مولکول ارگانیک می‌شود. شکل ۱، شماتیکی از عملکرد فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد.



شکل ۱- عملکرد فوتوکاتایستی

همچنین اگـر اکـسیژن در محـیط باشـد، طبـق رابطـه (۲) الکترون هم احیاء می‌شود.

$$h^+ + Organic \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (۱)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^- \quad (۲)$$

$$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2 \quad (۳)$$

$$H^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH \quad (۴)$$

$$H^+ + e^- \rightarrow Heat \quad (۵)$$

اگر اکسیژن در محیط نباشد، ممکـن اسـت واکـنش دیگـری مانند تولید هیدروژن داشته باشیم (رابطه‌ی ۳و۴). درصورتیکه الکترون‌ها و حفره‌هـا بطـور سـریع بـه مولکـول‌هـای هـدف (آلاینده‌ها) نزدیک نشوند، بازترکیب می‌شوند (رابطه‌ی ۵).

برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیـستی بایـد سـه عامـل، مـورد توجه قرار گیـرد. اولا بازترکیـب الکتـرون و حفـره بایـد بـه حداقل مقدار خود برسد، ثانیا الکترون‌ها و حفره‌ها سریعاً بـه سطح انتقال داده شوند و در نهایت از آنجا که کاتالیست‌های حاضر فقط می‌توانند تحت نور فـرابنفش فعـال شـوند، بایـد عملکرد فوتوکاتالیستی را بـه ناحیـه مرئـی گـسترش داد. از

[1] Acid Black 10B
[2] Acid Cyanine 5R

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

میان فوتوکاتالیست‌های معمول، دی‌اکسید تیتانیم TiO_2 به دلیل پایداری بالا، غیر سمی بودن، مقاومت در برابر خوردگی، ارزان بودن و ویژگی الکترونیکی و نوری و فعالیت نوری بالا (فوتواکتیویته)، به عنوان یکی از بهترین فوتوکاتالیست‌ها، برای تجزیه آلاینده‌ها بکار می‌رود. در سال ۱۹۷۲ فوجی شیما[1] و هندا[2] [۱۴]، پی به خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 برای تجزیه آلاینده‌های موجود در آب، تحت تابش نور فرابنفش بردند. از آن زمان فعالیت‌های زیادی روی گسترش کاربرد خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 صورت گرفته است. در تجزیه فوتوکاتالیستی، مواد آلوده کننده، تحت تاثیر تابش پرتو فرابنفش (UV) و در حضور ذرات اکسید فلزی مانند TiO_2 تجزیه می‌گردند. وقتی که نانوذرات TiO_2، در معرض تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرند، بر طبق رابطه (۶)، فوتون‌ها، انرژی خود را به الکترون‌های لایه ظرفیت داده و باعث انتقال این الکترون‌ها به لایه هدایت می‌گردند و یک جفت الکترون- حفره بوجود می‌آورند.

$$TiO_2+hv \rightarrow e^-_{cb} + h^+_{vb} + TiO_2 \quad (۶$$

سپس بر طبق رابطه‌های (۷ الی ۹) الکترون- حفره‌های بوجود آمده با مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسیل OH^- واکنش داده و رادیکال‌های فعال ^oOH تولید می‌شوند.

$$h^+_{vb} + OH^- \rightarrow {}^oOH \quad (۷$$

$$h^+_{vb} + H_2O \rightarrow {}^oOH + h^+ \quad (۸$$

$$e^-_{cb} + O_2 \rightarrow O^-_2 \text{ (superoxide ion)} \quad (۹$$

در آخر مطابق رابطه (۱۰) این رادیکال‌های واکنشی، طبق واکنش زیر باعث تجزیه آلاینده‌ها می‌شوند.

$$\text{Organics} + {}^oOH \rightarrow CO_2 + H_2O + HNO_3 \quad (۱۰$$

از نظر ساختاری، دی اکسید تیتانیم در سه فاز آناتاز (تتراگونال)، روتایل (مکعبی) و بروکیت (ارتورمبیک) وجود دارد و دارای باند ممنوعه ۳/۲ eV در فاز آناتاز است [۱۵-۱۷]. این نیمه‌رسانا دارای باند ممنوعه غیر مستقیم است و به دلیل خواص فوق العاده‌اش یکی از بیشترین مطالعات مربوط به نیمه رساناها را به خود اختصاص داده است [۱۸]. از طرفی به دلیل باند ممنوعه بزرگ TiO_2، فعالیت‌های فوتوکاتالیستی آن در محدوده‌ی UV است. بدین ترتیب فقط در حدود ۳ تا ۵ درصد نور خورشید مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹]. علاوه بر این میزان بازترکیب الکترون و حفره‌های برانگیخته شده تحت تابش نور خورشید، در نانوذرات دی اکسید تیتانیم زیاد است که بازدهی فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد. بنابراین برای تسهیل کاربردهای مستقیم نانوذرات دی اکسید تیتانیم بسیار مهم است که پاسخ فعالیت نوری TiO_2 را به ناحیه مرئی گسترش داد و همزمان بازترکیب الکترون و حفره را مهار کرد [۲۰]. پژوهشگران برای گسترش پاسخ فعالیت نوری TiO_2 به ناحیه مرئی، آلائیدن TiO_2 با یون‌های آنیونی یا کاتیونی را مطرح کرده‌اند [۲۱و۲۲]. همچنین تلاش‌های فراوانی برای افزایش خواص این نانوساختارها صورت گرفته است، که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان ترکیب TiO_2 با نیمه‌هادی‌های فلزات واسطه مانند WO_3، SnO_2، Zno، Fe_2O_3، CuO، CeO_2 اشاره کرد [۲۳-۲۹]. از میان این اکسیدهای فلزی، اکسید سریم به دلیل داشتن حالتهای اکسید و احیای Ce^{3+}/Ce^{4+} توجه زیادی را به خود

[1] Fujishima
[2] Honda

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

اختصاص داده است. با وارد شدن ناخالصی Ce درون شبکه TiO_2، بدلیل ایجاد نوار ناخالصی پایین نوار رسانش، گاف نوار انرژی کاهش می‌یابد. همچنین برخی مطالعات نشان می‌دهند که فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2، به شدت به دو فاکتور جذب و میزان جدا سازی زوج الکترون و حفره‌ها بستگی دارد. از طرفی، فعالیت فوتوکاتالیستی به طور قابل ملاحظه‌ای به وسیله دوپ‌کردن اکسید/ یون لانتانیدها، که اربیتال الکترونی 4f دارند، افزایش می‌یابد. سریم توانایی تولید زوج اکسیداسیون و احیای Ce^{3+}/Ce^{4+} با تغییر بین دو حالت اکسیدی CeO_2 و Ce_2O_3 دارد و دیگر اینکه یون‌های سریم قابلیت وارد شده به شبکه بلوری TiO_2 را بدلیل وجود تهی‌جای اکسیژن در ساختار بلوری نانوذرات TiO_2 دارد. علاوه بر این ساختار اوربیتالی متفاوت Ce^{3+} بصورت $4f^1\ 5d^0$ و Ce^{4+} بصورت $4f^0\ 5d^0$ به خواص نوری متفاوتی منجر می‌شود. این خواص سبب شده است که TiO_2 دوپ شده با Ce نسبت به دی‌اکسید تیتانیم خالص از نظر عملکرد فوتوکاتالیستی بیشتر مورد استفاده قرار گیرد. نوآوری این تحقیق استفاده از روش ساخت شیمیایی کم هزینه در بهبود خواص فتوکاتالیستی و رنگبری نانوذرات آلیاژی Ce-TiO_2 تا ٪۹۷ می‌باشد. در تحقیق حاضر با استفاده از پیش ماده های موجود، خواص فتوکاتالیستی و رنگ‌بری نانوذرات اکسید تیتانیم آلائیده شده با اتم‌های سریم با درصدهای متفاوت آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از نانوذرات خالص TiO_2 و نانوذرات Ce-TiO_2 با ناخاصی‌های ۱، ۳، ۵، ۱۰ درصد سریم با استفاده از پیش ماده $Ce(NO_3)_3$ که قبلا در آزمایشگاه با روش سل ژل ساخته شده‌اند، برای بررسی خواص فتوکاتالیستی استفاده شده است. در این روش برای ساخت نمونه خالص TiO_2، ابتدا ۶۵ میلی‌لیتر پیش‌ماده تتراتیتانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول خالص توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق حل شد. پس از ۱۰ دقیقه، مقدار ۲ میلی‌لیتر اسید استیک بعنوان کاتالیزور اضافه و دما تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. سپس ۲ میلی‌لیتر پایدارساز اتیلن گیلکل (EG) را به محلول اضافه کرده و اجازه داده شد تا محلول به طور کامل خشک شود. پس از آن به منظور حذف ناخالصی‌ها، پودر نمونه‌های حاصل را چندین بار با آب و اتانول شستشو داده و در نهایت در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. در ادامه، برای ساخت نمونه ناخالص Ce-TiO_2، مشابه روش ساخت نمونه خالص TiO_2، ابتدا ناخالصی سریم با استفاده از حلال آبی $Ce(NO_3)_3$، ۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر آب خالص، بصورت محلول ۱ مولار تهیه شد و سپس با درصدهای مولی مختلف ٪۱، ٪۳، ٪۵ و ٪۱۰ به محلول الکلی TTIP در دمای اتاق اضافه شد. مشابه حالت خالص پس از خالص‌سازی و خشک‌شدن، نمونه‌های پودری در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای مطالعه نمونه‌ها، خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژیکی نانوذرات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از یک دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert PRO MPD PANalytical Compan ساخت کشور هلند، با تابش Kα مس (Cu) ثبت شد. همچنین برای

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

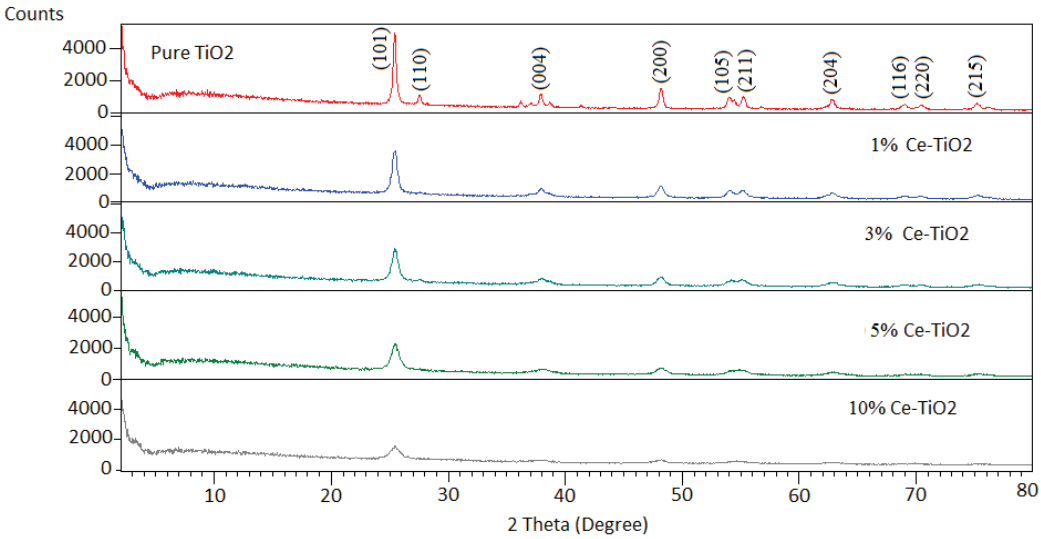
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

بررسی ساختار میکروسکوپی و یکنواختی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) با دستگاه MIRA3 شرکت TE-SCAN استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲، نتایج آنالیز طیف اشعه ایکس (XRD) برای نمونه‌های خالص و نمونه با ناخالصی‌های متفاوت سریم را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. قله‌های بوجود آمده نشانگر فاز آناتاز در ساختار تتراگونال TiO_2 نمونه خالص می‌باشند. همچنین در نمونه خالص در زاویه $27/1^{\circ}$ قله کوچکی با صفحه بلوری (۱۱۰) مربوط به فاز ظاهر می‌شود که با افزایش ناخالصی از میزان آن کاسته و ساختار نمونه به طور کامل به فاز آناتاز تبدیل می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش ناخالصی، با کاهش شدت قله‌ها، اندازه نانوکریستال‌ها از ۴۰nm برای نمونه خالص به ۸ nm برای نمونه با ناخالصی ۱۰٪ سریم کاسته می‌شود. همچنین مقدار بلورینگی نمونه‌ها با افزایش ناخالصی کاهش می‌یابد، بطوریکه با افزودن یون‌های ناخالصی سریم و جایگزینی آنها در شبکه TiO_2، فاز اکتاهدرال Ti تشکیل می‌شود و در نتیجه از کریستال شدن فاز روتایل جلوگیری به عمل می‌آید [۳۰و۳۱].

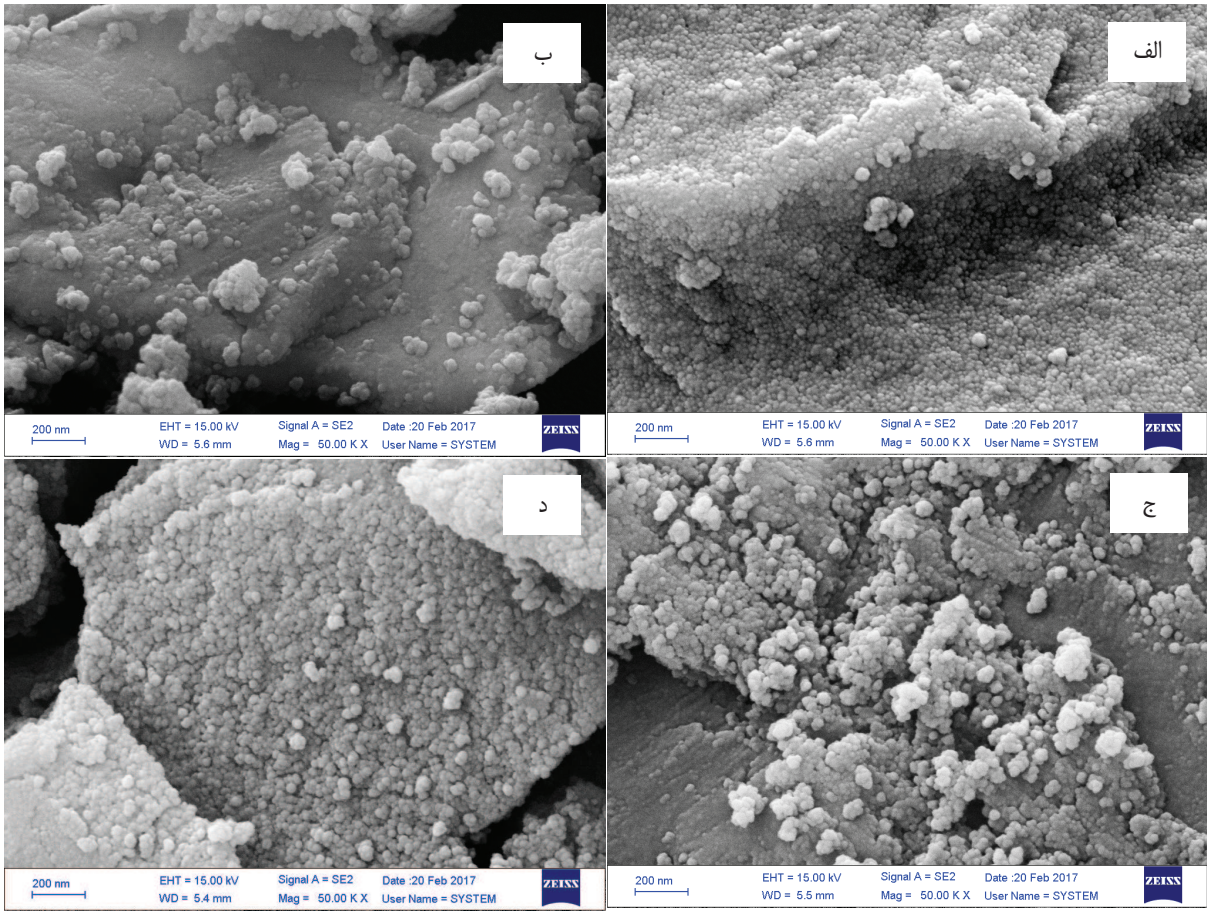
شکل ۳، مورفولوژی سطح نانوذرات بوسیله میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (FESEM) برای نمونه خالص TiO_2 و نمونه ناخالص را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر مشخص است با اضافه کردن سریم از یکنواختی نانوذرات به واسطه کاهش اندازه، کاسته می‌شود. در حقیقت با کاهش اندازه، نیروهای بین اتمی و مولکولی افزایش می‌یابد و این منجر به کلوخه‌ای شدن آنها می‌شود [۳۱].



شکل ۲- طیف پراش اشعه X مربوط به نمونه خالص و نمونه آلاییده شده با ناخالصی سریم با درصدهای متفاوت

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]



شکل ۳- تصاویر FESEM نانوذرات (الف) نمونه خالص، (ب) نمونه ناخالص ٪۱، (ج) نمونه ٪۳ و (د) نمونه ٪۵ سریم

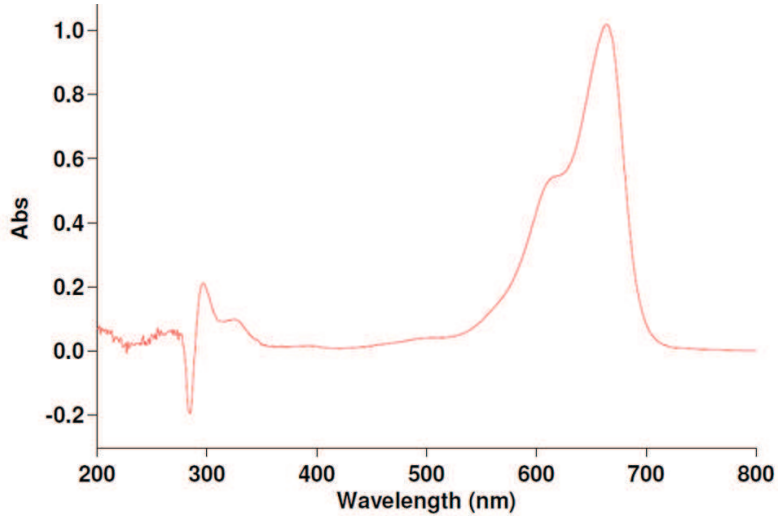
در این مطالعه به منظور بررسی خواص فتوکاتالیستی، بعد از ساخت نمونه میزان تخریب و رنگ‌بری متیلن بلو، با استفاده از نور UV در حضور درصدهای مختلفی از ناخالصی سریم در نانوکاتالیست‌های $Ce\text{-}TiO_2$ نسبت به حالت خالص TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تخریب فتوکاتالیستی مربوط به پساب کارخانه‌ی ضد یخ با استفاده از نور UV در حضور نانوکاتالیست‌های $Ce\text{-}TiO_2$ با ناخالصی بهینه ۵ درصد سریم، مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است که این درصد ناخالصی‌های بهینه، با توجه به حالت اشباع در میزان رنگ بری متیلن بلو بدست آمده است. در ابتدا برای یافتن بهترین درصد کاتالیست به منظور بهینه‌سازی میزان تخریب و رنگ‌بری متیلن بلو، از نمونه‌ها، محلول‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۳ گرم از کاتالیست، برای بررسی منحنی استاندارد ساخته شد و بهترین درصد کاتالیست ۰/۰۲ گرم در محلول متیلن بلو با غلظت C_o=5ppm بدست آمد. شکل (۴) طیف جذب رنگ متیلن بلو برای یافتن طول موج موثر در بیشترین میزان جذب، نشان داده شده است.

با انجام تست رنگ‌بری در pH خنثی و pH برابر ۴، میزان رنگ بری متیلن بلو در حضور کاتالیست $Ce\text{-}TiO_2$ انجام

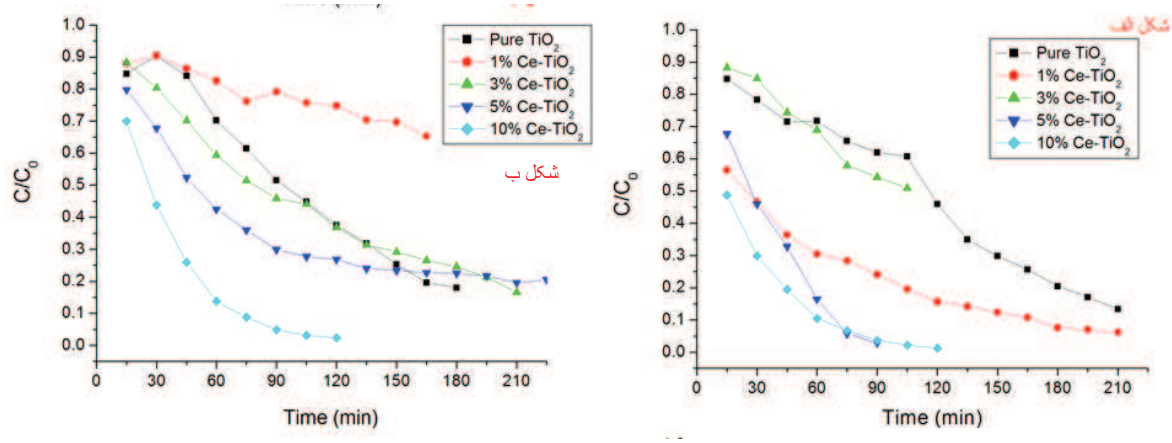
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

شد. شکل ۵، میزان رنگ‌بری متیلن بلو در نمونه‌های فتوکاتالیست $Ce\text{-}TiO_2$ با درصدهای مختلف را برای PH=۷ و PH=۴ نشان می‌دهد. مشخص شد که بیشترین میزان رنگ‌بری برای نمونه ۵٪ در pH خنثی برابر با ۹۷٪ بدست می آید، که نسبت به تحقیقات صورت گرفته افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد [۱۲-۱۰]. نتایج همچنین نشان دادند که با افزایش ناخالصی تا ۱۰٪ افزایش محسوسی در میزان جذب و رنگبری متیلن بلو بعد از زمان ۷۵ دقیقه مشاهده نمی‌شود. همچنین جدول ۱، نتایج درصد رنگ‌بری نانوکاتالیست‌های $Ce\text{-}TiO_2$ در pHهای مختلف را با درصدهای متفاوت سریم نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است برای محیط اسیدی بیشترین میزان رنگبری برای ناخالصی ۱۰٪ به مقدار ۹۵٪ بدست می‌آید.



شکل ۴- طیف جذب رنگ متیلن بلو



شکل ۵- میزان رنگ‌بری متیلن بلو نمونه‌های $Ce\text{-}TiO_2$ با درصدهای مختلف (الف: pH=۷، ب: pH=۴)

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

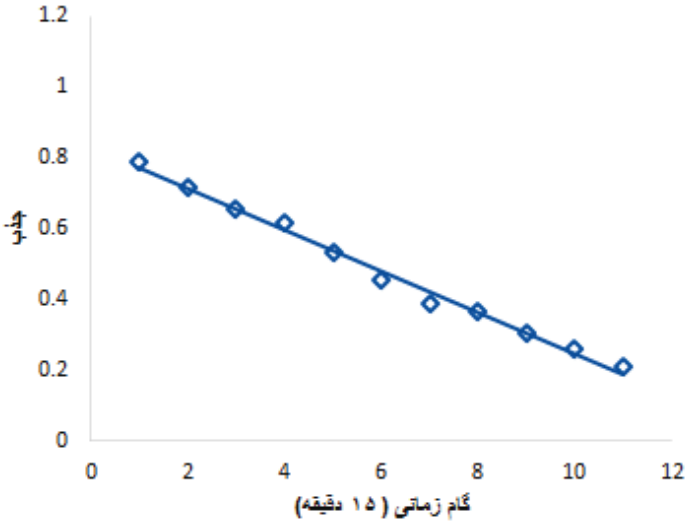
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

جدول ۱- درصد رنگ‌بری نانوکاتالیست‌های $Ce\text{-}TiO_2$ پس از زمان ۷۵ دقیقه با درصدهای مختلف سریم با تغییر pH

نمونه A	TiO_2 خالص	ناخالصی ۱٪	ناخالصی ۳٪	ناخالصی ۵٪	ناخالصی ۱۰٪
pH=۷	۳۸٪	۷۶٪	۴۶٪	۹۷٪	۹۶٪
pH=۴	۴۹٪	۲۱٪	۵۴٪	۷۷٪	۹۵٪

واکنش‌های فتوکاتالیستی زمانی فعال می‌شوند که انرژی کافی برای برانگیخته شدن الکترون‌های لایه ظرفیت و انتقال به لایه هدایت را دریافت کند. تنها در این‌صورت است که واکنش‌های (۶) تا (۱۰) برای جفت الکترون– حفره انجام می‌شوند. در مولکول‌های ماده رنگزا و نانوذرات اکسید تیتانیوم، جذب سطحی روی سطح فتوکاتالیست، نقش مهمی را در فرایند رنگ‌بری دارند. در این تحقیق، پاسخ رنگ‌بری نمونه برای پساب کارخانه ی ضد یخ با pH=۷ بررسی شد (شکل ۶). بدین ترتیب که ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رقیق شده پساب ضدیخ با ۰/۰۲ گرم از کاتالیست، با ناخالصی بهینه ۵ درصد سریم مخلوط شد و سپس تحت تابش UV در راکتور و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. نمونه برداری در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه انجام شد و جذب با استفاده از طیف سنج UV-VIS در طول موج ۴۹۰ نانومتر اندازه گیری شد. در نهایت، میزان رنگ بری ضد یخ برای نمونه ۵٪ برابر ۸۰٪ حاصل شد.

در نهایت مکانیزم فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات $Ce\text{-}TiO_2$ مورد بررسی قرار گرفت. خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 با آلائیدن یون‌های لانتانیدها با الکترون 4f افزایش می‌یابد، به طوری که یون‌های لانتانید با پایه‌های لوئیس متفاوت شامل اسیدهای ارگانیک، آمین‌ها، آلدئیدها، الکل‌ها و تیول‌ها از طریق برهم‌کنش گروه‌های عاملی با اربیتال f لانتانید تشکیل کمپلکس می‌دهند. همچنین تاثیر اکسیدهای لانتانید بر روی جدایی الکترون– حفره تحت نور مرئی باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود.



شکل ۶- پاسخ رنگ‌بری نمونه‌های ۵٪ ناخالصی سریم برای پساب کارخانه ضد یخ

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

از بین این لانتانیدها Ce دارای مزیت ویژه است:
۱) تشکیل عامل اکسید – احیا Ce^{3+}/Ce^{4+} با تغییر CeO_2 و Ce_2O_3 تحت واکنش اکسید – احیا
۲) تشکیل آسان جای‌خالی‌های اکسیژن[۱]
۳) تشکیل ساختارهای الکترونی متفاوت Ce^{4+}, $(4f^0\ 5d^0)$ Ce^{3+} $(4f^1,5d^0)$ که منجر به خواص اپتیکی متفاوتی می‌شود.

همچنین جفت الکترون– حفره از Ce^{3+} – TiO_2 و Ce_2O_3 تولید شوند. پس می‌توان گفت که:
۴) الکترون می‌تواند از تراز ظرفیت Ce^{3+}–TiO_2 به تراز Ce (4f) برانگیخته شود.

یک الکترون می‌تواند از حالت پایه Ce_2O_3 به تراز Ce (4f) برانگیخته شود. بنابراین جذب انتقال قرمز از طریق دو معادله (۱۱و۱۲) زیر به وجود می‌آید. ترازهای Ce (4f) نقش بسیار اساسی در تولید جفت الکترون – حفره تحت نور مرئی ایفا می‌کنند.

$$Ce^{3+} - TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (۱۱$$

$$Ce_2O_3 + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (۱۲$$

یون‌های لانتانید نقش مهمی در به دام انداختن الکترون‌های رسانش TiO_2 دارند. یون‌های لانتانید نقش اسید لوئیس در به دام انداختن الکترون‌های رسانش دارند. الکترون‌های به دام افتاده در سایت‌های Ce^{3+}/Ce^{4+} به اطراف اکسیژن‌های جذب شده منتقل می‌شوند (معادله‌های ۱۳و۱۴). با تشکیل گروه OH الکترون‌هایی که از طریق فرایند نوردهی تولید شده‌اند، منتقل می‌شوند (معادله ۱۵).

یون‌های Ce ذخیره‌ساز و انتقال‌دهنده خوب حامل‌ها به شمار می‌رود. بنابراین الکترون‌های تحریکی به راحتی به O_2 روی سطح Ce^{3+}–TiO_2 منتقل می‌شوند.

$$Ce^{4+} + TiO_2(e^-) \rightarrow Ce^{3+} + TiO_2 \quad (۱۳$$

$$Ce^{3+} + O_2 \rightarrow O^-_2 + Ce^{4+} \quad (۱۴$$

$$O_2^- + 2H^+ \rightarrow 2OH \quad (۱۵$$

از طرف دیگر Ti^{3+} می‌تواند نوارهای انرژی از نقایص شبکه را تشکیل دهد و نقش به دام‌اندازی حفره را برای انتقال بار داشته باشد. این نقایص TiO_2 می‌تواند از بازترکیب الکترون – حفره جلوگیری کند. مکانیزم انتقال بار در معادله‌های (۱۶) و (۱۷) آمده است.

$$Ti^{4+}\text{-O-H} + e^- \rightarrow Ti^{3+}\text{-O-H}^- \quad (۱۶$$

$$Ti^{3+}\text{-O-H}^- + H^+ \rightarrow Ti^{4+}\text{-O-H} \quad (۱۷$$

۴- نتیجه‌گیری

خواص فتوکاتالیستی و رنگ‌بری نانوذرات اکسید تیتانیم آلائیده شده با اتم‌های سریم (Ce-TiO_2) با درصدهای مختلف با موفقیت بررسی شدند. نتاج جذب نور UV نشان داد که در نمونه کاتالیست بیشترین میزان رنگ‌بری متیلن بلو مربوط به نمونه با ناخالصی ٪۵ سریم و به اندازه ٪۹۷ در محیط خنثی بعد از مدت زمان ۷۵ دقیقه می‌باشد که با افزایش بیشتر ناخالصی تغییری در میزان رنگبری متیلن بلو مشاهده نمی‌شود. همچنین تست رنگ‌بری کاتالیست برای حذف پساب کارخانه ضد یخ نشان داد که میزان رنگ‌بری ضدیخ برای نمونه با ناخالصی ٪۵ سریم برابر ٪۸۰ بدست می‌آید.

[۵] Oxygen vacancy

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

مراجع

[1] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, I.M. Nigam, R. Marchant and W.F. Smyth, "Microbial decolorization and degradation of textile dyes", Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 56, pp. 81-87, 2001.

[2] I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh and R. Marchant, "Microbial decolorization of textile dyecontaining effluents: A review", Bioresource Technology, vol. 58, pp.217-227, 1996.

[3] C. I. Pearce, J. R. Lloyd and J. T. Guthrie, "The removal of color from textile wastewater using wholebacterial cells: A review", Dyes and Pigments, vol. 58, pp. 179-196, 2003.

[4] S. Akhtar, A. A. Khan and Q. Husain, "Potential of immobilized bitter gourd (Momordica charantia) peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent", Chemosphere, vol. 60, pp. 291-301, 2005.

[5] N. Azbar, T. Yonar and K. Kestioglu, "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent", Chemosphere, vol. 55, pp. 35-43, 2004.

[6] U. Altinbas, S. Domeci and A. Baristiran, "Treatability study of wastewater from textile industry", Environmental Technology, vol. 16, pp. 389-394, 1995.

[7] H. Movahedian Attar and R. Rezaee, "Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/H_2O_2 process", Journal of Water and Wastewater, vol. 59, pp. 75-83, 2006.

[8] M. H. Ehrampoosh, G. R. Moussavi, M. T. Ghaneian, S. Rahimi and M. Ahmadian, "Removal of Methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO_2/UV-C photocatalytic process", Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, vol. 8, pp. 35-40, 2011.

[9] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO_2-assisted photo-catalytic degradation of azo dyes inaqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A Review", Applied Catalyst B: Environmental, vol. 49, pp.1-14, 2004.

[10] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, vol. 9, pp. 1-12, 2008.

[11] J. Jeni and S. Kanmani, "Solar nano photocatalytic decolorization of reactive dyes using titaniumdioxide", Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, vol. 8, pp. 15-24, 2011.

[12] N. Mahmoodi, M. Arami, N. Limaee and K. Gharanjig, "Decolorization and mineralization oftextile dyes at solution bulk by heterogeneous nano photocatalysis using immobilized nano particles of titanium dioxide", Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects, vol. 29, pp. 125-131, 2006.

[13] M. Saravanan, N. Pabmanavhan and M. Sivarjan, "Kinetics of heterogeneous photo-catalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO_2 photo-catalytic reactor", Journal of Colloid Interface Science, vol. 295, vol. 159-164, 2006.

[14] Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, vol. 238, pp. 37, 1972.

[15] M. Ramazani, M. Farahmandjou and T.P. Firoozabadi, "Fabrication and Characterization of Rutile TiO_2 Nanocrystals by Water Soluble Precursor", Physical Chemistry Research, vol. 3, pp. 293-298, 2015.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

[16] M. Ramazani, M. Farahmandjou and T.P. Firoozabadi, "Effect of Nitric acid on Particle Morphology of the Nano-TiO_2", International journal of Nanoscience and Nanotechnolgy, vol. 11, pp. 115-122, 2015.

[17] M. Farahmandjou, "Self-Cleaning Measurement of Nano-Sized Photoactive TiO_2", Journal of Computer & Robotics, vol. 5, pp. 15-19, 2014.

[18] R. Knizikevicius, "Simulation of Reactive Sputter Deposition of TiO_2 Films", Materials Science (Medziagotyra), vol. 16, pp. 202–204, 2010.

[19] S. Watanabe, X. Ma and C. Song, "Selective Sulfur Removal from Liquid Hydrocarbon Over Regenerable CeO_2-TiO_2 Adsorbent for Fuel Cell Application", American Chemical Society: Division of Fuel Chemistry, vol. 49, pp. 511–513, 2004.

[20] S. Deng, Z. Lia, J. Huang and G. Yua, "Preparation, Characterization and Application of a Ce–Ti Oxide Adsorbent for Enhanced Removal of Arsenate from Water", Journal of Hazardous Materials, vol. 179, pp. 1014–1021, 2010.

[21] M. B. Radoicˇic´, I. A. Jankovic´, V. N. Despotovic´, D.V. Sojic´, T.D. Savic´, Z.V. Saponjic´, B.F. Abramovic´ and M.I. Comor, "The role of surface defect sites of titania nanoparticles in the photocatalysis: Aging and modification", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 138, pp. 122–127, 2013.

[22] Hamdi, A.M. Ferraria, A.M. Botelho do Rego, D.P. Ferreira, D.S. Conceic¸, L.F.V. Ferreira and S. Bouattour, "Bi-Y doped and co-doped TiO_2 nanoparticles: Characterization and photocatalytic activity under visible light irradiation", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 380, pp. 34–42, 2013.

[23] J. Bandara, C. P. K. Udawatta and C. S. K. Rajapakse, "Highly Stable CuO Incorporated TiO_2 Catalyst for Photocatalytic Hydrogen Production from H_2O Photochemical & Photobiological Sciences", vol. 4, pp. 857–861, 2005.

[24] X. Zhang and L. Lei, "Preparation of Photocatalytic Fe_2O_3- TiO_2 Coatings in One Step by Metal Organic Chemical Vapor Deposition", Applied Surface Science, vol. 254, pp. 2406–2412, 2008.

[25] L. Shi, C. Li, H. Gu and D. Fang, "Morphology and Properties of Ultrafine SnO_2- TiO_2 Coupled Semiconductor Particles", Materials Chemistry and Physics, vol. 62, pp. 62–67, 2000.

[26] J. He, Q. Z. Cai, Q. Luo, D. Q. Zhang, T. T. Tang and Y.F. Jiang, "Photocatalytic Removal of Methyl Orange in An Aqueous Solution by a WO_3/TiO_2 Composite Film Korean Journal of Chemical Engineering", vol. 27, pp. 435–438, 2010.

[27] Y. Zhao, C. Li, X. Liu, F. Gu, H.L. Du and L. Shi, "Zn doped TiO_2 Nanoparticles with High Photocatalytic Activity Synthesized by Hydrogen-Oxygen Diffusion Flame", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 79, pp. 208–215, 2008.

[28] E. A. Kozlova, T. P. Korobkina, A. V. Vorontsov and V.N. Parmon, "Enhancement of the O_2 or H2 Photoproduction Rate in a Ce^{3+}/Ce^{4+}-TiO_2 System by the TiO_2 Surface and Structure Modification", Applied Catalysis A: General, vol. 367, pp. 130–137, 2009.

[29] S. Watanabe, X. Ma and C. Song, "Selective Sulfur Removal from Liquid Hydrocarbon Over Regenerable CeO_2-TiO_2 Adsorbent for Fuel Cell Application", American Chemical Society: Division of Fuel Chemistry, vol. 49, pp. 511–513, 2004.

[30] Jafari, S. Khademi and M. Farahmandjou, "Nano-crystalline Ce-doped TiO_2 Powders: Sol-gel Synthesis and Optoelectronic Properties", Material Research Express, vol. 5, pp. 095008, 2018.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]

[31] Jafari, S. Khademi, M. Farahmandjou, A. Darudi and R. Rasuli, "Structural and Optical Properties of Ce^{3+}- Doped TiO_2 Nanocrystals Prepared by Sol–Gel Precursors", Journal of Electronic Materials, vol. 47, pp. 6901-6908, 2018.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.5.0]