



## Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Iron and Investigation of their Structural, Optical and Photocatalytic Properties

K. Kalantari

Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Zanjan

Email: k.kalantari@znu.ac.ir

### Abstract

*In order to improve the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method, surface modification was conducted by iron using an impregnation-ultrasound method. XRD, FE-SEM, EDX and FTIR analysis showed Fe<sup>3+</sup> ions doped in TiO<sub>2</sub> nanoparticles with anatase nanocrystalline structure. Based on the UV-vis DRS results, the presence of iron in the TiO<sub>2</sub> structure caused the light absorption to extend to the visible region and reduced the band gap of nanoparticles to 2.93 eV. The activity of TiO<sub>2</sub> and Fe-TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the photocatalytic degradation of direct blue 71 (DB71) dye was investigated under visible light irradiation. Dye degradation reached 90.3% after 180 minutes of irradiation using Fe-TiO<sub>2</sub>, which indicates the high activity of nanophotocatalyst under visible light irradiation. The main reasons for increasing the photocatalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> are reduction of crystalline size, creation of new energy levels, high absorption of visible light and appropriate charge transfer. A mechanism for the effect of iron on the performance of Fe-TiO<sub>2</sub> was presented. Degradation reaction kinetics and stability of Fe-TiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst were investigated.*

Received: 2 February 2023

Accepted: 13 April 2023

Page Number: 109-123

### Keywords:

Fe-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles,  
Doping,  
Photocatalytic  
degradation,  
DB71,  
Sol-gel

Please Cite this Article Using:

Kalantari, K. (2024). Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Iron and Investigation of their Structural, Optical and Photocatalytic Properties. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(133), 109-123, [In Persian].



# اصلاح سطح نانوذرات $TiO_2$ به کمک آهن و بررسی خواص ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی آن‌ها

کاوه کلانتری

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه زنجان

پیام نگار: [k.kalantari@znu.ac.ir](mailto:k.kalantari@znu.ac.ir)

## چکیده

به منظور بهبود خواص فتوکاتالیستی نانوذرات  $TiO_2$  سنتز شده به روش سل-ژل، اصلاح سطح آن‌ها به وسیله آهن به روش تلقیح-فراصوت انجام شد. آنالیزهای  $EDX$ ،  $FE-SEM$ ،  $XRD$  و  $FTIR$  دوپ یون‌های آهن را در نانوذرات  $TiO_2$  با ساختار نانوبلوری آناز نشان دادند. براساس نتایج آنالیز  $UV-vis$  حضور آهن در ساختار  $TiO_2$  موجب گسترده‌تری جذب نور به ناحیه مرئی شد و باند گپ نانوذرات را به  $2/93$  eV کاهش داد. فعالیت نانوذرات  $TiO_2$  و  $Fe-TiO_2$  در تخریب فتوکاتالیستی رنگزای آبی مستقیم (DB71) تحت تابش نور مرئی بررسی شد. میزان تخریب رنگزا به وسیله نانوذرات  $Fe-TiO_2$  بعد از ۱۸۰ دقیقه تابش به ۹۰/۳٪ رسید که نشان از فعالیت بالای نانوفتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی دارد. کاهش اندازه بلورین، ایجاد ترازهای جدید انرژی، جذب بالای نور مرئی و انتقال بار مناسب در  $Fe-TiO_2$  دلایل اصلی افزایش فعالیت فتوکاتالیستی آن هستند. سازوکاری برای تأثیر نقش آهن در عملکرد  $Fe-TiO_2$  ارائه شد. سینتیک واکنش تخریب و پایداری نانوفتوکاتالیست  $Fe-TiO_2$  بررسی شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۲۴

شماره صفحات: ۱۰۹ تا ۱۲۳

## کلیدواژه‌ها:

نانوذرات  $Fe-TiO_2$

دوپینگ

تخریب فتوکاتالیستی

رنگزای آبی مستقیم ۷۱

سل-ژل

امروزه برای رعایت استانداردهای سخت‌گیرانه و فزاینده محیط زیستی، فرایندهای کاتالیستی در حوزه‌های مختلف حفاظت از محیط زیست مانند تصفیه هوا و تصفیه پساب‌های صنعتی و خانگی به کار برده می‌شود. پساب حاصل از صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، چرم و غیره حاوی رنگ‌هایی با گروه‌های آزو هستند که در صورت ورود به محیط زیست، بدون تصفیه می‌توانند با سایر مواد واکنش دهند و آمین‌های آروماتیک با اثرات سرطان‌زایی برای زندگی انسان تولید کنند. از این رو، حذف و تخریب رنگ‌های سمی موجود در پساب‌های صنعتی توجه ویژه محققان را جلب کرده است. با توجه به مقاومت این آلاینده‌ها در برابر روش‌های حذف مرسوم، یکی از روش‌های جایگزین برای تخریب استفاده از فرایندهای اکسایش پیشرفته است [۱-۴].

اکسایش فتوکاتالیستی به‌عنوان یکی از روش‌های تصفیه جایگزین برای تخریب آلاینده‌های موجود در پساب با موفقیت به کار برده می‌شود. تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی به وسیله گونه‌های فعال اکسیژن نظیر رادیکال‌های سوپراکسید ( $O_2^{\bullet-}$ )، رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\bullet OH$ ) و پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) انجام می‌شود. بزرگ‌ترین برتری این روش توانایی تخریب کامل آلاینده‌ها و تولید محصولاتی نظیر آب، دی‌اکسید کربن و غیره است که با سازوکار اکسایش غیرانتخابی به کمک رادیکال‌های هیدروکسیل به دست می‌آید. استفاده از نور خورشید یا فرابنفش، عدم افزودن مواد شیمیایی دیگر و انجام فرایند در دمای محیط از سایر برتری‌های این روش است [۵-۹]. دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) به‌طور گسترده در تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی موجود در پساب استفاده شده است. غیر قابل حل بودن در آب، غیر سمی بودن، پایداری مناسب، فعالیت فتوکاتالیستی بالا و هزینه تولید کم از جمله دلایل کاربرد وسیع آن است. فاز آناتاز در میان سایر فازهای بلوری  $TiO_2$  فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری از خود نشان می‌دهد. استفاده از نانوذرات  $TiO_2$  باعث افزایش سطح ویژه آن می‌شود که منجر به افزایش امکان جذب واکنش دهنده‌ها در سطح فتوکاتالیست می‌شود که این مرحله لازمه انجام واکنش‌های تخریب است [۱۰-۱۲]. با این حال، محدودیت‌هایی در استفاده از  $TiO_2$  به‌عنوان یک فتوکاتالیست وجود دارد. سرعت تخریب بسیاری از آلاینده‌های آلی بسیار کمتر از آن

است که برای کاربردهای عملی، بدان توجه شود. ذرات  $TiO_2$  با فازهای بلوری آناتاز و روتایل دارای باند گپ بزرگ در حدود  $3.2\text{ eV}$  و  $3\text{ eV}$  است و تنها با تابش نور فرابنفش (UV) برانگیخته می‌شوند و تحت تابش نور مرئی غیر فعال هستند. نور خورشید شامل  $5\%$  طیف UV و حدود  $40\%$  نور مرئی است. بنابراین تنها بخش کوچکی از طیف خورشید را جذب می‌کنند. نرخ ترکیب مجدد جفت‌های الکترون-حفره بسیار سریع است که منجر به کاهش بازده کوانتومی ذرات  $TiO_2$  در فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی می‌شود [۱۳ و ۱۴]. بسیاری از تحقیقات در سال‌های اخیر به گسترش جذب نوری  $TiO_2$  به ناحیه مرئی به منظور جای‌گزینی نور UV با نور خورشید برای استفاده از انرژی خورشید در کاربردهای عملی و بهبود فعالیت فتوکاتالیستی آن با تقویت جداسازی حامل‌های بار متمرکز شده است که می‌توان به اصلاح سطح  $TiO_2$  با ایجاد نقصان‌ها، تنظیم ساختار فازی  $TiO_2$  (نسبت فاز آناتاز به روتایل)، کامپوزیت‌سازی و دوپینگ  $TiO_2$  با فلزات و نافلزات اشاره داشت [۱۴-۱۸].

در سال‌های اخیر تلاش‌هایی به منظور دوپینگ با نافلزات و فلزات برای کاهش باند گپ  $TiO_2$  و برانگیختگی آن زیر تابش نور مرئی انجام شده است. برتری دوپینگ  $TiO_2$  تنها فعال‌سازی آن زیر تابش نور مرئی نیست؛ بلکه محدودسازی ترکیب مجدد الکترون و حفره تولیدی نیز می‌تواند رخ دهد که موجب تأثیر بیشتر در سرعت تخریب آلاینده‌ها می‌شود [۱۵، ۱۹، ۲۰]. در میان فلزات واسطه مختلف، آهن به دلیل مشابهت شعاع یونی  $Fe^{3+}$  ( $0.64\text{ \AA}$  انگستروم) با شعاع یونی  $Ti^{4+}$  ( $0.68\text{ \AA}$  انگستروم)، ارزان بودن و دسترس‌پذیری تحت توجه است. دوپینگ آهن باعث تشکیل سطوح انرژی جدید در باند گپ  $TiO_2$  می‌شود که جذب نور را افزایش می‌دهد. دوپ آهن در  $TiO_2$  مستقیماً می‌تواند بر خواص  $TiO_2$  مانند نرخ جذب مجدد الکترون-حفره، نرخ انتقال الکترون بین سطحی و باند گپ اثر گذار باشد [۲۱، ۲۲]. دوپینگ  $TiO_2$  با فلز واسطه آهن می‌تواند باعث ایجاد جای خالی اکسیژن و نقص در ساختار فتوکاتالیست  $TiO_2$  شود که منجر به افزایش جذب آب و به دنبال آن افزایش تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل می‌شود. بنابراین بازدهی فتوکاتالیست افزایش می‌یابد [۲۳، ۲۴]. چن<sup>۱</sup> و همکارانش  $TiO_2$  دوپ شده با آهن را که به روش سل-ژل سنتز شده بود در تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو (MB) تحت تابش نور مرئی به کار بردند. میزان تخریب بعد از

1. Chen

۵ ساعت تابش به حدود ۹۸٪ رسید. نتایج نشان داد که دوپینگ آهن باعث برانگیخته شدن نمونه اصلاح شده تحت تابش نور مرئی و افزایش جذب گروه‌های هیدروکسیل در سطح  $TiO_2$  می‌شود که به طور مستقیم در فعالیت کاتالیستی آن اثر می‌گذارد [۲۵].

ماهیت و ساختار فتوکاتالیست‌های  $TiO_2$  دوپ شده با آهن بسیار پیچیده است و عملکرد فتوکاتالیستی این مواد به شدت به روش سنتز، میزان آهن در فتوکاتالیست و پیش‌سازنده‌ها بستگی دارد [۲۶، ۲۷]. دوپینگ توده‌ای فلزات باعث افزایش نرخ ترکیب مجدد الکترون-حفره می‌شود و این امر تأثیر منفی بر فعالیت فتوکاتالیستی دارد [۲۸]. لذا استفاده از روش دوپینگ سطحی برای سنتز  $TiO_2$  دوپ شده با آهن جلب توجه می‌کند. از میان روش‌های مختلف سنتز، روش تلقیح به دلیل امکان کم نفوذ یون افزودنی به توده  $TiO_2$  و لذا انجام دوپینگ سطحی انتخاب شد. امواج فراصوت به منظور اختلاط و همگن‌سازی مخلوط سازنده‌های کاتالیست به کار برده می‌شود. از سویی دیگر تابش این امواج در فرایند سنتز فتوکاتالیست‌ها اثرات مثبتی برای ارتقای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده نشان داده‌اند [۲۹، ۳۰].

در پژوهش حاضر نانوذرات  $TiO_2$  به روش سل-ژل سنتز شدند. به منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده  $TiO_2$ ، سطح آن‌ها با آهن به روش تلقیح-فراصوت اصلاح شد. اثر دوپینگ آهن به کمک امواج فراصوت بر ساختار، ریختمان و خواص نوری نانوذرات سنتز شده بررسی شد. رنگزای آبی مستقیم  $^{1}B_1$  (DB71) با ساختار مولکولی پیچیده به عنوان یک رنگزای آزو در صنایع مختلفی از جمله نساجی، چرم، کاغذ، سلولز و غیره کاربرد فراوانی دارد. حضور این ترکیب آلی با حلقه‌های بنزنی در پساب صنایع اثرات نامطلوبی از جمله حساسیت‌زایی، سرطان‌زایی و جهش‌زایی از خود به جای می‌گذارد [۳۱]. براساس مطالعات انجام شده تاکنون گزارشی مبنی بر تخریب رنگزای آبی مستقیم  $^{1}B_1$  به کمک نانوفتوکاتالیست  $TiO_2$  دوپ شده با آهن زیر تابش نور مرئی مشاهده نشده است. از این رو فعالیت فتوکاتالیستی و پایداری نانوذرات سنتز شده و سینتیک واکنش تخریب فتوکاتالیستی رنگزای DB71 تحت تابش نور مرئی ارزیابی شد.

## ۲. بخش تجربی

### ۲-۱ مواد

تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید  $(Ti(OCH(CH_3)_2)_4)$  به‌عنوان پیش‌سازنده دی‌اکسید تیتانیوم از شرکت آلدریج، نیترات آهن ۹ آب  $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$  به‌عنوان منبع آهن، ایزوپروپیل الکل به‌عنوان حلال و اسید کلریدریک ۳۰٪ (HCl) از شرکت مرک آلمان تهیه شد. کلیه مواد بدون عملیات خالص‌سازی استفاده شد.

### ۲-۲ سنتز نانوفتوکاتالیست‌ها

ابتدا نانوذرات  $TiO_2$  به روش سل-ژل سنتز شدند. در این روش، ۲/۳ mL تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید به‌محللول حاوی ۲۰ mL ایزوپروپیل الکل و ۱ mL HCl درحالی‌که محلول همزده می‌شد، به آرامی اضافه شد. محلول در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت هم‌خورد. سپس مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه زیر تابش امواج فراصوت قرار گرفت. مخلوط حاصل بعد از خشک‌کردن، در دمای  $450^\circ C$  به مدت ۴ ساعت کلسینه (آهکینه) شد. برای سنتز نانوذرات  $TiO_2$  دوپ شده با آهن، از روش دوپینگ سطحی طی فرایند تلقیح-فراصوت استفاده شد. از نانوذرات  $TiO_2$  سنتز شده به‌عنوان منبع مستقیم دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شد. مقدار مشخصی نیترات آهن (نسبت وزنی آهن به  $TiO_2$  برابر با ۲۵٪) در ۱۰ mL آب بدون یون حل شده و نانوذرات  $TiO_2$  سنتز شده به آن اضافه شد. مخلوط حاصل با همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد و سپس تحت تابش امواج فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفت. مخلوط پایدار حاصل، به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $100^\circ C$  خشک شد و بعد از آن در دمای  $450^\circ C$  به مدت ۱/۵ ساعت آهکینه شد. نانوذرات سنتز شده  $Fe-TiO_2$  نامیده شدند.

### ۲-۳ مشخصه‌یابی

برای بررسی فازهای بلوری نمونه‌ها از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) به کمک دستگاه Equinox 3000 ساخت شرکت Inel فرانسه در محدوده  $2\theta$ ، ۲۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی (FE-SEM) ساخت شرکت Hitachi مدل S4160 برای بررسی ریخت‌شناسی سطح فتوکاتالیست استفاده شد. برای تأیید حضور عناصر در ساختار

1. Direct Blue 71 (DB71)

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ مشخصه‌یابی فتوکاتالیست‌های سنتز شده

آنالیز XRD برای تعیین ساختار و اندازه بلورین نمونه‌های سنتز شده انجام شد. طیف XRD فتوکاتالیست‌های TiO<sub>2</sub> و Fe-TiO<sub>2</sub> در شکل (۱) ارائه شده است. در نمونه TiO<sub>2</sub> پیک‌های مشخص شده در زاویه‌های ۲۵/۲°، ۳۷/۶°، ۳۸/۶°، ۴۸°، ۵۳/۸°، ۵۵°، ۶۲/۶°، ۶۸/۷°، ۷۰/۲° و ۷۵° به ترتیب می‌تواند به صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) مربوط باشند که نشان‌دهنده تشکیل TiO<sub>2</sub> خالص با فاز بلوری آناتاز است (JCPDS card No. 21-1272) [۳۲]. برای نمونه اصلاح شده با آهن نیز پیک‌های مشابه با نمونه TiO<sub>2</sub> خالص سنتز شده دیده می‌شود و تنها شدت پیک‌ها کمی کاهش پیدا کرده است. بنابراین نمونه Fe-TiO<sub>2</sub> دارای ساختار بلوری متشکل از فاز آناتاز است و حضور فاز بلورین دیگری در آن مشاهده نشد. بلوری بودن ذرات می‌تواند تأثیر مناسبی بر کاهش ترکیب مجدد الکترون - حفره داشته باشد [۳۳]. در نمونه Fe-TiO<sub>2</sub> اثری از حضور اکسیدهای آهن (مانند Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Fe<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>) ملاحظه نشد. مقدار کم آهن دوطبقه در فتوکاتالیست می‌تواند منجر به این نتیجه شود. مشابهت شعاع یونی Fe<sup>3+</sup> (۰/۶۴ انگستروم) با شعاع یونی Ti<sup>4+</sup> (۰/۶۸ انگستروم) موجود در ساختار بلوری TiO<sub>2</sub>، می‌تواند منجر به ورود یون‌های آهن (Fe<sup>3+</sup>) به ساختار بلوری TiO<sub>2</sub> با جانشینی یون‌های Ti<sup>4+</sup> با یون‌های Fe<sup>3+</sup> شود [۳۴، ۳۵]. از سویی دیگر مشاهده شد که پیک‌های مشخصه فاز آناتاز در نمونه Fe-TiO<sub>2</sub> در زاویه‌های اندکی کمتر از نمونه TiO<sub>2</sub> خالص ظاهر شده‌اند که ورود یون‌های آهن در ساختار بلوری TiO<sub>2</sub> را تأیید می‌کند [۳۶]. اندازه بلورین فاز آناتاز برای نانوفتوکاتالیست‌ها به کمک رابطه دبی - شرر حساب شد.

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

که در رابطه فوق  $D$  اندازه دانه بلوری،  $k$  ثابت شرر است که ۰/۹ در نظر گرفته شد،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (۰/۱۵۴ nm)،  $B$  پهنای پیک بیشینه آناتاز در نصف ارتفاع آن و  $\theta$  زاویه برای قوی‌ترین پیک برحسب درجه است. اندازه بلورین نانوذرات TiO<sub>2</sub> و Fe-TiO<sub>2</sub>

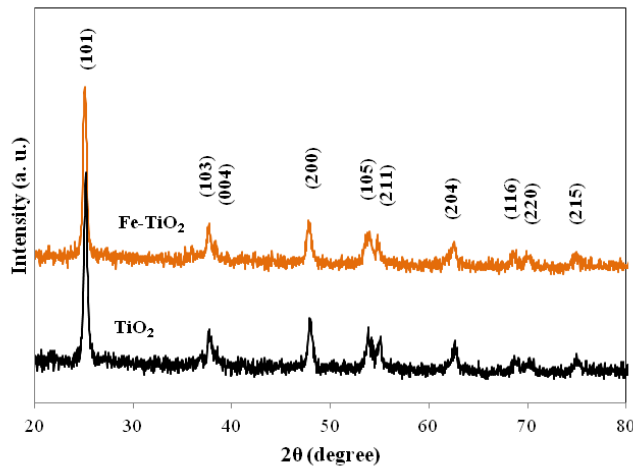
فتوکاتالیست از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) به کمک میکروسکوپ الکترونی مدل Vega ساخت شرکت Tescan با مدل آنالیزور Rontec استفاده شد. از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> برای تعیین ساختار شیمیایی فتوکاتالیست استفاده شد. آنالیزها با دستگاه طیف‌سنج مدل Nexus 670 ساخت شرکت Thermo-Nicolet انجام شد. برای بررسی خواص نوری فتوکاتالیست آنالیز طیف‌سنجی بازتابش انتشاری فرابنفش - مرئی (UV-vis DRS)، با دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش - مرئی مدل Cary-50 ساخت شرکت Varian انجام شد. میزان جذب نور در طول موج‌های ۳۰۰-۷۰۰ nm بررسی شد. غلظت رنگزای DB71 در زمان‌های مختلف واکنش به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis ساخت شرکت Shimadzu استفاده شد.

#### ۴-۲ بررسی عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده

برای بررسی فعالیت نانوذرات سنتز شده در تصفیه پساب نساجی، محلول رنگزای DB71 با غلظت ۱۵ mg/L به عنوان پساب مدل تهیه شد. برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ناپیوسته به حجم ۱۰۰ mL از جنس پیرکس استفاده شد. راکتور مجهز به یک ژاکت آب خنک‌کننده برای کنترل دما بود. ۵۰ mL از پساب به همراه نانوفتوکاتالیست با میزان بارگذاری ۳ g/L به راکتور افزوده شد. از یک لامپ زنون با توان ۵۵ وات به عنوان منبع نور مرئی در بالای راکتور استفاده شد. دمای راکتور در ۲۵ °C تنظیم شد. فرایند حذف فتوکاتالیستی در دو فاز انجام می‌شود که عبارت‌اند از فاز تعادل جذب - دفع و فاز واکنش. در فاز اول مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه در حضور فتوکاتالیست در تاریکی هم‌زده می‌شود تا به تعادل جذب - دفع دست یابد و در فاز دوم تحت تابش نور مرئی و ورود هوا به عنوان منبع اکسیژن قرار می‌گیرد. بعد از شروع تابش، در بازه‌های زمانی مناسب از مخلوط واکنش به وسیله سرنگ نمونه‌گیری شد و بعد از جداسازی فتوکاتالیست به کمک دستگاه سانتریفیوژ، میزان حذف رنگزا با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis حساب شد. برای محاسبه میزان تخریب فتوکاتالیستی رنگزا، غلظت اولیه آن در زمان شروع تابش نور  $C_0$  و غلظت آن در زمان‌های نمونه‌گیری بعدی با  $C$  بیان می‌شود.

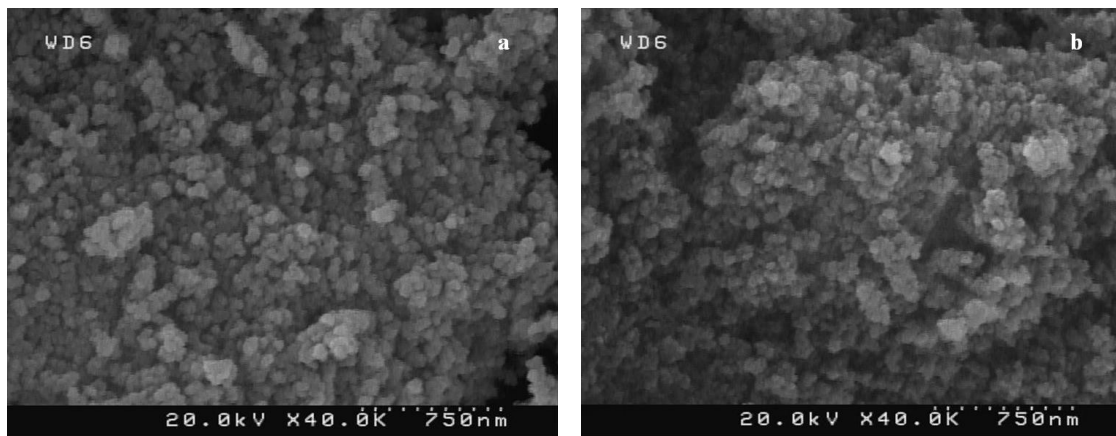
نمونه‌های سنتز شده از نانوذرات با شکل کروی تشکیل شده‌اند. اندازه نانوذرات در محدوده ۸۰-۲۰ نانومتر به دست آمد. نتایج آنالیز FE-SEM سنتز  $TiO_2$  و اصلاح شده با آهن را در ابعاد نانومتری تأیید می‌کند. اصلاح  $TiO_2$  با آهن تأثیر بسزایی در ریخت‌شناسی و اندازه ذرات  $TiO_2$  نداشته است. علت اختلاف اندازه بلورین حساب شده با رابطه دبی- شرر و اندازه ذرات به دست آمده از راه آنالیز FE-SEM می‌تواند کلوخه شدن اندک نانوذرات باشد. برای تأیید حضور آهن در نانوذرات  $Fe-TiO_2$  از آنالیز EDX بهره گرفته شد. شکل (۳) طیف EDX نمونه  $TiO_2$  اصلاح شده با آهن را نشان می‌دهد. نتایج وجود آهن را در کنار تیتانیوم و اکسیژن در ساختار نانوذرات سنتز شده تأیید می‌کند.

به ترتیب برابر با ۱۹/۸ nm و ۱۸/۱ nm به دست آمد. ورود یون آهن به ساختار بلورین  $TiO_2$  باعث ایجاد نقصان در شبکه  $TiO_2$  می‌شود که این امر می‌تواند منجر به کاهش اندازه بلورین  $Fe-TiO_2$  شود. با افزایش نقصان‌های بلورین کاهش در اندازه‌های بلورین به وقوع می‌پیوندد [۲۸]. از سویی دیگر امواج فراصوت با پدیده حفره‌سازی و اثرات بعدی آن که بعد از اختلاط مکانیکی سل استفاده می‌شود، با همگن‌سازی مخلوط دی‌اکسید تیتانیوم و نیترات آهن و همچنین جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات، منجر به کاهش اندازه ذرات بلورین  $TiO_2$  و افزایش سطح کاتالیست می‌شود. تصاویر FE-SEM فتوکاتالیست‌های  $TiO_2$  و  $Fe-TiO_2$  در شکل (۲) ارائه شده است. براساس شکل‌های (a, b - (۲)) ملاحظه می‌شود که



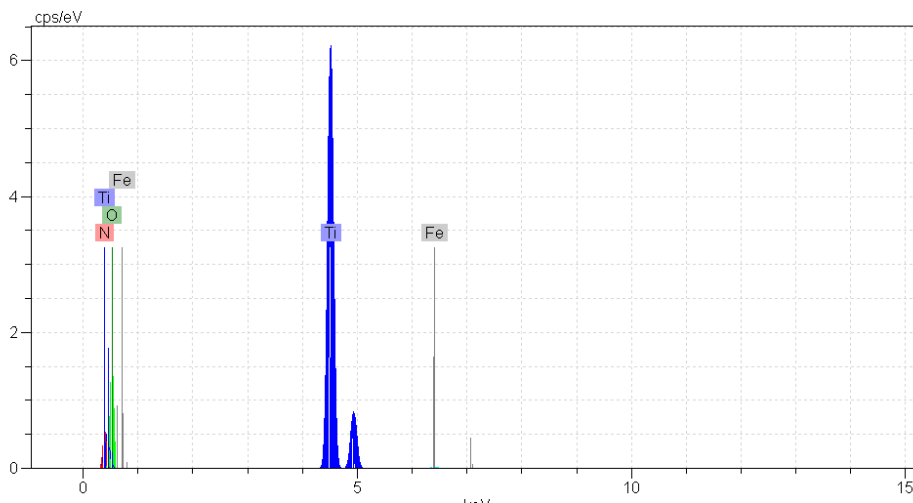
شکل ۱. تصویر XRD نمونه‌های  $TiO_2$  و  $Fe-TiO_2$ .

Figure 1. XRD patterns of  $TiO_2$  and  $Fe-TiO_2$  samples.



شکل ۲. تصاویر FE-SEM نانوذرات سنتز شده: (a)  $TiO_2$ ، (b)  $Fe-TiO_2$ .

Figure 2. FE-SEM images of nanoparticles: (a)  $TiO_2$ , (b)  $Fe-TiO_2$ .

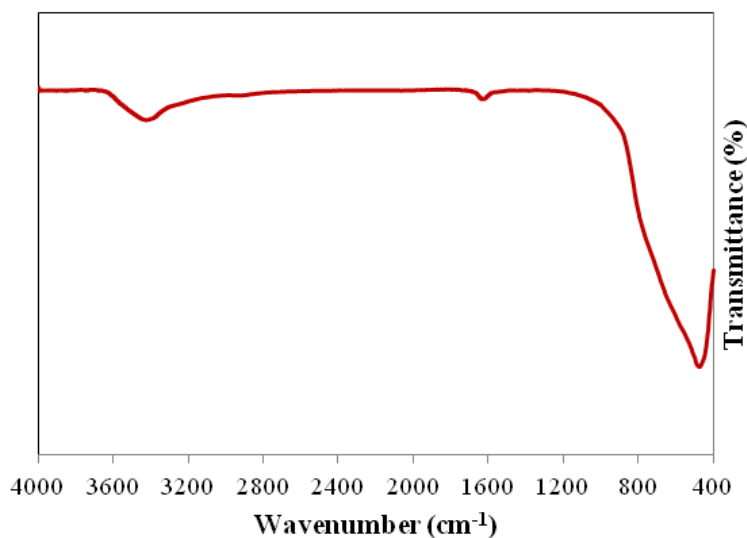


شکل ۳. طیف EDX نانوفتوکاتالیست  $\text{Fe-TiO}_2$ .

Figure 3. EDX of  $\text{Fe-TiO}_2$  nanophotocatalyst.

آب جذب شده در سطح فتوکاتالیست  $\text{Fe-TiO}_2$  است [۳۹]. باتوجه به حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح نانوفتوکاتالیست، تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل در فرایند تخریب فتوکاتالیستی تسهیل می‌شود. حضور ترکیبات اکسیدی آهن در طیف FTIR نانوفتوکاتالیست اصلاح شده ملاحظه نشد که علت این پدیده را می‌توان در غلظت کم آهن، پراکندگی بالا و دوپ آن در ساختار بلورین  $\text{TiO}_2$  جست‌وجو کرد که با نتایج آنالیز XRD همخوانی دارد.

شکل (۴) طیف FTIR نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دوپ‌شده با آهن را در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. پیک بزرگ مشاهده شده در محدوده  $485 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به تشکیل پیوند  $\text{Ti-O}$  در نمونه  $\text{TiO}_2$  اصلاح شده با آهن با فاز بلورین آنازاس است [۳۷،۳۸]. پیک بزرگ مشاهده شده در محدوده  $3440 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{O-H}$  موجود در آب و  $\text{Ti-OH}$  است که نشان دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح نانوفتوکاتالیست اصلاح شده است. پیک ملاحظه شده در محدوده  $1630 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{O-H}$  موجود در مولکول‌های



شکل ۴. طیف FTIR نانوذرات  $\text{Fe-TiO}_2$ .

Figure 4. FTIR spectra of  $\text{Fe-TiO}_2$  nanoparticles.

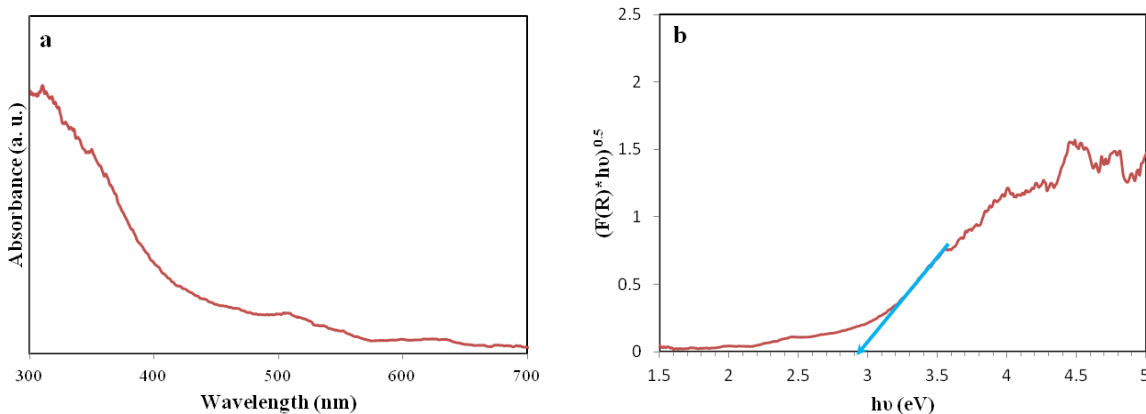
الکترونی جدید را در باند گپ  $\text{TiO}_2$  تأیید می‌کند و نشان از ورود موفق یون‌های آهن در ساختار  $\text{TiO}_2$  دارد [۴۳]. افزایش جذب نور مرئی و سازوکارهای برانگیختگی چندگانه باعث افزایش تولید جفت‌های الکترون-حفره تحت تابش نور مرئی می‌شود که می‌تواند فعالیت فتوکاتالیست را برای تخریب آلاینده‌های آلی افزایش دهد.

### ۳-۲ فعالیت فتوکاتالیستی

به منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده، آزمایش‌هایی برای تخریب رنگزای DB71 تحت تابش نور مرئی انجام شد. ابتدا تخریب رنگزا تحت تابش نور مرئی بدون حضور فتوکاتالیست بررسی شد. نتایج تخریب نامحسوس رنگزا را در فرایند فتولیز مستقیم نشان داد. از این رو تخریب رنگزای DB71 در حضور فتوکاتالیست و تابش نور نشان‌دهنده فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات خواهد بود. تخریب رنگزا با میزان بارگذاری ۳ g/L فتوکاتالیست‌های  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Fe-TiO}_2$  تحت تابش نور مرئی به مدت ۱۸۰ دقیقه انجام شد. شکل (۶-ا) میزان تخریب رنگزای DB71 را بر حسب زمان نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نانوذرات  $\text{Fe-TiO}_2$  فعالیت بسیار بالاتری را در تخریب رنگزا در مقایسه با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  از خود نشان می‌دهند. میزان تخریب رنگزا به کمک نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Fe-TiO}_2$  به ترتیب ۱۰/۵٪ و ۹۰/۳٪ بعد از ۱۸۰ دقیقه تابش رسید. فعالیت کم نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در نور مرئی به دلیل باند گپ بزرگ آن‌ها (۳/۲ eV) است و لذا موجب تخریب ناچیز رنگزا شده است.

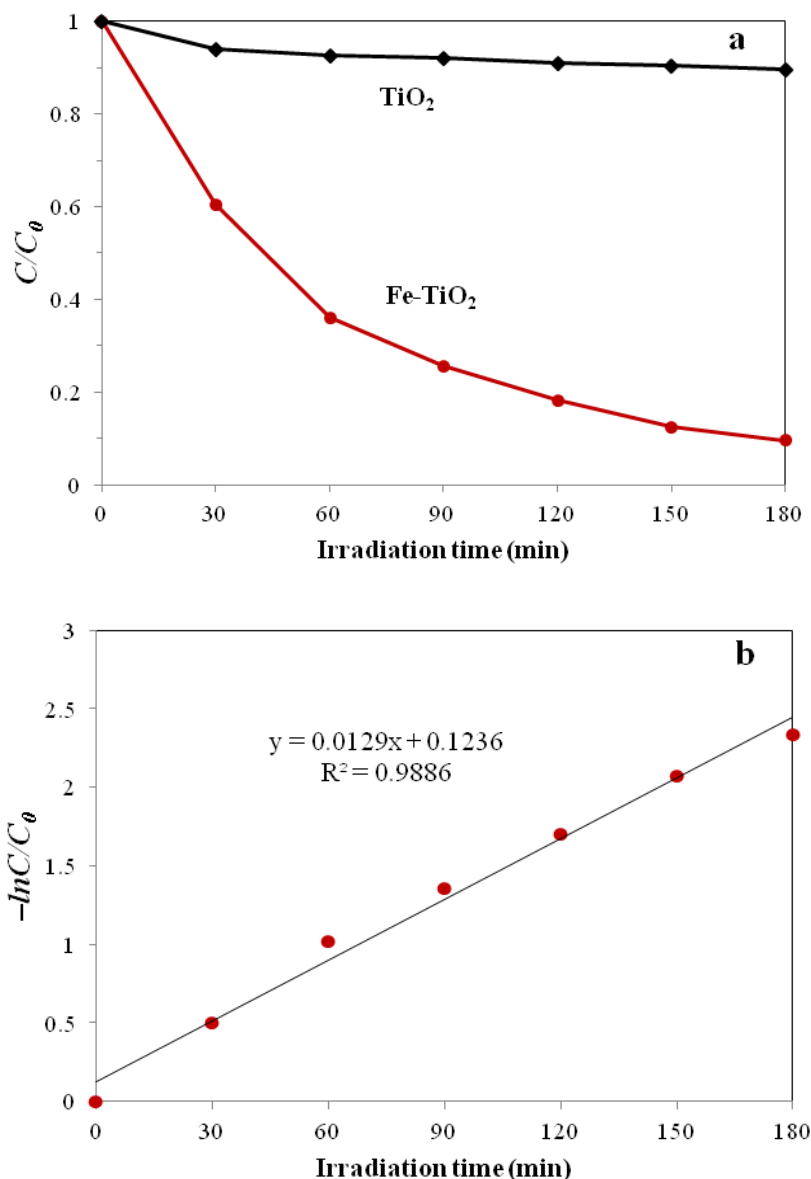
اصلاح نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با دوپینگ آهن با هدف افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در نور مرئی انجام شد. از این رو برای بررسی ویژگی جذب نور نمونه  $\text{Fe-TiO}_2$  آنالیز UV-vis DRS انجام شد. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با فاز بلورین آناتاز باتوجه به باند گپ خود (۳/۲ eV) جذب نور در ناحیه مرئی ندارند [۴۰]. شکل (۵-ا) میزان جذب نوری نانوفتوکاتالیست  $\text{Fe-TiO}_2$  را در طول موج‌های بین ۳۰۰ تا ۷۰۰ nm نشان می‌دهد. نانوذرات اصلاح شده با آهن یک انتقال قرمز در لبه جذب از خود نشان داد و میزان جذب نور آن به طول موج‌های بالاتر در ناحیه نور مرئی گسترش یافت.

انرژی باند گپ نانوذرات  $\text{Fe-TiO}_2$  با روش تاک با رسم نمودار  $(F(R)hv)^{0.5}$  بر حسب انرژی فوتون ( $hv$ ) حساب می‌شود. در رابطه بالا  $h$  ثابت پلانک و  $v$  فرکانس تابش است. تابع  $F(R)$  بر اساس تئوری کوبلکا-مانک به صورت  $F(R) = (1-R)^2/2R$  تعریف می‌شود که  $R$  مبین بازتابش است. انرژی باند گپ با برون‌یابی بخش خطی منحنی  $(F(R)hv)^{0.5}$  به سمت محور انرژی فوتون حساب می‌شود [۴۱]. نمودار تغییرات تابع  $(F(R)hv)^{0.5}$  بر حسب انرژی فوتون برای نمونه  $\text{Fe-TiO}_2$  در شکل ۵(ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل پیداست انرژی باند گپ نانوذرات اصلاح شده با آهن برابر با ۲/۹۳ eV حساب شد. یون‌های آهن دوپ شده می‌توانند سطح‌های انرژی جدیدی در باند گپ  $\text{TiO}_2$  ایجاد کنند. توانایی جذب نور مرئی نانوذرات  $\text{Fe-TiO}_2$  از انتقال بار الکترونی میان الکترون‌های  $d$  یون‌های آهن و لایه ظرفیت یا هدایت  $\text{TiO}_2$  نشأت می‌گیرد [۳۴،۴۲]. هم‌چنین شکل طیف جذب آن تشکیل سطوح



شکل ۵. (a) طیف UV-vis DRS نانوذرات  $\text{Fe-TiO}_2$ ، (b) نمودار تابع کوبلکا-مانک بر حسب انرژی فوتون نانوذرات  $\text{Fe-TiO}_2$ .

Figure 5. (a) UV-vis DRS of  $\text{Fe-TiO}_2$  nanoparticles, (b) plot of the Kubelka-Munk function against the photon energy of  $\text{Fe-TiO}_2$  nanoparticles.



شکل ۶. (a) نمودار تخریب رنگزای DB71 به وسیله نانوفتوکاتالیست های  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Fe-TiO}_2$  تحت تابش نور مرئی، (b) سینتیک واکنش شبه درجه یک تخریب رنگزای DB71 با نانوفتوکاتالیست  $\text{Fe-TiO}_2$ .

Figure 6. (a) Plot of DB71 dye degradation using  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe-TiO}_2$  nanophotocatalysts, (b) Pseudo-first-order kinetics for DB71 dye degradation using  $\text{Fe-TiO}_2$  nanophotocatalysts.

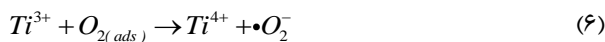
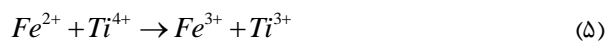
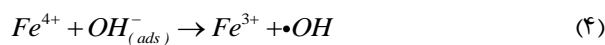
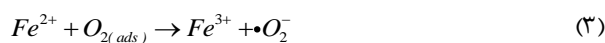
غلظت های کم آلاینده شیب خط حاصل شده نشان دهنده ثابت سرعت ظاهری واکنش است. نتایج خطی بودن تغییرات  $-\ln(C/C_0)$  را برحسب زمان تابش نشان می دهد. بنابراین سینتیک واکنش تخریب رنگزای DB71 به کمک نانوفتوکاتالیست  $\text{Fe-TiO}_2$  از واکنش شبه درجه یک با ثابت سرعت ظاهری برابر با  $0.0129 \text{ min}^{-1}$  پیروی می کند.

به منظور بررسی سینتیک واکنش تخریب DB71 به کمک نانوفتوکاتالیست  $\text{Fe-TiO}_2$  تغییرات  $-\ln(C/C_0)$  برحسب زمان تابش نور مرئی در شکل (۶-ب) نشان داده شده است. خطی بودن تغییرات  $-\ln(C/C_0)$  برحسب زمان تابش نور در واکنش های فتوکاتالیستی تخریب آلاینده های آلی بیانگر انجام واکنش شبه درجه یک است که براساس مدل سینتیکی لانگموئر-هینشلوود برای

بر اساس آنالیز XRD مشخص شد که اندازه کریستالی نانوذرات TiO<sub>2</sub> اصلاح شده با آهن کمتر از TiO<sub>2</sub> خالص است. کاهش اندازه بلورین نه تنها می تواند باعث افزایش سطح ویژه فتوکاتالیست شود، بلکه باعث کاهش زمان انتقال متوسط نانوفتوکاتالیست نیز می شود [۴۴]. لذا نرخ ترکیب مجدد جفت های الکترون - حفره تولیدی در نمونه Fe-TiO<sub>2</sub> کاهش می یابد که این امر می تواند منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیست شود. نقش اصلاح کننده آهن در افزایش فعالیت فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> با شناخت ساز و کار تولید جفت های الکترون - حفره تحت تابش نور مرئی و فعل و انفعالات بعدی آن ها در محیط واکنش روشن تر می شود. بر اساس نتایج آنالیز UV-vis DRS دوپینگ یون های آهن، باعث کاهش باند گپ نانوذرات TiO<sub>2</sub> اصلاح شده با آهن می شود که منجر به افزایش گستره جذب نور به ناحیه مرئی می شود. انرژی باند گپ کم نانوذرات Fe-TiO<sub>2</sub> در مقایسه با TiO<sub>2</sub> خالص باعث برانگیخته شدن نانوذرات TiO<sub>2</sub> اصلاح شده با دریافت نور در ناحیه مرئی می شود، لذا امکان تولید جفت های الکترون - حفره زیر تابش نور مرئی به شدت افزایش می یابد. الکترون و حفره های ایجاد شده در لایه هدایت و ظرفیت فتوکاتالیست می توانند با اکسیژن، آب و گروه های هیدروکسیل جذب شده در سطح فتوکاتالیست واکنش دهند و رادیکال های فعال OH<sup>•</sup> و O<sub>2</sub><sup>-</sup> را که نقش مهمی در تخریب رنگزای DB71 دارند، تولید کنند.

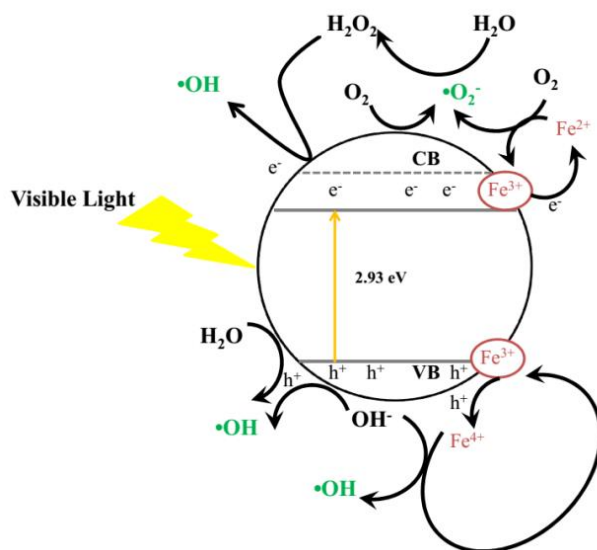
دوپینگ یون های آهن در ساختار TiO<sub>2</sub> باعث تشکیل سطح های انرژی در پایین لایه هدایت TiO<sub>2</sub> برای Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> و در بالای لایه ظرفیت TiO<sub>2</sub> برای Fe<sup>4+</sup>/Fe<sup>3+</sup> می شوند [۴۵]. نانوذرات Fe-TiO<sub>2</sub> فعال در نور مرئی با تابش نور برانگیخته می شوند. یون های Fe<sup>3+</sup> می توانند به عنوان تله برای الکترون و حفره های برانگیخته عمل کنند و بدین ترتیب یون های Fe<sup>2+</sup> و Fe<sup>4+</sup> تولید می شود (واکنش ۱ و ۲). مطابق با تئوری میدان بلورین، یون های Fe<sup>2+</sup> و Fe<sup>4+</sup> گونه های ناپایداری هستند که به ترتیب با انتقال بار به مولکول های اکسیژن (واکنش ۳) و گروه های هیدروکسیل (واکنش ۴) در سطح فتوکاتالیست مجدداً به یون Fe<sup>3+</sup> احیا می شوند. از سویی دیگر یون Ti<sup>3+</sup> در سطح فتوکاتالیست می تواند با به دام انداختن الکترون به وسیله یون Fe<sup>2+</sup> تولید شود (واکنش ۵). یون های Ti<sup>3+</sup> تولید شده می توانند متعاقباً با انتقال بار به مولکول های

اکسیژن جذب شده در سطح فتوکاتالیست رادیکال های O<sub>2</sub><sup>-</sup> تولید نمایند و بدین ترتیب یون Ti<sup>4+</sup> باز تولید می شود (واکنش ۶) [۴۳، ۴۴، ۲۵]. انتقال الکترون های برانگیخته شده به مولکول های اکسیژن می تواند جداسازی بارها را به مقدار چشم گیری افزایش دهد که از جذب مجدد الکترون و حفره ها جلوگیری می کند.



تشکیل رادیکال های OH<sup>•</sup> و O<sub>2</sub><sup>-</sup> به عنوان اکسید کننده های اصلی می تواند فعالیت فتوکاتالیستی Fe-TiO<sub>2</sub> را تقویت کند [۴۷]. شایان ذکر است که نقش مفید و تأثیر گذار یون های Fe<sup>3+</sup> علاوه بر فعال کردن فتوکاتالیست در ناحیه نور مرئی، در جداسازی الکترون ها و حفره های برانگیخته شده منجر به سرکوب ترکیب مجدد جفت های الکترون - حفره می شود که باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می شود. شکل (۷) سازوکار عملکرد نانوفتوکاتالیست Fe-TiO<sub>2</sub> را زیر تابش نور مرئی نشان می دهد.

با توجه به اهمیت حضور آهن در افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات TiO<sub>2</sub>، اثر غلظت آهن دوپ شده در TiO<sub>2</sub> بر عملکرد فتوکاتالیستی آن بررسی شد. برای این منظور تخریب رنگزای DB71 با میزان بارگذاری ۳ g/L فتوکاتالیست های دوپ شده TiO<sub>2</sub> با نسبت های مختلف آهن به TiO<sub>2</sub> برابر با ۰، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی تحت تابش نور مرئی بررسی شد. شکل (۸) میزان تخریب رنگزا را برای فتوکاتالیست های مختلف بعد از ۱۸۰ دقیقه تابش نشان می دهد. طبق نتایج با افزایش نسبت آهن تا ۰/۲۵٪ تخریب رنگزا به

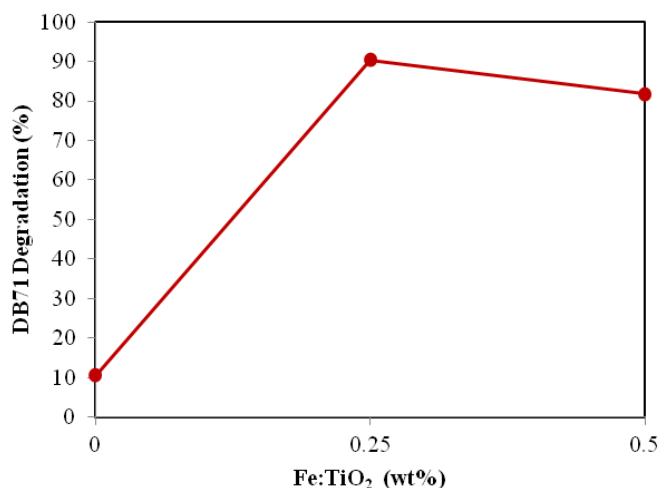


شکل ۷. عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات  $\text{Fe-TiO}_2$  تحت تابش نور مرئی.

Figure 7. Photocatalytic mechanism of  $\text{Fe-TiO}_2$  nanoparticles under visible light irradiation.

بارهای تولیدشده باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  می‌شود؛ اما افزایش بیشتر مقدار یون‌های آهن با کاهش فاصله میان مکان‌های فعال تله همراه خواهد بود که موجب می‌شود یون‌های آهن به‌عنوان مراکز ترکیب مجدد الکترون و حفره عمل کنند و با کاهش الکترون و حفره‌های آزاد موجب کاهش فعالیت فتوکاتالیست شوند به طوری که مشاهده شد در نسبت آهن به  $\text{TiO}_2$  برابر با ۰/۵٪، درصد تخریب به ۸۱/۷٪ کاهش یافت.

۹۰/۳٪ افزایش می‌یابد. در مقادیر بیشتر مقدار آهن شاهد کاهش درصد تخریب هستیم. مطابق با تحلیل‌های ارائه‌شده، در غلظت‌های کم اصلاح‌کننده آهن، یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  می‌توانند با به دام‌انداختن الکترون‌های برانگیخته و انتقال آن‌ها به مولکول‌های اکسیژن به‌وسیله چرخه  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  از ترکیب مجدد جفت‌های الکترون-حفره جلوگیری کنند، لذا افزایش غلظت آهن تا نسبت ۰/۲۵٪ علاوه بر بهبود میزان جذب نور به‌وسیله فتوکاتالیست با کاهش ترکیب مجدد جفت‌های الکترون-حفره و جداسازی بهتر



شکل ۸. اثر نسبت آهن به  $\text{TiO}_2$  بر فعالیت فتوکاتالیست اصلاح‌شده  $\text{TiO}_2$ .

Figure 8. Effect of iron:  $\text{TiO}_2$  ratio on the activity of modified  $\text{TiO}_2$ .

#### ۴. نتیجه گیری

نانوذرات  $TiO_2$  با فاز بلورین آناتاز به روش سل-ژل سنتز شدند. براساس آنالیزهای انجام شده دوپینگ آهن در سطح نانوذرات  $TiO_2$  به روش تلقیح به کمک امواج فراصوت با موفقیت انجام شد. دوپینگ آهن باعث کاهش اندازه بلورین فاز آناتاز به ۱۸/۱ nm شد. سنتز  $TiO_2$  اصلاح شده با آهن در ابعاد نانومتری موفقیت آمیز بود. اصلاح سطحی نانوذرات  $TiO_2$  با یون های آهن باعث کاهش باند گپ نانوذرات به ۲/۹۳ eV و افزایش فعالیت نوری آن تحت تابش نور مرئی شد. نانوذرات  $TiO_2$  دوپ شده با آهن فعالیت فتوکاتالیستی بسیار بالایی برای حذف رنگزای DB71 زیر تابش نور مرئی از خود نشان دادند. کاهش اندازه بلورین نانوذرات  $TiO_2$  دوپ شده با آهن و به دنبال آن افزایش سطح فتوکاتالیست در افزایش فعالیت فتوکاتالیست نقش مهمی داشتند. کاهش باند گپ نانوذرات  $Fe-TiO_2$  و گستردگی جذب نور به ناحیه مرئی باعث تشکیل بیشتر جفت های الکترون-حفره به عنوان اجزای اصلی واکنش های تخریب فتوکاتالیستی رنگزا شد. یون های  $Fe^{3+}$  دوپ شده به عنوان تله برای الکترون و حفره های برانگیخته عمل می کنند و با انتقال بار از راه یون های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{4+}$  به مولکول های اکسیژن و گروه های هیدروکسیل سطحی، رادیکال های هیدروکسیل و  $O_2^{\bullet-}$  تولید می کنند. از سویی دیگر نقش یون های آهن در انتقال بار، جداسازی الکترون و حفره های تولیدی را به مقدار چشم گیری افزایش می دهد که مانع جذب مجدد الکترون و حفره می شود؛ بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات  $Fe-TiO_2$  افزایش می یابد. افت نامحسوس فعالیت نانوفتوکاتالیست  $Fe-TiO_2$  بعد از چندین بار استفاده مجدد در تخریب رنگزا، بیانگر پایداری مناسب آن است. سینتیک تخریب فتوکاتالیستی رنگزای DB71 زیر تابش نور مرئی به وسیله نانوذرات  $TiO_2$  بهبود یافته با آهن از واکنش شبه درجه یک پیروی کرد.

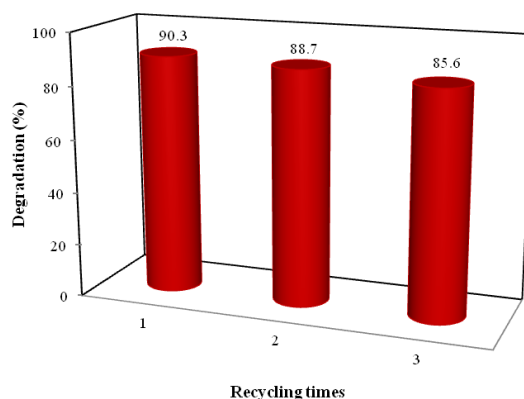
مقایسه عملکرد فتوکاتالیستی فتوکاتالیست های مختلف  $TiO_2$  دوپ شده با آهن در تخریب آلاینده های مختلف تحت تابش نور مرئی که در مقالات گزارش شده اند با عملکرد فتوکاتالیست سنتز شده در پژوهش حاضر در جدول (۱) ارائه شده است. همان طور که ملاحظه می شود فعالیت نانوذرات  $TiO_2$  دوپ شده با آهن در پژوهش حاضر در حذف رنگزای DB71 به طور کلی بالاتر از فعالیت سایر فتوکاتالیست های  $TiO_2$  دوپ شده با آهن در حذف آلاینده های متیلن بلو، فنول و ۲،۴-دی کلروفنول تحت تابش نور مرئی است. در مورد فتوکاتالیست  $3Fe-TiO_2$  نیز مشاهده می شود که درصد تخریب رنگزای متیلن بلو بیشتر از فعالیت نانوفتوکاتالیست سنتز شده است که علت آن را می توان به غلظت کمتر رنگزای متیلن بلو (یک سوم غلظت رنگزای DB71) نسبت داد.

پایداری فتوکاتالیست ها در تخریب آلاینده ها به عنوان یک مشخصه مهم در مسیر تولید کاتالیست های صنعتی شمرده می شود. از این رو آزمایش هایی برای بررسی پایداری نانوذرات  $Fe-TiO_2$  با درصد وزنی آهن برابر با ۰/۲۵٪ در شرایط عملیاتی یکسان برای حذف رنگزای DB71 با میزان بارگذاری فتوکاتالیست به میزان ۳ g/L تحت تابش نور مرئی انجام شد. بعد از انجام هر مرحله تخریب تحت تابش نور مرئی به مدت ۱۸۰ دقیقه، فتوکاتالیست ها از محلول، جدا و بعد از شست و شو و خشک شدن در فرایند تخریب بعدی استفاده شد. شکل (۹) میزان تخریب DB71 را بعد از بازیابی و استفاده های مجدد نشان می دهد. ملاحظه می شود که فعالیت نانوذرات  $Fe-TiO_2$  در تخریب فتوکاتالیستی رنگزا بعد از سه مرحله استفاده مجدد کاهش اندکی را نشان می دهد. بنابراین می توان انتظار داشت که نانوذرات  $TiO_2$  اصلاح شده با آهن توانایی مناسبی در استفاده مجدد در فرایند تخریب آلاینده رنگی DB71 دارند و از پایداری مناسبی برخوردارند که می تواند قابلیت استفاده صنعتی را افزایش دهد.

جدول ۱. عملکرد فتوکاتالیستی فتوکاتالیست های مختلف  $TiO_2$  دوپ شده با آهن.

Table 1. Photocatalytic performance of different Fe-doped  $TiO_2$  photocatalysts.

Photocatalyst	Contaminant	Irradiation source	Irradiation time (min)	Photocatalytic degradation (%)	Ref.
0.25Fe- $TiO_2$	Methylene blue (MB), 10 mg/L	Xenon lamp (35 W)	180	77	[25]
0.57Fe- $TiO_2$	2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), 50 mg/L	Tungsten halogen lamp (1000 W)	300	40	[48]
0.5-Fe- $TiO_2$	Phenol, 10 mg/L	Xenon lamp (300 W)	90	34	[27]
3Fe- $TiO_2$	Methylene blue (MB), 5 mg/L	Tungsten halogen lamp (200 W)	150	97.3	[43]
Fe- $TiO_2$	DB71, 15 mg/L	Xenon lamp (55 W)	180	90.3	Present work



شکل ۹. فعالیت نانوفتوکاتالیست در بازیابی و استفاده مجدد.

Figure 9. Recycling activity of Fe-TiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst.

## مراجع

- [1] Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J. J., & Zhao, R. (2009). Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric environment*, 43(14): 2229-2246.
- [2] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1): 145-155.
- [3] Donkadokula, N. Y., Kola, A. K., Naz, I., & Saroj, D. (2020). A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. *Reviews in environmental science and bio/technology*, 19(3): 543-560.
- [4] Islam, T., Repon, M. R., Islam, T., Sarwar, Z., & Rahman, M. M. (2023). Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(4): 9207-9242.
- [5] Di Paola, A., García-López, E., Marci, G., & Palmisano, L. (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of hazardous materials*, 211: 3-29.
- [6] Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z. (2021). Recent advances of photocatalytic application in water treatment: a review. *Nanomaterials*, 11(7): 1804.
- [7] Rafiq, A., Ikram, M., Ali, S., Niaz, F., Khan, M., Khan, Q., & Maqbool, M. (2021). Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97: 111-128.
- [8] Asgari, E., & Kalantari, K. (2021). Improvement of Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles by Mn Doping in BD71 Degradation. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 20(115): 43-52.
- [9] Machrouhi, A., Khiar, H., Elhalil, A., Sadiq, M., Abdennouri, M., & Barka, N. (2023). Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation of anionic dyes using a novel ZnO/activated carbon composite. *Watershed Ecology and the Environment*, 5: 80-87.
- [10] Pant, B., Park, M., & Park, S. -J. (2019). Recent advances in TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. *Coatings*, 9(10): 613.
- [11] Parangi, T., & Mishra, M. K. (2019). Titania nanoparticles as modified photocatalysts: a review on design and development. *Comments on Inorganic Chemistry*, 39(2): 90-126.
- [12] Verma, N., Chundawat, T. S., Chandra, H., & Vaya, D. (2023). An efficient time reductive photocatalytic degradation of carcinogenic dyes by TiO<sub>2</sub>-GO nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, 158: 112043.
- [13] Zhang, X., Wang, Y., Liu, B., Sang, Y., & Liu, H. (2017). Heterostructures construction on TiO<sub>2</sub> nanobelts: a powerful tool for building high-performance photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202: 620-641.
- [14] Chen, Y., Gao, H., Xiang, J., Dong, X., & Cao, Y. (2018). Enhanced photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites controlled by TiOC interfacial chemical bond. *Materials Research Bulletin*, 99: 29-36.
- [15] Kalantari, K., Kalbasi, M., Sohrabi, M., & Royaei, S. J. (2016). Synthesis and characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light. *Ceramics International*, 42(13): 14834-14842.

- [16] Kalantari, K., Kalbasi, M., Sohrabi, M., & Royaei, S. J. (2017). Enhancing the photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using visible light responsive Fe and N co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics international*, 43(1): 973-981.
- [17] Purabgola, A., Mayilswamy, N., & Kandasubramanian, B. (2022). Graphene-based TiO<sub>2</sub> composites for photocatalysis & environmental remediation: synthesis and progress. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(22): 32305-32325.
- [18] Rajput, A., Rahman, M. A., Rahman, M. H., & Kuila, A. (2023). Visible light photocatalytic degradation of organic pollutants in industrial wastewater by engineered TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Biomass Conversion and Biorefinery*: 1-11.
- [19] Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V., & Reddy, C. V. (2020). Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(13): 7764-7778.
- [20] Mishra, S., Chakinala, N., Chakinala, A. G., & Suroliya, P. K. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue using monometallic and bimetallic Bi-Fe doped TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, 171: 106518.
- [21] Ali, T., Tripathi, P., Azam, A., Raza, W., Ahmed, A. S., Ahmed, A., & Muneer, M. (2017). Photocatalytic performance of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible-light irradiation. *Materials Research Express*, 4(1): 015022.
- [22] Sayyar, Z., Babaluo, A. A., & Shahrouzi, J. R. (2015). Kinetic study of formic acid degradation by Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> self-cleaning nanostructure surfaces prepared by cold spray. *Applied Surface Science*, 335: 1-10.
- [23] Neren Ökte, A., & Akalın, Ş. (2010). Iron (Fe<sup>3+</sup>) loaded TiO<sub>2</sub> nanocatalysts: characterization and photoreactivity. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 100(1): 55-70.
- [24] Banisharif, A., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y., Firooz, A. A., Beheshtian, J., Agah, S., & Menbari, S. (2015). Highly active Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for degradation of trichloroethylene in air under UV and visible light irradiation: Experimental and computational studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165: 209-221.
- [25] Chen, C. -C., Hu, S. -H., & Fu, Y. -P. (2015). Effects of surface hydroxyl group density on the photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 632: 326-334.
- [26] Han, G., Kim, J. Y., Kim, K. -J., Lee, H., & Kim, Y. -M. (2020). Controlling surface oxygen vacancies in Fe-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles for superior photocatalytic activities. *Applied Surface Science*, 507: 144916.
- [27] Moradi, V., Ahmed, F., Jun, M. B., Blackburn, A., & Herring, R. A. (2019). Acid-treated Fe-doped TiO<sub>2</sub> as a high performance photocatalyst used for degradation of phenol under visible light irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, 83: 183-194.
- [28] Yalçın, Y., Kılıç, M., & Çınar, Z. (2010). Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4): 469-477.
- [29] Meroni, D., & Bianchi, C. L. (2022). Ultrasound waves at the service of photocatalysis: from sonochemical synthesis to ultrasound-assisted and piezo-enhanced photocatalysis. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*: 100639.
- [30] Qayyum, A., Giannakoudakis, D. A., Łomot, D., Colmenares-Quintero, R. F., LaGrow, A. P., Nikiforow, K., Lisovytskiy, D., & Colmenares, J. C. (2023). Tuning the physicochemical features of titanium oxide nanomaterials by altering the ultrasound parameters during the synthesis: Elevating photocatalytic selective partial oxidation of aromatic alcohols. *Ultrasonics Sonochemistry*: 106306.
- [31] Saien, J., & Soleymani, A. (2007). Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO<sub>2</sub> process and employing a new method in kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2): 506-512.
- [32] Kalaivani, T., & Anilkumar, P. (2018). Role of temperature on the phase modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by the precipitation method. *Silicon*, 10(4): 1679-1686.
- [33] Tian, G., Fu, H., Jing, L., & Tian, C. (2009). Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with high crystallinity and large surface area. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3): 1122-1130.
- [34] Yu, J., Xiang, Q., & Zhou, M. (2009). Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4): 595-602.
- [35] Kerrami, A., Mahtout, L., Bensouici, F., Bououdina, M., Rabhi, S., Sakher, E., & Belkacemi, H. (2019). Synergistic effect of Rutile-Anatase Fe-doped TiO<sub>2</sub> as efficient nanocatalyst for the degradation of Azucryl Red. *Materials Research Express*, 6(8): 0850-0855.
- [36] Wang, J., Li, X., Ren, Y., Xia, Z., Wang, H., Jiang, W., Liu, C., Zhang, S., Li, Z., & Wu, S. (2021). The effects of additive on properties of Fe doped TiO<sub>2</sub>

- nanoparticles by modified sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 858: 157726.
- [37] Riazian, M., & Bahari, A. (2012). Synthesis and nanostructural investigation of TiO<sub>2</sub> nanorods doped by SiO<sub>2</sub>. *Pramana*, 78: 319-331.
- [38] Zou, K., Dong, G., Liu, J., Xu, B., & Wang, D. (2019). Effects of calcination temperature and Li<sup>+</sup> ions doping on structure and upconversion luminescence properties of TiO<sub>2</sub>: Ho<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> nanocrystals. *Journal of materials science & technology*, 35(4): 483-490.
- [39] Chi, M., Sun, X., Lozano-Blanco, G., & Tatarchuk, B. J. (2021). XPS and FTIR investigations of the transient photocatalytic decomposition of surface carbon contaminants from anatase TiO<sub>2</sub> in UHV starved water/oxygen environments. *Applied Surface Science*, 570: 151147.
- [40] Lu, J., Dai, Y., Guo, M., Yu, L., Lai, K., & Huang, B. (2012). Chemical and optical properties of carbon-doped TiO<sub>2</sub>: A density-functional study. *Applied Physics Letters*, 100(10): 102114.
- [41] Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. *ACS Publications*, 6814-6817.
- [42] Valero-Romero, M., Santaclara, J., Oar-Arteta, L., Van Koppen, L., Osadchii, D., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2019). Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and Fe-doped TiO<sub>2</sub> prepared by metal organic framework-mediated synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 360: 75-88.
- [43] Komaraiah, D., Radha, E., Kalarikkal, N., Sivakumar, J., Reddy, M. R., & Sayanna, R. (2019). Structural, optical and photoluminescence studies of sol-gel synthesized pure and iron doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Ceramics International*, 45(18): 25060-25068.
- [44] Li, J. -J., Cai, S. -C., Xu, Z., Chen, X., Chen, J., Jia, H. -P., & Chen, J. (2017). Solvothermal syntheses of Bi and Zn co-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced electron-hole separation and efficient photodegradation of gaseous toluene under visible-light. *Journal of hazardous materials*, 325: 261-270.
- [45] Su, Y., Xiao, Y., Li, Y., Du, Y., & Zhang, Y. (2011). Preparation, photocatalytic performance and electronic structures of visible-light-driven Fe-N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 126(3): 761-768.
- [46] Komaraiah, D., Radha, E., Sivakumar, J., Reddy, M. R., & Sayanna, R. (2019). Structural, optical properties and photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel spin coating. *Surfaces and Interfaces*, 17: 100368.
- [47] Shen, J. -H., Chuang, H. -Y., Jiang, Z. -W., Liu, X. -Z., & Horng, J. -J. (2020). Novel quantification of formation trend and reaction efficiency of hydroxyl radicals for investigating photocatalytic mechanism of Fe-doped TiO<sub>2</sub> during UV and visible light-induced degradation of acid orange 7. *Chemosphere*, 251: 126380.
- [48] Wu, Y., Zhang, J., Xiao, L., & Chen, F. (2009). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by Fe<sup>3+</sup> doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3-4): 525-532.