



بررسی خواص نوری و فوتوکاتالیستی نانولوله‌های تیتانات استرانسیم دوپ شده با روی و آهن برای تخریب رنگ پایه آبی ۴۱

سهیلا کافیان^۱، عباس صادقزاده عطار^۲

^۱ فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، گرایش شناسایی و

انتخاب مواد مهندسی، دانشگاه کاشان

^۲ دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه کاشان



نویسنده اول و مسئول:

دکتر عباس صادقزاده عطار

گروه مهندسی مواد و متالورژی

دانشگاه کاشان

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۵۰ تا ۵۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۷/۲۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۳/۱۰

* sohikafi@gmail.com

DOR: 20.1001.1.17353351.1403.20.2.2.6

چکیده: در تحقیق حاضر، به بررسی عملکرد نوری و فوتوکاتالیستی مبتنی بر نور مرئی در تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ با استفاده از نانولوله‌های تیتانات استرانسیم (SrTiO_3) دوپ شده با آهن و روی پرداخته شده است. به این منظور، نانولوله‌ها به روش رسوبنشانی فاز مایع و به کمک قالب‌های متخلخل آلومینایی تهیه شده و سپس با استفاده از تکنیک‌های EDS ، FE-SEM ، XRD و طیف‌سنجی نوری UV-vis مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. نتایج آنالیز FE-SEM و XRD بیانگر تشکیل آرایه‌های منظمی از نانولوله‌های SrTiO_3 با ساختار پرووسکایت و قطر متوسط ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. همچنین خواص نوری نمونه‌های تهیه شده حاکی از لبه جذب نوری در طول موج‌های کم‌تر از حدود ۴۰۰ نانومتر و انرژی شکاف باند نوری در محدوده ۲/۶۵ تا ۳/۱۲ الکترون ولت است. نتایج فعالیت فوتوکاتالیستی نشان داد که دوپ دوتایی آهن و روی در ساختار SrTiO_3 به‌طور قابل توجهی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ پایه آبی ۴۱ را بهبود می‌بخشد. این نمونه قادر به تخریب ۹۱/۴ درصدی رنگ مورد نظر تحت ۸۰ دقیقه تابش نور مرئی با ثابت سرعت 0.32 min^{-1} بود که به ترتیب ۴ و ۱۰ برابر بیش‌تر از مقادیر مربوط به نانولوله‌های تکی SrTiO_3 است.

کلمات کلیدی: ردیف‌های نانولوله تیتانات استرانسیم، فرآیند رسوبنشانی فاز مایع، مشخصه‌یابی، خواص نوری، تخریب فوتوکاتالیستی، رنگ پایه آبی ۴۱.

۱- مقدمه

یکی از پسماندهای مهم صنعتی با بیش‌ترین آلودگی زیست‌محیطی، رنگ‌ها می‌باشند که در صنایعی چون رنگ‌آمیزی، پارچه، چرم‌سازی و نقاشی مورد استفاده قرار می‌گیرند. رنگ‌ها ترکیبات آروماتیک اشباع‌نشده‌ای هستند که سالانه بیش از ده‌هزار نوع مختلف آن تولید می‌شوند و بیش از هزاران تن از آن‌ها در رودخانه‌ها و دیگر منابع آب رها می‌شوند [۱]. چون بیش‌تر این رنگ‌ها غیرزیست‌تخریب‌پذیرند و بیماری‌های زیادی همچون مشکلات تنفسی، آسم، آماس پوست، جهش ژنتیکی، سرطان و ... را ایجاد می‌کنند. یکی از رنگ‌هایی که به‌طور گسترده در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد، رنگ پایه آبی ۴۱ است که رهاسازی پساب‌های این صنایع به محیط زیست خطرات جبران‌ناپذیری را می‌تواند به آن وارد کند. تلاش‌های زیادی برای تجزیه این ترکیبات به ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر یا بی‌خطر انجام شده است. روش‌های سنتی برای از بین بردن رنگ‌ها همچون جذب سطحی، لخته‌سازی، استفاده از فیلتر غشایی و غیره مزیت‌ها و معایبی چون کارایی پایین و لجن ثانویه دارند. فرایند اکسیداسیون



پیشرفته یکی از روش‌های تخریب رنگ‌ها است که به‌عنوان سبزترین روش (زیست‌دوست‌ترین) شناخته شده است. تجزیه فوتوکاتالیستی یکی از این روش‌های سبز است که بر پایه نیمه‌هادی شکل گرفته است [۲].

تیتانات استرانسیم به‌عنوان یک اکسید فلزی پروووسکایتی، به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، قابلیت ذخیره بار، عبور نور در ناحیه مرئی، ضریب دی‌الکتریک بالا و اتلاف دی‌الکتریک پایین، کاربردهای فراوانی در صنایع الکترونیک، سرامیک، کاتالیست و کاربرد اساسی در فوتوکاتالیست دارد [۳، ۴]. با این حال، کاربردهای فراوان تیتانات استرانسیم به وسیله شکاف باند پهن آن ($3/2$ الکترون‌ولت) و نرخ بازترکیب سریع جفت الکترون-حفره محدود شده است [۵]. در نتیجه، تنظیم انرژی شکاف باند در ماده به یک موضوع جذاب و به روز علمی تبدیل شده است. این اصلاح با استفاده از روش‌هایی همچون اصلاح ساختار ذاتی ماده، دوپ کردن با اتم‌های فلزی و غیرفلزی، جفت‌شدن با نیمه‌رساناهای دیگر با شکاف باند باریک، رزونانس پلاسمای سطحی از طریق استفاده از فلزات نجیب و حساس کردن رنگ، صورت می‌گیرد [۹-۶]. از بین این روش‌های مذکور، دوپ تیتانات استرانسیم با اتم‌های گوناگون (جایگزینی یون‌های تیتانیم، استرانسیم و اکسیژن از شبکه تیتانات استرانسیم با اتم‌های دیگر) یکی از جذاب‌ترین روش‌ها به خاطر آسانی، تغییرات اساسی انرژی شکاف باند و جلوگیری از بازترکیب جفت الکترون-حفره برای به تله انداختن حاملین بار است. این کاربردهای فوتوکاتالیستی به سه دسته تولید هیدروژن، کاهش CO_2 و تجزیه آلودگی (مثل رنگ) تقسیم می‌شوند. گیلانی و همکارانش [۱۰] دریافتند که با افزودن عنصر روی به شبکه تیتانات استرانسیم، تغییرات اساسی در شکاف باند غیرمستقیم ماده ایجاد می‌شود که این ممکن است به خاطر واکنش اوربیتال داخلی d در عنصر روی باشد. همچنین دوپ روی باعث جابه‌جایی قرمز در تیتانات استرانسیم می‌شود. از طرفی دیگر، تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن آهن در شبکه تیتانات استرانسیم، انرژی شکاف باند را به $2/67$ الکترون‌ولت تغییر می‌دهد [۱۱]. اگر مقدار آهن از $0/1$ درصد مولی بیش‌تر شود، آهن با تشکیل نانوکریستال $\alpha-Fe_2O_3$ در کنار تیتانات استرانسیم دوپ شده با آهن ایجاد شکاف باندی با انرژی $1/77$ الکترون‌ولت می‌کند. در این راستا با هدف بهبود خواص فوتوکاتالیستی برای تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ تحت تابش نور مرئی، به اصلاح ساختار نانولوله‌های تیتانات استرانسیم با دوپ دوتایی عناصر روی و آهن از طریق تهیه با روش رسوب‌نشانی فاز مایع پرداخته شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در مطالعه حاضر، نانولوله‌های تیتانات استرانسیم با استفاده از ممبران‌های آلومینایی به‌عنوان قالب با قطر متوسط حفرات حدود 100 نانومتر و ضخامت 60 میکرون ساخت شرکت واتمن (Whatman) انگلستان از طریق فرایند رسوب‌نشانی فاز مایع تهیه شدند. در این روش، ابتدا یک محلول آبی $0/1$ مولار حاوی آمونیوم هگزا فلئوئورو تیتانات ($(NH_4)_2TiF_6$)، شرکت سیگما-آلدریج، خلوص $99/99$ درصد) حل شده در آب دی‌یونیزه تهیه شد. در ظرفی دیگر، $0/11$ گرم استات استرانسیم ($Sr(CH_3COO)_2$ ، شرکت آلفا-اسر، خلوص 98 درصد) در 5 میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه حل و به‌طور ثابت هم‌زده شد. دو محلول با نسبت مولار 1 به 1 با یکدیگر مخلوط شده و به مدت زمان 30 دقیقه هم‌زده شدند تا محلول فراوری شده تیتانات استرانسیم تهیه شود. در ادامه به ترتیب محلول‌های نیترات روی ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، شرکت سیگما-آلدریج، خلوص 98 درصد) و نیترات آهن ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، شرکت مرک، خلوص 98 درصد) با نسبت‌های وزنی 2 و $1/5$ درصد به محلول فراوری شد اضافه شده و به مدت 1 ساعت هم‌زده شد. در ادامه، ممبران‌های آلومینایی به مدت زمان 30 دقیقه داخل محلول حاصل فرو برده شدند. پس از انجام واکنش بین ممبران و محلول، نمونه‌ها از محلول بیرون کشیده شده و با آب واتانول به خوبی شسته شدند. محصولات حاوی نانولوله‌ها در محلول اسید فسفریک قرار داده شد تا باقی‌مانده ممبران‌ها از محصولات حذف شود. سپس نمونه‌ها چندین بار با آب دو بار تقطیر و اتانول برای حذف محلول اسید فسفریک از روی سطح نانولوله‌ها شسته شد. در نهایت، به منظور ایجاد ساختار کریستالی نمونه‌ها در دمای 850 درجه سانتی‌گراد به مدت 2 ساعت آنیل شدند. نمونه‌های نانولوله تیتانات استرانسیم خالص، دوپ‌شده با Fe، دوپ‌شده با Zn و دوپ‌شده هم‌زمان با Fe و Zn به ترتیب STO، Fe-STO، Zn-STO و Fe-Zn-STO نام‌گذاری شدند.

مورفولوژی و ترکیب شیمیایی نمونه‌های تهیه‌شده با استفاده یک میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدان (FESEM) مدل MIRA3 TESCAN مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مورد مطالعه قرار گرفت. برای آنالیز ساختار کریستالی



نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (Panalytical X'Pert PRO, $\text{CuK}\alpha = 1/542^\circ \text{A}$) استفاده شد. به منظور مطالعه خواص نوری نانولوله‌ها، از دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش مدل UV-vis V900 استفاده شد. طیف‌های در بازه طول موج ۲۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر ثبت شد. قابلیت فوتوکالیستی نمونه‌های تهیه‌شده برای تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ تحت تابش نور مرئی ارزیابی شد. در هر آزمایش، ابتدا ۵۰ میلی‌گرم فوتوکالیست به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه و به منظور شرایط تعادلی جذب/وا جذب در یک محیط تاریک به مدت ۲۰ دقیقه به‌طور پیوسته هم‌زده شد. سپس سوسپانسیون حاوی رنگ و کاتالیست به مدت زمان ۸۰ دقیقه در معرض نور مرئی (لامپ تنگستنی ۴۰۰ وات با فیلتر نور مرئی $>420 \text{ nm}$) قرار گرفتند. در ادامه، در فواصل زمانی هر ۲۰ دقیقه، ۲ میلی‌لیتر محلول از ظرف حاوی سوسپانسیون برداشته شد و طیف جذب نوری توسط طیف‌سنج مرئی-فرابنفش مدل UV-vis V900 ثبت شد. راندمان تخریب فوتوکالیستی با استفاده از رابطه زیر به دست آمد:

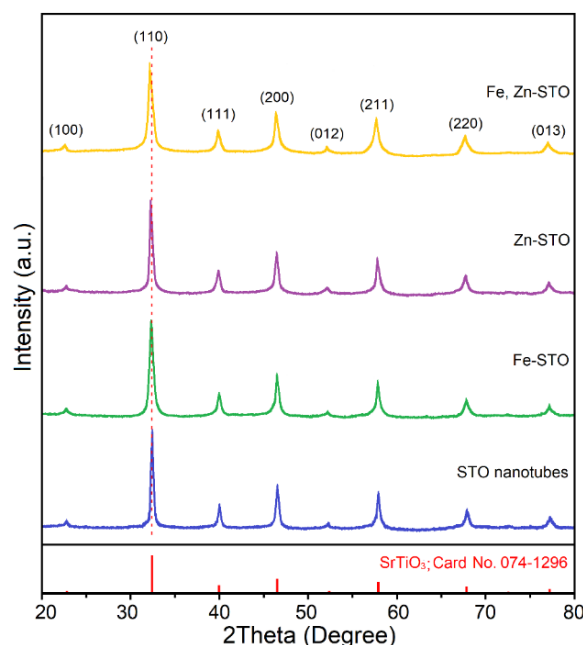
$$\text{Efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

که C_0 و C به ترتیب غلظت رنگ اولیه (mg/L) و غلظت رنگ در زمان‌های مختلف واکنش می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج و ارزیابی حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس

الگوی XRD نانولوله‌های تهیه‌شده در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 80^\circ - 20^\circ$ در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای نانولوله‌های تیتانات استرانسیم خالص، پیک‌های واقع در 2θ برابر با 32.8° ، 37.4° ، 40° ، 46.5° ، 52.4° ، 57.8° و 67.8° درجه به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی با اندیس میلر (100) ، (110) ، (111) ، (200) ، (012) ، (211) و (220) وجود دارد. این پیک‌های تفرق به خوبی با کارت استاندارد $1296-074$ JCPDS تطابق دارد که نشان‌دهنده فاز پرووسکایت مربوط به ساختار مکعبی تیتانات استرانسیم می‌باشد [۱۲]. هیچ پیکی مربوط به Al_2O_3 که نشان‌دهنده حذف کامل ممبران‌های آلومینایی از نمونه تهیه شده است دیده نمی‌شود.



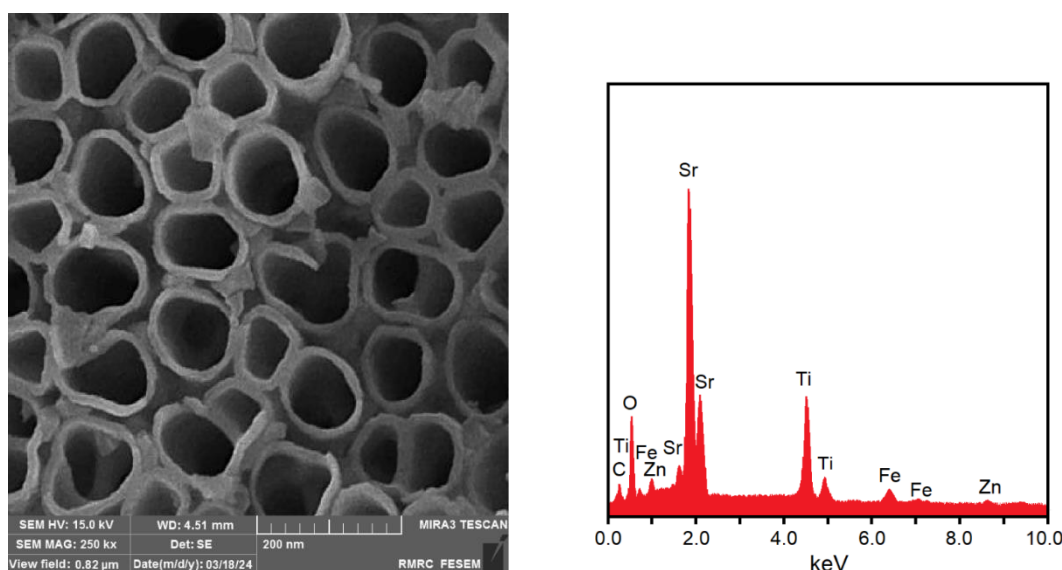
شکل ۱: الگوی XRD نانولوله‌های تیتانات استرانسیم خالص و دوپ‌شده با آهن و/یا روی

برای نمونه‌های دوپ‌شده با روی و یا آهن، شدت نسبی همه پیک‌ها در مقایسه با تیتانات استرانسیم خالص به علت دوپ عناصر در شبکه ساختاری نمونه کاهش داشته است. بنابراین این کاتالیست‌ها از شکل کریستالی کم‌تری برخوردارند، به‌طوری که نمونه دوپ‌شده هم‌زمان با روی و آهن کم‌ترین شدت پیک را از خود نشان می‌دهد. به‌علاوه هیچ پیک تفرقی مربوط به فازهای TiO_2

ZnO و Fe₂O₃ در الگوهای تفرق این مواد مشاهده نشد. همچنین در الگوی تفرق همه نمونه‌های دوپ‌شده یک جابه‌جایی اندک به طرف زوایای کمتر مشاهده شد که این امر می‌تواند به علت جایگزینی اتم‌های روی (با شعاع یونی ۰/۷۴ انگستروم) یا آهن (با شعاع یونی ۰/۶۴ انگستروم) در مکان‌های اتم تیتانیوم (با شعاع یونی ۰/۶۰ انگستروم) در ساختار تیتانات استرانسیم باشد [۱۶-۱۳].

۳-۲- نتایج و بررسی‌های ریزساختاری و ترکیب شیمیایی به وسیله FESEM و EDS

شکل ۲ تصویر FESEM همراه با آنالیز EDS نانولوله‌های تیتانات استرانسیم دوپ‌شده با روی و آهن را نشان می‌دهد. همان‌طور در شکل الف مشاهده می‌شود، ردیف‌های منظمی از نانولوله‌ها با میانگین ضخامت دیواره حدود ۱۰ نانومتر و میانگین قطر داخلی در حدود ۱۰۰ نانومتر در سطح زیادی از مناطق تشکیل شده است. قطر خارجی نانولوله‌ها کمی بزرگ‌تر از قطر حفرات ممبران‌های آلومینایی می‌باشد که به علت حل شدن دیواره حفرات ممبران طی واکنش با محلول فراوری شده است. طیف EDS مربوطه در شکل ۲-ب) وجود عناصر تیتانیوم، استرانسیم و اکسیژن را همراه با مقادیر کمی آهن و روی نشان می‌دهد که تشکیل نانولوله‌های تیتانات استرانسیم دوپ‌شده با روی و آهن را تأیید می‌کند.



شکل ۲: الف) تصویر FESEM مربوط به نانولوله‌های تیتانات استرانسیم دوپ‌شده با روی و آهن ب) آنالیز EDS نمونه

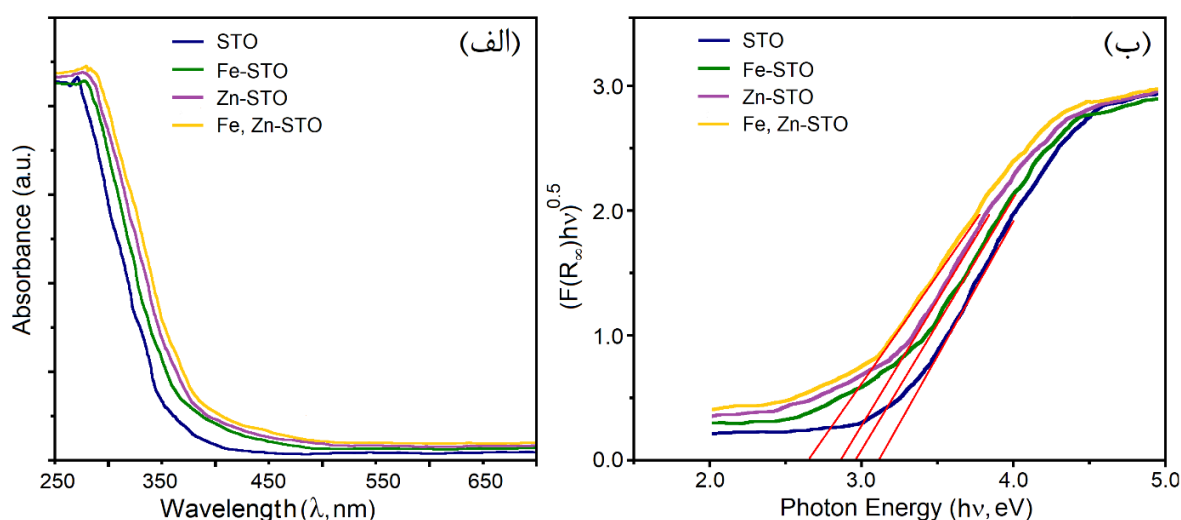
۳-۳- بررسی نتایج آنالیز طیف‌سنجی جذب نور مرئی-فرابنفش

به منظور بررسی خواص نوری فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده، نمونه‌ها تحت طیف‌سنجی نوری مرئی-فرابنفش قرار گرفت که منحنی‌های جذب نوری آن در شکل ۲-الف به نمایش گذاشته شده است. نمونه‌های مورد آنالیز قرارگرفته جذب بالایی در طول موج‌های کمتر از ۳۰۰ نانومتر به نمایش گذاشته است، به‌طوری که افزودن آهن، روی یا هر دوی آن‌ها باعث می‌شود در طول موج بالاتری نسبت به تیتانات استرانسیم خالص جذب نور داشته باشند. این بدان معنا است که می‌توان با طول موج بیش‌تر (انرژی نور یا فوتون کمتر) جذب حداکثری را در نمونه‌های دوپ‌شده مشاهده نمود. همچنین تیتانات استرانسیم خالص دارای لبه جذبی در حدود ۴۰۰ نانومتر می‌باشد که با افزودن آهن و روی به سمت طول موج‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود. در حالتی که هر دو عنصر حضور داشته باشند، لبه ی جذب حداکثری (حدود ۴۳۰ nm) خواهد بود. افزایش لبه جذب بدین معناست که نمونه قادر به جذب امواج با طول موج‌های بالاتر به سمت ناحیه نور مرئی است و اصطلاحاً ماده جابه‌جایی قرمز دارد. به‌طور کلی اگر ماده جذب بالا در ناحیه مرئی داشته باشد، می‌تواند فوتوکاتالیست خوبی نیز در این ناحیه باشد [۱۷]. تحریک الکترون از تراز ظرفیت به تراز هدایت به وسیله انرژی فوتون به دو روش انتقال مستقیم و غیرمستقیم صورت می‌گیرد. گاف تراز انرژی نانولوله‌ها را می‌توان به‌طور تقریبی توسط طیف‌های جذب تعیین نمود. طبق رابطه تاک [۱۸]، ضریب جذب لایه‌های تیتانات استرانسیم را می‌توان چنین به دست آورد:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$



در این رابطه، B عددی ثابت است که برای انتقال‌های متفاوت مقادیر مختلفی دارد، $h\nu$ انرژی فوتون، E_g گاف انرژی و m توانی است که بسته به انتقال الکترونی می‌تواند مقادیر 0.5 ، $1/5$ ، 2 و 3 را دارا باشد. منحنی $(\alpha h\nu)^n$ بر حسب $h\nu$ با جایگزینی $n = 1/m$ رسم می‌شود، به طوری که برای انتقال مستقیم مجاز $n = 2$ ، برای انتقال غیرمستقیم مجاز $n = 1/2$ ، برای انتقال غیرمستقیم ممنوع $n = 1/3$ و برای انتقال‌های نوری مستقیم ممنوع $n = 2/3$ می‌باشد [۱۹]. تحقیقات نشان می‌دهد که نانولوله‌های تیتانات استرانسیم یک تراز نوری غیرمستقیم دارند که توان n برای آن‌ها معادل 0.5 در نظر گرفته می‌شود. به منظور محاسبه انرژی شکاف باند نوری نمونه‌های تهیه‌شده، منحنی $(\alpha h\nu)^{0.5}$ بر حسب $h\nu$ رسم می‌شود. با برون‌یابی قسمت خطی منحنی‌ها در $(\alpha h\nu)^{0.5} = 0$ ، امکان تعیین گاف انرژی برای لایه‌های نازک ایجادشده فراهم می‌گردد. همان‌طور که در شکل ۳-ب مشاهده می‌شود، انرژی محاسبه‌شده برای نمونه تیتانات استرانسیم خالص برابر با 3.12 الکترون‌ولت بوده و با افزودن روی، آهن و هر دوی آن‌ها، شکاف انرژی نیز به ترتیب به مقادیر 2.97 ، 2.87 و 2.65 الکترون‌ولت تغییر می‌کند. به عنوان یک نتیجه می‌توان گفت که افزودن هر یک از عناصر آهن یا روی به تیتانات استرانسیم موجب کاهش انرژی شکاف باند و در نتیجه افزایش بازدهی این ماده در بازه نور مرئی می‌شود. افزودن هر دو عنصر موجب کاهشی در حدود 0.5 الکترون‌ولت در انرژی شکاف باند می‌شود که بیش‌ترین اثر را دارد.



شکل ۲: الف) طیف‌های جذب نوری نانولوله تیتانات استرانسیم خالص و دوپ‌شده با آهن یا/ و روی، ب) منحنی‌های $(\alpha h\nu)^{0.5}$ به عنوان تابعی از $h\nu$

۴- نتایج حاصل از آنالیز فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه‌شده برای تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. منحنی‌های تغییرات غلظت رنگ (حداکثر جذب در 617 نانومتر) به عنوان تابعی از زمان تابش برای هر نمونه در شکل ۳-الف نشان داده شده است. نتایج آزمایشات فوتوکاتالیستی حاکی از اینست که نمونه نانولوله تیتانات استرانسیم خالص تنها $22/6$ درصد راندمان برای تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ دارد. این در حالی‌ست که نمونه‌های Fe-STO، Zn-STO، Fe و Zn-STO به ترتیب راندمانی برابر با 73 ، $80/2$ و $91/4$ درصد تحت 80 دقیقه تابش نور مرئی را دارند که بهبود قابل توجهی در تخریب رنگ از خود نشان می‌دهند. این فعالیت بالا احتمالاً به دلیل کاهش نرخ نوترکیبی حامل‌های بار تولیدشده نوری به خاطر تأثیر هم‌افزایی دوپ‌شدن با آهن و روی می‌باشد. به علاوه حرکت مؤثر الکترون روی سطح نیز به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی کمک می‌کند. تأثیر غلظت اولیه محلول روی تخریب فوتوکاتالیستی اغلب ترکیبات آلاینده به وسیله سینتیک شبه‌مرتبه اول توصیف می‌شود [۲۰]:

$$dC/dt = kC \quad (2)$$

که در آن k ، ثابت سرعت واکنش بوده و تحت تأثیر غلظت مواد رنگزا است. با انتگرال‌گیری از رابطه (۲) می‌توان به رابطه مورد انتظار زیر دست یافت:

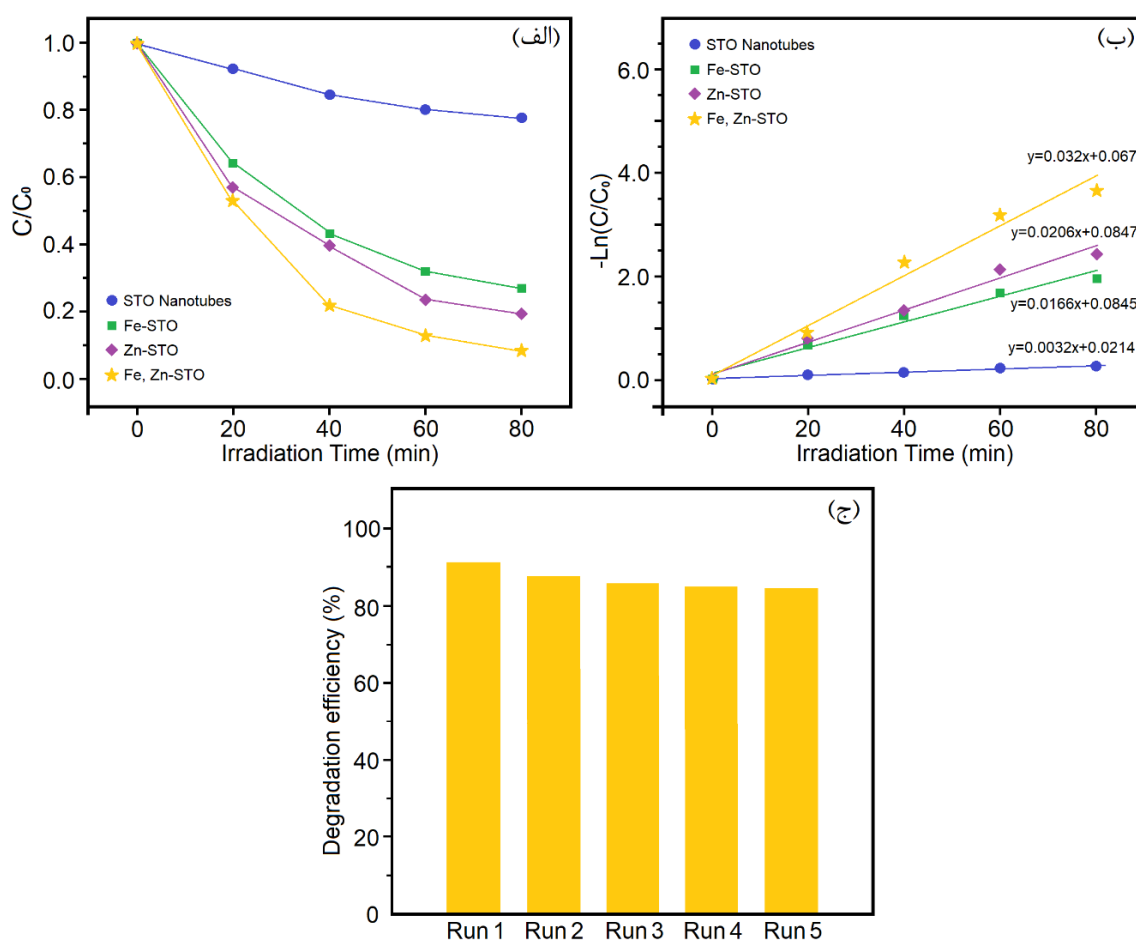


$$\ln(C/C_0) = -k_{app}t$$

(۳)

جایی که C غلظت رنگ در زمان t ، C_0 غلظت اولیه محلول رنگ می‌باشد. منحنی‌های تخریب نوری رنگ پایه آبی ۴۱ برای فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده مختلف به صورت نمودار $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان تابش نور مرئی در شکل ۳-ب ارائه شده است. ثوابت سرعت واکنش برای همه نمونه‌های مورد مطالعه از شیب منحنی $\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان تابش به دست آمد. مشاهده می‌شود که ثابت سرعت واکنش برای نمونه‌های STO، Fe-STO، Zn-STO و Fe، Zn-STO به ترتیب ۰/۰۳۲، ۰/۰۱۶۶، ۰/۰۲۰۶ و ۰/۰۳۲ بر دقیقه می‌باشد. به طور مشخصی ثابت سرعت حاصل از نمونه Fe، Zn-STO حدود ۱۰ برابر بیش‌تر از نمونه تیتانات استرانسیم خالص می‌باشد.

یکی از ویژگی‌های بارز مواد فوتوکاتالیستی در کاربردهای عملی، پایداری و استفاده مجدد آن‌ها در حین فرایند تخریب فوتوکاتالیستی می‌باشد. بنابراین پایداری نمونه Fe، Zn-STO به عنوان فوتوکاتالیستی با بهترین عملکرد پس از پنج سیکل مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۴-ج به نمایش گذاشته شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، تغییر قابل توجهی در فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه پس از پنج سیکل مشاهده نمی‌شود، به طوری که راندمان از ۹۱/۴ به ۸۴/۳ درصد کاهش می‌یابد.



شکل ۳: (الف) تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌های STO، Fe-STO، Zn-STO و Fe، Zn-STO برای تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ تحت نور مرئی، (ب) منحنی‌های $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان تابش نور مرئی، (ج) راندمان تخریب فوتوکاتالیستی رنگ پایه آبی ۴۱ در ۵ سیکل متوالی برای نمونه Fe، Zn-STO

۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانولوله‌های تیتانات استرانسیم خالص و دوپ‌شده با عناصر آهن و روی با استفاده از ممبران‌های آلومینایی به روش رسوب‌نشانی فاز مایع به طور موفقیت‌آمیزی تهیه شد. عملکرد نوری و فوتوکاتالیستی مبتنی بر نور مرئی نانولوله‌های تهیه‌شده برای



تخریب رنگ پایه آبی ۴۱ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD نمونه‌های کلسینه‌شده در دمای ۸۵۰°C به مدت ۲ ساعت نشان داد که کلیه نمونه‌ها دارای ساختار پرووسکایت مکعبی مربوط به تیتانات استرانسیم می‌باشند. تصاویر FESEM نیز بیانگر ایجاد نانولوله‌هایی یکنواخت با ضخامتی در حدود ۱۰ نانومتر و قطر داخلی در حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. بررسی خواص نوری لایه‌های تهیه‌شده نشان داد که جذب نور با طول موج‌هایی کمتر از ۴۰۰ نانومتر حاصل می‌شود و انرژی شکاف باندی برابر با ۳/۱۲ تا ۲/۶۵ الکترون‌ولت به دست می‌آید. افزودن عناصر آهن و روی موجب کاهش انرژی شکاف باند می‌شود. بررسی‌های فوتوکاتالیستی تجزیه رنگ تحت نور مرئی نمونه‌ها نشان داد که بهترین عملکرد مربوط به نمونه Fe-Zn-STO است، به طوری که ۹۱/۴ درصد از رنگ پس از ۸۰ دقیقه تابش نور تخریب می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه تیتانات استرانسیم دوپ‌شده به طور هم‌زمان با دو عنصر روی و آهن، بهبود چشمگیری در بازده فوتوکاتالیستی حاصل می‌شود که این امر می‌تواند به دلایلی همچون کاهش انرژی شکاف باند و کاهش نرخ بازترکیبی الکترون و حفره نسبت داده شود.

مراجع

- [1]. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.-Marie, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001. 31: p. 145-157.
- [2]. Kanagaraj, T. Thiripuranthagan, S., Photocatalytic activities of novel SrTiO₃-BiOBr heterojunction catalysts towards the degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. 207: p. 218-232.
- [3]. Xu, Y., Liang, Y., He, Q., Xu, R., Cheng, D., Xu, X., Hu, H., Review of doping SrTiO₃ for photocatalytic applications. *Bulletin of Materials Science*, 2022. 46:6.
- [4]. Alghamdi, A.M., Banoqitah, E., Tarabiah, A.E., Alsalmah, H.A., Abdulwahed, J.A.M., Alghamdi, S.A., Saeed, A., Al-Muntaser, A.A., Preparation, structural, morphological, optical, electrical, mechanical, and thermal properties of perovskite SrTiO₃ nanoparticles boosted PVA/PEO blend for flexible optoelectronic and capacitor applications. *Ceramics International*, 2024. 50: p. 33027-33039.
- [5]. Liu, J., Yu, J., Chen, R., Zhu, J., Li, R., Wang, J., Copper-doped nano-cubic SrTiO₃ photocatalyst efficiently removes U(VI) from uranium mine pit water. *Separation and Purification Technology*, 2024. 346:127338.
- [6]. Kaiya, K., Ueki, Y., Kawamoto, H., Watanabe, K., Yoshino, S., Yamaguchi, Y., Kudo, A., Water splitting over transition metal-doped SrTiO₃ photocatalysts with response to visible light up to 660 nm. *Chemical Science*, 2024. 15: p. 16025-16033.
- [7]. Wu, X., Chen, J., Yang, X., Zheng, H., Ma, Y., Li, Y., Synergistic activation of peroxydisulfate for tetracycline hydrochloride degradation with SrTiO₃/Ti₃C₂T_x photocatalyst. *Applied Surface Science*, 2025. 680:161317.
- [8]. Zhang, Y., Li, Y., Yuan, Y., Enhanced sulfamethoxazole photodegradation by N-SrTiO₃/NH₄V₄O₁₀ S-scheme photocatalyst: DFT calculation and photocatalytic mechanism insight. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023. 645: p. 860-869.
- [9]. Trinh, Q.T., Le Van, T., Nga Phan, T.T., Ong, K.P., Kosslick, H., Amaniampom, P.N., Sullivan, M.B., Chu, H.-Son, An, H., Nguyen, T.-Khoa, Zhang, Jun., Zhang, J., Huyen, P.T., Nguyen, N.-Trung, How to design plasmonic Ag/SrTiO₃ nanocomposites as efficient photocatalyst: Theoretical insight and experimental validation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024.1002: 175322.
- [10]. Gillani, S., Ahmad, R., First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermal properties of Zinc doped SrTiO₃. *Optik*, 2020. 201:163481.
- [11]. Ying, Z., Chen, S., Fabrication of a Fe-doped SrTiO₃ photocatalyst with enhanced dinitrogen photofixation performance. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019. 2019: p. 2182-2192.
- [12]. Zou, J.-Ping, Zhang, L.-Zhu, Luo, S.-Lian, Leng, L.-Hui, Luo, X.-Biao, Zhang, M.-Jian, Luo, L., Guo, G.-Cong, Preparation and photocatalytic activities of two new Zn-doped SrTiO₃ and BaTiO₃ photocatalysts for hydrogen production from water without cocatalysts loading, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37: p. 17068-17077.
- [13]. Li, Y., Niu, S., Hao, Y., Zhou, W., Wang, J., Liu, J., Role of oxygen vacancy on activity of Fe-doped SrTiO₃ perovskite bifunctional catalysts for biodiesel production. *Renewable Energy*, 2022. 199: p. 1258-1271.
- [14]. Abdi, M., Mahdikhah, V., Sheibani, S., Visible light photocatalytic performance of La-Fe co-doped SrTiO₃ perovskite powder. *Optical Materials*, 2020. 102:109803.
- [15]. Li, R., Liu, F., Zhang, C., Liu, J., Zhou, J., Xu, L., Electrical properties of Fe-doped SrTiO₃ with B-site-deficient for SOFC anodes. *Ceramics International*, 2019. 45: p. 21684-21687.
- [16]. Wang, G.-yun, Qin, Y., Cheng, J., Wang, Y.-Ji., Influence of Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO₃. *Journal of fuel chemistry and technology*, 2010. 38: p. 502-507.
- [17]. Al Kausor, M., Gupta, S.S., Chakraborty, D., Ag₃PO₄-based nanocomposites and their applications in photodegradation of toxic organic dye contaminated wastewater: review on material design to performance enhancement. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020. 24: p. 20-41.
- [18]. Tauc, J., Optical properties of non-crystalline solids. *Optical properties of solids*, 1972: p. 277-313.
- [19]. Banerjee, A., Banerjee, A.N., Ghosh, C.K., Chattopadhyay, K.K., Minoura, H., Sarkar, A.K., Akiba, A., Kamiya, A., Endo, T., Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-



- sputtering technique. Thin solid films, 2006. 496: p. 112-116.
- [20]. Saikia, L., Bhuyan, D., Saikia, M., Malakar, B., Dutta, D.K., Sengupta, P., Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light. Applied Catalysis A: General, 2015. 490: p. 42-49.



Optical and photocatalytic activity of Fe, Zn codoped-SrTiO₃ nanotubes for degradation of Basic Blue 41 (BB41) dye

Soheila Kafian¹, Abbas Sadeghzadeh-Attar^{2*}

¹ Master of Metallurgy and Materials Engineering, University of Kashan

² Associate Professor in Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Kashan

* sadeghzadeh@kashanu.ac.ir

Abstract: In this research, the optical and visible-light-driven photocatalytic performance of Fe, Zn codoped-SrTiO₃ nanotubes for the degradation of Basic Blue 41 (BB41) dye has been investigated. For this purpose, the nanotubes were synthesized by the liquid phase deposition (LPD) process by using the porous alumina templates, and then characterized using XRD, FE-SEM, EDS and UV-vis spectroscopy techniques. The FE-SEM and XRD analysis exhibited the SrTiO₃ nanotube arrays with a perovskite structure and an average diameter of 100 nm was formed. Also, the optical properties of the synthesized samples indicated the optical absorption edge was found to be ≤ 400 nm and the optical band gap energy in the range of 2.65 to 3.12 eV. The photocatalytic results show that the Fe, Zn co-doping in the SrTiO₃ structure significantly enhances the photocatalytic degradation of the BB41. This sample is able degradation of 91.4% BB41 under 80 min of irradiation with a rate constant of 0.032 min^{-1} , which is 4 and 10 times higher than that of pristine SrTiO₃ nanotubes, respectively.

Keywords: SrTiO₃ nanotube arrays, Liquid phase deposition process, Characterization, Optical properties, Photocatalytic degradation, BB41 dye.