مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین
Esfarayen Higher Education Complex of Engineering and Technology information

تاریخ: ۱۴۰۲/۰۸/۲۳
شماره مجوز: ۰۲۲۳۰-۷۴۰۲۷
شماره مقاله: mcie2023-01120131

گواهینامه پذیرش و چاپ مقاله

پنجمین کنفرانس ملی دستاوردهای نوین در مهندسی مواد، مهندسی شیمی و ایمنی صنعتی
5th National Conference on Novel Achievements in Materials Engineering, Chemical Engineering and Industrial safety

بدینوسیله گواهی می شود مقاله با عنوان:

تهیه کامپوزیت مغناطیسی نوین هیدروکسید دوگانه لایه ای روی-تیتانیوم/ فریت نقره

نویسندگان: **علی احمدپور ، فاطمه منوری ، سیدامیرحسین حسینی**

در **پنجمین کنفرانس ملی دستاوردهای نوین در مهندسی مواد، مهندسی شیمی و ایمنی صنعتی** مورخ ۲۳ و ۲۴ آبان ماه ۱۴۰۲ که در محل مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین برگزار گردید، به صورت **سخنرانی** پذیرفته شده است.

این کنفرانس در پایگاه استنادی جهان اسلام «**ISC**» و پایگاه محتوای علمی «**CIVILICA**» نمایه شده است. توفیق روز افزون شما را در عرصه های علمی و اجرایی کشور عزیزمان ایران آرزومندیم.

دبیر علمی کنفرانس
دکتر مهری السادات اکرامی کاخکی

رئیس همایش های علمی
دکتر مهدی احمدی

MCIE.2023 ESFARAYEN

ISC 02230-60646 CIVILICA

تهیه کامپوزیت مغناطیسی نوین هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی-تیتانیوم/ فریت نقره

فاطمه منوری[۱]، علی احمدپور[۲،*]، سیدامیرحسین حسینی[۳]
[۱]دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد؛fatemeh.monavvari@mail.um.ac.ir
[۲]استاد تمام، دانشگاه فردوسی مشهد؛ ahmadpour@um.ac.ir
[۳]دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد؛ sah.hoseini@mail.um.ac.ir
* نویسنده مسئول: دکتر علی احمدپور

چکیده
در این پژوهش کامپوزیت مغناطیسی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی-تیتانیوم/ فریت نقره (AFO/LDH) برای اولین بار ساخته شده و برای حذف آلاینده‌های آلی رنگی و دارویی مورد استفاده قرار گرفت. جهت مشخصه‌یابی ساختاری، مغناطیسی و نوری مواد تهیه شده از آنالیزهای پراش پرتو X (XRD)، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) و طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS) استفاده شد. کامپوزیت تهیه شده در این پژوهش با ساختاری بلورین همراه با قله‌های متعدد در طیف XRD شناسایی شد. این ماده دارای خواص مغناطیسی بوده و جداسازی آن به کمک آهن‌ربای مغناطیسی صورت گرفت. آنالیز نوری DRS نیز نشان‌دهنده جذب نور در ناحیه فرابنفش و مرئی برای ماده AFO/LDH بوده است. استفاده از نور مرئی این امکان را به فوتوکاتالیست می‌دهد تا با منابع نوری کم‌خطرتر تصفیه مواد آلی را انجام دهد. برای ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی مواد تهیه شده، حذف فوتوکاتالیستی داروی سفالکسین و رنگ ایندیگوکارمین مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده در مدت زمان ۳۰ دقیقه تاریکی و ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی، حذف فوتوکاتالیستی رنگ ایندیگوکارمین به میزان ٪۱۰۰ و داروی سفالکسین به میزان ٪۴۵ حاصل شد.

کلمات کلیدی: هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی-تیتانیوم، فریت نقره، فوتوکاتالیست مغناطیسی، حذف آلاینده.

۱- مقدمه
آب گران‌بهاترین ترکیب روی زمین شناخته می‌شود که انسان حیات خود را وامدار این ترکیب است. آب در دنیا یک سرمایه راهبردی و ملی به شمار می‌رود. بسیاری از کشورهای خاورمیانه و شمال آفریقا با بحران آب مواجه هستند. آلودگی منابع آبی یکی از عوامل مهم در ایجاد این بحران به حساب می‌آید که توسعه مراکز صنعتی و شهرنشینی از جمله دلایل آن به شمار می‌رود. سالانه بالغ بر ۱ میلیارد نفر در دنیا آب ناسالم مصرف می‌کنند که متعاقبا این موضوع باعث مرگ بیش از ۲ میلیون نفر می‌شود. با توجه به رشد روزافزون جمعیت، نیاز به آب تصفیه شده افزایش یافته و تامین آب سالم یک مسئله جهانی است. لذا مسئله تصفیه آب و بازچرخانی آب‌های استفاده شده امری مهم به نظر می‌رسد. منابع آلودگی آب متفاوت بوده و در قدم اول می‌بایست به شناسایی آن‌ها پرداخته شود. فاضلاب‌ها حاوی آلاینده‌هایی هستند که از فعالیت‌های انسانی و یا از طریق فاضلاب صنعتی وارد چرخه آب می‌شوند. این آلاینده‌ها غالبا فضولات انسانی، مواد دارویی، مواد شوینده، رنگ‌ها و فلزات سنگین می‌باشند [۱]. عدم کنترل این آلودگی‌ها منجر به انواع مختلفی از مشکلات و اختلالات در زیست‌بوم و محیط زیست می‌شود.

به طور کلی روش‌های مرسوم در تصفیه فاضلاب‌ها شامل روش‌های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی می‌باشد. اما این روش‌ها در حذف برخی ترکیبات آلی پیچیده مانند داروها و رنگ‌های آلی اثرگذاری مناسبی نداشته و کارآمد نمی‌باشند. لذا روش‌های نوین و پیشرفته مانند فرایندهای غشائی، جذب سطحی و یا فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته جهت انجام کامل تصفیه به کار گرفته شده اند. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای ایجاد مواد فعال رادیکالی در سیستم عمل تصفیه را انجام می‌دهند. اوزون زنی، فرایند الکتروشیمیایی، فنتون و فوتوفنتون و فرایند فوتوکاتالیستی از مهم‌ترین روش‌ها در این دسته می‌باشند [۲]. در تصفیه فوتوکاتالیستی از یک ماده جامد نیمه‌هادی، که از آن با نام فوتوکاتالیست یاد می‌شود، به همراه یک منبع نوری جهت تولید رادیکال‌های آزاد استفاده می‌شود. با تابش نور و برخورد فوتون‌های نور به ماده فوتوکاتالیست، الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل شده و یک الکترون-حفره ایجاد می‌شود. الکترون و حفره ایجاد شده با قابلیت اکسیدکنندگی و کاهندگی بالا در محیط آبی رادیکال آزاد تشکیل می‌دهند [۳]. تا کنون فوتوکاتالیست‌های زیادی شناخته شده‌اند که از اکسید تیتانیوم می‌توان به معروف‌ترین آن‌ها نام برد. با این وجود استفاده محدود این ماده از نور مرئی می‌تواند

به عنوان یک مشکل اساسی در عملکرد آن به حساب آید. استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی جهت تصفیه فاضلاب‌ها از مزایایی همچون کارایی بالا، امکان بازیابی و استفاده مجدد از مواد، عدم مصرف ماده در حین انجام فرایند، و بهره گیری از نور پایدار خورشید اشاره کرد. با این حال، مشکل جداسازی فوتوکاتالیست‌ها از محیط آبی پس از اتمام فرایند تصفیه از معضلات روش فوتوکاتالیستی به حساب می‌آید.

هیدروکسید دوگانه لایه‌ای با بلورینگی[1] و سطح ویژه بالا و ساختار سلسله مراتبی[2] اخیرا توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در ساختار این مواد آنیون کربنات در میان لایه‌های هیدروکسید فلزات با ظرفیت‌های ۲ و ۳ (یا ۴) بار مثبت قرار گرفته است [۴]. با تعویض فلزها می‌توان به هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای با خواص متفاوتی دست یافت. این دسته از مواد جذب نور محدودی را در ناحیه نور مرئی (۷۰۰-۴۰۰ نانومتر) دارند که از معایب این ماده جهت انجام تصفیه فوتوکاتالیستی به شمار می‌رود. لذا از روش‌های متعددی همچون اصلاح به وسیله فلزات نجیب [۵] و تشکیل کامپوزیت با سایر نیمه‌هادی‌ها [۶] به منظور بهبود عملکرد این دسته از مواد کمک گرفته شده است.

شائو و همکارانش [۷] مجموعه‌ای از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای ZnTi LDH با نسبت‌های مختلف Zn/Ti را تهیه کرده و به عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه نوری اسید سالیسیلیک (SA) تحت نور مرئی استفاده کردند. در نسبت Zn/Ti=۲ ماده تهیه شده توانست ۴۰ درصد از محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر SA را در ۶ ساعت تابش نور مرئی حذف کرده و عملکرد موثرتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم خالص برای تخریب آلاینده‌های آلی به‌دست آورد. عمرانی و همکارانش [۶] نیز از یک کامپوزیت نوین متشکل از بورون نیترید شش وجهی (h-BN) و هیدروکسید دوگانه لایه‌ای ZnTi برای حذف دو آلاینده آلی رنگ آمارانث و داروی دیازپام استفاده کردند. در مقایسه با ماده پایه ZnTi LDH، کامپوزیت تهیه شده حدود ۷ درصد کاهش در شکاف انرژی را نشان داد که بهبود در تجزیه آلاینده‌ها را به همراه داشت.

در این پژوهش سعی شد تا با تشکیل کامپوزیت موثر میان هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی-تیتانیوم، با شکاف انرژی بزرگ، و ماده فریت نقره به عنوان یک فوتوکاتالیست دارای شکاف انرژی کوچک، یک کامپوزیت ناهمگون مغناطیسی با خواص فوتوکاتالیستی بهبودیافته ساخته شود. برای تولید مواد از روش ساده و ارزان قیمت هیدروترمال استفاده شد و نمونه تهیه شده جهت شناسایی خواص، تحت آنالیزهای XRD، VSM و DRS قرار گرفت. عملکرد فوتوکاتالیستی این ماده به وسیله حذف ماده دارویی سفالکسین و آلاینده رنگی ایندیگوکارمین و در حضور نور مرئی ارزیابی شد.

۲- روش تحقیق

۲ - ۱- مواد مورد استفاده

سولفات آهن (III)، نیترات نقره و گلیسرول جهت ساخت فریت نقره، تیتانیوم تتراکلراید، نیترات روی و اوره جهت تولید هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی-تیتانیوم و سدیم هیدروکسید و کلریدریک اسید جهت تنظیم pH همگی از شرکت مرک و با بالاترین کیفیت و اتانول مطلق با خلوص ٪۹۹/۸ از شرکت مجللی تهیه شدند. آب دیونیزه نیز از آزمایشگاه تحقیقاتی جاذب‌ها و کاتالیست‌های صنعتی و محیط زیست واقع در دانشگاه فردوسی مشهد جهت ساخت محلول و مواد مورد مطالعه تأمین شد.

۲ - ۲- روش تهیه مواد

ساخت ماده فریت نقره از طریق ترسیب همزمان/هیدروترمال نمک‌های سولفات آهن ($Fe_2(SO_4)_3$) و نیترات نقره ($AgNO_3$) در حضور گلیسرول صورت گرفت. بدین منظور ابتدا ۱ میلی‌مول سولفات آهن و ۱ میلی‌مول نیترات نقره در ۳۰ میلی لیتر آب دیونیزه حاوی ۳ میلی‌لیتر گلیسرول ریخته شد. سپس به کمک محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار pH مخلوط به آرامی در محدوده ۱۲-۱۱ تنظیم شد. در ادامه، محتویات ظرف داخل اتوکلاو تفلونی انتقال داده شده و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۱۸۰°C قرار گرفت تا فرایند هیدروترمال انجام شود. رسوب سیاه رنگ به کمک آهن‌ربا جدا شده و با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد تا ماده فریت نقره بدست آید. جهت سنتز کامپوزیت $AgFeO_2$/ZnTi LDH، که به اختصار AFO/LDH نامیده شده است، ابتدا مقدار ۰/۰۵ گرم از $AgFeO_2$ تهیه شده در بشری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر آب پخش شد. در بشر دیگری مقدار ۱/۱۹ گرم نمک نیترات روی و ۳ گرم اوره در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و مقدار ۲۲۰ میکرولیتر تیتانیوم تتراکلراید به محلول اضافه شد. بعد از ۳۰ دقیقه محلول حاوی $AgFeO_2$ به بشر اضافه گردید و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۳۰°C واکنش هیدروترمال انجام شد. محصول جمع آوری شده با آب و اتانول شستشو داده و خشک شد تا پودر $AgFeO_2$/ZnTi LDH به‌دست آید. برای ساخت ماده ZnTi LDH نیز نحوه انجام مراحل تهیه یکسان می‌باشد، با این تفاوت که تولید ماده بدون افزودن ماده $AgFeO_2$ به محلول پیش‌ساز ZnTi LDH صورت می‌گیرد.

۲ - ۳- روش انجام آزمایش

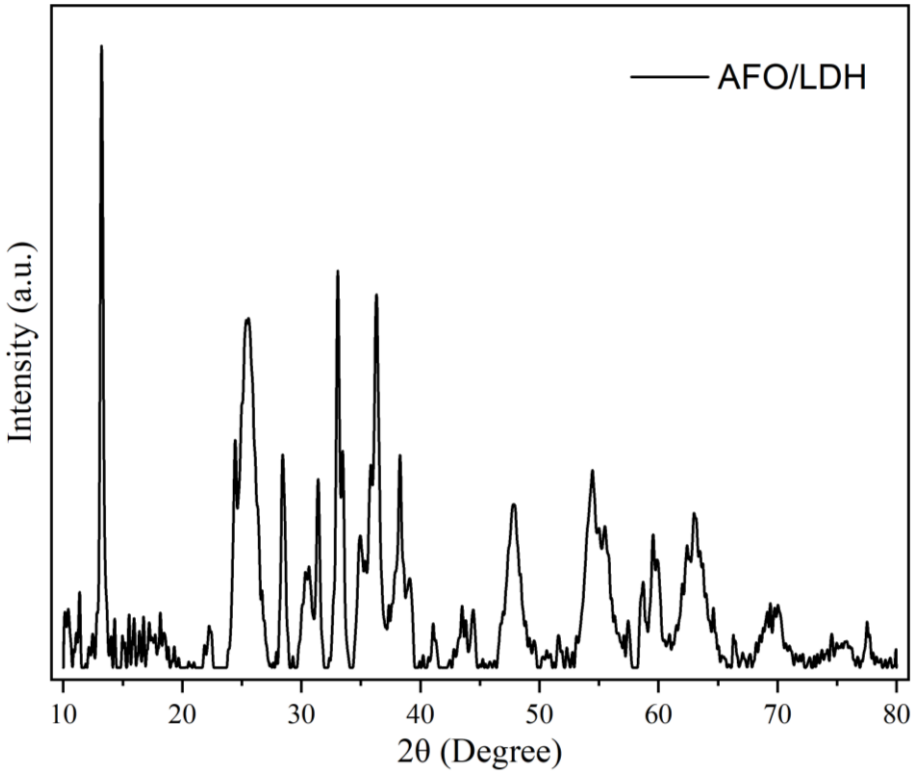
در این پژوهش، جهت انجام آزمون‌های ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی مواد تهیه شده، ابتدا ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سفالکسین داخل

[1] Crystallinity
[2] Hierarchical

راکتور فوتوکاتالیستی ریخته شده و داخل دستگاه مجهز به سیستم تابش نور مرئی قرار گرفت. مقدار ۰/۰۱۵ گرم از ماده مورد نظر داخل محلول ریخته شده و محتویات داخل راکتور ابتدا ۳۰ دقیقه در عدم حضور نور و سپس برای مدت زمان مشخص تحت تابش نور مرئی هم زده شد. با اتمام فرایند، از یک آهن‌ربا جهت جداسازی کاتالیست جامد از محلول استفاده شد. در ادامه، ۴ میلی‌لیتر از محلول عاری از کاتالیست نمونه‌گیری شده و به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین غلظت نمونه‌ها صورت گرفت.

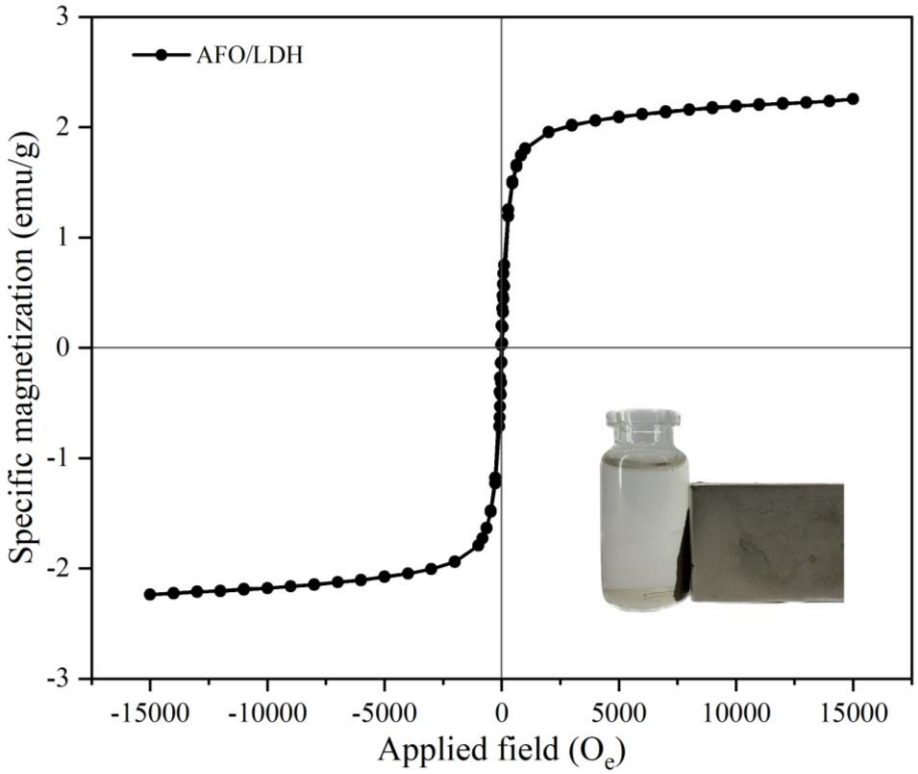
۳- نتایج و جمع بندی

آنالیز پرتو پراش X جهت بررسی ساختار کریستالوگرافی مواد تهیه شده به کار گرفته شد. طیف بدست آمده برای ماده AFO/LDH در شکل ۱ رسم شده است. نتایج بازگو کننده موفقیت‌آمیز بودن روش استفاده شده در تولید ماده مورد نظر می باشد. الگوی ترسیم شده، ساختاری بلورین همراه با قله‌های متعدد را برای این ماده نشان می‌دهد. قله‌های مربوطه در زوایای ۱۳/۲، ۲۵/۷، ۲۸/۵، ۳۱/۴، ۳۳/۱، ۳۶/۳، ۴۷/۹، ۵۴/۵، ۵۸/۷، ۵۹/۵، ۶۳/۰ و ۷۰/۰ درجه مربوط به ساختار بلورین ماده ZnTi LDH [۶] و صفحات کریستالی ناشی از پیوندهای هیدروکسیدی و اکسیدی فلزات تیتانیوم و روی می‌باشد. همچنین قله‌های ۳۸/۵ و ریزقله‌های ۴۳/۵ و ۷۷/۵ درجه به ساختار کریستالی فریت نقره مربوط است [۸]. شناسایی قله‌های مربوط به دو ماده هیدروکسید دوگانه لایه‌ای روی-تیتانیوم و فریت نقره تشکیل کامپوزیت را تایید می‌کند.



شکل ۱- الگوی XRD برای ماده AFO/LDH در بازه ۸۰-۱۰ درجه

آنالیز مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی نیز جهت تشخیص قدرت مغناطیسی ماده تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمون در شکل ۲ وجود خاصیت مغناطیسی در ماده AFO/LDH را به وضوح به تصویر می‌کشد. این آنالیز نشان می‌دهد که ذرات تشکیل شده در دمای محیط فوق‌پارامغناطیسی هستند؛ به این مضمون که می‌توان آن‌ها را به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی کنترل نمود. قدرت مغناطیسی ماده AFO/LDH در حالت اشباع شده مغناطیسی[1] ۲/۲۵ emu/g بوده است. همان طور که در شکل ۲ نیز قابل مشاهده می‌باشد، ذرات کامپوزیت AFO/LDH در محلول توسط یک میدان مغناطیسی که به وسیله آهن‌ربای مغناطیسی ایجاد شده است، جذب شده اند و امکان جداسازی ذرات از محلول به کمک نیروی مغناطیسی خارجی در این شکل به وضوح به تصویر کشیده شده است.

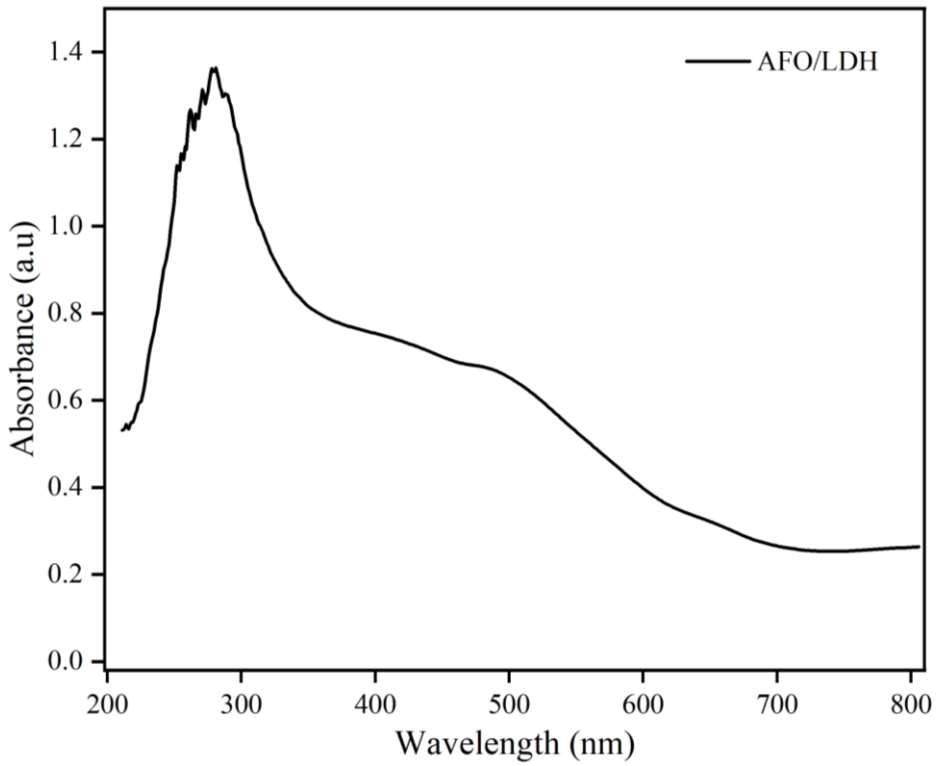


شکل۲- نمودار مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی برای نمونه AFO/LDH و تصویر ذرات جدا شده این ماده از محلول به کمک آهن‌ربای مغناطیسی

یک عامل اثرگذار بر فعالیت فوتوکاتالیستی مواد، میزان جذب نور جهت تشکیل جفت الکترون-حفره می‌باشد. آنالیز طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS) جهت تعیین شدت جذب نور توسط ماده در طول موج‌های مختلف، به کار گرفته شد. طیف جذب نور برای ماده AFO/LDH در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm به صورتی که در شکل ۳ ترسیم شده است، بدست آمد. بر اساس نتیجه این آنالیز، کامپوزیت تهیه شده به سبب اضافه شدن فریت نقره به ساختار هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، جذب نور مناسبی را در ناحیه مرئی داشته است. جذب نور به جداسازی موثر حامل‌های باری و تشکیل بیشتر مواد فعال رادیکالی منجر می‌شود، لذا می‌توان انتظار داشت نانوفوتوکاتالیست تهیه شده عملکرد مناسبی در حذف فوتوکاتالیستی مواد آلی داشته باشد.

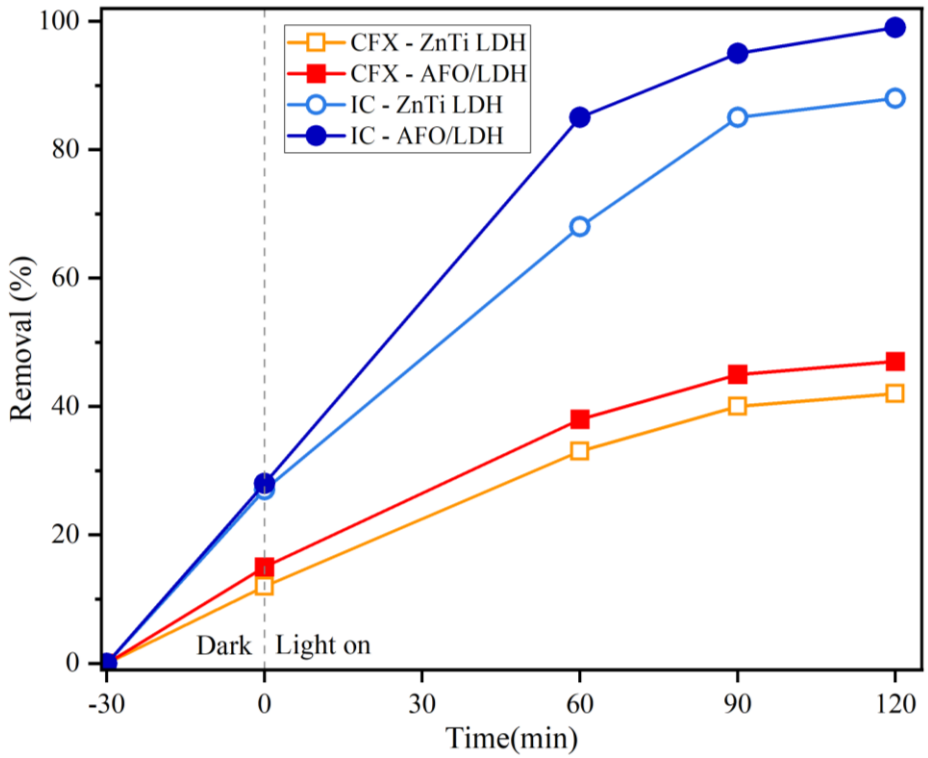
مشخصه‌یابی ماده تولید شده به وسیله آنالیز XRD صحت حضور دو ماده ZnTi LDH و فریت نقره در کامپوزیت را تایید نمود. علاوه بر آن، آنالیز VSM نشان داد که خاصیت سوپرپارامغناطیسی در ماده ایجاد شده است که امکان جداسازی آن را از محلول آبی به کمک آهن‌ربای مغناطیسی فراهم می‌سازد. همچنین بر اساس نتایج طیف‌سنجی نوری، نانوکامپوزیت جذب نور شدیدی در ناحیه فرابنفش داشته و با کاهش تدریجی این جذب تا انتهای ناحیه مرئی نیز ادامه پیدا کرده است. تشکیل کامپوزیت با اتصال بالا-پایین[2] و جذب مناسب نور در ناحیه مرئی، این ماده را در جهت حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی توانمند می‌سازد.

[1] saturated magnetization
[2] High- low junction



شکل ۳- طیف DRS برای مواد تهیه شده در بازه ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر

به منظور بررسی عملکرد ماده تهیه شده، آزمایش‌های حذف داروی سفالکسین (CFX) و رنگ آنیونی ایندیگوکارمین (IC) تحت تابش نور مرئی در حضور فوتوکاتالیست‌های AFO/LDH و ZnTi LDH انجام شد. نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. ترکیب رنگی ایندیگوکارمین در حضور AFO/LDH در پایان زمان واکنش به حذف ٪۱۰۰ رسیده است، در حالی که در همین شرایط ماده ZnTi LDH مقدار ٪۸۸ درصد حذف فوتوکاتالیستی داشته است. این موضوع تایید می‌کند که تشکیل کامپوزیت در راستای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی بوده است و AFO/LDH خواص بهبود یافته‌ای از خود نشان می‌دهد. ضمنا جذب سطحی در مدت زمان ۳۰ دقیقه تاریکی به ترتیب برای مواد AFO/LDH و ZnTi LDH به میزان ٪۲۸ و ٪۲۷ صورت گرفت که نشان از غالب بودن پدیده فوتوکاتالیز در حذف رنگ بوده است. برای حذف ماده دارویی سفالکسین نیز نتایج نشان‌دهنده بهبود در حذف فوتوکاتالیستی کامپوزیت از ٪۴۲ برای ماده ZnTi LDH به ٪۴۷ حذف برای ماده AFO/LDH می باشد. جذب سطحی در مدت زمان ۳۰ دقیقه نیز برای کامپوزیت ٪۱۵ و برای پایه ٪۱۲ به‌دست آمد. در نهایت می‌توان کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده در این پژوهش را به عنوان یک فوتوکاتالیست موثر در حذف ترکیبات رنگی و دارویی و با مزیت جداسازی آسان به کمک میدان مغناطیسی خارجی معرفی نمود.



شکل ۴- نمودار درصد حذف با تغییرات زمان برای آلاینده دارویی سفالکسین (CFX) و رنگ ایندیگوکارمین (IC) در حضور فوتوکاتالیست‌های AFO/LDH و ZnTi LDH

مراجع

[1] Abedpour, H., et al., Separation of toxic contaminants from water by silica aerogel-based adsorbents: A comprehensive review. Journal of Water Process Engineering, 2023. 53: p. 103676.
[2] Das, S. and S. Sengupta, Sustainable Removal of Antibiotic Drugs from Wastewater Using Different Adsorbents—a Concise Review. Water Conservation Science and Engineering, 2023. 8(1): p. 10.
[3] Ameta, R. and S.C. Ameta, Photocatalysis: principles and applications. 2016: Crc Press.
[4] Zhao, G., et al., Layered double hydroxides materials for photo (electro-) catalytic applications. Chemical Engineering Journal, 2020. 397: p. 125407.
[5] Zhu, Y., et al., Plasmonic Ag coated Zn/Ti-LDH with excellent photocatalytic activity. Applied Surface Science, 2018. 433: p. 458-467.
[6] Omrani, E., et al., Novel ZnTi LDH/h-BN nanocomposites for removal of two different organic contaminants: Simultaneous visible light photodegradation of Amaranth and Diazepam. Journal of Water Process Engineering, 2022. 47: p. 102581.
[7] Shao, M., et al., The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. Chemical Engineering Journal, 2011. 168(2): p. 519-524.
[8] El-Bassuony, A.A. and H. Abdelsalam, Attractive improvement in structural, magnetic, optical, and antimicrobial activity of silver delafossite by Fe/Cr doping. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2018. 31: p. 3691-3703.