

سنتز نانوساختارهای تیتانات سرب به روش فعال‌سازی مکانیکی و تاثیر آن بر رنگبری متیل اورانژ

صاحبعلی منافی^{۱*}، الناز خسروی پناه^۱

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۸/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۲/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۲/۲۴

چکیده در این تحقیق نانوپودر تیتانات سرب به روش فعال‌سازی مکانیکی سنتز شد. مواد اولیه شامل پودرهای اکسید تیتانیوم (آناتاز) و اکسید سرب (II) با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰:۱ و نسبت پودری ۱:۱ به مدت ۳۰ ساعت در آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای آسیاکاری گردید. سپس در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C عملیات حرارتی شدند. مشخصات نانوپودر حاصل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل الکترونی متاثر از میدان (FESEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) بررسی و از آنالیز طیف‌سنجی جذبی UV جهت محاسبه شکاف انرژی استفاده شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوپودر توسط تخریب رنگ متیل اورانژ تحت تابش پرتو فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. سپس تاثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه رنگ، میزان فوتوکاتالیست و pH بر رنگبری بهینه شد. نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که مقدار بهینه غلظت اولیه رنگ و میزان فوتوکاتالیست به ترتیب ۱۰ ppm و ۰/۰۴۲ گرم می‌باشد. همچنین بیشترین رنگبری در pH=۴ مشاهده گردید. نتایج حاصل نشان داد که تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ در حضور نانوپودر تیتانات سرب صورت گرفت.

کلمات کلیدی: نانوپودر تیتانات سرب، فعال‌سازی مکانیکی، خواص فوتوکاتالیستی، متیل اورانژ.

Synthesis of Lead Titanate Nanostructure by Mechanical Activation Method and Evaluating of its Photocatalytic Decolorization of Methyl orange

Sahebali. Manafi^{*1}, Elnaz. Khosravipanah¹

¹ Islamic Azad University, Department of Engineering, Shahrood Branch, Shahrood, Iran.

Abstract In this study, lead titanate nanopowder was synthesized using mechanical activation. Raw materials including titanium oxide powder (anatase) and Lead oxide (II) with a ball to powder weight ratio of 1:10 and the powder ratio of 1:1 were milled in a planetary ball mill for 30 hours. Then, they were heated at 800, 900 and 1000 °C. The obtained nanopowder was investigated by field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The UV absorption spectroscopy was used to calculate the energy gap. Photocatalytic activity of nanopowder by dye degradation of methyl orange under UV light was evaluated. The effects of various influential parameters including initial dye concentration, photocatalyst dose and pH on the dye decolorization were also optimized. The optimum value for initial dye concentration and photocatalyst dose, were 10 ppm and 0.042 g respectively. Also, the best rate of decolorization observed at pH=4. Our results showed that, the photocatalytic degradation of methyl orange dye in the presence of lead titanate nanopowder was done.

Keywords: Lead titanate nanopowder, Mechanical activation, Photocatalyst, Methyl orange.

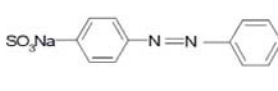
۱- مقدمه

آلودگی محیط زیست، در حال حاضر یکی از مهمترین مسایل پیش روی بشریت می باشد. این موضوع در سال های اخیر، همواره رو به افزایش بوده و اکنون به سطح هشدار دهنده ای از لحاظ اثرات آن بر روی موجودات زنده رسیده است [۱]. یکی از عمده ترین آلاینده های محیط زیست، پساب های رنگی حاوی مواد شیمیایی صنایع نساجی بوده که برای انسان و محیط زیست آلودگی ایجاد می کند. این رنگ ها علاوه بر این که با نفوذ به آب های سطحی و زیرزمینی باعث رنگی شدن منابع آبی می شود سبب سرطان زایی و جهش زایی برای انسان می باشند. سالانه در جهان بیش از ده هزار نوع مختلف از رنگ های سنتزی تولید می گردد که کارکرد گسترده ای را در صنایع مختلف به خود اختصاص می دهند. صنایع نساجی و رنگرزی یکی از عمده ترین صنایع آلاینده محیط زیست پساب های صنعتی می باشد که خود از شاخصه های توسعه هر کشوری محسوب می شود. علاوه بر صنایع نساجی و رنگرزی، سایر صنایع از قبیل صنایع تولید مواد آرایشی، چرم سازی، داروسازی، کاغذسازی و کارخانه های تولید رنگ نیز پساب رنگی تولید می کنند [۲-۵]. برای مثال تقریباً نیمی از محصولات رنگ های نساجی ترکیبات آزی هستند که ساختار مولکولی آنها دارای گروه کروموفور- $N=N$ می باشد. در حدود ۱۵٪ از کل رنگ تولید شده در هنگام رنگرزی در صنایع نساجی از بین می رود و به عنوان پساب منتشر می شود [۶-۸]. حذف رنگ از فاضلاب های صنعتی با روش های گوناگون نظیر روش های مختلف فیزیکی- شیمیایی مانند اولترافیلتراسیون [۹،۸]، اسمز معکوس [۱۱،۱۰]، تبادل یونی [۱۲]، جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال [۱۳]، زغال [۱۴]، تراشه های چوب [۱۵]، سیلیکاژل [۱۶]، به منظور حذف رنگ و پساب به کار گرفته شده که در حوضه کاربردی بودن، از موفقیت نسبی برخوردار بوده است ولی از آنجا که روش های مذکور، تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می کنند و فرایندهای تخریبی نیست، تکنیک های فراگیر به حساب نمی آیند. به تازگی پژوهش های گسترده ای در زمینه حذف آلاینده ها با استفاده از مواد فوتوکاتالیست صورت گرفته است. تحقیقات انجام گرفته در این زمینه نشان می دهند

که تخریب فوتوکاتالیستی یک روش زیست دوست یا به اصطلاح سبز و بدون هیچ آلودگی ثانویه است [۱۷،۱۸]. در میان روش های حذف آلودگی های زیست محیطی، استفاده از فوتوکاتالیست ها به دلیل نداشتن اثرات جنبی از اهمیت بیشتری برخوردار می باشد. فوتوکاتالیست ها، نیم رساناهایی هستند که در معرض نور با شدت بالا، توانایی اکسید کردن ترکیبات آلی را خواهند داشت. هنگامی که انرژی یک فوتون برابر یا بیشتر از شکاف انرژی (Eg) نیمه هادیتر باشد، نتیجه آن برانگیختن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت است که باعث تولید حفره در باند ظرفیت می شود. الکترون های تحریک شده و حفرات می توانند به طور مستقیم یا غیرمستقیم تولید رادیکال هیدروکسیل کنند که رادیکال های هیدروکسیل تولید شده مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل می نماید. یکی از عوامل موثر بر فرآیند جذب، انتخاب نوع جاذب می باشد. امروزه استفاده از اکسیدهای سرامیکی به عنوان مواد فوتوکاتالیست روند روبه رشدی دارد. قیمت ارزان، در دسترس بودن و خصوصیات ویژه آنها مزایای این ترکیبات هستند [۱۹،۲۰]. نانوسرامیک تیتانات سرب ($PbTiO_3$) با ساختار پروسکایت به عنوان یک ماده فروالکتریک در مقایسه با مواد فروالکتریک دیگر مانند $BaTiO_3$ و $SrTiO_3$ دمای کوری حدود $490^\circ C$ دارد به همین دلیل در محدوده وسیعی از دما قابل استفاده است. تیتانات سرب، خواص منحصر به فردی همچون ضریب پیزوالکتریک عالی و پلاریزاسیون خود به خود بزرگ را دارا می باشد [۲۱]. همچنین کاربردهای بالقوه بسیاری در دستگاه های الکترونیکی و میکروالکترونیک دارد و متعلق به مهم ترین خانواده های پیزوالکتریک و فروالکتریک می باشد [۲۲]. تیتانات سرب بالای دمای $763^\circ C$ دارای فاز مکعبی و پایین این دما در فاز تتراگونال است که در فاز تتراگونال خواص فروالکتریک از خود نشان می دهد ولی در فاز مکعبی دارای ویژگی های پارالکتریک است. تیتانات سرب عمدتاً در خلال یک انبساط حرارتی آنیزوتروپیک از فاز پارامکعبی به فاز تترافرالکتریک تبدیل می شود [۲۳،۲۴]. نانوذرات تیتانات سرب از طریق روش های گوناگونی مثل تبدیل جامد به جامد، مایع به جامد به دست می آید. به تازگی، مطالعات نانوذرات یک زمینه مورد توجه می باشد. تکامل یک روش برای تولید نانوذرات با استوکیومتری دقیق و خواص مطلوب پیچیده است. سنتز به

دی‌اکسید تیتانیوم با فاز آناتاز (TiO_2) (مرک با خلوص ۹۹٪)، با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰:۱ نسبت پودری ۱:۱ داخل دو کاپ جداگانه متعلق به دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل PF۲ ساخت شرکت فرایزوهش ایران ریخته شد. سرعت دستگاه روی (rpm) ۲۵۰ تنظیم و همچنین برای جلوگیری از افزایش دمای محفظه به ازای هر ۳۰ دقیقه چرخش، ۱۰ دقیقه استراحت به دستگاه داده شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ ساعت در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای آسیاب گردید. سپس نمونه‌های حاصل در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C در کوره الکتریکی قابل برنامه‌ریزی مدل LEF-۲۰۳P تحت اتمسفر محیط و فشار محیط عملیات حرارتی شدند و نانو سرامیک تیتانات سرب سنتز شد. برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی از رنگ متیل اورانژ استفاده گردید که مشخصات آن در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱. مشخصات متیل اورانژ.

اسم شیمیایی	متیل اورانژ
وزن مولکولی (g/mol)	۳۲۷/۳۳
طول موج ماکزیمم (nm)	۴۶۵
ساختار	
فرمول	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$

برای بررسی تشکیل فازهای تیتانات سرب از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips-PW۳۰۴۰ استفاده شد. الگوی پراش در بازه $2\theta = 10-90$ و $\text{Step Size} = 0.05$ به دست آمد. در پژوهش حاضر به علت این که نانوپودر تیتانات سرب توسط روش فعال‌سازی مکانیکی سنتز شده، نمی‌توان از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها استفاده نمود، زیرا نمونه‌های تهیه شده به این روش به دلیل وجود تنش و در نتیجه کرنش در اثر فرایند آسیابکاری، تغییر محسوسی در پهنای خطوط پراش اشعه ایکس ایجاد می‌شود. لذا برای محاسبه اندازه بلورک باید از روشی استفاده نمود که تاثیر تنش و در نتیجه کرنش شبکه را نیز در محاسبه اندازه بلورک در نظر گیرد. به همین دلیل به منظور محاسبه اندازه بلورک در نانوپودر فوق از روش ویلیامسون-هال استفاده می‌شود. رابطه ویلیامسون-هال [۳۳]

روش فعال‌سازی مکانیکی به علت برتری این روش نسبت به روش‌های دیگر سنتز می‌باشد و همچنین از لحاظ اقتصادی و هزینه مناسب بوده و با توجه به این که سرب ماده‌ای فرار است، با استفاده از این روش از فرار سرب جلوگیری می‌شود. با توجه به این که در روش فعال‌سازی مکانیکی تشکیل فاز توسط اعمال نیروی محرکه مکانیکی به جای نیروی محرکه حرارتی (عملیات حرارتی در دماهای بالا) حاصل می‌شود و ساخت سرامیک تیتانات سرب خالص نیازمند روش‌های دمایی کم بوده تا کاهش سرب را کنترل کند و شکل‌گیری فازهای ثانویه را لغو کند، همچنین دمای پایین واکنش در تیتانات سرب، کیفیت بلوری را با کاهش فشار رسوبی بهتر می‌کند. اخیراً تحقیقاتی درباره این که TiO_2 باعث تقویت خواص فوتوکاتالیستی می‌شود انجام گرفته که از آن جمله می‌توان به کاهش اندازه ذرات [۲۵]، افزایش سطح ویژه [۲۶]، جفت کردن دی‌اکسید تیتانیوم با اکسیدهای دیگر [۲۷]، اصلاح تیتانیوم دی‌اکسید با فلزات و غیرفلزات [۲۸] و حساس‌سازی تیتانیوم دی‌اکسید [۲۹،۳۰] اشاره نمود. همچنین تحقیقاتی در زمینه رفتار فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها جهت حذف رنگ صورت گرفته است. شریف‌ات و همکاران [۳۱] نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-تیتانیا را به روش رسوب‌گذاری سنتز کردند و حذف رنگ متیل اورانژ از آب را توسط این نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار دادند. کیوانلو و همکاران [۳۲] نانوکامپوزیت تیتانیا-نقره را به روش سل-ژل سنتز و از رودامین B جهت فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده نمودند. افزودن نقره به اکسید تیتانیوم باعث پایداری فاز آناتاز و تخریب بیشتر گردید. در این تحقیق، نانو تیتانات سرب به روش فعال‌سازی مکانیکی سنتز و خواص فوتوکاتالیستی آن به منظور تخریب رنگ متیل اورانژ بررسی شده است. وجود اکسید تیتانیوم در ساختار تیتانات سرب و نانسایز بودن آن می‌تواند علاوه بر خواص الکتریکی و اپتیکی، خواص فوتوکاتالیستی خوبی در این ماده ایجاد نماید و تیتانات سرب را به یک نانوفوتوکاتالیست تبدیل نماید.

۲- روش تحقیق

برای سنتز نانو سرامیک تیتانات سرب مواد اولیه شامل پودرهای اکسید سرب (PbO) (مرک با خلوص ۹۹٪) و

به صورت زیر می‌باشد:

(معادله ۱)

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta$$

که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس (معمولا لامپ مسی است که در این لامپ $\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$ می‌باشد)، D اندازه دانه، ε کرنش، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن و θ زاویه براگ می‌باشد.

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل الکترونی متاثر از میدان مدل LEO-VP۴۳۵ برای بررسی مورفولوژی نانوپودر تیتانات سرب و برای بررسی اتصالات عرضی به منظور تعیین گروه‌های عامل موجود در نانوپودر تیتانات سرب، از تکنیک طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه استفاده شد. برای این منظور از دستگاه (FTIR Spectrometer) مدل JASCO-Japan ساخت کشور ژاپن در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده گردید. طیف جذب UV بر روی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Spectrophotometer T, JASCO, V-670 در محدوده طول موج $190-900 \text{ nm}$ انجام گرفت. طیف‌های نشری بدست آمده توسط دستگاه فوتولومینسانس مدل LS-55 ساخت انگلیس، با طول موج تحریک ۲۲۵، ۳۵۰ و ۴۰۰ nm مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص فوتوکاتالیستی به وسیله دستگاه طیف‌سنج ماورای بنفش- مرئی (UV-Vis) مدل Optizen ۳۳۲۰uv انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوتیتانات سرب

رابطه انرژی آزاد گیبس به صورت زیر می‌باشد:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{معادله ۲})$$

به منظور بررسی انجام‌پذیری واکنش در دمای اتاق و دماهای بالاتر، مقدار آنتالپی و انتروپی در دمای اتاق، در رابطه انرژی آزاد قرار داده شد و میزان انرژی آزاد با استفاده از روابط مشخص گردید ($\Delta S > 0$ و $\Delta H < 0$) که منفی بودن و مثبت بودن نشان‌دهنده انجام‌پذیر بودن واکنش سنتز تیتانات سرب در دمای اتاق و دماهای بالاتر است. انرژی آزاد گیبس در این ترکیب منفی بوده که نشان‌دهنده انجام‌پذیر بودن واکنش

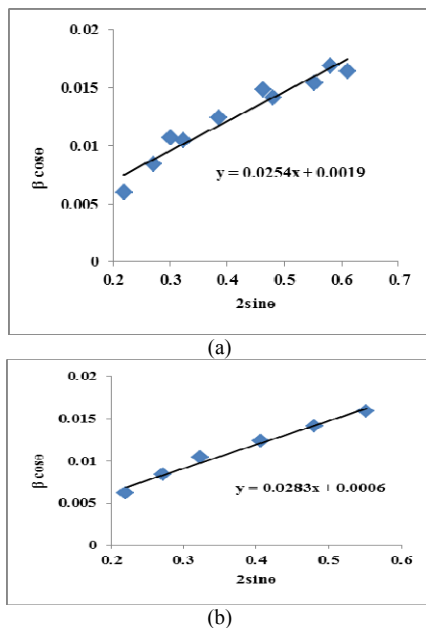
می‌باشد $\Delta G_{\text{PbTiO}_3} = -94420.8/7 - 12262/7 = -93194.6$ لذا واکنش سنتز تیتانات سرب یک واکنش خودبه‌خودی است و در صورت اعمال انرژی اکتیواسیون کافی واکنش تیتانات سرب انجام‌پذیر می‌باشد. واکنش سنتز تیتانات سرب به صورت زیر می‌باشد:



واکنش تشکیل تیتانات سرب گرمازا می‌باشد. بنابراین، در این بررسی با توجه به استوکیومتری تیتانات سرب تولید این نانوپودر با روش فعال‌سازی مکانیکی گزارش شده است. مواد خام اولیه PbO و TiO_۲ بودند و با نسبت مولی مشخص ترکیب شدند. زمان آسیاکاری ۳۰ ساعت بود تا واکنش‌پذیری مواد موجود بهبود یابد. یک واکنش کامل در حالت جامد می‌تواند به سادگی هنگامی رخ دهد که سایز ذره آسیاکاری شده تا مکانیسم نفوذ اتمی که باعث سطح مناسبی از اختلاط هموزن می‌شود، حاصل گردد. بنابراین اعتقاد بر این است که واکنش حالت جامد برای تشکیل نانو تیتانات سرب پروسکایت در دماهای کم‌تر با کاهش سایز ذره پودرهای اکسیدی رخ دهد. در دماهای کم فاز ناقص سرب PbTi_{۰.۷}O_۷ به وجود می‌آید، که پیش از این توسط بعضی از محققان گزارش شده است [۳۴، ۳۵]. این فاز پیروکلر یک ساختار مونوکیلینیک (ساختاری با سه محور نابرابر) دارد. این مشاهدات عمدتاً به واکنش‌پذیری ضعیف سرب و نمونه‌های تیتانیوم نسبت داده می‌شود [۳۶، ۳۷] همچنین به ظرفیت محدود اختلاط روش مکانیکی مرتبط است [۳۸]. تجزیه اکسید سرب متاثر از انرژی تیتانات سرب که در دمای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد.

همان‌طوری که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، دمای ۸۰۰ °C برای سنتز نانو تیتانات سرب کافی نبوده و هنوز فازهای اکسید تیتانیوم (آنتاز) و اکسید سرب در نمونه وجود دارد (شکل a). با افزایش دما، در ۹۰۰ °C پیک‌های تیتانات سرب ظاهر شده (شکل b-۱) که نشان‌دهنده تشکیل نانو تیتانات سرب می‌باشد. با افزایش بیشتر دما تا ۱۰۰۰ °C (شکل c-۱)، شدت پیک‌ها اندکی کاهش و تعدادی از آن‌ها حذف گردیده و نمونه به سمت آمورف شدن رفته است. همچنین پس

اندازه بلورک‌های آن در سایز نانو (۷۳ nm) می‌باشد.



شکل ۲. نمودار ویلیامسون- هال نمونه تیتانات سرب عملیات حرارتی شده در دماهای، (a) ۹۰۰ °C (b) ۱۰۰۰ °C.

۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز

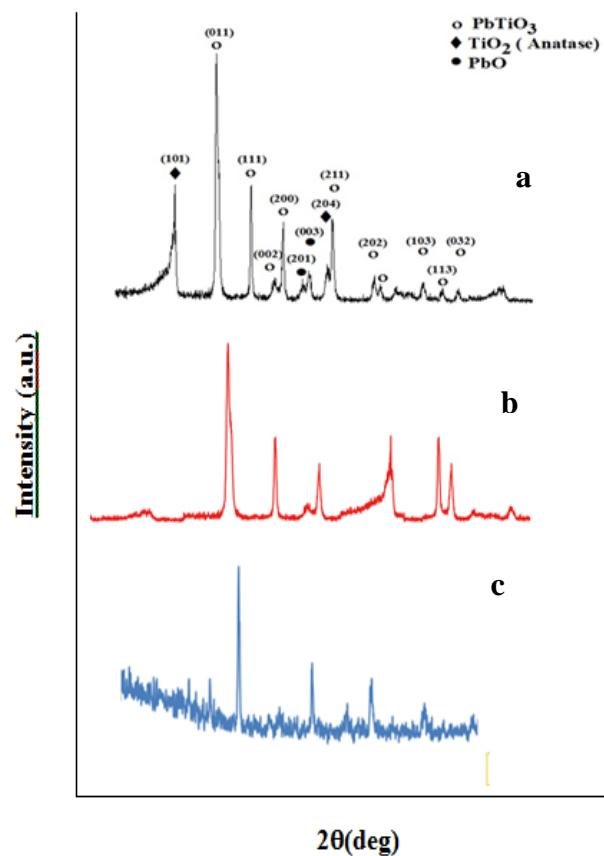
شکل (۳) منحنی FTIR مخلوط پودرهای TiO_2 و PbO

را نشان می‌دهد. همان طوری که مشاهده می‌شود، پس از ۳۰ ساعت آسیاکاری و بدون عملیات حرارتی پیک‌های ۱۱۱۷، ۱۳۳۹، ۱۳۸۷، ۱۴۱۹ و 1466 cm^{-1} مربوط به اتصالات Ti-O ، پیک‌های ۱۱۶۵، ۱۵۵۳ و 1637 cm^{-1} مربوط به اتصالات Pb-O می‌باشد. همچنین پیک‌های ۵۶۲ و 749 cm^{-1} مربوط به اتصالات فلز- اکسیژن در تیتانات سرب است (شکل ۳-ا). همان‌طور که مشاهده می‌شود علاوه بر پودرهای اکسید تیتانیوم و اکسید سرب مقداری تیتانات سرب نیز سنتز گردیده است.

پس از ۳۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در 800°C پیک 1383 cm^{-1} مربوط به اتصالات Ti-O و پیک 1633 cm^{-1} مربوط به اتصالات Pb-O می‌باشد. همچنین پیک‌های ۵۲۳، ۶۳۷ و 757 cm^{-1} مربوط به اتصالات فلز- اکسیژن در تیتانات سرب است (شکل ۳-ب).

پس از ۳۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در 900°C پیک‌های ۴۲۰، ۵۱۵، ۶۴۶ و 757 cm^{-1} مربوط به اتصالات فلز- اکسیژن در تیتانات سرب می‌باشد (شکل ۳-ج).

از محاسبه اندازه بلورک‌ها مشاهده می‌شود افزایش 100°C عملیات حرارتی، موجب افزایش اندازه بلورک‌ها شده است.



شکل ۱. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه تیتانات سرب عملیات حرارتی شده در دماهای، (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C .

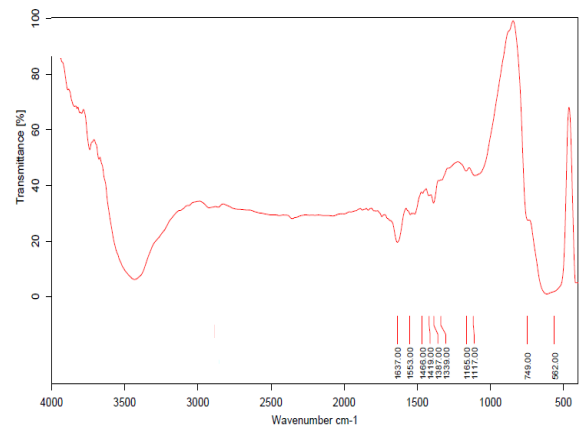
شکل (۲) نمودار ویلیامسون- هال نمونه تیتانات سرب عملیات حرارتی شده در دماهای 900°C و 1000°C را نشان می‌دهد که بر اساس این نمودار میزان کرنش شبکه 0.0127% و اندازه بلورک تقریباً 73 nm (شکل ۲-ا)، میزان کرنش شبکه 0.0141% و اندازه بلورک تقریباً 231 nm (شکل ۲-ب) به دست می‌آید. با توجه به نمودار ویلیامسون- هال می‌توان نتیجه گرفت افزایش دما باعث افزایش اندازه بلورک می‌شود و انرژی جنبشی نیز افزایش می‌یابد. همچنین ذرات شروع به لرزش می‌کنند و این لرزش باعث برخورد ذرات (بلورک‌ها) به یکدیگر و در نتیجه موجب تنش و کرنش در شبکه می‌گردد. بنابراین مناسب‌ترین دما برای عملیات حرارتی پودر تیتانات سرب که به مدت ۳۰ ساعت آسیاکاری شده، 900°C می‌باشد زیرا نمونه سنتز شده در این دما فقط شامل پیک‌های تیتانات سرب بوده و هیچ فاز ثانویه‌ای ایجاد نشده است. همچنین

۳-۳- آنالیز FESEM

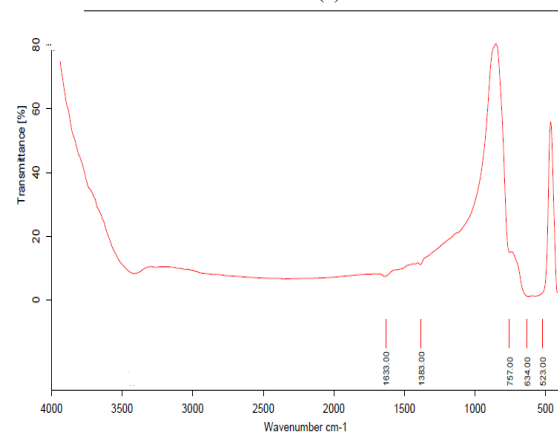
شکل (۴) تصاویر FESEM نمونه تیتانات سرب عملیات حرارتی سنتز شده در دمای 900°C و 1000°C را نشان می‌دهد.

تصاویر FESEM برای هر دو نمونه با بزرگنمایی‌های متفاوت نشان داده شده است. در (شکل ۴- a, b, c) مورفولوژی برخی از ذرات تقریباً کروی، همچنین برخی از ذرات لبه‌دار می‌باشند که انتظار می‌رود این ذرات تیتانات سرب هگزاگونال باشند. آنچه که در تصاویر مشهود می‌باشد آگلومراسیون ذرات است که انتظار می‌رود ناشی از ریز بودن ذرات باشد زیرا با کاهش اندازه ذرات نسبت سطح به حجم ذرات افزایش یافته و با افزایش انرژی سطحی، ذرات تمایل دارند که با تجمع و بهم‌پیوستگی انرژی سطحی خود را کاهش دهند و از این‌رو آگلومراسیون ذرات صورت می‌گیرد. در واقع این آگلومره‌ها از ذرات بسیار ریز تشکیل شده که با یکدیگر جوش سرد خورده‌اند. آگلومره‌های تشکیل شده در این نمونه، از نوع آگلومره نرم می‌باشند، بنابراین به راحتی می‌توانند از یکدیگر جدا شوند. افزایش دمای عملیات حرارتی موجب افزایش اندازه بلورک‌ها و جوش خوردن ذرات ریز و تشکیل ذرات بزرگ‌تر با مورفولوژی کلوخه‌ای گردیده‌است. در آگلومره‌ها بحث پیوند مطرح است لذا با افزایش دما پیوندهای قوی‌تر شده در نتیجه به پیوندهای هیدروژنی و کووالانسی تبدیل می‌شوند. این آگلومره‌های کلوخه‌ای از نوع آگلومره‌های سخت می‌باشند. همچنین افزایش دما موجب افزایش دانه‌ها با مورفولوژی لبه‌دار گردیده و انتظار می‌رود فاز تیتانات سرب با ساختار هگزاگونال افزایش یافته باشد (شکل ۴- d, e, f). لذا با توجه به تصاویر FESEM موجود می‌توان نتیجه گرفت دمای مناسب برای سنتز نانوپودر تیتانات سرب دمای 900°C است زیرا افزایش 1000°C دما، موجب می‌شود ساختار تقریباً از ابعاد نانو خارج گردد. در برخی تعاریف نانو، ذرات نانو به‌ذراتی اطلاق می‌گردد که اندازه‌ای کوچک‌تر از 100 nm داشته باشند. لذا این موضوع خواص فوتوکاتالیستی پودر تیتانات سرب را نیز تحت تاثیر می‌گذارد، زیرا افزایش سایز ذرات و همچنین کاهش مورفولوژی کروی موجب کاهش سطح ویژه و در نتیجه کاهش خاصیت فوتوکاتالیستی ذرات می‌شود.

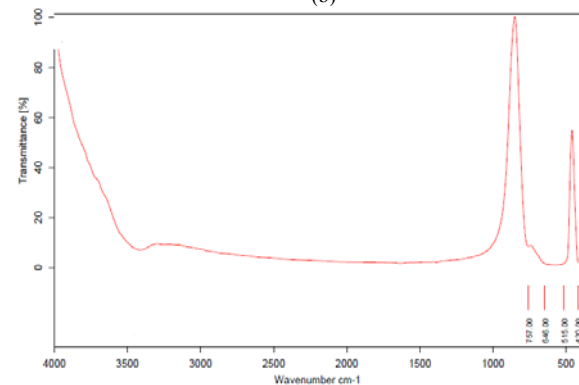
در شکل (۳- b) در ترکیب هنوز اکسید تیتانیوم و اکسید سرب وجود دارد و فاز تیتانات سرب به‌طور کامل سنتز نشده ولی در شکل (۳- c) در ترکیب هیچ اثری از اکسید تیتانیوم و اکسید سرب وجود ندارد و فاز تیتانات سرب تقریباً به‌طور کامل سنتز شده است.



(a)

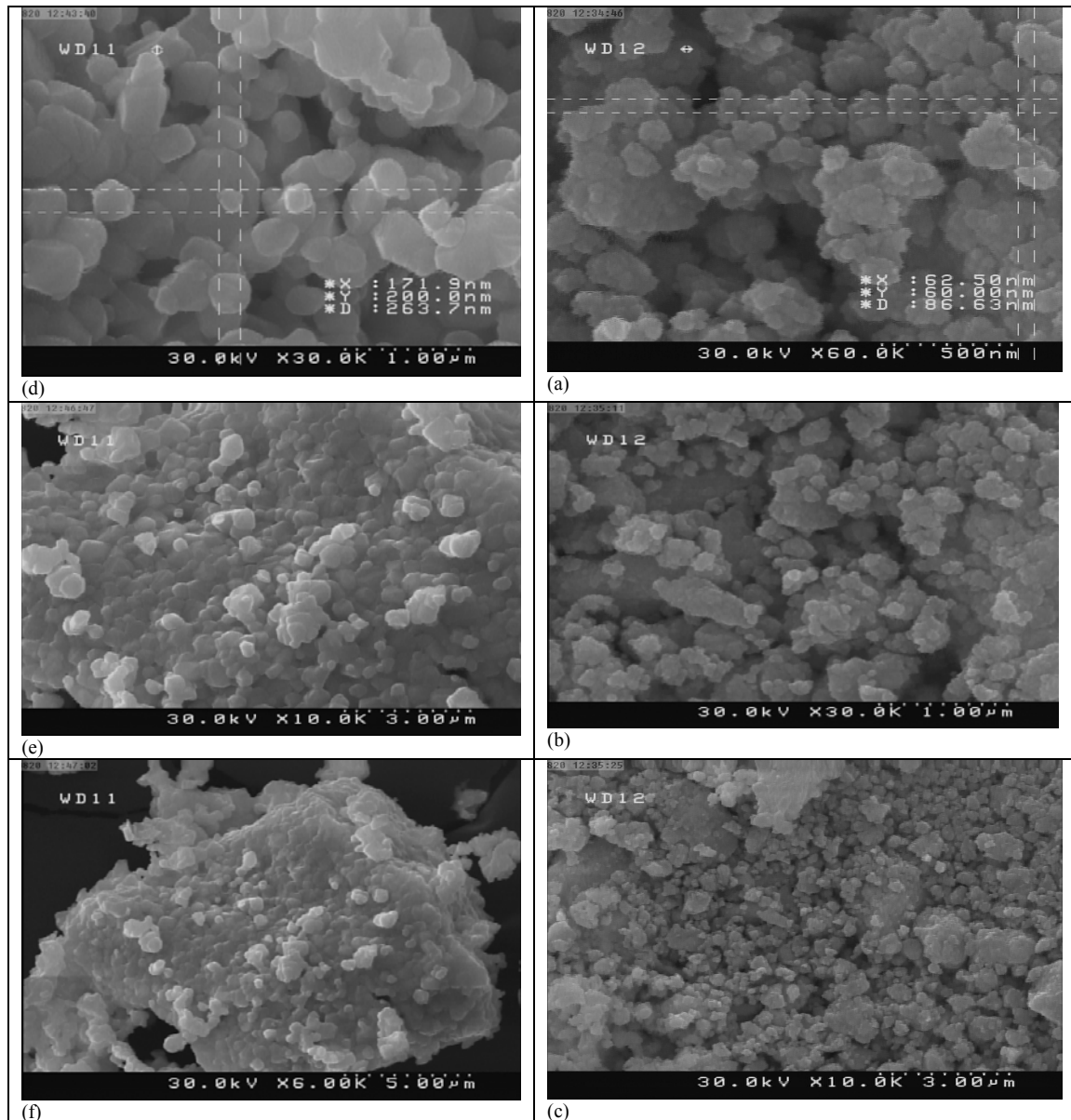


(b)



(c)

شکل ۳. منحنی FTIR مخلوط پودرهای TiO_2 و PbO شده پس از ۳۰ ساعت آسیابکاری، (a) بدون عملیات حرارتی، (b) 800°C و (c) 900°C .



شکل ۴. تصاویر FESEM نمونه‌های تیتانات سرب عملیات حرارتی سنتز شده در دمای 900°C در مقیاس، (a) 500 nm ، (b) $1\ \mu\text{m}$ و (c) $3\ \mu\text{m}$. در دمای 1000°C در مقیاس، (d) $1\ \mu\text{m}$ ، (e) $3\ \mu\text{m}$ و (f) $5\ \mu\text{m}$.

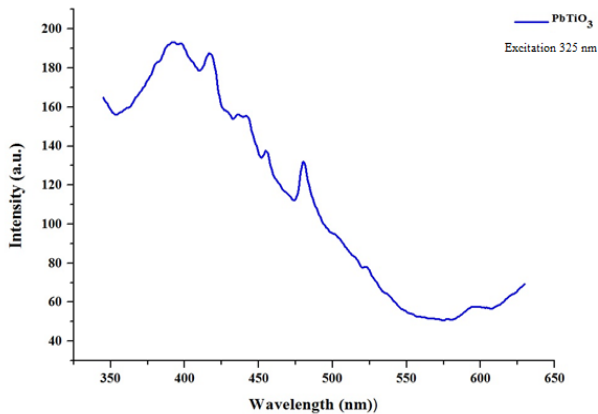
رابطه (۴) برای تیتانات سرب، 390 nm به دست آمد [۴۳]. با قرار دادن این طول موج لبه جذب در معادله (۵) شکاف انرژی تخمین زده شده $3/17\text{ eV}$ می‌باشد. این میزان نشان دهنده قابلیت کاربرد تیتانات سرب در زمینه فوتوکاتالیستی است.

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{معادله ۴})$$

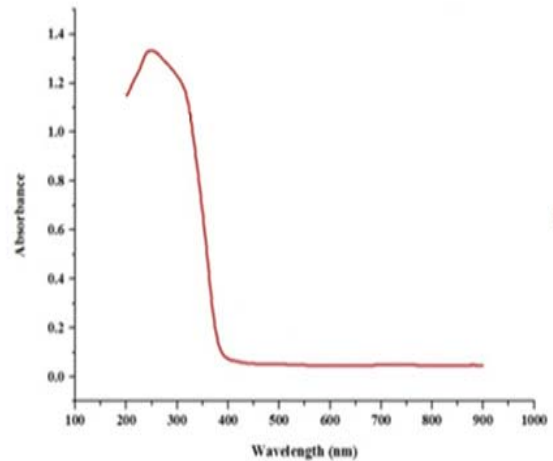
$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{معادله ۵})$$

۳-۴- محاسبه شکاف انرژی نانو تیتانات سرب

اختلاف انرژی (برحسب واحد الکترون ولت) بین بالاترین نوار والانس و پایین‌ترین نوار رسانایی را انرژی نوار ممنوعه (Band Gap Energy) یا گاف انرژی می‌گویند. به منظور تعیین میزان گاف انرژی از اسپکتروسکوپی انعکاسی نفوذی استفاده می‌شود و از رابطه (۴) می‌توان آن را محاسبه کرد که در این رابطه α ضریب جذب خطی، h ثابت پلانک، ν فرکانس (به طور کلی $h\nu$ بیانگر انرژی تابع فوتون می‌باشد)، C ثابت تناسب و E_g انرژی نوار ممنوعه می‌باشد [۴۲]. با توجه به شکل (۵) طول موج لبه جذب با استفاده از



شکل ۷. طیف فوتولومینسانس PbTiO₃ با طول موج تحریک ۳۲۵ nm.



شکل ۵. طیف جذبی نانوتیتانات سرب.

۳-۶- بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی

سنجش غلظت رنگ متیل اورانژ در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج ماورای بنفش- مرئی (UV-Vis) و رسم منحنی استاندارد در طول موج ۴۶۵ nm نانومتر انجام شد. معادله (۶) برای به دست آوردن غلظت متیل اورانژ باقی مانده در فرآیندهای جذب و تخریب در مراحل بعد استفاده گردید. این میزان نشان دهنده قابلیت کاربرد تیتانات سرب در زمینه فوتوکاتالیستی است.

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{معادله ۶})$$

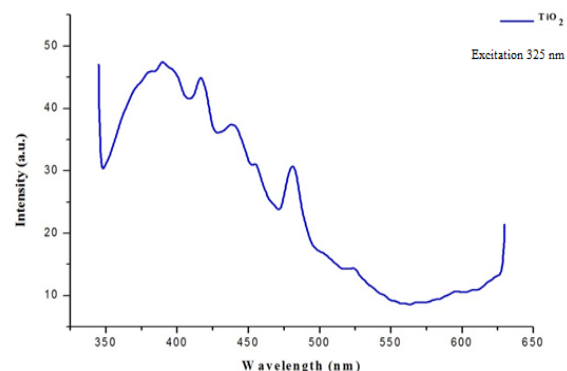
که در آن A (جذب) و C (غلظت رنگ) می‌باشد. به منظور بدست آوردن مقدار بهینه فوتوکاتالیست، مقدار ۰/۰۱۴، ۰/۰۲۸، ۰/۰۴۲ و ۰/۰۵۶ گرم نانوفوتوکاتالیست تیتانات سرب به طور جداگانه به ۱۰ میلی لیتر محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر متیل اورانژ اضافه شده و سپس نمونه به مدت زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه تحت نور UV به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد و پس از آن، فوتوکاتالیست به وسیله دستگاه سانتریفوژ جدا و میزان جذب رنگ در طول موج ۴۶۵ nm توسط دستگاه UV-Vis ثبت گردید. درصد تخریب رنگ متیل اورانژ طبق رابطه (۷) محاسبه شده است:

$$D(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{معادله ۷})$$

که در این رابطه C₀ میزان غلظت اولیه، C_t میزان غلظت در لحظه t و D درصد تخریب رنگ متیل اورانژ می‌باشد.

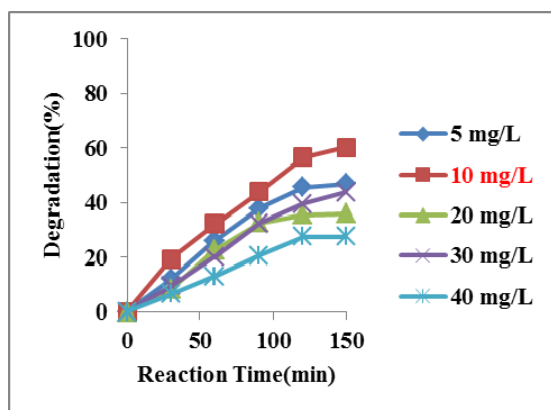
۳-۵- بررسی طیف فوتولومینسانس

شکل‌های (۶) و (۷) طیف نشری به دست آمده از آنالیز فوتولومینسانس TiO₂ و PbTiO₃ را در طول موج تحریک ۳۲۵ nm نشان می‌دهد. یکی از مهم‌ترین محدودیت‌ها در نیمه‌رسانای TiO₂ نسبت پایین بازده کوانتومی آن به خاطر سرعت بالای باز ترکیب جفت الکترون- حفره است. با افزودن اکسید سرب سرعت جدایی حامل‌های بار ایجاد شده به وسیله نور در فوتوکاتالیست‌های نانومواد نیمه‌رسانا تغییر می‌یابد تا فعالیت کاتالیستی افزایش پیدا کند. وجود اکسید سرب می‌تواند مانع از تبدیل فاز TiO₂ از آناتاز به روتایل شود در نتیجه نقص‌های سطحی و مکان‌های خالی افزایش می‌یابند [۴۴] بنابراین شدت طیف به دلیل افزایش تهی جاها و نواقص قوی‌تر می‌شود. همچنین فعالیت فوتوکاتالیستی با افزایش شدت فوتولومینسانس بیشتر می‌گردد.



شکل ۶. طیف فوتولومینسانس TiO₂ با طول موج تحریک ۳۲۵ nm.

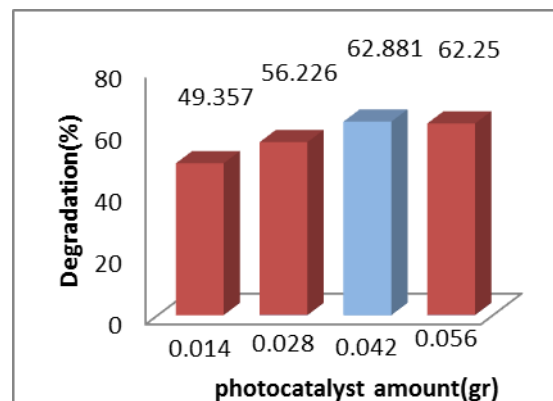
مولکول‌های رنگ جذب می‌شوند. نرسیدن نور کافی به سطح فوتوکاتالیست در غلظت بالا از رنگ، به‌طور مستقیم بر روی تولید OH^\bullet و $O_2^{\bullet-}$ اثر گذاشته و نسبت غلظت این رادیکال‌های اکسیدکننده به مولکول‌های رنگ را کاهش می‌دهد. در ضمن تولید و مهاجرت جفت الکترون-حفره تولید شده نیز به‌خاطر کاهش فوتون جذب شده آهسته‌تر پیش خواهد رفت. با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، احتمال واکنش بین مولکول‌های رنگ و رادیکال‌های اکسیدکننده کاهش می‌یابد [۴۷]. همچنین محصولات واسطه تشکیل شده در اثر تجزیه مولکول رنگی نیز افزایش یافته، در نتیجه رقابت این مواد واسطه تولید شده با مولکول‌های رنگی مادر برای تجزیه شدن وجود دارد [۴۸]. پس دور از انتظار نیست که سرعت کلی واکنش فوتوکاتالیستی یعنی تخریب رنگ متیل اورانژ کاهش یابد.



شکل ۹. تاثیر غلظت اولیه رنگ در تخریب رنگ متیل اورانژ.

بر اساس معادله لانگمویر-هینشل وود (L-H) فرآیند تخریب دارای سینتیک درجه اول است [۴۹]. همچنین خطی شدن نشان‌دهنده انجام فرآیند تخریب در سطح فوتوکاتالیست می‌باشد. تشخیص اولیه این‌که آیا واکنش تجزیه در شرایط جذب سطحی رخ می‌دهد یا سطح نیم‌رسانا مهم می‌باشد، TiO_2 صرفاً یک گونه فعال (OH^\bullet) به‌وجود می‌آورد که در داخل محلول واجذب شده و متعاقباً واکنش می‌دهد. عملکرد L-H به‌عنوان یک مدل خوب برای تفسیر واکنش‌های جامد-گاز شناخته شده است. در این مدل پوشش سطح (θ) متناسب با غلظت اولیه ماده جذب شونده (C_0) می‌باشد که به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

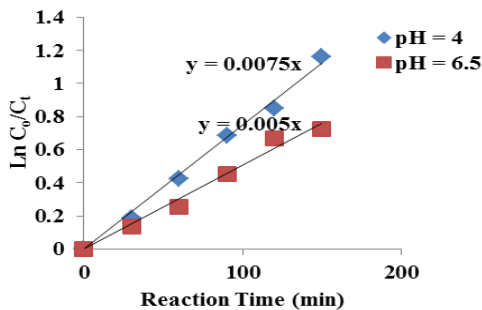
شکل (۸) درصد تخریب رنگ متیل اورانژ را نسبت به مقدار فوتوکاتالیست نشان می‌دهد. همان طوری‌که در شکل ملاحظه می‌شود، با افزایش مقدار فوتوکاتالیست میزان حذف افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل افزایش سطح فعال (افزایش سایت‌های در دسترس) و افزایش میزان رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) و رادیکال‌های سوپراکسید $(O_2^{\bullet-})$ می‌باشد. این روند صعودی تا مقدار 0.042 گرم فوتوکاتالیست به بیشترین اندازه خود می‌رسد و پس از آن با افزایش بیشتر مقدار نانوفوتوکاتالیست، میزان جذب کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به برهمکنش بین اثر افزایش سایت‌های در دسترس و تیرگی ناشی از افزایش فوتوکاتالیست نسبت داد. همان طوری‌که که مشاهده می‌شود، علت کاهش تخریب مقدار زیاد فوتوکاتالیست بیش از 0.042 گرم است که به عنوان یک فیلتر عمل می‌کند و مانع از رسیدن نور به قسمت‌های دیگر محلول می‌شود [۴۵]. با توجه به این نتایج مقدار بهینه فوتوکاتالیست 0.042 گرم می‌باشد.



شکل ۸. تاثیر مقدار فوتوکاتالیست تیتانات سرب در تخریب رنگ متیل اورانژ.

شکل (۹) اثر غلظت رنگ متیل اورانژ در واکنش تخریب را نشان می‌دهد. بدین منظور ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر متیل اورانژ با مقدار بهینه 0.042 گرم فوتوکاتالیست تحت تابش پرتو UV قرار گرفت. همان طوری‌که در شکل ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت مولکول‌های رنگ تحت شرایط یکسان سیستم فوتوکاتالیستی جهت رنگ‌بری، رسیدن به درصد تخریب یکسان نیازمند زمان پرتودهی بیشتر است [۴۶]. با افزایش غلظت رنگزا، فوتون‌های نوری قبل از این‌که به سطح فوتوکاتالیست برسند توسط

شکل (۱۱) اثر pH بر کارایی تخریب رنگ توسط نانو تیتانات سرب را نشان می‌دهد. بدین منظور فرآیند تخریب رنگ در pHهای ۴ و ۹ و محلول با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متیل اورانژ و مقدار ۰/۰۴۲ گرم فوتوکاتالیست انجام گرفته است. (لازم به ذکر است که pH محلول متیل اورانژ برابر ۶/۵ بود). همان طوری که در شکل ملاحظه می‌شود، pH محیط هم بر روی ساختار رنگ و هم بر بار سطحی فوتوکاتالیستی تاثیرگذار می‌باشد. نتایج نشان داده شده در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که تخریب در محیط اسیدی نسبت به حالت خنثی و بازی بیشتر بوده علت این امر آن است که در محیط اسیدی سطح فوتوکاتالیست، پروتون‌دار شده (OH_2^+ روی سطح فوتوکاتالیست) در نتیجه متیل اورانژ که یک رنگ آنیونی است بهتر روی سطح فوتوکاتالیست جذب می‌شود. در محیط بازی سطح فوتوکاتالیست دارای بار منفی می‌باشد زیرا هیدروژن متصل به اکسیژن روی سطح فوتوکاتالیست توسط باز، کنده شده و سطح فوتوکاتالیست منفی می‌شود. دافعه الکترواستاتیکی بین رنگ آنیونی و سطح فوتوکاتالیست مانع از جذب می‌گردد.



شکل ۱۱. سینتیک تخریب رنگ متیل اورانژ در pHهای ۴ و ۶/۵.

شکل (۱۲) اثر دمای واکنش بر درصد تخریب رنگ متیل اورانژ توسط نانوتیتانات سرب را نشان می‌دهد. بدین منظور ۰/۰۴۲ گرم فوتوکاتالیست به ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متیل اورانژ با pH برابر ۴ اضافه کرده و نمونه به مدت ۱۵۰ دقیقه تحت نور UV به‌وسیله همزن مغناطیسی هم‌زده شد. این آزمایش در دماهای ۲۵، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ °C صورت گرفت. وابستگی ضعیف سرعت تخریب به دما منعکس‌کننده این واقعیت می‌باشد که تخریب واکنشی کاملاً نوری است بنابراین دما تاثیر چندانی بر واکنش تخریب رنگ متیل اورانژ ندارد و

$$\theta = \frac{KC_0}{1 + KC_0} \quad \text{معادله (۸)}$$

در اینجا K ثابت تعادل جذب و واجذب می‌باشد. سرعت واکنش L-H متناسب با θ بوده و برابر است با:

$$R = -\frac{dc}{dt} = K_r \theta = K_r \frac{KC_0}{1 + KC_0} \quad \text{معادله (۹)}$$

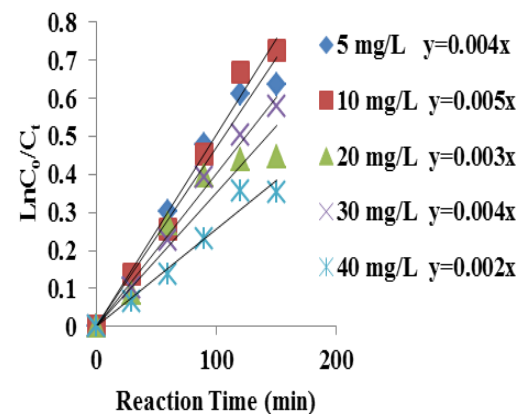
K_r ثابت سرعت واکنش، θ کسری از سطح پوشیده شده به‌وسیله واکنشگر، K ضریب جذب واکنشگر، C_0 غلظت اولیه واکنشگر، K_s ضریب جذب حلال و C_s غلظت حلال می‌باشد. اگر بین دو یا چندگونه برای جذب موقعیت‌های فعال سطح، رقابت صورت گیرد، مدل سینتیکی L-H به‌صورت زیر تغییر شکل می‌یابد. در این رابطه i گونه جذب شونده، رقابت کننده می‌باشد.

$$R = K_r \frac{KC_0}{1 + KC_0 + \sum K_i C_i} \quad \text{معادله (۱۰)}$$

رسم نمودار $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ نسبت به زمان تابش باید یک خط مستقیم باشد که شیب خط برابر ثابت سرعت (K) است.

شکل (۱۰) نتایج متیل اورانژ با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰،

۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر در حضور ۰/۰۴۲ گرم فوتوکاتالیست تیتانات سرب را بر اساس معادله لانگمویر-هینشل وود نشان می‌دهد. همچنین طبق نمودار، سرعت تخریب برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متیل اورانژ بیشتر از غلظت ۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر متیل اورانژ می‌باشد و ثابت سرعت آن‌ها به ترتیب ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۲ min^{-1} به‌دست آمد.

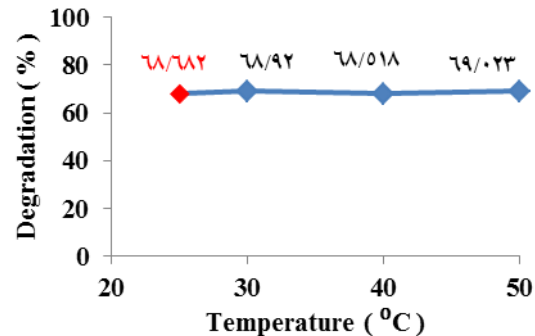


شکل ۱۰. سینتیک تخریب رنگ متیل اورانژ.

مراجع

1. Nagham, A., Ageena, A., "The Use of Local Sawdust as an Adsorbent for the Removal of Copper Ion from Wastewater Using Fixed Bed Adsorption", *Journal of Engineering and Technology*, 28, 2010, 859.
2. Niu, P., Hao, J., "Photocatalytic degradation of methyl orange by titanium dioxide-decatungstate nanocomposite films supported on glass slides", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 431, 2013, 127.
3. Zhang, P., An, Q., Guo, J., Wang, C. C., "Synthesis of mesoporous magnetic Co-NPs/carbon nanocomposites and their adsorption property for methyl orange from aqueous solution", *Colloid Interface Sci*, 389, 2013, 10.
4. Zhao, D., Zhang, W., Wang, X., Chen, C., "Adsorption of Methyl Orange Dye onto Multiwalled Carbon Nanotubes", *Procedia Environmental Science*, 18, 2013, 890.
5. Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Ruiz, V. S. O., Macedo, T. R., Airoidi, C., "Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution", *Colloid Interface Sci*, 336, 2009, 398.
6. Zhang, Z., Xu, Y., Ma, X., Li, F., Liu, D., Chen, Z., Zhang, F., Dionysiou, D. D., "Microwave degradation of methyl orange dye in aqueous solution in the presence of nano-TiO₂-supported activated carbon (supported-TiO₂/AC/MW)", *Journal of Hazardous Materials*, 271, 2012, 209–210.
7. Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y., Guan, Y., Yao, J., Xiao, L., Zeng, G., "Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation", *Desalination*, 286, 2012, 41.
8. Bielska, M., Szymanowski, J., "Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration", *Water Research*, 40, 2006, 1027–1033.
9. Katarzyna Majewska-Nowak, "The effect of a polyelectrolyte on the efficiency of dye-surfactant solution treatment by ultrafiltration", *Desalination*, 221, 2008, 395–404.
10. Al-Bastaki, N., "Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43, 2004, 1561–1567.
11. Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M., "Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures", *Desalination*, 249, 2009, 12.
12. Jeng-Shiou, W., Chia-Hung, L., Khim Hoong, Ch., Shing-Yi, S., "Removal of Cationic Dye Methyl Violet 2B from Water by Cation Exchange Membranes", *Journal of Membrane Science*, 309, 2008, 239.

دمای انتخابی برای نمونه‌ها همان دمای آزمایشگاه است.



شکل ۱۲. اثر دمای واکنش بر درصد تخریب رنگ متیل اورانژ توسط نانوتیتانات سرب.

۴- نتیجه گیری

تخریب رنگ متیل اورانژ توسط نانوتیتانات سرب بررسی گردید. بدین منظور نانوتیتانات سرب به روش فعال‌سازی مکانیکی در دمای ۹۰۰ °C سنتز شد زیرا پس از عملیات حرارتی در این دما تقریباً هیچ اثری از ترکیبات اولیه اکسید تیتانیوم و اکسید سرب وجود ندارد و به نظر می‌رسد که تیتانات سرب به‌طور کامل سنتز شده و فازهای ثانویه دیگری به‌وجود نیامده است و با توجه به نتایج به‌دست آمده از روش ویلیامسون-هال متوسط اندازه بلورکها ۷۳ nm می‌باشد. برای پیش‌بینی قابلیت فوتوکاتالیستی، با تست طیف‌سنجی جذبی UV، شکاف انرژی در حدود ۳/۱۷ eV تعیین شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که مقدار بهینه غلظت اولیه رنگ و میزان فوتوکاتالیست به ترتیب ۱۰ ppm و ۰/۰۴۲ گرم می‌باشد و تخریب در محیط اسیدی نسبت به حالت خنثی و بازی بیشتر است. فرآیند تخریب دارای سینتیک درجه اول می‌باشد. مورفولوژی برخی از ذرات تقریباً کروی است. همچنین برخی از ذرات لبه‌دار بوده که انتظار می‌رود این ذرات تیتانات سرب هم‌گراگونال باشند. در این بررسی هیچ اثری از افزودن ناخالصی به دلیل باقی مانده خوردگی از فرایند آسیاکاری در پودرهای کلسینه شده وجود ندارد که مشخصه این است که این تکنیک برای تولید نانوپودرهای تیتانات سرب با خلوص سودمند می‌باشد.

26. Zheng, Sh., Gao, L., Zhang, Q.H., Guo, J.K.. "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41", *Journal Mater Chem*, **10**, 2000, 723.
27. Viviana, M., Silva. Rocha, M., Godoi, P., Leonardo. Ribeiro, T., Marluce, O., Guarda, S., "Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)", *Materials Science and Engineering: B*, **185**, 2014, 13.
28. Alem, A., Sarpoolaky, H., "The Effect of Silver Doping on Photocatalytic Properties of Titania Multilayer Membranes", *Solid State Sciences*, **12**, 2010, 1469-1472.
29. Shinichi, T., Takeshi, M., Hisao, Y., "Dye-sensitization of n-TiO₂ single-crystal electrodes with vapor-deposited oxometal phthalocyanines", *Applied Surface Science*, **143**, 1999, 23.
30. Mazloomi Tabaei, H.S., Kazemeini, M., Fattahi, M., "Preparation and characterization of visible light sensitive nano titanium dioxide photocatalyst", *Scientia Iranica*, **19**, 2012, 1626.
۳۱. شریفیات، س.، ذوالقرنین، ح.، حمیدی فلاحی، ع.، "بررسی حذف رنگ متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا"، *مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی*، شماره ۳۳، ۱۳۹۳.
۳۲. کیوانلو، ت.، یزیدنیراد، ر.، اسدیان، ک.، ایمانیه، م.، وحید شاد، ی.، شاخصی، س.، "بررسی پارامترهای موثر عملیات حرارتی روی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت تیتانیا - نقره تحت تابش نور مرئی"، *مجله نانو مواد*، ۱۳۹۰.
33. Mote, V.D., Purushotham, Y., Dole, B.N., "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles", *Journal of Theoretical and Applied Physics*, **6**, 2012.
34. Tartaj, J., Moure, C., Lascano, L., Duran, P., "Sintering of dense ceramics bodies of pure lead titanate obtained by seeding-assisted chemical sol-gel", *Journal of Materials Research Bulletin*, **36**, 2001, 2301.
35. Calzada, M.L., Alguero, M., Pardo, L., "Chemistry-Crystallization-Microstructure Relations of Sol-Gel Derived Lanthanum Modified Lead Titanate Thin Films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**, 1998, 837.
36. Udornporn, A., Ananta S., "The phase formation of lead titanate powders prepared by solid-state reaction", *Appl. Phys*, **4**, 2004, 186.
37. Udornporn, A., Ananta, S., "Effect of calcination condition on phase formation and particle size of lead titanate powders synthesized by the solid-state reaction", *Materials Letters*, **58**, 2003, 1154.
38. Ananta, S., Tipakontitukul, R., Tunkasiri, T., "Synthesis, formation and characterization of zirconium titanate (ZT) powders", *Materials Letters*, **57**, 2003, 2637.
39. Nyquist, R.A., Kagel, R.O., "Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts", *Academic Press: San Diego*, 1997.
40. Ahmad, A., Bedard, P., Wheat, T.A., Kuriakose, A.K., McDonald, A.G., "Surface area, XRD, and FTIR spectral characterization of chemically
13. Suhong, Ch., Jian, Zh., Chenglu, Zh., Qinyan, Y., Yan, L., Chao, L., "Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites australis", *Desalination*, **252**, 2010, 149.
14. Zhuannian, L., Anning, ZH., Guirong, W., Xiaoguang, ZH., "Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **17**, 2009, 942.
15. Augustine, O. E., "Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust", *Chemical Engineering Journal*, **143**, 2008, 85.
16. Jinshui, L., Shi, M., Lingjie, Z., "Preparation and characterization of ammonium-functionalized silica nanoparticle as a new adsorbent to remove methyl orange from aqueous solution", *Applied Surface Science*, **265**, 2013, 393.
17. Tseng, W. J., Lin, R. D., "BiFeO₃/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell composite particles for fast and selective removal of methyl orange dye in water", *Journal of Colloid and Interface Science*, **428**, 2014, 95.
18. Hao, W., Xi, Y., Hu, J., Wang, T., Du, Y., Wang, X. L., "Magnetic properties and microstructures of iron oxide@mesoporous silica core-shell composite for applications in magnetic dye separation", *Journal of Applied Physics*, **111**, 2012, 07B301.
19. Corro, G., Pal, U., Tellez, N., "Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification", *International Journal of Chemichal and Analytical Science*, **4**, 2013, 125.
20. Ren, C., Yang, B., Wu, M., Xu, J., Fu, Z., Guo, T., "Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance", *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 2010, 123.
21. Wang, J., Li, J., Wang, Y.W., "Prepare of the New Structure PbTiO₃ Nanowires and the Study of the Reversible Bending", *Mechanics and Materials*, **331**, 2013.
22. Kennedy, J., Leveneur, J., Murmu, P.P., AamirIqbal, "Ion Implantation Study of Rare-Earth Doped Strontium Titanate", *International Journal of ChemTech Research*, **7**, 2015, 90-593.
23. Wang, Y., Yang, L., Wang, X., "Synthesis of PbTiO₃ nanowires via a simple hydrothermal method", *Journal of Ceramic Processing Research*, **14**, 2013, 1.
24. Valdimir, K., "High aspect ratio lead zirconate titanate structures: I. Template assisted fabrication - vacuum infiltration method", *Processing and Application of Ceramics*, **6**, 2012, 37.
25. Talebian, A., Entezari, M.H., Ghows, N., "Complete mineralization of surfactant from aqueous solution by a novel sono-synthesized nanocomposite (TiO₂-Cu₂O) under sunlight irradiation", *Chemical Engineering Journal*, **229**, 2013, 304.

45. Olyaa, M.E., Pirkarami, A., Soleimani, M., Bahmaei, M., "Photoelectrocatalytic degradation of acid dye using Ni-TiO₂ with the energy supplied by solar cell: mechanism and economical studies", *Journal of Environmental Management*, 121, 2013, 210.
46. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., "TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations", *Applied Catalysis B*, 49, 2004, 1.
47. Krishnakumar, B., Selvam, K., Velmurugan, R., Swaminathan, M., "Influence of operational parameters on photodegradation of Acid Black 1 with ZnO", *Desalination and Water Treatment*, 24, 2010, 132.
48. Lee, J.M., Kim, M.S., Hwang, B., Bae, W., Kim, B.W., "Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂", *Dyes Pigments Journal*, 56, 2003, 59.
49. Silva, D.a, Faria, C.G., "Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 155, 2003, 133-143.
- derived PbTiO₃ ceramics", *Journal of Solid State Chemistry*, 93, 1991, 220-227.
41. Zarel, K., Sadjadi, M.S., Enhessari, M., Khanahmadzadeh, S., "Synthesis and Characterization of PbTiO₃ Nanopowders by Citric Acid Gel Method", *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*, 1, 2009, 9 – 12.
42. He, H., Yin, J., Li, Y., Zhang, Y., Qiu, H., Xu, J., Xu, T., Wang, C., "Size controllable synthesis of single-crystal ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheet dominated with {0 0 1} facets toward enhanced visible-light-driven photocatalytic activities", *Applied Catalysis B: Environmental*, 156, 2014, 35-43.
43. Huang, Y., Cai, Y., Qiao, D., Liu, H., "Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO₂ nanocrystals", *Particuology*, 9, 2011, 170–173.
44. Jing, L., Yuan, F., Hou, H., Xin, B., Cai, W., "Relationships of surface oxygen vacancies with photoluminescence and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles", *Acta Chim*, 61, 2003, 1451.