تحلیل سینتیکی تاثیر pH بر روی حذف فتوکاتالیستی رنگدانه متیلن بلو توسط پودر نانوکامپوزیتی Fe-FeS

حسن اسماعیلی، سعید شیبانی*، فرشته رشچی

دانشگاه تهران، مهندسی متالورژی و مواد، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۲/۱۰، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده**: ۱۳۹۶/۵/۸، **تاریخ پذیرش قطعی**: ۱۳۹۶/۷/۲۶

چکیده در این پژوهش، عملکرد فتوکاتالیستی پودرهای کامپوزیتی نانوساختار Fe-39 %FeS سنتز شده به روش مکانوترمال مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مخلوط پودری Fe و S با نسبت اتمی آهن به گوگرد برابر ۱:۲ تحت فعال‌سازی مکانیکی قرار گرفت و سپس به مدت دو ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شد. به منظور مشخصه‌یابی پودر سنتز شده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنج مرئی – فرابنفش (UV-vis spectroscopy) بهره برده شد. نتایج XRD سنتز موفق ساختار کامپوزیتی Fe-FeS را نشان داد. تصاویر FESEM نیز ذرات پودری با اندازه کمتر از دو میکرون را پس از عملیات حرارتی نمایش می‌دهد. هم‌چنین در بررسی فتوکاتالیستی، تاثیر pH به عنوان عامل موثر بررسی شد. نتایج نشان داد که در محیط‌های بازی میزان تخریب متیلن بلو بیشتر از محیط‌های اسیدی و خنثی است که در مورد pH برابر ۱۱ پس از تابش ۱۹۵ دقیقه نور مرئی ۹۱ درصد از متیلن بلو مورد تخریب قرار گرفت. علاوه بر این نتایج بررسی‌های سینتیکی نیز نشان داد که فرآیند تخریب فتوکاتالیستی در ابتدا (۷۵-۰ دقیقه) از مدل درجه اول پیروی ولی با گذشت زمان با تغییر سازوکار از مدل درجه دوم پیروی می‌کند.

کلمات کلیدی: فتوکاتالیست، کامپوزیت، نانوساختار، Fe-FeS، سینتیک، PH.

Kinetic Study on the Effect of PH in the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue With Fe-FeS Nanocomposite Powder

Hasan Esmaili , Saeed Sheibani*, Fereshteh Rashchi

University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran, Iran.

Abstract In this paper, photocatalytic activity of mechanothermally synthesized Fe-39%FeS nanostructured composite powder is investigated. Fe and S powders mixture with atomic ratio of 2:1 (Fe:S) is mechanically activated and then heat treated at 850°C for 2 h. X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and UV-vis spectroscopy are applied for characterization of composite powder. XRD results are shown that Fe-FeS powder was synthesized successfully. FESEM images showed that powder with the size of less than 2 µm is formed after heat treatment. Also, the effect of pH as an effective factor is investigated. It can be seen that the degradation efficiency in basic solution is higher than acidic and neutral solution. Dyes degradation reached to 91% after 195 min irradiation of visible light in pH=11. In addition, kinetic study showed that the photocatalytic dedradation is initially (0-75 min) followed by first order model and after that the mechanism is possibly changed to the second order model.

Keywords: Photocatalyst, Composite, Nanostructure, Fe-FeS, Kinetics, pH.

***عهده دار مکاتبات**

نشانی: دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، **تلفن**: ۰۲۱۶۱۱۱۴۰۶۸، دورنگار: ۰۲۱۸۸۰۰۶۰۷۰

پیام نگار: ssheibani@ut.ac.ir

۱– مقدمه

امروزه به‌طور میانگین، ۱۵ درصد از مجموع تولید جهانی رنگدانه‌ها در حین فرآیندهای تولید هدر رفته و در پسماندهای واحدهای تولیدی رها می‌شوند. آزاد شدن این پساب‌های حاوی رنگدانه‌ها در محیط زیست یکی از بزرگترین منابع آلودگی و تهدیدی برای منابع آبی است. پژوهشگران روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب‌های صنعتی بررسی کرده‌اند. از جمله آن‌ها می‌توان به مواد جاذب، تجزیه الکترولیتی، تبادل یونی و روش‌های بیولوژیکی اشاره کرد [۱]. هم‌چنین به‌تازگی تحقیقات بسیاری جهت تخریب نوری بسیاری از ترکیب‌های آلی خطرناک با استفاده از فتوکاتالیست‌های اکسیدی و سولفیدی در حضور نور مرئی و ماوراء بنفش (UV[۱]) انجام شده است [۲،۳]. از آن جمله می‌توان تخریب رنگ‌های آزو، متیلن بلو[۲](MB) و متیل اورانژ[۳](MO) را نام برد. از مزایای روش تخریب فتوکاتالیستی می‌توان به عملکرد در دما و فشار محیط، امکان استفاده از نور خورشید به دلیل اقتصادی شدن فرآیند، قیمت پایین کاتالیست‌های مصرفی و کارا بودن سیستم در غلظت‌های پایین و عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی اشاره کرد.

نیمه‌هادی‌هایی مانند TiO_2، ZnO، CdS و FeS می‌توانند به عنوان مواد حساس به نور، به دلیل ساختار اتمی (لایه ظرفیت پر و لایه هدایت خالی)، در فرآیندهای احیا به عنوان فتوکاتالیست عمل کنند. در فتوکاتالیست‌ها، الکترون از لایه ظرفیت به لایه‌ی هدایت به‌وسیله‌ی نور با انرژی بالاتر، که با انرژی پیوند متناسب است، برانگیخته می‌شود. در نتیجه جفت e^-_{cb} (الکترون لایه هدایت) و h^+_{VB} (حفره لایه ظرفیت) تشکیل می‌شود. در طی فرآیندهای فتوکاتالیستی، الکترون/حفره‌های آزاد و انواع گونه‌های فعال اکسیدکننده [۴](ROS) مانند H_2O، HO و O_2^- با ناخالصی‌های جذب شده در سطح شامل مواد غیرآلی، آلی و گونه‌های بیولوژیکی (نظیر باکتری‌ها و ویروس‌ها) واکنش می‌دهند و منجر به تجزیه آن‌ها می‌شود. کارایی واکنش‌های فتوکاتالیستی به‌طور عمده‌ای وابسته به توانایی فتوکاتالیست برای تولید الکترون‌ها و حفره‌ها با طول عمر زیاد است که موجب تشکیل رادیکال‌های آزاد فعال می‌شود [۴].

یکی از فتوکاتالیست‌هایی که به‌تازگی مورد توجه قرار گرفته است FeS است. FeS به دلیل داشتن باند شکاف پایین دارای خواص فتوکاتالیستی در محدوده نور مرئی است. به همین دلیل می‌تواند جایگزین مناسبی برای TiO_2 به عنوان گسترده‌ترین کاتالیست باشد که در محدوده نور فرابنفش کاربرد دارند [۵]. خواص و کاربرد فتوکاتالیستی نانوذرات FeS در پژوهش‌های محدودی مورد مطالعه قرار گرفته است [۳،۶] که حاکی از کاربرد مناسب این نانوذرات است. اما علی‌رغم خواص مطلوب فتوکاتالیست FeS و بررسی‌های صورت گرفته روی خواص فتوکاتالیستی نانوذرات FeS، جداسازی این ذرات پس از انجام واکنش با دشواری روبرو است. لذا ساختارهای کامپوزیتی Fe-FeS به منظور افزایش خواص مغناطیسی آن به واسطه حضور آهن در ساختار مورد توجه قرار گرفته است. در پژوهشی که توسط فنگ و همکاران [۷] صورت گرفت خواص فتوکاتالیستی نانوذرات FeS–Fe مورد بررسی قرار گرفت. اما محدودیت این روش نیاز به ماده اولیه نانوذرات آهن با هزینه زیاد است. بنابراین در پژوهش حاضر، ذرات نانوساختار کامپوزیتی Fe-FeS به روش مکانوترمال از پودر آهن میکرونی و با هزینه کمتر سنتز شده اند. سپس خواص فتوکاتالیستی پودرهای سنتز شده در تخریب رنگدانه MB مورد مطالعه قرار گرفته است. هم‌چنین تاثیر عامل pH بر روی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی مورد مطالعه سینتیکی قرار گرفته است.

۲– روش تحقیق

۲–۱ مرحله سنتز مکانوترمال

به منظور تولید پودر کامپوزیتی Fe-39 wt.%FeS، آسیاکاری مخلوط ۲۰ گرم پودر آهن و گوگرد به نسبت مولی ۲ به ۱ در محفظه فولادی سخت شده و با استفاده از گلوله هایی به قطر ۱۵ میلی‌متر و از جنس فولاد سخت شده با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ تحت اتمسفر آرگون و با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه توسط آسیای سیاره‌ای مدل

---
[1] Ultra violet
[2] Methylene Blue
[3] Methyl Orange
[4] Reactive oxidizing species

PM2400 به مدت زمان یک ساعت صورت پذیرفت. هم‌چنین از NaCl به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند به مقدار پنج درصد وزنی مخلوط پودری استفاده شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از پژوهش های قبلی [۸،۹]، استفاده از این میزان نمک به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند در نظر گرفته شده است. سپس مخلوط پودری آسیاکاری شده به منظور به‌دست آوردن ساختار FeS–Fe به مدت دو ساعت تحت عملیات حرارتی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد درون لوله کوارتزی خلاء شده در کوره قرار گرفت. علت استفاده از سنتز دومرحله ای و مرحله عملیات حرارتی به‌دست آوردن ساختار پوسته– هسته و تشکیل پوسته FeS بر روی سطح ذرات Fe است تا واکنش فتوکاتالیستی بر روی سطح ذرات یعنی فاز FeS انجام شود. در حالی‌که در صورت استفاده از فرآیند آسیاکاری به منظور انجام واکنش، ساختار دوفازی کامپوزیتی به صورت غیریکنواخت تشکیل می‌شود.

برای مشخصه‌یابی پودرهای سنتز شده از آنالیزهای دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD[۱]) مدل PW3040/60 با لامپ از جنس مس و تحت پرتو kα با طول موج ۱/۵۴۱۷۸ آنگستروم، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی[۲] (FESEM) ساخت شرکت هیتاچی مدل S4160 و میکروسکوپ الکترونی عبوری[۳] (TEM) مدل PW3040/60 تحت ولتاژ ۱۵۰ kV بهره گرفته شد. به منظور محاسبه اندازه بلورک‌ها برای نمونه آسیاکاری شده و عملیات حرارتی شده از رابطه شرر (رابطه ۱) استفاده شد. هم‌چنین برای حذف پهن شدگی ناشی از خطای دستگاه روش وارن (رابطه ۲) به‌کار گرفته شده است [۱۰].

$$\beta = {}^{K\lambda}/_{D\cos\theta} \qquad \text{(۱) رابطه}$$

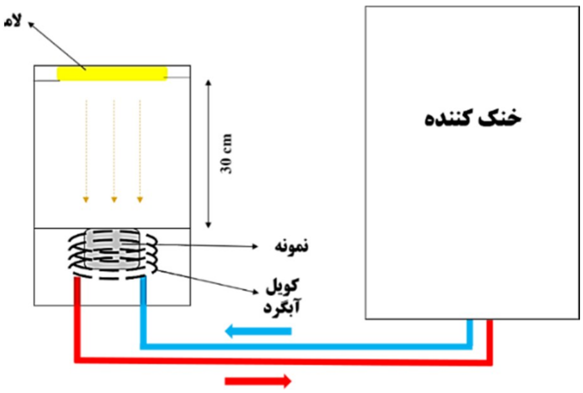
$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_i^2 \qquad \text{(۲) رابطه}$$

در روابط بالا، β پهنای پیک در نصف ارتفاع حداکثر، θ زاویه براگ، λ طول موج اشعه ایکس، D اندازه متوسط بلورک، mβ پهن‌شدگی به‌دست آمده از الگوی پراش و iβ پهن‌شدگی ناشی از خطای دستگاه است. K ثابت شرر است که به‌طور معمول برابر با ۰/۹ است.

[1] X-ray Diffraction
[2] Field Emission Electron Microscopy
[3] Transmission Electron Microscopy

۲–۲ بررسی تخریب فتوکاتالیستی

به منظور بررسی خاصیت فتوکاتالیستی نمونه تهیه شده، پودرهای کامپوزیتی FeS–Fe ابتدا به مدت ۲۰ دقیقه در ۴۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی رنگدانه‌ها در حمام التراسونیک[۴] قرار داده شد تا نمونه‌ای همگن از رنگدانه‌ها و پودر تهیه شده به دست آید. سپس به مدت ۳۰ دقیقه محلول حاوی رنگدانه و پودر در محیط تاریک قرار گرفتند تا به حالت تعادل برسد. پس از آن به مدت ۱۹۵ دقیقه محلول تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. شماتیک دستگاه فتوکاتالیست در شکل ۱ آورده شده است. هم‌چنین برای تنظیم pH از اسید سولفوریک با خلوص ۹۹ درصد و نمک سدیم هیدروکسید ۹۸ درصد استفاده شد. در بازه‌های زمانی مختلف از محلول نمونه‌برداری شد که در این مرحله کاتالیست‌ها به وسیله یک آهن‌ربا و میدان مغناطیسی آن از محلول جدا شدند. در نهایت، محلول بدون حضور پودرهای تهیه شده به وسیله طیف سنج مرئی فرابنفش[۵] (مدل PG T80) مورد مطالعه قرار گرفت و تغییرات شدت طیف عبوری در هر بازه اندازه‌گیری شد. از مقایسه این طیف‌ها با یکدیگر پیشرفت واکنش فتوکاتالیستی هر نمونه به دست آمد.



شکل ۱. تصویر شماتیک دستگاه آزمایش خاصیت فتوکاتالیستی.

۲–۳ سینتیک واکنش‌های فتوکاتالیستی

مطالعات سینتیکی روی نیمه‌هادی‌های مختلف به منظور یافتن مدل مناسب برای واکنش‌های فتوکاتالیستی صورت گرفته است. مدل‌های مختلفی برای این واکنش‌ها گزارش شده است. از جمله مدل درجه اول (رابطه ۳) [۷–۵] و معادله درجه ۲ (رابطه ۴) [۱۳–۱۱] که در زیر آورده شده است که در این

[4] Ultrasonic bath
[5] UV-vis spectrophotometer

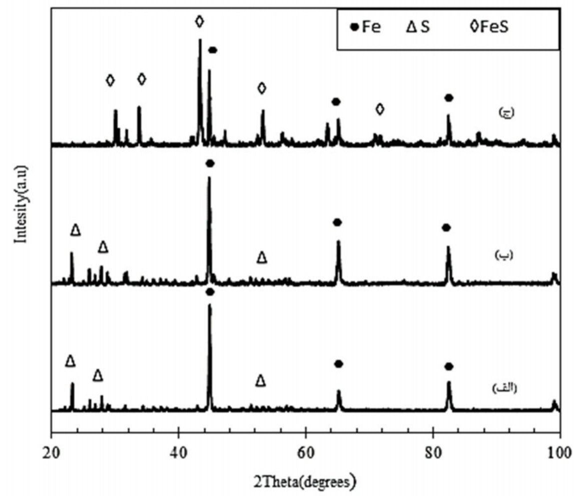
روابط C_0 برابر با غلظت اولیه رنگدانه، C غلظت لحظه‌ای در زمان t ،t زمان ، k_1 ثابت سرعت درجه اول، k_2 ثابت سرعت درجه دوم است.

$$\mathrm{Ln}\,\frac{C_0}{C} = k_1\,t \qquad \text{رابطه (۳)}$$

$$\mathrm{Ln}\,\frac{C_0}{C} = k_1\,t \qquad \text{رابطه (۴)}$$

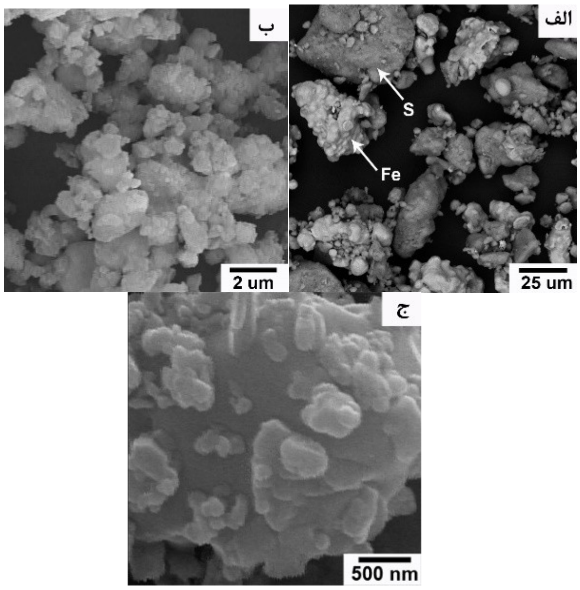
۳- نتایج و بحث

به منظور تعیین ساختار فازی نمونه مخلوط اولیه، نمونه یک ساعت آسیاکاری شده و همچنین نمونه یک ساعت آسیاکاری و سپس عملیات حرارتی شده از آنالیز XRD استفاده شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD (شکل ۲) مشخص شد که الگوی XRD نمونه مخلوط اولیه (شکل ۲ (الف)) و یک ساعت آسیاکاری شده (شکل ۲ (ب)) به‌طور تقریبی مشابه هستند و تنها تا حدودی بر پهنای پیک‌های XRD در نمونه آسیاکاری شده افزوده گردیده است. علت این موضوع هم افزایش کرنش شبکه و همچنین کاهش اندازه بلورک‌ها ناشی از انرژی مکانیکی اعمال شده حین آسیاکاری در ساختار پودر است. لازم به ذکر است که هدف از مرحله آسیاکاری ریز کردن مخلوط پودری اولیه و تا حدودی فعال سازی مکانیکی است، لذا زمان آسیاکاری یک ساعت به عنوان زمان آسیاکاری مناسب برای فعال‌سازی مخلوط پودر آهن و گوگرد انتخاب شد. هم‌چنین پیک‌های مربوط به NaCl به دلیل مقدار کم در الگوهای XRD قابل مشاهده نیست که در تطابق با پژوهش قبلی است [۱۴]. شکل ۲ (ج) نشان‌دهنده الگوی XRD نمونه عملیات حرارتی شده است، پیک‌های Fe در زاویه ۴۴ درجه و FeS در زاویه پراش ۴۳ درجه، این موضوع را گواه است که FeS از واکنش بین آهن و گوگرد پس از مرحله عملیات حرارتی به‌وجود می‌آید. هم‌چنین پیک‌های مربوط به گوگرد به‌طور کامل حذف شده‌اند. شایان ذکر است که پیک‌های مربوط به Fe هم‌چنان در ساختار نهایی باقی‌مانده است. دلیل این امر نسبت آهن به گوگرد دو به یک در مخلوط اولیه و در واقع بیشتر از استوکیومتری لازم برای تشکیل FeS است. هم‌چنین اندازه بلورک‌ها با استفاده از روش شرر محاسبه شد که اندازه بلورک‌ها برای نمونه آسیاکاری و عملیات حرارتی شده با استفاده از پیک Fe موجود در زاویه ۴۴/۷۴ درجه به ترتیب ۴۳ و ۸۶ نانومتر به‌دست آمد. علت افزایش اندازه بلورک پس از عملیات حرارتی هم تشکیل ساختار FeS هم‌زمان با رشد دانه‌ها طی عملیات حرارتی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد است.



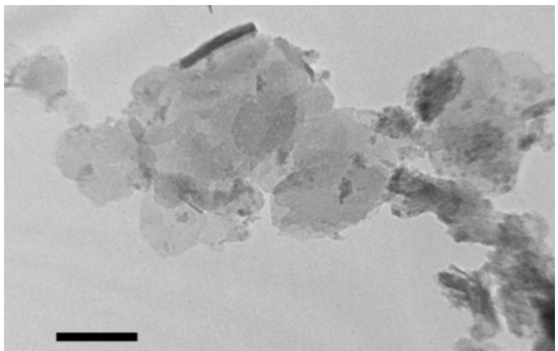
شکل ۲. الگوهای XRD نمونه‌های (الف) مخلوط اولیه، (ب) یک ساعت آسیاکاری شده و (ج) یک ساعت آسیاکاری شده و سپس عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد.

به منظور بررسی مورفولوژی پودر از آنالیز FESEM استفاده شد. شکل ۳ (الف) نشان‌دهنده تصویر FESEM نمونه مخلوط اولیه است. مناطق روشن‌تر مربوط به آهن و مناطق تیره‌تر مربوط به ذرات گوگرد است که در شکل هم با فلش نشان داده شده و دارای ذرات با مورفولوژی نامنظم است. ذرات نسبی درشت و با اندازه متوسط حدود ۲۰ میکرون در مخلوط اولیه پودری مشاهده می‌شود. تصویر ۳ (ب) نیز مربوط به نمونه آسیاکاری مکانیکی شده به مدت یک ساعت است. از تصاویر مشخص است که علاوه بر کاهش اندازه ذرات به حدود یک میکرون متوسط توزیع اندازه ذرات هم یکنواخت‌تر شده است. البته علاوه بر تاثیر آسیاکاری مکانیکی، حضور NaCl هم به عنوان کنترل‌کننده فرآیند و جلوگیری از آگلومراسیون ذرات [۹]، دلیل این موضوع می‌تواند باشد. شکل ۳ (ج) تصویر پودر کامپوزیتی پس از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد که از تعداد زیادی پودرهای فوق ریزدانه در کنار هم تشکیل شده است. این ذرات دارای قطری کمتر از دو میکرون هستند و در کنار آنها ذرات با ابعاد کمتر از ۵۰۰ نانومتر هم دیده می‌شود.



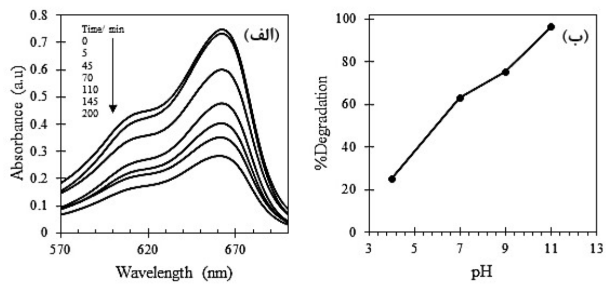
شکل ۳. تصاویر FESEM نمونه‌های (الف) مخلوط اولیه آهن و گوگرد، (ب) یک ساعت آسیاکاری شده و (ج) یک ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد.

به منظور بررسی دقیق‌تر مورفولوژی محصول نهایی از آنالیز TEM استفاده شد. شکل ۴ تصویر TEM مربوط به نمونه کامپوزیتی تهیه شده را نشان می‌دهد که ساختار فوق ریزدانه با اندازه ذرات تقریبی کمتر از ۱۵۰ نانومتر دیده می‌شود. البته ذراتی که به نظر درشت‌تر می‌آیند در حقیقت خود از چند ذره کوچکتر تشکیل شده‌اند که در کنار هم قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است که رسیدن به محصولی با این اندازه ذرات بسیار ریز و لذا داشتن سطح ویژه زیاد در عملکرد فوتوکاتالیستی آن بسیار موثر خواهد بود. از طرف دیگر روش پیشنهادی مکانوترمال امکان تولید نانوکامپوزیت از ماده اولیه پودر آهن میکرونی با هزینه پایین تر را فراهم کرده است.



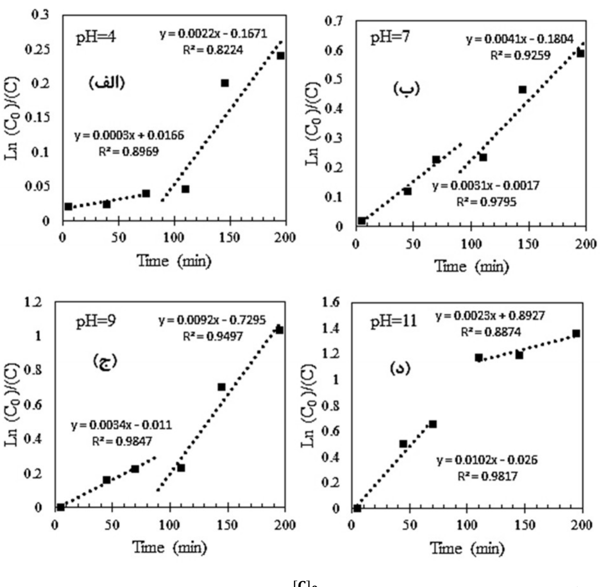
شکل ۴. تصویر TEM نمونه یک ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد.

با توجه به اینکه pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر روی تخریب فتوکاتالیستی است، لذا در این پژوهش بهینه سازی پارامتر pH مطالعه شده است. به همین منظور محدوده pH اسیدی و بازی (۴ تا ۱۱) در غلظت رنگدانه ۵ ppm و غلظت کاتالیست ۱ g/l مورد آزمایش قرار گرفت. شکل ۵ (الف) به طور نمونه نشان‌دهنده طیف جذبی به‌دست آمده در pH برابر با هفت است. نتایج مربوط به درصد تخریب رنگدانه‌ها در pHهای مختلف در غلظت رنگدانه ۵ ppm و غلظت کاتالیست ۱ g/l در شکل ۵ (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود در محیط‌های بازی میزان تخریب فتوکاتالیست‌ها افزایش پیدا می‌کند و از محیط‌های اسیدی و خنثی دارای میزان تخریب رنگدانه‌ای بالاتر است. تخریب نسبی مطلوب رنگدانه‌ها یعنی ۹۱٪ در pH برابر با ۱۱ به‌دست آمده است. کمترین میزان فعالیت فتوکاتالیستی در محیط‌های اسیدی (pH برابر چهار) به میزان ۲۵ درصد مشاهده شد. تاثیر pH را می‌توان با pH نقطه صفر (pH_{pzc}) و ماهیت رنگدانه توضیح داد. در بررسی قبلی میزان pH_{pzc} برابر با ۷/۱ برای FeS گزارش شده است [۱۵]. در pH های بالاتر از pH_{pzc} سطح FeS دارای بار منفی و در زیر pH_{pzc} دارای بار مثبت است. از آن‌جایی‌که MB دارای ماهیت کاتیونی است [۱]، پس این‌طور می‌توان نتیجه گرفت که افزایش pH و سطح منفی کاتالیست در جذب رنگدانه‌ها موثرتر است. دلیل دیگر برای افزایش میزان جدایش با افزایش pH، افزایش میزان OH^- است. با افزایش میزان OH^-، هیدروکسیل‌های رادیکال بیشتری تشکیل می‌شود و درنتیجه واکنش‌های بین OH° و مولکول‌های MB بیشتر می‌شود. در نهایت رنگدانه‌های MB (با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3S^+$) تجزیه می‌شوند و کربن موجود در ساختار متیلن بلو تبدیل به گاز CO_2 و نیتروژن و گوگرد موجود نیز به یون‌های غیرآلی مثل نیترات، آمونیوم و یون‌های سولفات تبدیل می‌شوند [۱۶]. به منظور بررسی میزان پایداری شیمیایی نانوکامپوزیت‌های Fe-FeS پس از انجام فرآیند فتوکاتالیستی، پودرهای بازیابی شده دوباره تحت انجام فرآیند فتوکاتالیستی قرار گرفت که پس از سه بار آزمایش متوالی، تفاوت بسیار کم در حدود پنج درصد در بازده حذف آلاینده مشاهده شد که بیانگر پایداری شیمیایی پودر فتوکاتالیست است.



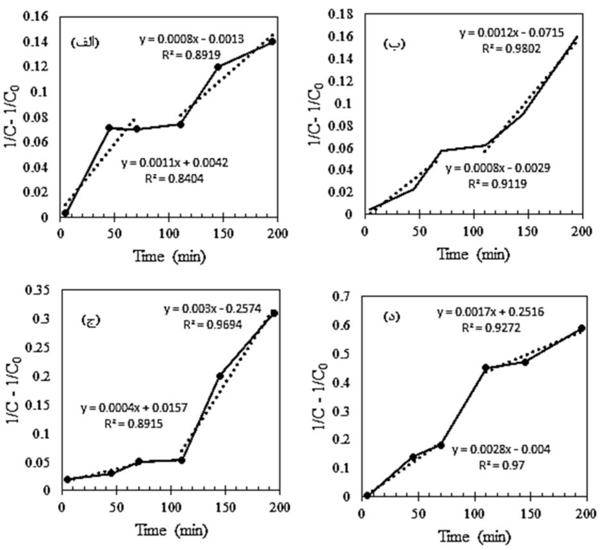
شکل ۵. (الف) طیف جذبی رنگدانه در pH=7 و (ب) تاثیر pH بر روی تخریب فتوکاتالیستی.

با استناد به تحقیقات گذشته سرعت واکنش‌های فتوکاتالیستی و تاثیر pH بر روی تخریب رنگدانه‌ها با واکنش‌های درجه یک (رابطه ۳) و واکنش درجه دو (رابطه ۴) توصیف می‌شود. نمودارهای مربوط به مدل درجه یک و مدل درجه دو در شکل‌های ۶ و ۷ آورده شده است. در مدل درجه یک، $\mathrm{Ln}\,\frac{[C]_0}{[C]}$ برحسب زمان رسم شده است که شیب نمودار بیانگر ثابت سرعت درجه یک (k_1) است. در معادله درجه دوم نیز $\left(\frac{1}{[C]}-\frac{1}{[C]_0}\right)$ برحسب زمان رسم شده است که شیب نمودار مشخص‌کننده ثابت سرعت درجه دو (k_2) است.



شکل ۶. سینتیک مدل درجه یک: $\mathrm{Ln}\,\frac{[C]_0}{C}$ بر حسب زمان تابش نور مرئی در (الف) pH=4، (ب) pH=7، (ج) pH=9 و (د) pH=11 در غلظت رنگدانه ۵ ppm با غلظت کاتالیست ۱ g/l.

همچنین محاسبات مربوط به ثابت‌های سرعت درجه یک و دو در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده و فاکتور R^2 محاسبه شده مربوط به هر قسمت مشخص شد که در طی فرآیند فتوکاتالیستی تغییر سازوکار احتمالی صورت می‌گیرد. یعنی در بازه‌های زمانی ابتدایی (۰–۷۵ دقیقه) واکنش فتوکاتالیستی به خوبی با معادله درجه یک مدل شده است. در حالی‌که پس از آن واکنش فتوکاتالیستی از مدل درجه دوم پیروی می‌کند. در زمان‌های ابتدایی واکنش در pH های ۱۱، ۹، ۷ و ۴ میزان انطباق (R^2) با مدل درجه یک به‌ترتیب ۰/۹۸، ۰/۹۸، ۰/۹۸ و ۰/۹۰ به‌دست آمد. اما در مورد میزان انطباق با مدل درجه دوم میزان انطباق در pH های ۱۱، ۹، ۷ و ۴ این اعداد به ترتیب ۰/۹۷، ۰/۸۹، ۰/۹۱ و ۰/۸۴ حاصل شد.



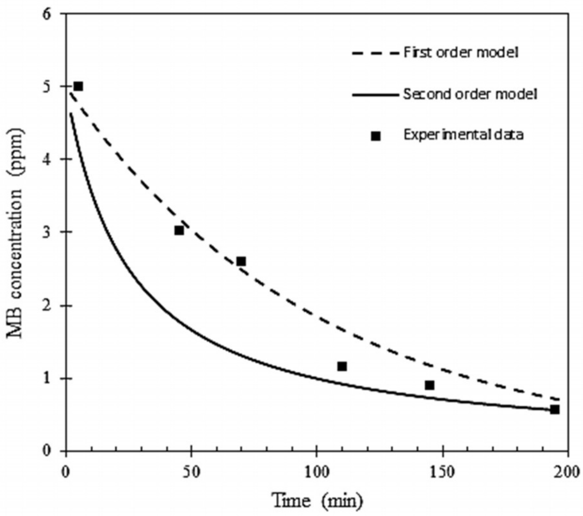
شکل ۷. سینتیک مدل درجه دو : $\left(\frac{1}{[C]}-\frac{1}{[C]_0}\right)$ بر حسب زمان تابش در (الف) pH=4، (ب) pH=7، (ج) pH=9 و (د) pH=11 در غلظت رنگدانه ۵ ppm با غلظت کاتالیست ۱ g/l.

این مقادیر R^2 نشان می‌دهد که در زمان‌های اولیه این واکنش از مدل درجه یک پیروی می‌کند. اما در زمان‌های بالاتر میزان انطباق با مدل درجه یک برای pH های ۱۱، ۹، ۷ و ۴ به‌ترتیب برابر با ۰٫۸۹، ۰٫۹۵، ۰٫۹۳ و ۰٫۸۲ محاسبه شد. همچنین میزان انطباق با مدل درجه دوم در pH های ۱۱، ۹، ۷ و ۴ به‌ترتیب برابر با ۰٫۹۹، ۰٫۹۷، ۰٫۹۸ و ۰٫۸۹ به‌دست آمد که این اعداد نشان‌دهنده‌ی انطباق بهتر واکنش فتوکاتالیستی با مدل درجه دوم در زمان‌های بالاتر است. علت تغییر سازوکار واکنش با گذشت زمان فرآیند را می‌توان به صورت زیر بیان کرد. در ابتدای واکنش (۰–۷۵ دقیقه) مقدار مکان‌های فعال سطح زیاد است و مولکول‌های MB به‌راحتی می‌توانند بر روی سطح کاتالیست‌ها جذب شوند و با هیدروکسیل‌های رادیکال واکنش دهند. اما بعد از گذشت زمان و در زمان‌های بالاتر (۷۵–۱۹۵

دقیقه) جذب سطحی به دلیل کاهش میزان مکان‌های فعال سطح محدود می‌شود و واکنش شیمیایی از نوع درجه دو کنترل‌کننده است. در حقیقت با گذشت زمان و به دلیل محدود شدن فرآیند جذب سطحی فرآیند به غلظت وابستگی بیشتری پیدا می‌کند.

جدول ۱. ثابت‌های سرعت درجه یک و دو برای تخریب MB در pHهای مختلف.

زمان واکنش	pH	k_1 (min^{-1})	k_2 (1/ppm.min)
۰–۷۵ دقیقه	٤	$k_1=۳\times۱۰^{-٤}$ $R^2=۰/۹۰$	$k_2=۱۱\times۱۰^{-٤}$ $R^2=۰/۸٤$
	۷	$k_1=۳\times۱۰^{-۳}$ $R^2=۰/۹۸$	$k_2=۸\times۱۰^{-٤}$ $R^2=۰/۹۱$
	۹	$k_1=۲\times۱۰^{-۲}$ $R^2=۰/۹۸$	$k_2=٤\times۱۰^{-۳}$ $R^2=۰/۸۹$
۷۵–۱۹۵ دقیقه	٤	$k_1=۲۲\times۱۰^{-٤}$ $R^2=۰/۸۲$	$k_2=۸\times۱۰^{-٤}$ $R^2=۰/۸۹$
	۷	$k_1=٤\times۱۰^{-۳}$ $R^2=۰/۹۳$	$k_2=۱۲\times۱۰^{-٤}$ $R^2=۰/۹۸$
	۹	$k_1=۹\times۱۰^{-۳}$ $R^2=۰/۹٥$	$k_2=۳\times۱۰^{-۳}$ $R^2=۰/۹۷$
	۱۱	$k_1=۲\times۱۰^{-۳}$ $R^2=۰/۸۹$	$k_2=۸\times۱۰^{-۳}$ $R^2=۰/۹۹$



شکل ۸. مقایسه تطابق داده‌های تجربی بر داده های تئوری مدل‌های درجه ۱ و ۲ در غلظت رنگدانه ۵ ppm با غلظت کاتالیست ۱ g/l و در **pH=11**.

در شکل ۸ نیز میزان تطابق مدل‌ها با داده‌های تجربی به عنوان مثال در pH برابر ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشخص در بازه‌های زمانی ابتدایی داده‌های تجربی نزدیک به مدل درجه یک هستند. در حالی‌که با گذشت زمان داده‌های تجربی به مدل درجه دو نزدیک‌تر است. این موضوع با نتایج به‌دست آمده از جدول ۱ مطابقت دارد.

۴ – نتیجه گیری

در این پژوهش، عملکرد فتوکاتالیستی پودرهای نانوکامپوزیتی Fe-39 %FeS سنتز شده به روش مکانوترمال مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر به‌طور خلاصه به‌دست آمد:

الف) پس از یک ساعت آسیاکاری مکانیکی پودرهای آهن و گوگرد به منظور فعال‌سازی هیچگونه فاز جدیدی تشکیل نشد و هم‌چنان پودرهای آهن و گوگرد فعال‌شده تنها فازهای موجود در مخلوط اولیه است.

ب) پس از دو ساعت عملیات حرارتی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد روی پودر یک ساعت فعال‌شده مکانیکی، فاز FeS در کنار آهن اولیه تشکیل شد. دلیل حضور آهن باقیمانده نسبت اولیه دو به یک آهن به گوگرد است که بخشی از آهن بدون واکنش در سیستم باقی‌مانده است تا امکان جدایش ذرات با اعمال میدان مغناطیسی از محلول فراهم شود.

ج) پودر کامپوزیتی تهیه شده بعد از مرحله عملیات حرارتی از تعداد زیادی پودرهای فوق ریزدانه با ابعاد کمتر از ۱۵۰ نانومتر و البته تا حدودی آگلومره شده در کنار هم تشکیل شده است.

د) پس از بررسی تاثیر pH بر روی خواص فتوکاتالیستی مشخص شد که در محیط بازی (pH=11) میزان تخریب فتوکاتالیستی رنگدانه به مراتب بالاتر از محیط‌های خنثی و اسیدی است.

ه) بررسی سینتیکی تاثیر pH بر روی فعالیت فتوکاتالیستی پودرها نشان داد که در ابتدا فرآیند فتوکاتالیستی از مدل درجه یک پیروی می‌کند. اما با گذشت زمان تغییر سازوکار رخ داده است و از مدل درجه دو پیروی می‌کند.

فهرست علائم

D	اندازه متوسط بلورک (nm)
K	ثابت شرر
C_0	غلظت اولیه رنگدانه (g/l)
C	غلظت لحظه‌ای در زمان t (g/l)
t	زمان (min)
k_1	ثابت سرعت درجه اول
k_2	ثابت سرعت درجه دوم

علایم یونانی

β	پهنای پیک در نصف ارتفاع حداکثر (degree)
θ	زاویه براگ (degree)
λ	طول موج اشعه ایکس (A°)
β_m	پهن‌شدگی بدست آمده از الگوی پراش (degree)
β_i	پهن‌شدگی ناشی از خطای دستگاه (degree)

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه تهران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت مادی از این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

1. Guillard, C. and Lechheb, H., Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 158 (2003) 27–36.
2. Pelaez, M., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for Environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental,* 125 (2012) 331-349.
3. Dutta, A.K. and Maji, S.K., Synthesis of FeS and FeSe Nanoparticles from a Single Source Precursor: A Study of Their Photocatalytic Activity, Peroxidase-Like Behavior, and Electrochemical Sensing of H_2O_2, *ACS Applied Materials & Interfaces,* 4 (2012) 1919-1927.
4. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahenemann, D.W., Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews,* 95 (1995) 69–96.
5. Dutta, A.K. and Maji, S.K., Synthesis of FeS and FeSe Nanoparticles from a Single Source Precursor: A Study of Their Photocatalytic Activity, Peroxidase-Like Behavior, and Electrochemical Sensing of H_2O_2, *ACS Applied Materials & Interfaces,* 4 (2012) 1919-1927.
6. Maji, S.K. and Dutta, A.K., Synthesis and characterization of FeS nanoparticles obtained from a dithiocarboxylate precursor complex and their photocatalytic, electrocatalytic and biomimic peroxidase behavior, *Applied Catalysis,* 419-420 (2012) 170-177.
7. Feng, H. and Si, P.Z., Large scale synthesis of FeS coated Fe nanoparticles as reusable magnetic photocatalysts, *Frontiers of Materials Science,* 7 (2013) 308-311.
8. Soori, M., Zarezadeh, K., Sheibani, S. and Rashchi, F., Mechano-chemical processing and characterization of nano-structured FeS powder, *Advanced Powder Technology,* 27 (2016) 557-563.
9. Suryanarayana, C., Progress in Materials Science, *Mechanical Alloying and Milling,* 46 (2001) 1-184.
۱۰. عطائی، ا.، شیبانی، س.، خیاطی، غ. ر.، اسدی کوهنجانی، س.، آلیاژ سازی و فعال سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانو مواد، *سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران،* ۱۳۸۵.
11. Kuo, S. and Lotse, E.G., Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite, *Soil Science Society of America Journal,* 36 (1972) 725–729.
12. Griffin, R.A. and Jurinak, J.J., Kinetics of the phosphate interaction with calcite, *Soil Science Society of America Journal,* 38 (1974) 75–79.
13. Kumar, K.V. and Porkodi, K., Constrain in solving Langmuir- hinselwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst, *Dyes and Pigments,* 75 (2007) 246-249.
14. Guinier, A. and Dexter, D.L., X-Ray Studies of Materials, Interscience Publishers, 1963.
15. Mustafa, S. and Misbahud, D., Sorption Mechanism of Cadmium from Aqueous Solution on Iron Sulphide, *Chinese Journal of Chemistry,* 28 (2010) 1153-1158.
16. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. and Herrmann, J.M., Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B:,* 39 (2002) 75-90.