

## بررسی اثر سریا بر رفتار فازی و خواص فوتوکاتالیستی نانوتیتانیای کلوئیدی و پلیمری\*

حسین سرپولکی<sup>(۱)</sup> وحیده تاجر کجینه‌باف<sup>(۲)</sup> حمیرا حیدری بروجنی<sup>(۳)</sup>

### چکیده

تیتانیا یکی از بهترین فوتوکاتالیست‌هایی است که با پوشش آن بر کره‌های سیلیسی و همچنین با اضافه کردن افزودنی می‌توان خاصیت فوتوکاتالیستی آن را بهبود بخشید. در این تحقیق به صورت جداگانه سل تیتانیا یک‌بار به روش کلوئیدی و بار دیگر به روش پلیمری تهیه شد. به منظور تهیه سل تیتانیا از تترا ایزوپروکساید تیتانیوم، ایزوپروپانول، آب دی‌یونیزه، اسید نیتریک و اسید کلریدریک به عنوان مواد اولیه استفاده گردید. سل تیتانیای دپ شده با سریم با نسبت‌های متفاوت ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ به دو روش متفاوت آماده‌سازی شد و خواص آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. خواص نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت‌های تیتانیا-سریا بر پایه میزان تخریب متیلن بولو در حضور امواج فرابنفش بررسی و قابلیت جداسازی متیلن بولو از محلول آبی نیز با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش تعیین گردید. با توجه به نتایج بدست‌آمده، نمونه‌های تیتانیا-سریای تهیه شده به روش پلیمری نسبت به تیتانیای خالص فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری از خود نشان دادند. راندمان فوتوکاتالیستی از ۶۷/۳۹ درصد برای تیتانیای پلیمری خالص به ۸۱/۳۹ برای تیتانیای پلیمری دپ شده توسط سریم با نسبت مولی برابر ۰/۰۵ افزایش یافت. راندمان فوتوکاتالیستی برای نمونه‌هایی با نسبت سریم به تیتانیوم ۰/۱ و ۰/۱۵، به ترتیب برابر ۸۰/۲۵ و ۷۹/۳۴ محاسبه شد. تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریم نیز در زمان‌های اول تابش فعالیت فوتوکاتالیستی بیش‌تری نسبت به تیتانیای خالص از خود نشان داد.

**واژه‌های کلیدی** تیتانیا، سریا، افزودنی، خاصیت فوتوکاتالیستی، کامپوزیت، سل-ژل.

## Effect of Ceria on Phase Behavior and Photocatalytic Properties of Colloidal and Polymeric Nano-Titania

H. Sarpoolaky

V. Tajer-Kajinebaf

H. Heydari Boroujeni

### Abstract

Titania is one of the best-known photo-catalysts. Its photocatalytic properties can be improved by coating on silica spheres and using an additive. In this study, titania sol was separately synthesized by colloidal and polymeric methods. Titanium tetra-isopropoxide, isopropanol, cerium nitrate, deionized water; nitric acid and chloride acid were used as precursors for the preparation of titania sols. Cerium-doped titania sols were prepared with Ce/Ti molar ratios of 0.05, 0.1 and 0.15 using two different methods and then their properties were investigated. The properties of the samples were evaluated using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The photocatalytic activity of titania-ceria composites was evaluated using methylene blue photo-degradation by ultraviolet waves. Removal ability of methylene blue from aqueous solution was also determined by ultraviolet spectroscopy. According to the results, the titania-ceria composites synthesized through the polymeric method showed better photocatalytic activity than the pure titania. Photocatalytic efficiency increased from 67.39% for pure polymeric titania to 81.39% for cerium-doped polymeric titania with a molar ratio of Ce/Ti equal to 0.05. The photocatalytic efficiency of samples with Ce/Ti molar ratio of 0.1 and 0.15 was calculated to be 80.25% and 79.34%, respectively. Also, the colloidal titania-ceria composites exhibited more photocatalytic activity than pure titania in the early stages of radiation.

**Keywords** Titania, Ceria, Dopant, Photocatalytic Properties, Composite, Sol-gel.

\* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۵/۱/۲۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۷/۵/۲۰ به دفتر نشریه رسیده است.

**Email:** hsarpoolaky@iust.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استاد، دانشکده متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.

(۲) استادیار گروه مهندسی مواد، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان.

(۳) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.

## مقدمه

با وجود ویژگی‌های عالی تیتانیا، مشکلاتی به دی اکسید تیتانیوم در مقیاس نانو نسبت داده شده که کاربردهای عملی آن را سخت و هزینه‌بر ساخته است. برخی از این مشکلات شامل آگلومراسیون نانوذرات، تحول فازی، کاهش سطح مخصوص در اثر عملیات حرارتی، بازترکیب جفت الکترون-حفره، نداشتن فعالیت تحت نور مرئی به علت تراز ممنوعه  $3/2$  الکترون ولت و مشکل در احیای نانوکاتالیست از سوسپانسیون آبی است [1].

اخیراً مطالعاتی روی افزودن عناصر خاکی نادر مانند Ln, Nd, Eu و Ce به تیتانیا صورت گرفته که فعالیتی را برای آن در محدوده‌ی نور مرئی گزارش داده است [2]. عناصر نادر خاکی دپ شده در تیتانیا شیفتمرکز را در موقعیت‌های باند داخلی از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این محققان دریافتند با افزودن عناصر نادر خاکی در تیتانیا، بازترکیب الکترون و حفره از طریق به دام انداختن و حرکت سریع‌تر آن‌ها به سطح تیتانیا، به‌طور مؤثری کاهش می‌یابد. گزارش‌ها نشان می‌دهد از میان عناصر نادر خاکی، سریم در ترکیب با تیتانیا در محدوده‌ی نور مرئی فعالیت مناسبی نشان می‌دهد. مزیت مربوط به سریم این است که در میان ۴ عنصر دیگر فراوان‌ترین عنصر نادر خاکی است [3].

سریا به علت دو ویژگی بارز در میان دیگر لانتانیدها توجه زیادی را به خود جلب کرده است:

۱. تغییر ضریب جفت  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  با توانایی تغییر سریا بین  $CeO_2$  و  $Ce_2O_3$  در شرایط متفاوت اکسایش-کاهش، ۲. تشکیل آسان جای خالی اکسیژن با تحرک بسیار بیش‌تر. علاوه بر این، آرایش الکترونی متفاوت  $Ce^{3+}$  با  $4f^15d^0$  و  $Ce^{4+}$  با  $4f^05d^0$  منجر به خواص نوری متفاوت و خواص کاتالیستی غیرمشابه برای  $CeO_2$  و  $CeO_x-TiO_2$  و همچنین  $Ce^{3+}-TiO_2$  خواهد شد [4].

انرژی تراز ممنوعه تیتانیای دپ نشده و دپ شده با سریا با غلظت‌های دپ‌کننده (۱۰٪-۱) مورد بررسی

قرار گرفته است. همان‌طور که انتظار می‌رود، جایگزینی دپ‌کننده Ce در شبکه دی اکسید تیتانیوم موجب تغییر لبه جذب ابتدایی به طرف طول موج بیش‌تر شده که جایجایی قرمز نامیده می‌شود و انرژی تراز ممنوعه را تا غلظت ۹٪ دپ‌کننده کاهش می‌دهد. علاوه بر این افزایش غلظت دپ‌کننده (۱۰٪) موجب افزایش انرژی تراز ممنوعه می‌شود. دلیل این امر ممکن است به‌خاطر رسوب فلز روی فوتوکاتالیست باشد که با پوشش سطح تیتانیا می‌تواند سطح مخصوص مؤثر برای جذب نور را کاهش دهد [5].

الگوهای پراش اشعه ایکس پیش‌ماده و نانوکامپوزیت  $CeO_2/TiO_2$  با نسبت‌های مولی متفاوت Ce/Ti نشان می‌دهد، پیش‌ماده دارای یک ساختار آمورف است. علاوه بر این زمانی که نسبت مولی Ce/Ti کمتر از  $0/08$  باشد هیچ پیکی بر اکسید سریم منطبق نمی‌شود. زمانی که نسبت مولی معادل  $0/08$  باشد، یک پیک ضعیف در  $2\theta=28.58$  برای نانو کامپوزیت  $CeO_2/TiO_2$  به‌عنوان فاز اکسید سریم قابل تشخیص است. فاز  $CeO_2$  به‌طور مشخصی با افزایش مقدار سریا مشاهده می‌شود، در حالی که شدت فاز آاناتاز متناسب با آن کاهش پیدا می‌کند. برخی پیک‌های جدید در  $2\theta=28.58$ ،  $47/90$  و  $56/82$  برای نانوکامپوزیت  $CeO_2/TiO_2$  با نسبت  $0/05$  مشاهده شده است که آن‌ها را به فاز  $CeO_2$  نسبت می‌دهند [6].

در این تحقیق با توجه به کاربردهای گسترده تیتانیا در حوزه کاربردهای فوتوکاتالیستی از آن به‌عنوان یک ماده فوتوکاتالیست با قابلیت بهبود توسط اکسید سریم جهت افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی و همچنین پایین آوردن محدوده جذب تیتانیا از طول موج فرابنفش به سمت طول موج‌های نور مرئی استفاده شده است.

## مواد و روش تحقیق

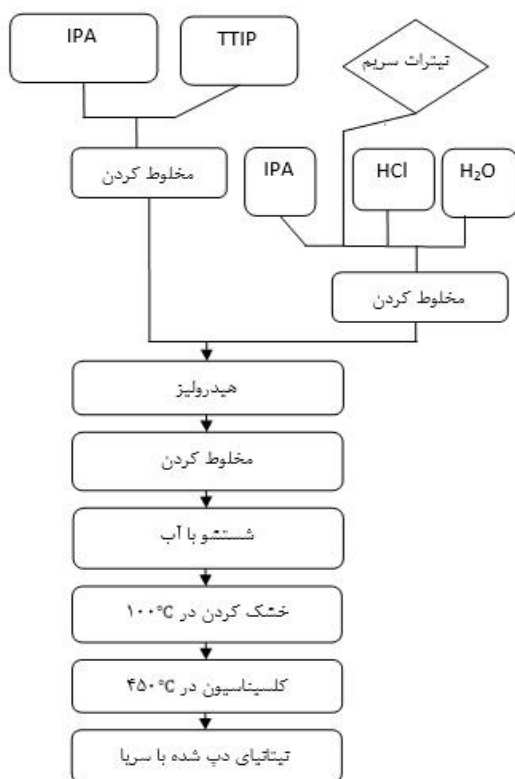
مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل تترا ایزوپروکساید تیتانیوم (Merck 821895)، ایزوپروپانول

جدول ۱ نسبت مولی مواد اولیه مورد استفاده در روش کلوئیدی [۷]

TTIP/IPA (mol.l <sup>-1</sup> )	۰/۴۵
H <sup>2</sup> O/IPA (mol.l <sup>-1</sup> )	۴/۵
H <sup>2</sup> O/TTIP (mol.mol)	۲۲/۲
Ti <sup>4+</sup> /H <sup>2</sup> O (mol.l <sup>-1</sup> )	۰/۲ - ۰/۳
Ce/Ti	۰/۰۵-۰/۱۵

تهیه سل تیتانیای دپ شده با سریا به روش پلیمری طرح‌واره‌ای از روش آماده‌سازی سل تیتانیای پلیمری دپ شده با سریا در شکل (۲) نشان داده شده است. همچنین درصد مولی مواد اولیه مورد استفاده برای ساخت سل تیتانیای پلیمری دپ شده با سریا در جدول (۲) ارائه شده است.

به منظور مقایسه بهتر در این روش نیز نسبت مولی Ce/Ti در سنتز سل تیتانیا-سریا برابر ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵، دمای خشک کردن ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و دمای کلسیناسیون ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد.

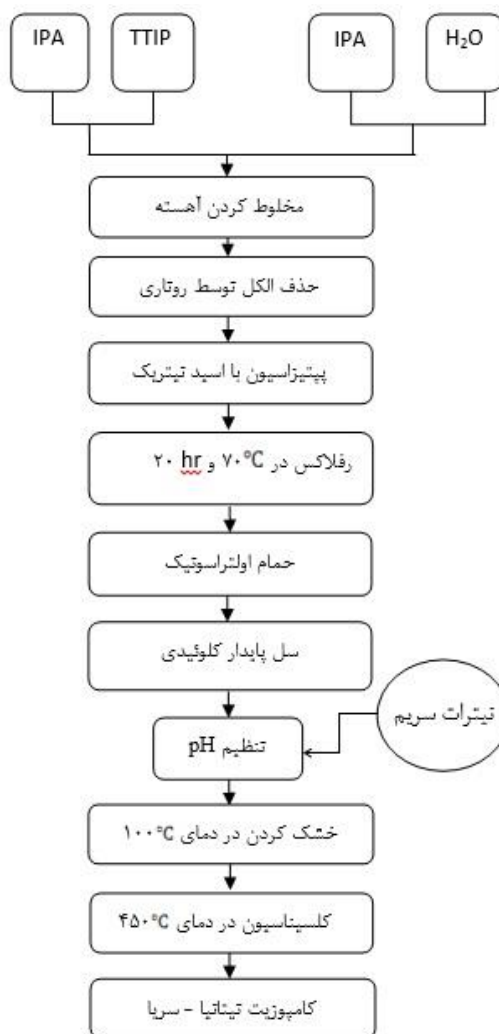


شکل ۲ طرح‌واره سنتز تیتانیای دپ شده با سریا به روش پلیمری

(Merck 109634)، اسید نیتریک ۶۵٪، اسید کلریدریک ۳۷٪، نیترات سریم (Merck102276) به عنوان پیش ماده سریا و آب دی یونیزه است.

تهیه سل تیتانیای دپ شده با سریا به روش کلوئیدی طرح‌واره‌ای از مراحل آماده‌سازی سل تیتانیای دپ شده توسط سریا در شکل (۱) نشان داده شده است. نسبت مولی Ce/Ti در سنتز سل تیتانیا-سریا برابر ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ انتخاب شد.

نسبت مولی مواد اولیه مورد استفاده در سنتز به روش کلوئیدی، در جدول (۱) ارائه شده است.



شکل ۱ طرح‌واره سنتز تیتانیای دپ شده با سریا به روش کلوئیدی

مشاهده می‌شود. آگلومره شدن ذرات عاملی است که امکان تعیین دقیق اندازه بلورک‌ها را توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تا حدودی مشکل می‌سازد. بدون شک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به دلیل قابلیت تفکیک بیش-تر، می‌توان به صورت دقیق‌تری اندازه بلورک‌ها را تعیین کرد. با این وجود با استفاده از تصاویر میکروسکوپی فعلی تنها می‌توان به صورت تقریبی اندازه بلورک‌ها را تعیین کرد و اندازه آن‌ها را در محدوده نانومتر (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) تخمین زد. کوچک‌تر بودن اندازه بلورک‌ها منجر به بهبود خواص سطحی آن‌ها شده و افزایش سطح مخصوص و همچنین بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی را موجب می‌شود.

جدول ۲ نسبت مولی و جرمی مواد اولیه مورد استفاده در روش

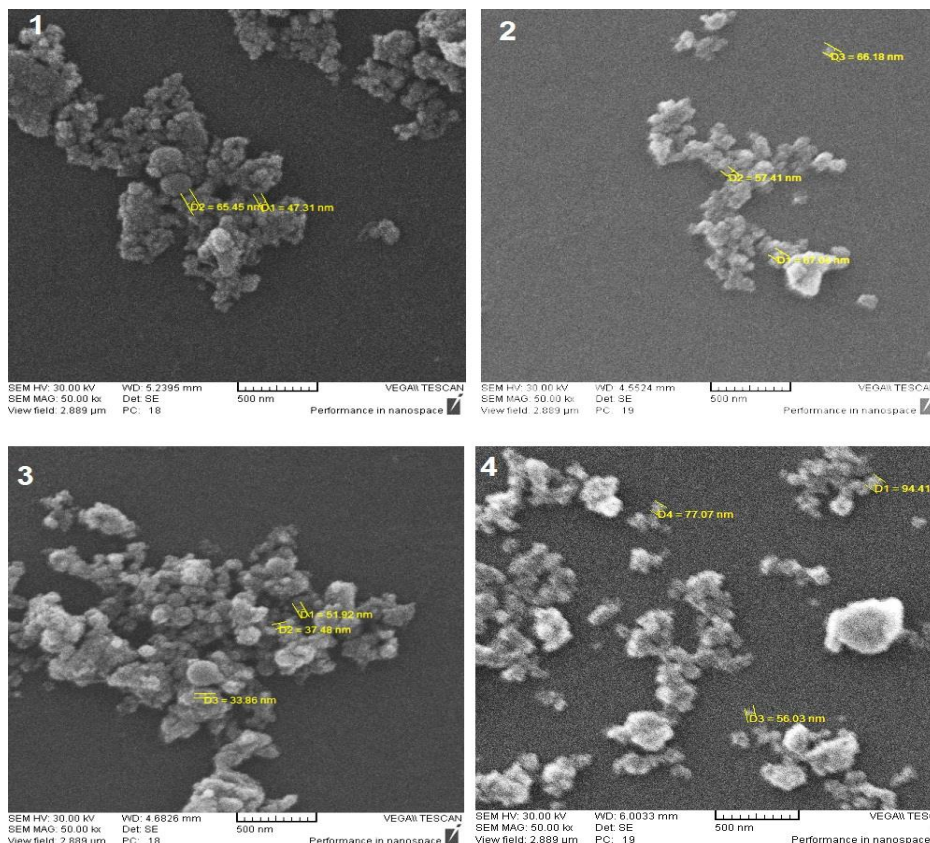
پلیمری [V]

ماده اولیه	HCl	H <sub>2</sub> O	IPA	TTIP
درصد مولی	۰/۲۳	۰/۸	۰/۳۱	۱
مقدار جرمی	۲/۰۶۷	۳/۵۴۶	۴۵۸/۷۷	۷۰

## نتایج و بحث

### آنالیز ریزساختاری

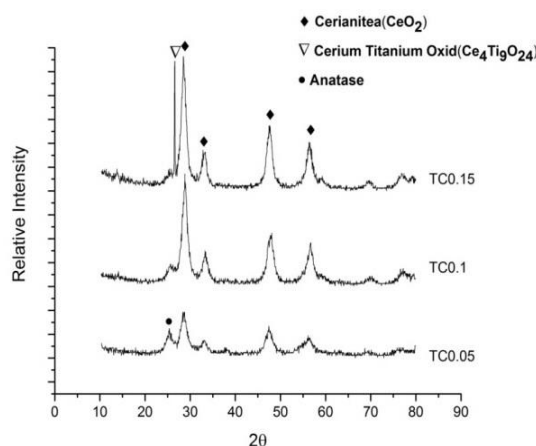
آنالیز ریزساختاری از نمونه‌های آماده‌سازی شده به روش کلونیدی و پلیمری در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه ذرات را زیر ۱۰۰ نانومتر برای تیتانیای دپ شده توسط سریا با نسبت‌های مولی متفاوت سریم به تیتانیوم نشان می‌دهد که در برخی، آگلومره‌های صخره مانند



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های تیتانیای دپ شده با سریا، (۱) تیتانیای کلونیدی دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم ۰/۰۵، (۲) تیتانیای کلونیدی دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم ۰/۱، (۳) تیتانیای پلیمری دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم ۰/۰۵، (۴) تیتانیای پلیمری دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم ۰/۱

### آنالیز فازی

الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های تیتانیای کلوئیدی در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴ مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیا-سریای کلوئیدی با نسبت‌های مختلف، کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

همان‌طور که در شکل قابل ملاحظه است، پیک اصلی حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس در این نمونه، پیک اکسید سریم است و این نمایانگر این حقیقت است که اکسید سریم به صورت یک لایه‌ی سطحی روی ذرات تیتانیا قرار گرفته است. با توجه به آنکه اندازه یونی  $Ti^{4+}$  و  $Ce^{4+}$  به ترتیب برابر  $0.093$  و  $0.068$  نانومتر است، بر پایه فاکتور اندازه نسبی، اختلاف شعاع یونی حدود ۳۶ درصد خواهد بود. به دلیل بالا بودن

اختلاف شعاع یونی، احتمال جانشینی سریم در موقعیت تیتانیوم در ساختار تیتانیا بسیار کم بوده و در نتیجه امکان حلالیت در ساختار وجود ندارد. بدین ترتیب به نظر می‌رسد سریم به صورت  $CeO_2$  روی سطح تیتانیا قرار گرفته است.

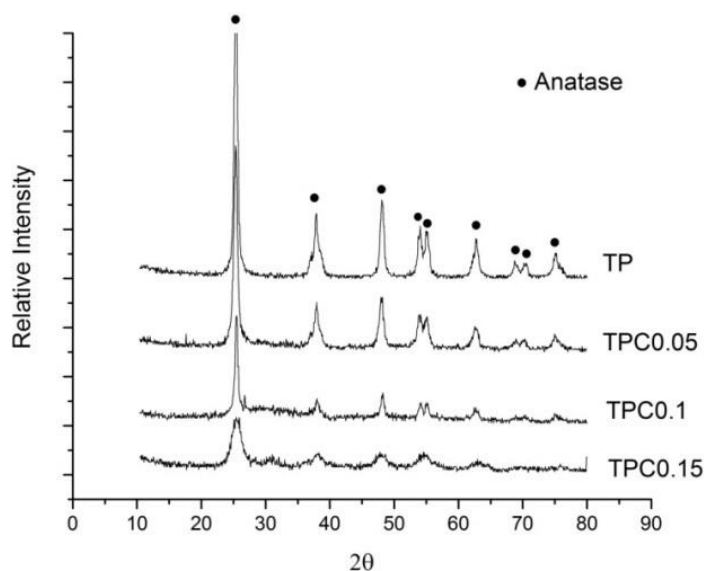
پیک دیگری که در شکل قابل مشاهده است، مربوط به اکسید ترکیبی از تیتانیوم و سریم است که در درصد بالاتر سریم مشاهده شده است. در نمونه تیتانیا-سریا با نسبت مولی  $Ce/Ti$  برابر  $0.05$  (TC0.05)، پیک کوچکی از آناتاز قابل مشاهده است که احتمالاً به دلیل حضور کمتر اکسید سریم روی سطح نانوذرات تیتانیوم است.

فازهای اصلی مربوط به نمونه‌های تیتانیا-سریای کلوئیدی با نسبت‌های مختلف به همراه شماره کارت‌های JCPDS و همچنین انداز بلورک‌های اکسید سریم در جدول (۳) آورده شده است. اندازه بلورک‌های با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده است.

الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های تیتانیا-سریای آماده‌سازی شده به روش پلیمری برای نسبت‌های مختلف سریم به تیتانیوم معادل  $0.05$ ،  $0.1$  و  $0.15$  در مقایسه با تیتانیای پلیمری خالص، در شکل (۵) نشان داده شده است.

جدول ۳ نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیا-سریای کلوئیدی

شماره کارت JCPDS	بلورک (نانومتر)	فاز فرعی	فاز اصلی	دما (درجه سانتیگراد)	نمونه
(۰۰-۰۰۴-۰۵۹۳)	۴۰	آناتاز	سربانایت	۴۵۰	تیتانیا-سریا ۰/۰۵
(۰۰-۰۰۴-۰۵۹۳)	۲۵	آناتاز	سربانایت	۴۵۰	تیتانیا-سریا ۰/۱
(۰۰-۰۰۴-۰۵۹۳)	۲۴	اکسید ترکیبی	سربانایت	۴۵۰	تیتانیا-سریا ۰/۱۵



شکل ۵ مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیا-سریا نسبت به تیتانیای پلیمری خالص، کلسینه شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۴ نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانیا-سریای آماده‌سازی شده به روش پلیمری

شماره کارت JCPDS	بلورک (نانومتر)	فاز اصلی	دما (درجه سانتیگراد)	نمونه
(۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲)	۲۰	آناناز	۴۵۰	تیتانیای پلیمری خالص
(۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲)	۱۸	آناناز	۴۵۰	تیتانیا-سریا ۰/۰۵
(۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲)	۱۶	آناناز	۴۵۰	تیتانیا-سریا ۰/۱
(۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲)	۲۰	آناناز	۴۵۰	تیتانیا-سریا ۰/۱۵

اندازه بلورک‌های آناناز با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده است.

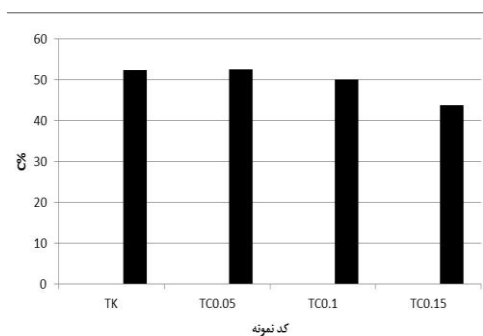
#### بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی

با اندازه‌گیری میزان جذب نمونه‌های شاهد و نمونه‌های مجهول در لبه جذب متیلن بولو که برابر با ۶۶۴ نانومتر است، میزان تخریب متیلن بولو برحسب مدت زمان تابش نور فرابنفش محاسبه شد. به‌منظور محاسبه غلظت مجهول نمونه‌ها، نمونه‌های استاندارد از متیلن بولو تهیه و میزان جذب آن‌ها توسط دستگاه طیف‌سنجی

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک اصلی ظاهر شده در این نمونه‌ها، پیک آناناز است. با افزایش نسبت مولی سریم به تیتانیوم، شدت پیک آناناز کاهش یافته و پیک پهن‌تر شده است که این نشان‌دهنده این مطلب است که اندازه بلورک‌های آناناز کوچک‌تر شده است. کوچک‌تر شدن اندازه بلورک آناناز موجب افزایش سطح ویژه کاتالیست شده و فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد.

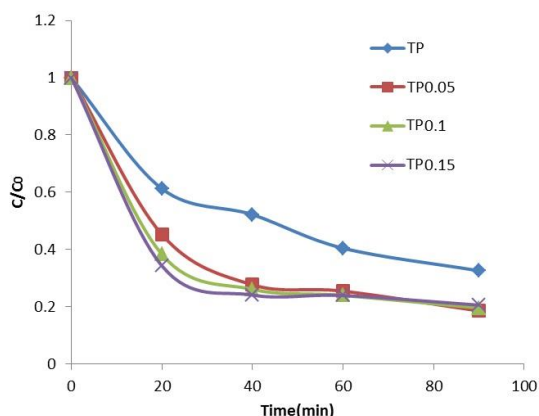
اندازه بلورک‌های آناناز همراه شماره کارت فاز اصلی برای هر نمونه در جدول (۴) آورده شده است.

شده است.



شکل ۷ راندمان فوتوکاتالیستی نمونه‌های تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریا با نسبت‌های مختلف در مقایسه با تیتانیای کلوئیدی خالص

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تیتانیای پلیمری دپ شده با سریا در نسبت‌های مولی Ce/Ti مختلف (۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵) در شکل (۸) آورده شده است.

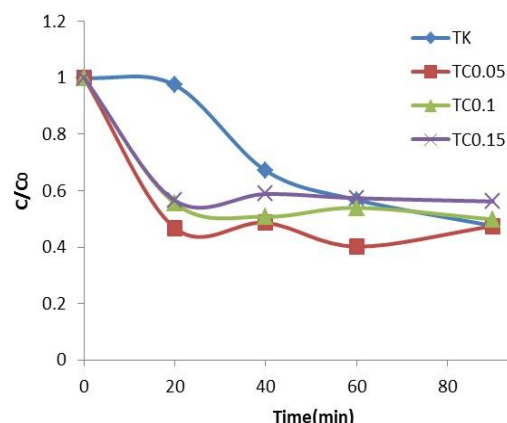


شکل ۸ نمودار تغییرات غلظت متیلن بولو نسبت به غلظت اولیه بر حسب تغییرات زمان برای نمونه‌های تیتانیا-سریای پلیمری با نسبت‌های متفاوت در مقایسه با تیتانیای پلیمری خالص

همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، با افزایش سریا فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود یافته است. نمودار مقایسه راندمان فوتوکاتالیستی نمونه‌های تیتانیای خالص و تیتانیا-سریای پلیمری در شکل (۹) آورده شده است.

اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از داده‌های بدست آمده منحنی استاندارد جذب بر حسب غلظت رسم شد. با استفاده از این منحنی می‌توان غلظت نمونه‌های مجهول را در  $\lambda_{max}$  بدست آورد.

در شکل (۶) فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریا در نسبت‌های مولی Ce/Ti معادل ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ در مقایسه با تیتانیای کلوئیدی خالص نشان داده شده است.



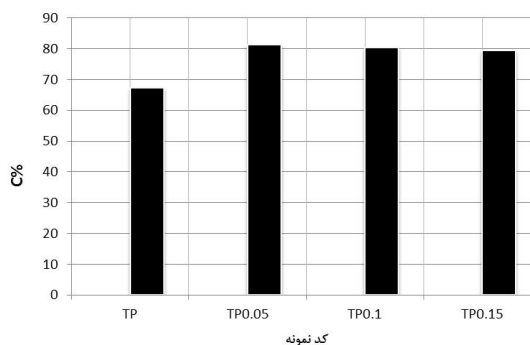
شکل ۶ نمودار تغییرات غلظت متیلن بولو نسبت به غلظت اولیه بر حسب تغییرات زمان برای نمونه‌های تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریا در مقایسه با تیتانیای خالص کلوئیدی

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، راندمان فوتوکاتالیستی تیتانیای دپ شده با سریا و تیتانیای خالص کلوئیدی بعد از گذشت ۹۰ دقیقه تفاوت چندانی با هم ندارند. می‌توان تاثیر سریا بر رفتار فوتوکاتالیستی تیتانیا را این‌گونه شرح داد که با افزودن سریا به روش کلوئیدی سرعت انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی افزایش یافته است. تیتانیای دپ شده با سریا با نسبت مولی ۰/۰۵، فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری از خود نشان داده است. در این نمونه پیک مربوط به فاز آاناتاز مشاهده شده است که این می‌تواند دلیل خوبی برای بهتر بودن فعالیت فوتوکاتالیستی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها باشد.

راندمان فوتوکاتالیستی نمونه‌های تیتانیای کلوئیدی دپ شده با سریا و تیتانیای خالص در شکل (۷) ارائه

### نتیجه گیری

وجود دپ کننده در ساختار تیتانیا موجب افزایش رادیکال‌های آزاد می‌شود و این خود خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیای دپ شده را بالا می‌برد. با افزایش نسبت سریا تبلور افزایش یافته و با کاهش مکان‌های در دسترس برای بازترکیب جفت الکترون-حفره، فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود یافته است. اثر افزودنی سریا بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا-سریای کلونیدی بررسی شد و با توجه به نتایج بدست آمده، برای نمونه‌های تیتانیای کلونیدی دپ شده با سریا فعالیت فوتوکاتالیستی در زمان‌های اولیه، بسیار بیشتر از تیتانیای کلونیدی خالص بدست آمد؛ ولی در نهایت تفاوت قابل ملاحظه‌ای در میزان تخریب متیلن بولو مشاهده نشد. بهترین راندمان فوتوکاتالیستی در زمان‌های اولیه برای نمونه تیتانیای دپ شده با سریم با نسبت مولی ۰/۰۵، برابر ۵۳/۲۱ محاسبه شد. اثر افزودنی سریا بر خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا-سریای پلیمری نیز بررسی شد و با توجه به نتایج، راندمان فوتوکاتالیستی از ۶۷/۳۹ درصد برای تیتانیای پلیمری خالص به ۸۱/۳۹ برای تیتانیای پلیمری دپ شده توسط سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم برابر ۰/۰۵ بدست آمد. راندمان فوتوکاتالیستی برای نسبت سریم به تیتانیوم ۰/۱ و ۰/۱۵ به ترتیب برابر ۸۰/۲۵ و ۷۹/۳۴ محاسبه شد.



شکل ۹ نمودار راندمان فوتوکاتالیستی برای نمونه‌های تیتانیا-سریای پلیمری با نسبت‌های متفاوت در مقایسه با تیتانیای پلیمری خالص بعد از گذشت ۹۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش

همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های حاوی سریا فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به تیتانیای خالص از خود نشان داده‌اند. تیتانیای دپ شده با سریا با نسبت مولی سریم به تیتانیوم برابر ۰/۰۵ با راندمان فوتوکاتالیستی ۸۱/۳۹ درصد فعالیت بهتری از تیتانیای دپ شده با سریا با نسبت مولی ۰/۱ و ۰/۱۵ داشته است. راندمان فوتوکاتالیستی کمترین و بیش‌ترین درصد، تفاوت چندانی باهم ندارد و به‌طور تقریبی به هم نزدیک هستند. تنها تفاوت در زمان اولیه تخریب (زمانی که بیش‌ترین تخریب صورت گرفته) وجود دارد. دلیل این‌که تیتانیای دپ شده با نسبت مولی بیش‌تر (۰/۱۵) فعالیت فوتوکاتالیستی کمتری نسبت به نسبت مولی کمتر (۰/۰۵) داشته است می‌تواند حضور سریم به‌صورت فلزی روی سطح تیتانیا باشد، که سطح مورد نیاز برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی را محدود کرده و مانع از انجام واکنش شده است [3].

### مراجع

1. Ullah S., Ferreira-Neto E. P., Pasa A.A., Alcántara C.C.J., Acuña J.J.S., Bilmes S.A., Martínez Ricci M.L., Landers R., Fermino T.Z., Rodrigues-Filho U.P., "Enhanced photocatalytic properties of core-shell SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Applied Catalysis B Environmental*, Vol. 179, pp. 333-343, (2015).
2. Tan Y.N., Wong C.L., Mohamed A.R., "An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO<sub>2</sub> in the Degradation of Organic Pollutants", *ISRN Material Science*, Vol. 2011, pp. 1-18, (2011).
3. Magesh G., Viswanathan B., Viswanath R.P., Varadarajan T.K., "Photocatalytic behavior of CeO<sub>2</sub>-



- TiO<sub>2</sub> system for the degradation of methylene blue", *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 48, No. 4, pp. 480-488, (2009).
4. Li F.B., Li X.Z., Hou M.F., Cheah K.W., Choy W.C.H., "Enhanced photocatalytic activity of Ce<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control", *Applied Catalysis A*, Vol. 285, No. 1-2, pp. 181-189, (2005).
  5. Malik A., Hameed S., Siddiqui M., "Influence of Ce Doping on the Electrical and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> and Its Photocatalytic Activity for the Degradation of Remazol Brilliant Blue R", *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2013, pp. 1-9, (2013).
  6. Yang H., Zhang K., Shi R., Tang A., "Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites", *Journal of American Ceramics Society*, Vol. 90, No. 5, pp. 1370-1374, (2007).
۷. تاجر کجینه‌باف و، سرپولکی ح، محمدی ت، "بررسی مقایسه‌ای رفتار حرارتی و فازی تیتانیای نانوساختار سنتز شده از سل‌های کلوئیدی و پلیمری"، هشتمین کنگره سرامیک ایران، ص. ۷۱۲-۷۰۵، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، (۱۳۹۰).