



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Synthesis, Characterization and Electrophoretic Deposition of Fe-doped TiO₂ Nanoparticles and Investigation of Its Application in the Methylene Blue Degradation

Ehsan Narimani^{a,b}, Mahmoud Zarei^{a,*}, Masih Darbandi^b

^aResearch Laboratory of Environmental Remediation, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

^bNanomaterials Research Laboratory, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 20/Jul/2024

Revised: 01/Oct/2024

Accepted: 31/May/2025

Keywords:

TiO₂ nanoparticles,
Doping,
Electrophoretic deposition,
Pollutant degradation,
Sonophotocatalyst.

ABSTRACT

The development of efficient photocatalysts for environmental remediation, particularly for the degradation of organic pollutants, has gained significant attention in recent years. This study focuses on the synthesis, characterization, and electrophoretic deposition (EPD) of Fe-doped TiO₂ nanoparticles, as well as their application in the sonophotocatalytic degradation of methylene blue (MB), a common organic dye pollutant. The incorporation of iron (Fe) into the TiO₂ lattice was aimed at enhancing its photocatalytic activity under visible light by reducing the bandgap and minimizing electron-hole recombination. The synthesized nanoparticles were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis. The electrophoretic deposition technique was employed to create thin films of Fe-doped TiO₂ on conductive substrates for practical applications. The sonophotocatalytic performance of the Fe-doped TiO₂ nanoparticles was evaluated by monitoring the degradation of MB under visible light irradiation. The results demonstrated that Fe-doped TiO₂ exhibited superior efficiency (92% degradation in 30 minutes), highlighting its potential for wastewater treatment and environmental cleanup. To complete the research, the reusability of the catalyst was also investigated.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.37674.2366>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Applied Chemistry. E-mail address: mzareei@tabrizu.ac.ir

How to cite this article: Narimani, E., Zarei, M. & Darbandi, M. (2025). Synthesis, Characterization and Electrophoretic Deposition of Fe-doped TiO₂ Nanoparticles and Investigation of Its Application in the Methylene Blue Degradation. *Applied Chemistry Today*, 34-42. (in Persian)

سنتز، شناسایی و لایه نشانی الکتروفورتیکی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده

با آهن و بررسی کاربرد آن در تخریب متیلن بلو

احسان نریمانی^{۱،۲}، محمود زارعی^{۱*}، مسیح دربندی^۲

^۱ آزمایشگاه پژوهشی پالایش محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۳۰	توسعه فوتوکاتالیست های کارآمد مورد استفاده در تصفیه آب و پساب، به ویژه جهت تخریب آلاینده های آلی، در سال های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این مطالعه بر روی سنتز، شناسایی و لایه نشانی الکتروفورتیکی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن و همچنین کاربرد آن در تخریب متیلن بلو، یک آلاینده آلی رایج تمرکز دارد. هدف از دوپه کردن آهن در شبکه تیتانیوم دی اکسید، افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی با کاهش گاف انرژی و به حداقل رساندن بازترکیبی الکترون-حفره می باشد. نانوذرات سنتز شده با استفاده از طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مشخص شدند. عملکرد سونوفوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 دوپه شده با آهن در تخریب متیلن بلو تحت تابش نور مرئی ارزیابی شد. طی ۳۰ دقیقه، درصد تخریب سونوفوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانوفیلیم ۹۲٪ ثبت گردید، که پتانسیل آن را برای تصفیه آب و پساب برجسته می کند. جهت تکمیل پژوهش مورد نظر، قابلیت استفاده مجدد کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۱۰	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۰	
کلمات کلیدی:	
نانوذرات تیتانیوم دی اکسید،	
دوپه کردن،	
لایه نشانی الکتروفورتیکی،	
تخریب آلاینده،	
سونوفوتوکاتالیست.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.37674.2366>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

آب یکی از ترکیبات اصلی حیات است که تمامی موجودات زنده برای بقا به آن وابسته هستند. حدود ۷۱ درصد از سطح زمین را آب تشکیل می دهد، اما منابع آب آشامیدنی پاک با توسعه شهرنشینی و صنعتی سازی به سرعت در حال کاهش است. اعتقاد بر این است که این بحران در دهه های آینده تشدید خواهد شد. کمبود آب آشامیدنی حتی در مناطقی که در حال حاضر بعنوان مناطق غنی از آب در نظر گرفته می شوند، به یک مسئله مهم زیست محیطی تبدیل شده است [۱]، از طرفی افزایش آلودگی منابع آب توسط آلاینده های آلی مانند رنگ های صنایع نساجی، به یک نگرانی زیست محیطی جهانی تبدیل شده است. متیلن بلو (MB)، یک رنگ کاتیونی، به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می شود، اما به دلیل سمی بودن و غیر قابل تجزیه زیستی بودن، خطرات قابل توجهی برای اکوسیستم های آبی و سلامت انسان دارد. بنابراین تصفیه و بازیافت پساب های شهری

و صنعتی یک امر ضروری می‌باشد. فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۱ (AOPs) به عنوان یکی از موثرترین روش‌ها برای حذف آلاینده‌های آلی مقاوم و سمی از محیط‌های آبی شناخته می‌شوند. این فرآیندها بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسایش بالا عمل می‌کنند که قادر به تخریب طیف وسیعی از ترکیبات آلی پیچیده و پایدار هستند. از جمله روش‌های متداول فرآیندهای اکسایش پیشرفته می‌توان به فوتوکاتالیز، ازن‌زنی، فرآیندهای فنتون و ترکیب این روش‌ها اشاره نمود. در سال‌های اخیر، روش‌های ترکیبی مانند سونوفوتوکاتالیز توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این روش ترکیبی از فرآیندهای فراصوت (سونوشیمی) و فوتوکاتالیز است که طبق اثر هم افزایی، بازدهی تخریب آلاینده‌ها را به طور چشمگیری افزایش می‌دهند. در فرآیند سونوفوتوکاتالیز، امواج فراصوت با ایجاد پدیده‌ی حفره‌زایی و تولید رادیکال‌های آزاد، همراه با فعال‌سازی فوتوکاتالیست تحت تابش نور، منجر به تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل و سایر گونه‌های فعال اکسیدکننده می‌شوند. این روش نه تنها سرعت تخریب آلاینده‌ها را افزایش می‌دهد، بلکه قادر است ترکیباتی را که به تنهایی توسط فوتوکاتالیست یا امواج فراصوت قابل تجزیه نیستند، به طور موثر تخریب کند. از این رو، سونوفوتوکاتالیز به عنوان یک فناوری نوین و کارآمد در تصفیه آب و فاضلاب، حذف آلاینده‌های دارویی، رنگ‌ها و ترکیبات آلی پایدار مورد توجه قرار گرفته است. در این زمینه، تحقیقات گسترده‌ای در حال انجام است تا بهینه‌سازی شرایط عملیاتی، انتخاب فوتوکاتالیست‌های مناسب و درک مکانیسم‌های دقیق این فرآیندها بهبود یابد. با توجه به چالش‌های محیط‌زیستی و نیاز به توسعه روش‌های پایدار، روش‌های ترکیبی مانند سونوفوتوکاتالیز به عنوان راه‌حلی امیدوارکننده برای مقابله با آلودگی‌های نوظهور مطرح هستند [۲]. تیتانیوم دی اکسید به دلیل پایداری بالا، هزینه کم و غیر سمی بودن، یک فوتوکاتالیست بهینه شناخته شده است. با این حال، گاف انرژی گسترده آن (۳/۲ الکترون ولت) فعالیت آن را به نور ماوراء بنفش محدود می‌کند، که تنها بخش کوچکی از انرژی خورشیدی را تشکیل می‌دهد. برای غلبه بر این محدودیت، دوپه کردن TiO_2 با فلزات واسطه، مانند آهن، به عنوان یک استراتژی برای گسترش جذب نور آن به ناحیه مرئی و افزایش کارایی فوتوکاتالیستی آن مورد بررسی قرار گرفته است. دوپه کردن آهن، سطوح انرژی متوسطی را در گاف انرژی معرفی می‌کند و باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش می‌دهد و تحرک حامل بار را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، لایه نشانی الکتروفور تیکی (EPD) به عنوان یک تکنیک همه کاره برای ساخت لایه‌های نازک یکنواخت و چسبنده از نانومواد بر روی بسترهای رسانا مورد توجه قرار گرفته است و آن را برای کاربردهای مختلف مناسب می‌کند [۳،۴]. آهن به دلیل شعاع یونی ($0.69 \text{ \AA}$) Fe^{3+} که نزدیک به $0.745 \text{ \AA}$ Ti^{4+} است، بهترین فلز واسطه جهت دوپه شدن با TiO_2 است.

یاپ و همکاران [۵] در سال ۲۰۲۰ به مطالعه تخریب پاراستامول در آب با استفاده از فرآیند سونوفوتوکاتالیستی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن پرداختند. اثرات دوپه شدن آهن در ساختار TiO_2 و دمای کلسیناسیون با استفاده

¹ Advanced Oxidation Processes

از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، پراش پرتو ایکس، جذب-واجذب نیتروژن و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. اثبات شد که دوپه کردن ۳٪ وزنی آهن در ساختار نانوذرات با دمای کلسیناسیون ۶۰۰ درجه سانتیگراد می‌تواند فعالیت سونوفوتوکاتالیستی را به طور قابل توجهی در جهت تخریب پاراستامول بهبود بخشد. نورآبادی و همکاران [۶] در سال ۲۰۲۰ نانوذرات تیتانیوم دی اکسید خالص و تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن را به روش سل-ژل سنتز کردند. برای تعیین خواص نانوذرات از روش های میکروسکوپی الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی بازتابی استفاده شد. نتایج نشان داد که نانوذرات سنتز شده تقریباً یکنواخت بوده و همچنین میزان گاف انرژی در تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن از ۳/۱ به ۲/۸۴ الکترون ولت کاهش یافته است و طیف جذب به سمت ناحیه مرئی جابجا شده است. وانگ و همکاران [۷] در سال ۲۰۲۰، تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن و اصلاح شده با گرافن اکسید کاهش یافته را به روش رسوب دهی هیدروترمال تک مرحله ای سنتز کردند. وجود پیوند Fe-Ti و Ti^{3+} در فوتوکاتالیست توسط آنالیزهای XPS، EXAFS و Raman تایید شد. آزمایش‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe-TiO}_2/\text{rGO}$ سنتز شده عملکرد فوتوکاتالیستی مطلوبی در تخریب بیس فنول با غلظت ۹۵ ppm تحت تابش نور مرئی نشان دادند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن

برای تهیه نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن، ۴۰ میلی لیتر استیک اسید را درون ارلن ریخته و سپس آب، تترا بوتیل تیتانات و آهن نیترات (۵٪ وزنی) به آن اضافه شد. محلول به مدت ۴۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. محلول درون اتوکلاو قرار گرفت و حرارت 250°C اعمال شد. پس از ۲۴ ساعت، محلول حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن سنتز شد.

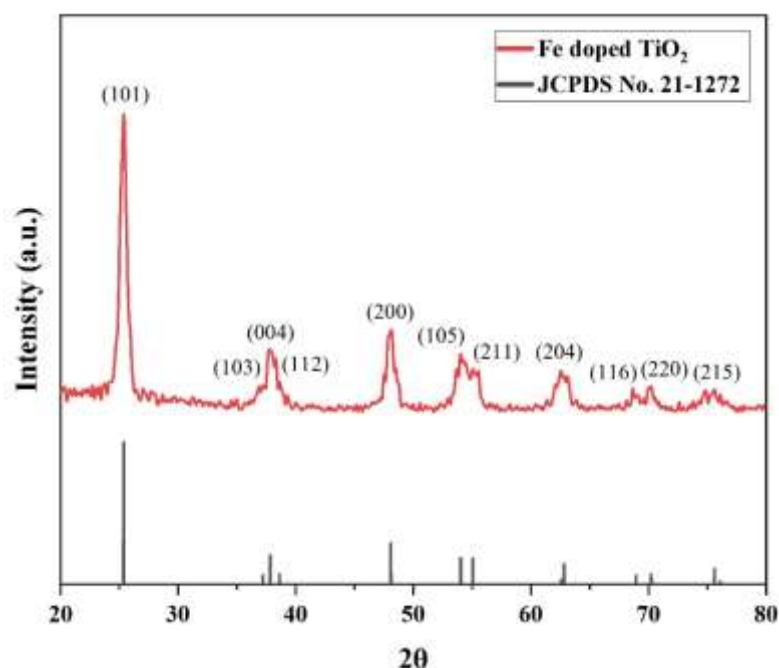
۲-۲- لایه نشانی الکتروفورتیکی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن

جهت لایه نشانی الکتروفورتیکی نانوذرات، محلول سنتزی بدون نیاز به شست و شو یا تعویض حلال به عنوان سوسپانسیون در فرآیند لایه نشانی استفاده شد. جهت انجام لایه نشانی، ابتدا دستگاه منبع تغذیه با ولتاژ بالا روشن گردید و الکترودهای تیتانیوم در سیستم قرار داده شد. ولتاژ اعمالی و زمان لایه نشانی تنظیم شد. از دو الکتروده هم جنس استفاده شد. سپس الکترودها درون محلول سوسپانسیون که به مدت ۲۰ دقیقه در حال هم زدن بود قرار گرفت. سیم های قطب مثبت و منفی به ترتیب به الکترودهای آند و کاتد متصل شد. پس از اتمام فرآیند لایه نشانی، الکترودها از محلول خارج شد. ضخامت و یکنواختی لایه‌ها و عدم وجود شکاف یا ترک در لایه، کیفیت مطلوب فرآیند لایه نشانی را تایید کرد. لایه‌های ایجاد شده دارای سطحی صاف و یکنواخت بوده که برای عملکرد فوتوکاتالیستی ایده‌آل می‌باشد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی نانوذرات

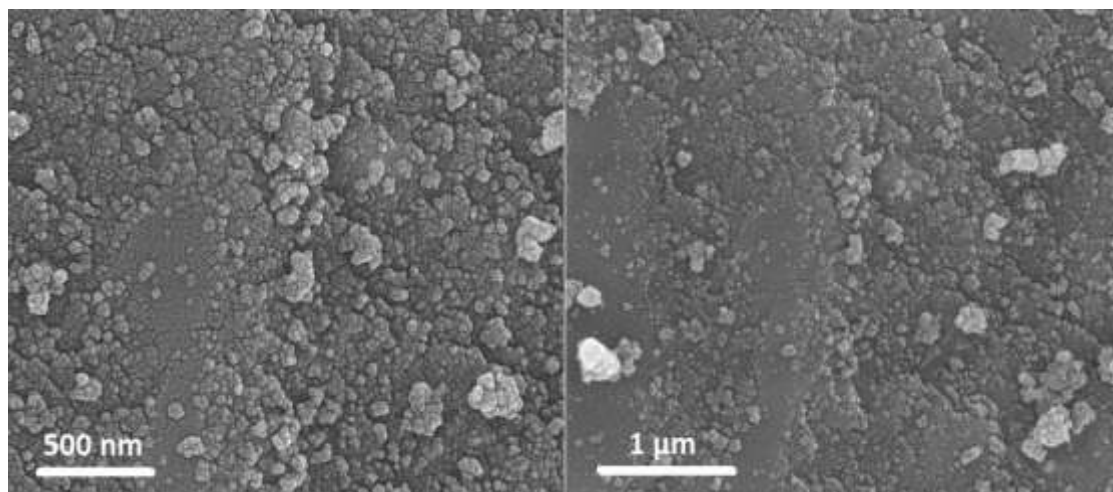
نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد که نانوذرات سنتز شده دارای ساختار کریستالی آناز هاستند و مواد ناخالصی در ساختار وجود ندارد. نتایج آنالیز SEM نیز تایید کرد که نانوذرات دارای اندازه‌ای در محدوده ۵۰ نانومتر هستند و توزیع اندازه نسبتاً یکنواختی روی سطح بستر دارند. نتایج طیف‌سنجی حاصل از آنالیز EDX حضور موفقیت‌آمیز آهن در ساختار تیتانیوم دی اکسید و قرار گرفتن گاف انرژی این نانوذرات در محدوده نور مرئی را تایید کرد. الگوی XRD، تصاویر SEM و نتایج حاصل از EDX نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن به ترتیب در تصاویر ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در شکل شماره ۳ قسمت a در انرژی ۲/۱ کیلو الکترون ولت بیانگر طلا می باشد که حین انجام تست بر روی نمونه، روکش داده شده است. در شکل ۳ قسمت b نیز نشانگر این است که گاف انرژی نانوذرات بدست آمده بدلیل دوپه شدن با آهن از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی منتقل شده است یا عبارتی پدیده انتقال به سرخ^۲ رخ داده است.



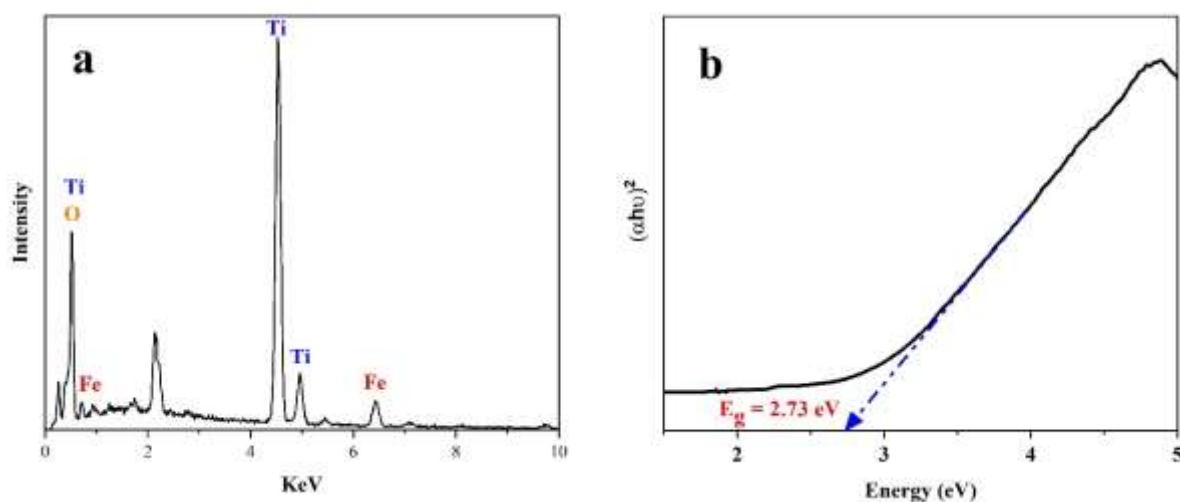
شکل ۱. الگوی XRD نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن

با توجه به شکل ۱ می توان پی برد که پیک های موجود در طیف به ترتیب از چپ به راست مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۴)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) می باشند که کاملاً با فاز آناز تیتانیوم دی اکسید و عدم وجود ناخالصی مطابقت دارد. ضمناً پیک های تیز در این طیف نشان از تبلور بالای نانوذرات دارد.

² Redshift



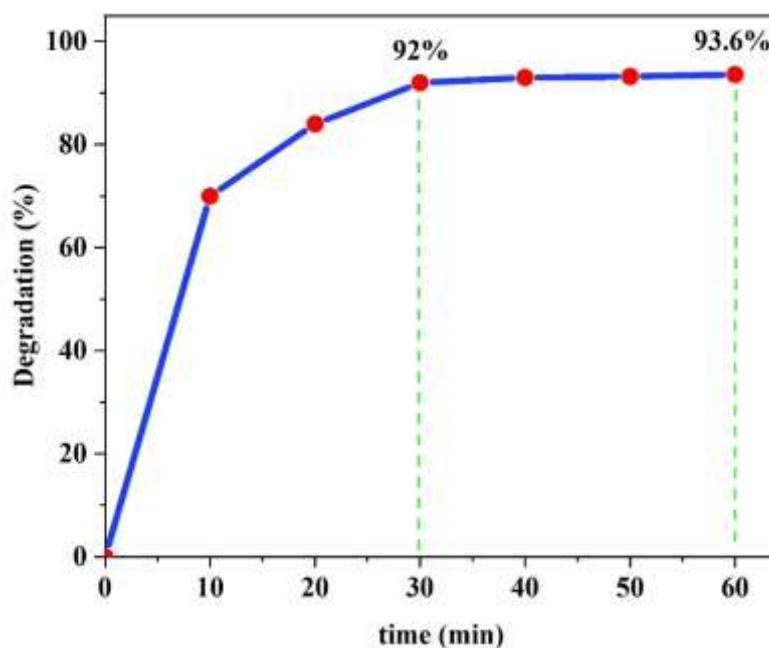
شکل ۲. تصاویر SEM نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر



شکل ۳. (a) نتایج حاصل از آنالیز EDX و (b) میزان گاف انرژی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن

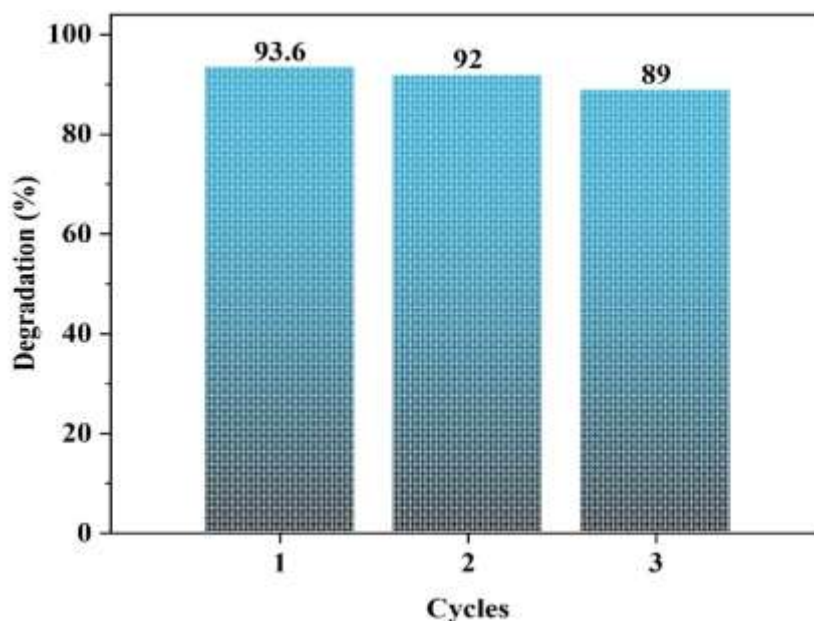
۳-۲- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از یک روش سولوترمال سریع و کارآمد، نانوذرات در ابتدا تولید شده و سپس، بدون شستشو یا خشک کردن، نانوذرات بر روی یک بستر لایه نشانی گردید. با استفاده از این تکنیک، نانوفیلم یکنواخت و بدون ترک خوردگی و همچنین بدون نیاز به چسب یا مواد افزودنی تولید شد. تخریب سونوفوتوکاتالیستی رنگدانه آلی متیلن بلو با استفاده از نانوفیلم مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اثرات هم افزایی روش های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی، فرآیند سونوفوتوکاتالیستی (شکل ۴) به طور مستقل برای از بین بردن آلاینده آلی موثرتر عمل کرد.



شکل ۴. نتایج فرآیند تخریب سونوفوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانوذرات

به منظور ارزیابی تکرارپذیری و قابلیت استفاده مجدد نانوفیلیم، از سه چرخه سونوفوتوکاتالیستی (شکل ۵) برای تخریب بیشتر آلاینده‌های آلی با همان کاتالیست اولیه استفاده شد. قابلیت استفاده مجدد بالای نانوفیلیم در چندین چرخه تخریب آلاینده ممکن است استفاده از این فناوری را برای تصفیه آلاینده‌های صنعتی و تجاری ممکن سازد. به دلیل لایه نشانی کاتالیست بر روی بستر، نیازی به جداسازی چالش برانگیز نانوذرات از محیط نمی باشد و بنابراین استفاده از این نوع نانوفیلیم در تصفیه آب های آلوده توصیه می شود.



شکل ۵. نتایج قابلیت استفاده مجدد کاتالیست در فرآیند تخریب سونوفوتوکاتالیستی متیلن بلو

آنچه که در این کار پژوهشی دارای اهمیت است استفاده از این نانوذرات لایه نشانی شده بر روی بستر برای اولین بار بعنوان سونوفوتوکاتالیست می باشد که با توجه به دوپه شدن آهن در ساختار تیتانیوم دی اکسید، قابلیت تخریب آلاینده تحت نور مرئی نیز توسط این نانوذرات فراهم گردیده است. در این کار پژوهشی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن با استفاده از روش سولوترمال سنتز و نیز توسط روش لایه نشانی الکتروفورتیکی بر روی بستر لایه نشانی گردید. تخریب رنگدانه متیلن بلو مورد ارزیابی قرار گرفت که این روش طی ۳۰ دقیقه موفق به حذف ۹۲ درصد آلاینده گردید و طی ۶۰ دقیقه موفق به حذف ۹۳,۶۰ درصد آلاینده شد.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه تبریز بابت حمایت در اجرای این پژوهش صمیمانه قدردانی می کنند.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Riaz, N., Mohamad Azmi, B.-K., & Mohd Shariff, A. (2014). Iron doped TiO₂ photocatalysts for environmental applications: fundamentals and progress. *Advanced Materials Research*, 925, 689-693 .
- [2] Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current pollution reports*, 1(3), 167-176 .
- [3] Ali, T., Tripathi, P., Azam, A., Raza, W., Ahmed, A. S., Ahmed, A., & Muneer, M. (2017). Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. *Materials Research Express*, 4(1), 015022 .
- [4] Sood, S., Umar, A., Mehta, S. K., & Kansal, S. K. (2015). Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of colloid and interface science*, 450, 213-223 .
- [5] Yap, H. C., Pang, Y. L., Lim, S., Lai, C. W., & Abdullah, A. Z. (2020). Enhanced sonophotocatalytic degradation of paracetamol in the presence of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and H₂O₂. *Environmental Earth Sciences*, 79, 1-12 .
- [6] Norabadi, E., Ashrafi, S. D., Kamani, H., & Jahantigh, A. (2022). Degradation of 2, 6-dichlorophenol by Fe-doped TiO₂ Sonophotocatalytic process: kinetic study, intermediate product, degradation pathway. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 7720-7735 .
- [7] Wang, H., Zhang, N., Cheng, G., Guo, H., Shen, Z., Yang, L., . . . Wang, X. (2020). Preparing a photocatalytic Fe doped TiO₂/rGO for enhanced bisphenol A and its analogues degradation in water sample. *Applied Surface Science*, 505, 144640 .