

تأثیر رنگدانه Fe_3O_4 بر فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش‌های TiO_2 ایجاد شده توسط فرآیند HVOF

امیرحسین نویدپور، مهران آذرپور سیاھکلی، مهدی صالحی، یعقوب کلانتری

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد

مسعود ریسمانچیان

مهدی امیرنصر

دانشگاه اصفهان، دانشکده بهداشت

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

(دریافت مقاله: ۹۵/۰۳/۳۰ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۳/۱۰)

چکیده

روش‌های متعددی برای تخریب آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که در این بین، فرآیند فتوکاتالیتیکی به دلیل برخی ویژگی‌های منحصر به فرد مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، پوشش‌های فتوکاتالیست متشکل از دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) و مگنتیت (Fe_3O_4) به روش پاشش حرارتی HVOF تولید شدند. پودرهای TiO_2 (با ۷۵٪ آناتاز و ۲۵٪ روتیل) و Fe_3O_4 تجاری با درصد‌های متفاوت با یکدیگر مخلوط و بر روی زیرلایه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ رسوب داده شدند. برای ارزیابی ساختار، مورفولوژی و توانایی جذب نور پوشش‌ها (با نسبت‌های مختلف Fe_3O_4) به ترتیب از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و اسپکتروفتومتر UV-Vis-NIR استفاده شده است. به علاوه، ارزیابی بازده فتوکاتالیتیکی پوشش‌ها با توانایی تجزیه گاز زایلن تحت تابش نور مرئی و UV در فتوراکتور گازی دینامیک انجام شد. نتایج ارزیابی‌ها نشان داد که افزودن مقدار بهینه پودر Fe_3O_4 بر فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش TiO_2 در محدوده نور UV و مرئی تأثیر می‌گذارد. با افزودن ۷/۵ درصد وزنی مگنتیت، راندمان فرآیند به بیش از ۳۵ درصد رسیده است (تحت تابش پرتو UV). هم‌چنین با افزودن ۱۰ درصد وزنی مگنتیت، راندمان فرآیند با استفاده از نور مرئی به نزدیکی ۴ درصد رسیده است.

واژه‌های کلیدی: پوشش، فتوکاتالیست، دی‌اکسید تیتانیم، مگنتیت، HVOF

Effect of Fe_3O_4 Pigment on the Photocatalytic Activity of TiO_2 Coatings Deposited by HVOF Process

Amir Hossein Navidpour, Mehran Azarpour Siahkali, Mehdi Salehi, Yaghoub Kalantari

Department of Material Engineering, Isfahan University of Technology

Mehdi Amirnasr

Department of Chemistry, Isfahan University of Technology

Masoud Rismanchian

Department of Occupational Health Engineering, Isfahan University

(Received 19 June 2016, accepted 31 May 2017)

Abstract

Among different methods which have been used for degradation of organic pollutants, photocatalytic process has received a remarkable attention due to its unique properties. In the present investigation, photocatalytic titanium dioxide (TiO_2) and magnetite (Fe_3O_4) coatings were produced using HVOF thermal spraying process. Different weight percent of TiO_2 (75vol. % anatase, 25vol. % rutile) and commercial Fe_3O_4 powders were mixed together and used as feedstock powder and precipitated on stainless steel 316 substrate. The structure, morphology, and photo-catalytic characteristics of TiO_2 - Fe_3O_4 coatings (using different Fe_3O_4 concentration) were investigated using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), and UV-Vis-NIR spectroscopy. Furthermore, the conversion rate of xylene under Vis and UV irradiation was also studied in order to evaluate the photo-catalytic efficiency of coatings in gas dynamic photo-reactor. Results showed that the optimum value of Fe_3O_4 concentration affects the photocatalytic properties of TiO_2 - Fe_3O_4 coatings under UV and visible light irradiation. Addition of 7.5 weight percent of magnetite has resulted in an efficiency upper than 35 percent (under UV irradiation). Also addition of 10 weight percent of magnetite has resulted in an efficiency of approximate 4 percent, under visible light irradiation.

Keywords: Coating, Photocatalytic, Titanium dioxide, Magnetite, HVOF.

E-mail of Corresponding author: a.navidpour@yahoo.com.

مقدمه

و [۵]. زمانی که یک نیمه هادی در معرض تابش با طول موج کم‌تر از لبه جذب آن قرار گیرد الکترون‌ها از لایه ظرفیت آن به لایه رسانش منتقل می‌شوند. زوج الکترون-حفره ایجاد می‌شود که با آب و اکسیژن، منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و یون‌های سوپر اکسید می‌شوند که سبب تخریب آلاینده‌های آلی می‌شوند [۲۲].

از فرآیندهای مختلفی مانند آندایزینگ [۲۳]، رسوب فیزیکی بخار، رسوب شیمیایی بخار، الکتروشیمیایی و سل-ژل به منظور پوشش دهی TiO_2 استفاده شده است. در سال‌های اخیر، فرآیندهای پاشش پلاسمایی (APS) [۲۴] و پاشش سرعت بالا (HVOF) [۲۵] به منظور ایجاد پوشش‌های TiO_2 برای کاربردهای فتوکاتالیتیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در هر دو مورد، ترکیب فازی پوشش ایجاد شده با پودر اولیه متفاوت بوده است (به دلیل دمای بالا در حین فرآیند پوشش دهی و انجام استحاله فازی). استحاله فازی در فرآیند APS منجر به کاهش درصد فاز آاناتاز نسبت به پودر اولیه شده است [۲۴]. این در حالی است که استفاده از فرآیند HVOF باعث افزایش مقدار فاز آاناتاز نسبت به پودر اولیه شده است [۲۵]. با وجود افزایش درصد فاز آاناتاز نسبت به پودر اولیه [۲۵]، TiO_2 پوشش داده شده با استفاده از روش‌های HVOF و APS دارای محدودیت استفاده، تحت تابش پرتو UV بوده‌اند. هر چند که استفاده از فرآیند HVOF در مقایسه با فرآیند APS موجب افزایش راندمان فتوکاتالیتیکی پوشش‌ها شده است (به دلیل درصد آاناتاز بیش‌تر). فتوکاتالیست‌هایی که تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار می‌گیرند یا گاهی ناپایدار بوده (مانند CdS) و یا مانند هماتیت دارای فعالیت فتوکاتالیتیکی کمی هستند، بنابراین از آلاینش نیمه‌هادی‌ها توسط فلزات مختلف به منظور رفع این مشکلات استفاده شده است.

در این پژوهش، فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش‌های کامپوزیتی متشکل از TiO_2 و Fe_3O_4 تولید شده به روش HVOF مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند.

هم‌زمان با صنعتی‌شدن سریع جهان، ترکیبات آلی یکی از عمده‌ترین آلاینده‌ها در تخریب محیط هستند. بنابراین پالایش فاضلاب و هوای آلوده توجه زیادی را در دهه‌های اخیر به خود جلب کرده است بنحوی که کاهش آلودگی‌ها یکی از مهم‌ترین چالش‌های جامعه علمی است. روش‌های بسیاری برای پالایش آب و هوای آلوده به کار گرفته شده است که در این میان تخریب فتوکاتالیتیکی آلودگی‌های آلی سمی و مضر یکی از راهکارهای کارآمد است [۴-۱]. مزایای اصلی این فرآیند عبارتند از [۸-۵]:

- ۱- فتوکاتالیست‌ها جانشین مناسبی برای سیستم‌های متداول پالایش با مصرف انرژی بالا هستند.
- ۲- این فرآیند می‌تواند برای تجزیه ترکیب‌های خطرناک موجود در انواع فاضلاب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.
- ۳- شرایط واکنش فتوکاتالیست‌ها متعادل بوده و به زمان واکنش نسبتاً کوتاهی نیاز دارند.

مواد مختلفی مانند Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnS , ZnO , TiO_2 و WO_3 کامپوزیت‌های آن‌ها در فرآیندهای فتوکاتالیتیکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این بین، TiO_2 متداول‌ترین ماده‌ای است که به عنوان فتوکاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است [۹ و ۸]. تحقیقات نشان داده است که TiO_2 دارای بیش‌ترین فعالیت فتوکاتالیتیکی در بین نیمه‌رساناهای متداول بوده است [۱۰].

در اوایل قرن بیست، تولید صنعتی- تجاری اکسید تیتانیم (TiO_2) به طور گسترده آغاز شده است. اکسید تیتانیم که دارای کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های تولید رنگدانه [۱۱]، رنگ [۱۲]، کرم‌های ضد آفتاب [۱۴ و ۱۳]، خمیردندان [۱۵] و ساخت کاتالیست‌ها [۲۱-۱۶] است به صورت سه فاز بلوری آاناتاز، روتیل و بروکیت وجود دارد. تنها فاز آاناتاز آن دارای فعالیت فتوکاتالیتیکی بسیار خوبی است. شکاف انرژی آاناتاز $3/23$ eV است که در ناحیه UV قرار دارد، لذا استفاده از منبع نور دیگری برای انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش ضروری به نظر می‌رسد [۸]

مواد و روش آزمایش‌ها

ذرات نانو پودر آگلومره و گرانوله شده Degussa P25/20 به عنوان پودر TiO_2 اولیه جهت پوشش‌دهی استفاده شده است. این پودر دارای دو فاز آاناتاز و روتیل بوده به گونه‌ای که متوسط درصد حجمی فاز آاناتاز ۷۵٪ و متوسط درصد حجمی فاز روتیل ۲۵٪ است. متوسط اندازه اولیه ذرات پودر TiO_2 ، ۲۰ nm و متوسط اندازه گرانوله ذرات ۲۰ μm بوده است. از پودر تجاری مگنتیت با خلوص بالا در پوشش‌های کامپوزیتی استفاده شده است و از همزن، برای همگن کردن مخلوط پودری TiO_2 و Fe_3O_4 استفاده شده است. ورق‌های فولاد زنگ نزن ۳۱۶ (به ضخامت ۵ میلی‌متر)، پس از سند بلاست به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

جهت پوشش‌دهی از سیستم پاشش HVOF مدل MET JET3 ساخت شرکت METALLIZATION استفاده شده است. نرخ تغذیه پودر در سیستم، ۸ gt/min بوده و از گاز نیتروژن با دبی ۴ L/min به عنوان گاز حامل پودر استفاده شده است. نرخ جریان گاز اکسیژن، سوخت و فاصله پاشش نیز به ترتیب ۸۰۰ L/min، ۱۲۰ mL/min و ۳۶ cm انتخاب شده‌اند.

به منظور بررسی ساختار کریستالی پودرهای اولیه و پوشش‌ها، آنالیز XRD به کمک دستگاه Philips استفاده شد (با آند از جنس مس و با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و ولتاژ ۴۰ kV). سپس درصد فاز آاناتاز پوشش‌ها به کمک معادله زیر محاسبه شده است [۲۶]:

$$A = \left\{ \frac{1}{1 + 1/265(IR/IA)} \right\} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، A برابر درصد فاز آاناتاز، IA برابر با شدت قوی‌ترین پیک فاز آاناتاز و IR برابر با شدت قوی‌ترین پیک فاز روتیل است. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل Philips X130 جهت بررسی توپوگرافی سطحی و مورفولوژی سطح مقطع پوشش استفاده شده است. ضخامت و درصد تخلخل پوشش‌ها نیز به کمک نرم افزار آنالیز تصویری Image J

تعیین شده‌اند. به منظور بررسی زبری سطح پوشش‌ها از دستگاه زبری سنج Taylor-Hobson استفاده شده است. طیف جذبی پوشش‌ها توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis-NIR مدل JUSCO V-570 بررسی شده است. جهت ارزیابی فعالیت فتوکاتالیتیکی از فتوراکتور گازی دینامیک استفاده شده است (تحت تابش نور فرابنفش و مرئی). نمونه‌ها داخل محفظه‌ای از جنس کوارتز قرار گرفته و هوای حاوی غلظت ۱۳ ppm زایلن با دبی حدود ۲۵۰ میلی لیتر بر دقیقه از روی سطح نمونه عبور داده شده است. سپس برای ثبت تغییرات غلظت آلاینده، از دستگاه Phocheck ساخت شرکت Ion Science استفاده شده است.

نتایج و بحث

درصد پودرهای مصرفی برای تهیه هریک از نمونه‌های پاششی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد آنالیز.

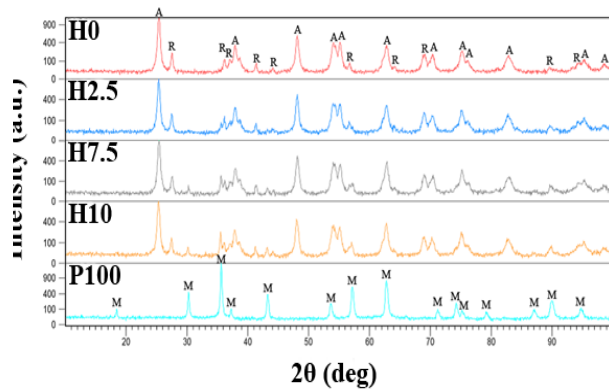
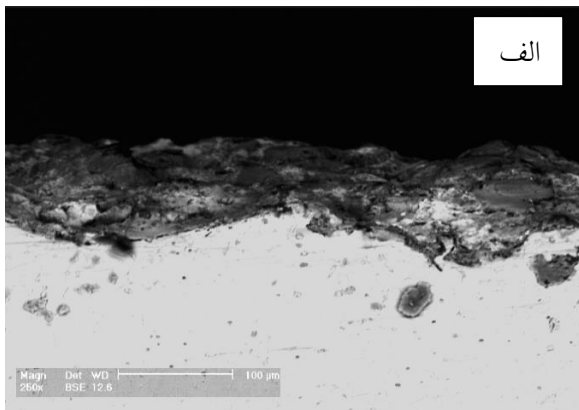
کد نمونه پوششی	ترکیب	کد نمونه پودری
H0	TiO_2	P0
H2.5	TiO_2 -2.5%w Fe_3O_4	P2.5
H7.5	TiO_2 -7.5%w Fe_3O_4	P7.5
H10	TiO_2 -10%w Fe_3O_4	P10
-	Fe_3O_4	P100

الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای مصرفی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد پودر مصرفی TiO_2 دو فازی بوده و دارای فازهای آاناتاز و روتیل است و پودر Fe_3O_4 مصرفی دارای فاز اصلی مگنتیت است.

جدول ۲. درصد فاز آناتاز پوشش‌های ایجاد شده.

کد نمونه پودری (پوشش)	درصد حجمی فاز آناتاز
P0	75
H0	55.3
H2.5	48.1
H7.5	42.2
H10	10.8

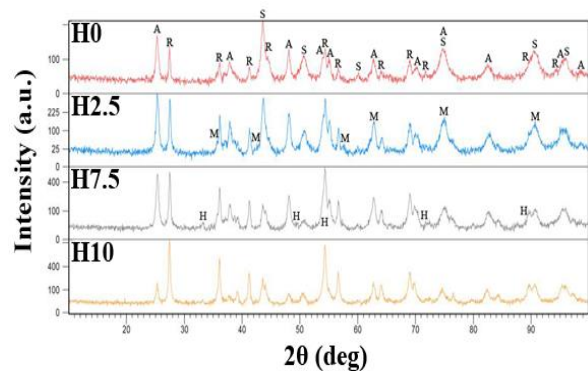
مقدار متفاوت مگنتیت در پودرهای استفاده شده در فرایند پاشش حرارتی باعث تغییر ضخامت پوشش‌ها می‌گردد که این امر بر انجماد پوشش بر روی زیر لایه نیز تأثیر می‌گذارد. در این پژوهش به دلیل تلاش برای بدست آوردن پوشش‌های یکنواخت، تعداد پاس‌ها به مقدار بیش از یک پاس در نظر گرفته شده است که همین امر سبب می‌گردد که پوشش ایجاد شده در پاس اول تحت تأثیر دمای پاس دوم نیز قرار گیرد. این عوامل باعث افزایش میزان فاز روتیل (یا کاهش میزان فاز آناتاز) با افزایش درصد مگنتیت پودر مورد استفاده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پوشش H7.5 در شکل ۳ نشان داده شده است.



A→Anatas , R→Rutile , M → Fe_3O_4

شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای مصرفی.

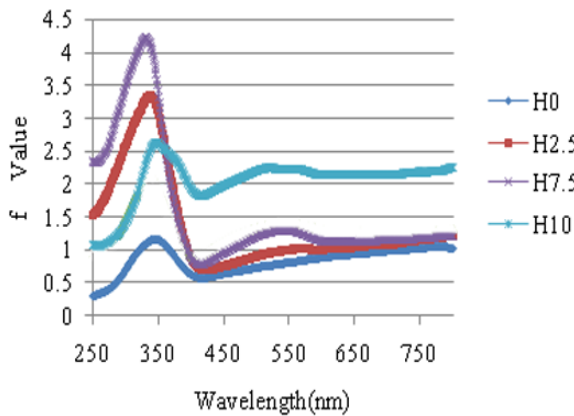
الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های بدست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود عبور ذرات از محدوده حرارتی سبب تغییر شدت نسبی پیک‌های مربوط به فازهای آناتاز و روتیل و در نتیجه تغییر درصد این فازها نسبت به پودر اولیه شده است. فاز هماتیت ($\alpha-Fe_2O_3$) نیز در اثر اکسیداسیون فاز مگنتیت در پوشش‌ها ایجاد شده است. پیک‌های اضافی ایجاد شده در پوشش‌ها مربوط به زیرلایه است که با افزایش ضخامت پوشش‌ها، شدت نسبی این پیک‌ها نیز کاهش یافته است. درصد فاز آناتاز موجود در پوشش‌ها بر اساس رابطه ۱ محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است.



A→Anatas , R→Rutile , M → Fe_3O_4 ,
S→Substrate , H→ Fe_2O_3

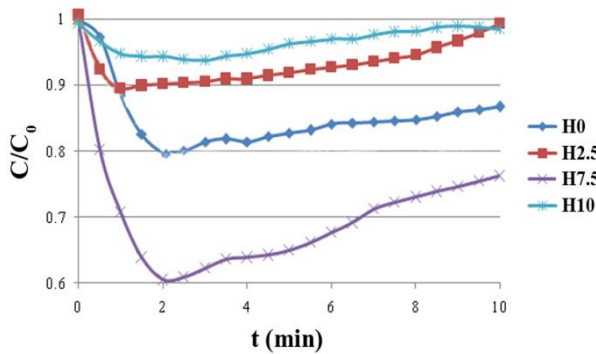
شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌ها.

روتیل، نمودارها به سمت طول موج‌های بلندتر شیفت پیدا می‌نمایند. به هر حال پوشش‌های بهینه از نظر میزان جذب نور UV و مرئی به ترتیب پوشش‌های H7.5 و H10 (به دلیل میزان مگنتیت بیشتر) هستند.

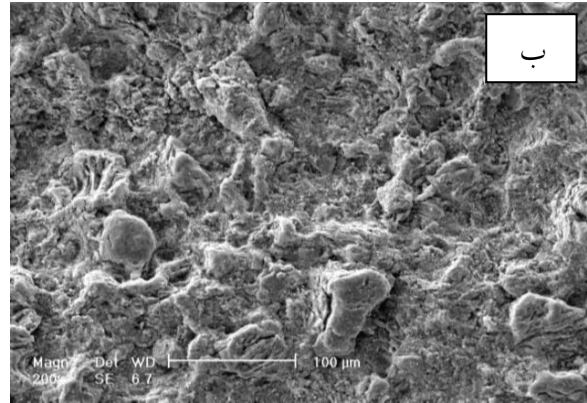


شکل ۴. میزان جذب نور پوشش‌ها.

به منظور ارزیابی فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش‌ها، تجزیه گاز ترکیبی متا، ارتو و پارا زایلن (با درصد برابر) تحت تابش نور UV و مرئی بررسی و مقایسه شده است. شکل ۵، نمودار تغییرات غلظت نسبی گاز زایلن در معرض نور UV نسبت به زمان را نشان می‌دهد (در ۱۰ دقیقه آغازین). نتایج حاکی از آن است که تمام پوشش‌ها دارای توانایی تجزیه گاز زایلن، تحت تابش نور UV هستند.



شکل ۵. نمودار تغییرات غلظت نسبی زایلن تحت تابش نور UV.



شکل ۳. تصویر SEM پوشش H7.5 (الف- سطح مقطع و ب- توپوگرافی سطح).

درصد تخلخل، ضخامت و زبری سطح پوشش‌های مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به کم بودن چگالی پودرهای مصرفی (به خصوص TiO_2) تنها درصدی از ذرات، روی سطح زیرلایه می‌نشینند و در نتیجه ضخامت پوشش‌های بدست آمده کم است (در هر پاس).

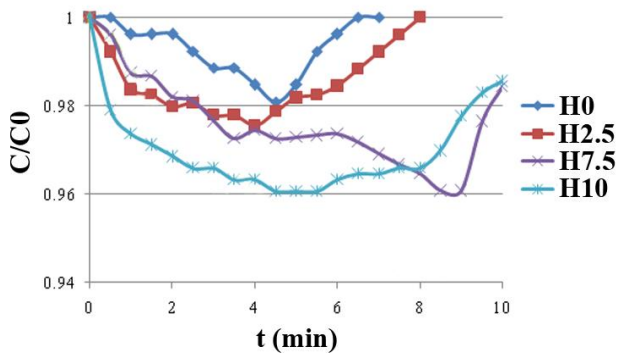
جدول ۳. درصد تخلخل، ضخامت و زبری سطح پوشش‌ها.

کد نمونه	درصد تخلخل (%vol)	ضخامت پوشش (μm)	زبری سطح (μm)
H0	6 ± 1	۲۰-۴۰	۷/۲-۷/۴
H2.5	$1/5 \pm 0/5$	۳۵-۶۵	۷/۸-۸/۷
H7.5	$2/2 \pm 0/5$	۴۰-۵۷	۷/۴-۸/۲
H10	$4/2 \pm 0/2$	۲۵-۳۵	۶/۸-۷/۸

توانایی جذب نور یکی از فاکتورهایی است که بر فعالیت فتوکاتالیتیکی تأثیر می‌گذارد. بدین منظور، توانایی جذب نوری پوشش‌ها توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis-NIR اندازه‌گیری شده است (شکل ۴). این شکل، نشان دهنده جذب بالای نور UV و جذب کم‌تر نور مرئی است. به طور کلی با افزایش زبری و تخلخل سطح و همچنین افزایش درصد فازهای مگنتیت، هماتیت و آاناتاز، مقدار بیشینه نمودارها افزایش می‌یابد و با افزایش میزان فاز

میزان مگنتیت بر فعالیت فتوکاتالیتیکی دارای یک مقدار بهینه بوده است. با افزایش میزان مگنتیت از ۲/۵ به ۷/۵ درصد وزنی، فعالیت فتوکاتالیتیکی افزایش یافته است که علاوه بر دلایل فوق، می‌تواند ناشی از تأثیر مثبت فازهای هماتیت/مگنتیت بر جدایش زوج الکترون-حفره ایجاد شده در فاز آاناتاز باشد. با افزایش بیش‌تر درصد وزنی مگنتیت (از ۷/۵ درصد به ۱۰ درصد)، از یک طرف درصد حجمی فاز آاناتاز کاهش و از طرف دیگر کسر حجمی فازهای مگنتیت/هماتیت با فعالیت فتوکاتالیتیکی ضعیف‌تر از فاز آاناتاز افزایش یافته است که این نیز می‌تواند در کاهش فعالیت فتوکاتالیتیکی نسبت به نمونه H7.5 موثر باشد.

شکل ۷، نمودارهای تغییر غلظت گاز زایلن در مجاورت با پوشش‌ها را تحت تابش نور مرئی نسبت به زمان نشان می‌دهد. نتایج ارزیابی فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش‌ها حاکی از آن است که تمام پوشش‌ها دارای توانایی تجزیه گاز زایلن تحت تابش نور مرئی هستند (حتی به میزان کم).

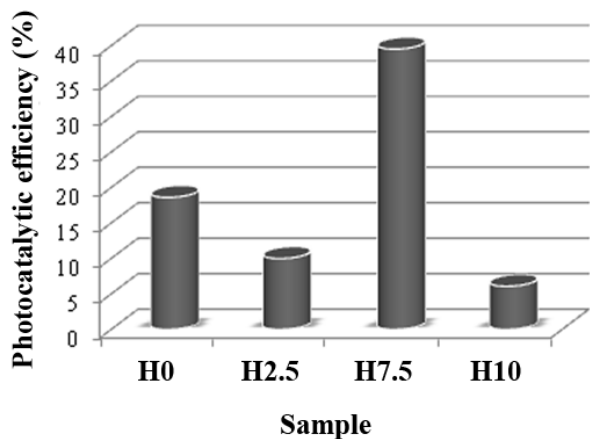


شکل ۷. نمودار تغییرات نسبی زایلن تحت تابش نور مرئی.

بازده فتوکاتالیتیکی نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی در شکل ۸ نشان داده شده است. در این مورد بهترین نمونه از دیدگاه بازده فتوکاتالیتیکی نمونه H10 است.

بازده فتوکاتالیتیکی تحت تابش نور UV به عنوان معیاری از قدرت تجزیه آلاینده‌ها، طبق معادله ۲ محاسبه و در شکل ۶ نشان داده شده است. این معیار، تنها نشان دهنده تأثیر نمونه بر کاهش میزان غلظت آلاینده است. بر این اساس بهترین نمونه از نظر بازده فتوکاتالیتیکی، نمونه H7.5 است.

$$[(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (2)$$



شکل ۶. نمودار ستونی بازده فتوکاتالیتیکی پوشش‌ها تحت تابش نور UV.

نمونه H7.5 که دارای کم‌ترین ثابت فتوکاتالیتیکی و یا به عبارت دیگر بیشترین فعالیت فتوکاتالیتیکی و بیشترین بازده است نمونه‌ای است که در مقایسه با دیگر نمونه‌ها دارای حد متوسطی از فاز آاناتاز، درصد تخلخل و زبری است. تفاوت اساسی این نمونه با نمونه‌های دیگر، میزان جذب طیف UV بالا و ضخامت بالاتر است که آن را نسبت به نمونه‌های دیگر متمایز می‌نماید. این عوامل، دلایل مناسبی برای فعالیت فتوکاتالیتیکی و بازده بیشتر این نمونه است. در مورد نمونه H2.5 که سومین بازده بالا را در بین نمونه‌ها دارد شاخص‌ترین مشخصه، جذب نور UV و ضخامت بالا است. اما در مورد نمونه H10 که کم‌ترین مقدار بازده فتوکاتالیتیکی را به خود اختصاص داده است کم‌ترین مقدار فاز آاناتاز و زبری سطح، گزارش شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تأثیر مثبت افزایش

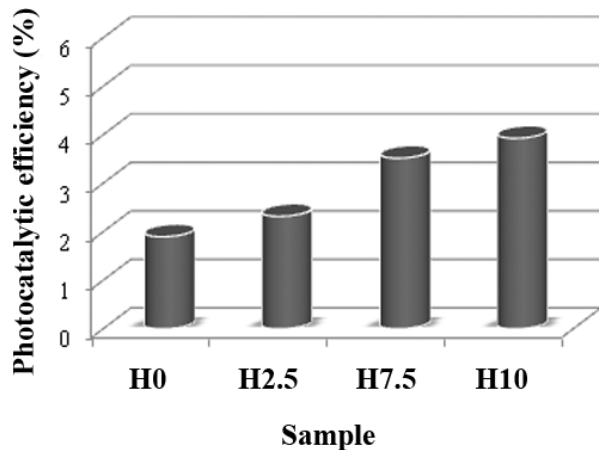
- ۱- ساخت پوشش فتوکاتالیست از مخلوط پودرهای TiO_2 و Fe_3O_4 توسط فرآیند HVOF امکان‌پذیر است (تحت تابش نور مرئی و UV).
- ۲- با افزودن Fe_3O_4 ، امکان افزایش میزان جذب نور در محدوده UV نسبت به TiO_2 خالص وجود دارد.
- ۳- با افزودن Fe_3O_4 ، امکان افزایش میزان جذب نور در محدوده مرئی نسبت به TiO_2 خالص وجود دارد.

تشکر و قدردانی

از شرکت پودر افشان و دانشکده بهداشت دانشگاه اصفهان به دلیل فراهم نمودن شرایط و امکانات لازم برای پوشش-دهی نمونه‌ها و نیز انجام آزمون فتوکاتالیتیکی تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

مراجع

1. S. Baruah, R. F. Rafique and J. Dutta, *Visible light photocatalysis by tailoring crystal defects in zinc oxide nanostructures*, World Scientific, 3(2008)399-407.
2. G. J. Yang, C. J. Li, F. Han and A. Ohmori, *Microstructure and photocatalytic performance of high velocity oxy-fuel sprayed TiO_2 coatings*, Thin Solid Films, 466(2004)81-85.
3. F.-L. Toma, G. Bertrand, S. Begin, C. Meunier, O. Barres, D. Klein and C. Coddet, *Microstructure and environmental functionalities of TiO_2 supported photocatalysts obtained by suspension plasma spray*, Applied Catalysis B: Environmental, 68(2006)74-84.
4. F.-L. Toma, G. Bertrand, S. O. Chwa, D. Klein, H. Liao, C. Meunier and C. Coddet, *Microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO_2 and TiO_2 -Al coatings elaborated by HVOF spraying for the nitrogen oxides removal*, Materials Science and Engineering: A, 417(2006)56-62.
5. N. Daneshvar, D. Salari and A. R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an*



شکل ۸. نمودار ستونی بازده فتوکاتالیتیکی پوشش‌ها تحت تابش نور مرئی.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود تحت تابش نور مرئی فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش‌ها به ترتیب با افزایش درصد وزنی مگنتیت افزایش یافته است. میزان فازهای آناز و روتیل (به تنهایی) تأثیر چندانی بر فعالیت فتوکاتالیتیکی پوشش‌ها تحت تابش نور مرئی ندارد زیرا میزان جذب و فعالیت فتوکاتالیتیکی این فازها در محدوده تابش نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) محدود می‌باشد. البته لازم به ذکر است که وجود این فازها می‌تواند بر جدایش زوج الکترون-حفره ایجاد شده تأثیر بگذارد (حتی تحت تابش نور مرئی).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای تولید پوشش فتوکاتالیتیکی TiO_2 - Fe_3O_4 از فرآیند پاشش حرارتی HVOF استفاده شده است. جهت حصول پوشش با فعالیت فتوکاتالیتیکی بالا، تغییر مقدار اکسید آهن (Fe_3O_4) مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه‌های پوشش داده شده تحت آزمون‌های مختلف مانند SEM, XRD, اسپکتروفتومتر UV-Vis و در نهایت آزمون تعیین فعالیت فتوکاتالیتیکی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده به صورت زیر جمع بندی می‌گردد:

oxides in UV sunscreen creams, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 22(2000)301-306.

14. R. Zallen and M. P. Moret, *The optical absorption edge of brookite TiO_2* , Solid State Communications, 137(2006)154-157.

15. S. A. Yuan, W. H. Chen and S. S. Hu, *Fabrication of TiO_2 nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine*, Materials Science and Engineering: C, 25(2005)479-485.

16. N. Arconada, A. Duran, S. Suarez, R. Portela, J. M. Coronado, B. Sanchez and Y. Castro, *Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO_2 -anatase thin films prepared by sol-gel*, Applied Catalysis B: Environment, 86(2009)1-7.

17. J. M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis, fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, 53(1999)115-119.

18. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chemical Reviews, 95(1995)69-96.

19. N. Serpone and E. Pelizzetti, *Photocatalysis fundamentals and applications*, Wiley, New York, 1989.

20. A. Zachariah, K. V. Baiju, S. Shukla, K. S. Deepa, J. James and K. G. K. Warriar, *Synergistic effect in photocatalysis as observed for mixed-phase nanocrystalline titania processed via sol-gel solvent mixing and calcinations*, The Journal of Physical Chemistry C, 112(2008)11345-11356.

21. N. Wetchakun and S. Phanichphant, *Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method*, Current Applied Physics, 8(2008)343-346.

22. C. Lee, H. Choi, C. Lee and H. Kim, *Photocatalytic properties of nanostructured TiO_2 plasma sprayed coating*, Surface and Coatings Technology, 173(2003)192-200.

alternative catalyst to TiO_2 , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162(2004)317-322.

6. N. Daneshvar, D. Salari and A. R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157(2003)111-116.

7. A. Akyol, H. C. Yatmaz, M. Bayramoglu, *Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions*, Applied Catalysis B: Environmental, 54(2004)19-24.

۸. جمال اکرم، غلامپور اکبر، تباردرزی سیمین و رضایی عباس، بررسی کاربرد فتوکاتالیست‌ها و نانو فتوکاتالیست‌ها در حذف آلاینده‌های زیست محیطی و مکانیسم اثر آن‌ها، اولین همایش تخصصی محیط زیست، دانشگاه تهران، ۱۳۸۵.

9. Z. Jinkai, *Modified titanium dioxide (TiO_2) photocatalysts for the degradation of organic pollutants in wastewater*, department of chemical and biomolecular engineering, national university of Singapore, 2007.

10. F. Sayilkan, M. Asilturk, P. Tatar, N. Kiraz, S. Sener, E. Arpac and H. Sayilkan, *Photocatalytic performance of Sn-doped TiO_2 nanostructured thin films for photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and VIS-lights*, Materials Research Bulletin, 43(2008)127-134.

11. G. Pfaff and P. Reynders, *Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments*, Chemical Reviews, 99(1999)1963-1981.

12. J. H. Braun, A. Baidins and R. E. Marganski, *TiO_2 pigment technology: a review*, Progress in Organic Coatings, 20(1992)105-138.

13. A. Salvador, M. C. Pascual-Marti, J. R. Adell, A. Requeni and J. G. March, *Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic*

۲۳. حسینی میرقاسم و مومنی هامانه محمد حسن، تهیه فوتوکاتالیزتهای Pt-TiO_2 : مورفولوژی و خواص خود تمیزشوندگی الکترودها، علوم و مهندسی سطح، ص ۴۸-۴۱، ۱۳۹۱.

24. M. Bozorgtabar, M. Rahimipour, M. Salehi and M. Jafarpour, *Structure and Photocatalytic Activity of TiO_2 Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying*, Surface and Coatings Technology, 205(2011)S229-S231.

25. M. Bozorgtabar, M. Rahimipour and M. Salehi, *Novel photocatalytic TiO_2 coatings produced by HVOF thermal spraying process*, Materials letters, 64(2010)1173-1175.

26. R.A. Spurr and H. Myers, *Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer*, Analytical Chemistry, 29(1957)760-762.