

آلایش ساختاری نانوالیاف تیتانیا با نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا جهت بهبود خواص و عملکرد فتوکاتالیستی در تصفیه پساب رنگی

زانیار حسن زاده، فرهاد رحمانی*، مهرداد خامفروش، روجیار اکبری سنه، اوین زندگی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران.

F.rahmanichiyane@uok.ac.ir

چکیده

در پژوهش حاضر، تأثیر آلایش ساختاری نانوالیاف تیتانیا با مقادیر مختلف از نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا بر خواص و کارایی فتوکاتالیستی در فرآیند تصفیه آب آلوده به آلاینده رنگی متیل اورانژ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. بدین منظور، در ابتدا نانوذرات کامپوزیتی حاوی ۳۰ wt.% سریا با استفاده از روش تلقیح سنتز شدند و سپس مقادیر متفاوتی از آن (۰، ۱، ۲/۵ و ۵ wt.%) در محلول پیش ساز تیتانیا پراکنده شده و برای تهیه نانوالیاف تیتانیا آلاینده به نانوذرات الکترورسی شدند. نانوذرات سریا-آلومینا و نانوالیاف کامپوزیتی بهینه با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM/EDX و PL مشخصه یابی شدند. تشکیل فازهای کریستالی سریا و آلومینا و نیز شناسایی عناصر اکسیژن، آلومینیوم و سریم در آنالیزهای XRD و EDX صحت سنتز نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا را تأیید کردند. نتایج آنالیزهای شناسایی نشان دادند که آلایش ساختاری نانوالیاف تیتانیا با مقدار مناسب از نانوذرات سریا-آلومینا اگرچه سبب تغییر محسوسی در ساختار کریستالی تیتانیا نمی شود، ولی میزان بازترکیبی حامل های بار را کاهش می دهد. ناهمگنی سطح مقطع نانوالیاف و نیز شناسایی عناصر آلومینیوم و سریم مؤید حضور نانوذرات سریا-آلومینا در ساختار نانوالیاف تیتانیا بودند. با توجه به نتایج عملکردی، مشخص شد که آلایش ساختاری با نانوذرات ظرفیت جذب نانوالیاف تیتانیا را افزایش می دهد. علاوه، ۱ wt.% به عنوان مقدار بهینه نانوذرات سریا-آلومینا جهت آلایش ساختاری نانوالیاف انتخاب شد. این نانوالیاف توانست در مدت زمان ۲ ساعت تابش نور UV تقریباً ۷۴٪ از آلاینده رنگی را تخریب نماید. با افزایش مقدار نانوذرات، راندمان حذف نانوالیاف به تدریج کاهش یافت که می توان آن را به کاهش تعداد سایت های فعال در دسترس و مسدود شدن سایت های تیتانیا با نانوذرات و نیز احتمالاً افزایش میزان بازترکیبی جفت های الکترون-حفره نسبت داد. بررسی مدل های سینتیکی مختلف برای نانوالیاف آلایش یافته بهینه نشان داد که نتایج حاصل از تجزیه نوری متیل اورانژ با مدل سینتیکی مرتبه اول بیشترین مطابقت را دارد ($R^2 > 0.99$).

واژگان کلیدی: نانوالیاف TiO_2 ، نانوذرات $CeO_2-Al_2O_3$ ، تخریب فتوکاتالیستی، آلاینده متیل اورانژ، مطالعات سینتیکی

۱- مقدمه

*استادیار مهندسی شیمی - عهده دار مکاتبات (F.rahmanichiyane@uok.ac.ir)

توسعه روزافزون شهرها و رشد جمعیت سبب بهره‌برداری، مصرف و تخلیه گسترده منابع طبیعی شده است که این دلایل منجر به کمبود چشمگیر منابع و آلودگی محیط زیست می‌شود [۱]. آلودگی محیط زیست شامل آلودگی آب، آلودگی خاک و آلودگی جوی است. از این میان، آلودگی آب به عنوان مهم‌ترین خطر شناخته شده است [۲ و ۳]. در میان آلودگی‌های مختلف، موضوع آلودگی رنگ‌ها نگرانی قابل توجهی را به وجود آورده است چراکه حدود ۱۷ تا ۲۰٪ از آلودگی آب را در مقیاس جهانی به خود اختصاص می‌دهد [۴]. رنگ‌ها از طیف وسیعی از بخش‌ها مانند رنگرزی، نساجی، مواد غذایی، آرایشی، پلاستیک، داروسازی، عکاسی و صنایع کاغذ به وجود می‌آیند که برای پیشرفت اقتصادی کشورهای نوظهور حیاتی هستند [۵ و ۶]. ترکیبات رنگ می‌توانند مشکلات مختلفی بر سلامت انسان از جمله تحریک چشم، آسم، آلرژی و مشکلات دستگاه تنفسی داشته باشند. علاوه بر این، این ترکیبات دارای پتانسیل سمی، سرطان‌زایی یا جهش‌زایی برای موجودات زنده هستند. رنگ‌ها مانع ورود نور خورشید به محیط آبی می‌شوند، مکانیسم ذاتی فتوسنتز را مختل می‌کنند و در نتیجه منجر به کاهش اکسیژن برای ماهی‌ها و سایر میکروارگانیسم‌های آبی می‌شود. علاوه بر این، حضور این پساب‌های رنگ‌دانه‌دار می‌تواند منجر به تشکیل مواد مضر از طریق هیدرولیز، اکسیداسیون یا سایر فرآیندهای شیمیایی در محیط پساب شود. در نتیجه، حذف رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی برای حفظ سلامت انسان و اکوسیستم آبی ضروری است [۷]. در میان رنگ‌های مختلفی که مورد استفاده قرار می‌گیرند، متیل اورانژ (MO) یک رنگ آزو آنیونی است که به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شود و می‌تواند محیط زیست را آلوده کند چراکه به راحتی در آب حل می‌شود و وارد زنجیره غذایی می‌شود [۸ و ۹].

روش‌های مختلفی برای حذف و کاهش این ترکیبات رنگی قبل از انتشار آن‌ها در محیط استفاده شده است. استفاده از روش‌های مرسوم تصفیه پساب‌های رنگی به دلیل ناکارآمدی، مصرف انرژی، اثرات زیست محیطی و چالش‌های عملیاتی محدود شده‌اند. در سال‌های اخیر، تکنیک‌های اکسیداسیون پیشرفته و بویژه فرآیند فتوکاتالیستی یک مسیر جدید برای تصفیه و مدیریت آلاینده‌های آلی پایدار ارائه کرده است. این فرآیند به دلیل توانایی آن در تجزیه رنگ‌ها به دی اکسید کربن و آب، عدم تولید ماده ثانویه مضر و نیز مصرف کم انرژی، به عنوان روشی بسیار مطلوب در نظر گرفته می‌شود [۱۰]. نیمه‌رساناهای متعددی همچون ZnO ، TiO_2 ، ZnS ، BiOI و Fe_2O_3 برای تصفیه پساب رنگی استفاده شده است [۱۱]. در این میان، TiO_2 به دلیل قابلیت‌های فتوکاتالیستی ذاتی، پایداری حرارتی-شیمیایی، خاصیت اکسیدکنندگی قوی، سازگاری با محیط زیست، ماهیت غیرسمی و مقرون به صرفه بودن، به عنوان یک فتوکاتالیست امیدوارکننده شناخته می‌شود [۱۲-۱۴]. با این حال، استفاده از نانوذرات TiO_2 بنیان چندین عیب را نشان داده و با محدودیت‌هایی همراه می‌باشد. تمایل به انباشت در محلول، هزینه بالای بازیافت و نیز مشکل بودن جداسازی نانوذرات می‌تواند علاوه بر این که کاربردهای عملی آن‌ها را در هنگام استفاده در محیط‌های آبی محدود می‌کند بلکه می‌تواند به طور بالقوه‌ای منجر به آلودگی ثانویه آب‌ها شوند [۱۵-۱۸]. در چند سال گذشته تلاش‌های قابل توجه و مستمری جهت غلبه بر این چالش‌ها انجام شده است. یکی از کارهای صورت گرفته، استفاده از نانو ساختارهای یک بعدی چون نانوالیاف است. این مواد دارای ویژگی‌های عملکردی منحصر به فردی از جمله چگالی کم، نسبت ابعاد بزرگ، تحرک بالای الکترون، انتقال سریع الکترون‌ها در یک جهت، انتقال مؤثر حامل‌های بار و توانایی جداسازی مناسب هستند [۱۹-۲۱]. از سوی دیگر، چیدمان تصادفی نانوالیاف در ساختار شبکه‌ای آن‌ها انتقال واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را تسهیل می‌کند [۲۲ و ۲۳]. علاوه بر این، TiO_2 به شکل نانوالیاف، می‌تواند بسیار بهتر از شکل نانوذرات خود در کاربردهای تخریب نوری عمل کند. در چند دهه گذشته، روش‌های مختلفی برای سنتز نانوالیاف استفاده شده‌اند که در این میان، روش الکتروریسی به عنوان یک رویکرد همه‌کاره و مقرون به صرفه برای تولید نانوالیاف (NFs) با ترکیبات، ابعاد و ساختارهای قابل کنترل معرفی شده است [۲۴ و ۲۵]. در مقایسه با سایر تکنیک‌های ساخت نانوالیاف، روش الکتروریسی به دلیل پیوسته بودن فرآیند سنتز، سهولت، شرایط ملایم، هزینه کم، تخلخل بالا، تکرارپذیری بالا و انعطاف‌پذیری در کنترل قطر الیاف، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این خصوص، Liu و همکاران عملکرد نانوالیاف TiO_2 و نانوذرات آن را در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی رودامین B (RhB) مورد

مطالعه قرار دادند. در نتیجه تغییر مورفولوژی ساختار TiO_2 میزان تخریب نوری آلاینده رنگی تقریباً ۲۰٪ افزایش یافت. ساختار و مورفولوژی نانوالیاف موجب جداسازی بهتر بارها و کاهش نوترکیبی الکترون-حفره تولید شده می‌شود که محققان این دلایل را عامل کارایی بالای این فتوکاتالیست در نظر گرفته‌اند [۲۶]. عملکرد نانوالیاف TiO_2 برای حذف آلاینده آبی پایه ۲۶ (Basic blue 26) با نانوذرات TiO_2 توسط Doh و همکاران مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج تست‌های راکتوری نشان داد که فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف با نانوذرات قابل مقایسه است [۲۷]. Choi و همکاران نانوالیاف TiO_2 مزومتخلخل با مساحت بالا را با استفاده روش از الکتروریسی سنتز کردند. مقایسه راندمان فتوکاتالیستی بین نانوالیاف TiO_2 و نانوذرات TiO_2 نشان داد که نانوالیاف فعالیت فتوکاتالیستی بسیار بهتری دارد [۲۸]. Quang و همکاران عملکرد فتوکاتالیست‌های نانوالیاف TiO_2 و پودر تجاری TiO_2 (P-25) را در فرآیند تخریب نوری متیلن بلو مورد بررسی قرار دادند. در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه تابش، ۶۸٪ از آلاینده رنگی توسط پودر تجاری دی اکسید تیتانیوم حذف شد در حالی که تحت همان شرایط ۹۰٪ از این آلاینده با نانوالیاف تخریب گردید [۲۹]. بنابراین با توجه به تحقیقات صورت گرفته می‌توان متوجه شد که با سنتز دی اکسید تیتانیوم به صورت نانوالیاف نه تنها کارایی آن بهبود می‌یابد بلکه مشکل جداسازی از محلول واکنش نیز تا حدودی رفع خواهد شد که گامی مؤثر در راستای توسعه کاربرد عملی فرآیند فتوکاتالیستی خواهد بود.

از جمله دیگر چالش‌هایی که در کاربرد نانوساختارهای تیتانیا بنیان وجود دارد، نرخ بالای نوترکیبی جفت‌های الکترون-حفره، میزان بالای انرژی شکاف باند و نیز میزان جذب پایین آلاینده‌ها توسط آن‌ها است که به شدت بر کارایی فتوکاتالیستی تأثیرگذار می‌باشد [۳۰ و ۳۱]. سرعت نوترکیبی سریع مانع از واکنش شیمیایی می‌شود، زیرا طول عمر حامل‌های بار بسیار کوتاه است، یعنی حدود ۳۰ ثانیه، که برای واکنش‌های فتوکاتالیستی کافی نیست [۳۲]. به جهت رفع یا به حداقل رساندن این چالش‌ها پیشنهاد شده است که نانوذرات با خواص نوری و یا جذبی به ساختار این نانومواد اضافه شوند. Tai و همکاران، فتوکاتالیست‌های سه گانه $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش الکتروریسی به همراه فرآیند هیدروترمال سنتز کردند و عملکرد آن را در فرآیند تخریب نوری آلاینده تتراسایکلین و متیل اورانژ مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که با استفاده از ترکیب درصد بهینه فتوکاتالیست، ۹۵/۴٪ از آلاینده تتراسایکلین و ۹۶/۲٪ از متیل اورانژ تحت ۲ ساعت تابش نور تخریب شده است. ادعا شده است که این عملکرد بهبود یافته می‌تواند به سبب کاهش مؤثر میزان بازترکیبی حامل‌های بار در نتیجه اضافه کردن نانوذرات به ساختار نانوالیاف اتفاق افتاده باشد [۳۳]. امینی و همکاران فتوکاتالیست‌های اکسید روی-بنتونیت را با استفاده از روش الکتروسانتریفیوژ سنتز کردند و تأثیر افزودن نانوذرات بنتونیت را بر عملکرد نانوالیاف ZnO در فرآیند فتوکاتالیستی تجزیه آلاینده کشاورزی بنتازون مورد مطالعه قرار دادند. آنالیز PL نشان داد که نانوذرات بنتونیت می‌توانند از نوترکیبی جفت‌های الکترون-حفره جلوگیری کنند و به افزایش میزان جذب آلاینده به عنوان یکی از مراحل اصلی در فرآیند هتروژنی کمک نماید. پس از ۲ ساعت تابش، بازده حذف بنتازون از تقریباً ۸۵٪ توسط نانوالیاف ZnO خالص به ۱۰۰٪ توسط نانوالیاف کامپوزیتی حاوی wt.% ۵ بنتونیت افزایش یافته است [۳۴]. نانوذرات CuO بر روی نانوالیاف TiO_2 توسط مرادی و همکاران تعبیه شدند و عملکرد آن‌ها به منظور حذف آلاینده تتراسایکلین بررسی شدند. نانوالیاف کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ توانست ۸۶٪ از تتراسایکلین را تحت شرایط بهینه حذف کند که تقریباً ۲ برابر بیشتر از نانوالیاف TiO_2 خالص بود. نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی مشخص کردند که این عملکرد بهبود یافته می‌تواند به سبب کاهش نوترکیبی حامل‌های بار و تسهیل جداسازی جفت‌های الکترون-حفره در نتیجه تعبیه نانوذرات CuO در نانوالیاف TiO_2 و تشکیل ساختار اتصال ناهمگون باشد [۳۵]. Lin و همکاران نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم-نیتريد بور (BN) را برای جذب و اکسیداسیون فتوکاتالیستی ایبوپروفن گزارش کردند. آن‌ها دریافتند که اضافه کردن نیتريد بور به نانوالیاف جذب نور را بهبود می‌بخشد، جذب مولکول‌های ایبوپروفن را افزایش می‌دهد و جداسازی جفت‌های الکترون-حفره القا شده با نور را ارتقا می‌دهد، بنابراین به طور قابل توجهی نرخ تخریب فتوکاتالیستی ایبوپروفن را افزایش می‌دهد [۳۶]. تجزیه فتوکاتالیستی رودامین B برای ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی ساختارهای اتصال ناهمگون $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ همراه با

نانوالیاف TiO_2 خالص و همچنین پودر تجاری دی اکسید تیتانیوم توسط CaO و همکاران بررسی شد. به طور کلی، ساختارهای اتصال ناهمگون $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ فعالیت فتوکاتالیستی بهبود یافته‌ای را در مقایسه با نانوالیاف TiO_2 و پودر تجاری نشان دادند. آن‌ها دریافتند که الکترون‌های برانگیخته شده توسط نور در شبکه TiO_2 می‌توانند تحت عملکرد میدان الکتریکی داخلی به شبکه CeO_2 منتقل شوند، که جداسازی جفت‌های الکترون-حفره را در TiO_2 و در نهایت فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد [۳۷].

با توجه به مطالعات بررسی شده در ارتباط با نانوذرات تعبیه شده در ساختار نانوالیاف به نظر می‌رسد که استفاده از نانوذرات کامپوزیتی که هم نیمه‌رسانا بوده و هم قابلیت جذب بالایی داشته باشند در بهبود عملکرد و کارایی فتوکاتالیستی نانوالیاف تیتانیا بیشتر تأثیرگذار باشد.

نیمه‌رسانای CeO_2 با توجه به خصوصیات فیزیکی-شیمیایی برجسته آن همچون غیرسمی بودن، عدم خوردگی نوری و قابلیت اکسیداسیون قوی همراه با پایداری شیمیایی بالا، به عنوان یک فتوکاتالیست عالی برای تخریب رنگ‌های آلی معرفی شده است [۳۸ و ۳۹]. در این نیمه‌رسانا وجود جفت‌های Ce^{4+} و Ce^{3+} به کاهش مؤثر بازترکیبی حامل‌های بار کمک می‌کند. در حالی که Ce^{4+} به عنوان مکان‌های به دام انداختن الکترون عمل می‌کند، جای خالی اکسیژن در شبکه CeO_2 به عنوان محل به دام انداختن حفره‌ها عمل می‌کند، که هر دو عامل، فرآیند جداسازی جفت‌های الکترون-حفره را ترویج می‌کنند. با این حال، به دلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات CeO_2 ، آن‌ها به راحتی در کاربردهای عملی دچار تجمع می‌شوند، که منجر به کاهش قابل توجه در عملکرد کاتالیستی می‌شود [۴۰ و ۴۱]. بنابراین، راه ممکن برای بهبود عملکرد فتوکاتالیستی، تثبیت آن‌ها بر روی یک بستر متخلخل است که می‌تواند مکان‌های فعال سطحی را افزایش دهد و سایت‌های فعال بیشتری را در دسترس مولکول‌های آلاینده و واکنش-دهنده‌ها قرار دهد [۴۲]. از سوی دیگر، آلومینا (Al_2O_3) یک اکسید فلزی شکاف وسیع است که فازهای کریستالی مختلف با کاربردهای متنوع در جذب، فتوکاتالیست و سایر زمینه‌ها دارد [۴۳ و ۴۴]. علاوه بر این، آلومینا یک ماده اقتصادی و سازگار با محیط زیست است. فاز کریستالی گاما آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) به دلیل ویژگی‌هایی چون تخلخل زیاد، مساحت سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی و اسیدیته سطح از پتانسیل بالایی به عنوان جاذب و بستر کاتالیستی و فتوکاتالیستی برخوردار است [۴۵]. تأیید شده است که کامپوزیت‌های $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌توانند به عنوان فتوکاتالیست برای تجزیه نوری آلاینده‌های آلی عمل کنند [۴۶ و ۴۷]. بنابراین و با توجه به مطالب ارائه شده به نظر می‌رسد که استفاده از نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا با توجه به عملکرد فتوکاتالیستی مناسب، ظرفیت جذب بالا، ارزان و در دسترس بودن گزینه مناسبی برای ادغام در ساختار نانوالیاف می‌باشد.

در پژوهش حاضر برای اولین بار، نانوالیاف TiO_2 آلاینده با مقادیر مختلف نانوذرات $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش الکترورسی سنتز و خواص و عملکرد فتوکاتالیستی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند. بدین منظور در ابتدا نانوذرات کامپوزیتی $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش تلقیح تهیه و مقادیر مختلفی از آن (۱، ۲/۵ و ۵ wt.%) به محلول الکترورسی اضافه شدند. خواص سطحی، ساختاری و نوری نانوالیاف تیتانیای خالص و آلاینده با ۱ wt.% از نانوذرات کامپوزیتی با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM/EDX و PL مورد بررسی قرار گرفته و توانایی فتوکاتالیستی تمامی نمونه‌ها در فرآیند تجزیه نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ ارزیابی گردید. در نهایت، مطالعات سینتیکی بر روی فتوکاتالیست با محتوای بهینه نانوذرات کامپوزیتی انجام گرفت.

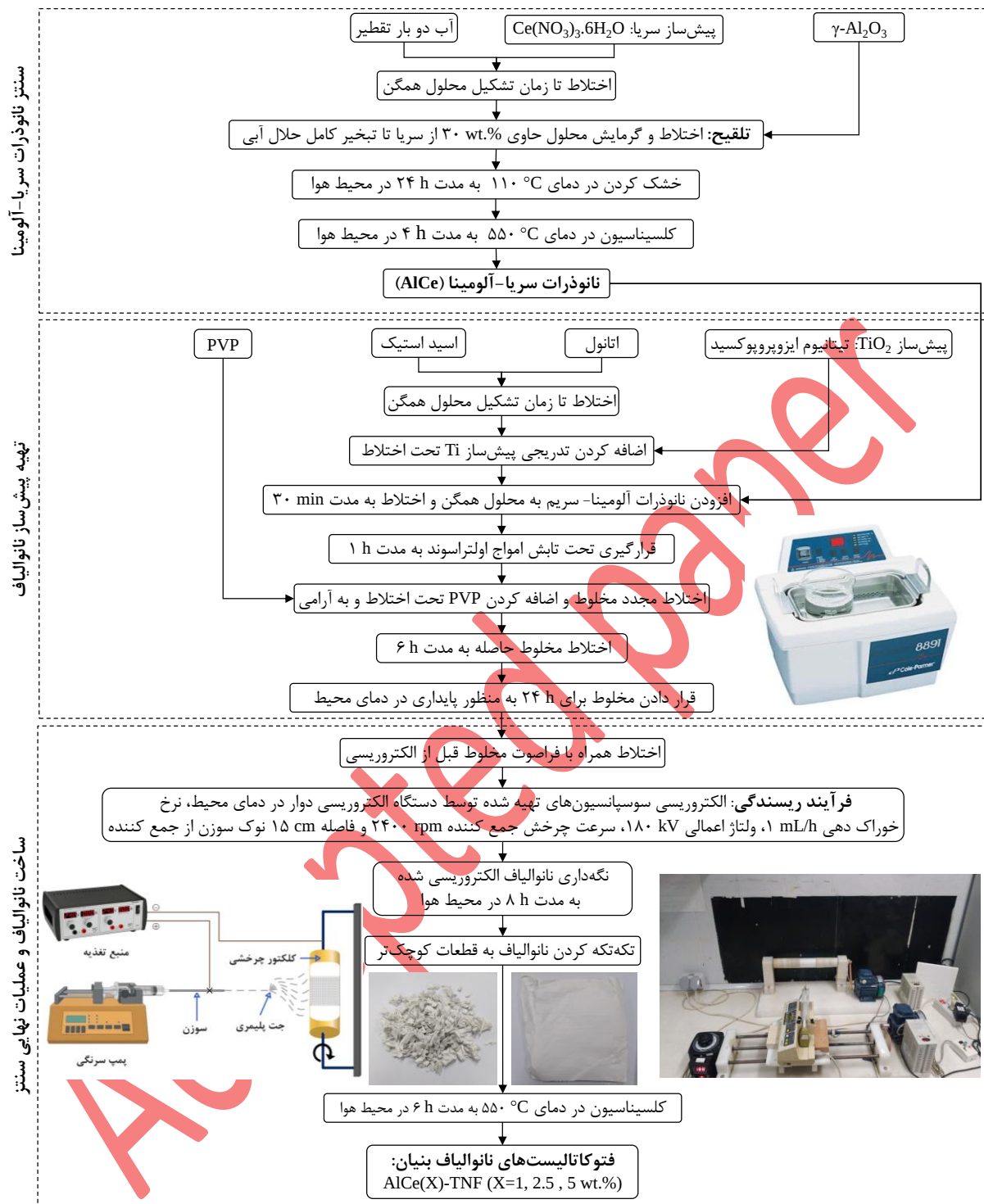
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در پژوهش حاضر، تیتانیوم ایزوپروپوکسید ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Samchun/Korea, 99%)، پلی وینیل پیرولیدون (C_6H_9NO)، اتانول (C_2H_5OH , Merck/Germany, 99.99%) و استیک اسید (CH_3COOH , Merck/Germany, 99.99%) به ترتیب تحت عنوان پیش‌ماده دی اکسید تیتانیوم، قالب‌ساز و حلال مورد استفاده قرار گرفتند. افزون بر این، نیترات سریم شش آبه ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Merck/Germany) به عنوان پیش‌ساز سریا و نیز گاما-آلومینا ($\gamma-Al_2O_3$) به منظور سنتز نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا استفاده شدند. متیل اورانژ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, Merck/Germany) نیز به عنوان آلاینده هدف مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- سنتز نانوالیاف تیتانیای آلایش یافته با نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا

به منظور سنتز فتوکاتالیست‌های تیتانیا بنیان الکترورسی شده در ابتدا ضروری است نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا سنتز گردند که برای این کار از روش تلقیح استفاده شد. بدین منظور، در قدم اول، محلولی با غلظت مناسب از نیترات سریم شش آبه ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) در آب دو بار تقطیر تهیه شد. سپس مقدار مناسبی از آلومینا به محلول اضافه شده و حدوداً ۳ ساعت تحت اختلاط و گرمادهی قرار گرفتند. در ادامه، مخلوط حاصل شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای $110^\circ C$ خشک و در دمای $550^\circ C$ به مدت ۴ ساعت تحت جریان هوا کلسینه شد. نانوذرات حاصل شده حاوی ۳۰ wt.% از نیمه‌رسانا سریا است. در ادامه، نانوالیاف فتوکاتالیستی تیتانیا بنیان حاوی درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات سریا-آلومینا با استفاده از روش الکترورسی سنتز گردیدند. بدین منظور، مقادیر معینی از اتانول و استیک اسید با نسبت وزنی ۲ به ۱ مخلوط شدند تا محلول کاملاً همگنی حاصل شود (محلول ۱). سپس، مقدار مناسبی از تیتانیوم ایزوپروپوکسید به محلول ۱ اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت. پس از ایجاد یک ترکیب یکنواخت، مقدار معینی از نانوذرات سنتز شده در مرحله قبل، به آرامی به محلول اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط مخلوط شدند. برای توزیع یکنواخت نانوذرات داخل محلول، به مدت ۱ ساعت سوسپانسیون با استفاده از حمام اولتراسوند فراصوت شد و پس از گذشت مدت زمان معین، سوسپانسیون حاصل به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. پس از آن، قالب‌ساز پلیمری PVP به آرامی و تحت اختلاط شدید به محلول حاصل، اضافه شد. سوسپانسیون آماده شده به جهت اختلاط کامل به مدت ۶ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از اتمام مدت زمان لازم، با هدف پایداری و از بین رفتن حباب‌های ریز، سوسپانسیون به مدت یک شبانه روز در دمای محیط قرار داده شد. قبل از آغاز فرآیند الکترورسی، مخلوط‌های حاصل شده حاوی نانوذرات به مدت ۱ ساعت فراصوت شد. در مرحله بعد، سوسپانسیون‌های حاصله با استفاده از دستگاه الکترورسی و تحت شرایط: نرخ خوراک‌دهی محلول پیش‌ساز ۱ mL/h، فاصله میان نوک سوزن تا جمع‌کننده ۱۵ cm، سرعت جمع‌کننده ۲۴۰۰ rpm و ولتاژ ۱۸۰ kV به نانوالیاف تبدیل شدند. پس از اتمام الکترورسی، نانوالیاف جمع‌آوری شده و به منظور تبخیر کامل حلال‌های باقی‌مانده و هیدرولیز کامل تیتانیوم ایزوپروپوکسید به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط نگهداشته شد. در مرحله نهایی، نانوالیاف حاوی نانوذرات و نانوالیاف بدون نانوذره به قطعات کوچک تبدیل شده و برای حذف کامل ناخالصی‌ها و حلال‌ها به مدت ۶ ساعت در دمای $550^\circ C$ تکلیس گردیدند. فتوکاتالیست‌های سنتزی با نام اختصاری $AlCe(X)-TNF$ برچسب‌گذاری شدند که $AlCe$ و X به ترتیب بیانگر نانوالیاف تیتانیا، نانوذرات سریا-آلومینا و درصد وزنی نانوذرات مورد استفاده جهت آلایش ساختاری تیتانیا می‌باشند. به منظور بررسی تأثیر اضافه نمودن نانوذرات، یک نمونه نانوالیاف TiO_2 خالص نیز به همین روش و فقط بدون اضافه کردن نانوذرات سنتز گردید. جزئیات آماده‌سازی فتوکاتالیست‌ها همراه با نام اختصاری آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ نمودار جریانی سنتز فتوکاتالیست‌های نانوالیاف بنیان و نانوذرات سریا-آلومینا

۲-۳- تعیین خصوصیات نانوالیاف سنتزی

به منظور ارزیابی ساختار کریستالی نمونه‌های آماده شده از آنالیز XRD استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در محدوده 2θ بین 5° تا 80° با ولتاژ و جریان کاری ۳۰ mV و ۴۰ mA و تحت تابش Cu-k α تهیه شدند. برای انجام این آنالیز از

دستگاه X pert pro کمپانی فیلیپس ساخت کشور هلند استفاده شد. ویژگی‌های ریزساختاری و خصوصیات مورفولوژیکی فتوکاتالیست‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و دستگاه MIRA3 ساخت شرکت چک TSCAN مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، از آنالیز EDX برای ارزیابی ترکیب عنصری در نمونه‌های سنتزی استفاده شد. به منظور بررسی میزان بازترکیبی حامل‌های بار در نمونه‌های سنتزی از آنالیز فتولومینسانس (PL) استفاده شد. برای انجام این آزمایش از دستگاه اسپکتروفتومتر فلورسانس Avaspec 2048 TEC ساخت شرکت Avantes کشور هلند استفاده گردید که از لامپ زنون به عنوان منبع تحریک نمونه و در طول موج ۲۸۰ nm بهره گرفته شد.

۲-۴- آزمایش عملکردی

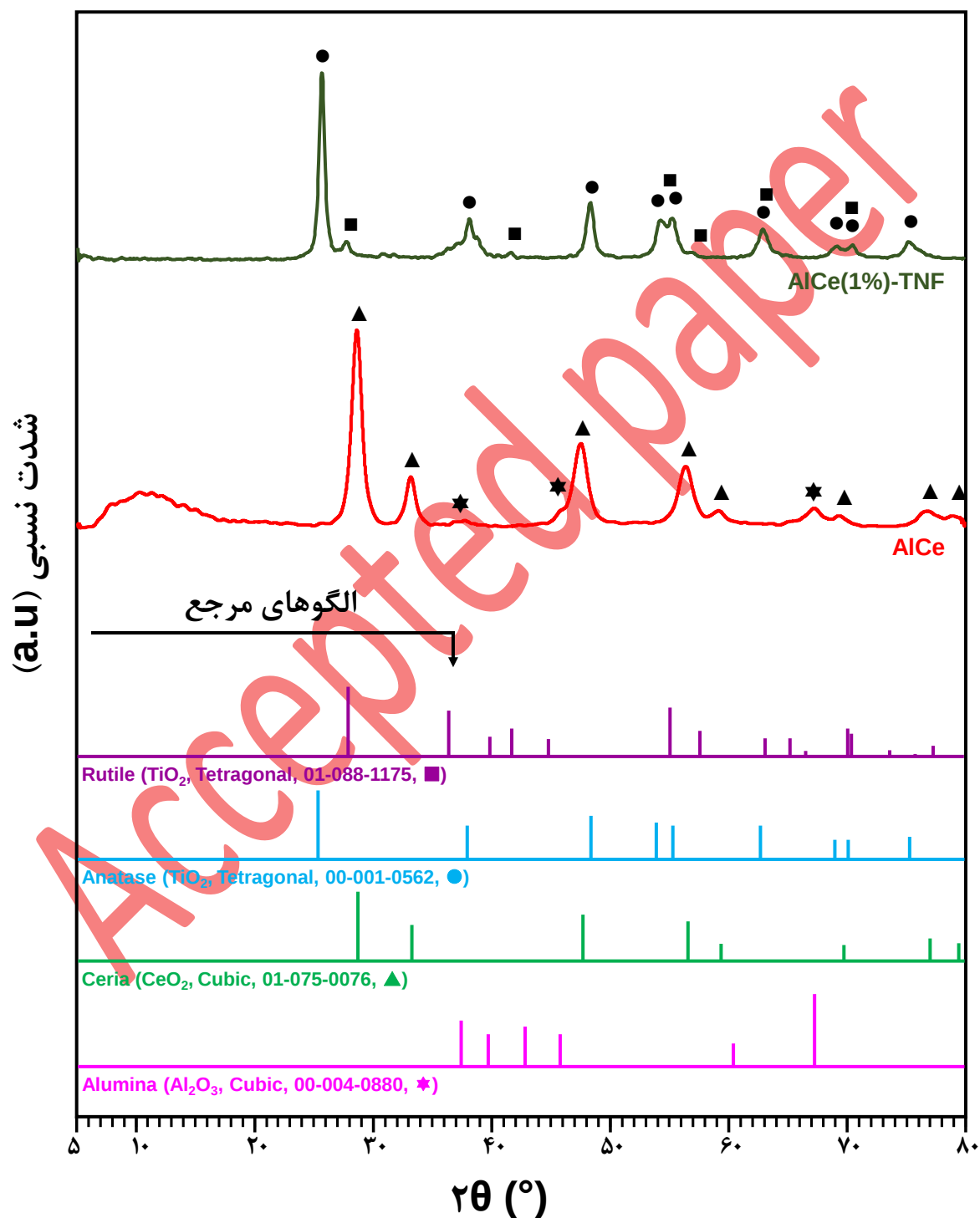
عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتزی در فرآیند تخریب نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور از سامانه آزمایشگاهی متشکل از یک راکتور پیرکس ۱۰۰۰ mL قرار گرفته بر روی همزن مغناطیسی، حمام آب یخ که راکتور پیرکس در آن قرار گرفته و دمای محلول واکنش را پایین نگه دارد، جعبه چوبی با دیواره‌های داخلی پوشش داده شده با فویل آلومینیومی که به فن تهویه هوا در دو طرف تجهیز شده و نیز یک لامپ ۱۲۵ W جیوه‌ای فشار متوسط به عنوان منبع نور ماوراءبنفش که در بالای راکتور تعبیه شده است، استفاده شد. جهت انجام تست‌های عملکردی نانوالیاف فتوکاتالیستی با دوز ۰/۵ g/L درون محلول آلاینده هدف با غلظت ۲۰ ppm تحت شرایط اختلاط پراکنده شد. قبل از شروع فرآیند نوردهی، سوسپانسیون حاصل به مدت ۱ ساعت در شرایط تاریکی تحت اختلاط قرار گرفت تا تعادل جذب-دفع ایجاد شود. به دنبال آن، راکتور پیرکس حاوی آلاینده متیل اورانژ تحت تابش منبع نور قرار گرفت تا فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورانژ آغاز شود. در بازه‌های زمانی مشخص از محلول واکنش نمونه‌گیری انجام شده تا غلظت آلاینده هدف معین شود. نمونه‌های جمع‌آوری شده به منظور حذف ذرات بسیار ریز فتوکاتالیست از آن به مدت ۲۰ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند و در نهایت غلظت آلاینده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و در طول موج ۴۸۰ nm اندازه‌گیری شد. در نهایت میزان عملکرد فتوکاتالیست‌ها براساس درصد حذف آلاینده و نیز غلظت نسبی آلاینده (C/C₀) محاسبه شد [۱۳ و ۲۱].

۳- نتایج و بحث‌ها

۳-۱- آنالیز XRD

جهت ارزیابی ساختار و فازهای کریستالی موجود در نمونه‌های سنتزی، از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد و نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی پراش نانوذرات کامپوزیتی وجود فازهای کریستالی CeO₂ و Al₂O₃ را تأیید می‌کند که به گونه‌ای مؤید سنتز درست این نانوذرات بوده است. با وجود شدت کم، پیک‌های پراش اشعه ایکس در محدوده زوایای ۲θ=۳۷/۳، ۴۵/۸، ۶۷/۳°، γ-Al₂O₃ با شماره مرجع ۰۰-۰۴-۰۸۸۰ اختصاص دارد. افزون بر این، پیک‌های پراش اشعه ایکس در زوایای ۲θ=۲۸/۸، ۳۳/۲، ۴۷/۷، ۵۶/۶، ۵۹/۴، ۶۹/۸، ۷۷/۱، ۷۹/۵° مربوط به صفحات مکعبی فاز کریستالی سریا با شماره مرجع ۰۰۷۵-۰۰۷۶ است. طبق الگوهای مرجع، هر دو فاز کریستالی TiO₂ (آناز و روتایل) در نمونه نانوالیافی سنتز شده به خوبی تشکیل شده‌اند. با این وجود، شناسایی فازهای کریستالی CeO₂ و Al₂O₃ در نانوالیاف حاوی این نانوذرات به دلیل شدت ضعیف پیک‌های مشخصه آن‌ها دشوار است. این موضوع می‌تواند به دلیل مقدار بارگذاری کم این نانوذرات و یا توزیع مناسب آن‌ها در ساختار نانوالیاف تیتانیا باشد. با دقت در الگوهای پراش نمونه نانوالیاف بنیان تهیه شده، پیک‌های واقع در

محدوده زوایای $2\theta = 25/8, 38/1, 48/5, 54/5, 55/3, 63/0.3, 69/2, 70/6, 75/3$ ° با فاز آناتاز دی اکسید تیتانیوم با شماره مرجع ۰۰۰۰۱-۰۵۶۲ مطابقت دارند. به علاوه، قله‌های مشخصه واقع در $2\theta = 27/7, 36/4, 41/6, 55/3, 57/7$ ° را می‌توان به فاز روتایل TiO_2 (JCPDS: 01-088-1175) نسبت داد. همانطور که مشاهده می‌شود، ساختار کریستالی اصلی نانوالیاف مبتنی بر TiO_2 ، فاز آناتاز است.

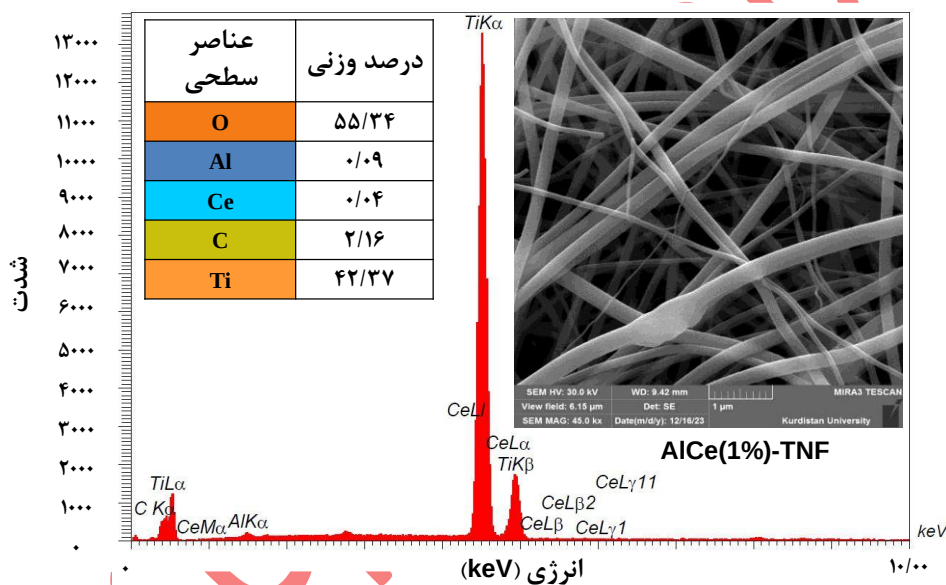
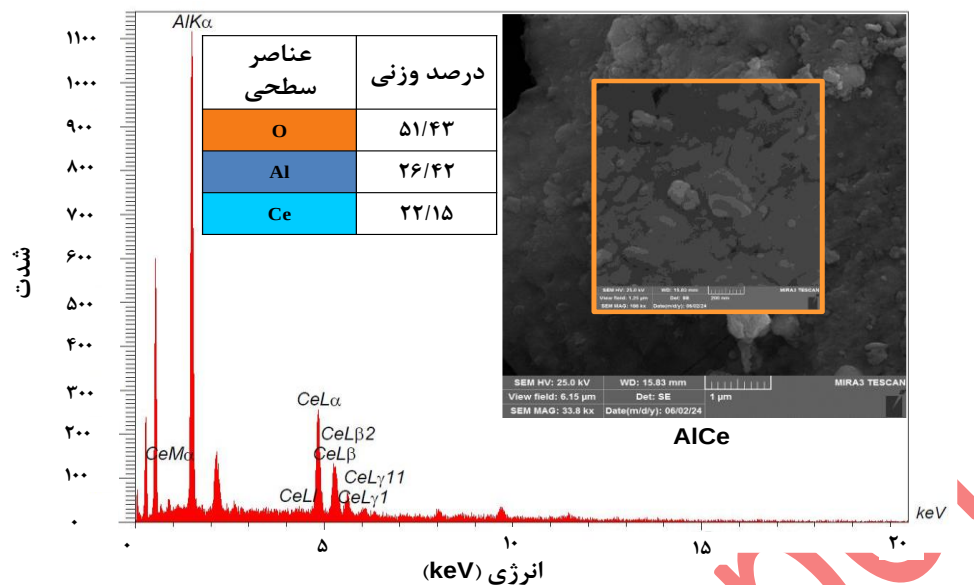


شکل ۲ آنالیز XRD نانوذرات سریا-آلومینا و نانوالیاف تیتانیای آلیش یافته با ۱ wt.% سریا-آلومینا.

۳-۲- آنالیز FESEM/EDX

به منظور ارزیابی مورفولوژی و ساختار نمونه‌های نانوالیاف و نانوذرات تهیه شده از آنالیز FESEM بهره گرفته شد و تصاویر حاصل از این آنالیز در شکل ۳ ارائه شده است. مورفولوژی نمونه کامپوزیتی سریا-آلومینای ثبت شده توسط آنالیز FESEM نشان می‌دهد که نمونه از نانوذرات سطحی بسیار ریز تقریباً هم‌اندازه و چسبیده بهم با ساختاری متخلخل و سطحی ناهموار تشکیل شده است. نگاه اجمالی به تصویر FESEM نمونه تیتانیای آلییده به نانوذرات نشان می‌دهد که مورفولوژی آن به شکل نانوالیاف است. همان‌گونه که در تصویر مربوطه مشاهده می‌شود، نمونه مذکور دارای ساختاری فیبری شکل، درهم‌تنیده و متشکل از نانوالیاف ناهمگن از نظر قطر و خمیده است. از طرفی، به دلیل حذف قالب پلیمری PVP از ساختار در اثر کلسیناسیون، نانوالیاف حاصل شده دارای ساختاری متخلخل است. در این نمونه، هیچ نانوذره‌ای بر روی نانوالیاف مشاهده نمی‌گردد که دلیل آن می‌تواند مقدار کم بارگذاری نانوذرات و نیز توزیع مناسب آن در ساختار نانوالیاف باشد که مورد آخر با توجه به ناهمگنی مشاهده شده در سطح مقطع نانوالیاف در برخی بخش‌های آن منطقی به نظر می‌رسد.

در ادامه، به منظور آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر سطحی مختلف در ساختار نانوالیاف و نانوذرات از آنالیز EDX استفاده گردید. نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های سنتزی نشان‌دهنده وجود تمامی عناصر بکارگرفته شده در مرحله سنتز و نیز عدم وجود عناصر نامطلوب در ساختار نمونه‌ها بود. طیف EDX نانوذرات سریا-آلومینا نشان‌دهنده وجود پیک‌های مشخصه مرتبط با عناصر Al، Ce و O است که در کنار تشکیل فازهای کریستالی مورد نظر به نوعی تأییدکننده سنتز درست نانوذره است. از سوی دیگر، نتایج آنالیز EDX برای نمونه نانوالیافی معین می‌کند که این نمونه حاوی عناصر O، Ti و C و نیز مقدار بسیار ناچیز Al و Ce می‌باشد. مقدار کمی کربن که در نتایج حاصل از این تست مشاهده می‌شود را می‌توان به حضور PVP نسبت داد که به طور کامل در طول فرآیند کلسیناسیون از بین نرفته است. قالب‌ساز پلیمری PVP در دمای بالاتر از 700°C به طور کامل از بین می‌رود. با این وجود، استفاده از دمای کلسیناسیون بالای 550°C به دلیل تشکیل کمتر فاز آنا تا ز تیتانیا امکان‌پذیر نبود. شناسایی عناصر ادعا شده و مورد استفاده در سنتز نمونه نانوالیاف کامپوزیتی در کنار مورفولوژی نانوالیافی آن و نیز تشکیل فازهای کریستالی تیتانیا گواه صحت سنتز نمونه مورد ادعا است.

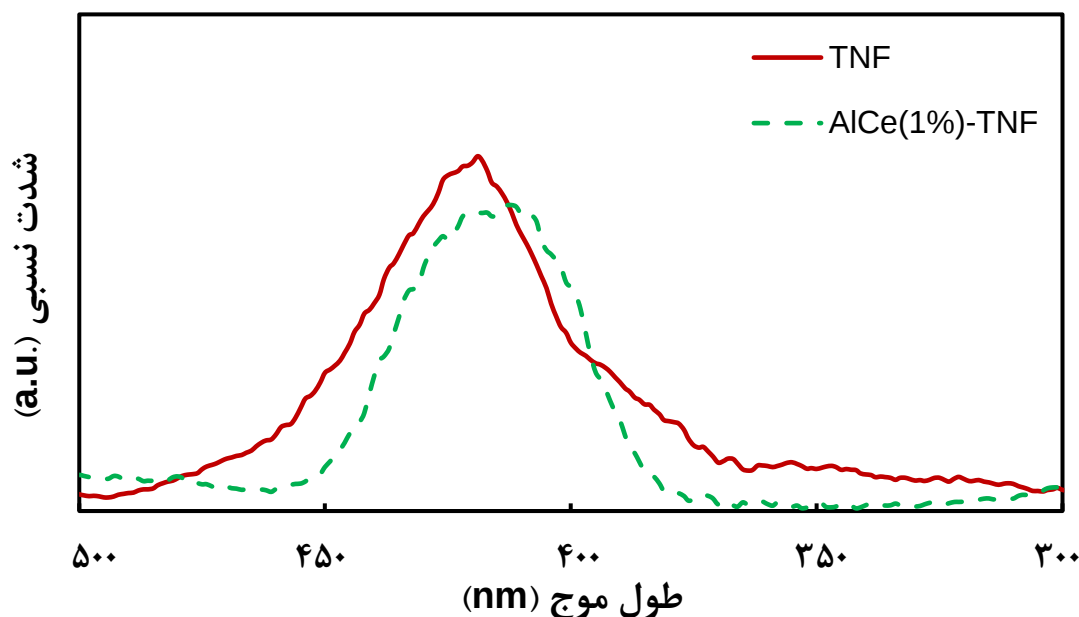


شکل ۳ آنالیز FESEM/EDX نانوذرات سریا-آلومینا و نانوالیاف تیتانیای آلایش یافته با ۱ wt.% سریا-آلومینا.

۳-۳- آنالیز PL

جهت بررسی خواص نوری فتوکاتالیست‌ها از آنالیز طیف‌سنجی فتولومینسانس استفاده گردید. طیف‌های حاصل از این آنالیز پتانسیل بازترکیبی حامل‌های بار تحت تابش نور را مورد بررسی قرار می‌دهد. هرچه شدت پیک حاصل از این آنالیز کمتر باشد، نشان‌دهنده کاهش مقدار بازترکیبی حامل‌های بار و از طرفی افزایش بازده جدایی حامل‌های نوری است. نتایج حاصل از آنالیز PL برای فتوکاتالیست نانوالیاف TiO_2 خالص و کامپوزیتی در شکل ۴ ارائه شده است. با دقت در نتایج حاصله درمی‌یابیم که هر دو نمونه دارای یک پیک شاخص در محدوده ۳۸۰ nm هستند که این پیک به بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره نسبت داده می‌شود. همان‌طور که از طیف‌های نشر نمونه‌ها مشاهده می‌شود، نانوالیاف TiO_2 خالص دارای یک پیک با شدت بیشتر است که این شدت بیشتر نشان‌دهنده سرعت بالاتر بازترکیبی و جدایش کمتر جفت‌های الکترون-حفره در این نمونه هستند. اما پس از اینکه نانوذرات وارد ساختار نانوالیاف می‌شوند شدت پیک PL به وضوح کاهش می‌یابد. این کاهش مشاهده شده می‌تواند به سبب

توزیع و پراکندگی بسیار مناسب نانوذرات در داخل نانوالیاف باشند که سبب شده‌اند نقص‌های سطحی، که خود به عنوان مراکز بازترکیبی عمل می‌کنند، در این نمونه کاهش یابند. از سمتی دیگر نیز با افزودن نانوذرات به ساختار نانوالیاف، این نانوذرات همچون تله‌های الکترونی عمل کرده و مانع از بازترکیبی سریع جفت‌های الکترون-حفره می‌شوند. در نتیجه این کاهش میزان بازترکیبی، طول عمر جفت‌های الکترون-حفره از طریق انتقال آن‌ها میان ساختار شبکه‌ای نانوذرات افزایش یافته و عملکرد فتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. بنابراین، با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز، پیش‌بینی می‌شود که نمونه حاوی نانوذرات عملکرد فتوکاتالیستی بیشتری را از خود نشان دهد.



شکل ۴ آنالیز PL نانوالیاف تیتانیای خالص و آرایش یافته با ۱ wt.% سریا-آلومینا.

۴- ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌های نانوالیافی در فرآیند تخریب نوری آلاینده رنگی

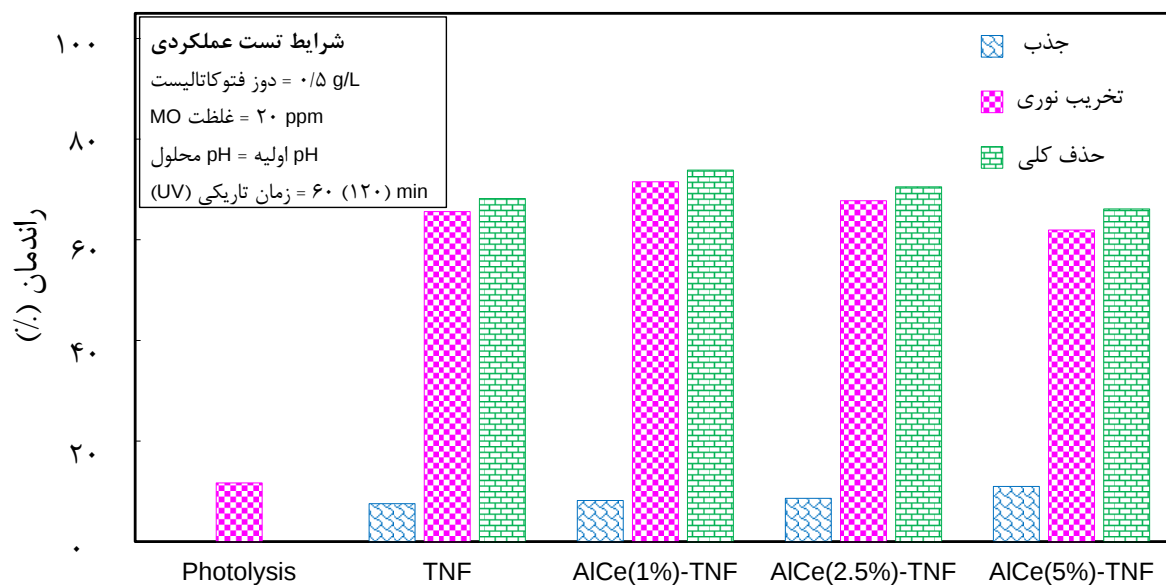
بعد از ارزیابی و تجزیه و تحلیل ویژگی‌های نوری و ساختاری فتوکاتالیست‌های نانوالیاف بنیان، اثربخشی و بهره‌وری این فتوکاتالیست‌ها در فرآیند تخریب آلاینده رنگی متیل اورانژ تحت تابش نور UV مورد بررسی قرار گرفت. پس از برگزیدن نانوالیاف تیتانیای آرایش یافته بهینه، مطالعات سینتیکی بر روی واکنش فتوکاتالیستی صورت گرفت.

۴-۱- ارزیابی تأثیر آرایش ساختاری در عملکرد نانوالیاف تیتانیا

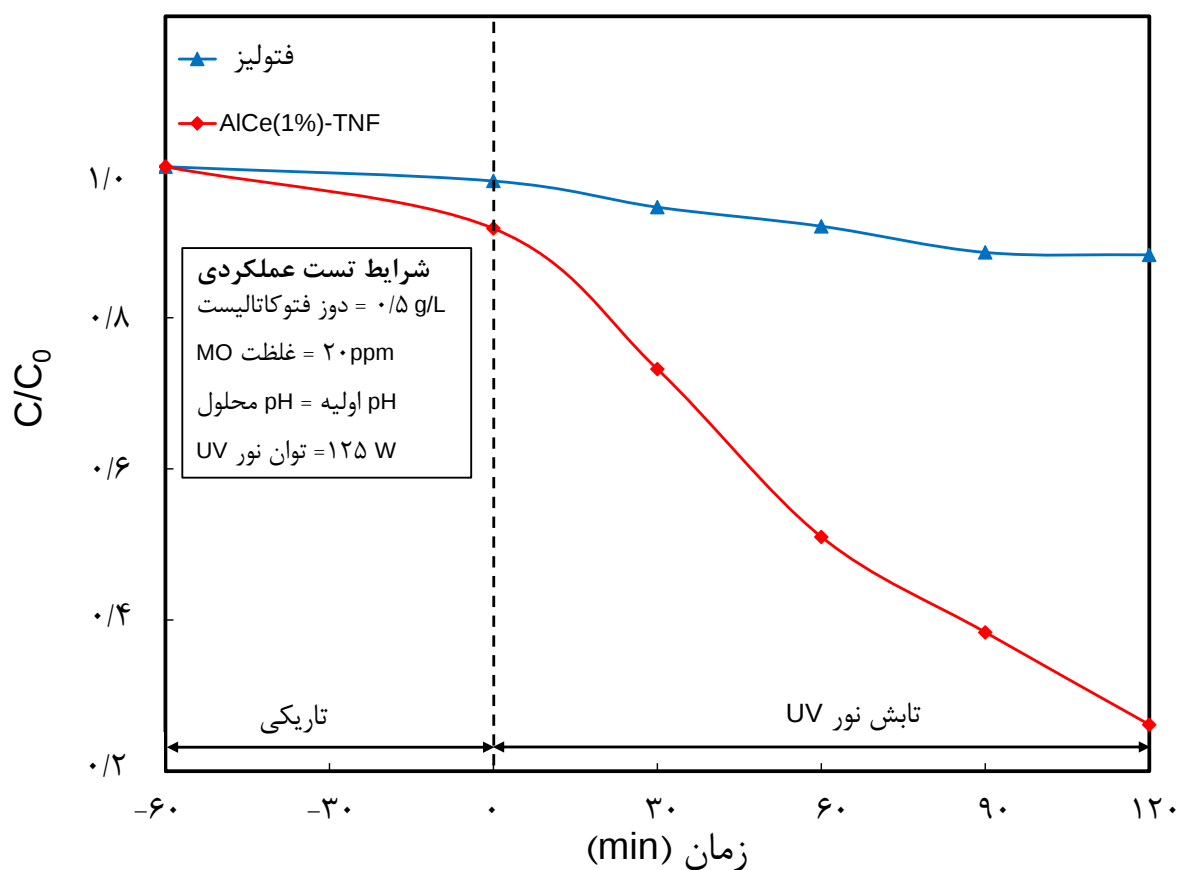
میزان جذب، تخریب نوری و نیز میزان حذف کلی آلاینده رنگی هدف با استفاده از نانوالیاف TiO_2 خالص و آلاینده به مقادیر مختلف نانوذرات سریا-آلومینا تحت تابش نور ماوراءبنفش به عنوان منبع نور و در زمان دو ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. در تست‌های فتوراکتوری با ثابت نگه‌داشتن شرایط عملیاتی سعی گردید تأثیر درصد وزنی‌های متفاوت نانوذره بر روی عملکرد فتوکاتالیستی نانوالیاف TiO_2 بررسی شود. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، بدون بکارگیری فتوکاتالیست و تحت تابش نور UV، مقدار بسیار کمی از آلاینده رنگی هدف از طریق فرآیند فتولیز حذف می‌شود به گونه‌ای که تحت ۲ ساعت تابش نور، فقط در حدود ۱۲٪ از متیل اورانژ حذف می‌شود. با توجه به

نتایج حاصل از آزمایش‌های فتوراکتوری مشاهده می‌شود که در نتیجه افزودن نانوذرات به ساختار نانوالیاف تیتانیا، میزان جذب مولکول‌های آلاینده افزایش پیدا می‌کند. همان‌گونه که در بخش مقدمه نیز ذکر شد یکی از چالش‌های پیش‌روی بکارگیری TiO_2 میزان جذب کم آن است که با افزودن نانوذرات سریا-آلومینا به ساختار آن این مشکل تا حدودی کمتر شده است. هر چه فتوکاتالیست توانایی بیشتری در جذب مولکول‌های آلاینده داشته باشد می‌تواند عملکرد بهتری تحت تابش نور از خود نشان دهد. با توجه به نتایج عملکردی، پیداست که میزان آلاینش ساختاری بطور قابل ملاحظه‌ای فعالیت نوری نانوالیاف تیتانیا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. با افزایش میزان نانوذرات مورد استفاده جهت آلاینش ساختاری یک روند صعودی-نزولی در نتایج بازده دیده می‌شود. با افزایش میزان نانوذرات مورد استفاده تا ۱ wt.% بیشترین بازده تخریب و حذف متیل اورانژ به دست می‌آید. این افزایش بازده را می‌توان به افزایش ظرفیت جذب نانوالیاف آلاینش یافته، افزایش بازده جدایش حامل‌های بار و نیز توزیع و پراکندگی مناسب نانوذرات در ساختار نانوالیاف نسبت داد که قبلاً توسط آنالیزهای PL و FESEM تأیید شد. در ادامه با افزایش میزان نانوذرات مورد استفاده، بازده حذف و تخریب به تدریج کاهش می‌یابد به نحوی که با افزایش درصد وزنی نانوذرات سریا-آلومینا از ۱ به ۵٪ میزان حذف آلاینده رنگی از ۷۴٪ به ۶۶٪ تقلیل می‌یابد. این افت فعالیت می‌تواند به دلیل کاهش تعداد سایت‌های فعال نوری، پوشش و مسدود شدن سایت‌های فعال تیتانیا توسط نانوذرات و نیز افزایش میزان بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره در نتیجه ایجاد نقوص ساختاری در شبکه کریستالی تیتانیا اتفاق افتاده باشد.

به منظور ارزیابی بیشتر کارایی و نیز در ادامه انجام مطالعات سینتیکی نانوالیاف آلاینش یافته با ۱ wt.% سریا-آلومینا به عنوان نمونه بهینه، کارایی این نمونه در زمان‌های مختلف نیز مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۶). همان‌طوری که مشاهده می‌شود، راندمان حذف فتوکاتالیستی و کلی با گذشت زمان افزایش می‌یابد که با توجه به افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در اثر تابش بیشتر نور منطقی است.



شکل ۵ بازده جذب، تخریب نوری و حذف کلی آلاینده رنگی با استفاده از فتوکاتالیست‌های نانوالیاف بنیان.



شکل ۶ میزان تخریب نوری آلاینده رنگی با استفاده از نانوالیاف تیتانیای آلایش یافته با ۱ wt.% سریا-آلومینا نسبت به زمان.

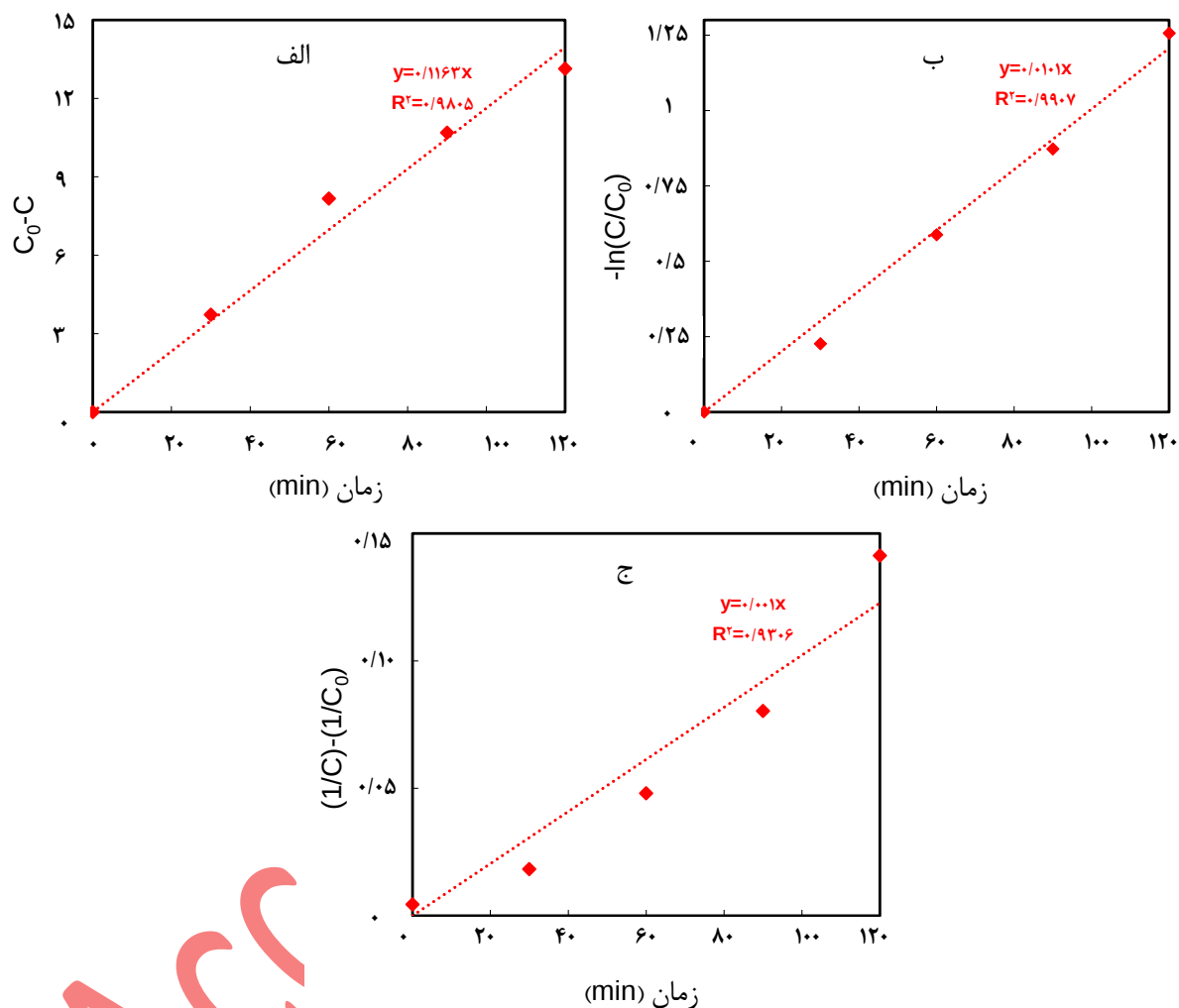
۲-۴ مطالعات سینتیکی فرآیند فتوکاتالیستی حذف متیل اورانژ

سینتیک فرآیند فتوکاتالیستی تخریب نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ در حضور نانوالیاف تیتانیای آلایش یافته به مقدار بهینه نانوذرات سریا-آلومینا با استفاده از مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفت. فرم خطی معادلات سینتیکی مورد استفاده در این مقاله در جدول ۱ فهرست شده است.

جدول ۱ فرم خطی مدل‌های سینتیکی تجزیه نوری آلاینده رنگی.

مدل	معادله
مرتبه صفر	$C_0 - C_t = Kt$
مرتبه اول	$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = Kt$
مرتبه دوم	$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = Kt$

در معادلات مندرج در جدول ۱، پارامترهای C_0 ، C_t و K به ترتیب نشان‌دهنده غلظت اولیه آلاینده رنگی، غلظت آلاینده رنگی در زمان معین (t) و ثابت سرعت واکنش می‌باشند. شکل ۷ نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مختلف همراه با ضرایب همبستگی (R^2) برای فتوکاتالیست منتخب را نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که در میان مدل‌های سینتیکی مختلف مورد استفاده، مدل سینتیکی مرتبه اول با توجه به ضریب همبستگی بهتر آن که بیشتر نزدیک به ۱ است بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد.



شکل ۷ مدل‌های سینتیکی خطی تجزیه نوری آلاینده رنگی (الف) مرتبه صفر، (ب) مرتبه اول و (ج) مرتبه دوم.

۳-۴ مقایسه عملکرد فتوکاتالیست تیتانیا بنیان مختلف در حذف آلاینده‌های آلی

به منظور ارزیابی هرچه بهتر عملکرد فتوکاتالیست مورد نظر در پژوهش حاضر و ایجاد اطمینان از کارایی آن، راندمان حذف متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست سنتز شده در پژوهش حاضر با راندمان حذف سایر فتوکاتالیست‌های تیتانیا بنیان مقایسه گردید و نتایج حاصل از این ارزیابی در جدول ۲ نشان داده شده است. با بررسی نتایج حاصل از بررسی فعالیت فتوکاتالیست‌های تیتانیا بنیان مختلف و در نظر گرفتن شرایط عملیاتی فرآیند می‌توان دریافت که کارایی فتوکاتالیست سنتز شده در این پژوهش در مقایسه با اکثر این فتوکاتالیست‌ها در همان حدود یا بیشتر است. در میان نتایج حاصله، فتوکاتالیست‌های $CdS-TiO_2$ و

$\text{In}_2\text{S}_3/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ عملکرد بالاتری برای حذف آلاینده رنگی در مقایسه با فتوکاتالیست مورد مطالعه از خود نشان داده‌اند. در پژوهش اول بکارگیری نانوذرات فتوکاتالیستی CdS به دلیل قیمت نسبتاً بالای این نانوذرات، هزینه تمام شده فتوکاتالیست $\text{CdS}-\text{TiO}_2$ را افزایش می‌دهد، علاوه بر اینکه در این تحقیق زمان تابش نور در راکتور بیش از دو برابر زمان تابش مورد استفاده در پژوهش حاضر است. در تحقیق بعدی در تهیه فتوکاتالیست $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ، علاوه بر بکارگیری روش الکتروریسی برای سنتز نانوالیاف از روش هیدروترمال نیز برای تثبیت نانوذرات بر روی نانوالیاف استفاده شده است که باعث زمانبر بودن سنتز و نیز افزایش مصرف انرژی می‌شود. این در حالی است که برای سنتز فتوکاتالیست نانوالیافی آرایش یافته به نانوذرات در پژوهش حاضر از روش الکتروریسی درجا و بدون مراحل اضافی جهت بارگذاری نانوذرات بهره گرفته شده است که بسیار مقرون به صرفه است. از طرفی دیگر، نانوذرات تیتانیا بنیان گرچه درصد حذف بیشتری از آلاینده را نشان می‌دهند اما مشکل جداسازی آن‌ها از محلول واکنش همچنان پابرجا بوده و منجر به کاهش قابلیت بازیابی آن‌ها می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد نتایج حاصل از این پژوهش از اهمیت بیشتری برخوردار باشد.

جدول ۲ مقایسه فعالیت فتوکاتالیست‌های تیتانیا بنیان در فرآیند تخریب نوری آلاینده رنگی.

فتوکاتالیست	مورفولوژی (روش سنتز)	شرایط عملیاتی			درصد حذف	مرجع
		مقدار فتوکاتالیست (g/L)	زمان تابش (min)	ماهیت و غلظت آلاینده (ppm)		
$\text{Ag}-\text{TiO}_2$	نانوالیاف (الکتروریسی)	—	۲۴۰	متیلن بلو (۱۰۰)	۷۰	[۴۷]
$\text{CdS}-\text{TiO}_2$	نانوالیاف (الکتروریسی-هیدروترمال)	—	۳۰۰	متیل اورانژ	۹۹/۸	[۴۸]
$\text{CQD}-\text{TiO}_2$	نانوذره (سل ژل-هیدروترمال)	۰/۲	۱۸۰	متیل اورانژ (۲۰)	۸۰	[۴۹]
$\text{Ag}/\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	نانوذره (سل ژل)	۱	۳۳۰	متیل اورانژ (۱۰)	۷۵/۸	[۵۰]
$\text{Pt}-\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	نانوالیاف (الکتروریسی-سل ژل-اولتراسونیک)	۱	۱۲۰	اسید قرمز ۱۴ (۱۰)	۷۳/۸	[۵۱]
$\text{In}_2\text{S}_3/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	نانوالیاف (الکتروریسی-هیدروترمال)	۰/۶	۱۲۰	متیل اورانژ (۱۰)	۹۶/۲	[۵۲]
$\text{AlCe}(1\%)-\text{TNF}$	نانوالیاف (الکتروریسی-تلقیح)	۰/۵	۱۲۰	متیل اورانژ (۲۰)	۷۴	پژوه ش حاضر

۵- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، عملکرد فتوکاتالیست‌های نانوالیاف تیتانیا بنیان که با مقادیر مختلف نانوذرات سریا-آلومینا آلیش یافته است در فرآیند تجزیه نوری آلایند متیل اورانژ مورد مطالعه قرار گرفتند. نانوذرات کامپوزیتی حاوی ۳۰ wt.% سریا با استفاده از روش تلقیح سنتز شدند و در ادامه در مقادیر ۱، ۲/۵ و ۵ wt.% همراه با محلول پیش‌ساز تیتانیا الکتروریسی و به نانوالیاف تبدیل شدند. مشخصات فتوکاتالیست‌های حاصله با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM/EDX و PL مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آنالیز XRD نشان‌دهنده تشکیل فازهای آناز و روتایل در ساختار نانوالیاف و نیز وجود فازهای کریستالی آلومینا و سریا در ساختار نانوذره است که به نوعی تأییدکننده سنتز موفق آن‌ها است. اما شناسایی فازهای آلومینا و سریا در ساختار نانوالیاف با مقدار بهینه آلیش دشوار بوده که می‌تواند به دلیل مقدار کم استفاده و توزیع مناسب در ساختار نانوالیاف باشد. تصاویر حاصله از آنالیز FESEM نشان‌دهنده نانومقیاس بودن ذرات و نیز ساختار فیبری شکل فتوکاتالیست نانوالیاف است. به علاوه، نتایج آنالیز EDX نیز تأییدکننده حضور عناصر آلومینا، سریا، اکسیژن و تیتانیا و مقدار کمی کربن است. نتایج طیف‌های فتولومینسانس نشان داد که در نتیجه افزودن نانوذرات کامپوزیتی به ساختار نانوالیاف تیتانیا میزان بازترکیبی حاملان بار کاهش می‌یابد چرا که نانوذرات کامپوزیتی به عنوان تله الکترونی عمل کرده و مانع از بازترکیبی بسیار سریع جفت‌های الکترون-حفره خواهند شد و در نتیجه طول عمر الکترون‌ها و حفره‌ها برای شرکت در واکنش ردوکس افزایش می‌یابد. تست‌های راکتوری نیز نشان داد که افزودن مقدار مناسب از نانوذرات به نانوالیاف تیتانیا منجر به بهبود عملکرد نانوالیاف تیتانیا می‌شود. از سوی دیگر، آلیش نانوالیاف تیتانیا با نانوذرات ظرفیت جذب نانوالیاف را افزایش می‌دهد. با استفاده از فتوکاتالیست نانوالیاف تیتانیا بنیان آلیش یافته با ۱ wt.% نانوذرات کامپوزیتی بیشترین میزان حذف آلایند رنگی حاصل شد به گونه‌ای که با استفاده از این فتوکاتالیست تحت ۲ ساعت تابش نور ماورابنفش ۷۴٪ از آلایند هدف تخریب شده است. به هر حال با افزایش مقدار استفاده از نانوذرات، راندمان حذف کاهشی خواهد بود که می‌تواند به سبب کاهش تعداد سایت‌های فعال در دسترس و یا بیشتر شدن نقوص ساختاری در شبکه کریستالی تیتانیا که منجر به افزایش میزان بازترکیبی حامل‌های بار می‌شود، اتفاق افتاده باشد. مطالعات سینتیکی فرآیند نشان داد که نتایج حاصل از تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ با استفاده از فتوکاتالیست با مقدار بهینه آلیش ساختاری، با مدل سینتیکی مرتبه اول مناسب‌ترین برازش را دارد ($R^2 > 0.99$).

۶- مراجع

[۱] حقیقی م.، رحمانی ف.، دهقانی ر. ا.، مظاهری ا. و میران‌زاده م. ب. (۱۳۹۵) احیا فتوکاتالیستی کارآمد کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوکریستال‌های تثبیت شده ZnO تحت تابش نور UV: اثر هم افزایی زئولیت HZSM-5 به عنوان پایه، پژوهش‌های کاربردی در شیمی، ۱۰، ۳، ۵-۱۶.

[2] Lei, Y., Liu, X., Zhang, J., Dai, Z., Zhao, X., & Liu, G. (2023). A novel composite (ZIF-8@ PEI-CC) with enhanced adsorption capacity and kinetics of methyl orange. *Journal of Solid State Chemistry*, 318, 123758.

[3] Bhuyan, A., & Ahmaruzzaman, M. (2024). Recent advances in MOF-5-based photocatalysts for efficient degradation of toxic organic dyes in aqueous medium. *Next Sustainability*, 3, 100016.

[4] Nur, A. S., Sultana, M., Mondal, A., Islam, S., Robel, F. N., Islam, A., & Sumi, M. S. A. (2022). A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV-vis irradiation. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102728.

[5] Sunardi, A.B., Choirunnisa, F., Dewi, A.S., Widiyandari, H., Astuti, Y., Arutanti, O., Salim, A.A., & Mufti, N. (2025). Enriched photocatalytic degradation of methylene orange dye using carbon quantum dots surface-decorated TiO₂ nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 329, 130049.

- [6] Kumar, P., Singh, A., Arora, T., Singh, S., & Singh, R. (2023). Critical review on emerging health effects associated with the indoor air quality and its sustainable management. *Science of the Total Environment*, 872, 162163.
- [7] Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 717, 137222.
- [8] Alharthi, F. A., Al-Zaqri, N., El Marghany, A., Alghamdi, A. A., Alorabi, A. Q., Baghdadi, N., Al-Shehri, H., Wahab, R., & Ahmad, N. (2020). Synthesis of nanocauliflower ZnO photocatalyst by potato waste and its photocatalytic efficiency against dye. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 11538-11547.
- [9] Navada, K. M., Nagaraja, G. K., Ranjitha, R., D'Souza, J. N., Kouser, S., & Manasa D. J. (2021). Synthesis, characterization of phyto-functionalized CuO nano photocatalysts for mitigation of textile dyes in waste water purification, antioxidant, anti-inflammatory and anticancer evaluation. *Applied Nanoscience*, 11, 1313-1338.
- [10] Sharma, S., Mittal, A., Chauhan, N. S., Makgwane, P. R., Kumari, K., Maken, S., & Kumar, N. (2021). Developments in visible-light active TiO_2/SnX (X= S and Se) and their environmental photocatalytic applications—a mini-review. *Inorganic Chemistry Communications*, 133, 108874.
- [11] Anisuzzaman, S., Joseph, C. G., Pang, C. K., Affandi, N. A., Maruja, S. N., & Vijayan, V. (2022). Current trends in the utilization of photolysis and photocatalysis treatment processes for the remediation of dye wastewater: A short review. *ChemEngineering*, 6(4), 58.
- [12] Yeoh, J. Z., Pung, S. Y., Vadivelu, V. M., & Ramakrishnan, S. (2024). Recent advances in the development of effective TiO_2 -based photocatalysts immobilized on floating substrates: A mini review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 101021.
- [۱۳] خان محمدی م.، رحمانی ف. و رهبر شهروزی ج. (۱۴۰۱) تثبیت نانوذره‌های کاتالیستی نوری TiO_2 بر روی جاذب متخلخل مزورونه MCM-41 به منظور پالایش آب آلوده به آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱، ۲۹۱-۲۳۳.
- [۱۴] اکبری سنه ر.، رحمانی ف.، مرادی غ. و شریف‌نیا ش. (۱۳۹۹) تثبیت نانوذرات TiO_2 بر روی آلومیناسیلیکات طبیعی فراوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فراوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند، پژوهش نفت، ۳۰، ۹۹-۱۴، ۳۰-۱۴.
- [15] Xiong, R., Hua, D., Van Hoeck, J., Berdecka, D., Léger, L., De Munter, S., Fraire, J. C., Raes, L., Harizaj, A., Sauvage, F., Goetgeluk, G., Pille, M., Aalders, J., Belza, J., Van Acker, T., Bolea-Fernandez, E., Si, T., Vanhaecke, F., De Vos, W. H., Vandekerckhove, B., Van Hengel, J., Raemdonck, K., Huang, C., De Smedt, S. C., & Braeckmans, K. (2021). Photothermal nanofibres enable safe engineering of therapeutic cells. *Nature nanotechnology*, 16(11), 1281-1291.
- [16] Yorseng, K., Siengchin, S., Ashok, B., & Rajulu, A. V. (2020). Nanocomposite egg shell powder with in situ generated silver nanoparticles using inherent collagen as reducing agent. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5(2), 101-107.
- [17] Deeksha, B., Sadanand, V., Hariram, N., & Rajulu, A. V. (2021). Preparation and properties of cellulose nanocomposite fabrics with in situ generated silver nanoparticles by bioreduction method. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(1), 75-81.
- [۱۸] اکبری سنه ر.، شریف‌نیا ش. و مرادی غ. (۱۴۰۰) بهینه‌سازی تولید هیدروژن با استفاده از نانوفتوکاتالیست‌های تیتانیا/زنولیت فراوری شده با یکارگیری روش سطح پاسخ براساس طراحی باکس-بنکن، سوخت و احتراق، ۱۴، ۳، ۱۷-۳۲.
- [19] Zhang, Y., & Yan, J. (2023). Recent advances in the synthesis of defective TiO_2 nanofibers and their applications in energy and catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 144831.
- [20] Bhullar, V., Sardana, S., & Mahajan, A. (2021). Size modeling of TiO_2 nanofibers for efficient TiO_2 sensitized mesoscopic solar cells. *Solar Energy*, 230, 177-185.

[۲۱] مرادی ا.، رحمانی ف. و خامفروش م. (۱۳۹۹) سنتز نانوالیاف کامپوزیتی بر پایه تیتانیم دی اکسید دوپه شده با نانوذرات مس اکسید با الکتروریسی و کاربرد آن ها در تخریب نورکاتالیزی پساب های دارویی، نشریه علوم و تکنولوژی پلیمر، ۳۳، ۶، ۴۶۵-۴۷۸.

[22] Wang, L., Tang, G., Liu, S., Dong, H., Liu, Q., Sun, J., & Tang, H. (2022). Interfacial active-site-rich 0D Co_3O_4 /1D TiO_2 p-n heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131338.

[23] Xu, F., Tan, H., Fan, J., Cheng, B., Yu, J., & Xu, J. (2021). Electrospun TiO_2 -based photocatalysts. *Solar RRL*, 5(6), 2000571.

[24] Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, 119(8), 5298-5415.

[25] Wang, X.-X., Yu, G.-F., Zhang, J., Yu, M., Ramakrishna, S., & Long, Y.-Z. (2021). Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications. *Progress in Materials Science*, 115, 100704.

[26] Liu, R., Ye, H., Xiong, X., & Liu, H. (2010). Fabrication of TiO_2/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. *Materials Chemistry and Physics*, 121(3), 432-439.

[27] Doh, S. J., Kim, C., Lee, S. G., Lee, S. J., & Kim, H. (2008). Development of photocatalytic TiO_2 nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 118-127.

[28] Choi, S. K., Kim, S., Lim, S. K., & Park, H. (2010). Photocatalytic comparison of TiO_2 nanoparticles and electrospun TiO_2 nanofibers: effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16475-16480.

[29] Quang, D. A., Toan, T. T. T., Tung, T. Q., Hoa, T. T., Mau, T. X., & Khieu, D. Q. (2018). Synthesis of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ nanotubes and heterogeneous photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 5999-6011.

[30] Ong, W.-J., Tan, L.-L., Chai, S.-P., Yong, S.-T., & Mohamed, A. R. (2014). Highly reactive {001} facets of TiO_2 -based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale*, 6(4), 1946-2008.

[31] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.

[32] Barakat, N. A., Erfan, N. A., Mohammed, A. A., & Mohamed, S. E. (2020). Ag-decorated TiO_2 nanofibers as Arrhenius equation-incompatible and effective photocatalyst for water splitting under visible light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604, 125307.

[33] Tai, C., Zhang, Z., Ji, X. Y., Ma, J., Han, X., Wang, R., Lu, Q., Wei, M., Si, C., Chen, S., & Guo, E. (2024). Ternary heterojunction of 1D $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ nanofibers decorated with In_2S_3 nanosheets boosting the photodegradation of organic pollutants. *Surfaces and Interfaces*, 104177.

[34] Amini, A., Rahmani, F., Kkamforoush, M., & Sene, R. A. (2023). Bentonite nanoparticles-incorporated ZnO nanofiber mats assembly by electro-centrifuge spinning for efficient photo-degradation of bentazon herbicide: Tuning composition and process optimization. *Journal of Cleaner Production*, 137652.

[35] Moradi, A., Khamforoush, M., Rahmani, F., & Ajamein, H. (2023). Synthesis of 0D/1D electrospun titania nanofibers incorporating CuO nanoparticles for tetracycline photodegradation and modeling and optimization of the removal process. *Materials Science and Engineering: B*, 297, 116711.

[36] Lin, L., Jiang, W., Bechelany, M., Nasr, M., Jarvis, J., Schaub, T., Sapkota, R.R., Miele, P., Wang, H., & Xu, P. (2019). Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO_2 nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. *Chemosphere*, 220, 921-929.

- [37] Cao, T., Li, Y., Wang, C., Wei, L., Shao, C., & Liu, Y. (2010). Fabrication, structure, and enhanced photocatalytic properties of hierarchical CeO₂ nanostructures/TiO₂ nanofibers heterostructures. *Materials Research Bulletin*, 45(10), 1406-1412.
- [38] Vieira, G. B., José, H. J., Peterson, M., Baldissarelli, V. Z., Alvarez, P., & Moreira, R. d. F. P. M. (2018). CeO₂/TiO₂ nanostructures enhance adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353, 325-336.
- [39] Radić, N., Grbić, B., Stojadinović, S., Ilić, M., Došen, O., & Stefanov, P. (2022). TiO₂-CeO₂ composite coatings for photocatalytic degradation of chloropesticide and organic dye. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(8), 5073-5086.
- [40] Janani, F.Z., Khair, H., Taoufik, N., Elhalil, A., Sadiq, M., Puga, A.V., Mansouri, S. and Barka, N. (2021). ZnO-Al₂O₃-CeO₂-Ce₂O₃ mixed metal oxides as a promising photocatalyst for methyl orange photocatalytic degradation. *Materials Today Chemistry*, 21, 100495.
- [41] Yengejeh, S. M., Allahyari, S., & Rahemi, N. (2020). Efficient oxidative desulfurization of model fuel by visible-light-driven MoS₂-CeO₂/SiO₂-Al₂O₃ nano photocatalyst coating. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 25-35.
- [42] Neves, T. M., Frantz, T. S., do Schenque, E. C. C., Gelesky, M. A., & Mortola, V. B. (2017). An investigation into an alternative photocatalyst based on CeO₂/Al₂O₃ in dye degradation. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 349-359.
- [43] Ezati, F., Sepehr, E., & Ahmadi, F. (2021). The efficiency of nano-TiO₂ and γ -Al₂O₃ in copper removal from aqueous solution by characterization and adsorption study. *Scientific Reports*, 11(1), 18831.
- [44] Yu, C., Wang, S., Zhang, K., Li, M., Gao, H., Zhang, J., Yang, H., Hu, L., Jagadeesha, A.V., & Li, D. (2023). Visible-light-enhanced photocatalytic activity of BaTiO₃/ γ -Al₂O₃ composite photocatalysts for photodegradation of tetracycline hydrochloride. *Optical Materials*, 135, 113364.
- [45] Rahmani, F., Haghighi, M., & Estifaei, P. (2014). Synthesis and characterization of Pt/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst used for toluene abatement from waste gas streams at low temperature: Conventional vs. plasma-ultrasound hybrid synthesis methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, 185, 213-223.
- [46] Al Farraj, D. A., Al-Mohaimed, A. M., Alkufeydi, R. M., & Alkubaisi, N. A. (2021). Facile synthesis and characterization of CeO₂-Al₂O₃ nano-heterostructure for enhanced visible-light photocatalysis and bactericidal applications. *Colloid and Interface Science Communications*, 41, 100375.
- [47] Chen, W. J., Hsu, K. C., Fang, T. H., Lee, C. I., Chen, T. H., & Hsieh, T. H. (2021). Structural, optical characterization and photocatalytic behavior of Ag/TiO₂ nanofibers. *Dig J Nanomater Bios*, 16, 1227.
- [48] Feng, C., Zhang, L., & Cheng, Z. (2020). Preparation of Spry-Liked CdS-TiO₂ One-Dimensional Composite Nanomaterial and Its Photocatalytic Degradation Efficiency. *ChemistrySelect*, 5(7), 2142-2147.
- [49] Shafique, M., Mahr, M. S., Yaseen, M., & Bhatti, H. N. (2022). CQD/TiO₂ nanocomposite photocatalyst for efficient visible light-driven purification of wastewater containing methyl orange dye. *Materials Chemistry and Physics*, 278, 125583.
- [50] Kader, S., Al-Mamun, M. R., Suhan, M. B. K., Shuchi, S. B., & Islam, M. S. (2022). Enhanced photodegradation of methyl orange dye under UV irradiation using MoO₃ and Ag doped TiO₂ photocatalysts. *Environmental Technology & Innovation*, 27, 102476.
- [51] Razavi, F. S., Ghanbari, D., Dawi, E. A., & Salavati-Niasari, M. (2023). Electrospun bimetallic Au-Pt/TiO₂/BaFe₁₂O₁₉ nanofibers as promising photocatalysts driven by visible light: synthesis and characterization. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 8(2), 100559.
- [52] Tai, C., Zhang, Z., Ji, X.Y., Ma, J., Han, X., Wang, R., Lu, Q., Wei, M., Si, C., Chen, S. & Guo, E. (2024). Ternary heterojunction of 1D CeO₂/TiO₂ nanofibers decorated with In₂S₃ nanosheets boosting the photodegradation of organic pollutants. *Surfaces and Interfaces*, 104177.

Structural Decoration of Titania Nanofibers with Ceria-Alumina Composite Nanoparticles to Promote Photocatalytic Properties and Performance in the Treatment of Dye Wastewater

ABSTRACT

In the present study, the effect of structural decoration of titania nanofibers with different amounts of ceria-alumina composite nanoparticles on photocatalytic properties and efficiency in the treatment process of water contaminated with methyl orange dye pollutant was studied and investigated. For this purpose, composite nanoparticles comprising 30 wt.% of ceria were initially synthesized using the impregnation method, and then varying amounts of these nanoparticles (0, 1, 2.5, and 5 wt.%) were dispersed into the titania precursor solution, and then they were electrospun to prepare titania nanofibers decorated with nanoparticles. Ceria-alumina nanoparticles and optimized composite nanofibers were characterized by XRD, FESEM/EDX and PL analyses. The formation of ceria and alumina crystalline phases and the identification of oxygen, aluminum and cerium elements in XRD and EDX analyses confirmed the authenticity of the claimed synthesis of ceria-alumina composite nanoparticles. The characterization results indicate that although the structural decoration of titania nanofibers with an appropriate amount of ceria-alumina nanoparticles does not cause a noticeable change in the crystalline structure of titania, but it reduces the recombination rate of charge carriers. The non-uniformity in the cross section of nanofibers as well as the identification of aluminum and cerium elements confirmed the presence of ceria-alumina nanoparticles in the structure of titania-based nanofibers. According to the performance results, it was found that structural decoration with nanoparticles increases the adsorption capacity of titania nanofibers. Furthermore, 1 wt.% was selected as the optimal amount of ceria-alumina nanoparticles for structural decoration of nanofibers. This photocatalyst eliminated approximately 74% of the dye pollutant within 2 h irradiation of UV light. With the increase in the loading content of nanoparticles, the removal efficiency of nanofibers gradually diminishes, which can be attributed to the decrease in the number of accessible active sites and the obstruction of titania sites with nanoparticles, as well as possibly the increase in the recombination rate of electron-hole pairs. Examining different kinetic models for optimally decorated nanofibers revealed that the results of photodecomposition of methyl orange are most consistent with the first-order kinetic model ($R^2 > 0.99$).

Keywords: TiO_2 nanofibers, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles, Photocatalytic degradation, Methyl orange, Kinetic studies.