



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

Zaniar Hasanzadeh, Farhad Rahmani*, Mehrdad Khamforoush, Rojjar Akbari Sene , Avin Zandi

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

f.rahmanichiyane@uok.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5562.3470

Received: October 28, 2024

Accepted: January 28, 2025

Introduction

The rapid expansion of urban areas and population growth has led to excessive exploitation and discharge of natural resources, resulting in severe environmental pollution—particularly water contamination. Among various pollutants, synthetic dyes pose a significant threat, accounting for approximately 17–20% of global water pollution [1]. Methyl orange (MO), an anionic azo dye widely used in multiple industries, is especially concerning due to its high solubility, toxicity, and persistence in aquatic environments. Due to the inefficiency of conventional wastewater treatments in removing dye pollutants, photocatalysis has emerged as a promising alternative, offering effective degradation of organic contaminants into harmless byproducts like CO_2 and H_2O . Titanium dioxide (TiO_2), a widely studied photocatalyst, offers advantages such as chemical stability, strong oxidizing power, and environmental compatibility [2]. However, its nanoparticle form suffers from drawbacks including agglomeration, difficult recovery, and potential secondary pollution. To address these limitations, one-dimensional nanostructures such as TiO_2 nanofibers have gained attention due to their high aspect ratio, directional charge transport, and enhanced surface area [3]. Despite these improvements, TiO_2 -based nanostructures still face challenges such as rapid electron-hole recombination, wide bandgap energy,

and limited pollutant adsorption. To overcome these issues, composite nanofibers incorporating functional nanoparticles have been developed. Cerium oxide (CeO_2) stands out due to its strong redox properties, non-toxicity, and ability to trap charge carriers via $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redox pairs and oxygen vacancies [4]. However, CeO_2 nanoparticles tend to aggregate, reducing their catalytic efficiency. To address this obstacle, CeO_2 nanoparticles should be immobilized. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ offers high surface area, thermal stability, and environmental friendliness, making it an ideal substrate for stabilizing CeO_2 nanoparticles [5]. This study introduces electrospinning TiO_2 nanofibers decorated with varying amounts of impregnation synthesized $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles (1, 2.5 and 5 wt.%) for the first time, and evaluated their photocatalytic performance in degrading methyl orange under UV light irradiation.

Materials and Methods

$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite nanoparticles containing 30 wt.% ceria were initially synthesized via an impregnation technique. A mixture of cerium nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolved in double-distilled water and alumina was stirred and heated for 3 h, then dried at 110 °C for 24 h, followed by calcination in air at 550 °C for 4 h. To fabricate the photocatalytic nanofibers, varying amounts (1, 2.5, and 5 wt.%) of the synthesized composite nanoparticles

were added to an electrospinning precursor solution containing titanium isopropoxide, ethanol, acetic acid, and polyvinylpyrrolidone (PVP). The mixture was homogenized, sonicated, and stirred thoroughly to ensure uniform dispersion. Electrospinning was then carried out under optimized conditions, and the collected nanofibers were placed at room temperature before undergoing final calcination at 550 °C for 6 h. The photocatalytic performance of the synthesized nanofibers was evaluated through the degradation of methyl orange (MO) under UV irradiation. A 1000 mL Pyrex reactor equipped with a magnetic stirrer, ice-water bath, and a 125 W medium-pressure mercury lamp was used as experimental setup. For testing, photocatalytic nanofibers (0.5 g/L) were dispersed in a methyl orange solution (20 ppm). Prior to irradiation, the suspension was stirred in the dark for 1 h to establish adsorption–desorption equilibrium. The reactor was then exposed to UV light to initiate photocatalytic degradation. Samples were collected at regular intervals, centrifuged, and analyzed using a spectrophotometer to determine pollutant concentration.

Results and Discussion

Catalyst Characterization

To examine the physicochemical characteristics of the photocatalysts, various techniques including XRD, FESEM, and EDX were employed. According to XRD analysis, both crystalline phases of TiO_2 (anatase and rutile) are formed in the titania-based nanofibers. However, the identification of the crystalline phases of CeO_2 and Al_2O_3 in the nanofibers containing $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles is difficult due to the weak intensity of their characteristic peaks. This could be due to the low loading amount of these nanoparticles and their proper distribution in the titania nanofiber structure. FESEM images revealed that $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

sample consists of very small adhered nanoparticles of approximately equal size together with a dense structure and a rough surface. In contrast, TiO_2 nanofibers doped with these nanoparticles showed an entangled and porous morphology from nanofibers with nonuniform diameter and size. No visible nanoparticles were observed on the fiber surface, likely due to low loading and uniform dispersion. EDX analysis confirmed the presence of expected elements (Al, Ce, and O in nanoparticles; Ti, O, and also trace amount of Al, Ce, and C in nanofibers) and absence of impurities. Detected carbon can be attributed to the residual of PVP, which was not completely destroyed during the calcination process.

Photocatalytic Performance

The photocatalytic degradation of methyl orange was evaluated using pure and $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -decorated TiO_2 nanofibers under UV light for 2 h irradiation. As shown in Fig. 1, photolysis alone removed only ~12% of the dye. Doping TiO_2 with $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ enhanced pollutant adsorption and improved photocatalytic efficiency. The highest degradation rate (74%) was achieved with 1 wt.% nanoparticle decorating, attributed to enhanced adsorption capacity, uniform nanoparticle dispersion within the nanofiber structure, and strong interfacial interactions—previously confirmed by FESEM analysis—which likely contributed to improved charge carrier separation efficiency. However, further increasing the nanoparticle content to 5 wt.% reduced efficiency to 66%, likely due to a decrease in the number of available optically active sites, reduced light absorption, and enhanced electron–hole recombination caused by structural defects in the TiO_2 phase. Moreover, the kinetic study indicates that the first-order model provides the best fit, as evidenced by its higher correlation coefficient, which is closest to 1 ($R^2 > 0.99$).

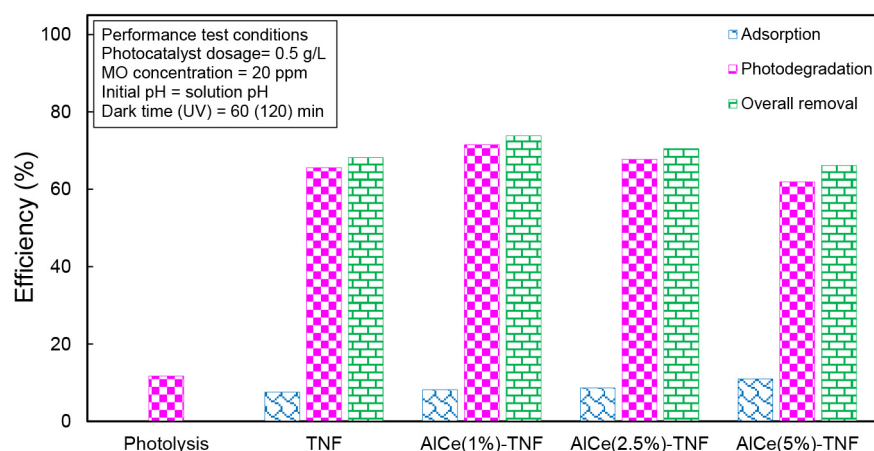


Fig. 1 Photocatalytic degradation of methyl orange under UV irradiation.

Conclusion

Based on the characterization results, structural decoration of titania nanofibers with an appropriate amount of ceria-alumina nanoparticles does not cause a noticeable change in the crystalline structure and morphology of titania nanofibers. However, the removal results demonstrate that incorporating an appropriate content of CeO₂-Al₂O₃ nanoparticles into TiO₂ nanofibers markedly improves their photocatalytic performance in methyl orange degradation. The enhanced activity of the AlCe(1%)-TNF sample stems from favorable structural and optical modifications, such as increased adsorption capacity, well-distributed active sites, and possibly efficient charge separation. Higher loadings led to decreased performance, due to active site blockage, the decrease in the number of accessible active sites and likely increased structural defects. Furthermore, kinetic evaluations confirmed that the degradation process adheres closely to a first-order model.

References

1. Arumugam, S., Alsawalha, M., Srivastava, P., Megala, M. A., Rojviroon, O., Rajendran, R., Phetyim, N. & Rojviroon, T. (2025). Microwave-assisted synthesis of Nd-doped La₂CuO₄ perovskite photocatalysts for enhanced degradation of methyl orange and E. Coli inactivation in wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. doi.org/10.1016/j.jiec.2025.07.038.
2. Yeoh, J. Z., Pung, S. Y., Vadivelu, V. M., & Ramakrishnan, S. (2024). Recent advances in the development of effective TiO₂-based photocatalysts immobilized on floating substrates: A mini review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 101021. doi.org/10.1016/j.enmm.2024.101021.
3. Zhang, Y., & Yan, J. (2023). Recent advances in the synthesis of defective TiO₂ nanofibers and their applications in energy and catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 144831. doi.org/10.1016/j.cej.2023.144831.
4. 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. doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100495.
5. Rahmani, F., Haghghi, M., & Estifae, 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. doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.019.

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

زانیار حسن‌زاده، فرهاد رحمانی*، مهرداد خامفروش، روحیار اکبری سنه و اوین زندی

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

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۰۸

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 آلومینای کامپوزیتی حاوی ۳۰ wt.% سریا با استفاده از روش تلقیح سنتز شدند و سپس مقادیر متفاوتی از آن (۱، ۲/۵ و ۵ wt.%) در محلول پیش‌ساز تیتانیا پراکنده شده و برای تهیه نانوالیاف تیتانیای آلاییده به نانوذرات الکترونیسی شدند. نانوذرات سریا-آلومینا و نانوالیاف کامپوزیتی بهینه با استفاده از آنالیزهای FESEM، XRD و EDX مشخصه‌یابی شدند. تشکیل فازهای کریستالی سریا و آلومینا و نیز شناسایی عناصر اکسیژن، آلومینیوم و سریم به ترتیب 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 سبب تغییر محسوسی در ساختار کریستالی و مورفولوژی نانوالیاف تیتانیا نمی‌شود. شناسایی عناصر آلومینیوم و سریم مؤید حضور نانوذرات سریا-آلومینا در ساختار نانوالیاف تیتانیای آلایش یافته بود. با توجه به نتایج عملکردی، مشخص شد که آلایش ساختاری با نانوذرات ظرفیت جذب نانوالیاف تیتانیا را افزایش می‌دهد. علاوه بر 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 می‌توان آن را به کاهش تعداد سایت‌های فعال در دسترس و مسدود شدن سایت‌های تیتانیا با نانوذرات و نیز احتمالاً افزایش میزان بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره نسبت داد. بررسی مدل‌های 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 ($R^2 > 0.99$).

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

سینتیکی

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: F.rahmanichiyane@uok.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5562.3470)

مقدمه

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 و ۲]. آلودگی محیط زیست شامل آلودگی آب، آلودگی خاک و آلودگی جوی است. از این میان، آلودگی آب به عنوان مهم‌ترین خطر شناخته شده است. 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 [۳ و ۴]. رنگ‌ها از طیف وسیعی از واحدهای صنعتی مانند رنگرزی، نساجی، مواد غذایی، آرایشی، پلیمری، داروسازی، عکاسی و صنایع کاغذ به وجود می‌آیند که برای پیشرفت اقتصادی کشورهای نوظهور حیاتی هستند [۵ و ۶]. ترکیبات رنگ می‌توانند اثرات زیانباری 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 و ۸]. 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 [۹ و ۱۰].

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 [۱۱]. این فرآیند به دلیل توانایی آن در تجزیه رنگ‌ها به دی‌اکسید کربن و آب، عدم تولید ماده ثانویه مضر و نیز مصرف کم انرژی، به عنوان روشی بسیار مطلوب در نظر گرفته می‌شود. نیمه-رساناهای متعددی همچون ZnO [۱۲]، TiO_2 [۱۳]، ZnS [۱۴]، BiOI [۱۵] و Fe_2O_3 [۱۶] برای تصفیه پساب رنگی استفاده شده است. 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 [۱۷-۱۹]. 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 اینکه کاربردهای عملی آن‌ها را در هنگام استفاده در محیط‌های آبی محدود کند بلکه می‌تواند به طور بالقوه منجر به آلودگی ثانویه آب‌ها شوند [۲۰-۲۳]. 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 [۲۴-۲۶]. از سوی دیگر، چیدمان

۱۵۰ min 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 [۳۵]. بنابراین با توجه به تحقیقات صورت گرفته می‌توان متوجه شد که با سنتز دی اکسید تیتانیوم به صورت نانوالیاف کارایی آن تا حد زیادی بهبود می‌یابد.

از دیگر چالش‌هایی که در کاربرد نانو ساختارهای تیتانیا بنیان وجود دارد، نرخ بالای نو ترکیبی 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 [۳۶ و ۳۷]. سرعت نو ترکیبی سریع مانع از واکنش شیمیایی می‌شود، زیرا طول عمر حامل‌های بار بسیار کوتاه است، یعنی حدود ۳۰ نانوثانیه، که برای واکنش‌های فتوکاتالیستی کافی نیست [۳۸]. 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، نانوالیاف $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ را با روش الکتروریسی تهیه کرده و سپس In_2S_3 رو با روش هیدروترمال بر روی آن بارگذاری 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 h تابش نور تخریب شده است. ادعا شده است که این عملکرد بهبود یافته می‌تواند به سبب کاهش مؤثر میزان باز ترکیبی حامل‌های بار در نتیجه اضافه کردن نانوذرات به ساختار نانوالیاف اتفاق افتاده باشد [۳۹]. امینی و همکاران فتوکاتالیست‌های اکسید روی-بنتونیت را با استفاده از روش الکتروسانتزیفیوژ 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

تصادفی نانوالیاف در ساختار شبکه‌ای آن‌ها انتقال واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را تسهیل می‌کند [۲۷ و ۲۸]. علاوه بر این، TiO_2 به شکل نانوالیاف، می‌تواند بسیار بهتر از شکل نانوذرات خود در کاربردهای تخریب نوری عمل کند [۲۹]. 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 ابعاد و ساختارهای قابل کنترل معرفی شده است [۳۰ و ۳۱]. 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 نو ترکیبی الکترون-حفره تولید شده می‌شود که محققان این دلایل را عامل کارایی بالای این فتوکاتالیست در نظر گرفته‌اند [۳۲]. 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 آزمایش‌های راکتوری نشان داد که فعالیت فتوکاتالیستی نانوالیاف با نانوذرات قابل مقایسه است [۳۳]. Choi و همکاران نانوالیاف TiO_2 مزومتخلخل با مساحت بالا را با استفاده از روش الکتروریسی سنتز کردند. مقایسه راندمان فتوکاتالیستی بین نانوالیاف TiO_2 و نانوذرات TiO_2 نشان داد که نانوالیاف فعالیت فتوکاتالیستی بسیار بهتری دارد [۳۴]. Quang و همکاران عملکرد فتوکاتالیست‌های نانوالیاف TiO_2 پودر تجاری TiO_2 (P-25) را در فرآیند تخریب نوری متیلن بلو مورد بررسی قرار دادند. در مدت زمان

منتقل شوند، که جداسازی جفت‌های الکترون-حفره را در TiO_2 و در نهایت فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد [۴۲]. 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 [۴۳ و ۴۴]. در این نیمه‌رسانا وجود جفت‌های Ce^{3+} و Ce^{4+} 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 TiO_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 TiO_2 ، آن‌ها به راحتی در کاربردهای عملی دچار تجمع می‌شوند، که منجر به کاهش قابل توجه در عملکرد کاتالیستی می‌شود [۴۵ و ۴۶]. بنابراین، راه‌حل 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 واکنش‌دهنده‌ها قرار دهد [۴۷]. 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 [۴۸ و ۴۹]. 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

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 ۵ wt% بنتونیت افزایش یافته است [۴۰]. 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 TiO_2 -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 [۲۹]. Lin و همکاران نانوکامپوزیت دی‌اکسید 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 [۴۱]. 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 دی‌اکسید تیتانیوم توسط CaO و همکاران بررسی شد. 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 TiO_2

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.

سنتز نانوالیاف تیتانیای آلایش یافته با نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا

به منظور سنتز فتوکاتالیست‌های تیتانیا بنیان الکتروریسی 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 h در دمای $110^\circ C$ خشک و در دمای $550^\circ C$ به مدت ۴ h تحت جریان هوا کلسینه شد. نانوذرات حاصل شده حاوی ۳۰ wt.% از نیمه‌رسانای سریا است. در ادامه، نانوالیاف فتوکاتالیستی تیتانیا بنیان حاوی درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات سریا-آلومینا با استفاده از روش الکتروریسی 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 min 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 min همزده شد.

سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی و اسیدیته سطح از پتانسیل بالایی به عنوان جاذب و بستر کاتالیستی و فتوکاتالیستی برخوردار است [۵۰]. تأیید شده است که کامپوزیت‌های $CeO_2-Al_2O_3$ می‌توانند به عنوان فتوکاتالیست برای تجزیه نوری آلاینده‌های آلی عمل کنند [۴۷ و ۵۱]. 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 باشد.

در پژوهش حاضر برای اولین بار، نانوالیاف TiO_2 آلاینده با مقادیر مختلف نانوذرات کامپوزیتی آلومینا-سریا با استفاده از روش الکتروریسی سنتز و خواص و عملکرد فتوکاتالیستی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند. بدین منظور در ابتدا نانوذرات کامپوزیتی $CeO_2-Al_2O_3$ با استفاده از روش تلقیح تهیه و مقادیر مختلفی از آن (۱، ۲/۵ و ۵ wt.%) به محلول الکتروریسی اضافه شدند. خواص سطحی و ساختاری نانوالیاف تیتانیای خالص و آلایش یافته با ۱ wt.% از نانوذرات کامپوزیتی با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM و EDX 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 مقدار بهینه نانوذرات کامپوزیتی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

در پژوهش حاضر، تیتانیوم ایزوپروپوکسید ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Samchun/Korea, 99%)، پلی وینیل پیرولیدون (C_6H_9NO , Samchun/Korea, Mw=460000)، اتانول (C_2H_5OH , Merck/Germany, 99.9%) و استیک اسید (CH_3COOH , Merck/Germany, 99.9%) به ترتیب تحت عنوان پیش‌ماده دی اکسید تیتانیوم، قالب‌ساز و حلال مورد استفاده قرار گرفتند. افزون

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.

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 mL ۱۰۰۰ قرار گرفته بر روی همزن مغناطیسی، حمام آب یخ جهت ثابت نگهداشتن دمای محلول واکنش، 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 فرابنفش که در بالای راکتور تعبیه شده است، استفاده شد. جهت انجام آزمایش‌های 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 h 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 min و با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند و سپس غلظت آلاینده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (pg instruments, T80+) اندازه‌گیری شد. در نهایت، میزان عملکرد فتوکاتالیست‌ها براساس درصد حذف آلاینده و نیز غلظت نسبی آلاینده (C/C0) مورد ارزیابی قرار گرفت.

پس از آن، قالب‌ساز پلیمری PVP به آرامی و تحت اختلاط شدید به مخلوط حاصل، اضافه شد. سوسپانسیون آماده شده به جهت اختلاط کامل به مدت ۶ h 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 الکتروریسی، مخلوط‌های حاصل شده حاوی نانوذرات به مدت ۱ h فراصوت شد. در مرحله بعد، سوسپانسیون‌های حاصله با استفاده از دستگاه الکتروریسی و تحت شرایط معین (نرخ خوراک‌دهی محلول پیش‌ساز ۱ mL/h، فاصله میان نوک سوزن تا جمع‌کننده ۱۵ cm، سرعت جمع‌کننده ۶۰۰ rpm و ولتاژ ۱۸ kV) به نانوالیاف تبدیل شدند. پس از اتمام الکتروریسی، نانوالیاف جمع‌آوری شده و به منظور تبخیر کامل حلال‌های باقی‌مانده و هیدرولیز کامل تیتانیوم ایزوپروپوکسید به مدت ۱۲ h 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 h در دمای ۵۵°C تکلیس گردیدند. فتوکاتالیست‌های سنتزی با نام اختصاری AICe(X%)-TNF برچسب‌گذاری شدند که 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 TiO₂ خالص نیز به همین روش و فقط بدون اضافه کردن نانوذرات سنتز گردید.

تعیین خصوصیات نانوذرات و نانوالیاف سنتزی

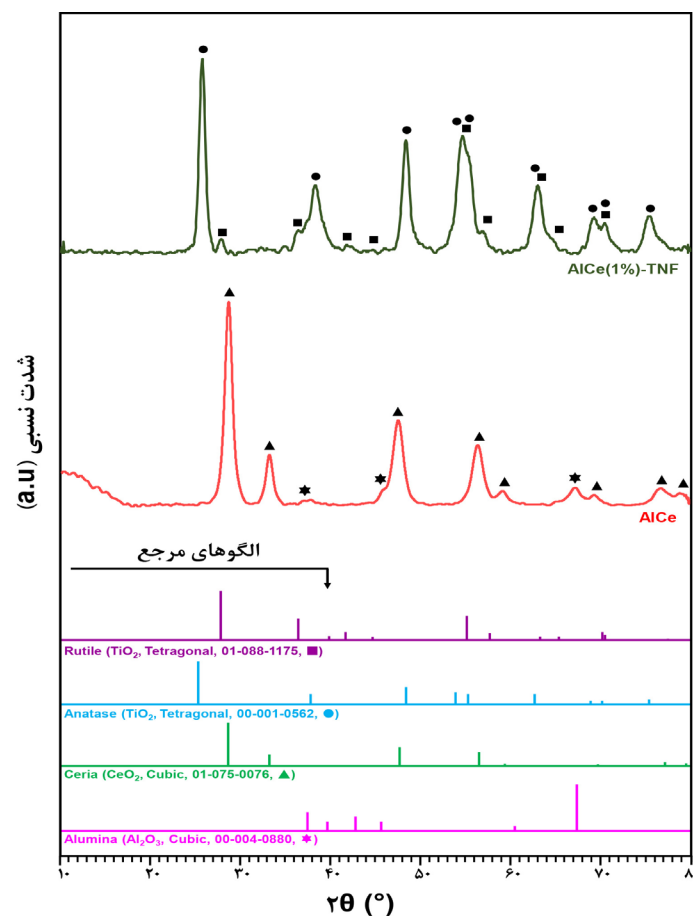
به منظور ارزیابی ساختار کریستالی نمونه‌های آماده شده از آنالیز XRD استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در محدوده ۲θ بین ۵ تا ۸۰° با ولتاژ و جریان کاری ۳۰ mV و ۴۰ mA و تحت تابش Cu-ka تهیه شدند. برای انجام این آنالیز از دستگاه X pert pro کمپانی فیلیپس ساخت کشور هلند استفاده شد.

نتایج و بحث‌ها

آنالیز XRD

جهت ارزیابی ساختار و فازهای کریستالی در نمونه‌های سنتزی، از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد و نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی پراش نانوذرات کامپوزیتی وجود فازهای کریستالی CeO_2 و Al_2O_3 را تأیید می‌کند که به گونه‌ای مؤید سنتز درست این نانوذرات بوده است. با وجود شدت کم، پیک‌های پراش اشعه ایکس در محدوده زوایای $2\theta = 37/4^\circ$ و $67/3^\circ$ و $45/7^\circ$ با شماره مرجع $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با شماره مرجع $004-0880$ اختصاص دارد. افزون بر این، پیک‌های پراش اشعه ایکس در زوایای $2\theta = 28/7^\circ$ ، $33/2^\circ$ ، $47/7^\circ$ و $79/4^\circ$ و $77/1^\circ$ ، $69/7^\circ$ ، $59/3^\circ$ ، $56/6^\circ$ با شماره مرجع $01-075-0076$ است. طبق الگوهای مرجع، هر دو فاز کریستالی TiO_2 (آناتاز و روتایل)

در نانوالیاف تیتانیا بنیان تشکیل شده‌اند. با این وجود، شناسایی فازهای کریستالی CeO_2 و Al_2O_3 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 $2\theta = 25/3^\circ$ ، $37/9^\circ$ ، $48/4^\circ$ ، $53/9^\circ$ ، $55/3^\circ$ ، $62/7^\circ$ ، $69/0^\circ$ ، $70/1^\circ$ و $70/1^\circ$ با فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم با شماره مرجع $01-088-1175$ مطابقت دارند. به علاوه، قله‌های مشخصه واقع در $2\theta = 36/4^\circ$ ، $41/7^\circ$ ، $55/1^\circ$ ، $63/2^\circ$ ، $70/1^\circ$ 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.

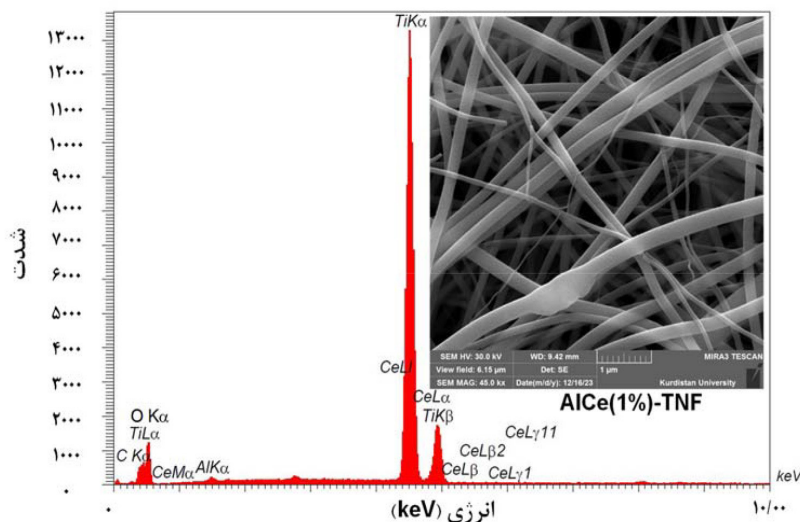
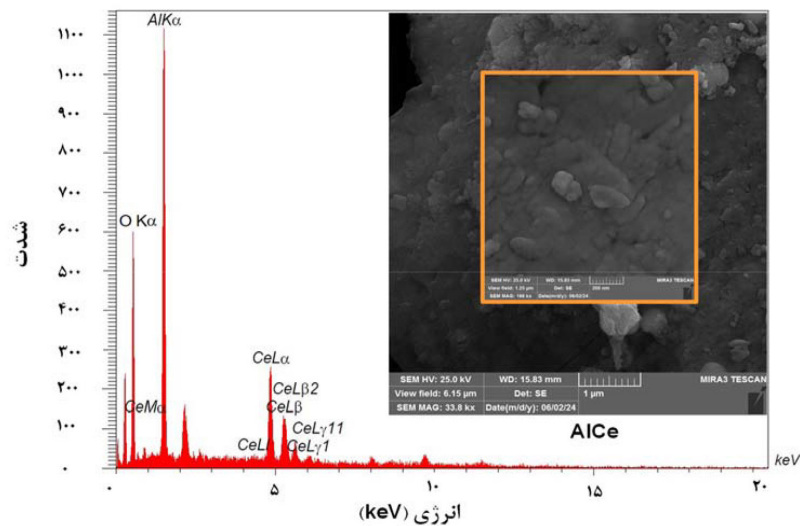


شکل ۱ آنالیز XRD نانوذرات سریا-آلومینا و نانوالیاف تیتانیای آلیاژ یافته با ۱ wt% سریا-آلومینا.

شکل، درهم‌تنیده و متشکل از نانوالیاف ناهمگن از نظر قطر و اندازه 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. 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 به‌کارگرفته شده در مرحله سنتز و نیز عدم وجود عناصر نامطلوب در ساختار نمونه‌ها بود.

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 ۲ 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 مترکم و سطحی ناهموار تشکیل شده است. نگاه اجمالی به تصویر FESEM نمونه تیتانیای آلیپده به نانوذرات نشان می‌دهد که مورفولوژی آن به شکل نانوالیاف است. همان‌گونه که در تصویر مربوطه مشاهده می‌شود، نمونه مذکور دارای ساختاری فیبری



شکل ۲ آنالیز FESEM/EDX نانوذرات سریا-آلومینا و نانوالیاف تیتانیای آلیپده با ۱ wt.% سریا-آلومینا.

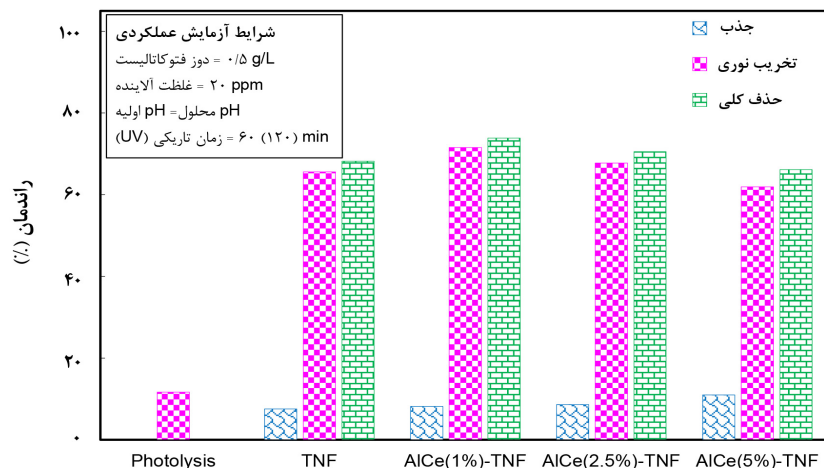
آلاینده رنگی هدف با استفاده از نانوالیاف TiO_2 خالص و آلاینده به مقادیر مختلف نانوذرات سریا-آلومینا تحت تابش نور فرابنفش به عنوان منبع نور و در مدت زمان دو ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. در تست‌های فتوراکتوری با ثابت نگه‌داشتن شرایط عملیاتی سعی گردید تأثیر درصد وزنی‌های متفاوت نانوذره بر روی عملکرد فتوکاتالیستی نانوالیاف TiO_2 بررسی شود. همان‌طور که در شکل ۳ 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 h 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. 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 آرایش ساختاری به‌طور قابل ملاحظه‌ای فعالیت نوری نانوالیاف تیتانیا را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

طیف EDX نانوذرات سریا-آلومینا نشان‌دهنده وجود پیک‌های مشخصه مرتبط با عناصر O، Al، Ce و Ti 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 نیز مقدار بسیار کم Al، C و Ce می‌باشد. کربنی که در نتایج حاصل از این آزمایش مشاهده می‌شود را می‌توان به حضور PVP نسبت داد که به طور کامل در طول فرآیند کلسیناسیون از بین نرفته است. 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.

ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌های نانوالیافی در فرآیند تخریب نوری آلاینده رنگی

بعد از ارزیابی و تجزیه و تحلیل ویژگی‌های سطحی 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.

ارزیابی تأثیر آرایش ساختاری در عملکرد نانوالیاف تیتانیا میزان جذب، تخریب نوری و نیز میزان حذف کلی

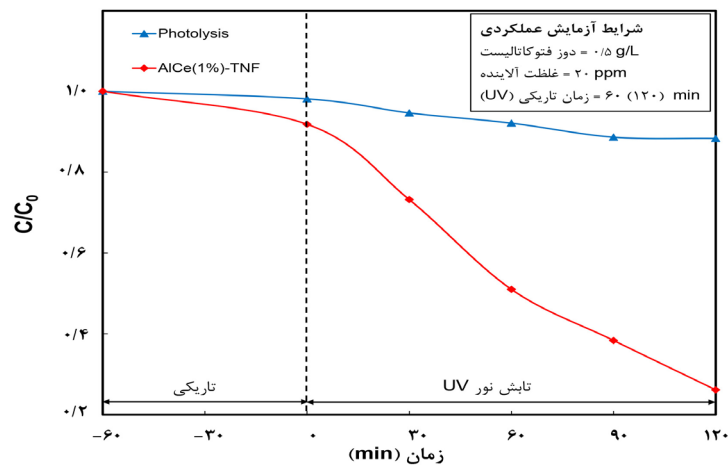


شکل ۳ بازده جذب، تخریب نوری و حذف کلی آلاینده رنگی با استفاده از فتوکاتالیست‌های نانوالیاف بنیان.

این افت فعالیت می‌تواند به دلیل کاهش تعداد سایت‌های فعال نوری در دسترس، پوشش و مسدود شدن سایت‌های فعال تیتانیا توسط نانوذرات و نیز افزایش میزان باز ترکیبی 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 آلایش یافته با ۱ wt.% سریا-آلومینا به عنوان نمونه بهینه، کارایی این نمونه در زمان‌های مختلف نیز مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۴). همان‌طوری که مشاهده می‌شود، راندمان حذف فتوکاتالیستی و کلی با گذشت زمان افزایش می‌یابد که با توجه به افزایش تعداد گونه‌های فعال تولیدی در اثر تابش بیشتر نور منطقی است.

با افزایش میزان نانوذرات مورد استفاده جهت آلایش 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 آلایش یافته، توزیع و پراکندگی مناسب نانوذرات در ساختار نانوالیاف و ایجاد برهمکنش قوی که قبلاً توسط آنالیز FESEM تأیید شد و احتمالاً افزایش بازده جدایش حامل‌های بار نسبت داد. در ادامه با افزایش میزان نانوذرات مورد استفاده، اگرچه میزان جذب افزایش می‌یابد ولی 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٪ می‌رسد.



شکل ۴ میزان تخریب نوری آلاینده رنگی با استفاده از نانوالیاف تیتانیای آلایش یافته با ۱ wt.% سریا-آلومینا نسبت به زمان.

جدول ۱ فرم خطی مدل‌های سینتیکی تجزیه نوری آلاینده‌های آلی

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

مطالعات سینتیکی فرآیند فتوکاتالیستی حذف متیل اورانژ

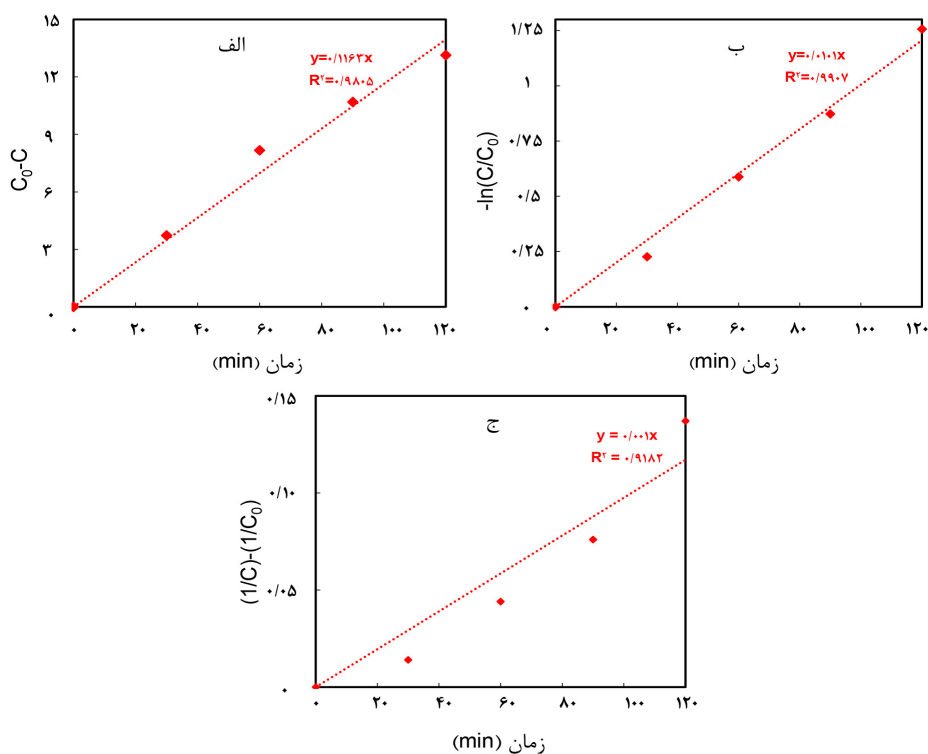
سینتیک فرآیند فتوکاتالیستی تخریب نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ در حضور نانوالیاف تیتانیای آلاینده به مقدار بهینه نانوذرات سریا-آلومینا با استفاده از مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفت. فرم خطی معادلات سینتیکی مورد استفاده در این مقاله در جدول ۱ فهرست شده است.

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 فتوکاتالیست‌های مذکور، 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 این پژوهش‌ها از روش هیدروترمال برای تشکیل و تثبیت آنها بر روی نانوالیاف استفاده شده است که باعث پیچیدگی، زمانبر بودن سنتز و نیز افزایش مصرف انرژی می‌شود. این در حالی است که در پژوهش حاضر از روش ساده تلقیح برای تشکیل نانوذرات بهره گرفته شده است که بسیار مقرون به صرفه است. بنابراین به نظر می‌رسد نتایج حاصل از این پژوهش از اهمیت بیشتری برخوردار باشد.

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 ۵** 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 به ۱ نزدیک‌تر است بهترین برآزش را با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد.

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



شکل ۵ مدل‌های سینتیکی خطی تجزیه نوری آلاینده متیل اورانژ (الف) مرتبه صفر، (ب) مرتبه اول و (ج) مرتبه دوم.

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

مرجع	درصد حذف	شرایط عملیاتی			مورفولوژی (روش سنتز)	فتوکاتالیست
		ماهیت (غلظت) آلاینده (ppm)	زمان تابش (min)	مقدار فتوکاتالیست (g/L)		
[۵۲]	۷۰	متیلن بلو (۱۰۰)	۲۴۰	--	نانوالیاف (الکتروریسی)	Ag-TiO ₂
[۵۳]	۹۹/۸	متیل اورانژ (۲۰)	۳۰۰	--	نانوالیاف (الکتروریسی-هیدروترمال)	CdS-TiO ₂
[۵۴]	۸۰	متیل اورانژ (۲۰)	۱۸۰	۰/۲	نانوذره (سل ژل-هیدروترمال)	CQD-TiO ₂
[۵۵]	۷۵/۸	متیل اورانژ (۱۰)	۳۳۰	۱	نانوذره (سل ژل)	Ag/MoO ₃ /TiO ₂
[۵۶]	۷۳/۸	اسید قرمز ۱۴ (۱۰)	۱۲۰	۱	نانوالیاف (الکتروریسی-سل ژل-ولتراسونیک)	Pt-Au/TiO ₂ /BaFe ₁₂ O ₁₉
[۵۷]	۹۶/۲	متیل اورانژ (۱۰)	۱۲۰	۰/۶	نانوالیاف (الکتروریسی-هیدروترمال)	In ₂ S ₃ /CeO ₂ /TiO ₂
پژوهش حاضر	۷۴	متیل اورانژ (۲۰)	۱۲۰	۰/۵	نانوالیاف (الکتروریسی-تلقیح)	AlCe(1%)-TNF

نتیجه گیری

فتوکاتالیست تیتانیای آلایش یافته با مقدار بهینه از نانوذرات کامپوزیتی بود. نتایج آنالیزهای شناسایی نشان دادند که آلایش ساختاری نانوالیاف تیتانیا با مقدار مناسب از نانوذرات سریا-آلومینا سبب تغییر محسوسی در ساختار کریستالی و مورفولوژی نانوالیاف تیتانیا نمی‌شود. آنالیز XRD تشکیل فازهای آنتاز و روتایل در ساختار نانوالیاف تیتانیا با مقدار بهینه آلایش ساختاری را نشان داد اما فازهای کریستالی آلومینا و سریا قابل شناسایی نبودند که می‌تواند به دلیل مقدار کم استفاده و توزیع مناسب نانوذرات در ساختار نانوالیاف باشد. با این حال، شناسایی عناصر آلومینیوم و سریا در آنالیز EDX حضور این نانوذرات در ساختار نانوالیاف تیتانیا با مقدار بهینه آلایش ساختاری را به اثبات رساند. آزمایش‌های راکتوری نیز نشان داد که افزودن مقدار مناسب از نانوذرات به نانوالیاف تیتانیا منجر به بهبود عملکرد نانوالیاف تیتانیا می‌شود. از سوی دیگر، آلایش نانوالیاف تیتانیا با نانوذرات ظرفیت جذب نانوالیاف را افزایش می‌دهد. با استفاده از فتوکاتالیست نانوالیاف تیتانیا

در تحقیق حاضر، عملکرد فتوکاتالیست‌های نانوالیاف تیتانیا بنیان که با مقادیر مختلف نانوذرات سریا-آلومینا آلایش یافته است در فرآیند تجزیه نوری آلاینده متیل اورانژ مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات آلومینای کامپوزیتی حاوی wt. % ۳۰ سریا با استفاده از روش تلقیح سنتز شدند و سپس مقادیر ۱، ۲/۵ و ۵ wt. % از این نانوذرات به محلول پیش‌ساز تیتانیا افزوده شده و فرآیند الکتروریسی جهت تولید نانوالیاف انجام گرفت. مشخصات فتوکاتالیست‌های حاصله با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM و EDX مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آنالیزهای XRD و EDX به ترتیب نشان‌دهنده تشکیل فازهای کریستالی سریا و آلومینا و نیز وجود عناصر اکسیژن، آلومینیوم و سریا در ساختار نانوذرات بودند و صحت سنتز نانوذرات کامپوزیتی سریا-آلومینا را تأیید کردند. تصاویر حاصله از آنالیز FESEM نیز نشان‌دهنده نانومقیاس بودن ذرات کامپوزیتی و ساختار درهم تنیده از نانوالیاف ناهمگن از نظر قطر و اندازه برای

شدن نقوص ساختاری در شبکه کریستالی تیتانیا که منجر به افزایش میزان بازترکیبی حامل‌های بار می‌شود، اتفاق افتاده باشد. مطالعات سینتیکی فرآیند نیز 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 ($R^2 > 0.99$).

بنیان آلیش یافته با wt. % ۱ نانوذرات کامپوزیتی بیشترین میزان حذف آلاینده رنگی حاصل شد به گونه‌ای که با استفاده از این فتوکاتالیست تحت h ۲ تابش نور فرابنفش ۷۴٪ از آلاینده هدف تخریب شد. با افزایش مقدار استفاده از نانوذرات، راندمان حذف کاهش یافت که می‌تواند به سبب کاهش تعداد سایت‌های فعال در دسترس و یا بیشتر

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، (۲۰۱۶): ۱۶-۵.
- [2]. Singh, S., Verma, N., Umar, A., & Kansal, S. K. (2024). ZnCdS nanoparticles decorated three-dimensional MoO₃ polygonal structure: a novel photocatalyst for enhanced solar light-driven degradation of methyl orange dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 997, 174714. doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174714.
- [3]. 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. doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102728.
- [4]. Arumugam, S., Alsawalha, M., Srivastava, P., Megala, M. A., Rojviroon, O., Rajendran, R., Phetyim, N. & Rojviroon, T. (2025). Microwave-assisted synthesis of Nd-doped La₂CuO₄ perovskite photocatalysts for enhanced degradation of methyl orange and E. Coli inactivation in wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. doi.org/10.1016/j.jiec.2025.07.038.
- [5]. 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. doi.org/10.1016/j.nx-sust.2023.100016.
- [6]. Sunardi, A.B., Choirunnisa, F., Dewi, A.S., Widiyandari, H., Astuti, Y., Arutanti, O., Salim, A.A. and Mufti, N., 2025. Enriched photocatalytic degradation of methylene orange dye using carbon quantum dots surface-decorated TiO₂ nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 329, 130049. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130049.
- [7]. Abbasi, S. (2025). Investigating the kinetic models governing the photodecomposition of methyl orange by two-dimensional magnetic photocatalysts. *Optical Materials*, 117173. doi.org/10.1016/j.optmat.2025.117173.
- [8]. 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. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [9]. Wu, L., Liu, X., Lv, G., Zhu, R., Tian, L., Liu, M., Li, Y., Rao, W., Liu, T. and Liao, L., 2021. Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. *Scientific Reports*, 11(1), 10640.
- [10]. El Bourachdi, S., El Amri, A., Ayub, A.R., Moussaoui, F., Rakcho, Y., El Ouadrhiri, F., Adachi, A., Lecheb, M., Herrera-Melián, J.A. & Lahkimi, A., (2025). Development of a novel low-cost adsorbent Chitosan@EDTA@ Cellulose composite to effectively remove Methyl Orange dye from wastewater: Experimental and theoretical investigation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 305, p.141030. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.141030.
- [11]. Sharma, S., Mittal, A., Chauhan, N. S., Makgwane, P. R., Kumari, K., Maken, S., & Kumar, N. (2021). Developments in visible-light active TiO₂/SnX (X= S and Se) and their environmental photocatalytic applications—a mini-review. *Inorganic Chemistry Communications*, 133, 108874. doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108874.
- [12]. Thirugnanam, R., Kannan, A., Ramasundaram, S., Kumaravel, S., Altaf, M., Oh, T.H., Jayababu, S., Narayanasamy, S., Ganesamoorthy, T. and Inbasekaran, M., 2024. Radiant synergy: Illuminating methyl orange dye removal with g-C₃N₄/ZnO heterojunction photocatalyst. *Diamond and Related Materials*, 147, p.111325. doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111325.
- [13]. Berdini, F., Heffner, H., Marchetti, J. M., López-Corral, I., & Brigante, M. (2024). Theoretical-experimental

- design of TiO₂ photocatalysts for removal of emerging pollutants from water: The effect of Ga doping on photodegradation of methyl orange. *Journal of Water Process Engineering*, 68, 106426. doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106426.
- [14]. Swarupa, G., Anuradha, N., Narsimha, K., Sudarshan, K., Upender, G., & Kumar, B. V. (2024). Enhanced photocatalytic efficiency of BaTiO₃ augmented by ZnS nanospheres via Type-II heterojunction for methyl orange degradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 182, 108715. doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108715.
- [15]. Zhang, J., Gao, Y., Ren, F., Lu, Y., Xue, Y., Chen, L., Feng, X. and Zhao, Y., (2025). S-C₃N₄/BiOI S-scheme heterojunction photocatalyst for efficient degradation of organic dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 182270. doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182270.
- [16]. Gishkori, S. N., Abbas, G., & Zahid, A. H. (2024). Controlled synthesis of 3D pseudocubic Fe₂O₃/BiFeO₃ heterojunction photocatalyst for effective ciprofloxacin-HCl and methyl orange degradation. *Materials Letters*, 377, 137573. doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137573.
- [17]. Yeoh, J. Z., Pung, S. Y., Vadivelu, V. M., & Ramakrishnan, S. (2024). Recent advances in the development of effective TiO₂-based photocatalysts immobilized on floating substrates: A mini review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 101021. doi.org/10.1016/j.enmm.2024.101021.
- [۱۸]. خان محمدی م، رحمانی ف. و رهبر شهروزی ج. (۱۴۰۱) تثبیت نانوذره‌های کاتالیستی نوری TiO₂ بر روی جاذب متخلخل مزوروزنه MCM-41 به منظور پالایش آب آلوده به آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱، ۱، ۲۳۳-۲۱۹.
- [۱۹]. اکبری سنه ر، رحمانی ف، مرادی غ. و شریف‌نیا ش. (۱۳۹۹) تثبیت نانوذرات TiO₂ بر روی آلومیناسیلیکات طبیعی فرآوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فرآوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند، پژوهش نفت، ۳۰، ۲، ۹۹-۱۴۳. doi: 10.22078/pr.2020.3827.2743.
- [20]. Prakash, J., Kumar, A., Dai, H., Janegitz, B. C., Krishnan, V., Swart, H. C., & Sun, S. (2021). Novel rare earth metal-doped one-dimensional TiO₂ nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. *Materials Today Sustainability*, 13, 100066. doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066.
- [21]. Khanmohammadi, M., Shahrouzi, J. R., & Rahmani, F. (2021). Insights into mesoporous MCM-41-supported titania decorated with CuO nanoparticles for enhanced photodegradation of tetracycline antibiotic. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(1), 862-879.
- [22]. Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., & Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 270, 110906. doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906.
- [۲۳]. اکبری سنه ر، شریف‌نیا ش. و مرادی غ. (۱۴۰۰) بهینه‌سازی تولید هیدروژن با استفاده از نانوفتوکاتالیست‌های تیتانیا/زنولیت فرآوری شده با به‌کارگیری روش سطح پاسخ براساس طراحی باکس-بنکن، سوخت و احتراق، ۱۴، ۳، ۱۷-۳۲. doi: 10.22034/jfnc.2021.272744.126.
- [24]. Zhang, Y., & Yan, J. (2023). Recent advances in the synthesis of defective TiO₂ nanofibers and their applications in energy and catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 144831. doi.org/10.1016/j.cej.2023.144831.
- [25]. Bhullar, V., Sardana, S., & Mahajan, A. (2021). Size modeling of TiO₂ nanofibers for efficient TiO₂ sensitized mesoscopic solar cells. *Solar Energy*, 230, 177-185. doi.org/10.1016/j.solener.2021.10.023.
- [۲۶]. مرادی ا، رحمانی ف. و خامفروش م. (۱۳۹۹) سنتز نانوالیاف کامپوزیتی بر پایه تیتانیم دی‌اکسید دوپه‌شده با نانوذرات مس اکسید با الکتروریسی و کاربرد آن‌ها در تخریب نورکاتالیزی پساب‌های دارویی، نشریه علوم و تکنولوژی پلیمر، ۳۳، ۶، ۴۶۵-۴۷۸. di: 10.22063/jipst.2021.1775.
- [27]. Lu, Y., Ou, X., Wang, W., Fan, J., & Lv, K. (2020). Fabrication of TiO₂ nanofiber assembly from nanosheets (TiO₂-NFs-NSs) by electrospinning-hydrothermal method for improved photoreactivity. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(1), 209-218. doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63470-4.
- [28]. Xu, F., Tan, H., Fan, J., Cheng, B., Yu, J., & Xu, J. (2021). Electrospun TiO₂-based photocatalysts. *Solar RRL*, 5(6), 2000571.
- [29]. 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. doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116711.
- [30]. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials,

- and applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298-5415.
- [31]. 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. doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100704.
- [32]. Liu, R., Ye, H., Xiong, X., & Liu, H. (2010). Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. *Materials Chemistry and Physics*, 121(3), 432-439. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.002.
- [33]. Doh, S. J., Kim, C., Lee, S. G., Lee, S. J., & Kim, H. (2008). Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 118-127. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.118.
- [34]. Choi, S. K., Kim, S., Lim, S. K., & Park, H. (2010). Photocatalytic comparison of TiO₂ nanoparticles and electrospun TiO₂ nanofibers: effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16475-16480. doi.org/10.1021/jp104317x.
- [35]. Quang, D. A., Toan, T. T. T., Tung, T. Q., Hoa, T. T., Mau, T. X., & Khieu, D. Q. (2018). Synthesis of CeO₂/TiO₂ nanotubes and heterogeneous photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 5999-6011. doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.022.
- [36]. Ong, W. J., Tan, L. L., Chai, S. P., Yong, S. T., & Mohamed, A. R. (2014). Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale*, 6(4), 1946-2008. doi.org/10.1039/C3NR04655A.
- [37]. 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. doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [38]. Barakat, N. A., Erfan, N. A., Mohammed, A. A., & Mohamed, S. E. (2020). Ag-decorated TiO₂ 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. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125307.
- [39]. 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. doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104177.
- [40]. 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. doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137652.
- [41]. 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 TiO₂ nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. *Chemosphere*, 220, 921-929. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.184.
- [42]. 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. doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.06.043.
- [43]. 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. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.045.
- [44]. 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.
- [45]. 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. doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100495.
- [46]. 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. doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.042.
- [47]. 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. doi.org/10.1016/j.eti.2017.08.003.
- [48]. 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.

- [49]. 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. doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113364.
- [50]. Rahmani, F., Haghighi, M., & Estifae, 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. doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.019.
- [51]. Al Farraj, D. A., Al-Mohaimed, A. M., Alkufeidy, 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. doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100375.
- [52]. 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.
- [53]. 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.
- [54]. 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. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125583.
- [55]. 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. doi.org/10.1016/j.eti.2022.102476.
- [56]. 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. doi: 10.1016/j.jsamd.2023.100559.
- [57]. 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. doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104177.