

تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای Rhodamine B بوسیله نانو TiO_2 آنتاز با خلوص بالا سنتز شده بوسیله روش هیدروترمال

مترجم: عباس حاجی پور

چکیده

پودرهای آنتاز نانو TiO_2 با خلوص بالا با فعالیت فوتوکاتالیستی بالا با استفاده از روش سنتز هیدروترمال تهیه شدند. پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری گسیل میدانی (FETEM)، طیف جذب نور مرئی-فرا بنفش (UV-Vis) و طیف فوتولومینسانس جهت شناسایی کاتالیست مورد استفاده قرار گرفتند. تاثیر دما، زمان و غلظت سل سنتز هیدروترمال بر روی اندازه ذرات و فازها مورد بررسی قرار گرفتند. فعالیت‌های فوتوکاتالیستی در تخریب رنگزای Rhodamine B مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج تجربی نشان داد که فعالیت فوتوکاتالیستی پودرهای نانو TiO_2 بسیار بیشتر از P25 (Degussa) می باشد.

مقدمه

TiO_2 کاربردهای مهمی در پاکسازی محیط زیست به دلیل قابلیت اکسیدپذیری قوی آنها، فوق آبدوستی تحریک شده توسط نور، پایداری فوتوشیمیایی زیاد دارد. فوتوکاتالیست ناهمگون بوسیله نیمه هادی TiO_2 به منظور حذف آلاینده های زیست محیطی خطرناک، بخصوص برای تخریب آلاینده های آلی سخت زیستی، بسیار مناسب می باشد. با این حال، بازدهی کوانتومی کم، توسعه آن را محدود می کند. فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 باید به منظور کاربردهای عملی و تجاری افزایش یابد، به عنوان مثال اندازه ذرات TiO_2 کاهش یابد و مساحت سطح ویژه افزایش یابد. تکنیک های مختلفی جهت تهیه نانو TiO_2 از قبیل روش سالوترمال، روش رسوب کردن، روش سل-ژل، رسوب بخار شیمیایی، و رسوب حرارتی آلکوکسید گزارش شده است. روش سل-ژل روش راحت می باشد، اما رسوب ماهیتا آمورف می باشد، و عملیات حرارتی بعدی جهت بلورینگی لازم است. روش سالوترمال روشی دیگر جهت سنتز مستقیم نانو TiO_2 آنتاز خالص می باشد. مورفولوژی ذرات، فاز بلوری، و شیمی سطح TiO_2 بدست آمده از سالوترمال می تواند توسط تنظیم کردن ترکیب پیش ماده، دمای واکنش، فشار، خواص حلال، و زمان عمل کنترل شود.

بررسی ها نشان می دهد که ۱۰۰ نوع ترکیب آلی می تواند توسط واکنش فوتوکاتالیستی تخریب شود. رنگزای Rhodamine B رنگزای مورد استفاده رایج می باشد که بطور وسیعی در صنعت کاغذ و رنگزی منسوجات مورد استفاده قرار می گیرد، بنابراین، این رنگزای یک آلوده کننده آلی رایج می باشد. محلول آن ضریب جذب مولا بالایی دارد و طیف جذبی کمتر توسط pH محلول تاثیر می پذیرد. در این پژوهش، پودر نانو TiO_2 آنتاز با خلوص بالا با فعالیت فوتوکاتالیستی بالا بوسیله روش هیدروترمال تهیه شد. تاثیر دما، زمان و غلظت سنتز هیدروترمال بر روی اندازه ذرات و فازها مورد بررسی قرار گرفتند. بعلاوه، فعالیت فوتوکاتالیستی نانو TiO_2 در مقایسه با P25 بحث شد.

بخش تجربی

مواد

$TiCl_4$ از کارخانه Suzhuang از Tianjin خریداری شد. P25 از شرکت آلمانی Degussa خریداری شد. اتانول و H_2O_2 از کارخانه Sinopharm Group Reagent از Sinopharm Group خریداری شدند. آمونیاک از Shanghai Chemical Reagent Co., Ltd. تمام شیمیایی درجه آزمایشگاهی بودند. رنگزای Rhodamine B از Shanghai خریداری

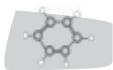
شد. خلوص آن ۹۹/۹ بود.

فرآیند آزمایش

جهت تهیه پودر نانو TiO_2 آنتاز با خلوص بالا، اتانول و $TiCl_4$ به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. ۲۰ میلی لیتر از $TiCl_4$ به ۲۰۰ میلی لیتر از اتانول در حمام یخ-آب اضافه شد. مقدار زیادری گاز آزاد شد که احتمالا HCl بود. حمام یخ-آب سرعت هیدرولیز $TiCl_4$ را کاهش می دهد. پس از ۲ ساعت همزدن، ۸۰ میلی لیتر H_2O_2 به صورت قطره قطره اضافه شد که محلول شفاف شد. و سپس محلول شفاف به صورت مداوم به مدت ۴ ساعت هم زده شد. ۱۰ wt% آمونیاک به صورت قطره قطره تا pH=۸ اضافه شد، و یک پودر سفید مایل به زرد تولید شد. پودر سفید مایل به زرد بوسیله آب مقطر تا pH=۷ شسته شد. ۲۰۰ میلی لیتر از H_2O_2 (۳۰ wt%) به پودر سفید مایل به زرد تحت همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد اضافه شد. سل زرد شفاف تشکیل شد. سپس ۴۰ میلی لیتر از سل زرد به اتوکلاو فولاد ضد زنگ پوشیده شده از تفلون ۲۰۰ به مدت ۲ ساعت انجام شد. مخلوط تهیه شده در دمای ۶۰ درجه در حلال خشک شد. در این حین پودر نانو TiO_2 تهیه شد. ضمناً، نمونه TiO_2 نیز به طریق مشابه که در بالا توضیح داده شد، به ترتیب در دماهای هیدروترمال ۱۳۰، ۱۵۰، ۱۶۰ و ۱۷۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت با غلظت سل ۰/۰۵ مول بر لیتر تهیه شد. به طور مشابه، نمونه های TiO_2 به ترتیب با غلظت سل ۰/۰۲۵، ۰/۱ مول بر لیتر و ۰/۱ مول بر لیتر در دمای هیدروترمال ۱۴۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت سنتز شدند. بعلاوه، نمونه های TiO_2 نیز با غلظت سل ۰/۰۵ مول بر لیتر در دمای هیدروترمال ۱۴۰ درجه سانتیگراد به ترتیب برای مدت ۳ و ۶ ساعت سنتز شدند.

توصیف

پراش اشعه ایکس (XRD) توسط پراش سنج اشعه ایکس D/MAX-III A (ژاپن) بررسی شد. مورفولوژی و اندازه ذرات و ساختار نانو TiO_2 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FETEM) JEM-2100F شناسایی شد. طیف های جذب بر روی اسپکتروفتومتر مرئی-فرا بنفش (UV-Vis) (Varian CARY 5000، استرالیا) بین ۲۴۰ و ۸۰۰ نانومتر ثبت شدند. طیف فوتولومینسانس (PL) پودرهای پراکنده شده در آب با استفاده از اسپکتروفتومتر فلورسنس Fluoro Max-P ثبت شد.



شده است و ۰/۱ مول بر لیتر که در شکل ۳ نشان داده شده است، مشاهده شد. که به دلیل می باشد که TiO_2 نوع پروکیت در این شرایط ایجاد شده است.

بررسی اندازه ذرات

فرمول شرر جهت تخمین اندازه ذرات مورد استفاده قرار گرفت:

$$D_{hkl} = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

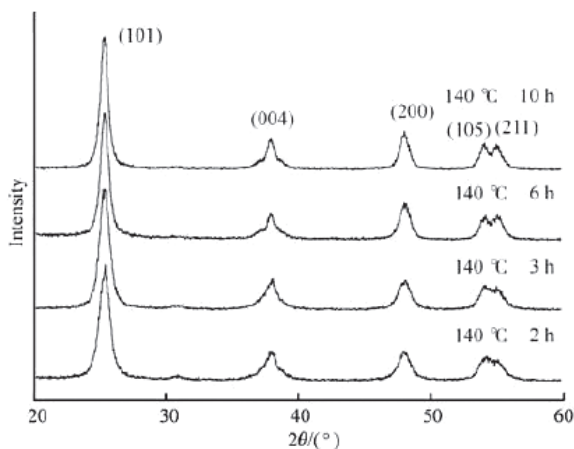
صفحه (۱۰۱) جهت محاسبه اندازه ذرات استفاده شد.

تاثیر دمای هیدروترمال بر روی اندازه ذرات

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، اندازه ذرات در هنگامیکه دمای هیدروترمال ۱۳۰ درجه سانتیگراد می باشد، ۱۱/۵ نانومتر می باشد، و در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد، ۱۰/۳ نانومتر می باشد. با افزایش دما، اندازه ذرات به صورت مداوم افزایش می یابد. هنگامیکه دمای هیدروترمال از ۱۵۰ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد، اندازه ذرات از ۱۰/۷ تا ۱۲/۴ نانومتر افزایش می یابد. ضمناً، پودر TiO_2 تهیه شده در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد، زرد می باشد. با این حال، پودر TiO_2 در دمای ۱۴۰ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد، سفید می باشد. دلیلی این امر این می باشد که دما خیلی پایین است و سل TiO_2 زرد نمی تواند به طور کامل واکنش دهد، و بنابراین $Ti(OH)_n$ در سل بطور کامل به TiO_2 منتقل نشده است. اندازه ذرات در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد بزرگتر از ۱۴۰ درجه سانتیگراد می باشد. احتمالاً تعدادی برخی اتصالات بین ذرات وجود دارد یا اتصالات OH بر روی سطح ذرات وجود دارد. با افزایش دمای هیدروترمال از ۱۴۰ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد، ذرات به دلیل انباشتگی بین آنها زمخت می شوند.

تاثیر دمای هیدروترمال بر روی اندازه ذرات

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش زمان هیدروترمال، قطر ذرات بزرگتر می شود. هنگامیکه زمان هیدروترمال ۲ ساعت می باشد، اندازه ذرات نمونه ۱۰/۳ می باشد. با افزایش زمان هیدروترمال از ۳ ساعت تا ۱۰ ساعت، اندازه ذرات از ۱۱/۳ تا ۱۴/۸ نانومتر افزایش می یابد. با افزایش زمان هیدروترمال، احتمال اینکه ذرات به دلیل برخورد های بین آنها، با یکدیگر مخلوط شوند، افزایش می یابد. اما سنتز هیدروترمال در صورتی که زمان خیلی کوتاه باشد، بطور کامل واکنش نمی دهد.



شکل ۲. الگوهای XRD نانو TiO_2 تهیه شده با زمان های مختلف سنتز هیدروترمال

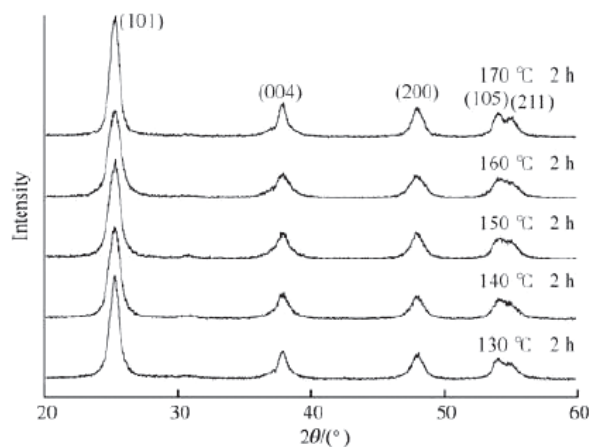
آزمایشات فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 با استفاده از تخریب رنگزای Rhodamine B توصیف شد. دستگاهی با ظرفیت ۳۰۰ میلی لیتر به عنوان راکتور فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. داخل آن با استفاده از محلول رنگزای Rhodamine B در ۶۰ میلی گرم بر لیتر پر شد و ۰/۳ گرم کاتالیست به محلول اضافه شد. جهت دستیابی به تعادل جذب و دفع، واکنش در اتاق تاریک برای مدت ۱ ساعت انجام شد. سپس نور فرابنفش استفاده شد. در هر ۱۵ دقیقه نمونه گیری انجام شد. سپس این نمونه ها به ترتیب سانتریفیوژ و فیلتر شدند. نمونه ها به ترتیب با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis بوسیله ماکزیمم طول موج جذب رنگزای Rhodamine B بررسی شدند.

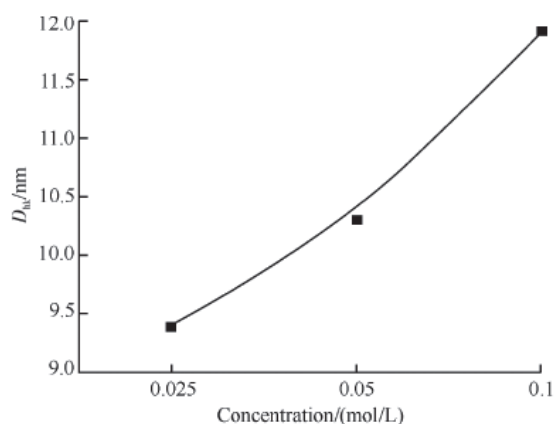
نتایج و بحث

آنالیز XRD

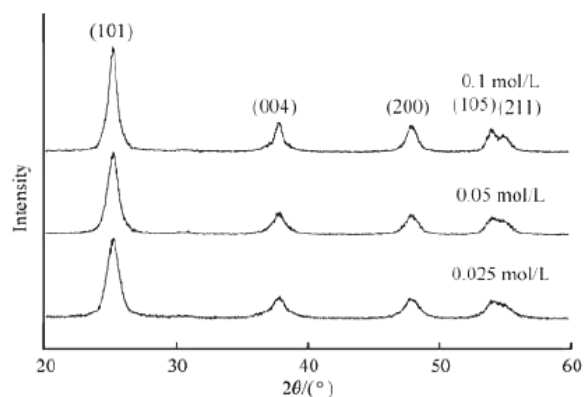
شکل ۱ الگوهای XRD پودرهای TiO_2 تهیه شده در محدوده دمایی ۱۳۰ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد در فاصله دمایی ۱۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت با غلظت سل ۰/۰۵ را نشان می دهد. پیک ها در الگوهای پراش تمام نمونه ها مربوط به TiO_2 آناتاز (JCPDS 21-1272) در محدوده دمایی ۱۳۰ تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد بودند. پیک اصلی TiO_2 نوع آناتاز در $2\theta = 25.3^\circ$ مربوط به صفحه بلوری (۱۰۱) می باشد. پیک های دیگر به ترتیب مربوط به صفحه بلوری (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵) و (۲۱۱) بودند. الگوهای XRD مشاهده شد که آنها TiO_2 تمام بلوری می باشند. TiO_2 نوع آناتاز خالص در محدوده دمایی ۱۳۰ تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت با غلظت سل ۰/۰۵ مول بر لیتر بدست آورده شد. الگوهای XRD دی اکسید تیتانیوم تهیه شده در ۱۴۰ درجه سانتیگراد با غلظت سل ۰/۰۵ مول بر لیتر در دماهای هیدروترمال مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، الگوهای XRD از زمان ۲ ساعت تا زمان ۶ ساعت تغییر نمی کنند. تمام پیک ها مربوط به TiO_2 نوع آناتاز (JCPDS 21-1272) بودند. شکل ۳ الگوهای XRD دی اکسید تیتانیوم تهیه شده در دمای هیدروترمال ۱۴۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت به ترتیب با غلظت سل ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱ مول بر لیتر و ۰/۱ مول بر لیتر را نشان می دهد. تمام پیک مربوط به TiO_2 نوع آناتاز (JCPDS 21-1272) در محدوده غلظت مولی ۰/۰۲۵-۰/۰۵ مول بر لیتر بودند. با این حال، چند دسته ای شدن پیک های پراش صفحه (۱۰۱) در دمای سنتز ۱۷۰ درجه سانتیگراد که در شکل ۱ نشان داده شده است، زمان سنتز ۱۰ ساعت که در شکل ۲ نشان داده



شکل ۱. الگوهای XRD نانو TiO_2 تهیه شده با دماهای مختلف سنتز هیدروترمال



شکل ۵. تغییرات اندازه متوسط ذرات TiO_2 با تغییر زمان سنتز هیدروترمال در دمای $140^\circ C$ درجه سانتیگراد با غلظت سل 0.05 مول بر لیتر



شکل ۳. الگوهای XRD نانو TiO_2 تهیه شده با غلظت های مختلف سل

تأثیر غلظت سل بر روی اندازه ذرات

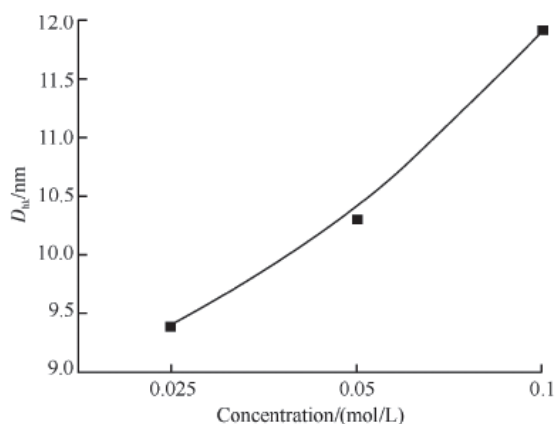
همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، اندازه ذرات نمونه در هنگامیکه غلظت سل 0.025 مول بر لیتر می باشد، $4/9$ نانومتر است و در غلظت سل 0.025 مول بر لیتر، $10/3$ نانومتر می باشد. اندازه ذرات با افزایش غلظت سل افزایش می یابد و اندازه ذرات تا $11/9$ نانومتر وقتی که غلظت سل 0.1 مول بر لیتر می باشد، افزایش می یابد. با افزایش غلظت سل، تعداد ذرات TiO_2 در واحد حجم سیستم واکنش افزایش خواهد یافت، و بنابراین احتمال مخلوط شدن ذرات با یکدیگر به دلیل برخورد بین آنها، افزایش می یابد. بنابراین، ذرات بزرگتر می شوند.

آنالیز FETEM

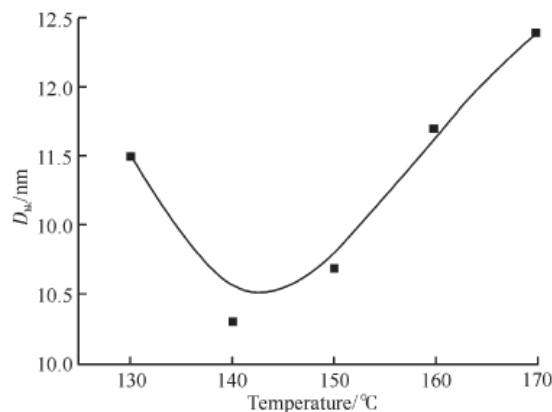
همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، بلورینگی ذرات TiO_2 کامل می باشد. و حاشیه های مشبک مشهود می باشند. اندازه متوسط ذرات TiO_2 همانطور که در شکل ۷(a) نشان داده شده است، حدود $10/3$ نانومتر می باشد. که با نتایج فرمول شرر مطابقت دارد. فواصل صفحه بلوری نانوذرات همانطور که در شکل ۷(b) مشخص شده است، $2/533$ آنگستروم می باشد. $2/533$ آنگستروم تقریباً برابر با فاصله صفحه بلوری $2/567$ آنگستروم صفحه (101) TiO_2 (آناز - JCPDS 21-1272) می باشد که با نتایج الگوهای XRD سازگاری دارد. اختلاف جزئی بین مقدار تئوری و مقدار اندازه گیری شده فاصله صفحات بلوری می تواند به دلیل خطای اندازه گیری باشد.

آنالیز فعالیت فوتوکاتالیستی

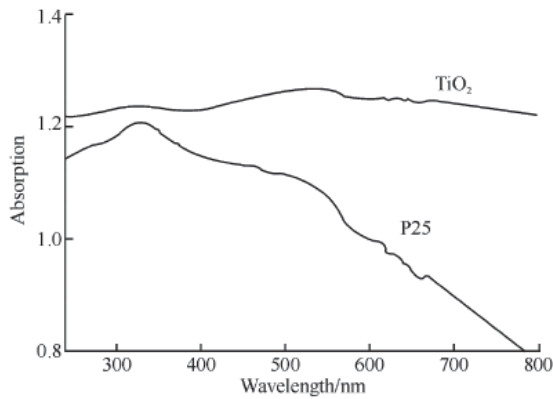
همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 تهیه شده بوسیله سنتز هیدروترمال بیشتر از P25 می باشد. اندازه متوسط ذرات TiO_2 تهیه شده بوسیله سنتز هیدروترمال در دمای $140^\circ C$ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت با سل 0.05 مول بر لیتر، $10/3$ نانومتر می باشد. با این حال، اندازه متوسط ذرات P25 حدود 30 نانومتر می باشد. اندازه ذرات TiO_2 تهیه شده بوسیله سنتز هیدروترمال به طور مشهودی کوچکتر از اندازه ذرات P25 می باشد، و مساحت سطح آن به طور مشابه بیشتر از P25 می باشد. محصولات اصلی TiO_2 در تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای Rhodamine B، H_2O و CO_2 می باشد. تحت تابش نور UV، الکترون های نوار والانس TiO_2 از طریق نوار ممنوعه به نوار رسانایی برانگیخته می شوند و در همان زمان حفره هایی در والانس ایجاد می شود. حفره های تولید شده توسط نور بر روی سطح TiO_2 ، قابلیت زیادی به تبدیل الکترون های رنگزای Rhodamine B دارند، و بنابراین فعالیت اکسیداسیون رنگزای Rhodamine B اتفاق می افتد، و بنابراین رنگزا توسط نور تخریب می شود. TiO_2 تهیه شده بوسیله سنتز هیدروترمال، وقتی که در معرض نور UV قرار می گیرد، الکترون های بیشتری تولید خواهد کرد. دانسیته مجموع الکترون ها بر روی سطح به دلیل مساحت سطح بالاتر کاهش خواهد یافت. ضمناً، مساحت سطح بزرگتر می تواند مواد آلی بیشتری را بر روی سطح جذب کند و بنابراین TiO_2 می تواند به صورت کامل در تماس با ماده آلی باشد. فعالیت جذب، یک فرآیند یکپارچه از جذب تا واکنش را تضمین می کند، سپس



شکل ۶. تغییرات اندازه متوسط ذرات TiO_2 با تغییر غلظت سل در دمای $140^\circ C$ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت



شکل ۴. تغییرات اندازه ذرات TiO_2 با تغییر دمای سنتز هیدروترمال برای مدت ۲ ساعت با غلظت سل 0.05 مول بر لیتر

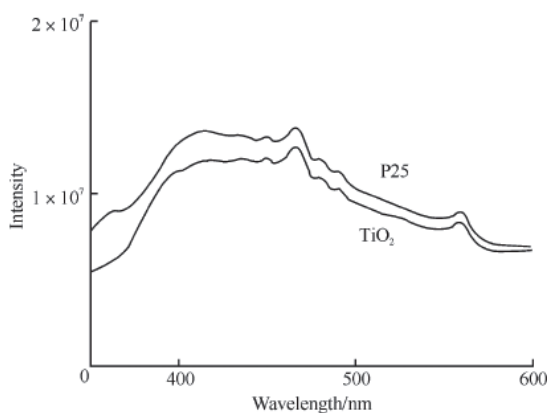


شکل ۹. طیف های جذبی UV-Vis نانو TiO_2 و P25

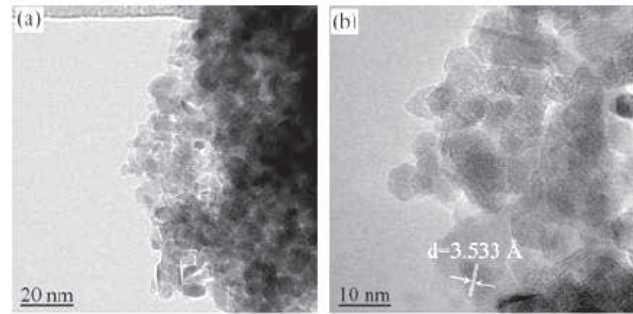
در مقایسه با P25 کمتر باز ترکیب شوند. فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال بیشتر می باشد، زیرا جذب نور TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال قوی تر از P25 می باشد. ضمناً، الکترون ها و حفره های تولید شده توسط TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال کمتر باز ترکیب می شوند.

نتیجه گیری

پودرهای نانو TiO_2 آنتاز با خلوص بالا با فعالیت فوتوکاتالیستی به طور موفقیت آمیزی توسط روش سنتز هیدروترمال تهیه شدند. اندازه ذرات نانو TiO_2 می تواند توسط تنظیم کردن دما، زمان و غلظت سل سنتز هیدروترمال کنترل شود. اندازه ذرات نانو TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال در دمای 140°C درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت با غلظت سل 0.05 مول بر لیتر حدود $10/3$ نانومتر می باشد. فعالیت فوتوکاتالیستی آن به طور مشهودی بیشتر از P25 می باشد. اندازه ذرات از 130°C درجه سانتیگراد تا 140°C درجه سانتیگراد کاهش می یابد. اما اگر دما به طور مداوم افزایش یابد، اندازه ذرات به تدریج بزرگتر می شود. همچنین اندازه ذرات با افزایش زمان سنتز هیدروترمال و افزایش غلظت سل، بزرگتر می شود. علاوه بر این، فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال بسیار بیشتر از P25 می باشد. شدت طیف PL دی اکسید تیتانیوم تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال یکمتر از P25 می باشد، و بنابراین الکترون ها و حفره های تولید شده توسط سنتز هیدروترمال پس از تهیه نور در مقایسه با P25 باز ترکیب کمتری دارند. ضمناً، TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال نیز تمایل شیفت های قرمز به جذب نور داشت.



شکل ۱۰. طیف های PL نانو TiO_2 و P25

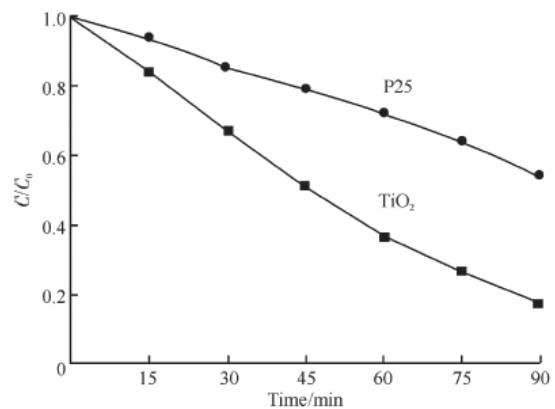


شکل ۷. تصاویر FETEM دی اکسید تیتانیوم تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال با غلظت سل 0.05 مول بر لیتر در دمای 140°C درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت

عوامل واکنش دهنده در سیستم واکنش فوتوکاتالیستی را جدا می کند، و بنابراین در نهایت منجر به افزایش بازدهی فوتوکاتالیستی می شود. اکسیژن به راحتی می تواند الکترون های ایجاد شده توسط نور از سطح نانو ذرات TiO_2 را به شکل یون O_2^- تبدیل کند. TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال به دلیل مساحت سطح BET بزرگتر می تواند اکسیژن بیشتری نسبت به یون P25 جذب کند، که یک اکسید کننده عالی است و می تواند ساختار رنگز را تخریب کند. بنابراین، فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال بیشتر از P25 می باشد.

طیف جذبی UV-Vis و آنالیز طیف PL

همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، پیک های جذب TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال در مقایسه با P25 تغییر کمی می کنند. هر دو آنها در حدود 350 نانومتر می باشند. می توان دریافت که پیک جذبی کوچک در حدود 500 نانومتر در منحنی جذبی TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال وجود دارد. شدت جذب نور P25 در 350 نانومتر بیشترین می باشد و بنابراین با افزایش طول موج کاهش می یابد. شدت جذب نور TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال با افزایش طول موج کاهش نیافت، و در شدت بالاتر حفظ شد. بنابراین تایید شد که TiO_2 تهیه شده بوسیله سنتز هیدروترمال تمایل به شیفت های قرمز به جذب نور دارد. شکل ۱۰، طیف های PL دی اکسید تیتانیوم و P25 را نشان می دهد. طول موج تهییج 320 نانومتر می باشد. شدت طیف PL دی اکسید تیتانیوم تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال کمتر از P25 می باشد، بنابراین الکترون ها و حفره ها تولید شده توسط TiO_2 تهیه شده توسط سنتز هیدروترمال می تواند پس از تهییج نوری



شکل ۸. تاثیرات کاتالیست های مختلف بر روی تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای Rhodamine B