



نانو تکنولوژی

تخریب فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای اکسید مسی تحت تابش فرابنفش / مرئی

مترجم: عباس حاجی پور

چکیده

مورفولوژی‌های مختلف Cu_2O از طریق روش احیاء محلول رشد کرده با استفاده از عوامل احیاء کننده از قبیل دکستروز بی آب و اسید آسکوربیک و سطح فعال‌ها از قبیل پلی (وینیل پیرولیدون) (PVP) و سدیم دو سولفات (SDS) سنتز شدند. مورفولوژی توخالی و متخلخل رشد چند وجهی و نا منظم کروری نانو ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شدند. بلورینگی، ساختار، و خلوص فاز محصولات با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه X و میکروسکوپ پراش الکترونی بررسی شدند. هیچ یک از سیگنال‌های ناخالصی به دلیل حضور یون‌های ناخالصی در این بررسی‌های شناسایی نشدند. رفتار جذبی و فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای Cu_2O بر اساس مساحت سطح در دسترس برای فعالیت کاتالیستی با استفاده از اسپکتروسکوپی جذبی بررسی شدند. با توجه به نتایج بدست آمده تأیید شد که ماده چند وجهی Cu_2O دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر (۹۹/۵۶٪) و ظرفیت جذب کمتر (۳۲/۸۱٪) در مقایسه با نانو ذرات Cu_2O می‌باشد. همچنین مکانیزم آزمایشی درگیر در این پژوهش نیز به صورت مفصل بحث می‌شود.

مقدمه

مکانیزم‌های واکنش و طراحی سیستم‌های کاتالیستی مفید جدید می‌شود. روش اصلی در روش‌های غیر متداول برای تخریب آلوده کننده‌های آلی سمی موجود در آب آشامیدنی و پساب، فوتوکاتالیست کردن با نیمه هادی اکسید فلزی است که اخیراً معرفی شده است. پژوهش‌های اخیر رفتار فوتوکاتالیستی مواد نیمه هادی اکسید فلزی تحت تابش نور فرابنفش / مرئی را مورد مطالعه قرار داده‌اند. ماده نیمه هادی اکسید مسی یک انتخاب نوید بخش برای فرآیند فتولیز در شکافتن مستقیم مولکول آب و تخریب آلاینده‌های آلی تحت تابش نور مرئی می‌باشد. اخیراً محققان زیادی Cu_2O را به عنوان ماده فوتوکاتالیز، به علت مزایای زیر بکار برده‌اند:

۱. عامل اصلی استفاده از Cu_2O ، سمیت پایین و سازگاری زیست محیطی آن می‌باشد و همچنین، این ماده ارزان قیمت، فراوان، و در دسترس می‌باشد.

۲. میزان سازی نوار ممنوعه Cu_2O بوسیله برخی فاکتورها، از قبیل اندازه ذرات، نه تنها استفاده خوب نور مرئی در فرآیند فتولیز مستقیم را موج ب می‌شود، بلکه به عنوان ماده نیمه هادی حساس برای کاربرد در سل خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته است.

در طول سال‌های اخیر، اثبات شده است که مشکلات زیست محیطی (آلودگی هوا، آب و خاک) و مشکلات انرژی به طور بسیار زیادی با یکدیگر مرتبط می‌باشند. اقدامات مختلف بر حسب منبع آلودگی هوا، آب، و خاک انجام شده است که ثابت شده است تا حد مشخصی موثر می‌باشد. با این حال، هنوز هم مقداری مشکلات حل نشده برای آلودگی آب وجود دارد که می‌توانند به طور شدید محیط زیست را آلوده کنند، و مشکلات جدید دیگر که اکنون بوجود آمده اند، به علت ترکیبات آلی سمی حل شده می‌باشد. بعلاوه برای توسعه امکان پذیری اقتصادی برای انرژی، آب و حفاظت از منابع که برای منابع در اندازه کوچک و متوسط آلودگی قابل اجرا می‌باشند، لازم است تا اقدامات جدیدی انجام شود که به طور مستقیم محیط زیست آلوده را با استفاده از تجزیه ترکیبات آلی حل شده، پاک کند (که فناوری پاکسازی محیط زیست نامیده می‌شود). کاربرد نانوفناوری در فوتوکاتالیست، به درک دگرگونی‌هایی که بر روی سطح کاتالیست نیمه هادی در سطح مولکولی اتفاق می‌افتد، کمک می‌کند، بطوریکه خواص سطحی نقش کلیدی در طول فرآیند فتولیز دارند. سنتز مواد در ابعاد نانو، سبب درک بهتر



سبز رنگ Cu_2O شسته شدند، فیلتر شدند و در خلاء برای مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. واکنش شیمیایی به صورت زیر نوشته می‌شود:

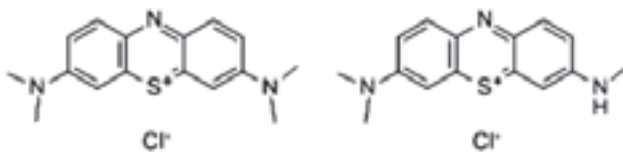


۲- بررسی‌ها

ارزیابی تخمین و تعیین فاز با بکارگیری پراش اشعه X پودری و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شدند. اندازه‌گیری‌های پراش اشعه X پودری با استفاده از پراش سنج PANalytical X'PertPro همراه با تابش $\text{CuK}\alpha$ به عنوان (طول موج 0.154187 نانومتر) به عنوان تابش ورودی انجام شدند که مجهز به تکفماساز گرافیتی پیرولیتی ثانویه می باشد. مرحله پویش، محدوده زاویه 20° تا 70° درجه در اندازه گام 0.06° درجه را می‌پوشاند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) الگوهای پراش الکترونی (ED) نمونه‌ها بر روی میکروسکوپ الکترونی عبوری JEOL-2100F در ولتاژ 200 کیلو ولت بدست آورده شد. نمونه‌ها برای مشاهده TEM با استفاده از دیسپرس کردن نانو ذرات در حلال تهیه شدند که به مدت 20 دقیقه با استفاده از اتراسونیک هم زده شد و قطرات حاوی نانو ذرات بر روی گرید مس روکش داده شده با کربن قرار داده شد که قبل از اندازه‌گیری‌های TEM با استفاده از هوا خشک شد. نسبت تخریب/ جذب بر روی اسپکتروفتومتر فرانش/ مرئی -VARIAN Cary-300 Bio UV/Visible مجهز به لامپ زنون به عنوان منبع تابش بررسی شد.

۳- سرعت واکنش‌های فوتوکاتالیستی و آب زدایی

خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات و چند وجهی‌های Cu_2O با استفاده از رنگزای Azure-II (C31H34Cl2N6S2) ارزیابی شدند. شکل ۱ ساختار مولکولی Azure-II را نشان می‌دهد. Azure-II نوعی از رنگزاهای آزو می‌باشد که به عنوان ماده رنگی استفاده می‌شود و منبع بسیار رایج آلودگی از صنایع نساجی می‌باشد. محلول پایه Azure-II در آب دو بار مقطر جهت اطمینان از خلوص تهیه شد. عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای Cu_2O بر اساس سرعت تخریب رنگزای Azure-II در محلول بررسی شد.



شکل ۱. ساختار رنگزای Azure-II

بدین منظور، 50 میلی لیتر محلول رنگزای Azure-II (40 میلی گرم بر لیتر) در محلول غلظت اولیه فوتوکاتالیست 0.25 ، 0.5 ، 1 ، 1.5 و 2 گرم بر لیتر (نانو ذرات و همچنین چند وجهی‌ها) به منظور بررسی رفتار فوتوکاتالیستی استفاده شد. نانو ساختارهای Cu_2O در بشرهای

Cu_2O به طور موثر مولکول‌های اکسیژن را جذب می‌کند، که الکترون‌های تولید شده نوری را حذف می‌کند تا دوباره ترکیب شدن جفت‌های الکترون- منفذ محدود شود، که در نتیجه بازده فرآیندهای فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد.

Zheng و همکارانش اندازه‌های مختلف نانو ساختارهای Cu_2O هشت وجهی را سنتز کردند و سرعت تخریب نوری متیل اورانژ بر روی سطوح در معرض Cu_2O را بررسی کردند. Bessekhouad و همکارانش Cu_2O را به عنوان حساس کننده در ترکیب با نیمه نوع TiO_2 n بکار بردند تا نا همگونی تشکیل شود، که شرایط ترمودینامیک در انتقال الکترون از Cu_2O به نیمه هادی نوع n مطلوب بود. Zhang و همکارانش مقدار وابستگی تخریب فوتوکاتالیستی متیل اورانژ با استفاده از نانو ذرات و میکرو مکعب‌های Cu_2O را بررسی کردند. آنها دریافتند که میکرو مکعب‌های Cu_2O فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر در طول تخریب متیل اورانژ تحت تابش مرئی نشان می‌دهند. یکی از زمینه‌هایی که امیدواری‌های خاصی را برای تصفیه پساب پدید می‌آورد، استفاده از نانو ساختارهای نیمه‌هادی اکسید فلزی با نوار ممنوعه کم به عنوان کاتالیست در فرآیند فتولیز می‌باشد. مقدار وابستگی رفتار فوتوکاتالیستی چند وجهی‌ها و اندازه ذرات Cu_2O به تفصیل مورد بررسی قرار گرفتند. نیمه هادی مورد بررسی، بازده فوتوکاتالیستی بهتری در مقایسه با TiO_2 نشان می‌دهد.

روش

۱- سنتز فوتوکاتالیست و ارزیابی سرعت جذب

فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی اکسید فلزی با استفاده از روش احیاء محلول رشد کرده با استفاده از دکستروز بی آب و اسید آسکوربیک به عنوان عوامل احیاء کننده سنتز شدند. شکل‌ها و اندازه‌های مختلف نانو ذرات در اثر سطح فعال‌ها از قبیل پلی (ونیل پیرولیدون) (PVP) و سدیم دودسیل سولفات (SDS) رشد کردند، که به عنوان قالب برای کامل کردن مورفولوژی محصولات نهایی عمل می‌کند. تمام مواد شیمیایی از sd. - fine Chemicals ltd. (هند) تهیه شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. جزئیات سنتز چند وجهی‌های نانو Cu_2O در مراجع آورده شده است. سنتز نانو ذرات Cu_2O شامل مراحل زیر می‌باشد: کلراید مس (II) به عنوان پیش ماده مورد استفاده قرار گرفت. در فرآیند سنتز اصلی، 10 میلی لیتر از پیش ماده $5/2$ مولار و $5/7$ مولار در محیط مایعی حل شدند. محلول برای مدت 30 دقیقه به شدت هم زده شد تا از یکنواختی پیش ماده و سطح فعال در محلول اطمینان حاصل شود.

10 میلی لیتر از محلول NaOH 2 مولار به صورت قطره قطره به محلول در حال همزدن بالا جهت جلوگیری از انعقاد رسوبات به رنگ آبی پر رنگ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ با میسل‌های سطح فعال اضافه شد. همزدن برای مدت 30 دقیقه دیگر با اضافه کردن کنترل شده 5 میلی لیتر از اسید آسکوربیک 2 مولار ادامه یافت و سبب تغییر رنگ از آبی پر رنگ به زرد شد. با ادامه هم زدن برای مدت 1 ساعت دیگر، سپس رنگ سوسپانسیون کلوئیدی به سبز کم رنگ تغییر یافت. سپس این رسوبات



مشاهده شده در منحنی پراش بدون انتشار قابل توجه زمینه در سرتاسر محدوده می‌باشند. منحنی پراش به طور قابل توجهی مشابه ساختار fcc مشاهده شده (گروه فضایی: $pn3m$) Cu_2O حجیم با تمام ۵ انعکاس مشخصه، یعنی $\langle 110 \rangle$ ، $\langle 111 \rangle$ ، $\langle 200 \rangle$ ، $\langle 211 \rangle$ و $\langle 220 \rangle$ در محدوده 2θ بین ۲۰ تا ۷۰ درجه [پراش پودری اشعه X، JCPDS، فایل ۷۸-۲۰۷۶] می‌باشد. انعکاس مربوط به صفحه $\langle 111 \rangle$ بسیار شدید می‌باشد و شدت انعکاس مربوط به صفحه $\langle 211 \rangle$ بسیار ضعیف می‌باشد. پوشش‌های پراش، وجود اکسید مسی بدون هیچ اثری از اکسید مس و مسی فلزی را تأیید می‌کند.

بررسی‌های مورفولوژیکی چند وجهی‌ها و نانوذرات Cu_2O با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. شکل 3a-d تصاویر الکترونی عبوری و منحنی توزیع اندازه ذرات چند وجهی‌ها و نانوذرات Cu_2O را نشان می‌دهد. تصاویر کوچک a3 و c الگوی SEAD چند وجهی‌ها و نانوذرات Cu_2O را نشان می‌دهند. اندازه‌گیری‌های میکروسکوپی الکترونی چند وجهی‌های Cu_2O ماهیت حفره و منافذ با اندازه متوسط حدود ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر را نشان می‌دهند. در حالیکه، نانوذرات Cu_2O مورفولوژی کروی نامنظم با قطر متوسط حدود ۳ تا ۵ نانومتر نشان می‌دهد. داده‌های بررسی شده نشان می‌دهد که به خوبی با پوشش‌های پراش مشاهده شده همخوانی دارد. شکل a4 و b به ترتیب روبش تفکیک انرژی چند وجهی‌ها و نانوذرات Cu_2O را نشان می‌دهند. محصولات نهایی حاوی Cu و O به عنوان اجزای اصلی، بدون هیچگونه سیگنال ناخالصی مربوط به عناصر خارجی بودند.

جداگانه حاوی محلول رنگزا بکار گرفته شدند. در طول فرآیند واکنش رنگزا و نانو ذرات، محلول تحت هم زدن شدید مغناطیسی قرار داده شدند. محلول‌ها در محفظه تاریک برای مدت ۱۰ ساعت قبل از تابش نگهداری شدند تا تعادل جذب، دفع بین فوتوکاتالیست و رنگزا برقرار شود. پس از آن، ۲ میلی لیتر از سوسپانسیون جهت تعیین درصد اولیه جذب رنگزا برداشته شد و بقیه محلول با استفاده از نور فرابنفش / مرئی نوردهی شد. سرعت بی رنگ شدن رنگزا در محلول با استفاده از برداشتن ۲ میلی لیتر محلول در فواصل زمانی منظم بررسی شد. افزایش زمان تابش، نرخ تخریب آلاینده‌های سوسپانسیون را افزایش می‌دهد. نمونه‌ها پس از هر ارزیابی به بشر بگردانده می‌شد. تست‌های شاهد، جذب کمتر رنگزا بوسیله فوتوکاتالیست در تعادل جذب را نشان داد. بنابراین، در طول هر فرآیند فوتولیز، تغییر در غلظت رنگزا به دلیل تخریب فوتوکاتالیستی کاملاً قابل توجه می‌باشد. سپس جذب نمونه‌ها در طول موج مشخصه $\lambda_{max} = 660 \text{ nm}$ رنگزای Azure-II با استفاده از اسپکتروفتومتر فرابنفش / مرئی بررسی شد. باقیمانده سوسپانسیون‌ها در دور ۳۰۰ rpm برای مدت ۲۰ دقیقه جهت جداسازی کاتالیست‌ها از سوسپانسیون سانتریفیوژ شد. مقدار رنگزای جذب شده و کم شده بوسیله تغییر جذب رنگزای Azure-II با استفاده از رابطه زیر تعیین شد:

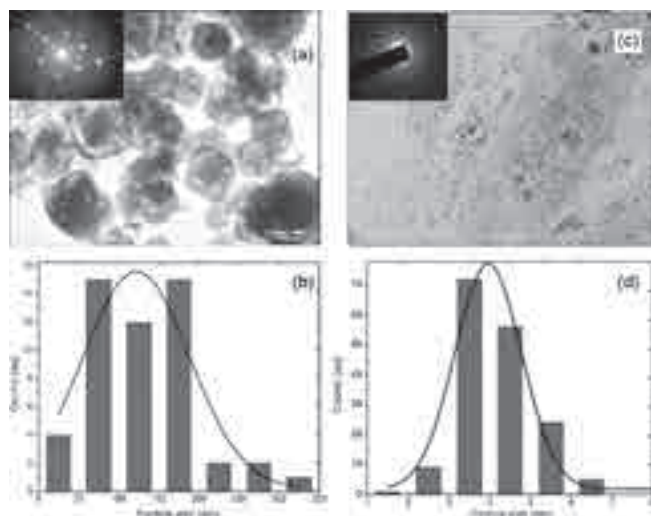
$$\text{Degradation Ratio (D\%)} = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 (\%) \quad (1-1)$$

که D% نسبت تخریب می‌باشد، C_0 غلظت اولیه محلول رنگزا می‌باشد و Ca غلظت رنگزا پس از جذب توسط کاتالیست می‌باشد.

نتایج و بحث

۱- بررسی‌های ساختاری

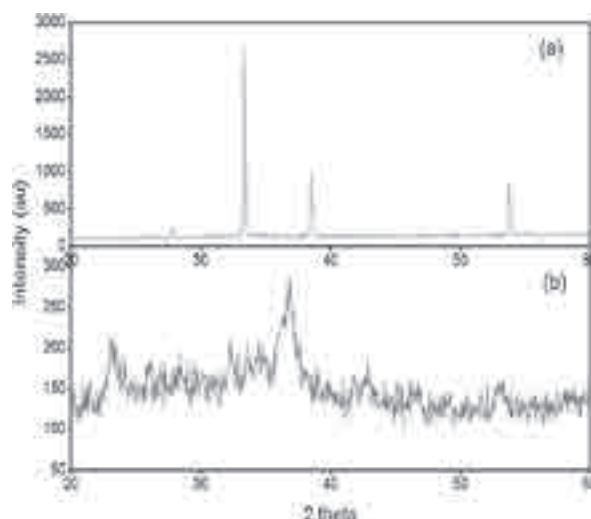
شکل a2 و b پوشش‌های پراش اشعه X پودری به ترتیب چند وجهی‌ها و نانوذرات Cu_2O را نشان می‌دهد. منحنی‌ها پراش به وضوح وجود فاز واحد و بلوری نانو ساختارهای Cu_2O را نشان می‌دهد. تمام انعکاسات



شکل ۳. (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (b) منحنی توزیع ذرات چندوجهی‌های نانو Cu_2O . مقیاس تصویر TEM nm ۲۰۰ می‌باشد. (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (d) منحنی توزیع ذرات نانوذرات Cu_2O . مقیاس تصویر TEM nm ۲۰ می‌باشد.

۲- بهینه سازی مقدار کاتالیست

سوسپانسیون کلونی‌دی بر روی فوتوکاتالیست نیمه‌هادی اکسید فلزی دیسپرس کننده در محلول رنگزا مشاهده شد. با افزایش غلظت



شکل ۲. الگوهای پراش اشعه X پودری (a) چندوجهی‌ها و (b) نانوذرات



بهینه سازی مقدار کاتالیست قبل از شروع هر فرآیند فوتولیز ضروری است. شکل ۵ رابطه آلاینده آلی (Azure-II) با زمان تابش در نرخ‌های مختلف کاتالیست را نشان می‌دهد. تغییرات غلظت مولکول‌های Azure-II با زمان تابش در نبود فوتوکاتالیست به شکل (■) نشان داده شده است.

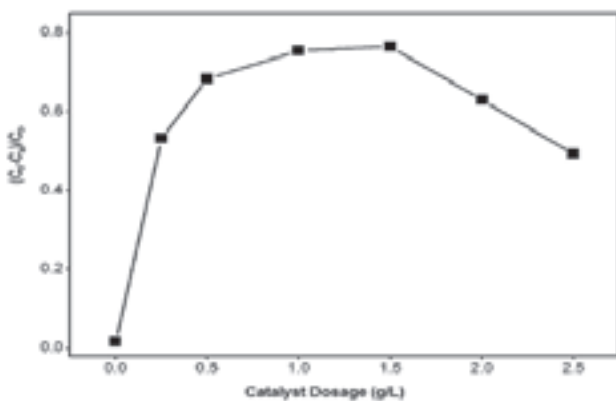
این آزمایش برای نانوذرات Cu_2O انجام شد. تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌های Azure-II در نبود کاتالیست بسیار آهسته می‌باشد و وقت زیادی جهت تخریب تحت نور فرابنفش/ مرئی لازم دارد. سرعت تخریب نمونه‌های Azure-II با افزایش مقدار کاتالیست در سوسپانسیون رنگزا افزایش می‌یابد. هدف اصلی از انتخاب کاتالیست، افزایش سرعت واکنش فوتولیتی است که عامل افزایش سرعت تخریب نوری آلاینده‌ها می‌باشد.

شکل ۶ بازده تخریب رنگزا پس از نوردهی به مدت ۷۵ دقیقه در مقادیر مختلف فوتوکاتالیست را نشان می‌دهد. از شکل به وضوح می‌توان دریافت که بازده واکنش کاملاً به مقدار کاتالیست بستگی دارد که یک مقدار بهینه برای هر واکنش فوتوکاتالیستی را تأیید می‌کند. همچنین، سرعت تخریب به صورت مستقیم متناسب با غلظت فوتوکاتالیست از ۰/۲۵ گرم بر لیتر تا ۱/۵ گرم بر لیتر در محلول واکنش می‌باشد. در حالیکه، با افزایش بیشتر غلظت فوتوکاتالیست از ۱/۵ گرم بر لیتر تا ۲ گرم بر لیتر، فعالیت تخریبی، ناگهان به دلیل رسیدن به محدوده اشباع کل مکان‌های فعال بر روی سطح فوتوکاتالیست شرکت کننده در واکنش تخریبی، کاهش می‌یابد.

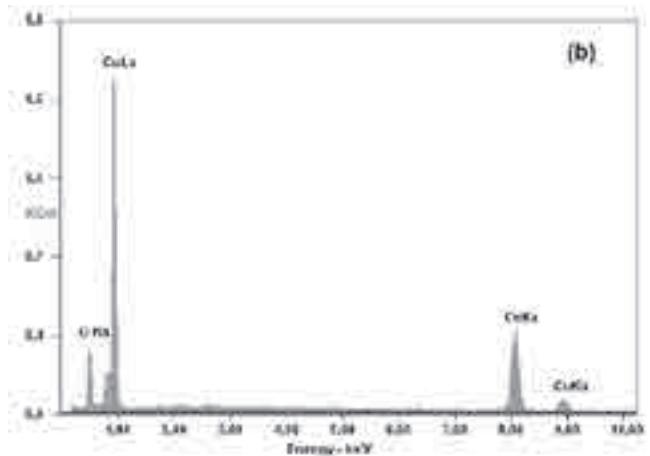
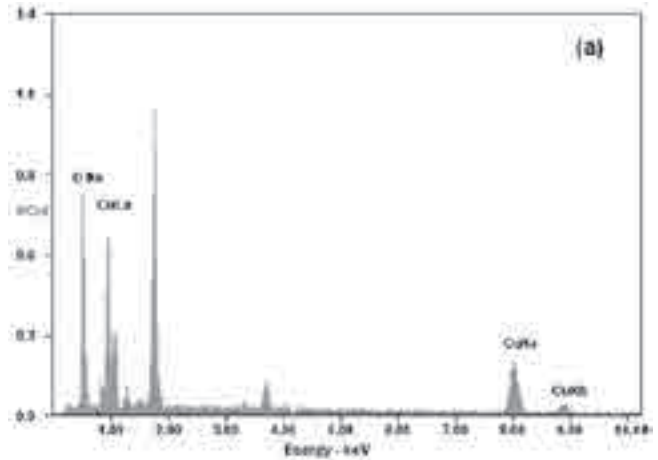
افزایش مقدار فوتوکاتالیست، نفوذ نور تأیید شده به محلول را محدود می‌کند و سبب کاهش شدت نور می‌شود.

Borker و همکارانش در مقاله خود گزارش کردند که اگر مقدار کاتالیست بیش از مقدار بهینه باشد، سرعت غیر فعال شدن مکان‌های فعال بر روی سطح فوتوکاتالیست به دلیل برخورد با مولکول‌های حالت پایه فوتوکاتالیست، افزایش می‌یابد.

بنابراین، مقدار بهینه انتخاب شده برای این آزمایش، به منظور کاهش انتشار و انعکاس نور در دیسپرسیون، ۱/۵ گرم بر لیتر می‌باشد. مراحل آزمایشی مشابهی برای چند وجهی‌ها Cu_2O انجام شد و مقدار بهینه ۱/۵ گرم بر لیتر انتخاب شد (منحنی در اینجا نشان داده نشده است).

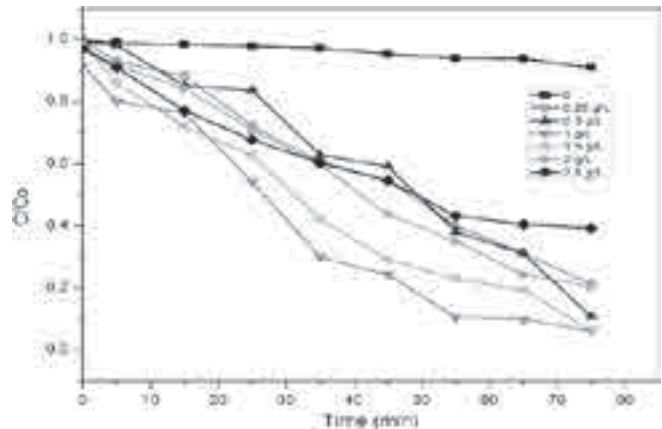


شکل ۶. بهینه سازی مقدار کاتالیست برای Azure-II



شکل ۷. روبش های EDS (a) و (b) نانوذرات Cu_2O

فوتوکاتالیست در سوسپانسیون، سرعت بی رنگ شدن رنگزا به دلیل در دسترس بودن سطح تماس کاتالیستی بالاتر جهت جذب و دفع آلاینده‌های آلی بر روی سطح نیمه‌هادی، افزایش می‌یابد. با این حال، اگر غلظت فوتوکاتالیست از یک حد خاصی در سوسپانسیون بیشتر باشد، نفوذ نور به سوسپانسیون کاهش می‌یابد و در نتیجه سرعت بی رنگ کردن رنگزا کاهش می‌یابد. بنابراین جهت انجام هر پژوهش بدون وقفه،



شکل ۸. تغییر در غلظت در Azure-II در مقدار فوتوکاتالیست های مختلف (g/L) تحت تابش نور فرابنفش/مرئی.



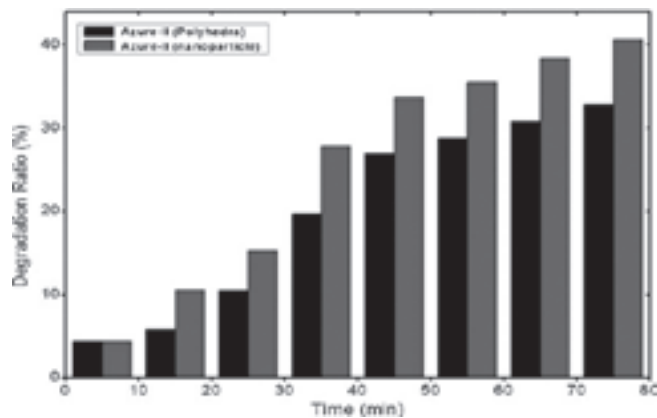
والانس بسیار ناپایدار +1 می‌باشد و هنگامیکه اکسید می‌شود، Cu_2O به حالت والانس پایدار $Cu + 2$ تبدیل می‌شود. همچنین، خاصیت جذب CuO ممکن است در مقایسه با Cu_2O کم باشد ارتباط بین زمان تابش و سرعت بی رنگ شدن مولکول‌های آلاینده بوسیله نانو ذرات و چند وجهی‌های Cu_2O در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، بازده بی رنگ شدن مولکول‌های Azure-II به $79/04\%$ برای نانو ذرات Cu_2O و $99/56\%$ برای چند وجهی‌های Cu_2O می‌رسد. این نشان می‌دهد که چند وجهی‌های Cu_2O فوتوکاتالیست کارآمدی در مقایسه با نانو ذرات تحت تابش فرابنفش / مرئی ارائه داده‌اند.

عموما تصور می‌شود که ذرات با اندازه کوچکتر فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری در مقایسه با نوع مشابه با اندازه بزرگتر ارائه می‌دهند. با این حال، در حالت چند وجهی‌ها، فعالیت فوتوکاتالیستی در مقایسه با نانو ذرات بالاتر می‌باشد. با کاهش اندازه ذره، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد که سبب سطح فعال شیمیایی به علت وجود اتصالات سطحی ضعیف‌تر بر روی سطح نانو ذرات Cu_2O در مقایسه با ذرات با اندازه بزرگ می‌شود. سطح فعال شیمیایی نانو ذره با هیدروکسیل حل شده آزاد (OH_2)، و یون‌های اکسیژن (O_2^-) در محلول واکنش، واکنش می‌دهد که احتمالاً Cu_2O را به CuO تبدیل می‌کند. این تبدیل Cu_2O به CuO در طول فوتولیز، خوردگی نوری نامیده می‌شود. به عبارت دیگر، سرعت خوردگی نوری نانو ذرات Cu_2O در مقایسه با چند وجهی‌های Cu_2O به علت اثر ناپذیری لایه نازک Cu^{2+} بر روی سطح نانو ذرات Cu_2O بیشتر است که سبب کاهش بازده فوتوکاتالیستی می‌شود. Zhang و همکارانش دلیل مقدار کم بازده فوتوکاتالیستی نانو ذرات Cu_2O در مقایسه با نمونه مشابه با اندازه بزرگتر بر پایه سرعت بازترکیبی حفره‌ها و الکترون‌های تشکیل شده نوری در طیف فوتولومینسانس را توضیح دادند.

آنها نتیجه گرفتند که سرعت کم بازترکیبی حفره‌ها و الکترون‌های تولسید شده نوری، فعالیت فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، نانو ذرات Cu_2O سرعت بازترکیبی کمتر حفره‌ها و الکترون‌های تولید شده نوری در طیف‌های فوتولومینسانس را نشان می‌دهند که سبب بازده حداقل آنها می‌شود که در واکنش تخریب نوری بکار می‌روند. همچنین مشاهده شده است که چندوجهی‌ها، توخالی و متخلخل می‌باشند. وجود این تو خالی بودن و تخلخل در ساختار، فعالیت فوتوکاتالیستی را در مقایسه با ساختارهای تو پر افزایش می‌دهد، بطوریکه ساختار توخالی و متخلخل سبب انعکاس چند گانه نور در فضای خالی داخلی می‌شود که منجر به استفاده کارآمد از نور می‌شود. این نتایج توسط Xu و همکارانش ارائه شده است. این دلایل، نتایج افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی چندوجهی‌های Cu_2O در مقایسه با نانو ذرات Cu_2O به علت توخالی بودن و تخلخل چند وجهی را تأیید می‌کند.

۳-۱- برهمکنش مولکول‌های رنگزا با فوتوکاتالیست

از فرآیند فوتولیز می‌توان دریافت که تنها مولکول‌های از قبیل جذب شده بوسیله بارهای سطحی اکسید می‌شوند. برای هر واکنش فوتوکاتالیستی، وجود کل تعداد مکان‌های فعال سطحی بوسیله مقدار فوتوکاتالیست تعیین می‌شود. در مقادیر فوتوکاتالیست کم، بیشتر مولکول‌های Azure-II بر روی

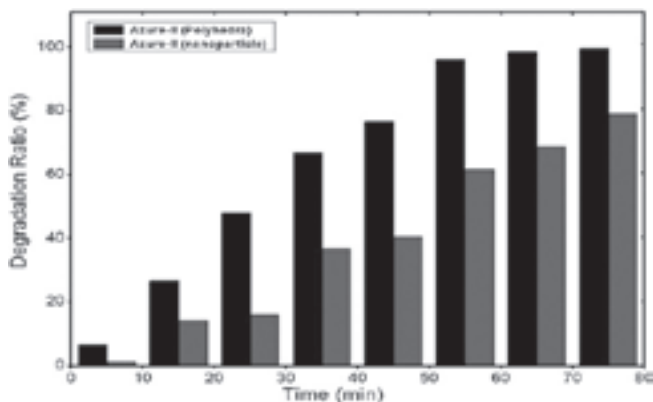


شکل ۷. تخریب فوتوکاتالیستی انجام شده توسط جذب محلول رنگزا Azure II و Toulidine Blue II بوسیله نانو ذرات و چند وجهی‌های Cu_2O

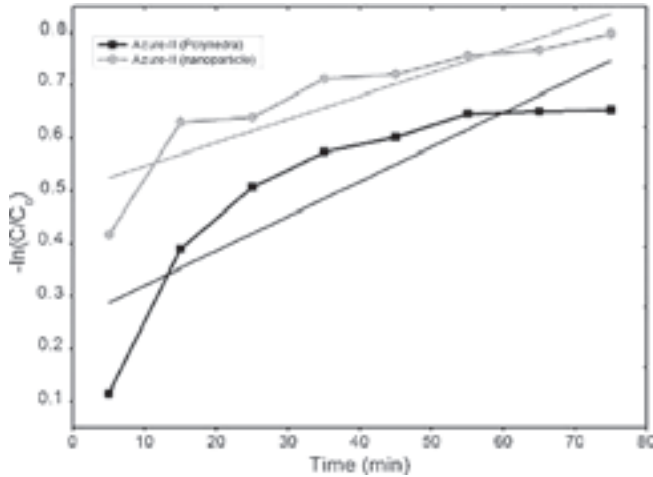
۳-۲- تجربه آلاینده بوسیله نانو ساختارهای نیمه هادی اکسید فلزی

جذب تقریباً نقش مهمی در تمام واکنش‌های فوتوکاتالیستی ایفا می‌کند، بطوریکه تخریب به کمک نور رنگزا به مقدار قابل توجه رخ می‌دهد. بنابراین، سرعت جذب مولکول‌های رنگزا در محلول با انجام آزمایش فوتوکاتالیستی در محیط تاریک، محاسبه می‌شود. سوسپانسیون رنگزا در محیط تاریک برای مدت ۱۰ ساعت هم زده شد. شکل ۷ تخریب انجام شده توسط جذب محلول رنگزا بوسیله نانو ذرات و چند وجهی‌های Cu_2O را نشان می‌دهد. پس از هم زدن به مدت ۷۵ دقیقه، جذب بر روی سطح فوتوکاتالیست مقدار کمی تغییرات به دلیل وجود تعادل جذب/ دفع بین فوتوکاتالیست و مولکول‌های رنگزا نشان می‌دهد. نانو ذرات Cu_2O قابلیت جذب بیشتری در مقایسه با چند وجهی‌های Cu_2O نشان می‌دهند. قابلیت جذب بیشتر نانو ذرات می‌تواند به دلیل خواص سطحی نانو ذرات باشد بطوریکه خواص سطحی فوتوکاتالیست نقشی حیاتی در طول فرآیند فوتولیز بازی می‌کند. پس از جذب به مدت ۷۵ دقیقه، بازده بی رنگ کردن به $40/46\%$ برای نانو ذرات Cu_2O و $32/81\%$ برای چند وجهی‌های Cu_2O می‌رسد که مجدداً وجود قابلیت جذب بالاتر نانو ذرات در مقایسه با چند وجهی‌ها را تأیید می‌کند.

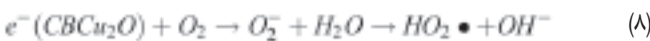
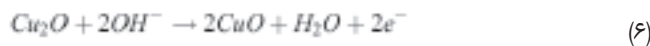
همچنین، می‌توان فرض کرد که سطح چند وجهی‌های Cu_2O با لایه نازکی از CuO پوشانده شده است، به طوری که در Cu_2O در حالت



شکل ۸. تخریب کاتالیستی تحت نور UV / مرئی Azure II توسط نانو ذرات و چندوجهی‌های Cu_2O



شکل ۹. منحنی‌های $-\ln(C/C_0)$ بر حسب t (زمان تابش دهی)



۵- مکانیزم تخریب فوتوکاتالیستی Azure-II بوسیله نانوذرات و چندوجهی‌های Cu_2O

بر اساس بحث‌ها و نتایج قبلی، مکانیزم اولیه درگیر در تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌های Azure-II بوسیله نانو ذرات و چند وجهی‌های Cu_2O به صورت مفصل ارائه شد. بیان شکلی مکانیزم درگیر در تخریب نوری آلاینده‌های آلی با فوتوکاتالیست نیمه-هادی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. واکنش‌های شیمیایی موجود در طول تخریب آلاینده‌های سمی حل شده در آب به شکل

سطح Cu_2O قبل از تابش جذب می‌شوند. زمانیکه به سوسپانسیون کاتالیستی، نور تابانده می‌شود، تمام مولکول‌های رنگزا بر روی سطح کاتالیست فوراً اکسید می‌شوند و سبب نشان دادن سرعت واکنش بالا می‌شود. با این حال، با افزایش غلظت فوتوکاتالیست، عمدتاً مولکول‌های رنگزا در سوسپانسیون به جز تعدادی که آماده جذب بر روی سطح فوتوکاتالیست می‌باشند، دیسپرس می‌شوند. مولکول‌های رنگزا پس از جذب شدن، لایه‌های مختلفی بر روی سطح Cu_2O تشکیل می‌دهند. وقتی تمام مولکول‌های رنگزای جذب شده به صورت فوتوکاتالیستی تخریب شدند، سپس مولکول‌های رنگزا باقیمانده در محلول دیسپرس می‌شوند تا بر روی سطح Cu_2O جذب شده و اکسید شوند. این فرآیند تخریب تا زمانیکه مولکول‌های رنگزا در سوسپانسیون وجود دارند، ادامه می‌یابد. بنابراین، تعادل سنتتیکی بین مصرف مولکول‌های رنگزا بر روی سطح کاتالیست و انتقال مولکول‌ها از محلول به سطح کاتالیست ایجاد می‌شود. برای مولکول‌های تخریب شده توسط رادیکال‌های تولید شده نوری بر روی سطح کاتالیست، سرعت تخریب نسبتی از برخورد احتمالی بین رادیکال‌ها و مولکول‌ها می‌باشد. ظاهراً برخورد احتمالی در مقادیر بالاتر، بیشتر است که منجر به اکسیداسیون مولکولی بیشتر در فواصل زمانی واحد می‌شود.

۴- مطالعه سنتتیک شبه درجه یک

به منظور بررسی مکانیزم تخریب، دینامیک‌های واکنش نوری مورد بررسی قرار گرفتند. سینتیک‌های بی رنگ کردن نمونه‌های Azure-II با اشکال و اندازه مختلف فوتوکاتالیست در شکل ۸ نشان داده شده است. فرآیند فوتولیز بوسیله نیمه‌هادی اکسید فلزی از مدل دینامیکی لانگمیور-هنشلوود که در زیر داده شده است، پیروی می‌کند:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{kK} \times \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

که R سرعت واکنش می‌باشد، k ثابت سرعت واکنش می‌باشد، K ثابت تعادلی جذب می‌باشد و C_0 غلظت اولیه رنگزا می‌باشد. در مقادیر کمتر C_0 ، واکنش از سنتتیک‌های شبه درجه یک پیروی می‌کند:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kKt = k't \quad (3)$$

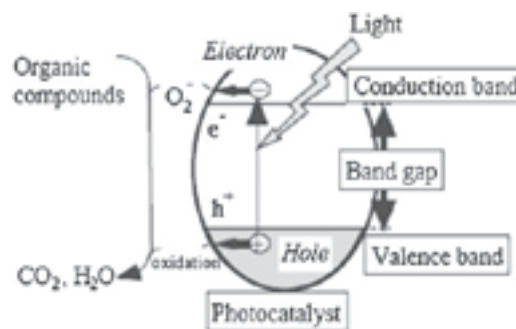
بطوریکه C غلظت رنگزا در زمان t می‌باشد، K' ثابت سرعت ظاهری درجه یک می‌باشد. خطیت خوبی در نمودار $-\ln(C/C_0)$ بر حسب t برای نانوذرات Cu_2O مشاهده می‌شود (شکل ۹) که نشان دهنده سنتتیک‌های درجه یک می‌باشد. برای هر چند وجهی Cu_2O دیسپرس شده در محلول Azure-II، مقدار کمی غیر خطی بودن مشاهده می‌شود که متناقض با سنتتیک‌های درجه یک می‌باشد. این غیر خطی بودن در چند وجهی Cu_2O می‌تواند بر اساس اندازه وسعت توزیع و مورفولوژی غیر ایزوتروپیک تجیه شود. ثابت سرعت واکنش بر اساس شکل منحنی $-\ln(C/C_0)$ بر حسب t ، $k = 0.328$ و 10.221 -min⁻¹ به ترتیب برای چند وجهی‌ها و نانوذرات Cu_2O دیسپرس شده در محلول Azure-II می‌باشد.



دارند. این رادیکال سبب شکستن اتصالات و گسختگی حلقه‌های آروماتیک نمونه‌های Azure-II می‌باشد. به خوبی مشخص شده است که هر واکنش فوتوکاتالیستی در حال انجام بر روی سطح کاتالیست تنها توسط حالت سطح تحت تاثیر قرار نمی‌گیرند، بلکه توسط مشخصات کاتالیست تحت بررسی نیز تحت تاثیر قرار می‌گیرند. این خواص سطحی شامل سرعت انتقال بار و اکسیداسیون فوتوکاتالیستی می‌باشد. اکسیداسیون سطح کاتالیست، کارایی حفره‌های تولید شده توسط نور را کاهش می‌دهد و سبب رابطه (۱۶) می‌شود که منجر به افزایش مساحت سطح فعال کاتالیست در فرآیند فوتولیز می‌شود. بنابراین، نانوذرات Cu_2O کارایی فوتوکاتالیستی کمی در مقایسه با چند وجهی‌ها ارائه می‌دهند. امروزه، محققان بر روی باریک کردن نوار ممنوعه ماده نیمه هادی TiO_2 بوسیله افزایش مناسب یک ماده دیگر یا ایجاد نقص کار می‌کنند. بنابراین، نمونه مناسب در مقایسه با TiO_2 ، Cu_2O می‌باشد، بطوریکه Cu_2O ماده‌ای است با نوار ممنوعه کوچک که بخش زیادی از طیف خورشید بر روی سطح فوتوکاتالیست جذب می‌شود تا الکترون‌ها و حفره‌های در طول تخریب آلاینده‌های آلی حل شده در آب تولید شوند. بنابراین، Cu_2O کارایی فوتوکاتالیستی بهتر و بیشتر در مقایسه با TiO_2 نشان می‌دهد که به نوبه خود، فعالیت فوتوکاتالیستی و کارایی فوتوکاتالیست را بهبود می‌بخشد.

نتیجه‌گیری

کنترل سنتز و مورفولوژی نانو بلورهای اکسید مس کاربرد مهمی در بهبود عملکرد اکسید مس دارد و همچنین اساسی جهت توسعه کاربردهای جدید فراهم می‌کند. نانوذرات و چند وجهی‌های Cu_2O به عنوان فوتوکاتالیست و رنگزای Azure-II به عنوان عامل اصلی آلودگی پساب‌های صنعتی، مورد استفاده قرار گرفتند. تاثیر اشباعیتی که مشاهده می‌شود، وابستگی به غلظت اولیه رنگزا و مقدار فوتوکاتالیست را نشان می‌دهد که نفوذ نور به سوسپانسیون و همچنین پراکندگی نمونه‌های Azure-II بر روی سطح فوتوکاتالیست را محدود می‌کند. تغییر در رنگ از آبی-سبز به بی رنگ یک فرآیند برگت پذیر است و نرخ تخریب Azure-II از سینتیک‌های شبه درجه یک پیروی می‌کند که می‌تواند به خوبی بر اساس رابطه لانگمیر-هنشلوود تشریح گردد. نانوذرات و چند وجهی‌های Cu_2O مستقیماً به عنوان فوتوکاتالیست در فرآیند فوتولیز جهت بررسی سرعت تخریب نوری Azure-II تحت تابش نور فرابنفش / مرئی بکار برده شدند. در این پژوهش، چند وجهی‌های Cu_2O فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر و قابلیت جذب کمتر در مقایسه با نانو ذرات Cu_2O ارائه دادند. افزایش در فعالیت فوتوکاتالیستی و کاهش در قابلیت جذب چند وجهی‌های Cu_2O به خواص سطحی Cu_2O از قبیل حالت‌های سطحی و خواصی که نقشی حیاتی در طول فرآیند فوتولیز ایفا می‌کنند، مربوط می‌باشد. به عبارت دیگر، نرخ خوردگی نوری چند وجهی‌های Cu_2O بسیار آهسته می‌باشد که این ماده را فوتوکاتالیست کارآمد جهت استفاده در تخریب پساب حل شده مضر و سمی تولید شده، به خصوص، صنایع نساجی می‌سازد. این ماده نیمه‌هادی تحت بررسی به دلیل نوار ممنوعه کوچک، فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری در مقایسه با TiO_2 ارائه می‌دهد، که کمک می‌کند تا تمام طیف پرتو خورشید بر روی سطح فوتوکاتالیست جذب شود که به نوبه خود فعالیت فوتوکاتالیستی و کارایی فوتوکاتالیست را بهبود می‌بخشد.



شکل ۱۰. مکانیسم اصلی فوتوکاتالیست

با روشن کردن سطح فوتوکاتالیست بوسیله نور فرابنفش / مرئی، الکترون‌های $e^-(CBCu_2O)$ موجود در نوار رسانایی به نوار والانس انتقال پیدا می‌کند و حفره‌های $h^+(VBCu_2O)$ قبلی در نوار والانس (۱،۴) را ترک می‌کند. سپس $e^-(CBCu_2O)$ تولید شده نوری و $h^+(VBCu_2O)$ شروع به یه سری واکنش‌های شیمیایی می‌کنند که از نظر ترمودینامیکی مطلوب می‌باشد. بنابراین، سطح فوتوکاتالیست Cu_2O باردار می‌شود. $e^-(CBCu_2O)$ تولید شده توسط نور، Cu_2O را به Cu (۱،۵) کاهش می‌دهد و $h^+(VBCu_2O)$ ، Cu_2O را به CuO (۱،۶) اکسید می‌کند. اکسیژن آزاد حل شده در محلول رنگزا به عنوان رباینده الکترون عمل می‌کند. $e^-(CBCu_2O)$ مولکول‌های اکسیژن را حبس می‌کند و به نمونه‌های O_2^- تبدیل می‌کند (۱،۸) که از دوباره ترکیب شدن $e^-(CBCu_2O)$ و $h^+(VBCu_2O)$ جلوگیری می‌کند. $e^-(CBCu_2O)$ تولید شده توسط نور به راحتی به نیمه‌هادی دیگر انتقال می‌یابد یا به وسیله مولکول‌های اکسیژن و H_2O حبس می‌شود. سپس یون O_2^- با آب جذب شده شیمیایی در نوار رسانایی واکنش می‌دهد و OH^- و $OH^{\cdot 2}$ تولید می‌کند که یون $-OH$ (با $h^+(VBCu_2O)$) جهت تشکیل رادیکال‌های آزاد OH^{\cdot} ترکیب می‌شود. در مقایسه با (۱،۵) و (۱،۶)، (۱،۸) از دیدگاه ترمودینامیکی مهمترین واکنش می‌باشد. رادیکال‌های آزاد OH^{\cdot} عامل اکسید کننده غیر انتخابی قوی هستند که بیشتر آلاینده‌های آلی را تخریب می‌کند (۱،۳). $h^+(VBCu_2O)$ تولید شده توسط نور، پتانسیل اکسید کنندگی بالایی دارد که سبب اکسید شدن آلاینده آلی جهت تولید ماده معدنی می‌شود. زمانیکه الکترون‌ها انتقال می‌یابند و جذب می‌شوند، تعداد حفره‌ها در نیمه‌هادی به صورت خودکار افزایش می‌یابد. با این حال، در نبود دیگر نمونه‌های ردوکس، بسیار دشوار است که حفره‌ها در طول فرآیند فوتولیز مصرف شوند و در نتیجه، واکنش‌های (۱،۹) و (۱،۱۰) اتفاق می‌افتند. همچنین، رادیکال‌های آزاد OH^{\cdot} به گروه کروموفر مولکول‌های رنگزا حمله می‌کنند و محصولات را بوسیله معدنی کردن تخریب می‌کنند. رادیکال‌های واکنشی آزاد OH^{\cdot} بر روی سطح Cu_2O ، به دلیل برهمکنش بین H_2O یا یون‌های سطحی $-OH$ با $h^+(VBCu_2O)$ تولید شده توسط نور، تولید می‌شوند. بنابراین مولکول‌های Azure-II موجود در سوسپانسیون بوسیله اکسیداسیون مستقیم حفره‌ها یا حمله توسط رادیکال‌های آزاد OH^{\cdot} تجزیه می‌شوند. مقدار اضافی رادیکال‌های آزاد OH^{\cdot} در سوسپانسیون منجر به تشکیل H_2O_2 پس از مخلوط شدن می‌شوند (۱،۱۰). رادیکال‌های آزاد OH^{\cdot} نقش تعیین کننده‌ای در طول فرآیند معدنی شدن