



نانو تکنولوژی

# بررسی خواص فوتوکاتالیست نانو $TiO_2$ با ساختار فاز دوگانه به منظور تجزیه رنگزای Methyl-Red محلول

مترجم: عباس حاجی پور

حذف فوتوکاتالیست ناهمگن (MR) Methyl-Red از فاز مایع با استفاده از نانو بلورهای  $TiO_2$  با فاز مخلوط به منظور بهبود قابلیت تجزیه فوتوشیمیایی آن انجام شد.  $TiO_2$  نانو بلوری با فاز مخلوط با استفاده از تکنیک های مختلفی به منظور بررسی خواص فوتوشیمیایی بررسی شد. بازده فوتوکاتالیستی تیتانیا نانو بلوری با فاز مخلوط با استفاده از بررسی تجزیه فوتوشیمیایی رنگزای MR محلول بررسی شد. نتایج نشان داد که  $TiO_2$  نانو بلوری فاز مخلوط تهیه شده جهت تخریب مولکول های MR عالی می باشد، و خلوص شکل روتایل فعالیت فوتوشیمیایی را بوسیله ضریب ۳ افزایش می دهد. مکانیزم واکنش پیشنهاد شد و نتایج نشان می دهد که واکنش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی از سینتیک های شبه درجه اول پیروی می کند.

## مقدمه

امروزه آلودگی محیط زیست تاثیر بسیار زیادی بر روی انسان ها و اکوسیستم دارد. بخصوص تولید در حد وسیع و کاربرد وسیع رنگزاهای شیمیایی سبب مشکلات جدی برای محیط زیست می شود. گزارش شده است که رنگزاهای نساجی و رنگزاهای صنعتی دیگر شامل بزرگترین گروهها از ترکیبات آلی افزایش دهنده خطر برای محیط زیست می باشند. بیشترین رنگزای استفاده شده در رنگرزی محصولات نساجی، کاغذ، چرم، سرامیک، وسایل آرایشی و فرآیندهای غذایی از رنگزاهای آزو بدست می آید که حاوی یک یا چند اتصال آزو ( $-N=N-$ ) و آزوماتیک در ساختار خود می باشند. بیش از ۱۵٪ رنگزاهای تولید شده در جهان در طول فرآیند رنگرزی در پساب هدر می روند و به عنوان پساب نساجی آزاد می شود. بنابراین تجزیه رنگزاهای در پساب های صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرده است و تعدادی روش تصفیه به منظور کاهش سمیت نوعی از آلاینده های آلی مقاوم ایجاد شده است. مطالعات اخیر به استفاده از فوتوکاتالیست ناهمگن در حذف رنگزاهای پساب بخصوص به دلیل قابلیت این روش جهت معدنی سازی کامل آلاینده های هدف پرداخته اند و بی رنگسازی فوتوکاتالیستی می تواند منجر به نابودسازی کامل محدوده وسیعی از مواد آلی شود.

دی اکسید تیتانیوم در شکل آناتاز مطلوب ترین فوتوکاتالیست در میان نیمه هادی ها جهت کاربردهای وسیع زیست محیطی می باشد، زیرا این ماده ارزان قیمت، غیر سمی، پایدار از نظر شیمیایی می باشد و بازده کوانتومی نسبتا بالایی جهت حذف تعداد زیادی از آلاینده ها نشان می دهد. با این حال، گاف بزرگ انرژی ( $2/3 \text{ eV}$ )  $TiO_2$  اولیه، آن را به یک فوتوکاتالیست ضعیف در زیر نور خورشید یا ناحیه مرئی تبدیل می کند. بر خلاف این نقص،

نقص های دیگر مربوط به استفاده آن این است که بیشتر حامل های بار فعال قبل از دستیابی به سطح جهت واکنش با مولکول های جذب شده، متحمل دوباره ترکیبی خواهند شد. عملکرد  $TiO_2$  در کاربرد فوتوکاتالیست به مقدار زیادی به شکل بلوری و ترکیب فازهای مشخص بستگی دارد. عموماً، فاز آناتاز بخاطر داشتن فعالیت نوری بالاتر نسبت به دیگر فازها به دلیل تحرک الکترونی بالاتر و خواص دی الکتریک کمتر تثبیت شده مورد توجه می باشد. با این حال، پودرهای  $TiO_2$  شامل مخلوط نانوبلورهای آناتاز و روتایل فعالیت نوری بهتری در بسیاری از سیستم های واکنش از قبیل De-gussa P25 دارند، که پودر بسیار ریز  $TiO_2$  با نسبت وزنی نانو بلورهای آناتاز به روتایل ۱:۳ می باشد. بهبود فعالیت بلورهای با فازهای مخلوط روتایل و آناتاز، نسبت به سیستم های تک فاز، به دلیل اهمیت آن نه تنها بخاطر طراحی فوتوکاتالیست های  $TiO_2$  کارآمد جهت اهداف عملی، بلکه به دلیل درک عمیق فرآیند فوتوکاتالیستی مورد توجه می باشد.

در این پژوهش، فوتوکاتالیست های  $TiO_2$  نانو بلوری با استفاده از تکنیک سل-ژل سنتز شدند. محصولات تهیه شده با استفاده از مطالعات پراش پودری اشعه X (XRD)، اسپکتروسکوپی انعکاس پراکنده (DRS) UV-vis و فوتولومینسانس (PL) بررسی شدند. عملکرد فوتوکاتالیست نانو بلورهای  $TiO_2$  بوسیله تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای methyl red (MR) در شکل مایع-جامد بررسی شد و مخلوط فاز بلوری و روتایل تاثیر خوبی بر روی تخریب MR دارد. رفتار دینامیک حامل های بار القا شده نوری در بلور  $TiO_2$  با ساختار فازی مختلف با استفاده از تکنیک PL به منظور نشان دادن خواص نیمه عمر حامل فوتوکاتالیست ها بررسی شد. سرانجام، سینتیک های واکنش و مکانیزم تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای MR پیشنهاد و بحث شد.



## بخش تجربی

تمام مواد شیمیایی از شرکت Shanghai Chemicals Co. Ltd. با درجه آزمایشگاهی خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب مقطر در تمام آزمایشات بکار برده شد. جهت سنتز پودرهای  $TiO_2$  از تکنیک استاندارد سل-ژل استفاده شد. در فرآیند سنتز، ۱۰ میلی لیتر  $Ti(OBu)_4$  به ۸۰ میلی لیتر اتانول بی آب تحت هم زدن شدید در دمای محیط اضافه شد (محلول A). مخلوط آب دی یونیزه (به عنوان عامل هیدرولیز)، مقدار مشخصی اسید هیدرکلرید و ۶۰ میلی لیتر اتانول بی آب به عنوان محلول B نامگذاری شد.

به منظور تشکیل سل ها، محلول B به محلول A تحت همزدن شدید اضافه شد که نسبت مولی ترکیبات  $H_2O/Ti(OBu)_4/HCl$ ، ۲:۱:۰.۲ بود. پس از ۶ تا ۱۳ ساعت عمل، سل ها به ژل های تر انتقال یافتند. سپس، رسوب سفید با استفاده از سانتریفیوژ بدست آورده شد، سپس با استفاده از آب دی یونیزه و اتانول بی آب چندین بار شسته شد. پس از آن، پیش ماده ژل تر تحت شرایط خلاء در تمام شب خشک شد تا آب های اضافی و حلال های آلی بخار شوند. سپس زیروژل بدست آمده پودر شد و این پیش ماده در هوا در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد یا ۶۵۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۴ ساعت پخت شد و سپس تا دمای اتاق سرد شد. نمونه های تهیه شده به ترتیب به عنوان T-A و T-M نامگذاری شدند. داده های پراش پودری اشعه X (XRD) در دمای اتاق با استفاده از پراش سنج اشعه X (Shimadzu Corporation- XRD-6000، tion) با استفاده از تابش  $cu K\alpha$  ( $\lambda=0.15408\text{ nm}$ )، ولتاژ ۴۰ و ۱۰۰ میلی آمپر به منظور بدست آوردن اطلاعات بلوری از قبیل خواص ساختاری، ترکیب و فازهای شیمیایی، ثبت شدند. درصد انعکاس UV-vis با استفاده از DRS برای شکل پودری کاتالیست ها با استفاده از پوشش اسپکتروفوتومتر UV-vis-NIR (Varian Cary 500) در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. پلی تترا فلورواتیلن به عنوان ماده انعکاس استفاده شد. طیف های نشری PL نمونه ها با استفاده از اسپکتروفوتومتر RF-5301 PC (Shimadzu Corporation) بوسیله لامپ زنون ۳۲۰ نانومتر به عنوان منبع القاء در دمای اتاق اندازه گیری شدند. بازده فوتو کاتالیست سیستم های تهیه شده بر حسب تجزیه محلول مایعی MR (فرمول مولکولی methul-red:  $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ، وزن مولکولی: ۱۲/۲۶۹) اندازه گیری شد. بررسی فعالیت فوتو کاتالیستی نور مصنوعی در فوتوراکتور کوارتز با استفاده از سانتریفیوژ سیلندری انجام شد. در آزمایش فوتو کاتالیستی، لامپ جیوه فشار بالا (لامپ جیوه فشار بالای ۵۰۰ وات از شرکت لامپ Beijing با طول موج ماکزیمم ۳۶۵ نانومتر،  $I_0=1.50\text{ mWcm}^{-2}$ ، شدت نور فعال بوسیله پرتوسنجی فری اکسالات اندازه گیری شد) به صورت عمودی در لوله U شکل با دیواره دوگانه در راکتور سیلندری احاطه شده بوسیله آب سیار جهت حفظ واکنش ایزوترمال قرار داده شد. راکتور فوتو کاتالیستی حجم موثر ۲۵۰ میلی لیتر دار. فاصله بین سطح محلول واکنش و منبع نور در حدود ۱۵ سانتی متر تنظیم شد. مقدار مشخصی از پودر فوتو کاتالیست (۵۰ میلی گرم) به ۲۰۰ میلی لیتر محلول methyl-red اضافه شد و سوسپانسیون برای مدت ۳۰ دقیقه در بشر کوارتز در محیطی تاریک جهت ایجاد تعادل جذب/دفع برای آلاینده و اکسیژن حل شده بر روی کاتالیست  $TiO_2$  هم زده شد. تخریب فوتو کاتالیستی محلول MR بوسیله اسپکترومتر UV-Vis بر اساس قانون بیر-لامبرت بررسی شد. در طول آزمایشات تابش دهی، مقداری از سوسپانسیون (۸ میلی لیتر) در فواصل زمانی مشخص برداشته شد و فوراً در ۶۰۰ دور بر دقیقه

برای مدت ۲۰ دقیقه جهت حذف مواد جامد سانتریفیوژ شد. غلظت methyl-red پس از نور دهی در طول موج ۵۲۲ نانومتر با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis (Shimadzu Corporation، Spectrumlab 2450) بررسی شد. سرعت تخریب methyl-red با استفاده از رابطه:  $d\%=(A_0-A_t)/A_0$  تعیین شد، که  $A_0$  و  $A_t$  جذب اولیه و جذب پس از زمان t آزمایش را نشان می دهند.

## نتایج و بحث

نمونه های پودری تهیه شده در دماهای تکلیس مختلف (۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۶۵۰ درجه سانتیگراد) بوسیله روش XRD جهت شناسایی فاز و تعیین اندازه بلور مقایسه شدند. تعیین فاز با استفاده از XRD عمدتاً به موقعیت پیک ها در پروفایل پراش و تا حدی به نسبت شدت های این پیک ها بستگی دارد. نیم پهنا پیک به آهستگی کاهشش اندازه بلورها کاهش می یابد. شکل ۱ گراف پراش اشعه X نانوذرات تیتانیا مختلف تهیه شده از طریق روش سنتز سل-ژل را نشان می دهد. پیک های پراش مشخص شده نشان می دهند که محصول تهیه شده به خوبی بلوری شده است.

نتایج نشان می دهند که تمام پیک های مشاهده شده در طیف های XRD به فاز آناتاز برای نمونه T-A مربوط می باشند. موقعیت تمام پیک های پراش و توزیع شدت ها مربوط به ساختار چهار وجهی آناتاز (مرکز بین المللی اطلاعات پراش (ICDD) ۱۲۷۲-۲۱، گروه فضایی:  $I41/ams$  (141)، ابعاد سل،  $a=3.782\text{ \AA}$ ،  $b=9.502\text{ \AA}$ ،  $c=3.782\text{ \AA}$ ) بودند. هیچ پیک فاز روتایل یا بروکیت شناسایی نشد، که نشان دهنده خلوص بالای نمونه T-A می باشد. با این حال، الگوی XRD پیش ماده زیروژل حرارت داده شد در ۶۵۰ درجه سانتیگراد فاز آناتاز را نشان می دهد و یک پیک در  $2\theta$  (۲۰) قرار داشت و مربوط به پراش صفحه  $(110)$   $TiO_2$  (فاز روتایل) (فاز روتایل چهار وجهی، شماره فایل کارت ICDD 1276-21) برای نمونه T-M می باشد. این مشاهدات بدین معناست که تیتانیا فاز روتایل بر روی سطح نانوذرات  $TiO_2$  آناتاز با انجام عملیات گرمادهی در ۶۵۰ درجه سانتیگراد تشکیل شده است و نمونه T-M مخلوطی از آناتاز و روتایل می باشد. نتایج فوق نشان می دهند که ساختارهای بلوری نمونه ها به مقدار زیادی با افزایش دمای تکلیس تغییر می کنند. ابعاد بلوری متوسط نسبت به آنها در شکل ۱ برای تیزترین پیک ها با استفاده از فرمول دبای-شرر:  $S=K\lambda/(\beta\cos\theta)$  اندازه گیری شد، که S اندازه بلور می باشد،  $\lambda=1.54056\text{ \AA}$  (طول موج پرتو اشعه X)، K عدد ثابت ۰/۹۰ می باشد،  $\theta$  نصف زاویه پراش می باشد و  $\beta$  عرض خط در نیمه ارتفاع ماکزیمم می باشد. ارزیابی نشان می دهد که اندازه متوسط بلور ذرات تکی  $TiO_2$  آناتاز اولیه (نمونه T-A) حدود ۳/۱۲ نانومتر بود. با این حال، اندازه بلور هر فاز در مخلوط های آناتاز/روتایل (نمونه T-M) به ترتیب ۲/۱۶ و ۵/۲۵ نانومتر بود. نتایج نشان می دهند که انتقال فاز آناتاز به روتایل به دلیل عملیات حرارتی معمولاً با رشد بلور همراه می باشد. این نتیجه با مشاهدات قبلی همخوانی دارد که روتایل می تواند به اندازه بزرگتر از آناتاز به دلیل هسته گذاری و رشد نانو فاز تیتانیا رشد کند. بعلاوه، کاهش وزن روتایل می تواند بر حسب رابطه زیر محاسبه شود:

$$X_R = \frac{A_R}{10.886A_R + A_A} \quad (1)$$

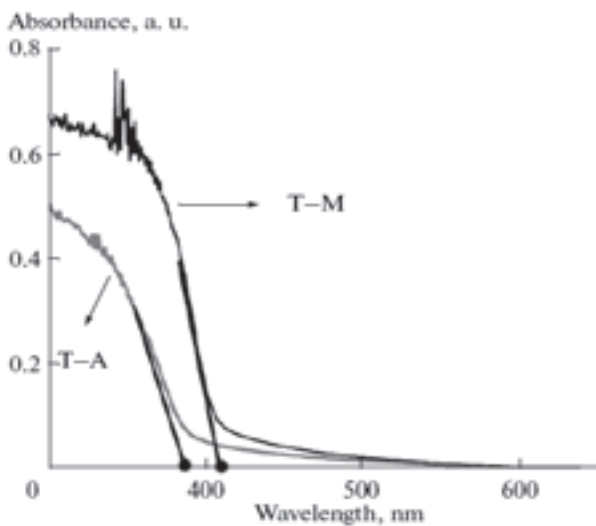
بطوریکه  $A_A$  و  $A_R$  به ترتیب شدت کل پیک های آناتاز (۱۰۱) و روتایل (۱۱۰)



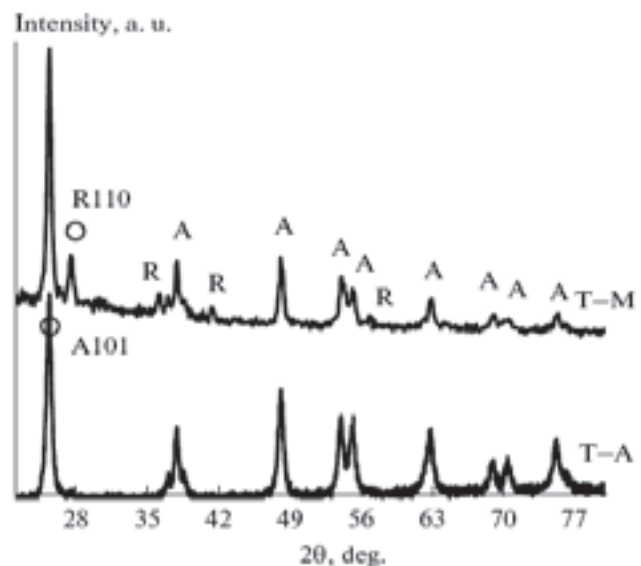
مورد استفاده قرار گرفته است، بنابراین جذب قوی تر برای نمونه T-M می تواند منجر به فعالیت واکنشی بالاتر شود. اسپکتروسکوپی فوتولومینسانس ابزار قدرتمند جهت درک خواص الکترو-اپتیک و فوتوالکتریک مواد و بررسی وضعیت جفت های الکترون-حفره در ذرات نیمه هادی به دلیل انتشار PL حاصل شده از باز ترکیبی حامل های آزاد می باشد. بعلاوه، ارزیابی های PL می تواند جهت تایید تشکیل اتصال برهمکنش و بررسی رفتار دینامیک حامل های بار ایجا شده توسط نور بین  $\text{TiO}_2$  آناتاز و روتایل مورد استفاده قرار گیرد. طیف های PL در دمای اتاق نمونه های  $\text{TiO}_2$  مختلف در این روش مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۳ طیف های نشری نمونه های T-A و T-M بوسیله بکارگیری طول موج تهییج ۳۲۰ نانومتر را نشان می دهد. همانطور که نشان داده شده است، طیف های فوتوکاتالیست های T-A و T-M تهیه شده مشابه می باشند: تنها یک باند لومینسانس پهن محدوده ۳۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر را پوشانده است و متعلق به ناحیه آبی-سبز می باشد. با این حال، شدت های PL متفاوت بودند. می دانیم که انتشار آبی-سبز به دلیل دوباره ترکیب شدن الکترون ها تنها در مکان های خالی اکسیژن اشغال شده می باشد. مکان های خالی یون اکسیژن جهت فراهم کردن سطوح پذیرنده نزدیک لبه نوار رسانایی شناخته می شوند که انتقال الکترون های تهییج شده نوری را از نوار رسانایی به نوار والانس را تسهیل می بخشند. مکان های خالی اکسیژن زیادی بر روی سطح نانوذرات  $\text{TiO}_2$  وجود دارد و اندازه ذرات بسیار کوچک می باشد که فاصله متوسط الکترون ها که می توانند آزادانه حرکت کنند، بسیار کوچک می باشد. این عوامل برای مکان های خالی اکسیژن، تشکیل تهییج بوسیله به دام انداختن الکترون را ممکن می سازند. بنابراین، طیف های PL مکان های خالی اکسیژن یا نقص های دیگر در فوتوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  تهیه شده را نشان می دهند. از آنجاییکه نشر PL به دلیل دوباره ترکیب شدن الکترون های تهییج شده و حفره ها بود، شدن پایین تر PL در  $\text{TiO}_2$  فاز مخلوط (کاتالیست T-M) به معنی احتمال دوباره ترکیب شدن کمتر الکترون ها و حفره ها تهییج شده نوری می باشد. ظاهراً، پس از تهییج نوری، حامل های تهییج شده نوری به سمت سطح مشترک پراکنده

می باشند. مقدار فاز نمونه T-M آنیلینگ شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد به صورت ۰/۶۴٪ آناتاز و ۰/۳۶٪ روتایل اندازه گیری شد.

طیف های انعکاس پراکنده UV-vis نمونه های تهیه شده در شکل ۲ آورده شده است. جذب UV-vis، فاصله بین نوار والانس و نوار رسانایی تیتانیا را نشان می دهد. همانطور که انتظار می رفت، تبدیل فاز ذکر شده در بالا مربوط به تغییرات در خواص نوری و بنابراین گاف انرژی نمونه بوده است. از گراف می توان دریافت که نمونه T-A به عنوان یک سیستم هشت سطحی منظم باند جذبی قوی در ناحیه UV در طول موج کمتر از ۴۰۰ نانومتر نشان می دهد که مربوط به گاف انرژی ذاتی آناتاز می باشد و مربوط به فرآیند انتقال بار از نوار والانس تشکیل شده بوسیله اوربیتال های  $2p$  آنیون های اکسید به نوار رسانایی تشکیل شده توسط اوربیتال های  $3d$  کاتیون های  $\text{Ti}^{4+}$  می باشد. با این حال، جذب نور توسط نمونه T-M به تدریج به سمت طول موج های بزرگ (شیفت قرمز) با افزایش دمای تکلیس تغییر کرد (و روتایل مقداری در نمونه T-M افزایش یافت). این شیفت به دلیل گاف انرژی فاز روتایل  $\text{TiO}_2$  می باشد که باریکتر از نمونه آناتاز می باشد. لبه جذب می تواند بوسیله رسم  $[f(R)E]^{1/2}$  بر حسب E تخمین زده شود که  $f(R)$  تابع کیوبلکا-مانک می باشد و E انرژی فوتون و برون یابی قسمت خطی مستقیم طیف های UV-vis به  $[f(R)E]=0^{1/2}$  می باشد. بر طبق بررسی های بالا، می توان تعیین کرد که لبه جذب آناتاز خالص (نمونه T-A) مطابق با گاف انرژی پهن تر می باشد (حدود ۳/۱۹ eV)، در حالیکه لبه جذب  $\text{TiO}_2$  فاز مخلوط (نمونه T-M) با گاف انرژی باریکتر ۳/۲۰ eV به ۴۱۱ نانومتر تغییر می کند. می توان نتیجه گرفت که ممکن است نقص بیشتر، حالت های سطحی بیشتر و حالت های برهمکنش بیشتری در نمونه T-M وجود داشته باشد، که منجر به محدوده جذب نور وسیع می شود. بعلاوه، شدت جذب نمونه T-M در مقایسه با نمونه T-A در محدوده طیف های UV-vis افزایش می یابد که نشان می دهد که نمونه با فاز مخلوط T-M به نور UV-vis نسبت به نمونه با فاز تکی T-A حساستر می باشد. به دلیل آنکه پرتو UV به عنوان جزء اصلی منبع القاء نوری برای اندازه گیری های فوتوکاتالیستی



شکل ۲. طیف های جذبی نوری بدست آمده برای  $\text{TiO}_2$  آناتاز (نمونه T-A) و  $\text{TiO}_2$  نانوبلوری با فاز مخلوط (نمونه T-M).



شکل ۳. الگوهای XRD بدست آمده برای  $\text{TiO}_2$  آناتاز (نمونه T-A) و  $\text{TiO}_2$  نانوبلوری با فاز مخلوط (نمونه T-M).



با انتگرال گیری رابطه (۱) از  $t=0$  تا  $t=i$ ، برای غلظت اولیه  $C_0$  و غلظت  $C_i$  در لحظه  $t=i$ ، رابطه زیر بدست می آید:

$$\frac{\ln(C_0/C)}{C_0 - C} = -k_2 + \frac{mAk_1k_2}{V(C_0 - C)} \quad (3)$$

و سرانجام، جهت تخمین زمان در  $C=C_0/2$ ، از رابطه زیر استفاده شد:

$$\ln(C_{1/2}/C) = k_1k_2t = kt \quad (4)$$

مقادیر  $k_1$ ،  $k_2$ ،  $k_1k_2$  (واکنش پذیری ظاهری) و  $t_{1/2}$  (نیمه عمر ظاهری) برای کاتالیست‌های مختلف (نمونه‌های T-A و T-M) در تجزیه رنگزای MR می‌تواند از منحنی  $[(\ln(C_0/C))/(C_0 - C)]$  بر حسب  $t/(C_0 - C)$  بدست آورده شود. جهت بدست آوردن درک کمی سینتیک‌های واکنش تجزیه MR، مدل شبه درجه یک که به صورت رابطه  $\ln(C_0/C) = k_1k_2t$  بیان می‌شود، بکار برده شد. این رابطه عموماً برای فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی اگر غلظت اولیه آلاینده کم باشد، استفاده می‌شود. در این حالت،  $k_2C$  در مقایسه با ۱ در مخرج کسر رابطه ۲ بسیار کوچک می‌باشد، و بنابراین می‌تواند ساده شود و رابطه زیر را بدست دهد:

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad (5)$$

بطوریکه  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت‌های رنگزا در زمان‌های  $t$  و  $0$  می‌باشند؛  $k = k_1k_2$  ثابت سرعت واکنش شبه درجه یک می‌باشد. زمان نیمه عمر  $t_{1/2}$  می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$t_{1/2} = \frac{(0.693 + C_0)}{k_1k_2 + 2k_1} \quad (6)$$

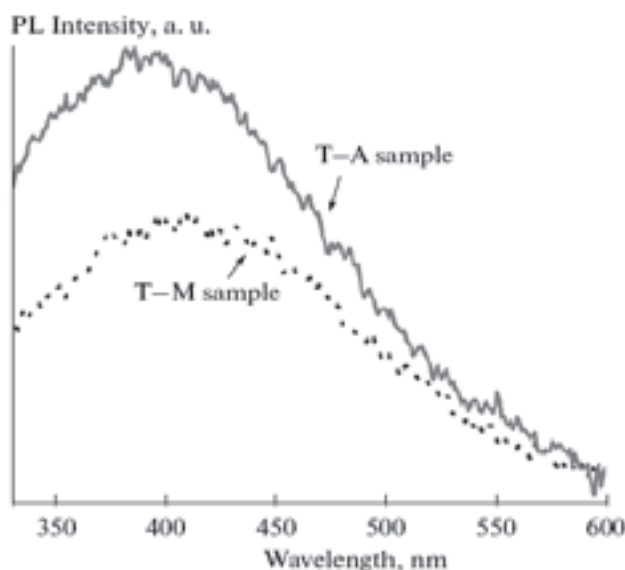
رسم لگاریتم طبیعی سرعت بین غلظت اصلی MR و غلظت پس از تخریب فوتوکاتالیستی  $\ln(C_0/C)$  بر حسب زمان پرتودهی مربوطه (دقیقه) وابستگی خطی می‌دهد که در شکل ۴ نشان داده شده است، که سینتیک‌های واکنش فوتوکاتالیستی تخریب رنگزای MR در محلول‌های نمونه‌های T-A و T-M را نشان می‌دهد. پیداست که سرعت تخریب MR برای کاتالیست T-M سریعتر از کاتالیست T-A می‌باشد. همبستگی خوب بیشتر با سینتیک‌های واکنش شبه درجه یک ( $R > 0.99$ ) از این نتایج بدست آورده شد. بنابراین، واکنش تخریب فوتوکاتالیستی MR بوسیله کاتالیست  $TiO_2$  تهیه شده مربوط به سینتیک‌های واکنش شبه درجه یک می‌باشد. ثابت سرعت شیب خط راست در شکل ۴ می‌باشد. ثابت واکنش  $k$  در مرتبه: T-A < T-M از  $\text{min}^{-1}$  ۰/۰۱۶ تا  $\text{min}^{-1}$  ۰/۴۹/۰ افزایش یافت، و زمان نیمه عمر تخریب فوتوکاتالیستی MR کاتالیست‌های T-A و T-M به ترتیب ۴۳ دقیقه و ۱۴ دقیقه می‌باشند. بیشتر تحقیقات اخیر بر روی  $TiO_2$  یا ۴-نیتروفنول یا رنگزای راکتو از قبیل methyl red را به عنوان استاندارد آلی جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده کرده‌اند. با این حال، عمده تحقیقات اخیر، داده‌های فوتوکاتالیستی بدست آمده در این چنین روشی که معمولاً غیر قابل مقایسه می‌باشند را ارائه کرده‌اند (یعنی بهنجار نشده‌اند). بنابراین، وقتی که بیان می‌شود که سیستم واکنش داده شده فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  را افزایش می‌دهد،

می‌شوند، در حالیکه پس از جدا شدن آنها از سطح مشترک دور می‌شوند. بنابراین، ما می‌توانیم نتیجه بگیریم که اتصال سطح مشترک می‌تواند انتقال الکترون‌های تولید شده توسط نور از  $TiO_2$  آناتاز به روتایل را افزایش دهد و بنابراین حامل‌های اضافی به صورت موثر جدا می‌شوند. بنابراین،  $TiO_2$  با فاز مخلوط تهیه شده (نمونه T-M) سرعت باز ترکیبی کمتر حامل‌های بار تولید شده توسط نور نسبت به  $TiO_2$  آناتاز خالص را دارد. این عامل منجر به بازده اکسیداسیون فوتوکاتالیستی بالاتر خواهد شد و این ویژگی بدون شک برای واکنش فوتوکاتالیستی مفید خواهد بود.

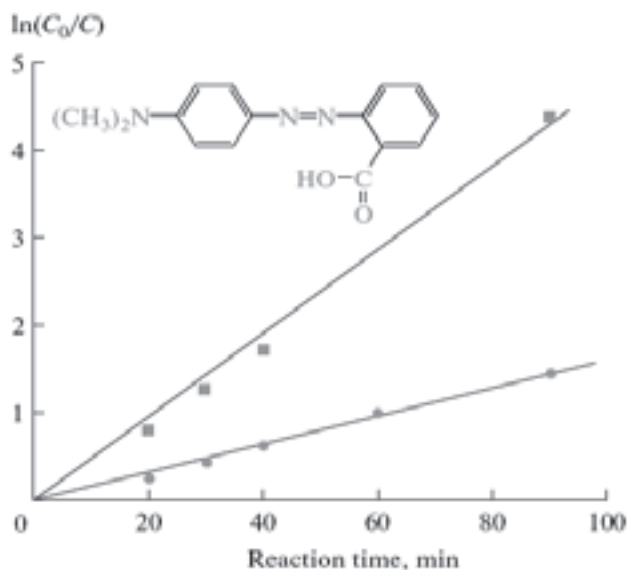
فعالیت کاتالیستی نمونه‌ها با استفاده از رسوب دادن رنگزای methyl-red (MR) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. این ماده آلی سمی در صنعت نساجی استفاده می‌شود و برای محیط زیست آبریزان مضر می‌باشد. باند جذبی رنگزای MR در ۵۲۲ نانومتر می‌باشد. برای بیشتر از ۳ ساعت در محیط تاریک، هیچ تغییری در شدت پیک جذبی در حضور یا نبود کاتالیست  $TiO_2$  مشاهده نشد. بعلاوه، تنها مقدار کمی تغییر در شدت ماکزیمم جذب پس از ۱۸۰ دقیقه پرتودهی در نبود کاتالیست  $TiO_2$  مشاهده شد. تخریب فوتوکاتالیستی می‌تواند به صورت  $T = T_1 + T_2$  ارائه شود، بطوریکه  $T_1$  و  $T_2$  به ترتیب سرعت‌های تخریب خالص، فوتوکاتالیستی و فوتولیزی می‌باشند. تحت شرایط آزمایشی انتخاب شده، فوتولیز بر روی فرآیند تخریب هیچ تأثیر نداشت. بنابراین، سرعت تخریب (تجزیه) خالص، سرعت فوتوکاتالیستی می‌باشد. جهت ارزیابی درست داده‌ها، مدل لانگمیر-هنشلوود با استفاده از رابطه واکنش‌های فوتوکاتالیستی ناهمگن در راکتور ناپیوسته بکار برده شد.

$$-V \frac{dC}{dt} = \frac{mAk_1C}{1 + k_2C} \quad (7)$$

بطوریکه  $V$  حجم مایع می‌باشد،  $C$  غلظت ماده،  $t$  زمان،  $m$  جرم کاتالیست،  $A$  تعداد مکان‌های جذب در هر گرم از کاتالیست،  $k_1$  ثابت ظاهری سرعت و  $k_2$  ثابت ظاهری جذب می‌باشد.



شکل ۳. طیف های PL بدست آمده برای  $TiO_2$  (نمونه T-A) و  $TiO_2$  نانو بلوری با فاز مخلوط (نمونه T-M).



شکل ۴. سینتیک های واکنش فوتوکاتالیستی تجزیه MR (ساختار شیمیایی در گراف آورده شده است) برای TiO<sub>2</sub> آناتاز (نمونه T-M) و TiO<sub>2</sub> نانو بلوری فاز مخلوط (نمونه T-A). ■ کاتالیست T-M، ● کاتالیست T-A.

تخریب مولکول های رنگزا وجود خواهد داشت و به همان نسبت این مانع شونده بازرگانی به طور مستقیم در بهبود خواص فوتوکاتالیستی نانو کریستال های TiO<sub>2</sub> با فاز مخلوط شرکت می کند. مولکول اکسیژن می تواند با الکترون ها جهت تشکیل آنیون های فوق اکسید (O<sub>2</sub><sup>-\*</sup>) شرکت کند و به طور همزمان حفره های اضافی بوسیله OH\* به دام افتاده و رادیکال های هیدروکسیل تشکیل شود. بنابراین، رنگزای MR می تواند با بازده بالا بر روی سطح TiO<sub>2</sub> با فاز مخلوط بوسیله واکنش فوتوکاتالیست اکسید شود.

#### نتیجه گیری

بطور خلاصه، کاتالیست TiO<sub>2</sub> نانو بلوری فاز مخلوط (نمونه T-M) از طریق واکنش سل-ژل استاندارد همراه با عملیات حرارتی بعدی تهیه شد. نتایج بررسی نشان می دهد که فاز بلوری نمونه T-M شامل ۶۴٪ آناتاز و ۳۶٪ روتایل می باشد. عملیات حرارتی پیش ماده تیتانیای نوع آناتاز منجر به انتقال آناتاز به روتایل در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد می شود. جهت تخریب نوری، TiO<sub>2</sub> نانو بلوری فاز مخلوط، فعالیت کاتالیستی بالا در مقایسه با پودرهای TiO<sub>2</sub> آناتاز در ابعاد نانو نشان می دهد. افزایش بازده فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> نانو بلوری فاز مخلوط مربوط به تشکیل حالت گذار بین فاز روتایل و آناتاز می باشد که بوسیله آنالیز PL تأیید شد. این چنین ترکیب TiO<sub>2</sub> فاز روتایل و آناتاز می تواند جدایی جفت های الکترون-حفره تهییج شده نوری را افزایش دهد و سرعت بازترکیب حامل های بار را کاهش دهد. رفتار دینامیکی حامل های بار تولید شده توسط نور، دلایل بیشتری برای تاثیر اتصال سطح مشترک فراهم می کند که این دلایل کاهش بازترکیب بار و افزایش فعالیت جهت اکسیداسیون فوتوکاتالیستی رنگزای MR می باشند. علاوه، سطح انرژی مربوطه در TiO<sub>2</sub> با فاز مخلوط جهت جذب فوتون های با انرژی کم مناسب می باشد که بازده فوتوکاتالیستی ذاتی نور مرئی را نشان می دهد. کاتالیست TiO<sub>2</sub> با فاز مخلوط تهیه شده مزایای زیادی از قبیل بازده بالا خواهد داشت. این کاتالیست کاندیدای نوید بخشی جهت تصفیه پساب صنعتی می باشد.

معمولا دانستن مقدار آن مشکل می باشد، مگر آنکه به صورت بازده کوانتومی قراردادی (FQE) تعیین شده به صورت نسبت زیر ارائه شود:

$$FQE = \frac{\text{rate of reaction (molecules degraded/cm}^2 \text{ s}^{-1})}{\text{incident photon flux (photon cm}^{-2} \text{ s}^{-1})} \quad (7)$$

نتایج FQE ها مقداری نامناسب می باشند، بطوریکه جریان فوتون لامپ استفاده شده باید توسط پرتوسنجی شیمیایی تعیین شود. بنابراین، بازده تخریب فوتوکاتالیستی نیز با استفاده از بازده کوانتومی بررسی شد. بازده کوانتومی یک واکنش به صورت تعداد مولکول های MR تجزیه شده (تخریب شده) در واحد فوتون جذب شده (رابطه ۴) تعریف می شود:

$$\Phi = \frac{\text{number of molecules decomposed}}{\text{number of photons light absorbed}} \quad (8)$$

ثابت سرعت تخریب نوری k رنگزای MR تحت منبع نور تک رنگ نیز می تواند جهت محاسبه بازده کوانتومی واکنش با استفاده از رابطه ۵ استفاده شود:

$$\Phi = \frac{k}{2.303 I_{0, \lambda} \epsilon_{D, \lambda} Q_L} \quad (9)$$

بطوریکه  $\Phi$  بازده کوانتومی واکنش (بی بعد) می باشد،  $I_{0, \lambda}$  شدت نور تابشی در طول موج ۳۶۵ نانومتر ( $1.38 \times 10^{-6}$  Einstein L<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>) می باشد،  $\epsilon_{D, \lambda}$  ضریب جذب مولار MR در ۳۶۵ نانومتر ( $2.36 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>M<sup>-1</sup>) می باشد، QL طول مسیر لوله واکنش می باشد که برای محلول پرتودهی شده ۱۵ سانتی متر می باشد. از آنجایی که انتشار لامپ دارای ماکزیمم در ۳۶۵ نانومتر می باشد، شدت در این طول موج برای محاسبه استفاده شد. علاوه، همین شدت در طول موج مخصوص جهت محاسبه بازده کوانتومی برای تمام نمونه های حاوی MR استفاده شد. بازده کوانتومی تخریب فوتوشیمیایی MR با استفاده از نانو TiO<sub>2</sub> با فاز مخلوط و نانو TiO<sub>2</sub> با فاز آناتاز خالص به ترتیب ۰/۷۳ و ۰/۲۳ تعیین شدند. حدود ۳ برابر افزایش در تخریب فوتوکاتالیستی محلول MR با استفاده از کاتالیست نانو TiO<sub>2</sub> با فاز مخلوط تحت این شرایط بهینه جهت مقایسه کمی بازده فوتوکاتالیستی مشاهده شد. بدیهی است که نانو TiO<sub>2</sub> با فاز مخلوط فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به نانو TiO<sub>2</sub> با فاز آناتاز خالص نشان داده است. این واقعیت نشان می دهد که فعالیت بهتر می تواند از سطح مشترک بین فازهای آناتاز و روتایل ناشی شود. بر طبق نتایج فوق، نقش اتصال سطح مشترک بین آناتاز و روتایل تأیید می شود. رفتار حامل های بار تهییج شده نوری بدست آمده از طریق ارزیابی های بعدی PL، وجود اتصال سطح مشترک را تأیید می کند. از آنجایی که میدان الکتریکی ذاتی که در سطح مشترک نمونه با فاز مخلوط وجود داد، جدایی بار افزایش می یابد، و از بازترکیب الکترون ها و حفره ها جلوگیری می شود. همچنانکه الکترون های بیشتری در مرز فاز به دام می افتد، به دلیل انحراف بیرونی نوار رسانایی در فضای لایه بار کریستال آناتاز در تماس با بلوک های کریستال روتایل، نیمه عمر الکترون های تهییج شده نوری در نوار رسانایی افزایش خواهد یافت. در نتیجه، از آنجا که الکترون های به دام افتاده در سطح مشترک بلورهای آناتاز/روتایل، بازترکیب الکترون ها و حفره ها را مانع می شوند، الکترون ها و حفره های تهییج شده نوری به خوبی جدا شده بیشتری جهت