

حذف رنگزای کاتیونیک Rhodamine-B با استفاده از نانو تیتانیا با ساختار بلوری آاناتاز و آنالیز سینتیکی و اکشن فوتوکاتالیستی

مترجم: عباس حاجی پور

چکیده

حذف ناهمگن فوتوکاتالیستی رنگزای Rhodamine B (RhB) از فاز مایع با استفاده از TiO_2 نانو بلوری فاز آاناتاز از طریق فرآیند اصلاح شده سل-زل انجام شد. TiO_2 نانو بلوری فاز آاناتاز با استفاده از تکنیک‌های تحلیلی مختلفی از قبیل XRD، UV-vis DRS، FTIR و PL جهت بررسی ترکیب فاز و ساختار آن، اندازه نانو بلوری، گاف انرژی، فوتولومینسانس و خواص سطحی سیستم‌های تهیه شده توصیف شد. بازده بی رنگ کردن فوتوکاتالیستی تیتانیا نانو بلوری فاز آاناتاز بوسیله بررسی رسوب رنگزای RhB به عنوان ترکیبات هدف در محلول بررسی شد. نتایج نشان داد که TiO_2 نانو بلوری فاز آاناتاز تهیه شده جهت تخریب مولکول RhB عالی می‌باشند، و اندازه بلور، مقدار هیدروکسیل تهیه شده و سطحی رابطه معناداری با بازده تجزیه RhB دارند. مکانیزم واکنش ارائه شد و نتایج نشان می‌دهد که نقش فوتولیز مستقیم بر روی تخریب رنگزای RhB می‌تواند نادیده گرفته شود. ضمناً، مدل سینتیکی Langmuir-Hinshelwood نشان می‌دهد که داده‌های تجزیه نوری RhB سازگار با قانون توانی درجه یک می‌باشند و بنابراین واکنش اکسیداسیون فوتوکاتالیستی از قانون سینتیکی‌های شبه درجه یک پیروی می‌کند.

مقدمه

امروزه، بیش از یک بیلیون نفر آدم دسترسی به آب آشامیدنی پاک ندارند، و پیشرفت فناوری‌های تکمیل آب یک مسئله بشر دوستانه می‌باشد که باید فوراً انجام شود. رنگینه‌های موجود یکی از بیشترین آلوده‌کننده‌های مضر در آب می‌باشند، زیرا حجم زیادی از تولیدات صنایع، به کندی به صورت زیستی تجزیه و بی رنگ می‌شوند و سمی می‌باشند. پساب‌های صنایع نساجی یکی از مهمترین آلوده‌کننده‌های محیط زیست می‌باشند. آنها حاوی مقدار زیادی رنگزای تثبیت نشده، رنگزاهای فلورسوری و حتی رنگزاهای آزو می‌باشند، و محصولات ناشی از تخریب آنها، از قبیل آمین‌های آروماتیک بسیار سرطان‌زا می‌باشند. علاوه بر این، رنگزاهای سنتزی مواد شیمیایی سرسخت سمی می‌باشند که رنگ شدیدی تولید کنند و برای محیط زیست خطرناک می‌باشند. بنابراین، حذف رنگزاهای شیمیایی با گروه‌های آروماتیک آزو بسیار مهم می‌باشد. روش‌های مختلفی از قبیل انعقاد، لخته سازی، اسمز معکوس و غیره جهت پساب‌های حاوی رنگزاهای مورد استفاده قرار گرفته است.

با این حال، این روش‌ها به دلیل وجود مقدار زیادی از آروماتیک‌ها در مولکول‌ها، پایداری رنگزاهای جدید به نور و عوامل اکسید کننده، و مقاومت به زیست تجزیه شدن، نمی‌توانند پساب رنگزاهای را به طور موثری تکمیل کنند. در نتیجه، حذف موثر پساب‌های رنگزاهای به عنوان یک چالش باقی مانده است. از این دیدگاه، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP)، به عنوان مثال واکنش به کمک نور بوسیله نیمه هادی‌ها به خصوص فوتوکاتالیز با استفاده از تیتانیا، به نظر روش بسیار امیدوار کننده تکمیل پساب‌های صنایع نساجی می‌باشد. در فوتوکاتالیست‌های TiO_2 حفره‌ها و الکترون‌های تهیه شده نوری به سطح منتقل می‌شوند و سپس با مولکول‌های آب یا یون‌های هیدروکسیل جهت تولید رادیکال هیدروکسیل (OH) واکنش می‌دهند که یک عامل بسیار اکسید کننده می‌باشد که قادر به معدنی کردن ترکیبات آلی می‌باشد. بنابراین، سمیت‌زدایی فوتوکاتالیستی ناهمگن آلوده‌کننده‌های پساب در حال تبدیل به یکی از فناوری‌های امیدوار کننده برای مدیریت پساب، بخصوص تجزیه آلاینده‌های آلی از قبیل آلوده کننده رنگزاهای می‌باشد.

برای تیتانیا، فاز بلوری، ترکیب و حالات سطحی به مقدار زیادی بر ساختار الکترونی و خواص باری آن تاثیر گذار است. فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 به فاز آن بستگی دارد. ۳ شکل بلوری TiO_2 ، آاناتاز، روتایل و بروکیت، وجود دارد. فاز آاناتاز نهمه پایدار است و فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری دارد؛ روتایل پایداری شیمیایی بیشتری دارد اما کمتر فعال می‌باشد. علاوه نشان داده شده است که فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 به مقدار زیادی به پارامترهای دیگر از قبیل بلورینگی، اندازه ذرات و ساختار سطحی شامل مقدار هیدروکسیل سطحی، تهیه‌های اکسیژن وابسته می‌باشد، و این پارامترها به مقدار زیادی به روش تهیه بستگی دارد. درک اصولی از مشخصات اثر گذار بر فعالیت فوتوکاتالیستی جهت استفاده موثر از کاتالیست‌های موجود و ارائه ملاک‌های طراحی جهت تولید کاتالیست‌های جدید ضروری است. نشان داده شده است که سل-زل یک روش بسیار رایج جهت تهیه فوتوکاتالیست‌ها می‌باشد، زیرا مزایایی از قبیل توانایی سنتز پودرهای TiO_2 بلوری در ابعاد نانو با خلوص بالا در دماهای نسبتاً پایین را بدست می‌دهد. علاوه، روش سل-زل روشی بسیار موثر به منظور کنترل مشخصات بافتی و سطحی نانو مواد جهت تولید مواد همگن با مساحت سطحی بالا می‌باشد. با این حال، فرآیند سل-زل متداول معمولاً شامل هیدرولیز و میعان سریع غیر قابل کنترل می‌باشد و بنابراین می‌تواند منجر به تشکیل TiO_2 آمورف شود. عملیات حرارتی بعدی با دمای بالای، عموماً تکلیس در حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد، جهت انتقال اکسید آمورف به آاناتاز بسیار بلوری مورد نیاز می‌باشد. دمای بالا می‌تواند به طور جذب رطوبت اندازه ذرات و ساختار سطحی تاثیر بگذارد و حتی می‌تواند منجر به فروپاشی ساختار مزو متخلخل شود. بنابراین ضروری است تا آاناتاز نانو بلوری تحت شرایط ملایم سنتز شود. در این بررسی، فوتوکاتالیست‌های TiO_2 آاناتاز نانو بلوری با استفاده از پلیمرزاسیون هیدرولیز دمای پایین محلول آلکوکسید فلزی (تیتانیوم تترا-n-بوتوکسید، $(Ti(OBu)_4)$ از طریق روش سل-زل اصلاح شده سنتز شدند. برای مقایسه، TiO_2 آاناتاز با استفاده از روش سل-زل متداول همراه با عملیات حرارتی بعدی برای پیش ماده زل خشک TiO_2 در دمای ۴۶۰ درجه سانتیگراد جهت انتقال اکسید آمورف به آاناتاز بسیار بلوری لازم می‌باشد، سنتز شد. محصولات



تولید شده با استفاده از بررسی های FTIR، UV-vis DRS، XRD توصیف شدند. عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ذرات TiO_2 بوسیله تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای Rhodamine B (RhB) در شکل مایع- جامد ارزیابی شد. در نهایت، سینتیک های واکنش و مکانیزم تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای RhB پیشنهاد و بحث شد.

بخش تجربی

تمام واکنش دهنده ها از Shanghai Chemicals Co. Ltd. با درجه آزمایشگاهی خریداری شدند و بدون هیچ گونه خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب مقطر در تمام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. برای سنتز پودرهای TiO_2 از روش سل-ژل اصلاح شده استفاده شد. در روش سنتز معمولی، ۱۰ میلی لیتر از تترا بوتیل تیتانات ($Ti(OBu)_4$) مخلوط شده با ۷ میلی لیتر از استیل استون به ۸۰ میلی لیتر اتانول بی آب تحت همزدن شدید در دمای محیط اضافه شد و محلول A نامگذاری شد. محلول دیگر از مقدار مشخصی از آب دی یونیزه (به عنوان عامل هیدرولیز) و ۶۰ میلی لیتر اتانول بی آب به عنوان محلول B نامگذاری شد. محلول B به محلول A در نسبت مولی آب/ $Ti(OBu)_4$ برابر با ۱:۱۰ تحت همزدن شدید اضافه شد. سپس، HNO_3 ۳ نرمال به صورت قطره قطره اضافه شد تا سل پایدار در PH حدود ۷/۵ تشکیل شود.

محلول تحت هم زدن شدید در دمای محیط در تمام شب قرار داده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، سل ها با ژل های تر تغییر شکل دادند. سپس، رسوب سفید بوسیله سانتریفیوژ و سپس شستشو با آب دی یونیزه و اتانول بی آب برای چندین مرتبه، بدست آورده شد. پس از آن، پیش ماده ژل تر جهت بخار شدن حلال اضافی بوسیله حمام آب در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد برای مدت ۸ تا ۱۰ ساعت حرارت داده شد. سپس نمونه های بدست آمده به عنوان Ti-R نامگذاری شدند. همچنین، پیش ماده ژل تر تحت خلاء در تمام شب جهت بخار شدن آب و حلال آبی خشک شد. سپس ژل خشک در آسیاب شد و این پیش ماده در هیتر با حرارت غیر مستقیم در دمای ۴۶۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۴ ساعت تکلیس شد و سپس تا دمای اتاق خنک شد. ماده تهیه شده به عنوان Ti-C نامگذاری شد. داده های پراش اشعه X در دمای اتاق با استفاده از پراش سنخ اشعه X ($XRD-6000$ ، ساخت Shimadzu) بوسیله تابش $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.15408 \text{ nm}$) در ۴۰ کیلو ولت و ۱۰۰ میلی آمپر ثبت شدند، که جهت بررسی اطلاعات شکل بلوری از قبیل مشخصات ساختاری، ترکیب شیمیایی و فازها مورد استفاده قرار گرفت. درصد انعکاس UV-vis بوسیله اسپکتروفتومتر انعکاس پراکنده (DRS) برای بلورهای به شکل پودر با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-vis-NIR (Varian Cary 500) در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اندازه گیری شد و پلی تترا فلورئورو اتیلن به عنوان انعکاس مورد استفاده قرار گرفت. طیف های انتشار فوتولومینسانس (PL) نمونه ها با استفاده از اسپکتروفلورومتروفتومتر RF_5301 PC بوسیله لامپ زنون به عنوان منبع تهییج در دمای اتاق اندازه گیری شدند. طیف های FT-IR بر روی اسپکتروفتومتر (AVATAR) Thermo Nicolet 330 FT-IR در محلول cm^{-1} ثبت شدند. برای هر طیف IR، مقدار KBr، و غلظت نمونه در ۲%wt پلیت KBr حفظ شد. بازده فوتوکاتالیستی نمونه های تهیه شده بر حسب تخریب محلول Rhodamine B (RhB) ارزیابی شد. RhB، یک رنگزای زانتن، به طور وسیعی به عنوان رنگزا در نساجی استفاده می شود. RhB اگر توسط انسان یا حیوانات خورده شود، مضر است و سبب سوزش پوست، چشم و

مجاری تنفسی می شود. قدرت سرطان زایی، سمیت قابل تکثیر و رشد، سمیت عصبی و سمیت شدید برای انسان ها و حیوانات به صورت تجربی اثبات شده است. تست فعالیت فوتوکاتالیستی در برابر نور مصنوعی در فوتوکاتالیزور کوارتز با ساختمان سیلندری انجام شد. در بررسی فوتوکاتالیستی، لامپ جیوه فشار بالای ۵۰۰ وات جهت تامین تشعشع UV مناسب استفاده شد. لامپ با طیف انتشاری مشابه خورشید در داخل راکتور قرار داده شد، و به عنوان منبع نور تهییج با جریان فوتون $7/5 \text{ mW/cm}^2$ (شدت نور فعال بوسیله پرتوسنجی فری اکسلات تعیین می شوند) استفاده شد. فاصله بین سطح محلول واکنش دهنده و منبع نور در حدود ۱۵ سانتی متر تنظیم شد. مقدار مشخصی پودر فوتوکاتالیست (۲۰ میلی گرم) به ۱۲۰ میلی لیتر محلول RhB ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) اضافه شد. قبل از تابش، سوسپانسیون حاوی فوتوکاتالیست در محلول رنگزا در محیط تاریک برای مدت ۳۰ دقیقه در بشر شیشه ای جهت برقراری تعادل جذب-دفع بین آلاینده ها و اکسیژن حل نشده بر روی سطح فوتوکاتالیست TiO_2 هم زده شد. تجزیه فوتوکاتالیستی محلول RhB با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-visible بر پایه قانون بیر-لامبرت توصیف شد. در طول آزمایشات تابش، مقداری از سوسپانسیون (۳ میلی لیتر) در فواصل زمانی منظم برداشته شد فوراً در ۳۰۰ دور بر دقیقه برای مدت ۱۰ دقیقه برای حذف مواد جامد سانتریفیوژ شد. غلظت RhB پس از تابش در طول موج ۵۵۳ نانومتر با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-vis (Spectrumlab 2450، ساخت Shimadzu) بررسی شد. سرعت تخریب RhB بوسیله فرمول زیر تعیین شد:

$$T = I_0 - I = I_0(1 - e^{-k \cdot t})$$

که B_0 و B_t به ترتیب نشان دهنده جذب اولیه و جذب پس از زمان t محلول RhB می باشند.

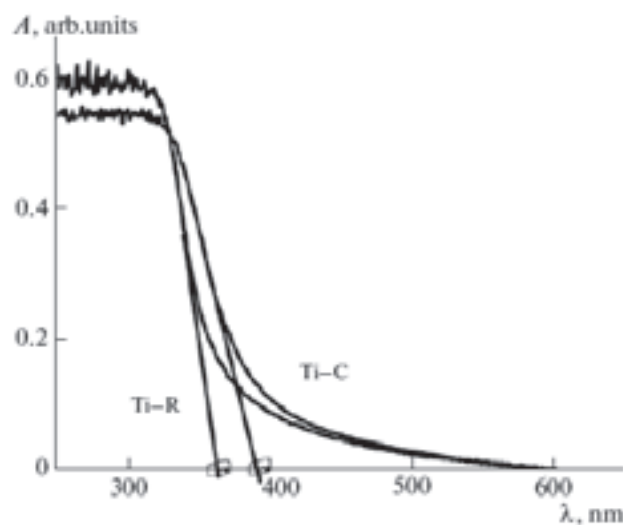
نتایج و بحث

ساختارهای بلور نمونه های پودری تهیه شده با استفاده از روش پراش اشعه X جهت شناسایی فاز و اندازه قطر بلور بررسی شدند. شناسایی فاز با استفاده از XRD عموماً بوسیله موقعیت پیک ها در پروفایل پراش و به مقدار کمی با توجه به شدت نسبی این پیک ها بیان می شود. عرض پیک ها به مقدار کمی با کاهش اندازه بلورها کاهش می یابد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، نمودار پراش اشعه X نمونه بدست آمده، پیک های شناسایی XRD متعلق به TiO_2 آاناتاز را نشان می دهد. پیک های پراش مشخص شده نشان داد که محصول سنتز شده به خوبی بلوری می باشد. تمام پیک های مشاهده شده در طیف های XRD بیانگر فاز آاناتاز برای نمونه های Ti-R و Ti-C می باشند، و موقعیت تمام پیک های پراش و توزیع شدت ها مربوط به ساختار آاناتاز می باشند. هیچ پیک فاز روتایل یا بروکیت شناسایی نشدند که نشان دهنده خلوص بالای نمونه Ti-R می باشد. بر پایه بررسی های بالا، می توان نتیجه گرفت که آاناتاز در هنگامیکه نمونه در دمای پایین سنتز شده است، تشکیل شده است. می دانیم که در میان فازهای بلوری تیتانیا، آاناتاز در واکنش فوتوکاتالیستی موثر تر است. پهنای نسبتاً زیاد انعکاسات مربوط به فاز TiO_2 نیز نشان می دهد که ابعاد ذرات کوچک است. پیک پراش اصلی واقع شده در 2θ درجه (۲۵/۱) در الگوهای XRD مربوط به TiO_2 (۱۰۱) فاز آاناتاز می باشد. با این حال، الگو XRD



قابل توجه بدست آید. بر طبق بررسی‌های فوق، می‌توان تعیین کرد که لبه جذب نمونه Ti-C (حدود ۳۹۱ نانومتر) دارای فاصله سطح وسیع‌تر (حدود ۳/۱۷ الکترون ولت) می‌باشد، در حالیکه لبه جذب نمونه Ti-R به ۳۶۴ نانومتر با نوار ممنوعه پهن‌تر ۳/۴۱ الکترون ولت انتقال می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حفره‌های تولید شده توسط نور در نوار والانس کاتالیست Ti-R پتانسیل مثبت بیشتری خواهند داشت و رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده بر روی سطح کاتالیست قدرت اکسیدکنندگی بیشتری جهت تخریب مولکول‌های آلاینده جذب شده بر روی سطح TiO₂ خواهند داشت. بعلاوه، شدت جذب نمونه Ti-R در مقایسه با نمونه Ti-C در محدوده طیفی UV افزایش یافته است، که نشان می‌دهد که فاز آناتاز نمونه Ti-R حساس‌تر به منبع نور UV نسبت به فاز آناتاز نمونه Ti-C می‌باشد. به دلیل آنکه تابش UV برای واکنش فوتوکاتالیست استفاده شده، بنابراین جذب قوی‌تر نمونه Ti-R می‌تواند منجر به فعالیت واکنشی بالاتر شود.

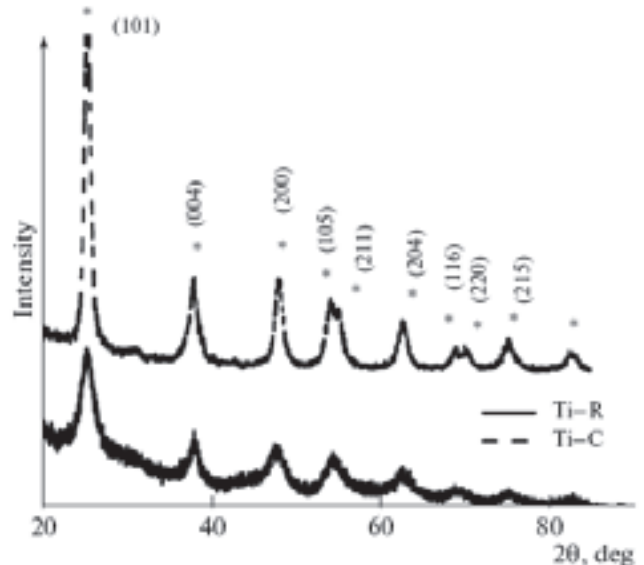
اسپکتروسکوپی فوتولومینسانس (PL) ابزاری قوی جهت درک خواص الکترواپتیکی و فوتوالکتریک مواد و بررسی وضعیت جفت‌های الکترون-حفره در ذرات نیمه رسانا می‌باشد، زیرا انتشار PL از باز ترکیبی حامل‌های آزاد حاصل می‌شود. یک نیمه هادی با استفاده از ساختار نوار الکتریکی در بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) که نوار والانس (VB) نامیده می‌شود، و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (LUMO)، که نوار رسانایی نامیده می‌شود (CB)، توصیف می‌شود. اختلاف انرژی بین سطح HOMO و LUMO به عنوان انرژی فاصله سطح مورد توجه می‌باشد. بر طبق خواص و مکانیزم تشکیل PL، دو نوع پدیده PL، PL باند-باند و PL اکسیتونیک وجود دارد. عموماً طیف PL باند-باند مربوط به موقعیت جداسازی حامل‌های بار تهییج شده نوری می‌باشد. اگرچه طیف PL اکسیتونیک نمی‌تواند به طور مستقیم موقعیت جداسازی حامل‌های تهییج شده نوری را مشخص کند، اما می‌تواند مقداری از اطلاعات مهم درباره ترک‌های سطح، تهییج‌های اکسیژن و موقعیت‌های سطحی، که به طور جدی بر سطوح واکنش فوتوکاتالیستی تاثیر گذار است، را نشان دهد. ما می‌توانیم این اطلاعات را جهت درک بازده حفره گذاری حامل‌های بار، مهاجرت، انتقال و درک وضعیت الکترون‌ها و حفره‌ها در نیمه هادی استفاده کنیم. بدین منظور طیف‌های PL در دمای اتاق نمونه‌های



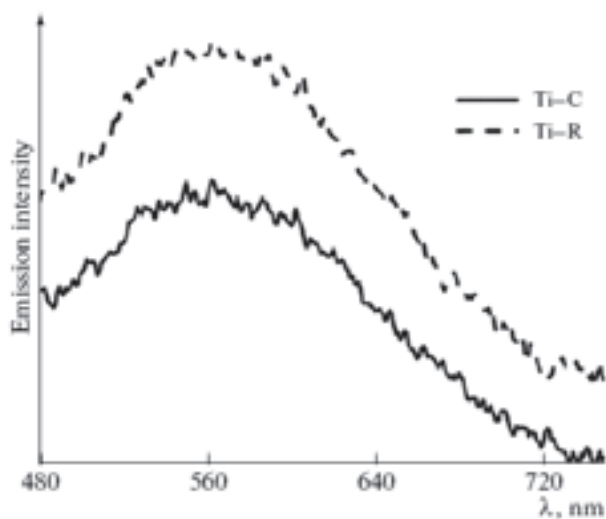
شکل ۲. طیف‌های جذب نوری سیستم‌های تهیه شده

پیش ماده ژل خشک حرارت داده شده در ۴۶۰ درجه سانتیگراد، نشان می‌دهد که شدت پراش صفحه (۱۰۱) آناتاز برای نمونه Ti-C افزایش می‌یابد و شکل پیک‌ها تیز می‌شود. اندازه متوسط ذرات برای پیک‌های بسیار تیز را می‌توان با استفاده از فرمول دبی-شرر ارزیابی کرد: $S = K\lambda / (w \cos \theta)$ ، که S اندازه بلوری می‌باشد، λ طول موج اشعه X می‌باشد (۰/۱۵۴۰۸ نانومتر)، K ضریب شکل در نظر گرفته شده ۰/۹۰ می‌باشد، θ نصف زاویه پراش می‌باشد، و w تمام پهنای خط در نیمه حداکثر ارتفاع (FWHM) می‌باشد. بر طبق رابطه بالا، اندازه متوسط بلوری Ti-C و Ti-R به ترتیب ۷/۶ و ۱۹/۲ می‌باشد. می‌توان دریافت که عملیات با دمای بالا منجر به بهبود بلورینگی TiO₂ آناتاز می‌شود و همچنین به طور قابل توجهی اندازه بلوری نانو ذرات آناتاز TiO₂ را افزایش می‌دهد. تاثیرات نوار ممنوعه و کوانتوم بر روی خصوصیات نوری نانو بلورها بوسیله اسپکتروفتومتر UV-vis تعیین شدند. طیف‌های انعکاس پراکنده UV-vis (UV-vis DR) نمونه‌های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. رابطه کیوبلکا-مانک به منظور بررسی طیف‌های انعکاس پراکنده بدست آمده از نمونه‌های جاذب بکار برده شد. از شکل می‌توان دریافت که نمونه Ti-C به عنوان یک سیستم همانگ هشت وجهی نوار جذب قوی در محدوده UV در طول موج تقریباً ۳۹۱ نانومتر نشان می‌دهد. بر طبق ساختار نوار انرژی TiO₂، جذب نوری قوی در زیر ۳۹۰ نانومتر عمدتاً مربوط به انتقال الکترونی از نوار والانس تشکیل شده توسط اربیتال‌های ۳p آبیون‌های اکسید به نوار رسانایی تشکیل شده توسط اربیتال‌های 3d t_{2g} کاتیون‌های Ti⁴⁺ می‌باشد. با این حال، باید توجه کرد که طیف DRS نمونه Ti-C با کاهش اندازه بلوری، به محدوده طول موج‌های کوتاه‌تر انتقال می‌یابد، که افزایش در گاف انرژی را نشان می‌دهد.

این پدیده می‌تواند به دلیل تاثیرات اندازه کوانتوم نیمه‌هادی‌ها باشد. در تاثیر اندازه کوانتوم، گاف انرژی با افزایش اندازه بلوری کاهش می‌یابد. لبه جذب را می‌توان بوسیله رسم $[\Psi(R)E]^{1/2}$ بر حسب E برآورد کرد، که $\Psi(R)$ رابطه کیوبلکا-مانک می‌باشد و E انرژی فوتون می‌باشد، و بخش مستقیم خطی طیف‌های UV-vis تا $[\Psi(R)E]^{1/2} = 0$ را بر رویایی می‌کند. از این طریق، نوار ممنوعه نانو بلورهای TiO₂ تهیه شده می‌تواند از شروع این جذب‌های



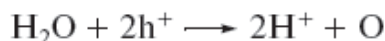
شکل ۱. نمونه الگوهای XRD زاویه باز نمونه‌های تیتانیا مختلف



شکل ۳. نمونه طیف‌های PL بدست آمده برای کاتالیست‌های TiO₂ نانوبلوری آنتاز مختلف

محلول RhB در دمای اتاق و در هوای آزاد مورد ارزیابی قرار گرفت. این ماده آلی سمی در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای محیط زیست آب مضر می‌باشد. باند جذبی رنگزای RhB در ۵۵۳ نانومتر بدست آورده شد. با این حال، تحت شرایط تاریک و بدون منبع نور، غلظت RhB تقریباً برای هر اندازه‌گیری با استفاده از کاتالیست Ti-R یا Ti-C تغییر نمی‌کند. بعلاوه منبع روشنایی در نبود نمونه‌های TiO₂ منجر به تجزیه فوتوکاتالیستی RhB نمی‌شود. بنابراین، وجود هم منبع روشنایی UV و هم نمونه‌های TiO₂ جهت تخریب موثر لازم می‌باشد. این نتایج همچنین نشان می‌دهد که تجزیه RhB به دلیل واکنش‌های فوتوکاتالیستی بوجود آمده بر روی نمونه‌های TiO₂ تحت منبع روشنایی UV می‌باشد. پس از تابش با منبع روشنایی UV، شدت جذب به دلیل بی رنگ شدن رنگزای RhB کاهش یافت.

تخریب فوتوکاتالیستی می‌تواند به صورت $TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2^+ + e^-$ ارائه گردد، که TiO_2^+ و e^- به ترتیب سرعت‌های تخریب شبکه، فوتوکاتالیستی و فوتولیزی می‌باشند. تحت شرایط آزمایشی انتخاب شده، فوتولیز تاثیر بر روی فرآیند تخریب نداشت. بنابراین، سرعت تخریب شبکه تابعی از سرعت فوتوکاتالیستی می‌باشد. به منظور تخریب نوری RhB، فوتون‌های UV برخورد کرده، جفت‌های الکترون-حفره در سطح کاتالیست ایجاد می‌کنند که می‌تواند آب را تجزیه کند و رادیکال‌های اکسیژن فعال طبق واکنش زیر ایجاد کند.



این رادیکال‌های اکسیژن می‌توانند مولکول‌های RhB را از طریق واکنش تخریبی برگشت ناپذیر تخریب کنند. در اینجا ما مدل واکنش درجه یک ساده به منظور تفسیر تخریب نوری RhB استفاده می‌کنیم. این فرضیه بر اساس این استدلال می‌باشد که مرحله محدود کننده سرعت در تخریب نوری RhB بوسیله جذب سطحی RhB و تولید رادیکال‌های اکسیژن فعال سطحی کنترل می‌شود. به منظور ارزیابی درست داده‌های سینتیکی برای از بین رفتن آلاینده‌های آب، ما مدل لانگمیر-هینشلوود با استفاده از رابطه سرعت برای واکنش‌های فوتوکاتالیستی ناهمگن بکار بردیم.

TiO₂ بررسی شدند.

شکل ۳ طیف‌های انتشاری نمونه‌های Ti-R و Ti-C با بکارگیری طول موج تهییج کننده ۳۲۰ نانومتر را نشان می‌دهد. همانطور که نشان داده شده است، طیف‌های بدست آمده از فوتوکاتالیست‌های Ti-R و Ti-C مشابه بودند که شامل نوار لومینسانس وسیع از ۴۸۰ تا ۷۰۰ نانومتر می‌باشد. این سیگنال‌های PL می‌توانند به PL اکسیتونیک مربوط باشد، که عموماً از تهیج‌های اکسیژن اکسیژن سطحی و ترک‌های نانو بلورهای TiO₂ حاصل می‌شوند. تهیج‌های یون اکسیژن می‌توانند سطوح گیرنده نزدیک به لبه نوار رسانایی را فراهم کنند، و بنابراین، سرعت انتقال الکترون‌های تهییج شده نوری از نوار رسانایی به نوار والانس متوسط می‌باشد. مقدار زیادی تهیج‌های اکسیژن بر روی سطح نانوذرات TiO₂ وجود داشت و اندازه ذرات کوچک بود و بنابراین فاصله متوسطی که الکترون‌ها می‌توانند به صورت آزاد حرکت کنند، بسیار کم بود. این فاکتورها می‌تواند سبب شوند تا تهیج‌های اکسیژن به راحتی به الکترون‌ها جهت شکل‌گیری برانگیختگی متصل شوند. بنابراین، سطح انرژی تهییج نزدیک به پایین نوار رسانایی می‌تواند اشغال شود و نوار PL تهییج‌ها می‌تواند شکل گیرد. بنابراین، طیف‌های PL تهیج‌های اکسیژن یا ترک‌هایی که می‌توانند در فوتوکاتالیست TiO₂ تهییج شده وجود داشته باشد را نشان می‌دهند. در مقایسه شدت انتشار PL نانو ذرات TiO₂ آنتاز با اندازه بلوری متفاوت می‌باشد، و شدت انتشار با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد، که به کاهش در مقدار تهیج‌های اکسیژن و ترک با افزایش اندازه ذرات مربوط می‌باشد.

گروه‌های هیدروکسیل سطحی بر روی تیتانیا جهت ایفای نقش مهمی بر روی بازده واکنش فوتوکاتالیستی سازماندهی می‌شوند، زیرا آنها باز ترکیبی حفره‌ها جهت تولید مکان‌های اکسیژن فعال را محدود می‌کنند. به منظور بررسی برهمکنش بین مولکول‌های آب یا یون‌های هیدروکسیل بر روی سطح کاتالیست و نانو بلورها، اسپکتروسکوپی FTIR جهت شناسایی بیشتر گروه‌های عاملی موجود بر روی سطوح نانو بلورها استفاده شد. شکل ۴ طیف‌های انتقالی IR نمونه‌های نانو TiO₂ بالا را مقایسه می‌کند.

همانطور که نشان داده شده است، طیف FT-IR دی اکسید تیتانیوم آنتاز باند بسیار وسیعی در $3500-3000$ cm^{-1} و باند بارکتر در 1640 cm^{-1} داشت. در مجموع، نمونه‌های Ti-R و Ti-C طیف‌های مادون قرمز مشابهی در محدوده $3600-700$ cm^{-1} و باند قوی و پهن حدود 3454 cm^{-1} نشان می‌دهند، که به حالت ارتعاشات کشش γ_{OH} گروه‌های عاملی هیدروکسیل (اتصالات Ti-OH) مربوط می‌باشد. در حالیکه پیک $450-550$ cm^{-1} به طور مشابه به دلیل ارتعاشات اتصال Ti-O در شبکه TiO₂ بود. پیک‌های بارک و تیز دیگر در 1640 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی δ_{OH} گروه هیدروکسیل (OH) بر روی سطح ذرات TiO₂ مربوط می‌باشد، و اغلب اعتقاد بر این است که این چنین گروه‌ها از واکنش هیدرولیزی در فرآیند سل-ژل حاصل می‌گردند. این افزایش-های سیگنال باند در شدت نمونه Ti-R نشان می‌دهد که سطح در مقایسه با نمونه Ti-C دارای هیدروکسیل بیشتری می‌باشد. بنابراین، بررسی FTIR تایید می‌کند که نمونه Ti-C پس از تکلیس در دمای ۴۶۰ درجه سانتیگراد، کمترین دانسیته گروه OH سطحی را دارد. دانسیته گروه هیدروکسیل سطحی زیاد منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. به دلیل آنکه آنها می‌توانند با حفره‌های تولید شده توسط نور برهمکنش داشته باشند، انتقال بار بهتر و را ارائه می‌دهند و از باز ترکیبی جفت‌های الکترون-حفره جلوگیری می‌کنند.

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با استفاده از تجزیه اکسیداسیونی فوتوکاتالیستی

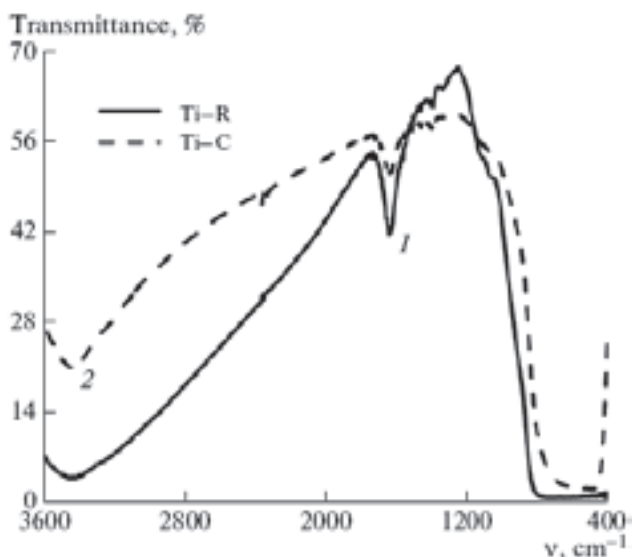


ایده آل پیروی خواهد کرد، و ثابت سرعت شبه درجه یک به عنوان پارامتر اصلی سینتیکی جهت مقایسه فعالیت نوری کاتالیست‌های مختلف انتخاب شد، زیرا به غلظت رنگزای جذب شده بستگی ندارد و بنابراین تعیین غیر وابسته بازده فوتوکاتالیستی دوره جذب قبلی در تاریکی ممکن می‌شود. زمان نیمه عمر $t_{1/2}$ می‌تواند با استفاده از رابطه زیر بدست آید:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{Kk_r} = \frac{0.693}{Kk_r} = \frac{0.693}{k_0} \quad (3)$$

بنابراین جهت بدست آوردن درک کمی سینتیک‌های واکنش رنگبری تخریب RhB، ما مدل شبه درجه یک را که با استفاده از رابطه $\ln(c_0/c) = k_0 t$ بیان می‌شود را بکار بردیم. جهت ارزیابی سرعت دینامیکی و واکنشی در پاراکترهای مختلف مورد آزمایش، منحنی‌های $\ln(c_0/c)$ بر حسب t بدست آورده شدند و به صورت خطی برآزش شدند و شیب خط برآزش شده ارائه دهنده k_a استخراج و مقایسه شد. با استفاده از این روش، مقادیر k_a (واکنش پذیری ظاهری) و $t_{1/2}$ (زمان نیمه عمر) برای کاتالیست‌های مختلف (نمونه‌های Ti-C و Ti-R، در تجزیه رنگزای RhB می‌تواند از منحنی $[\ln(c_0/c)]$ بر حسب t تخمین زده شود. شکل ۵ منحنی‌های تکامل تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای RhB بر روی نمونه‌های Ti-R و Ti-C را نشان می‌دهد. منحنی دیگر شکل ۵ تکامل زمانی تغییرات طیف جذبی UV-vis در طول تخریب فوتوکاتالیستی RhB در فرآیند UV/TiO₂ با استفاده از Ti-R به عنوان کاتالیست را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پیم جذب مربوط به مولکول‌های RhB در ۵۵۳ نانومتر به سرعت با افزایش زمان تماس کاهش یافته است. طیف‌های جذبی هیچ شواهدی از وجود واسطه جدید یا محصولات تشکیل شده در محدوده مرئی را نشان نمی‌دهد.

بعلاوه، ماکزیم پیک‌های جذب در ۵۵۳ نانومتر مربوط به RhB به طور قابل توجهی در تمام مدت زمان تابش کاهش می‌یابد و همچنین به طول موج‌های کوتاه‌تر (از ۵۵۳/۸ به ۵۴۸/۷ نانومتر) بر طبق مکانیزم N-دی-اتیل‌اسیون که رنگزای RhB در زوش مرحله‌ای دی-اتیل‌ه می‌باشد، انتقال می‌یابد، و گروه‌های اتیل یک پس از دیگری حذف می‌شوند که بوسیله تغییرات تدریجی طول موج پیک به ناحیه آبی تایید می‌شود. همچنین، رنگ دیسپرسیون از رنگ قرمز اولیه یا صورتی به کاملاً بی رنگ تغییر می‌کند. تقریباً تخریب کامل RhB زمانی بدست می‌آید که به مدت ۱۲۰ دقیقه در معرض تابش نور UV باشد. البته، شیفیت آبی N-دی-اتیل‌اسیون RhB به رودامین نسبت داده شود. با مقایسه کردن، مشخص می‌شود که سرعت تخریب RhB بر روی کاتالیست Ti-R سریعتر از تخریب بر روی کاتالیست Ti-C بوده است. رسم لگاریتم طبیعی نسبت بین غلظت اولیه RhB و غلظت پس از تخریب فوتوکاتالیستی $\ln(c_0/c)$ بر حسب زمان تابش (دقیقه)، همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، یک رابطه خطی را حاصل می‌کند. شکل ۶ سینتیک‌های واکنش فوتوکاتالیستی تخریب RhB در محلول بر پایه داده‌های رسم شده در شکل ۵ را نشان می‌دهد. همبستگی خوب بیشتر با سینتیک‌های واکنش شبه درجه یک ($R > 0.99$) از این نتایج بدست آورده شد. بنابراین، واکنش تخریب فوتوکاتالیستی RhB بوسیله کاتالیست TiO₂ تهیه شده به سینتیک‌های واکنش شبه درجه یک وابسته می‌باشد. ثابت سرعت، شیب خط مستقیم در شکل ۶ می‌باشد. ثابت واکنش k در درجه $Ti_C < Ti_R$ ، از 0.0081 تا 0.026 بر دقیقه افزایش یافت، و نیمه عمر برای تخریب فوتوکاتالیستی RhB بوسیله کاتالیست T-A



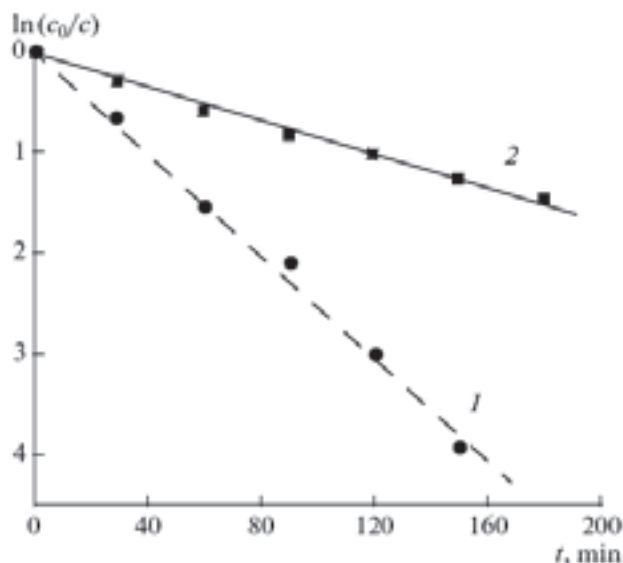
شکل ۴. طیف‌های FTIR بدست آمده برای نمونه‌های TiO₂ نانو بلوری؛ (۱) ارتعاشات خمشی O-H، (۲) ارتعاشات کششی O-H

$$r = k_r \theta = -dc/dt = k_r Kc / (1 + Kc), \quad (1)$$

که r سرعت واکنش جهت حذف واکنشگر مورد نظر از قبیل آلاینده‌های آلی رنگزای RhB می‌باشد، θ پوشش سطحی کاتالیست مربوط به رنگزای جذب شده می‌باشد، c غلظت بستر می‌باشد، t زمان واکنش می‌باشد، Kt ثابت مخصوص سرعت واکنش می‌باشد، و K ثابت تعادلی جذب می‌باشد. بررسی‌های سینتیک‌های فاز مایع برای فوتوکاتالیست جامد معلق بخصوص تیتانیا، به مقدار زیادی به شکل‌های سرعت لانگمیر-هنشلوود وابستگی داند، که فرض می‌شود جذب واکنش دهنده‌ها به تعادل درآمده است و وجود مرحله سطحی آهسته بعدی و کنترل کننده سرعت را نشان می‌دهد. بنابراین، مدل لانگمیر-هنشلوود در اینجا جهت توضیح فرآیند فوتوکاتالیستی مورد توجه می‌باشد، زیرا این مدل قادر به مرتبط کردن سرعت تخریب به غلظت لحظه‌ای بر طبق توضیحات بالا می‌باشد. در غلظت‌های کم RhB، جذب بر روی TiO₂ یکی از مراحل محدود کننده سرعت می‌باشد، و از رابطه ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند که یکی از فرضیات مورد استفاده ما می‌باشد. از طرف دیگر، تجزیه نوری جفت‌های الکترون-حفره یکی دیگر از مراحل محدود کننده سرعت می‌باشد. اگر ما تنها به این دو مرحله محدود کننده سرعت توجه کنیم، ما قادر خواهیم بود رابطه واکنش درجه یک پدیداری را جهت توضیح فرآیند واکنش نوری استفاده کنیم، که رابطه زمان-فرورپاشی درجه یک می‌تواند بدست آید، که با رفتار آزمایشی متداول سازگار می‌باشد. وقتی غلظت اولیه آلاینده از قبیل رنگزای RhB کم می‌باشد (1.0×10^{-5} mol/L) و در این حالت $Kc \ll 1$ می‌باشد، بیان بالا می‌تواند ساده شود و شکل رابطه سرعت می‌تواند به شکل زیر نوشته شود:

$$r = d[RhB]/dt = Kk_r c = k_0 c, \quad (2)$$

که k_0 ثابت ظاهری واکنش درجه یک می‌باشد که سرعت واکنش r را ارائه می‌دهد. در این حالت، فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی از رفتار شبه درجه یک



شکل ۶. سینتیک واکنش فوتوکاتالیستی تجزیه RhB برای TiO₂ آناتاز؛
(۱) نمونه Ti-R، (۲) نمونه Ti-C.

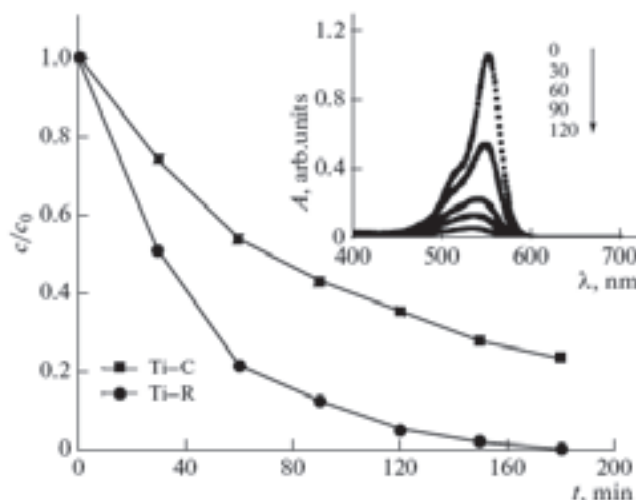
اکسیداسیون بسترهای آلی فعال می‌باشند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که تهیه‌های اکسیژن و ترک‌ها، در اندازه‌های مشخص برای واکنش‌های فوتوکاتالیستی مطلوب می‌باشند، و طیف PL اکسیتونیک قوی‌تر می‌باشد، مقدار تهیه‌های اکسیژن یا ترک بیشتر می‌باشد، و فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر می‌باشد. بنابراین، منطقی است که عملکرد قابل توجهی برای تخریب نوری رنگزای RhB می‌تواند با حضور کاتالیست Ti-R بدست آید.

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، کاتالیست TiO₂ نانو بلوری فاز آناتاز (نمونه Ti-R) از طریق واکنش سل-ژل اصلاح شده در دمای پایین تهیه شد. در مقابل TiO₂ آناتاز (نمونه Ti-C) بوسیله روش سل-ژل متداول از طریق تکلیس پیش ماده آمورف در دمای بالا ۴۶۰ درجه سانتیگراد سنتز شد. اندازه بلوری، مشخصات سطحی، طیف‌های جذب نوری و فوتولومینسانس این دو نمونه متفاوت بودند و Ti-R نانو بلوری اندازه بلوری کوچکتر نشان داد، که منجر به افزایش فاصله سطح، افزایش شدت فوتولومینسانس اکسیتونیک و افزایش مقدار گروه‌های هیدروکسیل می‌شود.

به منظور بررسی تجزیه شدن نوری، Ti-R نانو بلوری فعالیت کاتالیستی بالاتر مشهودی در مقایسه با نمونه Ti-C نانو بلوری نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات کوچک، فراوانی گروه‌های هیدروکسیل سطحی، و PL اکسیتونیک قوی برای فعالیت فوتوکاتالیستی مفید می‌باشند. کاتالیست Ti-R مزایای بیشتری در اندازه ذرات، گروه‌های هیدروکسیل سطحی، و سیگنال PL اکسیتونیک نشان داد. بنابراین، این نمونه فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری نسبت به کاتالیست Ti-C نشان داد و سرعت تجزیه شدن نوری کاتالیست Ti-R نسبت به کاتالیست Ti-C، ۳/۲۱ برابر بیشتر می‌باشد.

کاتالیست Ti-R سنتز شده تهیه شده توسط روش ساده و اقتصادی مزایای بیشتری از قبیل راحتی، دوست دار محیط زیست بودن و بازده بالا خواهد داشت، و بنابراین یک روش امیدوار کننده جهت تصفیه پساب صنعتی جهت ایجاد جهانی عاری از آلودگی می‌باشد.



شکل ۵. تجزیه نوری RhB بر روی نمونه‌های TiO₂ تحت تابش نور UV. نمودار کوچک تکامل زمانی طیف جذبی محلول RhB (1.0×10⁻⁵M).

T-M به ترتیب ۸۶ و ۲۷ دقیقه می‌باشند.

به طور مشهود، نانو TiO₂ سنتز شده در دمای پایین، فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به نانو TiO₂ سنتز شده در دمای بالا نشان داد و فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی شامل مکانیزم پیچیده‌ای می‌باشد که می‌تواند بوسیله فاکتورهای زیادی از قبیل ترکیب فاز/ شیمیایی، حالات سطحی، و ساختار سطح مشترک فوتوکاتالیست‌ها تاثیر بپذیرد. در این حالت، واکنش پذیری بالاتر نمونه Ti-R می‌تواند بوسیله دلایلی از قبیل اندازه ذرات، گروه‌های هیدروکسیل سطحی و مشخصات PL اکسیتونیک توضیح داده شود. با توجه به تاثیر اندازه ذرات بر روی عملکرد فوتوکاتالیستی TiO₂ آناتاز، به خوبی می‌توان دریافت که کاهش اندازه ذرات TiO₂ آناتاز می‌تواند معمولاً منجر به افزایش فعالیت آنها برای تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی شود. اعتقاد بر آن است که افزایش بازده کوانتومی برای کاتالیست‌های در ابعاد نانو به دلیل انتقال موثرتر بار گیران تهییج شده نوری از داخل به سطح ذرات قابل دست یابی می‌باشد. بعلاوه، افزایش گروه‌های OH برای نمونه Ti-R نسبت به نمونه Ti-C بوسیله نتایج FTIR مشاهده شد. مسلم است که گروه‌های هیدروکسیل سطحی نقش مهمی در فرآیند فوتوکاتالیستی بازی می‌کنند، زیرا حفره‌های تهییج شده نوری می‌توانند به گروه‌های هیدروکسیل سطحی حمله کنند و رادیکال‌های هیدروکسیل سطحی با قابلیت اکسیداسیون بالا حاصل می‌شوند. بر طبق مشاهدات تجربی، مشاهده شد که اگر طیف‌های PL اکسیتونیک قوی‌تر باشد، فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر می‌باشد. در طول فرآیند PL، تهیه‌های اکسیژن و ترک‌ها می‌توانند می‌توانند به سرعت با الکترون‌های تهییج شده نوری جهت ایجاد برانگیختگی ترکیب شوند بطوریکه سیگنال PL می‌تواند به راحتی رخ دهد. اصولاً، مقدار تهیه‌های اکسیژن یا ترک بیشتر باشد، سیگنال PL قوی‌تر می‌باشد. با این حال، در طول فرآیند واکنش فوتوکاتالیستی، تهیه‌های اکسیژن و ترک‌ها می‌توانند برای تبدیل الکترون‌های تهییج شده نوری متمرکز شوند، بطوریکه باز ترکیبی الکترون‌های تهییج شده نوری و حفره‌ها می‌تواند به طور موثری محدود شود. بعلاوه، تهیه‌های اکسیژن می‌تواند جذب مولکول‌های اکسیژن را بهبود دهند. مولکول‌های اکسیژن جذب شده می‌توانند با e- جهت تشکیل گروه‌های رادیکال O₂. ترکیب شوند، که منجر به تشکیل OH. در سیستم می‌شود. گروه‌های رادیکال هیدروکسیل برای بهبود