



نانو تکنولوژی

مقایسه تخریب rhodamine B تحت تابش UV بوسیله دو فاز نانو کاتالیست تیتانیا

مترجم: عباس حاجی پور

نانو فوتوکاتالیستهای تیتانیا (TiO_2) با فازهای مختلف که با استفاده از فرآیند اصلاح شده سل-ژل تهیه شده بودند، در تخریب rhodamine B در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر بکار برده شدند. بازده تخریب این نانو فوتوکاتالیستها با تیتانیا Degussa P25 مقایسه شد. مشخص شد که نانو فوتوکاتالیستهای تکلیس شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد و تیتانیا Degussa P25 پروفایل‌های واکنش‌پذیری نوری مشابه داشتند. نانو فوتوکاتالیست Degussa P25 در مجموع ثابت سرعت ظاهری بالا ۰/۰۲۳ بر دقیقه داشت. نانو کاتالیست دیگر ثابت‌های سرعت ۰/۰۱۷، ۰/۰۰۸۹، ۰/۰۰۰۳ و ۰/۰۰۲۴ بر دقیقه به ترتیب برای کاتالیست‌های تکلیس شده در دمای ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد داشتند. این روند به فاز تیتانیا مربوط می‌باشد، بطوریکه فاز آناتاز فعالیت نوری بیشتری نسبت به فازهای دیگر دارد. بعلاوه، بررسی بوسیله کالریمتری پویایی، انتقال تیتانیا از به فاز آناتاز و در نهایت انتقال به فاز روتایل را نشان داد. بررسی‌های SEM و TEM جهت مطالعه مورفولوژی و ساختار داخلی نانو ذرات استفاده شدند. نتایج BET نشان می‌دهد که همان‌طور که دمای تکلیس افزایش می‌یابد، مساحت سطح به مقدار کمی کاهش می‌یابد. این بررسی منجر به این نتیجه شد که فاز آناتاز تیتانیا نانو کاتالیست بسیار نور فعال می‌باشد. همچنین فاز آناتاز بالاترین ثابت سرعت ظاهری یعنی ۰/۰۱۷ بر دقیقه داشت که مشابه با سستانیا تجاری می‌باشد.

مقدمه

استفاده از نانو کاتالیستها (بخصوص دی اکسید تیتانیوم یا تیتانیا یا TiO_2) از آنجا که آنها پتانسیل تقابل با موادی که حذف آنها مشکل است را دارند، کاربرد وسیعی بدست آورده‌اند و بنابراین انتظار می‌رود تا نقش مهمی در حل مشکلات جدی زیست محیطی و آلاینده‌های داشته باشند. بعلاوه، روش‌های تصفیه متداول آب به دلایل مختلف کارآمد نمی‌باشند و از اینرو مشکلات کیفیت آب، کمبود آب آشامیدنی را تشدید کرده است. این عامل سبب نیاز به توسعه فناوری‌های جدید و/یا مقرون به صرفه بهبود یافته شده است که چالش‌های تهیه آب کافی با کیفیت قابل قبول را نشان می‌دهد. ذخیره آب پاک بوسیله شهرداری‌ها و سازمان‌های دولتی آب برای سلامت انسان ضروری است و در آفریقای جنوبی تقاضا از عرضه بسیار بیشتر می‌باشد. تاثیر گرم شدن جهانی، پساب خانگی، فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی و همچنین شکست روش‌های تصفیه متداول آب به دلایل گوناگون، همراه با مشکلات کیفیت آب کمبود آب آشامیدنی را تشدید کرده است. این عامل سبب نیاز به توسعه فناوری‌های جدید و/یا مقرون به صرفه بهبود یافته شده است که چالش‌های کیفیت آب را نشان می‌دهد. استفاده از نانو کاتالیستها (بخصوص دی اکسید تیتانیوم یا TiO_2) از آنجایی که آنها پتانسیل تقابل با

موادی که به سختی حذف می‌شوند، از قبیل فنول‌های کلرینه شده و رنگزاهای صنعتی را دارند، کاربردهای وسیعی بدست آورده‌اند و بنابراین انتظار می‌رود تا نقش مهمی در حل مشکلات زیست محیطی و آلودگی آب داشته باشند.

دی اکسید تیتانیوم (TiO_2 یا تیتانیا) یک نیمه هادی اکسید فلزی می‌باشد که به طور وسیعی به عنوان یک فوتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفته است. بطوریکه تیتانیا فوتوکاتالیست در روکش دهی سطوح خود تمییز شونده، پاکسازی زیست محیطی و آینه‌های ضد مه کاربرد دارد. TiO_2 به خاطر خواصش که شامل پایداری بلند مدت، غیر سمی بودن، قیمت پایین و واکنش‌پذیری نوری بیشتر می‌باشد، برتری‌های بیشتری نسبت به اکثر نیمه‌هادی‌ها دارد. این فعالیت فوتوکاتالیستی به پارامترهای مختلفی از قبیل بلورینگی، خالصسازیها، مساحت سطح و دانسیته مکان‌ها فعال سطحی بستگی دارد، اما با این حال، مهم‌ترین فاکتور بلورینگی می‌باشد. واکنش‌های فوتوکاتالیستی زمانی آغاز می‌شوند که نیمه‌هادی TiO_2 انرژی جذب میکند (یک فوتون یا $h\nu$) و الکترون از نوار والانس به نوار رسانایی (یک انتقال درجه دوم آهسته) برانگیخته می‌شود. این پدیده اگر انرژی فوتون برابر یا بیشتر از نوار ممنوعه ($E_g=3.0-3.2$ eV) باشد، اتفاق می‌افتد. الکترون (e^-)



و حفره (+h) به عنوان جفت ردوکس عمل می‌کنند و اگر بار آنها مخلوط نشود، آنها به ترتیب در معرض اکسایش و کاهش می‌باشند. دو حامل بار جدا شده (e- و +h) واکنش‌های اکسایش-کاهش الکتروشیمیایی نوری با مولکول‌های ردوکس در سطح نیمه هادی را هدایت می‌کنند.

علاوه بر این، به دلیل این خواص ردوکس، تیتانیا به منظور تخریب آلاینده‌های آلی سمی مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ فوتوکاتالیست به آلاینده حمله می‌کند و آنها را به ترکیبات اولیه شان (یعنی آب و CO₂) تبدیل می‌کند، همچنین تیتانیا یون‌های فلزی سنگین (در محلول) را گونه‌های کمتر سمی تبدیل می‌کند و آب به H₂ و O₂ تجزیه می‌کند. عموماً، بطور وسیعی مورد قبول است که فاز آناتاز تیتانیا فعال‌تر از فاز روتایل می‌باشد و این افزایش واکنش‌پذیری نوری به تراز فرمی بالاتر (تقریباً ۰/۱ eV) آناتاز در مقایسه با فاز روتایل مربوط می‌باشد. بنابراین، این بدین معناست که سنتز یک ترکیب فاز کنترل شده برای نانوکاتالیست‌های بسیار فعال از نظر فوتوکاتالیستی، ضروری می‌باشد. با این حال، تیتانیا با فاز مرکب به طور وسیعی مورد بررسی قرار نگرفته است. بیشتر مقالات منحصر یا فازهای آناتاز یا روتایل تیتانیا را گزارش کرده‌اند و هیچ گزارشی بر روی مقایسه واکنش‌پذیری بین این دو فاز یا غیره به عنوان ترکیب فاز تیتانیا وجود ندارد.

بررسی‌های اخیر بر روی کاربردهای TiO₂ شامل استفاده آن به عنوان اکسیدهای اولیه از قبیل SiO₂-TiO₂ جهت تخریب فوتوکاتالیستی ۲، ۴-دی کلرو فنول یا TiO₂-Fe₂O₃ جهت بهبود رفتار حرارتی سیستم‌های سرامیکی سنگ آهن و همچنین روکش دهی مناسب MWCNTs با نانو ذرات TiO₂ سل-ز جهت بهبود حساسیت به نور مرئی می‌باشد. علاوه بر این، TiO₂ جهت روکش دهی پارچه‌های سلولزی به منظور بهبود بازدارندگی شعله در سنتز یک قالب جدید از محصولات سیلیکاتی که به عنوان منسوجات هوشمند شناخته می‌شوند، استفاده شده است. همچنین، خواص ترمو کرمیک نیمه هادی TiO₂ مورد بررسی قرار گرفته است و به منظور مطالعه انتقالات نیمه هادی به فاز فلزی در دمای بحرانی، Tc، استفاده شده است. این عامل در سنتز روکش شیشه‌های تجاری با فیلم‌های نازک TiO₂ مفید می‌باشد. حضور سطوح انرژی HOMO و LUMO در نیمه‌های TiO₂ به ساخت سل‌های خورشیدی بر پایه نیمه‌های آلی کمک می‌کند، زیرا این سل‌ها می‌توانند فوتون را جذب کنند و به انرژی الکتریکی تبدیل کنند و در نهایت به دلیل ثابت دی الکتریک فوق‌العاده زیاد ترکیبات تیتانیوم، از آنجا که کاهش تاثیر دستگاه‌های دستگاه‌های میکروویو را ممکن می‌سازد، محصولات تیتانیوم در کاربردهای ذخیره کردن برق، دستگاه‌های میکرو الکترونیک، میکروویو و تلفن‌های موبایل نقش مناسبی دارند.

بنابراین، این مطالعه مقایسه فعالیت تخریب نوری این فازهای تیتانیا بر روی یک رنگزای صنعتی [(Rhodamine B (Rh B)] را مورد هدف قرار داده است. همچنین، بررسی بر روی فاز مخلوط (تکلیس شده در ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتیگراد، که به ترتیب فازهای روتایل کمتر و بیشتر داشت) انجام شد. Rh B به این دلیل انتخاب شد که یکی از آلاینده‌های اصلی حاصل از پساب‌های صنعتی نساجی و عکاسی می‌باشد. Rh B از رنگزاهای گروه زانتین می‌باشد و استفاده‌های مهمی به دلیل پایداری خوب به یک ماده لیزردار و از اینرو تخریب نوری آن برای پساب‌های نساجی مهم می‌باشد. همچنین، سنتیک‌های تخریب نوری جهت درک ماهیت مکانیزم تخریب رنگزا مورد

بررسی قرار گرفت. واکنش‌های فوتوکاتالیستی زمانی آغاز می‌گردند که نیمه هادی TiO₂ انرژی (یک فوتون یا hv) جذب کند و یک الکترون از نوار والانس به نوار رسانایی برانگیخته شود. این انتقال زمانی اتفاق می‌افتد که انرژی فوتون برابر یا بیشتر از نوار ممنوعه (Eg=3.0-3.2 eV) باشد. بنابراین، این بدین معناست که ترکیب فازی درست به منظور سنتز نانو کاتالیست‌های با فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر ضروری است که می‌تواند افزایش دوباره ترکیب شدن الکترون-حفره و ناپایداری حرارتی را از بین ببرد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

تیتانیوم (IV) تترا ایزو پروپوکسید (TTIP) (۹۹٪) از شرکت Sigma-Aldrich (آلمان) تهیه شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. اسید فرمیک (۹۸٪) از شرکت Merck خریداری شد و n-پروپانول از درجه AR از شرکت SD's Fine Chem (Pty) Ltd. تامین شد، و قبل از استفاده تقطیر شد.

سنتز فوتوکاتالیست‌های نانو بلوری

به منظور سنتز نانو بلورهای تیتانیا غنی از فاز آناتاز، TTIP از طریق واکنش استری شدن بین اسید فرمیک و پروپانول هیدرولیز شد. TTIP (۱۰ میلی لیتر، ۰/۳۳۴ مول) در پروپانول (۴۸ میلی لیتر، ۰/۶۴۲ مول) حل شد و مخلوط واکنش برای مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. اسید فرمیک (۱۳ میلی لیتر، ۰/۵۲۵ مول) به تدریج در حالی که به آرامی هم زده می‌شد، اضافه گردید. پس از همزدن مخلوط واکنش برای حدود ۲۰ دقیقه، یک رسوب سفید رنگ به تدریج تشکیل شد. این مخلوط سپس برای مدت ۲ ساعت هم زده شد، سپس برای مدت ۲ ساعت دیگر در دمای اتاق قرار داده شو پس از آن فیلتر شد. سپس محصول فیلتر شده مکرراً با استفاده از مقادیر زیاد پروپانول و آب Millipore شسته شد؛ پس از آن در آون در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۱ شب خشک شد. سپس در هاون به یک پودر نرم تبدیل شد و در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد جهت بدست آردن فوتوکاتالیست‌های نانو TiO₂ تکلیس شد. تمام آزمایشات در دمای اتاق انجام شدند.

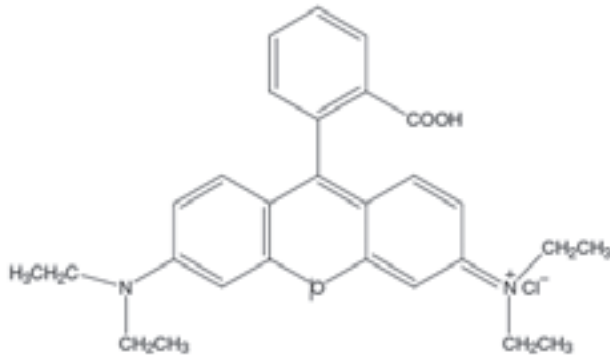
بررسی نانو کاتالیستها

آنالیز TG/DTA

دستگاه METZSCH STA 409 PC/PG جهت مطالعه خواص حرارتی نانو جل‌های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. بخش TG دستگاه مقاومت حرارتی (کاهش وزن) نانو ذرات را اندازه‌گیری می‌کند، در حالیکه DTA انتقالاتی که نانو ذرات به عنوان تابعی از دما متحمل می‌شوند را محاسبه می‌کند. نمونه‌ها در محیط با حرارت غیرمستقیم حرارت داده شدند. حرارت‌دهی تحت نیتروژن با نرخ جریان ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد و نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در محدوده دمایی ۲۵ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد بود.

ارزیابی‌های پراش اشعه X (XRD)

فازهای مختلف TiO₂ با استفاده از XRD تعیین شدند. ارزیابی‌های XRD با



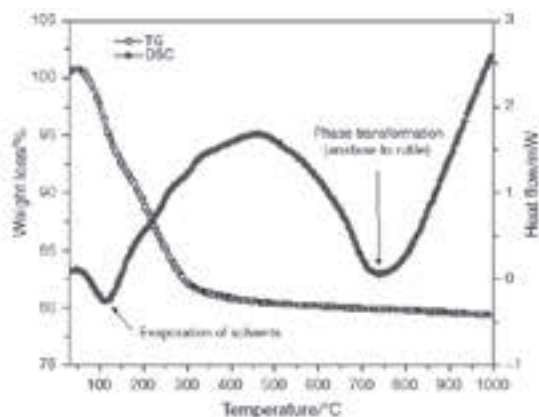
شکل ۱. ساختار Rh B

نتایج و بحث

آنالیز حرارتی نانو ذرات تیتانیا

شکل ۲ کالریمتری پوششی تفاضلی (DSC) و ترموگرامهای TG را نشان میدهد، در حالی که شکل ۳ منحنیهای مشتقی ترموگرامها را نشان میدهد. ترموگرام TG میتواند به دو مرحله تقسیم شود. در مرحله نخست، یعنی از دمای ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد، کاهش وزن ثابت حدود ۱۶٪ وجود دارد. این کاهش وزن به دلیل آب زدایی و حذف باقیماندههای آلی (n- پروپانول) از ژل تیتانیا میباشد. بیش از ۴٪ کاهش وزن بین ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد که مربوط به انتقال تیتانیا از فاز آمورف به فاز آناتاز (یعنی سوختن TiOH جهت تشکیل نانوذرات TiO₂) میباشد. از دمای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، کاهش وزن دیگری وجود ندارد. این نتایج با استفاده از منحنی مشتقی در شکل ۳ تأیید میشوند، که یک پیک منفی در حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد و دیگری در ۲۲۰ درجه سانتیگراد نشان میدهد، و بین ۴۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به صورت مستقیم میباشد.

ترموگرام DSC نیز پیکهای مشابه، یعنی دو مرحله را نشان میدهد. ترموگرام DSC یک پیک گرماگیر در حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد و یک پیک گرماگیر دیگر در حدود ۶۸۲ درجه سانتیگراد (شکل ۲) نشان میدهد. با این حال، به منظور درک کامل تغییر شکل که تیتانیا متحمل میشود، منحنی مشتقی ترموگرام DSC (شکل ۳) مورد بررسی قرار گرفت. از منحنی مشتقی، ۴ پیک مشخص قابل مشاهده می‌باشد. دو پیک اول در حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد (آب‌زدایی و حذف باقیمانده آلی) و در حدود ۲۱۶ درجه سانتیگراد (تبدیل فاز



شکل ۲. ترموگرامهای TGA و DSC نانوذرات تیتانیا

استفاده از پراش سنج پودری PANalytical X'Pert Pro در حالت انعکاسی با تابش Cu-K α انجام شد. کروماتوگرامهای XRD در محدوده زاویه‌های ۹۰-۱۰ درجه (2θ) و با اندازه گام ۰/۰۲ درجه و زمان جمع آوری ۰/۳ ثانیه ($\lambda=154060/0$ nm) ثبت شدند. ضریب شکل K در XRD و بلور شناسی جهت همبستگی اندازه ذرات با بلورهای کوچکتر از میکرومتر استفاده قرار می‌گیرد. رابطه دبی-شرر، $D=K\lambda/B\cos\theta$ ، مورد استفاده قرار گرفت که ثابت $K=۰/۸۹$ ، $\lambda=۰/۱۵۴۰۶۰$ nm طول موج اشعه X می‌باشد و θ زاویه پراش می‌باشد. نرم افزار کتابخانه‌ای JCPDS XRD جهت تأیید کردن صفحات میلر نانو ذرات تیتانیا مورد استفاده قرار گرفت.

آنالیز مساحت سطح BET

جهت مطالعه مساحت سطح نانو ذرات سنتز شده، Smart Sorb 92/93 که یک آنالیز کننده اتوماتیک جذب گاز میباشد، مورد استفاده قرار گرفت. نمونهها در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت جریان نیتروژن برای مدت ۹۰ دقیقه قبل از تعیین مساحت سطحشان گازشان گرفته شد. از آنجا که مساحت سطح بالاتر یعنی مکانهای فعال بیشتر برای کاتالیست بیشتر، اعتقاد بر این است که مساحت سطح یک پارامتر مهم در هنگام مطالعه بازده کاتالیستی نانو کاتالیست‌ها می‌باشد.

اسپکتروسکوپی TEM، SEM و EDX

ارزیابیهای اسپکتروسکوپی نانو ذرات سنتز شده با استفاده از JEOL J2100 F TEM، و FEI-SIRION SEM به منظور آنالیز و مشاهده به ترتیب کیفیت و مورفولوژی کاتالیستهای سنتز شده مورد استفاده قرار گرفتند. SEM همرا با دتکتور EDX بود و جهت تعیین ترکیب شیمیایی نانو ذرات استفاده شد.

ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی این نانو فوتوکاتالیستهای TiO₂ با استفاده از ۱۰۰ میلی لیتر Rh B (۱۰ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. رنگزای قرمز داخل بشر ریخته شد و در فوتو راکتور UV قرار داده شد که در داخل جعبه ۱ متر در ۷۰ سانتی متر قرار داشت.

محلول با استفاده از همزن مغناطیسی برای مدت ۳۰ دقیقه قبل از تابش با نور UV هم زده شد. این عمل جهت برقراری تعادل جذب-دفع بین رنگزا و سطح کاتالیست انجام شد. لامپ تابش UV حدود ۱۰ سانتیمتر از محلول واکنش‌دهنده دور بود و مقادیر ۲ میلی لیتری از محلول در فاصله زمانی ۳۰ دقیقه جهت بررسی مقدار تخریب برداشته شدند. جهت بررسی مقدار Rh B تخریب شده توسط فوتوکاتالیست تیتانیا، اسپکتروفتومتر UV/Vis (PG Instruments Ltd، T60U Spectrophotometer، انگلستان) مورد استفاده قرار گرفت.

فوتوراکتور UV استفاده شده در این بررسی یک بشر کوارتز با قطر داخلی ۳/۴ سانتی متر، قطر خارجی ۴ سانتی متر و ارتفاع ۲۱ سانتی متر داشت. لامپ بخار جیوه فشار قوی ۱۲۵ وات (Samson، هند) به عنوان منبع تابش UV مورد استفاده قرار گرفت. نانو ذرات تیتانیا توزیع شده (۱۰۰ میلی گرم، ۵ گرم بر لیتر رنگزا (۱۰۰ میلی لیتر)) جهت مطالعه واکنشپذیری نوری نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفت. تمام تجهیزات فوتوراکتور در داخل جعبه چوبی قرار داشت (۱ متر در ۷۰ سانتی متر).



که نشان دهنده نبود این فازها در تیتانیا سنتز شده می باشد. با این حال، با افزایش دما به بالای ۵۰۰ درجه سانتیگراد، فاز روتایل ($2\theta=27/5$) رشد پیدا کرد و در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد بیشتر مشهود شد. در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد، تقریباً مقدار برابر از فاز آناتاز و روتایل مشاهده میشود. این نتایج همسو با نتایج DSC و TGA بدست آمده میباشند و بیشتر تأیید میکنند که همانطور که دما به بالای ۵۲۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد، بازآرایی فاز از طریق اشتراک حاشیه سبب تشکیل فاز روتایل می شود.

متوسط اندازه بلور نانو ذرات TiO_2 با استفاده از (B) FWHM در رابطه دبی-شرر، ($D=K\lambda/B\cos\theta$) تخمین زده شد و مشخص شد که با افزایش دما افزایش مییابد. برای فاز آمورف اندازه بلور $1/63$ نانومتر بدست آورده شد. با افزایش دمای تکلیس، اندازه ذرات $22/63$ ، $23/35$ ، $35/43$ و $49/80$ نانومتر به ترتیب برای تیتانیا تکلیس شده در دماهای به ترتیب ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد ثبت شدند. بنابراین، این نشان میدهد که همانطور که دمای تکلیس افزایش مییابد، اندازه بلور نانو ذرات نیز افزایش مییابد.

آنالیز مساحت سطح BET

تأثیر دمای تکلیس بر روی مساحت سطح نانو ذرات نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش دماهای تکلیس، کاهش مییابد. کاهش در مساحت سطح انتظار میرفت، زیرا افزایش اندازه بلور باید منجر به کاهش مساحت شود. نتایج آنالیز مساحت سطح BET در شکل ۱ نشان داده شده است و این نتایج نشان میدهند که دمای تکلیس نسبت عکس با مساحت سطح دارد. به خوبی مشخص می باشد که فاز آمورف تیتانیا مساحت سطح بزرگی دارد؛ با این حال، فاز آمورف واکنشپذیری نوری کمی به دلیل نقایص سطحی دارد. بنابراین تعجب برانگیز نبود که تیتانیا آمورف مساحت سطح بزرگی را نشان داد، که با افزایش دماهای تکلیس کاهش یافت.

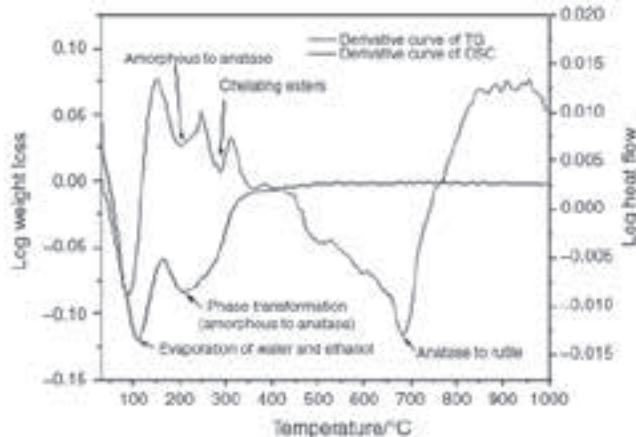
آنالیز SEM، TEM، EDX

تصاویر SEM در شکل ۵ نشان داده شده است، که نشان میدهد که نانو ذرات TiO_2 سنتز شده نسبتاً کروی شکل بودند. اگرچه نانوذرات به صورت تجمع یافته ظاهر شدهاند، اما این تجمع ربطی به دماهای تکلیس ندارد. تصاویر TEM (شکل ۶) نیز جهت بررسی بیشتر نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفتند. از تصاویر TEM میتوان مشاهده کرد که نانوذرات به صورت تجمع یافته می-باشند، و زمانیکه کروی هستند، بی نظمی میباشند (شکل ۶b). از الگوهای پراش الکترون (ED) مربوطه (a) و (b)، میتوان مشاهده کرد که حلقه‌ها (a) شکل نانو بلوری فاز تیتانیا آناتاز (۱۰۱) را نشان میدهند، در حالیکه الگوهای بی نظم (b) مشخصه فاز روتایل (۱۱۰) می باشد.

الگوی EDX (شکل ۷) جهت تعیین ترکیب اولیه تیتانیا سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت و حضور یونهای Ti^{4+} و O^{2-} را مشخص کرد که ماتریس تیتانیا را میسازند. همچنین نبود ناخالصی در بلور تیتانیا را نشان داد، و دلیلی بر سنتز موفق نانو ذرات تیتانیا خالص بدست داد.

آنالیز UV-Vis - بررسیهای نوار ممنوعه

اسپکتروفوتومتری UV-Vis جهت تعیین نوار ممنوعه (E_g) نانو ذرات تیتانیا (جدول ۱) مورد استفاده قرار گرفت. رابطه $E_g = h(c/\lambda)$ مورد استفاده قرار گرفت که E_g نوار ممنوعه می باشد، h ثابت پلانک می باشد، c سرعت نور (متر

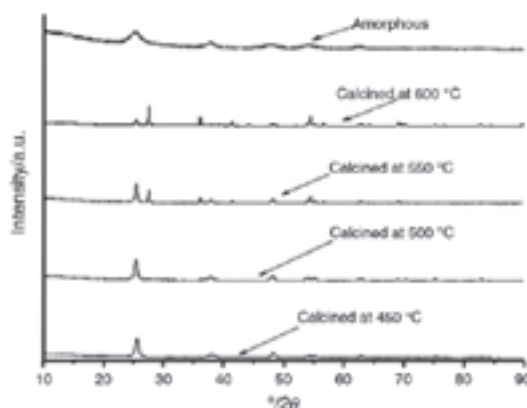


شکل ۳. منحنی های مشتقی ترموگرام های TGA و DSC

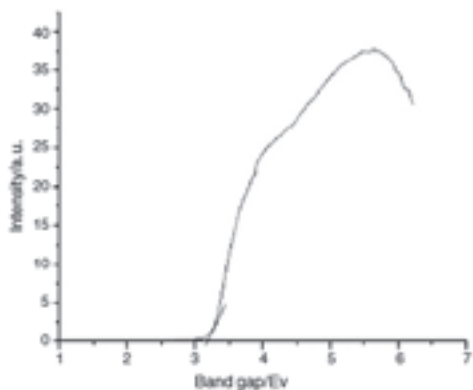
از آمورف به فاز آناتاز) مشاهده شدند. دو پیک دیگر در حدود ۲۹۰ درجه سانتیگراد (تخریب استرهای کی لیت ساز) و در نهایت ۶۸۲ درجه سانتیگراد که مربوط به تبدیل شکل تیتانیا آناتاز به فاز روتایل می باشد، مشاهده شدند. فازهای آناتاز و روتایل تیتانیا از TiO_6 از طریق بازآرایی شکل هشت وجهی رشد میکنند. به طور وسیعی مورد پذیرش قرار گرفته است که باز آرائی فاز از طریق اشتراک حاشیه سبب تشکیل فاز روتایل (یعنی بالای ۵۲۰ درجه سانتیگراد) میشود، در حالیکه فاز آناتاز بوسیله باز آرائی از طریق اشتراک وجه در دمای زیر ۵۲۰ درجه سانتیگراد تشکیل میشود. مشاهدات با استفاده از داده های ERD بیشتر توضیح داده می شوند.

بررسی های XRD

الگوهای XRD بدست آمده در دماهای تکلیس مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. فاز آمورف (زلهای خشک شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد) پیک پهنی را نشان می دهد که نشان دهنده بلورینگی کم می باشد. پیک های XRD بدست آمده در دماهای ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به فاز آناتاز تیتانیا ۴ وجهی (JCPDS CAS No. 21-1272) (دفترچه راهنمای JCPDS) می باشند. پیک های مشاهده شده در 2θ برابر با $25/21$ (۱۰۱)، $37/53$ (۰۰۴)، $47/87$ (۲۰۰)، $53/53$ (۱۰۶) و 2θ برابر با $62/37$ (۲۱۵) نشان دهنده سنتز فاز آناتاز TiO_2 می باشند. پیک های 2θ برابر با $27/5$ (پیک فاز روتایل) به دلیل انعکاس (۱۱۰) و 2θ برابر با $30/8$ (۱۲۱) که فاز بروکیت می باشد، وجود ندارند



شکل ۴. الگوهای XRD بدست آمده تیتانیا تکلیس شده در دماهای مختلف



شکل ۸. تخمین نور ممنوعه نانوذرات سنتز شده TiO_2 (تکلیس شده در 450°C درجه سانتیگراد)

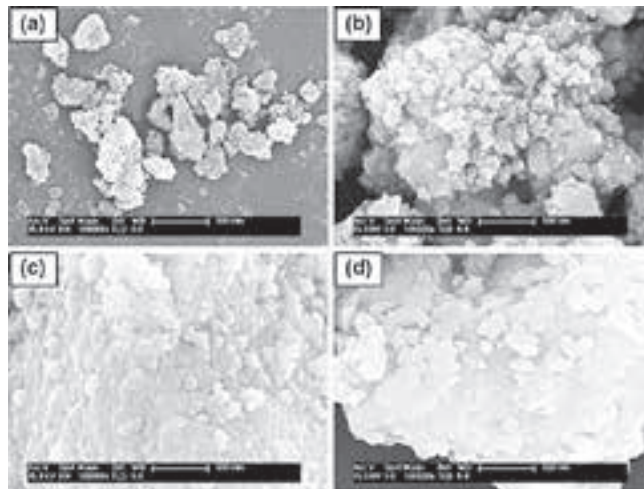
تخمینی از E_g ، یعنی نور ممنوعه را نشان می‌دهد. روش غیر مستقیم (از اسپکتروفتومتری UV-Vis) جهت تعیین نور ممنوعه مورد استفاده قرار گرفت و منحنی آن در شکل ۷ نشان داده شده است. نور ممنوعه تیتانیا تکلیس شده در 450°C درجه سانتیگراد 3.18 eV بدست آورده شد که قابل مقایسه با مقدار 3.2 eV گزارش شده در مقالات برای فاز آناتاز می‌باشد. نورهای ممنوعه نانوذرات TiO_2 تکلیس شده در 450°C ، 500°C و 550°C درجه سانتیگراد به ترتیب 3.19 ، 3.16 ، 3.10 eV (جدول ۱) بدست آورده شدند. این کاهش در نور ممنوعه مورد انتظار بود، زیرا گزارش شده است که فاز روتایل نور ممنوعه کمتر از فاز آناتاز دارد. بنابراین، همانطور که دمای تکلیس تکلیس افزایش می‌یابد، تیتانیای آناتاز بیشتری به روتایل تبدیل می‌شود و از اینرو نور ممنوعه کاهش می‌یابد.

بررسی‌های تخریب

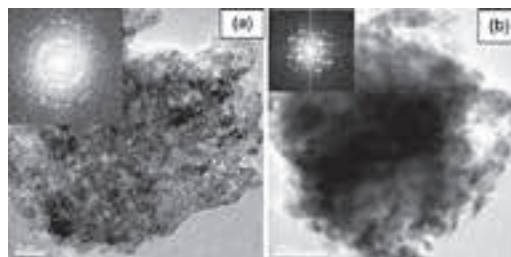
تخریب Rh B بوسیله نانو ذرات تیتانیا نانو بلوری سنتز شده تحت نور UV برای نانو کاتالیستهای تیتانیای تجاری (Degussa P25)، و تکلیس شده در دماهای 450°C ، 500°C ، 550°C و 600°C درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل ۹ نشان داده شده است. برای آزمایشات تخریب فوتوکاتالیستی، غلظتهای $10/0$ میلی گرم بر لیتر Rh B (ppm) و 100 میلی گرم بر لیتر TiO_2 مورد استفاده قرار گرفتند. این تخریبها در محفظه فوتوراکتور در دمای اتاق انجام شدند. به عنوان آزمایش شاهد، رنگزا در معرض تابش UV برای مدت ۵ ساعت بدون کاتالیست جهت بررسی اینکه آیا هیچ تخریبی اتفاق می‌افتد، قرار داده شد و مشاهده شد که هیچ تخریبی در بود نانو ذرات تیتانیا وجود ندارد. این آزمایشات با استفاده از نانو ذرات تیتانیا در شکل سوپانسون انجام شدند

جدول ۱. آنالیز مساحت سطح BET، نور ممنوعه و اندازه ذرات نانوذرات TiO_2

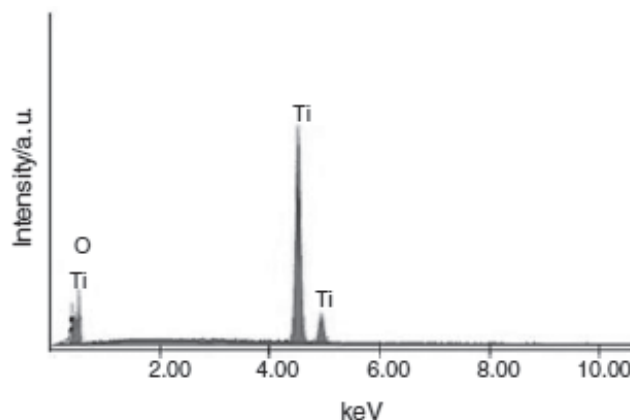
Nanoparticle	Surface area/ $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	Band gap/ eV	Particle size/nm
Amorphous titania	281.5	—	8.63
TiO_2 calcined at 450°C	86.83	3.18	22.63
TiO_2 calcined at 500°C	52.5	3.19	23.35
TiO_2 calcined at 550°C	22.72	3.16	35.43
TiO_2 calcined at 600°C	7.78	3.10	49.8



شکل ۵. تصاویر SEM تیتانیای تکلیس شده در دماهای مختلف، (a) آمورف، (b) 450°C (c)، 500°C (d) و 600°C درجه سانتیگراد

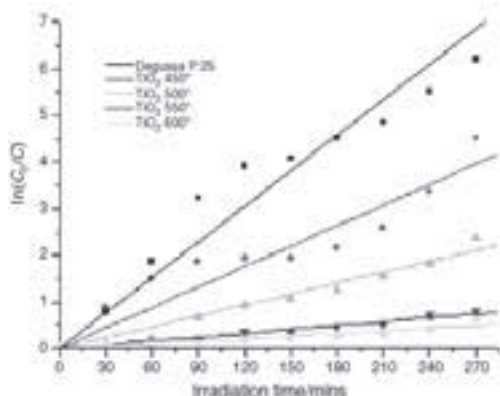


شکل ۶. تصاویر TEM تیتانیای تکلیس شده در 450°C و 600°C درجه سانتیگراد

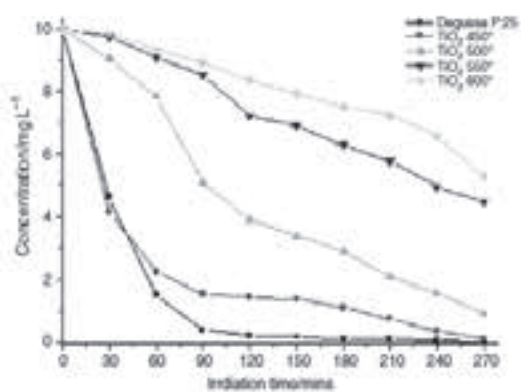


شکل ۷. الگوی EDX نانوذرات تیتانیا

بر ثانیه) و λ طول موج (نانومتر) می‌باشند. تانزانته منحنی $h\nu$ بر حسب $(\alpha h\nu)^2$ تخمینی از نور ممنوعه را بدست می‌دهد که α جذب و ν عدد موج می‌باشند. شکل ۸ منحنی $h\nu$ بر حسب $(\alpha h\nu)^2$ را نشان می‌دهد، و تانزانته پرونیابی شده



شکل ۱۰. انتقال خطی $\ln(C_0/C)=f(t)$ منحنی‌های سینتیکی تخریبی Rh B بوسیله نانو کاتالیست‌های مختلف (میانگین ۳ نمونه آزمایش)



شکل ۹. منحنی تخریبی Rh B بوسیله نانو ذرات تیتانیا (میانگین ۳ نمونه آزمایش)

باقیمانده در محلول را فراهم می‌کند. رابطه سنتیک درجه اول $\ln(C_0/C)=K_{app}t$ جهت برازش داده‌های بدست آمده آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. K_{app} ثابت سرعت ظاهری می‌باشد، C_0 غلظت فاز محلول می‌باشد و C غلظت فاز محلول می‌باشد در زمان صفر می‌باشد. سرعت تخریب آهسته نشان داده شده توسط تیتانیا سنتز شده در آزمایشگاه می‌تواند به دلیل نقصهای سنتز به خصوص به دلیل برخی تجمع ذرات نشان داده شده (تصاویر SEM)، باشد، از اینرو مساحت سطح در دسترس می‌باشد که منجر به مکانهای واکنش کمتر جهت انجام تخریب می‌شود. همچنین، تیتانیای تکلیس شده بین ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به تیتانیای تکلیس شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد از نظر نوری کمتر فعال بود. که این می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش دمای تکلیس، اندازه ذرات افزایش می‌یابد (جدول ۱)، از اینرو کاهش مساحت سطح منجر به کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات می‌شود.

نتیجه‌گیری

مشخص شد که نانو ذرت تیتانیای بلوری که به طور مناسب با استفاده از تکنیک سل-ژل اصلاح شده سنتز شده بودند، به طور موثری غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر Rh B را تخریب می‌کنند. فاز آنازات تیتانیا بیشترین فعالیت نوری را داشت و مشخص شد که این فعالیت نوری با افزایش مقدار فاز روتایل کاهش می‌یابد. این پدیده بوسیله ثابتهای سرعت ظاهری بیشتر مورد تأیید قرار گرفت که مشخص شد ترتیب ثابتهای سرعت به شکل $0.0089, 0.017, 0.003, 0.003, 0.0034 \text{ min}^{-1}$ برای به ترتیب کاتالیست‌های تکلیس شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. بررسیهای تخریب رنگزا نشان داد که تیتانیا تجاری (Degussa P25) سریعترین سرعت تخریب را داشت و سپس تیتانیای تکلیس شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد پایین ترین سرعت‌های تخریب را داشت. این کاهش به دلیل است که همانطور که دما افزایش می‌یابد، اندازه ذره نیز افزایش می‌یابد که منجر به کاهش مساحت سطح می‌شود، و از اینرو فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات کاهش می‌یابد. این کاهش همچنین می‌تواند به دلیل کاهش مکان‌های فوتوکاتالیستی باشد بطوریکه اندازه ذرات به دلیل روتایل شدن در اثر حرارت دهی، افزایش می‌یابد. بنابراین پیشنهاد می‌شود که بوسیله بهینه کردن شرایط سنتز فاز آنازات نانو ذرات تیتانیا، فعالیت نوری که می‌تواند بدست آورده شود، بهبود می‌یابد.

و مخلوط واکنش به صورت مداوم هم زده شد، مقادیر ۲ میلی لیتر Rh B در فاصله زمانی ۳۰ دقیقه برداشته شد و مقدار تخریب Rh B بررسی شد. از این بررسیها مشاهده شد که تیتانیا تجاری Degussa P25 حدود ۵۴٪ رنگزا را در ۳۰ دقیقه اولش تخریب کرده است (شکل ۹). نانو ذرات تیتانیا تکلیس شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد ۵۹٪ از رنگزا تخریب کرد، در حالیکه تیتانیا تکلیس شده در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب آهسته ترین تخریب Rh B را داشتند که برابر با ۲/۴، ۹/۵ و ۱/۴٪ در ۳۰ دقیقه اول بودند. تیتانیا تکلیس شده در ۴۵۰ درجه سانتیگراد سرعت تخریب زیادی نسبت به تیتانیا Degussa P25 در ۳۰ اول تخریب نشان می‌دهد. اما با این حال، این سرعت تخریب با افزایش زمان تخریب کاهش می‌یابد. ترتیبی که عموماً مشاهده شد این بود که Degussa P25 سریعترین سرعت تخریب را داشت (رنگزا را در مدت ۱۰ دقیقه به طور کامل تخریب کرد)، سپس تیتانیا تکلیس شده در ۴۵۰ درجه سانتیگراد (۲۷۰ دقیقه) و در نهایت تیتانیا تکلیس شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد (۵۱۰ دقیقه) بیشترین سرعت تخریب را داشتند (جدول ۲).

سینتیک‌های واکنش

از نتایج دست آمده، Degussa P25 بالاترین سرعت واکنش را نشان داد. این پدیده با استفاده از تبدیل خطی گراف تخریب TiO_2 (شکل ۱۰) تأیید می‌شود. Degussa P25 ثابت سرعت ظاهری K_{app} ۰/۰۲۳ بر دقیقه داشت. نانو کاتالیستهای دیگر ثابت سرعت ۰/۰۱۷، ۰/۰۰۸۹، ۰/۰۰۰۳ و ۰/۰۰۳۴ بر دقیقه به ترتیب برای کاتالیستهای تکلیس شده در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد داشتند. ثابت سرعت ظاهری به عنوان پارامتر سنتیک اولیه برای فوتوکاتالیستها انتخاب شد، زیرا ثابت سرعت ظاهری، تعیین واکنش پذیری فوتوکاتالیستی غیر وابسته به دوره جذب قبلی در محیط تاریک و غلظت Rh B

جدول ۲. خلاصه نتایج تخریب Rh B نسبت به زمان

TiO ₂ nanoparticle	% Rh B degraded after 30 min	Time taken for complete Rh B degradation/min
Degussa P25	54	180
Calcined at 450 °C	59	270
Calcined at 500 °C	9.5	360
Calcined at 550 °C	2.4	420
Calcined at 600 °C	1.4	510