

سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سرامیکی تیتانیوم دی اکسید/پلی آنیلین تحت نور مرئی در تخریب آلاینده‌ی آلی

ساویز زرین و فلورا حشمت پور*

دانشکده شیمی، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۷

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۲۰

چکیده

به منظور تخریب آلاینده‌های آلی، از جمله رنگ‌های صنعتی موجود در منابع آب، خاک و هوا، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با سرامیک و پلیمر به روش سل - ژل و پلیمریزاسیون اکسیداتیو شیمیایی "درجا" تهیه شد. ساختار و ویژگی‌های فوتوکاتالیست به کمک آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه ذرات با استفاده از معادله شرر 20nm به دست آمد. به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت، تخریب نوری کریستال ویولت در محیط آبی تحت تابش نور مرئی، در یک راکتور طراحی شده، مورد مطالعه قرار گرفت. کاهش غلظت کریستال ویولت با استفاده از طیف سنجی UV-Vis بررسی شد. نتایج این تخریب نشان داد که تحت نور مرئی، نانوکامپوزیت سرامیکی تیتانیوم دی اکسید/پلی آنیلین در مقایسه با نانوکامپوزیت سرامیکی تیتانیوم دی اکسید فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی دارد. راندمان رنگ‌زدایی کریستال ویولت در مقادیر بهینه‌ی کلیه متغیرها، ۹۶ درصد بدست آمد. نتایج این تحقیق نشان داد که این روش، با بهینه سازی عوامل عملیاتی موثر، کارایی مناسبی در رنگ‌زدایی آلاینده کریستال ویولت از محیط زیست داشته و می‌تواند در مقیاس-های بزرگ‌تر نیز انجام پذیرد.

واژگان کلیدی: تیتانیوم دی اکسید، فوتوکاتالیست، آلاینده‌های آلی، کریستال ویولت، محیط

۱- مقدمه

تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی بوسیله مواد نیمه‌رسانا مانند TiO_2 [۱]، SnO_2 [۲]، ZrO_2 [۳]، ZnO [۴] و غیره برای حفاظت از محیط زیست به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. در میان تمام این نیمه‌رساناها، TiO_2 به دلیل غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی، فعالیت بالا، در دسترس بودن، قیمت پایین و کارایی بالا در حذف آلاینده‌های آلی ترجیح داده می‌شود. مهم‌ترین مشکل نانو ذرات TiO_2 به عنوان فوتوکاتالیست، داشتن شکاف انرژی (حدود $3/2$ الکترون ولت) بالاست. به همین دلیل فقط در گستره‌ی طیف فرابنفش، قادر به جذب حدود چهار درصد انرژی نور خورشید است. محققین در تلاشند تا با تغییر ساختار این نانو ذرات بر این مشکلات فائق آمده و بازده فوتوکاتالیستی TiO_2 را افزایش دهند [۵]. راه‌کارهای متفاوتی برای رسیدن به این هدف وجود دارد، از جمله می‌توان به مواردی مانند: تثبیت نمودن نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با استفاده از سرامیک‌ها [۶]، دوپ نمودن نانوذرات TiO_2 با یون‌های فلزی [۷] و غیرفلزات مانند نیتروژن [۸]، تثبیت نمودن نانوذرات

TiO₂ با استفاده از پلیمر [۹] و غیره، اشاره کرد. استفاده از این راه کارها، منجر به کاهش شکاف انرژی شده و انرژی مورد نیاز جهت فعال سازی فوتوکاتالیست، از محدوده فرابنفش به نور مرئی را فراهم خواهد کرد. سرامیکها، نقش فعالی را در واکنش فوتوکاتالیستی به وسیله جلوگیری از باز ترکیب الکترون (e⁻) - حفره (h⁺) ایفا می کنند [۱۰]. زاویه و همکارانش، فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تثبیت شده بر روی نوعی سرامیک را تحت تابش پرتوهای فرابنفش در تخریب رنگ متیلن بلو مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. مشاهده شد، وجود سرامیک، باعث رسیدن به فاز آاناتاز خالص در نانوذرات تیتانیوم دی اکسید شده و در نتیجه بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی در تخریب رنگ آلی به دست آمد [۱۱].

پلیمرهای هادی (مانند پلی آنیلین، پلی پیروول و پلی تیوفن) به دلیل خصوصیات الکتریکی و نوری منحصر به فرد، مانند ضریب جذب بالا، انتقال دهنده خوب الکترونی، تحرک بالای الکترونها و پایداری عالی، به طور گسترده ای مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند [۱۲]. به عنوان یک پلیمر مرسوم، پلی آنیلین در اصلاح نانوذرات TiO₂ به منظور بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوذرات، به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳]. وانگ^۲ و همکارانش، مخلوطهای گوناگونی از پلی پیروول / تیتانیوم دی اکسید، سنتز و فعالیت فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت را تحت نور مرئی در تخریب رنگ متیل اورانژ، بررسی کردند. مشاهده شد که، با افزایش مقادیر پلی پیروول، فعالیت فوتوکاتالیستی نیز افزایش می یابد [۱۴].

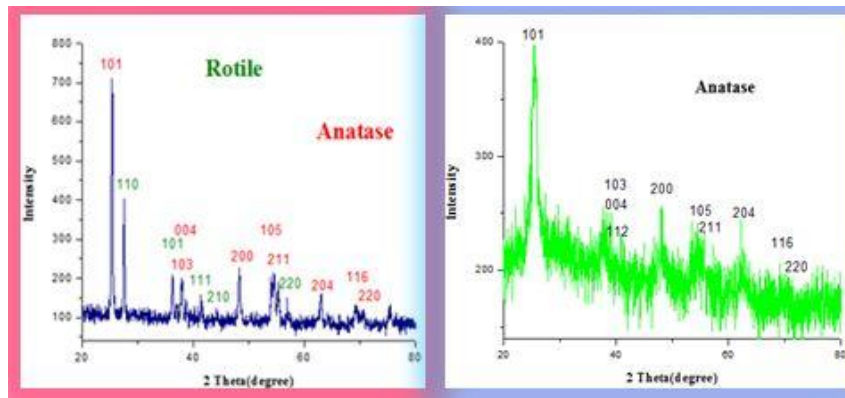
طی تحقیق حاضر، نانوذرات اصلاح شده با سرامیک و پلیمر (n-C/TiO₂/P)، به روش سل - ژل و پلیمریزاسیون اکسیداتیو شیمیایی "درجا" سنتز شد و فعالیت فوتوکاتالیستی آن، طی فرآیند تخریب آلاینده آلی کریستال ویولت، تحت تابش پرتوهای نور مرئی، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

۲- بحث و نتیجه گیری

الگوهای پراش اشعه ایکس

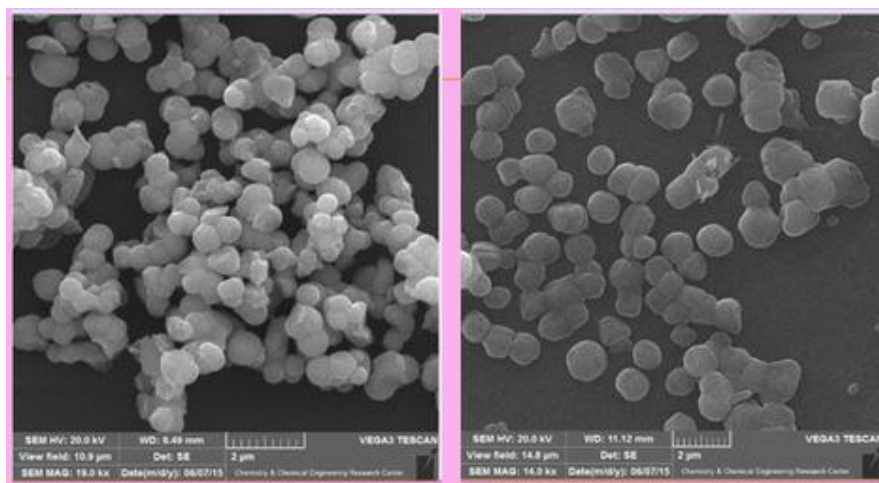
فازها و اندازه های بلورین مربوط به نانوذرات نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و نانوکامپوزیت n-C/TiO₂/P در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. برای نانوذرات تیتانیوم دی اکسید خالص (۱) پراش شارپ در ۲θ با مقادیر 25.41°، 38.01°، 47.89°، 55.3° را می توان به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱) فاز بلورین آاناتاز (A) [۱۵] (JCPDS no.86-1157) نسبت داد، در حالی که پیکهای پراش دیگر در ۲θ با مقادیر 27.59°، 36.11°، 41.28°، 44.09° و 56.65° را می توان به صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۲۱۰) و (۲۲۰) مربوط به فاز روتایل (R) [۱۵] (JCPDS no.89-0552) نسبت داد. نتایج نشان داد که برای این نانوذرات، نسبت فاز آاناتاز به روتایل به ترتیب ۶۷ به ۳۳ می باشد. برای نانوکامپوزیت n-C/TiO₂/P (شکل ۲B) چندین پیک پراش در ۲θ با مقادیر 25.41°، 38.01°، 47.89°، 54.8°، 55.3° و 63.2° ظاهر شده اند که مربوط به

صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱) و (۲۰۴) با ساختار بلورین آناتاز (A) [۱۶] (JCPDS no.73-1764) می‌باشد. پهنای کامل در نصف ماکزیمم (FWHM) انعکاس‌های XRD، نشانه‌ای از اندازه بلورهای موجود در سیستم می‌باشد. اندازه‌های مواد بلورین بدست آمده برای گونه‌ها از اطلاعات FWHM با استفاده از فرمول شرر برای نانوذرات TiO_2 خالص ۴۰ nm و برای نانوکامپوزیت n-C/ TiO_2 /P حدود ۲۰ nm محاسبه شد. این مشاهدات، نشان می‌دهد که با افزایش سرامیک و پلیمر به نانوذرات تیتانیوم دی اکسید خالص، علاوه بر کاهش سایز ذرات، فاز روتایل کاملاً حذف شده و فاز آناتاز خالص بدست آمد که برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی مطلوب می‌باشد.

شکل ۱- الگوی XRD TiO_2 شکل ۲- الگوی XRD n-C/ TiO_2 /P

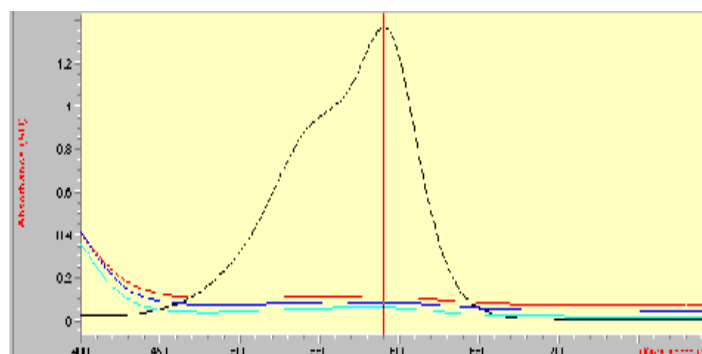
مطالعات مورفولوژیکی

مورفولوژی سطح و مساحت سطح، پارامترهای بسیار موثری در فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 هستند. این نانوذرات به علت انرژی بالای سطح، تمایل به تجمع (مجمع شدن) دارند. این تجمع (تراکم)، از طریق کاهش مساحت سطح نانوذرات TiO_2 ، فعالیت فوتوکاتالیستی را نیز به شدت کاهش می‌دهد. بنابراین بررسی مساحت سطح و مورفولوژی نانوذرات TiO_2 خالص و نانوکامپوزیت n-C/ TiO_2 /P، به عنوان فوتوکاتالیست، ضروری است. شکل ۳ و ۴ تصاویر SEM مربوط به نانوذرات TiO_2 خالص و نانوکامپوزیت n-C/ TiO_2 /P را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که نانوذرات TiO_2 ، مورفولوژی کروی داشته اما کلوخه شده و ذرات تجمع یافته‌اند در حالی که نانوذرات اصلاح شده با سرامیک و پلیمر (n-C/ TiO_2 /P) از یکدیگر جدا شده و تجمع از بین رفته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح نانوذرات TiO_2 با سرامیک و تشکیل لایه‌ای از پلی آنیلین (PANI) بر روی سطح نانوذرات اصلاح شده سبب از بین رفتن تجمع و کلوخگی شده است که می‌تواند به دلیل ایجاد نیروی دافعه، بین نانوذرات باشد. وجود سرامیک با سطح تخلخل نیز سبب می‌شود که موقعیت‌های فعال کاتالیستی افزایش یافته و کارایی کاتالیستی فوتوشیمیایی را بهبود دهد. به همین دلیل است که از مواد سیلیسی به عنوان اصلاح کننده و پشتیبان استفاده کردیم.

شکل ۳- تصویر SEM TiO_2 شکل ۴- تصویر SEM $n-C/TiO_2/P$

کاربرد

با استفاده از $n-C/TiO_2/P$ ، در مدت زمان ۱۵ دقیقه، تخریب آلاینده آلی کریستال ویولت (۹۶٪) انجام گرفت (شکل ۵). جذب بالای مولکول‌های رنگ توسط این نانوکامپوزیت، به ساختار مناسب ذرات نمونه، یعنی بلورینگی مناسب (بر اساس الگوی XRD)، یکنواخت بودن مورفولوژی ذرات (بر اساس تصاویر SEM) و کوچک بودن اندازه ذرات آن (۲۰ نانومتر)، ارتباط دارد.

شکل ۵- تخریب آلاینده آلی با استفاده از $n-C/TiO_2/P$

۳- روش تجربی

۳-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. فازهای بلورین گونه‌ها، بوسیله آنالیز پودری پرتو X (XRD) از طریق پراش‌سنج Inel مدل (3000 Equinox) با استفاده از منبع تابش $Cu-K\alpha$ با سرعت اسکن ۶۰ min، تعیین و مشخص شد. داده‌ها بر روی 2θ با گستره $10^\circ-80^\circ$ جمع‌آوری شد. اندازه بلور تیتانیوم با استفاده از رابطه شرر، با توجه به عرض (پهنای) کامل در نصف ماکزیمم (FWHM)، شدیدترین پیک پراش، محاسبه شد [۱۷]. مورفولوژی سطح همه ترکیبات سنتز شده، با استفاده از میدان نشری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، بوسیله دستگاه (SEM, TESCAN, Czech) TESCAN VEGA 3 و تحت ولتاژ

۲kV مطالعه شد. محتوای همه ترکیبات سنتز شده بوسیله طیفسنجی پراش پرتو ایکس (EDS) تایید شد. طیفسنجی مرئی-فرابنفش (UV-vis) در محدوده ۷۰۰-۲۰۰ nm با دستگاه Lambda 25 Perkin Elmer انجام شد.

۲-۳- روش سنتز نانوکامپوزیت n-C/TiO₂/P

تهیه نانوکامپوزیت n-C/TiO₂/P بوسیله روش پلیمریزاسیون اکسیداتیو شیمیایی "درجا" انجام گرفت. ابتدا 0.628 گرم (2.75 mmol) محلول تیتانیوم (IV) اتوکسید به بشر حاوی ۵۰ میلی لیتر اتانول مطلق اضافه شد. سپس 0.502 گرم (8.35 mmol) سیلیسیم دی اکسید، 0.0628 گرم (5.1 mmol) آلومینیوم اکسید و 0.0628 گرم (0.393 mmol) زیرکونیوم (IV) اکسید به ظرف واکنش افزوده و بوسیله همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ h در دمای اتاق هم زده شد تا ژل تشکیل گردد. سپس مخلوط واکنش بدون اینکه هم زده شود به مدت ۲۴ h در دمای محیط نگهداری شد. پودر نارنجی رنگ، خشک شده در کوره الکتریکی با دمای ۶۰۰°C، کلسینه شد. سپس یک گرم از پودر بدست آمده در ۲۵۰ ml HCl 1.2 مولار حاوی 0.3ml آنیلین ریخته شده و به مدت ۲h تحت ارتعاشات اولتراسونیک قرار داده شد. 0.0735 گرم (0.322 mmol) HCl ۱۰ml در 1.2 مولار و آب دیونیزه، هرکدام به ترتیب چهار مرتبه شسته شد. پس از آن، محصولات بدست آمده (n-C/TiO₂/P) در دمای ۵۰°C به مدت ۴۸h خشک شد و پودر ریز و سبز رنگ بدست آمد.

۳-۳- آزمایشات فوتوکاتالیستی

در یک فتورآکتور کاتالیزوری دارای منبع نور مرئی، نانوکامپوزیت سرامیکی تیتانیوم دی اکسید/پلی آنیلین، (۰/۰۵ گرم) غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۹، انجام گرفت. در طی انجام فرآیند فوتوکاتالیستی تخریب آلاینده، در ابتدا با قرارگیری ذرات کاتالیست در محلول حاوی غلظت مشخص از آلاینده، مولکول‌های آلاینده بر روی سطح کاتالیست جمع شده تا جایی که بعد از زمان مشخص، تعادل جذب/وا جذب برقرار شود. سپس نمونه برداری انجام شده (حدود ۲/۵ میلی لیتر) و جاذب به وسیله دو مرحله سانتریفوژ جدا شد و میزان جذب سطحی کریستال ویولت توسط کاتالیست تعیین شد. با طیف سنج UV-Vis، در ناحیه فرابنفش، میزان رنگ باقی مانده، بررسی و در نهایت فعالیت فوتوکاتالیستی کاتالیست‌ها، از روی محاسبه و مقایسه بازده میزان درصد بازده تخریب رنگ، با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید، که C₀، غلظت اولیه محلول رنگ و C، غلظت محلول رنگ در هر لحظه از نمونه برداری می‌باشد [۱۸].

$$\text{درصد بازده تخریب رنگ} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$

خلاصه

در طی انجام این تحقیق، نانوکامپوزیت سرامیکی تیتانیوم دی اکسید/پلی آنیلین سنتز شد. نانوکامپوزیت سنتز شده دارای میزان بلورینگی مناسب (طبق الگوی XRD) و مورفولوژی کروی (طبق تصاویر SEM) بودند. قدرت تخریب این فوتوکاتالیست در تخریب آلاینده کریستال ویولت در صورت ایجاد شرایط بهینه از جمله غلظت اولیه ۱۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۵

گرم و شدت تابش نور مرئی ۳۰۰ وات به طور قابل توجهی افزایش یافته و بازده تخریب به حدود ۹۶ درصد رسید. این فرآیند فوتوکاتالیستی در کاهش رنگ، تاثیر قابل ملاحظه‌ای داشته و قابلیت بالقوه بالایی در رنگزدایی فاضلاب‌های حاوی سایر رنگ‌های آلی دارد و می‌توان از این فرآیند جهت تصفیه فاضلاب‌های رقیق شده، بدون اینکه به فشار و حرارت بالا نیاز باشد، در صنعت نساجی استفاده نمود.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

مراجع

- [1] C. C. Chen, C. S. Lu, Y. C. Chung, J. L. Jan, *J. Hazardous Materials*, **141** (2010) 520.
- [2] A. Dodd, A. McKinley, M. Saunders, T. Tsuzuki, *Nanotechnology*, **17** (2011) 692.
- [3] C. Karunakaran, S. Senthilvelan, *J. Molecular Catalysis A : Chemical* **233** (2010) 1.
- [4] P. Bansal, N. Bhullar, D. Sud, *Desalination and Water Treatment*. **12** (2009) 108.
- [5] L. Zan, Z. H. Peng, Y. L. Xia, L. Huang, *J. Mater. Sci*, **39** (2004) 761-763.
- [6] J. Yu, Q. Xiang, M. Zhou, *Appl. Catal. B. Environ*, **90** (2009) 595.
- [7] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293** (2001) 269.
- [8] D. Chowdhury, A. Paul, A. Chattopadhyay, *Langmuir*, **21** (2005) 4123-4128.
- [9] B. Ohtani, S. Adzuma, S. Nishimoto, T. Kagiya, *Polym. Degrad. Stab*, **35** (2010) 53-60.
- [10] S. Artkla, W. Kim, W. Choi, *J. Wittayakun, Appl. Catal. B*, **91** (2009) 157-164.
- [11] R. Zuo, G. Du, W. Zhang, L. Liu, Y. Liu, L. Mei, Z. Li, *Advances in Materials Science and Engineering*, **Article ID 170148** (2014) 7 pages.
- [12] X. Li, Q. Luo, D. Wang, Y. Wang, J. An, *J. Mater. Sci*, **46** (2010) 1646-1654.
- [13] M. R. Karim, K. T. Lim, C. J. Lee, M. T. Bhuiyan, H. J. Kim, L. S. Park, M. S. Lee, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem*, **45** (2011) 5741.
- [14] D. Wang, Y. Wang, X. Li, Q. Luo, J. An, J. Yue, *Catalysis Communications*, **9** (2008) 1162-1166.
- [15] W. Su, J. Zhang, Z. Feng, T. Chen, P. Ying, C. Li, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 7710.
- [16] M. S. Lee, S. S. Park, G. D. Lee, C. S. Ju, S. S. Hong, *Cata. Today*, **101** (2005) 283.
- [17] S. Pal, A.M. Laera, A. Licciulli, M. Catalano, A. Taurino, *Ind. Eng. Chem. Res*, **53** (2014) 7931-7938.
- [18] X. Zhang, Q. Liu, *Appl. Surf. Sci*, **254** (2008) 4780.