

دوپینگ نانو ذرات TiO_2 توسط Au به منظور

تخریب نوری Acid Red ۸۸

صمد موتمنی طباطبایی*، محمد عیسی نژاد بوشهری، شهرزاد یآوری

اهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، دانشکده فنی و مهندسی

پیام نگار: samad.tabatabaei@yahoo.com

چکیده

دوپینگ نانو ذرات TiO_2 توسط طلا با غلظت ۲٪ وزنی و با استفاده از روش احیای شیمیایی انجام گرفت. کارائی نورکاتالیستی آنها توسط مطالعه تخریب نوری رنگ Acid Red ۸۸ به عنوان یک آلاینده از صنایع نساجی که محلول در آب می‌باشد در حضور نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. در این کار تحقیقی از تیتانیم تتراایزوپروپوکسید به عنوان یک منبع آلی برای سنتز TiO_2 استفاده شد. احیای شیمیایی ذرات طلا از طریق سدیم بورهیدرات صورت گرفت. علاوه بر این سنتز نانو ذرات در دماهای مختلف تکلیس (۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس) به منظور دستیابی به بهترین دمای تکلیس، انجام گردید. نورکاتالیست‌های سنتز شده با بهره‌گیری از روش‌های مختلف از قبیل XRD و TEM مورد بررسی قرار گرفتند. به هر حال، تمامی نورکاتالیست‌های دوپینگ شده یک کارایی تخریب نوری قابل توجهی (افزایش تخریب حدود ۸٪ در حضور نور مرئی و ۲۵٪ در حضور UV) را در مقایسه با TiO_2 سنتز شده در حضور منبع نوری مرئی و UV، از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی: Acid Red ۸۸، (Au/TiO_2) ، دوپینگ، نورکاتالیست، تخریب نوری، ذرات طلا

۱- مقدمه

بالای خود، خاصیت غیر سمی و پایداری بالای آن در اثر تابش اشعه UV و نیز در داخل آب در pH های مختلف، بطور گسترده در فرایندهای تخریب نوری آلاینده‌ها بکار گرفته می‌شود. به هر حال نیاز به استفاده از یک منبع تحریک‌کننده نوری از قبیل پرتوهای فرا بنفش، باعث شده است تا کاربرد این روش‌ها را دچار اشکال کند. از اینرو به منظور گسترش این روش و نیز صنعتی نمودن آن، لازم است تا عمل تحریک نوری توسط نور مرئی و یا نور خورشیدی صورت گیرد. TiO_2 فقط (۳-۵)٪ از انرژی طیف خورشیدی را جذب می‌کند [۲]. ثابت شده است که تثبیت ذرات فلزات نجیب در مقیاس نانو بر روی دی اکسید تیتانیم باعث افزایش فعالیت نورکاتالیستی می‌شود. به همین منظور در مقالات، مثال‌هایی از دوپینگ TiO_2 با استفاده از فلزاتی از قبیل Fe [۳ و ۴]، Pd [۳ و ۵]،

آلودگی محیط زیست نگرانی‌های زیادی را برای موجودات زنده بوجود آورده است و نیاز به توجه بیشتری بر آن احساس می‌شود. صنایع نساجی مهمترین صنعت از نظر تولید آلاینده‌های بسیار سمی برای حیات بشری به شمار می‌آید. تخمین زده می‌شود که (۱۵-۱)٪ از رنگ بکار رفته در طی فرایند رنگرزی ناپدید گشته و در فاضلاب‌های حاصل از این صنایع آزاد می‌گردند [۱]. از اینرو روش‌های مختلفی برای کاهش مضرات حاصل از این فاضلاب‌ها بکار گرفته شده است. یکی از بهترین و جدیدترین روش‌های یافته شده برای این منظور، استفاده از نورکاتالیست‌های نایکنواخت با بکارگیری از نیمه رساناهایی از قبیل ZnO، ZnS، CdS، Fe_2O_3 و مخصوصاً TiO_2 می‌باشد. دی اکسید تیتانیم به دلیل کارائی نورکاتالیستی

(قرمز رنگ) مدلی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است Acid Red 88 می باشد که مشخصات کلی این آلاینده در جدول (۱) آورده شده است.

۲-۲ سنتز و تهیه ذرات نانوی (Au/TiO_2)

تتراایزوپروپیل اورتوتیتانات و تتراکلروآئوریک اسید (III) به ترتیب به عنوان ماده اولیه جهت سنتز TiO_2 و طلا مورد استفاده قرار گرفته اند. برای سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیم، مقدار مشخصی از محلول $Ti(OC_3H_7)_4$ به مقدار معینی از متانول افزوده می شود، سپس محلول در داخل حمام پارافین قرار گرفته و تا رسیدن به دمای $70^\circ C$ درجه سلسیوس در حال بهم زدن حرارت داده می شود. بعد از رسیدن به دمای تعیین شده، در حالی که از بورت، آب دوبار تقطیر اضافه می شود عمل رفلکس انجام می گیرد و بطور همزمان در داخل یک بشر دیگر مقدار معلومی از بلورهای $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ برداشته شده در کمی آب دوبار تقطیر حل می گردد و تا احیای کامل طلای موجود در محلول، قطره قطره از محلول 5 mM سدیم بور هیدرید اضافه می گردد. محلول بنفش رنگ بدست آمده را به محلول بدست آمده از رفلکس افزوده و مجموعه بر روی هم زن مکانیکی قرار می گیرد و به مدت 20 دقیقه هم زده می شود. بعد از گذشت زمان مذکور محلول بدست آمده در آونی که دمای آن در $75^\circ C$ تنظیم شده است به مدت 14 ساعت قرار داده می شود تا کاملاً خشک گردد. سپس بعد از آسیاب کردن، به منظور دستیابی به اندازه ها و فازهای مختلف کریستالی از نانو ذرات، پودر حاصل در دماهای مختلف توسط کوره تکلیس^۱ شده و برای سنتز دی اکسید تیتانیم دوپینگ نشده، مستقیماً محلول حاصل از رفلکس به ترتیب خشک و سپس تکلیس می گردد.

Pt، [۶] Cr، [۴ و ۵] و فلزات نادر زمین [۷] وجود دارد.

دی اکسید تیتانیم و دیگر نیمه رساناها در اثر تحریک توسط منبع انرژی نورانی تولید الکترون و حفره می نمایند که فرایندهای نورکاتالیستی در همین قسمت ها صورت می گیرند، ولی سرعت واکنش برگشتی و ترکیب مجدد الکترون و حفره زیاد بوده و از فعالیت نوری آن ها می کاهد. دوپینگ این ذرات با فلزات نجیب [۸] می تواند دو تأثیر مهم بر روی نورکاتالیست داشته باشد:

۱- می تواند باعث کاهش انرژی شکاف بین باند ظرفیت و رسانایی شود که از آن طریق باند جذبی انرژی به سمت ناحیه مرئی تغییر خواهد یافت.

۲- فلزات می توانند سبب کاهش سرعت ترکیب مجدد (الکترون- حفره) شوند و به عنوان یک تله الکترونی عمل کنند. برخی یون های فلزات نجیب نظیر طلا باعث می شود تا تخریب رنگ با استفاده از تابش نور مرئی صورت گیرد [۹ و ۱۰]. در این پروژه تحقیقاتی در نظر است تأثیر حضور ذرات نانوی طلا بر روی ساختار و نیز فعالیت نورکاتالیستی نورکاتالیست دی اکسید تیتانیم بررسی شده و بهبود یابد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد مورد نیاز جهت آزمایش

تمامی مواد بکار رفته در این تحقیق به صورت تازه، بدون هیچ گونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته و همگی از شرکت Merck خریداری شده است. تتراایزوپروپیل اورتوتیتانات $Ti(OC_3H_7)_4$ با خلوص 98% ، متانول MeOH با خلوص 99.5% ، تتراکلروآئوریک اسید $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ و سدیم بور هیدرید $NaBH_4$. آب دوبار تقطیر شده در تمامی مراحل آزمایش بکار گرفته شده است. آلاینده رنگی

جدول ۱- ساختار و خصوصیات کلی آلاینده Acid Red 88

ساختار	فرمول مولکولی	C.I. number	طول موج ماکسیمم (λ_{max}) (nm)	جرم مولکولی (M_w) ($g \text{ mol}^{-1}$)
	$C_{20}H_{13}N_2NaO_4S$	۱۵۶۲۵	۵۱۵	۴۰۰/۳۸

1. Calcination

سلول کوارتزی جهت اندازه‌گیری تخریب آلاینده با گذشت زمان توسط دستگاه طیف‌نورسنج (UV-Vis)، (HACH (DR-5000) می‌ریزند (نحوه محاسبه غلظت آلاینده در بخش (۳-۳) آمده است).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنکسار پرتوهای X (XRD)

از نمونه‌های سنتز شده در دمای ۲۹۸ درجه کلوین با استفاده از دستگاه منکسرکننده زیمنس مدل (D-۵۰۰۰) استفاده شد. پارامترهای دستگاه عبارتند از: $\lambda = 0.154056$ nm، $\text{Cu } k\alpha$ ، 3.0 mA ، 40 kV در زاویه 2θ و در محدوده $15-70^\circ$ آنکسار اشعه X گرفته شد که در شکل (۱) نشان داده شده است. نمودارها نشان می‌دهند که تنها فاز موجود در نورکاتالیست‌های سنتز شده آاناتاز^۲ می‌باشد که اندازه‌های کریستالی این فاز در جدول (۲) آمده است. برای محاسبات این مقادیر از رابطه (۱) استفاده شده است (معادله Scherrer):

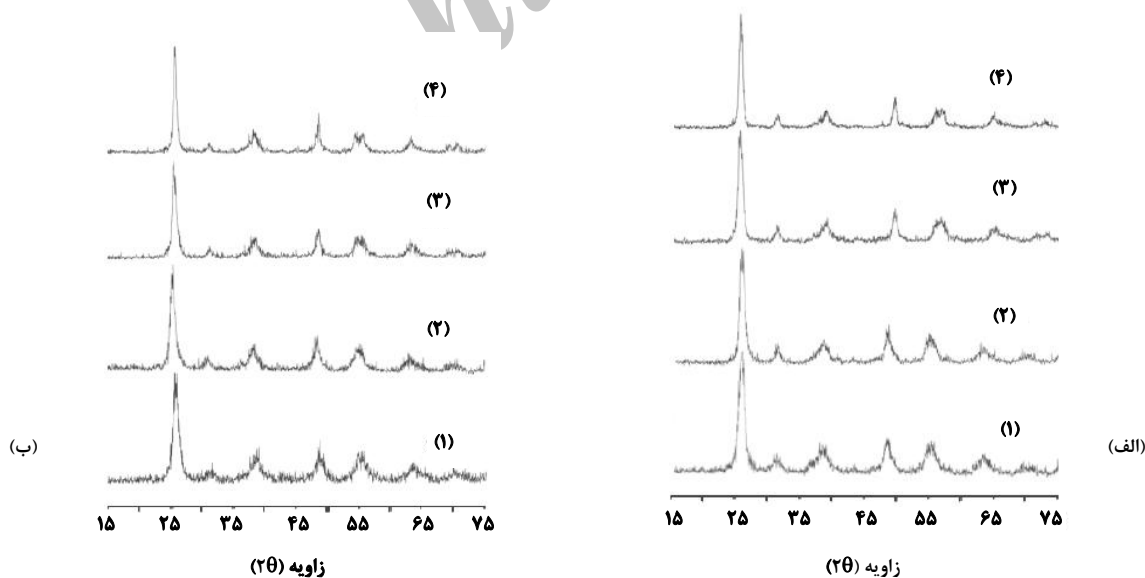
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در رابطه ۱، D قطر ذرات فاز مربوطه، K یک ضریب ثابت با مقدار عددی 0.89 ، λ طول موج پرتوهای X (0.154056 nm)، β عرض پیک در نیمه ارتفاع و θ زاویه آنکسار پرتوها، می‌باشند.

۳-۲ نحوه آزمون فعالیت نورکاتالیست‌های سنتز شده به منظور بررسی فعالیت نورکاتالیستی، از یک فتوراکتور کوارتزی استفاده شده است. بعد از تهیه محلول مادر رنگی در غلظت 200 ppm ، 10 ml از محلول برداشته شده و در داخل یک بالن ژوژه که قبلاً در داخل آن 0.05 g از نورکاتالیست‌های سنتز شده وجود دارد، ریخته و به حجم رسانده می‌شود.

محلول به دست آمده حاوی 20 ppm آلاینده و 500 ppm نورکاتالیست می‌باشد که جهت بررسی فعالیت نورکاتالیستی نانوذرات این مقادیر ثابت در نظر گرفته شده است. محلول فوق الذکر وارد فتوراکتوری می‌شود که توسط گاز اکسیژن، اختلاط محلول صورت خواهد گرفت. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه (زمان رسیدن محلول به حالت پایدار جذب و واجذب) اولین نمونه را توسط سُرنگ (تقریباً به اندازه 8 ml) برداشته در داخل لوله آزمایش می‌ریزند که زمان صفر برای انجام فعالیت نورکاتالیستی در نظر گرفته خواهد شد.

بعد از نمونه‌برداری و با توجه به نوع آزمایش مورد نظر که می‌تواند بررسی اثر حضور نور مرئی (لامپ 500 W) و یا اشعه UV (لامپ 15 W در ناحیه (UV-C)) باشد، فتوراکتور را مقابل لامپ در فاصله 1 cm قرار داده و هر 10 دقیقه یکبار نمونه برداری مشابه انجام می‌گیرد. نمونه‌های بدست آمده را سانتریفوژ می‌کنند و به داخل



شکل ۱- طیف‌های XRD حاصل از نورکاتالیست‌های سنتز شده نمونه‌های سنتز شده: (الف) TiO_2 .

(ب) دماهای تکلیس: (۱) 400°C ، (۲) 450°C ، (۳) 500°C ، (۴) 550°C

جدول ۲- نتایج حاصل از محاسبات اندازه قطر نانو ذرات سنتز شده نمونه‌های سنتز شده: (۱): TiO_2 ، (۲): (Au/TiO_2)

نمونه	اندازه کریستالی فاز آناز			
	۴۰۰ °C	۴۵۰ °C	۵۰۰ °C	۵۵۰ °C
۱	۷/۳	۸/۸	۱۱/۲	۱۴/۵
۲	۷	۸	۹/۴	۱۲/۵

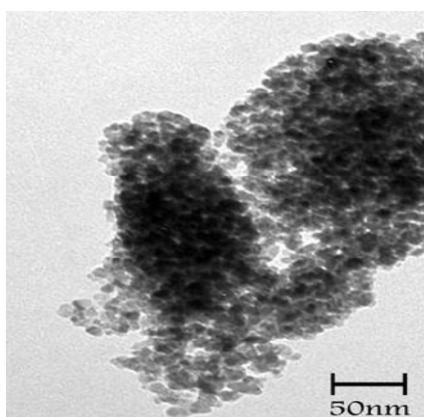
نمونه مشابه یکدیگر بوده و ۱۰ الی ۱۲ نانومتر ارزیابی می‌شوند.

۲-۳ نتایج حاصل از TEM

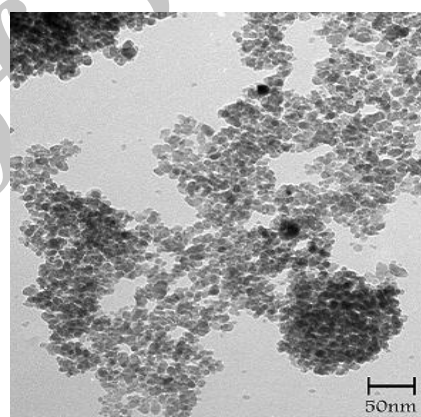
با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Philips CM10) مجهز به دوربین ۳۵ میلی‌متری) شکل هندسی نانوذرات TiO_2 و (Au/TiO_2) بدست آمده است (شکل (۲)).
با توجه به تصاویر حاصل از TEM اندازه‌های تقریبی ذرات در هر دو

۳-۳ بررسی عملکرد نورکاتالیست

با توجه به نمودار طیف جذبی رنگ ۸۸ Acid Red (شکل (۳))، طول موج ماکسیمم ($\lambda_{max} = 515$) قابل محاسبه می‌باشد.

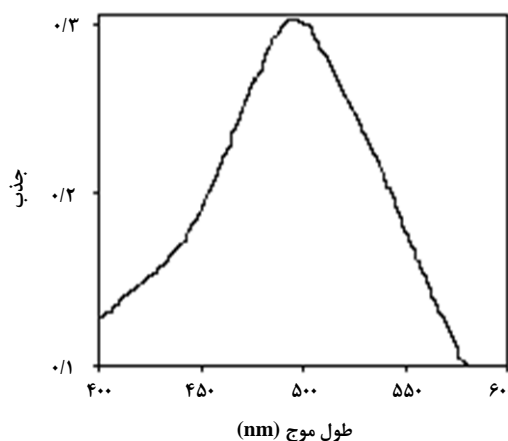


(ب)



(الف)

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی حاصل از نمونه‌های سنتز شده (الف) TiO_2 ، (ب) (Au/TiO_2)



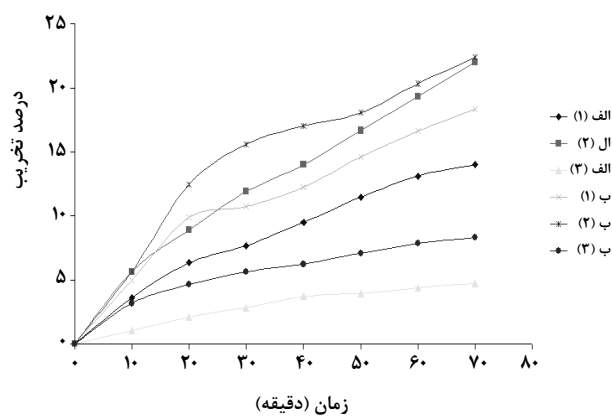
شکل ۳- طیف (UV-Vis) محلول Acid Red ۸۸

اکسید تیتانیوم می‌شود. همچنین می‌توان براحتی مشاهده کرد که قطر ذرات با افزایش دمای تکلیس رابطه مستقیم دارد بدین معنی که با افزایش دما قطر ذرات نیز افزایش می‌یابد و با در نظر گرفتن نمودارهای تخریب آلاینده بهترین دمای تکلیس جهت سنتز نانوذرات 500°C می‌باشد که می‌تواند اندازه بهینه ($11/2\text{nm}$) برای TiO_2 و $9/4\text{m}$ برای (Au/TiO_2) این نانوذرات را توجیه نماید. بالاخره اینکه دوپینگ TiO_2 توسط ذرات نانوی طلا با استفاده از روش احیای شیمیایی، تخریب نوری رنگ (Acid Red 88) قابل ملاحظه‌ای را در مقایسه با TiO_2 دوپینگ نشده برای هر دو منبع تحریک نورانی (UV و نور مرئی) از خود نشان داده است.

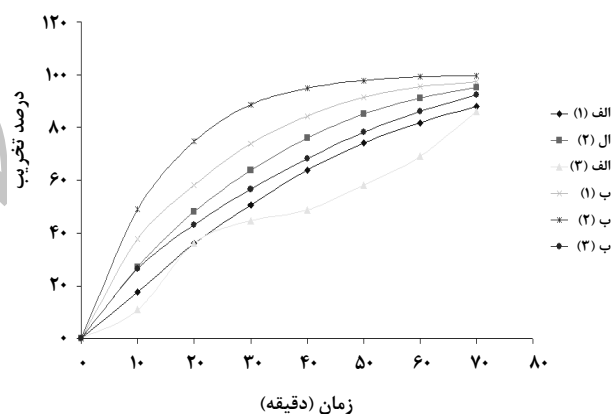
مراجع

- [1] H. Zollinger (ed.), "Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", 2nd Edition, VCH, Weinheim, (1991).
- [2] M. Anpo, M. Che, "Applications of Photoluminescence Techniques to the Characterization of Solid Surfaces in Relation to Adsorption, Catalysis, and Photocatalysis", Adv. Catal., 44, 119-257, (1999).
- [3] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. Gonzalez-Díaz, E. Tello Rendon, J.A. Herrera Melian, G. Colon, J.A. Navío, J. Perez Peña, "Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO_2 doped with Fe, Pd and Cu", J. Mol. Catal. A-Chem., 215, 153-160, (2004).
- [4] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J.M. Herrmann, "Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO_2 colloids: Naked and with the lattice doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} , and V^{5+} cations", Langmuir, 10 (3), 643-652, (1994).
- [5] C.G. Wu, C.C. Chao, F.T. Kuo, "Enhancement of the photocatalytic performance of TiO_2 catalysts via transition metal modification", Catal. Today, 97, 103-112, (2004).
- [6] P. Pichat, J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, H. Courbon, "Modification of the TiO_2 Electron Density by Ion Doping or Metal Deposit and Consequences for Photoassisted Reactions", Stud. Surf. Sci. Catal., 19, 319-326, (1984).
- [7] A.W. Xu, Y. Gao, H.-Q. Liu, "The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO_2 Nanoparticles", J. Catal., 207, 151-157, (2002).
- [8] M.I. Litter, J.A. Navío, "Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors", J. Photochem. Photobiol. A, 98, 171-181, (1996).
- [9] S.C. Chan and M.A. Barteau, "Preparation of highly uniform Ag/ TiO_2 and Au/ TiO_2 supported nanoparticle catalysts by photodeposition", Langmuir, 21, 5588-5595, (2005).
- [10] Jana, N.R., Wang, Z.L. and Pal, T., "Charge Distribution between UV-Irradiated TiO_2 and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level", Langmuir, 16, 2457-2463, (2000).

با در دست داشتن طول موج ماکسیمم و نیز با بهره‌گیری از روابط (بیر-لامبرت) و نیز با استفاده از منحنی درجه‌بندی بدست آمده از محلول‌های استاندارد آلاینده Acid Red 88، غلظت‌های مربوط به هر لحظه از روند تخریب رنگ بدست آمد. درصد از بین رفتن رنگ بر حسب گذشت زمان در اثر تابش دو منبع نور مرئی و پرتوهای UV از طریق شکل (۴) توصیف گردیده است.



(الف)



(ب)

شکل ۴- درصد تخریب Acid Red 88 با گذشت زمان در حضور نور مرئی (a) و پرتوهای فرابنفش (b) TiO_2 ، (ب) (Au/TiO_2) ، دماهای تکلیس: 400°C (۱)، 500°C (۲)، 600°C (۳)

۴- نتیجه‌گیری

توصیف خواص نور کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از آزمون‌های TEM و XRD چگونه پخش ذرات نانوی طلا را بر روی سطح TiO_2 را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از XRD نشان دادند که نشانند فلز طلا بر روی نانو ذرات TiO_2 باعث کاهش قطر ذرات دی