

تولید الیاف TiO_2 با استفاده از رسوب نانوذره‌ها بر ابریشم طبیعی

حسن کوهستانی*

استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۷، بازنگری: خرداد ۱۳۹۸، پذیرش: خرداد ۱۳۹۸

چکیده: امروزه به‌کارگیری فتوکاتالیست‌ها برای حذف آلاینده‌های آب بسیار موردتوجه قرار گرفته است. در این میان تیتانیم دی‌اکسید با ویژگی بیمانند از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش، الیاف TiO_2 با استفاده از ابریشم طبیعی تهیه شد. الیاف ابریشم با توجه به ویژگی سطحی خوب، یکنواختی اندازه و حذف آسان گزینه‌ای مناسب در تولید الیاف است. ساختار نمونه‌های تولیدشده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها با روش BET موردبررسی قرار گرفت. پس از کلسینه شدن در $450^\circ C$ ، نتایج فقط حضور دو فاز آناتاز و روتیل در الیاف را تأیید کرد. در واقع با گرمادهی، الیاف ابریشم به‌طور کامل از نمونه خارج شده است. عملکرد فتوکاتالیستی نمونه الیافی با حذف رنگ متیل نارنجی بررسی و با عملکرد پودر مقایسه شد. پس از ۲۱۰ دقیقه مقدار ۹۱٪ از رنگ با الیاف TiO_2 تجزیه شد.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، TiO_2 ، الیاف، ابریشم، تصفیه آب

مقدمه

[۳ و ۴]. تاکنون فرایندهای متفاوتی برای حذف آلاینده‌ها از آب به‌کار رفته که هر کدام به نوبه خود پیچیدگی‌ها و مشکلاتی را به همراه دارند [۵]. برای مثال، می‌توان به هزینه بالای اجرای آن‌ها و تولید آلاینده‌های ثانویه پس از اجرای آن‌ها اشاره کرد [۳] و [۶]. در دهه‌های اخیر، بررسی‌های زیادی توسط پژوهشگران در سطح جهان پیرامون کاربرد فرایند اکسایش فتوکاتالیستی ناهمگن برای حذف آلاینده‌ها از آب انجام شده است. تجزیه فتوکاتالیستی آلودگی‌ها با استفاده از کاتالیست، تحت عنوان فرایند اکسایش پیشرفته (AOP) مطرح شده است [۷]. اساس AOP بر تولید

امروزه آلودگی‌های ناشی از پساب‌های صنعتی، کشاورزی و خانگی به‌عنوان یکی از بزرگ‌ترین مشکلات زیست‌محیطی مطرح هستند [۱ و ۲]. از سوی دیگر، کمبود آب آشامیدنی در سال‌های اخیر چالشی بزرگ در سطح جهان بوده است. آب آشامیدنی به مرور با آلاینده‌های متفاوت مانند ترکیب‌های آلی، ترکیب‌های غیرآلی و یون‌های فلزی، آلوده و غیرقابل‌شرب می‌شود. این آلودگی‌ها با فعالیت صنایع متفاوت، به‌کارگیری سموم کشاورزی و رهاسازی فاضلاب‌های خانگی ایجاد می‌شود

1. Advanced oxidation process

الیاف ابریشم حذف شده و الیاف توخالی از TiO_2 به دست آمدند. پس از شناسایی الیاف به دست آمده، ویژگی فتوکاتالیستی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

بخش تجربی

م/د

تیتانیوم تتراایزوپروپیل اکسید (TTIP)، هیدروکلریدریک اسید (HCl)، ۲-پروپانول و رنگ متیل نارنجی (MeO) از شرکت مرک با خلوص بالا خریداری شد. پودر TiO_2 دگوسا P25 (آناناز) به روتایل: ۸۰ به ۲۰، اندازه دانه‌های بلوری: ۳۰-۲۰ nm، سطح ویژه: $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ از شرکت دگوسا آلمان) تأمین شد. آب یون زدوده و ابریشم طبیعی نیز از منابع محلی تهیه شدند.

تهیه الیاف TiO_2

برای تولید الیاف تیتانیوم دی‌اکسید، ابتدا آب یون زدوده (۸۵ml)، HCl (۶ml)، ۲-پروپانول (۶ml) با یکدیگر مخلوط شدند. سپس، ایزوپروپیل تیتانیوم اکسید (۵ml) قطره قطره به آن افزوده شد. به آهستگی و طی دو ساعت دمای محلول با حمام آب به 60°C افزایش یافت. مقداری الیاف ابریشم پس از شست‌وشو به محلول افزوده تا پس از ۲۴ ساعت امکان رسوب ذره‌ها بر آنها مهیا شود. الیاف لایه‌نشانی شده از محلول خارج و پس از خشک شدن، به مدت ۲ ساعت در دمای 450°C کلسینه شد. برای مقایسه الیاف با پودر، مراحل بالا بدون به‌کارگیری ابریشم برای تولید پودر TiO_2 تکرار شد.

شناسایی الیاف TiO_2

برای بررسی فازهای الیاف تهیه شده، پراش پرتو ایکس (XRD) به کمک دستگاه Bruker D8 ساخت شرکت Stoe آلمان با لامپ مسی دارای طول موج 1.54056 \AA ، ولتاژ 40 kV و جریان 30 A به‌کارگرفته شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL30 با ولتاژ 30 kV انجام گرفت. برای تعیین ترکیبات شیمیایی، ساختار مولکولی و شناسایی

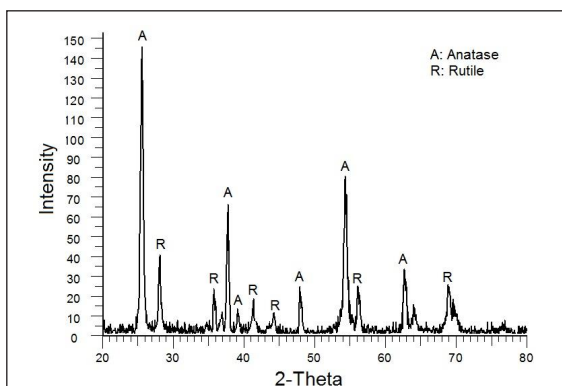
الکترون-حفره در نیم‌رسانا از طریق جذب نور با انرژی بزرگ‌تر یا مساوی نوار انرژی نیم‌رسانا است. این الکترون-حفره توانایی واکنش با ملکول آب و اکسیژن جذب شده بر سطح نیم‌رسانا را داشته که طی آن رادیکال‌های قدرتمند هیدروکسیل (OH^\cdot) تولید می‌شود و این رادیکال‌ها می‌توانند باعث تجزیه آلاینده‌های متفاوت در آب شوند [۸ و ۹]. از بین نیم‌رساناهای متفاوت، تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) به دلیل ویژگی‌های بی‌مانندی چون ارزان بودن، غیرسمی بودن، پایداری نوری و شیمیایی و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۰ و ۱۱]. با این وجود، در به‌کارگیری ذره‌های پودری نیم‌رساناها محدودیت‌هایی وجود دارد. یکی از این محدودیت‌ها، جدا کردن این ذره‌ها پس از پایان فرایند از آب تصفیه شده است. جدایش این ذره‌ها لازمه صرف انرژی، هزینه و زمان زیاد است. بنابراین، در پژوهش‌های جدید، رفع این مشکل از طریق تثبیت نانوذره‌های فتوکاتالیست‌ها از اهداف اصلی بشمار می‌رود [۳ و ۱۰]. بر این اساس، ساختارهای متفاوتی مانند لایه نازک، نانوسیم، الیاف، نانولوله و غیره به کمک روش‌های متفاوت و گهگاهی استفاده از زیرلایه‌های گوناگون تولید و شناسایی شده است [۶، ۱۲ و ۱۳].

در این بین نانوالیاف، ساختارهای تک‌بعدی از نانوذره‌ها هستند که به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، توانایی کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره را داشته و امکان انتقال سریع حامل‌های بار را مهیا می‌کنند. هر دو این ویژگی‌ها برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی بسیار مطلوب هستند [۴ و ۱۳]. تاکنون نانوالیاف با روش‌های متفاوت تولید شده‌اند. هر کدام از این روش‌ها شرایط عملیاتی ویژه خود را دارند. بنابراین، تولید نانوالیاف با شرایط مطلوب به کمک روشی ساده، کم‌هزینه و کارآمد بسیار مورد توجه بوده است [۱۴ تا ۱۷].

از این‌رو، در این پژوهش، الیاف TiO_2 با روش سل-ژل و رسوب ذره‌ها بر الیاف طبیعی ابریشم تولید شد. با توجه به اینکه الیاف ابریشم با قیمتی مناسب در دسترس بوده و با ابعاد یکنواخت قابلیت ترشوندگی مناسبی را دارند، به‌عنوان زیرلایه استفاده شدند. از طرفی دیگر، به راحتی و در حین کلسینه کردن TiO_2 ،

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (1)$$

در این رابطه W_A کسر وزنی آناتاز و I_A و I_R به ترتیب شدت پیک صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز و (۱۱۰) فاز روتایل است [۳]. به دست آمدن دو فاز آناتاز و روتایل در این دما و به تقریب با این نسبت توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است [۹]. با به کارگیری معادله شرر اندازه بلورهای فاز آناتاز و روتایل به ترتیب برابر با ۱۹٫۸ و ۲۲٫۶ نانومتر به دست آمد.



شکل ۱ الگوی XRD نمونه الیافی TiO_2 تهیه شده

الیاف تهیه شده پس از اینکه ۶۰ دقیقه در دمای $50^\circ C$ خشک شد، تحت آزمون TGA و DTA قرار گرفت. نتیجه در شکل ۲ نشان داده شده است. از دمای پایین تا $500^\circ C$ کاهش وزنی حدود ۲۲٪ مشاهده می شود که در ابتدا بسیار شدید بوده و در دماهای بالاتر از $200^\circ C$ کاهش وزن با شیب کمتری رخ داده است. کاهش وزن در دماهای پایین به سبب تبخیر آب جذب فیزیکی شده است که البته سوختن و حذف الیاف ابریشم در دمای $140^\circ C$ تا $200^\circ C$ شدت کاهش وزن را بیشتر کرده است. سیر تدریجی کاهش وزن در بالاتر از $200^\circ C$ ، به سبب حذف مواد آلی باقیمانده و تجزیه گروه های هیدروکسیل از سطح TiO_2 است. پیک پهن گرماگیر در گستره $60^\circ C$ تا $200^\circ C$ مربوط به تبخیر آب، حذف ابریشم و مواد آلی است. در ادامه، پیک های گرمازا می تواند به بلورشدن فاز آناتاز ارتباط داده شود.

1. Thermogravimetric Analysis 2. Differential thermal analysis

ترکیب های آلی و گروه های عاملی ذرات بر سطح، طیف سنجی فروسخ تبدیل فوریه (FTIR) در گستره فرکانس 400 تا 4000 cm^{-1} با دستگاه ABB-Bomem مدل MB-100 به کار گرفته شد.

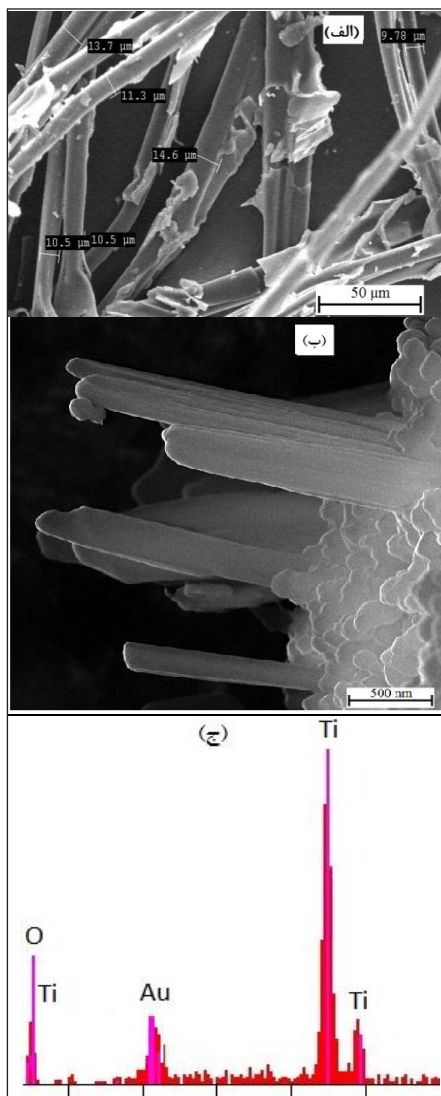
اندازه گیری سطح ویژه نمونه های تهیه شده با روش BET با دستگاه NanoSORD مدل NS-93 به کمک جذب و واجذب گاز نیتروژن انجام گرفت. آزمون تجزیه گرماوزن سنجی (TGA) و آزمون تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) به منظور بررسی گرمایی روند تولید الیاف TiO_2 با دستگاه مدل LINSEIS L70/2171 انجام شد.

برای سنجش ویژگی فتوکاتالیستی الیاف و مقایسه آن با نانوپودر، آزمون رنگ بری (تجزیه متیل نارنجی) انجام شد. برای انجام آن، ابتدا محلولی از رنگ با حجم 50 ml ، غلظت 5 ppm و pH برابر ۵ تهیه و سپس، 150 ppm نمونه تهیه شده (پودر یا الیاف) به آن افزوده شد. به منظور جذب کامل رنگ بر سطح نمونه، محلول رنگی حاوی فتوکاتالیست به مدت ۶۰ دقیقه در محیطی به طور کامل تاریک هم زده شد. محلول به همراه نمونه در مقابل نور لامپ UV (دو لامپ ۶W مدل Philips) و با فاصله 10 cm قرار گرفت. در فاصله زمانی ۳۰ دقیقه نمونه گیری از محلول انجام شد و جذب محلول به دست آمد. عامل های مؤثر و شرایط آزمون فتوکاتالیستی بر اساس پژوهش های پیشین انتخاب شد [۳]، ۴، ۶، ۷، ۱۱ و ۳۲]. تعیین جذب نمونه ها با دستگاه طیف سنجی UV-Vis مدل Jenway-6705 در طول موج بیشینه 462 nm انجام شد.

نتیجه ها و بحث

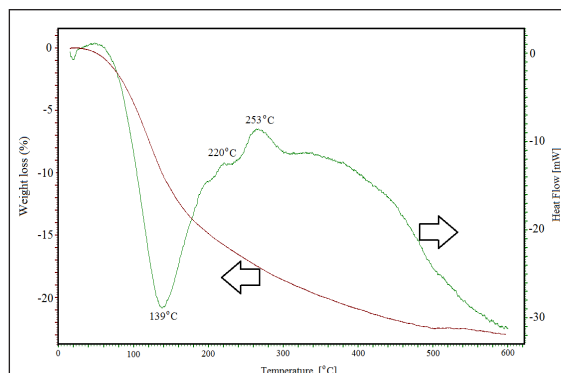
شکل ۱ الگوی XRD الیاف TiO_2 را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با توجه به اینکه نمونه در دمای $450^\circ C$ کلسینه شده است، پیک های دو فاز آناتاز و روتایل وجود دارد. از این پیک ها و با معادله ۱ مقدار فاز آناتاز برابر با ۷۸٪ به دست آمد.

پس از کلسینه کردن، حذف کامل مواد طبیعی گزارش شده است [۶].



شکل ۳. تصاویر SEM ابریشم طبیعی (الف)، الیاف TiO_2 (ب) و طیف EDS الیاف TiO_2 (ج)

الیاف ابریشم آب‌دوست است و توانایی جذب رطوبت را دارد. ملکول‌های آب جذب گروه‌های هیدروکسیلی الیاف می‌شود [۱۸ و ۱۹]. این حالت به ایجاد چسبندگی بین محلول و سطح الیاف و تشکیل لایه رسوب بر آن‌ها کمک می‌کند [۱۸]. واکنش اولیه



شکل ۲ منحنی TGA-DTA الیاف TiO_2

در شکل ۳ الف، تصویر SEM از الیاف ابریشم طبیعی نشان داده شده است. به‌وضوح دیده می‌شود که رشته‌های ابریشم قطری بین ۹ تا ۱۷ میکرومتر دارند. همچنین، سطح این رشته‌ها یکنواخت و مسطح نیست بلکه پستی و بلندی‌های متعددی دارد که می‌تواند در شکل‌گیری الیاف TiO_2 تأثیرگذار باشد. تصاویر SEM و طیف EDS از الیاف TiO_2 نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳-ب، الیاف تهیه‌شده قطری کوچک و کمتر از ۱۰۰ nm دارد. آزمون EDS فقط حضور عناصر تیتانیم و اکسیژن را تأیید می‌کند. بنابراین، پس از گرمادهی در دمای $450^\circ C$ چیزی از الیاف ابریشم بر جای نمی‌ماند.

مولکول ابریشم که ترکیبی از کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن است، در آب نامحلول بوده و در آب جوش استقامتی بیش از پشم دارد. مقاومت ابریشم در برابر گرما از الیاف پشم بیشتر بوده و در دمای $140^\circ C$ تا مدت زیاد می‌تواند مقاومت کند ولی در دمای $175^\circ C$ به سرعت متلاشی می‌شود [۱۸ و ۱۹]. این موضوع در شکل ۲ نیز به‌وضوح تأیید شد. با این توضیح و طبق انتظار با گرمادهی در دمای $450^\circ C$ ، ابریشم به‌طور کامل از نمونه خارج شده و از این‌رو، اثری بر ویژگی نانوذره‌های TiO_2 نخواهد گذاشت. در پژوهشی مشابه، نانوذره‌های TiO_2 به روش سل-ژل بر الیاف طبیعی پنبه و چتایی لایه‌نشانی شد و با گرمادهی سلولز حذف و نانوالیاف TiO_2 به‌دست آمد [۳ و ۱۶]. در پژوهش‌های مشابهی که الیاف TiO_2 با زیرلایه‌های طبیعی تولیدشده است،

مساحت سطح کاتالیست مهم‌ترین عامل تأثیرگذار برای فعالیت کاتالیستی آن است [۳]. براین پایه، سطح ویژه نمونه‌های تهیه‌شده (پودری و الیافی) با آزمون BET بررسی شد. این نمونه‌ها در 450°C کلسینه شده‌اند. سطح ویژه TiO_2 پودری و الیافی به ترتیب $69/4\text{m}^2/\text{g}$ و $62/3\text{m}^2/\text{g}$ به دست آمدند. بنابراین، نمونه پودری سطح ویژه بیشتری دارد. علت پایین بودن سطح ویژه نمونه الیافی را می‌توان به ساختار پیچیده رشته‌های الیاف و روی هم افتادگی آن‌ها نسبت داد. در صورت افزایش دمای گرمادهی، کلوخ‌هایی شدن و به هم چسبیدن الیاف را خواهیم داشت. بنابراین، در این پژوهش برای پیشگیری از رشد نانوذره‌ها در دماهای بالا، دمای به‌اندازه کافی پایین گرمادهی به‌کارگرفته شده است.

جدول ۱ مساحت سطح و مشخصات الیاف تولیدشده در پژوهش‌های مشابه را نشان می‌دهد. در تمام مقالات گزارش‌شده، ناحیه سطحی الیاف به دست آمده کمتر از الیاف تهیه‌شده در این پژوهش است. در یک مورد، سطح ویژه بالاتر است که در آن با فرایند انحلال و رسوب چند مرحله‌ای و سپس، انجام چرخه گرمایی پیچیده، الیاف با قطر ۱۰ تا ۲۰ nm به دست آمده است. برای زیرلایه، کلاژن به دست آمده از پوست حیوانات با قطر ۱٫۵ nm و طول ۳۰۰ nm به کار رفته است که در مقایسه با این پژوهش هم هزینه‌بر و هم زمان‌بر است.

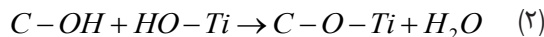
فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه‌شده در حضور تجزیه رنگ متیل نارنجی به‌عنوان رنگ آلی تحت تابش نور UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. آزمون تجزیه ترکیب‌های آلی تحت تابش UV و فتوکاتالیست TiO_2 از سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند که معادله آن برحسب غلظت رنگ به صورت زیر بیان می‌شود [۳۲]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (4)$$

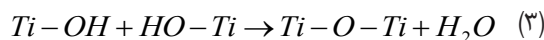
با انتگرال‌گیری، معادله زیر به دست می‌آید:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (5)$$

جوانه‌زنی ناهمگن بر سطح الیاف ابریشم و واکنش‌های چگالش به صورت زیر است:

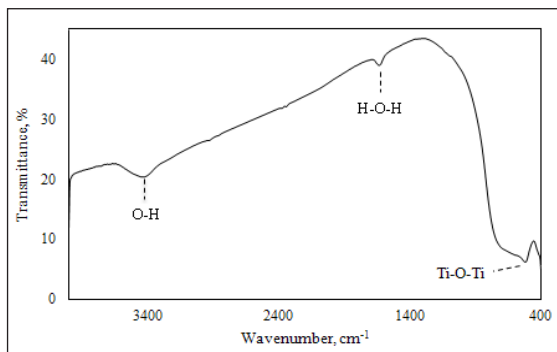


این واکنش، واکنش هسته‌بندی بر سطح الیاف است که با چگالش ملکول‌های Ti آبکافت شده بر سطح الیاف انجام می‌شود:



مرحله چگالش Ti آبکافت شده، می‌تواند به‌طور ناهمگن Ti-OH‌هایی که بر سطح TiO_2 وجود دارند مطابق واکنش ۳ انجام شود [۲۰ و ۲۱].

نمودار طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نشان‌دهنده نوع پیوندهای سطحی و ملکولی است. شکل ۴ طیف FTIR مربوط به نمونه الیاف TiO_2 تهیه و کلسینه شده در دمای 450°C را نشان می‌دهد. نوار مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ti-O در گستره 400 تا 600 cm^{-1} ظاهر می‌شود و در طیف TiO_2 در محل 516 cm^{-1} مشاهده شده است [۲۲]. وجود آب با شناسایی نوارهایی در گستره 1627 تا 1643 cm^{-1} که دلالت بر ارتعاش کششی پیوند H-O-H دارند، ثابت می‌شود [۲۳]. ایجاد نوری در 1635 cm^{-1} بر همین اساس است. نوار دیگری که به نسبت پهن است، در 3435 cm^{-1} به سبب ارتعاش‌های کششی پیوند O-H هیدروکسیل ایجاد شده است [۲۲ و ۲۳]. این نتایج، با نتایج پژوهش‌های دیگر هم‌خوانی دارد.

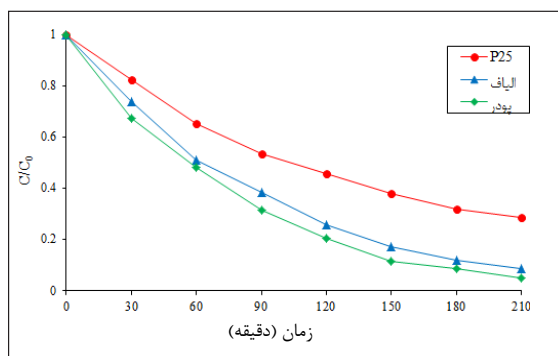


شکل ۴ طیف FTIR الیاف TiO_2 کلسینه شده در دمای 450°C

جدول ۱ مشخصات الیاف تهیه شده در پژوهش‌های مشابه

| ردیف | ترکیب | روش تولید | مشخصات الیاف | مساحت سطح ($m^2.g^{-1}$) | مرجع |
|------|------------|---------------------------|---|----------------------------|---------|
| ۱ | TiO_2 | رسوب بر ابریشم | طر کمتر از ۱۰۰ nm و طول ۲۰-۱۰۰ μm | ۶۲ | این کار |
| ۲ | TiO_2 | رسوب درجا بر الیاف سلولزی | قطر تقریبی ۶ μm و طول ۲-۳ mm | ۶ | [۲۴] |
| ۳ | TiO_2 | رسوب بر الیاف کلاژن | قطر ۲۰-۱۰۰ nm | ۱۰۰ | [۲۵] |
| ۴ | TiO_2 | هم‌رسوبی بر الیاف پنبه | قطر تقریبی ۱-۰.۵ μm و طول ۳۰ μm | ۴۸ | [۲۶] |
| ۵ | ZnO | رسوب بر کتان | قطر ۲۰۰-۳۰۰ nm | ۳۶ | [۲۷] |
| ۶ | ZnO | سل-ژل و ماده CMC | رسوب ذرات با اندازه ۳۰-۶۵ nm | ۵۸ | [۲۸] |
| ۷ | TiO_2/Ag | سل-ژل و رسوب بر سلولز | رسوب ذرات با اندازه ۲۳ nm | ۵۴ | [۲۹] |
| ۸ | TiO_2 | الکترورسی | قطر ۲۰۰-۱۰۰ nm | ۴۳ | [۳۰] |
| ۹ | TiO_2 | سل-ژل و الکترورسی | قطر ۳۵۰-۱۸۰ nm | ۶۰ | [۳۱] |

به سبب جذب الکترواستاتیک قوی بین یون‌های آنیونی متیل نارنجی و بار مثبت، بازدهی حذف در pH پایین بیشتر خواهد بود. با افزایش pH، سطح ذره‌ها با گونه‌هایی مانند TiO_2 - بار منفی گرفته و نیروی دافعه‌ایی بین آن‌ها و یون‌های آنیونی متیل نارنجی رخ خواهد داد [۷ و ۱۱]. بنابراین، در این مقاله از pH اسیدی برای حذف متیل نارنجی استفاده شد.



شکل ۵ نمودار مقایسه تغییرات غلظت رنگ متیل نارنجی با پودر و الیاف TiO_2

شکل ۶ نمودار $\ln(C_0/C)$ برحسب زمان، مربوط به نمونه‌های پودری و الیافی است. از این نمودار، ثابت تعادل و دیگر مشخصات سینتیکی قابل محاسبه است. براساس اطلاعات مندرج در جدول

که در آن k_{app} ثابت سرعت شبه درجه اول (min^{-1})، C_0 غلظت اولیه رنگ ($mg.l^{-1}$) و t زمان (min) است [۳۳ و ۶]. شکل ۵ نمودار C/C_0 برحسب زمان را برای نمونه‌های پودری و الیافی TiO_2 تهیه شده، نشان می‌دهد. همچنین، برای مقایسه از نمونه P25 نیز به کار گرفته شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه پودری و نمونه الیافی به‌طور تقریب مشابه یکدیگر عمل کرده‌اند. با توجه به یکسان بودن فازهای موجود و نزدیک بودن سطح ویژه فتوکاتالیست‌ها، می‌توان تشابه عملکرد رنگ‌بری آن‌ها را توجیه کرد. البته نمونه P25 نتایج ضعیف‌تری را نشان می‌دهد. با این وجود نمونه پودری نسبت به نمونه الیافی، مقداری در رنگ‌بری موفق‌تر بوده است به‌گونه‌ایی که پس از ۲۱۰ دقیقه توانست ۹۶٪ از رنگ متیل نارنجی را حذف کند. در شرایط مشابهی، الیاف TiO_2 تهیه شده به کمک پنبه پس از ۲۱۰ دقیقه بازدهی ۷۴٪ را نشان داده است [۲۶].

pH محلول از عوامل مؤثر بر حذف فتوکاتالیستی متیل نارنجی است. pH نقطه بار صفر (pH_{pzc}) فتوکاتالیست TiO_2 حدود ۶٫۵ است. در $pH < pH_{pzc}$ ، سطح ذره‌ها بار مثبت و در $pH > pH_{pzc}$ ، سطح ذره‌ها بار منفی خواهند داشت. از طرفی متیل نارنجی یک رنگ آنیونی است و در محلول به‌صورت یون‌های منفی وجود دارد.

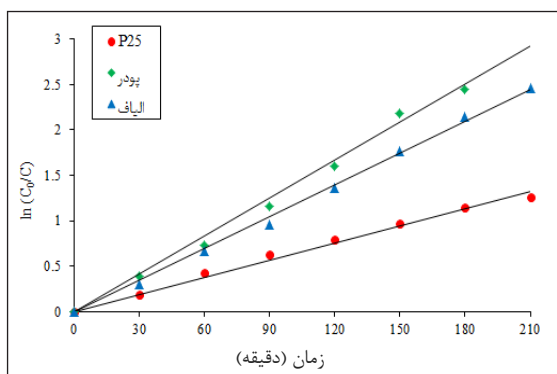
جدول ۲ اطلاعات سینتیکی حذف متیل نارنجی با پودر و الیاف TiO_2

| نمونه | k (min^{-1}) | R^2 |
|---------------|--------------------|-------|
| نمونه P25 | ۰٫۰۰۶ | ۰٫۹۹۲ |
| پودر TiO_2 | ۰٫۰۱۴ | ۰٫۹۹۷ |
| الیاف TiO_2 | ۰٫۰۱۱ | ۰٫۹۹۴ |

نتیجه گیری

در این پژوهش، با موفقیت الیاف TiO_2 با استفاده از الیاف ابریشم طبیعی تولید شد. الیاف تهیه شده با آزمون‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که الیاف TiO_2 حاوی فازهای آنتاز و روتیل بوده و اثری از ابریشم وجود نخواهد داشت. آزمون حذف رنگ (متیل نارنجی) انجام شد و نمونه الیافی بازدهی رنگبری به نسبت مشابه با نمونه پودری را نشان داد. بنابراین، برای رفع محدودیت‌های کاربرد فتوکاتالیست‌ها، می‌توان از ساختارهای متفاوت و به‌ویژه الیاف استفاده کرد.

۲، نمونه پودری با تفاوتی اندک، بازده فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نمونه الیافی داشته است. به گونه‌ای که، ثابت سرعت واکنش نمونه پودری 0.014 min^{-1} بوده است ولی برای نمونه الیافی 0.011 min^{-1} به دست آمد. با توجه به مقدار R^2 ، واکنش فتوکاتالیستی حذف رنگ متیل نارنجی با TiO_2 از مدل سینتیکی شبه درجه اول لانگمویر-هینشلوود پیروی می‌کند.



شکل ۶ نمودار سینتیک حذف رنگ متیل نارنجی با نمونه‌های پودری و الیافی TiO_2

مراجع

- [1] Xie, B.; Chemosphere 63, 956-963, 2006.
- [2] Wang, L.K.; Shammas, N.K.; Hung, Y.T.; "Waste treatment in the metal manufacturing, forming, coating, and finishing industries", CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [3] Koohestani, H.; Sadrnezhaad, S.K.; Journal of Materials Engineering and Performance 24, 2757-2763, 2015.
- [4] Koohestani, H.; Sadrnezhaad, S.K.; Desalination and Water Treatment 57, 28450-28459, 2016.
- [5] Jalali, J.; Mozammel, M.; Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28, 5336-5343, 2017.
- [6] Koohestani, H.; Sadrnezhaad, S.K.L.; Kheilnejad, A.; Desalination and Water Treatment 57, 23644-23650, 2016.
- [7]* کوهستانی، ح.، مجله نانو مواد، شماره 33، 31-38، 2018.
- [8] Dalalia, N.; Kazeraninejada, M.; Akhavanb, A.; Desalination and Water Treatment 71, 136-144, 2017.
- [9] Djellabi, R.; Ghorab, M.F.; Sehili, T.; Clean-Soil, Air and Water 45, 1500379, 2017.
- [10] Jawad, A.H.; Alkarkhi, A.F.; Mubarak, N.S.A.; Desalination and Water Treatment 56, 161-172, 2014.
- [11] Koohestani, H.; Micro and Nano Letters 14, 45-50, 2019.
- [12] Kang, S.Z.; Journal of dispersion science and technology 26, 169-171, 2005.
- [13] Shan, A.Y.; Ghazi, T.I.M.; Rashid, S.A.; Ap-

- plied Catalysis A: General 389, 1-8, 2010.
- [14] Barakat, N.A.; Materials Sciences and Applications 2, 1188, 2011.
- [16] Shi, Z.; Journal of the Chinese Chemical Society 60, 1156-1162, 2013.
- [17] Kim, W.T.; Hwang, T.H.; Choi, W.Y.; Science of Advanced Materials 10, 210-214, 2018.
- [18] Koh, L.D.; Progress in Polymer Science 46, 86-110, 2015.
- [19] Babu, K.M.; "Silk: Processing, Properties and Applications", Woodhead Publishing, Oxford, 2013.
- [20]*
* قدیری، ا.، پژوهشکده علوم و فنون نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ۱۳۸۹.
- [21]*
* حقیقت، ش.، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ۱۳۸۸.
- [22] Ba-Abbad, M.M.; International Journal of Electrochemical Science 7, 4871-4888, 2012.
- [23] Mohammadi, M.; Fray, D.; Mohammadi, A.; Microporous and Mesoporous Materials 112, 392-402, 2008.
- [24] Li, Y.; Chemical Engineering Journal 283, 1145-1153, 2016.
- [25] Chen, H.; Journal of Alloys and Compounds 731, 844-852, 2018.
- [27] Wu, W.; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 167, 538-543, 2018.
- [28] Yadollahi, M.; International journal of biological macromolecules 74, 136-141, 2015.
- [29] Yu, D.H.; ACS Applied Materials & Interfaces 4, 2781-2787, 2012.
- [30] Singh, N.; Solar Energy Materials and Solar Cells 179, 417-426, 2018.
- [31] Meng, X.; Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 19, 786-794, 2019.
- [32] Koohestani, H.; Sadrnezhad, S.K.; Desalination and Water Treatment 57, 22029-22038, 2016.
- [33] Koohestani, H.; Sadrnezhad, S.K.; 5th International Conference on Nanostructures (ICNS5), Kish Island, Iran, 2014.

Synthesis of TiO₂ fibers using nanoparticle deposition on natural silk

Hassan Koohestani*

Assitantant Prof. in Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

Recieved: May 2018, Revised: June 2018, Accepted: June 2019

Abstract: Nowadays, the use of photocatalysts in the removal of water pollutants is very much considered. Meanwhile, titanium dioxide with unique properties has a special place. The functional drawbacks of photocatalytic nanoparticles have led to the production and application of their various geometric structures. Synthesis of fibers is performed as a single-dimensional structure in a variety of methods. In this study, TiO₂ fibers were synthesized using natural silk. Silk fibers, with good surface properties, uniformity of size and easy removal, are the perfect choice for producing nano-fibers. The synthesized structure was evaluated by analyzing XRD, SEM, FTIR, and BET. The results showed that after calcination at 450°C, there are only two anatase and rutile phases in the fibers. In fact, the sample was removed entirely from silk by heating and other analyzes also confirmed this. The photocatalytic performance of the synthesized fiber was analyzed by removing methyl orange. After 210 minutes, 94% of the dye was degraded by TiO₂ fibers.

Keywords: Photocatalyst, TiO₂, Fiber, Silk, Water Treatment