

پروانه نخستین پناهی^{۱*}، محمدحسین رسولی فرد^۲، زهره غلامی^۳ و بهمن فرجمند^۴

۱- استادیار شیمی کاربردی گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲- دانشیار شیمی کاربردی گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۳- کارشناس ارشد شیمی کاربردی گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۴- استادیار شیمی تجزیه گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۸، بازنگری: شهریور ۱۳۹۸، پذیرش: مهر ۱۳۹۸

چکیده: ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) خانواده‌ای متنوع و بزرگ از مواد شیمیایی هستند و به دلیل مضر بودن این ترکیب‌ها برای انسان، ضروری است از محیط زیست حذف شوند. هدف از پژوهش حاضر، حذف اتیل استات با فرایند فوتوکاتالیستی تحت نور فرابنفش و مرئی بود. برای این منظور، ابتدا یک سری پروسکیت‌های لاتانیدی (LaNiO_3 ، LaMnO_3 و LaCoO_3) با روش سل-ژل تهیه و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن‌ها با پراش پرتو ایکس، میکروسکوب الکترونی روبشی عبوری و طیف‌سنجی بازتاب انتشاری بررسی شد. الگوهای پراش پرتو ایکس تشکیل ساختار پروسکیت را تأیید کردند. برپایه تصاویر میکروسکوب الکترونی، اندازه ذرات پروسکیت در مقیاس نانو بودند. طیف‌های بازتاب انتشاری نانوپروسکیت‌ها نیز جذب قوی در ناحیه نور مرئی را نشان دادند. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوپروسکیت‌های تهیه شده در حذف آلاینده اتیل استات نشان داد که نانوپروسکیت‌ها عملکرد بالایی را در حذف اتیل استات دارند و پروسکیت LaNiO_3 بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و بازده حذف آلاینده را از خود نشان داد. تأثیر عامل‌های عملیاتی مانند غلظت آلاینده، شکل فوتوکاتالیست، نوع منبع نور و مقدار رطوبت هوا بر بازده حذف اتیل استات با نانوپروسکیت LaNiO_3 نیز بررسی شد.

واژه های کلیدی: نانوپروسکیت، فوتوکاتالیست، اتیل استات

مقدمه
محیط‌زیست هدیه‌ای است در دست انسان‌ها و جوامع بشری که عدم توجه به این نعمت بزرگ الهی، صدمات جبران‌ناپذیری را متوجه ساکنان زمین و به ویژه نسل‌های آینده خواهد کرد. آلودگی محیط‌زیست را می‌توان به سه بخش کلی آلودگی هوا، آلودگی خاک و آلودگی آب تقسیم کرد. در دسترس بودن هوای پاک یکی از مهم‌ترین مسائل پیش‌روی بشر است. مواد آلاینده به روش‌های متفاوت باعث آلوده شدن هوا می‌شوند و این مسأله در آینده بحرانی‌تر نیز خواهد شد. ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) هیدروکربن‌هایی هستند که در دما و فشار معمولی فشار بخار

مقدمه
محیط‌زیست هدیه‌ای است در دست انسان‌ها و جوامع بشری که عدم توجه به این نعمت بزرگ الهی، صدمات جبران‌ناپذیری را متوجه ساکنان زمین و به ویژه نسل‌های آینده خواهد کرد. آلودگی محیط‌زیست را می‌توان به سه بخش کلی آلودگی هوا، آلودگی خاک و آلودگی آب تقسیم کرد. در دسترس بودن هوای پاک یکی از مهم‌ترین مسائل پیش‌روی بشر است. مواد آلاینده به روش‌های متفاوت باعث آلوده شدن هوا می‌شوند و این مسأله در آینده بحرانی‌تر نیز خواهد شد. ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) هیدروکربن‌هایی هستند که در دما و فشار معمولی فشار بخار

موقعیت B و چهار کاتیون در موقعیت A احاطه شده‌اند. اندازه کاتیون‌های لاتنانیدی یا فلز قلیایی خاکی به مراتب از اندازه کاتیون‌های فلزات واسطه بزرگتر است. به منظور پایداری ساختار پروسکیت لازم است تا مجموع بارهای مثبت و منفی در ساختار آن برابر با صفر باشد. از آنجایی که بار آنیون‌های اکسیژن در ساختار فرمولی پروسکیت برابر ۶- است، ضروری است تا مجموع بارهای A و B نیز ۶+ باشد تا بار شبکه پروسکیت خنثی شود [۵ و ۶].

جی آنگاو و همکارانش در سال ۲۰۱۷ پروسکیت‌های ABO_3 (A=La, Ce & Sm; B=Cr, Mn, Fe, Co & Ni) را با روش سل-ژل تهیه و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها را در حذف استایرن گازی بررسی کردند. نتایج نشان داد که پروسکیت‌های نوع $LaBO_3$ عملکرد فوتوکاتالیستی بالایی در ناحیه مرئی دارند. همچنین، فعالیت خود را طی ۵ چرخه استفاده متوالی همچنان حفظ می‌کنند. فعالیت بالا و پایدار پروسکیت‌ها به اندازه کوچک بلور، کاف نوار باریک و جذب بالایی نور مرئی نسبت داده می‌شود [۷]. در طول دهه‌های اخیر، استفاده از پروسکیت‌ها برای حذف آلاینده‌های آلی توجه خیلی از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. همچنین، پژوهش‌هایی در این زمینه انجام شده اما پژوهش‌های چشمگیری در زمینه حذف ترکیبات آلی فرار به‌ویژه اتیل‌استات با پروسکیت‌ها آورده نشده است.

بنابراین، در این پژوهش ابتدا یک‌سری از پروسکیت‌های لاتنانیدی ($LaMnO_3$ ، $LaCoO_3$ و $LaNiO_3$) با روش سل-ژل که متداول‌ترین روش تهیه نانوذرات در فاز محلول است، تهیه شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها برای نخستین بار در حذف آلاینده اتیل‌استات در فاز گازی تحت نور فرابنفش و مرئی بررسی شد. در ادامه، تأثیر شرایط عملیاتی متفاوت مانند غلظت آلاینده، شکل فوتوکاتالیست، نوع منبع نور و مقدار رطوبت هوا بر بازده حذف اتیل‌استات نیز بررسی شد. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی پروسکیت‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوب الکترونی عبوری (TEM) و

آن‌ها بیشتر از ۱۰/۳ کیلوپاسکال است و به راحتی بخار می‌شوند. ترکیب‌های آلی فرار در بیشتر حلال‌های مورد استفاده در صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی، حلال‌های رقیق کننده، چربی‌زدا و پاک‌کننده، روان‌کننده و سوخت‌های مایع کاربرد دارند. انتشار این ترکیبات به هوا باعث ایجاد مشکلات تنفسی می‌شود. در معرض قرار گرفتن کوتاه مدت با ترکیباتی مانند اتیل‌استات باعث تحریک چشم‌ها، بینی، مخاط و گلو می‌شود و به دنبال آن دل‌پیچگی، آشفستگی، تهوع، خواب‌آلودگی و عدم هوشیاری را به دنبال دارد. غلظت‌های بالاتر ممکن است باعث بی‌حسی و کندذهنی شود. نظر به مشکلاتی که ترکیبات آلی فرار بر محیط‌زیست و سلامتی انسان می‌گذارند، ضرورت دارد که از انتشار این ترکیبات به محیط زیست جلوگیری شود [۱ و ۲].

کارایی بالایی فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی باعث شده است که از این روش برای حذف انواع آلاینده‌ها استفاده شود. طی فرایند فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور و در حضور کاتالیست‌های نیم‌رسانا مانند تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید به کربن دی‌اکسید و آب و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند. کاتالیست‌های تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید به دلیل دارا بودن کاف نوار^۱ بالا، فقط در ناحیه فرابنفش که تنها ۴ درصد از نور خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال هستند. بنابراین، لازم است از فوتوکاتالیست‌هایی که در گستره نور مرئی فعال هستند، استفاده کرد [۳ و ۴].

اکسیدهای فلزی مختلط با ساختار پروسکیت، فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی هستند. پروسکیت‌ها ترکیباتی هم‌شکل با ساختاری سه تایی با فرمول ABO_3 هستند که A شامل کاتیون فلزات قلیایی خاکی، لاتنانیدها یا کاتیون‌هایی با شعاع بزرگ‌تر مانند بیسموت و B شامل کاتیون‌های فلزات واسطه از ردیف‌های 3d، 4d و 5d هستند. پروسکیت‌ها از هشت‌وجهی‌هایی تشکیل شده‌اند که کاتیون بزرگ A به صورت دوازده‌تایی و کاتیون کوچک‌تر B به صورت شش‌تایی در کئوردیناسیون با آنیون‌های اکسیژن قرار دارند. هر یک از اتم‌های اکسیژن با دو کاتیون در

1. Band gap

مولی اتیلن گلیکول به سیتریک اسید برابر با ۰٫۳) به محلول افزوده و همزدن محلول در دمای °C ۶۰ ادامه یافت تا اینکه محلول تغلیظ شد و ژل به دست آمد. پس از تشکیل ژل، دما تا °C ۲۰۰ بالا برده شد تا ژل شروع به سوختن کرده و تبدیل به خاکستر شود. پس از ساییدن خاکستر، پودر به دست آمده در دمای °C ۷۰۰ به مدت ۵ ساعت کلسینه شد تا پروسکیت تشکیل شود [۸].

تثبیت نانوپروسکیت‌ها بر لام‌های شیشه‌ای

برای تثبیت نانوپروسکیت‌ها بر لام‌های شیشه‌ای، ابتدا لام‌های شیشه‌ای خراشیده شده و داخل فلوریدریک اسید ۵٪ حجمی به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. در اثر این عمل شیارهای موجود بر لام‌ها عمیق‌تر شده و تثبیت نانوپروسکیت بر آن‌ها بهتر انجام می‌شود. پس از خارج شدن از اسید، لام‌ها داخل محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. در نهایت تعلیق آماده شده از نانوپروسکیت، بر لام‌ها ریخته شد و برای خشک شدن در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۶۰ قرار گرفتند.

آزمون فعالیت فوتوکاتالیستی

برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوپروسکیت‌های تهیه شده در حذف اتیل استات، ابتدا سامانه‌ای مطابق با شکل ۱ طراحی و ساخته شد. نانوپروسکیت‌ها در دو حالت پودری و تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. برای آزمون‌های فوتوکاتالیستی ابتدا مقدار معینی نانوپروسکیت داخل فوتوواکنشگاه گازی قرار گرفته و پس از بستن در واکنشگاه، اتیل استات با مقدار مشخص با سرنگ میکرولیتری داخل واکنشگاه تزریق شد. سپس، فن داخل واکنشگاه روشن شده و واکنشگاه به مدت ۱ ساعت در تاریکی قرار گرفت تا تعادل جذب- و جذب بین فوتوکاتالیست و اتیل استات برقرار شود. پس از آن منبع نور داخل واکنشگاه روشن شد تا واکنش‌های فوتوکاتالیستی شروع شوند. در ادامه، در زمان‌های متفاوت از هوای داخل واکنشگاه با سرنگ^۱ گازبندی

طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، بازتاب انتشاری (UV-Vis DRS) تعیین شد.

بخش تجربی

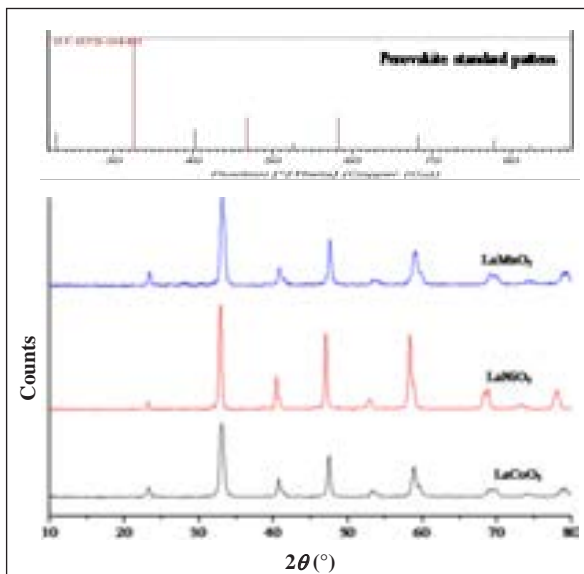
مواد و دستگاه‌ها

برای تهیه نانوپروسکیت‌ها از لاتانیم نیترات شش آب $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، منگنز نیترات چهار آب $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، کبالت نیترات شش آب $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و نیکل نیترات شش آب $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ استفاده شد. از سیتریک اسید یک آب $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$ همراه با اتیلن گلیکول برای انجام واکنش بسیار استری شدن استفاده و اتیل استات $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ به عنوان ترکیب آلی فرار در نظر گرفته شد که تمام آن‌ها ساخت شرکت مرک هستند. برای تأیید تشکیل ساختار پروسکیت در ترکیبات تهیه شده، پراش پرتو ایکس (D500 Ziemence/USA) به کار گرفته شد. همچنین، از الگوهای پراش پرتو ایکس و با معادله دبای-شرر اندازه بلورهای پروسکیت نیز تعیین شد. برای ریخت‌شناسی و تعیین اندازه ذرات پروسکیت‌های تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA\TESCAN-XMU) و عبوری استفاده شد. ویژگی نوری و کاف نوار پروسکیت‌ها نیز با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب انتشاری (Scinco, S4100-00-0701001U, Korea) تعیین شد.

تهیه نانوپروسکیت‌ها

نانوپروسکیت‌های LaNiO_3 و LaCoO_3 ، LaMnO_3 با روش سل-ژل تهیه شدند. در این روش، ابتدا مقادیر استوکیومتری از نمک‌های فلزات مورد نظر (۰٫۰۵ mol لاتانیم نیترات و ۰٫۰۵ mol منگنز نیترات یا کبالت نیترات یا نیکل نیترات) در حداقل مقدار آب مقطر حل و چند دقیقه هم‌زده شد. سپس، ۰٫۰۲ mol سیتریک اسید ۱ آب به محلول افزوده شد (به بیان دیگر، نسبت مولی سیتریک اسید به کل کاتیون‌ها برابر با ۲ بود). پس از چند دقیقه هم‌زدن، ۰٫۰۶۷ mol اتیلن گلیکول (با نسبت

علت یکنواخت نبودن ژل به‌دست آمده در اثر عدم هم‌زدن کامل در حین تهیه پروسکیت است. ولی با توجه به نتایج آزمون، این ناخالصی‌های جزئی تأثیری بر فعالیت فوتوکاتالیستی نگذاشته‌اند. با به‌کارگیری معادله دبای-شرر اندازه بلورهای پروسکیت‌های تهیه شده ۱۴ تا ۱۶ نانومتر تعیین شد.



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس پروسکیت‌های LaNiO_3 ، LaMnO_3 و LaCoO_3

ریخت‌شناسی و تعیین اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری

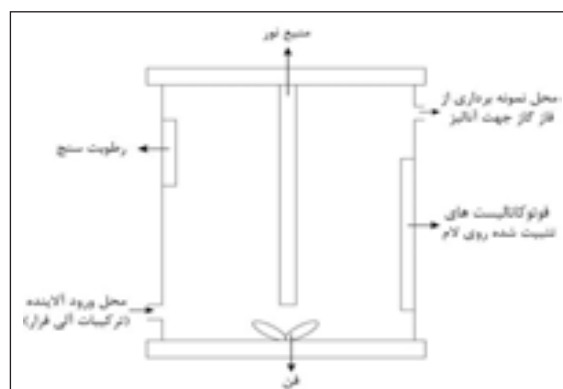
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به پروسکیت‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

تصاویر نشان می‌دهند که در همه پروسکیت‌ها ذرات کروی شکل بوده و اندازه ذرات نیز کمتر از ۵۰ نانومتر است. در نتیجه پروسکیت‌ها در مقیاس نانو هستند. بررسی دقیق‌تر نشان می‌دهد که در پروسکیت‌های LaMnO_3 و LaNiO_3 توزیع ذرات خوب و یکنواخت است اما در پروسکیت LaCoO_3 ذرات کمی متراکم هستند.

شده نمونه‌برداری و غلظت اتیل‌استات با سوانگاری^۱ گازی (GC) مجهز به آشکارساز FID و ستون OV-1 (طول ۱۰ متر، قطر ۰/۲۵ میل‌متر و ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر) تعیین شد. در هر آزمون از هوای داخل واکنشگاه، دو بار نمونه‌برداری و میانگین نتایج گزارش شده است. در نهایت، برای محاسبه درصد حذف اتیل‌استات از معادله ۱ استفاده شد.

$$\text{درصد حذف اتیل استات} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

که در آن، C_0 غلظت در زمان صفر (t برابر با صفر) و C_t غلظت در زمان نمونه‌برداری است.



شکل ۱ سامانه طراحی شده برای حذف اتیل‌استات با فرایند فوتوکاتالیستی

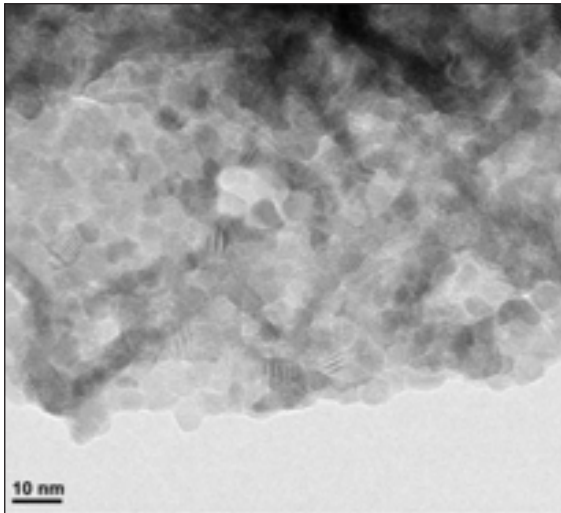
نتیجه ها و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس پروسکیت‌های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده، با الگوی پروسکیت همخوانی دارند. به بیان دیگر، LaNiO_3 ، LaMnO_3 و LaCoO_3 به‌صورت ساختار پروسکیتی با شبکه مکعبی بلوری شده‌اند [۹ تا ۱۱]. وجود مقدار کمی ناخالصی (مقایسه الگوها با الگوی استاندارد) به احتمال به

حدود ۱۰ نانومتر است.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری LaNiO_3

تعیین کاف انرژی با طیف سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب انتشاری طیف‌های بازتاب انتشاری نانوپروسکیت‌ها در شکل ۵ نشان داده شده‌اند.

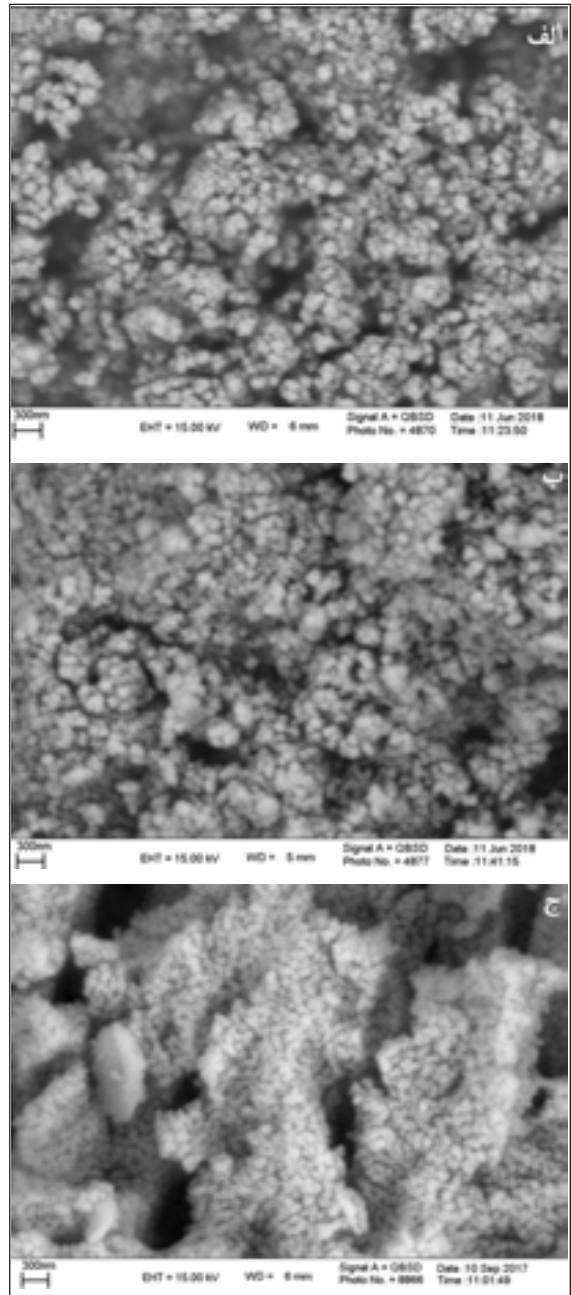
طیف‌های بازتاب انتشاری نانوپروسکیت‌ها (شکل ۵-الف) جذب قوی را در ناحیه نور مرئی نشان می‌دهند و این بیانگر این است که امکان انجام واکنش‌های فوتوشیمیایی تحت نور مرئی برای این نانوپروسکیت‌ها وجود دارد. کاف انرژی نانوپروسکیت‌ها برپایه شکل ۵-ب و معادله ۲ تعیین شد.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{bg})^2 \quad (2)$$

که در آن، α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور و E_{bg} کاف انرژی است. با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ و برون‌یابی قسمت خطی $(\alpha h\nu)^2$ تا صفر، کاف انرژی به‌دست می‌آید [۱۲]. همچنین، کاف انرژی را با معادله ۳ نیز می‌توان محاسبه کرد.

$$E_{bg} = 1240 / \lambda_{onset} \quad (3)$$

که در آن، λ_{onset} طول موج پیک مشخص است. برپایه شکل



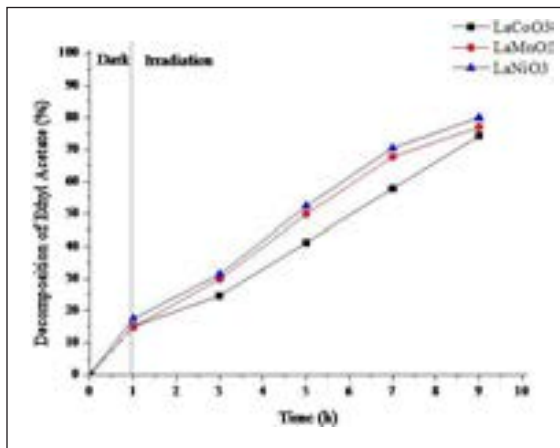
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی LaNiO_3 (الف)، LaMnO_3 (ب) و LaCoO_3 (ج)

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوپروسکیت LaNiO_3 را نشان می‌دهد. برپایه این شکل اندازه ذرات LaNiO_3

آزمون‌های فعالیت فوتوکاتالیستی

تأثیر نوع پروسکیت بر حذف فوتوکاتالیستی اتیل‌استات

ابتدا فعالیت فوتوکاتالیستی تمام نانوپروسکیت‌های تهیه شده در فرایند حذف آلاینده اتیل‌استات تحت نور فرابنفش بررسی و نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. در این فرایند غلظت آلاینده اتیل‌استات ppm ۱۰۰ و مقدار فوتوکاتالیست ۰٫۵۵ گرم انتخاب و از فوتوکاتالیست‌ها به صورت تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای استفاده شد.

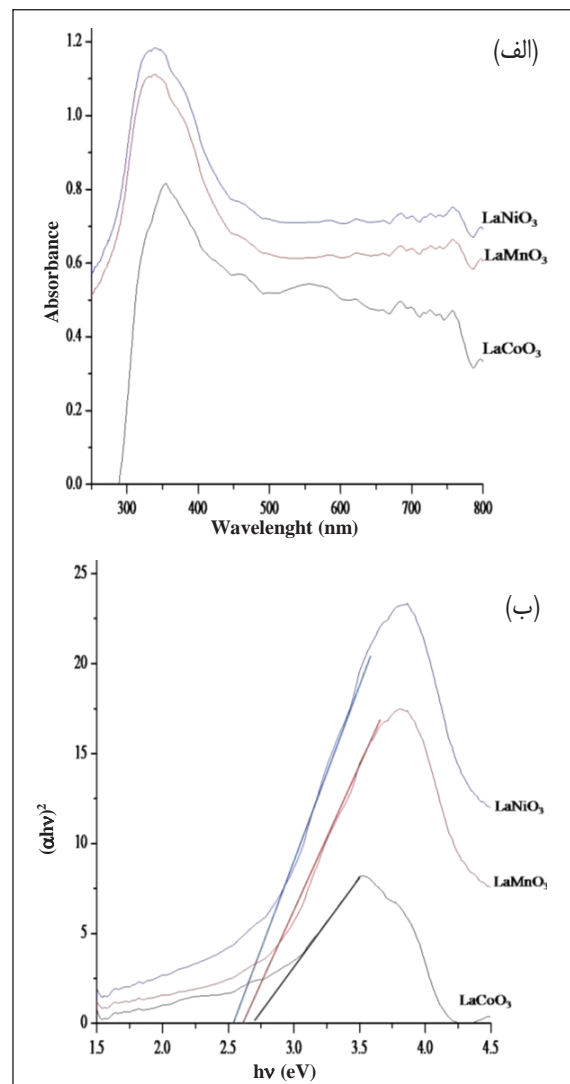


شکل ۶ درصد حذف آلاینده اتیل‌استات با نانوپروسکیت‌های LaNiO₃، LaCoO₃ و LaMnO₃ تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای تحت نور فرابنفش (غلظت آلاینده ppm ۱۰۰ و مقدار فوتوکاتالیست ۰٫۵۵ گرم)

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، تمام نانوپروسکیت‌ها در ناحیه فرابنفش فعالیت داشته و بسته به نوع فلز واسطه موجود در ساختار پروسکیت، فعالیت‌های نوری متفاوتی به دست می‌آید. ترتیب فعالیت فوتوکاتالیستی نانوپروسکیت‌ها برپایه ترتیب کاف انرژی آن‌ها بوده (شکل ۵) و LaNiO₃ بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد (۸۰٪ حذف اتیل‌استات). افزون بر آن، متراکم بودن ذرات در پروسکیت LaCoO₃ (مطابق با شکل ۳) باعث شده است که فعالیت آن کمتر از پروسکیت‌های LaNiO₃ و LaMnO₃ باشد.

نانوپروسکیت LaNiO₃ به‌عنوان فوتوکاتالیست بهینه انتخاب شده و در ادامه، با نانوپروسکیت LaNiO₃، تأثیر شرایط عملیاتی

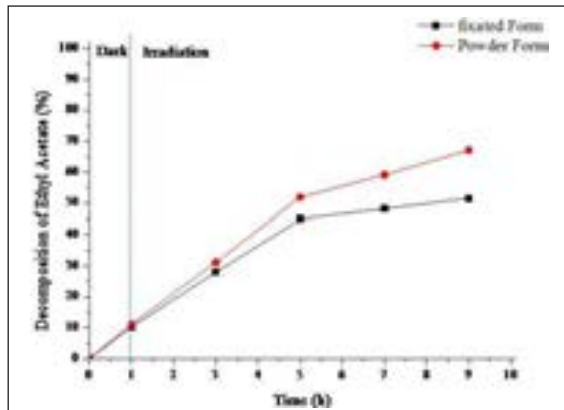
۵-ب، کاف انرژی نانوپروسکیت‌های LaNiO₃، LaMnO₃ و LaCoO₃ به ترتیب ۲٫۶۱، ۲٫۷ و ۲٫۷ به دست آمد. مقادیر کم کاف انرژی نشان می‌دهد که انتقال الکترون‌ها از تراز ظرفیت به تراز رسانش در این پروسکیت‌ها می‌تواند به راحتی انجام و در نتیجه این نانوپروسکیت‌ها بایستی عملکرد فوتوکاتالیستی خوبی داشته باشند. همچنین، LaNiO₃ به دلیل اینکه کمترین کاف انرژی را دارد، انتظار می‌رود که فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری نسبت به نانوپروسکیت‌های دیگر داشته باشد.



شکل ۵ طیف‌های بازتاب انتشاری LaNiO₃، LaMnO₃ و LaCoO₃ (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)

$$\frac{1}{2} Z f^2 \bar{N} = Z \frac{1}{4} \epsilon_0 \bar{N} \mu Z^2$$

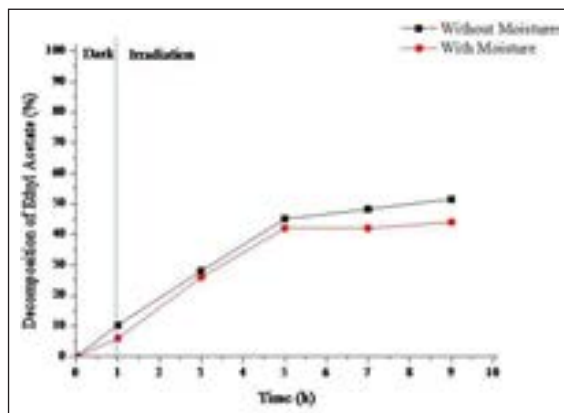
پودری دانست [۱۵]. از آنجایی که برای کاربرد در صنعت باید از فوتوکاتالیست‌های تثبیت شده استفاده کرد، بنابراین، بهتر است که در آزمون‌های فوتوکاتالیستی از LaNiO_3 به صورت تثبیت شده استفاده شود.



شکل ۸ درصد حذف آلاینده اتیل استات با نانوپروسکیت LaNiO_3 پودری و تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای تحت نور مرئی (غلظت آلاینده ۱۰۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست ۰٫۵۵ گرم)

تأثیر رطوبت بر فعالیت فوتوکاتالیستی

در مرحله بعدی، تأثیر اعمال رطوبت بر فعالیت فوتوکاتالیستی LaNiO_3 بررسی و نتایج در شکل ۹ نشان داده می‌شود.



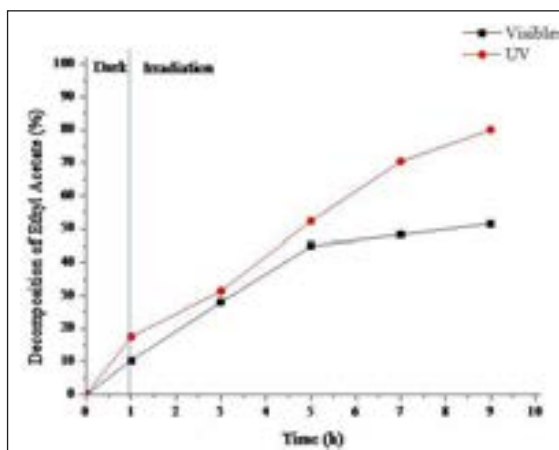
شکل ۹ درصد حذف آلاینده اتیل استات با نانوپروسکیت LaNiO_3 تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای تحت تشعشع نور مرئی در شرایط بدون رطوبت (رطوبت هوا ۱۰ RH٪) و با رطوبت (اعمال رطوبت ۴۰ RH٪)

بر پایه شکل ۹، درصد تخریب اتیل استات در حضور رطوبت

متفاوت مانند غلظت آلاینده، شکل فوتوکاتالیست، نوع منبع نور، مقدار رطوبت هوا و ... بر بازده حذف اتیل استات مورد بررسی قرار گرفت.

تأثیر نوع منبع نور بر فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نانوپروسکیت LaNiO_3 در حذف اتیل استات تحت نور مرئی و فرابنفش در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷ درصد حذف آلاینده اتیل استات با نانوپروسکیت LaNiO_3 تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای تحت نور فرابنفش و مرئی (غلظت آلاینده ۱۰۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست ۰٫۵۵ گرم)

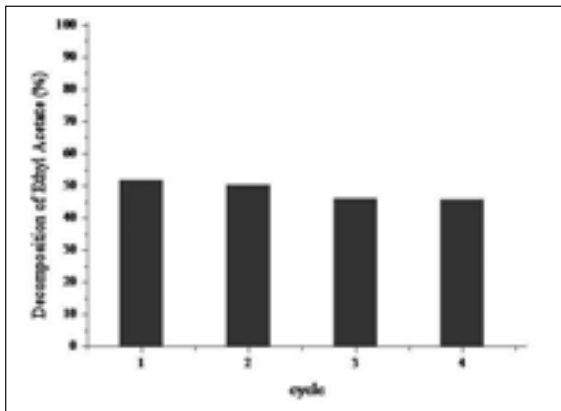
با توجه به شکل ۷، درصد حذف اتیل استات در نور مرئی (۵۲٪) کمتر از فرابنفش (۸۰٪) است و این به دلیل انرژی کمتر نور مرئی نسبت به نور فرابنفش است [۱۳ و ۱۴].

تأثیر شکل فوتوکاتالیست بر فعالیت آن

درصد حذف اتیل استات تحت نور مرئی با نانوپروسکیت LaNiO_3 پودری و تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای در شکل ۸ نشان داده شده است.

بر پایه شکل ۸ فعالیت LaNiO_3 در حالت پودری بیشتر بوده و با تثبیت آن بر بستر، فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. علت را می‌توان در آزادی عمل بیشتر فوتوکاتالیست در حالت

فوتوکاتالیستی خود را در اثر استفاده مکرر به مقدار قابل توجهی حفظ کرده است و این نشان می‌دهد که این نانوپروسکیت می‌تواند به دفعات مکرر استفاده شود، بدون اینکه فعالیت آن کاهش چشمگیری پیدا کند. این ویژگی از نظر اقتصادی و همچنین، زمان بسیار مقرون به صرفه و مفید است.



شکل ۱۱ درصد حذف آلاینده اتیل استات در حضور نانوپروسکیت LaNiO_3 تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای تحت نور مرئی طی ۴ چرخه (غلظت آلاینده ۱۰۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست ۰٫۵۵ گرم)

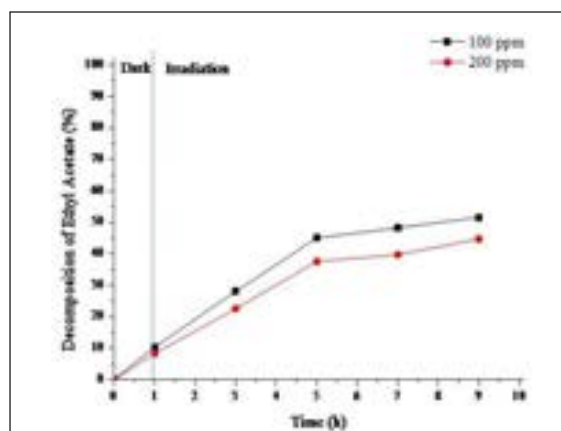
نتیجه گیری

کارایی بالای فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی باعث شده است که از این روش برای حذف انواع آلاینده‌ها استفاده شود. در این مقاله چند پروسکیت‌های لانتانیدی تهیه شده و پس از تثبیت شدن بر بستر، فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها در حذف آلاینده اتیل استات از هوا بررسی شد. نتایج آزمون فوتوکاتالیستی نشان داد که نانوپروسکیت LaNiO_3 بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارد و درصد حذف آلاینده اتیل استات با این نانوپروسکیت به ۸۰٪ تحت نور فرابنفش و ۵۲٪ تحت نور مرئی رسید. بررسی عامل‌های عملیاتی نشان داد که نانوپروسکیت LaNiO_3 قادر به حذف اتیل استات در غلظت‌های بالا و در حضور رطوبت نیز است. همچنین، LaNiO_3 فعالیت فوتوکاتالیستی خود را در اثر استفاده مکرر به مقدار قابل توجهی حفظ کرده و در نتیجه این نانوپروسکیت گزینه مناسبی برای صنعتی شدن است.

۴۴٪ و بدون اعمال رطوبت، ۵۲٪ است. با استناد به نتایج می‌توان گفت که رطوبت فعالیت پروسکیت را کمی کاهش داده است و این به علت اشغال شدن تعدادی از مکان‌های فعال کاتالیست با بخار آب است که باعث کاهش عملکرد فوتوکاتالیستی شد [۱۶].

تأثیر غلظت آلاینده

شکل ۱۰ درصد حذف اتیل استات با غلظت‌های متفاوت، در حضور نانوپروسکیت LaNiO_3 را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰ درصد حذف آلاینده اتیل استات با نانوپروسکیت LaNiO_3 تثبیت شده بر لام‌های شیشه‌ای تحت نور مرئی (غلظت آلاینده ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست ۰٫۵۵ گرم)

درصد حذف آلاینده اتیل استات با غلظت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm به ترتیب ۵۲٪ و ۴۵٪ به دست آمد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت آلاینده درصد حذف کمی کاهش می‌یابد [۱۷]، ولی می‌توان نتیجه گرفت که پروسکیت LaNiO_3 قادر به حذف غلظت بالای اتیل استات نیز است.

بررسی پایداری فوتوکاتالیست در اثر استفاده مکرر

پایداری نانوپروسکیت LaNiO_3 در حذف اتیل استات طی چهار چرخه بررسی شده و نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که نانوپروسکیت LaNiO_3 فعالیت

ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می کنند.

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه زنجان و حمایت تکمیلی

مراجع

- [1] Pham, T.D.; Lee, B.K.; Chemical Engineering Journal 307, 63-73, 2017.
- [2] Jansson, I.; Kobayashi, K.; Hori, H.; Sánchez, B.; Ohtani, B.; Suárez, S.; Catalysis Today 287, 22-9, 2017.
- [3] Tobaldi, D.; Piccirillo, C.; Rozman, N.; Pular, R.; Seabra, M.; Škapin, A.S.; Castro, P.M.; Labrincha, J.; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 330, 44-54, 2016.
- [4] Chen, Y.C.; Katsumata, K.; Chiu, Y.H.; Okada, K.; Matsushita, N.; Hsu, Y.J.; Applied Catalysis A: General 490, 1-9, 2015.
- [5] Hosseini, S.A.; Salari, D.; Niaei, A.; Oskoui, S.A.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, 1903-1909, 2013.
- [6] Grabowska, E.; Applied Catalysis B: Environmental 186, 97-126, 2016.
- [7] Chen, J.; He, Z.; Li, G.; An, T.; Shi, H.; Li, Y.; Applied Catalysis B: Environmental 209, 146-154, 2017.
- [8] Panahi, P.N.; Rasoulifard, M.H.; Hekmati, F.; Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 12, 1-16, 2019
- [9] Li, Y.; Yao, S.; Wen, W.; Xue, L.; Yan, Y.; Journal of Alloys and Compounds 491, 560-4, 2010.
- [10] Li, Y.; Yao, S.; Xue, L.; Yan, Y.; Journal of materials science 44, 4455-9, 2009.
- [11] Wang, L.; Pang, Q.; Song, Q.; Pan, X.; Jia, L.; Fuel 140, 267-74, 2015.
- [12] Wei, Y.; Zhang, X.; Xu, J.; Wang, J.; Huang, Y.; Fan, L.; Wu, J.; Applied Catalysis B: Environmental 147, 920-8, 2014.
- [13] Zhang, Y.; Tang, Z.R.; Fu, X.; Xu, Y.J.; Applied Catalysis B: Environmental 106, 445-52, 2011.
- [14] Ullah, R.; Sun, H.; Ang, H.M.; Tade, M.O.; Wang, S.; Separation and purification technology 89, 98-106, 2012.
- [15] Abbas, N.; Hussain, M.; Russo, N.; Saracco, G.; Chemical engineering journal 175, 330-40, 2011.
- [16] Katsumata, K.; Hou, X.; Sakai, M.; Nakajima, A.; Fujishima, A.; Matsushita, N.; MacKenzie, K.J.; Okada, K.; Applied Catalysis B: Environmental. 138, 243-52, 2013.
- [17] Moulis, F.; Krýsa, J.; Catalysis today 209, 153-8, 2013.

Synthesis and photocatalytic activity of lanthanide nanoperovskites for removal of ethyl acetate from polluted air

P. Nakhostin Panahi^{1,*}, M.H. Rasouli Fard², Z. Golami³, B. Farajmand⁴

1. Assistant prof. of applied chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran
2. Associate prof. of applied chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran
3. M.Sc. in applied chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran
4. Assistant prof. of analytical chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Received: April 2019, Revised: September 2019, Accepted: October 2019

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) contain a large and diverse group of chemicals that are very harmful for humans and the environment. Therefore, there is urgent need for removing these compounds. The goal of the present study is degradation of the ethyl acetate by photocatalytic process under UV and visible light irradiation. First, a series of lanthanide perovskite-type oxides (LaNiO_3 , LaMnO_3 and LaCoO_3) synthesized by sol-gel method and their physicochemical properties analyzed by XRD, SEM, TEM, and UV-Vis (DRS mode) spectroscopy. The XRD patterns confirmed the formation of perovskite-type oxides and the micrographs of SEM indicated that perovskite particles were nanosize with smaller size than 50 nm. The UV-visible absorption spectra of nanoperovskites also exhibited strong absorption at visible light region. The photocatalytic activity of nanoperovskites evaluated for the degradation of ethyl acetate and results showed that all nanoperovskites had a high performance in the removal of ethyl acetate and the LaNiO_3 showed the highest activity. In the next step, the effect of operating parameters such as concentration of pollutant, photocatalyst form, type of light source, and air humidity on the efficiency of ethyl acetate removal investigated.

Keywords: Nanoperovskite, Photocatalyst, Ethyl acetate