

اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با تیتانیم تتراایزوپروپوکسید و بررسی خواص نورکاتالیزوری آنها

لیلا مظاهری، سید مجتبی میرعابدینی*، مسعود اسفنده، شهلا پازکی فرد

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۹۰/۱۱/۲۳، پذیرش: ۹۱/۵/۱۱

چکیده

ابتدا نانوذرات سیلیکا با ترکیب تیتانیم تتراایزوپروپوکسید به روش دومرحله‌ای سل - ژل اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده با انجام آزمون‌های طیف‌سنجی FTIR، تجزیه گرموزن‌سنجی (TGA) و تجزیه عنصری EDAX ارزیابی و شناسایی شد. فعالیت نورکاتالیزوری نانوذرات اصلاح شده با بررسی مقدار تخریب نوری و بی‌رنگ شدن ماده رنگزای رودامین B (Rh.B)، به عنوان ترکیب مدل فعال نوری در آب مقطر بررسی شد. کاهش غلظت Rh.B با انجام طیف‌سنجی UV-Vis و مشاهدات چشمی اندازه‌گیری و ارزیابی شد. نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی FTIR، ایجاد پیوند شیمیایی Ti-O-Si را روی سطح نانوذرات سیلیکا تأیید کرد. نتایج آزمون TGA نشان داد، کاهش وزن نمونه اصلاح شده، به دلیل تخریب گروه‌های آلکوکسید ایجاد شده روی سطح SiO_2 است. مطابق با نتایج حاصل از تجزیه عنصری EDAX، وجود عناصر کربن و تیتانیم در ساختار نمونه اصلاح شده و همچنین کاهش مقدار اکسیژن دلیلی بر انجام برهم‌کنش‌های شیمیایی اصلاح سطح است. وجود کربن در ترکیب را می‌توان به وجود ترکیب ایزوپروپوکسید در ترکیب تیتاناتی مربوط دانست. بررسی‌ها نشان داد، با پیوندزنی TiO_2 روی سطح نانوذرات سیلیکا، جذب در ناحیه UV آنها افزایش می‌یابد. نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با ترکیب تیتاناتی، دارای خاصیت نورکاتالیزوری شده و در معرض تابش UV قابلیت تخریب نوری ماده رنگزای Rh.B را دارند. بدین ترتیب، با کاربرد نانوذرات سیلیکای اصلاح شده در پوشش‌های پلیمری، می‌توان خواص نورکاتالیزوری را در پوشش ایجاد کرد. نانوذرات سیلیکای اصلاح شده در مقایسه با نانوذرات TiO_2 ، خاصیت نورکاتالیزوری کمتری دارند، اما آسیب کمتری به ماتریس پلیمری وارد می‌کنند.

واژه‌های کلیدی

نانوذرات سیلیکا،
فعالیت نورکاتالیزوری،
تیتانیم دی‌اکسید،
اصلاح سطح،
رودامین B

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
sm.mirabedini@ippi.ac.ir

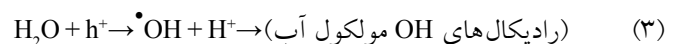
مقدمه

نیمه‌رساناهای نورکاتالیزور در فرایندهای مختلف شیمیایی، ذخیره‌سازی انرژی در سلول‌های خورشیدی، تولید هیدروژن، حذف آلاینده‌های مقاوم و سطوح خودتمیزشونده، کاربردهای عملی و فراوانی دارند [۱،۲]. خواص نورکاتالیزوری تیتانیم دی‌اکسید (TiO₂) به عنوان نیمه‌رسانا را نخستین بار در سال ۱۹۷۲ Fujishima و همکاران کشف کرده‌اند [۳]. TiO₂ به‌طور طبیعی در سه ساختار آاناتاز، روتیل و بروکیت در دسترس است [۴]. به دلیل پایداری ساختاری، ضریب شکست زیاد، خنثی بودن شیمیایی، تیتانیم دی‌اکسید با ساختار روتیل به‌طور گسترده در صنایع مختلفی از قبیل پلاستیک، غذایی، دارویی، کاغذ، چاپ و پوشش‌های سطح، به‌عنوان رنگدانه سفید استفاده می‌شود.

وقتی تیتانیم دی‌اکسید در معرض پرتوهای UV (طول موج کمتر از ۳۸۰ nm)، با انرژی معادل یا بزرگ‌تر از انرژی شکاف نواری قرار می‌گیرد، انرژی جذب‌شده، موجب برانگیختن الکترونی آن می‌شود. این ترکیب، به دلیل داشتن اختلاف انرژی کم (۳/۲ eV) بین ترازهای رسانش و ظرفیت، جفت الکترون-حفره (یک الکترون e در تراز رسانش و یک حفره h⁺ در تراز ظرفیت) ایجاد می‌شود (معادله ۱) [۴-۷]:



در اغلب موارد (به‌ویژه در ساختارهای روتیل و در غیاب یک الکترون گیرنده) بیشتر e⁻ها و h⁺ها مجدداً با هم ترکیب شده و انرژی جذب‌شده به شکل گرما آزاد می‌شود. اما، در برخی موارد (به‌ویژه در ساختارهای آاناتاز و در حالت ترکیب نشدن مجدد)، بارهای ایجاد شده به سطح مهاجرت می‌کنند. در سطح، h⁺ (حفره‌ها) با گروه‌های هیدروکسیل (OH) متصل به سطح و مولکول‌های آب (H₂O) جذب شده، واکنش داده و طبق معادله‌های زیر رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) را به وجود می‌آورند:

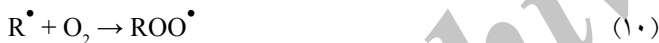
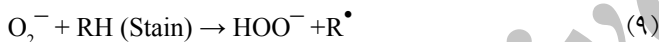
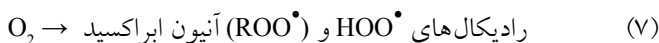


به‌طور کلی اکسیژن هوا به عنوان پذیرنده الکترون عمل کرده (طبق معادله ۴) و با به‌تله انداختن الکترون‌ها، از ترکیب مجدد آنها جلوگیری می‌کند و منجر به تشکیل یون‌های پراکسید (O₂^{•-}) و در نتیجه خنثی نگه‌داشتن ذره TiO₂ از لحاظ بار الکتریکی می‌شود. این رادیکال‌ها به‌سرعت به مولکول‌های آلی مجاور حمله می‌کنند [۴].

محصول نهایی واکنش کاهش، رادیکال‌های هیدروکسی (OH[•]) و هیدروپراکسی (HOO[•]) است:



رادیکال‌های هیدروکسی اکسندگی قوی هستند و طی فرایند نورکاتالیزوری می‌توانند با آلاینده‌های آلی و ذرات باکتری جذب‌شده روی سطح واکنش دهند. به بیان دیگر، رادیکال‌های پراکسید به سرعت به مولکول‌های آلی حمله می‌کنند و در نتیجه تمیز کردن سطح (احتراق سرد) با تبدیل مولکول‌های آلی به کربن دی‌اکسید (CO₂) و آب (H₂O) و سایر مواد (در حالت وجود ناچوراتم‌ها) در دمای معمولی انجام می‌شود:



تیتانیم دی‌اکسید (آاناتاز) در تهیه سطوح غیرپلیمری نورکاتالیزور آب‌دوست کاربرد گسترده‌ای دارد. اما به دلیل داشتن خواص نورکاتالیزوری، استفاده از آنها در پوشش‌های سطح، باعث تخریب ماتریس پلیمری و بروز پدیده گچی شدن می‌شود [۸،۹]. بنابراین، برای استفاده از تیتانیم دی‌اکسید (آاناتاز) در پوششی پلیمری، باید به نحوی خواص نورکاتالیزوری آن را کاهش یا تنظیم کرد.

اصلاح سطح تیتانیم دی‌اکسید، به منظور کاهش تخریب ماتریس پلیمری و دستیابی به پوشش‌های خودتمیزشونده، اهمیت ویژه‌ای دارد. در این باره تاکنون پژوهش‌های متنوع و گسترده‌ای انجام شده است [۱۰،۱۱]، اما هنوز تهیه پوشش‌های پلیمری خودتمیزشونده بادوام، با بهره‌گیری از سازوکار نورکاتالیزوری تیتانیم دی‌اکسید، به‌طور کامل حاصل نشده است. ایجاد لایه‌هایی مانند سیلیکا، آلومینا یا زیرکونیا روی سطح ذرات TiO₂، با قابلیت تشکیل اکسیدهای هیدراتی روی سطح و رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر تابش UV، در کاهش فعالیت نورکاتالیزوری می‌تواند مؤثر باشد [۸،۹].

تجربی

مواد

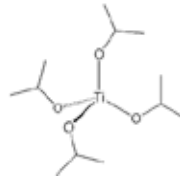
از نانوذرات سیلیکای آب دوست ایروسیل 200، نانوذرات تیتانیم دی اکسید ایروکسید P25، تتراایزوپروپیل ارتوتیتانات (TTIP) با خلوص ۹۹٪، رودامین B (Rh.B)، اتانول ۹۹٪ و کلریدریک اسید (HCl) ۳۷٪ محصول شرکت Merck استفاده شد. مشخصات مواد استفاده شده اصلی در این پژوهش در جدول ۱ آمده است.

دستگاهها

طیف سنج FTIR Bruker مدل Vertex 80 ساخت آلمان، دستگاه TGA مدل PL-150 ساخت شرکت Polymer Laboratories، دستگاه Instrument مدل INCA250 ساخت شرکت Oxford برای تجزیه عنصری EDAX، طیف نوری Shimadzu، UV-Vis مدل HD3200، دستگاه فراصوت دهی Bandelin مدل UV-1650-PC ساخت آلمان و دستگاه QUV-Spray مدل ساخت شرکت

با کاهش اندازه ذرات TiO_2 (از میکرو به نانو) می توان با مصرف کمتر این ماده، به خواص نورکاتالیزوری مطلوب دست یافت. اما نکته قابل توجه در کاربرد نانوذرات TiO_2 در ماتریس پلیمری (به ویژه پایه آبی) سختی فرایند پراکنش نانوذرات به شکل ترجیحاً تک ذره ای است. از آنجا که نانوذرات TiO_2 دارای انرژی سطحی و نسبت سطح به حجم زیاد و تمایل به ایجاد تجمع و توده هستند [۱۲]، همواره کاربرد آنها در ماتریس پلیمری چالش برانگیز است. بنابراین، با ایجاد خواص نورکاتالیزوری در سایر نانوذرات با قابلیت پراکنش بهتر، می توان به این مهم دست یافت [۱۳]. به همین منظور در این پژوهش، سطح نانوذرات سیلیکا با ترکیب تیتانیم تتراایزوپروپوکسید برای ایجاد خاصیت نورکاتالیزوری، همراه با قابلیت پراکنش مناسب نسبت به نانوذرات تیتانیم دی اکسید اصلاح شد. سپس، شناسایی نانوذرات اصلاح شده با روش های متداول، خواص نورکاتالیزوری نانوذرات سیلیکای اصلاح شده، نانوذرات TiO_2 اصلاح شده با ترکیب تری اتوکسی سیلان [۱۰]، در محلول آبی حاوی ماده رنگزای رودامین B پس از قرار گرفتن در شرایط محیطی شتاب یافته، بررسی شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد استفاده شده.

نام شیمیایی	نام تجاری یا ساختار شیمیایی	ترکیب شیمیایی	شرکت سازنده	مشخصات
نانوذرات سیلیکا	ایروسیل 200	SiO_2	Evonic Degussa GmbH (آلمان)	اندازه ذرات (nm) ۱۲ سطح مخصوص (m^2/g) ۲۰۰ چگالی ظاهری (g/cm^3) ۲/۱۴ تعداد هیدروکسیل بر نانومتر مربع ۴/۶
نانوذرات تیتانیم دی اکسید	ایروکسید P25	TiO_2	Evonic Degussa GmbH (آلمان)	اندازه ذرات (nm) ۳۰ سطح مخصوص (m^2/g) 50 ± 15 نسبت آنتاز به روتیل ۷۰-۸۵ به ۱۵-۳۰
رودامین B (Rh.B)	[۹-۲) کربوکسی فنیل) - ۶- دی اتیل آمینو - ۳ - زانتنیل دی ان] دی اتیل آمینو کلرید	$C_{28}H_{31}N_2O_3$	Ciba Geigy	حالت ظاهری انحلال پذیری در آب (g/L) ۵۰ وزن مولکولی (M_w) ۴۷۹/۰۲ دمای تجزیه ($^{\circ}C$) ۲۱۰-۲۱۱
تترا ایزوپروپیل ارتوتیتانات		$[(CH_3)_2CHO]_4Ti$	Sigma-Aldrich	وزن مولکولی (M_w) ۲۸۴/۲۳ چگالی (g/cm^3) ۰/۹۵۵ دمای ذوب ($^{\circ}C$) ۱۸-۲۰ دمای جوش ($^{\circ}C$) ۲۳۲ خلوص (%) ۹۹

سوکسله شد و در نهایت با قراردادن درون گرم‌خانه خلأ با دمای 80°C به مدت ۲۴ h خشک شد:

$$W_{\text{TTIP}} = (S_{\text{SiO}_2} \times W_{\text{SiO}_2} \times M_{\text{TTIP}} \times N_{\text{OH}} \times 10^{18}) / N_A \quad (11)$$

W_{TTIP} و M_{TTIP} به ترتیب وزن جرمی و وزن مولکولی TTIP، W_{SiO_2} و S_{SiO_2} به ترتیب وزن جرمی و مساحت سطح نانوذرات سیلیکا و N_{OH} تعداد گروه‌های OH است.

بررسی فعالیت نورکاتالیزوری نانوذرات آماده‌سازی شده

فعالیت نورکاتالیزوری نمونه‌های آزمون، با بررسی تخریب ماده رنگزای Rh.B در معرض تابش پرتوهای UV و در زمان‌های مختلف بررسی شد. برای جلوگیری از جذب نور (به‌ویژه در ناحیه UV) به وسیله نانوذرات اطراف ظروف حاوی پراکنش‌های نانوذرات با ورق آلومینیمی کاملاً پوشانده شد. سپس، پراکنش‌های کلوییدی تهیه شده هم‌زمان در معرض تابش UV در دستگاه QUV قرار گرفتند و در محدوده‌های زمانی ۳۰ تا ۷۲۰ min از شروع تابش UV از آنها تصویربرداری شد. از دستگاه QUV با لامپ‌های UVA با طول موج ۳۴۰ nm و توان 0.89 W.m^{-2} در دمای 45°C استفاده شد. افزون بر این، در زمان‌های مختلف از پراکنش‌های مختلف نمونه‌برداری شده و تغییرات محورهای رنگی Rh.B در اثر تابش UV بررسی شد. در پایان زمان پرتودهی نیز نانوذرات موجود در پراکنش به وسیله دستگاه مرکزگریز با سرعت ۷۰۰۰ rpm جداسازی شد و مقدار جذب UV-Vis محلول‌های نهایی با استفاده از طیف‌نورسنج در محدوده عدد موجی ۲۰۰-۷۰۰ nm اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

شناسایی نانوذرات

در شکل ۱ نتایج طیف‌سنجی FTIR نمونه اصلاح‌شده ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)، SiO_2 و ترکیب TTIP نشان داده شده است و در جدول ۲ پیک‌های شاخص جذبی آنها آمده است. پیک‌های جذبی مشاهده شده در محدوده 1610 و 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH می‌توان به جذب فیزیکی آب روی سطح نانوذرات مربوط دانست [۱۰، ۱۴، ۱۵]. در طیف FTIR نمونه اصلاح‌شده ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) علاوه بر پیک‌های مزبور، در ناحیه 931 cm^{-1} پیک کوچکی دیده می‌شود که احتمال می‌رود، مربوط به پیوند کششی نامتقارن Ti-O-Si باشد. البته

Q-Panel به کار گرفته شد.

روش‌ها

برهم‌کنش‌های احتمالی ترکیب TTIP با گروه‌های هیدروکسیل سطح نانوذرات، با طیف‌سنجی FTIR و روش DRIFT در محدوده عدد موجی $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ و تعداد ۲۰ پویش و حساسیت 4 cm^{-1} بررسی شد. مقدار جذب شیمیایی یا فیزیکی ترکیب TTIP روی سطح نانوذرات با آزمون گرم‌اوزن‌سنجی (TGA) در دمای 25°C تا 700°C زیر جو نیتروژن با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ارزیابی شد. عناصر موجود در نانوذرات اصلاح‌شده، به روش تجزیه عنصری EDAX با استفاده از دستگاه Instrument به روش نقشه‌برداری نقطه‌ای (dot mapping) معین شد.

فعالیت نورکاتالیزوری نمونه‌های آزمون در معرض تابش پرتوهای UV بررسی شد. بدین منظور، جذب نوری پراکنش‌های با غلظت 0.02 g/L حاوی تیتانیوم دی‌اکسید P25، سیلیکای اصلاح‌شده و اصلاح‌شده با ترکیب TTIP با طیف‌نورسنج UV-Vis در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد. برای این کار، ۵۰ mg نانوذرات در ۵۰ mL آب مقطر حاوی 0.025 g/L ماده رنگزای Rh.B تحت فرایند فراصوت‌دهی با دستگاه فراصوت با کاونده KE-76 و توان ۷۰٪ به مدت ۱۵ min پراکنش شد.

آماده‌سازی سطح نانوذرات

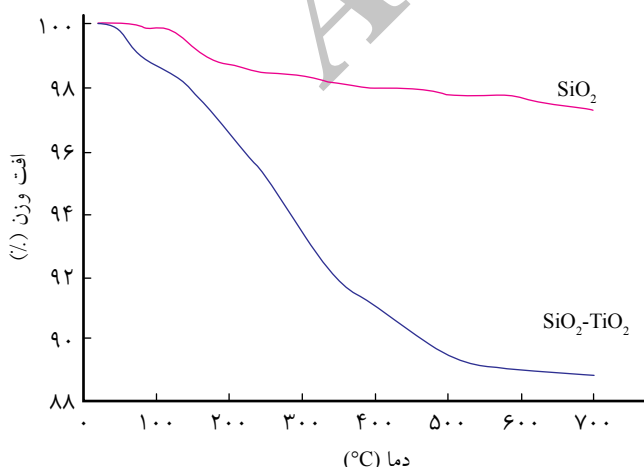
ابتدا ۱ g نانوذرات سیلیکا در ۳۰ mL اتانول، با استفاده از دستگاه فراصوت به مدت ۳۰ min پراکنده شد. سپس، $1/92 \text{ mL}$ آب مقطر برای آبکافت گروه‌های آلکوکسید TTIP به مخلوط افزوده و $1/96 \text{ mL}$ ترکیب ارتوتیتانات (به دست آمده از معادله ۱۱ [۱۰]) به مدت ۲ h و به آرامی به پراکنش سیلیکا در مخلوط آب و الکل اضافه شد. پراکنش با افزودن چند قطره HCl در حدود ۲-۱ تنظیم شد. نسبت مولی $\text{TTIP}:\text{SiO}_2$ و $\text{TTIP}:\text{H}_2\text{O}$ به ترتیب ۴:۱ و ۱:۱۶ منظور شد. مخلوط حاصل به مدت ۱ h در دمای 80°C تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار داده شد تا آبکافت گروه‌های آلکوکسید انجام شود. سپس، pH مخلوط را با افزودن محلول سدیم هیدروکسید ۲ مولار به حدود ۳-۴ (بالای نقطه ایزوالکتریک SiO_2) رسانده و به مدت ۳ h دیگر در دمای 80°C فرایند بازروانی انجام شد. محلول به دست آمده به مدت ۳۰ min در عملیات مرکزگریز قرار گرفت و ژل (ترکیب) حاصل چند مرتبه (حداقل سه مرتبه) با اتانول شست‌وشو شد. برای اطمینان از شست‌وشوی کامل و حذف ترکیبات تیتاناتی TTIP واکنش نداده، محصول به مدت ۱۲ h در دمای 80°C با اتانول

جدول ۲- پیک‌های جذبی شاخص نمونه‌های آزمون حاصل از طیف‌سنجی FTIR [۱۰،۱۴،۱۵].

گروه عاملی	عدد موجی (cm ⁻¹)
ارتعاش کششی Ti-O-Si	۹۳۱
ارتعاش کششی متقارن گروه‌های -CH ₂ - و -CH ₃	۲۸۶۴ و ۲۹۲۴
ارتعاش کششی نامتقارن گروه‌های آلکیل -CH ₂ - و -CH ₃	۲۹۶۶
ارتعاش کششی گروه‌های OH-	۱۶۱۰ و ۳۴۰۰
کششی نامتقارن Ti-O	۶۰۰-۴۰۰
کششی نامتقارن Si-O-Si	۱۱۰۰

نشان داده شده است. می‌توان دو ناحیه کلی افت وزنی را در نتایج TGA برای نمونه‌های مختلف تحت آزمون در نظر گرفت، ناحیه اول به محدوده دمایی ۲۱۰-۲۵۰°C مربوط می‌شود. علت افت وزنی در این ناحیه را می‌توان به حذف یا خروج مولکول‌های آب مربوط دانست که به‌طور فیزیکی جذب سطحی نانوذرات سیلیکا شده‌اند. این کاهش وزن برای نمونه‌های SiO₂ و SiO₂-TiO₂ به ترتیب ۱/۳ و ۳/۵ درصد است. افزایش جذب آب برای نانوذرات اصلاح شده SiO₂-TiO₂ می‌تواند نشان‌دهنده پیوند بین ترکیب تیتاناتی با سطح سیلیکا باشد (به دلیل وجود گروه‌های OH روی سطوح SiO₂ و TiO₂).

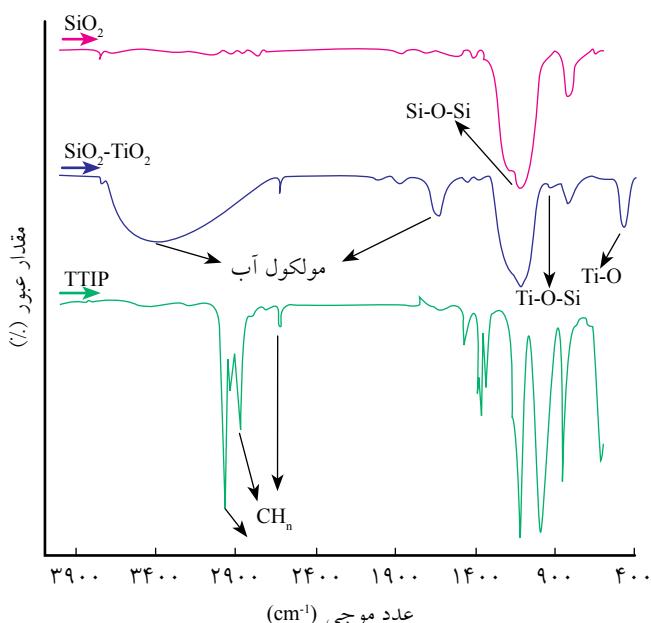
افت وزنی دوم در محدوده دمایی ۷۰۰-۲۱۰°C برای نمونه‌های SiO₂ و SiO₂-TiO₂ به ترتیب ۱/۴ و ۷/۴ درصد مشاهده می‌شود. این کاهش وزن نمونه‌ها را می‌توان ناشی از تجزیه گروه‌های آلکوکسید آبکافت‌نشده موجود روی سطح TiO₂ یا تراکم گروه‌های هیدروکسیل روی سطح SiO₂ (Si-OH) و سطح TiO₂ (Ti-OH) دانست.



شکل ۲- گرماوزن‌سنجی نانوذرات SiO₂ و SiO₂-TiO₂.

در ناحیه حدود ۹۵۰-۹۳۰ cm⁻¹ نیز دارای پیک جذبی است که به Si-OH نسبت داده شده است [۱۵]. با وجود این، پیوند Si-OH پس از گرمادهی در ۶۰۰°C ناپدید می‌شود، درحالی‌که پیک مربوط به Ti-O-Si باقی می‌ماند، بنابراین پیک مزبور را می‌توان به پیوند Ti-O-Si نسبت داد [۱۶]. در طیف FTIR ترکیب TTIP پیک‌های موجود در نواحی ۲۸۶۴، ۲۹۲۴، و ۲۹۶۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش پیوندهای گروه‌های آلکیل -CH₂- و -CH₃ است [۱۴،۱۵]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این پیک‌ها در طیف نمونه‌های اصلاح شده بسیار ضعیف ظاهر شده‌اند. این موضوع می‌تواند حاکی از باقی ماندن گروه‌های آلکوکسید واکنش نداده در ترکیب TTIP باشد [۱۴]. با توجه به ظهور پیک Ti-O-Si در طیف FTIR نمونه SiO₂-TiO₂، می‌توان احتمال داد که TiO₂ روی سطح سیلیکا پیوندخورده است.

در آزمون گرماوزن‌سنجی، تغییرات وزن نمونه آزمون در برابر تغییرات دما معین می‌شود. با محاسبه اختلاف وزن در نمودارهای نمونه‌های اصلاح نشده و اصلاح شده، می‌توان درصد وزنی پیوندخوردن یا جذب فیزیکی ترکیب تیتاناتی را روی SiO₂ به دست آورد. برای اطمینان از زدوده شدن کامل ترکیب تیتاناتی جذب سطحی شده روی نمونه‌های آزمون، شست‌وشوی نمونه‌ها به روش سوکسله و به مدت ۱۲ h با اتانول انجام شد. پیش از شروع آزمون TGA و نیز برای رفع رطوبت‌های جذب شده، نمونه‌های آزمون به مدت ۳ h در دمای ۱۰۰°C قرار داده شد. در شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون گرماوزن‌سنجی برای نانوذرات اولیه سیلیکا و ذرات اصلاح شده



شکل ۱- نتایج طیف‌سنجی FTIR نانوذرات SiO₂، SiO₂-TiO₂ و TTIP.

جدول ۳- ترکیب درصد اتمی و وزنی عناصر مختلف موجود در ذرات سیلیکای اصلاح شده و اصلاح نشده به دست آمده از روش EDAX.

درصد وزنی				درصد اتمی				کد نمونه
C	Ti	O	Si	C	Ti	O	Si	
.	.	۵۵/۱۱	۴۴/۸۹	.	.	۶۸/۳۱	۳۱/۶۹	سیلیکا
۲/۷۹	۱۸/۰۱	۵۰/۳۸	۲۵/۱۴	۴/۸۸	۷/۸۹	۶۶/۱۱	۱۸/۷۹	SiO ₂ -TiO ₂

بررسی فعالیت نورکاتالیزوری

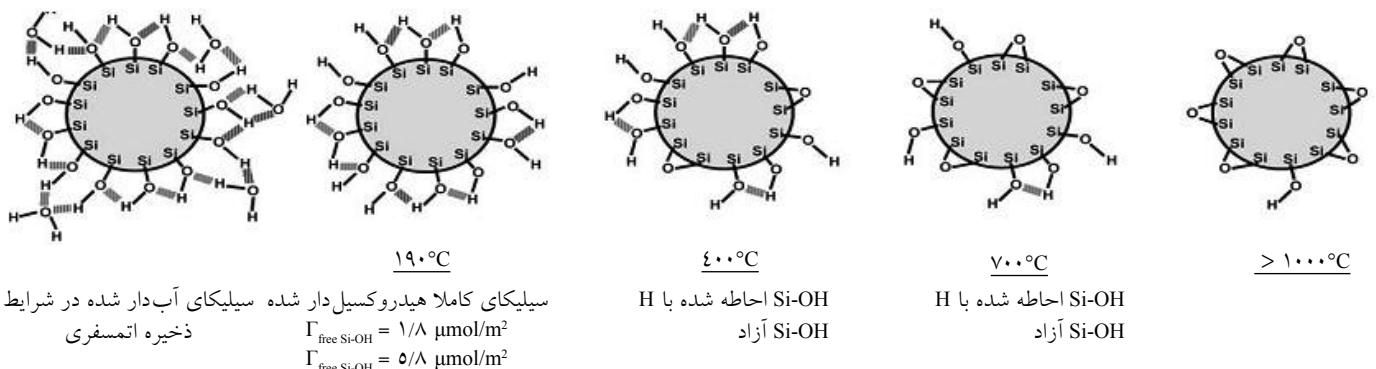
نتایج طیف سنجی UV-Vis پراکنش آبی نانوذرات SiO₂، SiO₂-TiO₂ و TiO₂ در شکل ۴ نشان داده است. نتایج نشان می‌دهد، جذب نانوذرات سیلیکا در ناحیه UV، حدود ۰/۱ درصد است و پس از اصلاح مقدار جذب در این ناحیه به حدود سه برابر افزایش یافته و به ۰/۳ درصد می‌رسد، اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا با ترکیب تیتاناتی، موجب تشکیل TiO₂ (جذب فیزیکی یا شیمیایی) روی سطح سیلیکا شده و باعث افزایش جذب در ناحیه UV می‌شود. این موضوع می‌تواند تأییدی دیگر بر وجود TiO₂ در نانوذرات اصلاح شده باشد، درحالی‌که مقدار جذب در ناحیه UV برای نانوذرات تیتانیم حدود ۱/۲ درصد است.

تخریب نورکاتالیزوری ماده رنگزای رودامین B

در شکل ۵، نمونه‌های آزمون در زمان‌های مختلف قرارگرفتن در معرض پرتوهای UV به طور چشمی مشاهده می‌شود. همان‌طور که دیده می‌شود، محلول حاوی نانوذرات سیلیکا هیچ تغییر رنگی در مدت زمان قرارگرفتن در برابر پرتو فرابنفش ندارد. این موضوع می‌تواند ناشی از نداشتن خاصیت نورکاتالیزوری نانوذرات سیلیکا در محلول حاوی ماده رنگزا باشد. همچنین مشاهده شد، با اصلاح سطح به وسیله ترکیب تیتاناتی، ذرات سیلیکا خاصیت نورکاتالیزوری پیدا کرده و با وجود کندشدن روند از بین رفتن فام Rh.B نسبت به پراکنش

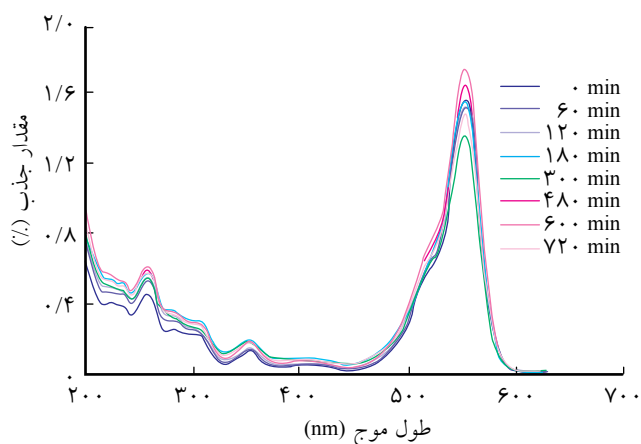
دانست [۱۷، ۱۸]. Airoldi و De Farias گزارش کرده‌اند، گروه‌های سیلانول (Si-OH) به اندازه‌ای پایدارند که تنها در دماهای بیش از ۵۰۰°C دی‌هیدروکسیل‌دار می‌شوند [۱۹]. در مطالعات Dugas نشان داده شده است که بیشتر آب جذب سطح شده در دمای حدود ۲۰۰°C خارج می‌شود و فقط گروه‌های سیلانول در سطح باقی می‌ماند. در دمای ۴۵۰-۵۰۰°C با تراکم تمام سیلانول‌های مجاور یکدیگر، مولکول آب ایجاد می‌شود. در شکل ۳ رفتار هیدروکسیل‌های سطح سیلیکا با افزایش دما به طور نمادی نشان داده شده است [۲۰]. از نتایج به دست آمده از آزمون TGA می‌توان این گونه استنباط کرد که کاهش وزن نمونه اصلاح شده، به دلیل تخریب گروه‌های آلکوکسید موجود روی سطح SiO₂ است.

عناصر موجود در نمونه‌ها با آزمون تجزیه عنصری EDAX به روش نقشه‌برداری نقطه‌ای، شناسایی و معین شد. در جدول ۳ نتایج حاصل از این آزمون برای نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. با توجه به اینکه سیلیکا فقط عناصر اکسیژن و سیلیسیم دارد و همچنین با در نظر گرفتن ساختار مولکولی و عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب تیتاناتی (اکسیژن، تیتانیم و کربن) وجود عناصر کربن و تیتانیم در ساختار نمونه اصلاح شده و نیز کاهش مقدار اکسیژن می‌تواند شاهدهی بر وقوع واکنش اصلاح شیمیایی باشد. وجود کربن در ترکیب را می‌توان در نتیجه وجود ترکیب ایزوپروپوکسید در ترکیب تیتاناتی مربوط دانست.

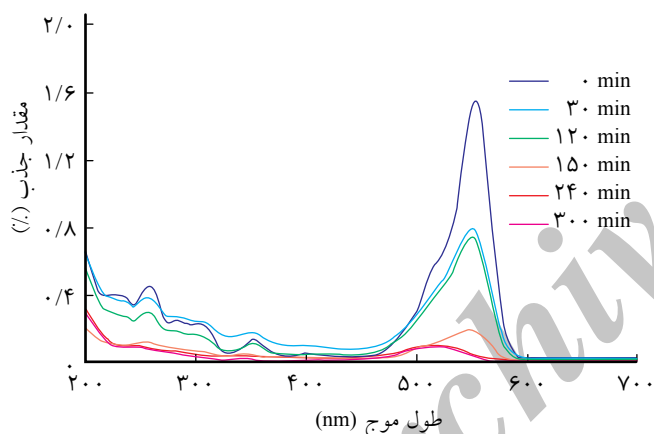


شکل ۳- تصاویر رفتار نمادی گروه‌های هیدروکسیل‌های سطح سیلیکا در اثر افزایش دما [۲۰].

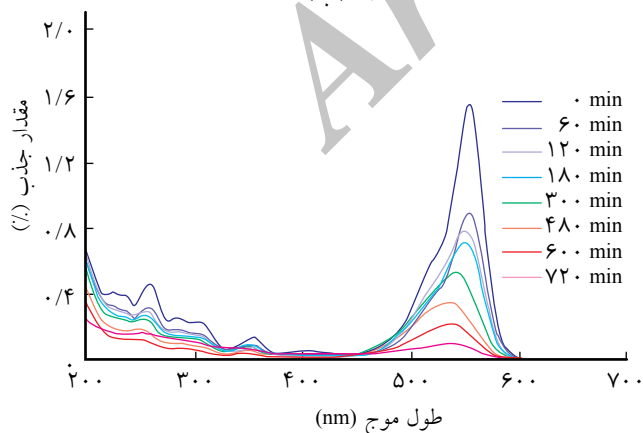
Rh.B در اثر قرارگرفتن محمول‌های آبی حاوی نانوذرات پیش و پس از اصلاح سطحی در معرض پرتو فرابنفش، مقدار جذب محمول‌های رنگی با استفاده از طیف‌نورسنج در محدوده طول موج ۲۰۰-۷۰۰ nm اندازه‌گیری شد [۲۱]. طیف جذبی پراکنش آبی حاوی ماده رنگزای



طول موج (nm)
(الف)

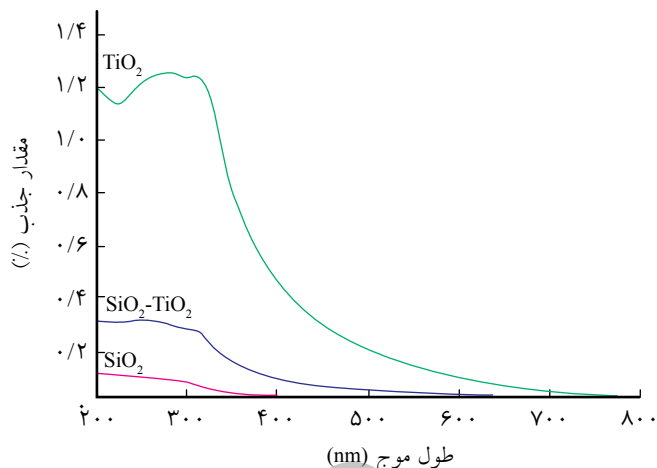


طول موج (nm)
(ب)



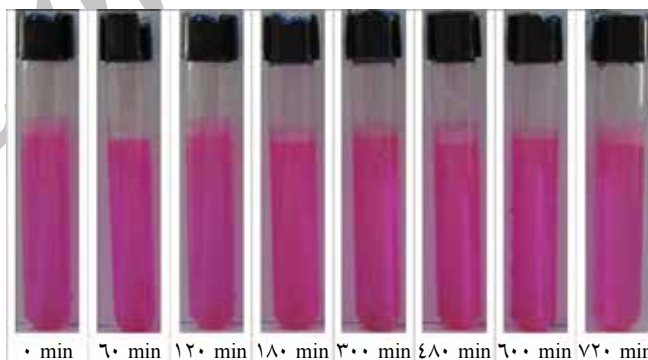
طول موج (nm)
(ج)

شکل ۶- جذب محلول آبی رودامین B با وجود ذرات مختلف: (الف) SiO_2 ، (ب) TiO_2 و (ج) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

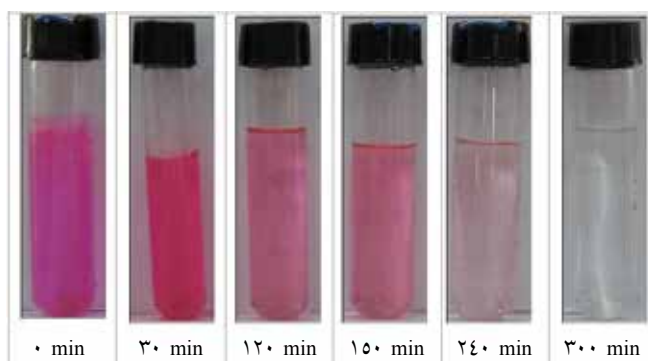


شکل ۴- طیف UV-Vis پراکنش کلوییدی نانوذرات در آب ۰/۰۲ g/L.

حاوی P25، فام صورتی پراکنش حاوی سیلیکای اصلاح شده، پس از ۷۲۰ min، تقریباً از بین رفته است. به عبارت دیگر، با انجام فرایند اصلاح سطحی نانوذرات سیلیکا با ترکیب تیتاناتی، سرعت تخریب نورکاتالیزوری ماده رنگزای Rh.B نسبت به سیلیکای اصلاح نشده افزایش می‌یابد. افزون بر این، برای بررسی کمی سرعت تغییر فام



(الف)



(ب)

شکل ۵- تصاویر تغییر رنگ محلول‌های آبی حاوی Rh.B و نانوذرات مختلف: (الف) SiO_2 و (ب) TiO_2 در اثر قرارگرفتن در معرض تابش پرتو فرابنفش در زمان‌های مختلف.

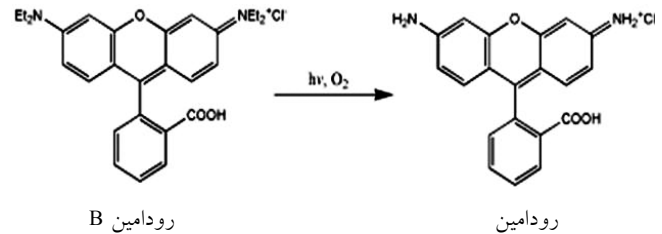
بی‌رنگ شدن Rh.B نشان داده شده است. برای تخریب Rh.B ابتدا پرتوهای فرابنفش به وسیله سطح TiO_2 جذب سطحی شده و در اثر آن، مولکول‌های TiO_2 با UVA برانگیخته نوری می‌شود و جفت الکترون - حفره به وجود می‌آید. در سطح، حفره‌ها با گروه‌های هیدروکسیل متصل به سطح و مولکول‌های آب، واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل را به وجود می‌آورند. رادیکال‌های هیدروکسی طی فرایند نورکاتالیزوری می‌توانند با ماده رنگزای Rh.B جذب سطحی شده روی سطح نانوذرات، واکنش دهند.

نتیجه گیری

برای ایجاد خواص نورکاتالیزوری، سطح نانوذرات سیلیکا با ترکیب تیتانیم ایزوپروپوکسید (TTIP) اصلاح شد. برهم کنش‌های فیزیکی و شیمیایی بین نانوذرات سیلیکا و ترکیب تیتاناتی TTIP با انجام آزمون‌های مختلف طیف‌سنجی TGA، FTIR و EDAX بررسی شد. نتایج آزمون‌های شناسایی، تشکیل پیوند شیمیایی Ti-O-Si را روی سطح نانوذرات سیلیکا نشان داد. در پراکنش آبی نانوذرات نیز مشاهده شد، با افزودن TiO_2 روی سطح نانوذرات سیلیکا، جذب در ناحیه UV افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد، نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با ترکیب تیتاناتی TTIP، دارای خاصیت نورکاتالیزوری شده و در معرض تابش پرتوهای فرابنفش موجب تخریب ماده رنگزای Rh.B می‌شوند. در مقایسه با نانوذرات TiO_2 ، نانوذرات سیلیکا خاصیت نورکاتالیزوری کمتری دارند، اما با کاربرد آنها در پوشش‌های پلیمری، علاوه بر دست‌یابی به پراکنش مناسب، با خواص نورکاتالیزوری ضعیف‌تر آسیب کمتری به ماتریس پلیمری وارد می‌شود.

مراجع

- Mo J., Zhang Y., Xu Q., and Zhao R., Photocatalytic Purification of Volatile Organic Compounds in Indoor air: A Literature Review, *Atmospheric Env.*, **43**, 2229-2246, 2009.
- Ting Y., *Structuring and Functionalisation of Titania*, PhD Thesis, Massey University, Palmerston North, New Zealand, 2008.
- Fujishima A. and Honda K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, **238**, 37-38, 1972.
- Winkler J., *Titanium Dioxide*, Vincentz Verlag, 2003.
- Parkin I.P. and Palgrave R.G., Self-cleaning Coatings, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1689-1695, 2005.
- Bahava R., *Synthesis and Photocatalysis Study of Brookite Phase Titanium Dioxide Nanoparticles*, MSc Thesis, Clemson University, 2007.
- Hashimoto K., Irie H., and Fujishima A., TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japan. J. Appl. Phys.*, **44**, 8269-8285, 2005.



شکل ۷- N-اتیلن زدایی رودامین B به رودامین [۱۰].

Rh.B در معرض تابش UVA با وجود نانوذرات TiO_2 , SiO_2 و SiO_2 - TiO_2 در شکل ۶ نشان داده شده است.

طبق شکل ۶-الف، مقدار جذب محلول‌های حاوی نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده، تغییر قابل توجهی با افزایش زمان در معرض پرتوهای فرابنفش، نداشته است. به عبارت دیگر، فام آنها با افزایش زمان پرتودهی تغییر نمی‌کند (پیک جذب حداکثر Rh.B نیز تغییر خاصی نداشته است). همان‌طور که در شکل ۶-ب مشاهده می‌شود، مقدار جذب حداکثر ماده رنگزای Rh.B (در 554 nm) به تدریج و در معرض تابش UVA با گذر زمان، کاهش می‌یابد که این موضوع در اثر کاهش غلظت Rh.B است [۱۰، ۲۱]. با مقایسه شکل‌های ۶-ب و ج می‌توان دریافت، با اصلاح سطحی سیلیکا با ترکیب تیتاناتی روند کاهش جذب حداکثر (کاهش شدت پیک شاخص Rh.B، در اثر کاهش غلظت و تخریب نورکاتالیزوری Rh.B) نسبت به مخلوط حاوی نانوذرات TiO_2 کند شده است. در حقیقت، طی تابش UVA، Rh.B می‌تواند تبدیل به محصول واسطه‌ای شود که هیچ جذبی در ناحیه UV-Vis ندارد [۱۰، ۲۱]. همان‌طور که در شکل ۶-ج مشاهده می‌شود، علاوه بر کاهش مقدار پیک جذب حداکثر، تغییر پیک جذب حداکثر به سمت 498 nm نیز مشاهده می‌شود که به آن جابه‌جایی آبی (blue shift) هم گفته می‌شود. در این جابه‌جایی طی N-اتیلن زدایی (N-deethylation) ماده رنگزای Rh.B، به ترکیب بی‌رنگ اصلی‌ترین فرایند واسطه سفیدکنندگی نوری Rh.B تبدیل می‌شود. در شکل ۷، واکنش ترکیب و

8. Siddiquey I.A., Furusawa T., Sato M., and Honda K., Control of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles by Silica Coating with Polydiethoxysiloxane, *Dye. Pigm.*, **76**, 754-775, 2008.
9. Siddiquey I.A., Ukaji E., and Furusawa T., The Effects of Organic Surface Treatment by Methacryloxypropyltrimethoxysilane on the Photostability of TiO₂, *Mater. Chem. Phys.*, **105**, 162-168, 2007.
10. Pazokifard S., Mirabedini S.M., Esfandeh M., Mohseni M., and Ranjbar Z., Silane grafting of TiO₂ Nanoparticles: Dispersibility and Photoactivity in Aqueous Solutions, *Surf. Interface Anal.*, **44**, 41-47, 2012.
11. Mirabedini A., Mirabedini S.M., Babalou A.A., and Pazokifard S., Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂/SiO₂ Nanocomposite in an Aqueous Solution and Acrylic-based Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **72**, 453-460, 2011.
12. Sabzi M., Mirabedini S.M., Zohuriaan-Mehr J., and Atai M., Surface Modification of TiO₂ Nano-particles with Silane Coupling Agent and Investigation of its Effect on the Properties of Polyurethane Composite Coating, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 222-228, 2009
13. Mazaheri L., Mirabedini S.M., Esfandeh M., and Pazokifard S., Preparation and Photocatalytic Characterization of TiO₂-SiO₂ Nanocomposite, *4th International Color and Coatings Congress (ICCC 2011)*, Tehran, Iran, November 22-24, 2011.
14. Burgos, M. and Langlet M., The Sol-Gel Transformation of TIPT Coatings: A FTIR Study, *Thin Solid Films*, **349**, 19-23, 1999.
15. Zeitler V.A. and Brown C.A., The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1174-1177, 1957.
16. Lidén E., Bergström L., Persson M., and Carlsson R., Surface Modification and Dispersion of Silicon Nitride and Silicon Carbide Powders, *J. Eur. Ceramic Soc.*, **7**, 361-368, 1991.
17. Zhao L., Yu J., and Cheng B., Preparation and Characterization of SiO₂/TiO₂ Composite Microspheres with Microporous SiO₂ Core/Mesoporous TiO₂ Shell, *J. Solid State Chem.*, **178**, 1818-1824, 2005.
18. Lee J.W., Hong K., Kim W.S., and Kim J., Effect of HPC Concentration and Ultrasonic Dispersion on the Morphology of Titania-Coated Silica Particles, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 609-614, 2005.
19. Ek S., Determination of the Hydroxyl Group Content in Silica by Thermogravimetry and a Comparison with ¹H MAS NMR Results, *Thermochimica Acta*, **379**, 201-212, 2001.
20. Dugas V. and Chevalier Y., Surface Hydroxylation and Silane Grafting on Fumed and Thermal Silica, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 354-361, 2003.
21. Wilhelm P. and Stephan D., Photodegradation of Rhodamine B in Aqueous Solution via SiO₂@TiO₂ Nano-spheres, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **185**, 19-25, 2007.

Surface Modification of Silica Nanoparticles with Titanium Tetraisopropoxide and Evaluation of their Photocatalytic Activity

Leila Mazaheri, Sayed Mojtaba Mirabedini*, Masoud Esfandeh, and
Shahla Pazokifard

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 12 February 2012, accepted 1 August 2012

ABSTRACT

Silica nanoparticles were modified with titanium tetraisopropoxide (TTIP) via a two-step sol-gel route. The modified silica nanoparticles were characterized using FTIR spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) and EDAX elemental analysis. Photocatalytic activity of the modified nanocomposites was evaluated by photo-activated degradation of Rhodamine B (Rh.B) dyestuff, as a colorant model, in distilled water. Reduction in Rh.B concentration in aqueous solution was evaluated by UV-visible spectroscopy and with the aid of visual observations. The FTIR spectroscopy results confirmed the formation of Ti-O-Si chemical bond on the surface of silica nanoparticles. TGA test results showed that the weight loss of the modified sample is due to deterioration of the alkoxy groups of the SiO₂ surface. According to the results of EDAX elemental analysis, the presence of carbon and titanium in the structure of the modified samples and also reduction in oxygen levels are attributed to the chemical interactions due to surface chemical modification. Carbon detection in the composition can be attributed to the presence of isopropoxide in titanium tetraisopropoxide compound. The results also revealed that, with TiO₂ grafting on the silica nanoparticles surface, absorption in UV region is increased and that the silica nanoparticles modified with titanate compound show photocatalytic characteristics and degradation ability of Rh.B dyestuff under UV light irradiation. It became also evident that the photocatalytic activity of the modified nanoparticles is less than TiO₂ nanoparticles. However, by inclusion of modified silica nanoparticles into the polymeric coating, the photocatalytic properties of the coating can be established. Although modified silica nanoparticles have less photocatalytic activity compared to TiO₂ nanoparticles, but they cause less damage to the polymer matrix.

Keywords:

silica nanoparticles,
photocatalytic activity,
titanium dioxide,
surface modification,
Rhodamine B.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sm.mirabedini@ippi.ac.ir