



Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Characterization of the Anatasenapowder

Abolghasem Nourmohammadi¹, Mehrnaz Mehrjuee^{2*}, Mohammad ali Bahrevar³, Azarmidokht Hosseinnia³

1- Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan, Iran

2- Department of Materials Engineering, Islamic Azad University, Najafabad Branch, Isfahan, Iran

3- Materials and Energy Research Center, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 11 May 2010

Accepted: 11 Aug. 2010

Keywords:

Visible-light-active
photocatalyst
Titanium oxide
Anatase
Sol-gel

ABSTRACT

Semiconductor photocatalysts are becoming more and more attractive due to their excellent potential to solve environmental problems. Among them, nanosized anatase-phase titanium dioxide (TiO_2) is of great interest due to the strong oxidizing power of its holes, high photostability and redox selectivity. In this research, we have synthesized single-phase anatase TiO_2 nanoparticles and investigated their photocatalytic activity. A sol-gel route was utilized to prepare the material and demonstrate the advantages of the low-temperature preparation. In the first step, we investigated the thermal behavior of the prepared sol by simultaneous thermal analysis (STA) to determine the proper heat-treatment conditions. The as-prepared powders were subsequently characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and BET surface area measurement technique. The mean crystallite size, for each heat-treatment conditions, was also calculated based on the Scherer equation. The photocatalytic activity of the powders was investigated using both Methylene Blue and Rhodamine B as model organic compounds under UV light irradiation.

*Corresponding author: MehrnazMehrjuee, mehrjuee_1983@yahoo.com



سنتز سل-ژل نانوپودر آنتاز و بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی آن

ابوالقاسم نورمحمدی^۱، مهرناز مهرجویی^{۲*}، محمدعلی بهره‌ور^۳، آذرمیدخت حسین نیا^۴

۱- دانشکده علوم - گروه فیزیک دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد، اصفهان، ایران

۳- پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

۴- پژوهشکده انرژی و محیط زیست، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۵/۲۰	در این پروژه تولید نانو پودر تک فاز TiO_2 آنتاز در دمای پایین به روش سل-ژل انجام شده و مزایای آن مورد بررسی قرار گرفته است. با بررسی رفتار حرارتی ژل تیتانیم تهیه شده، نانو پودر تک فاز TiO_2 آنتاز در دو دمای ۴۰۰ و ۴۵۰°C تهیه گردید. تشکیل فاز مطلوب آنتاز در نانوپودرهای تولید شده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد و اندازه متوسط بلورکها بر مبنای رابطه شرر محاسبه شد. این محاسبه البته با بررسی نانوپودرهای تهیه شده به کمک میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) تأیید گردید. همچنین سطح ویژه از طریق BET برای نانوپودرهای تولید شده در دماهای مذکور تعیین گردید. خاصیت کاتالیستی از طریق تخریب رنگ محلول رنگی توسط نانوپودر TiO_2 ارزیابی و مقایسه شد.
واژگان کلیدی: فوتوکاتالیستهای نور مرئی اکسید تیتانیم آنتاز سل-ژل	

۱- مقدمه

برگشت ناپذیر تخریب نوری و تشکیل ترکیبات میانی در فرایند تخریب، Liu و همکارانش در تحقیقی آلیزترین قرمز را مورد بررسی قرار دادند [۷]. آنها متوجه شدند که این رنگدانه تحت تابش نور مرئی و در حضور محلول حاوی ذرات آبی TiO_2 که با دمیدن هوا به تعادل رسیده است، متحمل تخریب نوری سریعی می‌شود [۷]. اما در عین حال با توجه به نتایج بررسیهای انجام گرفته فعالیت کاتالیستینانو ذرات TiO_2 به ویژه برای فاز آاناتاز قابل توجه است [۸]، زیرا TiO_2 آاناتاز در واکنش کاتالیزوری نسبت به سایر گونه‌های اکسیدی تیتانیم، با بازدهی بالاتری تشکیل می‌شود. دلیل این امر ناشی از باند خالی آن (سه و دو دهم الکترون ولت)، در مقایسه با سه الکترون ولت مربوط به روتیل است. این به آن معنی است که ناحیه هدایت آاناتاز دو دهم الکترون ولت بالاتر است و بنابراین، برای هدایت واکنش‌ها به هم پیوسته‌الکترونی مناسب‌تر می‌باشد [۹،۱۰].

در این پروژه با بررسی رفتار حرارتی ژل تیتانیم تهیه شده، محدوده مناسب تولید نانو پودر تک فاز TiO_2 آاناتاز در دمای پایین به روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفته و برای تکمیل بررسیها خاصیت فوتوکاتالیستی نانوپودرها از طریق تخریب رنگ محلول متیلن آبی و رد امین B توسط نانوپودر TiO_2 ارزیابی و مقایسه شده است. علی‌رغم حجم بالای گزارشهای موجود، بر مبنای دانش ما، بررسی مشابهی که تمامی جزئیات مطرح در این پژوهش را در برداشته باشد هنوز گزارش نشده است.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه ۱۷ml تترابوتیل اورتوتیتانیا، ۵/۲ml استیل استن، ۵۱/۲ml اتانول، ۳/۱

فناوری کاتالیست‌های نیمه‌هادی یک فناوری پیشرفته است که در سیستمهای زیست محیطی مثل تصفیه هوا، ضد عفونی آب، اصلاح باطله‌های خطرناک و تصفیه آب بکار می‌رود [۱،۲]. چندین نیمه هادی پهنای باند انرژی کافی برای تسریع یا کاتالیز کردن واکنش‌های شیمیایی مفید برای محیط زیست را دارند. در بین این مواد، TiO_2 ماده مناسب برای کاربردهای زیست محیطی است زیرا از نظر شیمیایی خنثی است و در برابر خوردگی نوری و شیمیایی پایدار و کم‌هزینه است [۳]. بنابراین توجه علمی و تکنیکی چشمگیری به خواص کاتالیستی نانو پودر TiO_2 معطوف شده است که این مسأله باعث انجام تحقیقاتی در رابطه با تخریب نوری رنگ‌ها و مکانیزم‌های مربوط به آن و مطالعه سینتیکی تحت تابش پرتو فرابنفش ($< 420\text{nm}$) شده است [۴،۵]. در حقیقت، مکانیزم تخریب نوری رنگ‌ها تحت تابش نور مرئی در مقایسه با مکانیزم تخریب در اثر تابش پرتو فرابنفش مسیره‌های گوناگونی را دنبال می‌کند. الکترون‌های موجود در رنگ در اثر تابش نور مرئی به وضعیت‌های منفرد و سه تایی برانگیخته شده و به دنبال آن، الکترون از رنگ برانگیخته شده به پیوند اتصالاتی کاتالیزور TiO_2 ، که به عنوان یک واسطه انتقال الکترون عمل می‌کند، جهش می‌کند. پس از آن، رادیکال‌های کاتیونی رنگ تشکیل می‌شوند و الکترون منتقل شده به پیوند TiO_2 با O_2 از پیش جذب شده از هوا واکنش می‌دهد و گونه‌های رادیکالی اکسیدی نظیر O_2^- و HOO و OH تشکیل می‌شوند که باعث آغاز تخریب نوری رنگ خواهند شد.

برای پی بردن به مکانیزم تخریب نوری رنگ‌ها در اثر تابش نور مرئی و روشن ساختن جزئیات مکانیزم

تابش نور فرابنفش با اعمال طول موج ماکزیمم دو رنگ متیلن آبی و رد امین B که به ترتیب برابر با ۶۶۱ و ۵۲۴nm می باشند بوسیله دستگاه تکرار گردید که و برای بررسی دقیق این پدیده از دستگاه Instruments Ltd PG که مقدار جذب نور UV را اندازه می گیرداستفاده شد. به این صورت که در ابتدا مقدار جذب محلولهای بدون کاتالیست اندازه گیری شد و سپس به آنها ۲۰mg TiO₂ اضافه گردید و تحت تابش نور UV قرار گرفتند. آنگاه بعد از مدت زمان مشخصی دوباره مقدار جذب نور اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

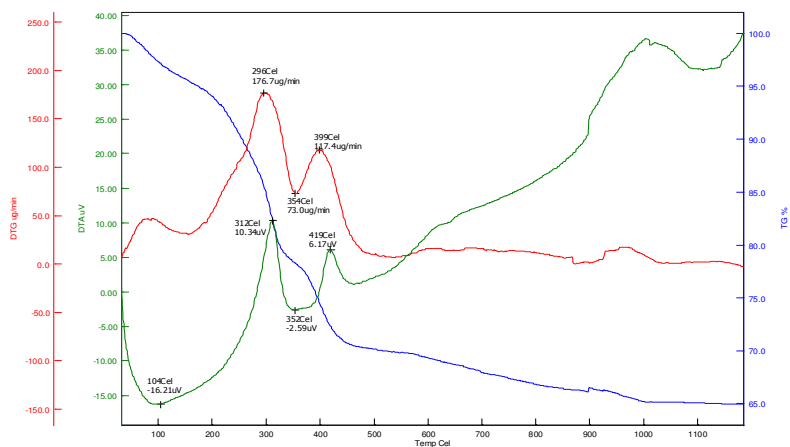
شکل ۱ رفتار حرارتی ژل خشک شده تیتانیم را نشان می دهد. همانگونه که در طرح آنالیز تفاضلی دمایی DTA در شکل مذکور به خوبی قابل مشاهده است تبلور TiO₂ فاز آنا تا از حوالی دمای ۴۰۰°C آغاز و سپس در بالاتر از دمای ۴۵۰°C تکمیل می شود. از سوی دیگر در طرح تغییرات دمایی وزن TG در شکل مذکور به خوبی قابل مشاهده است که فرایند سوختن سریع اجزای آلی که از حوالی دمای ۲۰۰°C آغاز می شود نیز عمدتاً در بالاتر از دمای ۴۵۰°C عمدتاً تکمیل می شود. اما در عین حال همواره حذف بخش کوچکی از اجزای آلی درون سل دشوار است که بتدریج از حوالی دمای ۵۸۰°C و با کاهش ملایمی در منحنی TG اتفاق می افتد. اما در عین حال گزارش شده این کاهش ملایم نه فقط ناشی از این مساله بلکه تا حد زیادی ناشی از حذف آب جذب شده شیمیایی توسط ساختار اکسیدی شکل گرفته است [۱۱]. از این رو به سرعت این ایده به ذهن می رسد که حداقل

میلی لیتر اتیلن گلیکول و ۹ میلی لیتر آب دی یونیزه می باشد که در ابتدا آب و اتانول را به تترابوتیل اضافه کرده سپس استیل استن و در آخر اتیلن گلیکول را اضافه کرده و به خوبی به هم زده تا واکنش انجام گردد. سپس به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده تا سل شفاف و پایداری حاصل شود. سپس سل را به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک کرده و پیش از عملیات حرارتی رفتار حرارتی آن به کمک دستگاه STA مدل (Perkin Elmer Pyris Diamond ساخت شرکت (SII)) در محیط N₂ مورد بررسی قرار گرفت. سپس بر مبنای داده های آنالیز حرارتی ژل خشک شده، در دو دمای ۴۰۰ و ۴۵۰°C کلسینه گردید تا پودر TiO₂ با فاز مطلوب آنا تا بدست آید. ویژگیهای پودر با استفاده از جریان ۲۵۰mA بررسی گردید. همچنین مورفولوژی پودر و تعیین اندازه کریستالی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM-10 و سطح ویژه پودر به وسیله (BET) مدل Micrometrics Gremini III2375, USA مشخص گردید.

برای بررسی خاصیت کاتالیستی (رنگبری) پودر، محلولهای ۰/۱ میلی مولار از دو رنگ آلی یعنی متیلن آبی و رد امین B تهیه گردید. به این منظور ۲۰ میلی گرم از پودرهای تهیه شده داخل ظرفهایی به حجم ۱۰ میلی لیتر ریخته و از محلولهای رنگی به آنها اضافه کرده و به حجم رسانده شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه اولتراسونیک شد و سپس محلولهای حاوی ذرات پراکنده و محلول بدون کاتالیست که همگی دارای حجم یکسان بودند تابش نور خورشید در هوای آزاد قرار داده شد تا خاصیت کاتالیستی TiO₂ بررسی شود. این کار تحت

سادگی در انجام این مقایسه دمای مورد نظر در شکل ۱ با خط چین مشخص شده است.

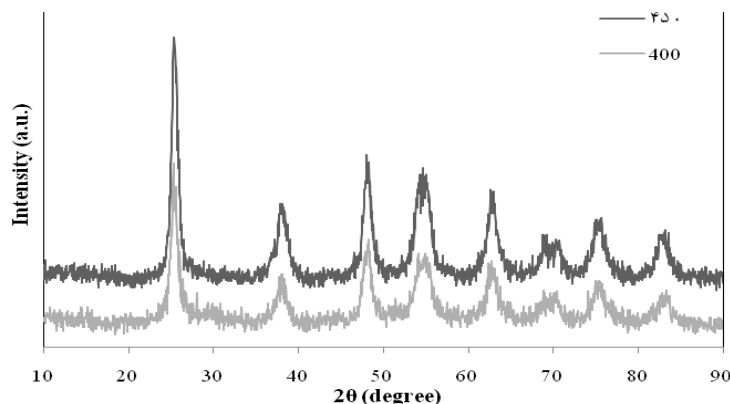
دمای مناسب برای عملیات حرارتی ژل خشک شده تیتانیم جهت تشکیل TiO_2 با میزان فاز مطلوب آناتاز و حداقل اجزای آلی باقیمانده دمای $450^{\circ}C$ است (برای



شکل ۱- رفتار حرارتی ژل خشک شده تیتانیم
Fig. 1. Thermal behavior of driedTi gel

مطلوب آناتاز به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. اندازه متوسط بلورکهای TiO_2 تولید شده پس از عملیات حرارتی ژل در دماهای $400^{\circ}C$ و $450^{\circ}C$ با استفاده از رابطه شرر محاسبه و به ترتیب حدود 10nm و 11nm به دست آمد که نشان‌دهنده تاثیر نسبتا کم $50^{\circ}C$ درجه افزایش در رشد نانوبلورکهای آناتاز تولید شده است.

شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس نانوپودرهای TiO_2 تولید شده پس از عملیات حرارتی ژل در دماهای $400^{\circ}C$ و $450^{\circ}C$ را با یکدیگر مقایسه می‌کند. همانگونه که در این شکل به خوبی مشاهده می‌شود تشکیل TiO_2 با فاز مطلوب آناتاز در دو دمای $400^{\circ}C$ و $450^{\circ}C$ به وسیله بررسی XRD تأیید می‌شود. همچنین به خوبی مشاهده می‌شود که در دمای $450^{\circ}C$ نسبت به دمای $400^{\circ}C$ میزان تبلور فاز

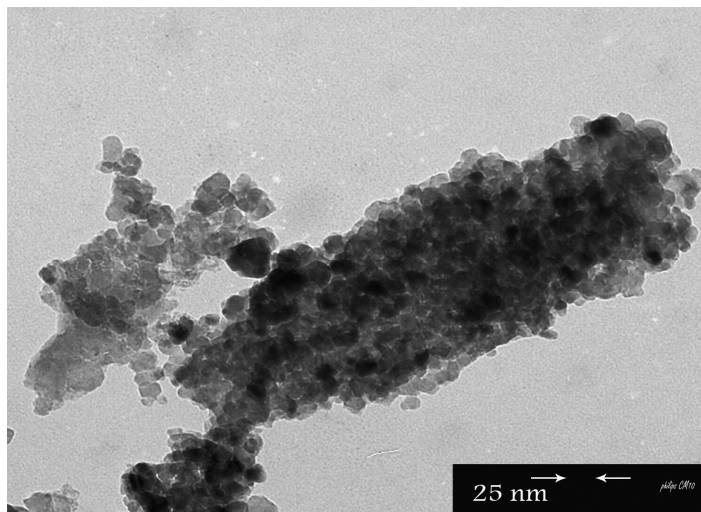


شکل ۲- الگوی XRD پودر TiO_2 در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰°C. تمام پیکها مربوط به آناتاز هستند.

Fig. 2. XRD pattern of TiO_2 powder at 400-450°C. All the peak are from Anatase

می‌شود که حضور دانه‌هایی با مورفولوژی و ابعاد نسبتاً یکنواخت با استفاده از TEM تایید می‌گردد. همچنین بررسی انجام شده به کمک TEM نشان می‌دهد که عمده نانوذرات تولید شده دارای اندازه کوچک‌تر از ۲۰nm می‌باشند.

محاسبه اندازه متوسط بلورکها با استفاده از رابطه شرر با بررسی نانوپودرهای تهیه شده به کمک TEM نیز تایید گردید. شکل ۳ تصویر TEM نانوپودر TiO_2 تولید شده در دمای ۴۵۰°C را نشان می‌دهد. برای انجام بررسیهای TEM، پودر تولید شده درون آب دی یونیزه پخش شد و از سوسپانسیون حاصل نمونه‌برداری گردید. مشاهده



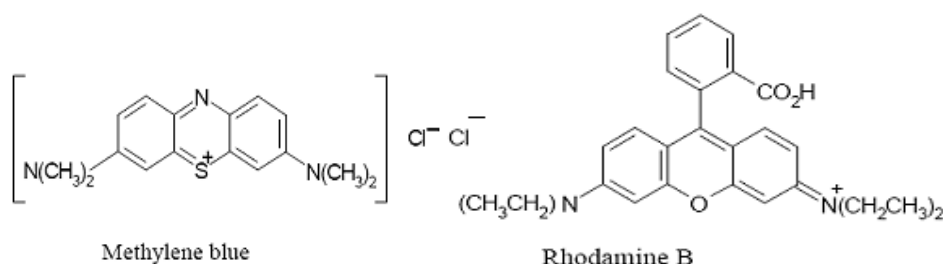
شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوپودر TiO_2 تولید شده در دمای ۴۵۰°C

Fig. 3. TEM image of nano powder TiO_2 produced at 450°C

نشان داده شده‌اند. این رنگ‌ها حاوی عامل‌های رنگی متفاوت بودند و از گروه رنگ‌های heteropolyaromatic انتخاب شدند که می‌توان آن‌ها را در آب یا متانول حل نمود. فعالیت نوری تیتانیای تولید شده با استفاده از افزودن ۲۰ mg از کاتالیست به ۱۰ ml از محلولیک دهم میلی مولار بر لیتر هر رنگ در آب اضافه شد. ملاحظه شد که تخریب رنگ‌ها بلافاصله پس از قرار گرفتن در معرض تابش نور خورشید اتفاق نمی‌افتد و تابش نور به مرور زمان سبب کم رنگ شدن محلولها می‌شود.

مساحت سطح ویژه نانوذرات TiO_2 تولید شده در دو دمای ۴۰۰ و ۴۵۰°C با استفاده از روش BET اندازه‌گیری شد که در دماهای مذکور به ترتیب برابر با مقادیر $81/02 \text{ m}^2/\text{g}$ و $87/25 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد و به خوبی با افزایش ابعاد بلورکها که بر مبنای رابطه شرر محاسبه شده همخوانی دارد.

نانوذرات TiO_2 تولید شده در دو دمای ۴۰۰ و ۴۵۰°C سپس در تخریب فوتو کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفتند. ساختارهای شیمیایی رنگ‌ها در شکل ۴

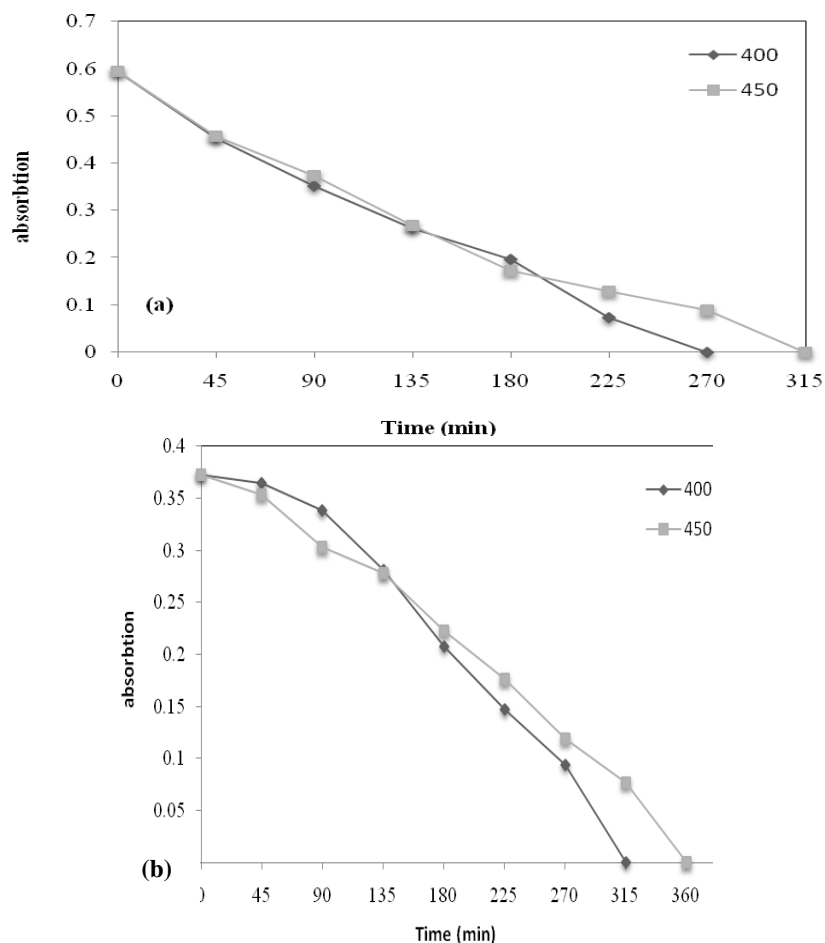


شکل ۴- ساختار مولکولی دو رنگ

Fig. 4. Molecular structure of two paint.

تخریب بالاتری نسبت به رنگ دیگر است. اما سرانجام بعد از گذشت چند ساعت هر دو رنگ تجزیه شدند. توجه به این نکته جالب است که رنگ محلولهای بدون کاتالیست در حین واکنش کاتالیزوری بدون تغییر باقی ماند و هیچ نشانه تغییر رنگی پس از گذشت زمان مشاهده نشد.

شکل ۵ روند تجزیه تدریجی دو رنگ را نشان می‌دهد. این روند با اندازه‌گیری مقدار جذب نور به وسیله دستگاه نشان داده شده است. هر دو رنگ در ساختار خود حلقه‌های heterocyclic دارند، اما ساختار شیمیایی متیلن آبی در برابر فعالیتهای کاتالیستی حساس تر است بنابراین همانطور که مشاهده می‌شود متیلن آبی، دارای سرعت



شکل ۵- روند تخریب (a) متیلن آبی (b) ردامین B

Fig. 5. Degradation process, (a) blue methyl, (b) rodamin B

دارند و در مدت زمان کمتری رنگ خود را از دست می‌دهند. این مساله علی‌رغم تبلور مؤثر فاز آناتاز از فاز آمورف حاوی تیتانیم است که در دمای نسبت به دمای 400°C بطور چشمگیری کاملتر شده است. از این رو می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اهمیت ابعاد دانه در واکنشهای فوتوکاتالیزوری بیش از درصد تبلور فاز مطلوب آناتاز است.

در فرایند تجزیه کاتالیزوری، واکنش نوری بر روی سطح ذرات TiO_2 اتفاق می‌افتد و بنابراین، سطح بزرگتر این کاتالیزور باعث جذب بیشتر رنگ‌ها می‌شود. در نتیجه، اندازه ذره و درجه پراکندگی TiO_2 در محلول به شدت جذب رنگ‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود محلولهایی که حاوی پودر TiO_2 تهیه شده در دمای 450°C هستند روند تخریبی بیشتری

۴- نتیجه‌گیری

در این پروژه نانو پودر تک فاز TiO_2 آنتاز به روش سل-ژل و در دمای پایین با موفقیت تولید و با بررسیهای XRD مورد تایید قرار گرفت. همچنین مشاهده شد که با افزایش ۵۰ درجه در دمای عملیات حرارتی از ۴۰۰ و ۴۵۰°C میزان تبلور فاز مطلوب آنتاز به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است که نشان دهنده تاثیر ۵۰ درجه افزایش در دمای عملیات حرارتی در رشد فاز آنتاز است. همچنین با افزایش ۵۰ درجه در دمای عملیات حرارتی اندازه متوسط بلورکهای TiO_2 تولید شده با استفاده از رابطه شرر به ترتیب حدود ۱۰nm و ۱۱nm محاسبه گردید. همچنین اثر افزایش ۵۰ درجه در دمای عملیات حرارتی به کمک بررسی مساحت سطح ویژه نانوذرات تولید شده با استفاده از روش BET در دماهای مذکور تایید و کاهش اندکی در مقدار سطح ویژه با افزایش ۵۰ درجه در دمای عملیات حرارتی مشاهده و به ترتیب مقادیر $87/25 \text{ m}^2/\text{g}$ و $81/02 \text{ m}^2/\text{g}$ برای نمونه‌هایی که در تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ استفاده شدند به دست آمد. مشاهده شد که رنگ‌های آلی با عاملهای رنگی مختلف به خوبی بر روی سطح ذرات فوتوکاتالیزور TiO_2 و تحت تابش نور مرئی تخریب شدند. اما مشاهده شد که پودر TiO_2 تهیه شده در دمای ۴۰۰°C روند تخریبی بیشتری ایجاد نمود و محلولهایی که حاوی این پودر بودند در مدت زمان کمتری رنگ خود را از دست دادند که این به دلیل ارتباط مستقیم تخریب رنگی با سطح ویژه و اثر غالب سطح ویژه نسبت به درصد فازی آنتاز در نانو پودر TiO_2 می‌باشد.

تشکر و قدردانی

مؤلفین مراتب سپاس خود را از واحد تحصیلات تکمیلی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد و پژوهشگاه مواد و انرژی به خاطر حمایت از این پژوهش اعلام می‌دارند.

مراجع

- [1] A.L. Linsebigle, G.Q. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", Chemical Reviews, Vol. 95, 1995, pp. 735-758.
- [2] P.V. Kamat, "Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces", Chemical Reviews, Vol. 93, 1993, pp. 267-300.
- [3] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chemical Reviews, Vol. 95, 1995, pp. 69-96.
- [4] C.H. Hung., P.C. Chiang, C. Yuan, C.Y. Chou, "Photocatalytic degradation of azo dye in TiO_2 suspended solution", Journal of Water Science and Technology, Vol. 243, 2001, pp. 313-320.
- [5] C. Nasr, K. Vindgopal, S. Hotchandani, A.K. Chattopadhyay, P.V. Kamat, "Photocatalytic reduction of azo dyes naphtholblue black and disperse blue", Research Chemical Intermediates, Vol. 23, 1997, pp. 219-232.
- [6] K. Vinodgopal, I. Budja, P.V. Kamat, "Nanostructured semiconductor films for photocatalysis photoelectrochemical behavior of SnO/TiO_2 coupled systems and its role in the photocatalytic degradation of a textile azo dye", Chemistry of Materials, Vol. 8, 1996, pp. 2180-2187.
- [7] G. Liu, T. Wu, Journal Zhao, "Photo-assisted degradation of dye pollutants Irreversible degradation of Alizarin Red under visible light radiation in air-equilibrated aqueous TiO_2 -

time-dependent catalyst activity”, Journal of Catalysis, Vol. 163, 1996, pp. 1-11.

[10] M.I. Baraton, L. Merhari, “Surface chemistry of TiO₂ nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties”, Journal of European Ceramic Society, Vol. 24, 2004, pp. 1399-1404.

[11] R.F. Chen, C.X. Zhang, “Preparation and Photocatalytic Activity of TiO₂ Films on Silica Glass Substrates by Assembly Technique”, Journal of Chinese Chemical Society, Vol. 55, 2008, pp. 1055-1061.

dispersions”, Environmental Science and Technology, Vol. 33, 1999, pp. 2081-2087.

[8] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriama, O. Matumoto, S. Sugihara, “Visible light active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure Nitrogen doping. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 42, 2003, pp. 403-409.

[9] Y. Luo, D.F. Ollis, “Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixture in air: kinetic promotion and inhibition