



بررسی تاثیر مورفولوژی‌های مختلف نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم سنتز شده به روش اکسایش آندی بر حذف رنگدانه AOY

محمدباقر اکبری^۱، شاهین خامنه اصل^۲، سمیه رمه دوست بناب^۳

^۱ دانشگاه تبریز (دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

^۲ دانشگاه تبریز (استادیار گروه مهندسی مواد)

^۳ دانشگاه تبریز (کارشناس شیمی کاربردی)

چکیده

نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم به روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند. اکسایش آندی فرایندی است که طی آن یک لایه اکسید متخلخل نانولوله‌ای شکل در سطح فلز مورد نظر به وجود می‌آید. در این فرایند، تیتانیم به عنوان آند استفاده می‌شود و در حضور یک کاتد مناسب از طریق کنترل واکنش‌های اکسیداسیون و انحلال، شرایط برای رشد نانولوله‌ها فراهم می‌شود. خواص و کاربرد نانولوله‌های سنتز شده توسط طول، ضخامت دیواره، قطر حفره‌ها و زبری دیواره‌ها مشخص می‌شود. رنگدانه‌های صنعتی بخش مهمی از صنعت را تشکیل می‌دهند. تحقیقات گسترده‌ای برای حذف رنگدانه‌های آلی به دلیل تاثیرات مخرب آن بر محیط زیست صورت گرفته است. استفاده از دی‌اکسید تیتانیم در پروسه فتوکاتالیزوری یکی از موثرترین راه‌ها شناخته شده است. نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم در مقایسه با نانوذرات آن به دلیل داشتن سطح ویژه بیشتر، امکان استفاده چندباره و عدم نیاز به زیرلایه از توجه بیشتری برخوردار است. در این پژوهش، نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم تحت چهار شرایط مختلف به روش اکسایش آندی سنتز شده‌اند. پس از سنتز، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. تصاویر FESEM و آنالیز XRD از نمونه‌ها گرفته شد. در نهایت نانولوله‌ها در شرایط آزمایشگاهی معین تحت آزمون فتوکاتالیزوری قرار گرفتند. نانولوله‌ها در محلولی از رنگدانه AOY تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفته‌اند. در زمان‌های مختلف از محلول مورد آزمایش نمونه برداری شده و طیف سنجی UV/VIS انجام شد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم، اکسایش آندی، فتوکاتالیزور، رنگدانه آلی، AOY

مقدمه

مصرف عمده تیتانیوم به دو صورت فلزی و دی اکسید تیتانیوم است. دی اکسید تیتانیوم معروف ترین و پرمصرف ترین اکسید تیتانیوم است و معمولاً به نام تیتانیا نیز بیان می شود [۱]. این اکسید دارای سه شکل بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت است [۲].

اکسایش آندی فرایندی است که طی آن، یک لایه اکسید محافظ در سطح فلز مورد نظر به وجود می آید. برای انجام فرایند از یک منبع DC استفاده می شود و فلز مورد نظر به عنوان آند به قطب مثبت و کاتد مورد استفاده که معمولاً از جنس پلاتین و یا کربن است به قطب منفی متصل می شود. شکاف انرژی فاز روتایل $3/05 \text{ eV}$ و فاز آناتاز $3/29 \text{ eV}$ است [۴]. فاز آناتاز دارای شکاف انرژی بالاتر و زمان باز ترکیب الکترون و حفره در آن نسبت به فاز روتایل بیشتر است [۲]. مورفولوژی نانولوله های سنتز شده نه تنها به نوع سنتز، بلکه به شرایط اعمال شده در سنتز نیز بستگی دارد. مورفولوژی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم از این نظر اهمیت دارد که خواص و کارایی نانولوله ها با توجه مورفولوژی آن تغییر می کند. شرایط اعمال شده در سنتز نانولوله ها به روش اکسایش آندی عواملی همچون pH، نوع الکترولیت، دما و زمان هستند. نانولوله های به وجود آمده با جهت گیری مناسب، مسیر مناسبی را برای انتقال الکترون میان صفحات بوجود می آورند و به طور قابل ملاحظه ای ظرفیت انتقال حاملین بار را دارا هستند [۱]. الکترولیت های مورد استفاده را می توان در سه گروه شامل الکترولیت های آبی، بافر و آلی قطبی قرار داد [۲]. الکترولیت های آبی نظیر اسید فلوریدریک و اسید کلریک، الکترولیت های آلی نظیر اتیلن گلیکول و الکترولیت های بافر فلورید سدیم هستند که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته اند. با کاهش دما از دمای محیط سنتز نانولوله ها مشکل تر می شود و در دمای زیر 5°C یک ساختار اسفنجی بر سطح تیتانیوم به وجود می آید [۶]. افزایش دما قطر نانولوله ها را تغییر نمی دهد ولی ضخامت دیواره ها و طول آنها را تغییر می دهد. از آنجایی که انحلال شیمیایی نقش کلیدی را در تشکیل نانولوله ها بازی می کند و ارتباط مستقیم با دما دارد، کاهش دما در الکترولیت های برپایه اسید فلوریدریک، انحلال شیمیایی و در نتیجه انحلال دی اکسید تیتانیوم را کاهش می دهد و باعث افزایش ضخامت دیواره ها و طول نانولوله ها می شود [۲]. نانولوله های دی اکسید تیتانیوم سنتز شده به وسیله اکسایش آندی معمولاً آمورف هستند [۱]. برای بهبود خواص فتوکاتالیزوری و ایجاد ساختارهای بلورین نانولوله های دی اکسید تیتانیوم از آنیل نمونه ها در دماهای مختلف استفاده می شود.

علاوه بر کاربردهای مهم نانولوله های دی اکسید تیتانیوم در سلولهای خورشیدی حساس شده با رنگ، تولید، ذخیره و تولید هیدروژن، تحویل دارو و کاربردهای بیومحدوده وسیعی از کاربردهای این نانولوله ها به عنوان فتوکاتالیزور در تصفیه آب، شکافت آب، حسگرهای شیمیایی و حذف رنگدانه های آلاینده محیط زیست دارند [۲].

واکنش های فتوکاتالیزوری روی سطح کاتالیست در تماس با زیرلایه رخ می دهد [۳ و ۵]. در سطح مولکول های واکنش دهنده بایستی توسط فتوکاتالیزورها جذب شوند. این نکته نشان می دهد که اثربخشی فتوکاتالیزوری به مقدار زیادی تحت تاثیر خواص شیمی فیزیکی فتوکاتالیزورها نظیر ساختار بلورین، مساحت سطح، مقدار اسیدی بودن سطح و گروه های اساسی سطح است [۲ و ۶]. در میان این فاکتورها مساحت سطح بالا یکی از مهم ترین

فکتورها در واکنش های فتوکاتالیزوری است. سطح ویژه نانولوله های دی اکسید تیتانیم سنتز شده به روش اکسایش آندی $285 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ است [۲] که بسیار بیشتر از نانوذرات دی اکسید تیتانیم ($50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) است [۷]. همه ساله میزان قابل توجهی رنگ که در صنایع ریسندگی و بافندگی، چاپ، چرم، صنایع آرایشی بهداشتی، داروسازی و صنایع غذایی کاربرد دارند تولید می شوند [۸]. مقداری از این رنگ ها بیرون رفت کارخانجات می باشد که مشکلات جدی برای محیط زیست، جانداران و بدن انسان ایجاد می کنند و به همین دلیل باعث تحقیقات گسترده ای در مورد بررسی اثرات و تجزیه کردن آنها شده است [۹، ۱۰ و ۱۱]. در یک کار پژوهشی دیگر توسط دامودار و همکارانش تجزیه سه رنگدانه واکنش پذیر مثل RB^۱، RB^۲ و RO^{۱۶} مورد آزمایش قرار گرفتند. در این آزمایش از نانوذرات دی اکسید تیتانیم با ساختار بلورین آنتاز استفاده شده است [۱۱].

نتایج نشان می دهد که تجزیه RO^{۱۶} تقریباً با تجزیه RB^۴ نزدیک است و به عواملی مانند ساختار شیمیایی خواص جذبی مختلف و ... بستگی دارد [۱۱]. در این پژوهش تجزیه رنگدانه AOV^۴ با نانولوله های دی اکسید تیتانیم مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج در شرایط یکسان رنگدانه با نانولوله های سنتز شده در شرایط مختلف مقایسه شد.

مواد و روش تحقیق

ورق تیتانیم با خلوص ۹۹/۸٪ که دارای ضخامت ۰/۶ میلی متر بود، در ابعاد ۱×۱ سانتی متر بریده شده و مورد استفاده قرار گرفت. به منظور سهولت در فرایند آماده سازی سطح نمونه ها، توسط مانت سرد، نمونه ها مانت شدند. ارتباط الکتریکی تیتانیم توسط یک سیم مسی که به صورت مکانیکی به صفحه تیتانیم متصل شد برقرار شد. برای دستیابی به سطح ایده ال برای سنتز نانولوله های دی اکسید تیتانیم، در ابتدا نمونه ها توسط سنباده های ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ سنباده زنی شدند و بعد از این مرحله نمونه ها به منظور دستیابی به یک سطح آینه ای توسط پولیش مکانیکی پولیش کاری شدند. در نهایت به منظور حذف چربی و آلودگی ها، نمونه ها شسته شده و در مخلوط آب و استون تحت امواج التراسونیک قرار گرفتند. از الیاف کتان و ساینده های مناسب بریا رسیدن به سطح کاملاً آینه ای استفاده شد.

از یک منبع DC به منظور تامین ولتاژ اعمالی در سلول استفاده شد. آند مربوطه که همان تیتانیم مانت شده بود به قطب مثبت منبع و پلاتین که به عنوان کاتد به قطب منفی وصل شدند. از آنجایی که الکترولیت های مورد استفاده حاوی یون فلئوئور بودند، از بشر پلاستیکی استفاده شد.

در طول اکسایش آندی تمام الکترولیت ها توسط همزن هم زده شد تا پلاریزاسون غلظتی کاهش یابد. بسته به

^۱ Reactive Black ۵

^۲ Reactive Blue ۴

^۳ Reactive Orange ۱۶

^۴ Acid Orange ۷

نوع الکترولیت و غلظت آن، آزمایش ها در ولتاژها و زمان های مختلفی انجام شد. تمام نمونه ها در دمای اتاق آندایز شدند. در پایان اکسایش آندی، نمونه ها بلافاصله توسط آب مقطر شسته و در مجاورت هوا خشک شدند. در این پژوهش از الکترولیت HF و الکترولیت $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_3\text{PO}_4$ به عنوان الکترولیت های آبی، الکترولیت بر پایه اتیلن گلیکول به عنوان الکترولیت آلی و الکترولیت $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ به عنوان الکترولیت بافر استفاده شد. نمونه های نانولوله ای سنتز شده در چهار نوع سنتز و مورد بررسی قرار گرفتند که در جدول ۱ آورده شده است. برای تبلور نانولوله های سنتز شده عملیات حرارتی بر روی نمونه ها صورت گرفت. حرارت دهی نمونه ها در دمای 430°C درجه سانتی گراد و به مدت ۲ ساعت در حضور گاز اکسیژن انجام شد که نمونه ها با نرخ حرارت دهی 5°C درجه سانتی گراد در دقیقه، تا دمای 430°C درجه سانتی گراد گرم شدند و پس از گذشت ۲ ساعت قرار داشتن در دمای 430°C درجه سانتی گراد، در داخل کوره سرد شدند.

نانولوله های دی اکسید تیتانیم سنتز و عملیات حرارتی شده به صورت های گروه های ۶ تایی در ظرفی حامل ۲۵ میلی لیتر محلول ۱۰ ppm رنگدانه AOV در محفظه عایق تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفتند. لامپ فرابنفش مورد استفاده دارای توان ۶ وات و فاصله لامپ از ظرف ۵ سانتی متر بود. نمونه هایی از محلول در زمان های معین نمونه برداری شده و اسپکتروفتومتری از آنها به عمل آمد.

نتایج و بحث

شکل ۱ تا ۴ به ترتیب نشانگر سنتز موفقیت آمیز نانولوله های دی اکسید تیتانیم نوع a و b و c و d را نشان می دهد. هم چنین این شکل ها تصاویر این نانوله ها را پس از آزمون فتوکاتالیزوری برای مقایسه استحکام آنها را نشان می دهد. شرایط نانولوله های سنتز شده با تقسیم نوع در جدول ۱ آورده شده است. هم چنین مقایسه طول، ضخامت و قطر نانولوله های دی اکسید تیتانیم در جدول ۲ آورده شده است. طول نانولوله های دی اکسید تیتانیم سنتز شده در الکترولیت آبی بر پایه اسید فسفریک بسیار زیاد است. نانولوله های نوع b نیز که سنتز شده در الکترولیت آلی بر پایه اتیلن گلیکول می باشد نیز دارای طول نسبتا بالایی می باشد اما این عامل باعث عدم پایداری مناسب در محلول مورد نظر برای بررسی خاصیت فتوکاتالیزوری است. در نانولوله های سنتز شده بر پایه اسید هیدروفلوریک با افزایش زمان از ۱۵ دقیقه به ۳۰ دقیقه شاهد افزایش طول نانولوله ها از ۳۰ نانومتر به ۶۷ نانومتر هستیم. نمودارهای طیف سنجی برای هر یک از نمونه ها را در شکل های ۶، ۷، ۸ و ۹ به ترتیب برای نمونه های a و b و c و d مشاهده می کنیم.

نتیجه گیری

۱) طول نانولوله های دی اکسید تیتانیم نوع a باعث افت شدید در حذف رنگ و به تبع آن افت در خواص فتوکاتالیزوری شده است. این نمونه ها در شرایط یکسان فقط ۷/۹٪ حذف رنگ نشان می دهد.

۲) نانولوله های دی اکسید تیتانیم نوع b به دلیل دارا بودن استحکام پایین تر نسبت به نمونه های دیگر خواص

فتوکاتالیزوری پایین تری از خود نشان می دهد. البته در زمان بالا (۲۴ ساعت) این خواص بهتر می شود. تکرار پذیری آزمون فتوکاتالیزوری در این نانولوله ها امکان پذیر نیست.

(۳) نانولوله های دی اکسید تیتانیم نوع c به دلیل داشتن طول بیشتر نسبت به نوع b بهترین خواص فتوکاتالیزوری را از خود نشان می دهد. هم چنین این نانولوله ها دارای پایداری خوبی هستند.

(۴) نانولوله های نوع b فقط یک بار قابلیت انجام واکنش داشته و در دفعات بعدی هیچ حذف رنگی از خود نشان ندادند. زیرا طبق تصاویر FESEM پس از آزمون فتوکاتالیزوری اثری از نانولوله ها نیست.

(۵) نانولوله های نوع d به دلیل دارا بودن مورفولوژی بهتر از نظر طول، ضخامت و قطر و هم چنین استحکام مناسب تر، بهترین مورفولوژی برای خواص فتوکاتالیزوری هستند. این نانولوله ها در شرایط یکسان آزمون فتوکاتالیزوری با ۳۰/۱۸٪ حذف رنگ بهترین خواص فتوکاتالیزوری را از خود نشان دادند.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت های مادی و معنوی، دانشجویان آزمایشگاه پوشش و سطح دانشکده فنی مهندسی مکانیک و آزمایشگاه تصفیه آب دانشکده شیمی، دکتر علیرضا ختائی و دکتر شهاب خامنه اصل بخاطر یاری های بی شمارشان تشکر و قدردانی می کنیم.

مراجع

1. G. Lutjering and J. C. Williams, "Titanium", New York, Springer Science, (۲۰۰۳)
2. C. Grimes and G. Mor "TiO₂ nanotube arrays", New York, Springer Science, (۲۰۰۹)
3. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, "Formation of titanium oxide nanotube", Langmuir, ۱۴ (۱۹۹۸)
4. G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan and L.M. Peng, "Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes", Applied Physics Letters, ۷۹ (۲۰۰۱) ۳۷۰۲-۳۷۰۴.
5. Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, and Q.K. Xue, "Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes", Chemical Physics Letters, ۳۶۵ (۲۰۰۲) ۴۲۷-۴۳۱.
6. R. Ge, W. Fu, H. Yang, Y. Zhang, W. Zhao, Z. Liu, C. Wang, H. Zhu, Q. Yu and G. Zou, "Fabrication and characterization of highly-ordered titania nanotubes via electrochemical anodization", Materials Letters, ۶۲ (۲۰۰۸) ۲۶۸۸-۲۶۹۱.
7. H. Zollinger, "Color Chemistry: Synthesis Properties and Application of Organic Dyes and Pigments", VCH Publishers, New York, ۱۹۸۷.
8. A.R. Khataee, V. Vatanpour, A.R. Amani, J. Hazard. Mater. ۱۶۱ (۲۰۰۹) ۱۲۲۵-۱۲۳۳.
9. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, A.R. Khataee, M.B. Kasiri, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, ۲۰۱۰
10. K. Venkata Subba Rao, A. Rachela, M. Subrahmanyamb, P. Boule, Appl. Catal. B ۴۶ (۲۰۰۳) ۷۷-۸۵.
11. R.A. Damodar, K. Jagannathan, T. Swaminathan, Sol. Energy ۸۱ (۲۰۰۷) ۱-۷.

جدول ۱- تقسیم نمونه های نانولوله های دی اکسید تیتانیم سنتز شده به روش اکسایش آندی

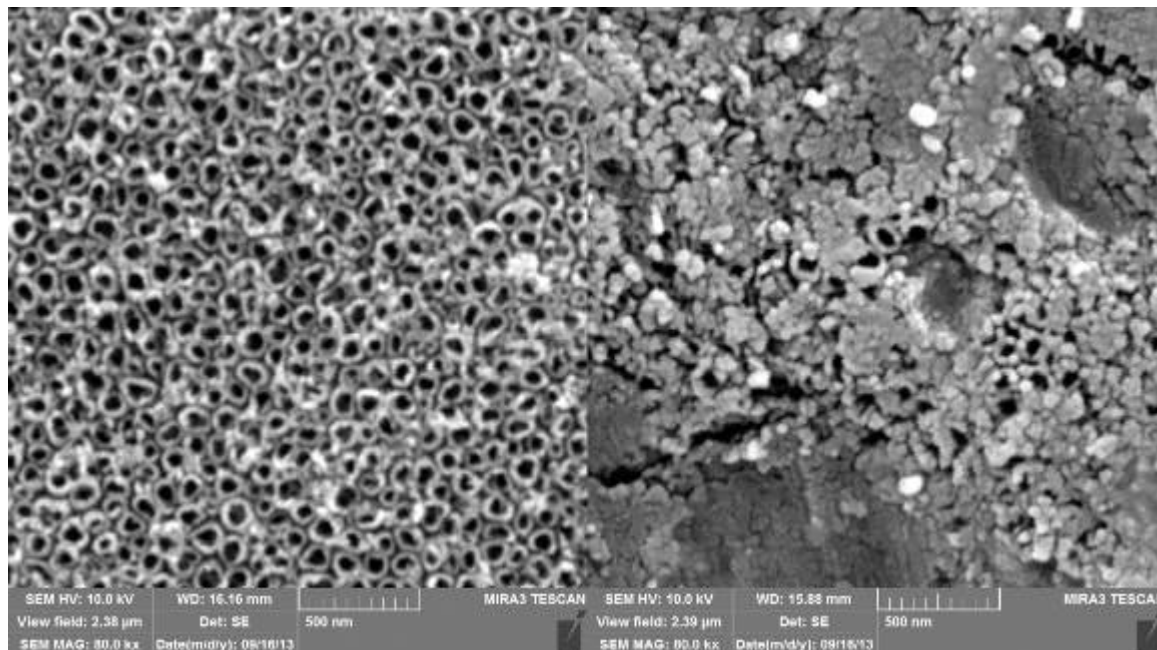
نوع	الکترولیت	ولتاژ(ولت)	زمان(دقیقه)
a	HF, ۰.۵wt%	۲۰	۳۰
b	EG ۹۸vol% + H ₂ O ۲vol% + NH ₄ F (۰.۳wt %)	۶۰	۶۰
c	(NH ₄) ₂ SO ₄ ۱ molar + NH ₄ F ۰.۵wt%	۲۰	۶۰
d	۰.۲M H ₃ PO ₄ +۰.۳M NH ₄ F	۲۰	۶۰

جدول ۲- مورفولوژی نانولوله های سنتز شده در شرایط مختلف

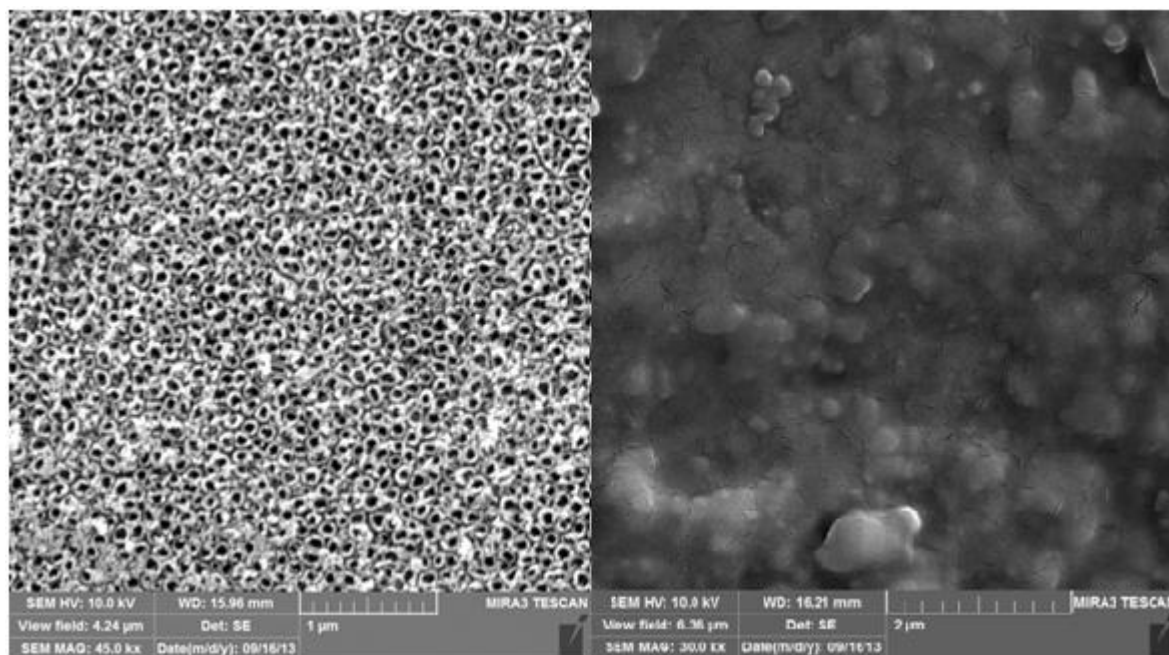
نوع	طول	ضخامت	قطر
a	۶۷ میکرومتر	۲۴ نانومتر	۱۱۰ نانومتر
b	۲۱۰ نانومتر	۳۷ نانومتر	۱۰۰ نانومتر
c	۲۰۰ نانومتر	۸۰ نانومتر	۵۰ نانومتر
d	۳۰۰ نانومتر	۳۵ نانومتر	۷۰ نانومتر

جدول ۳- درصد حذف رنگدانه AOV بر حسب نانولوله های سنتز شده

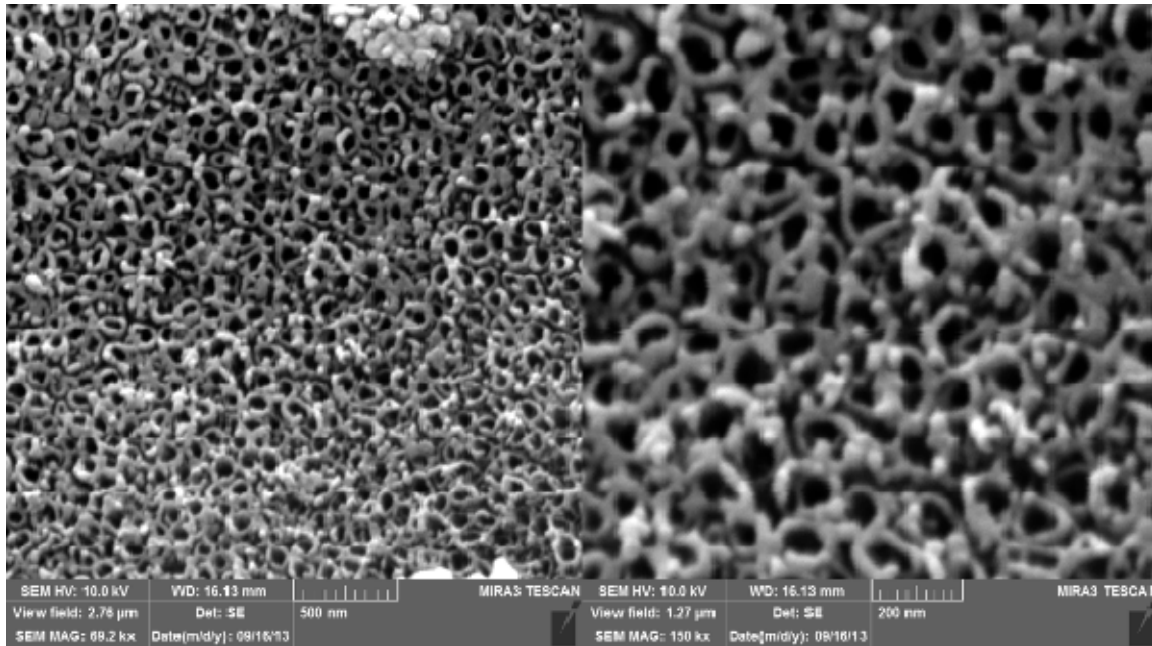
نوع / فاکتور	Afinal	A ₀	%CR
a	۰/۶۸۷	۰/۷۴۶	٪۷/۹
b	۰/۳۸۹	۰/۷۳۵	٪۴۷/۰۷ (در ۲۴ ساعت)
c	۰/۵۷۶	۰/۶۷۶	٪۱۴/۷۹
d	۰/۵۲۵	۰/۷۵۲	٪۳۰/۱۸



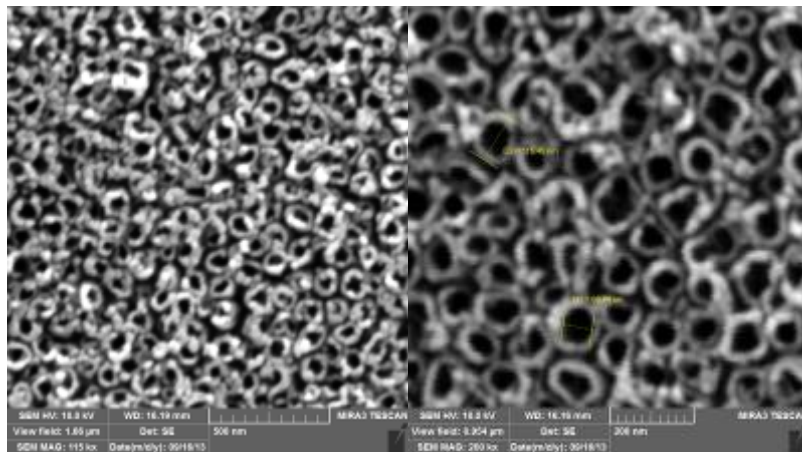
شکل ۱- عکس های FE-SEM از نانولوله های دی اکسید تیتانیم نوع a قبل (چپ) و پس (راست) از آزمون فتوکاتالیزوری



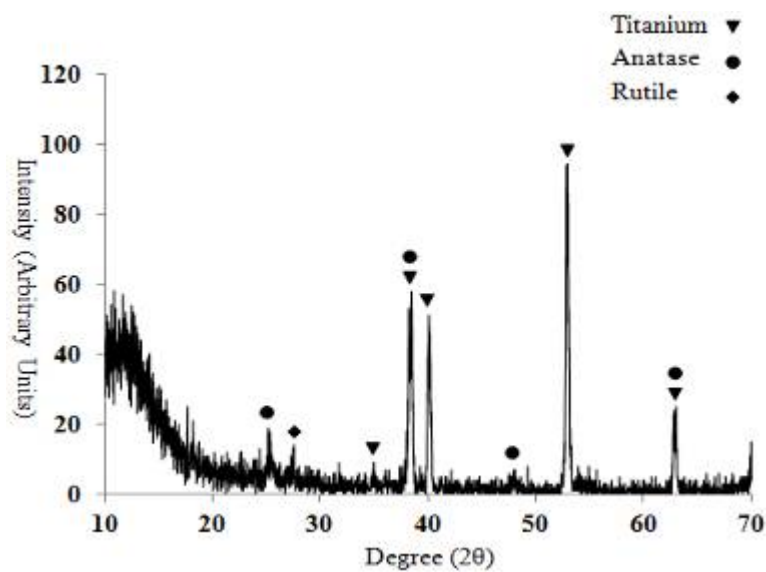
شکل ۲- تصاویر FE-SEM از نانولوله های دی اکسید تیتانیم نوع b قبل (چپ) و پس (راست) از آزمون فتوکاتالیزوری



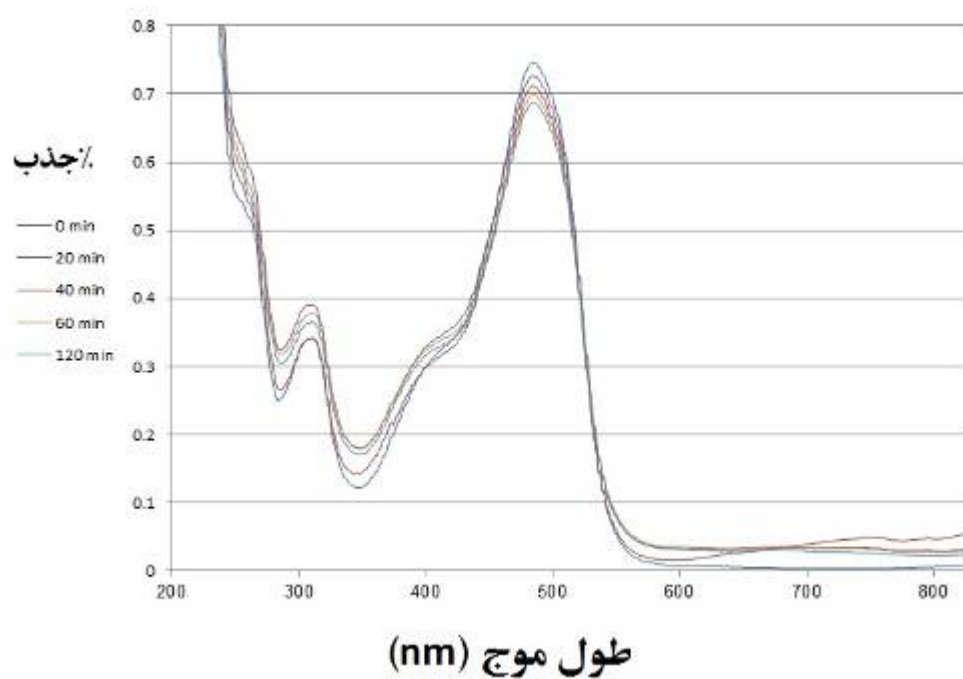
شکل ۳- تصاویر FE-SEM از نانولوله های دی اکسید تیتانیم نوع C قبل (چپ) و پس (راست) از آزمون فتوکاتالیزوری



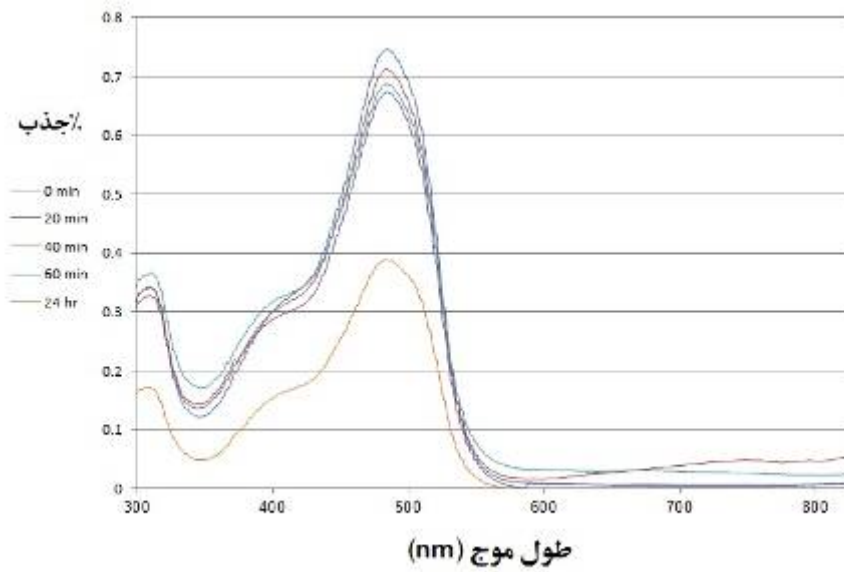
شکل ۴- تصاویر FE-SEM از نانولوله های دی اکسید تیتانیم نوع d قبل (راست) و پس (چپ) از آزمون فتوکاتالیزوری



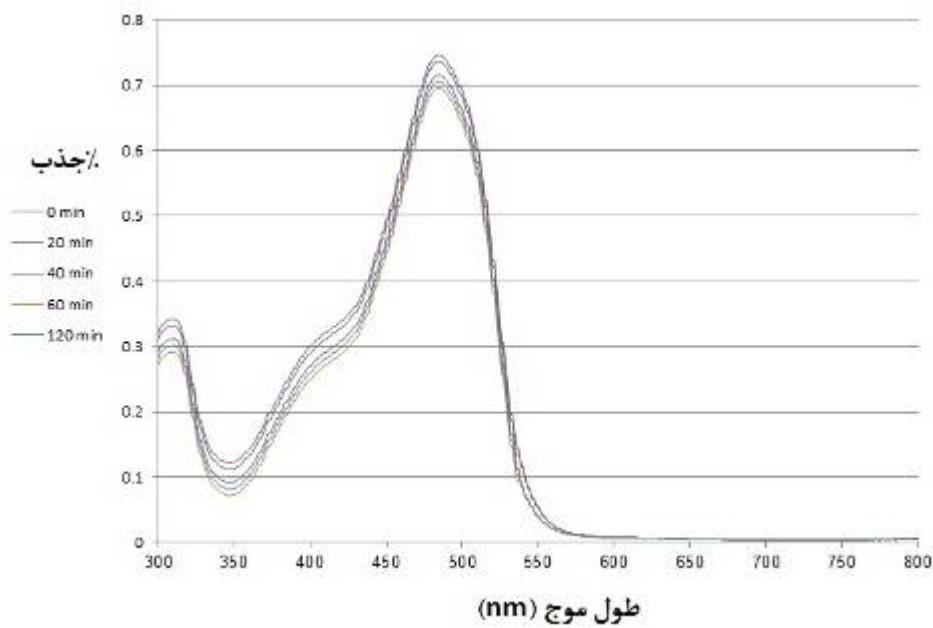
شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله های سنتز شده پس از ۲ ساعت آنیل در 430°C



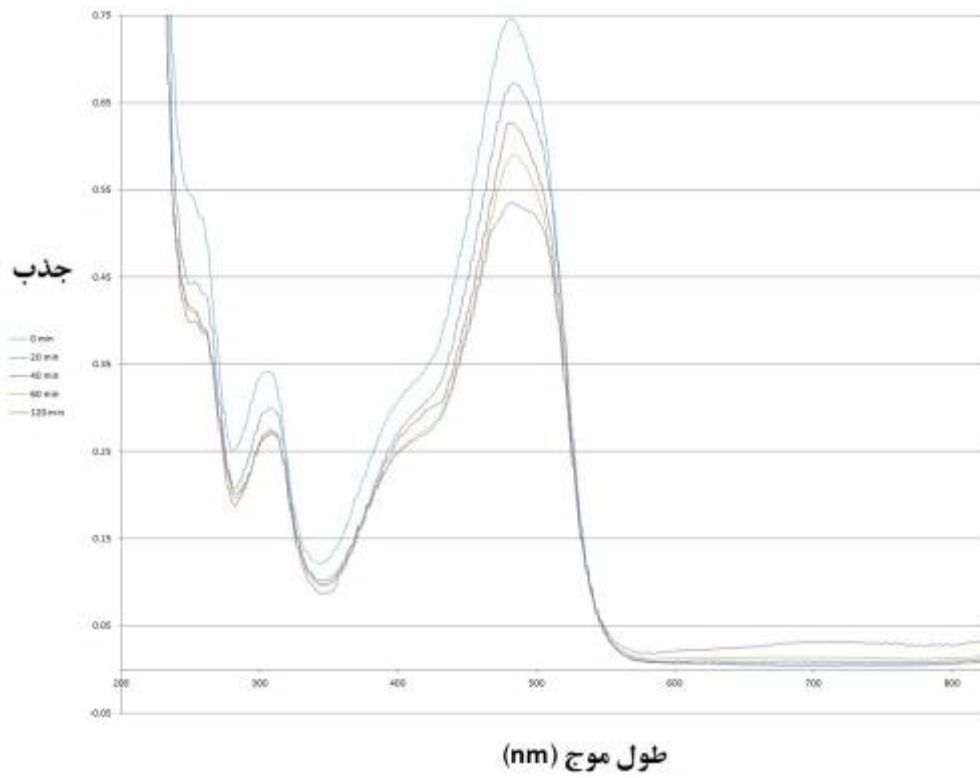
شکل ۶- طیف فرابنفش محلول های نمونه برداری شده (نانولوله های نوع a) از 0.746 در لحظه اول به 0.687 در دقیقه ۱۲۰



شکل ۷- طیف فرابنفش محلول های نمونه برداری شده (نانولوله های نوع b) از ۰/۶۷۳ در لحظه اول به ۰/۵۷۶ در ۱۲۰ دقیقه



شکل ۸- طیف فرابنفش محلول های نمونه برداری شده (نانولوله های نوع c) از ۰/۷۴۶ در لحظه اول به ۰/۵۳۵ در دقیقه ۱۲۰



شکل ۹- طیف فرابنفش محلول های نمونه برداری شده (نانولوله های نوع **d**) از ۰/۷۴۶ در لحظه اول به ۰/۵۳۵ در درقیقه