

بررسی تاثیر ریز ساختار فتوکاتالیست TiO_2 بر میزان رنگبری ترکیبات آلی محلول در آب

شهاب خامنه اصل^۱، سیدخطیب الاسلام صدرنژاد^۲، منصور کیانپور راد^۳

تهران، کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده مواد نو

khameneh@merc.ac.ir

چکیده

امروزه استفاده از فتوکاتالیست اکسید تیتانیوم به عنوان عامل اکسنده قوی در تجزیه ترکیبات آلی پساب های صنعتی به ترکیبات بی ضرر گسترش یافته است. در این تحقیق میزان کاهش رنگ قرمز (Acid Red 27) محلول حاوی انواع نانوپودر دی اکسید تیتانیوم با اندازه کریستالیتها و فازهای مختلف بر حسب زمان و مقدار کاتالیست ترسیم و مشاهده شد که میزان کاتالیست و زمان آزمایش تاثیر مستقیم بر کاهش رنگ داشته است. پودر با اندازه دانه ریز تا حدود ۱۲ نانو و مخلوطی از فازهای آناتاز و روتایل (۷۰ به ۳۰) به میزان ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر به علت داشتن سطح مخصوص بالاتر و تغییر مکانیزیم واکنش از حجمی به سطحی و اثر بازدارنده کوانتومی در ماندگاری جفت الکترون- حفره از راندمان بالاتری برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: اکسید تیتانیوم، خواص فتوکاتالیستی، اندازه ذرات، نسبت فازی.

۱- مقدمه

اکسیدهای نیمه هادی از ابزارهای سودمند در کنترل آلودگیهای آب و کاهش غلظت مواد آلی و میکروبی موجود در پساب ها می باشند [۱]. در این اکسیدها از انرژی فوتونهای نور برای تسریع واکنش تجزیه ماده آلی استفاده می شود که به اصطلاح فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نامیده می شوند [۲]. اکسید تیتانیوم یک نیمه هادی

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد

۲- استاد، مهندسی مواد در دانشگاه صنعتی شریف

۳- استاد، شیمی در پژوهشگاه مواد و انرژی

مناسب برای این منظور بوده و به دلیل باند ممنوعه مناسب، خنثی و بی ضرر بودن در محیطهای بیولوژیکی و جذب شیمیایی بالا به عنوان یک فتوکاتالیزور مناسب مطرح است. اولین تحقیقات در این زمینه مربوط به آقای فوجیشیما و هندو بوده است [۳]، لیکن در آن زمان عواملی را که در این فرایند موثر بودند شناخته شده نبود. واکنش فتوکاتالیستی شامل مراحل مختلف تهییج اولیه، تشکیل الکترون-حفره، شرکت آنها در تشکیل رادیکالهای آزاد و یا ترکیب مجدد می باشد. واکنشهای این فرایند را می توان به صورت زیر خلاصه کرد [۲].



الکترون حفره شکل گرفته یا دوباره ترکیب شده و یا در موقعیتهای سطحی به تله افتاده و یا با الکترونهاى دهنده یا پذیرنده جذب سطحی شده، واکنش می دهند. محدوده تهییج فاز آاناتاز نزدیک طیف ماورا بنفش بوده ولی فاز روتایل باند ممنوعه کوچکتری داشته و در محدوده مرئی ملتهب می شود، اما تمایل زیادتری به ترکیب مجدد داشته که عامل کاهنده بارهای به تله افتاده و انتقال یافته شده و بازدهی کوانتومی فرایند فتوکاتالیستی کمتری دارد. استفاده از خواص نوری اکسیدهای نیمه هادی در تبدیل انرژی خورشیدی، درمان بیماریها و سرطان، حسگرها، وسایل الکتروکرومیک و فتوکرومیک، سطوح خودتمیز شونده، آب دوست و آبگریز، محافظ خوردگی و از بین بردن آلودگیهای آلی و میکروبی در آب و پسابهای صنعتی و کنترل آلودگی هوا اهمیت دارد [۴]. طی سی سال اخیر در مورد کاربردهای زیست محیطی نیمه هادی های فتوکاتالیست تحقیقات زیادی انجام شده است [۲-۵] در مورد دی اکسید تیتانیم عوامل ریز ساختاری شامل اندازه ذرات، سطح مخصوص و نیز فازهای شکل دهنده در راندمان فرایند فتوکاتالیستی اثر دارد، از آنجمله می توان به پودر تجاری دگوسا (Degussa P 25) با خواص بهینه فتوکاتالیستی با نسبت ۷۰ به ۳۰ آاناتاز به روتایل و سطح مخصوص $15 \pm 50 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ و اندازه ذرات حدود ۲۱ nm را اشاره کرد [۶]. Bickley و همکارانش دلیل خواص بهینه مخلوط فازها را در افزایش جدایش بار نقطه ای دانسته اند. به لحاظ ترمودینامیکی باند هدایت آاناتاز بالاتر از روتایل بوده و الکترونهاى تولیدشده در اثر تابش نور از آاناتاز به روتایل می رود. در حالی که حفره ها از روتایل به آاناتاز می رود. مطالعات EPR رزونانس پارامغناطیسی الکترون توسط Hurum و همکارانش نشان داده که الکترون های تولید شده به طور فعال از سایتهای تله ای روتایل به آاناتاز با انرژی پایین تر مهاجرت می کنند. این فرایند به لحاظ انرژیکی مجاز است زیرا موقعیتهای باند والانس آاناتاز 0.8 eV انرژی کمتر از باند هدایت خود دارند و

حدود ۰/۶ eV انرژی کمتر از باند هدایت روتایل، الکترونیهای به تله افتاده در سطح آاناتاز در معرض نور مرئی از روتایل به آاناتاز می رود در حالی که در آاناتاز تنها، فقط در طیف ماورا بنفش فعال می شود، به علاوه اینکه موقعیتهای تله ای در فصول مشترک مخلوط فازها نیز مشاهده می شود. مورفولوژی فصل مشترک نانو کلاسترها نیز تاثیر مهمی در اثر مضاعف آاناتاز و روتایل دارد. مشاهدات مخلوط فازها نشان می دهد که انتقال بار موثر بین ذرات در بهبود جدایش بار و افزایش فعالیت نوری و فتوکاتالیستی ذرات تیتانیا موثر است [۷].

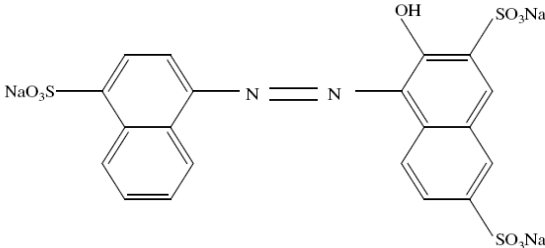
از طرف دیگر اندازه ذرات در انرژی فعال سازی تبدیل فازها به یکدیگر موثر است. اندازه ذرات اثر مهم خود را در سطح مخصوص ذرات و در نتیجه به موقعیتهای انجام واکنش گذاشته و در تغییر نسبت موقعیتهای سطحی و حجمی مکانهای واکنش تاثیر دارد. اندازه ذرات همچنین در رفتار فیزیکی نور شامل شکست، جذب و انکسار نور و کسر فونونهای رسیده به کاتالیست هم تاثیر داشته و به طرق مختلف در فرایند فتوکاتالیستی اثر دارد [۸].

در این تحقیق به بررسی درصد نسبی فازها و نوع فازهای دی اکسید تیتانیم در رفتار فتوکاتالیستی آن با عامل اسید قرمز ۲۷ پرداخته شده است. مشاهدات ریزساختاری و فازشناسی ماده و نیز تست های متداول رنگبری برای ارزیابی خواص فتوکاتالیستی بکار رفته است. مشاهده شده است که مورفولوژی و درصد هر یک از فازها تاثیر مهمی در خواص فتوکاتالیست داشته و پودر با اندازه ذرات حدود ۱۲ نانومتر دارای مخلوط دو فاز آاناتاز و روتایل نسبت به انواع دیگر دارای سرعت رنگبری بهتری تحت شرایط ثابت آزمایشی می باشد.

۲- روش انجام آزمایش

برای تهیه پودرهای دی اکسید تیتانیم با مشخصات مختلف از روش هیدروترمال استفاده شده است و با تغییر شرایط فرایند شامل نوع و مقدار اسید بکار رفته سه نوع پودر با ساختارهای مختلف تهیه شده و نتایج آزمایش با داده های پودر تجاری P25 مقایسه شد. عامل رنگی بکار رفته در این آزمایش نیز از نوع AR 27 ساخت ایران بود. مشخصات مربوط به رنگ بکار رفته در جدول ۱ ارائه شده است [۹].

جدول ۱. مشخصات AR27 تجاری بکار رفته برای تست نرخ رنگبری [۹]

Structure	Other names	C.I. number	λ_{max} (nm)	M_w (g mol ⁻¹)
	Amaranth Azorubin S	16185	521	604.48

برای تهیه اکسید تیتانیم از روش هیدروترمال از محلول تیتانیم ایزوپروپ اکساید و ایزوپروپانول در ۴۰۰ میلی لیتر

آب مقطر استفاده شد و برای رساندن محلول به pH ۱/۵ از اسید نیتریک، کلریدریک و سیتریک استفاده شد. در ادامه از تری اتانوآمین TEA برای رساندن pH به ۸-۱۰-۱۲ استفاده شد. محلول حاضر با استفاده از اتوکلاو تفلونی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ قرار گرفت، سپس پودر رسوب کرده با استفاده از چندین مرحله شستشو جدا و خشک شده و برای بررسی مشخصات استفاده شد.

برای بررسی های فاز شناسی از دستگاه پراش اشعه ایکس زیمنس D500 دارای فیلتر نیکلی و لامپ مسی با طول موج ۰/۱۵۴۰ نانومتری استفاده شده، اندازه کریستالیتها نیز با اندازه گیری عرض پیک در نصف ارتفاع آن و استفاده از رابطه شرر به دست آمده است. برای این منظور از پیک (101) آاناتاز و (110) روتایل استفاده شده، تعیین نسبت روتایل به آاناتاز نیز با استفاده از رابطه زیر اندازه گیری شده که در آن x_a نسبت آاناتاز در مخلوط فازها و I_r و I_a شدت پیکهای (101) و (110) بوده است [۱۰].

$$x_a = \left[1 + 1.26 \left(\frac{I_r}{I_a} \right) \right]^{-1} \quad (11)$$

برای بررسی سطح مخصوص ذرات از روش جذب نیتروژنی BET استفاده شده، برای اندازه گیری میزان رنگبری از واکنشگاه بچی ساده دارای یک لامپ جیوه با تابش نور ماورا بنفش در محدوده ۲۵۴ نانومتر با شدت نور تابشی ثابت و محلولهای حاوی ۲۰۰ میلی لیتر حاوی ۳۰ میلیگرم بر لیتر از عامل رنگی خالص و مقادیر ۰-۱۰۰۰ میلیگرم بر لیتر از دی اکسید تیتانیم به عنوان کاتالیست استفاده شد و میزان رنگبری با استفاده از نمونه گیری از بچ در زمانهای مختلف تا ۱۲۰ دقیقه و بررسی های اسپکتروفتومتری بررسی شد. با توجه به طیف رنگ بکار رفته طول موج ۵۲۱ nm برای اندازه گیری میزان رنگبری و کالیبراسیون استفاده شد [۱۱].

۳- نتایج و بحث

داده های مربوط به پراش اشعه ایکس پودرهای تهیه شده در جدول ۲ خلاصه شده است. مشاهده شد، که با تغییر پارامترهای فرایندی شامل نوع اسید بکار رفته و pH محلول مقدار نسبی فازها و نیز اندازه کریستالیتها تغییر می کند. این نتایج مطابق با تحقیقات محققین دیگر در زمینه تاثیر پارامترهای فرایندی شامل نوع اسید، دما، زمان و مقدار تغییرات پتانسیل هیدروژنی بوده است [۱۲-۱۴]. نتایج نشان می دهد که در این فرایندهای دما پایین اکثر فاز شکل گرفته از نوع آاناتاز بوده و با افزایش pH نمونه ها بر مقدار فاز آاناتاز افزوده می شود. در مورد استفاده از اسید استیک مقدار فاز آاناتاز به مراتب بیشتر بوده ولی سایز کریستالیتهای این نمونه ها بیشتر بوده است محدوده تغییرات اندازه کریستالیتها بین ۵ تا ۳۰ نانومتر بوده است و برای نمونه های با pH بالاتر اندازه کریستالیتهای درشتتری مشاهده شده است، اما نمونه های حاصل از اسید کلریدریک و اسید نیتریک نتایج کمابیش مشابهی را نشان می دهند.

سطح مخصوص ذرات نانو پودر حاصله نیز در جدول ۲ ارائه شده است. همچنانکه مشاهده می شود تغییرات بسیار جزئی بوده و روند کاهش اندازه سطح مخصوص با کاهش pH دیده می شود و نیز نمونه اسید استیک نسبت به دو اسید دیگر سطح مخصوص پایین تری داشته که به دلیل اندازه درشتتر کریستالیتها می تواند باشد.

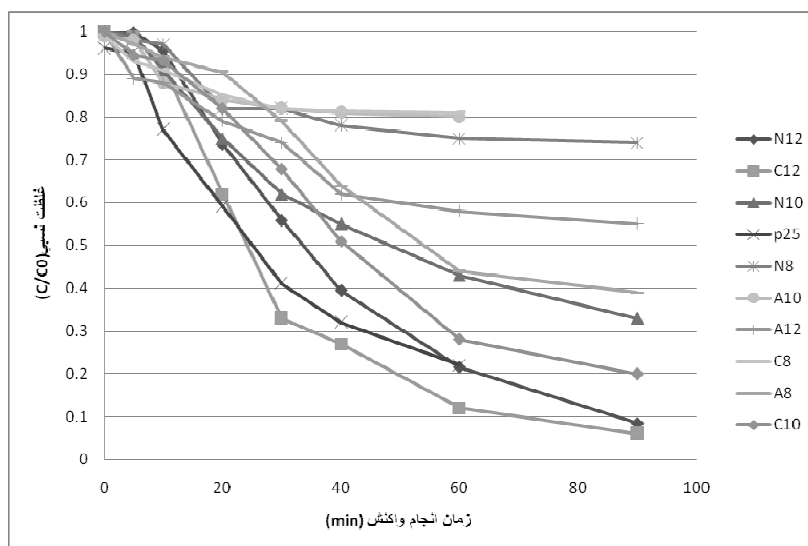
جدول ۲. مشخصات پودرهای دی اکسید تیتانیوم تهیه شده شامل مقدار فاز، اندازه کریستالیت و سطح مخصوص

سطح مخصوص	درصد مولی آاناتاز	اندازه کریستالیت nm	نام اختصاری	نوع اسید	pH نمونه
۲۳۵	۷۰	۸	N8	HNO3	۸
۲۵۰	۵۰	۵	C8	HCl	
۲۰۰	۹۰	۱۱	A8	HAc	
۲۲۰	۷۵	۱۵	N10	HNO3	۱۰
۲۱۵	۶۵	۹	C10	HCl	
۱۸۵	۹۵	۱۵	A10	HAc	
۱۹۰	۷۰	۱۴	N12	HNO3	۱۲
۱۵۰	۷۰	۱۲	C12	HCl	
۱۲۰	۱۰۰	۱۸	A12	HAc	
۵۰	۷۰	۲۱	P25	-	[۷]

برای بررسی خواص فتوکاتالیستی نمونه ها نسبت به متغیرهای زمان، مقدار کاتالیست و نیز نوع کاتالیست با آزمون رنگبری از رنگ AR27 که یک رنگ آبیونی مونوآزو می باشد [۹]، بررسی شد. شدت نور تابشی، سرعت همزنها، مقدار رنگ اولیه و سایر کمیات برای نمونه ها ثابت لحاظ شده است. نمودار ۱ غلظت نسبی عامل رنگی نسبت به زمان برای پودرهای مختلف با غلظت برابر را نشان می دهد. همچنانکه مشاهده می شود نمونه هایی که از دو فاز آاناتاز و روتایل شکل گرفته راندمان بالاتری دارد و با افزایش درصد فاز روتایل تا ۳۰٪ همچنان بر بازدهی پودر افزوده می شود و علی رغم اینکه فقط آاناتاز در طیف UV تهییج می شود بر راندمان پودرها افزوده می شود. از این ویژگی در نمونه تجاری P25 نیز استفاده شده است. دلیل این رفتار را می توان به جدایش موثرتر بارهای نقطه ای و نیز انتقال بار از تراز یک فاز به فاز دیگر دانست. و همچنانکه Wu و همکارانش اشاره کرده اند [۱۵] استفاده همزمان دو نیمه هادی با تراز اکسیداسیون احیای متفاوت، جدایش بار ترازهای رسانش و والانس را افزایش داده و طبق فرایند^۱ IPET به طور معکوس الکترونها را از نیمه هادی فعال شده به نیمه هادی غیر فعال منتقل کرده و حفره ها را از نیمه هادی غیر فعال به

¹ Interparticle electron transfer process

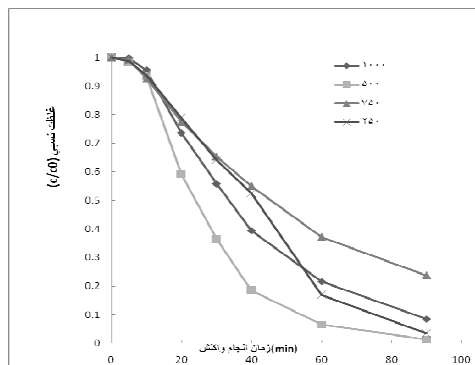
دیگر نیمه هادی منتقل کرده و بازدهی فتوکاتالیست را افزایش می دهد. این ایده در مورد دی اکسید تیتانیم با ترازهای نزدیک به هم و نیز فواصل نانومتری دو فاز در هم تنیده قابل قبول است. همچنین با توجه به اینکه جذب اجزا به کاتالیست وابسته به نوع فازهای کاتالیست است، با وجود دو فاز موقعیتهای مساعد جذبی بیشتر شده و راندمان کاتالیست افزوده می شود. در مورد نمونه C8 خواص فتوکاتالیستی افت شدیدی دارد. دلیل این رفتار محدودیت تهیج روتایل، سرعت زیادتر ترکیب مجدد الکترون حفره، جذب سطحی محدودتر روتایل نسبت به آاناتازی باشد. نمونه های N12 و C12 شرایط مشابه P25 داشته، اما اندازه ذرات آنها ریزتر و سطح مخصوص بیشتری دارند. این عوامل بهبود خواص فتوکاتالیستی را منجر می شود. نمونه N8 نیز همان درصد فاز روتایل را داشته اما ریز تر است ولی خواص فتوکاتالیستی آن به مراتب کمتر از سه نمونه دیگر است. دلیل این رفتار می-تواند در افزایش باند ممنوعه نمونه ریزتر باشد. حد بهینه اندازه ذرات با در نظر گرفتن مقدار موقعیتهای سطحی، توانایی عبور دادن انرژی فوتونی و نیز تغییرات انرژی باند ممنوعه برای این ترکیب خاص و این عامل رنگی حدود ۱۲-۱۴ نانومتر می باشد.



شکل ۱. نمودار غلظت نسبی عامل رنگی نسبت به زمان واکنش برای پودرهای مختلف با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر

عامل دیگر تعداد موقعیتهای سطحی بوده که پودرهای با سطح مخصوص بیشتر خواص فتوکاتالیستی بهتری دارند و استفاده از نانو پودرها و لایه های نازک بدین دلیل در مورد فتوکاتالیستها اهمیت یافته و امروزه استفاده از مورفولوژیهای خاص متخلخل و یا توخالی با سطح مخصوص بالاتر نیز بدین دلیل بوده است [۱۲]. با توجه به اینکه در این نمونه ها سطح مخصوص متفاوت بوده، این عامل نیز در تغییر عرض باند ممنوعه موثر بوده و طیف جذبی را گسترده تر می کند.

نمودار ۲ غلظت نسبی عامل رنگی را نسبت به زمان برای پودر بهینه C12 با مقادیر متفاوت نشان می دهد. افزایش غلظت فتوکاتالیست در افزایش نرخ رنگبری موثر است اما این تاثیر در مورد $500-1000 \text{ mgL}^{-1}$ شدیدتر از $500-1000 \text{ mgL}^{-1}$ می باشد. افزایش غلظت تیتانیا در محلول با ممانعت فضایی جلوی رسیدن فوتونهای انرژی نور را برای فعال سازی می گیرد [۱۱]، همچنین پتانسیل سطحی ذرات تغییر می کند و چون عامل رنگی اسیدی بوده و حد اشباع جذبی آن بسیار به شرایط سطحی وابسته است. احتمال رسیدن یونها به سطح برای انجام واکنش شیب کاهنده ای دارد.



شکل ۲. نمودار غلظت نسبی عامل رنگی نسبت به زمان واکنش برای پودر C12 با غلظتهای مختلف

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نشان داده شده که دو عامل pH و نوع اسید بکار رفته در تولید پودردی اکسید تیتانیم با استفاده از روش هیدروترمال تاثیر مهمی در خواص فیزیکی پودر شامل اندازه ذرات، سطح مخصوص پودر و نیز نوع فازهای شکل گرفته دارد. تاثیر این سه عامل در خاصیت فتوکاتالیستی این ماده با استفاده از AR27 بررسی شد و داده ها نشان داد که پودر دارای حدود ۷۰٪ آناز با اندازه دانه های حدود ۱۲ نانومتر و سطح مخصوص $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ بهینه خواص فتوکاتالیزوری را داشته است. مقدار مناسب برای این آزمون فتوکاتالیزوری ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بوده و در مقادیر بیشتر راندمان عملکرد فتوکاتالیزور کاسته شده است.

تشکر و قدردانی

در این مجال لازم است از زحمات مسئولین آزمایشگاههای دانشگاه تبریز، آزاد تبریز و نیز پژوهشگاه مواد و انرژی و نیز کمکهای مهندس اسماعیل زاده و حیدری قدردانی شود.

مراجع

1. Tom Van Gerven, Guido Mul, Jacob Moulijn, Andrzej Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 781-789.

2. Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chem. Rev. 1995, 95, 69-96
3. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature 1972; 238:37-8
4. Masa Kaneko, Ichiro Okura " Photocatalysis science and Technology", Kodansha Ltd., Tokyo, 2002.
5. Pierre Botile, Detlef W. Bahnermann, Peter K. J. Robertson " the hand book of environmental chemistry, environmental photochemistry part 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 2005.
6. M.Shahsavari "Surface & Nano Technology Catalogue of Nanomaterials and Related Products" Trading Star of Persian Gulf Co.Ltd, 2008.
7. A. Bojinova, R. Kralchevska, I. Poullos, C. Dushkin "Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry" Materials Chemistry and Physics 106 (2007) 187-192.
8. Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk "Titanium dioxide photocatalysis" Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1-21.
9. M.A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Babbani "Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass in continuous-mode" Journal of Hazardous Materials 140 (2007) 257-263.
10. Yury V. Kolenko, Victor D. Maximov, Alexei V. Garshev, Pavel E. Meskin, Nikolai N. Oleynikov, Bulat R. Churagulov "Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions" Chemical Physics Letters 388 (2004) 411-415.
11. N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters" Journal of Hazardous Materials B129 (2006) 116-122
12. Hsin-Hung Ou, Shang-Lien Lo "Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application" Separation and Purification Technology xxx (2007) xxx-xxx.
13. Y.X. Zhang, G.H. Li, Y.X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, L.D. Zhang " Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires" Chemical Physics Letters 365 (2002) 300-304.
14. Zhong-Yong Yuan, Bao-Lian Su "Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 241 (2004) 173-183.
15. Chung Hsin Wu " Comparision of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems" Chemosphere 57 (2004) 601- 608.

The Effect of TiO₂ microstructure on the Photocatalytic Degradation of Dye in water

Shahab Khameneh Asl. Khatiboleslam Sadrnezhaad. M. Kianpoor rad

Corresponding Author Address: New materials Group, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran

Corresponding Author E-mail: Khameneh@merc.ac.ir

Abstract

This study examined photocatalytic degradation of azo dye AR27 using photocatalytic oxidation. In this way, nano sized TiO₂ powders with different crystalline size, specific surface and anatase to rutile phase ratio used. The crystalline phase compositions and sizes were characterized by X-ray diffraction. The specific surface area was measured by the BET method. The photocatalytic behaviour of powders is studied in the batch reactor. The best photocatalytic activity was observed for C12 sample with 70% anatase and 12 nm crystalline size.

Keywords: TiO₂, Photocatalytic Properties, crystalline size, phases ratio.