

تهیه نانوفوتوکاتالیستهای حساس به نور مری به روش آندایزینگ الکتروشیمیایی و

غوطه وری

محمد محسن مومنی*، یوسف غایب

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۲۰ تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۷/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۰۷

چکیده

هدف از این تحقیق، تهیه نانولوله های دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نانوذرات نیکل به عنوان یک فوتوکاتالیست حساس به نور مری می باشد. برای این منظور، ابتدا با استفاده از روش آندایزینگ الکتروشیمیایی، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم بر روی سطح تیتانیوم سنتز شد، سپس با غوطه وری نانولوله های حاصل در محلول آبی نیترات نیکل، فیلمی از نانوذرات نیکل بر روی سطح نانولوله ها ایجاد شد. مورفولوژی و ساختار کریستالی فیلمهای حاصل با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترون رومیزی و آنالیز پراش اشعه ایکس بررسی شد. برای تعیین ترکیب و تأیید حضور نانوذرات نیکل از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد. در ادامه بررسی کارایی فوتوکاتالیستی نانوکاتالیست های حاصل جهت حذف رنگ متیلن بلو انجام گرفت. نتایج آزمایشات فوتوکاتالیستی نشان داد که نانوکاتالیست های حاصل از فعالیت برخوردار هستند.

واژگان کلیدی: نانولوله، آندایزینگ، دی اکسید تیتانیوم، فوتوکاتالیست، نانوذرات نیکل، متیلن بلو

۱- مقدمه

وجود آلاینده های سمی و خطرناک در محیط زیست و آب های آشامیدنی که منشأ آن ها پساب صنایع مختلف است، یکی از مشکلات عمده انسان هاست. روشهای مختلفی برای حذف این آلاینده ها وجود دارد. در میان این روش ها، فوتوکاتالیست های مبتنی بر مواد نیمه رسانا، توجه گسترده ای را به خود جذب کرده است. فوتوکاتالیست ها یا کاتالیزورهای نوری، گروهی از کاتالیزورها می باشند که با قرار گرفتن در معرض تابش نور عملکرد خود را نشان می دهند. فوتوکاتالیست ها معمولاً اکسیدهای جامد نیمه هادی هستند که با جذب فوتون، جفت الکترون-حفره هایی در آن ها ایجاد می شود که این جفت الکترون-حفره ها می توانند با مولکول های موجود در سطح، واکنش داده و رادیکال های فعال تولیدکنند [۵-۱]. عیب عمده فرایندهای فوتوکاتالیستی که کاربرد آن ها را در مقیاس بزرگ و صنعتی محدود کرده است؛ عبارت است از شکاف باند زیاد فوتوکاتالیست های رایج که مانع از جذب نور مرئی خورشیدی در آن ها می شود. از آنجایی که نور مرئی درصد بیشتری از نور خورشید را نسبت به فرابنفش دارد، تخریب آلاینده ها توسط نور مرئی نسبت به تابش فرابنفش ارجحیت بیشتری دارد. دی

اکسید تیتانیوم به علت قیمت پایین، عدم نیاز به انرژی بالا، بازدهی بالا و عدم ایجاد آلودگی از بقیه مشهورتر است. دی اکسید تیتانیوم کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف سنتز شیمیایی، حفظ محیط زیست و پزشکی دارد. از خواص فوتوکاتالیستی TiO_2 می توان در تصفیه آلودگی ها استفاده نمود. با توجه به اینکه شکاف باند TiO_2 در حدود $3/2$ الکترون ولت می باشد؛ این ماده فقط در ناحیه امواج فرابنفش (UV) فعال می باشد، جهت فعال شدن این فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی و استفاده بهینه از نور خورشید با دوپ نمودن برخی از ترکیبات می توان شکاف باند TiO_2 را کاهش داد بطوریکه در ناحیه امواج مرئی فعال شود [۶-۱۰].

امروزه تولید مواد نانوساختار به یکی از شاخه های اصلی در فناوری نانو تبدیل شده است. ماده نانوساختار، به هر ماده ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد، اطلاق می شود. نانوساختارها دارای نسبت سطح به حجم بسیار زیادی هستند. از میان نانوساختارهای مختلف، نانوساختارهای تک بعدی نظیر نانوله ها از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. نانوله ها به دلیل نسبت سطح به حجم بالای ساختار آن ها و مجرای الکتریکی یک بعدی، می توانند عملکرد بهتری نسبت به دیگر نانوساختارها مانند نانوذرات از خود نشان دهند. بعلاوه مشکل عمده استفاده از نانوذرات در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی رنگها، جداسازی از محلول و بازیافت دوباره آنهاست که نیاز به تثبیت نانوذرات بر روی سطح را دارد اما این عمل نیز با مشکلاتی همراه است که یکی از عمده ترین مشکلات کننده شدن لایه نازک نانوذرات بوسیله آب است که مقرون به صرفه نیست اما سنتز نانوله ها بر روی سطح بستر که چسبندگی خوبی با زیرلایه داشته و همچنین از طول عمر زیادی برخوردارند؛ معایب روش تثبیت نانوذرات بر روی سطح را مرتفع می کند [۹ و ۱۰].

در کار حاضر، نانوله های TiO_2 اصلاح شده با نانوذرات نیکل به عنوان یک فوتوکاتالیست حساس به نور مرئی، ابتدا با استفاده از روش آندایزینگ الکتروشیمیایی و در ادامه، با غوطه وری در محلول آبی نیترات نیکل تهیه شدند. نانوله های دی اکسید تیتانیوم را می توان با روش های مختلفی همچون سل ژل، هیدروترمال، رسوبدهی در بستر آلومینای متخلخل و اکسایش آندی (آندایزینگ) تیتانیوم تهیه کرد. از بین روشهای مختلفی که برای تهیه نانوله های TiO_2 وجود دارد، روش آندایزینگ به دلیل تولید آسان و کنترل راحت پارامترهای تأثیرگذار بر روی مورفولوژی نانوله های (از قبیل ولتاژ، زمان و ترکیب الکترولیت و...)، یکی از کارآمدترین روش های تهیه نانوله های دی اکسید تیتانیوم است. سپس خواص فوتوکاتالیستی نانوکاتالیستهای حاصل جهت حذف رنگ متیلن بلو در زیر نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. متیلن بلو، رنگ شیمیایی آروماتیک پرکاربرد و مهم در صنایع نساجی است؛ با توجه به آروماتیک بودن آن سمی، سرطان زا و جهش زا است. بنابراین حذف آن از پسابها بسیار مهم و حیاتی است.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

برای سنتز نانولوله‌های TiO_2 از ورقهای تیتانیوم با خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شد. نیتریک اسید، فلوریدریک اسید، دی متیل سولفوکسید و نیکل نترات، همه مواد از محصولات شرکت مرک آلمان بودند.

۲-۲- دستگاه‌ها

سنجش غلظت رنگ در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفوتومتر دوپرتویی پرکین المر UV/visible مدل Lambda25 انجام شد. فازشناسی و بررسی ساختار فازی نانوکاتالیستهای حاصل توسط دستگاه آزمون پراش پرتو ایکس ساخت شرکت فیلیپس (Philips X'Pert) انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از لامپ $CuK\alpha$ در محدوده زوایای $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ بررسی شد. جهت مطالعه مورفولوژی سطح نمونه ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM, Hitachi S-4160, Japan) استفاده شد.

۲-۳- آندایزینگ تیتانیوم و تهیه نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم

ابتدا صفحات تیتانیوم با ضخامت ۱ میلی‌متر در ابعاد مشخص (۱×۱) تهیه و به یک سیم لحیم شد و سپس بوسیله رزین پلی-استایرن مانت شد. تمام نمونه‌ها بوسیله کاغذ سمباده‌های مختلف از سمباده زبر (۸۰) تا سمباده نرم (۲۵۰۰) سمباده زده شد تا سطح نمونه‌ها کاملاً صاف و آینه‌ای شود. در نهایت نمونه‌ها با آب مقطر شسته شدند. در فرآیند آندایزینگ، به منظور فعال-سازی سطح و از بین بردن لایه اکسید احتمالی، نمونه‌های آماده شده تیتانیوم به مدت ۱۰ تا ۲۰ ثانیه در محلول $HF:HNO_3:H_2O$ با درصد حجمی ۱۰:۴۰:۵۰ قرار گرفت و سپس با آب مقطر کاملاً شسته شد. نمونه تیتانیوم فعال شده به قطب مثبت تامین کننده ولتاژ مستقیم (به عنوان آند) متصل گردید؛ درحالیکه قطب منفی تامین کننده ولتاژ (به عنوان کاتد) به یک قطعه پلاتین با مساحت حدود ۱۲ سانتیمتر مربع متصل شد. سپس آند و کاتد در محلولهای آندایزینگ حاوی ۹۸ میلی لیتر دی متیل سولفوکسید و ۲ میلی لیتر فلوریدریک اسید قرار گرفته و فرآیند آندایزینگ در دمای اتاق و در ولتاژ ۴۰ ولت به مدت ۸ ساعت انجام شد. با استفاده از همزن مغناطیسی محلول الکترولیت در حین آزمایش با سرعت معین به هم زده می‌شد.

[۸]

۴-۲- سنتز ذرات نیکل بر روی سطح نانولوله ها به روش غوطه‌وری

پس از تهیه نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی صفحات تیتانیوم؛ نمونه‌ها در محلول حاوی ۰/۰۵ مولار از نمک نیکل نیترات در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ و ۵ ساعت غوطه‌ور گردید. پس از غوطه‌وری، نمونه‌ها از محلول خارج شده، شسته و خشک گردیدند [۹].

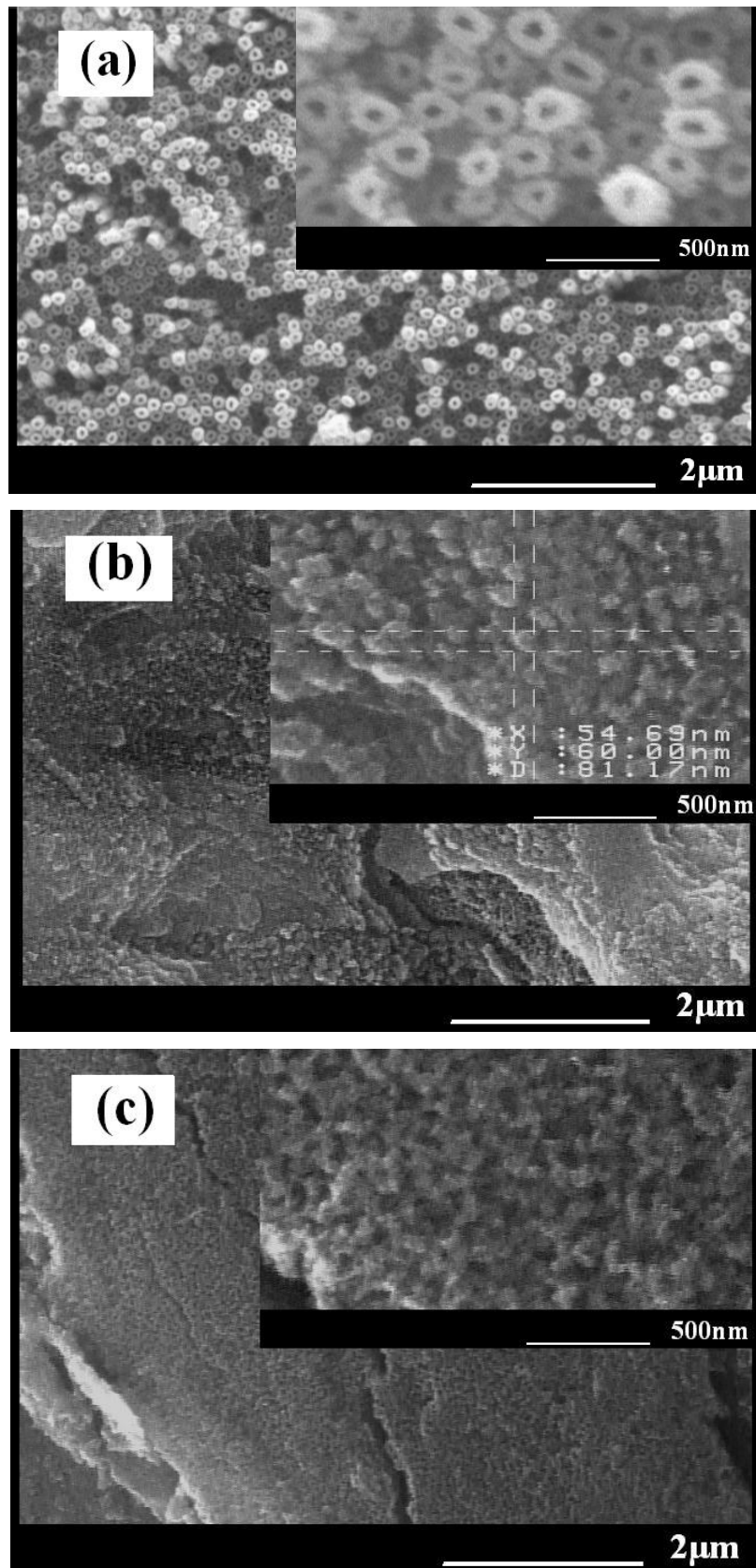
۵-۲- بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده

به منظور بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها، از آزمون تخریب رنگ متیلن بلو استفاده شد. در این راستا، نمونه‌ها در درون ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۲ میلی‌گرم بر لیتر از متیلن بلو قرار گرفت و ضمن همزدن محلول، تحت تابش نور لامپ زنون با قدرت ۲۰۰ وات قرار گرفتند. برای تعیین میزان تخریب رنگ، هر ۱۰ دقیقه یکبار چند سی‌سی از محلول را برداشته و طیف UV-Visible از آن گرفته شد و این عمل تا ۱۲۰ دقیقه تکرار شد. در تمام موارد سعی می‌شد حجم محلول ثابت باقی بماند. برای ثابت ماندن دمای محلول تحت تابش نور لامپ زنون، از یک سیستم خنک کننده استفاده شد [۲].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات نانوکاتالیست های تهیه شده:

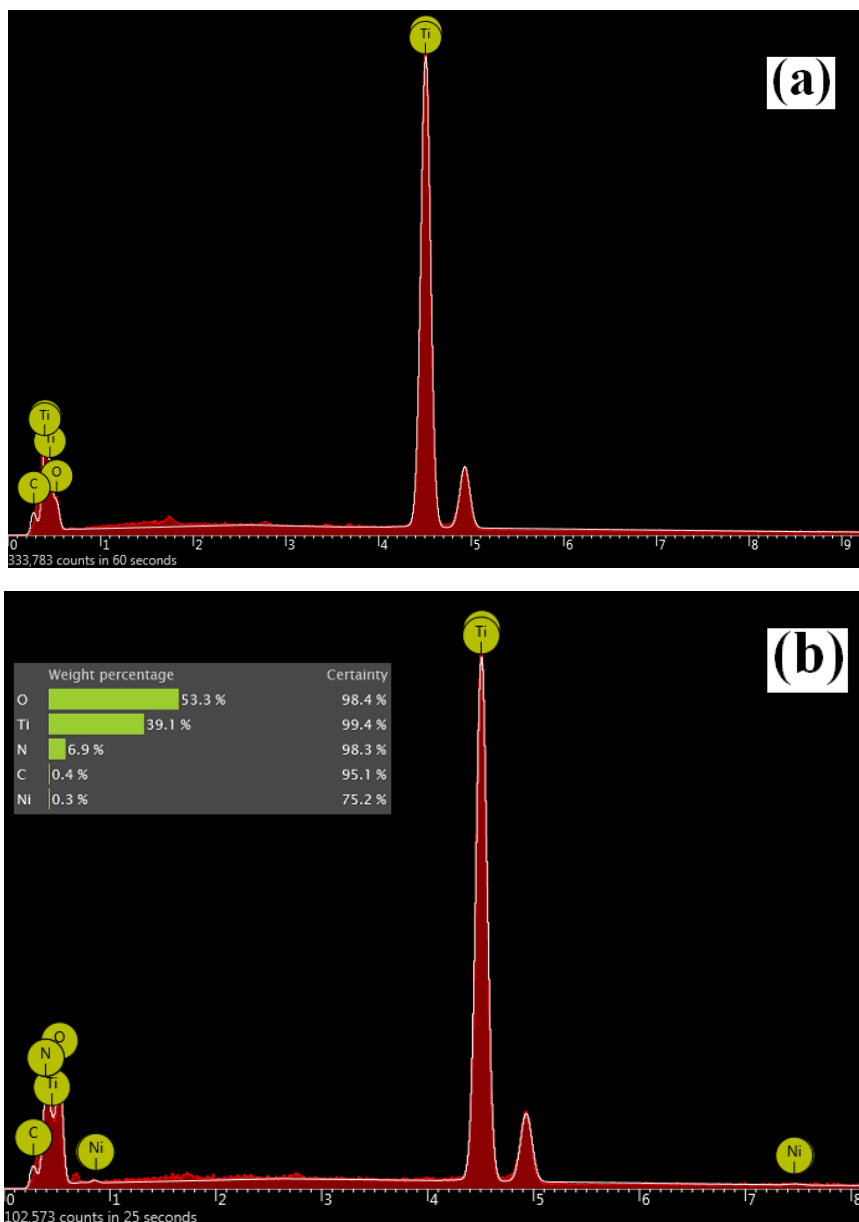
شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های مربوط به نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم خالص و اصلاح شده با نانوذرات نیکل نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در اثر آندایزینگ تیتانیوم، نانولوله‌های بسیار منظم و یکنواخت با قطری در حدود ۷۰-۵۰ نانومتر بر روی سطح تیتانیوم ایجاد شده است. همچنین در اثر غوطه‌وری نمونه‌ها، نانوذرات نیکل با ابعاد ۸۰-۴۰ نانومتر بر روی سطح ایجاد شده‌اند و با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌ها، ضمن افزایش تعداد آنها؛ اندازه ذرات نیز به تدریج افزایش می‌یابد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نانولوله های دی اکسید تیتانیوم: شکل (a) خالص، (b) اصلاح شده با نانوذرات

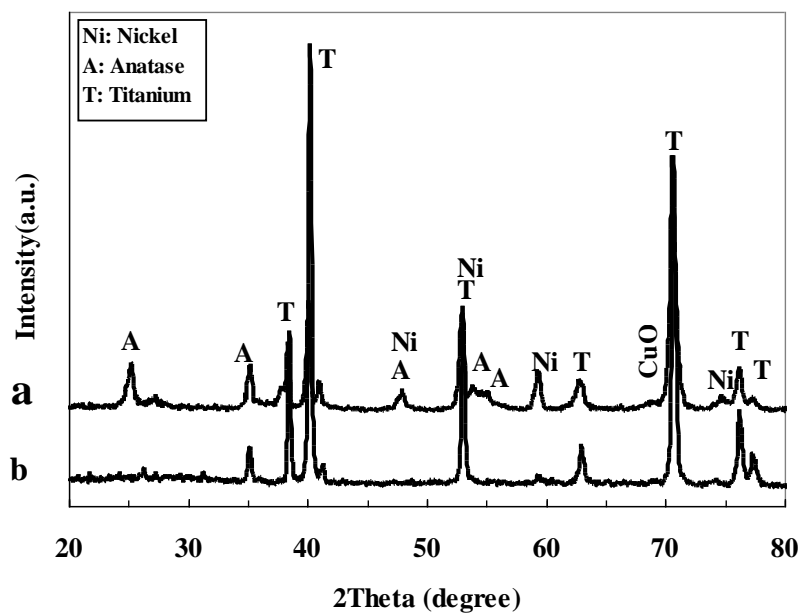
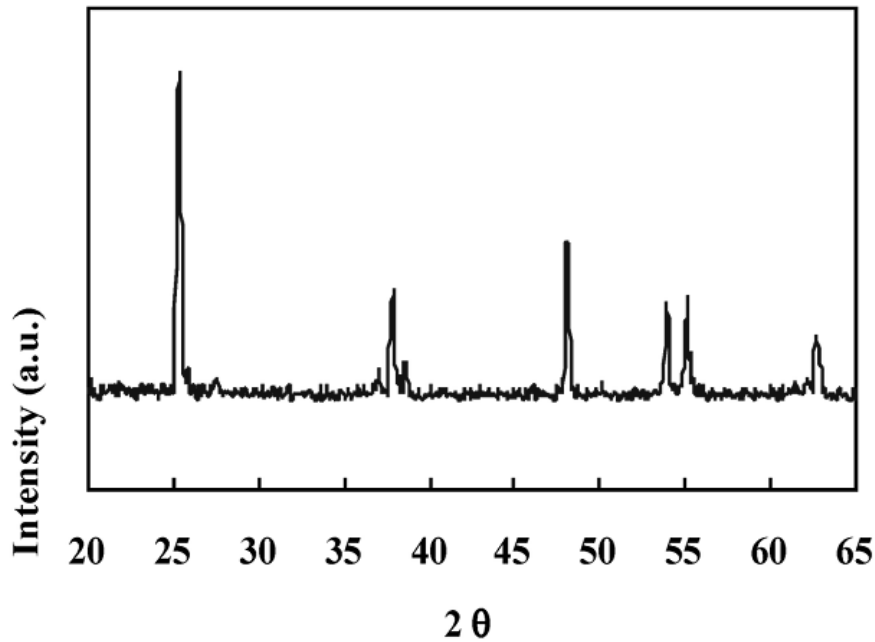
نیکل از طریق غوطه وری به مدت ۳ ساعت و (c) اصلاح شده با نانوذرات نیکل از طریق غوطه وری به مدت ۵ ساعت

جهت شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه ها، از آنالیز توزیع انرژی الکترونی اشعه ایکس (EDX) استفاده شد. نتایج این آنالیز در شکل شماره ۲ ارائه شده است. مقایسه این طیفها با هم، نشان می دهد که با غوطه وری نمونه ها در محلول حاوی ۰/۰۵ مولار از نمک نیکل نیترات، پیکهای نیکل در طیف ظاهر می شود. حضور پیکهای تیتانیوم، نیکل، نیتروژن، اکسیژن و کربن، تشکیل نانولوله های دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نانوذرات نیکل را نشان می دهد.



شکل ۲. آنالیز توزیع انرژی الکترونی اشعه ایکس (EDX) برای نانولوله های دی اکسید تیتانیوم (a) خالص و (b) اصلاح شده با نانوذرات نیکل

جهت شناسایی فاز نانولوله‌های TiO_2 سنتز شده، از پراش پرتو ایکس در محدوده $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ استفاده شد. شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم خالص و نانولوله‌های اصلاح شده با نانوذرات نیکل را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از الگوهای پراش پرتوی ایکس، ساختار کریستالی TiO_2 آناز را نشان داد. همچنین حضور نیکل در نمونه غوطه ور شده نیز تأیید شد.



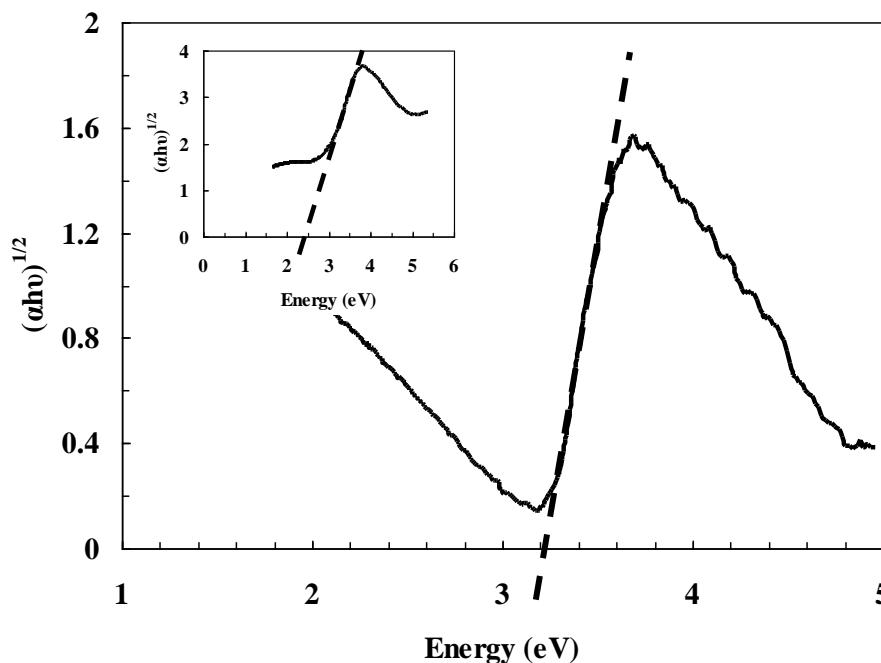
شکل ۳. تصویر بالا: XRD دی‌اکسید تیتانیوم استاندارد. تصویر پائین: XRD برای (a) نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم خالص و (b) اصلاح شده با

نانوذرات نیکل

به منظور بررسی جذب نانوفوتوکاتالیستهای تهیه شده در ناحیه مرئی و فرابنفش و همچنین تعیین شکاف باند نمونه ها، طیف بازتاب پخشی (RDS) گرفته شد و نتایج در شکل ۴ نشان داده است. شکاف باند را می توان با استفاده از رابطه تائوک محاسبه کرد:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

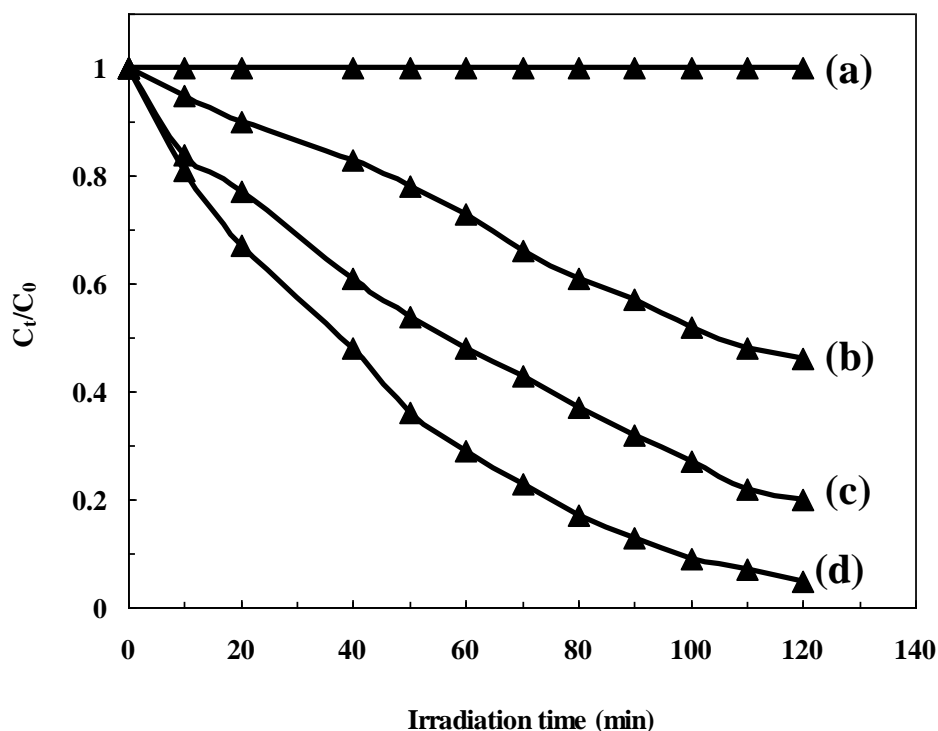
در این رابطه؛ α ضریب جذب، A ثابت جذب، $h\nu$ انرژی تحریک، E_g شکاف باند (گاف انرژی اپتیکی) و n نیز برای انتقال مستقیم برابر با ۱ و برای انتقال غیر مستقیم برابر با ۲ است. برونمایی بخش خطی این نمودارها، مقدار شکاف باند (گاف انرژی اپتیکی) نمونه ها را می دهد [۱۱-۱۳]. مشاهده می شود که نانولوله های دی اکسید تیتانیوم خالص دارای شکاف باند ۳/۲۳ الکترون ولت است درحالیکه در اثر غوطه وری نمونه ها و اصلاح نانولوله های دی اکسید تیتانیوم با نانوذرات نیکل، شکاف باند کاهش یافته و برای نمونه نانولوله دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نانوذرات نیکل از طریق غوطه وری به مدت ۳ ساعت، میزان شکاف باند ۲/۴۸ الکترون ولت بوده و برای نمونه نانولوله دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نانوذرات نیکل از طریق غوطه وری به مدت ۵ ساعت، میزان شکاف باند ۲/۲۰ الکترون ولت می باشد. مشاهده می شود که زمان غوطه وری سازی نیز بر روی شکاف باند موثر است. شکاف باند ۳/۲۳ الکترون ولت مربوط به طول موج ۳۸۴ نانومتر می باشد؛ بنابراین نمونه تیتانیوم خالص، فقط قادر به جذب نور در ناحیه فرابنفش می باشد و نمی تواند نور مرئی را جذب کند. اما عمل اصلاح آنها با نانوذرات نیکل باعث می شود که این نانوفوتوکاتالیستها بتوانند نور مرئی را نیز جذب کنند.



شکل ۴. محاسبه شکاف باند نمونه های نانولوله های دی اکسید تیتانیوم خالص و (داخل شکل) اصلاح شده با نانوذرات نیکل

۳-۲- بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه ها در تخریب رنگ

در ابتدا برای ارزیابی امکان فوتولیز مستقیم، آزمایش تخریب متیلن بلو تحت تابش نور مرئی و بدون افزودن هر گونه فوتوکاتالیزوری انجام شد و مشخص شد که غلظت متیلن بلو بعد از ۱۲۰ دقیقه از تابش نور، ثابت باقی مانده است بنابراین می توان نتیجه گرفت که در اثر فوتولیز، متیلن بلو تخریب نمی شود. علاوه بر این، نانوکاتالیستها پس از غوطه وری در محلول حاوی رنگ متیلن بلو به مدت دو ساعت در محیط تاریک قرار گرفتند. بررسی تغییرات غلظت متیلن بلو نشان داد که جذب متیلن بلو بر روی سطح کاتالیست در غیاب تابش نور مرئی، خیلی ناچیز و قابل اغماض می باشد. بنابراین فرآیند فوتوکاتالیستی تنها فرآیند موثر در حذف متیلن بلو می باشد. شکل ۵ میزان تخریب رنگ متیلن بلو بر روی نانوفوتوکاتالیستهای مختلف را نشان می دهد در این شکل؛ C_t غلظت نهایی و C_0 مقدار غلظت اولیه محلول رنگ متیلن بلو می باشد. برای بدست آوردن C_t ، با استفاده از نمودار کالیبراسیون و قرائت میزان جذب محلول پس از هر بار آزمایش، می توان غلظت نهایی محلول را بدست آورد. همانطور که مشاهده می شود نمونه های اصلاح شده با نانوذرات نیکل از فعالیت کاتالیزوری بیشتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم خالص برخوردار هستند. همچنین مقایسه نمونه های اصلاح شده نشان می دهد که نمونه ای که به مدت ۳ ساعت غوطه ور شده بود، از فعالیت بیشتری برخوردار است. در توجیه این رفتار می توان عواملی همچون شکاف باند، میزان و غلظت نیکل، مورفولوژی و مساحت سطح را دخیل دانست. نمونه های اصلاح شده با نیکل، با داشتن شکاف باند کمتر، می توانند علاوه بر نور فرابنفش، نور مرئی را هم جذب کنند و تعداد جفت-الکترون بیشتری ایجاد شده و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می یابد. می دانیم که پس از جذب نوری با انرژی مساوی یا بزرگتر از شکاف باند به وسیله این نانوفوتوکاتالیستها، الکترونهای آنها برانگیخته شده و از مدار خود خارج می شوند که نتیجه آن بر جای گذاشتن حفراتی است که قابلیت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارند. در عین حال الکترونها نیز که خاصیت احیا کنندگی قوی دارند پس از تماس با آب رادیکال های آزاد اکسیژنی- هیدرواکسیدی ایجاد می کنند. این رادیکالها خاصیت اکسید کنندگی بالایی داشته و قادر خواهند بود مواد را به مواد بی خطر مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل کنند.



شکل ۵. منحنی تخریب فوتوکاتالیزوری متیلن بلو (a) تحت تابش نور و بدون افزودن هرگونه فوتوکاتالیزوری، (b) در حضور نانولوله های دی اکسید تیتانیوم خالص، (c) در حضور نانولوله های دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نانوذرات نیکل از طریق غوطه وری به مدت ۵ ساعت و (d) در حضور نانولوله های دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با نانوذرات نیکل از طریق غوطه وری به مدت ۳ ساعت

۴- نتیجه گیری

نانولوله های دی اکسید تیتانیوم خالص و اصلاح شده با نانوذرات نیکل به روش آندایزینگ الکتروشیمیایی و غوطه وری بر روی سطح ورقهای تیتانیوم تهیه شدند. مشاهده نتایج SEM نشان داد که، در اثر آندایزینگ تیتانیوم، نانولوله های بسیار منظم بر روی سطح تیتانیوم ایجاد شده است. همچنین در اثر غوطه وری نمونه ها، پوششی از نانوذرات نیکل بر روی سطح نانولوله ها ایجاد می شود. نتایج آزمایشات EDX و XRD حضور نانوذرات نیکل را در این نمونه ها تأیید کرد. مطالعات نوری نمونه ها نشان داد که شکاف باند نانولوله های اصلاح شده با نیکل نسبت به نمونه خالص کمتر شده است. همچنین مطالعات تخریب رنگ نشان داد که در مقایسه با نانولوله های دی اکسید تیتانیوم خالص، نمونه های اصلاح شده از فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری برخوردار هستند.

۵- مراجع

- [1] L. Zhang, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, *Cryst. Eng. Comm*, **15** (2013) 5986.
- [2] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Z. Ghonchehi, *J. Solid. State. Electrochem*, **19** (2015) 1359.
- [3] D. Chatterjee, A. Mahata, *Catal. Commun*, **2** (2001) 1.
- [4] T.L. Thompson, J.T. Yates, *Chem. Rev*, **106** (2006) 4428.
- [5] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, Z. Ghonchehi, *Ceram. Int*, **41** (2015) 8735.

-
- [6] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, *Appl. Catal. B: Environ*, **63** (2006) 266
- [7] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, *J. Alloys. Compd*, **637** (2015) 393.
- [8] C. Wang, J. Li, G. Mele, G.M. Yang, F.X. Zhang, L. Palmisano, G. Vasapollo, *Appl. Catal. B: Environ*, **76** (2007) 218.
- [9] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, *J. Appl. Electrochem*, **45** (2015) 557.
- [10] I. Paramasivam , H. Jha , N. Liu , P. Schmuki, *Small*, **8** (2012) 3073.
- [11] M.M. Momeni, *Appl. Surf. Sci.* **357** (2015) 160.
- [12] M.M. Momeni, *Appl. Phys. A.* **119** (2015) 1413.
- [13] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, *J. Electroanal. Chem.* **751** (2015) 43.

