

بررسی اثر مقدار نسبی TiO_2/ZnO بر میزان رنگبری اسید قرمز ۲۷ محلول در آب

شهاب خامنه اصل^۱، سیدخطیب الاسلام صدرنژاد^۲، محمد رضا واعظی^۳

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

khameneh@merc.ac.ir

چکیده

از برخی از نیمه هادی های اکسیدی به عنوان فتوکاتالیست هتروژن در واکنش تجزیه ترکیبات آلی موجود در پساب های صنعتی و هوا و سنتز شیمیایی استفاده می شود. در این تحقیق میزان کاهش رنگ قرمز (Acid Red 27) محلول حاوی انواع نانوپودرهای اکسید تیتانیوم و اکسید روی تجاری با نسبت های مختلف بررسی و میزان کاهش رنگ بر حسب پارامترهای فرایندی و مقدار و نوع فتوکاتالیست یافته شد. علاوه بر نزدیکی انرژی باند ممنوعه دو اکسید مشاهده شد که میزان کاهش رنگ در مخلوط سه پودر بیشتر بوده و در شرایط یکسان اکسید روی عملکرد موثرتر از اکسید تیتانیوم داشته است. این نتایج را می توان به گسترش طیف جذب شده و تاخیر باز ترکیب الکترون حفره، تبادل بار بین چند فاز و تنوع سایتهای سطحی واکنش برای انجام فرایند فتوکاتالیستی نمونه نسبت داد.

واژه های کلیدی: اکسید روی، اکسید تیتانیوم، فتوکاتالیست، نانوپودر، نسبت فازی.

۱- مقدمه

از چالش های پیش روی جهان در قرن حاضر کاهش آلودگی های زیست محیطی شامل انواع آلودگی های محصولات پتروشیمیایی، پسماندهای صنعتی، انواع آفتکش های کشاورزی، آلودگی های میکروبی می باشند که به

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد

۲- استاد، مهندسی مواد در دانشگاه صنعتی شریف

۳- استادیار، شیمی در پژوهشگاه مواد و انرژی

سختی از چرخه طبیعی آب و هوا خارج می شوند و سلامت بشر را به مخاطره انداخته است [۱]. با یافته شدن خاصیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیم در دهه های هفتاد و هشتاد توسط هلر و استفاده از آن در سال ۱۹۷۷ توسط فرانک و بارز در از بین بردن آلودگیهای آلی، راه جدیدی برای کاهش آلودگیها باز شد [۲]. از جمله نیمه هادی های مهمی که در این بین اهمیت دارند، می توان به اکسیدهای تیتانیم، روی، زیرکیم، قلع، تنگستن، آهن و سولفید روی و کادمیم اشاره کرد [۳]. 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 [۴]. استفاده از خواص نوری اکسیدهای نیمه هادی در تبدیل سلولهای خورشیدی، درمان بیماریها و سرطان، حسگرها، وسایل فتوکرومیک، سطوح خودتمیز شونده، محافظهای خوردگی و از بین بردن آلودگیهای آلی و میکروبی در آب و پسابهای صنعتی و کنترل آلودگی هوا اهمیت دارد [۲]. اکسید تیتانیم یک نیمه هادی 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 [۵]. 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 [۴].



الکترون حفره شکل گرفته یا دوباره ترکیب شده و یا در موقعیتهای سطحی به تله افتاده و یا با الکترونهای دهنده یا پذیرنده جذب سطحی شده، واکنش می دهند. محدوده تهییج فاز آنا تا از 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. 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 آنا تا از به روتایل و سطح مخصوص $50 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و اندازه ذرات حدود ۲۱ nm را اشاره کرد [۶]. اکسید روی نیز خواص الکتریکی و اپتیکی منحصربه فردی دارد و کاربرد گسترده ای در فیلم های هادی شفاف، لیزرهای ماورا بنفش، راهنمای امواج پیلای خورشیدی، فتوکاتالیستها و

وریستورها دارد. انواع ساختارهای نانوی این اکسید ساخته شده و تحقیقات گسترده ای در زمینه خاصیت فتوکاتالیستی این اکسید در از بین بردن آلودگیهای زیست محیطی انجام شده است. مکانیزم عملکرد اکسید روی مشابه اکسید تیتانیم بوده فقط طول موج قرار گرفته در روابط برای باند ممنوعه این اکسید متفاوت است [۷]. استفاده از دو نیمه هادی با طیف جذبی مناسب می تواند مزایای زیادی داشته باشد. در مخلوط فازها کسر گسترده تری از انرژی طیف نور جذب شده و به واکنش فتوکاتالیستی کمک می کند. با توجه به اینکه فقط کسر کوچکی از طیف خورشیدی در منطقه مرئی تا ماورا بنفش قرار می گیرد که در واکنش AOP شرکت می کند استفاده همزمان از دو نیمه هادی با باند ممنوعه بین ۲/۵ تا ۳/۵ می تواند طیف جذبی را گسترده تر کند. انتقال الکترونها و حفره ها از باندهای رسانش و والانس فازها به همدیگر نیز عاملی می شود در افزایش زمان باز ترکیب الکترون حفره و راندمان فتوکاتالیستی 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 موثر است [۸].

از طرف دیگر اندازه ذرات، مورفولوژی ذرات و نیز فواصل بین فازها نیز در سینتیک و واکنش فتوکاتالیستی 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 دارد [۹].

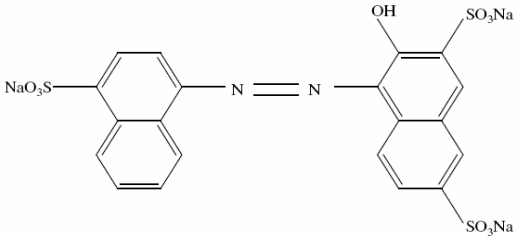
در این تحقیق به بررسی درصد نسبی فازها و نوع و مقدار فازهای دی اکسید تیتانیم و روی در رفتار فتوکاتالیستی آن با عامل اسید قرمز ۲۷ پرداخته شده است. مشاهدات ریزساختاری و فازشناسی ماده و نیز تست های متداول رنگبری برای ارزیابی خواص فتوکاتالیستی بکار رفته است. مشاهده شده است که با اندازه ذرات ثابت مقدار و نوع هر یک از فازها تاثیر مهمی در خواص فتوکاتالیست داشته و پودر با اندازه ذرات حدود ۲۰ نانومتر دارای مخلوط دو فاز آاناتاز اکسید تیتانیم و اکسید روی نسبت به انواع دیگر دارای سرعت رنگبری بهتری تحت شرایط ثابت آزمایشی می باشد.

۲- روش انجام آزمایش

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 [۱۱]. برای تهیه پودرهای دی اکسید تیتانیم با فازهای مختلف از روش هیدروترمال استفاده شده است و با تغییر شرایط فرایند شامل نوع اسید و دمای هیدروترمال رفته دو نوع پودر ۱۰۰٪ آاناتاز(اسید سولفوریک و دمای C ° ۲۵۰) و ۱۰۰٪ روتایل(اسید سیتریک و دمای C ° ۱۵۰) با اندازه

ذرات حدود ۲۰ نانومتر و سطح مخصوص $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ تهیه شد [۱۲]. پودر تجاری P25 شامل ۲۵٪ روتایل و ۷۵٪ آاناتاز برای مقایسه بکار رفت. برای تهیه نانو پودر اکسید روی هم از روش هیدروترمال با پیش ماده کلرید و هیدروکسید پتاسیم و دمای 160°C مطابق روش [۱۰] استفاده روی شد.

جدول ۱. مشخصات AR27 تجاری بکار رفته برای تست رنگبری [۱۱]

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

برای بررسی های فاز شناسی از دستگاه پراش اشعه ایکس زمینس D500 دارای فیلتر نیکلی و لامپ مسی با طول موج 0.154 nm 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_a و I_r شدت پیکهای (101) و (110) بوده است [۱۲].

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

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 ۰-۰/۰۵ مول 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 ۹۰ 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

با توجه به داده های XRD و BET نمونه های مناسب برای تست میزان رنگبری به صورت جدول ۲ آماده سازی شد. با توجه به نزدیکی مقادیر سطح مخصوص پودرها و اندازه کریستالیتها به دست آمده از پراش اشعه ایکس از تاثیر عامل مورفولوژی پودرها در پارامترها صرفه نظر شد. با توجه به داده های سطح مخصوص مورفولوژی پودرها به صورت کرومی منظم توپر می باشد [۵، ۷]. اهمیت یکسان بودن اندازه ذرات و سطح

مخصوص به دلیل اهمیت اندازه ذرات در تعداد سایتهای انجام واکنش سطحی و نیز سایر پارامترهای موثر در سینتیک واکنش فتوکاتالیستی مهم بوده است [۱۱].

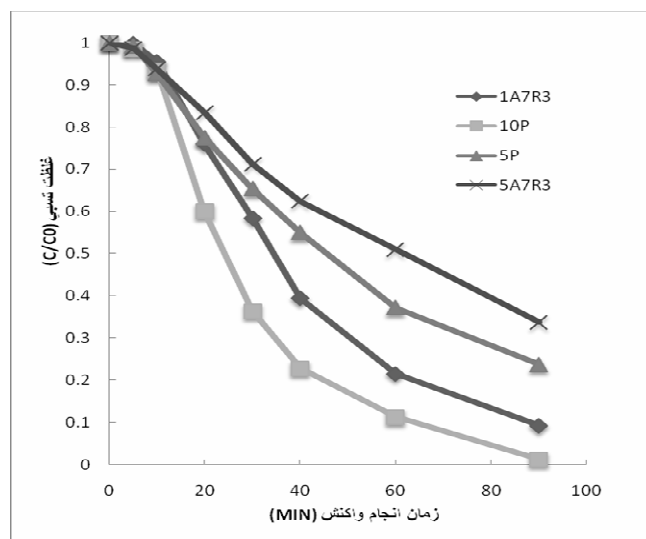
جدول ۲. مشخصات نمونه دی اکسید تیتانیوم - اکسید روی

نام اختصاری	درصد مولی آنتاز	درصد مولی روتایل	درصد مولی اکسید روی	مقدار دهم مول بر لیتر کاتالیست
A0	۰	۰	۰	۰
5A1	۱۰۰	۰	۰	۰/۵
10A1	۱۰۰	۰	۰	۱
5R1	۰	۱۰۰	۰	۰/۵
10R1	۰	۱۰۰	۰	۱
5Z1	۰	۰	۱۰۰	۰/۵
10Z1	۰	۰	۱۰۰	۱
5P	۷۰	۳۰	۰	۰/۵
10P	۷۰	۳۰	۰	۱
5A5R5	۵۰	۵۰	۰	۰/۵
1A5R5	۵۰	۵۰	۰	۱
5A5Z5	۵۰	۰	۵۰	۰/۵
1A5Z5	۵۰	۰	۵۰	۱
5R5Z5	۰	۵۰	۵۰	۰/۵
1R5Z5	۰	۵۰	۵۰	۱
5A3R1Z5	۳۵	۱۵	۵۰	۰/۵
1A3R1Z5	۳۵	۱۵	۵۰	۱
5A7R3	۷۰	۳۰	۰	۰/۵
1A7R3	۷۰	۳۰	۰	۱
5A2R2Z5	۲۵	۲۵	۵۰	۰/۵
1A2R2Z5	۲۵	۲۵	۵۰	۱
5A1R3Z5	۱۵	۳۵	۵۰	۰/۵
1A1R3Z5	۱۵	۳۵	۵۰	۱

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 آنیونی مونوآزو می باشد [۱۱]، استفاده 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 P25 و آنتاز با روتایل ۷۰ به ۳۰ را نشان می دهد. همچنانکه مشاهده می شود نمونه هایی که از دو فاز آنتاز و روتایل شکل گرفته راندمان کمتری دارد. دلیل این رفتار می تواند مورفولوژی پودر تجاری و فواصل کم دو فاز برای انتقال الکترون - حفره باشد. مشاهده می -

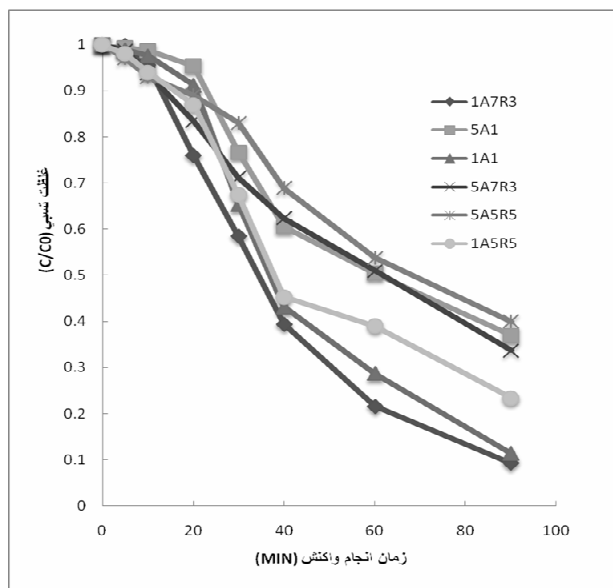
شود، افزایش مقدار کاتالیست از ۰/۵-۰ تا ۰/۵-۱ دارد. این امر به دلیل اشباع رادیکالهای هیدروکسیل و محدودیت سایتهای واکنشی در غلظت بالاتر و نیز ممانعت فضایی رسیدن نور به ذرات می باشد.



شکل ۱. نمودار غلظت نسبی عامل رنگی نسبت به زمان واکنش برای پودرهای ۷۰ به ۳۰ آاناتاز به روتایل

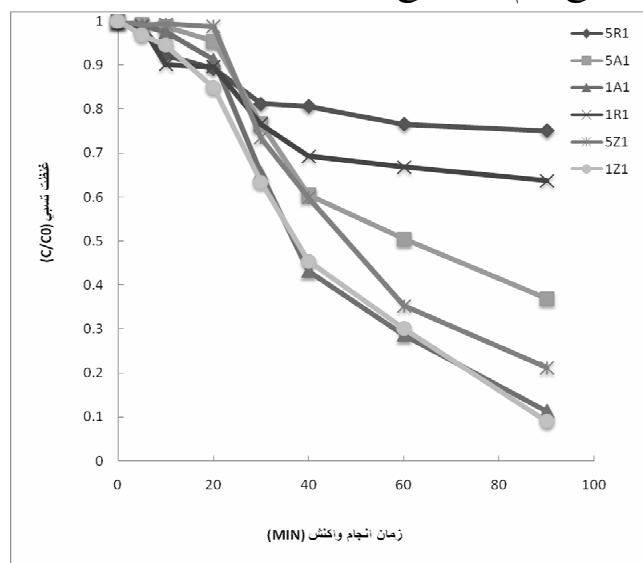
نمونه ۲ دارای کاتالیست دی اکسید تیتانیم می باشد. با افزایش درصد فاز روتایل تا ۳۰٪ همچنان بر بازدهی پودر افزوده می شود و علی رغم اینکه فقط آاناتاز در طیف UV تهییج می شود بر راندمان پودرها افزوده می شود. از این ویژگی در نمونه تجاری P25 نیز استفاده شده است. دلیل این رفتار را می توان به جدایش موثرتر بارهای نقطه ای و نیز انتقال بار از تراز یک فاز به فاز دیگر دانست. و همچنانکه Wu و همکارانش اشاره کرده اند [۱۴] استفاده همزمان دو نیمه هادی با تراز اکسیداسیون احیای متفاوت، جدایش بار ترازهای رسانش و والانس را افزایش داده و طبق فرایند¹ 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 دیگر نیمه هادی منتقل کرده و بازدهی فتوکاتالیست را افزایش می دهد. 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 5A5R5 خواص فتوکاتالیستی افت شدیدی دارد. دلیل این رفتار محدودیت تهییج روتایل، سرعت زیادتر ترکیب مجدد الکترون حفره، جذب سطحی محدودتر روتایل نسبت به آاناتاز می باشد.

¹ Interparticle electron transfer process



شکل ۲. نمودار غلظت نسبی عامل رنگی نسبت به زمان واکنش برای پودرهای دی اکسید تیتانیوم

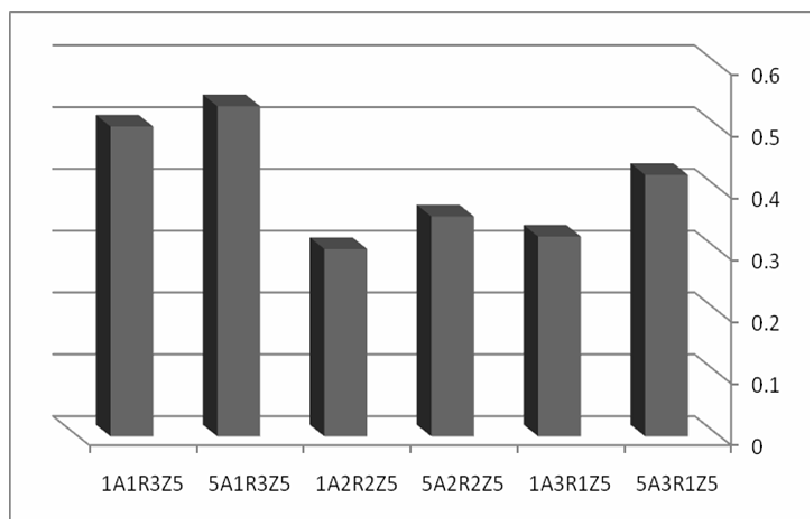
داده های موبوطه به نمونه های دارای اکسید روی- روتایل و آناتاز تنها در شکل ۳ ارائه شده است. در شرایط مشابه، اکسید روی بیشتر از آناتاز رنگبری دارد و نمونه دارای روتایل تاثیر کمی در رنگبری دارد. این به دلیل عرض باند ممنوعه و طول موج لازم برای تهییج نمونه ها می تواند باشد.



شکل ۳. نمودار غلظت نسبی عامل رنگی نسبت به زمان واکنش برای پودرهای تک فاز

نمونه های دارای سه اکسید در شکل ۴ ارائه شده است، نمونه 5A2R2Z5 دارای نسبت ۵۰/۵۰ آناتاز و روتایل بوده ولی خواص آن همچنان بهبود یافته است. دلیل آن می تواند وجود سایتهای متنوع انجام واکنش و یا

انتقال الکترون حفره بین سه فاز باشد. اما نمونه 1A2R2Z5 به دلیل مولار کاتالیست و محدودیت روتایل نتیجه مشابه 1A5R5 را نشان می دهد نمونه های 5A1R3Z5, 1A1R3Z5 نیز همین محدودیت و افت خواص را نشان می دهند. همچنین، با افزایش غلظت پتانسیل سطحی ذرات تغییر می کند و چون عامل رنگی اسیدی بوده و حد اشباع جذبی آن بسیار به شرایط سطحی وابسته است در مقادیر بیشتر کاتالیست سینتیک جذب سایتهای سطحی محدودتر و رشد کاهنده ای دارد.



شکل ۴. نمودار غلظت نسبی عامل رنگی در زمان ۶۰ دقیقه برای پودرهای شامل سه فاز

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نشان داده شده که دو عامل مقدار و نوع فاز کاتالیست بکار رفته به عنوان پارامترهای کاتالیست و دو عامل مقدار کاتالیست و زمان به عنوان پارامترهای فرایندی تاثیر مهمی در عملکرد فتوکاتالیست دارد. با وجود اینکه روتایل به نوبه خود تاثیر منفی در عملکرد کاتالیست دارد، در کاربرد هم زمان با آناتاز تا ۳۰٪ به عملکرد کاتالیستی کمک می کند و در صورت استفاده همزمان با اکسید روی و اکسید تیتانیم (۵۰/۵۰) تا نسبت ۵۰/۵۰ آناتاز به روتایل باز به فرایند کمک می کند.

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. Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev. 1995, 95, 69-96

2. Tom Van Gerven, Guido Mul, Jacob Moulijn, Andrzej Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007) 781–789.
3. Laura K. Adams, Delina Y. Lyon, Pedro J.J. Alvarez "Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions" *WATER RESEARCH* 40 (2006) 3527 – 3532.
4. Masa Kaneko, Ichiro Okura " Photocatalysis science and Technology", Kodansha Ltd., Tokyo, 2002.
5. Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk "Titanium dioxide photocatalysis" *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
6. M.Shahsavari "Surface & Nano Technology Catalogue of Nanomaterials and Related Products" Trading Star of Persian Gulf Co.Ltd, 2008
7. Ali Elkhidir Suliman, Yiwen Tang, Liang Xu " Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells" *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1658–1662.
8. S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud "Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin" *Journal of Hazardous Materials* xxx (2007) xxx–xxx
9. Pierre Botile, Detlef W. Bahnemann, Peter K. J. Robertson " the hand book of environmental chemistry, environmental photochemistry part 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 2005.
10. Mingsong Wang, Eun Kyoung Na, Jae Seong Kim, Eui Jung Kim, Sung Hong Hahn, Chinho Park, Kee-Kahb Koo "Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by a low-temperature colloidal chemistry method" *Materials Letters* 61 (2007) 4094–4096
11. 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.
12. 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.
13. W. K. Liu, E. G. Karpov and H. S. Park "Nano Mechanics and Materials: Theory, Multiscale Methods and Applications" John Wiley & Sons, Ltd., 2006.
14. 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/ZnO Ratio on the Photocatalytic Degradation of AR27 Dye in water

Shahab Khameneh Asl. Khatiboleslam Sadrnezhaad. M. R Vaezi

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/ZnO powders with different zinc oxide, anatase and rutile phases 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 5A2R2Z5 sample with 0.5 mol/Lit powder consist of 25% anatase, 25% rutile and 50% zinc oxide phases.

Keywords: TiO₂, ZnO, Photocatalytic Properties, nano size powders , phases ratio.