

## تخریب فوتوکاتالیستی یک نمونه رنگ آزو به کمک

### نانوکامپوزیت‌های بر پایه $TiO_2$ اصلاح شده با فلزهای Ni و Pd، Pt

عباس بشارتی سیدانی\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

محمد رضا غلامی

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی

**چکیده:** نانوذره‌های  $TiO_2$  به روش سل-ژل سنتز شد. اصلاح نانوذره‌های تهیه شده با فلزهای واسطه Pd، Pt و Ni انجام شد. فوتوکاتالیست‌های تهیه شده با روش‌های  $SEM$ ،  $BET$ ،  $XRD$ ،  $DRS$  و  $FT-IR$  شناسایی شدند. سینتیک و بازدهی تخریب فوتوکاتالیستی یک نمونه رنگ آزو  $AB92$  مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهایی مانند غلظت کاتالیست، اسیدی بودن محیط، غلظت رنگ، دمای کلسیناسیون و همچنین نوع فلز دوپه شده بر روی میزان بازدهی فرایند تخریب مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های تجربی نشان داد که سرعت تخریب فوتوکاتالیستی به شدت تحت تأثیر pH بوده و همچنین مشخص شد، بهترین دمای کلسیناسیون  $500$  درجه می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره‌ها،  $TiO_2$ ، سل-ژل، رنگ آزو، تخریب فوتوکاتالیستی.

**KEY WORDS:** Nanoparticles,  $TiO_2$ , Sol-gel, Azo dye, Photocatalytic degradation.

#### مقدمه

آن‌ها در معرض نور خورشید باعث تخریب آن‌ها و تولید آلاینده‌های خطرناک از جمله رادیکال‌های سرطان‌زا می‌شود. رنگ‌های اسیدی به‌طور عموم در حمام‌های رنگی دارای اسید وارد ساختار الیاف پارچه لباس می‌شوند. بیشتر رنگ‌های اسیدی دارای یک یا دو گروه سولفونات ( $SO_3Na$ ) بوده که باعث انحلال آن در آب و تشکیل پیوند آن با الیاف دارای سایت‌های کاتیونی می‌شود. به‌کارگیری این دسته به‌ویژه ساختارهای مونوآزو و آنتراکینون<sup>(۱)</sup>، گستره وسیعی از رنگ‌های روشن را در پارچه‌ها و تجهیزات ایجاد می‌کنند [۳، ۱]. اسید آبی  $AB92$  یکی از رنگ‌های آزوی اسیدی مورد استفاده در صنایع رنگرزی و نساجی بوده که دارای فرمول شیمیایی  $C_{26}H_{16}O_{10}S_3N_3Na_3$  می‌باشد.

آلاینده‌های رنگی ناشی از صنایع گوناگون یکی از منابع مهم آلودگی‌های سامانه زیستی<sup>(۱)</sup> می‌باشند. حضور آن‌ها در پساب‌ها و مقاومت چشمگیر آن‌ها در برابر تخریب، حیات سامانه زیستی را به خطر می‌اندازد. رنگ، ماهیت آب را تحت تأثیر قرار داده و از نفوذ آب به فضای داخلی جریان‌های آبی می‌کاهد و همچنین میزان فعالیت فتوسنتزی را کاهش می‌دهد. پاره‌ای از رنگ‌ها جهش‌زا و سرطان‌زا می‌باشند. حذف رنگ از پساب‌های مربوط به پساب‌های صنعتی به علت مشکل‌های عمده‌ای که برای سامانه زیستی به وجود می‌آورد از بیشترین مسایل پیش رو در این زمینه می‌باشد [۶-۱]. صنایع رنگرزی دارای بسیاری از ترکیب‌های آلی رنگی می‌باشند که حضور همیشگی

\*E-mail: abbasbesharati@yahoo.com

\*عقد دار مکاتبات

(۱) Echosystem

(۲) Anthraquinone

با نیمه‌رساناهای با انرژی نوار کم و دوپه کردن یون‌های فلزهای واسطه، جذب نور را به بازه‌ی مرئی گسترش می‌دهد [۳۲-۲۷]. در این پژوهش فوتوکاتالیست‌های بر پایه  $TiO_2$  با روش سل-ژل تهیه شد و پس از اصلاح با فلزهای پالادیم، پلاتین و نیکل فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها در تخریب رنگ AB92 که یک رنگ آزو است مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های مربوط به بررسی تأثیر پارامترهایی همچون غلظت کاتالیست، غلظت رنگ، pH و دمای کلسیناسیون بر روی بازدهی فرایند ارایه شد.

### بخش تجربی تهیه فوتوکاتالیست

برای تهیه نانوذره‌های  $TiO_2$  ابتدا ۵ گرم تتراایزوپروپیل ارتوتیتانات به مخلوط دارای ۱۰/۷۲ گرم اتانول و ۵/۳۶ گرم اتانول آمین افزوده شده و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در مرحله بعدی مخلوط دارای ۱۰/۷۲ گرم اتانول و ۰/۳۲ گرم آب به تدریج به آن افزوده شد. سوسپانسیون مورد نظر به مدت ۲ ساعت دیگر هم زده شد تا اینکه ژل تشکیل شد. ژل به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد تا حلال تبخیر شود. سپس فراورده در ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک و به مدت ۳ ساعت در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد.

### اصلاح نانوذره‌ها با فلزهای واسطه

فلزهای واسطه Ni، Pt و Pd با درصدهای ۰/۵، ۱، ۱/۵ به عنوان ناخالصی در ساختار  $TiO_2$  با روش زیر دوپه شد. در مورد  $Ni/TiO_2$ ، مخلوط دارای ۰/۰۷۷ گرم نیترات نیکل در ۱۰/۷۲ گرم اتانول و ۰/۳۲ گرم آب به تدریج به نانوذره‌های  $TiO_2$  تهیه شده در مرحله پیش افزوده شد و سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۲ ساعت هم زده شد. رسوب به دست آمده بعد از شستشو در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک و سپس کلسینه شد. روش‌های همانندی در مورد  $Pt/TiO_2$  و  $Pd/TiO_2$  به کار گرفته شد با این تفاوت که منبع Pt نمک  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  و منبع Pd نمک پالادیم نیترات بود.

### شناسایی فوتوکاتالیست‌ها

فازهای بلوری مشخصه  $TiO_2$ ، مساحت سطح ترکیب‌ها، ویژگی‌های انرژی نوار و مورفولوژی سطح نمونه‌ها به ترتیب

تاکنون روش‌های گوناگونی برای حذف گونه‌های آلی موجود در پساب‌های صنایع رنگرزی و نساجی به کار گرفته شده است که از آن جمله می‌توان لخته سازی، جذب سطحی و اکسایش پیشرفته را نام برد. اکسایش، فرایندی تخریبی است که اجزای آلی صنایع رنگی را به کمک افزایش اکسندگی قوی، اکسید کرده و از محیط حذف می‌کند [۹-۷]. اکسایش گونه‌های هدف، به‌طور معمول با واکنش مستقیم با اکسندگی، فوتولیز فرابنفش (UV) و یا عمل هم‌زمان تابش فرابنفش در ترکیب با ازون و یا هیدروژن پراکسید انجام می‌شود [۱۱، ۱۰]. فرایندهای اکسایش پیشرفته<sup>(۱)</sup> (AOPs) بر پایه تولید گونه‌های ابر فعال از قبیل  $OH^\circ$  و  $O_2^\circ$  که به هنگام جذب تابش توسط یک کاتالیست نیمه‌رسانا در محیط دارای آب و اکسیژن ایجاد می‌شوند، استوار می‌باشند [۱۶-۱۲]. فوتوکاتالیستی ناهمگن یکی از رویکردهای قابل‌اعتماد در این زمینه می‌باشد. بر اساس این روش برانگیزش نوری یک فوتوکاتالیست نیمه‌رسانا به کمک جذب تابشی با انرژی معادل یا بزرگ‌تر از انرژی نوار نیمه‌رسانا انجام می‌شود [۲۲-۱۵]. استفاده از فرایندهای فوتوکاتالیستی با توجه به ویژگی‌های یگانه آنها مانند تجزیه کامل آلاینده به مواد معدنی مانند آب و کربن دی‌اکسید، سادگی اجرا و نیاز نداشتن به تجهیزهای پیچیده و قابلیت بالا در حذف انواع آلاینده در مدت زمان کوتاه، مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است [۲۳].

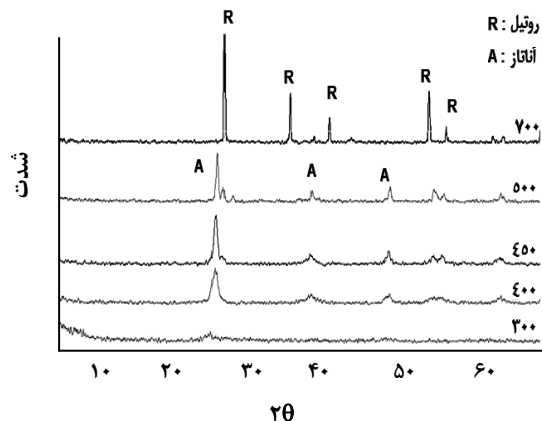
از بین موادی که به‌طور عمده به عنوان کاتالیست استفاده می‌شوند،  $TiO_2$  و ZnO بیشتر از بقیه کاربرد دارند که این امر به دلیل ویژگی‌های فیزیکی مانند انرژی و طول موج باند گپ، آسان بودن اجرا و اقتصادی بودن آن‌هاست [۲۴].

کاربرد عمده  $TiO_2$  به‌عنوان فوتوکاتالیست را می‌توان به دلیل‌هایی مانند قیمت کم، پایداری شیمیایی، ویژگی‌های الکترونی و نوری و همچنین غیر سمی بودن آن نسبت داد [۲۵، ۳، ۲]. فعالیت فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  به فاز بلوری، اندازه ذره و مورفولوژی آن بستگی دارد. انرژی نوار فازهای آناتاز و روتیل  $TiO_2$  به ترتیب ۳/۲۳ و ۳/۰۲ الکترون‌ولت می‌باشد. به‌طور معمول آناتاز فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نشان می‌دهد. با این حال عیب‌های عمده مربوط به این فاز عبارت هستند از: مساحت سطح ویژه کم، پایداری گرمایی اندک، قدرت مکانیکی ضعیف، تبدیل فاز به روتیل در دماهای بالا و مقاومت سایشی کم [۲۶، ۳]. کاربرد  $TiO_2$  به ناحیه محدودی از پرتو خورشیدی محدود می‌شود. جفت کردن  $TiO_2$

(۱) Advanced Oxidation Processes

جدول ۱- اندازه ذره‌های  $TiO_2$  در دماهای گوناگون کلسیناسیون.

| اندازه ذره (nm) | دما ( $^{\circ}C$ ) |
|-----------------|---------------------|
| ۲۱,۰۴           | ۴۰۰                 |
| ۳۱,۹۸           | ۴۵۰                 |
| ۶۶,۲۰           | ۵۰۰                 |
| ۱۲۲,۸۰          | ۷۰۰                 |



شکل ۱- الگوهای XRD نمونه‌های  $TiO_2$  خالص کلسینه شده در دماهای گوناگون.

گوناگون پلاتین، پالادیم و نیکل بر روی بازدهی فعالیت مورد بررسی قرار گرفت و همچنان که نتیجه‌ها در شکل ۲ نشان می‌دهند بهترین بازدهی‌ها مربوط به  $Ni/TiO_2$  ۱٪ ناخالصی،  $Pt/TiO_2$  ۰,۵٪ ناخالصی و  $Pd/TiO_2$  ۱,۵٪ ناخالصی می‌باشد.

الگوهای XRD ترکیب‌های اصلاح شده دارای  $Ni$ ،  $Pd$  و  $Pt$  در شکل ۳ نشان داده شده است. مقایسه طیف‌های این ترکیب‌ها با طیف  $TiO_2$  خالص نشان از حضور پیک مربوط به  $Pt$  دارد و این در حالی است که پیک‌های مربوط به  $Ni$  و  $Pd$  دیده نشدند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت یون‌های پالادیم و نیکل تنها بر روی سایت‌های سطحی پایه قرار گرفته‌اند و نفوذ ناچیزی در داخل شبکه داشته‌اند. اندازه ذره‌ها بر اساس الگوهای XRD محاسبه و نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

شکل ۴ نیز تصویرهای SEM مربوط به فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با فلزهای گوناگون که در دمای ۵۰۰ درجه کلسینه شده

با روش‌های پراش اشعه ایکس<sup>(۱)</sup> (XRD) مدل  $D_4$  با تابش  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )، BET، طیف‌سنجی بازتابش پراش<sup>(۲)</sup> (DRS) مدل CINTRA 40 و میکروسکوپی الکترونی روبشی<sup>(۳)</sup> (SEM) مدل SEM-EDX XL30 شناسایی شدند. همچنین روش تجزیه کیفی برای شناسایی پیوندهای ساختاری موجود در ترکیب‌ها به کمک دستگاه FT-IR مدل ABB BOMER MB انجام گرفت.

### آزمون فوتوکاتالیستی

کلیه آزمایش‌ها در راکتوری از جنس پیرکس با دمای ثابت، مجهز به یک لامپ اسرام ۱۲۵ وات با منبع فشار جیوه بالا انجام شد. محلول رنگ با غلظت مشخص و مقدار معینی از فوتوکاتالیست‌ها در راکتور ریخته می‌شد. محلول به مدت ۱۵ دقیقه در تاریکی هم زده می‌شد تا محیط همگن شده سپس لامپ روشن می‌شد. غلظت باقی‌مانده رنگ نمونه‌های برداشته شده در زمان‌های مختلف با دستگاه طیف‌سنج UV-Vis در  $\lambda=569.9 \text{ nm}$  اندازه‌گیری می‌شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### شناسایی نانوذره‌های $TiO_2$

الگوهای XRD نشان می‌دهد که نانوذره‌های  $TiO_2$  کلسینه شده در ۳۰۰ درجه بی‌شکل بوده و هیچ فاز بلوری ظاهر نشده است. با افزایش دما به ۴۰۰ درجه فازهای آناتاز و روتیل به تدریج پدیدار می‌شوند. همچنان که دمای کلسیناسیون بالا می‌رود مقدارهای دو فاز افزایش یافته و در دمای ۵۰۰ درجه بهترین نسبت فازی آناتاز/روتیل دیده می‌شود (شکل ۱). اندازه بلورهای  $TiO_2$  با استفاده از معادله شرر [۴] تعیین شد که نتیجه‌ها در جدول ۱ آرایه شده است. آشکار است که با افزایش دمای کلسیناسیون به ۷۰۰ درجه، اندازه بلورهای  $TiO_2$  بر اساس معادله شرر از ۲۱,۰۴ به ۱۲۲,۸ نانومتر افزایش می‌یابد.

#### فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با یون‌های فلزی

افزوده شدن یون‌های فلزهای واسطه به نیمه‌رسانای  $TiO_2$  باعث کند شدن بازترکیب الکترون - حفره با به دام انداختن حفره‌ها شده و بازده فعالیت فرایند فوتوکاتالیستی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۷-۳]. تأثیر مقدار یون فلزی دوپه شده برای فلزهای

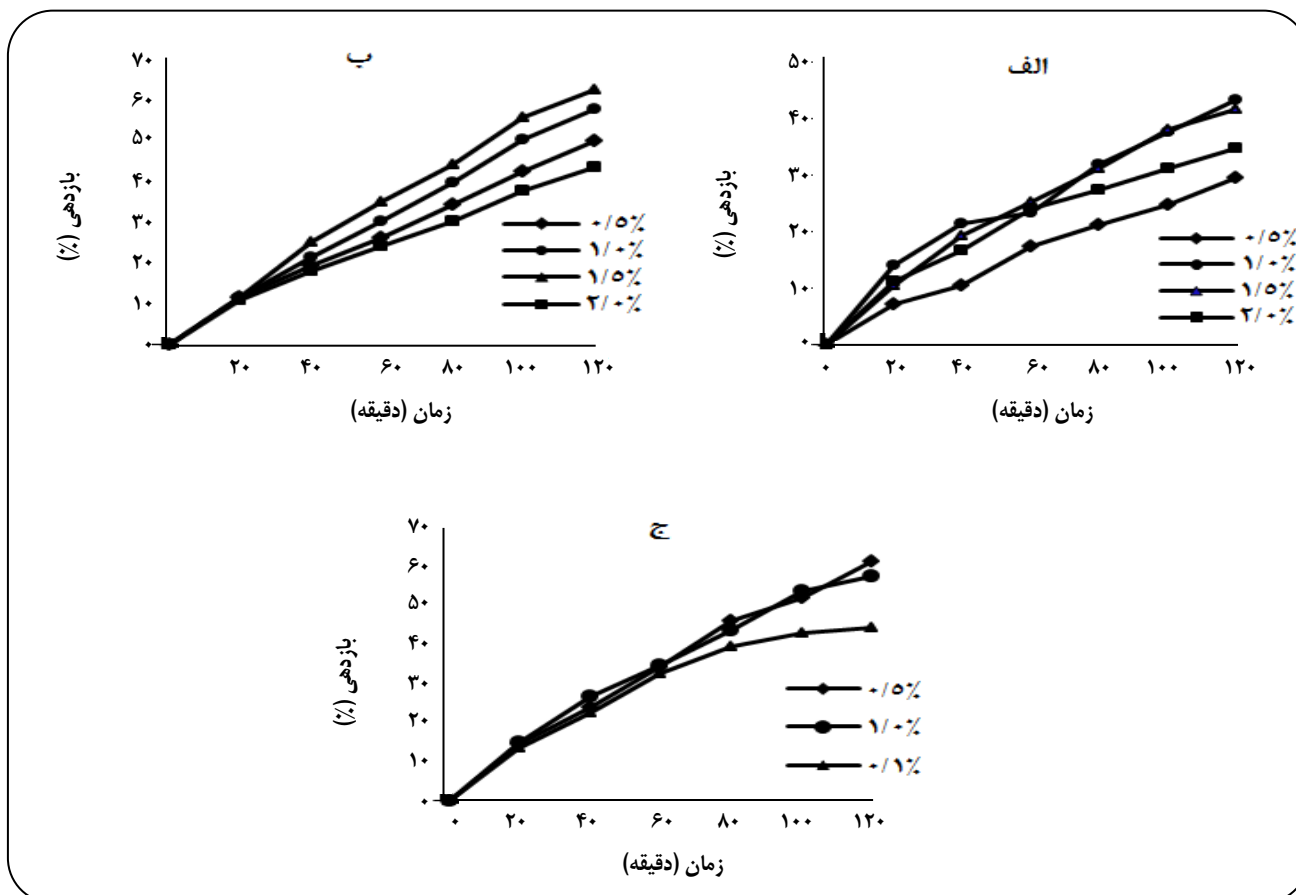
(۱) X-ray Diffraction

(۲) Diffraction Reflectance Spectroscopy

(۳) Scanning Electron Microscopy

جدول ۲- میانگین اندازه ذره‌های فوتوکاتالیست‌های تهیه شده.

| اندازه ذره‌ها (nm) | کاتالیست                 |
|--------------------|--------------------------|
| ۴۶٫۲               | TiO <sub>2</sub>         |
| ۳۷٫۵               | ۰٫۵٪ Pt/TiO <sub>2</sub> |
| ۲۲٫۶               | ۱٫۵٪ Pd/TiO <sub>2</sub> |
| ۲۴٫۱               | ۱٫۰٪ Ni/TiO <sub>2</sub> |

شکل ۲- بازده فرایند فوتوکاتالیستی با فوتوکاتالیست. الف: Ni/TiO<sub>2</sub>، ب: Pd/TiO<sub>2</sub>، ج: Pt/TiO<sub>2</sub> کلسینه شده در ۵۰۰ درجه سلسیوس.

بالا نسبت داد. همچنین تغییرهای مربوط به مساحت سطح کاتالیست‌های اصلاح شده با فلزهای واسطه نیز قابل دیدن می‌باشد (جدول ۴).

طیف FT-IR TiO<sub>2</sub> خالص و فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با فلزهای واسطه در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک در ۴۰۰-۷۰۰ cm<sup>-1</sup> دیده شده در تمام نمونه‌ها (که با افزایش فلزهای واسطه به طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود) به ارتعاش کششی

و میانگین اندازه ذره‌ها بر روی سطح را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذره‌ها برای نمونه‌های اصلاح شده با Ni، Pt، Pd بین ۲۰ تا ۴۵ نانومتر است که با نتیجه‌های XRD همخوانی دارد. تصویرهای گوناگون همچنان که پیداست حکایت از همگن بودن سطح دارد. مساحت سطح BET فوتوکاتالیست‌های گوناگون در جدول ۳ ارائه شده است. آشکار است که با افزایش دما مساحت سطح کاهش می‌یابد که می‌توان این مشاهده را به اثر سینترینگ<sup>(۱)</sup> در دماهای

(۱) Sintering

پیوند Ti-O نسبت داده می‌شود. همچنین یک جابه‌جایی به قرمز در انرژی نور با دپه شدن فلزهای چشمگیر می‌باشد. این جذب به انتقال بار  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  که متناسب با برانگیزش الکترونی از نور والانس به نور هدایت می‌باشد، نسبت داده می‌شود. همچنین پیک‌های در ناحیه بین ۱۲۰۰ تا ۱۸۵۰ به ارتعاش‌های خمشی Ti-O-Ti نسبت داده می‌شود. در مورد Pt/TiO<sub>2</sub> میزان جابه‌جایی به قرمز بیشتر از سایر نمونه‌هاست. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد پلاتین بیشتر از سایر ناخالصی‌ها به درون ساختار TiO<sub>2</sub> نفوذ کرده است. همچنین طیف FT-IR فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با فلزها هیچ نواری را که به پیوند فلزهای واسطه با پایه باشد، نشان ندادند که با نتیجه‌های XRD همخوانی دارد.

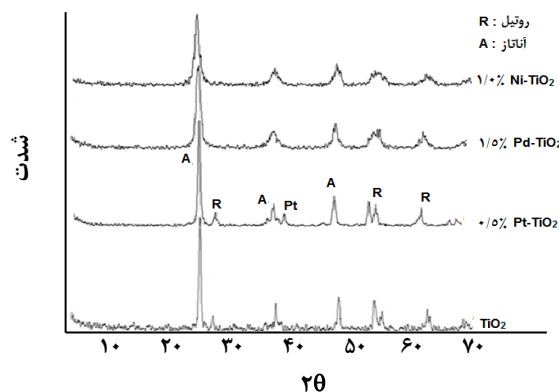
انرژی گپ نور فوتوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از فناوری DRS معین شد [۳۳]. طیف‌ها در دمای اتاق و در بازه‌ی طول موج ۸۰۰-۳۵۰ nm ثبت شد. انرژی گپ نور مطابق معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$E_g = hc / \lambda \quad (1)$$

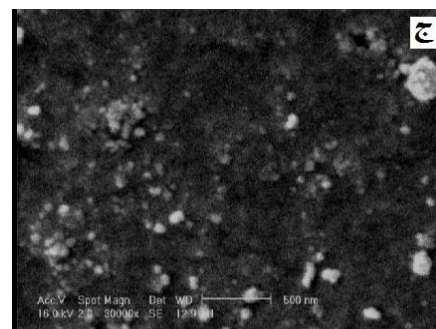
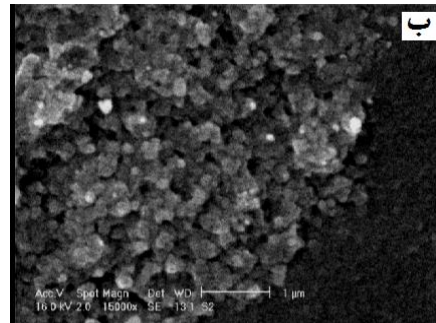
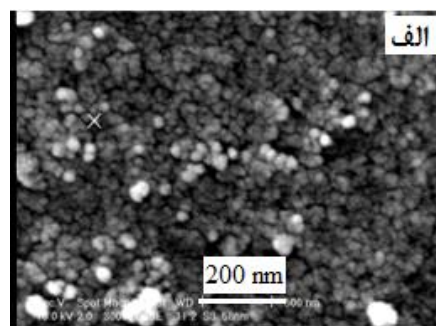
که در آن  $E_g$ ،  $h$ ،  $c$  و  $\lambda$  به ترتیب انرژی گپ نور (eV)، ثابت پلانک، سرعت نور (m/s) و طول موج (nm) می‌باشند. نتیجه‌های DRS به روشنی تأثیر حضور فلزهای واسطه را بر روی ساختار و انرژی گپ نور نشان می‌دهند. جذب نور UV توسط TiO<sub>2</sub> در ناحیه ۳۷۲ nm طیف DRS ظاهر شد که این ناحیه جذبی همچنان که گفته شد به انتقال بار  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  نسبت داده می‌شود. جابه‌جایی‌های قابل دیدن لبه نور به ناحیه مرئی برای نمونه‌های اصلاح شده با فلزهای واسطه آشکارسازی شد (جدول ۵ و شکل ۶). بنابراین نتیجه‌ها به روشنی تأثیر حضور مقدار ناچیز فلز دپه شده در ساختار TiO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. بدین ترتیب که هنگامی که مقداری یون فلزی در داخل شبکه TiO<sub>2</sub> قرار می‌گیرد نوارهای جدیدی که ناشی از حضور آن ناخالصی می‌باشد بین نوار والانس و نور هدایت نیمه‌رسانا ایجاد می‌شود که در نتیجه آن انرژی گپ نور تغییر کرده و لبه جذب به سمت نواحی مرئی جابه‌جا می‌شود.

#### سینتیک و مکانیسم فرایند تخریب نوری

طیف جذبی مربوط به تخریب فوتوکاتالیستی AB92 در زمان‌های مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. بازدهی تخریب از معادله ۲ محاسبه می‌شود:



شکل ۳- الگوهای XRD فوتوکاتالیست‌های تهیه شده.



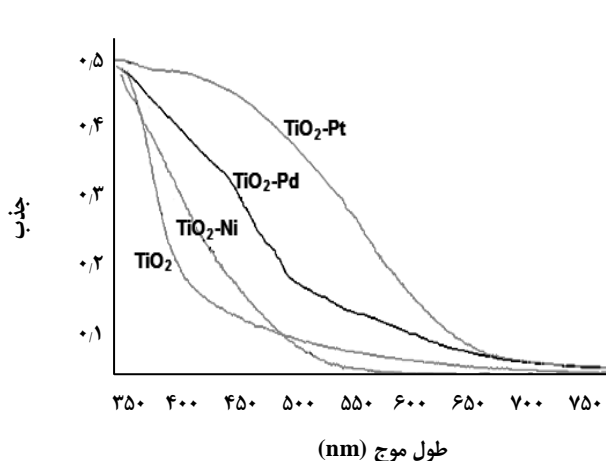
شکل ۴- تصاویر SEM فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با الف: Pt، ب: Pd و ج: Ni.

جدول ۳- مساحت سطح BET نانو ذره‌های TiO<sub>2</sub> کلسینه شده در دماهای گوناگون.

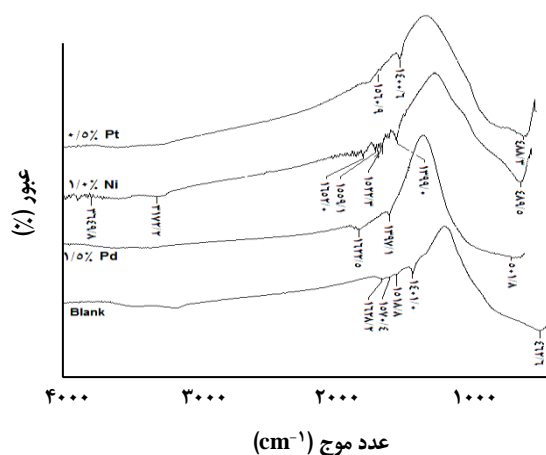
| حجم حفره کل (cm <sup>3</sup> /g) | مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g) | دما (°C) |
|----------------------------------|-------------------------------|----------|
| ۰٫۱۳                             | ۶۴٫۳                          | ۵۰۰      |
| ۰٫۱۳                             | ۶۷٫۲                          | ۴۵۰      |
| ۰٫۱۲                             | ۷۵٫۶                          | ۴۰۰      |

جدول ۴ - مساحت سطح BET نمونه فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با فلزات واسطه

| حجم حفره کل (cm <sup>3</sup> /g) | مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g) | میانگین قطر حفره (nm) | کاتالیست         |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------|
| ۰٫۹۰                             | ۳۹٫۰                          | ۱۰٫۲                  | TiO <sub>2</sub> |
| ۰٫۱۶                             | ۴۴٫۸                          | ۸۰٫۱۴                 | ۰٫۵٪Pt           |
| ۰٫۱۳                             | ۶۴٫۴                          | ۹۴٫۷                  | ۱٫۵٪Pd           |
| ۰٫۰۸                             | ۴۰٫۵                          | ۸۴٫۹                  | ۱٫۰٪Ni           |



شکل ۶ - طیف DRS فوتوکاتالیست‌های تهیه شده.



شکل ۵ - طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده.

که در آن  $\alpha$ ،  $C$ ،  $t$ ،  $k$  و  $K$  به ترتیب سرعت اکسایش (mg/Lmin)، غلظت واکنشگر (mg/L)، زمان تابش (min)، ثابت سرعت واکنش ( $\text{min}^{-1}$ ) و ضریب جذب واکنشگر (L/mg) می‌باشند. در غلظت اولیه ناچیز رنگ، معادله (۳) به معادله شبه مرتبه اول تقلیل می‌یابد (معادله (۴)) [۷].

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kKt = k_{app}t \quad (4)$$

شکل ۸ رفتار خطی مربوط به مقادیر محاسبه شده از معادله (۴) را برای کاتالیست اصلاح شده با پالادیم نشان می‌دهد

$$X \frac{C - C_0}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

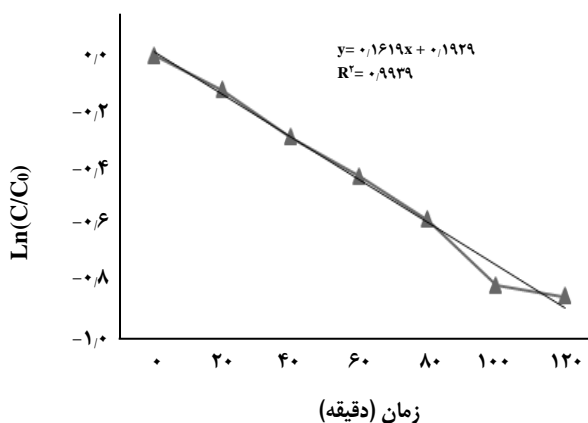
که در آن  $X$  بازدهی تخریب،  $C_0$ ، غلظت اولیه رنگ و  $C$  غلظت رنگ بعد از تخریب می‌باشد. فرایند تخریب رنگ یاد شده از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند [۵]. همچنین مطالعه‌های پیشین نشان می‌دهد سرعت تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌های نساجی در دستگاه‌های اکسایشی ناهمگن با تابش نور UV از مدل سینتیکی لانگمویر - هینشلوود (معادله (۳)) پیروی می‌کند [۶].

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (3)$$

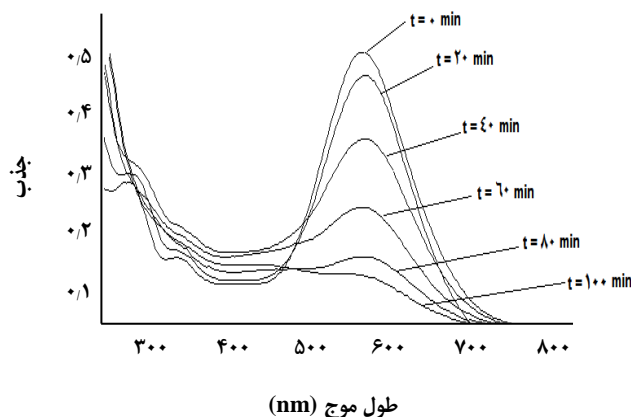


جدول ۵ - نتیجه‌های آنالیز DRS فوتوکاتالیست‌های تهیه شده.

|                     | TiO <sub>2</sub> | Ni/TiO <sub>2</sub> | Pd/TiO <sub>2</sub> | Pt/TiO <sub>2</sub> |
|---------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| nm)(λ               | ۳۷۲              | ۳۸۷                 | ۴۰۳                 | ۵۵۸                 |
| E <sub>g</sub> (ev) | ۳٫۳              | ۳٫۲                 | ۲٫۳                 | ۲٫۲                 |



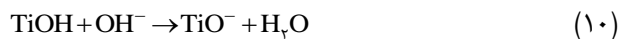
شکل ۸ - منحنی ثابت سرعت فرایند فوتوکاتالیستی بر روی کاتالیست اصلاح شده ۱٪ پالادیم.



شکل ۷ - طیف جذبی رنگ AB92 بعد از ۱۰۰ دقیقه تخریب (غلظت رنگ: ۲۰ ppm، غلظت فوتوکاتالیست: ۲۰ ppm، pH=۷، دمای اتاق).

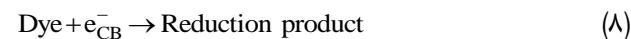
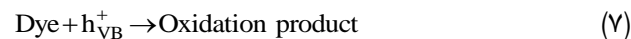
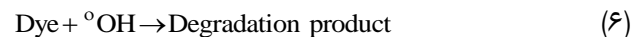
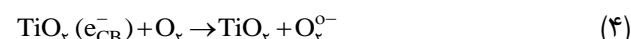
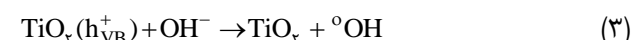
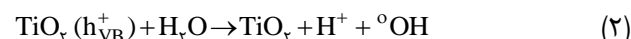
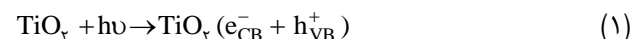
### اثر pH

تغییر اسیدیته محیط باعث تغییر در بار سطحی فوتوکاتالیست‌ها شده و میزان جذب سطحی مولکول‌های رنگ بر روی سطح TiO<sub>2</sub> را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بار نقطه صفر<sup>(۱)</sup> (ZPC) TiO<sub>2</sub> برابر ۶٫۸ می‌باشد. بنابراین مطابق معادله‌های زیر بار سطحی TiO<sub>2</sub> در pH های کمتر از این مقدار مثبت و در pH های بزرگ‌تر از این مقدار منفی می‌باشد.



مولکول‌های رنگ آزو با حل شدن در آب به بارهای منفی یونیزه می‌شوند. به‌منظور مطالعه اثر pH، فرایند تخریب فوتوکاتالیستی در بازه‌های ۲ < pH < ۳ و ۶ < pH < ۷ انجام شد. سپس بازده فوتوکاتالیستی و ثابت سرعت واکنش برای هر کدام محاسبه و نتیجه‌ها به ترتیب در شکل ۹ و جدول ۶ ارایه شده‌اند. نتیجه‌ها نشان دادند که فعالیت فوتوکاتالیستی در محیط خنثی

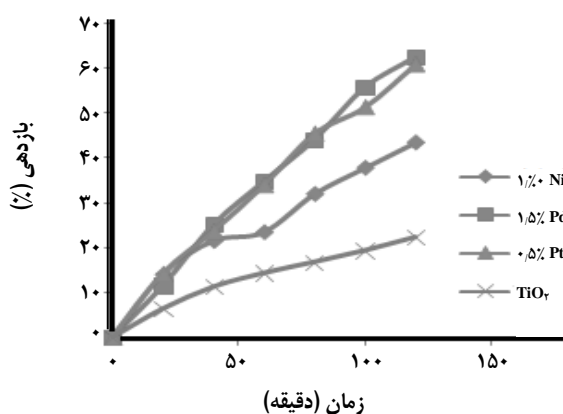
که مقدار R<sup>2</sup> = 0.994 تأییدی بر شبه مرتبه اول بودن واکنش بوده و اینکه ثابت سرعت ظاهری واکنش را می‌توان از روی شیب محاسبه نمود. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، مکانیسم زیر برای تخریب رنگ بر روی TiO<sub>2</sub> پیشنهاد شده است [۸، ۳].



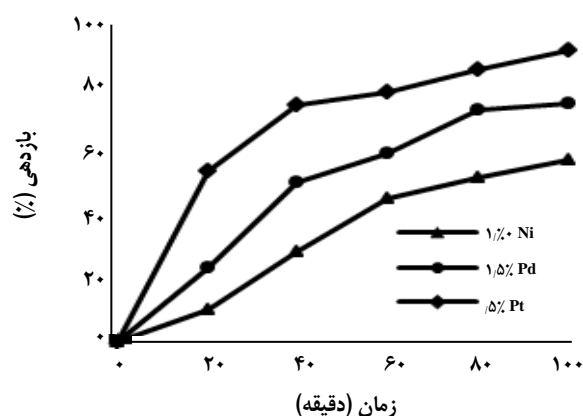
(۱) Zero Point Charge

جدول ۶- مقایسه ثابت سرعت تخریب در شرایط اسیدی و بازی.

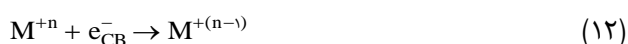
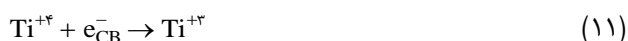
| کاتالیست                 | pH  | k (min <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|-----|------------------------|
| Ni/TiO <sub>2</sub> ۱٪   | ۲-۳ | ۱,۷۶×۱۰ <sup>-۱</sup>  |
|                          | ۶-۷ | ۸,۹×۱۰ <sup>-۲</sup>   |
| Pd/TiO <sub>2</sub> ۱,۵٪ | ۲-۳ | ۲,۸۵×۱۰ <sup>-۱</sup>  |
|                          | ۶-۷ | ۱,۵×۱۰ <sup>-۱</sup>   |
| ۰,۵٪ Pt/TiO <sub>2</sub> | ۲-۳ | ۴,۸۶×۱۰ <sup>-۱</sup>  |
|                          | ۶-۷ | ۱,۵۲×۱۰ <sup>-۱</sup>  |



شکل ۱۰- تأثیر حضور فلزهای واسطه بر روی میزان بازدهی تخریب اسیدی (غلظت رنگ: ۲۰ ppm، غلظت فوتوکاتالیست: ۲۰ ppm، pH=۷، دمای اتاق).



شکل ۹- بازده فرایند تخریب بر روی کاتالیست های انتخابی در شرایط اسیدی (غلظت رنگ: ۲۰ ppm، غلظت فوتوکاتالیست: ۲۰ ppm، دمای اتاق).



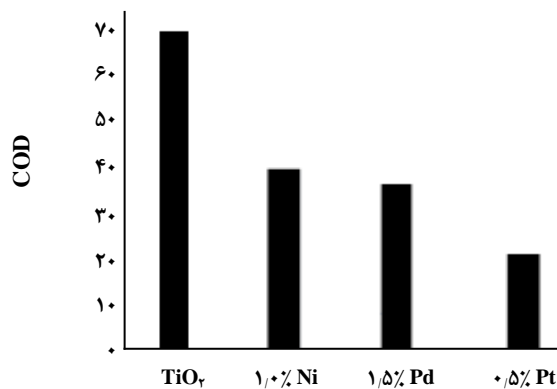
حفره‌ها می‌توانند به سطح TiO<sub>2</sub> انتقال یافته و از طریق واکنش با OH<sup>-</sup> تولید OH<sup>•</sup> کنند. با قرار گرفتن یون‌های فلزهای واسطه درون ساختار TiO<sub>2</sub>، سطوح مربوط به ناخالصی بین لایه والانس و لایه هدایت TiO<sub>2</sub> ایجاد می‌شود که توانایی به دام انداختن شماری از حفره‌های ایجاد شده ناشی از جذب فوتون را داشته و بدین ترتیب بازترکیب الکترون - حفره را کاهش می‌دهند. کاهش بازترکیب الکترون - حفره منجر به افزایش بازده فوتوکاتالیستی می‌شود.

بیشتر از محیط اسیدی می‌باشد. همچنین در حضور تنها نور UV میزان تخریب کمتر از ۸ درصد دیده شد.

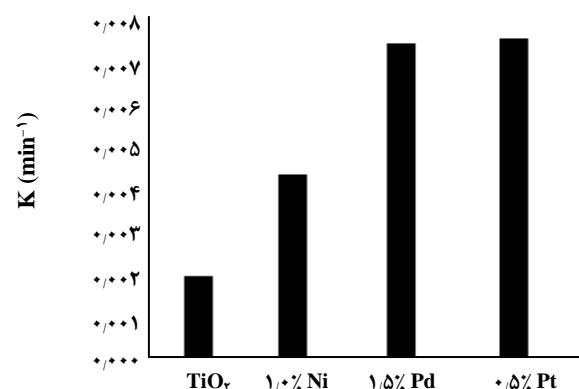
#### بررسی اثر مکانیسمی حضور فلز واسطه بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub>

تأثیر حضور فلزهای واسطه بر روی بازده فرایند فوتوکاتالیستی و ثابت سرعت واکنش در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. نتیجه‌ها به روشنی نشان می‌دهد فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با ناخالصی‌های فلزهای واسطه فعالیت بهتری نسبت به TiO<sub>2</sub> خالص دارند. فلزهای واسطه می‌توانند با تحت تأثیر قرار دادن ویژه‌گی‌هایی از جمله میزان انرژی گپ و بازترکیب الکترون - حفره، بازده فرایند را تغییر دهند. این ناخالصی‌ها از طریق به دام انداختن حفره‌های ایجاد شده در جریان جذب تابش از بازترکیب الکترون - حفره کاسته و بدین ترتیب مطابق معادله‌های زیر موجب افزایش بازدهی می‌شوند [۴].





شکل ۱۲- بررسی مقادیرهای COD محلول‌های رنگ (غلظت رنگ: ۲۵ ppm، غلظت فوتوکاتالیست: ۶۰ ppm، pH=۲-۳، دمای اتاق)



شکل ۱۱- تأثیر حضور فلزهای واسطه بر روی ثابت سرعت تخریب (غلظت رنگ: ۲۰ ppm، غلظت فوتوکاتالیست: ۲۰ ppm، pH=۷، دمای اتاق)

از جمله XRD، BET، DRS، SEM و FT-IR شناسایی شدند. فعالیت آن‌ها با تخریب رنگ آزو AB92 مورد ارزیابی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای غلظت کاتالیست، pH، میزان فلز دوپه شده و دمای کلسیناسیون بر روی میزان بازدهی فرایند بررسی و مقایسه شد. نتیجه‌ها نشان داد بازده فرایند فوتوکاتالیستی در محیط اسیدی بیشتر است. همچنین بهترین دمای کلسیناسیون ۵۰۰ درجه تعیین شد. بر اساس اندازه‌گیری‌های مربوط به COD بیشترین میزان مصرف اکسیژن مربوط به زمان استفاده از کاتالیست دارای Pt می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱/۲۴

مقادیرهای COD<sup>(۱)</sup> محلول‌های رنگ بعد از فرایند تخریب فوتوکاتالیستی اندازه‌گیری شد و نتیجه‌ها در شکل ۱۲ ارائه شده است. نتیجه‌ها نشان داد محلول‌های دارای کاتالیست اصلاح شده با Pt بیشترین مقدار اکسیژن را مصرف می‌کنند. بنابراین، بهترین نوع تخریب فوتوکاتالیستی به دست می‌آید که این با نتیجه‌های XRD و FT-IR همخوانی دارد.

## نتیجه‌گیری

فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با یون‌های فلزهای واسطه Pt، Pd و Ni به روش سل-ژل سنتز شدند. ترکیب‌های در دماهای گوناگون کلسینه شدند و به روش‌های متفاوت فیزیکی - شیمیایی

## مراجع

- [1] Bank W., "Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward Cleaner Production", World Bank Publications, New York, (1999).
- [2] Di Paola, A., García-López E., Ikeda S., Marc`i G., Ohtani B., Palmisano L., Photocatalytic Degradation of Organic Compounds in Aqueous Systems by Transition Metal Doped Polycrystalline TiO<sub>2</sub>, *Catalysis Today*, **75**: 87-93 (2002).
- [3] Ghasemi S., Rahimnejad S., Rahman Setayesh S., Hosseini M., Golami M.R., Kinetics Investigation of the Photocatalytic Degradation of Acid Blue 92 in Aqueous Solution Using Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Prepared in an Ionic Liquid, *progress in reaction kinetics and mechanism*, **34**: 55-76 (2009).

(۱) Chemical Oxygen Demand

- [4] Ghasemi S., Rahimnejad S., Rahman Setayesh S., Rohani S., Golami M.R., Transition Metal Ions Effect on the Properties and Photo Catalytic Activity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Prepared in an Ionic Liquid, *Journal of Hazardous Materials*, **172**: 1573-1578 (2009).
- [5] Tayade R.J., Kulkarni R.G., Jasro R.V., Transition Metal Ion Impregnated Mesoporous TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**: 5231-5238 (2006).
- [6] Arami M., Yousefi Limaee N., Mahmoodi N.M., Salman Tabrizi N., Equilibrium and Kinetics Studies for the Adsorption of Direct and Acid Dyes from Aqueous Solution by Soy Meal Hull, *Journal of Hazardous Materials* **135**: 171-179 (2006).
- [7] Gautam S., Kamble S.P., Sawant S.B., Pangarkar V.G., Photo Catalytic Degradation of 4-Nitroaniline Using Solar and Artificial UV Radiation, *Chemical Engineering Journal*, **110**: 129-137 (2005).
- [8] Streetman B.G., Banerjee S., "Solid State Electronic Devices", 4th ed., Pearson Prentice Hall, Englewood, (1995).
- [9] Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results, *Chemical Reviews*, **95**: 735-758 (1995).
- [10] Kaneko M., Okura I., "Photo Catalysis, Science and Technology", Springer, Germany, (2002).
- [11] Hagfeldt A., Graetzel M., Light-Induced Redox Reaction in Nanocrystalline Systems, *Chemical Reviews*, **95**: 49-68 (1995).
- [12] Kamat P.V., Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces, *Chemical Reviews*, **93**: 267-300 (1993).
- [13] Serpone N., Pelizzetti E., "Photocatalysis: Fundamentals and Application", John Wiley & Sons, New York, (1989).
- [14] Ling W., "New Synthetic Routes to Nanostructured Photocatalysts with High Activity", Ph.D. Thesis, The Chinese University of Hong Kong, (2005).
- [15] Mills A., Le Hunts S., An Overview of Semiconductor Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **108**: 1-35 (1997).
- [16] Fox M.A., Dulay M.T., Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, **93**: 341-357 (1993).
- [17] Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews*, **95**: 735-758 (1995).
- [18] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Application", Bkc, Tokyo, (1999).
- [19] Nalwa H.S., "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", Acadmic Press, USA, (2001).
- [20] Ching W.Y., Theoretical Studies of the Electronic Properties of Ceramic Materials, *Journal of the American Ceramic Society*, **73**: 3135-3160 (1990).

- [21] Ahmed M.S., Attia Y.A., Aerogel Materials for Photocatalytic Detoxification of Cyanide Wastes in Water, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **186**: 402-407 (1995).
- [22] Balasubramanian G., Dionysiou D.D., Suidan M.T., "Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", Vol. 6, Marcel Dekker Inc., New York, (2004).
- [۲۳] زمان‌خان، حسام؛ آیتی، بیتا؛ گنجی‌دوست، حسین؛ تجزیه فوتوکاتالیستی فنل به وسیله نانوذرات روی اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳ و ۴) ۳۱: ۹ تا ۱۹ (۱۳۹۱).
- [۲۴] آقائی، مهران؛ خضری، بهروز؛ زارع، کریم؛ آقائی، حسین؛ مطالعه سینتیکی احیای فوتوکاتالیستی CO<sub>۲</sub> با H<sub>۲</sub>O با استفاده از کاتالیست TiO<sub>۲</sub>، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳۰) ۲: ۸۹ تا ۹۴ (۱۳۹۰).
- [25] Hagen J., "Industrial Catalysis: A Practical Approach", Second Edition, John Wiley & Sons, Germany, (2006).
- [26] Zhengfei S., "Novel Sol-Gel Nanoporous Materials, Nanocomposites and Their Applications in Bioscience", Ph.D. Thesis, Drexel University, USA, (2005).
- [27] Alves de Lima R.O., Bazo, A.P., Fávero Salvadori, D.M., Rech C.M., de Palma Oliveira D., de Aragao Umbuzeiro G., Mutagenic and Carcinogenic Potential of a Textile Azo Dye Processing Plant Effluent That Impacts a Drinking Water Source, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **626**: 53-60 (2007).
- [28] Komstantinou I.K., Albanis T.A., TiO<sub>2</sub>- Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations, A Review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**: 1-14 (2004).
- [29] Ishibai Y., Sato J., Nishikawa T., Miyagishi S., Synthesis of Visible Light Active TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Pt- Modification: Role of TiO<sub>2</sub> Substrate for High Photocatalytic Active, *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**: 117-121 (2008).
- [30] Kwon J.M., Kim Y.H., Song B.K., Yeom S.H., Kim B.S., Im J.B., Novel Immobilization of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) on the Fluidizing Carrier and its Application to the Degradation of Azo-Dye, *Journal of Hazardous Materials*, **134**: 230-236 (2006).
- [31] Koelsch M., Cassaignon S., Guillemoles J.F., Olivet J.P., Comparison of Optical and Electrochemical Properties of Anatase and Brookite TiO<sub>2</sub> Synthesized by the Sol-Gel Method, *Thin soild Film*, **403-404**: 312-319 (2002).
- [32] Bizani E., Fytianos K., Poullos I., Tsiroidis V., Photocatalytic Decolorization and Degradation of Dye Solutions and Waste Waters in the Presence of Titanium Dioxide, *Journal of Hazardous Materials*, **136**: 85-94 (2006).
- [33] Tanaka K., Pedermpole K., Hisanaga T, Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes, *Water Research*, **34**: 327-333 (2000).