

بررسی اثر دمای بازپخت بر فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 تهیه شده به روش های هیدروترمال و سل-ژل

اسما حامدی^۱، محمود برهانی زرنندی^۱، محمد سعید هادوی^۲، حجت امراللهی بیوکی^۱

^۱ گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

چکیده - در این تحقیق فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تحت تابش پرتوهای فرابنفش (UV) مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش های هیدروترمال و سل-ژل با استفاده از تترا بوتیل تیتانات به عنوان منبع تیتانیوم تهیه شدند. سپس این نانوذرات جهت تعیین ساختار بلوری، مورد آنالیز XRD قرار گرفته و اندازه ذرات با استفاده از رابطه دی-شرر تعیین شده است. در این پروژه از نانوذرات تهیه شده به عنوان فوتوکاتالیزور جهت تجزیه معرف متیل اورنژ، تحت تابش UV استفاده شده است. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می دهد که نانوذراتی که دارای ساختار بلوری آاناتاز هستند، فعالیت فوتوکاتالیستی آنها در برابر تابش ماوراء بنفش بیشتر می باشد. همچنین تأثیر دمای بازپخت و مدت زمان بازپخت بر روی نوع فاز، اندازه ذرات و فعالیت فوتوکاتالیستی معرف یاد شده بررسی و گزارش شده است.

کلید واژه- نانوذرات، فوتوکاتالیزور، دی اکسید تیتانیوم، هیدروترمال، سل-ژل

Study on the Effect of Annealing Temperature on Photocatalytic Activity of TiO_2 nanoparticles Prepared by Hydrothermal and Sol-Gel routs

Asma Hamed¹, Mahmoud Borhani Zarandi¹, Mohammad Saeid Hadavi², Hojjat Amrollahi Bioki¹

¹Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

²Department of Physics, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Abstract- In this paper photocatalytic activity of Titanium dioxide nanoparticles was investigated under UV irradiation. Titanium dioxide nanoparticles are prepared by hydrothermal and sol-gel routs with Tetra Butyl Titanate as Ti source. The prepared TiO_2 nanoparticles were characterized by X ray diffraction analysis (XRD) and the particle size were calculated by Debye-Scherrer method. The photocatalytic activity of the prepared samples was evaluated by using Methyl Orange degradation decolorization under UV irradiation. The results of this study show the photocatalyst activity of prepared nanoparticles in anatase phase are more effective. In addition, effect of annealing treatment on crystal phase, particle size and photocatalytic performance were investigated and reported.

Keywords: Nanoparticle, Photocatalyzor, TiO_2 , Hydrothermal, Sol-gel

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

دی‌اکسیدتیتانیوم دارای سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت است. به لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین فاز دی‌اکسیدتیتانیوم در فشار معمولی روتایل است، دو فاز دیگر، فازهای نیمه‌پایدار این سیستم به‌شمار می‌روند [۱]. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به دلیل خواص نوری، الکتریکی و کاتالیستی بسیار سودمند، دارای کاربردهای بسیار مهمی در صنایع مختلف می‌باشند. از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده در رنگدانه‌های صنعتی، به عنوان فوتوکاتالیست در پاکسازی محیط‌زیست، در کرم‌های ضدآفتاب برای محافظت از پوست، در کاربردهای فوتوولتائیک برای سلول‌های خورشیدی و بسیاری موارد دیگر اشاره نمود.

فوتوکاتالیزور دی‌اکسیدتیتانیوم شاید مناسب‌ترین ماده برای استفاده صنعتی در حال حاضر و شاید در آینده باشد. این امر بدان علت است که دی‌اکسیدتیتانیوم دارای ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی ممتاز، بالاترین پایداری، هزینه تولید کم، قدرت بالای اکسید شدن و غیر سمی بودن است و می‌تواند در تجزیه‌ی آلاینده‌های ذاتی پایا در آب و هوا مؤثر واقع شود [۲-۴]. مطالعه‌ی دی‌اکسیدتیتانیوم به‌عنوان فوتوکاتالیزور در سال ۱۹۷۲ توسط فوجیشیما و هوندا، آغاز و برای تجزیه‌ی آب به‌کار برده شد. بعد از آن، تحقیقات قابل توجهی از هر دو جنبه‌ی بنیادی و کاربردی بر روی فوتوکاتالیزور دی‌اکسید تیتانیوم انجام شد [۵]. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم یک فوتوکاتالیزور قوی برای تجزیه‌ی آلوده‌کننده‌های اصلی در آب و هوا است اما اشکال عمده‌ی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در استفاده‌ی غیرمؤثر از تابش مرئی به‌عنوان منبع تابش است، زیرا شکاف نواری دی‌اکسیدتیتانیوم (آناتاز 3.2 eV و روتایل 3.0 eV) نسبتاً بزرگ بوده بطوری‌که فقط طول‌موج‌های واقع در محدوده‌ی تابش فرابنفش (با طول‌موج کمتر از 387 nm نانومتر) توسط آن قابل جذب بوده و می‌تواند موجب ایجاد الکترون-حفره در سطح نانوذرات و در نتیجه باعث تجزیه‌ی معرف و یا آلاینده‌ی شیمیایی بشود [۶-۷]. طرح‌هایی در دست انجام است تا بتوان ناحیه جذب این نانوساختارها را با ناخالص‌سازی مناسب به ناحیه تابش مرئی سوق داده و بازدهی فوتوکاتالیستی را ارتقاء بخشید.

۲- روش تهیه

تتراپوتیل تیتانات به عنوان منبع تیتانیوم ساخت شرکت مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفت. در روش هیدروترمال مقدار $8/8$ گرم از تتراپوتیل تیتانات و $5/06$ گرم از استیل استون را با هم مخلوط کرده و برای ۲ دقیقه آن را در حالت سکون قرار داده و سپس ۴۰ میلی لیتر آب مقطر به محلول اولیه اضافه و سپس برای مدت ۱۵ دقیقه بهم زده شد. آنگاه ۳۰ میلی لیتر آمونیاک به محلول اضافه شد. زمانی‌که یک محلول شیری رنگ به دست آمد، کل محلول به اتوکلاو منتقل و در دمای 150 درجه سانتیگراد برای مدت ۲۰ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با حفظ حالت چرخش در یک حمام روغن قرار داده شد. بعد از اتمام مدت واکنش قسمت مایع محلول را به وسیله‌ی سانتریفیوژ جدا کرده و عمل شستشو را تا ۳ مرتبه تکرار کرده و ژل حاصل به مدت ۱۰ ساعت در دمای 100 درجه سانتیگراد خشک می‌گردد. پودر حاصل در دماهای 400°C و 600°C بازپخت شد. اثر دمای کلسیناسیون بر اندازه‌ی نانوذرات و میزان فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها در ناحیه‌ی فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت.

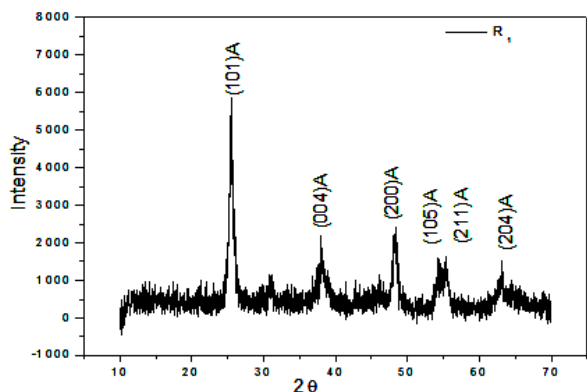
در روش سل-ژل 10 cc بوتیل تیتانات را به 100 cc آب دوبار تقطیر (نسبت حجمی تتراپوتیل تیتانات به آب دوبار تقطیر $= 1/10$) به صورت قطره قطره اضافه شد. سپس برای کم کردن pH محلول، چند قطره اسید کلریدریک را به محلول اضافه کرده تا pH محلول به $2/75$ برسد. محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق بهم خورد. سپس با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ ژل را از سل جدا کرده و به مدت ۴ ساعت در دمای 60°C ژل حاصل را در داخل اون قرار داده و خشک شد. ژل خشک شده به دقت با هاون، آسیاب و به پودر تبدیل شد، و پودر زرد رنگی به‌دست آمد. پودر حاصل از آسیاب را به چند قسمت تقسیم کرده و در بوته ریخته و در داخل کوره بازپخت شد. اثر زمان و دمای کلسیناسیون بر اندازه‌ی نانوذرات و میزان فعالیت فوتوکاتالیستی‌شان بررسی شد. زمان‌های بازپخت ۱، ۲، ۳ و دماهای بازپخت 250°C ، 400°C و 600°C ، مطابق جدول ۱ و جدول ۲ مورد بررسی قرار گرفتند.

جدول ۱: میزان دمای بازپخت و مدت زمان بازپخت نمونه های تهیه شده به روش سل-ژل

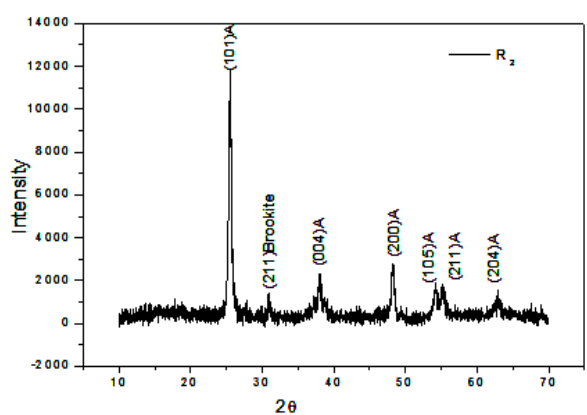
نمونه ها	NP1	NP2	NP3	NP4	NP5
دمای بازپخت (درجه سانتیگراد)	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۴۰۰	۴۰۰
مدت زمان بازپخت (ساعت)	۱	۲	۳	۲	۲

جدول ۲: میزان دمای بازپخت نمونه های تهیه شده به روش هیدروترومال

نمونه ها	R1	R2
دمای بازپخت (درجه سانتیگراد)	۴۰۰	۶۰۰



شکل ۲. طیف XRD نانوذرات نمونه R₁



شکل ۳. طیف XRD نانوذرات نمونه R₂

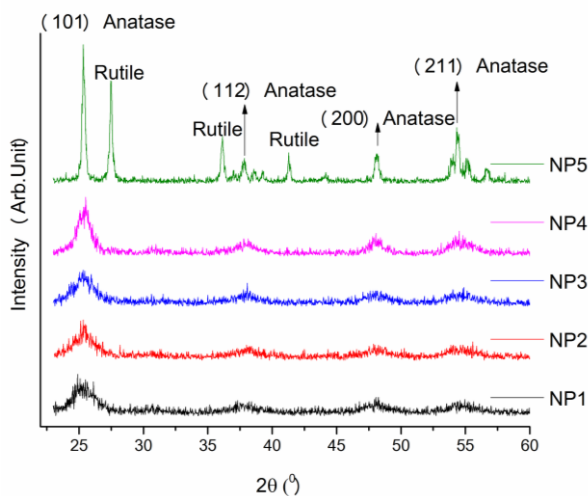
فاز غالب در نمونه های NP1، NP2 و NP3 آناتاز بوده و با افزایش دما تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد قله های فاز آناتاز تیزتر و پهنای پیک پراشی کاهش پیدا کرده است. با افزایش دما تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد استحاله ی فاز از آناتاز به روتایل آغاز شده و علاوه بر فاز آناتاز فاز روتایل نیز مشاهده می شود.

طیف XRD نمونه R₁ به خوبی با فاز آناتاز تیتانیا مطابقت دارد. با افزایش دمای بازپخت شدت قله ها افزایش یافته اما تغییری در فاز نمونه رخ نداده است. بلورینگی فاز آناتاز و همچنین اندازه ی بلورک با افزایش دما افزایش یافته است. در دمای ۶۰۰ °C یک قله ی فاز بروکیت نیز مشاهده شد. اندازه ی ذرات از معادله ی دی-شرر محاسبه شد.

در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد با افزایش مدت زمان بازپخت فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یافته است. زیرا فاز آناتاز متبلورتر شده است. بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی مربوط به نمونه ی NP₄ است. زیرا در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد نانوذرات آمورف وجود ندارند و فاز آناتاز

۳- بحث و نتایج

آزمون XRD با دستگاه Bruker D8 با پرتوی با طول موج $(\lambda = 1/154.06 \text{ \AA})$ در محدوده 2θ (۲۰-۷۰°) بر روی نانوذرات انجام شده است (شکل ۱، ۲ و ۳). فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم توسط تست تجزیه ی متیل اورنژ بررسی شد. در این تحقیق ۲۰۰ سی سی متیل اورنژ با غلظت معین را داخل ظرف لوله ای شکل کوارتز ریخته و سپس ۰/۳۵ گرم از نانوذرات دی-اکسیدتیتانیوم به آن اضافه و در دستگاه فوتورآکتور فرابنفش تحت تابش دارای توان ۱۸۰ وات قرار داده شد. سپس هر ۲۰ دقیقه یکبار از آن نمونه گیری شد. نمودار تغییرات مربوط به تجزیه متیل اورنژ برای هر دو روش سل-ژل و هیدروترومال به ترتیب در شکل ۴ و شکل ۵ آورده شده است. سپس از نمونه های تابش داده شده توسط دستگاه UV-Vis طیف جذبی تهیه شد.



شکل ۱: تصاویر XRD مربوط به نمونه های تهیه شده به روش سل-ژل

نمونه در فاز آاناتاز قرار دارند. اندک تفاوت بین آن‌ها به دلیل افزایش اندازه ذرات با افزایش دما می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پروژه نانوذرات TiO_2 با استفاده از روش هیدروترمال و سل-ژل تهیه شده و در شرایط مختلف در هوا کلسینه شدند. بر اساس آزمایش XRD، فاز بلوری و اندازه بلورکها تابع دمای کلسیناسیون بوده به طوری که با افزایش دمای بازپخت و همچنین مدت زمان بازپخت، اندازه‌ی ذرات افزایش یافته است. در دمای $600^\circ C$ استحاله‌ی آاناتاز به روتایل در روش سل-ژل اتفاق افتاده است، اما در روش هیدروترمال استحاله‌ی آاناتاز به روتایل رخ نداده است. نتایج حاصل نشان داد که فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده در تجزیه معرف متیل اورنژ، با افزایش اندازه‌ی ذرات و نیز با استحاله فاز از آاناتاز به روتایل کاهش می‌یابد.

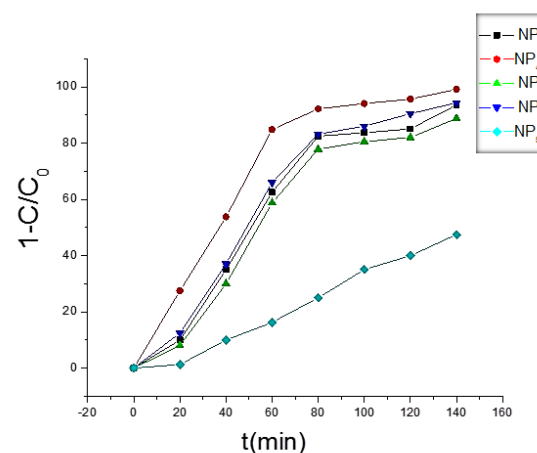
مراجع

- [1] Y. Li, T. White, S. Lim, "Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles", Journal of solid state chemistry, Vol. 177, No. 4, pp 1372-1381, 2004.
- [2] D. Wu, M. Long, J. Zhou, W. Cai, X. Zhu, C. Chen, Y. Wu, "Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO_2 through a facile approach", Surface and Coatings Technology, Vol. 203, No. 24, pp 3728-3733, 2009.
- [3] M. Takeuchi, Y. Onozaki, Y. Matsumura, H. Uchida, T. Kuji, "Photoinduced hydrophilicity of TiO_2 thin film modified by Ar ion beam irradiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 206, pp 259-263, 2003.
- [4] R. Dholam, N. Patel, A. Miotello, "Efficient H_2 production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO_2 multilayer thin film photocatalyst", international journal of hydrogen energy, Vol. 36, No. 11, pp 6519-6528, 2011.
- [5] K. K. Akurati, Synthesis of TiO_2 Based Nanoparticles for Photocatalytic Applications, Cuvillier Verlag, 2008.
- [6] K. Qi, B. Fei, J. H. Xin, "Visible light-active iron-doped anatase nanocrystallites and their self-cleaning property", Thin Solid Films, Vol. 519, No. 8, pp 2438-2444, 2011.
- [7] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, S. Seraphin, "Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO_2 prepared from different nitrogen dopants", Journal of hazardous materials, Vol. 168, No. 1, pp 253-261, 2009.

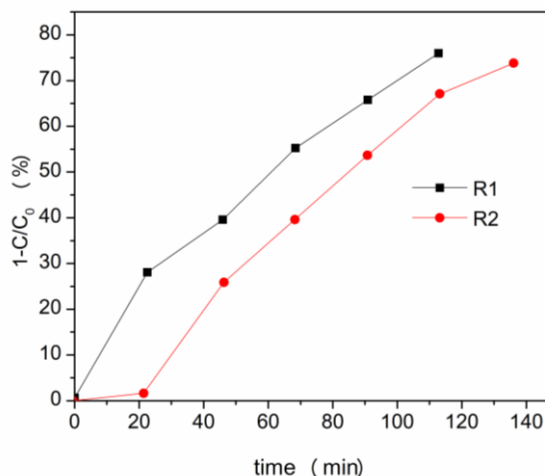
متبلورتر شده است. نمونه‌ی NP_5 به دلیل دارا بودن فاز روتایل و اندازه ذره‌ی بزرگتر کمترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارد.

جدول ۳: اندازه بلورکها در نمونه‌های تهیه شده

نمونه	NP_1	NP_2	NP_3	NP_4	NP_5	R1	R2
اندازه بلورک (nm)	۴/۰۹	۴/۴۴	۴/۹۸	۶/۰۹	۶/۰۹	۹/۷۳	۱۳/۱۸
درصد فاز آاناتاز به روتایل	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۱/۹۵	۱۰۰	۱۰۰



شکل ۴: نمودار میزان تجزیه متیل اورنژ توسط نانوذرات خالص دی‌اکسیدتیتانیوم با روش سل-ژل تحت تابش نور فرابنفش



شکل ۵: نمودار میزان تجزیه متیل اورنژ توسط نانوذرات خالص دی‌اکسیدتیتانیوم با روش هیدروترمال تحت تابش نور فرابنفش

همانطور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، دو نمونه R1 و R2 فعالیت فوتوکاتالیستی نزدیک بهم دارند. زیرا هر دو