

بررسی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن آبی با استفاده از نانوهیبرید CNT-TiO₂ ساخته شده به روش سل-ژل

رضا رحیمی^۱، محمد اکبرزاده پاشا^{۱*}، رضا پورصالحی^۲

^۱گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

^۲گروه نانومواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

*Corresponding author email; m.akbarzadeh@umz.ac.ir, Presenter: Rezarahimi.8250@gmail.com

چکیده: در این مقاله نانوماده‌ی هیبریدی CNT-TiO₂ به روش سل-ژل با استفاده از پیش‌ماده‌های نانولوله‌های کربنی چنددیواره عاملدار با گروه عاملی کربوکسیل (MWCNT-COOH)، بوتوکسید تیتانیوم (TiO₄C₁₆H₃₆) و بنزیل الکل (C₇H₈O) و تنظیم pH محلول در مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ ساخته شد. جهت مشخصه‌یابی هیبرید CNT-TiO₂ از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی نوری فرابنفش-مرئی (UV-Vis) استفاده گردید. نتایج پراش اشعه ایکس، بیانگر حضور همزمان فاز CNT و فاز آناتاز TiO₂ در ساختارهای هیبریدی است. مطالعات میکروسکوپی نشان می‌دهد که در تمام pH های مورد مطالعه ساختار هیبریدی شکل گرفته و ریخت‌شناسی این ساختارها مشابه است. بنظر می‌رسد که در محیط بازی توزیع ذرات دی‌اکسید تیتانیوم یکنواخت‌تر و اندازه آنها کوچک‌تر است. ویژگی فوتوکاتالیستی این ساختارها با بررسی تخریب رنگ متیلن آبی تحت تابش یک لامپ LED با طول موج ۳۹۷ نانومتر بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که اولاً فعالیت فوتوکاتالیستی ساختارهای هیبریدی بطور قابل ملاحظه‌ای از TiO₂ خالص بیشتر است و ثانیاً فعالیت فوتوکاتالیستی ساختارهای هیبریدی تهیه شده در محیط بازی و خنثی بیش از محیط اسیدی است. بیشترین بازده تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو مربوط به هیبرید ساخته شده در pH=9 است.

کلید واژه: دی اکسید تیتانیوم، نانولوله‌های کربنی، هیبرید نانولوله کربنی-دی اکسید تیتانیوم، خاصیت فوتوکاتالیستی

Investigation of Photocatalytic degradation of Methylene blue by Sol-gel derived CNT-TiO₂ nanohybrids

Reza Rahimi¹, Mohammad Akbarzadeh Pasha^{1*}, Reza Poursalehi²

¹Department of Solid state physics, Faculty of Basic Science, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

²Department of Nanomaterials, Faculty of Material Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Abstract: In this paper, a new sol-gel method was developed for the construction of CNT-TiO₂ hybrid in which functional MWCNT-COOH, titanium bauxite (TiO₄C₁₆H₃₆) and benzyl alcohol (C₇H₈O) was used to produce these nanostructures. The pH of solution was adjusted on 3, 5, 7 and 9. The physical and chemical properties of nanostructured CNT-TiO₂ were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Transmission electron microscopy (TEM) and ultraviolet-visible optical spectroscopy (UV-Vis). The results of the XRD pattern indicate the presence of both the CNT phase and anatase phase of TiO₂ in hybrid products. Microscopic studies also show that in all adjusted pH the hybrid structures with similar morphology were formed. It seems that in basic environment, distribution of TiO₂ nanoparticles positioned on the surface of the MWCNT is more uniform and their sizes are smaller. Photocatalytic property of synthesized hybrids was investigated by degradation of Methylene Blue (MB) under irradiation of a LED lamp with wavelength of 397 nm. The results show that i) the photocatalytic activity of hybrid structures are considerably more than pure TiO₂ and ii) the photocatalytic activity of hybrid structures prepared in basic medium is more than acidic one. The most photocatalytic removal of MB was obtained for the hybrid prepared at pH=9.

Keywords: TiO₂, CNTs, CNT-TiO₂ hybrid, Photocatalytic property

۱- مقدمه

استفاده از خاصیت فوتوکاتالیستی نانوساختارها، یکی از مؤثرترین روش‌های کاهش آلودگی‌های صنعتی در جهان است. یکی از آلوده‌کننده‌های مهم زیست‌محیطی رنگ‌های آلی موجود در پساب‌های صنایع مختلف از قبیل چرم‌سازی، کاغذسازی، بسته‌بندی، لوازم آرایشی و... است. در میان مواد فعال فوتوکاتالیستی، پودر TiO_2 با توجه به فعالیت کاتالیزوری بالا، ثبات شیمیایی، زیست‌سازگاری و هزینه کم به طور گسترده استفاده می‌شود. تحقیقات بسیاری در زمینه بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی این ماده انجام شده است. کارهای تجربی نشان می‌دهد که افزودن ناخالصی غیر فلزی یا فلزی گسترش پاسخ نوری TiO_2 را از فرابنفش به ناحیه مرئی موجب می‌شود [۱]. CNTها به دلیل ساختار بخصوص و خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه و استحکام مکانیکی بالایشان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲]. این خصوصیات موجب تبدیل آن‌ها به گزینه‌ی خوبی برای ترکیبات پیچیده می‌شود. گزارش‌ها نشان می‌دهد که ساخت مواد هیبریدی متشکل از نانولوله‌های کربنی و نانوذرات فلزی یا اکسید فلزی از قبیل TiO_2 منجر به بهبود خواص این نانوذرات و بعضاً بروز خواص جدید متمایز از عناصر سازنده‌شان می‌شود [۳ و ۴]. در این پژوهش بر آن شدیم تا نانوماده‌ی هیبریدی CNT- TiO_2 را به یک روش سل‌ژل ساده تحت pH های مختلف ساخته و فعالیت فوتوکاتالیستی آن را برای تخریب رنگ متیلن آبی تحت تابش نوری که طول موج آن بسیار به ناحیه مرئی نزدیک است بررسی و با TiO_2 خالص مقایسه نماییم.

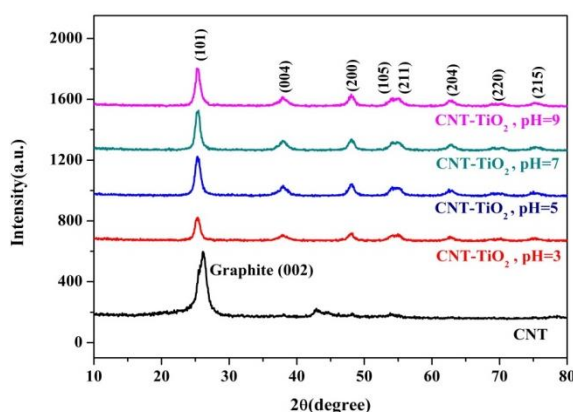
۲- جزئیات آزمایش

ابتدا ۹۰ میلی‌گرم MWCNT عاملدار با گروه عاملی کربوکسیل را در ۲۸ میلی‌لیتر اتانول حل کرده و محلول حاصل را به وسیله آلتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه به طور یکنواخت پراکنده می‌کنیم. سپس ۳ میلی‌لیتر بنزیل الکل و ۵/۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه را به محلول اضافه می‌کنیم و بمدت ۲ ساعت در دمای صفر درجه سلسیوس به کمک همزن مغناطیسی هم می‌زنیم و pH را در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ تنظیم می‌کنیم. در مرحله بعدی ۲ میلی‌لیتر بوتوکسید تیتانیوم را در ۶ میلی‌لیتر اتانول حل کرده آن‌را به آرامی و

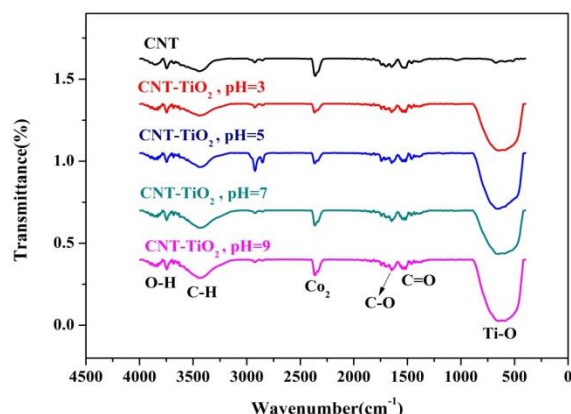
قطره قطره به محلول MWCNT مرحله قبل اضافه می‌کنیم و به مدت یک ساعت در دمای صفر درجه سلسیوس (به کمک مخلوط آب و یخ) هم می‌زنیم. در مرحله بعدی محلول حاصل را سانتریفیوژ کرده و رسوب حاصل را جدا می‌کنیم. این عمل را چندبار تکرار می‌کنیم تا بوتوکسید تیتانیوم اضافی از محلول زدوده شود. سپس رسوب به‌دست آمده را به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در آون خشک و پس از آن بمدت ۲ ساعت در کوره‌ای با دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس کلسینه می‌کنیم. بطور مشابه و با حذف افزودن نانولوله‌ها، نانوذرات TiO_2 خالص را نیز سنتز می‌کنیم. از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و طیف سنجی نوری مرئی-فرابنفش (UV-Vis) برای بررسی نانوساختارهای تولیدشده استفاده می‌کنیم.

۳- نتایج

جهت بررسی نوع و فاز بلوری نانوساختارهای TiO_2 و CNT- TiO_2 ، از پراش اشعه ایکس استفاده شده است که شکل ۱ نتیجه آن‌را نشان می‌دهد. قله پراش در $2\theta = 26/5^\circ$ مربوط به صفحه (۰۰۲) و یک قله ضعیف پراش در زاویه $2\theta = 44^\circ$ گرافیت موجود در نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد. سایر قله‌های پراکندگی در نمونه‌های هیبریدی در محدوده $2\theta < 44^\circ$ و در زاویه‌های $25/3^\circ$ ، $37/9^\circ$ ، $48/1^\circ$ ، 54° ، $62/8^\circ$ و $70/1^\circ$ که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۲۲۰) و (۲۱۵) می‌باشد مرتبط با نقشه‌های بلورشناسی فاز آناتاز TiO_2 می‌باشد. با افزایش رسوب نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر سطح MWCNT، مشاهده می‌شود که شدت قله‌های پراش نانولوله‌های کربنی کاهش می‌یابد که این امر ناشی از رسوب شدید و متراکم ذرات TiO_2 بر بدنه نانولوله‌ها در نمونه‌های هیبریدی است. شکل ۲ تصاویر SEM نمونه‌های هیبریدی ساخته‌شده را نشان می‌دهد. از این تصاویر مشخص است که در هر چهار pH ساختارهای هیبریدی شکل گرفته‌اند.



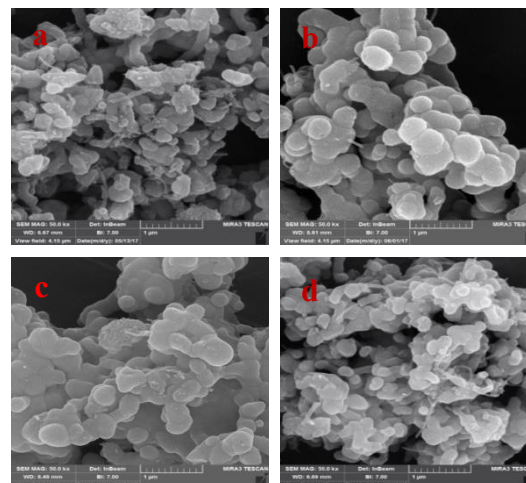
نمونه‌های هیبریدی را نشان می‌دهد، در حالی که قله‌های ۷۰۰ تا 1000 cm^{-1} مربوط به مولکول‌های آب یا مولکول‌های لیگاند دیگر اتم‌های Ti می‌باشد. علاوه بر این، نوارهای مشخص هیبرید MWCNT-TiO_2 در ۷۹۸، ۸۹۷ و 1040 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند کووالانسی Ti-O-C (یا O-C=O) به علت واکنش بین TiO_2 و MWCNT در محیط اسیدی می‌باشد.



شکل ۳: طیف FTIR نانوساختار CNT-TiO_2 در pHهای مختلف. به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 خالص و نانوهیبریدهای CNT-TiO_2 میزان تجزیه ترکیب آلی متیلن بلو به عنوان آلاینده مدل تحت تابش نور بررسی شد. منبع نور یک لامپ LED با طول موج تابشی ۳۹۷ نانومتر است. غلظت محلول آبی متیلن آبی ۵ ppm و بازاء هر ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ، ۵ میلی‌گرم کاتالیست به محلول افزوده میشود. محلول‌ها بمدت ۱۸۰ دقیقه تحت تابش قرار می‌گیرند و در هر بازه زمانی ۲۰ دقیقه‌ای میزان عبور اپتیکی سنجش می‌شود. با استفاده از طیف عبور میزان جذب و از آنجا غلظت محلول رنگ خوانده می‌شود. شکل ۴ تغییرات غلظت محلول رنگ را با زمان در حضور کاتالیست‌های مختلف نشان می‌دهد. شکل ۵ آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ را با فرض آنکه واکنش مرتبه فعالیت اول باشد، نشان می‌دهد. از این اشکال واضح است که

شکل ۱: پراش XRD نانوساختار CNT-TiO_2 در pHهای مختلف.

بدنه نانولوله‌ها با لایه‌ای از نانوذرات TiO_2 پوشانده شده‌است. بنظر می‌رسد که در pHهای ۵ و ۷ این پوشش شدیدتر بوده است. بنظر می‌رسد که پوشش نانوذرات تقریباً بطور یکنواخت بدنه نانولوله‌ها را پوشانده است. تصویربرداری TEM که در اینجا ارائه نشده ثابت کرده‌است که چند لایه از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر بدنه نانولوله‌ها نشست کرده‌اند.



شکل ۲: تصاویر SEM هیبرید CNT-TiO_2 در (a) pH=3، (b) pH=5، (c) pH=7، (d) pH=9.

با استفاده از مشخصه‌یابی FTIR نمونه‌ها می‌توان نوع پیوند بین نانوذرات TiO_2 و MWCNT و شیمی سطح نمونه‌های ساخته‌شده را بررسی کرد. شکل ۳ طیف FTIR نانولوله‌های تنها و نمونه‌های هیبریدی را نشان می‌دهد. قله جذب ظاهر شده در 1568 cm^{-1} در طیف‌ها مطابق با ارتعاشات کششی کربن فعال در MWCNTs می‌باشد. ظاهر شدن دو قله در 1720 cm^{-1} و 1213 cm^{-1} برای MWCNT نشان‌دهنده واکنش‌های شیمیایی گروه‌های کربوکسیل می‌باشد. باندهای شدید بین ۵۰۰ تا 1000 cm^{-1} حضور شبکه‌های ساختاری Ti-O-Ti در طیف

شکل ۶: درصد تجزیه فوتوکاتالیستی متیلن آبی

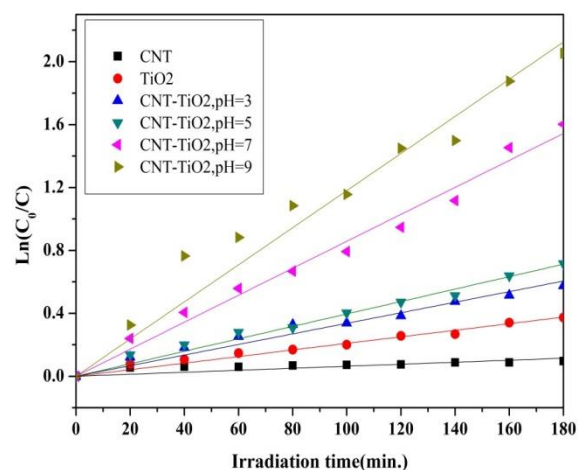
رشد موفقی از نانوساختارهای هیبریدی در تمام pH های مورد بررسی مشاهده شد. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم نشست کرده بر بدنه نانولوله‌ها دارای فاز بلوری آناتاز هستند. بنظر می‌رسد نانوهیبریدهایی که در محیط بازی سنتز شده‌اند دارای ریخت‌شناسی یکنواخت‌تری می‌باشند. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 خالص و هیبریدهای CNT-TiO_2 با استفاده از تجزیه نوری رنگ متیلن آبی تحت تابشی با طول موج ۳۹۷ نانومتر بررسی شد. مشاهده شد که هیبریدسازی خاصیت فوتوکاتالیستی ذرات TiO_2 را بطرز چشمگیری افزایش می‌دهد. با افزایش pH ساخت، هیبرید بدست آمده فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری از خود نشان می‌دهد. بیشترین بازده واکنش فوتوکاتالیستی تخریب رنگ متیلن آبی بمیزان ۷۵ درصد در حضور هیبرید ساخته شده در $\text{pH}=9$ مشاهده شد.

مراجع

1. Khang Cao Nguyen, Minh Phan Ngoc, and Minh Van Nguyen. Enhanced photocatalytic activity of nanohybrids TiO_2/CNTs materials. *Materials Letters*. 2015.
2. Shadpour Mallakpour, Elham Khadem.. Carbon nanotube-metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 302, 344-367.2016.
3. Alves Nunes Simonetti, E., Cividanes, L. D. S., Bastos Campos, T. M., Williams Fernandes, F., Machado, J. P. B., & Thim, G. P. Sonocatalytic degradation of methylene blue in the presence of TiO_2 doped carbon nanostructures—catalytic and adsorption comparison by different carbon forms. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(8), 725-733.2015.
4. Lee, W. J., Lee, J. M., Kochuveedu, S. T., Han, T. H., Jeong, H. Y., Park, M., ... & Kim, S. O. Biomimetic N-doped CNT/TiO_2 core/shell nanowires for visible light photocatalysis. *ACS nano*, 6(1), 935-943.2011.

شکل ۴: نمودار تغییرات غلظت محلول رنگ متیلن آبی بر حسب زمان در حضور نانوکاتالیست‌های مختلف.

فوتوکاتالیستی هیبریدها بویژه هیبریدهای تهیه شده در pH های ۷ و ۹ از TiO_2 خالص بسیار بیشتر است. هم چنین با افزایش pH محیط در فرآیند ساخت، فعالیت فوتوکاتالیستی هیبریدهای حاصل افزایش می‌یابد. شکل ۶ درصد تجزیه فوتوکاتالیستی متیلن آبی را پس از ۱۸۰ دقیقه در حضور نانوکاتالیست‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۵: آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ در حضور نانوکاتالیست‌های مختلف.

بیشترین میزان تخریب نوری رنگ متیلن آبی بمیزان تقریباً ۷۵ درصد در حضور فوتوکاتالیست هیبریدی CNT-TiO_2 ساخته شده در $\text{pH}=9$ بدست آمد.

۴- نتیجه‌گیری

