



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۱۳۹۷ بهمن ۹-۱۱



رنگ بری متیلن بلو به کمک خواص اپتیکی و فوتوکاتالیستی منگنایت آلائیده شده با باریم

شادی اسماعیلی باغ ابریشمی^۱، محمد حسین احسانی^۲

۱. دانشجو، دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، shadi.esmaeili72@yahoo.com

۲. استادیار، دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، ehsani@semnan.ac.ir

چکیده - نانوذرات $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LBMO) به کمک تابش امواج مایکروویو تهیه گردیدند. خواص فیزیکی این نانوذرات به کمک روشهای مرسوم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه ها به لحاظ ساختاری به صورت رومبوهدرال رشد کرده و در مقیاس نانومتری بلورینه شده اند. خواص اپتیکی نانوذرات به کمک طیف سنج نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج تحلیل طیف جذب نمونه نشان داد که این ترکیب دارای گاف نواری در محدوده نور مرئی (۲.۴۱ الکترون ولت) است. همچنین بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه های تهیه شده برای رنگ بری رنگزای متیلن بلو نشان داده که این ترکیب می تواند ماده مناسبی به منظور حذف این آلاینده پایدار در پسابهای صنعتی باشد.

کلید واژه- خواص اپتیکی، فوتوکاتالیست، گاف نواری، منگنایت و نانوذرات

Methelen Blue degradation by optical properties and photocatalytic activity of Ba- doped Manganite

Esmaili Baghabrishi, Shadi¹, Ehsani, Mohammad Hossein²

1. Student, Department of Physics, University of Semnan, shadi.esmaeili72@yahoo.com

2. Assistant professor, Department of Physics, University of Semnan, ehsani@semnan.ac.ir

Abstract- Nanoparticles $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LBMO) were prepared by microwave radiation. The physical properties of these nanoparticles were studied by conventional methods. The results showed that the specimens were grown in rhombohedral and crystallized in nanometer scale. Optical properties of nanoparticles were studied by a visible light spectrophotometer. Absorption analysis results showed that this compound has a band gap in the visible light range (2.41 eV). Also, the study of the photocatalytic properties of samples prepared for methylene decolorization showed that this compound could be a suitable material for the removal of this persistent pollutant in industrial effluents.

Keywords: Optical properties, Photocatalyst, Band gap, Manganites, Nanoparticles

مقدمه

افزایش تقاضا و کمبود منابع آب تمیز به علت رشد سریع صنعتی سازی و خشکسالی های بلند مدت به یک معضل در سراسر جهان تبدیل شده است. به منظور جلوگیری از کاهش آب آشامیدنی، فناوری های پیشرفته با هزینه کم و با کارایی بالا برای تصفیه فاضلاب های صنایع توسعه یافتند. بنیاد و اساس این روش براساس تولید موضعی از گونه های بسیار واکنش پذیر (به عنوان مثال $\text{OH}^\cdot$, H_2O_2 , O_2^-) برای کانی سازی ترکیبات آلی مقاوم و محصولات جانبی ضد عفونی هستند [۱]. مگنایت ها که شامل اکسیدهای منگنز می باشند می توانند در این حوزه نیز مورد توجه باشند. این دسته مواد دارای فرمول عمومی $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ بوده که در آن A از عناصر گروه خاکی نادر مانند La، Nd، و... و B از عناصر گروه آلکالین ها مانند Ca، Sr و... یا یون های دوظرفیتی می باشد [۲]. مگنایتها به کمک روشهای متعددی همچون روش حالت جامد، سل ژل، و هیدروترمال ساخته می شوند. در این مقاله از روش مایکروویو برای ساخت نانوذرات استفاده گردیده است. از مزایای این روش میتوان به ارزان بودن، کوتاه بودن زمان ساخت نمونه اشاره کرد.

روش انجام آزمایش

جهت تهیه نانوذرات مگنایت آلاییده با باریم به روش مایکروویو از مواد اولیه با خلوص بالا شامل نیترات لانتانیم $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات باریم $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ و نیترات منگنز $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ استفاده شده است. مواد اولیه مطابق استیوکیومتری مورد نظر در ۱۰ سی سی آب مقطر دی یونیزه شده حل گردید. pH اندازه گیری شده در این مرحله عدد ۶ بود. در ادامه

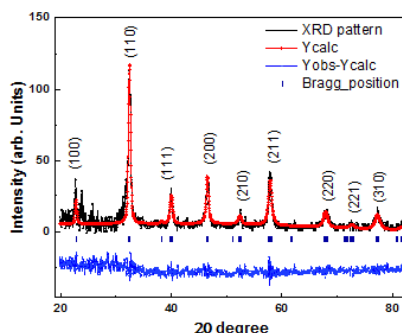
این محلول درون مایکروویو به مدت ۶ دقیقه تحت امواج مایکروویو قرار داده شد. پودر خاکستری رنگی بدست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس برای بررسی خواص فتوکاتالیستی نانوذره بدست آمده، محلول آماده شده را با حضور کاتالیست به مدت ۳ ساعت تحت تابش نور مرئی قرار داده و هر ۱۰ دقیقه یک بار از آن تست UV گرفته شد. در این آزمایش pH محلول ۱۰ در نظر گرفته شده است.

بحث و نتایج

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نانوپودر ساخته شده را نشان می دهد. این الگوی توسط دستگاه پرتو اشعه ایکس مدل Bruker D8 ساخت آلمان اندازه گیری شده است. قله های مشاهده شده در این نمونه مطابق با ساختار پروسکایتی اندیس گذاری شده اند. اندازه ی بلورکها با استفاده از فرمول دبای شرر و مطابق با معادله ی زیر حدود ۱۷ نانومتر بدست آمد [۳].

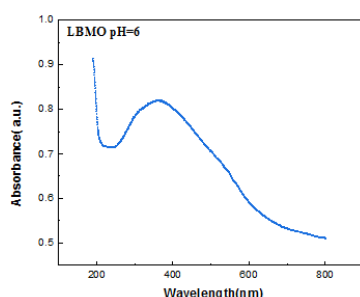
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

داده ها به کمک نرم افزار fullprof برازش داده شده و نتایج حاصل از برازش در جدول شماره ۱ گزارش شده است.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی LBMO به همراه برازش ریتویل

برای بررسی خواص اپتیکی، طیف جذب نمونه با غلظت 60ppm ماده در آب دوباریونیزه در طول موج مرئی-فرابنفش توسط دستگاه اسپکتروفتومتر فرابنفش-مرئی مدل UV 1650 شرکت شیمادزو ساخت ژاپن، اندازه گیری شده و نتیجه ی آن در شکل ۳ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل میبینید طبق قله مشاهده شده بیشترین جذب نمونه در طول موج حدود ۳۹۰ نانومتر می باشد.

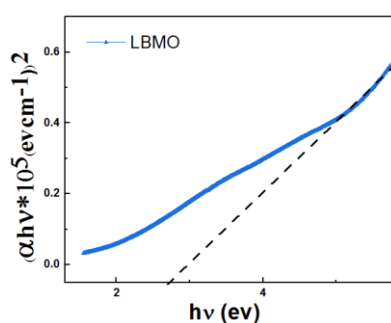


شکل ۳: طیف جذب نمونه LBMO

به کمک رابطه ی تاک میتوان گاف نواری ترکیب را بدست آورد [۵].

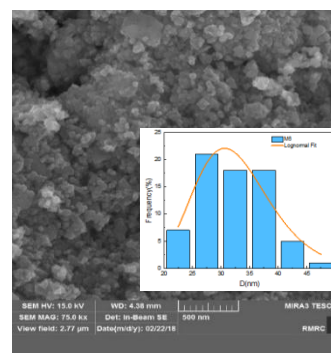
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

که در این رابطه A مقدار ثابت، α ضریب جذب، h ثابت پلانک و E_g انرژی گاف نواری می باشد. برای محاسبه ی گاف نواری همانطور که در شکل ۴ مشاهده میکنید باید نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم گردد. مقدار گاف نواری از برخورد خط راست مماس بر منحنی با محور x ($\alpha = 0$) (محل قطع آن با نمودار)، $2/41 \text{ eV}$ تخمین زده شد.



شکل ۴: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه LBMO

نتایج نشان می دهد نمونه دارای ساختار لوزی رخ با گروه فضایی R-3c میباشد. برای بررسی بهتر ساختار نانوذرات از آن آنالیز FESEM گرفته شد و تصویر بدست آمده در ابعاد ۵۰۰ نانومتری را در شکل ۲ مشاهده می کنیم. در این مقاله از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شده است.



شکل ۲: تصویر FESEM نمونه ی LBMO تهیه شده به روش ماکروویو

به منظور بررسی دقیق تر اندازه ی نانوذرات از نرم افزار Digimizer کمک گرفته و داده های جمع آوری شده را با تابع log-normal برازش میدهم. طبق نتایج حاصل از برازش اندازه ذرات و انحراف معیار آن را بدست می آوریم [۴]. نتایج بدست آمده در جدول شماره ی ۱ گزارش شده است به طوریکه $\langle D \rangle$ و σ به ترتیب قطر متوسط و پراکندگی نمونه ها را نشان میدهد.

جدول ۱: ثابتهای شبکه، اندازه ذرات و انحراف معیار

پارامترها	LBMO
a=b (Å)	۵/۵۱
c (Å)	۱۳/۵۷
V(Å³)	۳۵۶/۵۵
$\langle D \rangle_{XRD}$ (nm)	۱۷/۰۶
$\langle D \rangle_{SEM}$ (nm) ($\pm \sigma_D$)	۳۲/۷۳ $\pm$ ۶/۹۸

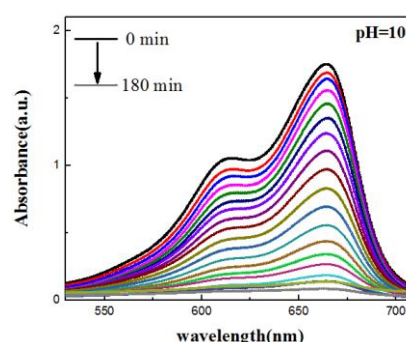
نتیجه گیری

در این پژوهش نمونه منگنات LBMO به روش میکروویو تهیه شد. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس تشکیل ساختار پروسکایتی نمونه را نشان می‌دهد. مطالعه ی آنالیز FESEM رشد ذرات به صورت همگن و در ابعاد حدود ۳۳ نانومتری را نشان می‌دهد. همچنین بررسی خواص اپتیکی نمونه جذب اپتیکی بالای آن در بازه طول موج مرئی را نشان داده که این ویژگی استفاده از این نانو ذره در کاربردهایی نظیر خواص فوتوکاتالیستی را امکان پذیر می‌سازد. طبق نتایج فوتوکاتالیستی بدست آمده که بر روی رنگزای متیلن بلو تحت تابش نور مرئی در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه انجام شده است، تخریب ۹۵/۴۷٪ را نشان می‌دهد.

مرجع ها

- [1]. Lu, Jinfeng, et al. "Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water, 2009
- [2]. Arabi, A., M. Fazli, and M. H. Ehsani. "Synthesis and characterization of calcium-doped lanthanum manganite nanowires as a photocatalyst for degradation of methylene blue solution under visible light irradiation ,2018
- [3]. Rezaei, N and M. H. Ehsani "An Investigation on Magnetic-Interacting Fe₃O₄ Nanoparticles Prepared by Electrochemical Synthesis Method, 2018
- [4]. Raoufi, T., M. H. Ehsani, and D. Sanavi Khoshnoud. "Critical behavior near the paramagnetic to ferromagnetic phase transition temperature in La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ ceramic, 2017
- [5]. Arabi, A., M. Fazli, and M. H. Ehsani. "Tuning the morphology and photocatalytic activity of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ nanorods via different mineralizer-assisted hydrothermal syntheses, 2017.
- [6]. Afje, F. Rahmani and M. H. Ehsani, "Size-dependent photocatalytic activity of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis,, 2018

مشاهده جذب بالا در طول موج محدوده ناحیه مرئی و همچنین تخمین گاف نواری، این ترکیب می تواند کاندید مناسب در استفاده به عنوان جاذب در فعالیت های فوتوکاتالیستی حائز اهمیت باشد. به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی این آزمایش بر روی رنگزای متیلن بلو در pH=۱۰ تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. طیف جذب نمونه بعد از گذشت زمان مشخص شده در شکل ۵ نشان داده شده است.

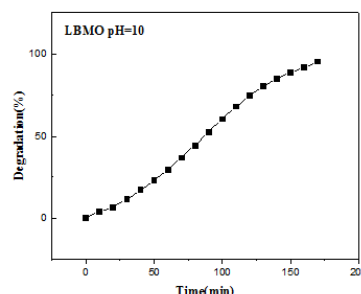


شکل ۵: منحنی جذب بر حسب طول موج در ۱۸۰ دقیقه

میتوان پیشرفت واکنش یا میزان تخریب آلاینده را طبق رابطه ۳ بدست آورد [۶].

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

که در این معادله D میزان تخریب، A₀ میزان جذب اولیه و A جذب را نشان می‌دهد. در شکل زیر نمودار درصد تخریب بر حسب زمان گزارش شده است.



شکل ۶: منحنی میزان درصد تخریب بر حسب زمان

طبق منحنی بالا نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در مدت ۱۸۰ دقیقه به میزان ۹۵/۴۷٪ تخریب صورت گرفته است.