بیست و چهارمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و دهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۱۰ الی ۱۲ بهمن ۹۶ - دانشگاه شهرکرد
24th Iranian Conference on Optics and Photonics (ICOP 2018) and
9th Iranian Conference on Photonics Engineering and Technology (ICPET 2018)
Jan 30 - Feb 1 , 2018 - Shahrekord University

بررسی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن آبی با استفاده از نانوهیبرید $CNT\text{-}TiO_2$ ساخته شده به روش سل-ژل

رضا رحیمی[۱]، محمد اکبرزاده پاشا[۱،*]، رضا پورصالحی[۲]
[۱]گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر
[۲]گروه 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 $CNT\text{-}TiO_2$ به روش سل-ژل با استفاده از پیش‌ماده‌های نانولوله‌های کربنی چنددیواره عاملدار با گروه عاملی کربوکسیل(MWCNT-COOH)، بوتوکسید تیتانیوم($TiO_4C_{16}H_{36}$) و بنزیل الکل(C_7H_8O) و تنظیم pH محلول در مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ ساخته شد. جهت مشخصه‌یابی هیبرید $CNT\text{-}TiO_2$ 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 آناتایز TiO_2 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 کوچکترست. 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 اولا فعالیت فوتوکاتالیستی ساختارهای هیبریدی بطور قابل ملاحظه‌ای از TiO_2 خالص بیشتر است و ثانیا 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 degredation of Methylene blue by Sol-gel derived $CNT\text{-}TiO_2$ nanohybrids

Reza Rahimi[1], Mohammad Akbarzadeh Pasha[1,*], Reza Poursalehi[2]

[1]Department of Solid state physics, Faculty of Basic Science, University of Mazandaran, Babolsar, Iran
[2] Department 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 $CNT\text{-}TiO_2$ hybrid in which functional MWCNT-COOH, titanium bauxite ($TiO_4C_{16}H_{36}$) and benzyl alcohol (C_7H_8O) 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 $CNT\text{-}TiO_2$ 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 anataze phase of TiO_2 in hybrid products. Microscopic studies also show that in all adjusted pH the hybrid structures with similar mophology were formed. It seems that in basic environment, distibution of TiO_2 nanoparticles positioned on the surface of the MWCNT is more uniform and their sizes are smaller. Photocatalitic property of synthesizd hybrids was investigated by degredation of Methylene Blue(MB) under irradiation of a LED lamp with wavelengh of 397 nm. The results show that i) the photocatalitic activity of hybrid structures are considerably more than pure TiO_2 and ii) the photocatalitic activity of hybrid structures prepared in basic medium is more than acidic one. The most photocatalitic removal of MB was obtained for the hybrid prepared at pH=9.

Keywords:TiO_2, CNTs, $CNT\text{-}TiO_2$ hybrid, Photocatalytic property

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

۱-مقدمه

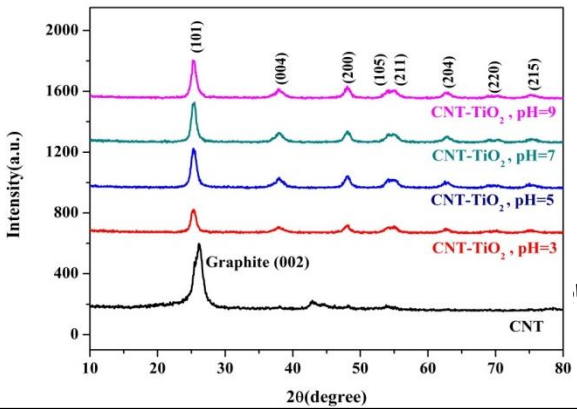
استفاده از خاصیت فوتوکاتالیستی نانوساختارها، یکی از مؤثرترین روش‌های کاهش آلودگی‌های صنعتی در جهان است. یکی از آلوده‌کننده‌های مهم زیست‌محیطی رنگ‌های آلی موجود در پساب‌های صنایع مختلف از قبیل چرم‌سازی، کاغذسازی، بسته‌بندی، لوازم آرایشی و... است. در میان مواد فعال فوتوکاتالیستی، پودر TiO_2 با توجه به فعالیت کاتالیزوری بالا، ثبات شیمیایی، زیست سازگاری و هزینه کم به طورگسترده 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 به‌دلیل 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. گزارش ها نشان می‌دهد که ساخت مواد هیبریدی متشکل از نانولوله های 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[۴و۳]. در این پژوهش بر آن شدیم تا نانومادهٔ هیبریدی $CNT\text{-}TiO_2$ 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 ۰/۵ 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 میلی لیتر 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 ویخ) هم می‌زنیم. در مرحله بعدی محلول حاصل را سانتریفیوژ کرده و رسوب حاصل را جدا می‌کنیم. این عمل را چندبار تکرار می‌کنیم تا بوتواکسید 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 ۲ساعت 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 $CNT\text{-}TiO_2$، از پراش اشعه ایکس استفاده شده است که شکل۱ نتیجه آن‌را نشان می‌دهد. قله پراش در$2\theta=26/5^o$ مربوط به صفحه (۰۰۲) و یک قله ضعیف پراش در زاویه $2\theta=44^o$ گرافیت موجود در نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد. سایر قله‌های پراکندگی در نمونه‌های هیبریدی در محدوده$10^o<2\theta<44^o$ و در زاویه‌های $25/3^\circ$ ، $37/9^\circ$ ، $48/1^\circ$ ، 54° ، $62/8^\circ$ ، $70/1^\circ$ و $75/5^\circ$ که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۲۲۰) و (۲۱۵) می باشد 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 می‌یابند که این امرناشی از رسوب شدید و متراکم ذرات TiO_2 بر بدنه نانولوله‌ها در نمونه‌های هیبریدی است. شکل۲ تصاویرSEM نمونه‌های هیبریدی ساخته‌شده را نشان می‌دهد. از این تصاویر مشخص است که در هر چهار pH ساختارهای هیبریدی شکل گرفته‌اند.

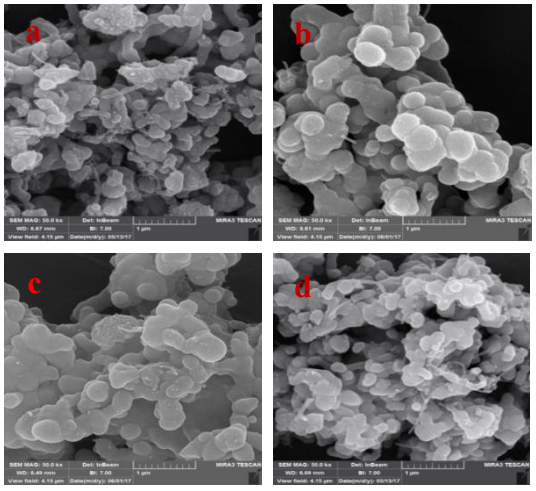


این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قا

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

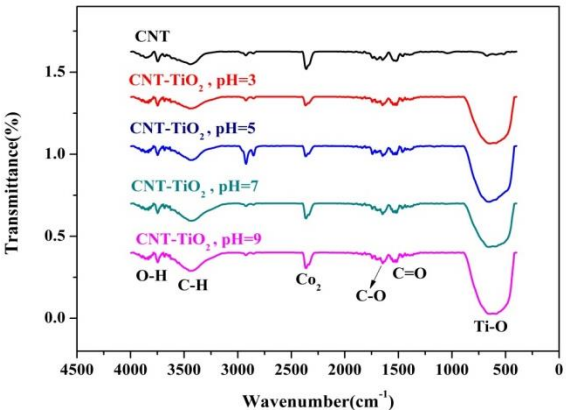
شکل۱: پراش XRD نانوساختار $CNT-TiO_2$ در pHهای مختلف.

بدنه نانولوله‌ها با لایه‌ای از نانوذرات TiO_2 پوشانده شده‌است. بنظر می‌رسد که در pH های ۵ و ۷ این پوشش شدیدتر بوده است. بنظر می‌رسد که پوشش نانوذرات تقریبا 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.



شکل۲: 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. شکل۳ طیف FTIR نانولوله‌های تنها و نمونه‌های هیبریدی را نشان می‌دهد. قله جذب ظاهر شده در $1568cm^{-1}$ در طیف‌ها مطابق با ارتعاشات کششی کربن فعال در MWCNTs می‌باشد. ظاهر شدن دو قله در $1720\ cm^{-1}$ و $1213\ cm^{-1}$ برای MWCNTنشان‌دهنده واکنش‌های شیمیایی گروه‌های کربوکسیل می‌باشد. باندهای شدید بین ۵۰۰ تا cm^{-1} ۷۰۰ حضور شبکه‌های ساختاری Ti-O-Ti در طیف 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 ($Ti-O-C$ یا $O-C=O$) به علت واکنش بین MWCNTو TiO_2 درمحیط اسیدی می باشد.



شکل۳: طیف FTIR نانوساختار $CNT-TiO_2$ در pHهای مختلف.

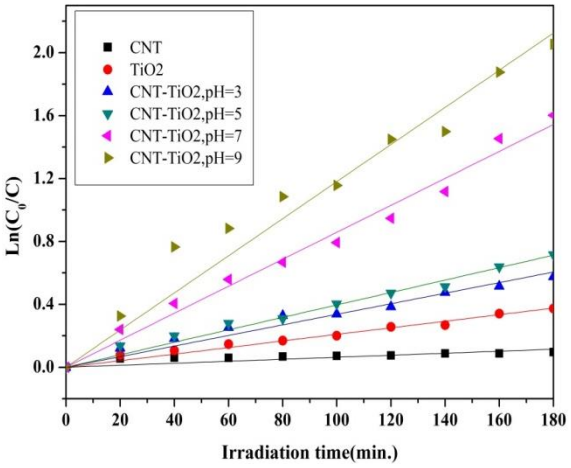
به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 خالص و نانوهیبریدهای $CNT-TiO_2$ میزان تجزیه ترکیب آلی متیلن بلو به عنوان آلاینده مدل تحت تابش نور بررسی شد. منبع نور یک لامپ LED با طول موج تابشی ۳۹۷ نانومتر است. غلظت محلول آبی متیلن آبیppm ۵ و بازاء هر ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ، ۵ میلی‌گرم کاتالیست به 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. شکل۴ تغییرات غلظت محلول رنگ را با زمان در حضور کاتالیست‌های مختلف نشان می‌دهد. شکل۵ آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ را با فرض آنکه واکنش مرتبه فعالیت اول باشد، نشان می‌دهد. از این اشکال واضح است که

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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]

شکل۴: نمودار تغییرات غلظت محلول رنگ متیلن آبی بر حسب زمان در حضور نانوکاتالیست‌های مختلف.

فوتوکاتالیستی هیبریدها بویژه هیبریدهای تهیه شده در pH های ۷و ۹ از TiO_2 خالص بسیار بیشتر است. هم چنین با افزایش pH محیط در فرآیند ساخت، فعالیت فوتوکاتالیستی هیبریدهای حاصل افزایش می‌یابد. شکل۶ درصد تجزیه فوتوکاتالیستی متیلن آبی را پس از ۱۸۰ دقیقه در حضور نانوکاتالیستهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل۵: آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ در حضور نانوکاتالیست‌های مختلف.

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

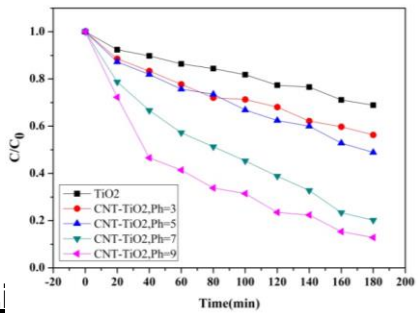
۴-نتیجه‌گیری

شکل۶: 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 آناتایز هستند. بنظر می‌رسد نانوهیبریدهایی که در محیط بازی سنتز شده‌اند دارای ریخت‌شناسی یکنواخت‌تری می‌باشند. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذراتTiO_2 خالص و هیبریدهای $CNT-TiO_2$ با استفاده از تجزیه نوری رنگ متیلن آبی تحت تابشی با طول موج ۳۹۷ نانومتر بررسی شد. مشاهده‌شد که هیبریدسازی خاصیت فوتوکاتالیستی ذرات TiO_2 را بطرز چشمگیری افزایش می‌دهد. با افزایش pH ساخت، هیبرید بدست‌آمده فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری از خود نشان می‌دهد. بیشترین بازده واکنش فوتوکاتالیستی تخریب رنگ متیلن آبی بمیزان ۷۵ درصد در حضور هیبرید ساخته‌شده در 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. Biomineralized N-doped CNT/TiO_2 core/shell nanowires for visible light photocatalysis. *ACS nano*, *6*(1), 935-943.2011.



این مقاله www.opsi. قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-01]