

تأثیر افزودن نانوکامپوزیت CNT/Ag به مزوپور TiO_2 و بررسی خواص فوتوکاتالیستی جهت تخریب متیل اورانژ

مهسا مسعود^{۱*}، امیر عباس نوربخش^۲، سید علی حسن زاده تبریزی^۱

^۱ مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، اصفهان

^۲ گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، اصفهان

* mahsa611@yahoo.com

چکیده:

در تحقیق حاضر علاوه بر ساخت مزوپور TiO_2 با سطح ویژه بالا، تأثیر افزودن نانوتیوب کربنی به تنهایی و به همراه ذرات نقره فلزی به صورت غیرمستقیم بر روی هدایت الکتریکی مزوپور TiO_2 مورد بررسی قرار گرفت. هدف بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی مزوپور TiO_2 با افزودن نقره و نانوتیوب کربنی است. سنتز مزوپور TiO_2 به روش سل ژل با پیش‌ساز تیتانیم ایزوپروپوکساید و P123 انجام گرفت. سپس سطح نانوتیوب کربن با اسید نیتریک فعال شد و کاتیون نقره با استفاده از نیترات نقره بر سطح نانوتیوب کربن نشست. یون نقره توسط سدیم بور هیدرات به نقره فلزی تبدیل شد و در آخر مزوپور TiO_2 با نانوتیوب فعال شده توسط نقره فلزی به صورت مکانیکی مخلوط شد. بررسی آنالیز فازی در ریز ساختار مزوپور TiO_2 توسط TEM، SEM و BET صورت گرفت. نتایج LXRD نشان داد که مزوپور TiO_2 تشکیل و سطح ویژه آن $90 \text{ m}^2/\text{gr}$ تخمین زده شد. در ادامه از روش بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی و آزمایش تخریب متیل اورانژ در حضور درصدهای مختلف مولی نانوکامپوزیت نقره استفاده گردید. نتایج به دست آمده از آزمایش تخریب متیل اورانژ نشان داد که نمونه $60-(\text{TiO}_2)-15\text{Ag-CNT}(\%)$ که دارای $15\% \text{ wt}$ نقره می‌باشد، دارای خاصیت فوتوکاتالیستی بهتری از سایر نمونه‌ها است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ مهر ۱۳۹۵

پذیرش: ۳ اسفند ۱۳۹۵

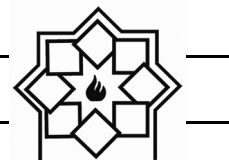
کلید واژه:

مزوپور TiO_2 ، نقره، نانوتیوب کربن، خاصیت فوتوکاتالیستی، نانوکامپوزیت

۱- مقدمه

اتلافی به انرژی الکتریکی بررسی شده‌اند [۱، ۲]. در این رابطه فعالیت فوتوکاتالیستی برخی از مواد به دلیل استفاده آن‌ها در تولید انرژی یا زدودن آلودگی‌های محیطی نیز مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۳-۵]. بررسی نیمه رساناها در این زمینه نشان داده است که به دلیل تولید جفت الکترون-حفره که می‌تواند به سطح ذره انتقال پیدا کند،

اثرات محیطی تغییرات کلی آب و هوا به علت مصرف منابع محدود انرژی مشکلات زیادی را ایجاد کرده است. در سال‌های اخیر مواد با هدایت الکتریکی بالا به خاطر کاربردشان در تبدیل انرژی گرمایی مانند تبدیل گرمای



قابلیت باز ترکیب به کمک اصلاح مواد یا روش‌های مختلف دیگر می‌تواند افزایش پیدا کند [۶-۱۱].

از طرف دیگر مواد کربنی مانند کربن فعال، نانو لوله‌های کربنی و نانو فیبرهای کربنی به عنوان حامل‌های فوتوکاتالیستی نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند و در میان آن‌ها نانو لوله کربن (CNTs) به دلیل ساختار به خصوص (به صورت تک جداره (SWCNTs) و چند جداره (MWCNTs))، طبیعت متخلخل و خصوصیت‌های متعدد دیگر مورد توجه بوده است [۱۲-۱۴]. هم‌چنین، نانو لوله‌های کربن دارای مدول یانگ ($0.5-2TPa$) و تنش مقاومتی ($120-150GPa$) و پایداری شیمیایی زیادی هستند و خصوصیات مکانیکی، حرارتی و الکتریکی خوبی از خود نشان می‌دهند [۱۵، ۱۶]. تمام این مشخصه‌ها، نانو لوله‌های کربنی را کاندید مناسبی برای توسعه نانوکامپوزیت‌های پیشرفته کرده که در جنبه‌های مختلف تکنولوژی مانند صنعت الکترونیک، کاتالیست‌های هتروژن و مخزن‌های ذخیره انرژی استفاده می‌شوند [۱۷].

علاوه بر دلایل ذکر شده ساختار و مورفولوژی نانو لوله‌های کربنی باعث می‌شود که بتوان از آن‌ها به عنوان پایه‌ای برای نشان دادن ذرات فلزی در جهت اضافه کردن خاصیت‌های دیگری مانند افزایش فعالیت، ایجاد سطح ویژه و هدایت الکتریکی استفاده کرد. برخی از نانو فلزهای استفاده شده بر روی CNTs مانند پلاتین، پالادیوم، روتنیوم و رودیوم به صورت مستقیم بر خواص کاتالیستی آن تأثیر داشته است [۱۸-۲۰]. از جمله مواد فوتوکاتالیست دیگر می‌توان TiO_2 را نام برد که در کنار خاصیت غیرسمی و پایداری ترمودینامیکی زیاد، دارای خاصیت فوتوکاتالیستی

شناخته شده‌ای است. فاز آناتاز این اکسید نسبت به فازهای دیگر آن به خاطر تحرک بیشتر حامل‌های بار، خاصیت فوتوکاتالیستی بهتری نشان داده است [۲۱].

مطالعات کتابخانه‌ای و بررسی تجربی در مورد خاصیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت $MWCNT-TiO_2$ نشان داده است که نانو لوله کربن بیشتر نور را برانگیخته می‌کند تا این که آن را جذب کند [۲۲]. یافته‌های دیگری خاصیت هدایتی و دی‌الکتریکی نانو لوله کربن را بررسی می‌کنند که به طور مشخصی این خصوصیات، با تغییر محتوای TiO_2 و نانو لوله کربن تغییر می‌کند. نانو کامپوزیت‌های دیگری با خاصیت فوتوکاتالیستی خوب مانند TiO_2 اصلاح شده با نقره، $CNT-TiO_2$ و الکترودهای کامپوزیتی TiO_2 Ag-CNT/Mesoporous نیز بررسی شده‌اند [۲۳-۲۹].

در این پژوهش مقادیر متفاوتی از نقره بر روی MWCNTs نشانده شده و خاصیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت $Ag-CNT-TiO_2$ با اندازه‌گیری میزان تخریب متیل اورانژ در حضور اشعه فرابنفش (UV) بررسی گردیده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- سنتز مزوپور TiO_2

در یک بشر مقدار ۱ گرم $P123$ (Sigma-Aldrich) در تجاری: 435465) و ۶۰ میلی لیتر اتانول (Merck) با خلوص ۹۹٪ ریخته و با گذاشتن پوششی بر روی بشر، مخلوط به دست آمده را در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار داده تا کاملاً در یک‌دیگر پخش شوند. پس از پخش شدن کامل $P123$ در اتانول به محلول مقدار $5/18$ میلی لیتر



۳-۲- آماده‌سازی نانو کامپوزیت Ag/CNT

جهت نشاندن یون نقره بر روی نانو لوله کربنی، ۰/۰۵ گرم از نانو لوله کربنی فعال شده در مرحله‌ی قبل به مقدارهای مختلف نیترات نقره (Merck جامد با خلوص تجزیه‌ای) که به حجم ۱۰ ml رسانده شده‌اند، اضافه می‌شود. سپس به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰°C رفلاکس می‌شوند [۳۲]. در مرحله‌ی بعد سدیم بور هیدرات (Merck جامد با خلوص تجزیه‌ای) به حجم ۲۵ ml رسانده شده و قطره قطره در دمای محیط به محلول کربن و نیترات نقره اضافه و به مدت ۱ ساعت هم زده می‌شوند. رسوب‌های حاصل با آب دو بار تقطیر صاف می‌شوند. این نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده با نقره تحت خلأ و در دمای ۸۰°C به مدت ۶ ساعت خشک گردیده‌اند (جدول ۱). به منظور تعیین درصد نقره نشاندن شده بر روی نانو لوله کربن از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) استفاده شد. نتایج این آزمون نشان می‌دهد که نقره بر سطح نانو لوله کربن تا مقدار ۱۵ wt % جذب می‌شود. (جدول ۲)

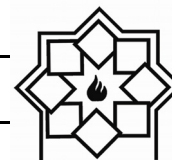
جدول ۱- نمونه‌های آماده شده CNT/Ag با مقدارهای مختلف Ag (میزان یون‌های نقره مشخص شده توسط طیف‌سنج جذب اتمی)

نمونه‌ها	Ag (wt%)	CNT (g)	NaBH ₄ (g)	AgNO ₃ (g)
AC-1	۱	۰/۰۵	۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۰۹
AC-2	۷	۰/۰۵	۰/۰۰۶۶	۰/۰۰۵۹
AC-3	۱۵	۰/۰۵	۰/۰۱۶۱	۰/۰۱۴۴
AC-4	۱۶	۰/۰۵	۰/۰۱۷۴	۰/۰۱۵۵
AC-5	۱۸	۰/۰۵	۰/۰۱۸۹	۰/۰۱۷۰
AC-6	۲۲	۰/۰۵	۰/۰۲۴۱	۰/۰۲۱۵
AC-7	۳۰	۰/۰۵	۰/۰۳۷۷	۰/۰۳۳۸

تیتانیوم ایزوپروپوکساید (Sigma-Aldrich) مایع با خلوص ۹۷ % کد تجاری: ۲۰۵۲۷۳) اضافه کرده و سل به‌دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. بعد از گذشت ۲ ساعت ۳۶ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر به سل اضافه می‌شود. سپس برای تنظیم pH=10 به سل، آمونیاک (Merck) به صورت قطره قطره اضافه می‌شود. با تنظیم pH=10 محلول برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده می‌شود. سپس توسط آب دوبار تقطیر و قیف بوخنر و به کمک پمپ خلأ کاملاً شسته می‌شود و به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰°C خشک می‌گردد. پودر به‌دست آمده برای پخت در بوته ریخته شده و در کوره طی دو مرحله، اول به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰°C و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵۰°C قرار گرفت تا ساختار مزوپور تشکیل شود [۳۰].

۲-۲- عامل‌دار کردن MWCNTs

گروه‌های کربوکسیل (COOH) و هیدروکسیل (OH) سطحی در نانو لوله کربن، گروه‌های مستعدی جهت اتصال کووالانسی به یون‌های فلزی و برخی کمپلکس‌ها می‌باشند. عمل فعال‌سازی سطح نانو لوله کربنی توسط اسید انجام می‌گیرد. جهت فعال نمودن سطح نانو لوله کربنی (Sigma-Aldrich) با ابعاد ۲۰-۳۰ nm و طول ۲~μm کد تجاری: ۶۳۶۴۹۵)، ۱ گرم از نانو لوله کربنی در ۳۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک (Merck) ۵ مولار به مدت ۸ ساعت و در دمای ۹۵-۹۰°C رفلاکس شد. نانو لوله کربنی فعال شده سپس صاف و با آب دوبار تقطیر تا رسیدن به pH=۷ چند بار شستشو داده شد. سپس رسوب حاصل به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۰۰°C خشک گردید [۳۱].



متیل اورانژ را در آب دو بار تقطیر حل کرده و در بالن ۱۰۰ ml به حجم می‌رسد. از این محلول ۵۰ ml برداشته و در بالن ۱۰۰ ml به حجم می‌رسد. سپس از این محلول ۲۰ ml برداشته و در بالن ۱۰۰ ml دیگری به حجم می‌رسد. از این محلول برای تهیه محلول‌های متیل اورانژ با غلظت‌های ۵ ppm، ۱۰ ppm، ۱۵ ppm و ۲۰ ppm استفاده می‌شود.

منحنی جذب محلول‌های آبی متیل اورانژ با استفاده از دستگاه اسپکترو فوتومتر، براساس طول موج در دامنه ۲۰۰-۷۰۰ nm رسم گردید. از مطالعه منحنی رسم شده حداکثر جذب در طول موج ۴۲۰ nm به دست آمد. با استفاده از نقاط ماکزیمم این منحنی‌ها نمودار کالیبراسیون (شکل ۱) رسم گردید. همان‌طور که از نمودار کالیبراسیون استنباط می‌شود، غلظت میانی ۱۵ ppm حد میانی است و تست‌های تخریب با این غلظت انجام شد.

۲-۶- روش‌های شناسایی

الگوی پراش اشعه X (Bruker D8 Avance) با استفاده از تشعشع $Cu K\alpha$ و فیلتر نیکل و $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ در زاویه‌های کم و زیاد مورد استفاده قرار گرفت. مورفولوژی مزوپور TiO_2 با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با ولتاژ افزایشنده 20 kV (مدل: LEO.435VP) و پوشش نمونه با طلا و ساختار مزوپور TiO_2 با دستگاه میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مدل JEM 2011 بررسی گردید. سطح ویژه مزوپور TiO_2 با استفاده از روش Brunauer-Emmett-Teller (2365 Gemini) توسط سیستم جذب-واذب گاز نیتروژن اندازه‌گیری گردید (قبل

جدول ۲- میزان نقره مشخص شده بر روی MWCNT توسط طیف‌سنج جذب اتمی

نمونه‌ها	درصد نقره واقعی استفاده شده (wt%)	درصد نقره خوانده شده توسط دستگاه جذب اتمی (wt%)
AC-1	۱	۱
AC-2	۷	۷
AC-3	۱۵	۱۵
AC-4	۱۶	۱۳
AC-5	۱۸	۱۴
AC-6	۲۲	۱۳
AC-7	۳۰	۱۵

۲-۴- مخلوط مکانیکی مزوپور TiO_2 و نانو لوله کربن عامل دار شده با نقره

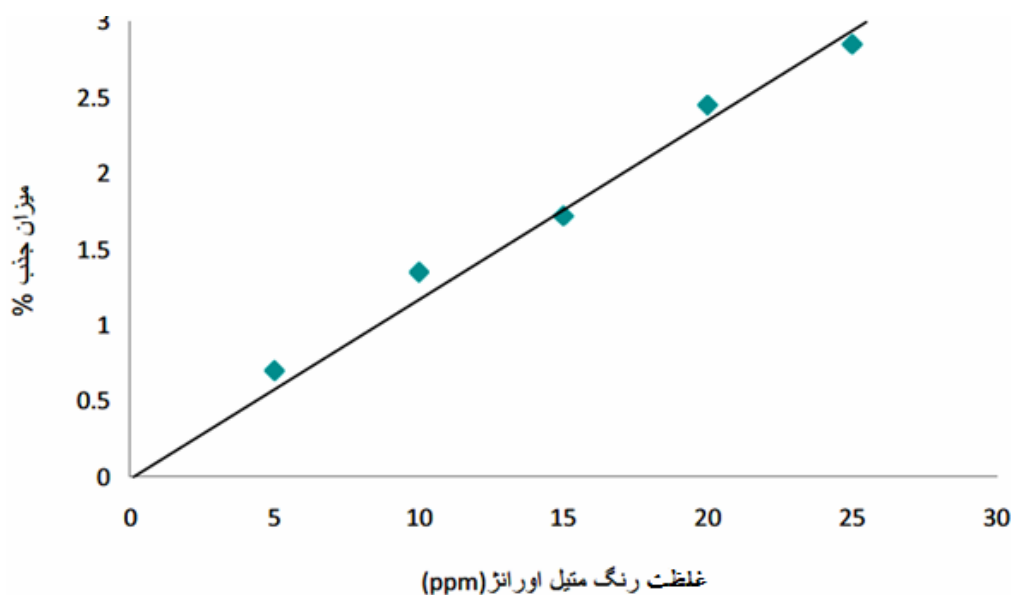
به منظور به دست آوردن مخلوط یکنواختی از مزوپور TiO_2 و کربن عامل دار شده با نقره با رعایت نسبت TiO_2/CNT -Ag=1/60، ابتدا مزوپور TiO_2 در ۲۰ ml آب توزیع شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. سپس کربن عامل دار شده با نقره، با رعایت نسبت، به محلول در حال هم زدن اضافه شد و برای ۳۰ دقیقه بیشتر در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. پس از آن در دمای $80^\circ C$ تا تبخیر کامل آب بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پودر حاصل برای تبخیر کامل آب در خشک‌کن خلاء در دمای $104^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد [۳۳].

۲-۵- تهیه محلول آبی متیل اورانژ

برای تهیه محلول‌های آبی متیل اورانژ ابتدا ۰/۱ گرم پودر



فرکانس، E_g انرژی شکاف نواری و A عدد ثابت و n به حالت عبوردهی نور در نمونه بستگی دارد که بین ۱ تا ۰/۵ متغیر است. انرژی باندگپ از نقطه‌ی تقاطع بخش خطی نمودار با محور افقی اندازه‌گیری شد [۳۴]. طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) (Perkin-Elmer Analyst300) برای مشخص کردن میزان نقره موجود بر سطح MWCNTs به کار گرفته شد. همچنین طیف‌سنجی اشعه فرابنفش قابل رویت (UV-Vis) مدل 2100sBJV24511103006 (UNICO Co ساخت) برای مشاهده میزان تخریب نوری محلول متیل اورانژ توسط نانو کامپوزیت در ناحیه ۲۰۰-۷۰۰ nm استفاده گردید.



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون متیل اورانژ

اندازه‌گیری میزان تخریب متیل اورانژ در دمای اتاق و زیر نور فرابنفش سنجیده شد. تخریب نمونه‌ها در بشرهایی با ظرفیت ۵۰ mL بر روی همزن مغناطیسی انجام شد. pH محلول با اضافه کردن محلول استاندارد HCl روی ۳ تنظیم

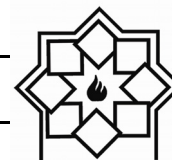
از اندازه‌گیری نمونه‌ها به مدت یک شب در دستگاه خشک-کن خلأ در 170°C قرار داده شدند. طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR (مدل: 400D, NICOLET.Co) برای شناسایی گروه‌های سطحی موجود نانو کامپوزیت به کار گرفته شد. طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری (DRS-UV) برای اندازه‌گیری انرژی باندگپ نمونه استفاده شد (مدل: Avantes-Avaspec-2048-TEC). علاوه بر این میزان باندگپ بر اساس رابطه پیشنهاد شده توسط تاک، دیویس و موت به صورت زیر محاسبه شد:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

α ضریب جذب، h ثابت پلانک (6.626×10^{-34} J.s)، ν

۷-۲- نحوه اندازه‌گیری فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی مزوپور TiO_2 و نانو کامپوزیت توسط



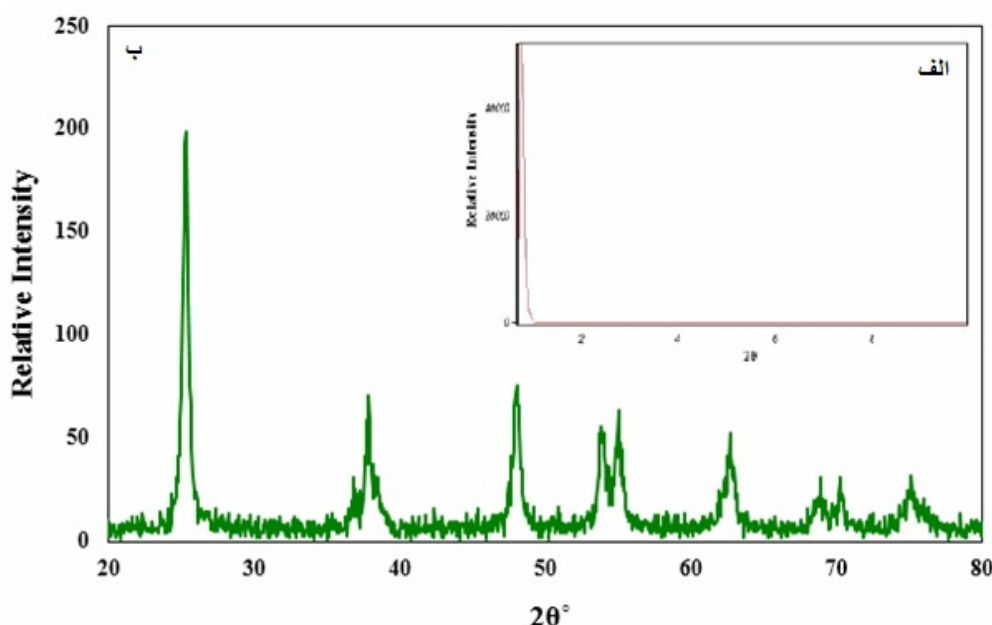
بالای محلول و در فاصله ۲۰ cm سانتی متر از سطح آن انجام شد [۳۵].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی مزوپور TiO_2

فاز تشکیل شده‌ی مزوپور TiO_2 و نانو کامپوزیت توسط آنالیز XRD بررسی گردید (شکل ۲).

گردید. در ابتدا ۰/۸ gr از نمونه‌ها شامل مزوپور TiO_2 و $Ag-CNT/mesoporous TiO_2$ با درصدهای مختلف نقره، به‌طور جداگانه در ۵۰ ml از محلول ۱۵ ppm متیل اورانژ به‌طور یکنواخت پراکنده شدند. نمونه‌ها ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در محیط تاریک بوده و سپس تحت تابش نور UV قرار گرفتند. قبل از تابش، محلول توسط UV-Vis بررسی و به عنوان غلظت تعادل اولیه در نظر گرفته شد. آزمایش در زیر لامپ فرابنفش ۱۵W که به‌طور مستقیم در



شکل ۲- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس مزوپور TiO_2 (الف) در زاویه‌ی کم و (ب) زاویه‌ی زیاد

سایز نانو ذرات TiO_2 با استفاده از رابطه (۲)، رابطه‌ی شرر، در حدود ۲۰ nm به دست آمد [۳۶-۳۹].

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

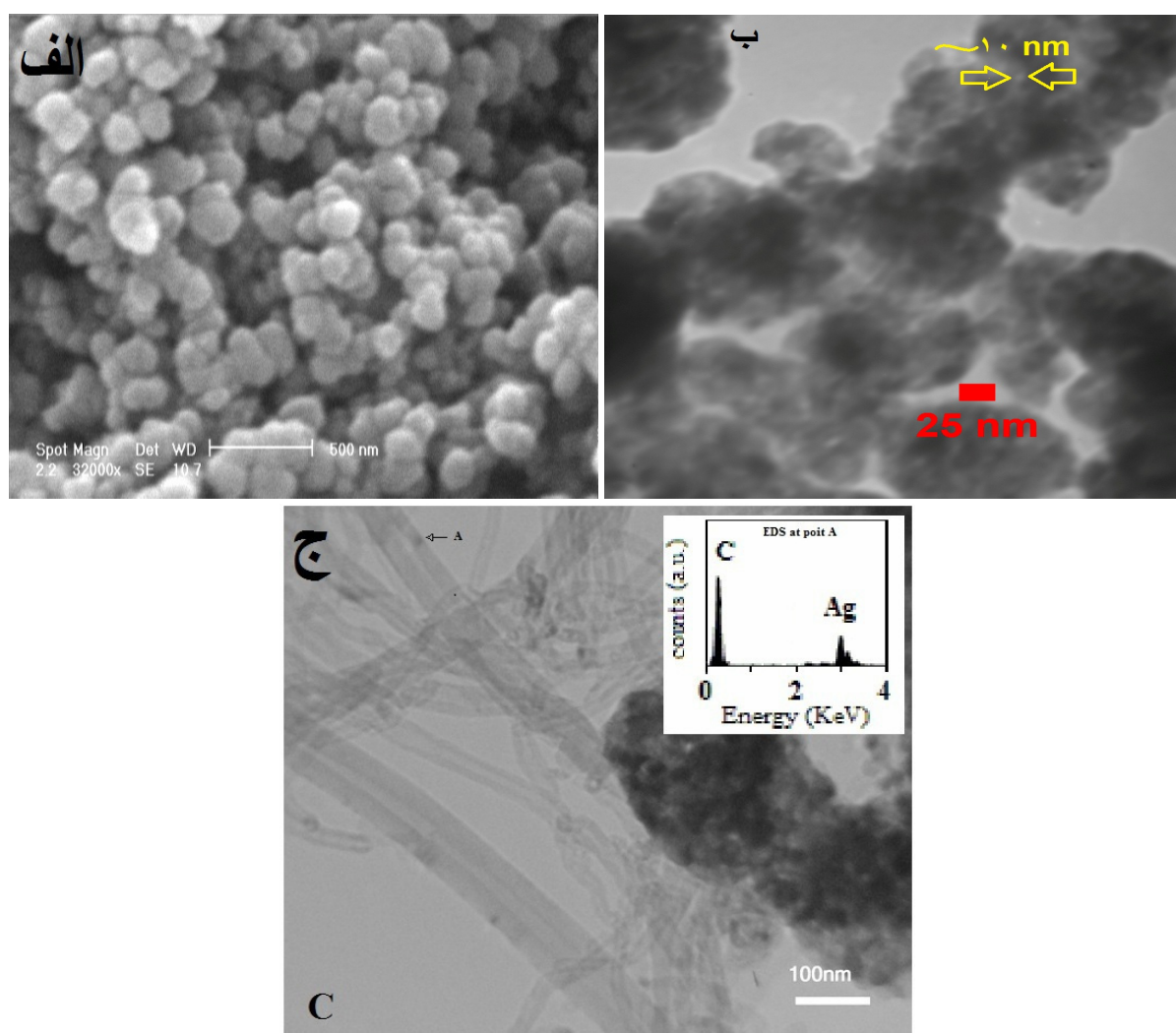
که در آن L اندازه دانه (نانومتر)، K ثابت، λ طول موج اشعه ایکس (نانومتر)، β عرض در نصف ارتفاع پیک (قله فاز) و θ زاویه پراش می‌باشد.

الگوی پراش اشعه ایکس برای مزوپور TiO_2 در زوایای کم ($0.5-3.0^\circ$) و زیاد ($25-65^\circ$) انجام شد. شدت و وضوح پیک‌ها در نمونه مزوپور TiO_2 به درجه نظم تخلخل‌های ایجاد شده در ساختار وابسته می‌باشد و از اختلاف دانسیته‌ی الکترون بین دیواره‌ها و تخلخل‌ها در ساختار ناشی می‌شود. پیک‌های مشخص شده XRD از مزوپور TiO_2 حضور فاز آاناتاز را نشان می‌دهند (JCPDF file 01-071-1166).



می‌دهد که ساختار مزوپور TiO_2 تشکیل شده است [۳۳]. تصویر TEM و آنالیز EDS نمونه AC-3 (شکل ۳-ج) نشان‌دهنده توزیع ذرات مزوپور TiO_2 در میان MWCNTs و تشکیل ذرات نقره بر روی سطح MWCNTs است. همچنین این گونه استنباط می‌شود که برخی از قسمت‌های نمونه AC-3 آگلومره هستند.

شکل ۳ تصاویر SEM و TEM برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی مزوپور TiO_2 را نشان می‌دهند. ساختار دانه‌ای یکنواختی در حدود $0.2 \mu\text{m}$ در تصویر SEM از مزوپور TiO_2 دیده می‌شود (شکل ۳-الف) تصویر TEM (شکل ۳-ب) تعدادی نانو ذرات مزوپور TiO_2 را نشان می‌دهد که به یکدیگر متصل شده و ساختار مزوپور در حدود ۵-۱۰ nm را تشکیل داده‌اند. بررسی مشخصه‌یابی‌های ذکر شده نشان



شکل ۳- (تصویرهای الف) SEM و (ب) TEM از مزوپور TiO_2 و (ج) TEM/EDS از Ag-MWCNTs نمونه AC-3



۳-۲- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی Mesoporous TiO_2 - CNT/Ag

برای بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی، مقداری از محلول متیل اورانژ نمونه‌ها، در فاصله‌های زمانی منظم انتخاب شده و سانتریفیوژ گردید، سپس مقدار جذب با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis اندازه‌گیری شد. برای کاهش خطای آزمایش، فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در شرایط یکسان ۳ مرتبه تکرار شده و مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج به طور متوسط برآورد شدند. ثابت تخریب ($k(\text{min}^{-1})$) بر اساس معادله تخریب از نوع درجه اول، به صورت زیر محاسبه شد:

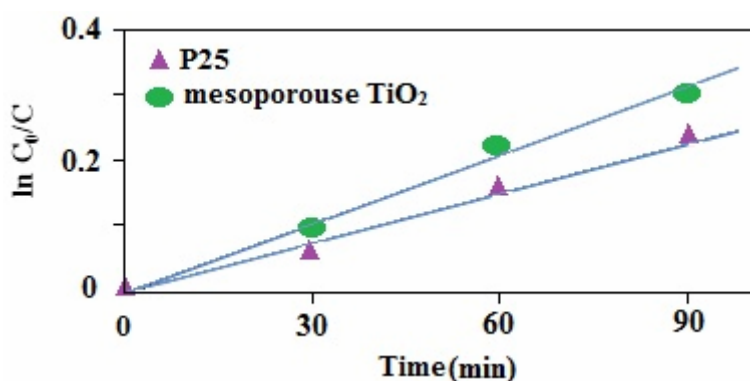
$$\ln C_0/C_t = kt \quad (3)$$

در این رابطه C_0 غلظت اولیه رنگ، C_t غلظت رنگ پس از گذشت زمان t از شروع واکنش و k ثابت سرعت واکنش است [۴۰].

P25 تجاری و مزوپور TiO_2 به عنوان مرجعی برای

اندازه‌گیری میزان تخریب فوتوکاتالیستی با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis انتخاب گردیدند.

محلول آبی متیل اورانژ در حدود 500nm شدت پیک زیادی دارد و غلظت رنگ با تغییرات شدت طیف UV-Vis مشخص می‌شود. شدت پیک جذب وقتی محلول دارای فوتوکاتالیست تحت تابش نور فرا بنفش قرار می‌گیرد، شروع به کم شدن می‌کند. منحنی جذب UV بر حسب طول موج توسط دستگاه UV-Vis، ابتدا برای محلول آبی متیل اورانژ و سپس برای ۳ نمونه دیگر (که در ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تحت تابش UV قرار گرفته بودند)، در دامنه $200\text{--}700\text{nm}$ رسم گردید. مقایسه طیف جذب و ثابت سینتیکی k مزوپور TiO_2 (0.0034min^{-1}) و P25 (0.0025min^{-1}) نشان دهنده سرعت تخریب بهتر مزوپور TiO_2 است (شکل ۴) و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی بهتر مزوپور TiO_2 به دلیل سطح ویژه بیشتر، نسبت به P25 اثبات گردید.



شکل ۴- سینتیک فوتو تخریب متیل اورانژ P25 و مزوپور TiO_2

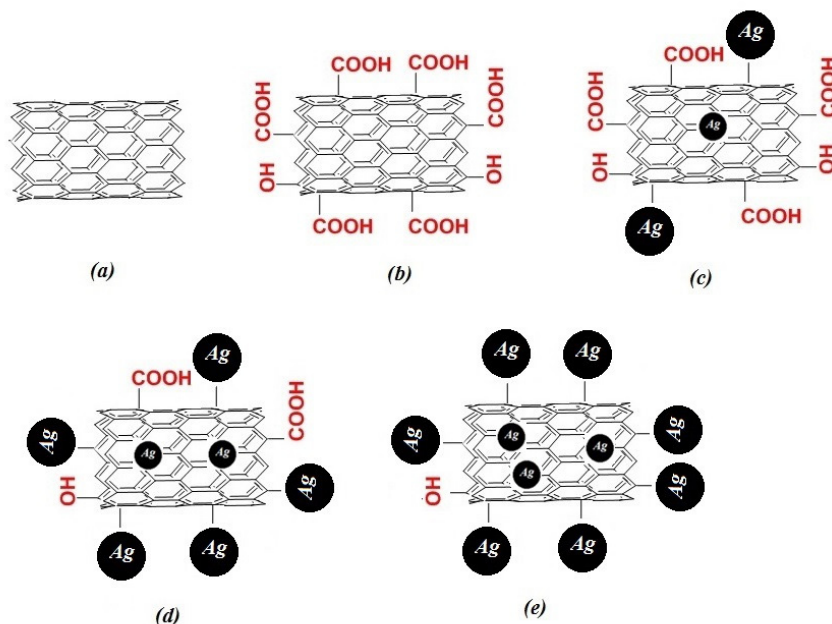
بسیار آهسته صورت می‌گیرد. با افزودن $Ag/CNT/mesoporous TiO_2$ سرعت تخریب افزایش پیدا می‌کند. مشاهده می‌شود که متیل اورانژ به صورت کامل توسط نمونه‌های AC-1 و AC-2 وقتی که به مدت

تغییرات غلظت نسبت به زمان متیل اورانژ حاوی کاتالیست $Ag/CNT/mesoporous TiO_2$ با مقدارهای متفاوتی از نقره، برای مقایسه خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها سنجیده شد (شکل ۶). تخریب متیل اورانژ تحت نور فرابنفش

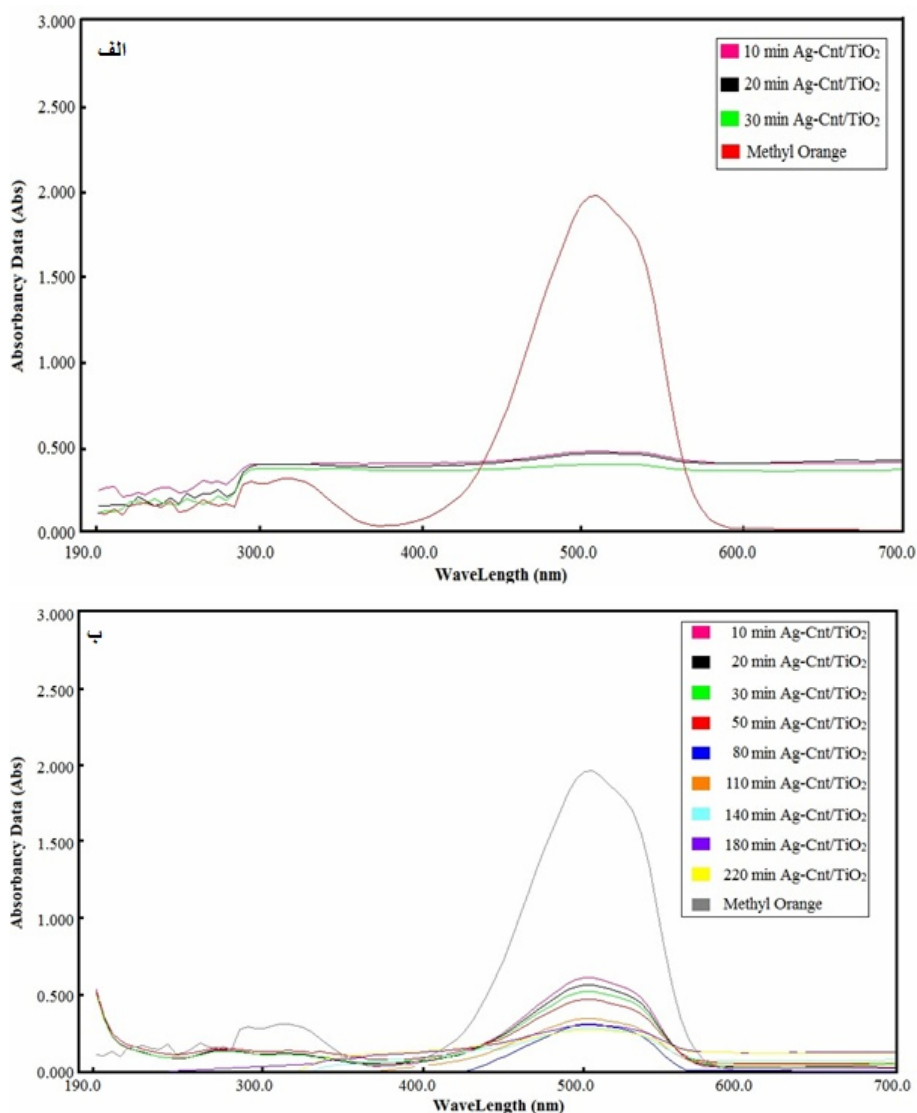
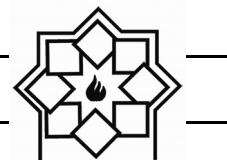


انجام شده است. همان گونه که در شکل ۵ مشاهده می شود در ابتدا نانو لوله کربن توسط اسید نیتریک عامل دار شده و گروه های OH و COOH به سطح نانو لوله کربن می چسبند. هنگامی که نقره کمتر از ۷٪ wt است درصد نقره روی سطح کربن نانو لوله نسبت به گروه های عاملی بسیار کم است. با افزایش نقره تا ۱۵٪ wt، اکثر سطح کربن نانو لوله با نقره پوشیده می شود.

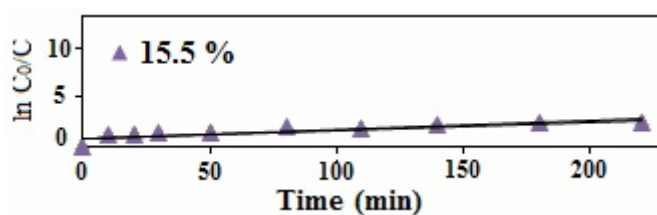
۲۴ ساعت در محیط تاریک قرار گرفته اند، جذب شده است که می تواند به دلیل جذب سطحی متیل اورانژ توسط مکان های خالی MWCNT که با نقره پوشانده نشده اند باشد. بنابراین نمودار سینتیک فوتوتخریب و نمودار جذب UV معیاری برای تخریب متیل اورانژ این دو نمونه نمی باشد در حالی که تخریب فوتوکاتالیستی همان مقدار از متیل اورانژ برای نمونه های AC-3 و AC-4 نشان می دهد که بعد از ۲۲۰ min تخریب فوتوکاتالیستی به طور کامل



شکل ۵- طرحواره مکانیزم عامل دار کردن نانو لوله کربن با نقره (a) نانو لوله کربن (b) نانو لوله کربن عامل دار شده (c) عامل دار کردن نانو لوله کربنی با ۱٪ وزنی نقره (d) عامل دار کردن نانو لوله کربنی با ۷٪ وزنی نقره (e) عامل دار کردن نانو لوله کربنی با ۱۵٪ وزنی نقره



شکل ۶- منحنی جذب بر حسب طول موج نمونه‌های الف) AC-2 و ب) AC-3



شکل ۷- سینتیک فوتوتخریب متیل اورانژ نمونه AC-3

فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان می‌دهند (شکل ۷) که می‌تواند به علت دلیل‌های زیر باشد. دو روش متداول برای

نمونه‌های AC-3 ($k = 0.020 \text{ min}^{-1}$) و AC-4 در مقایسه با AC-1 و AC-2 خاصیت

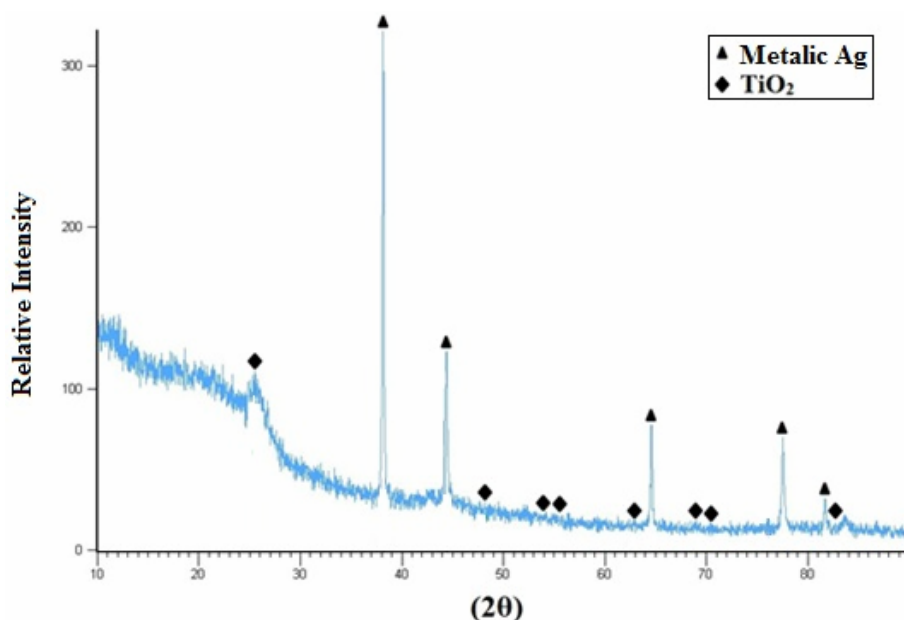


نمی‌کند. اما در ۱۵ wt% نقره می‌توان چنین استنباط کرد که خاصیت فوتوکاتالیستی افزایش پیدا می‌کند به دلیل این که سطح نانو لوله کربن با مقدار بیشتری از نقره پوشیده می‌شود [۲۱، ۳۸، ۴۱].

۳-۳- مشخصه‌یابی نمونه AC-3

در بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه AC-3 چنین استنباط می‌شود که نمونه شامل یک زمینه آمورف است که به حضور کربن نانو لوله نسبت داده می‌شود. همچنین وجود پیک‌های نقره در 2θ ۳۸/۱°، $44/3^\circ$ ، $64/6^\circ$ و $77/5^\circ$ نشان‌دهنده فرآیند درست احیاء کاتیون‌های نقره توسط سدیم بور هیدرات می‌باشد (شکل ۸). عدم وضوح کامل پیک‌های مزوپور TiO_2 صرفاً به دلیل میزان کم آن در نمونه می‌باشد [۱۸، ۴۲].

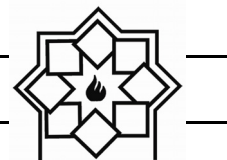
افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی، یکی کاهش انرژی باندگپ (E_g) و دیگری جلوگیری از باز ترکیب الکترون و حفره است. کربن نانو تیوب در مقایسه با مزوپور TiO_2 یک ماده هادی بسیار خوب است و بنابراین می‌تواند با انتقال الکترون - حفره تولید شده در سطح ماده فوتوکاتالیست از بازترکیب آن جلوگیری کرده و لذا باعث بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی شود. در سطح نانوله کربن عامل‌دار شده گروه‌های عاملی COOH و OH قرار گرفته‌اند و بنابراین این گونه استنباط می‌شود که نانو لوله های کربن با ۱ wt% و ۷ wt% نقره‌ی نشانده شده روی سطح نانوتیوب کربنی، دارای بیشترین گروه‌های عاملی در مقایسه با ۱ wt% نقره هستند. این گروه‌های عاملی به عنوان مانعی برای حرکت الکترون‌ها و تعامل با مزوپور TiO_2 در نور فرابنفش عمل می‌کنند و در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیستی بهبود پیدا



شکل ۸- الگوی پراش اشعه X نمونه AC-3

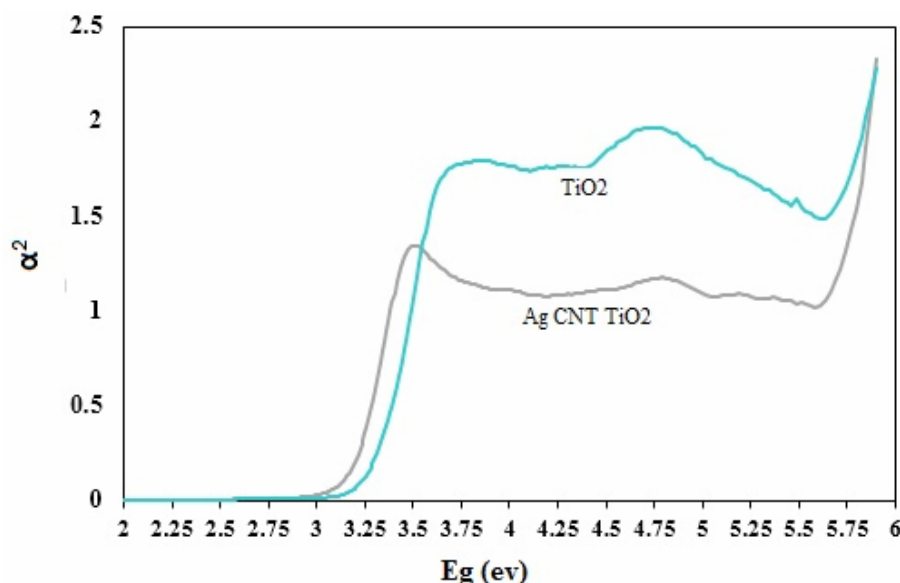
استفاده رابطه‌ی (۱) و برون‌یابی نقطه برخورد خط مماس بر

تخمین غیرمستقیم باندگپ مزوپور TiO_2 و نمونه AC-3 با



است (شکل ۹) [۴۳]. از نتایج این گونه استنباط می‌شود که با توجه به نقش کربن نانولوله به همراه نقره در نمونه بهینه AC-3، جلوی بازترکیب الکترون-حفره به خوبی گرفته شده و همچنین چگالی الکترون افزایش یافته است.

نمودار و محور X ها در $\alpha=0$ انجام شد. نقطه برخورد خط مماس و محور X ها، E_g مزوپور TiO_2 می‌باشد که برابر با $3/2$ eV است. انرژی باندگپ از حدود $3/2$ eV برای نمونه مزوپور TiO_2 ، به $3/1$ eV برای نمونه AC-3 کاهش داشته

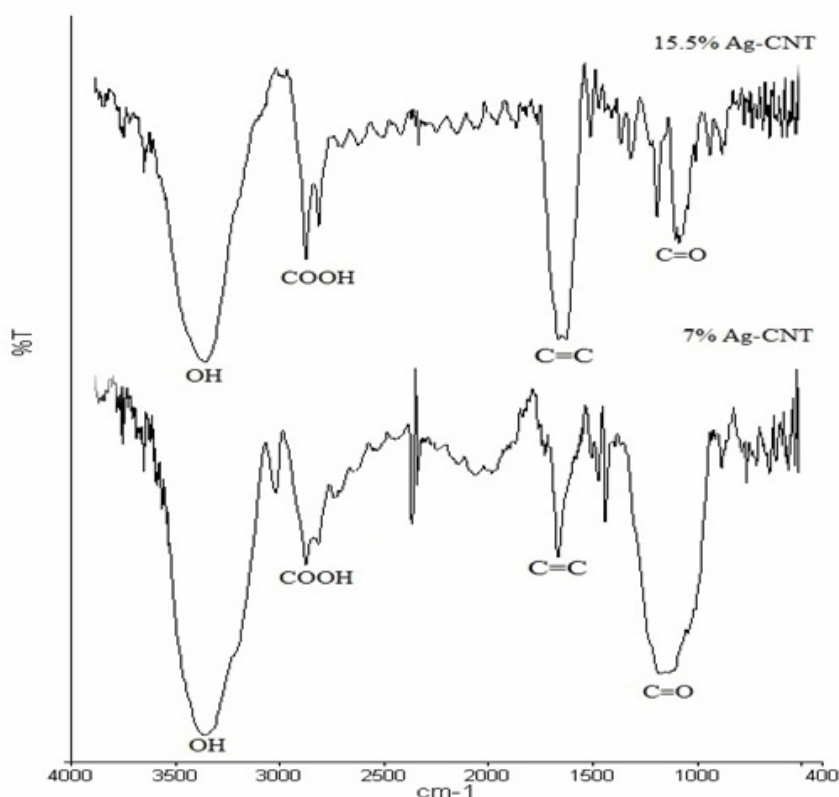


شکل ۹- نمودار DRS-UV (α^2 بر حسب E_g) مزوپور TiO_2 و نمونه AC-3

2928cm^{-1} (پیوندهای O-H) و 3416cm^{-1} (OH) نشان‌دهنده اتصال گروه‌های عاملی به نانولوله کربن است. با توجه به آماده‌سازی نمونه‌ها در شرایط یکسان، بررسی پیک COOH نشان می‌دهد که این پیوند در نمونه (15.50%Ag-CNT) نسبت به نمونه (7.00%Ag-CNT) به دلیل حضور نقره و اتصال آن به گروه عاملی، کاهش پیدا کرده است [۴۵ و ۴۴]. مکانیزم احتمالی این است که گروه‌های عاملی COOH و OH- موجود بر سطح نانولوله کربن مانند سدی در برابر حرکت الکترون‌ها عمل می‌کند، بنابراین بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی می‌تواند به علت هدایت سطحی الکترون‌ها در حضور نقره باشد که جایگزین گروه‌های عاملی شده‌اند.

مساحت سطح مخصوص مزوپور TiO_2 ، MWCNTs و نمونه بهینه AC-3 با استفاده از BET بررسی شد که به ترتیب برابر $60/\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ، $120/\text{m}^2\text{g}^{-1}$ و $114/\text{m}^2\text{g}^{-1}$ می‌باشد. قطر حفره مزوپور TiO_2 حاصل از BET حدود $10/0$ به دست آمده که تطابق مناسبی را با مشاهدات TEM نشان داد.

جهت بررسی نقش گروه‌های عاملی در سطح نمونه‌های (Ag-CNT) و (15/50% Ag-CNT) از آنالیز FT-IR استفاده شد (شکل ۱۰). پیک در ناحیه 1115cm^{-1} نشان‌دهنده وجود پیوند C-O و در ناحیه 1650cm^{-1} حضور پیوند C=C را نشان می‌دهد که به دلیل وجه کششی باند دوگانه در ساختار نانولوله کربن است. ظاهر شدن پیک‌های جدید در ناحیه



شکل ۱۰- آنالیز FT-IR نمونه‌های (15.50%Ag-CNT) و (7.00%Ag-CNT)

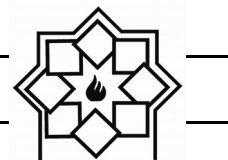
سطح نمونه و تخریب آن می‌شود. گروه‌های عاملی موجود بر سطح MWCNTs مانند سدی برای حرکت الکترون عمل می‌کنند، بنابراین افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه حاوی ۱۵ wt% نقره می‌تواند به دلیل وجود نقره‌ی متصل به گروه‌های عاملی COOH- و OH- و در نتیجه بهبود انتقال الکترون‌ها به صورت سطحی و جلوگیری از ترکیب الکترون و حفره باشد.

مراجع

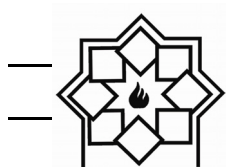
- [1] Youngmi Koo, Ginaya Littlejohn, Boyce Collins, Yeoheung Yun a, Vesselin N.

۴- نتیجه‌گیری

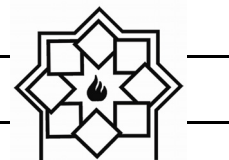
مزوپور TiO_2 با سطح ویژه زیاد با روش سل-ژل سنتز و به صورت مکانیکی با نانو لوله کربنی عامل‌دار شده با Ag مخلوط گردید. مشخص گردید که مقدار معینی از نقره که بر سطح نانولوله کربن نشانده شده، می‌تواند خاصیت فوتوکاتالیستی را بهبود دهد. نمونه AC-3 با افزودن ۱۵wt% نقره، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نسبت به نمونه‌های دیگر نشان داد که با اندازه‌گیری تخریب متیل اورانژ در زیر نور UV سنجیده شد. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه بهینه AC-3 باعث جذب مولکول‌های متیل اورانژ به



- emerging pollutants ", Catalysis Today, 209, 108-115 (2013).
- [6] Bin Gao, George Z. Chen and Gianluca Li Puma," Carbon nanotubes/titanium dioxide ($CNTs/TiO_2$) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity", Applied Catalysis B: Environmental, 89, 503–509 (2009).
- [7] YIN Bo, WANG Ji-tong, XU Wei, LONG Dong-hui, QIAO Wen-ming and LING Li-cheng," Preparation of TiO_2 /mesoporous carbon composites and their photocatalytic performance for methyl orange degradation ", New Carbon Materials, 28, 47–54 (2013).
- [8] Jikai Liu, Taicheng An, Guiying Li, Ningzhong Bao, Guoying Sheng and Jiamo Fu," Preparation and characterization of highly active mesoporous TiO_2 photocatalysts by hydrothermal synthesis under weak acid conditions ", Microporous and Mesoporous Materials, 124, 197–203 (2009).
- [9] W. J. Zhou, Y. H. Leng, D. M. Hou, H. Shanov, Mark Schulz, Devdas Pai and Jagannathan Sankar," Synthesis and characterization of $Ag-TiO_2-CNT$ nanoparticle composites with high photocatalytic activity under artificial light ", Composites: Part B, 57, 105–111 (2014).
- [2] A. Fujishima and K. Honda,"Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature (London), 238, 37–38 (1972).
- [3] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW," Environmental applications of semiconductor photocatalysis ", Chem Rev, 95, 69–96 (1995).
- [4] Wang XC, Yu JC, Chen YL, Wu L and Fu XZ," ZrO_2 -modified mesoporous nanocrystalline TiO_2-xN_x as efficient visible light photocatalysts ", Environ Sci Technol, 40, 2369–74 (2006).
- [5] Rita R. N. Marques , Maria J. Sampaio , Pedro M. Carrapic, oa , Cláudia G. Silva a , Sergio Morales-Torresa , Goran Dražić, Joaquim L. Fariaa and Adrián M.T. Silva ," Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for



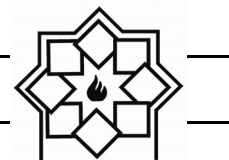
- and Won-chun Oh , " Synthesis characterization and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources ", New Carbon Materials, 24, 159–166 (2009).
- [14] Wendong Wang, Philippe Serp, Philippe Kalck, and Joaquim Luís Faria, "Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 235, 194–199 (2005).
- [15] Sheikh M. Uddin, Tanvir Mahmud, Christoph Wolf, Carsten Glanz, Ivica Kolaric, Christoph Volkmer, Helmut Holler, Ulrich Wienecke, Siegmur Roth Hans and Jorg Fech, "Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites ", Composites Science and Technology, 70, 2253–2257 (2010).
- [16] Siu-Ming Yuen, Chen-Chi M. Ma a, Chia-Yi Chuang, Yi-Hsiu Hsiao, Chin-Lung Chiang and An-dih Yu," D. Li, L.G. Li, G.Q. Li, H. Liu and S.W. Chen," Phase transformation and enhanced photocatalytic activity of S-doped Ag₂O/TiO₂ heterostructured nanobelts ", Nanoscale, 6, 4698–4704 (2014).
- [10] H. Tan, Z. Zhao, W.-B. Zhu, E.N. Coker, B. Li, M. Zheng, W. Yu, H. Fan and Z. Sun," Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃ ", Appl.Mater, Interfaces, 6, 19184–19190 (2014).
- [11] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh and C. Thurnauer," Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR ", J. Phys. Chem. B, 107, 4545–4549 (2003).
- [12] Chuan-Yu Yen, Yu-Feng Lin, Chih-Hung Hung, Yao-Hsuan Tseng², Chen-ChiM Ma, Min-Chao Chang and Hsin Shao, "The effects of synthesis procedures on the morphology and photocatalytic activity of multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ nanocomposites", Nanotechnology, 19, 045604-15 (2008).
- [13] CHEN Ming-liang, ZHANG Feng-jun



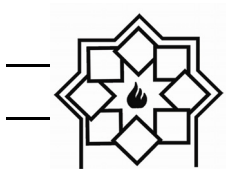
- [20] B. Ahmmad, Y. Kusumoto, S. Somekawa and M. Ikeda, "Carbon nanotubes synergistically enhance photocatalytic activity of TiO_2 ", Catal. Commun. 9, 1410 (2008).
- [21] Karran Woan, Georgios Pyrgiotakis and Wolfgang Sigmund, "Photocatalytic Carbon-Nanotube- TiO_2 Composites", Adv. Mater, 21, 2233–2239 (2009).
- [22] ZHANG Feng-jun, CHEN Ming-liang and OH Won-chun, "Photoelectrocatalytic properties of Ag-CNT/ TiO_2 composite electrodes for methylene blue degradation", New Carbon Materials, 25, 348–356 (2010).
- [23] Seung-woo Lee and Wolfgang M. Sigmund, "Formation of anatase TiO_2 nanoparticles on carbon nanotubes ", Chem. Commun, 780-781 (2003).
- [24] Lei Ma, Aiping Chen, Zhe Zhang, Jindong Lu, Hongbo He and Chunzhong Li, "In-situ fabrication of CNT/ TiO_2 interpenetrating network film on nickel substrate by chemical vapour deposition and application in photoassisted water electrolysis ", Catalysis Communications, 21, 27–31 (2012).
- Preparation, morphology, mechanical and electrical properties of TiO_2 coated multiwalled carbon nanotube/epoxy composites ", Composites: Part A, 39, 119–125 (2008).
- [17] Won-Chun Oha, Feng-Jun Zhang and Ming-Liang Chen, "Characterization and photodegradation characteristics of organic dye for Pt-titania combined multi-walled carbon nanotube composite catalysts", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, 321–326 (2010).
- [18] Peng Cheng Ma, Ben Zhong Tang and Jang-Kyo Kima, "Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites", Carbon, 46, 1497–1505 (2008).
- [19] Bin Gao, Chuang Peng, George Z. Chen and Gianluca Li Puma, "Photo-electrocatalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/ TiO_2) composite prepared by a novel surfactant wrapping sol-gel method", Applied Catalysis B: Environmental, 85, 17–23 (2008).



- mesoporous TiO_2 thin films ", Thin Solid Films, 518, 7196–7198 (2010).
- [31] Dong H. Nam, Seung I. Cha, Byung K. Lim, Hoon M. Park, Do S. Han and Soon H. Hong, " Synergistic strengthening by load transfer mechanism and grain refinement of CNT/Al-Cu composites ", C arbon, 50, 2417–2423 (2012).
- [32] Ji Dang Kim, Hyosuk Yun, Gwui Cheol Kim, Chul Won Lee and Hyun Chul Choia, "Antibacterial activity and reusability of CNT-Ag and GO Ag nanocomposites", Applied Surface Science, 283, 227– 233 (2013).
- [33] K. Rajasekar, S. Thennarasu, R. Rajesh, R. Abirami, K. Balkis Ameen and A. Ramasubbu, "Preparation of mesoporous TiO_2 /CNT nanocomposites by synthesis of mesoporous titania via EISA and their photocatalytic degradation under visible light irradiation", Solid State Sciences, 26, 45-52 (2013).
- [34] Ibram Ganesh, Polkampally P. Kumar, Ibram Annapoorna, Jordan M. Sumliner, Mantripragada Ramakrishna, Neha Y. Hebalkar, Gade Padmanabham and Govindan Sundararajan, "Preparation and [25] کریمی. ل و دکتر میرجلیلی. م، "نانو دی اکسید تیتانیوم، روش های تولید و کاربرد آن"، ماهنامه فناوری نانو، شماره ۱۰.
- [26] فعال نظری نداسادات، سمیعی لیلا، بیت اللهی علی و اکبر نژاد محمد مهدی، "بررسی تاثیر عامل پیرسازی محلول اولیه بر ساختار و خواص فیزیکی پودرهای مزوساختار اکسید تیتانیوم"، مجموعه مقالات هفتمین کنگره سرامیک ایران، ۱۳۸۸.
- [27] مریم رجبی وینیچه و علیمراد رشیدی، "سنتز نانوفتوکاتالیست هیبریدی دی اکسید تیتانیوم - نانولوله کربنی و بررسی حذف رنگ های آزو"، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، ۱۳۹۱.
- [28] الهام سلیمی، میرمحمد علوی نیکجه و کیوان شعبانی، "سنتز و بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت Metal-TiO_2 "، پایان نامه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) - قزوین - دانشکده علوم پایه، ۱۳۹۸.
- [29] مریم شمشیری و مسعود همدانیان، "ساخت و مطالعه رفتار نورکاتالیزگری نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید و نانوکامپوزیت های TiO_2 /CNT ناخالص شده با Mo و S"، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، ۱۳۹۱.
- [30] Tae-Jung Ha, Hyung-Ho Park, Sin-Young Jung, Seok-Jin Yoon, Jin-Sang Kim and Ho Won Jang, " Effect of porosity on the Seebeck coefficient of



- structures", Chem Rev, 102, 4093 (2002).
- [38] Jimin Du, Zhimin Liu, Zhonghao Li, Buxing Han, Ying Huang and Yanan Gao, "Mesoporous TiO_2 with worm-like structure synthesized via interfacial surfactant assisted route", Microporous and Mesoporous Materials, 83, 19–24 (2005).
- [39] Diana Hidalgo, Riccardo Messina, Adriano Sacco, Diego Manfredi, Svetoslava Vankova, Edoardo Garrone, Guido Saracco and Simelys Herna'ndez, "Thick mesoporous TiO_2 films through a sole-gel method involving a non-ionic surfactant: Characterization and enhanced performance for water photo-electrolysis", international journal of hydrogen energy (2014).
- [40] M. Faycal Atitar, Adel A. Ismail, S.A. Al-Sayari, Detlef Bahnemann, D. Afanasev and A.V. Emeline, "Mesoporous TiO_2 nanocrystals as efficient photocatalysts: Impact of calcination temperature and phase transformation on photocatalytic performance", Chemical Engineering Journal, 264, 417–424 (2015).
- characterization of Cu-doped TiO_2 materials for electrochemical, photo-electronchemical and photocatalytic applications", Applied Surface Science, 293, 229–247 (2014).
- [35] Ziyang Li, Bin Gao, George Zheng Chen, Robert Mokaya, Sotiris Sotiropoulos and Gianluca Li Puma, "Carbon nanotube/titanium dioxide (CNT/TiO_2) core-shell nanocomposites with tailored shell thickness, CNT content and photocatalytic/photoelectrocatalytic properties", Applied Catalysis B: Environmental, 110, 50–57 (2011).
- [36] Tae-Jung Ha, Sin-Young Jung, Jun-Hyun Bae, Hong-Lim Lee, Ho Won Jang, Seok-Jin Yoon, Sangwoo Shin, Hyung Hee Cho and Hyung-Ho Park, "Analysis of heat transfer in ordered and disordered mesoporous TiO_2 films by finite element analysis", Microporous and Mesoporous Materials, 144, 191–194 (2011).
- [37] Soler-Illia GJ., Sanchez C., Lebeau B. and Patarin J., "Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical



Journal of Hazardous Materials, 163, 239–244 (2009).

[41] R. M. Mohamed, D. L. McKinney and W. M. Sigmund, "Enhanced nanocatalysts", Materials Science and Engineering, 73, 1–13 (2012).

[42] Na Li, Gang Liu, Chao Zhen, Feng Li, Lili Zhang and Hui-Ming Cheng, "Battery Performance and Photocatalytic Activity of Mesoporous Anatase TiO₂ Nanospheres/Graphene Composites by Template-Free Self-Assembly", Adv. Funct. Mater, 21, 1717–1722 (2011).

[43] E. S. Aazamn, "Visible light photocatalytic degradation of thiophene using Ag–TiO₂/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite", Ceramics International, 40, 6705–6711(2014).

[44] Ying Yu , Jimmy C. Yu, Cho-Yin Chan , Yan-Ke Che, Jin-Cai Zhao, Lu Ding, Wei-Kun Ge and Po-Keung Wong, "Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye", Applied Catalysis B: Environmental, 61, 1–11 (2005).

[45] Chao-Yin Kuo, "Prevenient dye-degradation mechanisms using UV/TiO₂/carbon nanotubes process",