

سنتز نانو ذرات کامپوزیتی مزومتخلخل $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ به روش سل-ژل و بررسی خواص ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مریم احمدی^۱، بهزاد کوزه‌گر کالجی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
^۲ دانشیار و عضو هیات علمی دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

*b.kaleji@malayeru.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۸

پذیرش: ۳۰ مهر ۱۳۹۹

چکیده:

با توجه به اهمیت روز افزون فتوکاتالیست در زمینه تصفیه پساب‌های صنعتی، در این پژوهش نانو ذرات کامپوزیتی دی‌اکسید تیتانیوم-اکسید مس (TC) به روش سل ژل سنتز شد. تترا بوتیل اورتوتیتانات (TBT)، نیترات مس ۳ آب و اتانول به ترتیب به عنوان پیش ماده اکسید تیتانیوم، اکسید مس و حلال استفاده گردید. جهت شناسایی فازهای تشکیل شده و سطح ویژه نمونه‌ها از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و BET استفاده شد. همچنین جهت بررسی خواص فتوکاتالیستی-نوری از طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-VIS)، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) برای بررسی ویژگی‌ها ساختاری شامل مورفولوژی و اندازه ذرات استفاده شد. نتایج آنالیز BET و XRD نشان می‌دهد که کامپوزیت تیتانیا (TiO_2) - اکسید مس (CuO)، اندازه بلورک‌ها کاهش و سطح ویژه افزایش یافته است. همچنین نتایج آنالیز EDX ، XRD ، MAP حضور اکسید مس، دی‌اکسید تیتانیوم را در نانوکامپوزیت تایید کرد. سطح ویژه (BET) برای نمونه مزومتخلخل تیتانیای خالص برابر با $60/285 \text{ m}^2/\text{g}$ و کامپوزیت تیتانیا-اکسید مس $163/2 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. نمونه تیتانیا خالص (T) دارای لبه جذب $365/7$ نانومتر با انرژی شکاف نوار $3/39 \text{ eV}$ و نمونه مزو متخلخل تیتانیا-اکسید مس با طول موج لبه جذب 375 نانومتر دارای انرژی شکاف نوار $3/30 \text{ eV}$ می‌باشد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات تا حدودی آگلومره بوده و اندازه ذرات نمونه کامپوزیتی $15-10$ نانومتر می‌باشد.

کلیدواژه:

نانو ذرات کامپوزیتی، مزومتخلخل، دی اکسید تیتانیوم، اکسید مس، سل-ژل، خواص فتوکاتالیست، خواص نوری.

۱- مقدمه

فتوکاتالیست‌ها شده است. فتوکاتالیست‌ها جزء آن دسته از کاتالیست‌هایی هستند که با تابش نور فعال شده و آلاینده های موجود در هوا یا آب را به مواد کم ضرر مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌کنند [۱]. در میان تمامی فتوکاتالیست

افزایش روز افزون آلاینده‌های گازی و آبی در سال‌های اخیر، منجر به توسعه‌ی زمینه‌های مطالعاتی و کاربردی



های موجود، دی اکسید تیتانیوم ($\text{TiO}_2=\text{T}$) یکی از مهمترین نیمه‌هادی‌ها با خاصیت فتوکاتالیستی بالا است که به دلیل خواص منحصر به فردی چون پایداری شیمیایی و نوری، قیمت ارزان، عدم انحلال در آب، غیر سمی بودن و ... بسیار مورد توجه می‌باشد. دی-اکسید تیتانیوم جزء ۵۰ ترکیب شیمیایی قابل دسترس می‌باشد که این امر موجب می‌گردد تا برای مدت زمان طولانی به وفور و قیمت مناسب بتوان از آن استفاده کرد [۲]. دی اکسید تیتانیوم دارای سه فاز آناتاز^۱، روتایل^۲ و بروکیت^۳ است. آناتاز و روتایل ساختار تتراگونال و بروکیت ساختار بلورین اورتورمبیک دارد [۳، ۴]. در میان ساختارهای متعدد دی اکسید تیتانیوم، آناتاز خصوصیات نوری [۵، ۶] و آنتی باکتریال [۷] و نیز روتایل ثابت ترمودینامیکی بهتری نسبت به دیگر فازها از خود نشان داده‌اند [۵، ۶].

دی اکسید تیتانیوم نیمه‌رسانای نوع n با انرژی شکاف نواری^۴ حدود ۳ eV است. این مقدار انرژی در ناحیه انرژی نور ماوراء بنفش (UV)^۵ واقع است. بنابراین جذب نور ماوراء بنفش ($\lambda < 400\text{nm}$) باعث انتقال الکترون از باند ظرفیت^۶ به باند هدایت^۷ و برانگیخته شدن اتم‌های دی اکسید تیتانیوم می‌شود. انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت باعث ایجاد حفره^۸ در نوار ظرفیت می‌شود و این حفره‌ها می‌توانند موجب اکسیداسیون مواد مختلف و الکترون‌های باند هدایت نیز

احیاکننده قوی برای مواد باشند.

بنابراین تولید الکترون‌ها و حفره‌ها مراکز فعالیت کاتالیست را ایجاد می‌کنند [۱، ۴]. فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 تحت تابش نور ماوراء بنفش افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و از آنجایی که نور ماوراء بنفش قسمت اندکی از طیف تابشی دریافتی از خورشید را تشکیل می‌دهد، افزایش حساسیت این ماده و گسترش آن به طیف مرئی بازدهی فتوکاتالیستی آن را افزایش می‌دهد. هر روشی که بتواند پاسخ پیفی TiO_2 را از بخش ماوراء بنفش به طول موج‌های بلندتر انتقال دهد در این زمینه مفید خواهد بود. جفت کردن TiO_2 به یک ماده ی نیمه‌هادی با انرژی شکاف کمتر می‌تواند منجر به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی و کنش نوری شود. به عبارت دیگر با جفت کردن دو نیمه‌هادی به صورت کامپوزیت به دلیل افزایش جای خالی و نواقص سطحی یک سطح شکاف جدید در کامپوزیت ایجاد می‌شود که موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌گردد. هنگامی که نیمه‌هادی با انرژی شکاف کمتر جفت شده به نانوذره‌ی TiO_2 در معرض نور مرئی قرار می‌گیرد، الکترون‌های واکنشگری تولید می‌کند که می‌توانند از درون نیمه‌هادی به نانوذره‌ی TiO_2 غیرفعال انتقال یابند [۸]. با اتصال دو نیمه‌هادی، فعالیت نوری TiO_2 به طول موج‌های نور مرئی گسترش می‌یابد. همچنین اتصال TiO_2 به یک نیمه‌هادی، به دلیل اینکه سطح جدید در انرژی شکاف نواری تیتانیا ایجاد شده، ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره را کاهش می‌دهد [۸]

نیمه‌هادی‌ها و اکسیدهای فلزی رایجی که با TiO_2 جفت می‌شوند عبارتند از: CdS ، $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ، $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}$ [۸، ۹، ۱۰، ۱۱]

^۱ Anatase

^۲ Rutile

^۳ Brookite

^۴ Band gap energy (E_g)

^۵ Ultra-Violet (UV)

^۶ Valance Band (VB)

^۷ Conduction Band (CB)

^۸ Hole



دو فاکتور اندازه ذرات و ساختار بلوری، در فعالیت فتوکاتالیستی اهمیت دارند. شکل و اندازه ذرات با توجه به اثری که بر روی سطح ویژه پودر دارند، خاصیت فتوکاتالیستی تیتانیا را شدیداً تحت تأثیر قرار می‌دهند. به همین علت محققان به فکر تهیه پودرهای متخلخل با سطح ویژه بسیار بالا افتادند. پس از ساخت پودرهای مزومتخلخل^۱ برای اولین بار توسط بینگ^۲ و آنتونلی^۳ که با استفاده از یک سورفکتانت فسفری تهیه شد، روش‌های مختلفی برای ساخت ذرات مزومتخلخل ابداع شده است [۱۲]. بر اساس تقسیم بندی IUPAC مواد مزومتخلخل دارای قطره حفره ۲ تا ۵۰ نانومتر هستند. از خواص این پودرها سطح ویژه بسیار بالا و توزیع یکنواخت اندازه حفره‌های درون ذرات است [۱۳]. تجربیات آزمایشگاهی کوشیتانی^۴ و همکاران نشان داده است که تهیه پودرها به صورت مزومتخلخل خواص فتوکاتالیستی آن‌ها را تا چندین برابر افزایش می‌دهد [۱۴].

فاکتور بلورینگی یکی از فاکتورهای مهم و تأثیرگذار بر فرآیند فتوکاتالیستی بوده است. کالجی و همکاران [۱۵] در تحقیقات خود به بررسی اثر دمای کلسیناسیون در رفتار فتوکاتالیستی پوشش‌های نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم بر زیرلایه پرسیلانی پرداختند.

نتایج حاصل، با توجه به اینکه دمای کلسیناسیون بر تشکیل ساختار بلوری تیتانیا (آناز یا روتایل) تأثیرگذار است و ساختار بلوری تیتانیا یکی از فاکتورهای مؤثر در فرآیند فتوکاتالیستی می‌باشد، به همین خاطر ۳ نمونه در شرایط بهینه و با تغییر دمای کلسیناسیون آماده‌سازی شده و با

توجه به آنالیز XRD که بر روی نمونه‌ها انجام شد، اگر چه هر سه دما فاز مورد نظر (آناز) را ایجاد نموده است و اثری از فاز روتایل در ساختار کریستالی پوشش تیتانیا نمی‌باشد اما به علت بهتر بودن یک دما نسبت به دو دمای دیگر، احتمالاً بلورینگی بالاتر فاز آناز در این دما نسبت به دو دمای دیگر بوده است که با گزارش‌های مولفین نیز مطابقت دارد [۱۶].

اکسید مس از نیم‌رساناهای ذاتی نوع P با دو فاز شناخته شده CuO و Cu_2O و یک فاز شبه پایدار Cu_4O_3 که ترکیب میانی بین دو ترکیب قبلی است، که به دلیل کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. CuO با انرژی شکاف نواری باریک $1.2-2.1 \text{ eV}$ دارای ساختار مونوکلینیک، با شفافیت جزیی در محدوده نور مرئی بشمار می‌آید [۱۷]. این ماده در آب نامحلول و در اسید و هیدروکسید آمونیوم قابل حل می‌باشد. لایه‌های نازک این ماده غالباً دارای رنگ قهوه‌ای تیره و متمایل به سیاه است. این تیرگی ناشی از باریکی انرژی شکاف نواری و گذارهای مستقیم بین نواری می‌باشد [۱۸]. این امر موجب جذب بالای نور مرئی شده و می‌تواند در قطعات اپتیکی نظیر سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرد.

اکسید مس (CuO) به دلایلی نظیر فراوانی ماده اولیه، غیرسمی بودن، تولید آسان و توانایی تغییر و بهینه سازی خواص فیزیکی آن با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق نانو ذرات کامپوزیتی مزومتخلخل $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ با روش ساده سل-ژل بدون اضافه کردن افزودنی (سورفکتانت)، سنتز شده و خواص ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی نانو ذرات مزومتخلخل نمونه‌ها در دماهای مختلف بررسی شده است.

^۱ Mesoporous

^۲ Ying

^۳ Antonelli

^۴ Koshitani

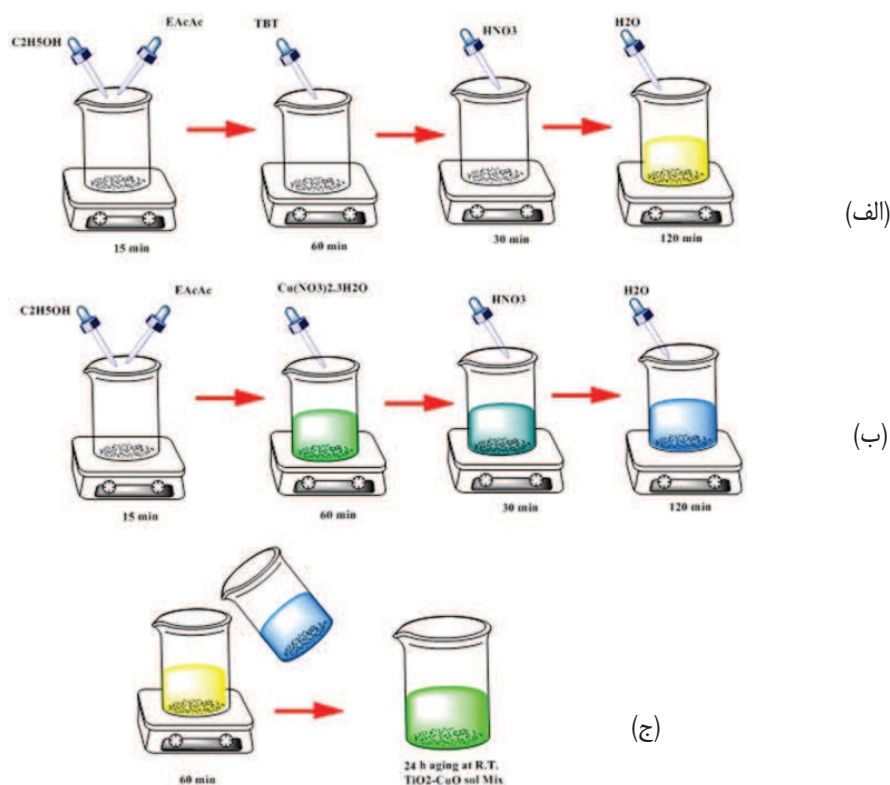


۲- فعالیت‌های تجربی

استفاده شد. از نیترات مس آبدار ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M = 241.6 \text{ g/mol}$) به عنوان پیش ماده اکسید مس استفاده شد. تمامی مواد اولیه از محصولات شرکت مرک بوده است.

برای تهیه سل تیتانیا و اکسید مس، ابتدا به میزان ۲۰ میلی لیتر اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $M = 46.07 \text{ g/mol}$) با ۲/۵ میلی لیتر اتیل استواسات با همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد و در مرحله‌ی بعد به میزان ۰/۰۱ مول از پیش ماده (آلکسید تیتانیوم (TBT)، نیترات مس آبدار) را به آرامی به محلول بالا اضافه می‌کنیم. محلول ذکر شده به مدت ۱ ساعت همزده می‌شود تا کاملاً یک محلول هموژن و یکنواختی حاصل شود.

با توجه به روش مورد استفاده در این تحقیق (روش سل-ژل: شکل ۱)، از تترا بوتیل اورتوتیتانات ($\text{TBT} = \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $M = 130.14 \text{ g/mol}$) به عنوان پیش ماده تیتانیوم و اتیل استواسات به عنوان پایدار کننده سولید شده اتانول مطلق به عنوان حلال، از اسید نیتریک (HNO_3 , $M = 63.01 \text{ g/mol}$) به عنوان کاتالیزور جهت کنترل سرعت کنداسیون و ممانعت از ژلاسیون سریع سل، آب ۲ بار تقطیر به عنوان عامل هیدرولیز



شکل ۱- شماتیک الف) تهیه سل تیتانیا، ب) سل اکسید مس، ج) سل تیتانیا - اکسید مس



در ادامه، ۰/۴۵ میلی لیتر اسید نیتریک (HNO_3) اضافه شده و در ادامه بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن، ۱/۸ میلی لیتر آب ۲ بار تقطیر به آن اضافه می کنیم و مجدد به مدت ۱ الی ۲ ساعت عملیات هم زدن را انجام می دهیم و بعد ۲۴ ساعت در محیط آزاد قرار می دهیم تا فرآیند هیدرولیز تکمیل شود. در انتها بعد از ۲۴ ساعت استراحت به هردو سل، سل زرد رنگ تیتانیا به همراه سل آبی رنگ اکسید مس به دست می آید. سل اکسید مس را به آرامی به سل تیتانیا افزوده و ۱ تا ۲ ساعت هم زده تا یکنواخت شود. در ادامه مخلوط بدست آمده از دو سل (T85-C15) را بر روی همزن مغناطیسی قرار داده و تحت دمای ۸۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می دهیم تا بصورت ژل خشک شده نمایان گردد. سپس نمونه های خشک شده را برای عملیات کلسیناسیون به کوره انتقال داده و در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد کلسیناسیون انجام شد. برای مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی نمونه ها، از ماده آلاینده رنگی متیلن بلو (MB، شرکت مرک) جهت تست تخریب به کار برده شد.

۳- روش های مشخصه یابی نانوذرات

برای تعیین ساختار فازی و میزان بلوری شدن نانوذرات سنتز شده از دستگاه XRD^۱ ساخت شرکت Unisantis آلمان مدل XMD300 (45 KV) با طول موج λ ۱/۵۴Å = در محدوده زاویه $2\theta=20-80$ استفاده شد.

مورفولوژی ذرات نانوکامپوزیت سنتز شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM مدل MIRA3- TESCAN بررسی گردید. جهت بررسی

^۱ X-Ray Diffraction

سطح ویژه پودر حاصل از سنتز نانوذرات از دستگاه BET مدل Belsorp mini ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. برای بررسی خواص فتوکاتالیستی نانو ذرات و محاسبه درصد تجزیه شدن آلاینده رنگی MB، از دستگاه UV-VIS ساخت شرکت spekol-2000 کشور آلمان مورد استفاده قرار گرفت. قابل ذکر است که سرعت واکنش های فتوکاتالیستی بر سطح نانوذرات سنتز شده با استفاده از معادله شبه مرتبه اول زیر بیان می شود:

$$\ln(C_0/C) = Kt \quad (۱)$$

در این معادله C_0 غلظت متیلن بلو در لحظه شروع، C غلظت متیلن بلو در لحظه t ، K ثابت سرعت واکنش فتوکاتالیستی و t زمان انجام واکنش است. با رسم نمودار $\ln(C_0/C)$ بر حسب t و محاسبه شیب آن، می توان K را محاسبه نمود [۱۵].

درصد تجزیه شدن محلول رنگی در حضور نانوکامپوزیت تیتانیا-اکسید مس نیز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شده است [۱۵].

$$d(\%) = (1 - A_t/A_0) \times 100 \quad (۲)$$

در این رابطه، A_0 جذب اولیه محلول آلاینده بدون تابش UV-Vis در لحظه $t_{irr}=0$ ، A_t مقدار جذب محلول آلاینده بعد از زمان های تابش معین می باشد. برای بدست آوردن A_t ، از داده های اسپکتروفتومتری استفاده شده است.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- آنالیز XRD

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه خالص دی اکسید تیتانیوم (۲-الف) به همراه نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ (۲-ب) (ب) که به روش سل ژل در دمای 350°C به مدت ۱ ساعت

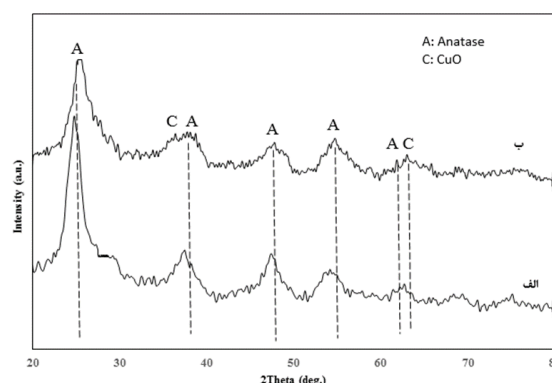


به مدت ۱ ساعت با بزرگنمایی ۲۰۰ هزار را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی، نانوذرات شامل ذرات با ابعاد نانومتری در محدوده ۲۵-۳۰ نانومتر برای ذرات تیتانیای خالص (۳-الف) و در محدوده ۱۵-۱۰ نانومتر برای ذرات کامپوزیتی (۳-ب) می‌باشند. ریز ساختار هر دو نمونه یکنواخت و مورفولوژی ذرات تا حدودی شبه کروی و آگلومره می‌باشند. در حقیقت با کاهش اندازه دانه نمونه کامپوزیتی TC، نیروهای بین اتمی، مولکولی و نیروی جاذبه افزایش می‌یابند و بنابراین نانوذرات تمایل بیشتری برای نزدیک شدن به یکدیگر پیدا می‌کنند و این امر تا حدودی منجر به آگلومره شدن آن‌ها می‌شود. ذرات $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ در مقایسه با ذرات TiO_2 ریزتر هستند. شکل ۴ آنالیز نقشه توزیع عناصر نمونه TC را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود تمام عناصر با هموزینیت بالا در نمونه پخش شده‌اند و همپوشانی خوبی دارند.

۴-۳- آنالیز سطح ویژه

سطح ویژه ذرات و قطر حفرات برای نمونه‌های T و TC کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد با استفاده از ایزوترم جذب-واذب نیتروژن در شکل ۵ مورد ارزیابی قرار گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده، ایزوترم جذب-واذب نانوذرات سنتز شده بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک از نوع IV بوده که بر این اساس سنتزی از نوع مزومتخلخل است [۲۰، ۱۹]. نمودارهای هیستریزس در شکل ۵-الف شامل مزومتخلخل و ماکرومتخلخل می‌باشد. حلقه هیستریزس در نمونه TiO_2 خالص دارای ایزوترم

کلسینه شده، را نشان می‌دهد. در شکل ۲-الف پیک‌هایی که مشاهده شده است مربوط به نمونه با کد مرجع با شماره ۲۱-۱۲۷۲ تطابق دارد که 2θ در زاویای بلوری ۲۵/۳، ۳۷/۸، ۴۸/۱ و ۶۲/۱ با صفحات بلوری به ترتیب (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۱۳) از فاز آناتاز می‌باشد.

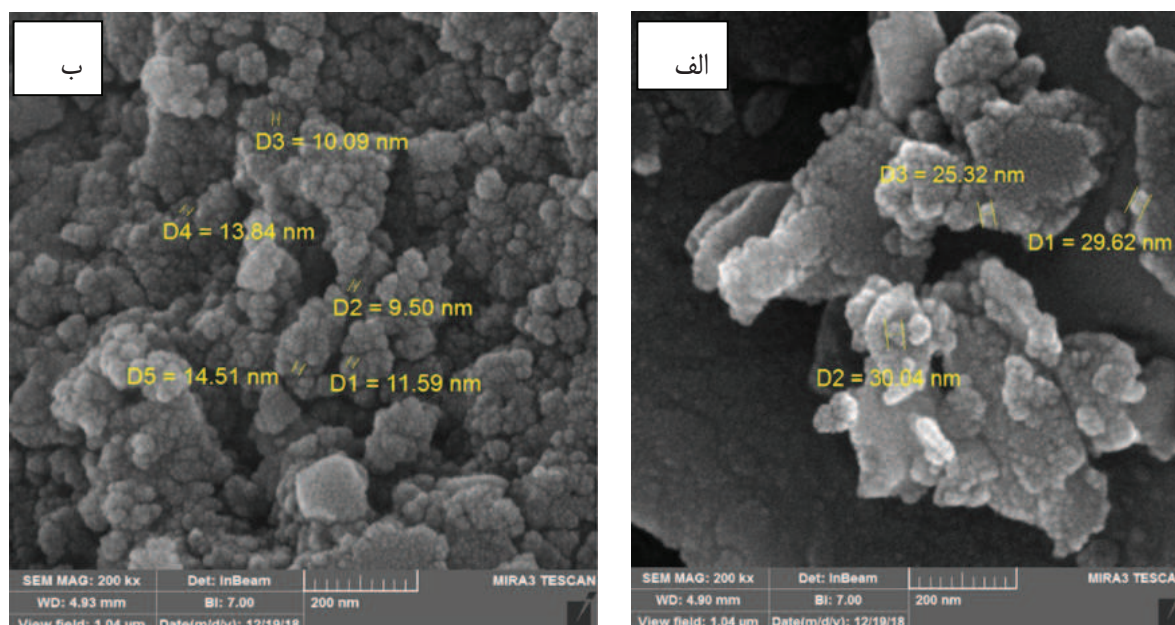


شکل ۲- الگو پراش اشعه ایکس الف) نمونه دی‌اکسید تیتانیوم ب) نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ کلسینه شده در دمای ۳۵۰ °C به مدت ۱ ساعت.

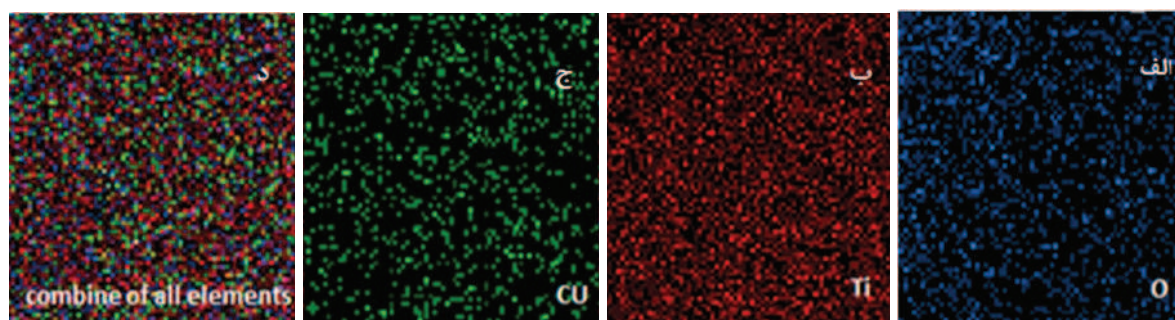
الگوی پراش اشعه ایکس در نمونه نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ (۲-ب) علاوه بر حضور فاز آناتاز با شدت کمتر نسبت به نمونه خالص تیتانیا، پیک‌های مربوط به اکسید مس در زاویای بلوری ۳۶/۲ و ۶۲/۳ با صفحات بلوری به ترتیب (۱۱۰) و (۱۱۳) تشکیل شده که با کارت مرجع با شماره ۴۸-۱۵۴۸ مطابقت دارد.

۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات تیتانیای خالص (۳-الف) و نانوذرات کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ (۳-ب) کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۳- الف) نانوذرات TiO_2 ، ب) نانوذرات کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ کلسینه شده در دمای 350°C درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت.



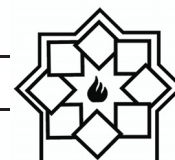
شکل ۴- آنالیز عنصری مربوط به نانوکامپوزیت مزومتخلخل $\text{TiO}_2\text{-CuO}$: الف) توزیع عنصر O، ب) توزیع عنصر Ti ج) توزیع عنصر Cu، د) ترکیب همه عناصر.

اندازه $2-50\text{ nm}$ است [۲۰، ۲۱]. همچنین ایزوترم واجذب برای اندازه‌گیری توزیع اندازه حفرات با استفاده از روش BJH تعیین شد. در حالت مزومتخلخل به دلیل حضور تخلخل‌ها، نیتروژن درون ماده حبس شده و منحنی برگشت مشابه منحنی رفت نخواهد بود. این مطلب موجب تشکیل

مطابق با طبقه‌بندی BDDT نوع H4 است که نشان دهنده حضور درصد بالایی از حفرات مزومتخلخل با اندازه $2-50\text{ nm}$ و درصد کمتری حفرات ماکرومتخلخل است. همچنین در شکل ۵-ج حلقه هیستریزس در نمونه TC از نوع H2 نشان دهنده حضور حفرات مزومتخلخل با

^۲ Barret-Joyner-Halende

^۱ Brunauer, Deming, Deming, and Teller

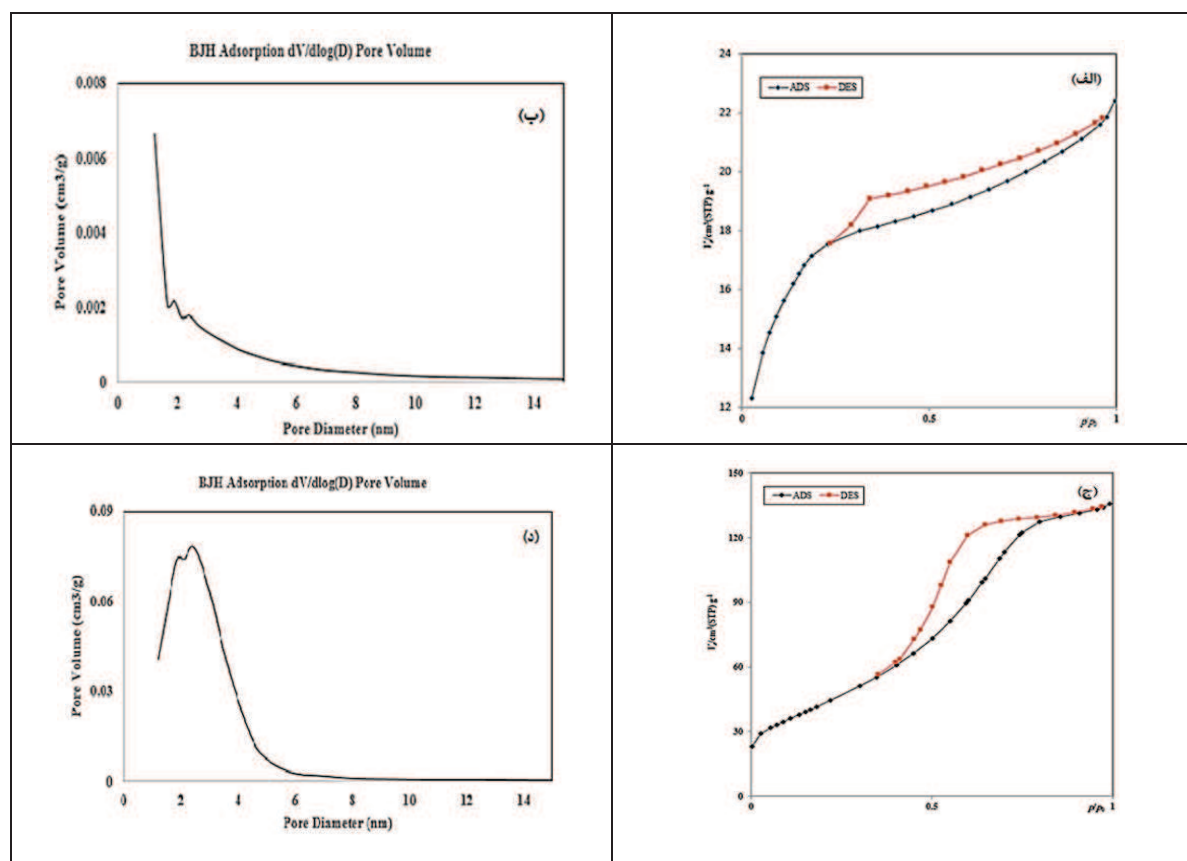


۴-۴- انرژی شکاف نواری (E_g =Band gap Energy)

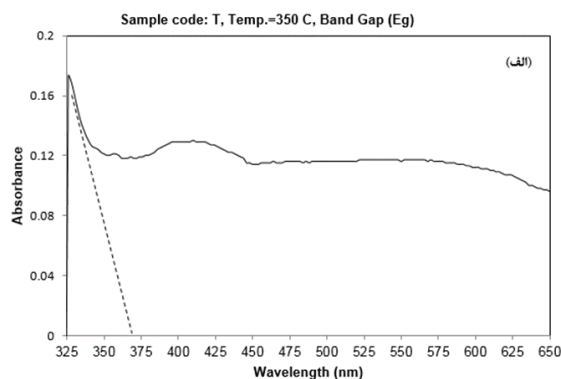
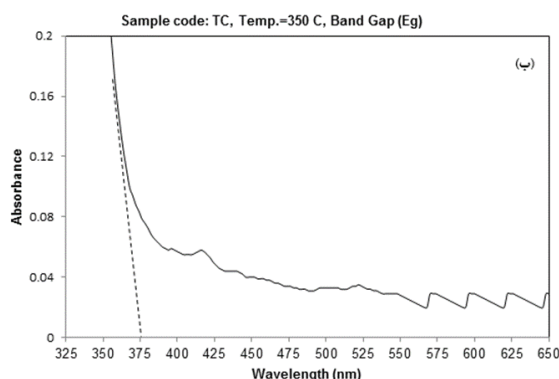
همانطور که قبلا ذکر شد، با اتصال دو نیمه‌هادی به صورت کامپوزیت به دلیل افزایش جای خالی و نواقص سطحی، یک سطح شکاف جدید در کامپوزیت ایجاد می‌شود. در شکل ۶ طیف جذبی دو نمونه T (۶-الف) و TC (۶-ب) کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. نمونه TC دارای لبه جذب بالاتری نسبت به نمونه T بوده و متناظر با آن از انرژی شکاف نواری کمتری برخوردار می‌باشد.

یک حلقه هیستریزس در منحنی می‌شود. هرچقدر حلقه تشکیل شده وسیع‌تر باشد، می‌توان نتیجه گرفت توزیع قطر حفرات بیشتر و قطر متوسط حفرات بزرگ‌تر است [۲۳]. هر چه تعداد حفرات در نمونه بیشتر باشد، حلقه هیستریزس بازتر می‌شود.

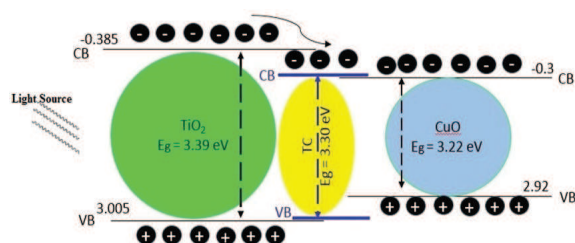
قطر متوسط حفرات نانو ذرات تیتانیای خالص (شکل ۵-ب) و نانو ذرات کامپوزیتی (شکل ۵-د) به ترتیب ۲/۲۲۸ نانومتر و ۵/۱۴۴ نانومتر می‌باشد. طبق شکل ۵، سطح ویژه برای نمونه مزومخلخل تیتانیای خالص برابر با $60/285 \text{ m}^2/\text{g}$ و کامپوزیت تیتانیا - اکسید مس $163/2 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد.



شکل ۵- (الف) ایزوترم جذب-واجذب نمونه TiO_2 (ب) منحنی توزیع اندازه حفرات نمونه TiO_2 (ج) ایزوترم جذب-واجذب نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ (د) منحنی توزیع اندازه حفرات نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$.



شکل ۶- الف) طیف جذب UV-Vis نانوذرات تیتانیای خالص (T) و ب) کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم-اکسید مس (TC).



شکل ۷- شماتیکی از انرژی شکاف نواری نانو ذرات سنتز شده و نانوکامپوزیت $\text{CuO}-\text{TiO}_2$.

۴-۵- بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات مزومخلخل

شکل ۸ درصد تخریب آلاینده متیلن بلو در حضور نانو ذرات T و TC در اثر تابش نور مرئی و فرابنفش به مدت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. ترکیبی از فاز آناتاز و روتایل که در آن نسبت آناتاز به روتایل بیشتر باشد فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری از خود نشان می‌دهد. حضور مقدار کمی فاز روتایل به دلیل انتقالات الکترونی بین فازهای بلوری که منجر به کاهش ترکیب الکترون-حفره می‌گردد، کارایی کاتالیست را بالا می‌برد [۲۶].

نمونه تیتانیا خالص (T) دارای لبه جذب ۳۶۵/۷ نانومتر با انرژی شکاف نواری ۳/۳۹ eV و نمونه مزو متخلخل تیتانیا-اکسید مس با طول موج لبه جذب ۳۷۵ نانومتر دارای انرژی شکاف نواری ۳/۳۰ eV می‌باشد که با توجه به رابطه ی ۳، انرژی شکاف نواری مربوط به نمونه‌ها محاسبه شده است.

λ_{edge} طول موج لبه جذب بر حسب نانومتر، E_g انرژی شکاف نواری بر حسب الکترون‌ولت می‌باشد [۲۴].

شکل ۷ شماتیکی از انرژی شکاف نواری نانوذرات سنتز شده و نانوکامپوزیت مزومتخلخل TiO_2-CuO را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه‌های ۴ و ۵ محاسبه شده‌اند. E_{VB} انرژی نوار ظرفیت، X الکترونگاتیویته ی TiO_2 ($X=5/81$), E_e مقدار ثابت الکترون آزاد ($E_e=4/5$ eV), E_g انرژی شکاف نواری بر حسب الکترون ولت، E_{CB} انرژی نوار رسانش می‌باشد [۲۵].

$$E_g \text{ (eV)} = 1240 / \lambda_{\text{edge}} \text{ (nm)} \quad (۳)$$

$$E_{\text{VB}} = X - E_e + (0.5)E_g \quad (۴)$$

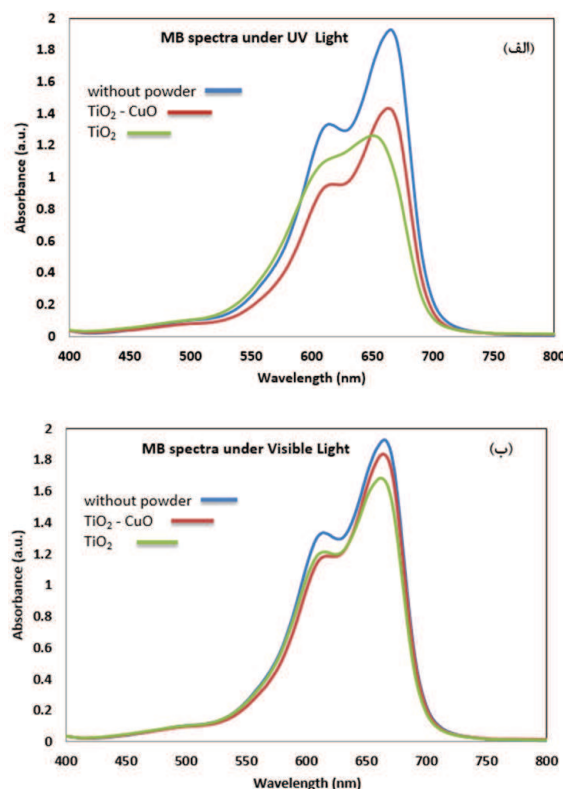
$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g \quad (۵)$$



می باشد که منجر به کاهش انرژی شکاف نواری می گردد (مطابق شکل ۷). بنابراین تحت تابش نور UV انتظار می رود که درصد تجزیه شدن محلول متیلن بلو، برای نمونه تیتانیا بیشتر باشد. تحت تابش نور فرابنفش نمونه تیتانیای خالص ۴۱ درصد و کامپوزیتی ۲۵ درصد تخریب (شکل ۸-الف) نشان داده است. درصد تخریب آلاینده متیلن بلو و ثابت سرعت واکنش تحت نور مرئی و نور فرابنفش کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم- اکسید مس و تیتانیا بعد از گذشت ۶۰ دقیقه در جدول ۱ گزارش شده است. هر چند، نمونه کامپوزیتی دارای سطح ویژه بیشتر بوده و اندازه ذرات آن ریزتر می باشد اما به دلیل اینکه هر دو نمونه در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شده، که نمونه TiO_2 خالص براحتی بلوری شده اما نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ بطور کامل بلوری نشده، به همین دلیل علی رغم سطح ویژه بالاتر، درصد تخریب کمتری دارد.

مساحت سطح مخصوص (سطح ویژه) فاکتور مهمی در به دست آوردن کارایی بیشتر خاصیت فتوکاتالیستی است، هرچه سطح ویژه بیشتر باشد در واقع اندازه ذرات کوچکتر می باشد، که این ریز بودن ذرات باعث کاهش ترکیب زوج الکترون- حفره می شود و در نتیجه اثر فتوکاتالیستی افزایش می یابد [۲۷].

همانطور که در جدول یک گزارش شده است، نمونه تیتانیای خالص تحت تابش نور مرئی درصد تخریب بالاتری نسبت به نمونه کامپوزیتی داشته است. تحت تابش نور مرئی نمونه تیتانیای خالص حدود ۱۲ درصد و کامپوزیتی حدود ۴ درصد تخریب (شکل ۸-ب) نشان داده است (جدول ۱).



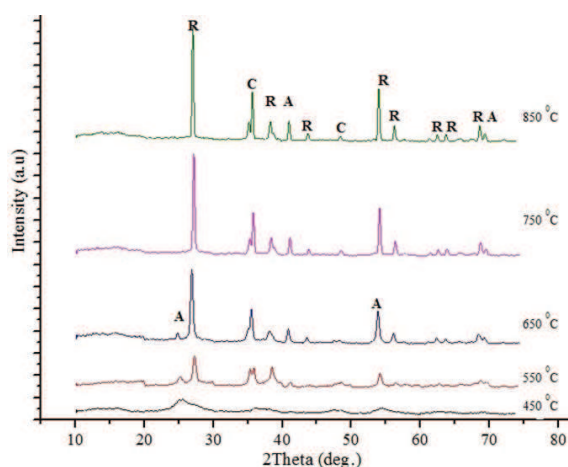
شکل ۸- تجزیه فتوکاتالیستی MB در حضور تیتانیا و کامپوزیت تیتانیا اکسید مس (الف) تحت تابش نور فرابنفش، (ب) تحت تابش نور مرئی.

در واقع در بحث و بررسی نتایج، با توجه به مطالعات انجام شده در تخریب فتوکاتالیستی، پارامترهای مختلفی چون مشخصات متالورژیکی (توزیع فاز، نوع فاز، اندازه دانه و ...) و مشخصات فوتونیک (اندازه انرژی شکاف نواری) موثر خواهند بود. درصد تخریب شدن محلول متیلن بلو بعد از یک ساعت تابش برای نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ نسبت به تیتانیا کمتر می باشد. هر چند ممکن است اندازه ذرات نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ نسبت به نمونه تیتانیا ریزتر و کمتر باشد که دلیل بر افزایش انرژی شکاف نواری می باشد، اما در نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ موقعیت قرارگیری باندهای ظرفیت و هدایت طوری

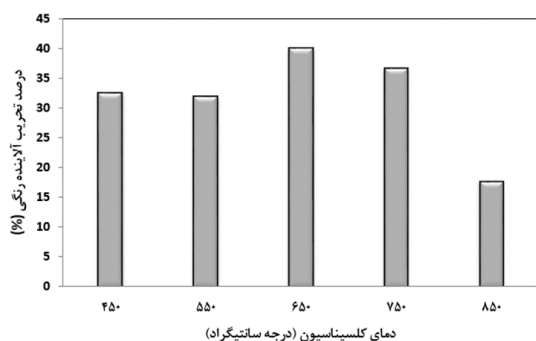


جدول ۱- مقایسه درصد تخریب آلاینده متیلن بلو در حضور تیتانیا و کامپوزیت تیتانیا اکسید مس تحت نور مرئی و فرابنفش.

انرژی شکاف نواری E_g (eV)	مرئی		فرابنفش		نمونه
	$K(\text{min})^{-1}$	%تخریب آلاینده	$K(\text{min})^{-1}$	%تخریب آلاینده	
۳/۳۰	۰/۰۰۰۷۸	۴/۶۲۳	۰/۰۰۴۸	۲۵/۴۵	TiO ₂ -CuO
۳/۳۹	۰/۰۰۲۲	۱۲/۸۳۱	۰/۰۰۸۸	۴۱/۳۵	TiO ₂



شکل ۹- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مزو متخلخل کامپوزیتی TiO₂-CuO کلسینه شده در دماهای مختلف به مدت 1h (A: آاناتاز، R: روتایل، C: اکسید مس).



شکل ۱۰- تجزیه فتوکاتالیستی MB در حضور پودر مزو متخلخل کامپوزیتی TiO₂-CuO در دماهای مختلف تحت تابش نور فرابنفش.

۴-۶- بررسی دمای کلسیناسیون بر خواص ساختاری و فتوکاتالیستی نمونه TC

شکل ۹ الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه مزو متخلخل کامپوزیتی TC کلسینه شده در دماهای ۴۵۰-۵۵۰-۶۵۰-۷۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۱ ساعت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود شدت پیک های مربوط به فازهای بلوری آاناتاز و روتایل و همچنین اکسید مس افزایش یافته و پهنای پیک ها باریک تر شده است. افزایش شدت و نیز باریک شدن پیک های XRD در دمای بالا نشان دهنده بلوری شدن ذرات و رشد ذرات می باشد. بنابراین ساختار کامپوزیتی TC نظم بیشتری یافته است. با افزایش دما از شدت پیک های مربوط به فاز آاناتاز کاسته شده و در مقابل پیک های مربوط به فاز روتایل شدت پیدا بیشتری یافته است. در واقع افزایش دما استحاله فازی آاناتاز به روتایل را تسریع کرده است [۲۸].

طیف تجزیه فتوکاتالیستی MB در حضور پودر نانو کامپوزیتی TiO₂-CuO تحت تابش نور فرابنفش در دماهای ۴۵۰-۵۵۰-۶۵۰-۷۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



دو فاکتور اندازه ذرات و ساختار بلوری، در فعالیت فتوکاتالیستی اهمیت دارند. با افزایش دمای کلسیناسیون، فاز روتایل غالب است همان گونه که بیان شد فاز آناتاز فعالیت فتوکاتالیستی بهتری نسبت به فاز روتایل از خود نشان می دهد. با افزایش دما، اندازه ذرات افزایش یافته و متناسب با افزایش اندازه ذرات، انرژی شکاف نواری کاهش یافته است [۲۹]. بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می یابد. علاوه بر این با درشت شدن ذرات، سطح تماس ذرات با محلول MB کمتر می شود. هرچقدر سایز ذرات کوچکتر باشد قدرت تخریب آن ها بیش تر خواهد بود زیرا راحت تر شناور می شوند و سطح بیش تری را در اختیار واکنش تخریب فتوکاتالیستی قرار می دهند. بهترین شرایط فتوکاتالیستی مربوط به نمونه TC کلسینه شده در دمای 650°C و کمترین مقدار درصد تجزیه شدن مربوط به نمونه TC کلسینه شده در دمای 850°C می باشد. علت این کاهش شدید در نمونه 850°C - TC احتمالاً به خاطر افزایش بیش از حد رشد ذرات می باشد که منجر به کاهش شکاف نواری (E_g) گردیده [۳۰] و تحت تابش UV خاصیت تجزیه شدن خوبی ندارد. اما در نمونه 650°C - TC شاید بخاطر بلوری شدن بیشتر ساختار در دو فاز آناتاز و روتایل بوده و همچنین ساختار بلوری CuO در این دما نسبت به دماهای دیگر بهتر بلوری گردیده است.

۵- نتیجه گیری

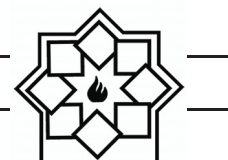
در این تحقیق نانو ذرات مزومتخلخل TiO_2 خالص و کامپوزیتی $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ با روش سل ژل سنتز شد. نتایج حاصل از XRD مربوط به نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ حضور دو

فاز دی اکسید تیتانیوم (آناتاز)، اکسید مس را نشان می دهد. با افزایش دما از شدت پیک های مربوط به فاز آناتاز کاسته شده و در مقابل پیک های مربوط به فاز روتایل شدت پیدا کرده اند، در واقع افزایش دما استحاله فازی آناتاز به روتایل را تسریع کرده است. طبق نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی ذرات به صورت کروی و محدوده اندازه ذرات ۲۰-۳۰ نانومتر بوده، همچنین نتایج حاصل از آنالیز BET و FESEM نشان داد با اتصال تیتانیا با CuO به صورت کامپوزیت موجب کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح ویژه شده، که این عامل بر افزایش فعالیت فتوکاتالیستی بسیار موثر می باشد. اما همانطور که ذکر شد به دلیل اینکه فاکتور بلورینگی یکی از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار بر فرآیند فتوکاتالیستی بوده، احتمالاً نمونه $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ بطور کامل بلوری نشده، علیرغم سطح ویژه بالاتر، درصد تخریب کمتری داشته است.

سطح ویژه برای نمونه مزومتخلخل تیتانیای خالص برابر با $60/285\text{m}^2/\text{g}$ و کامپوزیت تیتانیا- اکسید مس m^2/g $163/2$ می باشد. نمونه تیتانیا خالص (T) دارای انرژی شکاف نواری $3/39\text{ eV}$ و نمونه مزو متخلخل تیتانیا- اکسید مس دارای انرژی شکاف نواری $3/30\text{ eV}$ در دمای 350°C درجه سانتیگراد می باشد. بهترین شرایط فتوکاتالیستی مربوط به نمونه TC کلسینه شده در دمای 650°C و کمترین مقدار درصد تجزیه شدن مربوط به نمونه TC کلسینه شده در دمای 850°C می باشد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM نشان داد که ذرات تا حدودی شبه کروی و آگلومره بوده و اندازه ذرات نمونه کامپوزینی در محدوده ۱۰-۱۵ نانومتر می باشد.



- Journal of Alloys and Compounds, vol. 398, no. 1-2, pp. 200-202, 2005.
- [10] M.W. Xiao, L.S. Wang, X. Huang, Y.D. Wu, Z. Dang, "Synthesis and characterization of $\text{WO}_3/\text{titanate}$ nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties", Journal of Alloys and Compounds, vol. 470, no. 1-2, 486-491, 2009.
- [11] X. Yu, Y. Guo, L. Xu, X. Yang, Y. Guo, "A novel preparation of mesoporous $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 316, no.1-3, pp. 110-118, 2008.
- [12] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, "Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO_2 by A Modified Sol-Gel Method", Angewandte Chemie, vol. 34, pp. 2014-2017, 1995.
- [13] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Yoshikawa, "Catalysis of Nanocrystalline Mesoporous TiO_2 on Cyclohexene Epoxidation With H_2O_2 : Effects of Mesoporosity and Metal Oxide Additives", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 241, pp. 23-32, 2005.
- [14] N. Koshitani, S. Sakulkhaemaruethai, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, "Preparation of Mesoporous Titania Nanocrystals Using Alkylamine Surfactant Templates", Ceramics International, vol. 32, pp. 829-834, 2006.
- [۱۵] ب. کوزه‌گر کالجی، "بررسی اثر افزودنی‌های Nb_2O_5 و SnO_2 در رفتار فتوکاتالیستی پوشش‌های نانوساختار دی-اکسید تیتانیم بر زیر لایه پرسیلانی"، پایان نامه دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۹۰).
- [16] B.K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, S. Sanjabi, "Photocatalytic evaluation of a titania thin film on glazed porcelain substrates via A TiCl_4 precursor", Reac. Kinet. Mech. Cat., vol. 103, pp. 289-298,
- [1] Q. Wan, T.H. Wang, and J.C. Zhao, "Enhanced photocatalytic activity of ZnO nano tetra pods," Appl. Phys. Lett., vol. 87, no. 8, pp. 083105, 2005.
- [2] V. Parmon, A. Emeline, and N. Serpone, "Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis," International Journal of Photoenergy, Vol. 4, pp. 99-131, 2002.
- [3] H. Gnaser, B. Huber, and C. Ziegler, "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", American Scientific Publisher, Vol. 6, no.1, New York, (2004).
- [4] T.L. Thompson, and J.T. Yates, "Surface Science Studies of the Photo-activation of TiO_2 -New Photochemical Processes", Chem. Rev., vol. 106, pp. 4428-4453, 2006.
- [5] C. Xiaobo and S.S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", Chem. Rev. Vol. 107, no. 7, pp. 2891-2959, 2007.
- [6] O. Carp, C.L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide" Progress Solid State, Chem. Vol. 32, pp. 33-177, 2004.
- [7] S.C. Pillai, P. Periyat, R. George, D.E. McCormack, M.K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, and S.J. Hinder, "Synthesis of high temperature stable anatase TiO_2 photocatalyst", J. Phys. Chem. C, vol. 111, pp. 1605-1611, 2007.
- [8] J.H. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, Z. Jiang, "Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO_2 nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. Journal of Nanoparticle Research, vol. 10, no. 5, pp. 729-736, 2008.
- [9] H.M. Yang, R. Shi, K. Zhang, Y. Hu, A. Tang, X. Li, "Synthesis of WO_3/TiO_2 nanocomposites via sol-gel method.



- [25] C. Yu, G. Li, S. Kumar, H. Kawasaki, and R. Jin, "Stable $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}/\text{TiO}_2$ Composite Nanostructure with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 17, pp. 2847–2852, 2013.
- [۲۶] م. ادیبانی، "بررسی تاثیر آلایش عناصر آهن، گادولینیوم و فسفر بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی و فتوکاتالیستی نانو ذرات تیتانیا"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۹۲).
- [27] L. Ge, M. Xu, M. Sun, and H. Fang, "Low-temperature synthesis of photocatalytic TiO_2 thin film from aqueous anatase precursor sols," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 47–53, 2006.
- [28] P.I. Gouma, M.J. Mills, "Anatase-to-rutile transformation in titania powders. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 3, pp. 619-622, 2001.
- [29] K.N.P. Kumar, D.J. Fray, J. Nair, F. Mizukami and T. Okubo, "Enhanced anatase-to-rutile phase transformation without exaggerated particle growth in nanostructured titania-tin oxide composites. *Scripta materialia*, vol. 57, no. 8, pp. 771-774, 2007.
- [30] S.K. Kulkarni, *Nanotechnology: principles and practices*. Springer, 2105.
- 2011.
- [17] H. Jun, D. Li, J.G. Lu, R. Wu; "Effects on Electronic Properties of Molecule Adsorption on CuO Surfaces and Nanowires"; *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 17120–17126, 2010.
- [18] J.Y. Park, T.H. Kwon, S.W. Koh, and Y.C. Kang; "Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of copper oxide thin films"; *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 32, No.4, pp. 1331-1335, 2011.
- [19] J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng and J. Zhao "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity." *Chemistry of Materials*, vol. 15. pp. 2280-2286, 2003.
- [20] J. Xiao, T. Peng, R. Li, Z. Peng and C. Yan, "Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles." *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 4, pp. 1161-1170, 2006.
- [21] W. Zhou, Q. Liu, Z. Zhu and J. Zhang, "Preparation and properties of vanadium-doped TiO_2 photocatalysts." *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 3, pp. 035301, 2010.
- [22] T.X. Liu, X.Z. Li, and F.b. Li. "Enhanced photocatalytic activity of $\text{Ce}^{3+}\text{-TiO}_2$ hydrosols in aqueous and gaseous phases." *Chemical engineering journal*, vol. 157, no. 2, pp. 475-482, 2010.
- [23] Q. Wan, T.H. Wang, and J.C. Zhao, "Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 8, 2005.
- [24] Y. Hiroshi, H. Shiqeo, and Y. Shoji. "Photocatalytic activities of microcrystalline TiO_2 incorporated in sheet silicates of clay" *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 12, pp. 4833-4837, 1989.