

ستز نانو ذرات کامپوزیتی مزومتخلخل TiO_2 -CuO به روش سل-ژل و بررسی خواص ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مریم احمدی^۱، بهزاد کوزه‌گر کالجی^{۲*}^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران^۲دانشیار و عضو هیات علمی دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران[*b.kaleji@malayeru.ac.ir](mailto:b.kaleji@malayeru.ac.ir)

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 ستز شد. تترابوتیل اورتوتیتانات (TBT)، نیترات مس ۳ آبه 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 (VIS-UV)، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی رویشی (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 XRD MAP EDX حضور اکسید مس، دی‌اکسید تیتانیوم را در نانوکامپوزیت تایید کرد. سطح ویژه (BET) برای نمونه مزومتخلخل تیتانیایی خالص برابر با $285\text{ m}^2/\text{g}$ و کامپوزیت تیتانیا-اکسید مس $163/2\text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. نمونه تیتانیا خالص (T) دارای لبه جذب $365/7\text{ nm}$ با انرژی شکاف نوار eV و نمونه مزومتخلخل تیتانیا-اکسید مس با طول موج لبه جذب 375 nm دارای انرژی شکاف نواری eV $2/30$ می‌باشد. نتایج میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان داد که ذرات تا حدودی آکلومره بوده و اندازه ذرات نمونه کامپوزیتی $15-10\text{ nm}$ می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۷ آذر ۱۳۹۸

پذیرش: ۳۰ مهر ۱۳۹۹

کلیدواژه:

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

۱- مقدمه

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

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



احیاکننده قوی برای مواد باشند. بنابراین تولید الکترون‌ها و حفره‌ها مراکز فعالیت کاتالیست را ایجاد می‌کنند [۱، ۴]. فعالیت فتوکاتالیستی TiO₂ تحت تابش نور ماوراء ببنفس افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و از آنجایی که نور ماوراء ببنفس 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 طیفی TiO₂ را از بخش ماوراء ببنفس به طول موج‌های بلندتر انتقال دهد در این زمینه مفید خواهد بود. جفت کردن TiO₂ به یک ماده 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 نانوذره TiO₂ در معرض نور مرئی قرار می‌گیرد، الکترون‌های واکنشگری تولید می‌کند که می‌توانند از درون نیمه‌هادی به نانوذره TiO₂ غیرفعال انتقال یابند [۸]. با اتصال دو نیمه‌هادی، فعالیت نوری TiO₂ به طول موج‌های نور مرئی گسترش می‌یابد. همچنین اتصال TiO₂ به یک نیمه‌هادی، به دلیل اینکه سطح جدید در انرژی شکاف نواری تیتانیم ایجاد شده، ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره را کاهش می‌دهد [۸].

نیمه‌هادی‌ها و اکسیدهای فلزی رایجی که با TiO₂ جفت می‌شوند عبارتند از: CdS، PW₁₂O₄₀، Cs_xH_{3-x} [۸، ۹، ۱۰، ۱۱]

های موجود، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂=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]. دی‌اکسید تیتانیوم دارای سه فاز آناتاز^۱، روتایل^۲ و بروکیت^۳ است. آناتاز و روتایل ساختار تتراگونال و بروکیت ساختار بلورین اورتورمیک دارد [۳، ۴]. در میان ساختارهای متعدد دی‌اکسید تیتانیوم، آناتاز خصوصیات نوری [۵] و آنتسی باکتریال [۷] و نیز روتایل ثابت ترمودینامیکی بهتری نسبت به دیگر فازها از خود نشان داده‌اند [۵، ۶].

دی‌اکسید تیتانیم نیمه‌رسانای نوع n با انرژی شکاف نواری^۴ حدود ۳ eV است. این مقدار انرژی در ناحیه انرژی نور ماوراء ببنفس (UV)^۵ واقع است. بنابراین جذب نور ماوراء ببنفس (λ < ۴۰۰ nm)^۶ باعث انتقال الکترون از باند ظرفیت^۷ به باند هدایت^۷ و برانگیخته شدن اتم‌های دی‌اکسید 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

^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



توجه به آنالیز XRD که بر روی نمونه‌ها انجام شد، اگرچه هر سه دما فاز مورد نظر (آناتاز) 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 آناتاز 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 می‌باشد: 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 دلایل 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 مزومتلخلخل TiO_2-CuO با روش ساده سل-ژل بدون اضافه کردن افزودنی (سورفکتانت)، سنتز شده و خواص ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی نانو ذرات مزومتلخلخل نمونه‌ها در دماهای مختلف بررسی شده است.

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 دارد، خاصیت فتوکاتالیستی تیتانیا را شدیداً تحت تاثیر قرار می‌دهند. به همین علت محققان به فکر تهیه پودرهای متخلخل با سطح ویژه بسیار بالا افتادند. پس از ساخت پودرهای مزومتلخلخل^۱ برای اولین بار توسط یینگ^۲ و آتونلی^۳ که با استفاده از یک سورفکتانت فسفری تهیه شده، روش‌های مختلفی برای ساخت ذرات مزومتلخلخل ابداع شده است [۱۲]. بر اساس تقسیم بندی IUPAC مواد مزومتلخلخل دارای قطره حفره 2 nm تا 50 nm هستند. از خواص این پودرهای سطح ویژه بسیار بالا و توزیع یکنواخت اندازه حفره‌های درون ذرات است [۱۳]. تجربیات آزمایشگاهی کوشیتانا^۴ و همکاران نشان داده است که تهیه پودرها به صورت مزومتلخلخل خواص فتوکاتالیستی آن‌ها را تا چندین برابر افزایش می‌دهد [۱۴]. فاکتور بلورینگی یکی از فاکتورهای مهم و تاثیرگذار 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 زیرلايه پرسلانی پرداختند.

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

^۱ Mesoporous

^۲ Ying

^۳ Antonelli

^۴ Koshitani

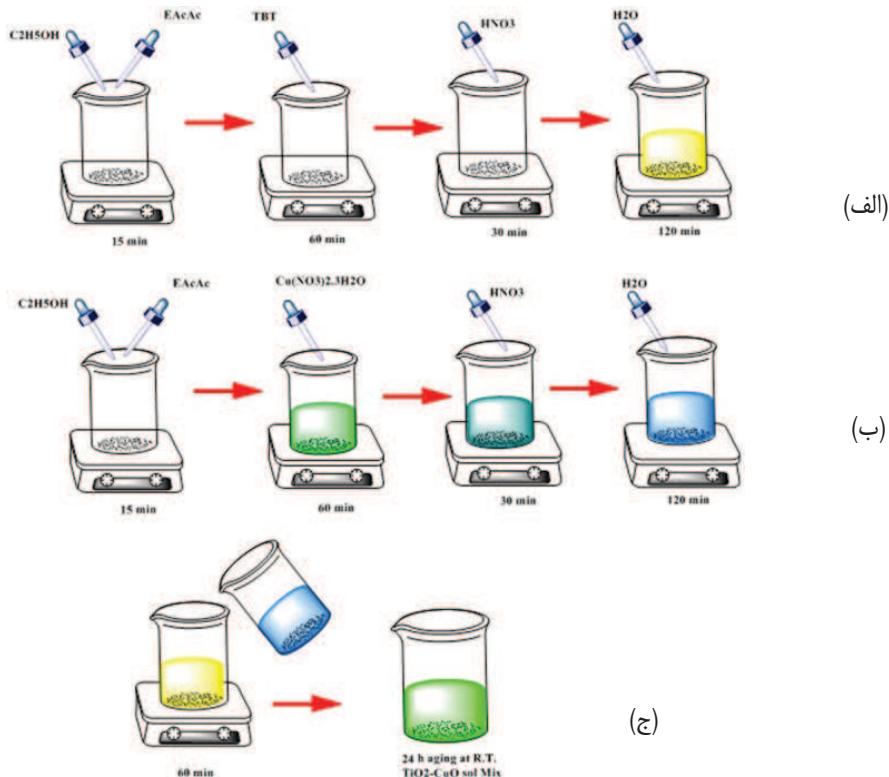


۲- فعالیت‌های تجربی

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 پیش‌ماده 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 $2/5$ میلی لیتر اتیل استواستات با همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد و در مرحله‌ی بعد به میزان $1/10$ مول از پیش‌ماده (آلکوکسید 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-زل: شکل ۱)، از تترابوتیل اورتوتیتانات ($\text{TBT} = \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $M = 130/14 \text{ g/mol}$) به عنوان پیش‌ماده تیتانیوم و اتیل استواستات به عنوان پایدار کننده سل از $(\text{EAcAc}) = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, $M = 130.14 \text{ g/mol}$) 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



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

$$\ln(C_0/C) = Kt \quad (1)$$

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، می‌توان 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].

$$d (\%) = (1 - A_t/A_0) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه، A_0 جذب اولیه محلول آلاییند بدون تابش UV-Vis در لحظه $t_{\text{irr}}=0$ مقدار جذب محلول آلاییند بعد از زمان‌های تابش معین می‌باشد. برای بدست آوردن A_t ، از داده‌های اسپکتروفوتومتری استفاده شده است.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- آنالیز XRD

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

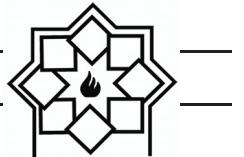
در ادامه، ۰/۴۵ میلی لیتر اسید نیتریک (HNO_3) اضافه شده و در ادامه بعد از ۳۰ دقیقه همزدن، ۱/۸ میلی لیتر آب ۲ بار تقطیر به آن اضافه می‌کنیم و مجدد به مدت ۱ الی ۲ ساعت عملیات همزدن را انجام می‌دهیم و بعد ۲۴ ساعت در محیط آزاد قرار می‌دهیم تا فرآیند هیدرولیز تکمیل شود. در انتهای ۲۴ ساعت استراحت به هردو سل، سل زرد رنگ تیتانیا به همراه سل آبی رنگ اکسید مس به دست می‌آید. 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 همزدن مغناطیسی قرار داده و تحت دمای ۸۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می‌دهیم تا بصورت ژل خشک شده نمایان گردد. سپس نمونه‌های خشک شده را برای عملیات کلسیناسیون به کوره انتقال داده و در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد کلسیناسیون انجام شد. برای مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها، از ماده آلاییند رنگی متیلن بلو (MB، شرکت مرک) جهت تست تخریب به کار برده شد.

۳- روش‌های مشخصه‌یابی 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 $1/54\text{\AA}$ = در محدوده زاویه $2\theta=20-80$ استفاده شد.

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

^۱ X-Ray Diffraction



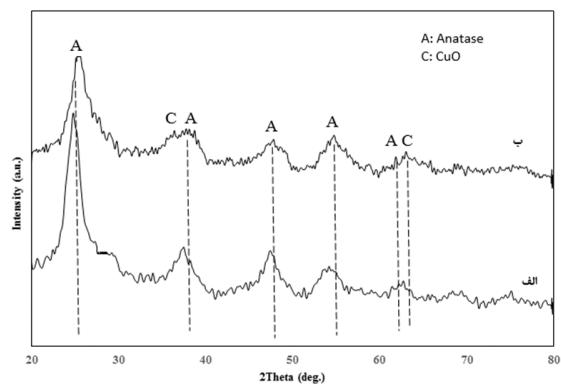
به مدت ۱ ساعت با بزرگنمایی ۲۰۰ هزار را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی، نانوذرات شامل ذرات با ابعاد نانومتری در محدوده ۲۵-۳۰ نانومتر برای ذرات تیتانیای خالص (۳-الف) و در محدوده ۱۰-۱۵ نانومتر برای ذرات کامپوزیتی (۳-ب) می‌باشند. ریز ساختار هر دو نمونه یکنواخت و مورفولوژی ذرات تا حدودی شبیه 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 TiO₂-CuO در مقایسه با ذرات TiO₂ ریزتر هستند. شکل ۴ آنالیز نقشه توزیع عناصر نمونه TC را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود تمام عناصر با هموژینیته بالای در نمونه پخش شده‌اند و همپوشانی خوبی دارند.

۴-۳-۴ آفالیز 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-واجب نیتروژن در شکل ۵ مورد ارزیابی قرار گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده، ایزوترم جذب-واجب نانوذرات سنتز شده بر اساس طبقه‌بندی آیوپاک از نوع IV بوده که بر این اساس ماده سنتزی از نوع مزومتخلخل است [۱۹، ۲۰]. نمودارهای هیسترزیس در شکل ۵-الف شامل مزومتخلخل و ماکرومتشخخل می‌باشد.

حلقه هیسترزیس در نمونه TiO₂ 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 در زوایای بلوری $\frac{2\pi}{3}$ و $\frac{1}{3}\frac{2\pi}{3}$ با صفحات بلوری به ترتیب (101) ، (481) و (621) از فاز آناتاز می‌باشد.

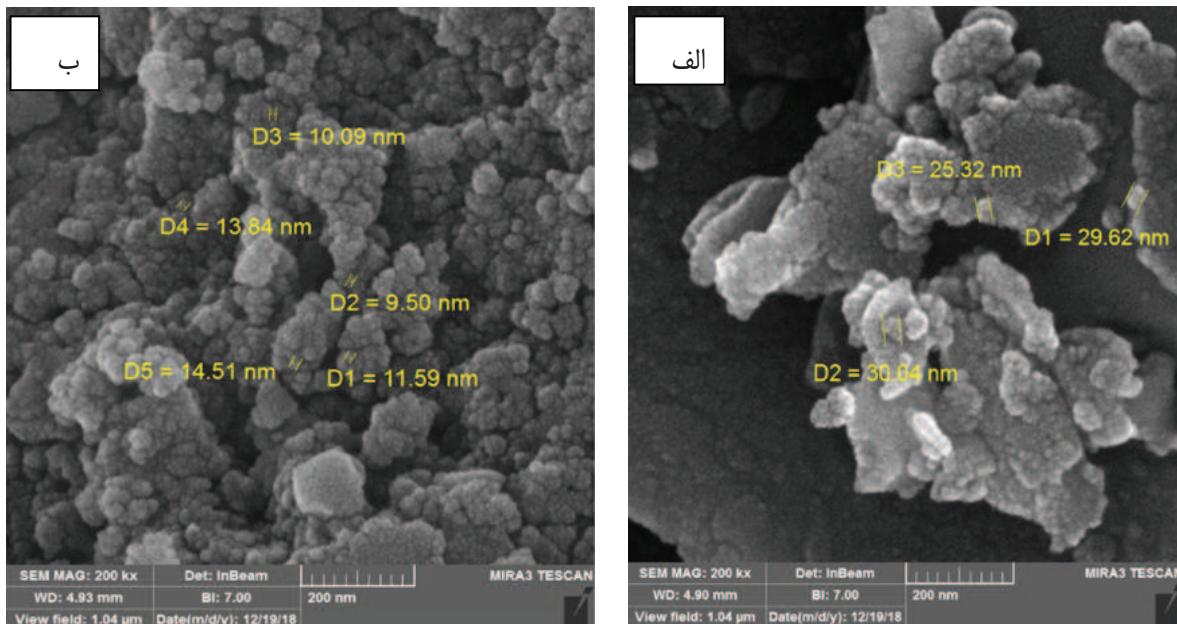
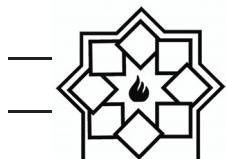


شکل ۲-الگو پراش اشعه ایکس (الف) نمونه دی اکسید تیتانیوم (ب) نانوکامپوزیت TiO₂ - CuO کلسینه شده در دمای ۳۵۰ °C به مدت ۱ ساعت.

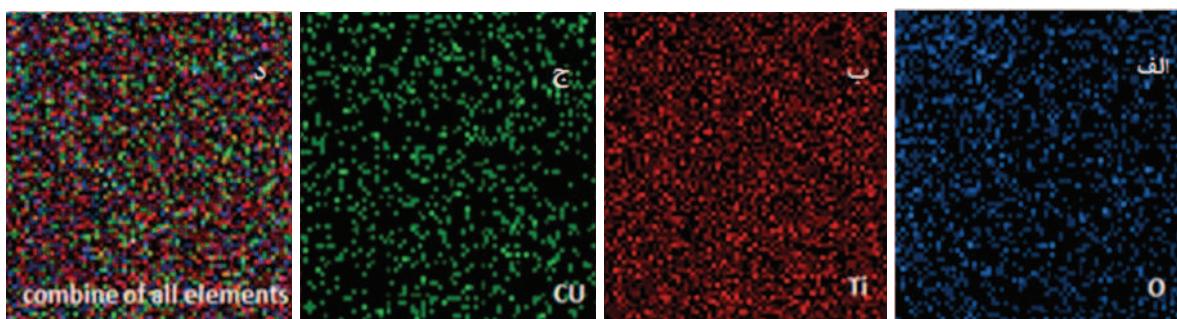
الگوی پراش اشعه ایکس در نمونه نانوکامپوزیت TiO₂_CuO (۲-ب) علاوه بر حضور فاز آناتاز با شدت کمتر نسبت به نمونه خالص تیتانیا، پیک‌های مربوط به اکسید مس در زوایای بلوری $\frac{2\pi}{3}$ و $\frac{1}{3}\frac{2\pi}{3}$ با صفحات بلوری به ترتیب $(11\bar{1})$ و $(\bar{1}1\bar{1})$ تشکیل شده که با کارت مرجع با شماره ۴۸-۱۵۴۸ مطابقت دارد.

۴-۲-۴ میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل FESEM میدانی

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نانوذرات تیتانیای خالص (۳-الف) و نانوذرات کامپوزیتی - TiO₂-CuO (۳-ب) کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد



شکل ۳- (الف) نانوذرات TiO_2 - CuO کلسینه شده در دمای 350°C درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت.



شکل ۴- آنالیز عنصری مربوط به نانوکامپوزیت مزومتخلخل TiO_2 - CuO : (الف) توزیع عنصر O، (ب) توزیع عنصر Ti، (ج) توزیع عنصر Cu، (د) ترکیب همه عناصر.

اندازه $2\text{-}50\text{ nm}$ است [۲۰، ۲۱]. همچنین ایزوترم واجذب برای اندازه‌گیری توزیع اندازه حفرات با استفاده از روش BJH تبیین 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^۱ نوع H4 است که نشان دهنده حضور درصد بالاتری از حفرات مزومتخلخل با اندازه $2\text{-}50\text{ nm}$ و درصد کمتری حفرات ماکромتخلخل است. همچنین در شکل ۵-ج حلقه هیستوزیس در نمونه TC از نوع H2 نشان دهنده حضور حفرات مزومتخلخل با

^۱ Barret-Joyner-Halende

^۱ Brunauer, Deming, Deming, and Teller

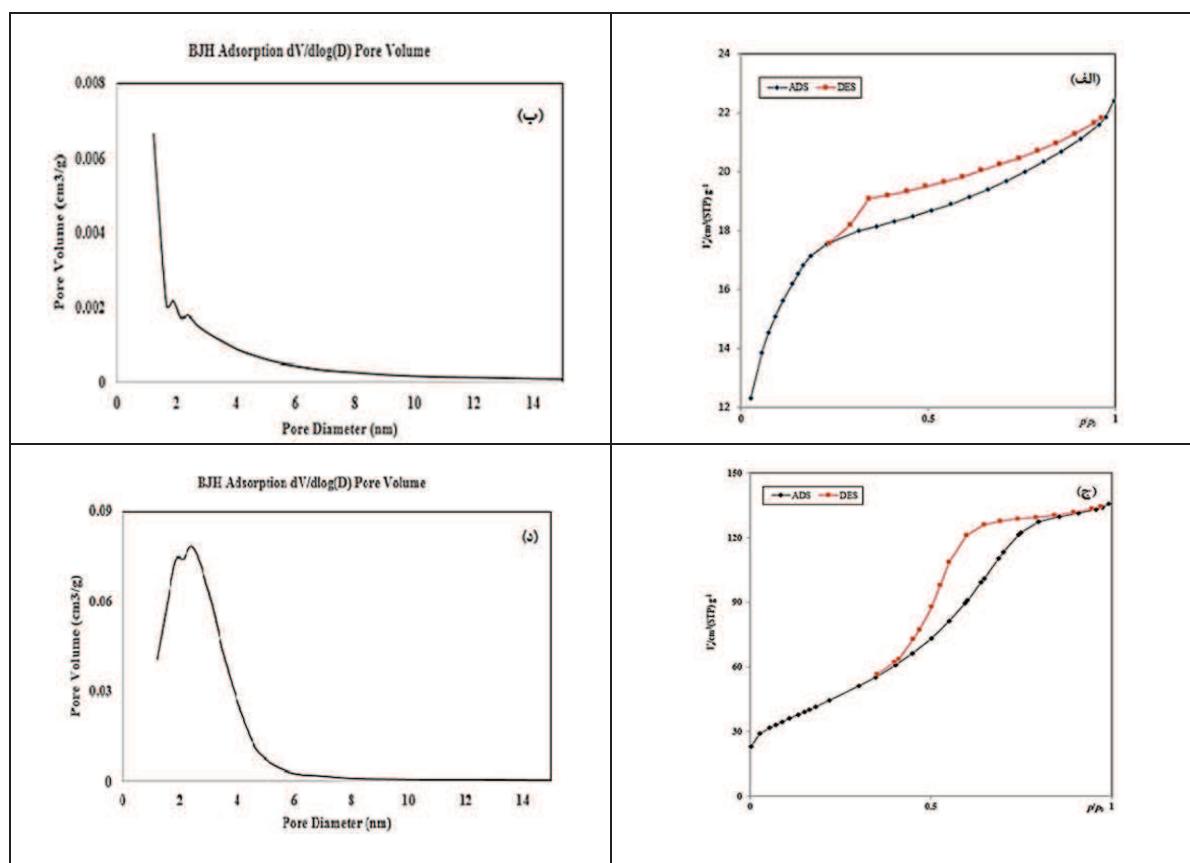


۴-۴- از رژی شکاف نواری (Eg=Band gap Energy)

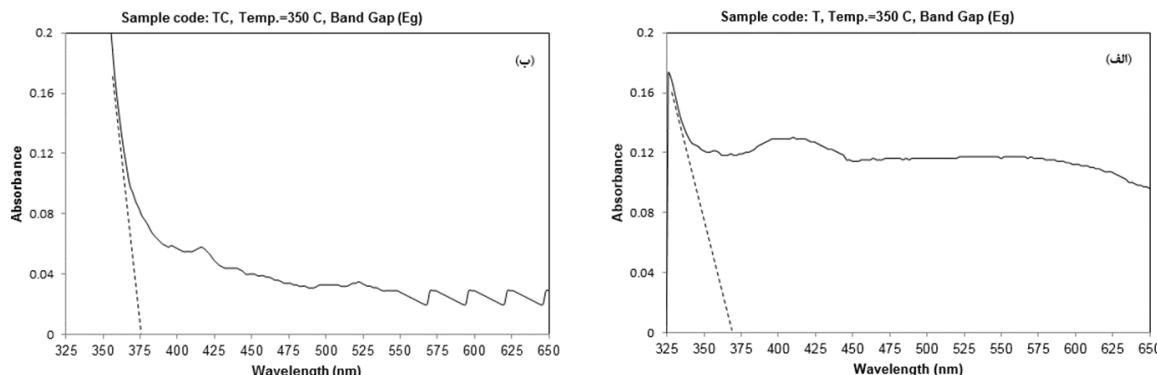
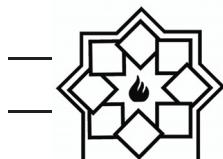
همانطور که قبلاً ذکر شد، با اتصال دو نیمه‌هایی به صورت کامپوزیت به دلیل افزایش جای خالی و نواقص سطحی، یک سطح شکاف جدید در کامپوزیت ایجاد می‌شود. در شکل ۶ طیف جذبی دو نمونه T (الف) و TC (ب) کلسینه شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. نمونه TC دارای لبه جذب بالاتری نسبت به نمونه T بوده و متناظر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

یک حلقه هیسترزیس 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 هیسترزیس بازتر می‌شود.

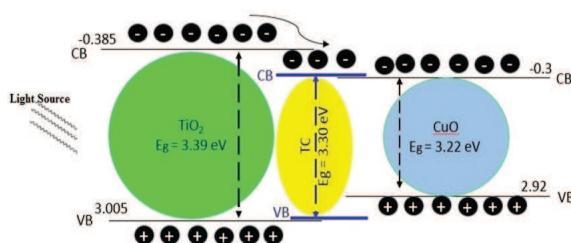
قطر متوسط حفرات نانو ذرات تیتانیای خالص (شکل ۵-ب) و نانو ذرات کامپوزیتی (شکل ۵-د) به ترتیب $2/228$ نانومتر و $5/144$ نانومتر می‌باشد. طبق شکل ۵، سطح ویژه برای نمونه مزو متخلخل تیتانیای خالص برابر با $60/285 \text{ m}^2/\text{g}$ و کامپوزیت تیتانیا - اکسید مس $2/163 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد.



شکل ۵- (الف) ایزوترم جذب-واجذب نمونه TiO_2 (ب) منحنی توزیع اندازه حفرات نمونه TiO_2 (ج) ایزوترم جذب-واجذب نمونه TiO_2 - CuO (د) منحنی توزیع اندازه حفرات نمونه TiO_2 - CuO



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



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

۴-۵- بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات مزومتلخلخل

شکل ۸ درصد تخریب آلاینده متیلن بلو در حضور نانوذرات 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 رابطه‌ی ۳، انرژی شکاف نواری مربوط به نمونه‌ها محاسبه شده است.

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 نانو کامپوزیت مزو متخلخل TiO_2-CuO را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه‌های ۴ و ۵ محاسبه شده‌اند. انرژی نوار ظرفیت، X الکترونگاتیویته‌ی TiO_2 ($X=5/81$) مقدار ثابت الکترون آزاد ($E_e=4/5$ eV) انرژی شکاف نواری بر حسب الکترون‌ولت، E_{CB} انرژی نوار رسانش می‌باشد [۲۵].

$$E_g \text{ (eV)} = 1240 / \lambda_{edge} \text{ (nm)} \quad (3)$$

$$E_{VB} = X - E_e + (0.5) E_g \quad (4)$$

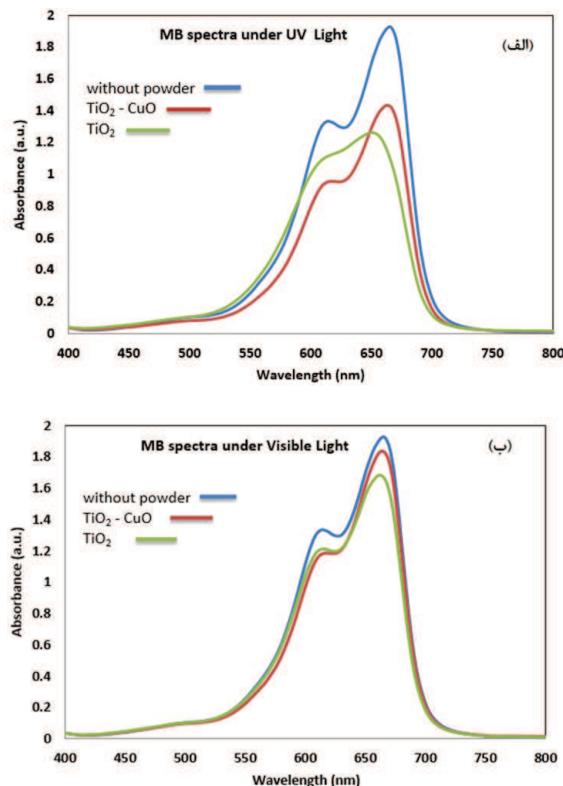
$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (5)$$



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 آلایینده 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 TiO₂ خالص براحتی بلوری شده اما نمونه CuO TiO₂ بطور کامل بلوری نشده، به همین دلیل علی رغم سطح ویژه بالاتر، درصد تخریب کمتری دارد.

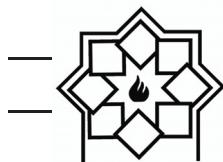
مساحت سطح مخصوص (سطح ویژه) فاکتور مهمی در به دست آوردن کارایی بیشتر خاصیت فتوکاتالیستی است، هرچه سطح ویژه بیشتر باشد در واقع اندازه ذرات کوچکتر می باشد، که این ریز بودن ذرات باعث کاهش ترکیب زوج الکترون- حفره می شود و در نتیجه اثر فتوکاتالیستی افزایش می یابد [۲۷].

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).



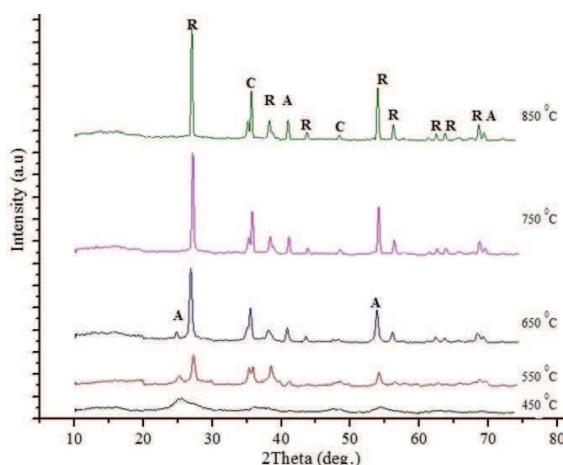
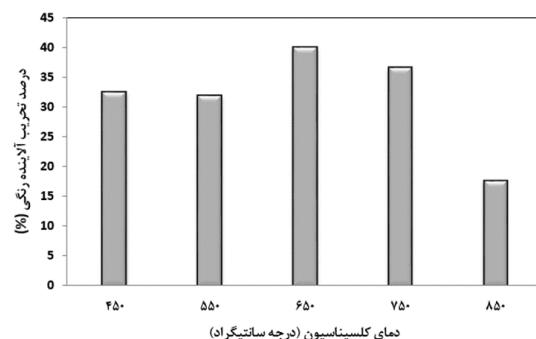
شکل ۸- تجزیه فتوکاتالیستی MB در حضور تیتانیا و کامپوزیت تیتانیا اکسید مس (الف) تحت تابش نور فرابنفش، (ب) تحت تابش نور مرئی.

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 TiO₂- CuO نسبت به تیتانیا TiO₂- CuO نسبت به نمونه تیتانیا ریزتر و کمتر باشد که دلیل بر افزایش انرژی شکاف نواری می باشد، اما در نمونه TiO₂- CuO موقعیت قرار گیری باندهای طرفیت 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(min) ⁻¹	% تخریب آلاینده	K(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 ۱h (A: آناتاز، 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.

۶-۴- 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 آناتاز 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 آناتاز کاسته شده و در مقابل پیک های مربوط به فاز روتایل شدت پیدا بیشتری یافته است. در واقع افزایش دما استحالة فازی آناتاز به روتایل را تسريع کرده است [۲۸].

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



فاز دی اکسید تیتانیوم (آناتاز)، اکسید مس را نشان می‌دهد. با افزایش دما از شدت پیک‌های مربوط به فاز آناتاز کاسته شده و در مقابل پیک‌های مربوط به فاز روتایل شدت پیدا کرده‌اند، در واقع افزایش دما استحاله فازی آناتاز به روتایل را تسريع کرده است. طبق نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مورفولوژی ذرات به صورت کروی و محدوده اندازه ذرات ۳۰-۲۰ 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 می‌باشد. اما همانطور که ذکر شد به دلیل اینکه فاكتور بلورینگی یکی از فاكتورهای مهم و تاثیرگذار بر فرآیند فتوکاتالیستی بوده، احتمالاً نمونه TiO₂- 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 $163/2\text{m}^2/\text{g}$ می‌باشد. نمونه تیتانیا خالص (T) دارای انرژی شکاف نواری $3/39\text{ eV}$ و نمونه مزومتخلخل تیتانیا- اکسید مس دارای انرژی شکاف نواری $3/30\text{ eV}$ در دمای 350°C درجه سانتیگراد می‌باشد. بهترین شرایط فتوکاتالیستی مربوط به نمونه TC کلسینه شده در دمای 650°C کمترین مقدار درصد تجزیه شدن مربوط به نمونه TC کلسینه شده در دمای 850°C می‌باشد. علت این کاهش شدید در نمونه 850°C - TC احتمالاً به خاطر افزایش بیش از حد رشد ذرات می‌باشد 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- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانو ذرات مزومتخلخل TiO₂ خالص و کامپوزیتی O_x-CuO با روش سل ژل سترنز شد. نتایج حاصل از XRD مربوط به نمونه CuO- TiO₂ حضور دو



Journal of Alloys and Compounds, vol. 398, no. 1–2, pp. 200–202, 2005.

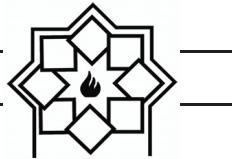
- [10] M.W. Xiao, L.S. Wang, X. Huang, Y.D. Wu, Z. Dang, "Synthesis and characterization of WO_3 / titanate nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, no. 1–2, 486–491, 2009.
- [11] X. Yu, Y. Guo, L. Xu, X. Yang, Y. Guo, "A novel preparation 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. 829–824, 2006.

[۱۵] ب. کوزه‌گر کالجی، "بررسی اثر افزودنی‌های Nb_2O_5 در رفتار فتوکاتالیستی پوشش‌های نانوساختار دی-اکسید تیتانیم بر زیر لایه پرسلانی"، 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,

مراجع

- [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 Au₂₅(SR)₁₈/TiO₂ Composite Nanostructure with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 17, pp. 2847–2852, 2013.
- [26] م. ادیانی, "بررسی تاثیر آلایش عناصر آهن، گادولینیوم و فسفر بر روی خواص فیزیکی، شیمیابی 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 Ce³⁺-TiO₂ 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 TiO₂ incorporated in sheet silicates of clay" *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, no. 12, pp. 4833-4837, 1989.