

## تهیه، شناسایی و بررسی ویژگی های فوتوکاتالیتیکی نانوذرات TiO<sub>2</sub>-ZnO

حمیدرضا آقابزرگ<sup>1</sup>، سیده نسترن تقدیمی پور<sup>2\*</sup> و حسین آقابزرگ<sup>2</sup>

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

دریافت: فروردین 1390، بازنگری: اردیبهشت 1390، پذیرش: خرداد 1390

**چکیده:** تیتانیم دی اکساید به دلیل قابلیت های کاربردی آن مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار دارد. نانوذرات TiO<sub>2</sub> به عنوان یک فوتوکاتالیست مناسب برای از بین بردن گروهی از آلاینده های آلی مطرح شده اند. دوپه کردن TiO<sub>2</sub> ... Ag Cu Fe ... موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیتیکی این ترکیب می شود. در این کار پژوهشی نانوذرات ZnO-TiO<sub>2</sub> ZnO تهیه شده اند و فعالیت فوتوکاتالیتیکی آن ها مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذرات تهیه شده با روش های پراش پرتو X (XRD) تجزیه عنصری (EDX) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شده اند. نتیجه های به دست آمده از الگوهای پراش پرتو X نمونه های تهیه شده نشان می دهد که دوپه شدن TiO<sub>2</sub> ZnO ZnO TiO<sub>2</sub> به خوبی انجام شده است. تصویرهای SEM نمونه ها نشان می دهند که نانوذرات تهیه شده از همگونی خوبی برخوردارند و اندازه ذرات در تمام نمونه ها کمتر از 100 nm. همچنین با افزایش نسبت ZnO اندازه نانوذرات افزایش می یابد که این موضوع با الگوهای پراش پرتو X آن ها نیز هم خوانی دارد. فعالیت فوتوکاتالیتیکی بیشتری را نسبت به ZnO TiO<sub>2</sub> خالص در تخریب فنل تحت UV

**واژه های کلیدی:** تیتانیا، روی اکساید، فوتوکاتالیست، فنل.

### مقدمه

تیتانیم اکساید از جمله ترکیب هایی است که برای تجزیه آلاینده ها از محیط زیست به کار گرفته می شود. در این راستا از گونه های شیمیایی متفاوتی برای افزایش فعالیت تیتانیم دی اکساید استفاده Pt/TiO<sub>2</sub> [1-4]. در یک کار پژوهشی نانوکامپوزیت

درسال های اخیر نانو ساختارها به دلیل کاربردهای پر اهمیتشان توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. از کاربردهای فوتوکاتالیتیکی این ترکیب ها رفع آلودگی از محیط زیست است.

[2]. آن‌ها نشان دادند که وجود پلاتین موجب افزایش فعالیت تیتانیم دی‌اکساید شده است. این نانوکامپوزیت به عنوان یک فوتوکاتالیست و یا فوتوالکتروُد شناخته شده است. همچنین ویژگی نوری مرتبط با فیلم تیتانیم دی‌اکساید بهینه شده به روش Pt Au Ag Pd -

[2]. آماده سازی و شناسایی نانوکامپوزیت Ag/TiO<sub>2</sub> تهیه شده به روش سل-ژل، با به کار بردن تیتانیم ایزوپروپوکساید و نقره نیترات در محلول ایزوپروپانول به همراه دی اتانول آمین با غلظت‌های متنوعی از Ag [2]. Zhangetal و همکارانش گزارش کردند که

افزایش فعالیت کاتالیتیکی TiO<sub>2</sub> Fe(III) عمده بستگی به اندازه نانوکاتالیست های TiO<sub>2</sub> [3]. در کار پژوهشی دیگری که توسط Jin Young Kim و همکارانش CdSe 2009

برای پیل های نوری TiO<sub>2</sub> [4]. آن‌ها به کارگیری نانوکامپوزیت های CdSe-TiO<sub>2</sub> به عنوان افزایش دهنده بازده الکترون تزریقی CdSe به فوتوالکترودهای TiO<sub>2</sub>

پیل های نوری گزارش کرده اند [4]. در این کار پژوهشی، نانوذرات ZnO-TiO<sub>2</sub> ZnO TiO<sub>2</sub> روش آب گرمایی تهیه و فعالیت فوتوکاتالیتیکی آن‌ها به وسیله تخریب فوتوکاتالیتیکی فنل که یکی از آلاینده های صنایع نفتی

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه ها

مواد مورد استفاده برای تهیه نمونه ها شامل تیتانیم تتراکلراید (99٪)، روی نیترات چهار آبه (98/5٪)، آمونیم هیدروکساید (98٪) و ماده به کار گرفته شده در انجام آزمایش های فوتوکاتالیتیکی فنل (99٪) بود که تمامی آن‌ها ساخت شرکت مرک هستند. همچنین در جریان سنتز نمونه ها از اتوکلاو فولادی ضدزنگ با جداره داخلی تفلونی ساخت ایران استفاده شد. نمونه های سنتز شده

به وسیله پراش پرتو X با به کارگیری یک دستگاه دیفرانکتومتر (XRD) ساخت شرکت فیلیپس مدل PW1800 و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس مجهز به سیستم تجزیه عنصری (EDX) شناسایی شدند. برای بررسی ویژگی های فوتوکاتالیتیکی نمونه ها از دستگاه طیف سنج UV 480c-Unico

تهیه نانوذرات ZnO-TiO<sub>2</sub> با نسبت های متفاوت مولی نانوکامپوزیت های ZnO-TiO<sub>2</sub> با روش آب گرمایی تهیه شدند، به این صورت که ابتدا مقدار معینی (جدول 1) روی نیترات چهار آبه در حداقل مقدار آب مقطر حل شد. سپس این محلول به تدریج به مقدار معینی (جدول 1) محلول تیتانیم تتراکلراید تحت اتمسفر نیتروژن افزوده شد. حضور گاز نیتروژن از آبکافت تیتانیم تتراکلراید جلوگیری می کند. سپس pH

استفاده از محلول آمونیم هیدروکساید به حدود 8/5. برای این کار آمونیم هیدروکساید به صورت قطره قطره به محلول به دست آمده که در حال هم خوردن بود، افزوده شد. در مرحله ی بعد این مخلوط برای مدت دو ساعت در دمای اتاق به طور کامل هم زده شد تا مخلوط سفید رنگ و یکنواختی به دست آید. پس از آن، این مخلوط دوغابی شکل برای مدت 25 °C 130 در اتوکلاو فولادی ضد زنگ با جداره داخلی تفلونی قرار داده شد. سپس مخلوط به دست آمده صاف و با مقدار زیادی آب pH محلول زیر صافی به 7

کار برای تهیه نانوکامپوزیت های ZnO-TiO<sub>2</sub> 18 110°C خشک شد. این 100:0 / 90:10 / 50:50 / 10:90 / 0:100

کلسینه کردن نانوکامپوزیت ZnO-TiO<sub>2</sub> با نسبت مولی 50:50 کلسینه ZnO-TiO<sub>2</sub> 50 : 50

شد. به این ترتیب که ابتدا نانوذرات در دمای 150°C شدند و پس از یک ساعت، دمای کوره با سرعت 2 گراد در دقیقه به 800°C رسانده شد. پس از یک ساعت نمونه تا دمای اتاق خنک شد

1 مقادیرهای استوکیومتری  $TiCl_4$  برای تهیه نانوکامپوزیت های  $ZnO-TiO_2$

ZnO :TiCl	(g) TiCl	(g) (Zn(NO	
0 : 100	-	2/614	A
10 : 90	1/189	2/352	B
50 : 50	1/897	2/614	C
90 : 10	1/707	0/261	D
100 : 0	1/897	-	F

10 : 90 سنتز شده را نشان می دهد. همان طور که می بینیم این دو الگو نیز از هم خوانی خوبی برخوردار هستند. با توجه به الگوی [5] و مقایسه این الگوها با آن، می توان نتیجه گرفت که در این نمونه ها فاز  $TiO_2$  به طور خالص وجود دارد. بنابراین، دوپه  $TiO_2$  ZnO

بررسی الگوی پراش پرتو X نانوکامپوزیت  $ZnO-TiO_2$  کلسینه شده با نسبت مولی 50 : 50

X نانوکامپوزیت  $ZnO-TiO_2$

(50 : 50) کلسینه شده در شکل 2 ارایه شده است. از مقایسه ی این الگو با الگوی مرجع [6] می توان نتیجه گرفت که در اثر کلسینه شدن مخلوطی از  $TiO_2$  و  $Zn_2TiO_4$  روتیل و  $TiO_2$  آمده است (شکل 3).

ریخت شناسی نانوذرات  $ZnO-TiO_2$  سنتز شده با نسبت های متفاوت

شکل های 4 5 6 تصویرهای SEM

$ZnO-TiO_2$  سنتز شده را با نسبت های متفاوت روی اکساید به تیتانیا، به ترتیب شامل 10 : 90 50 : 50 90 : 10 می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، در تمام نمونه ها اندازه نانوذرات سنتز شده کمتر از 100 نانومتر است. با افزایش ZnO در نمونه ها، اندازه نانوذرات مربوط بزرگ تر می شود. هم چنین در تصویر SEM  $ZnO-TiO_2$  50 : 50 حالت های آمورف نیز دیده می شود که با الگوی پراش پرتو X این نمونه سازگار است.

آماده سازی نمونه ها برای بررسی ویژگی های فوتوکاتالیتیکی آن ها

برای بررسی ویژگی های فوتوکاتالیتیکی نانوکامپوزیت های تهیه شده، مقدار 0/05 100 میلی لیتر از

100 دقیقه تحت لامپ UV

40 10 دقیقه یک بار از مخلوط نمونه گیری و پس از جداسازی کاتالیست به وسیله سانتریفیوژ، میزان جذب UV-Vis

نتیجه ها و بحث

بررسی الگوهای پراش پرتو X نانوذرات تهیه شده

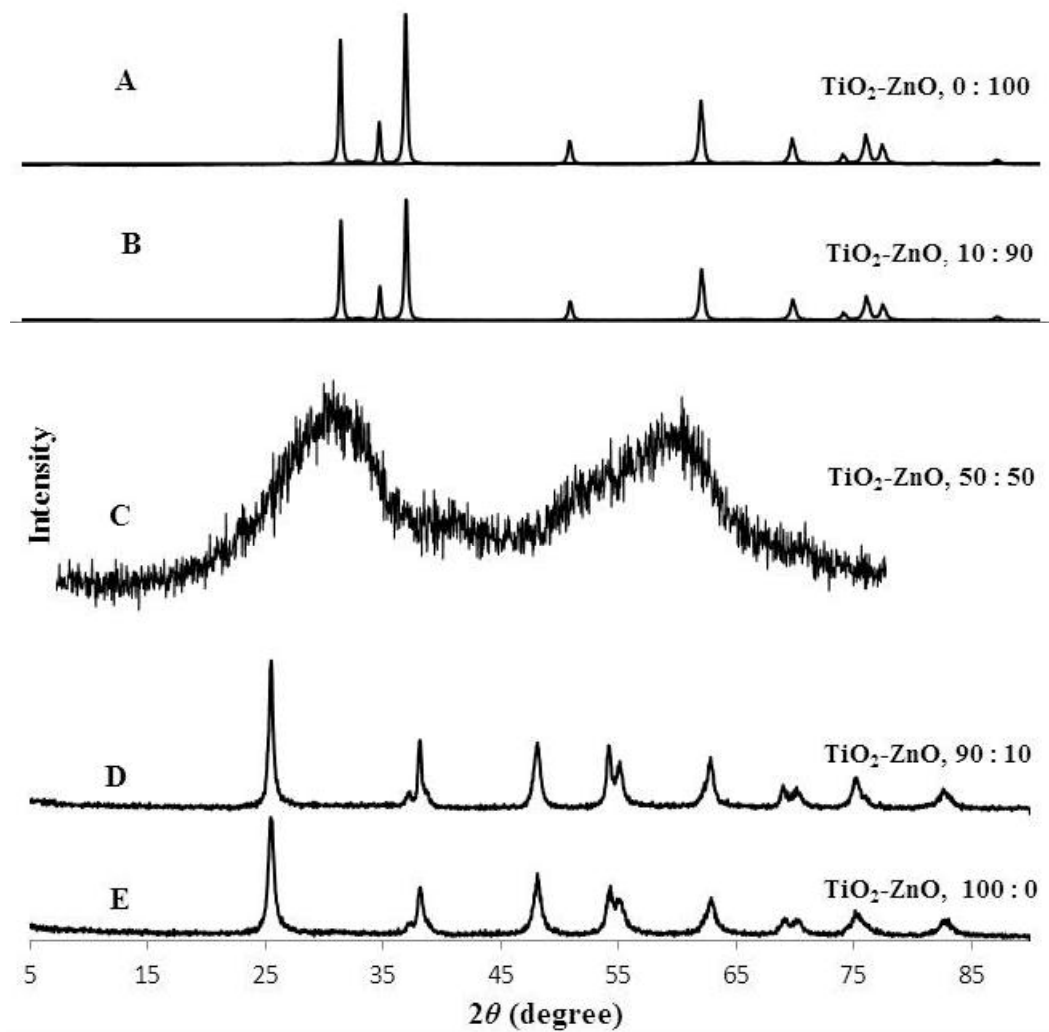
شکل های  $A_1$   $B_1$  X

$ZnO$  10 : 90  $ZnO-TiO_2$

نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود این الگوها از هم خوانی خوبی برخوردار هستند. با توجه به این الگوها می توان نتیجه گرفت که دوپه شدن  $TiO_2$  ZnO

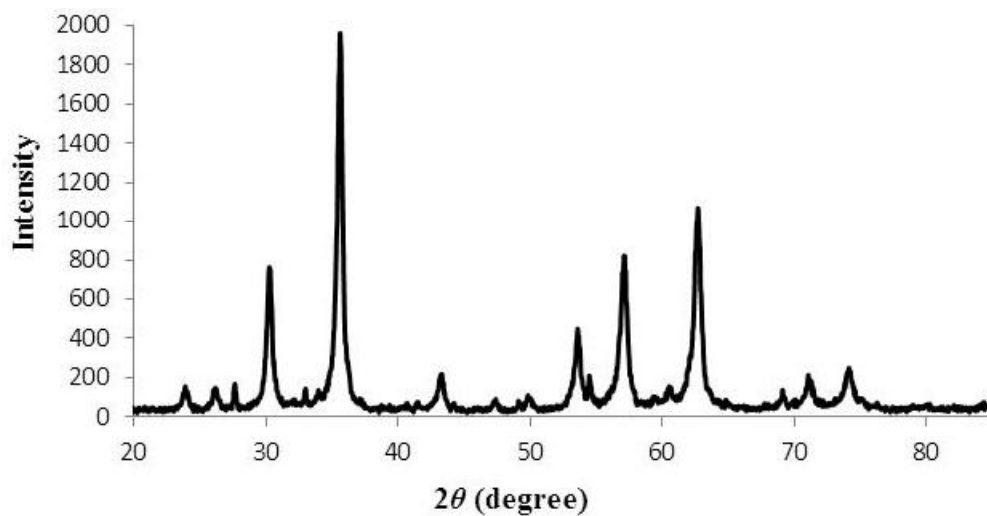
شکل  $C_1$  X  $ZnO-TiO_2$

50 : 50 را نشان می دهد. این الگو حاکی از آن است که درجه بلورینگی نمونه مورد نظر بسیار پایین است. بنابراین، تنها می توان ادعا کرد که نانوکامپوزیتی از دو ترکیب  $TiO_2$  ZnO تشکیل شده است. شکل  $E_1$   $D_1$   $ZnO-TiO_2$   $TiO_2$  X

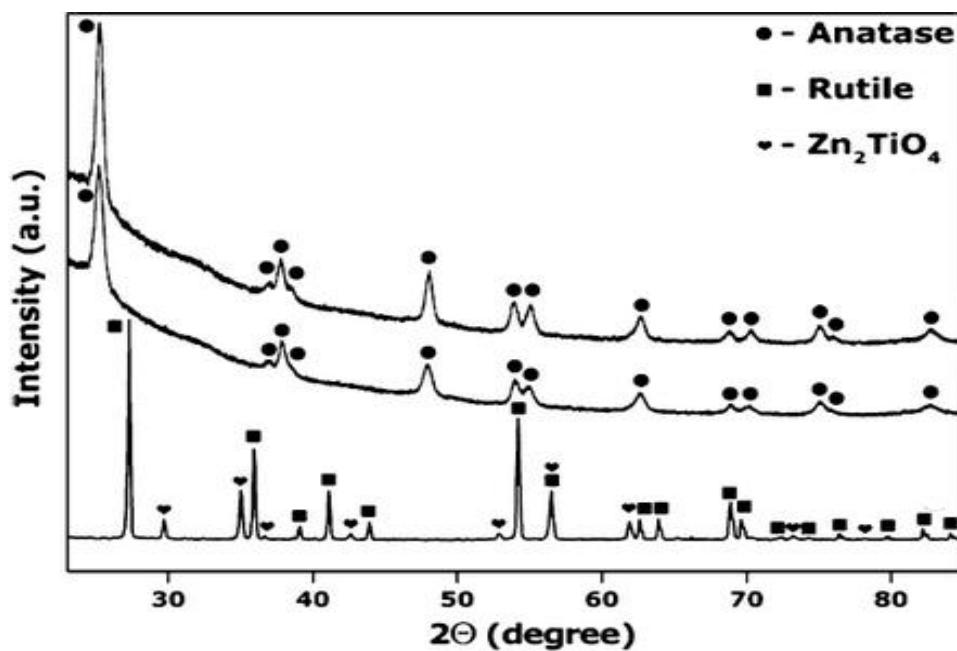


TiO<sub>2</sub>-ZnO X

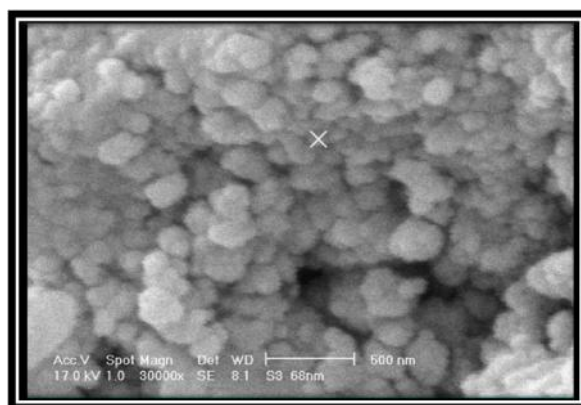
شکل 1



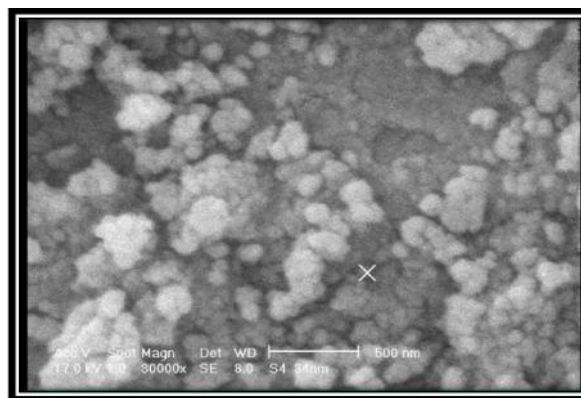
شکل 2 X نانو کامپوزیت کلسینه شده  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  50 : 50



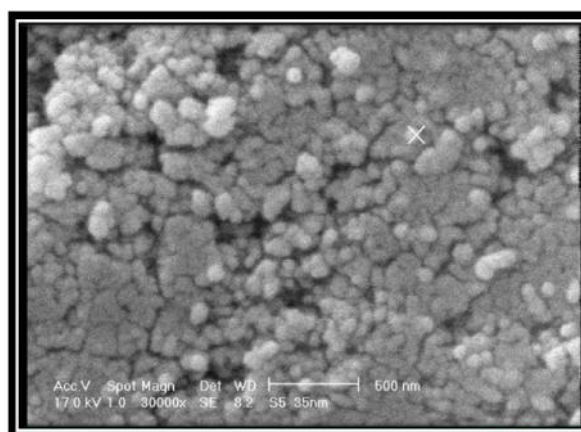
شکل 3  $\text{TiO}_2$  (JCPDS No: 21-1272) و  $\text{TiO}_2$  روتیل (JCPDS No: 21-1276) و  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (JCPDS No: 25-1164)



شکل 4 تصویر SEM ZnO-TiO<sub>2</sub> 10 : 90



شکل 5 تصویر SEM ZnO-TiO<sub>2</sub> 50 : 50



شکل 6 تصویر SEM ZnO-TiO<sub>2</sub> 90 : 10

10:90 (ZnO-TiO<sub>2</sub>)

2 3 4 مقایسه شده است. 50:50 90:10

همان گونه که مشاهده می شود نتیجه های تجربی به دست آمده

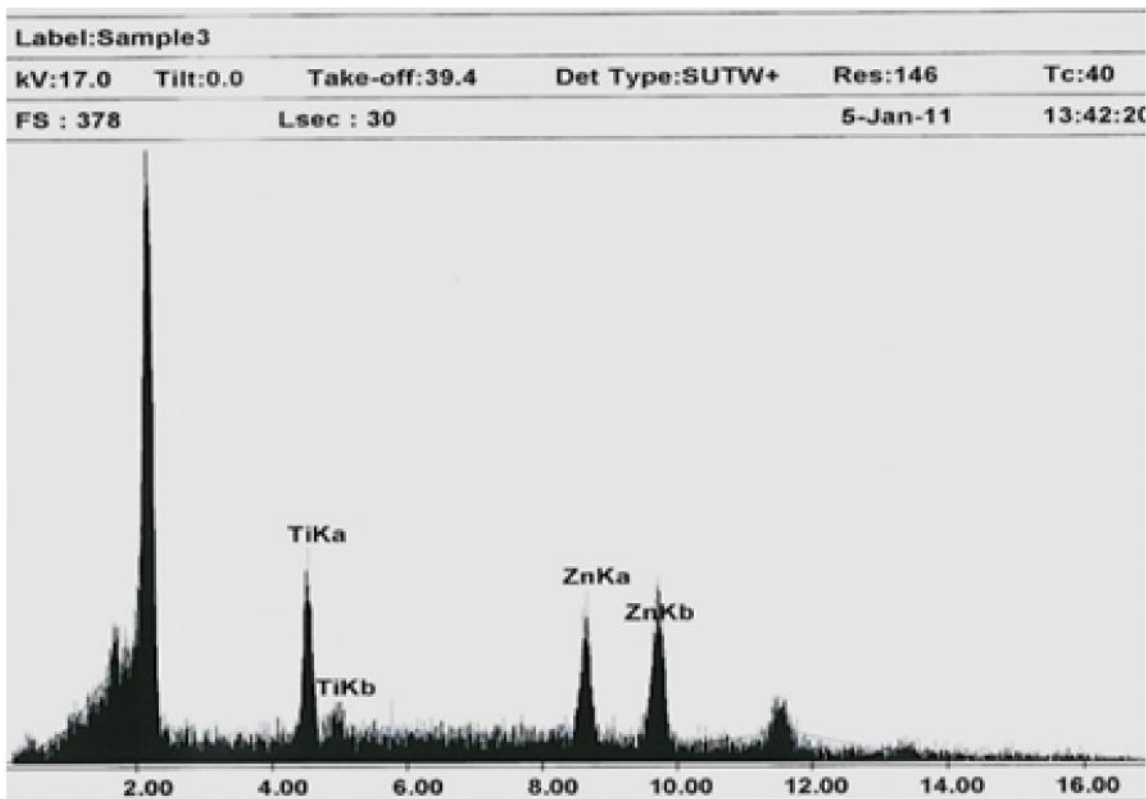
تجزیه عنصری نانوذرات ZnO-TiO<sub>2</sub> تهیه شده

شکل های 7 8 9 طیف های EDX

را نشان می دهد. این طیف ها وجود عنصرهای مورد نظر در این

نمونه ها را تأیید می کند. هم چنین نتیجه تجزیه عنصری به

دست آمده به وسیله EDX



10:90

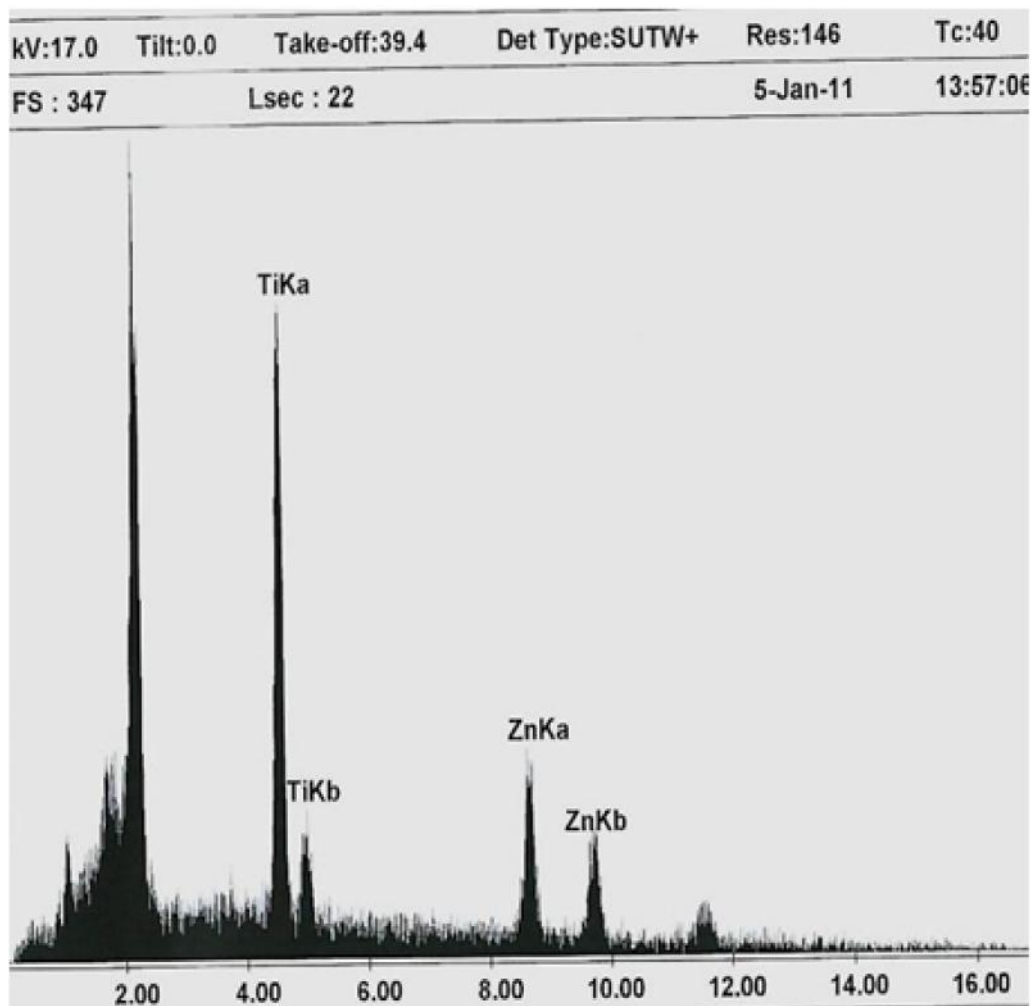
ZnO-TiO<sub>2</sub>

شکل 7 طیف EDX

10:90

2 مقایسه مقدار نظری و تجربی تیتانیم و روی در نانوذرات ZnO-TiO<sub>2</sub>

(%Wt)	(%Wt)	
33	31	Ti
67	69	Zn

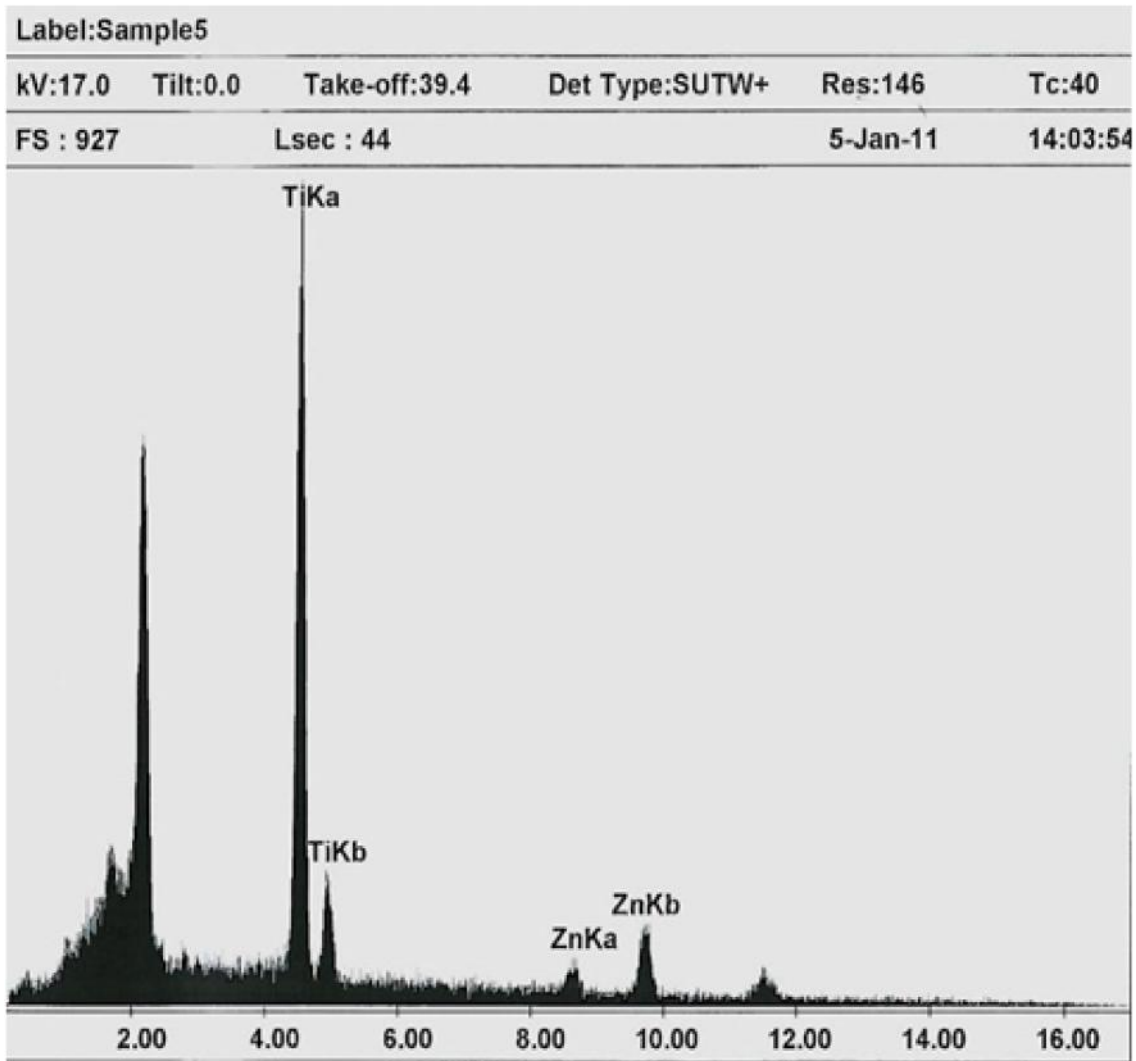


50 : 50                      ZnO-TiO<sub>2</sub>                      شکل 8 طیف EDX

50 : 50                      3 مقایسه مقدار نظری و تجربی تیتانیوم و روی در نانوذرات ZnO-TiO<sub>2</sub>

(%Wt)	(%Wt)	
42	41	Ti
58	59	Zn





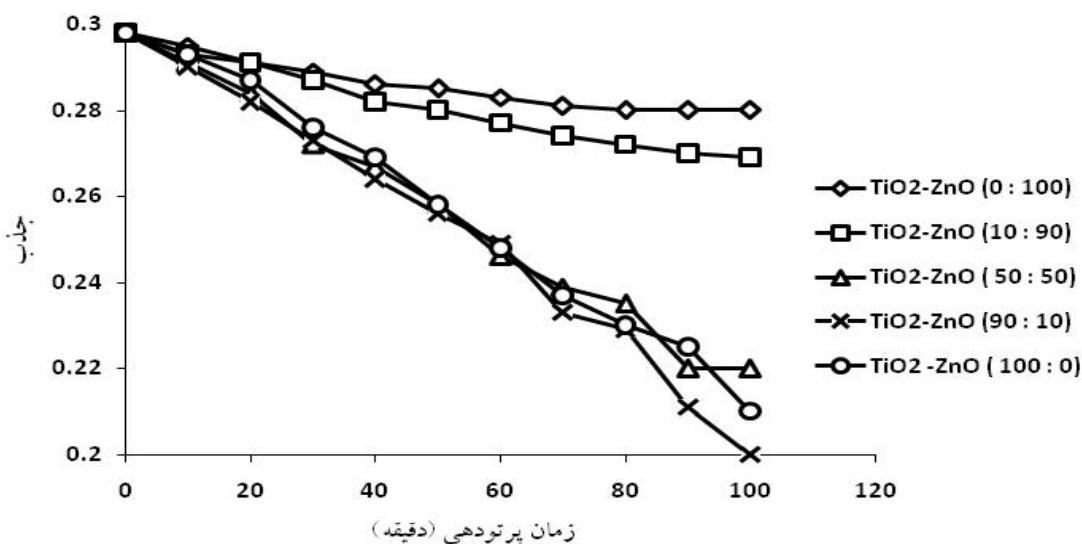
90 : 10 ZnO-TiO<sub>2</sub> EDX طیف شکل 9

90 : 10 ZnO-TiO<sub>2</sub> مقایسه مقدار نظری و تجربی تیتانیوم و روی در نانوذرات

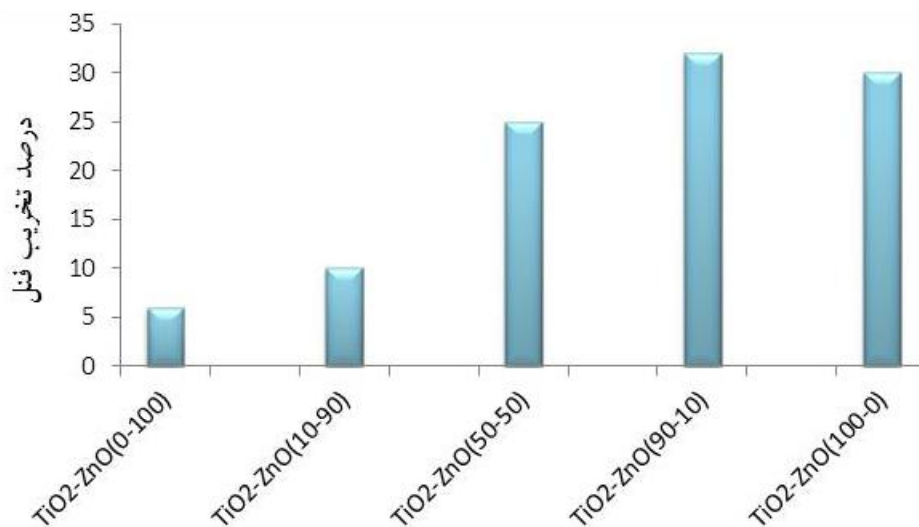
(%Wt)	(%Wt)	
83	86	Ti
17	14	Zn

بنفش در شکل های 10 و 11 خلاصه شده است. همان گونه که در این شکل ها مشاهده می شود، نمونه  $ZnO-TiO_2$  90:10 بیشترین فعالیت فوتوکاتالیتیکی را در تخریب فنل 0 : 100  $ZnO-TiO_2$  10 : 90 کمترین فعالیت فوتوکاتالیتیکی را در تخریب فنل از خود

رفتارهای فوتوکاتالیتیکی نمونه های سنتز شده آزمون های مربوط به رفتار فوتوکاتالیتیکی نانوذرات سنتز شده بر اساس روش ارایه شده در بخش تجربی انجام پذیرفت. نتیجه بررسی فعالیت فوتوکاتالیتیکی نانوذرات  $ZnO-TiO_2$  10:90 0:100 50:50 90:10 100:0 در تخریب فنل تحت تابش پرتو ماورای



شکل 10 TiO<sub>2</sub>-ZnO UV زمان پرتو دهی (دقیقه)



شکل 11 نمودار درصد تخریب فنل به وسیله نانوذرات TiO<sub>2</sub>-ZnO 100 دقیقه.

P.; *Ceramics International*; 35, 2261-2270(2009).

[17] Rattanavoravipa, T.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S.; *Solar Energy Material& Solar Cells*; 1445-1449(2008).

[18] Li, Y.; Sun, X.; *Chem. Eur*; 9, 2229-2238 (2003).

[19] Kyung, H.; Lee, J.; Chol, W.; *Environ. Sci. Technol*; 39, 2376-2382 (2005).

[20] Li, J.; Tang, Z.; Zhang, Z.; *Electrochemistry Communication*; 7, 62-67(2005).

[21] Torrente-Murciano, L.; Lapkin, A.; Bavykin, D.; Walsh, F.; *Journal of Catalysis*; 245, 272-278(2007).

[22] Wu, J.; Chen, G.; Lu, C.; Wu, W.; *Nanotechnology*; 19, 105702(2008).

[23] Yoon, J.; Sasaki, T.; Koshizaki, N.; *Journal of Sol-Gel and Technology*; 22, 115-123(2001).

[24] Hafez, H.; *Materials Letters*; 63, 1471-1471(2009).

[25] Suk Jang, J.; Gyu Kim, H.; *International Journal of Hydrogen Energy*; 33, 5975-5980(2008).

[26] Nahar, S.; Hasegawa, K.; Kagaya, S.; *Science and Technology of Advanced Materials*; 8, 286-291(2007).

[27] Irimpan, L.; Krishnan, B.; Nampoore, V.P.N.; Radhakrishnan, P.; *Optical Materials*; 31, 361-365(2008).

[28] Abou-Helal, M.; Seeber, O.; *Applied Surface Science*; 195, 53-62 (2002).

[29] Yu, J.; Zhao, X.; Zhao, Q.; *Materials Chemistry and Physics*; 69, 25-29 (2001).

[30] Zheng, S. K.; Wang, T. M.; Xiang, G.; Wang, C.; *Vacuum*; 62, 361-366 (2001).

[31] Kaliwoh, N.; Zhang, J-Y; Boyd, W.; *Applied Surface Science*; 186, 241-245 (2002).

[32] Bessergenev, V. G.; Pereira, R. J. E.; Mateus, M. C.; *International Journal of Photoenergy*; 5, 99-105 (2003).

## مراجع

[1] Wu, Y.; Wu, X.; Zhang, L.; *CHINA PARTICULOLOGY*; 1, 262-265(2003).

[2] Sasaki, T.; Koshizak, N.; *Journal of Science and Technology*; 19, 733-736 (2000).

[3] Ghorai, T.K.; Biswas, S.K.; Pramanik, P.; *Applied Surface Science* 254, 7498-7504 (2008).

[4] Young Kim, J.; Bun Choi, S.; Hong Noh, J.; *Langmuir*; 25, 5348-5351(2009).

[5] AbdelAal, A.; Barakat, M.A.; Mohamed, R.M.; *Applied Surface Science*; 254, 4577-4583 (2008).

[6] Kolenko, Y. K.; Kovnir, A.; Gavrillov, A.; Garshch, J.; *Phys. Chem*; 109, 20303-20309 (2005).

[7] Shaogui, Y.; Xie, Q.; Xinyong, L.; *Phys. Chem. Chem. Phys*; 6, 659-664 (2004).

[8] Houskova, V.; Stengl, V.; Bakardgieva, S.; *Journal of Physics and Chemistry of solids*; 69, 1623-1631(2008).

[9] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; *Langmuir*, 14, 3160-3163(1998)

[10] Nasre-Esfahani, M.; Habibi, M.H.; *International Journal of Photoenergy Article ID 628713*, 11 pages(2008).

[11] Shi Wang, L.; Wei Xiao, M.; Jian Huang, X.; *Journal of Hazardous Materials*; 161, 49-54(2009).

[12] Zhang, H.; Yang, D.; Li, S.; *Materials letters*; 59, 1696-1700(2005).

[13] Zhang, H.; Yang, D.; Li, S.; *Nanotechnology*; 15, 622-626(2004).

[14] Irimpan, L.; Krishnan, B.; Nampoore, V.P.N.; Radhakrishnan, P.; *Optical Materials*; 31, 361-365(2008).

[15] Zhi-Hao, Y.; Cheng-Chun, T.; Shou-Shan, F.; *CHIN.PHYS.LETT*; 18, 15-20(2001).

[16] Tian, J.; Chen, L.; Dai, J.; Wang, X.; Yin, Y.; Wu,

## Synthesis, characterization and photocatalytic activity investigation of TiO<sub>2</sub>-ZnO nanoparticles

H. R. Aghabozorg<sup>1</sup>, N. Taghdimi pour<sup>2</sup> and H. Aghabozorg<sup>3</sup>

1- *Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.*

2- *Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.*

Received: March 2011, Revised: April 2011, Accepted: May 2011

**Abstract:** Titanium dioxide has received much attention of scientists and for its huge application in different fields this compound has known as a suitable photocatalyst for decomposition of some environmental pollutants. Doping of transition metals such as Fe, Cr, Mn, Cu ... into TiO<sub>2</sub> would increase the photocatalytic activity of this compound. In this work, TiO<sub>2</sub>-ZnO nanoparticles with different TiO<sub>2</sub> to ZnO ratios were synthesized. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X ray (EDX) techniques. The photocatalytic activity of the prepared compounds was studied by photocatalytic decomposition of phenol. Decomposition of this compound was controlled by Uv-vis spectroscopy. The results showed that doping of TiO<sub>2</sub> into ZnO was successfully performed. In addition, SEM results indicated that the size of all nanoparticles was less than 100 nm and the particles size was increased with increasing the amount of ZnO. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-ZnO nanoparticles with 90/10 molar ratio is more than those of TiO<sub>2</sub>-ZnO nanoparticles with 0/100 and 10/90 molar ratios.

**Keywords:** F