دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هفتم، شماره‌ی ۲۷
تابستان ۱۳۹۵، صفحات ۳۷-۳۳

سنتز نانوکامپوزیت اکسیدتیتانیوم/ اکسید روی بر پایه نانولوله‌های کربنی به روش هم رسوبی

امین تهمتن ایرانق
گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
amin.tahamtan1369@gmail.com

زهره قاضی‌طباطبایی
گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
zghazitabatabai@yahoo.com

چکیده

در این پژوهش سنتز نانوکامپوزیت TiO_2/ZnO توسط واکنش هم رسوبی بین تیتانیوم (IV) کلرید و روی کلرید (II) در بنزیل الکل انجام شد. جهت سنتز نانوکامپوزیت TiO_2-ZnO/nanotubeS نیز از روش هم رسوبی و کلسینه در دمای ۴۰۰ درجه استفاده گردید. سنتز فوق با تشکیل پیوند آمیدی بین نانوذره TiO_2/ZnO آمین دار شده با ۳- آمینو پروپیل تری توکسیلان و نانولوله‌های کربنی کربوکسیله شده انجام گرفت. بررسی ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت تولید شده با آنالیزهای XRD, FTIR مشخص گردید.

کلید واژه: نانو کامپوزیت، نانولوله، هم رسوبی، فتوکاتالیک

مقدمه

دی‌اکسید تیتانیوم به علت پایداری شیمیایی، عدم سمیت، قیمت پایین، ویژگی‌های الکترونیکی و نوری و فعالیت نوری بالا (فتواکتیویته) به‌عنوان متداول‌ترین فتوکاتالیست نیمه‌رسانا برای حذف آلاینده‌ها در آب‌وهوا مورد استفاده قرار می‌گیرد. از TiO_2 برای از بین بردن آلودگی‌های آلی چون پلی کلرو بی فنیل، تولوئن، سورفکتانت‌ها، حشره‌کش‌ها و ترکیبات فنلی، اسیدهای کربوکسیلی، سولفیدهای آروماتیک، هیدروکربن‌ها و رنگ‌های آلی استفاده می‌شود [۱]. تخریب فتوکاتالیستی TiO_2 مواد زیادی چون ۴-کلرو ۲-متیل فنل، الکل‌های گازی، فرمالدهید، ۳-آمینو ۲- دی کلرو پریدین، فنل، ۴- کلرو فنل، ۲ و ۵- دی کلرو فنل، ۲ و ۴ و ۵ تری کلرو فنل، ۱ و ۳ و ۵- تری هیدرو کسی بنزن، ۲ و ۳- هیدروکسی فتالین و متیلن بلو در شرایط تابش مختلف مورد مطالعه قرار گرفته و ویژگی ممتاز این ماده تأیید شده‌است؛ که این مشوق بررسی روش‌های جدید برای ساخت منسوجات با ویژگی‌های خود تمیزشوندگی است. هر دو فاز آناتاز و روتایل دارای گاف انرژی هستند و فعالیت نوری دارند. فاز آناتاز قابلیت جذب UV را دارد و از آن برای کرم ضد آفتاب استفاده می‌شود. منظور از فعالیت نوری، تولید گروه‌های رادیکالی در سطح، تحت تابش نور خورشید است. با به کار بردن نانو TiO_2 بر روی سلولز یا پنبه پدیده خود تمیزشوندگی گزارش شده است [۲]. همچنین از TiO_2 جهت خود تمیز شوندگی سطحی استفاده شده و محصولات تجاری چون سرامیک‌های حمام و آشپزخانه، پارچه‌ها، فیلترهای هوای خانگی و پنجره‌های شیشه‌ای با این ویژگی تولید می‌شود [۳]. نانو کامپوزیت ها با پایه ZnO نیز به دلیل قیمت پایین، پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، ضریب کوپل الکترومکانیکی بالا، فعالیت کاتالیزوری بالا، جذب نور فرابنفش و خاصیت ضد باکتریایی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته [۴] و با توجه به کریستالیزه شدن آسان، تحرک الکترونی بالا ($200\ cm^2$ v-1s-1)، اکسایتون بالاتر انرژی اتصال (60 mev) مناسب فعالیت‌های فتوکاتالیکی می‌باشند [۵]؛ اما به دلیل محدود بودن جذب نور خورشید توسط ZnO به ناحیه فرابنفش که آن‌هم تنها ۴-۵ درصد نورخورشید در سطح زمین را شامل می‌شود و همچنین نرخ سریع باز ترکیب جفت الکترون-حفره مانعی جهت تجاری‌سازی ترکیبات ZnO می‌باشد [۶]؛ بنابراین جهت رفع این مشکلات و افزایش جذب نور خورشید در ناحیه مرئی و جلوگیری از بازترکیب با بهبود جداسازی حامل‌های بار توسط ZnO، آن را با نیمه‌رساناهایی با پهنای باند باریک همانند Nb_2O_5/ZnO، Bi_2O_3/ZnO، Ag_2O/ ZnO، TiO_2/ ZnO جفت می‌کنند [۷]. در این پژوهش در نظر است که به روش جدیدی نانوکامپوزیت $ZnO\text{-}TiO_2/SWNT_S$ را برای اولین بار سنتز نمود که هدف از سنتز این ماده کاربرد آسان و ساده آن در حذف آلاینده‌های زیست محیطی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

جهت سنتز نانو کامپوزیت اکسید تیتانیوم/اکسید روی بر پایه نانو لوله‌های کربنی $ZnCl_4$، $TiCl_4$ با خلوص ۹۹٪، AMPT، اسید اگزالیک، اسید نیتریک، HBr، اتانول همگی ساخت شرکت مرک آلمان و نانولوله‌ی کربنی تهیه شده از صنعت نفت تهران با خلوص بیش از ۸۵٪ تهیه گردید.

آماده‌سازی نانو کامپوزیت ZnO/TiO_4

سنتز ZnO/TiO_4 بر پایه واکنش همرسوبی و با استفاده از بنزیل الکل و ترا کلرید تیتانیوم انجام شد. جهت آماده‌سازی نمونه در ابتدا ۵ گرم کلرید روی در ۱۰ میلی لیتر اتانول به مدت پنج دقیقه بر روی استایرر حل شد. سپس به مقدار ۷۰ میلی‌لیتر بنزیل الکل در مدت ۱۰ دقیقه به آرامی به آن اضافه گردید. در زیر هود ۴ میلی لیتر $TiCl_4$ به آرامی اضافه شد، مایع به‌دست آمده نارنجی به طور مداوم در ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت هم زده شد و به مدت

۱۴ روز در دمای اتاق باقی ماند. نتیجه ترسیب جسم سفید رنگی بود که با سانتریفوژ در ۴۵۰۰ دور در دقیقه از محلول رویی جدا شد. رسوب دو بار با اتانول ۹۶٪ و سه بار با دی اتیل اتر ۱×۲۰ شستشو شد. مواد جمع‌آوری‌شده در هوای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و در دمای ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سه بار هر بار به مدت دو ساعت تکلیس شد. ساختار و مورفولوژی نانو ذرات ذرات توسط FT IR و XRD مشخص شد [۸].

آمین دار نمودن نانو کامپوزیت اکسید تیتانیوم

- اکسید روی

عامل دار نمودن با روش اصلاح شده تغلیظ (modified co-condensation) به‌وسیله تری‌آمینوپروپیل تری توکسایلن-3 (APTES) انجام گردید [۴].

۰/۵گرم از نانوکامپوزیت TiO_2/ZnO در ۵۰ میلی‌لیتر DMSO به‌وسیله سونیکیت به مدت یک ساعت پخش گردید. ۰/۴ میلی‌لیتر 3-APTES بر آن اضافه و سپس دو ساعت رفلاکس گردید. مخلوط صاف و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شست‌وشو داده شد تا 3-APTES هایی که واکنش نداده‌اند حذف گردند. محصول در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید.

عامل دار نمودن نانو لوله کربنی

به منظور استفاده از نانولوله‌های کربنی ۵ گرم از آن به یک اسید ۱۲۰ میلی‌لیتری مخلوطی از HNO_3 ۵۵٪ و H_2SO_4 ۹۸٪ به نسبت ۱ به ۳ اضافه شد. مخلوط در حمام اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد و سپس بر روی همزن مغناطیسی به مدت چهار ساعت همزده شد. مخلوط با آب مقطر رقیق و با آب دو بار تقطیر تا رسیدن به pH خنثی شسته شد و در دمای ۸۰ درجه خشک گردید [۹].

تهیه نانولوله‌های کربوکسیله شده-(SWNTS-COOH)

نانولوله‌های کربوکسیله به‌وسیله روشی که تانگ و همکارانش ارائه داده بودند، تهیه گردید [۱۰].

سوسپانسیونی از ۵۰ میلی‌گرم نانولوله‌های تک دیواره در ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به وسیله اولترا سونیکیت تهیه گردید. سپس ۵ میلی‌لیتر اسید برمیدریک به سوسپانسیون حاضر اضافه گردیده و مخلوط ۱۲ ساعت به طور مداوم بر روی استایرر قرار گرفت. بعد از آن ۱/۵ میلی‌گرم اسید اگزالیک به مخلوط فوق اضافه گردیده و دوباره به مدت ۴ ساعت بر روی استایرر قرار داده شد. در نهایت مخلوط از فیلتر عبور داده شده و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک گردید.

تهیه نانوکامپوزیت TiO_2-ZnO/ $SWNT_S$

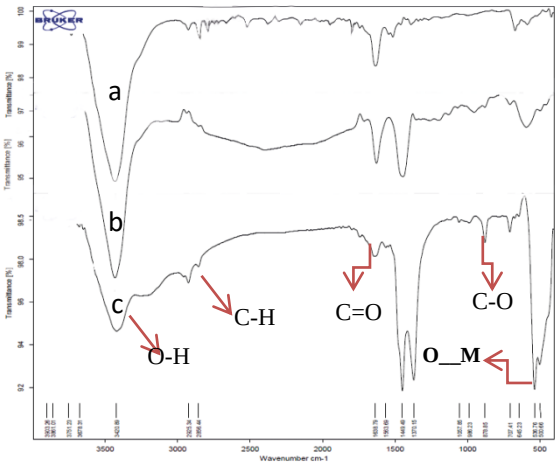
سنتز نانو کامپوزیت اکسید تیتانیوم-اکسید روی بر پایه نانو لوله کربنی با تشکیل پیوند آمیدی مابین NH_2به‌عنوان عامل آمینی TiO_2-ZnO و SWNTS-COOH انجام گرفت [۱۱]. بدین منظور ۱۰ میلی‌گرم از SWNTS-COOH در ۳۰ میلی‌لیتر از آب دیونیزه به مدت دو ساعت به وسیله سونیکیت پخش گردید. سپس ۵۰۰ میلی‌گرم از-TiO_2 ZnO-NH_2 به مخلوط فوق اضافه و اجازه داده شد به مدت ۲۴ ساعت در روی استایرر و در دمای اتاق واکنش انجام و کامل گردد. رسوبات فیلتر و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شست‌وشو گردید. سپس به مدت دو ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شده و محصول نهایی جمع‌آوری گردید.

یافته‌ها و بحث

- نتایج بررسی تشکیل گروه های عاملی سطحی بر روی نانولوله‌های کربنی با استفاده از FT IR

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه ((FT IR نانو جاذب-TiO_2 ZnO/SWCNTS نشان داد که در طی فرآیند اسید شویی، گروه‌های عاملی بر روی سطح نانو لوله کربنی ایجاد

می‌شود. به این منظور تست FT-IR از نمونه‌ها گرفته شد. با استفاده از این تست می‌توان به‌طور مستقیم به مطالعه گروه‌های عاملی موجود در سطح نانولوله کربنی پرداخت. نتیجه حاصل از تست FT-IR درسه نمودار شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱: نمودار FT IR، a- نمودارFT IR نانولوله کربنی تک دیواره، b- نمودار FT IR نانولوله کربنی اصلاح شده، c- نمودار FT IR نانولوله

همان طوری که میدانیم نانولوله‌های کربنی اولیه (شکل ۱-a) دارای مقادیری ناخالصی هستند که در طی فرایند اسیدشویی گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل روی سطح خارجی نانولوله ایجاد می‌شوند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در اثر فرایند اسیدشویی، شدت خطاها و پارازیت ها نسبت به نمونه اولیه کاهش می‌یابد و گروه های سطحی نمونه‌ها یکنواخت‌تر می‌شوند (شکل ۱-b) که این مطلب به معنی حذف آلودگی و ناخالصی‌ها از سیستم می باشد و گروه هیدروکسیل بزرگی مشاهده می‌شود. این گروه هیدروکسیل مربوط به مرحله آماده‌سازی نمونه می‌شود و نشان دهنده جذب رطوبت زیاد نمونه‌ها می‌باشد.

طیف FT-IR نمونه‌های عامل دار شده با TiO_2-ZnO نیز در شکل ۱-c نشان داده شده است. پیک‌هایی که در نمونه آشکار می‌شود نشان می‌دهد که عامل فعال سطحی نانوکامپوزیت اکسید روی/اکسید تیتانیوم جذب سطحی ذرات اسید شویی شده است. نتایج ارائه شده نشان می‌دهند که استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی/اکسید تیتانیوم می‌تواند گروه‌های عاملی جدید و مناسبی را روی سطح نانولوله‌های کربنی ایجاد کند که به توزیع بهتر آن‌ها در محیط‌های مختلف کمک می‌نماید. آنالیز طیف FT-IR ارائه شده در شکل ۱ سنتز موفقیت‌آمیز نانو جاذب نانولوله‌های کربنی دوپه شده با TiO_2-ZnO را نشان می‌دهد.

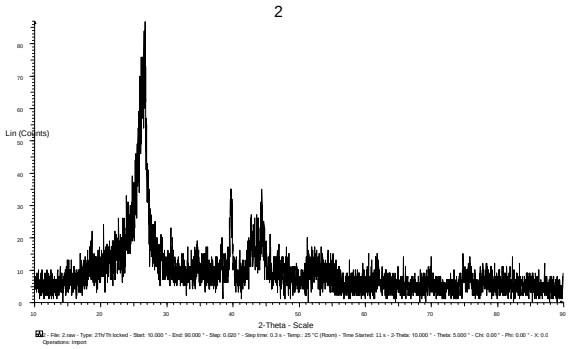
آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

با استفاده از آنالیز XRD، نوع ساختار بلوری موجود در نانو جاذب TiO_2-ZnO/SWCNTs مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس ZnO-TiO_2 و شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس نانو کامپوزیت TiO_2-ZnO/SWCNTs را در محدوده زاویه پرتودهی (۲θ) ۱۰°- ۹۰° را نشان می دهد.

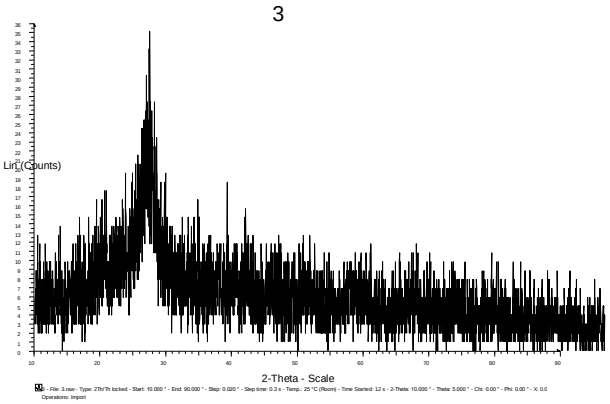
الگوی XRD مربوط به ZnO-TiO_2 دارای پیک هایی در زوایای ۲θ برابر با ۲۴°، ۳۷°، ۴۲°، ۴۹°، ۵۳°، ۶۴° و ۷۳° می‌باشد که مطابق با استاندارد JCPDS ۲۶-۱۵۰۰ برای این ماده می باشد. الگوی XRD مربوط به TiO_2 نیز دارای پیک هایی در زوایای ۲θ برابر با ۲۶°، ۳۸°، ۳۶° و ۷۰° مطابق استاندارد JCPDS ۷۸-۲۴۸۶ برای فاز آناتاز و زوایای ۲θ برابر با ۲۸°، ۳۸°، ۴۲°، ۴۴°، ۵۵°، ۶۴° و ۷۵° مطابق استاندارد JCPDS ۸۹-۰۵۵۵ برای فاز روتیل می‌باشد. در الگوی XRD مربوط به نمونه‌های کامپوزیتی شکل (۳-۴) چند پیک ترکیبی مشاهده شد. همچنین دیده می شود که قله پیک اصلی نانو لوله های کربنی در ۲۵ درجه و ۴۳/۴ درجه با قله اصلی نانو ذره ZnO-TiO_2 در ۲۴ درجه و ۴۲ درجه روی هم افتاده است این امر نشانگر آن است که سطح نانولوله‌های کربنی به خوبی با نانو ذرات ZnO-TiO_2 پوشانده شده است.

با استفاده از رابطه شرر ($d = k\lambda/B\cos\theta$) می‌توان اندازه بلورها را به‌دست آورد که در آن مقدار ثابت بی‌بعد دبای

شرر k بین ۰/۸۸ تا ۱/۳۵ تغییر می‌کند که بستگی به پراکندگی ژئومتریکی کریستال هدف دارد. برای کریستال مد نظر مقدار k برابر ۱/۰۲ می باشد. θ و B متغیرهای زاویه هستند که θ برحسب درجه و B پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم برحسب رادیان می باشد. λ طول موج دستگاه برحسب نانومتر و برابر ۰/۱۶۰ nm می‌باشد. اندازه ذرات محاسبه شده در جدول ۳-۱ آورده شده است.



شکل ۲: طیف XRD نانوذره TiO_2-ZnO



شکل ۳: طیف XRD نانوکامپوزیت TiO_2-ZnO/$SWCNT_S$

جدول ۳-۱- متوسط اندازه ذرات به‌دست آمده از رابطه شرر

ردیف	نوع جاذب	متوسط اندازه ذرات (nm)
۱	ZnO- TiO_2	۲۵/۲۱
۲	TiO_2-ZnO/$SWCNT_S$	۱۴/۳۶

نتیجه‌گیری

سنتز نانوکامپوزیت TiO_2/ZnO توسط واکنش هم رسوبی بین تیتانیوم (IV) کلرید و روی کلرید (II) در بنزیل الکل انجام شد. جهت سنتز نانوکامپوزیت TiO_2-ZnO/$SWNT_S$ نیز از روش هم رسوبی و کلسینه در دمای ۴۰۰ درجه استفاده گردید. طیف FT IR نمونه‌ها، نانوکامپوزیت تهیه شده را تایید کرد.

منابع

[1] M. E., Simonsen, H., Jensen and, J., 2008, of Photochem. and Photobio. A: Chemistry, 200 -192.
[2] Xiao, X., Ouyang, K., Liu, R., Liang, J., 2009, Applied Surf. Sci, 255- 3659.
[3] Marsh, D. H., Riley D. J., et al, 2009, Particuology 7 -121.
[4] H. Yin, K. Yu, C. Song, R. Huang, Z. Zhu, Synthesis of Au-decorated V2O5@ZnO heteronanostructures, enhanced plasmonic photocatalytic activity, ACS Appl. Mater. Interfaces 17: 14851–14860.
[5] Abhijit K., Rohant D., Anna, G., Tukaram, S., Kalyanrao G., 2016, Template free synthesis of ZnO/Ag2O nanocomposites as a highly efficient visible active photocatalyst for detoxification of methyl orange, Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology 154: 24–33.
[6] Eseoghene, H., Umukoro, Moses, G., Peleyeju, Jane C. Ngila, 2016, Omotayo A. Arotiba, Photocatalytic degradation of acid blue 74 in water using Ag-Ag_2O-ZnO nanostructures anchored on graphene oxide, Solid State Sciences 51: 66e73
[7] Liu, C., Cao, C., Luo, X., Luo, S., 2015, Ag-bridged Ag_2O nanowire network/TiO_2 nanotube array pen heterojunction as a highly efficient and stable visible light photocatalyst, J. Hazard. Mater. 285: 319-324.
[8] Sarkar, D., Ghosh, C.K., Mukherjee, S., Chattopadhyay, K., 2012, Three dimensional Ag_2O/TiO_2 type-II (pen) nanoheterojunctions for superior photocatalytic activity,ACS Appl. Mater. Interfaces 5: 331-337.
[9] Wang, P., Tang, Y. Dong, Z., Chen, Z., Lim, T., 2013, AgeAgBr/TiO_2/RGO nanocomposite for visible-light photocatalytic degradation of penicillin G, J. Mater.Chem. A 1 4718e4727.
[10] Bjelopavlic, M. Newcombe, G., Hayes, R., Colloid J., 1999, Interface Sci. 210: 271–280.
[11] Tang, M. Xu, X., Wu, T., Zhang, S., Li, X., Li, Y., 2014, Polyacrylamide grafting of modified graphene oxides by in situ free radical polymerization, Mater. Res. Bull. 60: 576-583.