

مطالعه اثر فلز طلا به عنوان ارتقادهنده برای افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی نیم‌رسانای مس (I) اکسید

موسی نوابی^۱ و رضا فضایی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۶، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۶، پذیرش: خرداد ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات مس (I) اکسید با استفاده از مس استات به عنوان پیش ساز به روش فوق اشباع سنتز شد. به منظور افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی Au بر روی نانوذرات Cu₂O به روش تلقیح مرطوب بارگذاری شد و با استفاده از روش‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تجزیه عنصری به روش EDX مورد مشخصه یابی قرار گرفت. تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آزویی Direct Red 264 با نانوذرات Cu₂O و Au بارگذاری شده بر روی Cu₂O تحت تابش نور مرئی و بدون تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. بازده تخریب فوتوکاتالیستی با کاتالیست‌های یادشده تحت تابش نور مرئی به ترتیب برابر با ۶۳٫۷۱ و ۹۶٫۱۸٪ به دست آمد. مطالعات ایزوترمیک تخریب فوتوکاتالیستی توسط این کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفت. هم‌دمای فریتز شلندر ۴ پارامتری و بادو به عنوان بهترین مدل با ضریب همبستگی ۰٫۹۹۶۰ و ۰٫۹۹۸۸ و کمترین میزان خطا به ترتیب برای نانوذرات Cu₂O و Au بارگذاری شده بر روی Cu₂O انتخاب شد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات Cu₂O، نانوذرات طلا، رنگ آزویی، تخریب فوتوکاتالیستی، مطالعه هم‌دمایی

مقدمه

پلاستیک‌ها، جوهر چاپگر، لاستیک و لوازم آرایشی کاربرد دارند. بنابراین، به دلیل تنوع کاربرد این رنگ‌ها، وجود این ترکیبات در آلودگی پساب صنایع و محیط قابل انتظار است [۱ تا ۶]. رنگ‌های آزویی حتی در غلظت‌های کم قابل مشاهده بوده و افزون بر اثرات منفی بر جنبه‌های زیبایی محیط، اثرات منفی زیستی و شیمیایی جدی بر محیط زیست دارند. با توجه به مقاومت آن‌ها در برابر نور، گرما، مواد شیمیایی و آب به سختی در محیط زیست تجزیه می‌شوند. بنابراین، این نوع از آلاینده باید قبل از ریختن به محیط تصفیه شوند [۷]. یکی از فرایندهایی که قادرند رنگ‌های آزویی را در سامانه‌های

صنایع متفاوت نساجی، چرم، پارچه، رنگ‌سازی، کاغذ و نیز پساب‌های خانگی، منابع مهم آلودگی‌های محیطی هستند و در بیشتر کشورها پساب این صنایع بدون تصفیه در سامانه آب‌های طبیعی تخلیه می‌شوند. در صنایع رنگرزی مقدار قابل توجهی پساب که بخش اصلی آن‌ها باقیمانده رنگ‌ها هستند نیز تولید میشود. رنگ‌های آزویی، نسبت به انواع دیگر مواد رنگی، وسیعترین کاربرد را به دلیل تنوع در ساختار شیمیایی و تولید آسان دارند. رنگ‌های آزویی برای رنگ کردن پلی‌آمیدها، پلی‌استرها، آکرلیک‌ها، پلی‌اولفین‌ها و ایاف سلولز و نیز برای رنگ کردن روغن جلا،

در این پژوهش، نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O سنتز شدند. تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آزوپی با نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، معادلات هم‌دمای آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

مس استات ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اسکوربیک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)، کلروآریک اسید (HAuCl_4)، تری سدیم سیترات ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، اتانول خالص ۹۹٪ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) و آب اکسیژنه (۳۵٪ H_2O_2) تهیه شده از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. ویژگی‌های رنگ آزوپی Direct Red 264 در جدول ۱ و ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

دستگاه‌های مورد استفاده

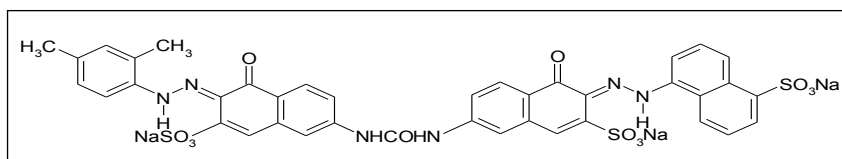
آون تحت خلاء مدل Vacuum Drying Oven Labtech، کوره آزمایشگاهی دارای کنترل پنل دیجیتال PID و قابلیت میکروپروسسور با ۲ نوع برنامه‌ریزی (دما و زمان) به صورت ۱۰ مرحله‌ای و پله‌ای برای تنظیم دما و زمان در گستره دمای ۱۰۰ تا 1100°C مدل Lenton Thermal Designs، دستگاه پراش پرتو X مدل PANalytic X'Pert high score، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips (XL 30)، طیف‌نورسنج UV-Visible

آبی تخریب کنند، فرایندهای اکسایش پیشرفته است [۸ تا ۱۲]. این فرایندها گونه‌های بسیار فعال رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کنند که قادرند طیف وسیعی از آلاینده‌های رنگی را سریع و به صورت غیرانتخابی تجزیه کنند. به طور کلی در این سامانه رادیکال‌های هیدروکسیل با استفاده از هیدروژن پراکسید و نور تولید می‌شود. در این فرایند از نیم‌رسانا به عنوان کاتالیست برای تخریب رنگ‌های آزوپی استفاده می‌شود.

در سال‌های اخیر، اکسیدهای نیم‌رسانای یک‌بعدی به دلیل قابلیت کاربردی در قطعات اپتوالکترونیک بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوذرات مس اکسید به عنوان پوشش‌های سطحی مقاوم در برابر عوامل فیزیکی، شیمیایی و زیستی کاربرد دارند و مقاومت زیادی در برابر خوردگی، سایش و فرسایش از خود نشان می‌دهد. CuO با شکاف نواری E_g (برابر با ۱٫۲ eV) اساس تعداد زیادی از فوق رساناهای دمای بالا را تشکیل می‌دهد. Cu_2O که یک نیم‌رسانای نوع P است با شکاف نواری E_g (برابر با ۱٫۲ eV) با خواص مغناطیسی و نوری ویژه، کاربردهای زیاد در حسگرهای گازی، کاتالیست‌ها، تبدیل انرژی خورشیدی و غیره دارد [۱۳ تا ۱۵]. مهم‌ترین کاربرد نانوذرات مس اکسید در حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی، تصفیه آب‌وهوا و نیز ساخت حسگرهای گاز و آشکارسازهای هیدروژن است [۱۶ تا ۱۸]. از مزایای نانوذرات مس اکسید نسبت به دیگر کاتالیست‌ها می‌توان به روش سنتز آسان، کارایی بالا و مقرون‌به‌صرفه بودن آن از لحاظ اقتصادی نام برد.

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی رنگ Direct Red 264

اسم تجاری	شماره فهرست رنگ	فرمول مولکولی	مخفف	λ_{max} (nm)
Direct Red 264	۲۹۱۸۷	$\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{Na}_3\text{O}_{12}\text{S}_3$	DR 264	۵۰۱



شکل ۱ ساختار شیمیایی Direct Red 246

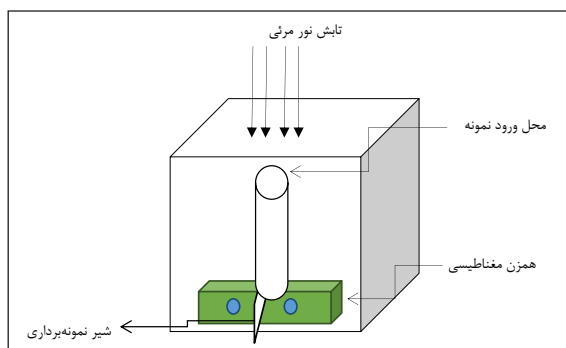
1. Band gap

اسید افزوده شد (محلول ۲). در نهایت محلول ۲ به محلول ۱ افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت بدون حرارت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس مخلوط صاف و با آب یون‌زدایی شده شسته شد. رسوب به دست آمده جمع‌آوری و در کوره تحت یک برنامه‌ریزی دمایی به صورت ۳ مرحله‌ای با تنظیم زمان و دما، حرارت داده شد. گرمادهی شامل یک ساعت در دمای 150°C (مرحله اول)، دو ساعت در دمای 250°C (مرحله دوم)، و دو ساعت در دمای 300°C (مرحله سوم) بود.

برای بررسی فازهای بلوری نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O از روش پراش پرتو ایکس در گستره 2θ برابر با ۴ تا 90° درجه استفاده شد. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای ریخت‌شناسی سطح نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر Cu_2O استفاده شد. همچنین، طیفسنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) به منظور اثبات وجود تمام عناصر موجود در نمونه تهیه شده (نانوذرات Au بارگذاری شده بر Cu_2O) و نیز تعیین درصد وزنی آن‌ها به کار گرفته شد.

واکنشگاه فوتوشیمیایی

واکنشگاه مورد استفاده از ظرفی استوانه‌ای شکل با یک لوله جانبی از جنس کوارتز تشکیل شده بود به گونه‌ای که نمونه‌برداری از آن در زمان‌های متفاوت وجود داشت. ظرف نمونه در قسمت مرکزی دستگاه قرار می‌گرفت. به کمک یک همزن و مغناطیسی هم‌زدن نمونه به راحتی قبل انجام بود. همچنین، نمونه از بخش بالایی واکنشگاه تابش‌دهی می‌شد (شکل ۲).



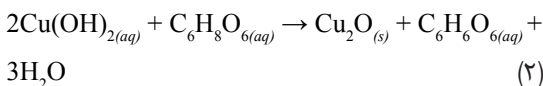
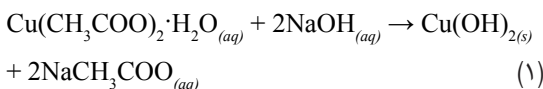
شکل ۲ طرح‌واره واکنشگاه فوتوشیمیایی

مدل (UV-KON 923) و ساترئیفیوژ مدل Universal 320 در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند.

سنتز نانوذرات Cu_2O

۰٫۰۵ گرم استات مس به ۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده افزوده و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا صاف و یکنواخت شود (محلول ۱). ۰٫۲ گرم سدیم هیدروکسید به ۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده افزوده و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد (محلول ۲). سپس محلول ۱ و ۲ با هم مخلوط و به مدت ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. فراورده به دست آمده $\text{Cu}(\text{OH})_2$ بود. در مرحله بعد ۰٫۳۹ گرم اسکورییک اسید را به ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده افزوده و روی همزن مغناطیسی قرار داده تا صاف و یکنواخت شود (محلول ۳). سپس محلول ۳ را به محلول $\text{Cu}(\text{OH})_2$ افزوده و به مدت دو ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. مخلوط از صافی عبور داده شد و ترکیب روی صافی چندین بار با آب یون‌زدایی شده شسته شد. در مرحله آخر رسوب به دست آمده به مدت ۴ ساعت در آن تحت خلاء در دمای 80°C قرار داده شد.

معادلات زیر بیانگر فرایند سنتز نانوذرات Cu_2O است.



سنتز نانوذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O

نانوذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O به روش تلقیح مرطوب تهیه شد. به این ترتیب که ۱ گرم از نانوذرات Cu_2O سنتز شده به ۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۹٪ افزوده شد و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت (محلول ۱). ۰٫۳۵ گرم کلرو آریک اسید به ۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۹٪ افزوده شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس ۰٫۱ گرم‌تری سدیم سیترات در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۹٪ به خوبی هم‌زده و به محلول کلرو آریک

بررسی نمودار هم‌دمای واکنش

فرایند فوتوکاتالیستی در واکنشگاه ناپیوسته تحت تابش لامپ زنون ۴۰۰ وات انجام شد. محلول‌های با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ ppm از رنگ آزویی تهیه و جذب آن‌ها با دستگاه طیف‌نورسنج UV-Visible خوانده شد.

الف - ۱۵۰ میلی‌لیتر رنگ آزویی با غلظت‌های متفاوت را با ۰٫۲ گرم کاتالیست Cu_2O را در داخل لوله کوارتز ریخته، سپس ۲۰ میلی‌لیتر اکسیدانت کمکی به آن افزوده و در واکنشگاه فوتوشیمیایی تحت تابش نور مرئی قرار داده شد. پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه نمونه‌برداری شد. سپس محلول‌های موردنظر سانتیفریوژ شده و جذب آن‌ها در طول موج ۵۰۱ نانومتر خوانده شد.

ب - ۱۵۰ میلی‌لیتر رنگ آزویی با غلظت‌های متفاوت را با ۰٫۲ گرم کاتالیست Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O در داخل لوله‌ی کوارتز ریخته سپس ۲۰ میلی‌لیتر اکسیدانت کمکی به آن افزوده و در واکنشگاه فوتوشیمیایی تحت تابش نور مرئی قرار داده و پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از محلول نمونه‌برداری شد. سپس محلول‌های موردنظر سانتیفریوژ و جذب آن‌ها با دستگاه طیف‌نورسنج UV-Visible خوانده شد.

ج - ۱۵۰ میلی‌لیتر رنگ آزویی با غلظت‌های متفاوت را با ۰٫۲ گرم کاتالیست Cu_2O و یا Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O در داخل لوله‌ی کوارتز ریخته سپس ۲۰ میلی‌لیتر اکسیدانت کمکی به آن افزوده و در واکنشگاه فوتوشیمیایی بدون تابش نور مرئی قرار داده و پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه از محلول نمونه‌برداری شد. سپس محلول‌های موردنظر سانتیفریوژ و جذب آن‌ها با دستگاه طیف‌نورسنج UV-Visible خوانده شد.

درصد تخریب رنگ آزویی بر اساس معادله ۳ محاسبه شد:

$$\text{Degradation}\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} * 100 \quad (3)$$

که در آن A_0 جذب اولیه‌ی رنگ و A_t جذب نهایی آن در واکنش است.

سپس با استفاده از معادله‌ی زیر، مقادیر q_e محاسبه و نمودار آن رسم شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4)$$

در این معادله q_e جرم رنگ جذب شده به ازای جرم کاتالیست، C_0 غلظت اولیه، C_e غلظت نهایی پس از تخریب رنگ آزویی، V حجم محلول برحسب لیتر، W جرم کاتالیست برحسب گرم است. معادلات نمودارهای هم‌دمای غیرخطی [۱۹] در جدول ۲ نشان داده شده است. در این معادلات، b_L ثابت لانگمویر^۱، K_f ثابت فروندلیچ^۲ و n ظرفیت جذب برای معادله فروندلیچ، A_T و BT ثابت‌های تمکین^۳، K_R و a_R ثابت‌های ردیلج-پترسون^۴ و g توان معادله ردیلج-پترسون، K_S و a_S ثابت‌های سیس^۵ و B_S توان معادله سیس، K_T و a_T ثابت‌های تات^۶ و Z توان معادله تات^۶، C و D عامل‌های فریتز-شلاندر^۷ و α_{FS} و β_{FS} توان‌های معادله فریتز-شلاندر، b_0 ثابت بادو^۸ و x و y عامل‌های بادو هستند.

جدول ۲ معادله نمودارهای هم‌دمای غیرخطی

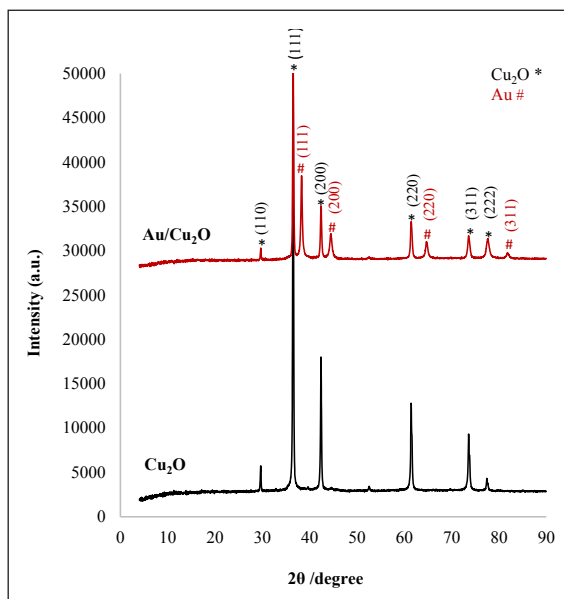
معادله	هم‌دما		
	دو عاملی	سه عاملی	چهار عاملی
$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{1 + b_L C_e}$			لانگمویر
$q_e = K_f C_e^{1/n}$			فروندلیچ
$q_e = B_T \ln A_T C_e$			تمکین
$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$		ردیلج-پترسون	
$q_e = \frac{K_S a_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$		سیس	
$q_e = \frac{k_T C_e}{(a_T + C_e^z)^{1/z}}$		تات	
$q_e = \frac{CC^{\alpha_{FS}}}{1 + DC^{\beta_{FS}}}$	فریتز-شلاندر		
$q_e = \frac{q_{m0} b_0 C_e^{(1+x+y)}}{1 + b_0 C_e^{(1+x)}}$	بادو		

توابع خطا

رگرسیون خطی یکی از مناسب‌ترین ابزار برای تعیین روابط کمی توزیع جذب‌شونده‌ها، تجزیه و تحلیل ریاضی سامانه‌های جذب و مقایسه سازگاری مفروضات نظری یک مدل هم‌دما بوده است. با توجه به وارد شدن خطا در تخمین عامل‌ها، ناشی

1. Langmuir 2. Freundlich 3. Tempkin 4. Redlich-Peterson 5. Sips 6. Toth 7. Fritz-Schlunder 8. Baudu

پراش پرتو X فلز Au در 2θ برابر با 38.2° ، 44.4° ، 64.6° و 77.7° به ترتیب منطبق بر صفحات (111)، (200)، (220) و (311) است. شماره فایل‌های JCPDS برای Cu_2O و Au به ترتیب $78-2076$ و $04-0784$ است.



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O

به منظور شناسایی و ریخت‌شناسی سطح نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد که تصویرهای مربوط در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. در شکل ۴ نانوذرات Cu_2O در مقیاس ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر به صورت خوشه‌ای و کروی شکل به طور یکنواخت در کنار هم قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است قطر برخی نانوذرات Cu_2O در مقیاس نانو و به صورت تصادفی در تصویر گزارش شده است. در شکل ۵ نانوذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O در مقیاس میکرو و نانو نشان داده شده است. در تصاویر مشاهده می‌شود ذرات طلا به صورت کروی و یکنواخت به خوبی بر سطح Cu_2O بارگذاری و پخش شده‌اند. نقاط روشن مربوط به فلز طلا است.

از تغییر در شکل یک معادله و ایجاد انحراف در تطابق نتایج، چندین تابع خطای مهم ریاضی مانند مجموع مربعات، تابع خطای جزئی هیبرید، مجموع خطای مطلق، خطای نسبی میانگین، درصد انحراف استاندارد مارکوات، ضریب تعیین، ضریب همبستگی اسپیرمن، انحراف استاندارد خطاهای نسبی، آزمون مربع کای غیرخطی، ضریب عدم قطعیت و مجموع خطای نرمال ارائه شده است [۲۰ تا ۲۲]. هم‌زمان با توسعه فناوری‌های محاسباتی، پیشرفت در مدل‌سازی هم‌دمای غیرخطی، به میزان زیادی تسهیل شده است. برخلاف مدل‌های خطی، رگرسیون‌های غیرخطی، به طور معمول کمینه‌سازی توزیع خطا (بین داده‌های تجربی و هم‌دمای پیشنهادی) بر مبنای میزان همگرایی آن‌ها را در برمی‌گیرند. در مطالعه حاضر سه نوع تابع خطا برای تعیین و ارزیابی برازش مدل‌های هم‌دما با داده‌های تجربی بررسی شده‌اند. توابع خطا در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳ معادلات توابع خطا

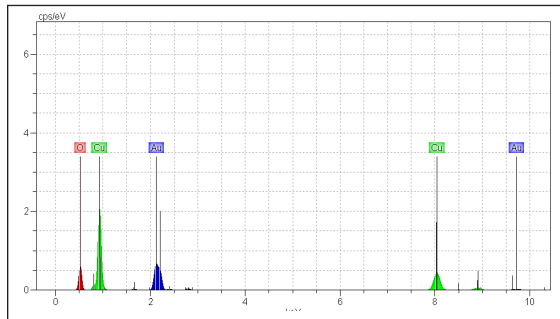
تعریف	مخفف	تابع خطا
$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}{q_{\text{exp}}} \right]_i$	HYBRID	تابع خطا کسری هیبریدی*
$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}}{q_{e,\text{exp}}} \right)_i^2$	MPSD	درصد انحراف استاندارد مارکوات**
$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right _i$	ARE	خطای نسبی متوسط***

* Hybrid fractional error function
 ** Marquardt's percent standard deviation
 *** Average relative error

نتیجه‌ها و بحث

الگو پراش پرتو X نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O در شکل ۳ نشان داده شده است. بررسی‌های انجام شده در مورد این الگو، حضور فاز مس (I) اکسید را تأیید میکند. پیک‌های مشاهده شده در الگوی پراش پرتو X نانوذرات Cu_2O در 2θ برابر با 38.2° ، 44.4° ، 64.6° و 77.7° به ترتیب منطبق بر صفحات (111)، (200)، (220) و (311) است (۲۲۲) است که بیانگر ساختار مکعبی است. پیک‌های مشاهده شده در الگوی

به کمک روش EDX در نانوذرات Au بارگذاری شده بر Cu_2O ، وجود عناصر O، Cu و Au اثبات شد. درصدهای وزنی Au، Cu و O به ترتیب برابر با ۲۳٫۸۶٪، ۶۳٫۷۲٪ و ۹٫۲۷٪ است که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶ طیف‌سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس نانوذرات Au بارگذاری شده

بر Cu_2O

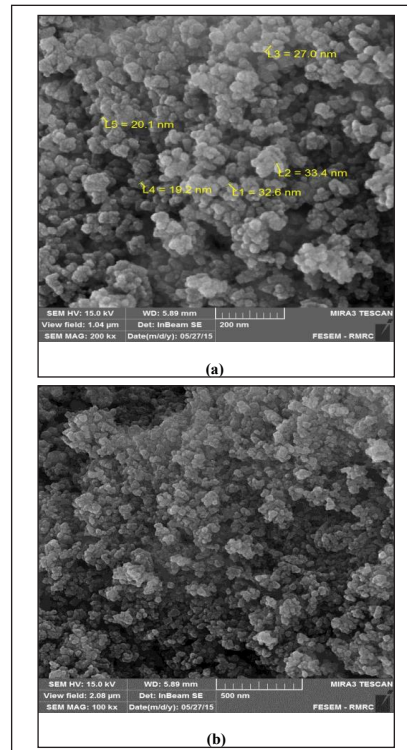
درصد تخریب در واکنشگاه

در جدول ۴ درصد تخریب نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر Cu_2O تحت تابش نور مرئی و بدون تابش نور مرئی نشان داده شده است.

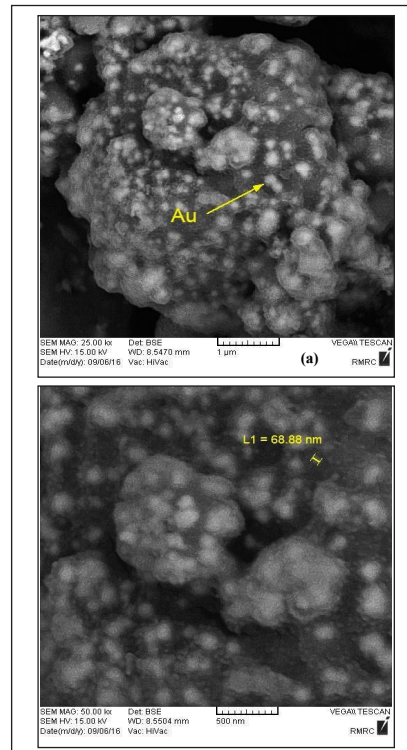
جدول ۴ مقایسه نوع کاتالیست تحت تابش و بدون تابش نور مرئی در درصد تخریب

درصد تخریب	تابش	نوع کاتالیست
۶۳٫۷۱	تحت تابش نور مرئی	Cu_2O
۹۶٫۱۸	تحت تابش نور مرئی	Au/ Cu_2O
۴٫۹۲	بدون تابش نور مرئی	Cu_2O
۵٫۱۴	بدون تابش نور مرئی	Au/ Cu_2O

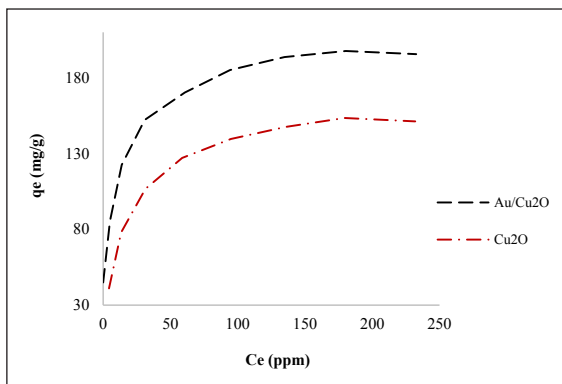
فرایند تخریب و رنگ‌زدایی با Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O تحت تابش نور مرئی و بدون تابش نور مرئی به ترتیب در شکل ۷ (a) و (b) نشان داده شده است. نتایج نشان داد Au بارگذاری شده بر Cu_2O تحت تابش نور مرئی با درصد تخریب ۹۶٫۱۸٪ بالاترین بازده را در فرایند تخریب رنگ آزویی داشته است. همچنین، تابش نور مرئی بر بازده تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آزویی بسیار تأثیرگذار بوده است.



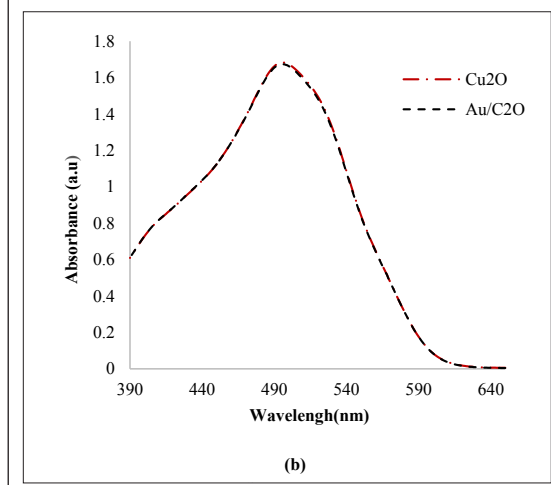
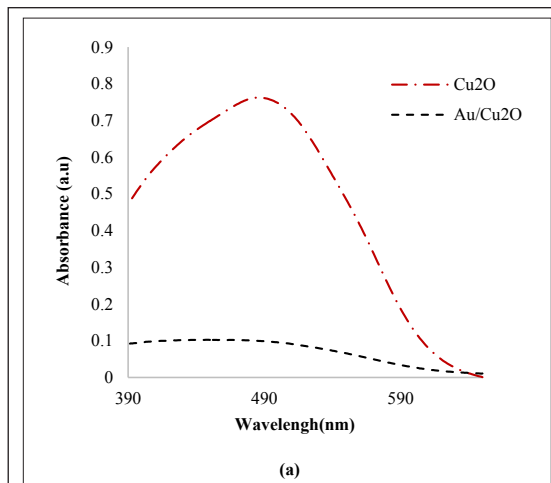
شکل ۴ تصویرهای SEM نانوذرات Cu_2O با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت



شکل ۵ تصویر SEM ذرات Au بارگذاری شده بر Cu_2O با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت



شکل ۸ تغییرات q_e برحسب C_e تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده آزوبی با نانوذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر Cu_2O



جدول ۵ هم‌دمای دو عاملی و توابع خطای آن‌ها در تخریب فوتوکاتالیستی

DR 264

خطا کمینه شده	مقدار خطا	تابع خطا و R^2	عامل هم‌دمای غیرخطی	هم‌دمای دو عاملی	کانالیست
۰٫۰۶۱۴	۱٫۱۹۵۲	HYBRD	$q_m = ۸۹٫۳۵۷۶$ $b_L = ۰٫۰۶۹$	لانگمویر	Cu_2O
۰٫۰۴۰۸	۰٫۰۶۲۶	MPSD			
۰٫۱۱۲۲	۰٫۱۳۲۹	ARE			
-	۰٫۰۶۱۷	R^2			
۲٫۳۱۲۸	۳٫۱۸۰۰	HYBRD	$K_f = ۱۹٫۱۹۰۸$ $1/n = ۳٫۰۸۴۸$	فروندلیچ	Cu_2O
۰٫۰۸۳۵	۰٫۱۹۳۲	MPSD			
۰٫۲۱۳۵	۰٫۲۴۷۹	ARE			
-	۰٫۰۲۰۸	R^2			
۰٫۸۵۳۳	۱٫۳۵۲۰	HYBRD	$A_T = ۱۹٫۵۱۸۴$ $B_T = ۰٫۵۲۳۰$	تمکین	Cu_2O
۰٫۰۳۰۴	۰٫۰۷۳۹	MPSD			
۰٫۱۳۶۴	۰٫۱۶۵۵	ARE			
-	۰٫۰۹۵۱۷	R^2			
۲٫۵۷۸۲	۲٫۷۵۴۵	HYBRD	$q_m = ۱۴۳٫۰۴۲۹$ $b_L = ۳٫۵۸۰۵$	لانگمویر	Au/Cu_2O
۰٫۱۰۵۸	۰٫۱۲۰۸	MPSD			
۰٫۱۴۸۱	۰٫۱۶۰۰	ARE			
-	۰٫۰۹۵۰۱	R^2			
۱٫۶۳۲۸	۱٫۹۱۹۴	HYBRD	$K_f = ۸۹٫۰۲۸۹$ $1/n = ۶٫۷۶۵۰$	فروندلیچ	Au/Cu_2O
۰٫۰۱۴۱	۰٫۰۵۴۶	MPSD			
۰٫۱۲۱۳	۰٫۱۷۱۵	ARE			
-	۰٫۰۹۳۹۴	R^2			
۲٫۱۰۳۴	۲٫۳۱۴۲	HYBRD	$A_T = ۹٫۱۶۰۵$ $B_T = ۴۹۹٫۴۲۰۹$	تمکین	Au/Cu_2O
۰٫۰۵۹۱	۰٫۰۹۷۷	MPSD			
۰٫۱۶۷۳	۰٫۱۸۷۹	ARE			
-	۰٫۰۹۵۰۰	R^2			

شکل ۷ نمودار تخریب رنگ آزوبی با Cu_2O و Au بارگذاری شده بر Cu_2O (a) تحت تابش نور مرئی، (b) بدون تابش نور مرئی

تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آزوبی با نانوذرات Au و Cu_2O بارگذاری شده بر Cu_2O تحت تابش نور مرئی به صورت تک لایه‌ای انجام شده (شکل ۸) و با معادلات هم‌دمای دو عاملی مانند لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و سه عاملی مانند ردیلچ-پیترسون، سیپس، تات و چهار عاملی مانند فریتز-شلاندر و بادو تطابق دارد. بر این اساس با برازش غیرخطی، عامل‌های مربوط به معادلات محاسبه و ضریب همبستگی آن‌ها به دست آمد. سپس با عامل‌های تعریف شده برای هر هم‌دمای، مقادیر خطا محاسبه و در نهایت کمینه شد که نتایج آن در جدول ۵، ۶ و ۷ آمده است.

جدول ۶ همدم‌های سه عاملی و توابع خطای آن‌ها در تخریب فوتوکاتالیستی

DR 264

کاتالیست	همدمای دو عاملی	عامل همدمای غیر خطی	تابع خطا و R ²	مقدار خطا	خطا کمینه شده
Cu ₂ O	ردیلج-پترسون	K _g = ۷/۴۱۸۸ a _g = ۴/۰۸۹۸E-۰۳ g = ۲/۳۵۷۶	HYBRD	۶۸,۸۱۹۵	۰,۴۷۶۰
			MPSD	۰,۹۱۱۷	۰,۰۵۰۶
			ARE	۰,۹۳۵۸	۰,۱۴۱۲
			R ²	۰,۹۹۰۶	-
Cu ₂ O	سیپس	K _s = ۸۴,۹۵۳۵ a _s = ۹,۹۶۴۳E-۰۳ B _s = ۲,۸۴۷۸	HYBRD	۰,۱۴۸۳	۰,۱۲۵۶
			MPSD	۰,۰۰۹۸	۰,۰۰۴۷
			ARE	۰,۰۶۲۶	۰,۰۴۸۴
			R ²	۰,۹۹۵۱	-
Cu ₂ O	تاک	K _T = ۶۴۱/۴۳۸۴ a _T = ۱۵۱/۰۴۳۶ Z = ۲/۰۵۷۶	HYBRD	۱۸۲۱,۵۲۴	۰,۳۵۹۹
			MPSD	۳,۰۹۰۳	۰,۰۳۰۶
			ARE	۵,۴۳۲	۰,۱۲۱۲
			R ²	۰,۹۹۰۶	-
Au/Cu ₂ O	ردیلج-پترسون	K _g = ۸۲۵,۹۳۱۸ a _g = ۷,۹۵۸۲ g = ۰,۷۳۹۳	HYBRD	۲,۸۵۹۲	۲,۱۷۷۷
			MPSD	۰,۱۹۰۰	۰,۰۹۸۴
			ARE	۰,۱۶۴۲	۰,۱۴۲۹
			R ²	۰,۹۶۹۵	-
Au/Cu ₂ O	سیپس	K _s = ۱۴۵/۱۹۰۸ a _s = ۱/۹۰۴۸ B _s = ۰/۱۳۴۶	HYBRD	۱,۸۰۳۷	۰,۸۱۴۴
			MPSD	۰,۰۹۱۹	۰,۰۱۶۱
			ARE	۰,۱۲۴۶	۰,۰۹۶۸
			R ²	۰,۹۸۵۹	-
Au/Cu ₂ O	تاک	K _T = ۸۹۰,۴۴۳ a _T = ۰/۱۵۳۷ Z = ۰/۱۰۰۲	HYBRD	۲,۲۵۸۰	۱,۳۰۱۸
			MPSD	۰,۰۸۹۹	۰,۰۳۶۹
			ARE	۰,۱۴۶۱	۰,۰۹۹۷
			R ²	۰,۹۴۹۵	-

تحت تابش نور مرئی و بدون تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آزویی با نانوذرات Au بارگذاری شده بر Cu₂O بازده بالاتری نسبت به نانوذرات Cu₂O خالص داشته است. بررسی نمودارهای همدم‌ها نشان داد که همدم‌های فریتز-شلاندر و بادو با ضریب همبستگی ۰,۹۹۶۰ و ۰,۹۹۸۸ و با کمترین مقدار خطا به ترتیب برای نانوذرات Cu₂O و Au بارگذاری شده بر Cu₂O تطابق بهتری نسبت به دیگر مدل‌های همدم‌ها داشته و فرایند تخریب را بهتر تأیید می‌کند.

جدول ۷ همدم‌های چهار عاملی و توابع خطای آن‌ها در تخریب

فوتوکاتالیستی DR 264

کاتالیست	همدمای دو عاملی	عامل همدمای غیر خطی	تابع خطا و R ²	مقدار خطا	خطا کمینه شده
Cu ₂ O	فریتز-شلاندر	C = ۰,۵۹۴۷ D = ۱,۸۳۷۰ A _{FS} = ۹,۳۳۲۴-۰۳ B _{FS} = ۱,۸۱۱۷	HYBRD	۰,۱۴۳۸	۰,۰۸۸۳
			MPSD	۰,۰۰۶۴	۰,۰۰۱۹
			ARE	۰,۰۵۳۶	۰,۰۰۵۱
			R ²	۰,۹۹۶۰	-
Cu ₂ O	بادو	q _m = ۱۰,۴۶۳۶۴ b ₀ = ۰,۰۳۸۹ X = ۰,۲۷۸۹ Y = ۰,۰۶۲۸	HYBRD	۰,۱۴۰۶	۰,۰۹۸۳
			MPSD	۰,۰۰۵۱	۰,۰۰۱۹
			ARE	۰,۰۷۵۸	۰,۰۲۴۸
			R ²	۰,۹۹۵۲	-
Au/Cu ₂ O	فریتز-شلاندر	C = ۹۶,۳۹۷۹ D = ۰,۲۷۴۷ A _{FS} = ۰,۱۳۱۶ B _{FS} = ۰,۵۷۲۴	HYBRD	۰,۷۰۱۰	۰,۵۷۹۶
			MPSD	۰,۰۳۳۲	۰,۰۰۹۷
			ARE	۰,۰۸۳۲	۰,۰۷۸۱
			R ²	۰,۹۹۲۲	-
Au/Cu ₂ O	بادو	q _m = ۷۳۲,۳۵۱۹ b ₀ = ۰,۱۳۱۶ X = ۰,۴۲۷۵ Y = ۰,۲۹۷۷	HYBRD	۰,۵۰۷۳	۰,۰۰۴۶
			MPSD	۰,۰۰۲۱	۰,۰۰۱۱
			ARE	۰,۰۷۱۳	۰,۰۲۱۸
			R ²	۰,۹۹۸۸	-

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آزویی Direct Red 264 با نانوذرات Cu₂O و Au بارگذاری شده بر Cu₂O

مراجع

- [1] Borker, P., and Salker, A.V., Mater. Sci. Eng: B. 133, 55-60, 2006.
- [2] Mahmoodi, N.M., Arami, M., Gharanjig, K., and Nourmohammadian, F., Color. Sci. Technol. 1, 1-6 2007.
- [3] Konstantinou, I.K., and Albanis, T.A, Appl. Catal. B: Environ. 49(1), 1-14 2004.
- [4] Prado, A.G.S., Bolzon, L.B., Pedrosa, C.P., Moura, A.O., and Costa, L.L., Appl. Catal. B: Environ. 82, 219-224 2008.

- [5] Mahmoodi, N.M., and Arami, M., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 182, 60-66, 2006.
- [6] Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Daneshvar, N., and Rabbani, M., Chem. Eng. J. 127, 167-176, 2007.
- [7] Golob V, Ojstršek A. Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors. Dye. Pigment. 64, 57-6, 2005.
- [8] Rostami-Vartoonia, A., Nasrollahzadeh, M., Salavati-Niasari, M. Atarod, M., J. Alloys. Compounds. 689, 15-20, 2016.
- [9] Krishnakumar, B., Imaea, T., Miras, J., Esquena, J. Separation. Purification. Technol. 132, 281-288, 2014.
- [10] Karimi, L., Zohoorib, S., Yazdanshenas. M.E., J. Saudi. Chem. Society. 18, 581-588, 2014.
- [11] Eskandarloo, H., Badiei, A., Haug. Ch., Mater. Sci. Semicond. Process. 27, 240-253, 2014.
- [12] Liu, Ch., Hsieh, Y-H, Lai, P-F., Li, Ch-H., Kao, Ch-L., Dyes. Pigment. 68, 191-195, 2006.
- [13] Liu, X., Geng, B., Du, Q., Ma, J., Liu. X., Mater. Sci. Eng: A. 448, 7-14, 2007.
- [14] Arshadi-Rastabi, Sh., Moghaddam, J., Eskandarian, M R., J. Ind. Eng. Chem. 22, 34-40, 2015.
- [15] Bhosale, M.A., Bhanage, B.M., Advance. Powder. Technol. 27, 238-244, 2016.
- [16] Wu, X., Zhang, D., Jiao, F., Wang, Sh., Colloids. Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 508, 110-116, 2016.
- [17] Liu, Sh-H., Wei, Y-Sh., Lu, J-Sh., Chemosphere. 154, 118-123, 2016.
- [18] Wu, X., Cai, J., Li, Sh., Zheng, F., Lai, Zh., Zhu, L., Chen, T., J. Colloid. Interface Sci. 469, 138-146, 2016.
- [19] Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., Elmi Fard, N., Korean. J. Chem. Eng. 32, 787-799, 2015.
- [20] Porter, J., McKay, G., Choy, K., Chem. Eng. Sci. 54, 5863-5885, 1999.
- [21] Marquardt, D. W., J. Society. Ind. Appl. Mathematics. 11, 431-441, 1963.
- [22] Kapoor, A., Yang, R. T., Purification. 3, 187-192, 1989.

Study effect of gold metal as a promoter for enhancement of photocatalytic activity of Copper (I) oxide semiconductor

M. Navvabi¹ and R. Fazaeli^{2,*}

1. MSc in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assistant Prof of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: March 2017, Revised: April 2017, Accepted: May 2017

Abstract: In this study, copper (I) oxide (Cu_2O) nanoparticles was synthesized using copper acetate as precursor via supersaturation method. In order to increase the photocatalytic properties of Cu_2O nanoparticles, Au was loaded on Cu_2O by wet impregnation method and was characterized using XRD/ SEM/ EDXA techniques. Photocatalytic degradation of azo dye Direct Red 264 by Cu_2O and Au loaded Cu_2O nanoparticles under visible light was investigated. Efficiency of photocatalytic degradation by above catalysts was obtained 63.71 and 96.18%, respectively. Isothermic studies of photocatalytic degradation by these photocatalysts were examined. The Fritz-Schlunder 4-parameter and Badu isotherms were selected as the best models, with correlation coefficients 0.9960 and 0.9988 and with lowest error for Cu_2O and Au loaded Cu_2O nanoparticles, respectively.

Keywords: Cu_2O nanoparticles, Azo dye, Photocatalytic degradation, Isotherm study