

تخریب علف کش آترازین: مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزوری ترکیب نانوذرات نقره

رسوبی روی نانو الیاف تیتانیا با ترکیب نقره دوپ شده در نانو الیاف تیتانیا

محمد رضا الهی فرد*

یزد، اردکان، دانشگاه اردکان، دانشکده فنی-مهندسی، گروه مهندسی شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۹/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۱۴

چکیده

فعالیت نانو فیبرهای تیتانیای آغشته شده با نقره در راستای تخریب آلاینده زیست محیطی در شرایط پرتودهی مورد بررسی قرار گرفت. هر دو شکل نقره دوپ شده و رسوب داده شده در ساختار نانوالیاف تیتانیا با روش الکترولیسی تهیه و عملکرد آنها در تخریب علف کش آترازین بعنوان یک آلاینده مقاوم در محیط زیست در شرایط پرتودهی با نور فرابنفش مقایسه شد. ساختار بلوری و شکل ظاهری نانوالیاف سنتز شده به ترتیب با XRD و SEM مشخص گردید. هرچند هیچ کدام از دو ترکیب ساخته شده اثر تخریبی روی علف کش در تاریکی از خود نشان ندادند، ولی هر دو ترکیب عملکرد بالایی در تخریب علف کش آترازین در شرایط پرتودهی فرابنفش از خود نشان دادند. همچنین نانوالیاف تیتانیایی که نانوذرات نقره روی آنها رسوب داده شده عملکرد بالاتری را در شرایط پرتودهی فرابنفش نسبت به ترکیب نقره دوپ شده در نانوالیاف تیتانیا از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی: فوتوکاتالیزور، نانوالیاف تیتانیا، علف کش آترازین، روش الکترولیسی.

۱-مقدمه

تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) با یک ساختار بلوری خاص، به عنوان یک مادهی فوتوکاتالیزور با بازدهی بالا شناخته شده است [۱]. فوتوکاتالیزورها معمولاً اکسیدهای فلزی نیمه رساناها هستند که در فرآیندهای فوتوشیمیایی ناهمگن برای تخریب آلایندهها بکار می روند [۲]. تیتانیوم دی اکسید (تیتانیا)، یک نیم رسانای نوع n با گاف نواری پهن است. تیتانیا به دلیل ویژگیهایی از جمله بهای پایین، خنثی بودن از لحاظ شیمیایی، طبیعت آمفوتری سطح، غیرسمی و زیست سازگار بودن، در زمینه های گوناگونی مانند انرژی تجدید شونی، ایجاد خاصیت خود تمیزشوندگی و حذف آلاینده های زیست محیطی، توجه پژوهشان زیادی را به خود جلب کرده است. تیتانیوم دی اکسید به سه شکل بلوری آناتاز، روتیل و بروکیت یافت می شود. به طور کلی آناتاز با داشتن شکاف نواری ۳/۲ الکترون ولت نتایج بهتری از روتیل با شکاف نواری ۳/۰ الکترون ولت در تولید فوتوکاتالیزورهای پودری دارد. یکی از دلایل اصلی آن داشتن پتانسیل احیای بالاتر برای تولید الکترون ها است، بنابراین توانایی بیشتری برای از بین بردن آلودگیها خواهد داشت [۳]. تحقیقات دیگر بیانگر این مطلب است که یک کاتالیزور ایده آل مخلوطی از فازهای آناتاز و روتیل است.

علت افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری انتقال الکترون بین فازهای کریستالی است که منجر به کاهش ترکیب مجدد الکترون/حفره در فاز دهنده الکترون می‌شود، در نتیجه حفرات بیشتری از فاز دهنده الکترون می‌توانند به سطح کریستال نفوذ کرده و در مرحله تولید رادیکال شرکت کنند. برخلاف مزیت‌های ذکر شده، مشکل عمده فوتوکاتالیزور TiO_2 ، فعالیت این ماده در محدوده‌ی نور فرابنفش است. این بخش از نور تنها ۴٪ از نور خورشیدی را که به زمین می‌رسد تشکیل می‌دهد؛ بنابراین لازم است این کاتالیزور نوری کارآمد به نحوی اصلاح شود تا در محدوده‌ی نور مرئی نیز فعال باشد. استراتژی‌های مختلفی برای بهبود فعالیت نوری ذرات TiO_2 به کار برده شده است. آرایش شبکه کریستالی TiO_2 با یون‌های فلزی، حساس کردن نوری رنگ بر سطح TiO_2 ، نشان دادن فلزات نجیب و جفت شدن با سایر نیمه‌رساناها از جمله مطالعاتی است که در این زمینه انجام گرفته است [۱۰-۴].

گزارش‌های نظری و تجربی متعدد نشان داده اند که ناخالصی‌ها می‌توانند فعالیت فوتوکاتالیزگری TiO_2 را از طریق وارد کردن تراز ناخالصی یا نازک سازی گاف انرژی بهبود بخشند. خصوصاً، نانو ذرات نیمه هادی اصلاح شده با فلزات نجیب، برای ماکزیمم کردن بازده واکنش‌های فوتوکاتالیستی از اهمیت زیادی برخوردار است. بنابراین بهبود خاصیت دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح شده با فلز، به جدایش بار و نهایتاً باز ترکیب کمتر آن‌ها مربوط می‌شود. فعل و انفعالات الکترونی بین فلز نشانده شده بر سطح تیتانیا و ذرات دی‌اکسید تیتانیوم رخ می‌دهد. اگر تابع کار فلز از تیتانیا بیشتر باشد، الکترون‌ها از ذرات دی‌اکسید تیتانیوم جدا می‌شوند و به نزدیکی فلز می‌روند و این خود به تشکیل موانع شاتکی در محدوده تماس هر فلز - نیمه هادی منجر می‌شود و جدایش بار را نتیجه می‌دهد. در میان فلزات، فلزاتی چون پلاتین و طلا و نقره که بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم نشانده شده‌اند یا درون شبکه آن دپه شدند، سد شاتکی بالایی دارند. در این پروژه برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری TiO_2 ، از دو روش آرایش و نشان دادن فلز نجیب نقره استفاده شده است.

انتقال الکترون از نوار هدایت TiO_2 به ذرات نقره فلزی در مرز از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. چون سطح تراز فرمی TiO_2 بالاتر از سطح تراز فرمی فلز نقره است. این شرایط باعث می‌شود که در محدوده فصل مشترک فلز- نیمه هادی موانع شاتکی تشکیل شوند، که خود جدایش الکترون و حفره را بهبود بخشیده و فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 را بالاتر می‌برد. از طرف دیگر مواد نانوساختاری یک بعدی (۱ D) به علت نسبت سطح به حجم بالا، باعث افزایش پراکندگی و جذب نور، انتشار سریع الکترون‌های آزاد در امتداد جهت طولی که موجب افزایش کارایی (بازده کوانتومی بالا) فوتوکاتالیزور می‌شود، بسیار مورد بررسی قرار گرفته است. لذا در این کار از بستر نانوالیاف تیتانیا استفاده شده است.

در این کار با سنتز هر دو ترکیب نقره رسوب داده شده بر روی الیاف تیتانیا ($Ag@TiO_2$) و نقره دوپ شده در ساختار الیاف تیتانیا (Ag/TiO_2) به مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزوری آنها پرداختیم. این کار برای تعیین اثر بخشی این دو روش جهت افزایش

کارایی تیتانیا انجام شد. برای مطالعه فعالیت فوتوکاتالیزوری، تخریب علفکش آترازین به عنوان شاخصی از آلاینده‌های خطرناک و مقاوم در شرایط پرتودهی نورمرئی و فرابنفش بررسی شد. سم آترازین (۲-کلرور ۴- اتیل آمینو- ۶- ایزوپروپیل آمینو- ۱، ۳، ۵ تریازین) یکی از پرکاربردترین علفکش‌های مورد استفاده در دنیا است. آترازین که یکی از اجزاء تریازین است به عنوان یک سم احتمالاً سرطانزای انسانی (گروه B2) معرفی شده است. آترازین به دلیل تجزیه زیستی کند و پتانسیل بالا برای آلوده کردن آب‌های سطحی و زیرزمینی بعنوان یک آلاینده زیست محیطی مطرح است [۱۱]. مصرف آب حاوی آترازین با مقادیر بالاتر از بیشینه سطح مجاز در کوتاه مدت باعث ایجاد احتقان قلب، احتقان ریه، آسیب به کلیه‌ها، اسپاسم عضلات، کاهش وزن، فلجی و رخوت اعضا، مشکل در تنفس و آسیب به غدد فوق کلیوی می‌شود [۱۱]، و مصرف دراز مدت آب حاوی آترازین در مقادیر بالاتر از سطح مجاز باعث کاهش وزن، آسیب‌های قلبی-عروقی، تخریب شبکه چشم و بعضی از عضلات و نهایتاً سرطان می‌شود.

۲-بخش تجربی

۲-۱- ساخت ترکیب نانوالیاف تیتانیا تلقیح شده با نقره

ابتدا ۲ گرم تترابوتیل تیتانات و ۱ گرم پلی وینیل پیرولیدون (PVP) در ۱۰ میلی لیتر اتانول و ۵ میلی لیتر اسید استیک حل شده و به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط شدند تا کامپوزیت PVP/تیتانیوم ایجاد شود. سپس، پس از ۲۰ دقیقه مخلوط کردن، ۰/۲۲۵ گرم $AgNO_3$ و ۰/۵ گرم PVP به ۲ میلی لیتر N-dimethylacetamide و ۳ میلی لیتر اتانول اضافه شد، کامپوزیت PVP/تیتانیوم به این مخلوط حاصل اضافه شد و به مدت ۱ ساعت به شکل مغناطیسی همزده شد. سپس نانو فیبرهای Ag/TiO_2 به وسیله Electrospinning تهیه شد. الکتروروسی محلول تحت میدان الکتریکی ثابت ۲۱ کیلوولت با استفاده از دستگاه Gamma High Voltage Research RR60 بر روی یک لایه آلومینیومی بعنوان جمع کننده انجام گرفت. فاصله سوزن تا جمع کننده ۱۶ سانتی متر و نرخ تغذیه محلول پلیمری ۰/۳ میلی لیتر بر ساعت تنظیم شد. نانوالیاف الکتروروسی شده به منظور حذف بخش پلیمری در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ افزایش حرارتی ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه به مدت ۴ ساعت قرار داده شد.

۲-۲- ساخت ترکیب نانوالیاف تیتانیا رسوب داده شده با نانو ذرات نقره

جهت تهیه کلویید نقره، ۱۰۰ میلی گرم نیترات نقره را در نیم لیتر آب مقطر حل کرده و سپس حرارت می دهیم تا محلول به جوش آید. سپس ۷ میلی لیتر محلول آبی تری سدیم سیترات ۱٪ را تحت شرایط به هم زدن شدید یکبار به محلول در حال جوش اضافه می کنیم. محلول را به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده تا کلویید نقره به رنگ سبز مایل به خاکستری حاصل گردد [۱۲]. سپس محلول فوق را به محلول پلیمری تیتانیایی که مشابه با روش قبل تهیه شده، اضافه می کنیم و به مدت نیم

ساعت با همزن مغناطیسی آن را هم زده تا محلول یکنواختی حاصل شود. سپس مشابه مرحله قبل، محلول نهایی به داخل یک سرنگ پلاستیکی جهت عملیات الکتروریسی انتقال یافت.

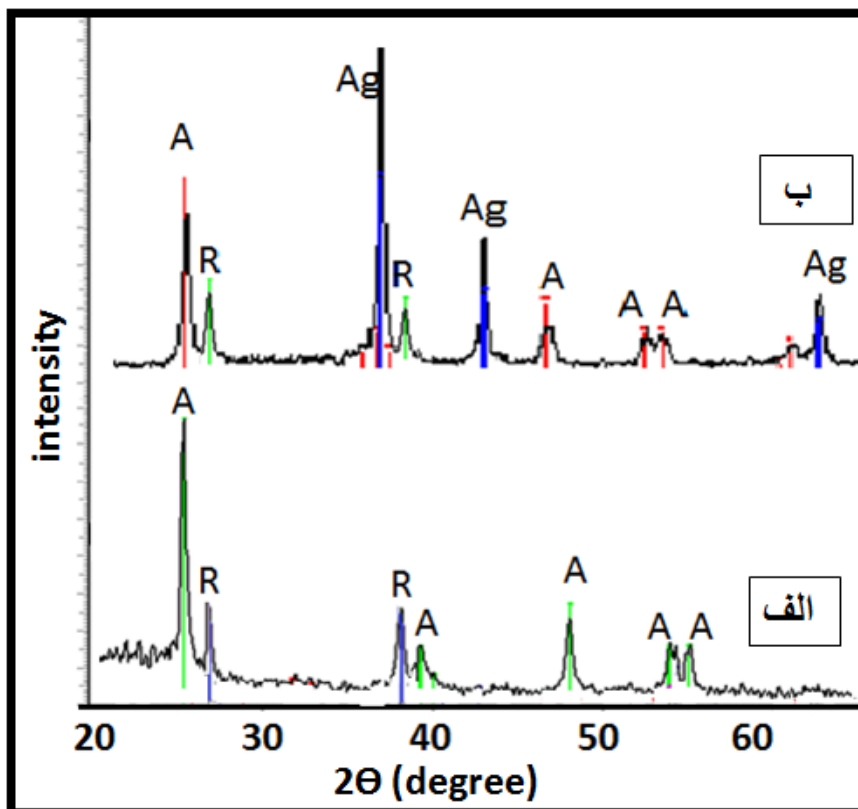
۲-۳- بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانو الیاف تولید شده

در یک نمونه آزمایش فوتوکاتالیزوری معمول، ۰/۰۱ گرم از پودر فوتوکاتالیزور به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آلاینده با غلظت ۱۰ ppm اضافه شد در حالی که مخلوط بر روی همزن مغناطیسی هم زده می شد. بررسی حذف آلاینده با دستگاه اسپکتروسکوپی UV-Vis از طریق کاهش غلظت در $\lambda(\max)$ نمونه های آلاینده دنبال شد. غلظت آترازین در نمونه های تخریب شده در زمان های مشخص بر اساس واکنش کونینگ و با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری $\lambda_{\max}=470\text{nm}$ تعیین شد. بر اساس واکنش کونینگ آترازین موجود در محلول تخریب شده، به رنگ پلی متین زرد مایل به نارنجی تبدیل و کاهش غلظت آن بررسی شد [13].

۳- بحث و نتیجه گیری

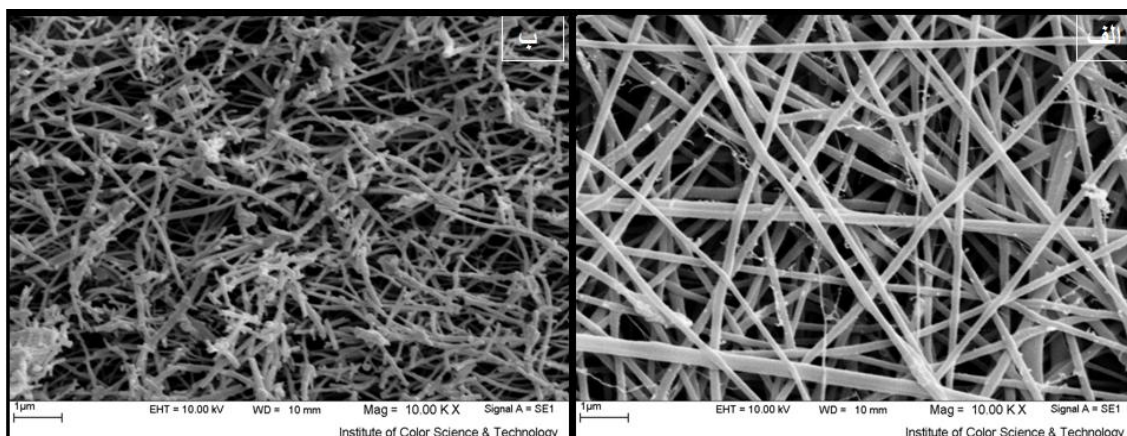
۳-۱- مطالعه ساختار کریستالی و مورفولوژی نانو الیاف تولید شده

شکل ۱ طیف های XRD مربوط به نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. در طیف Ag/TiO_2 تنها فازهای کریستالی مربوط به دو فاز آاناتاز و روتیل TiO_2 رویت شد. منحنی های تفرق در طیف $\text{Ag}@/\text{TiO}_2$ ، به شکل مشابه وجود TiO_2 به شکل آاناتاز و روتیل را تایید کرد. همچنین وجود پیک نقره، حضور نقره فلزی رسوب کرده بر روی نانوالیاف تیتانیا را تایید می کند.



شکل ۱- منحنی تفرق نانوالیاف تهیه شده (الف) Ag/TiO_2 و (ب) $Ag@TiO_2$. (A= anatase, R= rutile).

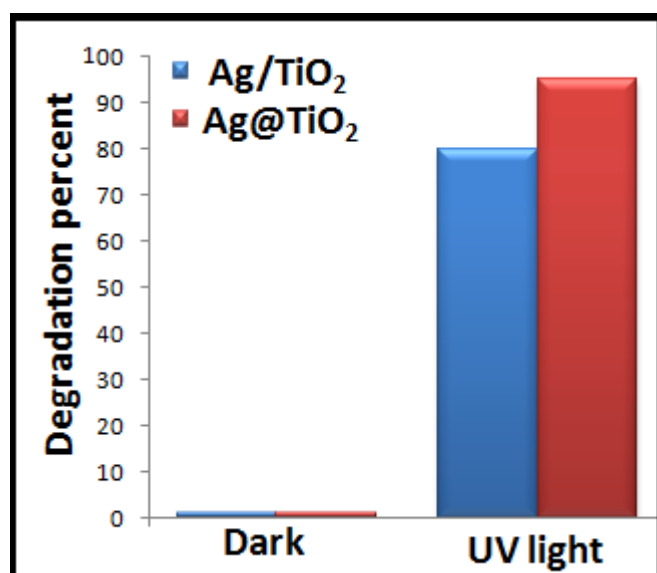
برای بررسی سطح و مورفولوژی ذرات ساخته شده، تصویر SEM آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). تصاویر نشان می‌دهند که نانوالیاف TiO_2 با درجه یکنواختی بالا تولید شده است. همچنین وجود نانوذرات نقره روی الیاف تیتانیا در ساختار $Ag@TiO_2$ به وضوح مشخص می‌شود.



شکل ۲- تصاویر SEM نانوالیاف تهیه شده (الف) Ag/TiO_2 و (ب) $Ag@TiO_2$

۳-۲- نتایج فعالیت فوتوکاتالیزوری

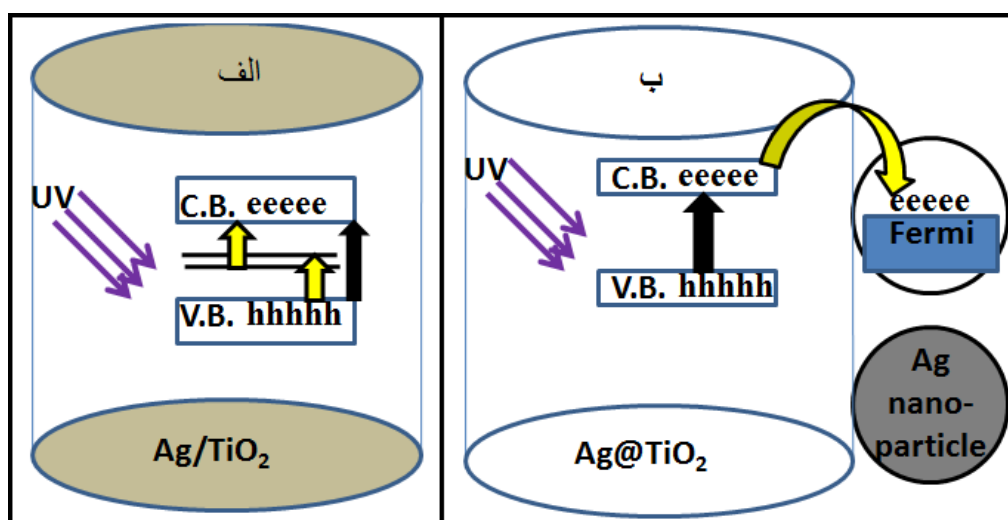
شکل ۳ نتایج تخریب علف کش آترازین را تحت تابش فرابنفش و همچنین شرایط تاریکی در حضور نمونه‌های ساخته شده نشان می‌دهد. نتایج آزمایشات فوتوکاتالیزوری نشان دادند که هرچند نانوالیاف تولید شده هیچ اثری روی آلاینده در شرایط تاریکی ندارند، توانایی بالایی در حذف و تخریب آترازین در نور فرابنفش دارند.



شکل ۳- میزان تخریب علف کش آترازین توسط نانوالیاف تهیه شده $Ag@TiO_2$ و Ag/TiO_2 در شرایط تاریکی و پرتودهی با نور فرابنفش بعد از ۲ ساعت.

نتایج نشان می‌دهد که بعد از ۲ ساعت پرتودهی، ۹۵٪ و ۸۰٪ از علف کش آترازین به ترتیب توسط $Ag@TiO_2$ و Ag/TiO_2 تخریب شده است که نشان از فعالیت فوتوکاتالیزوری بالاتر ترکیب نقره رسوب داده روی الیاف تیتانیا است. مکانیزم عملکرد فوتوکاتالیزوری هر دو ترکیب را می‌توان به صورت زیر توضیح داد. طبق نتایج تئوری و تجربی قبلی [۱۴ و ۱۵]، دوپ نقره در ساختار تیتانیا باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در میان گاف انرژی تیتانیا شده که خود می‌تواند به عنوان مراکز به دام اندازی الکترون و حفره‌های تولید شده باشد که به این ترتیب بازترکیب زوج الکترون-حفره را کاهش و طول عمر آنها را افزایش می‌دهد. همچنین انتقالات الکترونی بین نوار ظرفیت و این ترازها یا از این ترازها به نوار هدایت باعث گسترش ناحیه پاسخ دهی ترکیب به سمت طول موج‌های بالاتر می‌شود (شماتیک ۱ الف). با توجه به پیوسته بودن منبع تابش که درصد زیادی نور مرئی همراه با پرتوهای فرابنفش را تولید میکند، مکانیزم اخیر سبب افزایش کارایی ترکیب با جذب پرتوهای ناحیه مرئی می‌شود. پس در اینجا هر دو عامل به تعویق افتادن بازترکیب زوج الکترون-حفره و جذب درصد بیشتری از پرتوهای منبع نور سبب کارایی بالای ترکیب Ag/TiO_2 در تخریب آلاینده می‌شود.

در مورد ترکیب $Ag@TiO_2$ ، مرز غیر یکنواخت بوجود آمده بین فاز نقر با فاز های آناتاز و روتیل می تواند باعث جهش غیر یکنواخت بار شود. در اینجا انرژی نوار هدایت تیتانیا از تراز فرمی نقره بالاتر است (شماتیک ۱ ب)، طوریکه سد شاتکی $Ag@rutile$ و $Ag@anatase$ به ترتیب ۰/۴ و ۰/۲ الکترون ولت است. بعد از ایجاد زوج الکترون-حفره در اثر پرتودهی فرابنفش، الکترون از نوار هدایت تیتانیا به سمت فلز سرازیر می شود. بزرگی تابع کار فلز نقره (۴/۷۳ الکترون ولت)، این فلز را به منبعی برای ذخیره الکترون تبدیل می کند که این امر موجب کاهش بازترکیب الکترون-حفره می شود و افزایش کارایی فوتوکاتالیزور را سبب می گردد. نتایج تجربی این کار نشان میدهد که مکانیزم اخیر که مربوط به نقره رسوب داده شده است کارایی بالاتری نسبت به مکانیزم عمل نقره دوپ شده دارد.



شماتیک ۱. طرح شماتیک ساختار الکترونی و انتقالات الکترونی نانوالیاف تهیه شده (الف) Ag/TiO_2 و (ب) $Ag@TiO_2$ در اثر پرتودهی فرابنفش.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانو فیبرهای تیتانیای آغشته شده با نقره به دو شکل نقره دوپ شده و رسوب داده شده در ساختار نانوالیاف تیتانیا با روش الکترولیسی تهیه و عملکرد آنها در تخریب علف کش آترازین بعنوان یک آلاینده مقاوم در محیط زیست در شرایط پرتودهی با نور فرابنفش مقایسه شد. نتایج XRD و SEM حضور نقره را در سطح نانوالیاف تیتانیا در ترکیب $Ag@TiO_2$ تایید کردند در حالیکه در ساختار Ag/TiO_2 پیک تفرق مربوط به نقره فلزی مشاهده نشد. هیچ کدام از دو ترکیب ساخته شده اثر تخریبی روی علف کش در تاریکی از خود نشان ندادند. نتایج نشان دادند که ترکیب $Ag@TiO_2$ فعالیت فوتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به ترکیب Ag/TiO_2 دارد طوریکه بعد از ۲ ساعت پرتودهی، به ترتیب ۹۵٪ و ۸۰٪ از علف کش آترازین توسط $Ag@TiO_2$ و Ag/TiO_2 تخریب شده است.

۵-مراجع

- [1] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T.Jr. Yates, *Chem. Rev.* **95** (1995)735.
- [2] M.R. Elahifard, S. Ahmadvand, A. Mirzanejad, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **84** (2018)10.
- [3] M. Stamate, G. Lazar, *Rom. Techn. Sci. Academ.* **3** (2007)280.
- [4] M.R. Elahifard, M. Padervand, S. Yasini, E. Fazeli, *J. Electrocera.* **37** (2016)4536.
- [۵] آهنگرانی فراهانی، فرزانه؛ مرنندی، مازیار، مجله انجمن فیزیک ایران، شماره ۱۷ (۱۳۹۶) ص ۶.
- [۶] امانی قدیم، علیرضا؛ سید دراجی، میر سعید؛ لطفی حیایی، خلیل، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۴ (۱۳۹۶) ص ۵۵.
- [۷] احمدپور، امین؛ حقیقی اصل، علی؛ نفلح، نرگس، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۵۳.
- [8] M.R. Elahifard, M.R. Gholami, *Environ. Prog. Sus. Energy.* **31** (2012)371.
- [9] M. Azimzadehirani, M.R. Elahifard, S. Haghighi, M.R. Gholami, *J. Photochem. Photobiol. Sci.* **12** (2013)1787.
- [10] L. Samet, J.B. Nasseur, R. Chtourou, K. March, O. Stephan, *Mater. Charct.* **85** (2013)59.
- [11] A.D. Tappin, J.P. Loughnane, *Environ. Chem. Lett.* **10** (2012)89.
- [12] S.L. Smitha, K.M. Nissamudeen, D. Philip, K.G. Gopchandran, *Spectrochimia Acta Part A* **71** (2008)186.
- [13] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **32** (2004)33.
- [14] M.R. Elahifard, R. Vatan Meidanshahi, *Prog. React. Kinet. Mech.* **42** (2017)244.
- [15] S.M. Esfandfard, M.R. Elahifard, R. Behjatmanesh-Ardakani, H. Kargar, *Phys. Chem. Res.* **6** (2018)547.