

سنتز دابل پروسکیت‌های لانتانید تیتانات اصلاح شده با فلزات واسطه همراه با بارگذاری نانوتیوب کربن و تست فعالیت فوتوکاتالیستی آنها برای حذف آلاینده رنگی

آزو

پروانه نخستین پناهی*، محمدحسین رسولی فرد، فاطمه حکمتی

زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۱۹ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۷/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۱۸

چکیده

در این پروژه ابتدا یکسری از دابل پروسکیت‌های لانتانید تیتانات اصلاح شده با فلزات واسطه $[La_2TiMO_6 (M= Fe, Mn, Co, \dots)]$ با استفاده از روش سل-ژل سنتز شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها در حذف آلاینده رنگی قرمز بازی ۴۶ تحت تشعشع نور مرئی بررسی شد. نتایج نشان داد که دابل پروسکیت La_2TiMnO_6 بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و راندمان حذف آلاینده را دارد. سپس تاثیر پارامترهای سنتز روش سل-ژل بر روی عملکرد فوتوکاتالیستی بررسی شد. در نهایت نانوتیوب کربن با مقادیر متفاوت بر روی دابل پروسکیت La_2TiMnO_6 بارگذاری شده و نتایج تست فوتوکاتالیستی نشان داد که در اثر بارگذاری نانوتیوب کربن عملکرد فوتوکاتالیستی به مقدار زیادی افزایش می‌یابد و راندمان حذف آلاینده قرمز بازی با نانوکامپوزیت $CNT(50\%wt)/La_2TiMnO_6$ به ۹۰٪ رسید. خصوصیات فیزیکی شیمیایی نانو کاتالیست‌ها نیز از طریق پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی بازتابشی انتشاری بررسی شد.

کلمات کلیدی: دابل پروسکیت، La_2TiMnO_6 ، قرمز بازی، نانوتیوب کربن.

۱- مقدمه

آب یک عنصر حیاتی با ویژگی‌های قابل توجه و کم‌نظیر است و یکی از مهم‌ترین عناصر می‌باشد که قسمت اعظم موجودات زنده و محیط زیست را تشکیل می‌دهد. بنابراین در دسترس بودن آب سالم و پاک یکی از مهمترین مسائل پیش روی بشر می‌باشد. مواد آلاینده به طرق مختلف باعث آلوده شدن منابع آبی می‌شوند و این مسأله در آینده بحرانی‌تر نیز خواهد شد. مواد رنگزای سنتزی به طور گسترده در بسیاری از صنایع استفاده می‌شود، به عنوان مثال در صنعت نساجی، چرم، تولید کاغذ، در صنعت مواد غذایی و همچنین در تولید مواد آرایشی کاربردهای فراوانی دارند.

در صورتی که پساب‌های رنگی بدون تصفیه به محیط‌زیست تخلیه شوند می‌توانند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را بطور نامطلوبی تحت تاثیر قرار دهند. وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فتوسنتز گیاهان را کاهش می‌دهد و به علت سمی بودن این ترکیبات باعث مرگ و میر موجودات آبی شده و نهایتاً رودخانه‌ها و جویبارهایی که محل جاری شدن این پساب‌ها در آنها هستند در طولانی مدت به باتلاق تبدیل می‌گردند [۱, ۲]. رنگ‌های آزو شامل یک یا چند پیوند دوگانه نیتروژن-نیتروژن ($-N=N-$) و تشکیل دسته‌ی مهمی از رنگ‌ها را می‌دهند که امروزه در صنایع رنگرزی به کار می‌رود و در مقابل احیای هوازی و غیر هوازی قابل تبدیل به آمین‌های آروماتیک هستند که این آمین‌ها سرطان‌زا می‌باشند. بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آنها به محیط‌زیست ضروری است [۳, ۴]. روشهای تصفیه مختلفی برای حذف آلاینده‌ها از آب‌های آلوده گزارش شده است که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند. از مهمترین مشکلات روش‌های معمول تصفیه آب، عدم امکان تصفیه مواد آلاینده در غلظت‌های کم و همچنین خواص سمی و مقاوم برخی از آلاینده‌هاست که به سادگی تخریب نمی‌شوند. به منظور حل مشکلات فوق در سالهای اخیر تحقیقات زیادی بر روی فرآیندهای اکسایش پیشرفته صورت گرفته است و یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته که در سال‌های اخیر به منظور حذف انواع آلاینده‌ها از آب‌های آلوده مطالعه و پیشنهاد شده است روش‌های اکسایش فوتوکاتالیستی هستند [۵, ۶]. طی فرآیندهای اکسایش فوتوکاتالیستی مواد آلاینده موجود در آب در اثر تابش نور و در حضور کاتالیزورهای نیمه رسانا مانند تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید به دی‌اکسیدکربن و آب و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند [۷, ۸]. کاتالیست‌های تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید به دلیل شکاف انرژی زیاد، فقط در ناحیه فرابنفش که تنها ۴٪ از نور خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال هستند؛ بنابراین لازم است از فوتوکاتالیست‌هایی که در محدوده‌ی نور مرئی فعال می‌باشند، استفاده نمود [۹, ۱۰]. اکسیدهای فلزی مختلط به فرمول ABO_3 با ساختار پروسکیت، فوتوکاتالیزورهای فعال در نور مرئی می‌باشند. در این فرمول A مربوط به کاتیون لانتانیدی یا فلزات قلیایی خاکی و B مربوط به کاتیون‌های فلزات واسطه می‌باشد [۱۱]. وارد کردن دو نوع فلز متفاوت در سایت‌های B پروسکیت، موجب به وجود آمدن اثر هم‌افزایی و نقص در شبکه بلوری شده که روی مقدار اکسیژن جذب شده تاثیر می‌گذارد و در نتیجه باعث افزایش فعالیت کاتالیستی می‌گردد، بخاطر همین به عنوان ابزاری قوی برای طراحی کاتالیست مطرح می‌باشد. نتایج تحقیقات نیز نشان داده است که کارایی فوتوکاتالیستی دابل پروسکیت‌ها ($A_2B'B''O_6$) بخاطر سطح ویژه بالا، اندازه ذرات کوچک تر و مقدار بیشتر حفرات که بعنوان جاذب اکسیژن عمل می‌کنند، بیشتر از سینگل پروسکیت‌ها (ABO_3) می‌باشد [۱۲]. فرارو و همکارانش در سال ۲۰۱۵ دابل پروسکیت $Ca_2Fe_{1-x}Sm_xBiO_6$ را با روش سل-ژل سنتز کرده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن را در حذف ردآمین تحت تشعشع نور مرئی بررسی کردند و نتایج نشان داد که مقدار بهینه ساماریم دوپه شده، باعث ۳/۵ برابر افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود [۱۳].

اضافه کردن کمک کاتالیزورهای کربنی بویژه نانو تیوب کربن با سطح ویژه بالا به فوتوکاتالیست، باعث افزایش سطح ویژه فوتوکاتالیست شده و این باعث بیشتر شدن سطح تماس فوتوکاتالیست با آلاینده می گردد. همچنین مواد کربنی با به دام انداختن فوتوالکترون های تولید شده، باعث کاهش ترکیب مجدد زوج های فوتوالکترون و حفره می شوند و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی و درصد حذف آلاینده افزایش می یابد [۱۴، ۱۵]. هیو جی و همکارانش در سال ۲۰۱۴ مطالعات خود را بر روی LaMnO_3 سنتز شده با روش سل-ژل و بارگذاری گرافن انجام داده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن را در حذف دی آمین گرین B تحت تشعشع نور مرئی و فرابنفش مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که بارگذاری گرافن باعث افزایش فعالیت LaMnO_3 شده و حذف دی آمین گرین B به مقدار زیادی افزایش می یابد [۱۶، ۱۷].

در این پروژه ابتدا یکسری از دابل پروسکیت های لانتانید تیتانات اصلاح شده با فلزات واسطه با استفاده از روش سل-ژل که متداولترین روش سنتز نانو ذرات در فاز محلول می باشد، سنتز شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن ها در حذف آلاینده رنگی قرمز بازی ۴۶ تحت تشعشع نور مرئی بررسی می شود. در ادامه تاثیر پارامترهای سنتز روش سل-ژل بر روی عملکرد فوتوکاتالیستی بررسی شده و در نهایت برای اولین بار تاثیر بارگذاری نانوتیوب کربن بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی دابل پروسکیت بررسی خواهد شد. خصوصیات فیزیکی شیمیایی نانو کاتالیست ها نیز از طریق پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی بازتابشی انتشاری (UV-Vis DRS) تعیین می شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز فوتوکاتالیست ها

۲-۱-۱- سنتز دابل پروسکیت ها

برای تهیه دابل پروسکیت های La_2TiMO_6 (M=Mn, Fe, Cr, Ni, Cu...) از روش سل-ژل استفاده شد. در این روش ابتدا مقادیر استوکیومتری از نمک های فلزات مورد نظر و بوتوکسید تیتانیم در حداقل مقدار آب مقطر حل شده و چند دقیقه هم زده شد. سپس سیتریک اسید مونو هیدرات با نسبت مولی ۲ = کل کاتیون ها/سیتریک اسید به محلول اضافه گردید. بعد از چند دقیقه همزدن، اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۰/۳ = اتیلن گلیکول / سیتریک اسید به محلول اضافه شده و همزدن محلول در دمای 60°C ادامه یافت تا اینکه محلول تغلیظ شده و ژل حاصل شد. سیتریک اسید همراه با اتیلن گلیکول باعث انجام واکنش پلیمری استری شدن می شود. همچنین از سیتریک اسید بعنوان عامل سوخت نیز استفاده می شود. بعد از تشکیل ژل دما تا 200°C بالا برده شد تا ژل شروع به احتراق کرده و تبدیل به خاکستر شود. بعد از ساییدن خاکستر، پودر حاصل در دمای 700°C به مدت ۶ h کلسینه شد تا پروسکیت تشکیل شود. در بررسی اثر پارامترهای سنتز، نسبت کل کاتیون ها/سیتریک اسید به ۱ و ۴ و دمای کلسیناسیون نیز به 650°C و 750°C تغییر داده شد [۱۸].

۲-۱-۲- سنتز نانوکامپوزیت $\text{CNT/La}_2\text{TiMnO}_6$

برای بارگذاری نانوتیوب کربن (CNT) بر روی دابل پروسکیت سنتز شده، از روش تلقیح استفاده شد. در این روش برای بارگذاری درصد وزنی مشخص از نانوتیوب کربن (۵٪ و ۴۰ wt) بر روی دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ ، ابتدا مقدار مورد نیاز نانوتیوب کربن به ۱۰۰ ml آب مقطر اضافه شده و در تیمار اولتراسونیک به مدت ۱ h قرار داده شد تا کاملاً در آب پخش شود. سپس مقدار معینی دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ به سوسپانسیون اضافه شد و به مدت ۲/۵ h همزده شد تا کاملاً یکنواخت گردد. سپس دما تا 100°C افزایش یافت و به مدت ۳ h در این دما همزده شد تا نانوتیوب کربن روی $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ رسوب کند. در نهایت سوسپانسیون سانتریفیوژ شده و رسوب حاصل به مدت ۱۲ h در آون در دمای 70°C قرار داده شد تا خشک شود [۱۹].

۲-۲- شناسایی فوتوکاتالیست‌ها

برای تایید تشکیل ساختار پروسکیت در ترکیبات سنتز شده، از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد. همچنین از روی طیف‌های پراش اشعه ایکس و با استفاده از رابطه دبای-شرر اندازه بلورهای پروسکیت نیز تعیین شد. برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات دابل پروسکیت‌های تشکیل شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. خواص نوری و انرژی شکافت پیوندی دابل پروسکیت‌ها نیز با استفاده از طیف سنجی بازتابشی انتشاری تعیین شد.

۳-۲- تست فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی ترکیبات سنتز شده برای حذف قرمز بازی ۴۶ تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. برای تست‌های فوتوکاتالیستی، ابتدا مقدار مورد نظر از فوتوکاتالیست (۰/۰۳g) به ظرف واکنش که حاوی ۱۰۰ ml محلول قرمز بازی ۴۶ به غلظت ۱۵ ppm بود، منتقل شد و در حالتی که لامپ خاموش است به مدت نیم ساعت به وسیله هم‌زن مغناطیسی همزده شد تا تعادل جذب-واجذب بین فوتوکاتالیست و آلاینده حاصل شود. سپس لامپ نور مرئی روشن می‌شود تا محلول آزمایشی تحت تابش نور مرئی قرار گرفته و واکنش‌های فوتوکاتالیستی شروع شوند. در ادامه در زمان‌های مختلف از سوسپانسیون مورد آزمایش توسط سرنگ نمونه برداری کرده و بعد از سانتریفیوژ کردن سوسپانسیون جهت جدا کردن ذرات جامد، مقدار جذب محلول شفاف توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۳۱ nm اندازه‌گیری شد و در نهایت با استفاده از مقدار جذب اندازه‌گیری شده و رابطه بیر لامبرت، غلظت باقیمانده آلاینده قرمز بازی ۴۶ محاسبه گردید.

به منظور محاسبه درصد زدایی در محلول آزمایشی نیز از رابطه زیر استفاده شد:

$$\text{رنگ زدایی \%} = \frac{A_0(531\text{nm}) - A_t(531\text{nm})}{A_0(531\text{nm})} \times 100$$

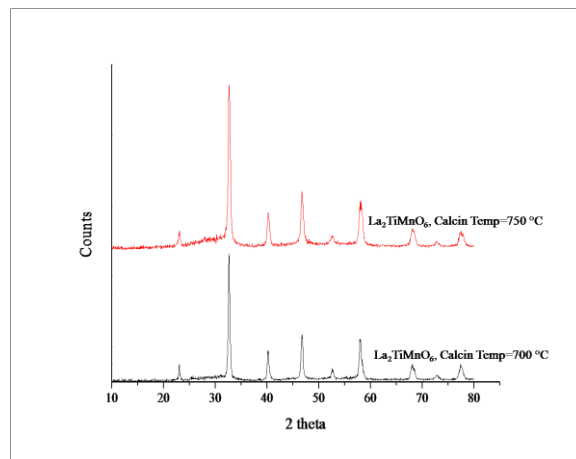
در این رابطه A_0 جذب در لحظه صفر و A_t جذب در لحظه نمونه برداری است.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی فوتوکاتالیست ها

۳-۱-۱- شناسایی با استفاده از پراش اشعه ایکس

طیف پراش اشعه ایکس دابل پروسکیت‌های $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ کلسینه شده در دماهای متفاوت در شکل ۱ نشان داده می شود.

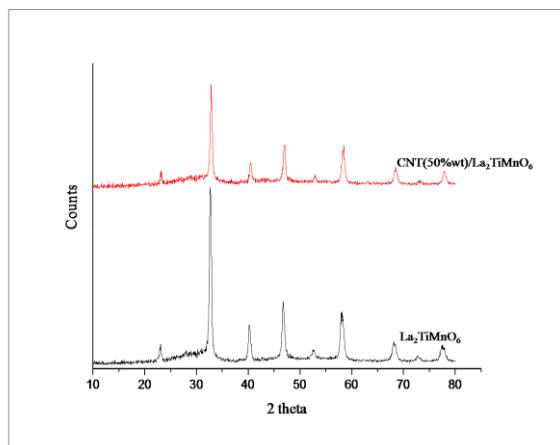


شکل ۱- طیف پراش اشعه ایکس دابل پروسکیت‌های $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ کلسینه شده در دماهای متفاوت

مطابق با شکل ۱ در طیف پراش اشعه ایکس دابل پروسکیت های $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ تنها پیک های مربوط به پروسکیت (کارت JCPDS استاندارد با شماره ۰۲۹۷-۵۰) مشاهده می شود و این نشان دهنده این است که پروسکیت به صورت خالص سنتز شده است. بررسی دقیق تر نشان می دهد که با افزایش دمای کلسیناسیون، شدت پیک ها افزایش یافته است که این نشان دهنده افزایش بلورینگی می باشد.

بر اساس طیف پراش اشعه ایکس و با استفاده از معادله دبی-شرر، اندازه بلور های $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ کلسینه شده در ۷۰۰ و 750°C به ترتیب ۱۴ و ۱۶ nm تخمین زده شد. افزایش دمای کلسیناسیون باعث رشد بیشتر بلورها شده و در نتیجه اندازه بلور ها بزرگ تر می شود. افزایش بلورینگی با افزایش دمای کلسیناسیون در منابع علمی نیز گزارش شده است [۲۰، ۲۱].

طیف پراش اشعه ایکس $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ و نانوکامپوزیت $\text{CNT}(50\% \text{ wt})/\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ در شکل ۲ نشان داده می شود.



شکل ۲- طیف پراش اشعه ایکس $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ و نانوکامپوزیت $\text{CNT}(50\% \text{ wt})/\text{La}_2\text{TiMnO}_6$

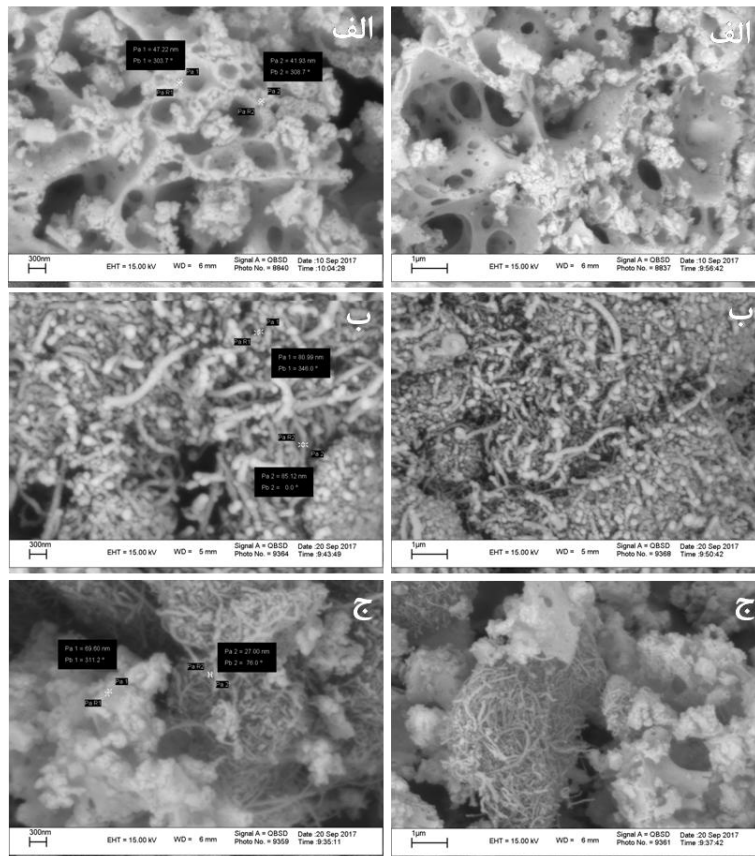
مطابق با شکل ۲ در طیف مربوط به $\text{CNT}(50\% \text{ wt})/\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ پیک‌های مربوط به ساختار پروسکیت با شدت کمتر ظاهر

شده‌اند و این بخاطر بارگذاری ۵۰٪ نانوتیوب کربن بر روی $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ می‌باشد.

۳-۱-۲- بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ ، نانوتیوب کربن (CNT) و

$\text{CNT}(50\% \text{ wt})/\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ را نشان می‌دهد.



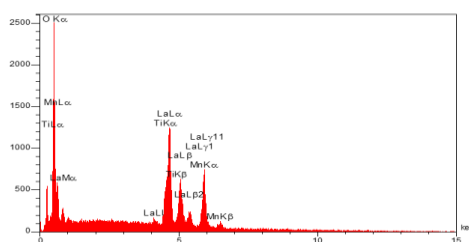
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ ، (ب) نانوتیوب کربن (CNT) و (ج) نانوکامپوزیت $\text{CNT}(50\% \text{ wt})/\text{La}_2\text{TiMnO}_6$

تصاویر SEM نشان می دهند که دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ ساختار متخلخلی داشته و اندازه ذرات در رنج ۴۰-۶۰ nm است. در $\text{CNT}(50\% \text{ wt})/\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ نیز ذرات $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ و نانو تیوب کربن کاملاً در یکدیگر توزیع شده و تخلخل بین ذرات $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ و نانو تیوب کربن همچنان حفظ شده است.

اضافه کردن نانو تیوب کربن با سطح ویژه بالا به $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ باعث افزایش سطح ویژه فوتوکاتالیست شده و این باعث بیشتر شدن سطح تماس فوتوکاتالیست با آلاینده می گردد و در نتیجه انتظار می رود که درصد حذف آلاینده افزایش یابد [۱۷].

۳-۱-۳- تعیین ترکیب عنصری با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

شکل ۴ و جدول ۱ نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ را نشان می دهد که طبق این نتایج حضور عناصر لانتانیم، تیتانیوم، منگنز و اکسیژن در ساختار ترکیب تایید می شود.



شکل ۴- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$

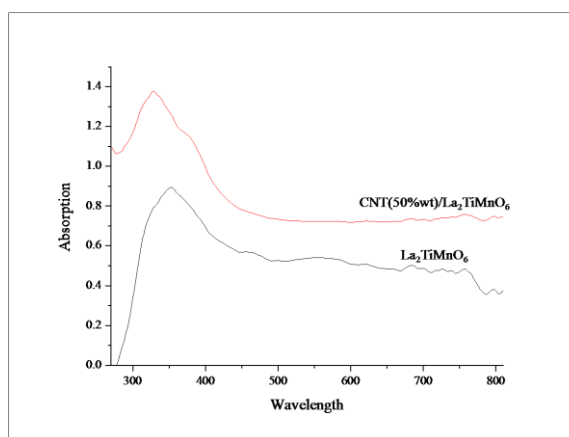
جدول ۱ درصد وزنی عناصر در $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ تعیین شده با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

Quantitative Results

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Ox%	Pk/Bg
O	Ka	300.7	22.1476	0.3214	0.2340	41.97	78.22	0.5575	0.00	31.85
Ti	Ka	90.8	1.2486	0.1222	0.0889	9.19	5.72	0.9677	0.00	7.78
Mn	Ka	143.4	1.2486	0.2069	0.1506	17.01	9.23	0.8854	0.00	12.35
La	La	257.8	1.2486	0.3496	0.2545	31.83	6.83	0.7993	0.00	15.13
				1.0000	0.7280	100.00	100.00		0.00	

۳-۱-۴- تعیین شکاف انرژی با استفاده از طیف سنجی بازتابشی انتشاری

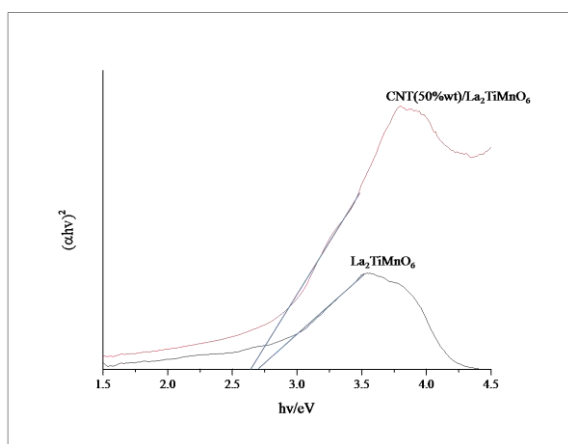
طیف های بازتابشی انتشاری فوتوکاتالیستهای $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ و $\text{CNT}(50\% \text{wt})/\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ در شکل ۵ نشان داده می‌شود.



شکل ۵- طیف های بازتابشی انتشاری $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ و نانوکامپوزیت $\text{CNT}(50\% \text{wt})/\text{La}_2\text{TiMnO}_6$

مطابق با شکل ۵ در اثر بارگذاری نانوتیوب کربن، شدت جذب در ناحیه فرابنفش و مرئی به طور قابل ملاحظه ای افزایش می‌یابد. توزیع ذرات $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ بر روی نانوتیوب کربن باعث گسترده شدن سطح تماس $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با تشعشعات نور شده و در نتیجه جذب فوتون خیلی راحت امکان پذیر می‌شود [۱۷, ۲۲].

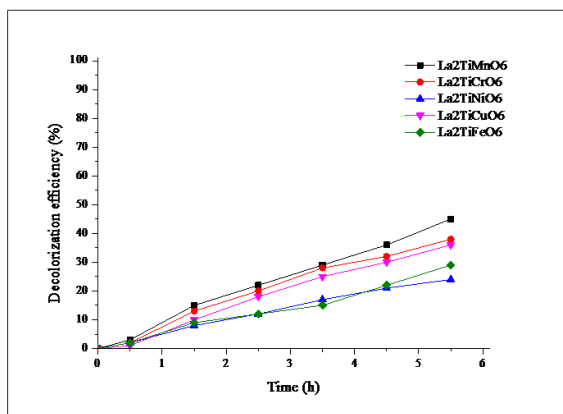
شکاف انرژی فوتوکاتالیستها با استفاده از شکل ۶ و معادله $\alpha h\nu = A(h\nu - E_{bg})^2$ تعیین شد که در این معادله α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور و E_{bg} انرژی شکافت پیوند می باشد. با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ و برون یابی قسمت خطی $(\alpha h\nu)^2$ تا صفر، شکاف انرژی بدست می آید. همچنین شکاف انرژی را با معادله $E_{bg} = 1240/\lambda_{onset}$ نیز می توان محاسبه کرد که در این معادله λ_{onset} طول موج پیک مشخص می باشد. مطابق شکل ۶ شکاف انرژی فوتوکاتالیستهای La_2TiMnO_6 و $CNT(50\%wt)/La_2TiMnO_6$ به ترتیب ۲/۷ و ۲/۶ eV بدست آمد. مقادیر کم شکاف انرژی نشان می دهد که انرژی نور مرئی قادر به تحریک الکترون ها از لایه والانس به لایه هادی بوده و در نتیجه انتظار می رود که این فوتوکاتالیست ها در ناحیه مرئی فعال باشند. همچنین شکاف انرژی $CNT(50\%wt)/La_2TiMnO_6$ کمتر از La_2TiMnO_6 است و این نشان می دهد که بارگذاری نانوتیوب کربن شکاف انرژی را کم کرده است.



شکل ۶- تعیین شکاف انرژی La_2TiMnO_6 و نانوکامپوزیت $CNT(50\%wt)/La_2TiMnO_6$

۳-۲- تست های فعالیت فوتوکاتالیستی

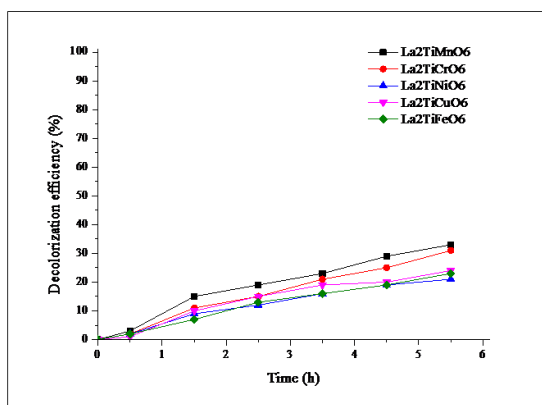
۳-۲-۱- غربالگری و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی دابل پروسکیت های لانتانید تیتانات اصلاح شده با فلزات واسطه فعالیت فوتوکاتالیستی همه دابل پروسکیت های سنتز شده در فرآیند حذف آلاینده قرمز بازی ۴۶ تحت تشعشع نور فرابنفش و مرئی بررسی شد و نتایج در شکل های ۷ و ۸ نشان داده می شود. در این فرآیند غلظت محلول آلاینده قرمز بازی ۱۵ ppm و مقدار فوتوکاتالیست ۳۰۰ ppm انتخاب شد.



شکل ۷- درصد حذف آلاینده قرمز بازی توسط دابل پروسکیت‌ها تحت تشعشع نور فرابنفش (غلظت رنگ ۱۵ ppm و غلظت فوتوکاتالیست ppm)

(۳۰۰)

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود همه دابل پروسکیت‌ها در ناحیه فرابنفش فعالیت داشته و بسته به نوع فلز واسطه موجود در ساختار دابل پروسکیت، فعالیت‌های نوری متفاوتی حاصل می‌شود. در بین دابل پروسکیت‌های سنتز شده، $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با ۴۵٪ رنگ زدایی بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد.



شکل ۸- درصد حذف آلاینده قرمز بازی توسط دابل پروسکیت‌ها تحت تشعشع نور مرئی (غلظت رنگ ۱۵ ppm و غلظت فوتوکاتالیست ppm)

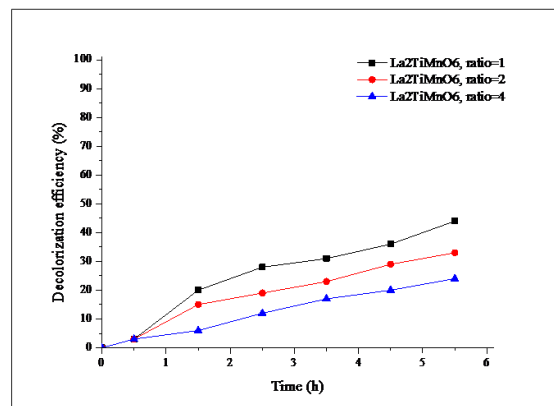
مطابق با شکل ۸ فعالیت فوتوکاتالیستی دابل پروسکیت‌ها در ناحیه مرئی کمتر از ناحیه فرابنفش است و در ناحیه مرئی نیز دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با ۳۳٪ رنگ زدایی بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد. منگنز بخاطر دارا بودن حالت‌های اکسایش متفاوت (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) باعث افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌گردد. به این صورت که Mn^{4+} و Mn^{3+} فوتوالکترون‌های تولید شده در اثر تشعشع نور را به دام انداختن انداخته و آنها را به اکسیژن‌های جذب شده روی سطح کاتالیست انتقال می‌دهند. این عمل باعث انتقال سریع الکترون‌های داخلی شده و در نتیجه از ترکیب مجدد فوتوالکترون و حفره جلوگیری می‌شود و در نهایت راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یابد [۲۳].

دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ به عنوان فوتوکاتالیست بهینه در مرحله غربالگری انتخاب شد و جهت افزایش بیشتر فعالیت فوتوکاتالیستی آن، مورد بررسی بیشتر قرار گرفت.

۲-۲-۳- بررسی تاثیر پارامترهای سنتز $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی

۲-۲-۳-۱- تأثیر مقدار سیتریک اسید

برای بررسی تاثیر مقدار سیتریک اسید بر روی خصلت فوتوکاتالیستی، دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ با نسبت های ۴ و ۱ و ۲ = کل کاتیون ها/سیتریک اسید سنتز شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آنها در فرآیند حذف آلاینده قرمز بازی تحت تشعشع نور مرئی بررسی شد. نتایج حاصل در شکل ۹ نشان داده می شود.

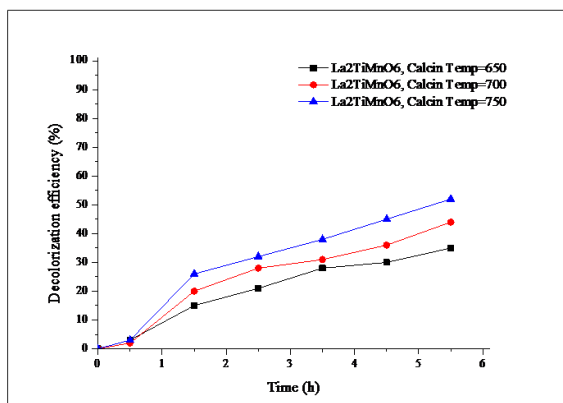


شکل ۹- درصد حذف آلاینده قرمز بازی تحت تشعشع نور مرئی با $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ سنتز شده با نسبت های متفاوت کل کاتیون ها/سیتریک اسید (غلظت رنگ ۱۵ ppm و غلظت فوتوکاتالیست ۳۰۰ ppm)

مطابق با شکل ۹ با افزایش نسبت کل کاتیون ها/سیتریک اسید، خصلت فوتوکاتالیستی کاهش یافته و دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ سنتز شده با نسبت ۱ = کل کاتیون ها/سیتریک اسید، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و در نتیجه بیشترین راندمان حذف آلاینده قرمز بازی (۴۴٪) را از خود نشان داد.

۲-۲-۳-۲- تاثیر دمای کلسیناسیون

از عوامل دیگری که می تواند بر روی ویژگی دابل پروسکیت تاثیر گذار باشد، دمای کلسیناسیون می باشد. بنابراین برای بررسی تاثیر دمای کلسیناسیون بر روی خصلت فوتوکاتالیستی، دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ سنتز شده با نسبت ۱ = کل کاتیون ها/سیتریک اسید در دماهای متفاوت ۶۵۰ ، ۷۰۰ ، و ۷۵۰ °C کلسینه گردید. در شکل ۱۰ راندمان حذف آلاینده قرمز بازی توسط $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ کلسینه شده در دماهای متفاوت با هم مقایسه گردیده است.



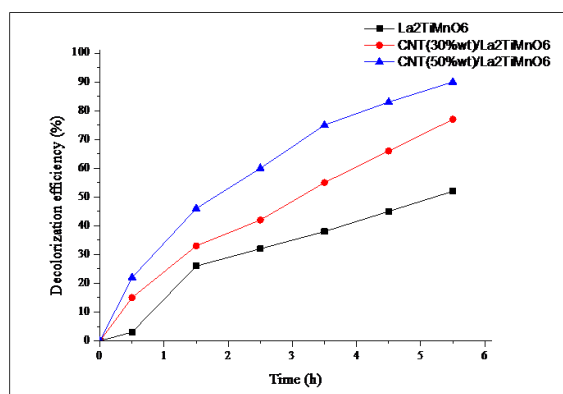
شکل ۱۰- درصد حذف آلاینده قرمز بازی تحت تشعشع نور مرئی با $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ کلسینه شده در دماهای متفاوت (غلظت رنگ ۱۵ ppm و غلظت فوتوکاتالیست ۳۰۰ ppm)

همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده می‌شود، با افزایش دمای کلسیناسیون خصلت فوتوکاتالیستی بهبود یافته و درصد حذف آلاینده قرمز بازی افزایش می‌یابد. مطابق با نتایج طیف پراش اشعه ایکس (شکل ۱)، افزایش دمای کلسیناسیون باعث افزایش بلورینگی و بزرگ تر شدن اندازه بلورها می‌شود. افزایش بلورینگی با افزایش دمای کلسیناسیون و بهبود خصلت فوتوکاتالیستی در منابع علمی نیز گزارش شده است [۲۰, ۲۱]. جک زانگ و همکارانش تاثیر دمای کلسینه کردن $\text{Ni-doped Sr}_{10}\text{Bi}_6\text{O}_{24-y}$ را بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی آن بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند که با افزایش دمای کلسیناسیون، بلورینگی بهتر شده و سرعت تخریب آلاینده قرمز اسیدی بیشتر می‌شود [۲۴].

در نهایت دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ سنتر شده با نسبت ۱ = کل کاتیون‌ها/سیتریک اسید و کلسینه شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۵۰ بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داده و درصد حذف آلاینده قرمز بازی توسط این دابل پروسکیت به ۵۲٪ رسید.

۳-۲-۳- تاثیر بارگذاری نانوتیوب کربن بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی

تاثیر بارگذاری نانوتیوب کربن بر روی خصلت فوتوکاتالیستی، با دابل پروسکیت $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ سنتر شده با نسبت ۱ = کل کاتیون‌ها/سیتریک اسید و کلسینه شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۵۰ بررسی شد. برای این منظور نانو تیوب کربن با مقادیر ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی با روش تلقیح بر روی $\text{La}_2\text{TiMnO}_6$ بارگذاری شد و نتایج فعالیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت های حاصل در فرآیند حذف آلاینده قرمز بازی تحت تشعشع نور مرئی در شکل ۱۱ نشان داده می‌شود.



شکل ۱۱- درصد حذف آلاینده قرمز بازی توسط La₂TiMnO₆ و نانوکامپوزیت های CNT/La₂TiMnO₆ تحت تشعشع نور مرئی (غلظت رنگ

۱۵ ppm و غلظت فوتوکاتالیست ۳۰۰ ppm)

مطابق با شکل ۱۱ در اثر بارگذاری نانوتیوب کربن بر روی La₂TiMnO₆، عملکرد فوتوکاتالیستی افزایش یافته و درصد حذف آلاینده قرمز بازی زیاد می شود و نانوکامپوزیت CNT(50% wt)/La₂TiMnO₆ توانست ۹۰٪ از آلاینده قرمز بازی را حذف کند. در واقع اثر هم افزایی بین نانوتیوب کربن و La₂TiMnO₆ عملکرد فوتوکاتالیستی را بهبود می بخشد. نانوتیوب کربن به عنوان پذیرنده و انتقال دهنده الکترون عمل کرده و با انتقال سریع فوتو الکترون های تولید شده در La₂TiMnO₆ موجب تفکیک بهتر حامل های بار (فوتو الکترون و حفره) شده و از ترکیب مجدد فوتو الکترون و حفره جلوگیری می کند و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی افزایش می یابد [۲۵، ۲۶].

۴- نتیجه گیری

بطور خلاصه در این مقاله دابل پروسکیت های لانتانید تیتانات اصلاح شده با فلزات واسطه [La₂TiMO₆(M= Fe, Mn, Co, ...)] سنتز شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن ها در حذف آلاینده رنگی قرمز بازی ۴۶ تحت تشعشع نور مرئی بررسی شد. نتایج تست فوتوکاتالیستی نشان داد که دابل پروسکیت La₂TiMnO₆ بیشترین راندمان حذف آلاینده قرمزی را دارد. آنالیز پراش اشعه ایکس تشکیل ساختار پروسکیت در La₂TiMnO₆ را تایید کرده و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان دادند که دابل پروسکیت La₂TiMnO₆ ساختار متخلخلی داشته و اندازه ذرات زیر ۱۰۰ nm است. بررسی پارامترهای سنتز روش سل-ژل نشان داد که دابل پروسکیت La₂TiMnO₆ سنتز شده با نسبت ۱ = کل کاتیون ها/سیتریک اسید و کلسینه شده در دمای ۷۵۰ °C بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارد و درصد حذف آلاینده قرمز بازی توسط این دابل پروسکیت به ۵۲٪ رسید. بارگذاری نانوتیوب کربن بر روی دابل پروسکیت La₂TiMnO₆ باعث افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی شده و نانوکامپوزیت CNT(50% wt)/La₂TiMnO₆ توانست ۹۰٪ از آلاینده قرمز بازی را حذف کند. طیف های بازتابشی انتشاری نشان دادند که در اثر بارگذاری نانوتیوب کربن، شدت جذب در ناحیه فرابنفش و مرئی به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد.

۵-مراجع

- [۱] دانشور، نظام الدین، اصول کنترل کیفیت آب انتشارات دانشگاه تبریز (۱۳۸۴).
- [۲] خورشیدی، علیرضا؛ حاجی نجفی، مریم، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۷ (۱۳۹۷) ص ۲۱.
- [3] F. Han, V.S.R. Kambala, M. Srinivasan ,D. Rajarathnam, R. Naidu, *Applied Catalysis A: General*, **359** (2009) 25.
- [4] A. Gnanamani, M. Bhaskar, R. Ganga, G. Sekaran, S. Sadulla, *Chemosphere* **56** (2004) 833.
- [5] A. Matilainen, M. Sillanpää, *Chemosphere* **80** (2010) 351.
- [6] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **157**(2003)111.
- [7] J. Grzechulska, A.W. Morawski, *Applied Catalysis B: Environmental* **36** (2002) 45.
- [8] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry* **162** (2004) 317.
- [۹] امانی قدیم، علیرضا؛ سید دراجی، میر سعید؛ لطفی حیائی، خلیل، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۴ (۱۳۹۶) ص ۵۵.
- [۱۰] احدی، ملیحه؛ آبرومند آذر، پرویز؛ تهرانی، محمد صابر؛ حسین، سید واقف، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۷ (۱۳۹۷) ص ۲۴۹.
- [11] E. Grabowska, *Applied Catalysis B: Environmental* **186** (2016) 97.
- [12] R. Hu, C. Li, X. Wang, Y. Sun, H. Jia, H. Su, Y. Zhang, *Catalysis Communications* **29** (2012) 35.
- [13] S. Feraru, A. Borhan, P. Samoila, C. Mita, S. Cucu-Man, A. Iordan, M. Palamaru, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **307** (2015) 1.
- [14] X. H. Xia, Z. J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.-L. Ma, *carbon* **45** (2007) 717.
- [15] Y. Yu, C.Y. Jimmy, J. G. Yu, Y.-C. Kwok, Y. K. Che, J. C. Zhao, L. Ding, W. K. Ge, P.-K. Wong, *Applied Catalysis A: General* **289** (2005) 186.
- [16] H. Jie, M. Jie, M. Jiahua, H. HUANG, *Journal of Rare Earths* **32** (2014) 1126.
- [17] J. Hu, J. Ma, L. Wang, H. Huang, *Journal of alloys and compounds* **583** (2014) 539.
- [18] S.A. Hosseini, D. Salari, A. Niaei, S.A. Oskoui, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **19** (2013) 1903.
- [19] Y.D. Susanti, N. Afifah, R. Saleh, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2017, p. 012021.
- [20] Z. Wang, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, *Applied Catalysis B: Environmental* **163** (2015) 241.
- [21] J. Kim, D.W. Hwang, H.G. Kim, S.W. Bae, J.S. Lee, W. Li, S.H. Oh, *Topics in Catalysis* **35** (2005) 295.
- [22] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano letters* **8** (2008) 323.
- [23] Z.-X. Wei, S.-B. Ye, X.-M. Wang, *Ceramics International* **42** (2016) 9196.
- [24] G. Zhang, J. Zhou, X. Ding, Y. Hu ,J. Xie, *Journal of hazardous materials* **158** (2008) 287.

[25] P. Liu, R. Bao, D. Fang, J. Yi, L. Li, *Advanced Powder Technology* (2018) inpress.

[26] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. Hong, W. Ahmed, A. Elhissi, N. Khalid, *Ultrasonics sonochemistry* **21** (2014) 761.