

تهیه نانو منگنات $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ دارای کارایی بالا جهت حذف رودامین بی تحت

تابش نور مرئی

عباسعلی عربی^۱، مصطفی فضلی^{۱*}، محمدحسین احسانی^۲^۱سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده شیمی^۲سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده فیزیک

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۸/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۲۸

چکیده

منگنات های فلزی ظرفیت مخلوط به علت وجود همزمان یون های Mn^{3+} و Mn^{4+} در ساختمان کریستالی آن ها دارای خواص فیزیکی، شیمیایی، مغناطیسی و تراپردی بالایی هستند. در تحقیق حاضر ابتدا منگنات لاتانتیم آلیش شده با کلسیم ($La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$) به روش هیدروترمال تهیه شد و پودر به دست آمده بر اساس نتایج آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA)، در دمای مناسب کلسینه شد. نتایج آزمون های مشخصه یابی های XRD و FTIR حاکی از این است که ترکیب با ساختار پروسکایت و تک فاز و بدون هیچگونه ناخالصی تشکیل شده است و دارای مورفولوژی نانو میله با طول متوسط $126/8 \text{ nm}$ می باشد. ترکیب $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ دارای گاف نواری $1/83 \text{ eV}$ است که نشان دهنده قابلیت استفاده به عنوان فوتوکاتالیست در ناحیه تابش نور مرئی را دارد. محلول آبی رنگ کاتیونی رودامین بی (RhB) به عنوان مدلی از پساب به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری ترکیب $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از حذف رودامین بی با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی ناهمگن نشان می دهد که طی مدت زمان ۹۰ دقیقه بیش از ۸۰ درصد رودامین بی حذف می شود و ثابت کلی سرعت واکنش از درجه یک بوده و معادل $0/20 \text{ min}^{-1}$ می باشد.

کلمات کلیدی: تجزیه فوتوکاتالیستی، رودامین بی، نانومنگنات، $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$.

۱-مقدمه

منگنات های $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ جزء دسته ای از اکسیدهای ظرفیت مخلوط هستند که دارای قیمت پایین، پایداری حرارتی مطلوب در دماهای بالا و راحتی روش های تولید می باشند. دلیل داشتن چنین خواص مناسبی به خاطر ایجاد یون های ظرفیت مخلوط Mn^{3+} و Mn^{4+} ، طول و همچنین پیدایش نقص در شبکه بلوری اکسیدهای فلزی در اثر آلیش با فلزات دارای ظرفیت و شعاع یونی های متفاوت می باشد. در دهه های اخیر ترکیبات منگنات های ظرفیت مخلوط به طور گسترده در بسیاری از کاربردها از قبیل حافظه های مغناطیسی، پیل های سوختی حالت جامد، سامانه های هوشمند رهایش دارو، کاتالیست های اکسیداسیونی و فوتوکاتالیست ها مورد استفاده قرار گرفته اند [۱، ۲].

روش های فیزیکی و شیمیایی متنوعی برای تصفیه پسابها و فاضلابهای تولید شده از صنایع تولید مواد شیمیایی، نساجی، رنگ، دارو و غیره وجود دارد. تجزیه فوتوکاتالیستی آلایندههای موجود در پسابها و فاضلابها جزء یکی از موثرترین روشهای فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می باشد که در آن بر اثر تابش امواج الکترومغناطیس به سطح فوتوکاتالیزور موجود در محلول آبی آلایندههای آلی یک سلسله واکنشهای اکسیداسیون-احیا روی می دهد که در نهایت منجر به تجزیه و تخریب آلایندهها می شود. پژوهشهای فراوانی در مورد طراحی و تهیه فوتوکاتالیستهای حساس به نور مرئی در حال انجام است تا امکان استفاده از انرژی در دسترس و رایگان حاصل از نور خورشید میسر شود. رودامین بی (RhB) یک رنگ کاتیونی است که در صنایع نساجی، چرم و داروسازی کاربرد دارد و وجود آن در پسابهای صنایع شیمیایی موجب بروز صدمات و خساراتی به محیط زیست می گردد [۳].

در تحقیق حاضر نانومنگنایت $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ به روش هیدروترمال تهیه شد و سپس فعالیت فوتوکاتالیستی آن در فرآیند حذف شیمیایی رودامین بی (RhB) موجود در محلول آبی تحت تابش نور مرئی حاصل از لامپ LED مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرفهای مورد استفاده

ترکیب نانوساختار $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ با استفاده از مواد اولیه KMnO_4 , MnCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ و KOH خریداری شده از شرکت مرک آلمان انجام شد. برای محلول سازی و واکنشها از آب دیونیزه استفاده شد. پتاس به عنوان کانیساز و در غلظت ۱۵ M به کار رفت. ترکیب نانوساختار $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ مطابق روش مذکور در تحقیق قبلی انجام شد [۴].

رودامین بی یک رنگ موجود در پسابهای صنایع شیمیایی می باشد که در برابر تجزیه بیوشیمیایی مقاوم است. در این تحقیق فعالیت فوتوکاتالیستی $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ تهیه شده، به وسیله تعیین میزان توانایی آن در تجزیه رنگ رودامین بی محلول در آب تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور مقدار ۰/۰۲ گرم از ترکیب به ۵۰ میلی لیتر محلول آبی رودامین بی (۱۰ ppm & pH=۴/۵) موجود در ظرف شیشه ای اضافه شد و در حین اختلاط تحت تابش نور قرار گرفت و دما در ۲۵ °C ثابت نگه داشته شد. در فاصلههای زمانی مشخص مقدار معینی از نمونه برداشته می شد و بعد از جداکردن ذرات معلق طیف جذب UV آن گرفته می شد. آزمایشهای شاهد با تابش نور به محلول رودامین بی فاقد فوتوکاتالیزور و نیز اختلاط محلول رودامین بی و فوتوکاتالیزور در تاریکی انجام شد.

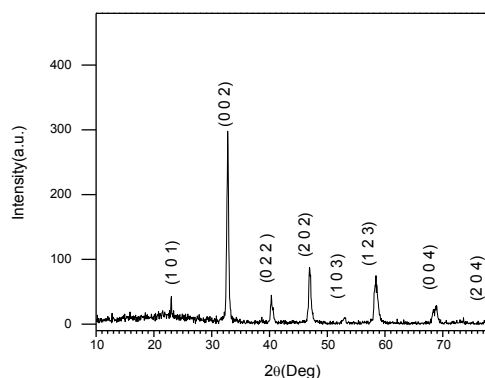
الگوی پراش اشعه ی ایکس (XRD) نمونه های پودری با دستگاه پراش اشعه ی ایکس ساخت شرکت زیمنس آلمان در دمای اتاق اندازه گیری شد. آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) نمونه ها با دستگاه وزن سنجی حرارتی ساخت شرکت لاینسیس آلمان با نرخ حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا 1000°C انجام شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

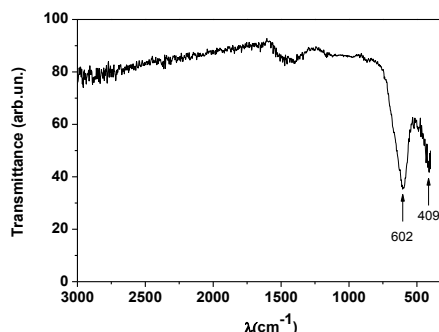
نتایج پراش اشعه ایکس نمونه به دست آمده بعد از فرآیند کلسینه شدن در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطوریکه در شکل مشاهده می شود هیچ گونه ناخالصی در نمونه مشاهده نمی شود و ساختار ارتورمبیک با گروه فضایی pnma مشاهده می شود. الگوی XRD با گزارش های مشابه از این ترکیب که با روش های دیگر ساخته شده، تطابق بسیار نزدیکی دارد [۵].

اندازه بلورکها با استفاده از فرمول دبای شرر حدود 23 nm محاسبه گردید.

نمودار نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR در شکل ۲ نشان داده شده است. برای ترکیب دو پیک جذب در 400 cm^{-1} و 600 cm^{-1} در نمودار مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به مدهای کششی و خمشی پیوندهای نانومگنایت می باشد که دلالت بر تشکیل ساختار پروسکایت می کنند [۶].



شکل ۱- الگوی XRD نمونه $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ تهیه شده



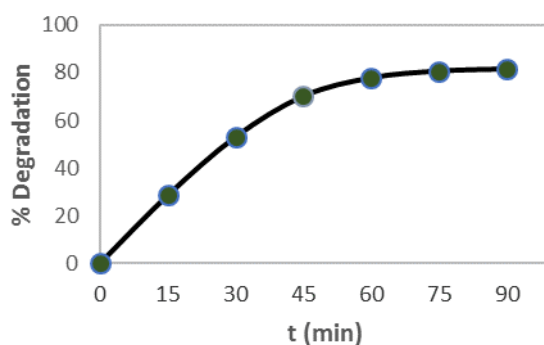
شکل ۲- نمودار طیف سنجی FTIR نمونه $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

درصد حذف رودامین بی در طی فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از معادله (۱) محاسبه می شود [۷].

$$\% D = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \quad (1)$$

که A_0 و A به ترتیب میزان جذب حداکثر اندازه گیری شده به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی در زمان‌های اولیه مربوط به شروع واکنش و در طی واکنش در فاصله‌های زمانی معین می باشد.

نمودار درصد حذف شیمیایی رودامین بی بر حسب زمان در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می شود طی مدت زمان ۹۰ دقیقه بیش از ۸۰ درصد رودامین بی حذف می شود.

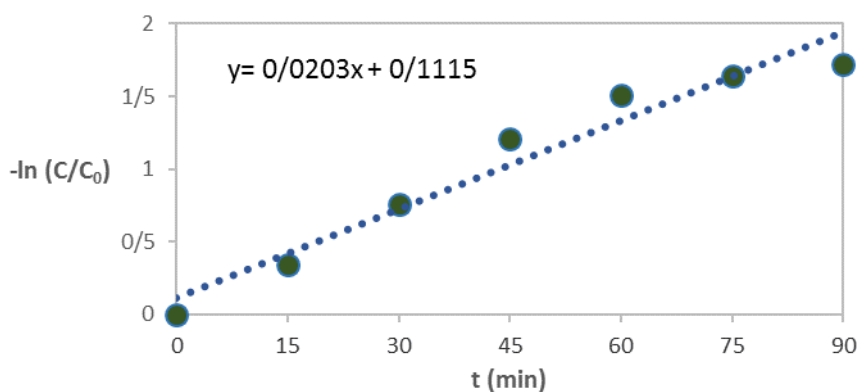


شکل ۳- نمودار درصد حذف رودامین بی در حضور $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ تحت تابش نور مرئی

در فرآیندهای فوتوکاتالیزوری برهمکنش‌های شیمیایی بین مولکول‌های رودامین بی و فوتوکاتالیست با مدل لانگمویر هینشلوود مطابقت دارد. این مدل رابطه بین ثابت ظاهری سرعت واکنش و غلظت آلاینده را نشان می دهد [۹، ۸]. شکل ۴ نشان می دهد که تجزیه رودامین بی بر طبق معادله (۲) از سینتیک مرتبه اول پیروی می کند

$$-\ln(C_t/C_0) = K_{app} t \quad (2)$$

که C_0 و C_t به ترتیب غلظت‌های رودامین بی در شروع واکنش و در طی واکنش می باشد.



شکل ۴- نمودار سرعت واکنش شبه درجه یک حذف رودامین بی در حضور $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

شیب خط نشان داده شده در شکل ۴ برابر ثابت ظاهری سرعت واکنش مرتبه اول (K_{app}) و مساوی 0.20 min^{-1} می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از روش هیدروترمال نانومگناپت های کریستالی $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ با ساختار پروسکایت و اندازه بلورک ها 23 nm تهیه شد. گاف نواری ترکیب مساوی $1/8 \text{ eV}$ است که نشان دهنده امکان استفاده از آن در فعالیت فوتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی است. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ با غلظت 0.5 g/L در رنگبری رودامین بی محلول در آب ($10 \text{ ppm} \ \& \ \text{pH}=4.5$) نشان داد که مقدار بیش از 80 درصد رودامین بی اولیه طی مدت زمان 90 min بعد از شروع واکنش حذف شد. سینتیک واکنش درجه یک و ثابت سرعت واکنش برابر با 0.20 min^{-1} می باشد.

۵-مراجع

- [1] H. Najjar and H. Batis, *J. Cat. Rev.*, **58**(2016) 371.
- [2] W. Xiaa, L. Lia, H. Wua, P. Xuea and X. Zhu, *J. Ceram. Int.*, **43**(2017) 3274.
- [3] P. Shao, J. Tian, Z. Zhao, W. Shi, S. Gao and F. Cui, *J. Appl. Surf. Sci.*, **324**(2015) 35.
- [4] A. Arabi, M. Fazli and M. H. Ehsani, *J. Mater. Res. Bull.*, **90**(2017) 205.
- [5] R. Chihoub, A. Amira, N. Mahamdioua, S. P. Altintas, A. Varilci and C. Terzioglu, *J. Physica B*, **492**(2016) 11.
- [6] A. Arulraj and C. N. R. Rao, *J Solid State Chem.*, **145** (199) 557.
- [7] K. Ji, J. Deng, H. Zang, J. Han, H. Arandiyani and H. Dai, *J. Appl. Catal. B: Environmental*, **165**(2015) 285.
- [8] M. H. Rasoulifard, M. Fazli and M. R. Eskandarian, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(2014) 3695.
- [9] J. Ma, Q. Liu, L. Zhu, J. Zou, K. Wang, M. Yang and S. Komarneni, *J. Appl. Catal. B: Environmental*, **182**(2016) 26.