

سنتز حلال گرمایی فوتوکاتالیست $ZnTiO_3$: بررسی اثر pH و دمای کلسیناسیون

مجید مظفری^{۱*}، امین عبادی^۲

^۱ گروه شیمی، مرکز تحقیقات مواد اولیه داروهای گیاهی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

^۲ گروه شیمی، واحد کازرون، دانشگاه آزاد اسلامی، کازرون، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۴/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۲۹

چکیده

در این پژوهش نانو ذرات روی تیتانات با استفاده از روش حلال گرمایی سنتز شدند. اثر pH و دمای کلسیناسیون بر ساختارها، مورفولوژی و فعالیت فوتوکاتالیستی ترکیبات حاصل مورد بررسی قرار گرفت. این نانوذرات به کمک روشهای دستگاهی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی بازتاب انتشار (DRS)، انرژی تفرق اشعه ایکس (EDAX) (فوتولومینسانس (PL) و طیف سنجی مرئی- ماورای بنفش (UV-Vis) شناسایی شدند. الگوهای پراش پرتو ایکس ساختارهای روی تیتانات خالص مکعبی سنتز شده در $pH=3$ و دمای کلسیناسیون $700^\circ C$ و هگزاگونالی در دو $pH=3$ و $pH=7$ و دمای کلسیناسیون $800^\circ C$ را تایید کردند. بلورینگی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قابل مشاهده نبود. همچنین ساختارهای کامل مکعبی و هگزاگونالی نانو ذرات $ZnTiO_3$ در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به راحتی قابل مشاهده بودند. در بررسی نتایج فوتوکاتالیستی، داده های سینتیک تخریب فوتوکاتالیستی با مدل سینتیک شبه درجه اول مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان بازدهی در تخریب رنگدانه متیلن بلو تحت تابش نور مرئی کاتالیست های $ZTO-10-900$ ، $ZTO-7-800$ و $ZTO-3-700$ به ترتیب ۹۵، ۸۳ و ۷۸ درصد بود. در کاتالیست $ZTO-10-900$ وجود دو باند ۴۲۳ و ۵۲۷ نانومتر در محدوده طیف نشری بیانگر وجود نقص بلوری در این ترکیب و عامل اصلی بازدهی بالاتر در فعالیت فوتوکاتالیستی است.

کلمات کلیدی: روی تیتانات، حلال گرمایی، فعالیت فوتوکاتالیستی، متیلن بلو.

۱- مقدمه

پیشرفت های چشمگیر در زمینه های صنعت و اقتصاد طی ده های اخیر مرهون بکارگیری مقادیر بسیار زیاد مواد شیمیایی است. مواد شیمیایی به شکل های مختلف جزء اصلی آلاینده های محیط زیست بشمار می روند. فاضلاب ها و پساب های صنعتی به مقدار فراوان حاوی ترکیبات رنگی با ساختارهای پیچیده و پایدار آلی هستند. این رنگ ها به صورت گسترده در صنایع نساجی، کاغذ، رنگ، چرم و فرآوری مواد غذایی بکار گرفته می شوند [۱]. امروزه نگرانی های بسیاری در مورد پساب های حاوی مواد رنگزای صنایع نساجی و دیگر صنایع تولید رنگ وجود دارد [۲].

آنها سرطان زا و بسیار سمی هستند و می توانند با کاهش میزان نفوذ نور و اکسیژن در آب روند فوتوسنتز را تحت تاثیر قرار دهند [۳-۵]. رنگ ها به میزان فراوانی در صنایع نساجی، چاپ، دارویی، آرایشی و بهداشتی استفاده می شوند [۶]. متیلن بلو یکی از رایج ترین رنگدانه های آلی موجود در فاضلاب هاست، که می تواند بر سلامتی انسان تاثیر منفی زیادی داشته باشد زیرا این ترکیب می تواند باعث سوزش چشم، تنفس دشوار، افزایش ضربان قلب، ایجاد حالت تهوع و استفراغ شود [۷-۸]. از آنجاییکه این ترکیبات غیر تخریب پذیرند، حذف آنها از فاضلاب ها بسیار دشوار و نیاز به تجهیزات گران قیمت دارد [۹].

امروزه استفاده از فوتوکاتالیست ها به عنوان یک فناوری موثر برای تجزیه نوری آلاینده های رنگی به دلیل سادگی، هزینه کم و راندمان بالا بسیار مورد توجه است. در سالهای اخیر دو فوتوکاتالیست تیتانیوم اکسید و روی اکسید به دلیل غیر سمی بودن، پایداری و میزان دسترس آسان به طور گسترده ای برای حذف آلاینده های آلی بکار گرفته شدند. ولی به علت بالا بودن گاف انرژی (حدود ۳/۵ الکترون-ولت) و لزوم استفاده از نور ماورای بنفش برای فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده از آنها محدود شده است. ساخت فوتوکاتالیست هایی با گاف انرژی کم، و یا ایجاد نقص های بلوری در فوتوکاتالیست های با گاف انرژی بالا برای بهره گیری از نور خورشید به عنوان یک منبع پاک، ارزان و در دسترس همواره مطلوب محققین بوده است [۱۰-۱۱]. نانو ذرات روی تیتانات اکسید های دوفلزی با ساختار های چند شکلی شامل روی متا تیتانات ($ZnTiO_3$) با ساختار مکعبی و هگزاگونالی، روی ارتو تیتانات (Zn_2TiO_4) با ساختار اسپینل مکعبی و $Zn_2Ti_3O_8$ با ساختار اسپینل نقص مکعبی هستند [۱۲]. سراجادهین^۱ و همکاران با یک روش هم رسوبی ساده توانستند با بکارگیری روی کلرید و تیتانیوم تتراکلرید به عنوان پیش ماده نانو پودر $ZnTiO_3$ را تهیه نموده و رنگدانه متیل اورانژ را تحت تابش نور مرئی به میزان ۹۸ درصد تخریب نمایند [۱۳]. صلواتی نیاسری^۲ و همکاران نیز با روش سل - ژل نانو ذرات $ZnTiO_3$ را سنتز و در بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات تهیه شده تحت تابش نور ماورای بنفش میزان ۷۰ درصد راندمان را در تخریب رنگدانه متیل اورانژ گزارش کردند [۱۴].

چانگ^۳ و همکاران نانو ذرات روی تیتانات را از مخلوط ZnO و TiO_2 در اتانول و کلسیناسیون در دماهای متفاوت سنتز نمودند، همچنین گزارش کردند $ZnTiO_3$ هگزاگونالی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد بدست می آید [۱۵]. آنها نانوذرات روی تیتانات را با روش سل - ژل در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با استفاده از یک پیش ماده پلیمری و بعد از کلسیناسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت به صورت رشته ای بدست آوردند [۱۶]. سوئمان^۴ و همکاران Zn_2TiO_4 را از حرارت دادن مخلوط حالت جامد ZnO و TiO_2 در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد بدست آورده و خواص نوری آنرا بررسی

^۱ Sirajudheen^۲ Salavati-Niasari^۳ Chang^۴ Sosman

کردند [۱۷]. لوکش^۱ و همکاران سنتز حالت جامد نانو ذرات روی تیتانات را با و بدون وارد کردن فلز مس و تاثیر این فلز در ساختار، خواص نوری و فوتولومینسانس محصولات گزارش کردند [۱۸].

قنبرژاد^۲ و همکاران از مخلوط ZnO و TiO₂ و حرارت به مدت ۶ ساعت در کوره الکتریکی در دمای ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به پودر بسیار ریز نانو ذرات روی تیتانات دست یافتند [۱۹]. با روش رسوبی روی تیتانات مکعبی از مخلوط روی با تیتانیوم دی اکسید در حضور آب اکسیژنه پس از کلسیناسیون در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت بدست آمد. در این گزارش آمده آب اکسیژنه در سرعت رشد بلور روی تیتانات در طی مراحل حرارتی نقش ویژه ای دارد [۲۰]. چای^۳ و همکاران از طریق روش سل-ژل ZnTiO₃ مکعبی را سنتز کردند. آنها چهار مرحله دهیدراتاسیون، تجزیه، احتراق و تشکیل فاز را در مراحل حرارتی سنتز ZnTiO₃ مکعبی ارائه دادند. همچنین آنها بهترین شرایط برای حداکثر بلورینگی را کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت گزارش کردند [۲۱]. روی تیتانات ها بیشتر به خاطر دارا بودن خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی، نیمه رسانایی و فوتوکاتالیستی مورد توجه هستند. همه خواص شیمیایی و فیزیکی این ترکیبات تحت تاثیر مراحل ساخت آنهاست. روش حلال گرمایی را می توان به صورت فرایند شیمیایی در یک سیستم بسته در حضور حلال (آبی یا غیرآبی) در دمای بالاتر از نقطه جوش حلال تعریف نمود. ماهیت شیمیایی حلال و خواص شیمی فیزیکی آن، ترکیب شیمیایی، ساختار و خواص پیش ماده ها، ماهیت افزودنی ها و بالاخره مقدار pH محیط واکنش از جمله مهمترین فاکتورهای شیمیایی در فرایندهای حلال گرمایی به شمار می روند. همچنین از دما و فشار می توان به عنوان مهمترین پارامترهای تاثیر گذار ترمودینامیکی در این گونه واکنشها نام برد. با بررسی های به عمل آمده سنتز نانو ذرات روی تیتانات با استفاده از روش حلال گرمایی تاکنون گزارش نشده است. در این پروژه با استفاده از روش حلال گرمایی و بکارگیری پلی اتیلن گلیکول (PEG) به عنوان حلال و سورفکتانت، سود و اسید نیتریک برای کنترل pH در دماهای کلسیناسیون متفاوت نانو ذرات روی تیتانات تهیه و فعالیت فوتوکاتالیستی محصول بدست آمده در تجزیه نوری رنگدانه متیلن بلو تحت تابش نور مرئی بررسی گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه و دستگاه های مورد استفاده

پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰، استات روی دو آب، تیتانیوم تترا بوتوکساید، اسید نیتریک، سدیم هیدروکسید، متیلن بلو از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه الگوی پراش اشعه ایکس از دستگاه

^۱ Lokesh

^۲ Ghanbarnezhad

^۳ Chai

XRD مدل Bruker Advance D8 با منبع تابشی $Cu K\alpha$ با طول موج 0.154 نانومتر، عکس های میکروسکوپ الکترونی روبشی از دستگاه SEM مدل KYKY-EM3200، نمودارهای طیف سنجی بازتاب انتشار (DRS) از دستگاه Sinco مدل S4100، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از دستگاه TEM مدل LEO 912 AB operated at 120 Kv، تصویر طیف سنجی انرژی تفرق اشعه ایکس (EDAX) از دستگاه آنالیز EDX کوپل شده با SEM مدل Philips XL 30، نمودارهای طیف نشری فوتولومینسانس (PL) از دستگاه Agilent Cary Eclipse استفاده شد.

۲-۲- روش تهیه نانوذرات روی تیتانات

ابتدا 2 گرم پلی اتیلن گلیکول 4000 (PEG-4000) در 35 میلی لیتر آب مقطر حل کرده یک محلول شفاف بدست آمد. برای ساخت نانوذرات $ZnTiO_3$ نسبت مولی Zn:Ti در پیش ماده ها 1 به 1 انتخاب شد. لذا ابتدا $1/1$ گرم (0.05 مول) استات روی دوآبه را به محلول پلی اتیلن گلیکول از قبل تهیه شده اضافه و در دمای $40^\circ C$ به مدت 10 دقیقه بر روی هیتر مگنت هم زده شد. به محلول شفاف بدست آمده مقدار $1/7$ میلی لیتر (0.05 مول) تیتانیوم تترا بوتوکساید قطره قطره ضمن هم زدن اضافه شد. با افزودن اسید نیتریک 0.1 نرمال یا سدیم هیدروکسید 0.1 نرمال مقدار pH محلول را در 3 ، 7 و 10 تنظیم و سپس محلول حاصله را به داخل یک اتوکلاو از جنس استیل ضد زنگ با ظرف داخلی تفلونی منتقل کرده و در دمای $160^\circ C$ یک کوره الکتریکی به مدت 20 ساعت نگهداری شد. پس از طی مدت یاد شده اتوکلاو را کاملاً خنک کرده رسوبات حاصله جداسازی و چندین بار با مخلوط آب مقطر و الکل شستشو شد. رسوبات سفید رنگ را در یک آون الکتریکی به مدت 6 ساعت در دمای $80^\circ C$ خشک کرده سپس در کوره الکتریکی در دماهای 300 ، 500 ، 600 ، 700 ، 800 و 900 درجه سانتی گراد با نرخ افزایش دمای 5 درجه سانتی گراد بر دقیقه به مدت 3 ساعت کلسینه شد. در پایان نمونه های سنتز شده در شرایط مختلف pH و دمای کلسیناسیون را با کدهای ZTO-3-700 و ZTO-7-900 و ZTO-10-800 و ... مشخص کردیم که در آنها ZTO بیانگر نانوبلورک های $ZnTiO_3$ ، اعداد 3 ، 7 و 10 pH محلول و 700 ، 800 و 900 دمای کلسیناسیون را نشان می دهند.

۲-۳- ارزیابی فوتوکاتالیستی

رنگدانه آلی متیلن بلو بعنوان یک ماده رنگی برای سنجش میزان فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات تهیه شده انتخاب شد. برای این منظور 100 سی سی محلول $6/74 \times 10^{-6}$ مولار متیلن بلو به همراه 0.1 گرم از نمونه نانو ذرات در یک بشر 250 سی سی به مدت 1 ساعت در تاریکی به کمک همزن مغناطیسی هم خورد. برای رسیدن به حداکثر تعادل به مدت 24 ساعت در تاریکی نگهداری شد. سپس بشر در فاصله 10 سانتی متری تحت تابش نور یک لامپ زنون 100 وات به عنوان منبع نور مرئی قرار داده شد. در تمام مدت تابش، سوسپانسیون به کمک یک همزن مغناطیسی با سرعت 600 rpm هم خورد.

همچنین برای ثابت نگه داشتن دمای سوسپانسیون در مدت تابش، هوادهی توسط یک پمپ و از طریق یک شیلنگ رابط به بشر حاوی سوسپانسیون انجام شد. پس از هر بار تابش به مدت ۱۰ دقیقه، بشر حاوی نانو ذره و محلول متیلن بلو از جعبه تابش نور خارج شده به مدت ۱ دقیقه ساکن و سپس ۵ سی سی از محلول از کاغذ صافی عبور داده شد. میزان جذب رنگدانه متیلن بلو در محلول زیر صافی در طول موج ۶۶۴ نانومتر به وسیله یک اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل (Perkin Elmer Lambda ۲۵) اندازه گیری شد. مدت زمان آزمایش ۶۰ دقیقه بود و به فواصل زمانی هر ده دقیقه یک بار اندازه گیری جذب انجام شد. برای اطمینان از صحت و تکرار پذیری نتایج، اندازه گیری جذب برای هر نمونه سه بار تکرار شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های سنتز شده در $\text{pH}=3$ و زمان کلسیناسیون ۳ ساعت نشان داده شده است. در دمای 300°C پودر سنتزی آمورف بود و هیچ پیکی در آن دیده نشد. با افزایش دما به 500°C جز یک پیک بسیار ریز تغییرات چندانی قابل مشاهده نبود. برخی از پیک های ساختار ZnTiO_3 مکعبی در دمای 600°C مشاهده شد بنابراین می توان این دما را نقطه آغازین بلورینگی دانست که بسیار کمتر از دمای گزارش شده توسط دالین^۱ و همکاران در فرایند تولید ZnTiO_3 است [۲۲]. پیک ها با شدت زیاد که نشان از درجه بلورینگی بالاست در دمای 700°C مشاهده شد که با پیک های الگوی مرجع با شماره استاندارد ۰۱۹۰-۳۹ مربوط به ساختار مکعبی ZnTiO_3 تطابق بسیار مناسبی داشت. ساختار ZnTiO_3 مکعبی در دمای کلسیناسیون 800°C کاملاً ناپایدار بوده و به ساختار ZnTiO_3 هگزاگونالی تبدیل شد. پیک های این ساختار با پیک های الگوی مرجع با شماره استاندارد ۰۶۷۱-۲۵ مربوط به ساختار ZnTiO_3 هگزاگونالی تطابق مناسبی داشت. تبدیل ساختار مکعبی به هگزاگونالی در این دما به طور کامل انجام شد به گونه ای که هیچ نشانه ای از فاز مکعبی در این دما وجود نداشت، این پدیده در دمای پایین تر از دمای گزارش شده توسط یاماگوچی^۲ و همکاران دیده شد [۲۳]. با افزایش دما از 800°C به 900°C پیکهای مربوط به ساختار Zn_2TiO_4 مکعبی و ساختار TiO_2 روتیل که حاصل تجزیه ZnTiO_3 هگزاگونالی بودند مشاهده شد که به ترتیب با پیک های الگوی مرجع با شماره استاندارد ۱۱۶۴-۲۵ مربوط به ساختار Zn_2TiO_4 مکعبی و پیک های الگوی مرجع با شماره استاندارد ۱۲۷۶-۲۱ مربوط به ساختار TiO_2 روتیل تطابق مناسبی داشت. این نتایج با یافته های گزارش شده توسط هاگا^۳ و همکاران کاملاً مطابقت داشت [۲۴].

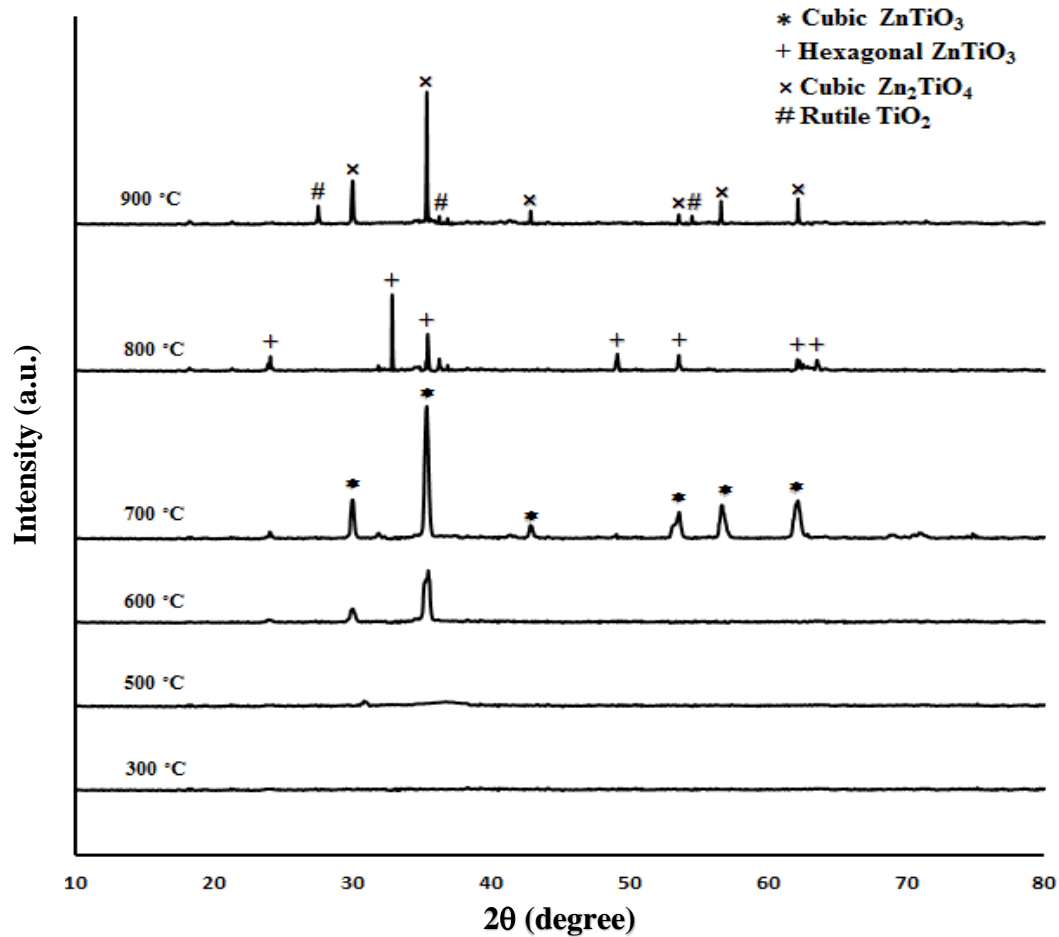
با استفاده از رابطه دبی- شرر ($D = k\lambda / \beta \cos \theta$) که در آن D متوسط اندازه بلور، k عدد ثابت ۰/۹۴، λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده و برابر ۰/۱۵۴ نانومتر و β پهنای پیک اصلی در نیمه ارتفاع و θ اندازه زاویه پراش برحسب درجه است

^۱ Dulin

^۲ Yamaguchi

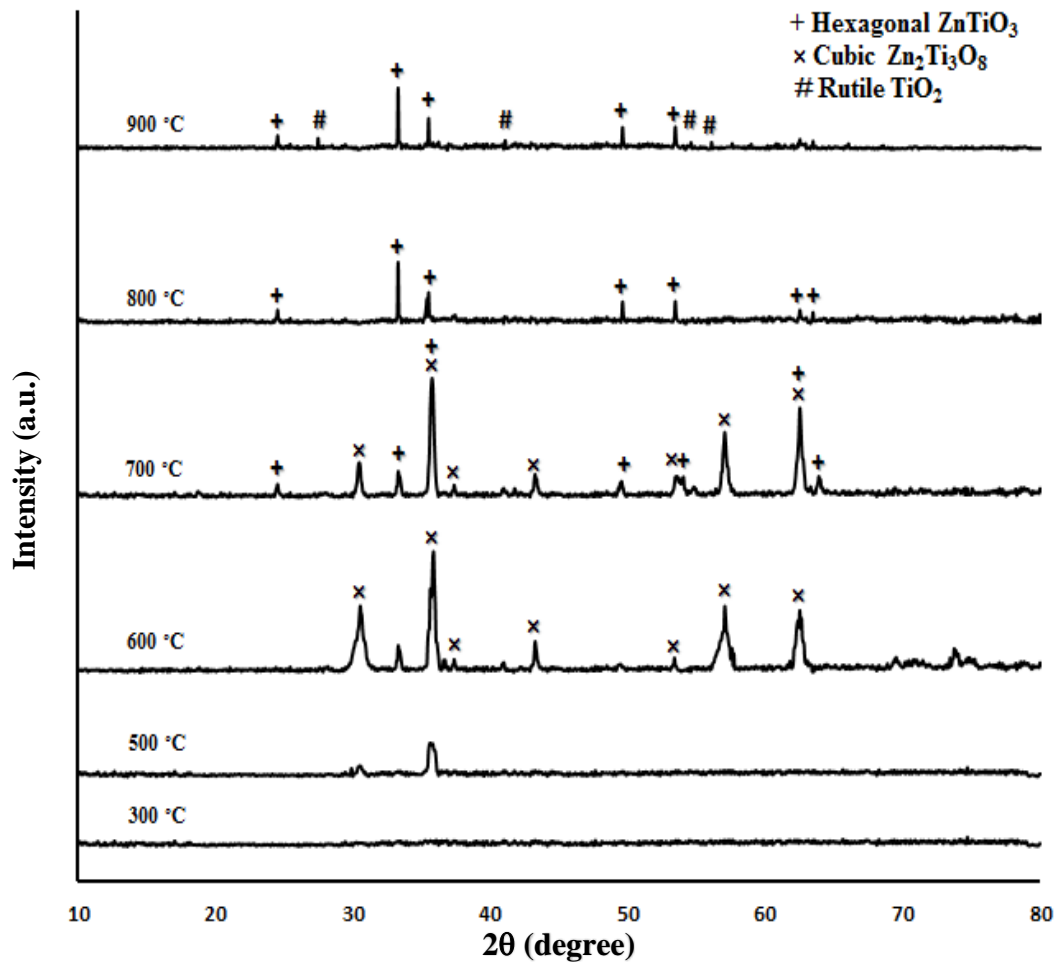
^۳ Haga

اندازه متوسط بلور $ZnTiO_3$ مکعبی در دمای $700^\circ C$ و $ZnTiO_3$ هگزاگونالی در دمای $800^\circ C$ به ترتیب برابر 30 و 50 نانومتر محاسبه شد. ملاحظه می شود که با افزایش دما اندازه بلورها افزایش یافته است.



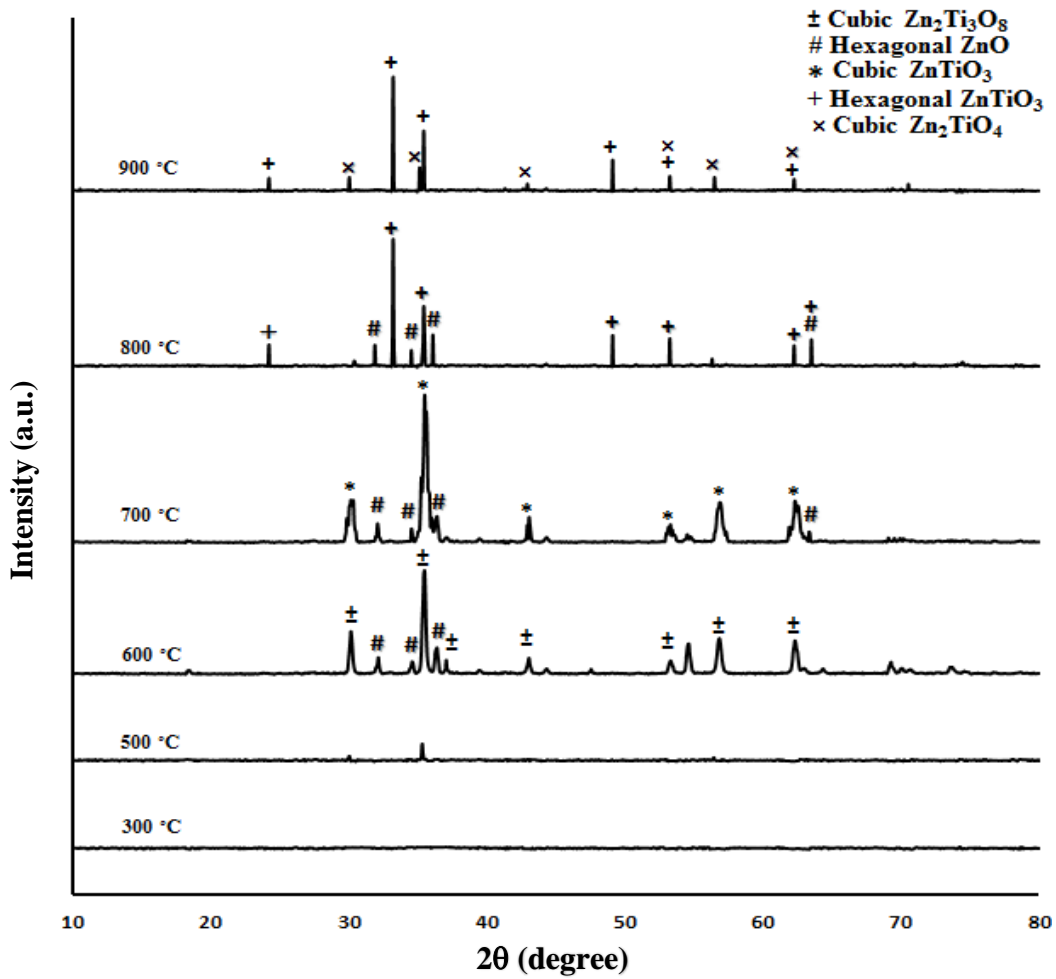
شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه های سنتز شده در $pH=3$ و زمان کلسیناسیون ۳ ساعت.

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در $pH=7$ و زمان کلسیناسیون ۳ ساعت در شکل ۲ نمایش داده شده است. پودر سنتزی در دمای کلسیناسیون $300^\circ C$ کاملاً آمورف است. در دمای $500^\circ C$ دو پیک که نشان دهنده شروع جوانه زنی است مشاهده می شود. با افزایش دما به $600^\circ C$ پیک های با شدت زیاد که با پیک های الگوی مرجع با شماره استاندارد ۳۸-۰۵۰۰ مربوط به ساختار $Zn_2Ti_3O_8$ مکعبی تطابق مناسبی داشت مشاهده شد. افزایش دمای کلسیناسیون از $600^\circ C$ به $700^\circ C$ همراه با تبدیل بخشی از ساختار $Zn_2Ti_3O_8$ مکعبی به ساختار $ZnTiO_3$ هگزاگونالی است به گونه ای که همچنان فاز غالب $Zn_2Ti_3O_8$ مکعبی است. در دمای $800^\circ C$ ساختار بلور کاملاً به صورت $ZnTiO_3$ هگزاگونالی است و اثری از دیگر ساختارها نبود. دو فاز $ZnTiO_3$ هگزاگونالی و TiO_2 روتیل حاصل افزایش دمای کلسیناسیون به $900^\circ C$ است.



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه های سنتز شده در $\text{pH}=7$ و زمان کلسیناسیون ۳ ساعت.

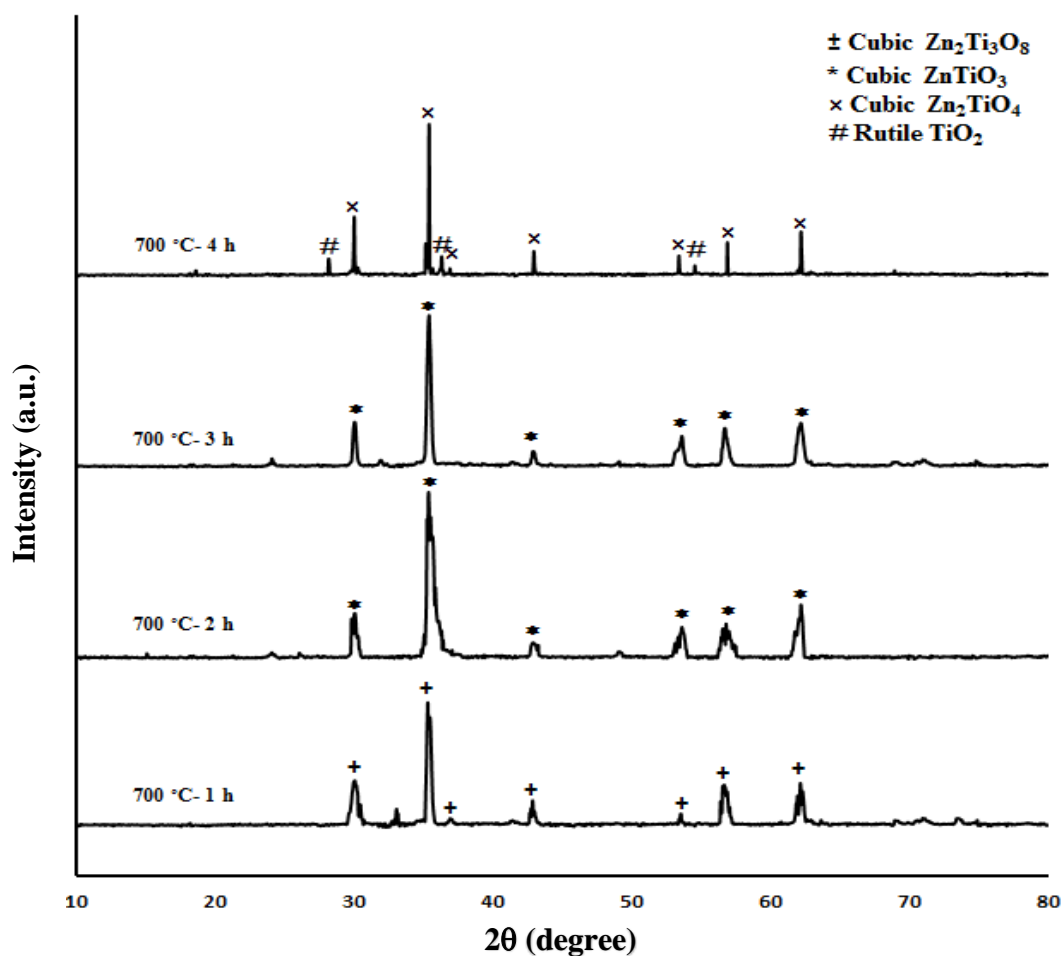
بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در $\text{pH}=10$ و زمان کلسیناسیون ۳ ساعت (شکل ۳) نشان می دهد در دمای کلسیناسیون 300°C و 500°C پودرهای سنتز شده همانند دو شرایط گذشته (pH های اسیدی و خنثی) به ترتیب فاقد ساختار بلوری (آمورف) و پیک ضعیف که بیانگر شروع بلورینگی است را نشان می دهند. دمای 600°C فاز غالب $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ مکعبی را به همراه تشکیل فاز ZnO هگزاگونالی نشان می دهد. افزایش دما به 700°C تبدیل فاز $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ مکعبی به فاز ZnTiO_3 مکعبی را به همراه داشتن ضمن اینکه در این دما هنوز فاز ZnO هگزاگونالی نیز وجود داشت. ایجاد فاز غالب ZnTiO_3 هگزاگونالی در کنار فاز ZnO محصول افزایش دمای کلسیناسیون تا 800°C است. کاهش چشمگیر پهنای پیکها بیانگر افزایش اندازه بلورهاست. ناپدید شدن فاز ZnO و تشکیل Zn_2TiO_4 مکعبی به همراه فاز غالب ZnTiO_3 هگزاگونالی نتیجه افزایش دما تا 900°C است. بررسی نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در pH های مختلف نشان داد که ساختار خالص ZnTiO_3 مکعبی در $\text{pH}=3$ تشکیل شده است.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه های سنتز شده در $pH=10$ و زمان کلسیناسیون ۳ ساعت.

شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس بلورهای سنتز شده در $pH=3$ و زمان کلسیناسیون متفاوت را نمایش می دهد. بررسی این الگوها نشان داد که در زمانهای ۲ و ۳ ساعت تشکیل فاز خالص $ZnTiO_3$ مکعبی اتفاق افتاده است بعلاوه اینکه پهن تر بودن پیک ها در زمان ۲ ساعت نشان دهنده ریزتر بودن اندازه بلور نسبت به زمان ۳ ساعت است. با بکارگیری رابطه دبی - شرر متوسط اندازه بلور در زمانهای ۲ و ۳ ساعت بترتیب ۲۵ و ۳۰ نانومتر محاسبه شد. جدول ۱ فازهای تشکیل شده در شرایط مختلف سنتزی را نشان می دهد. تشکیل نانوذرات $ZnTiO_3$ را می توان با معادله شیمیایی زیر نشان داد:





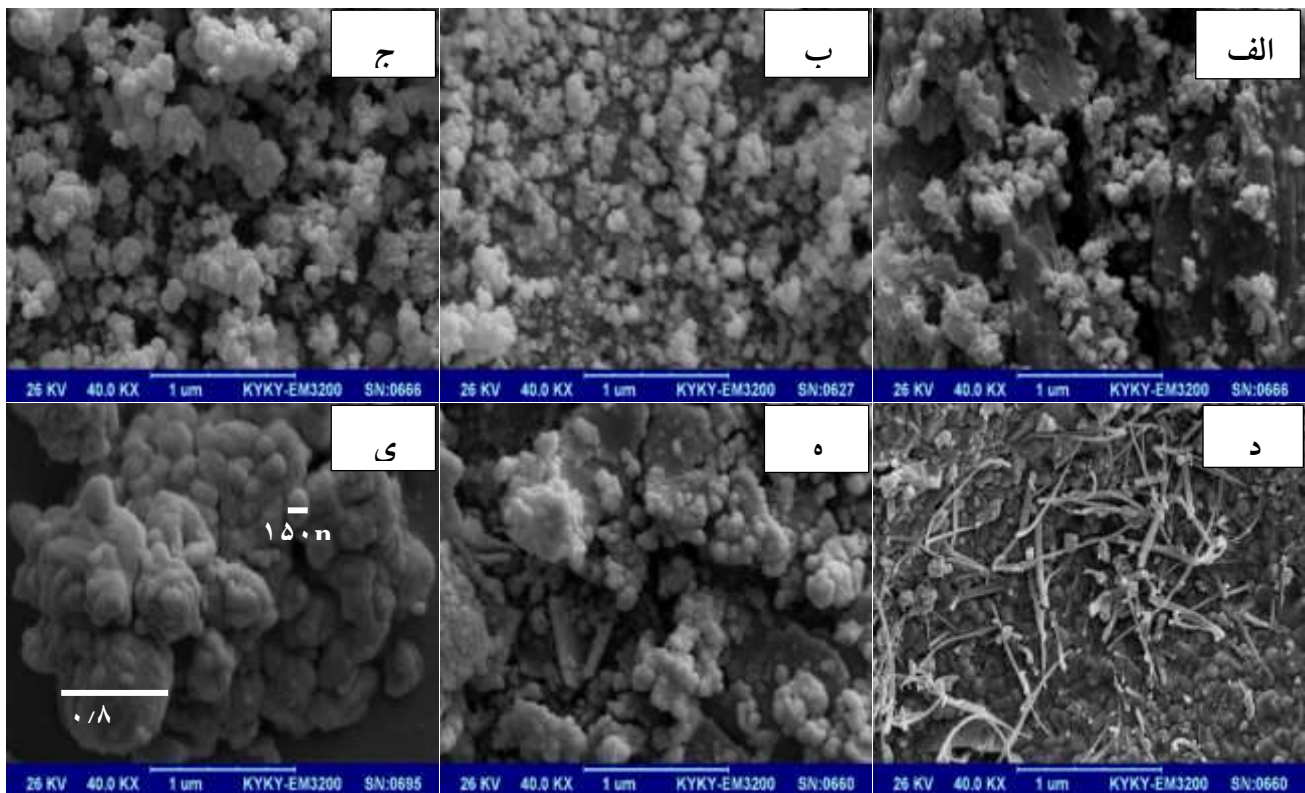
شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه های سنتز شده در $\text{pH}=3$ و زمان کلسیناسیون متفاوت.

جدول ۱: فازهای تشکیل شده در زمان ۳ ساعت و شرایط متفاوت دمای کلسیناسیون بدست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس.

فاز \ دما	$\text{pH}=3$	$\text{pH}=7$	$\text{pH}=10$
$T=300\text{ }^\circ\text{C}$	آمورف	آمورف	آمورف
$T=500\text{ }^\circ\text{C}$	ظهور برخی پیکها	ظهور برخی پیکها	ظهور برخی پیکها
$T=600\text{ }^\circ\text{C}$	ظهور برخی پیکها Cubic ZnTiO_3	Cubic $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$	Cubic $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ + Hexagonal ZnO
$T=700\text{ }^\circ\text{C}$	Cubic ZnTiO_3	Cubic $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ + Hexagonal ZnTiO_3	Hexagonal ZnO + Cubic ZnTiO_3
$T=800\text{ }^\circ\text{C}$	Hexagonal ZnTiO_3	Hexagonal ZnTiO_3	Hexagonal ZnTiO_3 + Hexagonal ZnO
$T=900\text{ }^\circ\text{C}$	Cubic Zn_2TiO_4 + Rutile TiO_2	Rutile TiO_2 + Hexagonal ZnTiO_3	Cubic Zn_2TiO_4 + Hexagonal ZnTiO_3

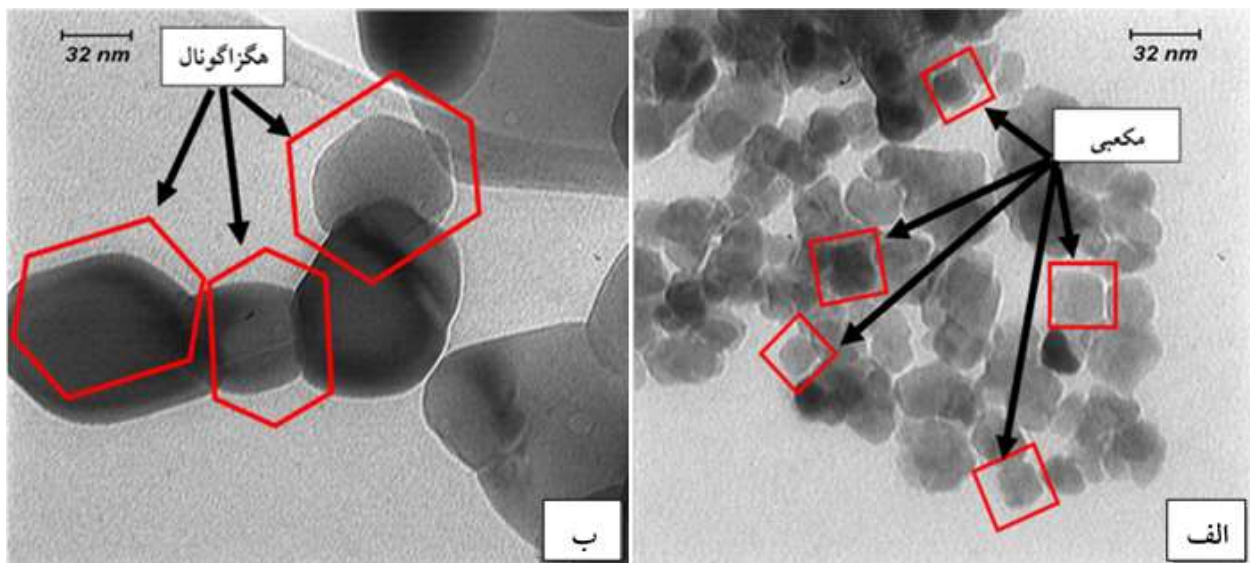
در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه های سنتز شده نمایش داده شده است. شکل ۵- الف محصول بدست آمده در $\text{pH}=3$ و دمای کلسیناسیون $600\text{ }^\circ\text{C}$ را نشان می دهد. در اینجا نانوذرات با دونه مورفولوژی صفحه ای و شبه کروی دیده می شوند، ذرات اغلب به صورت صفحه ای هستند که خود از ذرات شبه کروی تشکیل شده اند با افزایش

دمای کلسیناسیون به 700°C نانوذرات از حالت صفحه ای به شبه کروی با یک توزیع نسبتاً یکنواخت تبدیل شده اند همچنین در این دما بلورینگی بخوبی روی داده است. (شکل ۵-ب). در دمای کلسیناسیون 800°C آگلومره شدن نانو ذرات به صورت نانوخوشه ها به صورت غیر یکنواخت اتفاق افتاده است (شکل ۵-ج). شکل ۵-د و ه به ترتیب محصولات بدست آمده در $\text{pH}=7$ و دمای کلسیناسیون 700°C و 800°C را نشان می دهند. تصویر بدست آمده در دمای 700°C وجود دو نوع مورفولوژی نانوذرات میله ای با قطر $25-40$ نانومتر و نانوذرات کروی با قطر حدود $50-80$ نانومتر را نشان می دهد. نانو ذرات کروی به صورت سنگفرشی یکنواخت هستند و نانوذرات میله ای بر روی آنها پخش شده اند. وجود دونوع مورفولوژی متفاوت، با حضور دو فاز مختلف مشاهده شده در نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس این نمونه تطابق خوبی را نشان داد. با افزایش دما به 800°C نانو ذرات کروی به صورت خوشه آگلومره شده اند نانو میله ها نیز دیده شدند ولی میزان آنها نسبت به نانوخوشه های کروی کمتر بود. با ایجاد یک محیط قلیایی $\text{pH}=10$ و دمای کلسیناسیون 900°C آگلومره شدن به شدت اتفاق افتاده است و نانو خوشه هایی با اندازه $150-200$ نانومتر متشکل از نانو ذرات کروی با ابعاد 30 نانومتر بخوبی قابل مشاهده بود. نانو خوشه ها در برخی موارد با یکدیگر تجمع یافته اند و خوشه هایی بزرگتر تا ابعاد 1 میکرومتر ایجاد نموده اند. (شکل ۵-ی).



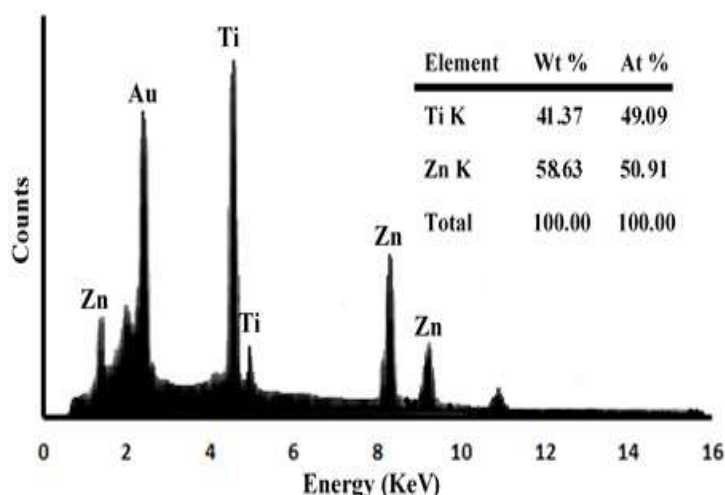
شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه های سنتز شده در الف: $\text{pH}=3$ و دمای کلسیناسیون 600°C ؛ ب: $\text{pH}=3$ و دمای کلسیناسیون 700°C ؛ ج: $\text{pH}=3$ و دمای کلسیناسیون 800°C ؛ د: $\text{pH}=7$ و دمای کلسیناسیون 700°C ؛ ه: $\text{pH}=7$ و دمای کلسیناسیون 800°C ؛ ی: $\text{pH}=10$ و دمای کلسیناسیون 900°C .

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه های سنتز شده در $\text{pH}=3$ را نمایش می دهد. شکل ۶-الف محصول بدست آمده در دمای کلسیناسیون 700°C را نشان می دهد در اینجا نانو ذرات شبه مکعبی ZnTiO_3 با ابعاد ۳۵-۳۰ نانومتر و یک توزیع مناسب و یکنواخت و درجه بلورینگی بالا به وضوح قابل مشاهده هستند که با نتیجه بدست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه مبنی بر وجود نانو ذرات خالص ZnTiO_3 مکعبی کاملاً مطابقت داشت. در دمای کلسیناسیون 800°C (تصویر ۶-ب) نانو ذرات خالص ZnTiO_3 هگزاگونالی با یک توزیع یکنواخت و درجه بلورینگی بالا با ابعاد ۴۰-۵۰ نانومتر دیده می شود. در اینجا نیز نتیجه حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه با تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آن مطابقت بسیار مناسبی داشت.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه های سنتز شده در $\text{pH}=3$ و الف: دمای کلسیناسیون 700°C ب: دمای کلسیناسیون 800°C .

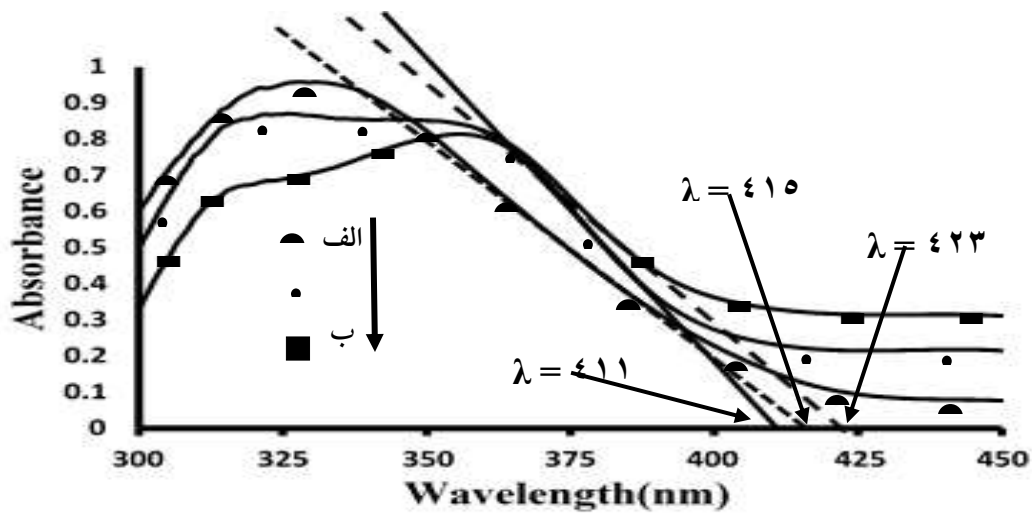
شکل ۷ تصویر طیف سنجی انرژی تفرق اشعه ایکس (EDAX) نمونه سنتز شده در $\text{pH}=3$ و دمای کلسیناسیون 700°C را نشان می دهد. وجود عناصر تیتانیوم و روی و عدم حضور دیگر عناصر و همچنین نسبت مولی ۱:۱ تیتانیوم به روی بیانگر خالص بودن نمونه ZnTiO_3 مکعبی است.



شکل ۷: تصویر طیف سنجی انرژی تفرق اشعه ایکس (EDAX) نمونه سنتز شده در $pH=3$ و دمای کلسیناسیون $700^\circ C$.

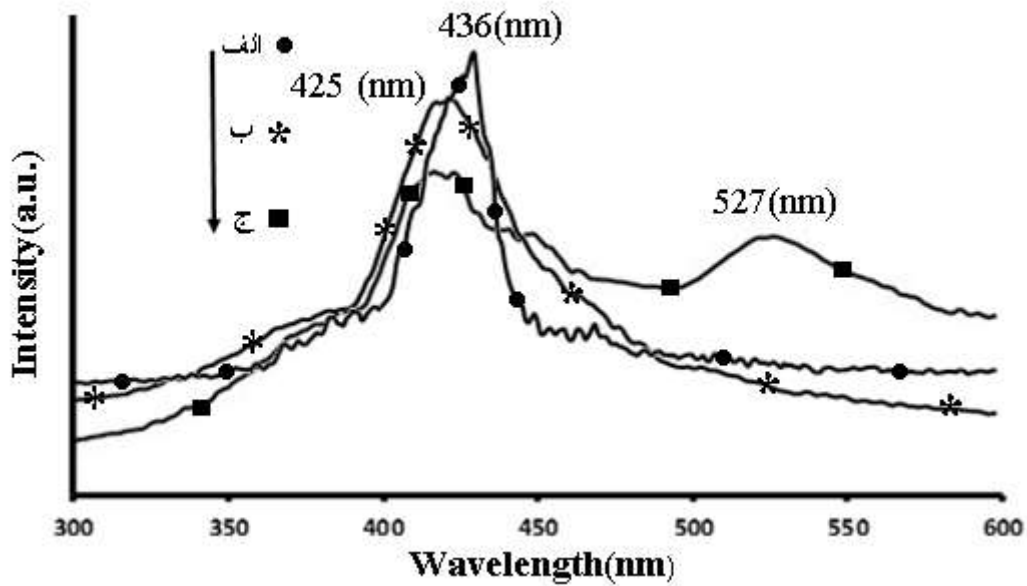
شکل ۸ تصاویر نمودارهای طیف بازتاب انتشار^۱ برای نمونه های $ZnTiO_3$ شبه مکعبی سنتز شده در $pH=3$ و دمای کلسیناسیون $700^\circ C$ (الف) و $ZnTiO_3$ هگزاگونالی سنتز شده در $pH=7$ و دمای کلسیناسیون $800^\circ C$ (ب) و مخلوط $ZnTiO_3$ هگزاگونالی و Zn_2TiO_4 مکعبی سنتز شده در $pH=10$ و دمای کلسیناسیون $900^\circ C$ (ج) را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده میشود جذب لبه باند (λ_g) برای این ترکیبات به ترتیب ۴۱۵، ۴۱۱ و ۴۲۳ نانومتر است. با بکارگیری رابطه $E_g (ev) = \frac{1240}{\lambda_g (nm)}$ ، گاف انرژی برای این ترکیبات به ترتیب ۲/۹۸، ۳/۰۱ و ۲/۹۳ الکترون-ولت بود. با در نظر گرفتن مقادیر گاف های انرژی به نظر می رسد این ترکیبات در ناحیه مرئی فعالیت فوتوکاتالیستی نداشته باشند مگر آنکه ترکیبات دارای نقص بلوری باشند. [۲۵]. تفاوت گاف های انرژی دو ترکیب $ZnTiO_3$ شبه مکعبی و هگزاگونالی ۰/۰۳ الکترون-ولت و گاف انرژی ترکیب مخلوط $ZnTiO_3$ هگزاگونالی و Zn_2TiO_4 مکعبی از بقیه کمتر است.

¹ Diffuse reflectance spectroscopy



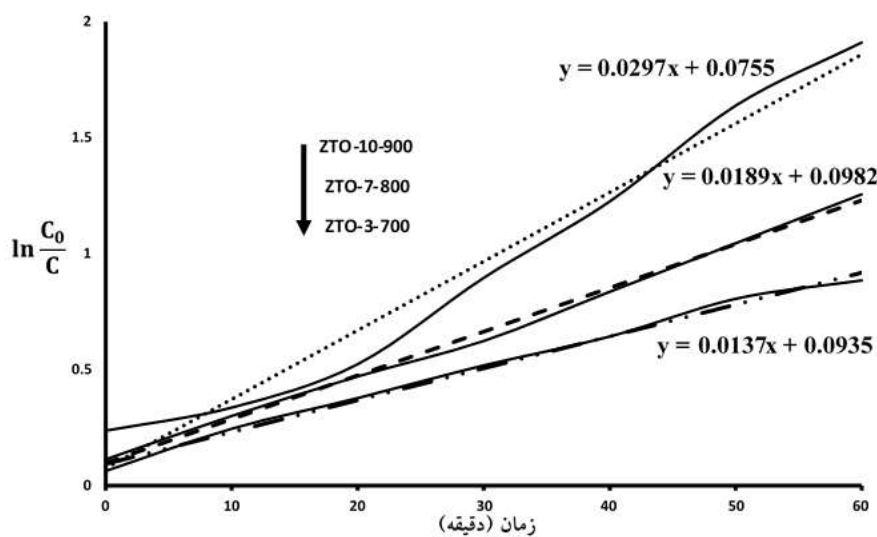
شکل ۸: تصاویر نمودارهای طیف سنجی بازتاب انتشار برای نمونه های $ZnTiO_3$ شبه مکعبی سنتز شده در $pH=3$ و دمای کلسیناسیون $700^\circ C$ (الف) $ZnTiO_3$ هگزاگونالی سنتز شده در $pH=7$ و دمای کلسیناسیون $800^\circ C$ (ب) مخلوط $ZnTiO_3$ هگزاگونالی و Zn_2TiO_4 مکعبی سنتز شده در $pH=10$ و دمای کلسیناسیون $900^\circ C$ (ج).

برای بررسی وجود نقص های بلوری از ترکیبات طیف نشری فوتولومینسانس تهیه شد. شکل ۹ نمودارهای طیف نشری فوتولومینسانس برای نمونه های $ZnTiO_3$ شبه مکعبی سنتز شده در $pH=3$ و دمای کلسیناسیون $700^\circ C$ (الف) و $ZnTiO_3$ هگزاگونالی سنتز شده در $pH=7$ و دمای کلسیناسیون $800^\circ C$ (ب) و مخلوط $ZnTiO_3$ هگزاگونالی و Zn_2TiO_4 مکعبی سنتز شده در $pH=10$ و دمای کلسیناسیون $900^\circ C$ (ج) را با بکارگیری نور تهییجی 330 نانومتر نشان می دهد. ملاحظه شد باندهای لومینسانس نشری نمونه های $ZnTiO_3$ شبه مکعبی و $ZnTiO_3$ هگزاگونالی (نمودارهای الف و ب) به ترتیب در 436 و 425 نانومتر یعنی ابتدای محدوده مرئی قرار داشتند. ولی برای مخلوط $ZnTiO_3$ هگزاگونالی و Zn_2TiO_4 مکعبی دو باند نشری در 423 و 527 نانومتر وجود دارد. وجود باند نشری قوی در 423 نانومتر و باند نشری نسبتاً قوی در 527 نانومتر در محدوده نور مرئی برای این نانو کامپوزیت مربوط به حضور نانو ذرات Zn_2TiO_4 مکعبی است. [۲۶-۲۷]. وجود نقص های بلوری در این نانوکامپوزیت عامل اصلی ایجاد این دو باند نشری در محدوده مرئی هستند. بنابر این می توان انتظار داشت که این عامل سبب افزایش فعالیت نوری در محدوده نور مرئی برای این ترکیب شود [۲۵].



شکل ۹: نمودارهای طیف نشری فوتولومینسانس برای نمونه های $ZnTiO_3$ مکعبی سنتز شده در $pH=3$ و دمای کلسیناسیون $700^\circ C$ (الف) و $ZnTiO_3$ هگزاگونالی سنتز شده در $pH=7$ و دمای کلسیناسیون $800^\circ C$ (ب) و مخلوط $ZnTiO_3$ هگزاگونالی و Zn_2TiO_4 مکعبی سنتز شده در $pH=10$ و دمای کلسیناسیون $900^\circ C$ (ج).

شکل ۱۰ نمودارهای تغییرات غلظت رنگدانه آلی متیلن بلو در $pH=7$ با غلظت اولیه $6/74 \times 10^{-6}$ مول بر لیتر را بر حسب دقیقه در مجاورت ترکیبات $ZTO-10-900$ ، $ZTO-7-800$ ، $ZTO-3-700$ و در معرض تابش نور مرئی لامپ زنون ۱۰۰ وات نشان می دهد. تجزیه نوری فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی از نظریه سینیتیک هینشل وود - لانگمویر و معادله سرعت شبه درجه اول $\ln \frac{C_0}{C} = kt$ پیروی می کند.



شکل ۱۰: نمودارهای تغییرات غلظت رنگدانه آلی متیلن بلو در $pH=7$ با غلظت اولیه $6/74 \times 10^{-6}$ مول بر لیتر را بر حسب دقیقه در مجاورت ترکیبات $ZTO-10-900$ ، $ZTO-7-800$ ، $ZTO-3-700$ در معرض تابش نور مرئی لامپ زنون ۱۰۰ وات.

ملاحظه شد در هر سه نمونه با گذشت زمان میزان غلظت رنگدانه متیلن بلو کاهش می یابد و در حضور نور مرئی خاصیت فوتوکاتالیستی مناسبی داشتند. معادله سرعت برای ترکیبات ZTO-3-700 ، ZTO-7-800 ، ZTO-10-900 به ترتیب به صورت $y=0.0297x+ 0.0755$ ، $y=0.0189x+ 0.0982$ ، $y=0.0137x+ 0.0935$ است ، همچنین ثابت سرعت ترکیب ZTO-10-900 نسبت به دو ترکیب دیگر بالاتر است. بالا بودن ثابت سرعت بدلیل وجود نقص های استوکیومتری در ساختار ترکیب ZTO-10-900 است که نتایج بدست آمده از نمودارهای طیف سنجی بازتاب انتشار و طیف نشری فوتولومینسانس این پدیده را نشان می دهد. وجود چنین نقص های بلوری پدیده باز ترکیب الکترون - حفره که مانع اصلی در تجزیه نوری هست را به طور چشمگیری کاهش داده و این امر سبب افزایش راندمان و در نهایت افزایش ثابت سرعت خواهد شد.

۴- نتیجه گیری

با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس، $ZnTiO_3$ خالص با ساختار شبه مکعبی در $pH=3$ و دمای کلسیناسیون $700^\circ C$ و با ساختار هگزاگونالی در دو $pH=3$ ، $pH=7$ و دمای کلسیناسیون $800^\circ C$ سنتز شدند. همچنین در $pH=10$ هیچ کدام از ساختار های $ZnTiO_3$ مکعبی و هگزاگونالی به صورت خالص مشاهده نشد.

$ZnTiO_3$ شبه مکعبی با بلورینگی کامل و با مورفولوژی شبه کروی یکنواخت در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دیده شد. ساختارهای مکعبی و هگزاگونالی نانو بلورک ها $ZnTiO_3$ در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به راحتی قابل مشاهده بودند. اندازه نانو بلورک ها $ZnTiO_3$ شبه مکعبی و هگزاگونالی بدست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس به ترتیب ۳۰ و ۵۰ نانومتر بود که با نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مطابقت مناسبی داشت. بر اساس نمودارهای طیف سنجی بازتاب انتشار (DRS) گاف انرژی برای ترکیبات ZTO-3-700 ، ZTO-7-800 ، ZTO-10-900 به ترتیب ۲/۹۸ ، ۳/۰۱ و ۲/۹۳ الکترون - ولت محاسبه شد. وجود دو باند نشری ۴۲۳ و ۵۲۷ نانومتر در محدوده طیف نشری فوتولومینسانس ترکیب ZTO-10-900 بیانگر وجود نقص بلوری در این ترکیب است. ثابت سرعت ترکیبات ZTO-10-900 ، ZTO-7-800 ، ZTO-3-700 ، 800 برای تجزیه نوری فوتوکاتالیستی متیلن بلو به ترتیب ۰/۰۲۹۷ ، ۰/۰۱۸۹ و ۰/۰۱۳۷ بر دقیقه است. ملاحظه شد ثابت سرعت ترکیب ZTO-10-900 تقریباً دو برابر ترکیبات دیگر است و این به دلیل وجود نقص های استوکیومتری در ساختار این بلور است . وجود این نقص های بلوری می تواند پدیده باز ترکیب الکترون - حفره که مانع اصلی در تجزیه نوری (فوتوکاتالیستی) بودند را به طور چشمگیری کاهش دهد لذا باعث افزایش راندمان خواهند شد. همچنین میزان بازدهی در تخریب رنگدانه متیلن بلو تحت تابش نور مرئی کاتالیست های ZTO-10-900 ، ZTO-7-800 و ZTO-3-700 به ترتیب ۹۵ ، ۸۳ و ۷۸ درصد بود.

۵- تشکر و قدردانی

مولفان از معاونت محترم علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود و کازرون برای حمایت مالی از این پژوهش، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۶- مراجع

- [1] N. Popa, M. Visa, *Adv. Powder Technol.* **28** (2017) 1866.
- [2] A. Khorshidi, M. Hajnajafi, *J. Of Applied Chemistry*, **47** (1397) 21, in Persian.
- [3] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, *Water Res.*, **88** (2016) 428.
- [4] Q. Xu, J. Feng, L. Li, Q. Xiao, J. Wang, *J. Alloys Compd.* **641** (2015) 110.
- [5] W. Gou, P. Wu, D. Jiang, X. Ma, *J. Alloys Compd.* **646** (2015) 437.
- [6] H. Dezhampanah, M. Majidi Naeemi, *J. Of Applied Chemistry*, **50** (1398) 9, in Persian.
- [7] S. Zhang, H. Li, Z. Yang, *J. Alloys Compd.* **722** (2017) 555.
- [8] M. Shaker dehzad, S.H. Zavar. Mousavi, A. Mohammad. Khah, H. Falah. Moafi, N. Noorbakhsh, *J. Of Applied Chemistry*, **54** (1399) 85, in Persian.
- [9] M. Fatiha, B. Belkacem, *J. Mater. Environ. Sci.* **7** (2016) 285.
- [10] A. Sandoval, C. H. Ventura, T. E. Klimova, *Fuel*. **198** (2017) 22.
- [11] R. Mohammadzadeh. Kakhki, F. Entezari, A. Niknahad, *J. Of Applied Chemistry*, **54** (1399) 113, in Persian.
- [12] B. Lokesh, S. Kaleemulla, N.M. Rao, *Int. J. Chemtech Res.* **6** (2014) 1929.
- [13] P. Sirajudheen, K.B. Sanoop, Muhammed Rashid, *Recent Advances in Chemical Engineering*. (2016) 227.
- [14] M. Salavati-Niasari, F. Soofivand, A. Sobhani-Nasab, M. Shakouri-Arani, A. Yeganeh Faal, S. Bagheri, *Advanced Powder Technology*. **27** (2016) 2066.
- [15] Y. S. Chang, Y. H. Chang, I. G. Chen, G. J. Chen, Y. L. Chai, T. H. Fang, S. Wu, *Ceram. Int.* **30** (2004) 2183.
- [16] Y. S. Chang, Y. H. Chang, I. G. Chen, G. J. Chen, Y. L. Chai, *J. Cryst. Growth* **243** (2002) 319.
- [17] L.P. Sosman, A. López, A.R. Camara, S.S. Pedro, I.C.S. Carvalho, N. Cella, *J. Electron. Mater.* **46** (2017) 6848.
- [18] B. Lokesh, N.M. Rao, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27** (2016) 4253.
- [19] S. Ghanbarnezhad, A. Nemat, R. Naghizadeh, *APCBEE Procedia*. **5** (2013) 6.
- [20] N. V. Nikolenko, A.N. Kalashnykova, V.A. Solovov, A.O. Kostyniuk, H. Bayahia, F. Goutenoire, *Arab. J. Chem.* **11** (2018) 1044.
- [21] Y. L. Chai, Y. S. Chang, G. J. Chen, Y. J. Hsiao, *Mater. Res. Bull.* **43** (2008) 1066.
- [22] F.H. Dulin, D.E. Rase, *J. Am. Ceram. Soc.* **43** (1960) 125.
- [23] O. Yamaguchi, M. Morimi, H. Kawabata, K. Shimizu, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) C-97.

-
- [24] K. Haga, T. Ishii, J. Mashiyama, T. Ikeda, Jpn., *J. Appl. Phys.* **31** (1992) 3156.
- [25] H.L. Guo, Q. Zhu, X.L. Wu, et al, *Nanoscale* **7** (2015) 7216.
- [26] X. Qin, L. Cui, G. Shao, *J. Nanomater.* **2013** (2013) 1.
- [27] L. Khatua, R. Sahoo, P. Satapathy, R. Panda, S. Kumar Das, *J. Semicond.* **39** (2018) 123002.

