

احیاء بسیار گزینش پذیر نیترات به نیتروژن با استفاده از نانوذرات اکسید روی دوپ

شده با نقره به همراه فرمیک اسید به عنوان به دام اندازنده حفره

عبدالله فلاح شجاعی* و فروزان گلریز جبرنده

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۸/۸

تاریخ تصحیح: ۹۱/۰۷/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۵/۱۱

چکیده:

در این کار تحقیقاتی یک سری از کاتالیزورهای نقره قرار گرفته شده بر روی بستر روی اکسید با میزان دوپ ۱٪ تا ۷٪ وزنی توسط روش رسوبدهی مستقیم تهیه گردید. ساختار این نانوذرات توسط XRD و اندازه و مورفولوژی آنها توسط TEM مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت فوتوکاتالیزوری کاتالیزورهای سنتز شده جهت احیاء فوتوکاتالیزوری یون نیترات، در محلولهای آبی و تحت تابش نور UV و در حضور اسید فرمیک به عنوان به دام اندازنده حفره ارزیابی شد. با توجه به آزمایشات انجام شده مشخص گردید که یونهای نیترات در سوسپانسیون آبی Ag-ZnO در مدت ۱ ساعت بیش از ۶۰٪ تخریب می شوند. میزان مطلوب درصد وزنی نقره بر روی بستر روی اکسید ۵٪ بوده و بهترین راندمان با کاتالیزوری که اندازه متوسط ذرات آن ۱۸/۹ نانومتر باشد به دست آمده است. گزینش پذیری واکنش بسیار زیاد بوده و در پایان واکنش یونهای نیترات مشاهده نشده است. همچنین میزان یون آمونیاک تشکیل شده نیز بسیار جزئی است و می توان ادعا کرد که سلکتیویته واکنش نزدیک به ۱۰۰٪ است.

واژگان کلیدی: نانوذرات، روی اکسید دوپ شده با نقره، نیترات، احیاء فوتوکاتالیزوری

۱- مقدمه:

در سالهای اخیر فعالیت‌های شدید کشاورزی به ویژه استفاده زیاد از مواد نیتروژن دار مصنوعی موجب افزایش غلظت یون نیترات در منابع آبی شده است. یکی از مشخص ترین امراض ناشی از سمیت حاد یون نیترات بیماری متهموگلوبینمیا یا سندرم کودک کبود است که در کودکان و خردسالان موجب آسیب شدید و یا مرگ آنها می شود [۱]. همچنین در اثر تداوم مصرف آب آشامیدنی دارای غلظت بالای یون نیترات، در سیستم گوارشی انسان نیتروزامین تولید می شود که یک ماده سمی، خطرناک و سرطان زا است [۲،۳] به این دلایل سازمان بهداشت جهانی مقدار مجاز این یون را 45ppm اعلام کرده است [۴].

اخیراً احیاء فوتوکاتالیزوری نیترات گسترش یافته است و ثابت شده است که روش مطلوبی در کنترل غلظت نیترات در آب آشامیدنی است. نیم رساناهایی مانند تیتانیم اکسید، کادمیم سولفید و روی سولفید جهت احیاء فوتوکاتالیزوری یون نیترات استفاده شده اند [۵-۸]. ثابت شده است که دوپ کردن با فلز و افزودن به دام اندازنده حفره برای احیاء مؤثر یونهای نیترات

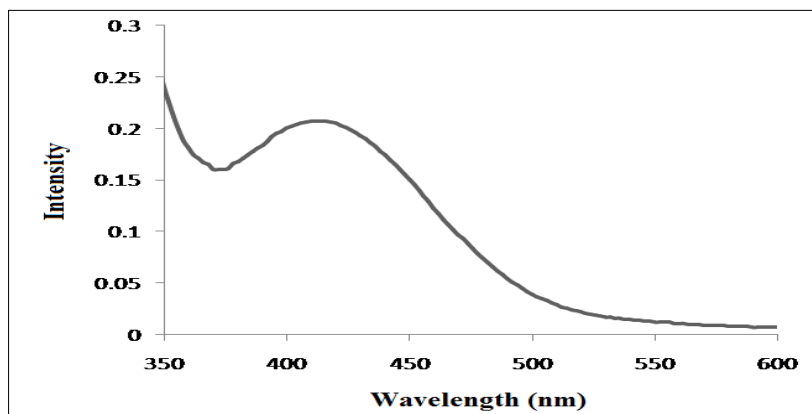
ضروری است. فلزات نجیبی مانند پالادیم، پلاتین و رودیم و الکترون دهنده‌هایی مانند متانول، اتانول، اگزالیک اسید، سدیم اگزالات و فرمیک اسید معمولاً برای بهبود کارایی احیای فوتوکاتالیزوری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸-۹].

اگرچه تیتانیم اکسید به عنوان بهترین فوتوکاتالیزور شناخته شده است اما روی اکسید نیز جایگزین بسیار مناسبی برای آن است به این دلیل که باند گپ تقریباً برابری با تیتانیم اکسید (۳.۲ الکترون ولت) دارد، قیمت آن پایین‌تر است و در مقایسه با تیتانیم اکسید عملکرد بهتری در تخریب برخی آلاینده‌ها دارد [۲۱-۱۹]. بنابراین در این تحقیق ما بر تهیه، شناسایی و کاربرد فوتوکاتالیزور روی اکسید دوپ شده با نقره (به اختصار Ag-ZnO) برای احیای یونهای نیترات، تمرکز نمودیم. در حضور فرمیک اسید به عنوان به‌دام اندازنده حفره، احیای فوتوکاتالیزوری نیترات می‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی بر روی کاتالیزور Ag-ZnO انجام شود و محصول اصلی واکنش نیز گاز نیتروژن است. بر اساس اطلاعات به دست آمده مشخص شد که بازده احیاء فوتوکاتالیزوری در مقایسه با فوتوکاتالیزور دوپ نشده بسیار بهبود یافته است.

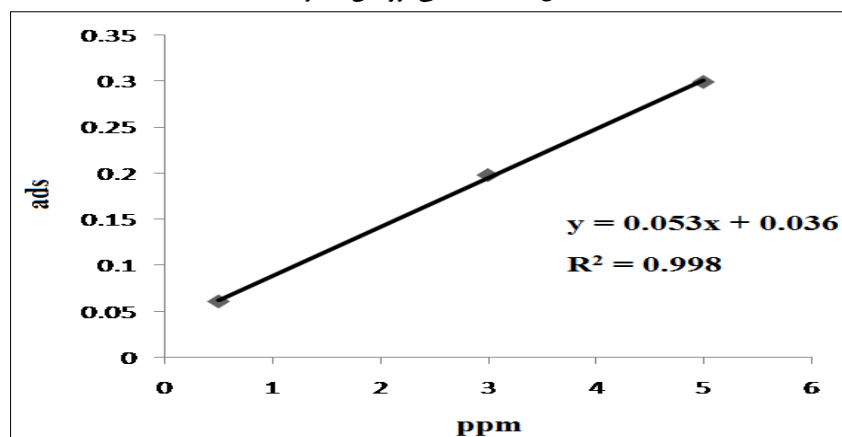
۲- مواد و روش‌ها:

همه مواد شیمیایی از شرکت آلمانی مرک تهیه شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده عبارت است از: دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips pw 1840 با ولتاژ ژنراتور ۴۰ کیلوولت، جریان ۴۰ میلی آمپر، با آند مس و فیلتر نیکل که متد جمع آوری داده‌های آن به صورت تنظیم خودکار شکاف است. دستگاه میکروسکوپ عبور الکترونی مدل Philips CM10 با ولتاژ شتاب دهنده ۱۰۰ kV، دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی از نوع RAY LEIGH، مدل UV-1800 و تخریب فوتوشیمیایی در دستگاهی با مشخصات زیر انجام شد. محفظه چوبی ای به ابعاد ۹۰×۷۵×۶۰ سانتی‌متر که یک لامپ پرفشار جیوه با قدرت ۴۰۰ وات در آن تعبیه شده است. درون رآکتور یک همزن مغناطیسی قرار دارد. سل شیشه‌ای واکنش دارای قطری حدود ۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۰ سانتی‌متر است که توسط همزن مغناطیسی به طور یکنواخت در طی واکنش هم زده می‌شود. در انتهای محفظه یک دستگاه تهویه هوا در زیر لامپ قرار دارد که تامین کننده هوای داخل محفظه است. محفظه طوری طراحی شده است که از نفوذ نور به بیرون جلوگیری کند. برای تعیین غلظت یون نیترات در هر مرحله از واکنش فوتوکاتالیزوری منحنی استاندارد بروسین-نیترات در طول موج ماکزیمم ۴۱۰ نانومتر رسم شد. طیف جذبی بروسین-نیترات در شکل ۱ و منحنی کالیبراسیون [۲۲] آن در شکل ۲ آمده است.

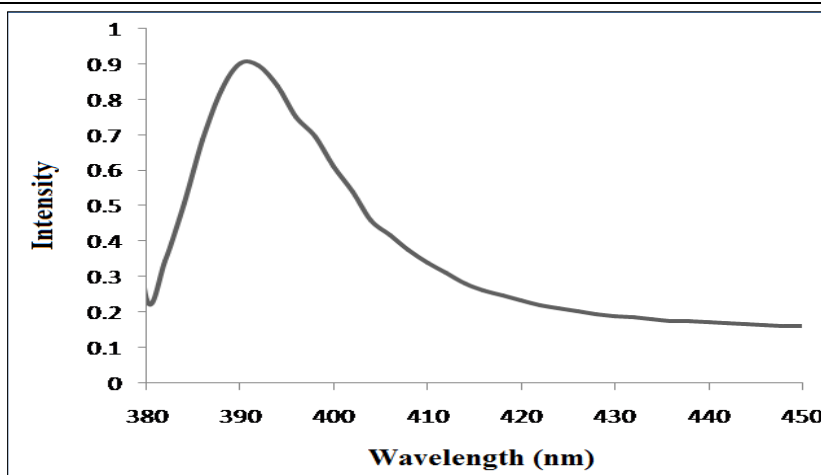


شکل ۱. طیف جذبی بروسین- نیترات

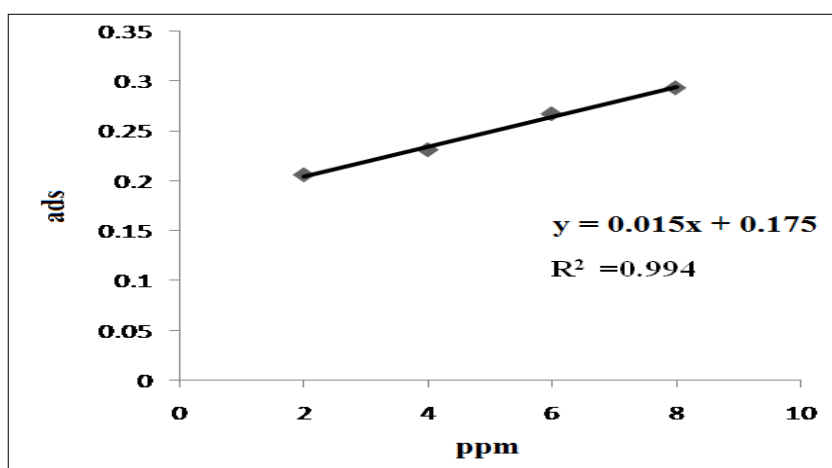


شکل ۲. منحنی استاندارد جذب بروسین- نیترات بر حسب غلظت یون نیترات

برای تعیین غلظت یون آمونیوم در هر مرحله از واکنش فوتوکاتالیزوری منحنی استاندارد یون آمونیوم در واکنش با معرف نسلر در طول موج حوالی ۴۰۰ نانومتر رسم شد. روش کار بدین صورت است که ۵ میلی‌لیتر از نمونه توسط آب مقطر به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد و ۰/۵ میلی‌لیتر معرف نسلر (۵ گرم جیوه کلرید (HgCl_2), ۳/۵ گرم پتاسیم یدید (KI), ۸ گرم پتاسیم هیدروکسید (NaOH) در ۲۵ میلی‌لیتر آب) به آن اضافه گردید. محلول شاهد نیز از افزودن ۰/۵ میلی‌لیتر معرف نسلر به ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد. پس از گذشت ۱۰ دقیقه از زمان واکنش، مقدار یون آمونیوم موجود در نمونه توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. طیف جذبی یون آمونیوم در واکنش با معرف نسلر در شکل ۳ و منحنی کالیبراسیون [۲۳] آن در شکل ۴ آمده است.

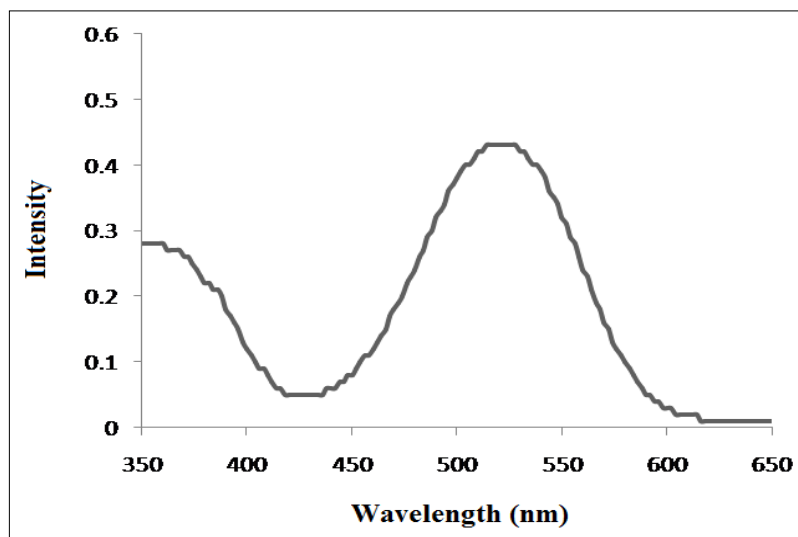


شکل ۳. طیف جذبی یون آمونیوم در واکنش با معرف نسلر

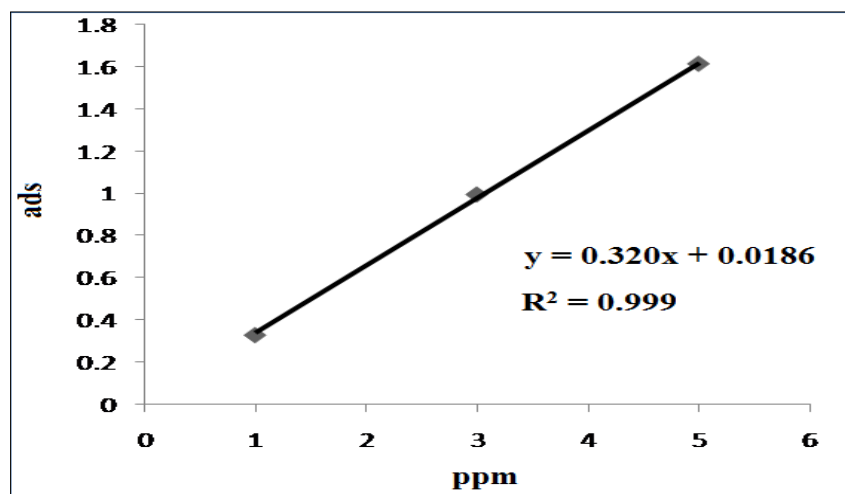


شکل ۴. منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت یون آمونیوم در واکنش با معرف نسلر

برای تعیین غلظت یون نیتريت در هر مرحله از واکنش فوتوکاتالیزوری منحنی استاندارد یون نیتريت (۱ تا ۵ ppm) در واکنش با معرف گریس (۱/۷ گرم سولفانیلک اسید، ۰/۷ گرم ۱-نفتیل آمین در ۵۰ میلی لیتر سولفوریک اسید 2N) در طول موج ماکزیمم ۵۲۰ نانومتر رسم شد. طیف جذبی یون نیتريت در واکنش با معرف گریس در شکل ۵ و منحنی کالیبراسیون [۲۴] آن در شکل ۶ آمده است.



شکل ۵. طیف جذبی یون نیتريت در واکنش با معرف گريس



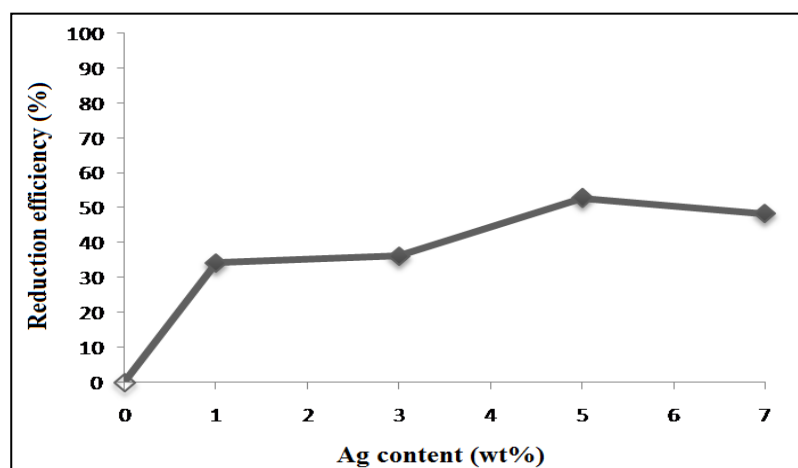
شکل ۶. منحنی جذب بر حسب غلظت یون نیتريت در واکنش با معرف گريس

نانوذرات Ag-ZnO به روش رسوب دهی مستقیم از واکنش روی استات دو آبه (۰/۵ مولار) با نقره نیترات (۰/۵ مولار) به عنوان پیش ماده روی و نقره و سدیم کربنات (۰/۵ مولار) به عنوان عامل رسوب دهنده تهیه شد. بدین صورت که، ابتدا روی استات دو آبه و سدیم کربنات به طور جداگانه در آب دوبار تقطیر حل شد به طوری که غلظت هر دو محلول برابر ۰/۵ مولار گردید. محلول روی نیترات به آرامی به محلول سدیم کربنات که به طور یکنواخت هم زده می شد اضافه گردید. نقره نیترات با نسبت مناسب (با درصد های وزنی ذکر شده) در مقدار اندکی آب مقطر حل شد و در حین سنتز تدریجاً به محلول فوق اضافه گشت. با افزودن نقره نیترات رسوب کرم رنگ ظاهر می شود که همان روی اکسید دوپ شده با نقره است. این رسوب پس از صاف شدن ۲ تا ۳ مرتبه با آب مقطر شسته شد و در داخل آون در دمای ۱۰۰ به مدت ۲ ساعت خشک گردید و سپس به منظور کلسینه شدن در دمای ۳۰۰ و به مدت ۲ ساعت داخل کوره قرار گرفت.

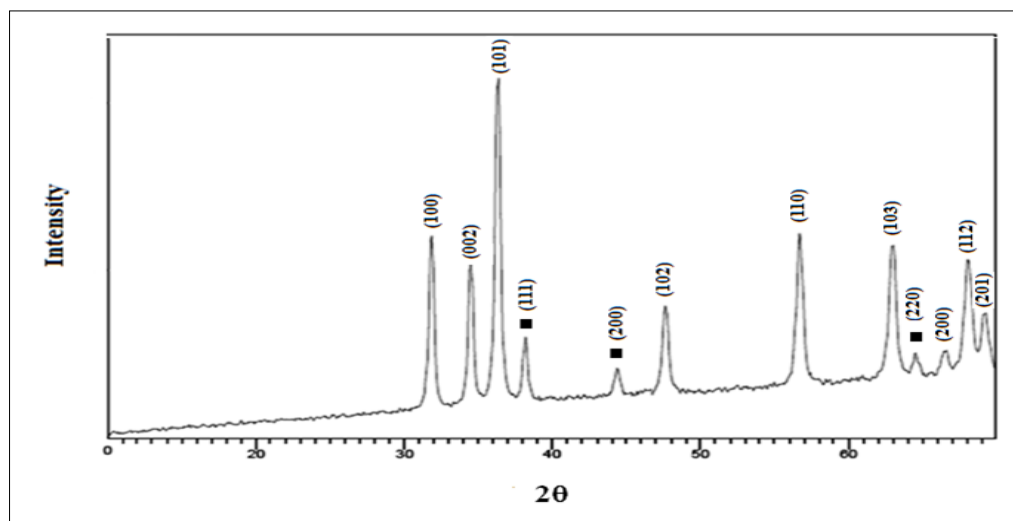
۳- نتایج و بحث:

کاتالیزورهایی با درصد دوپ ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی نقره (به ترتیب با افزایش نسبت وزنی ۱، ۳، ۵ و ۷ در صد وزنی نقره به روی اکسید) ساخته و فعالیت فوتوکاتالیزوری آنها در حضور 25 mg از هر کاتالیزور و 25 mL نیترات سدیم 60 ppm و 3mL فرمیک اسید 0.008 M در فاصله زمانی 1h در معرض تابش UV مورد مقایسه قرار گرفت. سپس محتویات هر یک از سلها توسط سانتریفیوژ صاف گردید و جذب هر محلول اندازه گیری شد.

طبق شکل ۷ مشاهده شد که کاتالیزور 5 wt % Ag-ZnO دارای بهترین فعالیت فوتوکاتالیزوری می باشد.



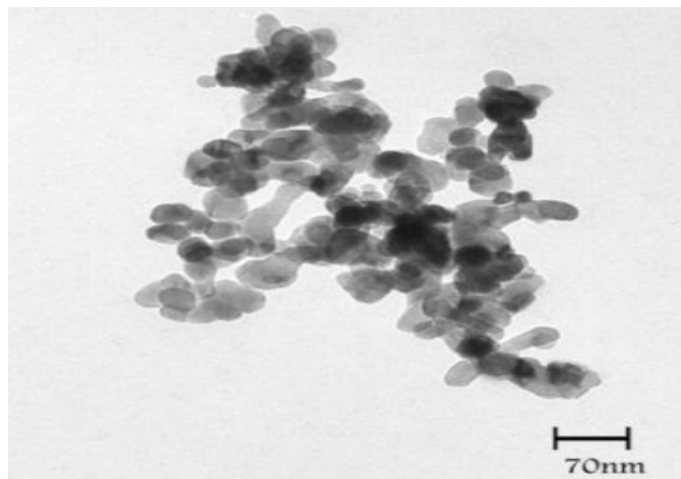
شکل ۷. تغییرات درصد احیاء فوتوکاتالیزوری یون نیترات نسبت به درصدهای مختلف از دوپ نقره



شکل ۸. الگوی XRD نمونه 5wt% Ag-ZnO

طیف XRD و TEM این کاتالیزور گرفته شد که به ترتیب در شکل های ۸ و ۹ نشان داده شده است. پیکهای مربوط به فلز نقره در 2θ برابر ۳۸/۱، ۴۴/۳ و ۶۴/۴ و در صفحات ۱۱۱، ۲۰۰ و ۲۲۰ دیده می شوند که بر ساختار مکعبی مرکزپر (fcc) نقره دلالت دارند. سایر پیکها ساختار ورتزیت روی اکسید را تایید می نمایند. اتمهای نقره بدون اینکه ساختار روی

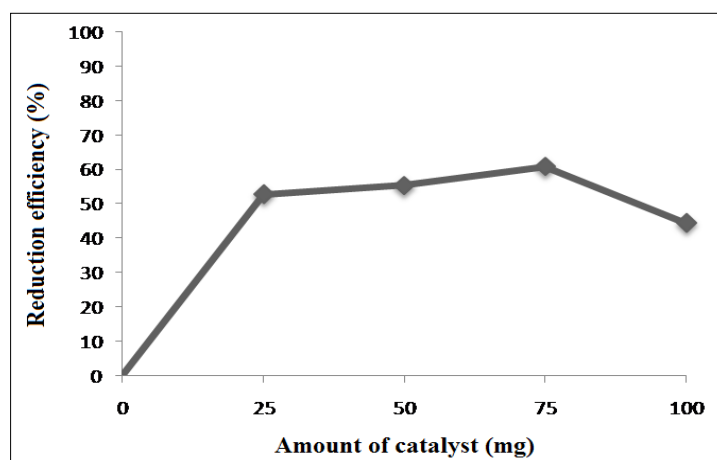
اکسید را تغییر دهند بر روی سطح آن قرار گرفته‌اند. هیچ پیک خاصی برای ناخالصی‌هایی مانند $Zn(OH)_2$ و Ag_2O دیده نمی‌شود. علاوه بر این موقعیت همه پیک‌های ZnO در کامپوزیت $Ag-ZnO$ مطابق با موقعیت آنها در ZnO دوپ نشده می‌باشد که بیانگر این است که Ag نظم شبکه نانوذرات ZnO را برهم نمی‌زند. اندازه ذرات با استفاده از رابطه دبای-شرر ۱۸/۹ نانومتر تخمین زده شد [۲۵].



شکل ۹. تصویر TEM نمونه 5wt% Ag-ZnO

تصویر TEM نمونه 5wt% Ag-ZnO در شکل ۹ نشان داده شده است این نانوذرات تقریباً بیضوی‌اند و ذرات به طور یکنواخت پراکنده شده‌اند. با توجه به مقیاس به کار رفته در تصویر مشخص است که سایز ذرات سنتز شده تقریباً بین ۲۰ تا ۲۵ نانومتر است که نتایج به دست آمده از طیف XRD را تایید می‌نماید.

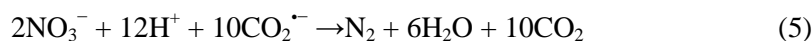
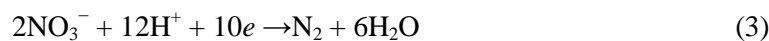
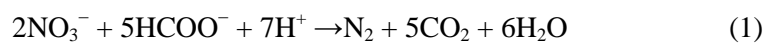
برای بهینه کردن مقدار فوتوکاتالیزور جهت کسب بهترین نتیجه تخریب مقادیر ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم از کاتالیزور 5% wt Ag-ZnO در حضور ۲۵ml نیترات ۶۰ppm و ۳ml فرمیک اسید ۰/۰۰۸M در کاهش فوتوکاتالیزوری نیترات مورد استفاده قرار گرفت. سپس محتویات هر سل توسط سانتریفیوژ صاف شد و جذب هر سل تعیین گردید.



شکل ۱۰. نمودار درصد تغییرات کاهش فوتوکاتالیزوری یون نیترات به ازای مقادیر مختلف کاتالیزور 5wt% Ag-ZnO

همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است با افزایش مقدار کاتالیزور تا ۷۵ میلی گرم میزان تخریب یون نیترات افزایش می‌یابد. ولی این روند ادامه نمی‌یابد و با افزایش مقدار فوتوکاتالیزور درصد تخریب کاهش می‌یابد. این امر به این دلیل است که در ابتدا با افزایش مقدار فوتوکاتالیزور جفت الکترون-حفره به میزان بیشتری در محیط واکنش تشکیل می‌شود که عامل پیش‌برنده فرایند تخریب است. در ادامه با افزایش مقدار فوتوکاتالیزور نفوذ نور فرابنفش به محلول و به سایت‌های فعال فوتوکاتالیزور کاهش می‌یابد که منجر به کاهش میزان تخریب می‌شود [۲۶].

با توجه به واکنش‌های زیر، در حضور فرمیک اسید احیاء نیترات مستقیماً طبق واکنش (۱) انجام شود. طبق واکنش (۲) در حضور نور UV بر روی سطح نیمه‌رسانا الکترون و حفره ایجاد می‌شود. الکترون‌ها طبق واکنش (۳) صرف احیاء نیترات می‌شوند و حفره‌ها مطابق واکنش (۴) توسط آنیون فرمات (به دام اندازنده حفره) به دام می‌افتند. در اثر این واکنش گونه رادیکالی فعال $\bullet\text{CO}_2^-$ تشکیل می‌شود [۲۷]. این گونه رادیکالی بسیار فعال است و طبق واکنش (۵) موجب احیاء نیترات می‌شود [۲۸].



۴- نتیجه‌گیری:

با توجه به تصاویر گرفته شده توسط TEM، سنتز در مقیاس نانو صورت گرفته است. بررسی‌های XRD نشان داد که نانوذرات روی اکسید ساختار کریستالی هگزاگونال ورتزیت دارند و این ساختار پس از دوپ نمودن با نقره تغییر نمی‌کند. بررسی بر روی میزان بهینه دوپ و مقدار بهینه کاتالیزور نشان داد که ۲۵ میلی‌گرم از Ag-ZnO %5wt بهترین بازده احیاء فوتوکاتالیزوری را به دست می‌دهند. هر چند که بیشترین میزان احیاء یون نیترات با ۷۵ میلی‌گرم کاتالیزور بدست آمد ولی چون تفاوت بازده آن با ۲۵ میلی‌گرم اندک است مقدار بهینه ۲۵ میلی‌گرم در نظر گرفته شد. در پایان واکنش غلظت نیترات به زیر مقدار مجاز رسید که بیانگر کارایی کاتالیزورهای سنتز شده است. در انتهای واکنش ترکیب سمی نیتريت تشکیل نشد و مقدار آمونیوم نیز بسیار جزئی و بسیار پایین‌تر از مقدار مجاز است. بنابراین در هر مرحله از واکنش گزینش‌پذیری نسبت به نیتروژن تقریباً ۱۰۰٪ بدست آمده است.

High selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag-ZnO nanoparticles with formic acid as hole scavenger

Abdollah Fallah Shojaie* and Foruzan Golriz

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht 419961-3769, Iran

Received: 1 August 2012 Received in revised form: 14 October 2012 Accepted: 29 October 2012

Abstract

A series of Ag-doped ZnO (Ag-ZnO) catalysts with a doping concentration up to 7wt% were prepared by a direct precipitation method. The prepared photocatalysts were characterized by XRD and TEM to determine their chemical composition and surface structure. The photocatalytic activity of different Ag-ZnO catalysts was evaluated in the photocatalytic reduction of nitrate in aqueous solution under UV illumination. In the experiments, formic acid was used as a hole scavenger to enhance the photocatalytic reduction reaction. The experimental results indicate that the presence of Ag in ZnO catalysts substantially enhances the photocatalytic reaction of nitrate reduction. It was found that the optimal dosage of 5wt%Ag in ZnO achieved the fastest reaction of nitrate reduction under the experimental condition. Nitrite ions were not monitored during the reaction and a negligible amount of ammonia formed. Hence selectivity to N_2 is nearly 100%.

Keywords: Nanoparticles; Silver; Ag-ZnO; Hole scavenger; Nitrate; Photocatalytic reduction; Zinc oxide

*. **Corresponding Author:** Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Iran
E-mail address: shoja47@yahoo.com , a.f.shojaie@guilan.ac.ir

- [1] M. Shrimali and K.P. Singh, *Environ. Pollut.* **112** (2001) 351.
- [2] C. Glass, J. Silverstein *Water Res.* **3** (1999) 223.
- [3] J. M. Galvez, M.A. Gomez, E. Hontoria and J. G. Lopez, *J. Hazard. Mater.* **101** (2003) 219.
- [4] WHO, **1996**. Guidelines for Drinking-Water Quality, second ed. World Health Organization, Geneva, pp. 36–40.
- [5] S. Tawkaew, S. Yin and T. Sato, *J. Inorg. Mater.* **3** (2001) 855.
- [6] W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang and N. Guan, *J. Catal. Today* , **90** (2004) 331.
- [7] S. Tawkaew, Y. Fujishiro, S. Yin and T. Sato, *J. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **179** (2001) 139.
- [8] O. Hamanoi and A. Kudo, *J. Chem. Lett.* **9** (2002) 838.
- [9] B. Ohtani, M. Kakimoto, H. Miyadzu, S.I. Nishimoto and T. Kagiya, *J. Phys. Chem-US*, **92** (1988) 5773.
- [10] F. Zhang, R.L. Jin, J.X. Chen, C. Shao, W.L. Gao, L. Li and N.J. Guan, *J. Catal.* **232** (2005) 424.
- [11] K.T. Ranjit, R. Krishnamoorthy, T.K. Varadarajan and B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A.* **86** (1995) 185.
- [12] K.T. Ranjit and B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A.* **108** (1997) 73.
- [13] T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe and Y. Hasegawa, *J. Appl. Catal. B-Environ.* **23** (1999) 283.
- [14] S. Tawkaew, S. Yin and T. Sato, *Int. J. Inorg. Mater.* **3** (2001) 855.
- [15] Y. Li and F. Wasgestian, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **112** (1998) 255.
- [16] H. Kominami, A. Furusho, S.Y. Murakami, H. Inoue and Y. Kera, *J. Catal. Lett.* **76** (2001) 31.
- [17] R.C. Jin, W.L. Gao, J.X. Chen, H.S. Zeng, F.X. Zhang, Z. Liu and N.J. Guan, *J. Photochem. Photobiol. A.* **162** (2004) 585.
- [18] L.L. Perissinotti, M.A. Brusa and M.A. Grela, *Langmuir*, **17** (2001) 8422.
- [19] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan, *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77** (2003) 65.
- [20] A.A. Khodja, T. Sehili, J.F. Pilichowski and P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **141** (2001) 231.
- [21] A. Sharma, P. Rao, R.P. Mathur and S.C. Ameta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **86** (1995) 197.
- [22] www.epa.gov/waterscience/methods/method/files/352_1.pdf.
- [23] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, p 410, Method **1975**, 418A and 418B.
- [24] Griess Reagent Kit for Nitrite Determination, *J. Biochem. Biophys. Res. Commun.* **161** (1989) 420.
- [25] Y. Zhang and J. Mu, *J. Colloid Interface Sci.* **309** (2007) 478.
- [26] A. Doongr and W.H. Chang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **116** (1998) 221.
- [27] F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li and N. Guan, *J. Catal.* **232** (2005) 424.
- [28] J.R. Harbour and M.L. Hair, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 652.