



بررسی اثر هم افزایی یون کروم و پلاتین بر ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذرات اکسید تیتانیم

رضوانه امراللهی بیوکی^{۱*} | خیدو مول^۲

۱- گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، شهر تهران، استان تهران

۲- گروه PCS، دانشکده علوم و مهندسی، دانشگاه تونته، انسخده، هلند

چکیده: در این پژوهش، تیتانیم دی اکسید که حاوی ۱ درصد وزنی از عناصر متفاوت (نقره، کروم، مس، وانادیم یا پلاتین) است، به روش سل-ژل تک مرحله ای سنتز شد. مشخصات مواد تولید شده با آنالیزهای پراش پرتو ایکس، اندازه گیری سطح ویژه به روش BET، طیف سنجی رامان، طیف سنجی مرئی-فرابنفش و میکروسکوپ الکترونی عبوری تعیین شد. طیف سنجی فرابنفش-مرئی نشان داد که میزان جذب تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده در ناحیه مرئی بیشتر شده است. عملکرد فوتوکاتالیستی مواد تهیه شده در اکسیداسیون نوری متیل سیکلوهگزان در مجاورت نور فرابنفش یا نور مرئی ارزیابی شد. عملکرد توسط آنالیز FTIR-ATR در جا مورد بررسی قرار گرفت. بهترین عملکرد کاتالیستی در هنگام استفاده از کروم/تیتانیوم دی اکسید به دست آمد. فعالیت فوتوکاتالیستی در نور مرئی با ترسیب نوری نانوذرات پلاتین (۰.۰۶ درصد وزنی پلاتین) بر سطح کروم/تیتانیوم دی اکسید بیشتر افزایش یافت. درباره منشا اثر هم افزایی ^{6+}Cr و نانوذرات پلاتین بحث خواهد شد.

واژگان کلیدی: فوتوکاتالیست، نانوذرات، تیتانیم دی اکسید، پلاتین و ترسیب نوری.

*Amrollahir@iust.ac.ir

هدف اصلی پژوهشگرانی است که بر فوتوکاتالیست‌هایی با پایه تیتانیم دی اکسید پژوهش می‌کنند [۲].

روش‌های مختلفی برای تحریک فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید در معرض نور مرئی بررسی شده‌اند که شامل آلیاژ با یون‌های فلزی (مثل وانادیم، کروم، آهن، کبالت، منگنز، مولیبدن، نیکل، مس، ایتریوم، سریم و زیرکونیم) [۳] یا عناصر غیر فلزی (مانند گوگرد، کربن، نیتروژن) می‌شود [۴]. علاوه بر این، آلیاژ تیتانیم دی اکسید با ترکیبی از فلز و نافلز (مولیبدن-کربن [۵]، کلر-برم [۶]، نیتروژن-آهن [۷]) نیز مورد بررسی قرار گرفته است. برخی پژوهش‌ها هم به مطالعه درباره آلیاژ تیتانیم دی اکسید با دو یون فلزی مانند پلاتین (II) /

۱- مقدمه

فوتوکاتالیست روشی عملی در سنتز محصولات متنوع از واکنش اکسایش هیدروکربن‌ها است. بین تعداد زیادی از فوتوکاتالیست‌های موجود، تیتانیم دی اکسید به علت دارا بودن بیشترین مقدار فعالیت موثر، بیشترین پایداری و کمترین هزینه، بیشترین کاربرد را دارد [۱]. اما، تیتانیم دی اکسید تنها در هنگام تابش پرتو فرابنفش ($<387nm$) فعالیت فوتوکاتالیستی دارد که تنها ۴ درصد انرژی خورشیدی را تشکیل می‌دهد. بنابراین، بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید با برانگیخته شدن در نور مرئی،

وانادیم(V)/ تیتانیم دی اکسید [۸] یا مولیبدن(VI)/ وانادیم(V)/ تیتانیم دی اکسید [۹]، پرداخته‌اند. البته ترکیب آلیش (جا دادن یون‌های بیگانه در شبکه تیتانیم دی اکسید) و عامل دار کردن سطح در اثر رسوب دهی نانوذرات فلزی، زیاد مورد توجه قرار نگرفته‌اند. همچنین، اثر آلیش تیتانیم دی-اکسید بر عملکرد فتوکاتالیستی به طور عمده در واکنش شکافت آب [۱۰] یا اکسایش آلاینده‌ها در پساب‌ها [۱۱] بررسی شده است. از اثر آلاینده‌ها بر عملکرد فتوکاتالیستی در اکسایش انتخابی هیدروکربن‌ها نیز پژوهش زیادی وجود ندارد.

در این مقاله، اثر هم افزایی احتمالی پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید را در حضور نور مرئی مطالعه می‌کنیم. در ابتدا عملکرد فتوکاتالیستی فلز/ تیتانیم دی اکسید (فلز= کروم، وانادیم، مس، نقره یا پلاتین) که به روش سل-ژل یک مرحله‌ای تهیه شده در اکسایش انتخابی متیل سیکلوهگزان بررسی می‌شود. فعالیت فتوکاتالیستی با استفاده از طیف سنجی ATR-FTIR در جا تعیین و کروم/ تیتانیم دی اکسید به عنوان فعال‌ترین فتوکاتالیست انتخاب شد. به طرز جالبی، عامل‌دار کردن کروم/ تیتانیم دی اکسید با نانوذرات پلاتین طی فرایند ترسیب نوری منجر به افزایش بیشتر عملکرد می‌شود. یک ساز و کار احتمالی در رابطه با هم افزایی بین یون‌های Cr^{6+} و نانوذرات پلاتین نیز پیشنهاد شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- کاتالیست‌های فلز/ تیتانیم دی اکسید و مواد

شیمیایی

نانوذرات تیتانیم دی اکسید به روش استاندارد سل-ژل که توسط چوئی و همکارانش گزارش شده، تهیه شد [۱۲، ۱۳]. در یک سنتر معمولی، ۵ میلی لیتر از تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید (سیگما آلدریج) در ۵۰ میلی لیتر اتانول (99.8%، سیگما آلدریج) حل و در حین هم زدن ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه، قطره قطره در دمای اتاق به آن اضافه شد. در نهایت، با افزودن اسید نیتریک (۰.۱ مولار) به صورت قطره‌ای، pH در مقدار ۱.۵ تنظیم شد. بعد از گذشت یک روز، مخلوط کلوئیدی جداسازی و با آب یون‌زدوده اضافی شسته شد و در کوره (۸۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۸ ساعت قرار

گرفت. پودرهای به دست آمده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۰K/min) به مدت یک ساعت در اتمسفر هوا کلسینه شدند. نمونه‌های تیتانیم دی اکسید آلاینده شده (فلز-تیتانیم دی اکسید) با افزودن پیش‌سازهای فلزی زیر به آب یون‌زدوده قبل از افزودن تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید که معادل با آلیشی در حدود ۱ درصد وزنی است، تهیه شدند: پلاتینیک اسید، نیترات کروم، وانادیم کلراید، نیترات نقره و نیترات مس که از آلدریج خریداری شدند [۱۳].

۲-۲- آماده‌سازی پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید

با پراکندن ۰.۵ گرم پودر کروم/ تیتانیم دی اکسید در ۱۳ میلی لیتر از محلول پلاتینیک اسید با غلظت ۰.۵ گرم بر لیتر که با ۱۲ میلی لیتر متانول و ۴۰ میلی لیتر آب یون‌زدوده رقیق شده است، کوکاتالیست پلاتین روی کروم/ تیتانیم دی اکسید رسوب کرد. سپس نور فرابنفش با استفاده از یک لامپ جیوه HBO با توان ۵۰ وات (مدل Zeiss, 46 80 32-9902) به مدت ۳ ساعت اعمال شد. پس از آن، محلول فیلتر و سه بار با آب یون‌زدوده شسته شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

۲-۳- تعیین مشخصه فتوکاتالیست‌ها

فتوکاتالیست‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) در دستگاه Bruker D2 Phaser Diffractometer با پرتو Cu ka تعیین مشخصه شدند. اندازه‌گیری‌ها در گام‌های ۰.۰۰۵ درجه با زمان شمارش یک ثانیه در گستره دو تتای ۲۰ تا ۸۰ درجه ثبت شدند. اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری (مدل Philips CM300ST-FEG) تعیین شد و حضور ذرات پلاتین با طیف سنجی پراش پرتو ایکس (مدل EDX Noran System Six) مشخص شد. طیف سنجی رامان با طیف سنج رامان (مدل Bruker Senterra) با لیزر سبز رنگ در طول موج ۵۳۲ نانومتر (۲ میلی وات) انجام شد. طیف‌ها در تفکیک‌پذیری 15cm^{-1} و پس از جمع‌آوری ۱۰ اسکن برای هر طیف به دست آمد. سطح ویژه BET با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری Micromeritics Tristar 3000 تعیین شد. قبل از انجام آنالیز BET، نمونه‌ها در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به

بنابراین، می‌توان رابطه بین ارتفاع پیک و غلظت محصولات را به دست آورد.

مدت ۲۴ ساعت گاززدایی شدند. طیف فرابنفش - مرئی پودرها در دستگاه طیف سنج Thermo Scientific Evolution 600 که مجهز به تجهیزات انتشار با مدل Harrick بود (از باریم سولفات به عنوان مرجع استفاده شد.) اندازه‌گیری شد. طیف‌ها در گستره طول موج ۳۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر جمع‌آوری شدند.

۲-۴- طیف سنجی آنلاین ATR-FTIR

از طیف سنج Bruker vertex 70 مجهز به ATR مدل Harrick Scientific برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی، مشابه سایر مقالات [۱۴]، استفاده شد. مخلوط کلوئیدی آب یون‌زدوده که حاوی پودری با غلظت ۲,۹۲ گرم بر لیتر بود به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک مدل الماسونیک با فرکانس ۳۵ کیلوهرتز قرار گرفت تا یک لایه فیلم نازک از کاتالیست بر کریستال روی سلیکد ATR تشکیل شود. ۲ میلی لیتر از مخلوط کلوئیدی تهیه شده به دقت روی کریستال ATR به صورت قطره ای ریخته شد و تمام شب در خشکانه (desiccator) در دمای اتاق و در شرایط خلا خشک شد. ۲۰ میلی لیتر از MCH با هوای خشک با دبی ۸ میلی لیتر بر دقیقه به مدت ۶۰ دقیقه دمیده شد تا فعالیت فوتوکاتالیستی آن بررسی شود. پس از آن، MCH اشباع شده از اکسیژن به سطح افزود و سپس با صفحه ای که دارای دریچه ای از جنس کوآرتز بود محصور شد. پیش از انجام آزمایش، طیف MCH جذب شده بر سطح کاتالیست، ثبت و به عنوان طیف پیش زمینه برای سایر اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. هر یک دقیقه، طیفی در گستره 700 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} با حدود ۶۴ اسکن و تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} اندازه‌گیری شد. برای شروع فعالیت فوتوکاتالیستی از ۷ تا LED (۳۷۵ یا ۴۲۵ نانومتر) به عنوان منبع نوری با شدت معادل ۱,۵ میلی وات بر سانتی متر مربع استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

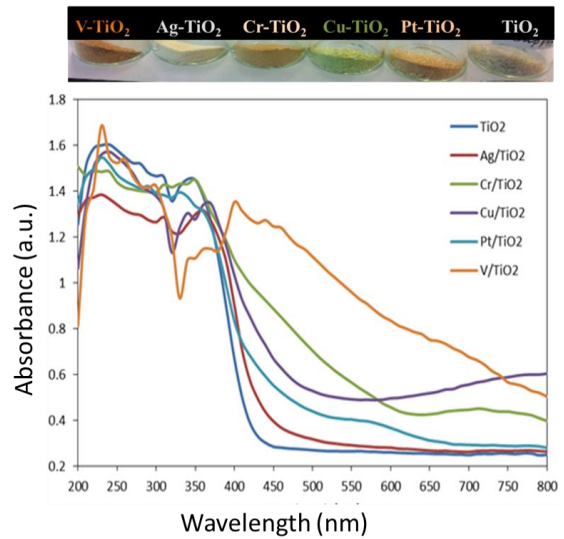
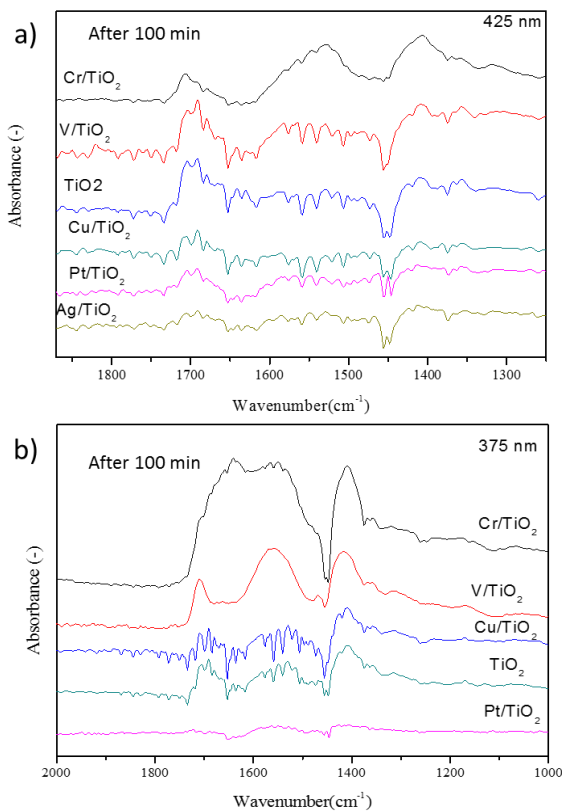
۳-۱- تعیین مشخصات و خصوصیات فوتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید آلائیده شده با یک فلز (فلز/ تیتانیم دی اکسید)

از طیف سنجی فرابنفش - مرئی برای دستیابی به مشخصات جذبی فوتوکاتالیست های تیتانیم آلائیده شده با فلز استفاده شد. شکل ۱ طیف های جذبی فرابنفش - مرئی را نشان می دهد. طیف فرابنفش - مرئی تیتانیم دی اکسید که به روش سل - ژل تهیه شده نیز برای مقایسه نشان داده شده است. همانطور که انتظار می رود، گستره جذبی تیتانیم دی اکسید در طول موج تقریبی ۳۹۵ نانومتر قرار گرفته است.

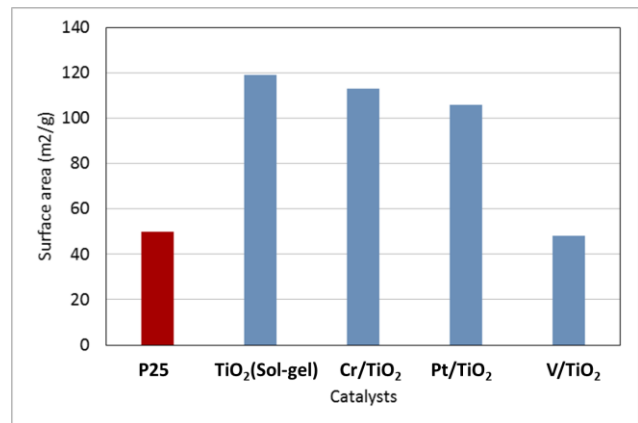
با افزودن یون‌های فلزی (Ag^+ , Pt^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} یا V^{5+})، گستره جذب، طول موج های بلندتر را نیز در بر می گیرد که بیشترین تحریک در جذب نور مرئی با V^{5+} و Cr^{6+} انجام می شود.

۲-۴-۱- محاسبه غلظت محصولات

به منظور ساخت یک مدل منطبق سازی برای تخمین بازده کوآنتومی ظاهری، محلول‌هایی از محصولات احتمالی مانند ۲- متیل سیکلوهگزانون در متیل سیکلوهگزان تهیه و طیف ATR با استفاده از کریستال‌هایی با پوشش P25 تجاری ثبت شد.



شکل ۱: رنگ مواد تهیه شده. پایین: طیف فرابنفش-مرئی فلز/ تیتانیم دی اکسید (فلز=کروم، وانادیم، پلاتین یا جیوه) در مقایسه با تیتانیم دی اکسید آلانئیده نشده.



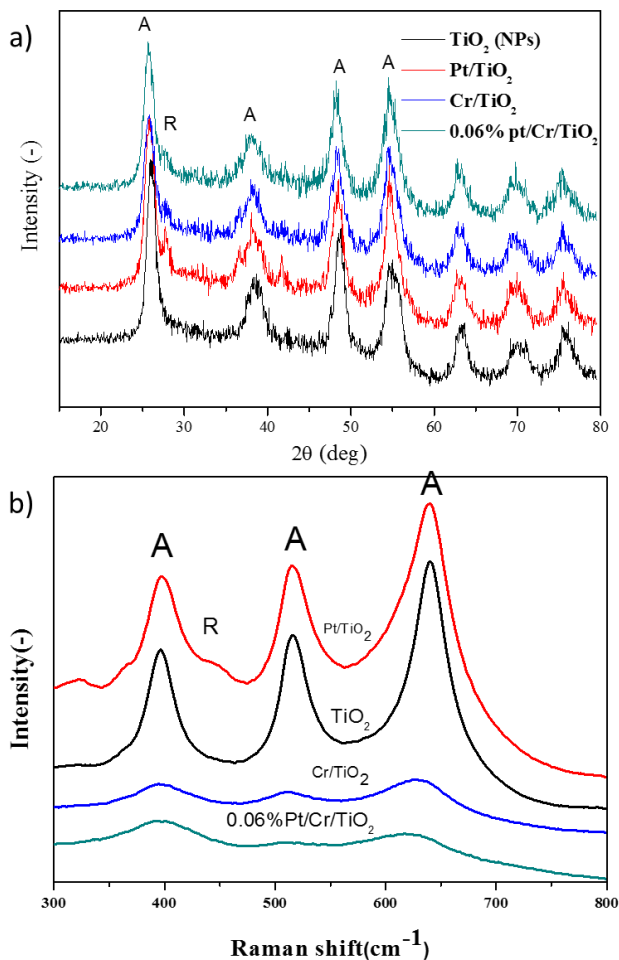
شکل ۲: سطح ویژه BET نمونه های تهیه شده در مقایسه با P25 سطح BET

سطح ویژه BET نمونه های تهیه شده در مقایسه با P25 سطح BET، ۱۱۹ متر مربع بر گرم برای تیتانیم دی اکسید، ۱۱۳ متر مربع بر گرم برای کروم/ تیتانیم دی اکسید، و ۱۰۶ متر مربع بر گرم برای پلاتین/ تیتانیم دی اکسید به دست آمد. در حالی که سطح ویژه تیتانیم دی اکسید P25 حدود ۵۰ سانتی متر مربع بر گرم هست. سطح ویژه این نمونه ها بسیار بیشتر از P25 است. با این وجود، سطح ویژه وانادیم/ تیتانیم دی اکسید (۴۸ متر مربع بر گرم) کمتر از نمونه های فلز/ تیتانیم دی اکسید دیگر و مشابه P25 است.

شکل ۳: طیف های جمع آوری شده از اکسایش نوری MCH که با کاتالیست های فلز/ تیتانیم دی اکسید (فلز=کروم، وانادیم، مس و پلاتین) و تیتانیم دی اکسید انجام شده است. طول موج در الف) ۴۲۵ نانومتر و ب) ۳۷۵ نانومتر اعمال شد. طیف ها در مد ATR پس از گذشت ۱۰۰ دقیقه از زمان واکنش اندازه گیری شدند.

طیف های فروسرخ محصولات تشکیل شده از اکسایش MCH پس از برانگیختگی نوری فلز/ تیتانیم دی اکسید (فلز=کروم، وانادیم، مس و پلاتین) در ۴۲۵ نانومتر یا ۳۷۵ نانومتر به مدت ۱۰۰ دقیقه، به ترتیب در شکل های ۳-الف و ۳-ب مقایسه شده اند. نامگذاری چند باند مشاهده شده در طیف ها در کار پیشین ما انجام شد [۱۵]. به طور خلاصه، باند موجود در 1702 cm^{-1} مربوط به کتون ها است. باندها در گستره 1550 cm^{-1} تا 1600 cm^{-1} نشان دهنده تشکیل کربوکسیلات ها مانند فرمات و استات است. کربنات ها در 1440 cm^{-1} شناسایی می شوند. هم چنین باند آب جذب شده با یک باند پهن در حدود 1615 cm^{-1} که با باند کربوکسیلات در 1560 cm^{-1} هم پوشانی دارد، مشخص می شود. به وضوح، نمونه کروم/ تیتانیم دی اکسید از نظر فوتوکاتالیستی در هر دو شرایط (نور در ۳۷۵ یا ۴۲۵ نانومتر) فعال تر از بقیه است، اگر چه که انتخاب پذیری کتون ها

نمی‌شود و ذرات پلاتین تهیه شده طی ترسیب نوری (پلاتین/کروم/تیتانیوم دی اکسید (۰.۰۶٪)) احتمالاً کوچک هستند. این مهم با نتایج دیگر در تطابق است [۱۲]. تنها یک پیک کوچک که مربوط به فاز روتایل است. در الگوهای XRD نمونه‌های آلائیده شده شناسایی شد (در شکل ۳-الف، با R نمایش داده شده است).



شکل ۴: الف) الگوهای XRD تیتانیوم دی اکسید، پلاتین/تیتانیوم دی اکسید، کروم/تیتانیوم دی اکسید و پلاتین/کروم/تیتانیوم دی اکسید (۰.۰۶٪). (R) به پیک های استاندارد فاز روتایل اشاره دارد، در حالی که (A) فاز آناتاز را نشان می‌دهد. (ب) طیف رامان از همان نمونه‌ها

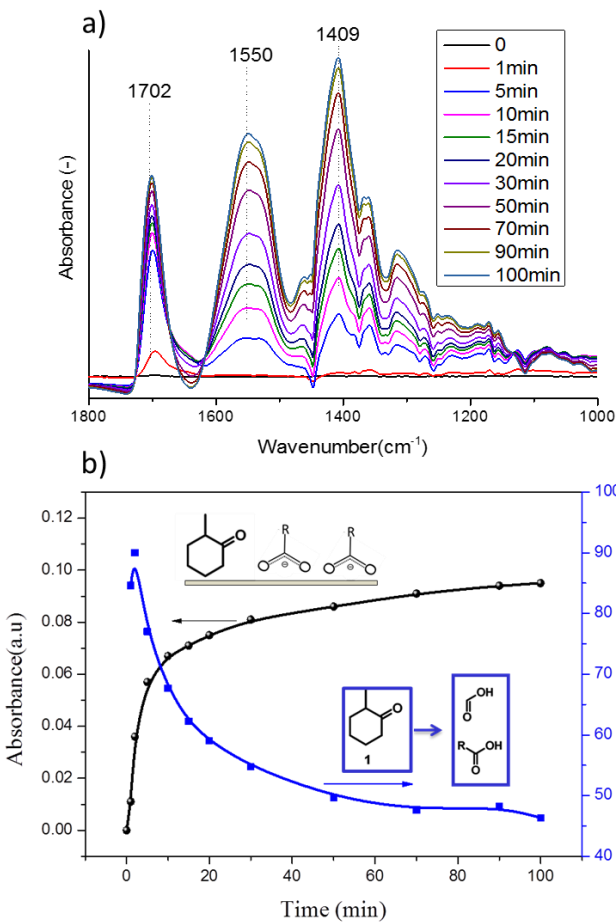
طیف‌های رامان تیتانیوم دی اکسید، پلاتین/تیتانیوم دی اکسید، کروم/تیتانیوم دی اکسید و پلاتین/کروم/تیتانیوم دی اکسید (۰.۰۶٪) در شکل ۴-ب نشان داده شده است. سه ویژگی بنیادی آشکار در طیف رامان آناتاز (۳۹۷، ۵۱۵ و ۶۴۲ cm⁻¹) در تمام نمونه‌ها مشاهده می‌شود. در نمونه آلائیده شده پلاتین/

در مقایسه با کربنات‌ها و کربوکسیلات‌های بزرگ در طیف کروم/تیتانیوم دی اکسید که اکسایش MCH را تحریک می‌کند، بسیار کمتر است. انتخاب‌پذیری و فعالیت فوتوکاتالیستی تحریک شده با سایر کاتالیست‌های فلز/تیتانیوم دی اکسید و تیتانیوم دی اکسید در معرض نور با طول موج ۴۲۵ نانومتر قابل مقایسه است (شکل ۳-الف). این نشان می‌دهد که سازوکار اکسایش مشابهی برای فلز/تیتانیوم دی اکسید در ۴۲۵ نانومتر وجود دارد و آلائیده‌ها تاثیر خیلی کمی بر انتخاب‌پذیری دارند. تفاوت در فعالیت و انتخاب‌پذیری تیتانیوم دی اکسید، مس/تیتانیوم دی اکسید، و پلاتین/تیتانیوم دی اکسید زمانی که در ۳۷۵ نانومتر تحریک نوری می‌شوند (شکل ۳-ب) خیلی چشمگیر نیست. از طرفی دیگر، نمونه‌های کروم/تیتانیوم دی اکسید و وانادیم/تیتانیوم دی اکسید بیشترین مقدار تبدیل را در ۳۷۵ نانومتر در مقایسه با ۴۲۵ نانومتر نشان می‌دهند. شکل پهن در طیف کاتالیست کروم/تیتانیوم دی اکسید می‌تواند مربوط به تشکیل بیش از حد آب باشد. همانطور که از جذب قوی در ناحیه کربوکسیلات و کربنات طیف مشخص است، انتخاب‌پذیری نمونه وانادیم/تیتانیوم دی اکسید نسبت به کتون‌ها در ۳۷۵ نانومتر در مقایسه با ۴۲۵ نانومتر بسیار کمتر است.

۳-۲- تعیین مشخصات و خواص فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید و کروم/تیتانیوم دی اکسید بعد از ترسیب نوری نانوذرات پلاتین

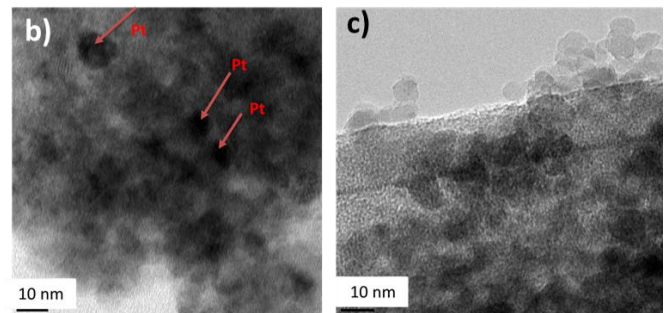
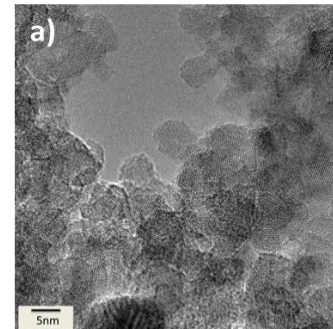
نانوذرات فلزی نجیب غالباً می‌توانند راندمان فوتوکاتالیستی نیم رساناها را در کاهش اکسیژن و در نتیجه افزایش اکسایش هیدروکربن‌ها بهبود بخشند. در این پژوهش، نانوذرات پلاتین به روش ترسیب نوری تهیه شدند و در این متن فعالیت نمونه‌های تیتانیوم دی اکسید، پلاتین/تیتانیوم دی اکسید، کروم/تیتانیوم دی اکسید، و پلاتین/کروم/تیتانیوم دی اکسید (۰.۰۶٪) با هم مقایسه شده‌اند. شکل ۴-الف، طیف‌های XRD این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. طیف‌های XRD نشان می‌دهد که نمونه‌ها از فاز کریستالی آناتاز تیتانیوم دی اکسید تشکیل شده است، درحالی که پیک‌های پراش مربوط به نانوذرات پلاتین یا اکسید‌های کروم وجود ندارند. این نشان می‌دهد که جاگرفتن کروم یا پلاتین در ساختار شبکه تیتانیوم دی اکسید، (کروم/تیتانیوم دی اکسید یا پلاتین/تیتانیوم دی اکسید) موجب تشکیل فازهای جدید

تیتانیوم دی اکسید فاز روتایل توسط باند رامان در 442 cm^{-1} مشخص می‌شود. طیف‌های رامان، نتایج حاصل از الگوهای XRD را تایید می‌کنند. فاز جدیدی آشکار نشده است و تنها ممکن است مقداری فاز روتایل به علت حضور یون‌های پلاتین یا کروم در مخلوط سل-ژل مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها تشکیل شده باشد.



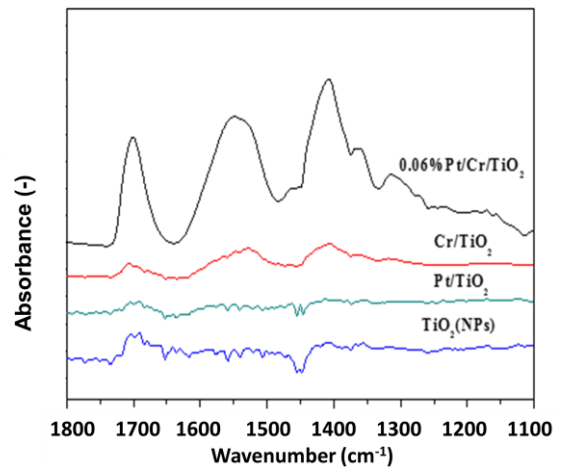
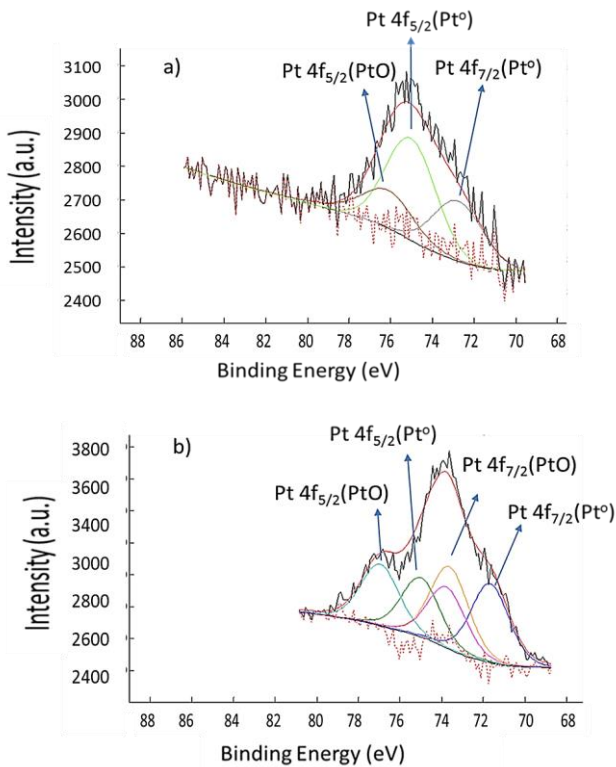
شکل ۶: الف) طیف‌های ATR-FTIR تهیه شده از اکسایش MCH در حضور پلاتین/ کروم/ تیتانیوم دی اکسید (۰,۰۶٪) با تابش نور 425 nm (نور مرئی) که از دقیقه صفر تا صد ثبت شده است. ب) تخمین زمان ارتفاع پیک ارتعاشات کتون (1702 cm^{-1}) و انتخاب پذیری (که با تقسیم ارتفاع پیک در 1702 cm^{-1} بر ارتفاع پیک در 1552 cm^{-1} تعیین می‌شود) که از شکل ۵-الف به دست آمده است.

طیف‌های اکسایش MCH در حضور پلاتین/ کروم/ تیتانیوم دی اکسید (۰,۰۶٪) و نور 425 nm (نور مرئی) در شکل ۶-الف نشان داده شده است. گستره وسیعی از جذب‌های فرورسرخ، مشابه آنچه در شکل ۳ دیده شد، با گذشت زمان افزایش می‌یابد. تفسیر آن مشابه توضیحی است که پیشتر داده شد [۱۶]. افزایش شدت جذب به علت تشکیل کتون‌ها در 1702 cm^{-1} به صورت تابعی از زمان در شکل ۶-ب (منحنی مشکی) نشان داده شده است. در شکل ۶-ب (منحنی آبی) انتخاب‌پذیری، که از تقسیم ارتفاع پیک در 1702 cm^{-1} بر 1552 cm^{-1} به دست می‌آید (کتون‌ها بر کربوکسیلات) نشان داده شده است. انتخاب‌پذیری کتون‌ها با سپری شدن زمان واکنش، کاهش می‌یابد.



شکل ۵: نمای میکروسکوپ الکترونی عبوری (HR-TEM) نمونه پلاتین/ کروم/ تیتانیوم دی اکسید (۰,۰۶٪)

شکل ۵ ریزنگارهای HR-TEM از پلاتین/ کروم/ تیتانیوم دی اکسید (۰,۰۶٪) را نشان می‌دهد. کروم/ تیتانیوم دی اکسید، از ذرات کوچک کلوخه شده با اندازه ۵ تا 10 nm نانومتر تشکیل شده است. به طور کلی، شناسایی نانوذرات پلاتین در نمونه به علت بارگذاری کم پلاتین، بسیار دشوار است. شکل ۵-ب نواحی با تفاوت رنگ بالا را نشان می‌دهد که می‌تواند نمایانگر حضور نانوذرات پلاتین باشد. بنابراین، اندازه میانگین نانوذرات پلاتین در مرتبه اندازه کروم/ تیتانیوم دی اکسید و در حدود 5 nm نانومتر است.



شکل ۷: فعالیت فوتوکاتالیستی پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید (۰,۰۶٪)، کروم/ تیتانیم دی اکسید، پلاتین/ تیتانیم دی اکسید و تیتانیم دی اکسید در نور مرئی برای اکسایش متیل سیکلوهگزان (MCH). طیف های ATR-FTIR در جا با تحریک در نور ۴۲۵ نانومتر و پس از ۱۰۰ دقیقه به دست آمده است.

مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید (۰,۰۶٪)، کروم/ تیتانیم دی اکسید، پلاتین/ تیتانیم دی اکسید و تیتانیم دی اکسید در نور مرئی برای اکسایش متیل سیکلوهگزان در شکل ۷ نشان داده شده است. مشخص است که فعالیت پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید (۰,۰۶٪) در مقایسه با نمونه های دیگر بسیار متفاوت است. در مورد نمونه پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید (۰,۰۶٪) شدت پیک در 1702 cm^{-1} حدود ۱۰ برابر بزرگتر از نمونه های دیگر در شرایط واکنشی مشابه است. از محاسبه رشد باند کتون با استفاده از داده های منطبق سازی می توان سرعت تشکیل تقریبی $3,4 \mu\text{mol/h}$ را برای پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید (۰,۰۶٪) در ۴۲۵ نانومتر نشان داد. مقدار تبدیل MCH به کتون ها (۰,۹ میلی لیتر با ۸ میلی مول برابر است) پس از گذشت ۱۰۰ دقیقه از انجام واکنش، تقریباً برابر $0,45\%$ است. افزون بر این، در شدت نور استفاده شده، بازده کوآتومی ظاهری نسبت به کتون ها، که به صورت مقدار مول تولید شده تقسیم بر مقدار فوتون ارسال شده به داخل رآکتور تعریف می شود، در حدود $4,5\%$ به دست می آید. این مقدار مشابه داده های منتشر شده از مقدار تبدیل انتخابی فوتوکاتالیستی در حضور لایه های موثر کاتالیستی است [۱۵].

شکل ۸: طیف های تفکیک شده XPS در ناحیه Pt 4f برای الف) پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید (۰,۰۶٪) و ب) پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید (۰,۲۵٪) به منظور تشخیص علت فعالیت بسیار بالا در نمونه پلاتین/ کروم/ تیتانیم دی اکسید (۰,۰۶٪)، اندازه گیری های XPS برای تعیین حالات اکسایش سطح کروم و پلاتین انجام شد. برای مقایسه، نمونه ای با بارگذاری مقدار بیشتری پلاتین که به صورت مجزا تهیه شده بود نیز مورد آنالیز قرار گرفت. درصد وزن اتمی سطح پلاتین حدود $0,06\%$ (شکل ۸-الف) $0,25\%$ برای نمونه ای با بارگذاری بیشتر پیش بینی شد. در شکل ۸-الف، طیف در ناحیه Pt 4f می تواند به سه پیک تفکیک شود. پیک $\text{Pt } 4f_{7/2}$ در $72,8$ الکترون-ولت و پیک $\text{Pt } 4f_{5/2}$ در $75,01$ الکترون-ولت مربوط به پلاتین فلزی است. در حالی که، پیک $\text{Pt } 4f_{5/2}$ در $76,11$ الکترون-ولت ممکن است حضور مقداری PtO را نشان دهد.

می‌دهد. حضور Cr^{6+} یک سطح انرژی میان بانندی که کمی پایین‌تر از باند هدایت تیتانیوم دی-اکسید است ایجاد می‌کند. سطح فرمی پلاتین (نانوذرات) کم انرژی‌تری از کمترین باند هدایت تیتانیوم دی-اکسید است. تحریک به کمک نور مرئی، احتمالاً الکترونی را از باند هدایت تیتانیوم دی-اکسید به سطح میان بانندی مرتبط با کروم برانگیخته می‌کند. این الکترون به نانوذرات پلاتین منتقل می‌شود و اکسیژن را احیا می‌کند. بنابراین، یون‌های کروم، فعالیت نور مرئی را تحریک می‌کنند. در حالی که، نانوذرات پلاتین اثر فوتوکاتالیستی کاتالیست کروم/تیتانیوم دی-اکسید را برای احیا اکسیژن افزایش می‌دهند. با وجود حضور اکسید پلاتین، عملکرد بسیار پایین‌تر پلاتین/کروم/تیتانیوم دی-اکسید (۰,۲۵٪) می‌تواند به علت بازترکیب سریع و نامطلوب جفت الکترون-حفره‌ها باشد که پیش از این به عنوان اثر غالب در بارگذاری بالای نانوذرات پلاتین معرفی شده بود.

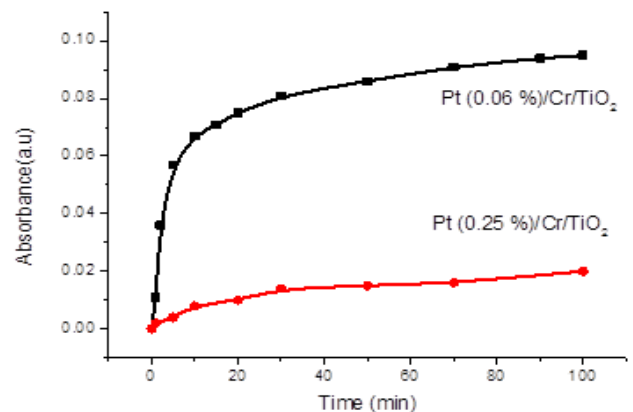
۴- نتیجه‌گیری

بین آلاینده‌های بررسی شده (مس، پلاتین، وانادیم، کروم)، کروم در افزایش فعالیت نور مرئی تیتانیوم دی-اکسید در اکسایش MCH موثرترین است. در حالی که، انتخاب پذیری آن برای کتون‌ها نسبتاً پایین است. عملکرد کروم/تیتانیوم دی-اکسید می‌تواند با ترسیب نوری نانوذرات پلاتین با اندازه ۵-۱۰ نانومتر، که به احتمال در حالت فلزی وجود دارند، بیشتر افزایش یابد. بازده کوآنتومی ظاهری موثرترین کاتالیست، ۴,۵ درصد است.

مراجع

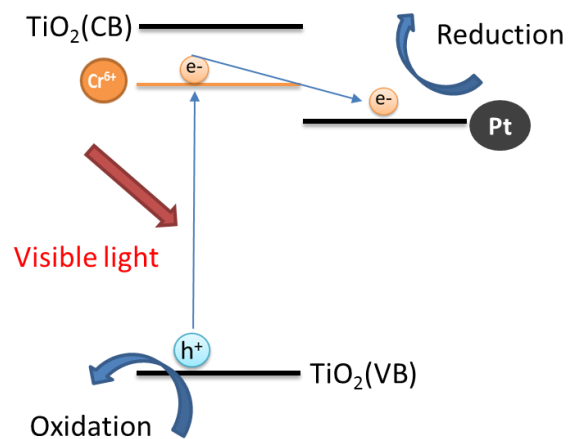
[1] T. Peng, J. A. Lalman, *TiO₂ Nanomaterials for Enhanced Photocatalysis, Catalysis by Metal Complexes and Nanomaterials: Fundamentals and Applications*. 13,135-165, 2019.

[2] M.A. Henderson, *A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis*, *Surface Science Reports*, 66, 185-297, 2011.



شکل ۹: تخمین زمان ارتفاع پیک ارتعاشات کتون (1702 cm^{-1}) پلاتین/کروم/تیتانیوم دی-اکسید (۰,۰۶٪) در مقایسه با پلاتین/کروم/تیتانیوم دی-اکسید (۰,۲۵٪).

شکل ۹، تغییر ارتفاع پیک جذب کتون (1702 cm^{-1}) برای نمونه‌های حاوی پلاتین با غلظت ۰,۰۶ و ۰,۲۵ درصد وزنی را نسبت به زمان نشان می‌دهد. مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد که سرعت رشد کتون در نمونه پلاتین/کروم/تیتانیوم دی-اکسید (۰,۰۶٪) نسبت به نمونه پلاتین/کروم/تیتانیوم دی-اکسید (۰,۲۵٪) بسیار بیشتر است. اگرچه توضیح این تفاوت ساده نیست، این نتیجه مشابه مشاهدات سابقین است [۱۹]، پلاتین فلزی برای افزایش فعالیت مواد فوتوکاتالیستی بسیار مؤثرتر از اکسید پلاتین است.



شکل ۱۰: طرح واژه فرایند‌هایی که در فعال‌سازی نوری پلاتین/کروم/تیتانیوم دی-اکسید اتفاق می‌افتند.

شکل ۱۰، مراحل انتقال الکترون را که احتمالاً در فعال‌سازی پلاتین/کروم/تیتانیوم دی-اکسید (۰,۰۶٪) اتفاق می‌افتد، نشان

- [10] K. Maeda, Rhodium-doped barium titanate perovskite as a Stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 2167-2173, 2012.
- [11] H. Khan, S. Kim, K.D. Jung, Origin of high stability of Pt/anatase-TiO₂ catalyst in sulfuric acid decomposition for SI cycle to produce hydrogen, *Catalysis Today*, 352,316-322, 2020.
- [12] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann, Combinatorial doping of TiO₂ with platinum (Pt), chromium (Cr), vanadium (V), and nickel (Ni) to achieve enhanced photocatalytic activity with visible light irradiation, *J Mater Res*, 25, 149-158, 2010.
- [13] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann, Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 783-792, 2010.
- [14] A.R. Almeida, M. Calatayud, F. Tielens, J.A. Moulijn, G. Mul, Combined ATR-FTIR and DFT study of cyclohexanone adsorption on hydrated TiO₂ anatase surfaces, *Journal of Physical Chemistry C*, 115,14164-14172, 2011.
- [15] M.S. Hamdy, R. Amrollahi, G. Mul, Surface Ti³⁺-Containing (blue) Titania: A Unique Photocatalyst with High Activity and Selectivity in Visible Light-Stimulated Selective Oxidation, *ACS Catalysis*, 2,2641-2647, 2012.
- [16] R. Amrollahi, M.S. Hamdy, G. Mul, Understanding promotion of photocatalytic activity of TiO₂ by Au nanoparticles, *Journal of Catalysis*, 319, 194-199, 2014.
- [17] Y. Ding, Y. Wang, L. Zhang, H. Zhang, C.M. Li, Y. Lei, Preparation of TiO₂-Pt hybrid
- [3] S.N.R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, P.G. Smirniotis, Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 333-342, 2013.
- [4] X. Chen, C. Burda, The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 5018-5019, 2018.
- [5] J. Zhang, C. Pan, P. Fang, J. Wei, R. Xiong, Mo + C codoped TiO₂ using thermal oxidation for enhancing photocatalytic activity, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2, 1173-1176, 2010.
- [6] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan, Photocatalytic Activity Enhancing for Titanium Dioxide by Co-doping with Bromine and Chlorine, *Chemistry of Materials*, 16,846-849, 2004.
- [7] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, D. He, Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano-TiO₂ Co-doped with nitrogen and iron (III), *Journal of Physical Chemistry C*, 111,10618-10623, 2007.
- [8] H.J. Choi, J.S. Kim, M. Kang, Photodecomposition of concentrated ammonia over nanometer-sized TiO₂, V-TiO₂, and Pt/V-TiO₂ photocatalysts, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28,581-588, 2007.
- [9] H. Khan, D. Berk, Characterization and mechanistic study of Mo⁺⁶ and V⁺⁵ codoped TiO₂ as a photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 294,96-109, 2014.

nanofibers and their application for sensitive hydrazine detection, *Nanoscale*, 3,1149-1157, 2011.

[18] L. Davydov, E.P. Reddy, P. France, P.G. Smirniotis, Transition-metal-substituted titania-loaded MCM-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light, *Journal of Catalysis*, 203,157-167, 2001.

[19] J.H. Pazmino, M. Shekhar, W.D. Williams, M.C. Akatay, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, Metallic Pt as active sites for the water-gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts, *Journal of Catalysis*, 286,279-286, 2012.

Synergy between Pt nanoparticles and Cr⁶⁺ in the photocatalytic performance of sol-gel derived TiO₂

R. Amrollahi Buky*¹ | Guido Mul²

1. Department of Physics, Iran university of science and technology, Tehran

2. PCS group, University of Twente, Enschede, Netherlands

Abstract: In this study, titanium dioxide (TiO₂) containing 1 wt% of various elements (Ag, Cr, Cu, V, or Pt) was synthesized by a one-pot sol-gel method. The produced materials were extensively characterized by means of X-ray diffraction (XRD), BET surface-area measurements, Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and Transmission electron microscopy (TEM). UV-Vis spectroscopy demonstrated a clear shift in the absorbance of modified TiO₂ towards the visible light region. The photocatalytic performance of the prepared materials was evaluated in the photooxidation of methylcyclohexane (MCH) under the illumination of UV or Visible light. The performance was monitored by in situ ATR-FTIR. The best catalytic performance was obtained when Cr/TiO₂ was applied. The photocatalytic activity under visible light illumination could be further enhanced by photodeposition of Pt nanoparticles (0.06 wt % Pt) on the surface of Cr/TiO₂. The origin of the synergetic effect of Cr⁶⁺ and Pt nanoparticles will be discussed.

Keywords: Pt, TiO₂, photocatalysis, selective oxidation, nanoparticles and photodeposition.