

سنتر نانوفتوکاتالیست N-TiO₂ به روش هیدروترمال - میکروویو جهت استفاده در حذف اسید اورنژ ۷ از پساب

پیام مرگان^{۱،۲} | محمد حقیقی^{۱،۲*}

۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز
۲ مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز

۱ مقدمه

بدون شک تأمین آب را می‌توان به‌عنوان ضروری‌ترین نیاز بشر تلقی کرد. با افزایش جمعیت جهانی و به دنبال آن افزایش مصارف، طبیعتاً میزان تقاضا برای آب سالم به‌صورت چشمگیری افزایش یافته است. بخش قابل توجهی از جمعیت جهان به آب بهداشتی دسترسی ندارند و بسیاری دیگر نیز به‌ندرت به این مایع حیات دسترسی پیدا می‌کنند؛ بنابراین، بشر برای بقای خود ناچار است مواردی از جمله محافظت از منابع موجود در برابر آلودگی، استفاده از فناوری‌های جدید جهت حذف آلاینده‌ها از منابع آلوده‌شده و استفاده دوباره یا چندباره از منابع آب شیرین را در دستور کار خود داشته باشد [۱، ۲].

محققین از اواسط قرن بیستم به روشی تمایل پیدا کردند که استفاده از نور را در حضور کاتالیست برای موارد مختلفی همچون حذف آلاینده‌های آب و حتی تولید هیدروژن از فتوالکترولیز آب توجیه می‌کرد [۳-۵]. تصفیه فتوکاتالیستی پساب با استفاده از طیف نور مرئی و فرابنفش، یکی از شاخه‌های مهم روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد [۶-۸]. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای روی این فرآیند صورت گرفته است و در عین حال خلأهای پژوهشی فراوانی نیز در این زمینه وجود دارد. در اوایل تولد فتوکاتالیست‌ها در حدود سال ۱۹۶۰ تمرکز بسیاری از محققان دنیا روی TiO₂ و ZnO و بررسی اثر اشعه UV بر خواص مختلف آن‌ها از جمله خواص اپتیکی بوده و تحقیقات آن‌ها نتایج بسیار جالبی را در پی داشته است [۹-۱۱]. آن‌ها دریافتند که تابش UV روی جذب یا دفع O₂ و H₂O روی سطح نیمه‌رساناها تأثیرگذار است، نتیجه‌ای که امروزه توسط نظریه باند کاملاً قابل توجیه است [۱۲-۱۵]. در سال ۱۹۷۲ فوجی شیما و هوندا به نتیجه خیره‌کننده‌ای دست یافتند که موجب خلق تحول عظیمی

چکیده

روش تصفیه فتوکاتالیستی پساب به‌عنوان یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته با بازدهی انرژی بالا شناخته می‌شود. در این تحقیق سنتر نانوفتوکاتالیست تیتانیا و سپس تخدیر آن با نیتروژن به‌منظور بهبود خاصیت فتوکاتالیستی در ناحیه نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور نانوفتوکاتالیست N-TiO₂ با ترکیب روش‌های هیدروترمال و میکروویو سنتز شد از آنالیزهای EDX-dot، FTIR، BET، FESEM، XRD و mapping و UV-vis برای تعیین خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و اپتیکی کاتالیست‌ها استفاده شد. آنالیز XRD سنتر موفقیت‌آمیز بلورهای TiO₂ در فاز آناتاز را تأیید کرد. تصاویر FESEM نانو ساختار بودن و همچنین ریزتر و یکنواخت‌تر شدن ذرات را با افزودن نیتروژن نشان دادند. آنالیز BET ضمن تأیید نتایج آنالیز FESEM، بهبود سطح کاتالیست را پس از افزودن نیتروژن نشان داد. تصاویر EDX یکنواختی قابل قبول سطح کاتالیست را تأیید نمود. آزمایش‌های فرآیندی حاکی از عملکرد بهتر فتوکاتالیست N-TiO₂ در مقایسه با سایر نمونه‌ها بوده است. نتایج نشان داد که با گذشت ۱۴۰ دقیقه از آزمایش، حدود ۹۰٪ آلاینده توسط این فتوکاتالیست حذف شده، در حالی که در همین مدت فتوکاتالیست TiO₂ سنتزی، فقط ۵۲ درصد آلاینده را نتیجه داده است. علاوه بر این، تیتانیای سنتزی حدود ۱۵ درصد بیشتر از تیتانیای صنعتی (P25) حذف نشان داده است.

واژگان کلیدی: نانوفتوکاتالیست N-TiO₂، هیدروترمال - میکروویو، اسید اورنژ ۷، تصفیه آب.

هیدروترمال با توجه به وجود فرصت کافی برای تشکیل بلورها، میزان بلورینگی بالایی را به همراه خواهد داشت. از طرفی استفاده از مایکروویو با توجه به نحوه حرارت‌دهی یکنواخت در کل نمونه از کلوخگی ذرات جلوگیری خواهد کرد. با ترکیب این دو روش و استفاده از آن در فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی پساب انتظار می‌رود نتیجه نهایی حاکی از بهبود فعالیت فتوکاتالیستی باشد. در این پژوهش آنالیزهای مختلفی از جمله XRD, FESEM, EDX, BET جهت شناخت خصوصیات کاتالیست و همچنین آنالیز UV-Vis به منظور ارزیابی عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی در فرآیند حذف اسید اورنژ از پساب مورد توجه قرار گرفته اند.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

در سنتز نانوفتوکاتالیست N-TiO₂، تیتانیوم IV بوتوکسید به‌عنوان ماده اولیه تیتانیوم از شرکت Acros خریداری شد. با توجه به بهترین نتیجه دی متیل آمین در میان انواع مختلف آمین [۳۷]، به‌منظور تأمین نیتروژن از DME با خلوص ۹۹/۹٪ همچنین عامل ژل ساز اسید استیک با درصد خلوص ۹۹/۵٪ هردو از شرکت Merck خریداری و استفاده شد. اتانول استفاده شده در فرآیند سنتز نانوفتوکاتالیست مربوط به شرکت دکتر مجللی و با خلوص ۹۹/۶٪ بوده است. همچنین جهت مقایسه نمونه‌های سنتزی با کاتالیست صنعتی تیتانیا، P25 با درصد خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت Evonik-Degussa خریداری شد.

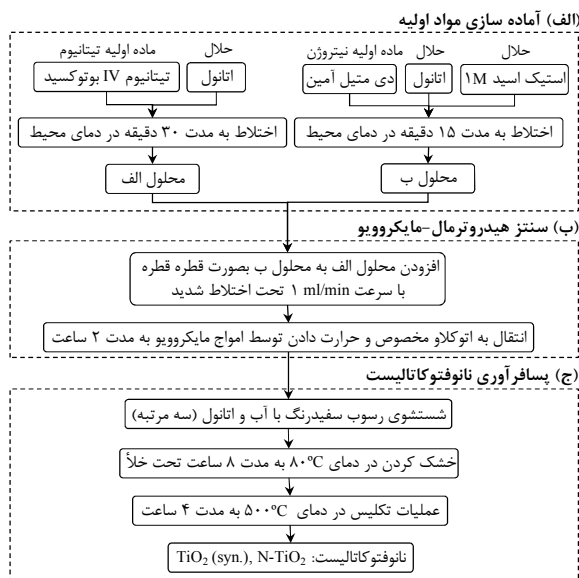
آنالیز XRD توسط دستگاه Siemens-D5000 در حدود زاویه ۹۰°-۱۰°= ۲θ برای مطالعه بلور شناسی نمونه استفاده شد. به‌منظور مطالعه ریخت شناسی سطح، آنالیز FESEM توسط دستگاه TESCAN Mira 3-XMU انجام گرفت.

برای اطلاع از عناصر و نحوه پراکندگی آن‌ها روی سطح نانو کاتالیست، از آنالیز EDX که روی دستگاه Mira 3-XMU TESCAN قرار گرفته بود، استفاده شد. از دستگاه Quantachrom-ChemBET 3000 به‌منظور انجام آنالیز BET برای اندازه‌گیری سطح مخصوص کاتالیست استفاده شد. در نهایت، شناسایی غلظت آلاینده رنگی در پساب و

در فناوری فتوکاتالیست‌ها شد، آن‌ها یافتند که با استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی تیتانیا تحت نور فرابنفش و با به‌کارگیری تیغه پلاتینی به‌عنوان کاند و تیغه تیتانیا به‌عنوان فتو-آند می‌توان به راحتی و با صرف انرژی معقولی آب را تجزیه و به اکسیژن و هیدروژن تبدیل کرد که این هیدروژن می‌تواند تأمین‌کننده موارد متعدد مصرف هیدروژن باشد [۱۶]. در روش تصفیه فتوکاتالیستی، از فتون‌های نور برای تشکیل الکترون و حفره بر روی سطح فتوکاتالیست و در پی آن تولید اکسندهای بسیار قدرتمندی همچون رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان اصلی‌ترین عامل تصفیه و حذف آلاینده‌ها، استفاده می‌شود [۱۷-۱۹].

از میان فتوکاتالیست‌هایی که تاکنون مطرح شده‌اند، تیتانیا (TiO₂) به‌عنوان مهم‌ترین و تأثیرگذارترین مورد شناخته می‌شود [۲۰-۲۲]. این ترکیب پراهمیت علاوه بر فعالیت فتوکاتالیستی بسیار بالای خود از مزیت‌های دیگری همچون غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی و فتوشیمیایی، قیمت نسبتاً ارزان و همچنین دسترسی آسان نیز برخوردار است [۲۳، ۲۴]. این فتوکاتالیست با توجه به اندازه نوار گاف حدود ۳/۲ الکترون ولت تنها در محدوده نور فرابنفش فعالیت اپتیکی داشته و فقط ۴ درصد از نور مرئی توانایی تأمین انرژی موردنیاز برای جهش الکترون از لایه ظرفیت به لایه رسانش را داراست [۲۵-۲۷]. در نتیجه تاکنون انواع مختلف روش‌ها برای تغییر محدوده جذب این فتوکاتالیست به محدوده مرئی توسط محققان پیشنهاد شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به موارد مهمی همچون نشاندن فلز، تخدیر (با فلزات و غیرفلزها)، حساس کردن به رنگ و استفاده از فتوکاتالیست‌های کامپوزیتی اشاره کرد [۲۸-۳۰]. از جمله پرتکرارترین این موارد می‌توان به بهبود عملکرد تیتانیا در محدوده مرئی با افزودن اجزایی همچون کاتیون‌ها و اکسیدهای فلزی، تخدیر با نیتروژن [۳۱]، کربن [۳۲]، گوگرد [۳۳] و همچنین تخدیر همزمان با چند مورد از این عناصر را نام برد. نتایج حاصل از تحقیقات مختلف صورت گرفته، حاکی از عملکرد بسیار خوب تیتانیای ناخالص شده با نیتروژن تحت نور مرئی بوده است [۳۴-۳۶]. در این پژوهش، برای اولین بار ترکیب روش‌های هیدروترمال و مایکروویو در سنتز تیتانیای ناخالص شده با نیتروژن (N-TiO₂) به‌منظور انتقال محدوده جذب تیتانیا به سمت نور مرئی مورد سنتز و ارزیابی قرار گرفته است. در روش

پس از یکنواخت شدن، ژل تهیه شده برای گذراندن نوعی پیرسازی به درون اتوکلاو از جنس استیل زنگ نزن مجهز به منافذی جهت عبور امواج مایکروویو، انتقال داده شد. سپس اتوکلاو به مدت ۲ ساعت درون دستگاه مایکروویو قرار داده شد. با اتمام زمان فرآیند هیدروترمال و پس از سرد شدن، درون اتوکلاو دو فاز مجزا تشکیل شد که عبارت بودند از پودر سفیدرنگ در کف اتوکلاو (کاتالیست سنتز شده) و مایع اسیدی که روی این پودر قرار گرفت. با استفاده از یک پمپ خلأ و کاغذ صافی، با شستشوی چندباره تحت خلأ به وسیله آب و اتانول پودر کاتالیستی از مایع زائد جدا شد. این پودر به همراه کاغذ صافی به کوره انتقال داده شده و تحت خلأ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. به طور معمول انتقال فاز تیتانیا از آمورف به فاز بلوری در دماهای بالاتر از ۴۰۰°C گزارش شده است به صورتی که هرچه دما بالاتر باشد فاز بلوری بیشتری تشکیل می‌گردد. بسته به روش سنتز، مواد اولیه، زمان و موارد تأثیرگذار دیگر، انتقال فاز از آناتاز به روتایل در دمایی بین ۱۲۰۰-۴۰۰°C گزارش شده است. بنابراین، دمای تکلیس در این آزمایش برابر ۵۰۰°C در نظر گرفته شد. در نهایت، عملیات تکلیس پودر خشک شده، داخل یک بوته چینی در دمای ۵۰۰°C و به مدت ۴ ساعت انجام شد. به منظور مقایسه عملکرد فتوکاتالیستی، نمونه تیتانیای خالص دقیقاً طبق همین روند و بدون استفاده از منبع آمین سنتز شد.



شکل ۱- نمودار جریان سنتز نانوفتوکاتالیست N-TiO₂ به روش

هیدروترمال-مایکروویو.

همچنین تشخیص روند حذف آلاینده طی زمان آزمایش توسط آنالیز UV-Vis Spectroscopy با استفاده از دستگاه UV-1800 Rayleigh انجام گرفت.

روش آزمایش

روش سنتز نانوفتوکاتالیست:

در مرحله سنتز نانوفتوکاتالیست، روش هیدروترمال به منظور سنتز انتخاب شده و به عنوان روش اصلی به کار گرفته شد. همچنین به منظور بهره‌برداری از مزایای گرمادهی یکنواخت توسط امواج مایکروویو، سنتز این نانوفتوکاتالیست با ترکیب این دو روش به منظور دستیابی به ساختار مناسب از فتوکاتالیست و همچنین عملکرد بهتر در فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی، صورت گرفت. به منظور تشخیص میزان تغییر پس از افزودن نیتروژن، فتوکاتالیست TiO₂ نیز به همین روش سنتز شد. برای سنتز نانوفتوکاتالیست‌هایی با خواص ریخت‌شناسی و اپتیکی مناسب، از روش هیبریدی هیدروترمال-مایکروویو استفاده شد که فرآیند سنتز آن به صورت شماتیک در شکل ۱ نمایش داده شده است. این نمودار فرآیندی به ترتیب کلیه مراحل سنتز را به صورت منظم نشان می‌دهد. ابتدا ۷ ml منبع تیتانیوم یعنی تیتانیوم IV بوتوکسید به ۱۰ ml اتانول درون یک بشر ۵۰ سی‌سی اضافه شده و تحت دور متوسط همزن مغناطیسی، در دمای اتاق و به مدت ۳۰ دقیقه در آن حل شد. این محلول به عنوان محلول (الف) نام‌گذاری شد. همزمان، ۵ ml محلول اسید استیک با غلظت ۱ M را به عنوان عامل ژل ساز با ۱۰ ml اتانول که قبلاً در یک بشر ۱۰۰ سی‌سی ریخته شده مخلوط کرده و ۵ ml دی اتیل آمین به عنوان منبع نیتروژن به آن اضافه شد. این محلول نیز حدود ۱۵ دقیقه تحت همزدگی در دمای محیط قرار گرفت. به این محلول نیز طبق قرارداد نام محلول (ب) را اطلاق می‌نماییم. پس از اینکه این دو محلول مدت‌زمان اختلاط مذکور را طی کردند، محلول (الف) به دقت و به صورت قطره‌قطره با دی ۱ ml/min و تحت همزدگی شدید به محلول (ب) اضافه شد. بعد از اضافه کردن تقریباً دوسوم محلول (الف)، ژل سفیدرنگی ظاهر شده و رفته‌رفته غلیظ‌تر شد. پس از اتمام این مرحله ژل به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه با شدت بالا و به منظور یکنواخت شدن هم زده شد. برای دادن فرصت بیشتر برای رشد بلورها،

بود. در نتیجه با توجه به کالیبراسیون دستگاه، غلظت آلاینده مربوط به هر مرحله از فرآیند به دست آمد. قابل ذکر است که اسید اورنژ در دو طول موج ۳۱۰ و ۴۸۵ nm دارای قله‌های شاخص می‌باشد. قله اول مربوط به بخش شبه بنزن مولکول و قله دوم نیز مربوط به پیوند دو گانه نیتروژن=نیتروژن می‌باشد که حلقه‌های آروماتیک را در رنگ آزو به هم متصل می‌نمایند [۳۸].

به‌طور معمول قله ۴۸۵ nm از اهمیت بیشتری برخوردار بوده و محاسبات درصد حذف با مقایسه این قله انجام می‌شود. در نهایت با مقایسه ارتفاعها و انجام محاسبات، غلظت هر یک از نمونه‌ها در طول زمان به دست آمد. در غلظت‌های مختلف عددهای جذب متناظر محاسبه شده و با استفاده از فرمول زیر درصد حذف در زمان‌های مختلف محاسبه شد.

$$\%X = 100 \times \frac{C_0 - C}{C_0}$$

در حالی که C_0 نشانگر غلظت اولیه اسید اورنژ ۷ و متغیر C نشانگر غلظت آن در زمان t خواهد بود. پس از به دست آوردن مقادیر درصد تبدیل (درصد حذف)، این مقادیر برحسب زمان رسم شدند.

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از مقالات موجود در این حوزه، تغییرات دمای پساب بر واکنش فتوکاتالیستی تأثیرگذار خواهد بود بنابراین دما برابر ۳۰ درجه سلسیوس و به‌صورت ثابت انتخاب شد. همچنین غلظت متوسطی برابر ۲۰ ppm برای این آزمایش انتخاب شده و مقدار ۰/۱ گرم فتوکاتالیست در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول پساب سنتزی استفاده شد.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ تعیین خصوصیات نانوفتوکاتالیست:

آنالیز XRD

نتایج مربوط به الگوهای XRD نمونه‌های به همراه تخدیر نیتروژن درون ساختار تیتانیا و همچنین خود فتوکاتالیست تیتانیای سنتزی و صنعتی در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل، قله‌های شاخص تیتانیا در ۲θ های ۳۰/۲۵، ۳۷/۹، ۴۸/۴، ۵۵/۳، ۶۲/۷ مربوط به فاز آناتاز با کد مرجع

روش ارزیابی عملکرد نانوفتوکاتالیست در حذف اسید اورنژ ۷:

پس از طی مراحل سنتز و آنالیزهای ساختاری به‌منظور تعیین خصوصیات نمونه‌های سنتز شده و اطمینان از سنتز موفقیت‌آمیز نمونه‌ها، ارزیابی فعالیت آن‌ها در فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی پساب حاوی آلاینده رنگی انجام گرفت. آزمایش عملکردی فتوکاتالیست‌ها با در نظر گرفتن پارامترهای تأثیرگذار روی واکنش توسط سامانه‌ای جامع به انجام رسید. پارامترهایی از قبیل انتخاب و نصب لامپ هالوژن-تنگستن ۴۰۰ وات جهت شبیه‌سازی نور مرئی برای فرآیند، نصب پایه‌های تنظیم شونده به‌منظور کنترل فاصله لامپ از سطح مخلوط فتوکاتالیست-پساب، ساخت محفظه‌ای با روکش آلومینیوم برای جلوگیری از اتلاف نور و انرژی، آماده‌سازی سیستم تهویه هوا به‌صورت متقارن جهت خنک کردن کل محفظه و ثابت نگه‌داشتن دمای واکنش در حدود ۳۰°C و تعبیه همزن مغناطیسی جهت اختلاط مناسب به‌منظور بهبود عملکرد فتوکاتالیست و در نتیجه بهینه‌سازی انتقال جرم در فرآیند در این کار مورد توجه قرار گرفتند. دلیل انتخاب لامپ هالوژن-تنگستن، داشتن طیف نوری بسیار شبیه به نور خورشید و تأمین کننده نور مرئی موردنیاز برای فرآیند بوده است.

در آنالیز طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، بخشی از طیف نوری در طول موج‌های مختلف از فرابنفش تا فروسرخ پس از برخورد با سطح نمونه فتوکاتالیستی بازتاب داده شده و بخشی هم از نمونه عبور کرده و توسط دستگاه اندازه‌گیری می‌شود. آنالیز UV-Vis معیاری از غلظت آلاینده در پساب را در دسترس قرار می‌دهد. در این کار از این آنالیز به‌منظور تشخیص تغییرات رنگ یا به عبارتی کدوری آب با گذشت زمان آزمایش به‌صورت دقیق و کمی استفاده شده است. به این صورت که ابتدا محل قرار گرفتن قله‌ی شاخص آلاینده موردنظر توسط این دستگاه به‌دست‌آمده و سپس کالیبراسیون دستگاه با استفاده از نمونه‌هایی از آلاینده با غلظت‌های مختلف انجام شد.

در ابتدای آزمایش و همچنین مراحل مختلف آن مخلوط واکنش (رنگ و آب) مورد آنالیز قرار گرفت. ارتفاع قله شاخص، نشانگر میزان جذب نور توسط این آلاینده خواهد

هیدروترمال-مایکروویو و مقایسه آن با نمونه‌های مختلف بیانگر افزایش ارتفاع قله‌ها و کاهش پهنای آن‌ها پس از افزودن نیتروژن بوده است که این موارد به ترتیب نشانگر افزایش درصد بلورینگی و افزایش اندازه بلورها خواهد بود. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD و تطابق آن با سایر آنالیزهای انجام گرفته، عملکرد مناسبی از فتوکاتالیست N-TiO₂ در فرآیند تصفیه فتوکاتالیستی پساب مورد انتظار خواهد بود.

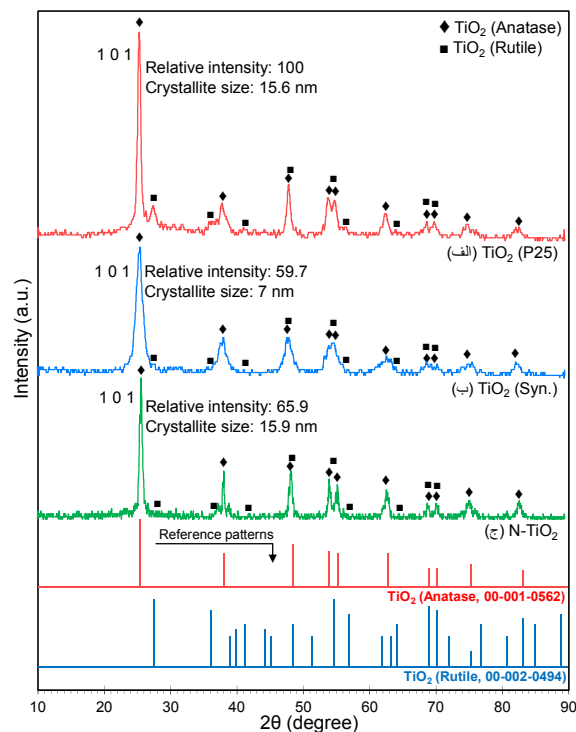
آنالیز FESEM

آنالیز میکروسکوپ الکترونی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های سنتز شده به روش هیدروترمال-مایکروویو را در شکل ۳ به نمایش گذاشته است. طبق نتایج حاصل از این تصاویر، نانومتری بودن سائز ذرات نمونه‌ها تأیید می‌شود. همچنین بر اساس نتایج به دست آمده، کلوخگی نسبتاً کمی در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. با توجه به تصاویر، استفاده از نیتروژن و ورود آن به ساختار تیتانیا موجب ریزتر شدن ذرات روی سطح کاتالیست و در پی آن یکنواخت‌تر شدن توزیع آن‌ها شده است. نکته قابل توجه این است که یکنواخت‌تر شدن و همچنین ریزتر شدن ذرات، موجبات افزایش سطح کاتالیست، دسترسی بهتر واکنش‌دهنده (آلاینده رنگی) به سطح کاتالیست و در نهایت بهبود عملکرد فتوکاتالیستی را فراهم خواهد آورد. طبق نتیجه به دست آمده از مقایسه‌ی اندازه ذرات دارای سطح فعال کاتالیستی و همچنین فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری باشد.

آنالیز EDX

همگن و یکنواخت بودن ذرات نیتروژن که درون ساختار در تیتانیا قرار گرفته‌اند، توسط آنالیز طیف‌سنجی تفکیکی انرژی میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM-EDX) مورد بررسی قرار گرفته است. طبق نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۴، تمامی عناصر مورد انتظار یعنی تیتانیا، اکسیژن و نیتروژن برای نمونه N-TiO₂ تشخیص داده شده و هیچ ناخالصی غیرمنتظره‌ای در این نمونه‌ها مشاهده نشده است.

نشانگر تشکیل موفقیت‌آمیز فاز بلوری آاناتاز به عنوان فاز مطلوب از نظر فعالیت فتوکاتالیستی می‌باشد. برای تشخیص فاز تشکیل شده، الگوی قله‌های مربوط به فاز روتایل نیز مورد توجه قرار گرفت که نتایج نشان می‌دهد که تقریباً همه‌ی بلورهای تشکیل شده در این نمونه‌ها در فاز آاناتاز بوده و هیچ یک از قله‌های شاخص فاز روتایل با کد مرجع (JCPDS: 00-002-0494) در ۲θ های ۲۷/۵°، ۳۶/۰°، ۴۱/۲°، ۵۴/۶°، ۶۹/۰° به جز موارد هم‌پوشانی قله‌ها در آنالیز مشاهده نمی‌شود که می‌تواند دلیلی بر انتخاب مناسب دمای تکلیس برای کاتالیست باشد.

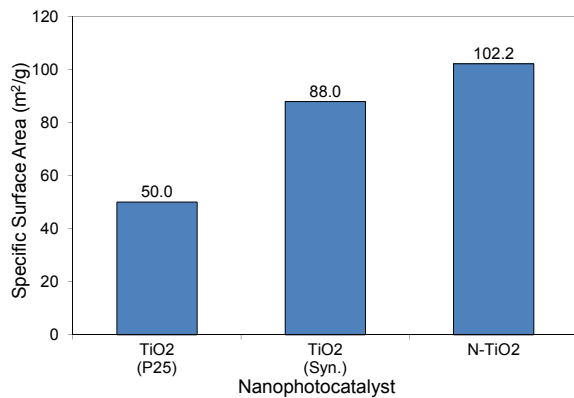


شکل ۲- آنالیز XRD نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی.

با مقایسه طیف مربوط به تیتانیای سنتز شده و کاتالیست صنعتی P25، مشاهده می‌شود که در صد بلوری بودن نمونه سنتزی کمتر از کاتالیست صنعتی بوده ولی در عوض به دلیل افزایش پهنای قله در طیف تیتانیای سنتزی، می‌توان نتیجه گرفت که این روش ابداعی (هیدروترمال-مایکروویو) موجب کاهش سائز بلورهای نانوکاتالیست شده است. بررسی آنالیز پراش مربوط به نمونه تخرید شده با نیتروژن به روش

آنالیز سطح ویژه BET

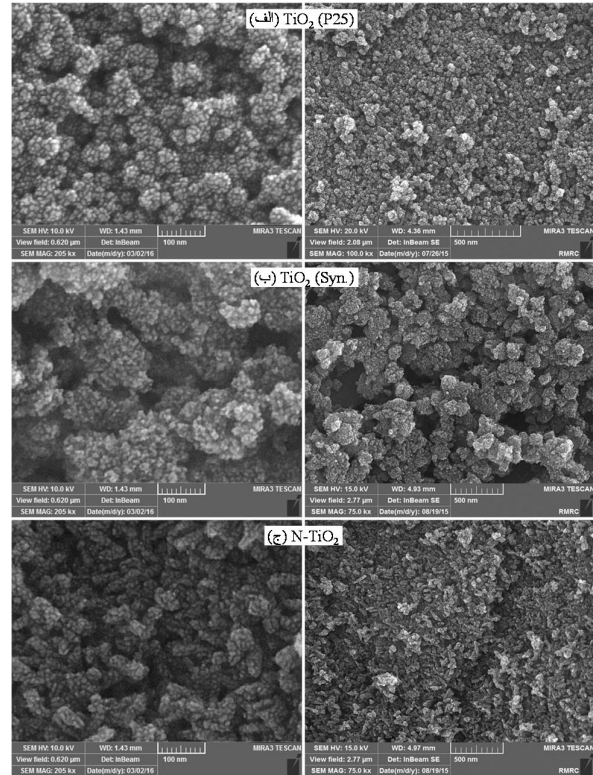
همان‌طور که در شکل شکل ۵ نمایش داده شده، نتایج آنالیز BET به‌منظور یافتن سطح فعال فتوکاتالیست‌ها و همچنین مقایسه نمونه‌ها و بررسی نحوه تغییر این پارامتر مهم به صورت نمودار ستونی نمایش داده شده است. سطح فعال مربوط به کاتالیست صنعتی P25 برابر $50 \text{ m}^2/\text{g}$ به‌دست‌آمده است. نتایج حاصل از آنالیز BET مؤید سطح فعال بیشتر برای تیتانیای سنتزی نسبت به تیتانیای صنعتی بوده است. همچنین پس از تخدیر تیتانیا با اتم‌های نیتروژن، این مقدار برای نمونه N-TiO_2 به $102.2 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافته است. این یافته‌ها با نتایج حاصل از بررسی ریخت‌شناسی و همچنین آنالیز عناصر سطح سازگار بوده و انتظار می‌رود که در آزمون‌های عملکردی نیز فعالیت بالایی از این کاتالیست مشاهده گردد.



شکل ۵- آنالیز سطح ویژه BET نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی.

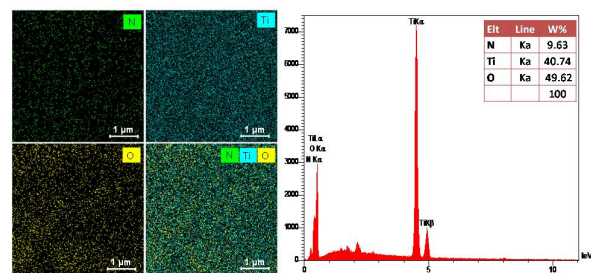
۳-۲ ارزیابی عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی در حذف اسید اورنژ ۷ از پساب

نتایج مربوط به میزان تبدیل در فرآیند حذف رنگ از پساب سنتزی تحت نور مرئی لامپ هالوژن تنگستن در شکل به نمایش گذاشته شده است. در این آزمایش‌ها ابتدا ۲۰ دقیقه در غیاب نور برای درنظر گرفتن جذب فیزیکی روی سطح نمونه انجام شده و در ادامه با قرار دادن محفظه واکنش تحت نور مرئی، نمونه‌گیری از محفظه واکنش به‌صورت متناوب با دوره ۲۰ دقیقه‌ای صورت گرفت. این نتایج نشان دهنده بهبود فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیای تخدیرشده با



شکل ۳- آنالیز FESEM نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی.

نتیجه مهم دیگری که از این تصاویر گرفته می‌شود، پخش و پراکندگی بسیار خوب نیتروژن روی سطح کاتالیست است به صورتی که با دقت در تصویر مشخص می‌شود که در تقریباً هیچ‌گونه تجمع ذرات نیتروژن روی سطح کاتالیست دیده نمی‌شود و این مورد توانایی بالای ترکیب دو روش هیدروترومال و حرارت دهی یکنواخت توسط میکروویو در سنتز یکنواختی کاتالیست را نشان می‌دهد. همچنین با مشاهده این یکنواختی ذرات نیتروژن، سطح بالای نانوفتوکاتالیست مورد انتظار خواهد بود.



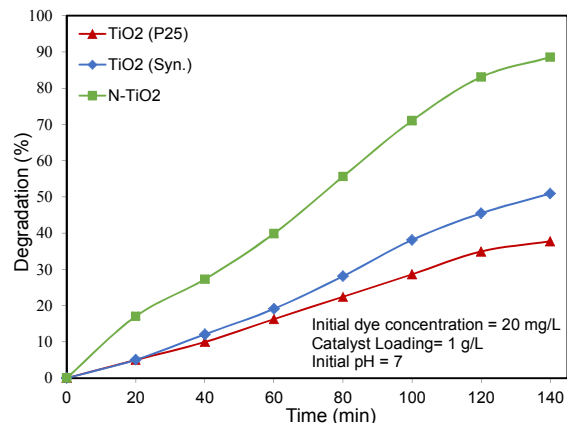
شکل ۴- آنالیز EDX نانوفتوکاتالیست سنتزی N-TiO_2 .

مؤید افزایش سطح فعال کاتالیست منتج از آنالیز BET می‌باشد. پس از اطمینان از مناسب بودن خصوصیات ساختاری، ارزیابی عملکردی کاتالیست‌ها در فرآیند حذف فتوکاتالیستی آلاینده رنگی از پساب سنتزی انجام شد. با انجام ارزیابی فتوکاتالیستی، مشخص شد که افزودن نیتروژن، خاصیت جذب فیزیکی کاتالیست را نیز در کنار خاصیت اپتیکی بهبود بخشیده است. نتایج حاکی از فعالیت بیشتر تیتانیای سنتز شده به روش هیدروترمال-میکروویو نسبت به تیتانیای صنعتی P25 بوده است. همچنین فعالیت فتوکاتالیستی با وارد کردن نیتروژن به ساختار تیتانیا افزایش قابل توجهی یافته و این نمونه قابلیت استفاده در طیف نور مرئی را نیز پیدا کرده است. علاوه بر این، با بررسی واکنش در غیاب نور، نمونه N-TiO₂ بیشترین جذب فیزیکی را از خود نشان داده که این مورد حاکی از بهبود خاصیت جذب سطحی در کنار حذف فتوکاتالیستی خواهد بود. با انجام دوباره آزمایشات، تکرارپذیری این نتایج مورد تأیید قرار گرفته است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

نیتروژن نسبت به تیتانیای سنتز شده، در همه زمان‌ها بوده است. نتایج آزمایش، حاکی از حذف حدود ۹۰ درصد از آلاینده رنگی طی ۱۴۰ دقیقه آزمایش برای نانوفتوکاتالیست N-TiO₂ بوده است. این درحالی است که در همین مدت زمان و در شرایط یکسان، فقط ۵۱ درصد از آلاینده توسط فتوکاتالیست تیتانیای سنتز شده حذف شده است. یکی از دلایل بهبود حذف فتوکاتالیستی، می‌تواند تأثیر افزودن نیتروژن در به دام انداختن الکترون‌ها و جلوگیری از بازترکیب آن‌ها باشد [۳۹-۴۱]. همچنین با توجه به نتایج به دست آمده، تیتانیای سنتز شده به روش هیدروترمال-میکروویو نسبت به تیتانیای صنعتی P25 دارای فعالیت بیشتری بوده و نتایج مربوط به این کاتالیست در زمان‌های مختلف، درصد حذف بالاتری نسبت به نمونه صنعتی از خود نشان داده است به صورتی که در انتهای آزمایش، نمونه سنتزی درصد حذفی در حدود ۱۵ درصد بیشتر از کاتالیست صنعتی نتیجه داده است.



شکل ۶- ارزیابی عملکرد نانوفتوکاتالیست‌های سنتزی در حذف اسید اورنج ۷ از پساب.

۴ نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی، کارایی روش هیبریدی هیدروترمال-میکروویو برای سنتز کاتالیست N-TiO₂، از لحاظ آنالیزهای ساختاری، مواد تشکیل دهنده و همچنین آزمایش‌های فرآیندی مورد تأیید قرار گرفت. این فتوکاتالیست، از خصوصیات ساختاری بسیار مناسبی برخوردار است، به صورتی که تخدیر تیتانیا با نیتروژن، ریخت‌شناسی سطح کاتالیست را به میزان قابل توجهی بهبود داده است. با توجه به نتایج آنالیز EDX، نانوفتوکاتالیست دارای سطحی یکنواخت از عنصر نیتروژن بوده است. این موارد

مراجع

- [1] M. Maleki, M. Haghghi, "Sono-Dispersion of CuS-CdS over TiO₂ in One-Pot Hydrothermal Reactor as Visible-Light-Driven Nanostructured Photocatalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 424, pp. 283-296, 2016.
- [2] M. S. Ghodrati, M. Haghghi, J. S. Soltan Mohammadzadeh, B. Pourabas, E. Pipelzadeh, "Phenol Decomposition Under Sunlight Using a Sonochemically Synthesized CdSe/TiO₂ Nanocatalyst", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 104, no. 1, pp. 49-60, 2011.
- [3] E.-C. Su, B.-S. Huang, M.-Y. Wey, "Enhanced optical and electronic properties of a solar light-responsive photocatalyst for efficient hydrogen evolution by SrTiO₃/TiO₂ nanotube combination", *Solar Energy*, vol. 134, pp. 52-63, 2016.
- [4] D. P. Kumar, N. L. Reddy, M. Karthik, B. Neppolian, J. Madhavan, M. V. Shankar, "Solar light sensitized p-Ag₂O/n-TiO₂ nanotubes heterojunction photocatalysts for enhanced hydrogen production in aqueous-glycerol solution", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 154, pp. 78-87, 2016.
- [5] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, T. Ohwaki, "Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects", *Chemical reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9824-9852, 2014.
- [6] S. Liu, H. Sun, K. O'Donnell, H. M. Ang, M. O. Tade, S. Wang, "Metal-free melem/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts for water treatment", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 464, pp. 10-17, 2016.
- [7] A. Habibi-Yangjeh, M. Shekofteh-Gohari, "Fe₃O₄/ZnO/Ag₃VO₄/AgI nanocomposites: Quaternary magnetic photocatalysts with excellent activity in degradation of water pollutants under visible light", *Separation and Purification Technology*, vol. 166, pp. 63-72, 2016.
- [8] E. M. T. Claro, E. D. Bidoia, P. B. de Moraes, "A high-performance doped photocatalysts for inactivation of total coliforms in superficial waters using different sources of radiation", *Journal of Environmental Management*, vol. 177, pp. 264-270, 2016.
- [9] A.-Y. Zhang, W.-K. Wang, D.-N. Pei, H.-Q. Yu, "Degradation of refractory pollutants under solar light irradiation by a robust and self-protected ZnO/CdS/TiO₂ hybrid photocatalyst", *Water Research*, vol. 92, pp. 78-86, 2016.
- [10] X. Chang, Z. Li, X. Zhai, S. Sun, D. Gu, L. Dong, Y. Yin, Y. Zhu, "Efficient synthesis of sunlight-driven ZnO-based heterogeneous photocatalysts", *Materials & Design*, vol. 98, pp. 324-332, 2016.
- [11] H. Bel Hadjltaief, M. Ben Zina, M. E. Galvez, P. Da Costa, "Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO₂ catalysts", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 315, pp. 25-33, 2016.
- [12] Y. Fujita, T. Kwan, "Photodesorption and photoadsorption of oxygen on zinc oxide", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 31, no. 3, pp. 379-380, 1958.
- [13] T. Wolkenstein. (1973) *The Electronic Theory of Photocatalytic Reactions on Semiconductors*, in *Advances in Catalysis* (D.D. Eley, H. P., and Paul, B. W., Eds.), pp 157-208, Academic Press.

- [14] R. I. Bickley, F. S. Stone, "Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: I. Photoadsorption of oxygen", *Journal of Catalysis*, vol. 31, no. 3, pp. 389-397, 1973.
- [15] W. Doerffler, K. Hauffe, "Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces", *Journal of Catalysis*, vol. 3, no. 2, pp. 156-170, 1964.
- [16] A. Fujishima, K. Honda, "Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor", *nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [17] N. Shaham-Waldmann, Y. Paz, "Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, Part 1, pp. 72-80, 2016.
- [18] S. Ahmed, M. Rasul, R. Brown, M. Hashib, "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review", *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 3, pp. 311-330, 2011.
- [19] R. Munter, "Advanced oxidation processes—current status and prospects", *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, vol. 50, no. 2, pp. 59-80, 2001.
- [20] R. Malik, V. Chaudhary, V. K. Tomer, P. S. Rana, S. P. Nehra, S. Duhan, "Visible light-driven mesoporous Au-TiO₂/SiO₂ photocatalysts for advanced oxidation process", *Ceramics International*, vol. 42, no. 9, pp. 10892-10901, 2016.
- [21] M. R. D. Khaki, B. Sajjadi, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud, S. Shmshirband, "Sensitivity analysis of the photoactivity of Cu-TiO₂/ZnO during advanced oxidation reaction by Adaptive Neuro-Fuzzy Selection Technique", *Measurement*, vol. 77, pp. 155-174, 2016.
- [22] R. P. Cavalcante, R. F. Dantas, B. Bayarri, O. González, J. Giménez, S. Esplugas, A. Machulek Junior, "Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: Primary active species and intermediates", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, pp. 111-122, 2016.
- [23] H. Kazuhito, I. Hiroshi, F. Akira, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 12, pp. 8269-8285, 2005.
- [24] M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, "A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater", *Chemical Engineering Journal*, vol. 263, pp. 209-219, 2015.
- [25] M. Długosz, P. Żmudzki, A. Kwiecień, K. Szczubiałka, J. Krzek, M. Nowakowska, "Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 298, pp. 146-153, 2015.
- [26] F. V. de Andrade, G. M. de Lima, R. Augusti, J. C. C. da Silva, M. G. Coelho, R. Paniago, I. R. Machado, "A novel TiO₂/autoclaved cellular concrete composite: From a precast building material to a new floating photocatalyst for degradation of organic water contaminants", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 7, pp. 27-35, 2015.
- [27] D. a. d. A. Aljuboury, P. Palaniandy, H. B. Abdul Aziz, S. Feroz, "Evaluating the TiO₂ as a solar photocatalyst process by response surface methodology to treat the petroleum waste water", *Karbala International Journal of Modern Science*, vol. 1, no. 2, pp. 78-85, 2015.
- [28] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, "Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials",

- Chemical reviews, vol. 114, no. 19, pp. 9919-9986, 2014.
- [29] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: a review", Recent Patents on Engineering, vol. 2, no. 3, pp. 157-164, 2008.
- [30] C. M. Teh, A. R. Mohamed, "Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review", Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, no. 5, pp. 1648-1660, 2011.
- [31] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, "Characterization and mechanism analysis of N doped TiO₂ with visible light response and its enhanced visible activity", Applied Surface Science, vol. 258, no. 7, pp. 3244-3248, 2012.
- [32] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, "Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst", Chemistry Letters, vol. 32, no. 8, pp. 772-773, 2003.
- [33] S. Liu, X. Chen, "A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation", Journal of Hazardous Materials, vol. 152, no. 1, pp. 48-55, 2008.
- [34] Y. A. Shaban, "Enhanced photocatalytic removal of methylene blue from seawater under natural sunlight using carbon-modified n-TiO₂ nanoparticles", Environment and Pollution, vol. 3, no. 1, pp. 41-50, 2014.
- [35] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. Samia, J. Stout, J. L. Gole, "Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles", Nano Letters, vol. 3, no. 8, pp. 1049-1051, 2003.
- [36] F. Spadavecchia, G. Cappelletti, S. Ardizzone, C. L. Bianchi, S. Cappelli, C. Oliva, P. Scardi, M. Leoni, P. Fermo, "Solar photoactivity of nano-N-TiO₂ from tertiary amine: role of defects and paramagnetic species", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 96, no. 3, pp. 314-322, 2010[37] N. Bao, J.-J. Niu, Y. Li, G.-L. Wu, X.-H. Yu, "Low-temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ from small-molecule amine systems and their photocatalytic activity", Environmental Technology, vol. 34, no. 21, pp. 2939-2949, 2013.
- [38] H. Zhang, H. Fu, D. Zhang, "Degradation of CI Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process", Journal of Hazardous Materials, vol. 172, no. 2, pp. 654-660, 2009.
- [39] Z.-L. Shi, C. Du, S.-H. Yao, "Preparation and photocatalytic activity of cerium doped anatase titanium dioxide coated magnetite composite", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 42, no. 4, pp. 652-657, 2011.
- [40] M. Jakob, H. Levanon, P. V. Kamat, "Charge distribution between UV-irradiated TiO₂ and gold nanoparticles: determination of shift in the Fermi level", Nano Letters, vol. 3, no. 3, pp. 353-358, 2003.
- [41] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, "Green emission to probe photoinduced charging events in ZnO-Au nanoparticles. Charge distribution and fermi-level equilibration", The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 30, pp. 7479-7485, 2003.



Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of N-TiO₂ Nanophotocatalyst Used in Removal of Acid Orange 7 from Wastewater

P. Margan^{1,2}, M. Haghghi^{1,2*}

1. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz.

2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz.

Abstract

Photocatalytic wastewater treatment as an important member of advanced oxidation processes with a high energy efficiency plays important role in wastewater treatment. This method is known as an energy efficient method because of solar light utilization availability. In this work, TiO₂ nanophotocatalyst has been synthesized using titanium (IV) butoxide as a Ti precursor. Then, the nitrogen doping was considered to activate the photocatalytic ability in the visible part of the light spectrum. N-TiO₂ nanophotocatalysts were synthesized using a hybrid method of hydrothermal-microwave. The analyses of XRD, FESEM, BET, EDX and UV-vis spectroscopy were carried out to evaluate the physicochemical and optical properties of the catalysts. The XRD analysis has confirmed the successful synthesis of the TiO₂ with anatase crystalline phase. FESEM images have confirmed the nano-sized structure of the catalysts. The BET surface area coincided the FESEM results by representation of surface area enhancement after doping with nitrogen. EDX has verified the presence of nitrogen in the sample and demonstrated uniform dispersion and no agglomeration of Nitrogen presented on the catalyst surface. The photocatalytic degradation of dye from the synthetic wastewater was carried out resulting the highest photocatalytic activity for N-TiO₂ in comparison to undoped samples. The experiment resulted 90 percent of degradation after 140 min while undoped TiO₂ represented just 52 percent of degradation. Also, to have a better comparison, the industrial photocatalyst P25 was used in the same experiment time and operational conditions. The results depicted higher photocatalytic activity for hydrothermal-microwave synthesis of TiO₂ compared to industrial TiO₂ with 15 percent higher degradation.

Keywords

N-TiO₂ Nanophotocatalyst, Microwave-Assisted Hydrothermal, Acid Orange 7, Water Treatment.