

نانو ذرات اکسید تنگستن ترسیب شده بر روی ورقه های نانو لوله های اکسید تیتانیم/تیتانیم برای کاربرد در تخریب کاتالیستی رنگ آبی متیلن در حضور پراکسید هیدروژن

مسعود فرجی^{1*}، علی تراشی¹ و پریسا ابوذری اصل²

¹دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، ارومیه، ایران

²دانشگاه ارومیه، پژوهشکده نانوشیمی، ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: 1397/5/29 تاریخ پذیرش: 1397/8/25

ورقه های $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti با مساحت سطح و رفتار کاتالیستی بالا از طریق ترسیب الکتروشیمیایی نانو ذرات اکسید تنگستن بر روی نانو لوله های اکسید تیتانیم تهیه شد. ورقه های بدست آمده به وسیله میکروسکوپ الکترونی، طیف سنجی اشعه ایکس، امپدانس الکتروشیمیایی و طیف سنجی مرئی-فراابنفش مشخصه یابی شد. مطالعات مورفولوژی نشان داد که نانوذرات اکسید تنگستن به طور یکنواخت بر روی نانولوله های اکسید تیتانیم ترسیب شده است. ورقه های اصلاح شده از طریق فعال سازی با پراکسید هیدروژن، رادیکالهای فعالی تولید می کند که موجب تخریب رنگ آبی متیلن (MB) در دمای اتاق می شود. فعالیت کاتالیستی بالای ورقه های $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti به ساختار متخلخل بستر نانو لوله های اکسید تیتانیم و اندازه نانویی اکسید تنگستن با مساحت سطح بالا نسبت داده می شود. ورقه های ساخته شده پایداری شیمیایی و فیزیکی مطلوبی دارند و راندمان کاتالیستی ورقه ها برای تخریب رنگ بعد از 4 دوره متناوب قابل قبول می باشد.

واژگان کلیدی: تخریب کاتالیستی، ترسیب الکتروشیمیایی، نانو لوله های اکسید تیتانیم، اکسید تنگستن، رنگ آبی متیلن

مقدمه

در این مقاله، از میان انواع مختلف اکسیدهای فلزی، از اکسید تنگستن (WO_3) به دلیل پایداری بالا، سمیت کم، قیمت مناسب و مقاومت به خوردگی بالا برای تخریب کاتالیستی رنگ MB در حضور پراکسید هیدروژن استفاده گردید. علی رغم اینکه کارهای متنوعی در مورد رفتار فوتوکاتالیستی WO_3 برای تخریب مواد آلاینده در منابع مختلف گزارش شده است، برای اولین بار است که رفتار کاتالیستی $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti برای تخریب یک رنگ مورد استفاده قرار می گیرد.

بخش تجربی

آندایزینگ تیتانیم و سنتز نانو لوله های اکسید تیتانیم (TiO_2 nanotubes/Ti)

ابتدا ورقه های تیتانیم (با ضخامت 1mm) با خلوص 99% به ابعاد $3 \times 2 \text{ cm}$ بریده و سمباده شده تا سطح نمونه تیتانیم کاملاً صاف و صیقلی شوند و سپس این نمونه ها به ترتیب با استون، الکل و در نهایت با آب مقطر شسته شده تا سطح الکتروود چربی زدایی شده و تمام ناخالصی ها از روی سطح برداشته شوند. به منظور فعال سازی سطح برای فرایند آندایزینگ و زدودن لایه های اکسید احتمالی، نمونه های آماده شده تیتانیم به مدت 10 ثانیه در محلول تیزاب شامل $\text{HF}\cdot\text{HO}_2$ و HN_3 به ترتیب با درصد حجمی 40، 50 و 10 قرار گرفتند. فرایند آندایزینگ طبق جدول 1 به مدت 2 ساعت در دمای اتاق با ولتاژ ثابت 20 ولت در محلول گلیسرول و آب با درصد حجمی به ترتیب 75 به 25 و شامل 0/5 درصد وزنی NH_4F صورت گرفت. ورقه تیتانیم تیمار شده و صفحه پلاتینی با مساحت 9 cm^2 به ترتیب به قطب مثبت و قطب منفی منبع تامین کننده ولتاژ بود. در حین آندایزینگ به منظور ثابت ماندن انتشار یونهای F^- به سطح نمونه، محلول با سرعت 350 rpm به هم زده می شد. بعد از فرایند آندایزینگ، نمونه ها در حمام اولتراسونیک به مدت 1 دقیقه قرار گرفت تا

رنگ آبی متیلن (MB) یک ترکیب شیمیایی آروماتیک هیتروسیکل قابل حل در آب می باشد که در صنایع نساجی کاربرد دارد [1,2]. این ترکیب به دلیل سمیت شدید و پایداری شیمیایی بالا خطرات زیست محیطی جدی دارد و بنابراین تخریب آن بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته شده است [3,4]. در میان روشهای مختلف برای تخریب آلاینده های رنگی، استفاده از کاتالیستها در حضور یک ماده اکسنده مانند پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و اوزون (O_3) به دلیل قابلیت عملیاتی آسان و استفاده مجدد کاتالیستها برای چندین بار از اهمیت بسزایی برخوردار است [5,6]. این کاتالیست ها در حضور اکسنده ها، رادیکالهای هیدروکسیلی و اکسیدی آزاد میکنند که می توانند به آلاینده های آلی حمله کرده و آنها را تخریب کنند. از میان پودرهای کاتالیستی مختلفی که برای تخریب مواد رنگی به کار برده شده اند، اکسیدهای فلزی (MO) به دلیل قیمت مناسب، سنتز آسان و رفتار کاتالیستی مناسب بیشتر مورد توجه قرار گرفته شده است [7-9]. علی رغم اینکه پودرهای MO با ساختارهای نانویی به عنوان کاتالیستهای مناسب برای تخریب رنگها مورد استفاده قرار گرفته شده اند؛ ولی به دلیل مشکلات جداسازی سخت پودرها از آب تصفیه شده، کاربرد صنعتی و تجاری آنها محدود است. بنابراین ترسیب نانو ذرات MO بر روی یک ورقه مناسب می تواند یک راهکار مناسب برای جلوگیری از فرایندهای اضافی چون فیلتراسیون، سانتریفیوژ کردن و رسوب گذاری برای بازیافت کاتالیست از آب تصفیه شده باشد. ویژگی های ساختاری ورقه ها به عنوان بستر می تواند بر مورفولوژی MO ترسیب شده، مساحت سطح و در نتیجه کارایی کاتالیستی آن موثر باشد. از میان ورقه های مختلف، نانو لوله های اکسید تیتانیم سنتز شده به روش آندایزینگ تیتانیم (TiO_2 nanotubes/Ti) به دلیل مساحت سطح ویژه بالا، قیمت مناسب و پایداری فیزیکی و شیمیایی عالی می تواند به عنوان بستر برای ترسیب نانو ذرات MO (MO NPs) استفاده گردد [10 و 11].

جدول 1. شرایط آندایزینگ برای سنتز نانو لوله های اکسید تیتانیم (TiO₂ nanotubes) در محلول گلیسرول

ترکیب حمام	ولتاژ (V)	دمای حمام (°C)	سرعت هم زدن (rpm)	زمان آندایزینگ (ساعت)
V% + (75/25) آب/گلیسرول NH ₄ F w%0/5	20	25	350	2

جدول 2. شرایط ترسیب الکتروشیمیایی WO₃ بر روی ورقه های (TiO₂ nanotubes /Ti)

مواد	غلظت (M)	شرایط ترسیب
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0/025	30 °C دما pH = 1 /0
H ₂ O ₂	0/03	Pt (9 cm ²): الکترودمکی
HNO ₃	pH برای تنظیم	پتانسیل: - 0/45 V vs. SCE
KOH	pH برای تنظیم	زمان ترسیب: 500s

ورقه ها بعد از ترسیب الکتروشیمیایی به مدت یک ساعت در دمای 450°C قرار گرفت تا فرم WO₃-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti ایجاد گردد. دانسیته جرم اکسید تنگستن ترسیب شده بر روی ورقه ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی به مقدار 0/01 mg cm⁻² اندازه گیری گردید.

مشخصه یابی الکترودها

بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری ورقه ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Philips XL30 انجام گرفت. ساختار کریستالی نمونه ها با طیف اشعه ایکس (XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه Autolab PGSTAT302N potentiostat انجام گرفت.

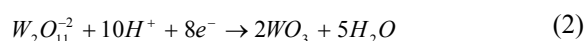
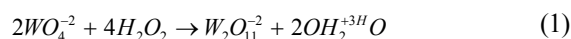
تخریب کاتالیستی رنگ آبی متیلن

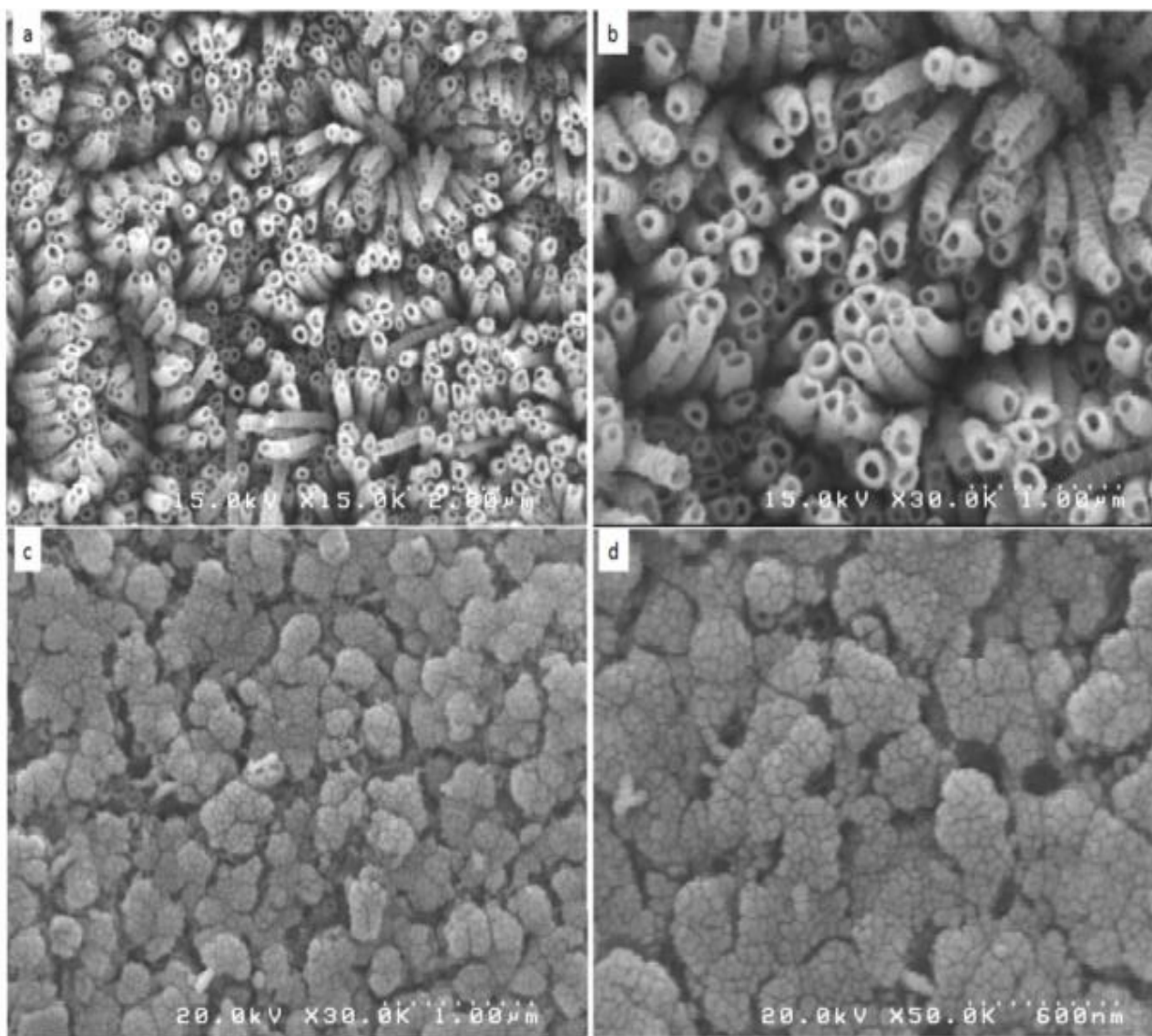
به منظور مطالعه رفتار کاتالیستی، ورقه WO₃-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti در محلولی شامل پنجاه میلی لیتر از رنگ متیلن آبی به غلظت 10 ppm با میلی مولهای مختلف از پراکسید هیدروژن به حجم یک میلی لیتر در دمای اتاق و در حال همزدن قرار گرفت. در زمان های مشخص مقداری از محلول به کمک پیپت خارج و طیف جذبی آن با استفاده از اسپکتروفوتومتر مورد اندازه گیری و در نهایت راندمان تخریب MB با استفاده از رابطه زیر محاسبه می گردید.

لایه های غیر اکسیدی زاید که بر روی نانولوله ها ترسیب شده است برطرف شده و نانولوله ها در دسترس قرار بگیرند.

ترسیب الکتروشیمیایی نانو ذرات تنگستن اکسید بر روی ورقه های نانو لوله های تیتانیم اکسید

ترسیب الکتروشیمیایی نانو ذرات اکسید تنگستن (WO₃-NPs) بر روی نانو لوله های اکسید تیتانیم (TiO₂ nanotubes/Ti) در پتانسیل ثابت 0/45 V- نسبت به الکترو مرجع کالومل (SCE) به مدت 500 ثانیه در شرایط سل الکتروشیمیایی سه الکترودی انجام گرفت که در آن ورقه TiO₂ nanotubes/Ti به الکترو کار و ورقه پلاتین با مساحت 9cm² به الکترو کمی وصل بود. محلول آبکاری شامل 25 mM Na₂WO₄.2H₂O و 0/03 M پراکسید هیدروژن بود. شرایط ترسیب و حمام آبکاری در جدول 2 آمده است. ترکیب و شرایط حمام آبکاری تنگستن اکسید از نظر بهترین عملکرد برای تخریب رنگ آبی متیلن بهینه شده بود. طبق فرایندهای زیر محصول عمده حمام آبکاری گونه W₂O₁₁⁻² می باشد که در محلول اسیدی می تواند به WO₃ احیا گردد [12].





شکل 1. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به ورقه های ساخته شده (a,b) TiO₂ nanotubes/Ti، (c,d) TiO₂-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti

(TiO₂ nanotubes) سنتز شده از آندایزینگ تیتانیم در محلول گلیسرول آورده شده است. متوسط قطر نانو لوله های بدست آمده در محدوده 50-80 nm، متوسط ضخامت دیواره ها آمده در محدوده 5-10 nm و طول نانو لوله ها بیشتر از 3 μm می باشد. نانو لوله های سنتز شده به دلیل تخلخل ذاتی و مساحت سطح بالا، مکان مناسبی را برای پوشش مورد نظر فراهم می کنند و موجب می شوند که سطح فعال الکتروود اصلاح شده به مراتب زیاده از سطح ظاهری الکتروود باشد و همین امر موجب متفاوت بودن رفتار کاتالیستی در مقایسه با ورقه هایی می شوند که در آن پوشش مستقیماً بر روی تیتانیم ایجاد شده است. در شکل 1c و 1d تصاویر SEM مربوط به TiO₂ nanotubes بعد از ترسیب الکتروشیمیایی اکسید تنگستن آورده شده است. همان طور که از تصاویر مشاهده می شود نانو ذرات اکسید تنگستن با ابعاد کمتر از 50 نانومتر سطوح TiO₂

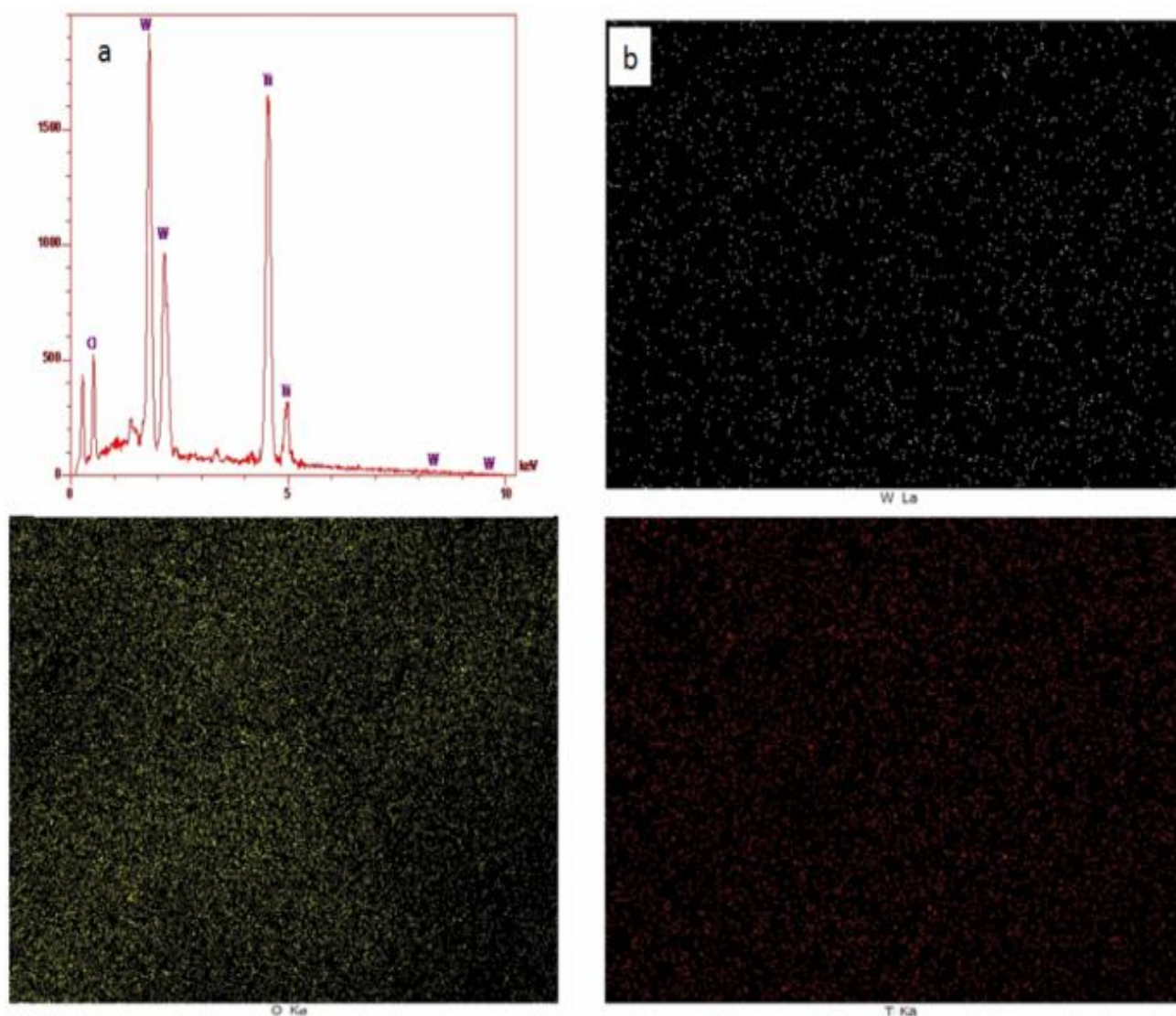
$$\left(C_0 - \frac{C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

که C₀ غلظت اولیه MB بر حسب (mg l⁻¹) و C_t غلظت نهایی MB بر حسب (mg l⁻¹) می باشد.

نتایج و بحث روی نتایج

مطالعات مورفولوژی

به منظور مطالعه مورفولوژی نانولوله های TiO₂ و نانو ذرات در شکل 1a و 1b، تصاویر SEM مربوط به نانو لوله های اکسید تیتانیم WO₃ ترسیب شده بر روی آن، تکنیک SEM مورد استفاده قرار گرفت.

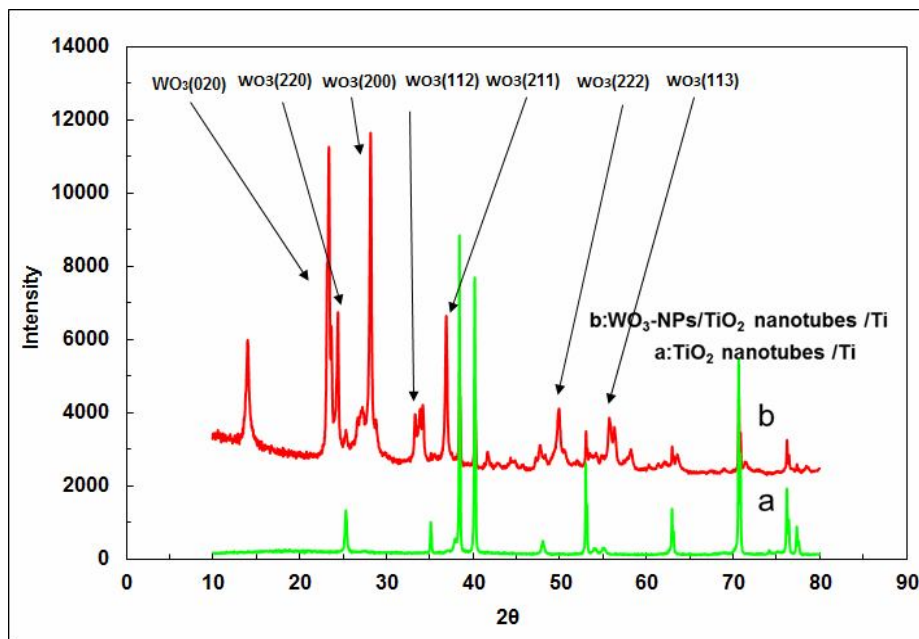


شکل 2. آنالیز EDS-Mapping مربوط به ورقه WO₃-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti.

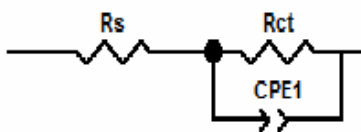
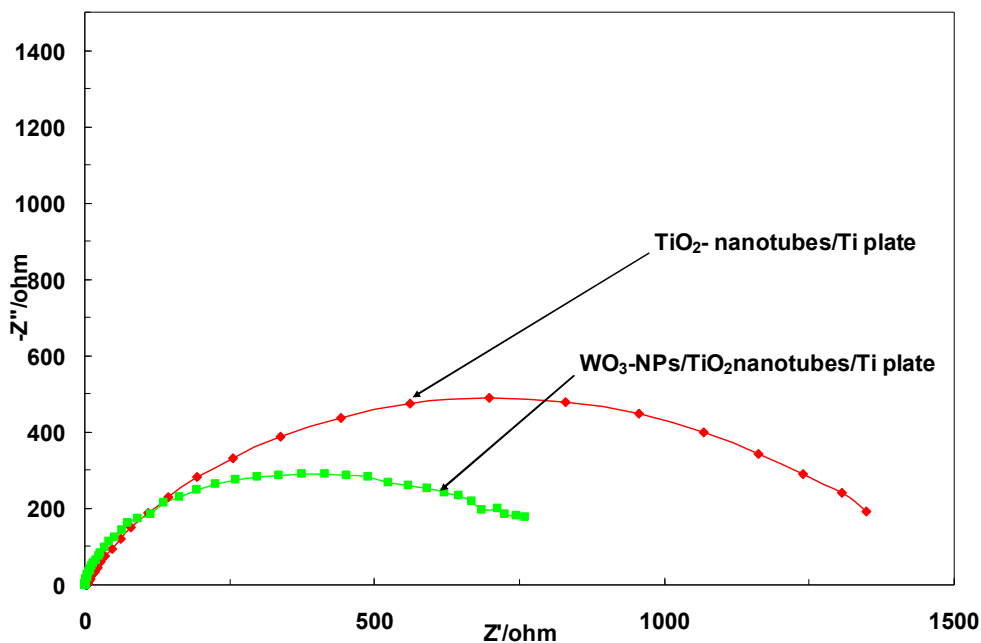
مشاهده شده در زوایای 2θ برابر 23/5°، 24/5°، 28°، 34°، 37°، 50° و 56° مربوط به صفحات کریستالی اکسید تنگستن با اندیس میلر (020)، (220)، (200)، (112)، (211)، (222) و (113) می‌باشد [12,14,15].

شکل 4، طیف های امپدانس (منحنی های نایکویست) ورقه های TiO₂ nanotubes/Ti و WO₃-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti را در پتانسیل OCP با محدوده فرکانسی 100 kHz تا 50 mHz در محلول 10 mM K₃[Fe(CN)₆]:K₄[Fe(CN)₆] (1:1) و 100 mM KCl را نشان می دهد. طیف های امپدانس شامل یک نیم دایره ناکامل (مدار معادل رندل) است. قطر نیم دایره معادل مقاومت انتقال بار (R_{ct}) سیستم مورد بررسی است. همان طور که مشاهده می شود، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) برای ورقه WO₃-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti کوچکتر است. کاهش محسوس R_{ct} حاکی از بالا بودن فرایند انتقال بار

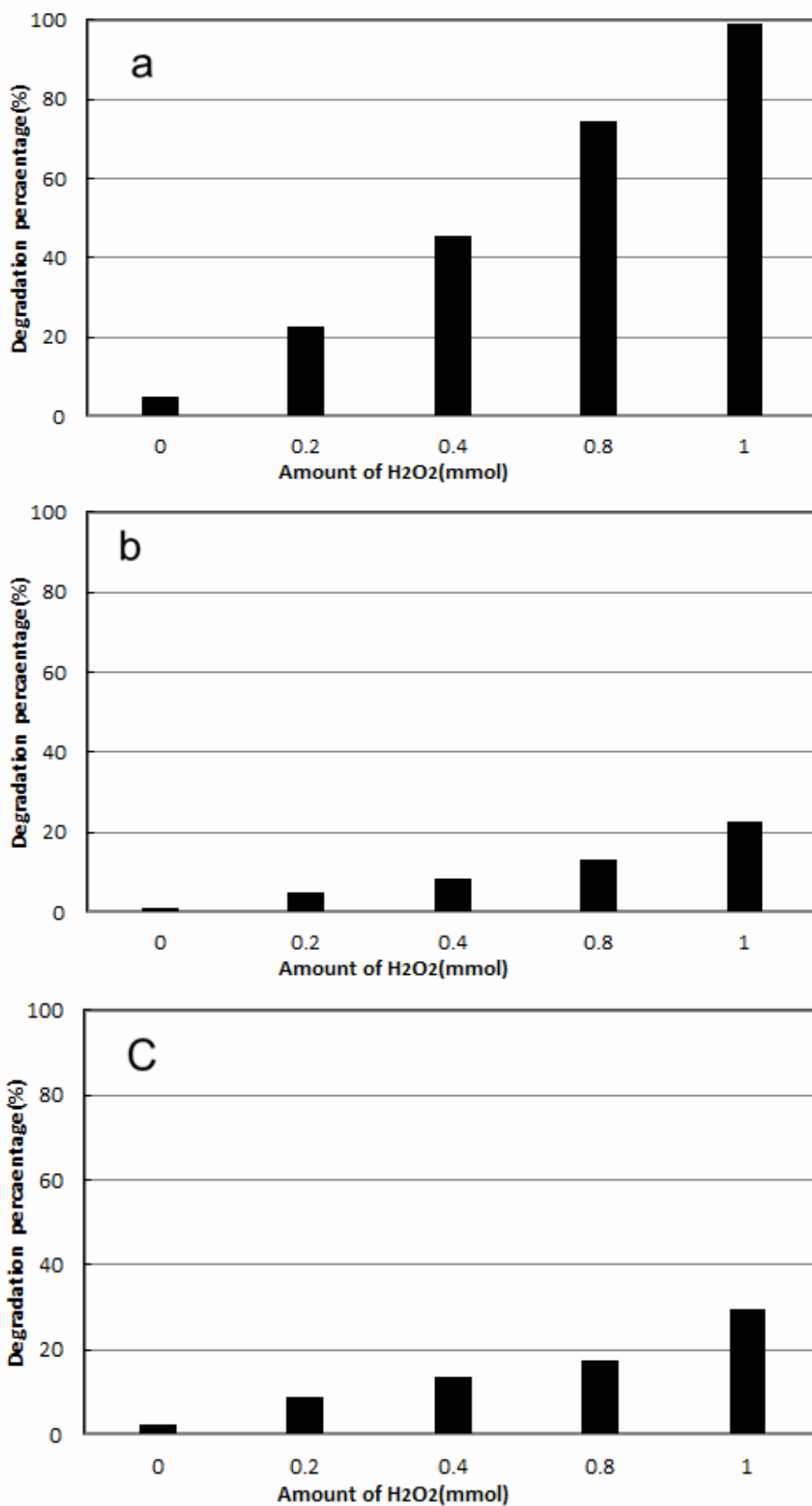
nanotubes را به صورت یکنواخت پوشانده است. شکل 2، آنالیز EDS-Mapping مربوط به ورقه WO₃-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti را نشان می دهد که تایید کننده ترسیب یکنواخت نانو ذرات تنگستن اکسید می باشد به منظور مطالعه فاز کریستالی ورقه های ساخته شده، تکنیک XRD مورد استفاده قرار گرفت. شکل 3 طیف های XRD مربوط به TiO₂ nanotubes/Ti و WO₃-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti را نشان می دهد. در مورد TiO₂ nanotubes/Ti پیک های تیز مشاهده شده در زوایای 2θ برابر 38/5°، 40/4° و 70/2° مربوط به بستر تیتانیوم، در زوایه 2θ برابر 36/1°، مربوط به صفحه کریستالی فاز روتیل با اندیس میلر (101) و در زوایای مربوط به صفحات کریستالی فاز آناتاز با اندیس میلر (101)، (200) و (213) می باشد [13]. بعد از ترسیب نانو ذرات تنگستن اکسید بر روی TiO₂ nanotubes/Ti، پیک های جدید ظاهر می شوند. پیک های تیز 2θ برابر 25/3°، 48/2° و 63/3° به ترتیب



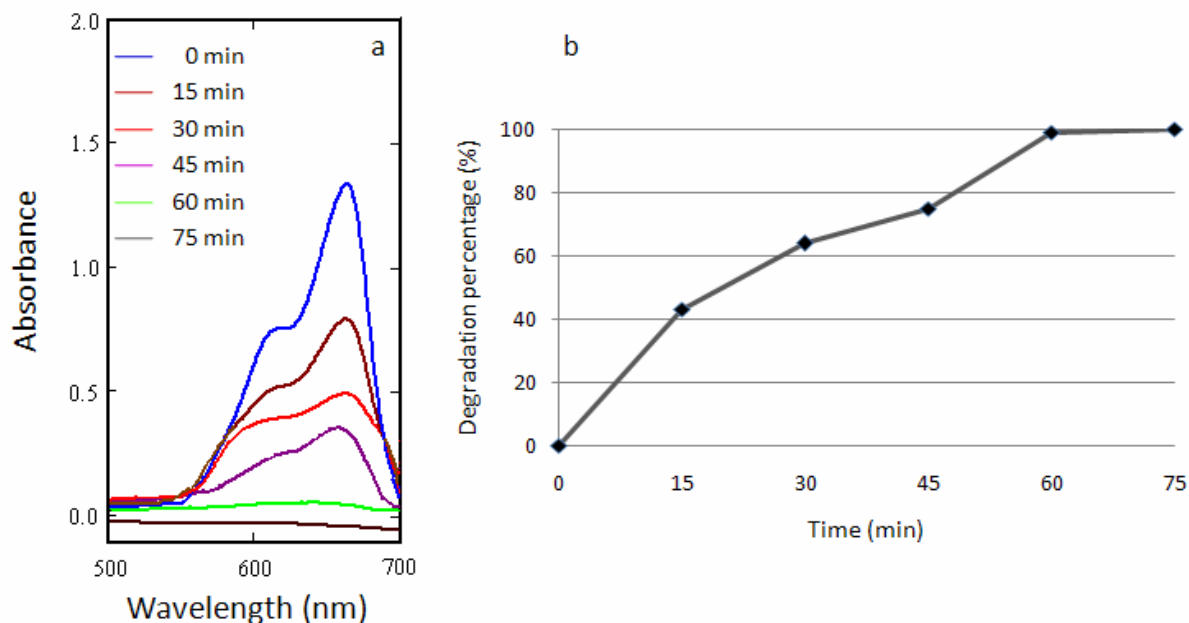
شکل 3. طیفهای XRD مربوط به TiO_2 nanotubes/Ti و WO_3 -NPs/ TiO_2 nanotubes/Ti.



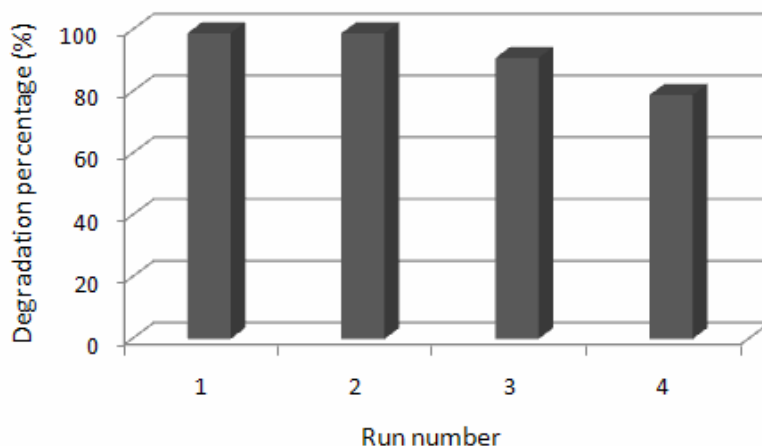
شکل 4. منحنی های نایکوئیست ورقه های TiO_2 nanotubes/Ti و WO_3 -NPs/ TiO_2 nanotubes/Ti در پتانسیل OCP همراه با مدار معادل طیف امیدانس.



شکل 5. تاثیر مقدار H₂O₂ در تخریب MB به وسیله ورقه های ساخته شده (a) WO₃-NPs/TiO₂ nanotubes/Ti و (b) TiO₂ nanotubes/Ti و (c) WO₃/Ti



شکل 6. طیف جذبی محلول MB در معرض کاتالیست $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti و یک میلی مول پراکسید هیدروژن (a)، منحنی درصد تخریب MB بر حسب زمان برای $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti (b).



شکل 7. بررسی پایداری کاتالیستهای ساخته شده $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti در تخریب MB.

شکل 5a، تاثیر مقدار H_2O_2 در تخریب MB به وسیله ورقه های ساخته شده را نشان می دهد. برای ورقه $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti زمانی که میزان پراکسید هیدروژن از 0 تا 1/0 میلی مول تغییر می کند، درصد تخریب MB از 7 تا 99 درصد در 60 دقیقه تغییر می کند در حالی که برای TiO_2 nanotubes/Ti مطابق شکل 5b در زمان مشابه، درصد تخریب از 2 تا 23 درصد تغییر می کند. همچنین برای اثبات نقش نانولوله های اکسید تیتانیم در افزایش رفتار کاتالیستی اکسید تنگستن، ورقه های nanotubes/Ti مقایسه شد. نتایج نشان می دهد که درصد تخریب $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ ساخته و رفتار کاتالیستی آن با $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$

فارادیک در فصل مشترک الکتروود/الکترولیت است که به دلیل ترسیب مناسب نانو ذرات تنگستن اکسید به وجود آمده است.

مطالعه رفتار کاتالیستی ورقه های $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti

رنگ MB که یکی از آلاینده های عمومی در پسابهای صنعتی است به عنوان یک مدل برای بررسی رفتار کاتالیستی ورقه های $\text{WO}_3\text{-NPs/TiO}_2$ nanotubes/Ti به کار گرفته شد. مقدار تخریب رنگ و راندمان تخریب با استفاده از اسپکتروفوتومتر مورد ارزیابی قرار گرفت.

منابع و مراجع

- 1) A. Xu, X. Li, S. Ye, G. Yin, Q. Zeng, Appl. Catal. B: Environ. 102 (2011) 37.
- 2) A. Rashidzadeh, A. Olad, D. Salari, Fibers and Polym. 16 (2015) 354.
- 3) S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, Topics in Catal. 40 (2006) 207.
- 4) M. Amini, B. Pourbadiei, T.P.A. Ruberu, L.K. Woo, New J. Chem. 38 (2014) 1250.
- 5) W. Qing, K. Chen, Y. Wang, X. Liu, M. Lu, Appl. Surface Sci. 423 (2017) 1019.
- 6) C. Ramakrishna, S. Chandra Shekar, A.K. Gupta, B. Saini, R. Krishna, G. Swetha, T. Gopi, J. Environ. Chem. Engin. 5 (2017) 1484.
- 7) L. Xu, X. Li, J. Ma, Y. Wen, W. Liu, Appl. Catal. A: Gen. 485 (2014) 91.
- 8) M. Kurian, D.S. Nair, J. Chem. Sci. 127 (2015) 537.
- 9) P. Baldrian, V. Merhautova, J. Gabriel, F. Nerud, P. Stopka, M. Hruby, M.J. Benes, Appl. Catal. B: Environ. 66 (2006) 258.
- 10) F. Deng, Y. Liu, X. Luo, D. Chen, S. Wu, S. Luo Separation and Purification Technol. 120 (2013) 156.
- 11) M. Faraji, M. Amini, A.P. Anbari, Catal. Commun. 76 (2016) 72.
- 12) Y.O. Kim, S.H. Yu, K.S. Ahn, S.K. Lee, S.H. Kang, J. Electroanal. Chem. 752 (2015) 25.
- 13) F. Gobal, M. Faraji, Electrochim. Acta 100 (2013) 133.
- 14) K.S. Ahn, S.H. Lee, A.C. Dillon, C.E. Tracy, R. Pitts, J. Appl. Phys. 101 (2007) 093524.
- 15) H. Habazaki, Y. Hayashi, H. Konno, Electrochim. Acta 47 (2002) 4181.

از 3 تا 27 درصد در 60 دقیقه تغییر و نشان می دهد رفتار کاتالیستی اکسید تنگستن به دلیل کاهش مساحت سطح فعال در ورقه WO_3/Ti کاهش یافته است.

شکل 6a، طیف جذبی محلول MB در معرض کاتالیست- WO_3 NPs/TiO₂ nanotubes/Ti و یک میلی مول پراکسید هیدروژن را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود پیک جذبی MB در 665 نانومتر با زمان کاهش می یابد و در زمان 60 به طور تقریباً کامل حذف می گردد که نشان دهنده تخریب کامل MB می باشد. شکل 6b، منحنی درصد تخریب MB بر حسب زمان را نشان می دهد که همان طور که مشاهده می شود افزودن بیشتر پراکسید هیدروژن از 1/0 میلی مول تأثیری در تخریب رنگ آبی متیلن برای بررسی پایداری فیزیکی و شیمیایی و همچنین امکان استفاده مجدد کاتالیستهای ساخته شده WO_3 -NPs/TiO₂ nanotubes/Ti برای تخریب MB، ورقه ها بعد از هر سیکل چندین بار با آب مقطر شسته و دوباره عملکرد کاتالیستی آنها در حضور پراکسید هیدروژن مطالعه می گردید. همان طور که از شکل 7 مشاهده می شود راندمان کاتالیستی ورقه ها برای تخریب MB بعد از 4 سیکل قابل قبول می باشد.

نتیجه گیری

ورقه های WO_3 -NPs/TiO₂ nanotubes/Ti به عنوان یک کاتالیست غیر همگن مناسب برای تخریب رنگ آبی متیلن در حضور پراکسید هیدروژن به کار گرفته شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی نشان داد که نانوذرات اکسید تنگستن به صورت یکنواخت بر روی نانولوله های اکسید تیتانیوم ترسیب شده است. مطالعات رفتار کاتالیستی نشان داد که ورقه های ساخته شده قادر هستند در 60 دقیقه به طور کامل رنگ آبی متیلن را تخریب کنند. ورقه ساخته شده پایداری شیمیایی و فیزیکی مطلوبی دارند و راندمان کاتالیستی ورقه ها برای تخریب بعد از 4 سیکل قابل قبول می باشد.

سپاسگزارى

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه ارومیه-دانشکده شیمی صمیمانه تشکر می نمایند.