

تهیه و شناسایی نانو تیتانیا کپسوله شده در ساختار زئولیت X حاوی فلزهای نیکل، کبالت و روی و بررسی فتوکاتالیستی آن

حمیدرضا آقابزرگ^{۱*} و هدی امیرمقدم^۲

۱- دانشیار شیمی معدنی، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۲- کارشناس ارشد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۱، بازنگری: آبان ۱۳۹۱، پذیرش: آبان ۱۳۹۱

چکیده: در این کار پژوهشی، نانو ذره‌های تیتانیا با استفاده از نمک آمونیم تیتانیل اگزالات در درون کانال‌های زئولیت (M=Ni, Co, Zn) MX کپسوله شدند. برای تهیه ترکیب یاد شده، ابتدا با روش تبادل یونی زئولیت NH_4X از زئولیت NaX تهیه و سپس با استفاده از نمک‌های نیترات فلزهای نیکل، کبالت و روی، زئولیت MX تهیه شد. نمونه‌های تهیه شده با روش‌های پراش پرتو X (XRD)، طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR)، طیف سنج بازتاب پخشی (DRS) شناسایی و برای ریخت‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش EDX انجام پذیرفت. همچنین فعالیت فتوکاتالیتیکی نمونه‌های سنتز شده در حضور فنل و نیتروفنل بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده حاکی از آن است که قرار گرفتن تیتانیم و فلزهای مورد نظر در زئولیت X مورد استفاده، نمونه‌های به دست آمده از درجه بلورینگی به نسبت خوبی برخوردارند. همچنین فلزها در موقعیت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی در زئولیت X جایگزین می‌شوند. فعالیت فتوکاتالیتیکی نمونه‌های تهیه شده برای تخریب نیتروفنل بیشتر از فنل است و در مجموع این نمونه‌ها از تیتانیا خالص فعال‌ترند.

واژه‌های کلیدی: زئولیت X، TiO_2 ، فتوکاتالیست، نیتروفنل، فنل

مقدمه

توسط پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است [۷ و ۸]. فتوکاتالیست‌های TiO_2 در تخریب آلاینده‌های آلی گوناگون در آب مؤثر است. گزارش‌های بسیاری در مورد ویژگی‌های TiO_2 مانند ساختار بلوری [۹ تا ۱۱]، اندازه‌ی ذرات [۱۱ تا ۱۴] و روش‌های آماده‌سازی [۱۵ تا ۱۹] آن‌ها ارایه شده است. در سال‌های اخیر، پژوهشگران ذرات TiO_2 را بر روی بسترهای مناسب ماتریسی بررسی کرده‌اند [۱۷ تا ۱۹]. پراکندگی نانو ذرات TiO_2 بر روی مساحت سطح گسترده‌ی مواد باعث بالا رفتن مساحت سطح TiO_2 شده است. برای مثال، سیلیکاژل، کربن فعال، زئولیت و خاک رس می‌توانند بسترهای مناسبی برای نانو ذرات TiO_2 باشند [۱۲ و ۲۰ تا ۲۶].

یکی از متداول‌ترین کاربرد زئولیت‌ها در فرایند جداسازی گازها، تبادل یون‌های آن‌هاست [۱ و ۲]. همچنین زئولیت‌ها با در بر داشتن برخی ویژگی‌ها، به‌عنوان پایه‌ی کاتالیست‌های ناهمگون به کار برده می‌شوند [۳ تا ۵]. ویژگی‌هایی مانند عدم خوردگی، سازگاری با محیط زیست و مقرون به صرفه بودن زئولیت‌ها این امکان را برای آن‌ها فراهم کرده است تا در فرایندهای صنعتی کاتالیستی متنوع به صورت گسترده‌ای توسعه یابند. زئولیت‌ها به سبب ویژگی‌هایی مانند پایداری حرارتی و بازیابی مجدد، به‌عنوان یکی از پراهمیت‌ترین پایه‌های کاتالیست‌ها شناخته شده‌اند [۶]. از سویی دیگر TiO_2 به طور عمده به عنوان یک فتوکاتالیست،

الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL 30، دستگاه طیف‌سنج نوری حالت جامد (DRS) مدل TEC - Avaspec 2048 مجهز به منبع نور Ava light DHS (200 – 1100 nm) ساخت هلند، دستگاه طیف سنج نوری UV مدل Unico 4802 ساخت چین، دستگاه طیف سنجی زیر قرمز (FTIR) ساخت شرکت Broker آلمان، مدل ISS88، برای شناسایی نمونه‌ها به کار گرفته شدند.

آماده سازی نمونه‌ها برای بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیتیکی آن‌ها
برای بررسی ویژگی‌های فوتوکاتالیتیکی نمونه‌های سنتز شده، مقدار ۰٫۴ گرم از نمونه مورد نظر به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول مورد بررسی (فنل یا نیتروفنل) افزوده شد. سپس مخلوط به دست آمده در حال هم خوردن، به مدت ۱۵۰ دقیقه تحت تابش لامپ UV با قدرت ۴۰ وات قرار داده شد. هر ۱۵ دقیقه یک بار از مخلوط نمونه‌گیری و پس از جداسازی کاتالیست به وسیله سانتریفیوژ، میزان جذب محلول با اسپکتروفوتومتر UV-Vis مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

الگوی پراش پرتو X، نمونه‌های تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که ساختار بلوری زئولیت X پس از تبادل یون با محلول آمونیم نترات حفظ شده است. به بیان دیگر، با جایگزین شدن یون آمونیم تغییری در الگوی نمونه مشاهده نشده است. همچنین با افزودن فلزهای Co، Ni، Ti و Zn تغییر چندانی در الگوها دیده نمی‌شود، هر چند که درصد بلورینگی نمونه‌ها به ویژه نمونه‌های حاوی Ti کاهش می‌یابد. درصد بلورینگی نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. از روش استاندارد (ASTM) برای تعیین درصد بلورینگی نسبی نمونه‌ها استفاده شد [۳۷]. درصد بلورینگی نسبی TiX و NiTiX به ترتیب ۶۲ و ۶۴ است. این داده‌ها نشان می‌دهد که بلورینگی زئولیت‌های حاوی Ti کاهش یافته است که این نتیجه‌ها با الگوهای XRD هم‌خوانی دارد.

در این کار پژوهشی، با به‌کارگیری فلزهایی مانند Co، Ni و Zn در ساختار زئولیت X و قرار دادن TiO₂ در آن، فتوکاتالیست‌هایی تهیه شده و فعالیت آن‌ها در تخریب آلاینده‌های آلی مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

آمونیم تیتانیل اگزالات منو هیدرات (Aldrich, ۹۹٫۹۹٪)، آمونیم نترات، نیکل نترات، کبالت نترات، روی نترات، نیتروفنل، فنل که همه این مواد ساخت شرکت Merck بودند.

سنتز فتوکاتالیست

برای تهیه زئولیت NH₄X، ۲ گرم زئولیت NaX با ۳۰ میلی لیتر محلول آمونیم نترات ۲ مولار مخلوط شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ °C بهم خورد پس از جداسازی زئولیت با قیف بوخنر و شستشو با آب دیونیزه، فرایند تبادل یونی برای ۲ بار دیگر با محلول آمونیم نترات (۳ و ۴ مولار) تکرار شد. ۲ گرم از زئولیت NH₄X تهیه شده را با ۳۰ میلی لیتر محلول ۰٫۵ مولار نترات فلز مورد نظر (نیکل، کبالت و روی) در دمای ۷۰ °C به مدت ۲ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی مجهز به سامانه گرمادهی، بهم خورد. سپس مخلوط صاف و برای ۲ مرتبه‌ی دیگر مرحله‌های بالا تکرار شد. پس از پایان مرحله‌ی سوم نمونه‌ها با آب دیونیزه شستشو و خشک شدند. برای تهیه نانو فتوکاتالیست‌های مورد نظر هر بار ۱ گرم از زئولیت به دست آمده در مرحله‌ی قبل را با ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰٫۰۵ مولار آمونیم تیتانیل اگزالات منو هیدرات به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط بهم خورد. پس از صاف کردن مخلوط، فراورده‌ی به دست آمده شستشو و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک و ۱۵ ساعت در دمای ۱۲۰ °C گرمادهی شد.

شناسایی فتوکاتالیست

دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PW1800 مجهز به منبع تولید پرتو ایکس CuK α ($\lambda=1.5404 \text{ \AA}$)، میکروسکوپ

از روش EDX به دست آمده‌اند، در جدول ۲ ارایه شده‌اند. در نمونه‌هایی که دربرگیرنده‌ی دو کاتیون فلزی شاخص هستند (تیتانیوم و یک فلز دیگر) مجموع درصد اتمی آن‌ها در زئولیت در گستره‌ی ۴۰ تا ۴۵ است. در این نمونه‌ها مقدار تیتانیوم کمتر از فلز دیگر است. این روند را شاید بتوان به اندازه‌ی گونه‌های Ti و نیز جایگزینی آن‌ها در چارچوب ساختار زئولیت X نسبت داد.

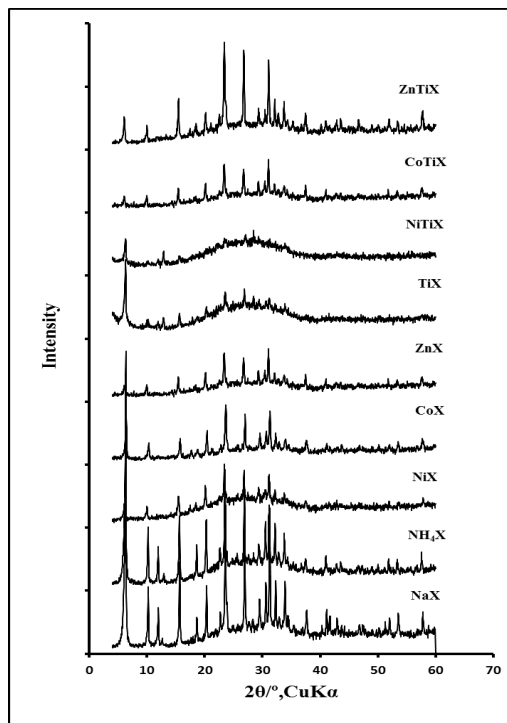
جدول ۲ تجزیه‌ی عنصری نمونه‌های تهیه شده

| At% | | | | | | نمونه |
|-----|----|----|----|----|----|-------|
| Zn | Co | Ni | Ti | Si | Al | |
| - | - | ۱۸ | - | ۵۴ | ۲۸ | NiX |
| - | ۲۰ | - | - | ۵۲ | ۲۸ | CoX |
| ۲۶ | - | - | - | ۴۷ | ۲۷ | ZnX |
| - | - | - | ۱۰ | ۶۸ | ۲۲ | TiX |
| - | - | ۳۰ | ۱۵ | ۴۱ | ۱۴ | NiTiX |
| - | ۲۸ | - | ۱۳ | ۴۰ | ۱۹ | CoTiX |
| ۳۳ | - | - | ۷ | ۴۲ | ۱۸ | ZnTiX |

طیف FT-IR نمونه‌های تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳-a، نوار مشاهده شده در ناحیه 961 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن چهار وجهی‌های (T: Al or Si) TO4 داخلی است. این نوار برای نمونه‌های NiX، TiX، CoX و ZnX با کمی شیفت در ناحیه $990-947\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که ناشی از ورود فلز است. این تغییر شیفت برای نمونه‌های NiTiX، ZnTiX و CoTiX بیشتر است ($1007-990\text{ cm}^{-1}$).

طیف‌های DRS نمونه‌های تهیه شده در شکل ۴ نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک مربوط به طول موج 220 nm نشان دهنده‌ی تیتانیوم به صورت چهار وجهی و پیک مربوط به گستره‌ی 240 تا 280 نانومتر نشان دهنده‌ی وجود تیتانیوم در موقعیت هشت وجهی در ساختار زئولیت است [۳۱ تا ۳۳ و ۳۵]. با توجه به این که پیک مربوط به کانی آناتاس^۱ در 330 nm ظاهر می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که چنین فازری در این نمونه‌ها وجود ندارد.

1. Anatase

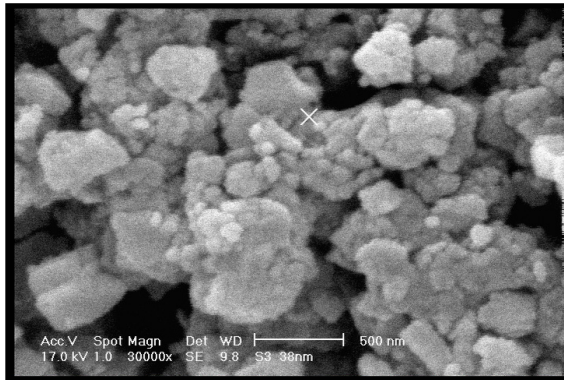


شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های تهیه شده

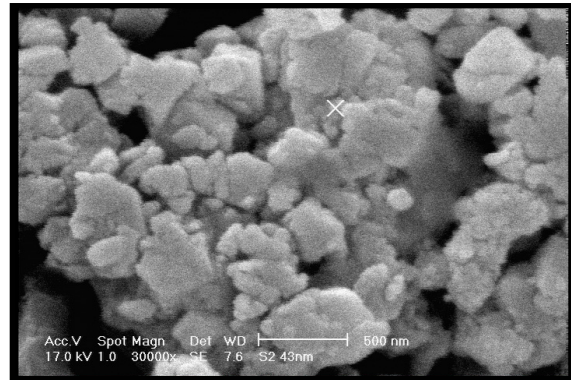
جدول ۱ درصد بلورینگی نسبی نمونه‌های تهیه شده

| نمونه‌های تهیه شده | درصد بلورینگی (%) |
|--------------------|-------------------|
| NaX | ۱۰۰ |
| NH ₄ X | ۸۴ |
| NiX | ۷۵ |
| CoX | ۷۳ |
| ZnX | ۷۱ |
| TiX | ۶۴ |
| NiTiX | ۶۲ |
| CoTiX | ۷۰ |
| ZnTiX | ۷۷ |

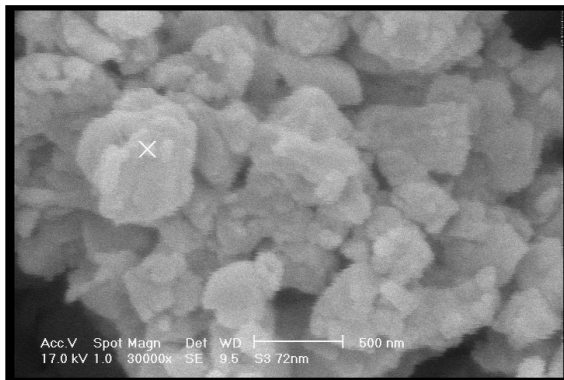
تصویر SEM نمونه‌های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. این تصاویر اندازه ذرات را در مقیاس نانومتر نشان می‌دهد. اندازه ذرات در نمونه‌هایی که حاوی ۲ فلز هستند، کوچک‌تر است. برای مثال، در زئولیت‌های NiX، CoX و ZnX حاوی گونه‌های Ti، دانه‌ها ریزترند. نتیجه تجزیه‌ی عنصری نمونه‌های تهیه شده که با استفاده



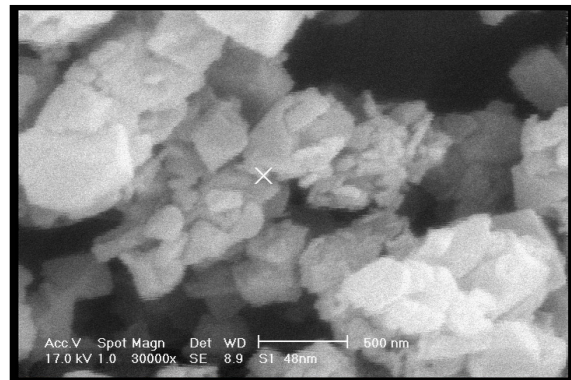
d



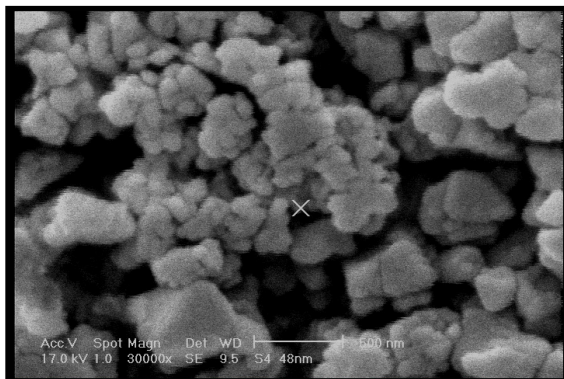
a



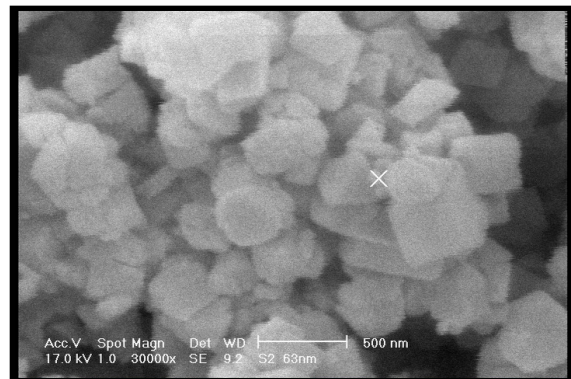
e



b

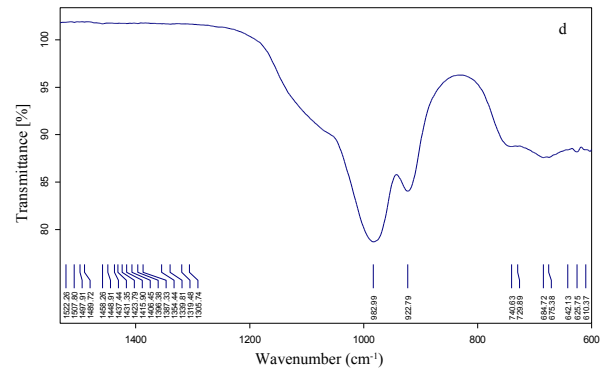
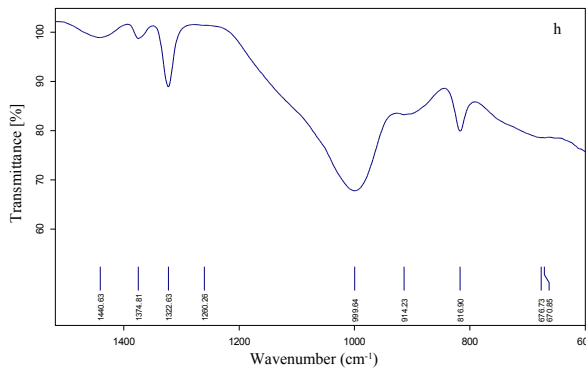
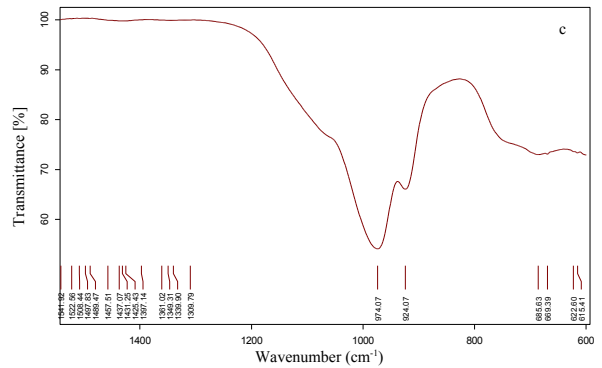
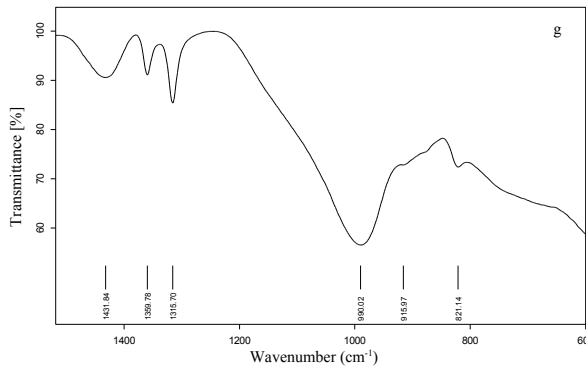
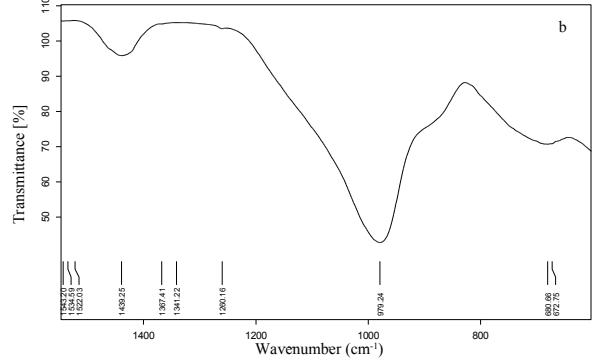
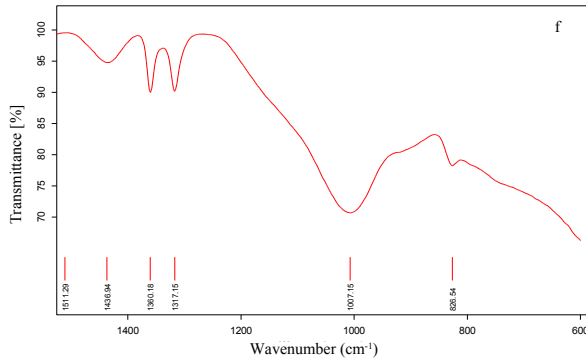
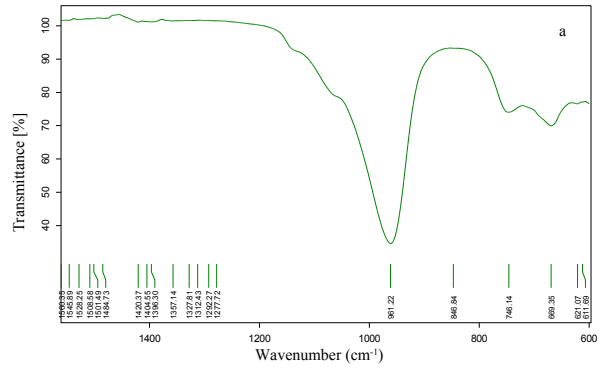
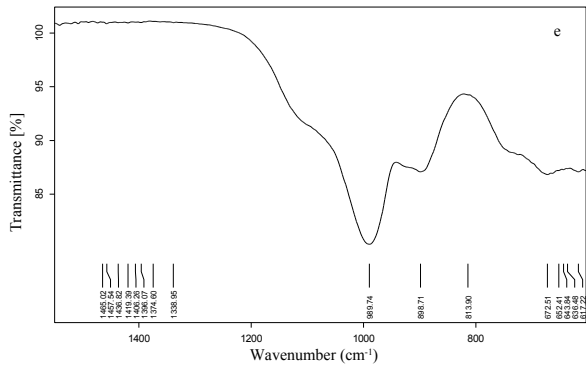


f



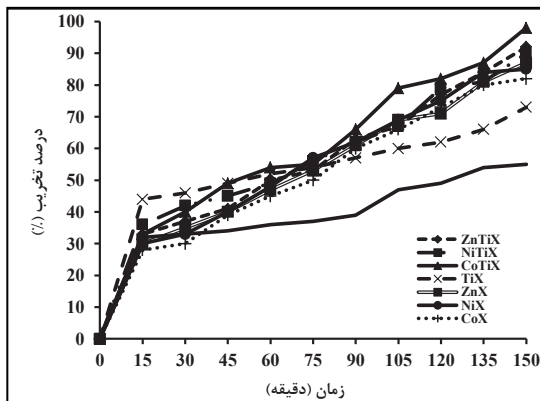
c

شکل ۲ تصویر SEM نمونه‌های تهیه شده (a) NiX، (b) CoX، (c) ZnX، (d) NiTiX، (e) CoTiX و (f) ZnTiX

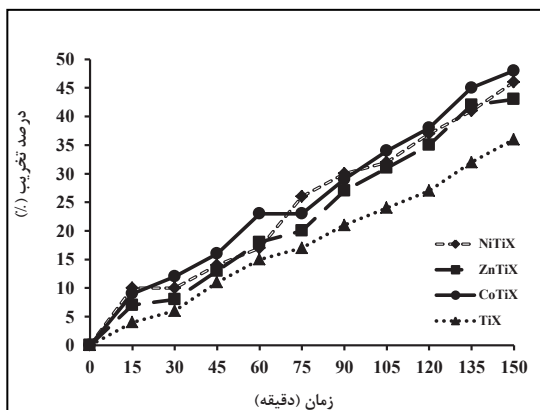


شکل ۳ طیف‌های FT-IR نمونه‌های تهیه شده (a) NaX (b) TiX (c) NiX (d) CoX (e) ZnX (f) NiTiX (g) CoTiX (h) ZnTiX

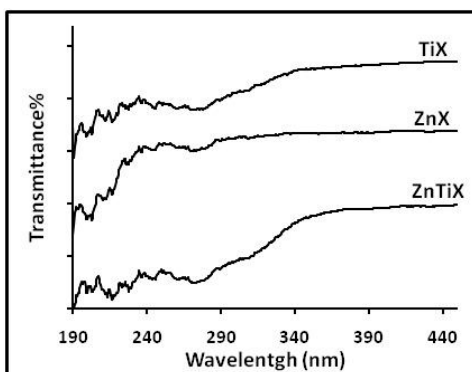
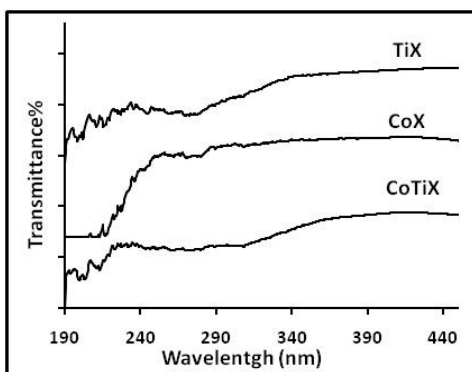
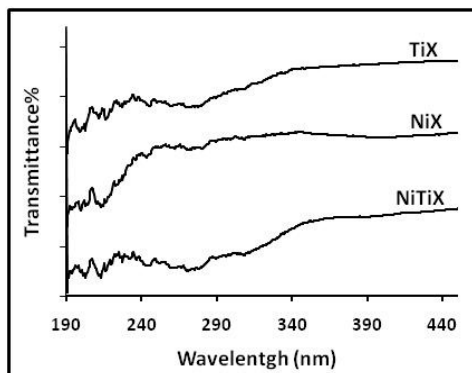
فعالیت فتوکاتالیتیکی نمونه‌های تهیه شده تحت تابش UV برای تخریب نیتروفلن و فنل در مدت ۱۵۰ دقیقه به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که فعالیت فتوکاتالیتیکی CoTiX بیشتر از نمونه‌های دیگر و TiX کمتر از نمونه‌های دیگر است. فعالیت



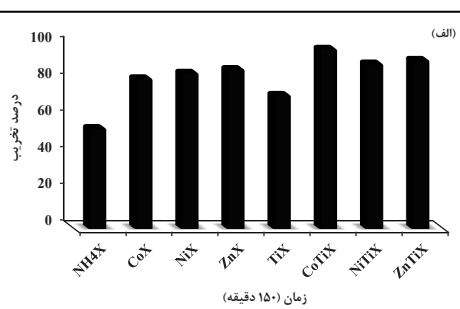
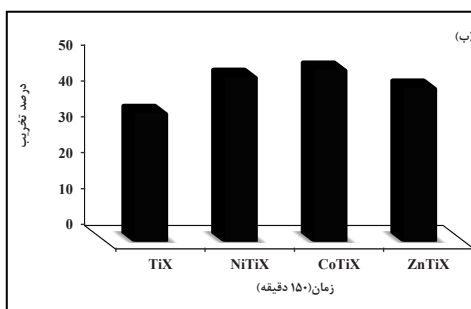
شکل ۵ درصد تخریب نیتروفلن نسبت به زمان در حضور نمونه‌های تهیه شده



شکل ۶ درصد تخریب فنل نسبت به زمان در حضور نمونه‌های تهیه شده



شکل ۴ طیف‌های DRS نمونه‌های تهیه شده



شکل ۷ فعالیت فتوکاتالیتیکی نمونه‌های تهیه شده در تخریب (الف) نیتروفلن و (ب) فنل

درصد بلورینگی به نسبت خوبی برخوردارند. - بررسی طیف سنجی نمونه‌های تهیه شده، نشان دهنده‌ی آن است که Zn، Ni، Co و Ti می‌توانند در موقعیت‌های چهاروجهی و هشت وجهی در زئولیت X جایگزین شوند. - نمونه‌ی حاوی Co و Ti دارای فعالیت فتوکاتالیتیکی بیشتری نسبت به دیگر نمونه‌های تهیه شده در این پژوهش است.

- فعالیت فتوکاتالیتیکی نمونه‌های تهیه شده برای تخریب نیتروفلن بیشتر از تخریب فنل است.

فتوکاتالیتیکی نمونه‌ها با و بدون تیتانیوم در شکل ۷ مقایسه شده است. این مقایسه نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی ۲ نوع فلز فعال‌تر از نمونه حاوی ۱ نوع فلز است. همچنین، فعالیت کاتالیست TiX کمتر از CoX، NiX و ZnX است. این روند را می‌توان به نفوذ تیتانیوم در ساختار زئولیت نسبت داد.

نتیجه گیری

- تهیه زئولیت X حاوی گونه‌های شیمیایی Zn، Ni، Co و Ti امکان پذیر است. این نمونه‌ها در مقایسه با زئولیت X از

مراجع

- [1] Chen, J.P.; Yang, L.; Ng, W.J.; Wang, L.K.; Thong, S-L.; Handbook of Environmental Engineering: Advanced Physicochemical-Treatment Processes. In: Wang, LW.; Hung, Y.T.; Shammass, N.K.; (eds), p 4261, 2006.
- [2] Sherry, H.S.; Handbook of Zeolite Science and Technology. In: Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K; (eds.) Marcel Dekker, p 1007. New York, 2003.
- [3] Glaeser, R.; Weitkamp, J.; Basic Principles in Applied Catalysis. In: Baerns, M (ed) p 161, Springer, NewYork, 2004.
- [4] Tsuneki, H.; Catal. Surv. Asia. 14, 116-123, 2010.
- [5] Fukunaga, T.; Katsuno, H.; Catal. Surv. Asia. 14, 196-102, 2010.
- [6] AbboHanna, S.; Salam-Titinch, J.J.; J. Applied Catalysis A: General, 356, 167-171, 2009.
- [7] Gratzel, M.; Photocatalysis Fundamentals and Applications. In: Serpone, N.; Pelizzetti, E. (eds.) P 123. Wiley, New York, 1989.
- [8] Amereh, E.; Afahar, Sh.; J. Material Chemistry and Physics. 120, 356- 360, 2009.
- [9] Nishimoto, S.I.; Ohtani, B.; Kajiwara, H.; Kagiya, T.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 181, 61, 1985.
- [10] Fox, M.A.; Dulay, M.T.; J. Chem. Rev., 95, 541, 1993.
- [11] Tanaka, K.; Hisanaga, T.; Rivera, A.P.; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. In: Ollis, D.F.; Al-Ekabi, H.; (eds.) P. 169, Elsevier, Amsterdam., 1993.
- [12] Yoneyama, H.; Yamanaka, S.; Haga, S.; J. Phys. Chem. 83, 4833, 1989.
- [13] Zhang, Z.; Wang, C.C.; Zakaria, R.; Ying, J.; J. Phys. Chem. B., 102, 10871, 1998.
- [14] Tsai, S.J.; Cheng, S.; Catal. Today., 33, 227, 1997.
- [15] Sciafani, A.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; J. Phys. Chem. 94, 829, 1990.
- [16] Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R.; J. Phys. Chem. 99, 16655, 1995.
- [17] Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K.; Water Res., 35, 1022, 2001.
- [18] Reddy, E.P.; Davydov, L.; Smirniotis, P.; Appl. Catal. B: Environ., 42, 1, 2003.
- [19] Kuwahara, Y.; Ohmichi, T.; Mori, K.; Katayama, I.; Yamashita, H.; J. Mater Sci., 43, 2407, 2008.
- [20] Noorjahan, M.; Durga Kumari, V.; Subrahmanyam, M.; Boule, P.; J. Appl. Catal. B: Environ., 47, 209-213, 2004.

- [21] Li, G.; Zhao, X.S.; Madhumita B.; Ray., Separation and Purification Technology, 55, 91-97, 2007.
- [22] Liu, X.; Iu, K.K.; Thomas, J.K.; J. Chem. Soc, Faraday Trans., 89, 1816, 1993.
- [23] Anderson, C.; Bard, A.J.; J. Phys. Chem., 99, 9822, 1995.
- [24] Matsuoka, M.; Anpo, M.; J. Photo chem. Photobiol. Re., 3, 225, 2003.
- [25] Yamashita, H.; Anpo, M.; Solid State Mater. Sci., 74, 71, 2003.
- [26] Phonthamachai, N.; Kirssanasarancee, M.; Gulari, E.; Jamieson, A.M.; Wongkasemjit, S.; Mater. Chem. Phys., 97, 458, 2006.
- [27] Liu, X.; Iu, K.K.; Thomas, J.K.; Chem. Phys. Lett., 195, 163, 1992.
- [28] Beattie, I.R.; Faecett, V.; J. Chem. Soc. A., 1, 583, 1967.
- [29] Chen, H.; Matsumoto, A.; Nishimiya, N.; Tsutsumi, K.; Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 157, 295, 1999.
- [30] Huang, M.; Xu, C.; Wu, Z.; Huang, Y.; Lin, J.; Wu, J.; J. Dyes and Pigments, 77, 327-334, 2008.
- [31] Schoeman, B.J.; Stert, J.; Zhang, G.; J. Chem. Commun., 22, 2259, 1995.
- [32] Gange, Li.; and et al.: Material Chemistry and Physics. 71, 95-201, 2001.
- [33] Dupry, E.; Beaunier, P.; Springuel-Huet, M.A.; Bozon-Verduraz, F.; Fraissard, J.; Manoli, J.M.; Brégeault, J.M.; J. Catalysis, 165, 22-32, 1997.
- [34] Vos, D.E.De.; Feijen, E.J.P.; Schoonhey, R.A.; Jacobs, P.A.; J. Am. Chem. Soc., 116, 4746, 1994.
- [35] Serrano, D.P.; Uguina, M.A.; Ovejero, G.; Van Grieken, R.; Camacho, M.; Microporous Materials, 7, 309-321, 1996.
- [36] Dhananjay, P.; Sabde Sooryakant Hegde, G.; Mohan-Dongare, K.; J. materials chemistry, 10, 1365-1370, 2000.
- [37] D 5357-03 ASTM Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite Sodium A by X-ray Diffraction, 2003.

Preparation, characterization and photocatalytic investigation of nano-titania encapsulated zeolite X containing nickel, cobalt and zinc

H.R. Aghabozorg^{1,*} and H. Amir-Moghadam²

1. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Catalysis and Nanotechnology Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
2. MSc in Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University of Tehran North Branch, Tehran, Iran

Received: October 2012, Revised: November 2012, Accepted: November 2012

Abstract: In this research, titania nanoparticles were encapsulated into the prepared zeolite NiX, CoX and ZnX using ammonium titanyl oxalate monohydrate as a source of titanium. The zeolite MX (M=Ni, Co, Zn) was obtained via mixing of as prepared zeolite NH₄X with M(NO₃)₂ solution. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Morphology of the samples was studied by scanning electron microscope (SEM). The results indicate that the crystallization percentages of these samples are relatively high compare to zeolite NaX; and Ni, Co, Zn and Ti can be replaced in zeolite X in the octahedral and tetrahedral positions. The photocatalytic behaviors of the prepared samples were studied in decomposition of nitrophenol and phenol under UV irradiation. The obtained results showed that the photocatalytic activity of CoTiX nanoparticles was higher than the other samples and the the percentage of nitrophenol decomposition in the presence of CoTiX was more than that of phenol.

Keywords: Photocatalyst, TiO₂, ZeoliteX, Nitrophenol, Phenol