

سنتر فوتوکاتالیست تنگستات نیکل ساختار از روش پلیول

اصغر کاظم زاده^{۱*}، فروزش گودرزی^۱، آروین اسکندری^۱

^۱دانشیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی‌ها

^۱کارشناس ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی‌ها

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۳/۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۱/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۱/۲۹

چکیده در این تحقیق نانو بلورهای $NiWO_4$ در محیط پلیمری و در دمای پایین برای اولین بار سنتز شدند. واکنش تشکیل بین نیکل کلرید و تنگستات سدیم در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۰ ساعت در اتیلن گلیکول انجام شد. ذرات بلورینه شده تنگستات نیکل پس از عملیات حرارتی در ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت حاصل گردیدند. آنالیز حرارتی (TG/DTA) برای بررسی رفتار این ماده تحت حرارت انجام شد. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نیز نشان داد که بهترین دمای کلسیناسیون ۵۰۰ درجه سانتیگراد بوده و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روشی (SEM) تصاویر نانو ذرات تنگستات نیکل تهیه شدند. از روش ریتولد، اندازه متوسط بلورهای $NiWO_4$ ۱۷ نانو متر محاسبه گردید و متوسط اندازه ذرات ۵۰ نانو متر نیز از تصاویر TEM تخمین زده شد. بیشترین سطح ویژه برای نمونه عملیات حرارتی شده در ۱۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از BET، ۱۰۵ متر مربع بر گرم بدست آمد. مطالعه جذب طیف نوری در محدوده طول موج ۳۵۰ تا ۵۰۰ نانو متر نشان داد که گاف انرژی این ماده ۳/۴۱ الکترون ولت و ۳/۲۵ الکترون ولت به ترتیب برای قبل و بعد از کلسینه شدن است. جهت بررسی خواص فوتوکاتالیستی از متیلن بلو استفاده گردید و محلول در معرض تابش نور UV با توان ۱۲ وات به مدت ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت قرار گرفت. خاصیت رنگ زدایی و فوتوکاتالیستی این ماده مطلوب بود.

واژه‌های کلیدی: نانو بلور، گاف انرژی، فوتوکاتالیست.

Nano Crystallites of Nickel Tungstate photocatalyst synthesized Via Polyol Method

A. Kazemzadeh^{1*}, F. Goodarzi¹ and A. Eskandari¹

¹Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

Abstract $NiWO_4$ nano crystallite was synthesized in low-temperature in polymer media for the first time. The formation reaction between nickel chloride and sodium tungstate occurred at 180 °C for 10 hours in ethylene glycol. Crystallized $NiWO_4$ particles were successfully obtained after calcination at 500 °C for 4 hours. Thermal analysis (TG/DTA) was used to understand the behavior of nickel tungstate under Heat treatment. X-ray powder diffraction (XRD) results showed that the best calcinating temperature was 500°C, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were carried out to show nano sized nickel tungstate crystallites. The crystallite size of this metal tungstate was 17 nm by rietveld calculation with particle size of less than 50 nm according to the TEM images. The study of optical absorption spectrum in the wavelength range 350–500 nm showed the presence of direct band gaps to be 3.41 eV and 3.25 eV before and after calcination, respectively. The largest surface area obtained from the powders heat treated at 100°C was to be 105 m²/gr. Photocatalytic test was carried out using methylene blue and by exposing the solution to UV radiation (12 watt) for 1,2 and 3 hours. The obtained results showed satisfying photocatalytic and decolorization properties of $NiWO_4$.

Keyword: Nano crystallite, Band gap, Photocatalytic.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، کد پستی: ۳۷۷۷-۱۴۱۵۵

تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: - پیام‌نگار: asg642001@yahoo.com

۱- مقدمه

مطلوب صورت پذیرد. در این فرآیند، ۰/۰۰۱ مول نیکل کلرید در اتیلن گلیکول حل شده، به هم زده می شود و سپس تنگستات سدیم به مقدار اضافی به محلول اضافه گردید. سیستم حاصل تحت هم‌زدن مکانیکی قرار گرفت تا پودرها کاملاً حل شوند. در ادامه، محلول در یک ظرف اتوکلاو ریخته شد به طوری که ۸۰٪ حجم ظرف (۶۴ میلی‌لیتر) پر گردید و درب آن محکم بسته شد. اتوکلاو به مدت ۱۰ ساعت در دمای 180°C در گرم‌کن قرار گرفت و سپس تا دمای اتاق سرد شد. رسوب‌های تشکیل شده جمع آوری، شسته و سانتریفیوژ شدند تا اتیلن گلیکول اضافی و نمک‌های جانبی حذف شوند. پودر نهایی پس چندین بار شستشو با آب و الکل در دمای 50°C درجه سانتریگراد به مدت ۲ ساعت خشک شد و سپس در دماهای 100°C و 300°C و 500°C درجه سانتریگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

الگوی پراش اشعه ایکس پودر NiWO_4 با استفاده از دستگاه Unisantis XMD-300 مجهز به منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ تهیه شد. اندازه بلور متوسط با بکارگیری آنالیز ریتولد که یک تکنیک مناسب برای تعیین ساختار بلورینگی با استفاده از داده‌های پراش نمونه است محاسبه گردید. با استفاده از آنالیز حرارتی TG و DTA در اتمسفر هوا و سرعت حرارت دهی 5°C در دقیقه تا 700°C نیز پودر از نظر حرارتی مشخصه سازی شد. سطح ویژه پودر با استفاده از $0/037$ گرم از نمونه قبل و بعد از کلسینه کردن با استفاده از آنالیز BET تعیین گردید. اندازه ذرات و مورفولوژی نمونه با بکارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-S360) (cambridge) و عبوری (TEM-CM200) تعیین و آشکار گردیدند. طیف حاصل شده از آنالیز طیف نگاری UV-نور مرئی با استفاده از دستگاه (UV-Lambda25) در محدوده طول موج $190-1100$ نانومتر نیز شکاف انرژی NiWO_4 قبل و بعد از کلسینه کردن بدست آورده شد.

متیلن بلو (MB) برای ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی NiWO_4 استفاده شد. $0/006$ گرم از فوتوکاتالیست در 3 میلی‌لیتر محلول رنگی با غلظت مشخص $0/007$ میکرو مولار

اخیراً سنتز نمک‌های فلزی تنگستن برای کاربرد در زمینه‌های ابزارهای میکروویو، سلول‌های سوختی، فوتو آندها، فوتوکاتالیست‌ها و ذخیره اطلاعات مرکز توجه محققین بوده‌اند [۱-۳]. اما علی‌رغم کاربردهای بالقوه این مواد، تحقیقات اندکی برای سنتز و بررسی خواص فوتوکاتالیستی آنها انجام شده است. در میان خانواده نمک‌های فلزی تنگستن نیز کمترین مطالعه روی تنگستات نیکل (NiWO_4) که کاربرد های فوتوکاتالیستی، حسگر رطوبت و دی الکتریکی دارد انجام گردیده است [۴-۷]. NiWO_4 ساختار مونوکلینیک داشته که از اکسیژن‌هایی که به صورت شش وجهی فشرده شده‌اند و دارای یون‌های تنگستن و نیکل در مکان های هشت وجهی هستند تشکیل شده است [۵]. روش های مختلفی برای سنتز نمک‌های فلزی تنگستن با اندازه‌های نانو متری و کنترل شده بکار برده شده‌اند از جمله: روش سونو شیمیایی [۸، ۹]، روش مکانیکی شیمیایی [۶]، روش میکروویو [۱۰] و روش نمک مذاب [۴]. از میان این روش‌ها، سنتز بر پایه محلول پلیمری که پیلول نام گرفته است منجر به تشکیل ذرات همگن‌تری می‌شود. در این فرآیند، مواد در محیط پلی الکلی مثل اتیلن گلیکول واکنش داده و نانو ذرات تشکیل می‌شوند [۱۱].

در این تحقیق، نتایج حاصل از مشخصه‌سازی تنگستات نیکل سنتز شده از روش پیلول در دمای پایین و نیز خواص فوتوکاتالیستی آن برای رنگ‌زدایی متیلن بلو گزارش خواهد شد. مواد اولیه استفاده شده شامل نیکل کلرید و سدیم تنگستات می‌باشند که در اتیلن گلیکول واکنش می‌دهند تا تنگستات نیکل نانو ساختار تشکیل شود.

۲- نحوه آزمایش

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و Na_2WO_4 به عنوان مواد اولیه برای سنتز تنگستات نیکل استفاده شدند. مقادیر مناسبی از مواد در اتیلن گلیکول حل شده و سپس در اتوکلاو قرار گرفتند تا در دمای 180°C و تحت فشار ایجاد شده توسط خود مواد واکنش

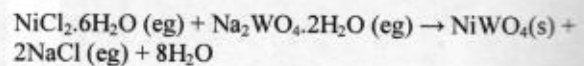
همانطور که می‌توان دید، در پایین‌ترین دمای کلسینه کردن (100°C) پیک‌های مشخصه پهن بوده که می‌تواند به علت آمورف بودن ساختار یا اندازه بلورهای خیلی ریز کمتر از 10 نانومتر باشد. همچنین واضح است که با افزایش دمای کلسینه شدن، پیک‌ها تیزتر شده و شدت آنها افزایش می‌یابد. آنالیز ریتولد بر اساس الگوی XRD تأیید می‌کند که ساختار بلورینگی نمونه‌ها مونوکلینیک است و اندازه بلورها برای نمونه کلسینه شده در دمای 500°C به‌طور متوسط 17 نانومتر محاسبه گردید.

تصاویر حاصل از SEM و TEM نانو ذرات تنگستات نیکل نیز به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده‌اند. نانو ذرات به هم چسبیده‌ای که تقریباً کروی شکل هستند در تصاویر SEM تهیه شده قابل مشاهده می‌باشند. در تصویر ۲-الف ذرات به صورت آگلومره قابل مشاهده هستند و در تصویر ۲-ب با بزرگنمایی بالاتر آشکار است که هر ذره بزرگ شامل ذرات کوچکتری با اندازه کمتر از 100 نانومتر می‌باشد.

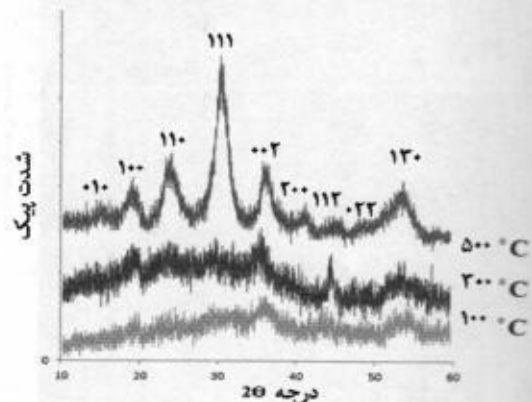
در آب ریخته شد. محفظه فوتوکاتالیستی مجهز به لامپ جیوه‌ای 12 وات بود که محلول پس از قرار گرفتن در محیط تاریک به مدت 24 ساعت در آن محفظه قرار گرفت. دوره‌های آزمایش 60 دقیقه‌ای بوده که پس از هر دوره در معرض نور UV قرار گرفتن، پودر NiWO_4 از محلول حذف شد. در پایان طیف‌های نور عبوری از محلول در محدوده $200-1000$ نانومتر در شرایط محیطی ضبط گردید تا میزان رنگ‌زدایی این فوتوکاتالیست بررسی شود.

۳- نتایج و بحث

واکنش پیشنهادی برای تشکیل تنگستات نیکل در این کار به شرح زیر است:



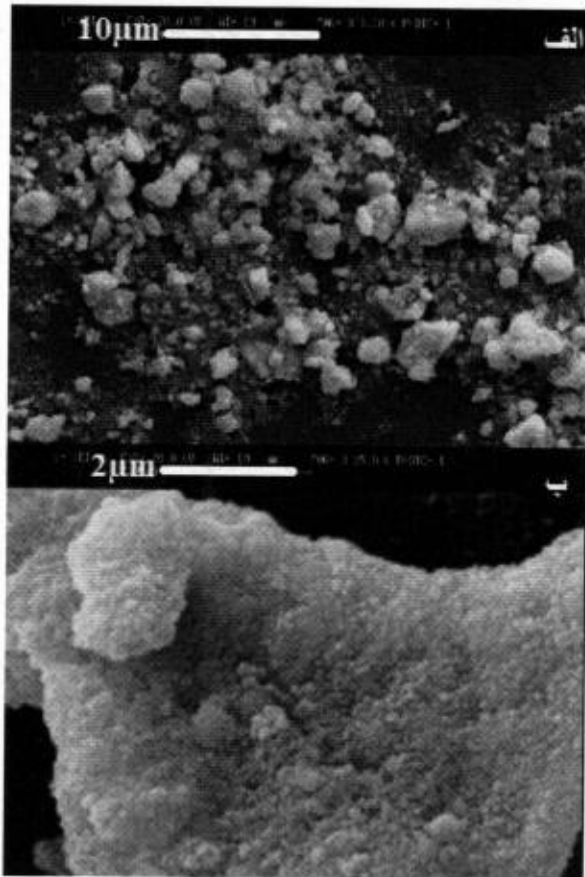
که (eg) نمایشگر محیط اتیلن گلیکول است. ساختار بلورینگی نمونه‌های سنتز شده از طریق پراش XRD مشخصه‌سازی شد. شکل ۱ نمایشگر الگوی XRD برای پودرهای تنگستات نیکل است که در دماهای 100 ، 300 و 500 درجه سانتیگراد به مدت 4 ساعت عملیات حرارتی شده‌اند. بر اساس الگوی XRD می‌توان نتیجه گرفت که واکنش تکمیل شدن و ماده حاصل شده تنگستات نیکل می‌باشد.



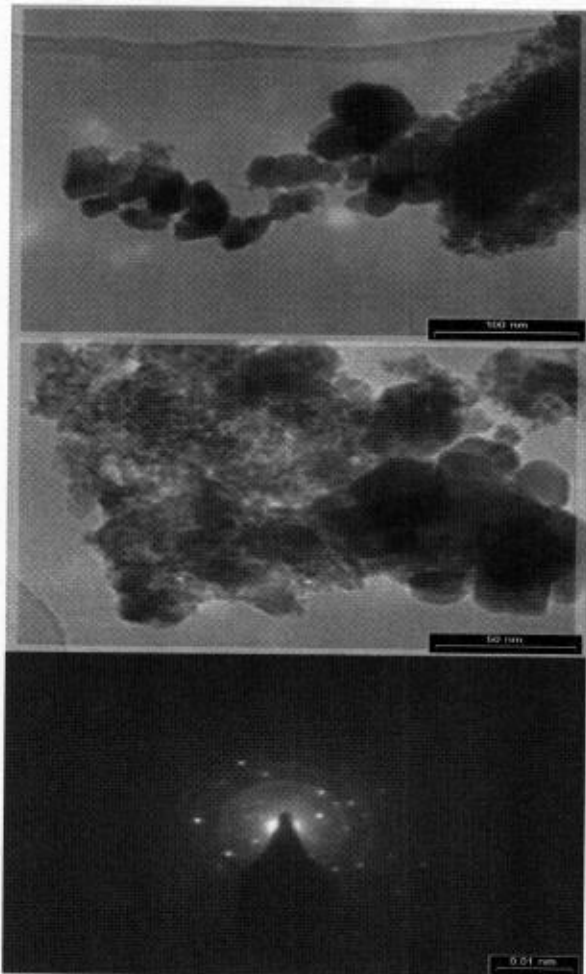
شکل ۱. پراش اشعه ایکس نمونه‌های کلسینه شده در 100 ، 300 و 500°C

$$\alpha_{hv} = B (hv - E_g)^n \quad (\text{معادله ۱})$$

که α ثابت جذب مواد، h ثابت پلانک، ν فرکانس تابش، B یک ثابت، E_g انرژی شکاف انرژی و n نیز بستگی به نوع عبوری دارد. مقدار n برای عبور های مستقیم ۰/۵ بوده که شکاف انرژی مستقیم قبل و بعد از کلسینه شدن $NiWO_4$ را بر همین اساس و با استفاده از نمودار شکل ۴ بدست آورده شدند. این شکل نمودار $(\alpha_{hv})^2$ بر حسب (hv) برای نمونه ها را نشان می دهد. وقتی ضرایب جذب صفر می باشند، مقادیر بدست آمده از برون یابی روی محور انرژی مقدار شکاف انرژی مستقیم هستند که به ترتیب ۳/۴۱ و ۳/۲۵ الکترون ولت برای نمونه قبل و بعد از کلسینه شدن می باشند.



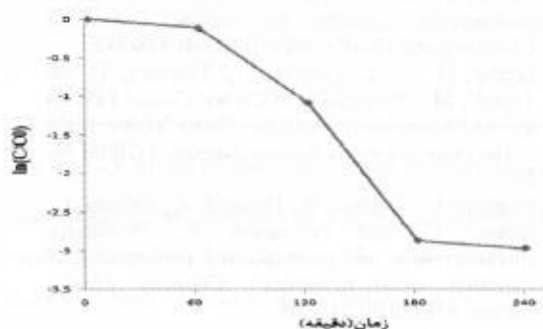
شکل ۲. تصاویر SEM نانو ذرات تنگستات نیکل



شکل ۳. تصاویر TEM نانو ذرات تنگستات نیکل و تصویر SAED آنها.

برای دقت بیشتر و تمرکز روی مورفولوژی ذرات تصاویر TEM آنها بررسی شد که نشان داد اندازه ذرات محدوده گسترده ای دارد و ذرات ریز و درشت در شکل قابل رؤیت هستند. مورفولوژی ذرات ریز کروی به نظر می رسد اما مورفولوژی ذرات درشت تر شش وجهی و حتی چهار وجهی می باشد. این تصاویر تأیید می کند که اندازه ذرات نمونه در محدوده ۱۰ تا ۳۰ نانومتر می باشد. شکل الگوی پراش منطقه ای الکترون (SAED) نیز در انتهای شکل ۳ آورده شده است که نشان می دهد نانو ذرات $NiWO_4$ که در دمای $500^\circ C$ کلسینه شده اند بلورینه شده اند. این الگو شامل یک سری نقاط گسسته است که نمایشگر بلورینگی ها می باشد. برای ارزیابی شکاف انرژی مواد سنتز شده از طیف های جذب UV-نور مرئی ثبت شدند و بر اساس معادله ۱ نمودارها رسم و شکاف انرژی بدست آورده شد.

در نمودار رنگ زدایی بر حسب زمان (شکل ۵) می‌توان مشاهده کرد NiWO_4 فعالیت فوتوکاتالیستی خوبی برای رنگ زدایی متیلن بلو داشته و پس از ۲۴۰ دقیقه تا ۹۵٪ بازده داشته است. از شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که از آنجا که نمودار خطی نیست سرعت واکنش درجه اول نبوده و نیز با تشکیل محصولات میانی و جذب آنها روی سطح فوتوکاتالیست، سرعت واکنش با مرور زمان کاهش می‌یابد.



شکل ۶ سرعت رنگ‌زدایی MB بر حسب زمان.

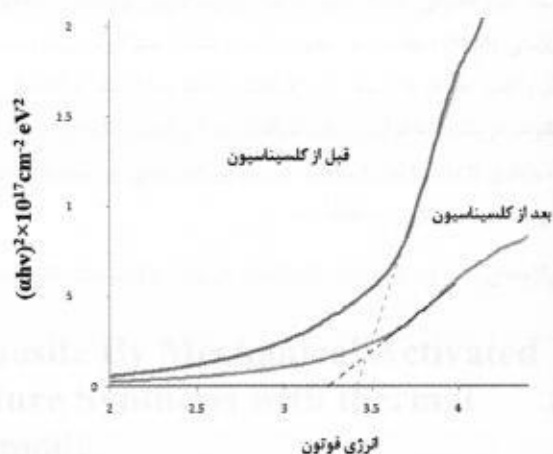
۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، نانو بلورهای تنگستات نیکل در محیط اتیلن گلیکول در دمای 180°C سنتز شدند تا فعالیت فوتوکاتالیستی این ماده برای حذف مواد رنگی آلی (متیلن بلو به عنوان نمونه استفاده شد) از آب بررسی گردد. اندازه متوسط بلورها ۱۷ نانومتر بود. همچنین دمای بهینه کلسینه کردن 500°C و مدت زمان ۴ ساعت تعیین شد تا پودرهای سنتز شده بلورینه شوند. شکاف انرژی مستقیم ۳/۲۵ الکترون ولت حاصل شد و این ماده فعالیت فوتوکاتالیستی خوبی نیز به عنوان یک فوتوکاتالیست جدید نشان داد.

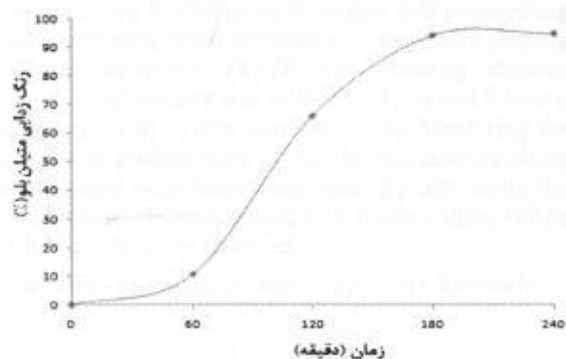
مراجع

1. Kumar, G. B., Sivaiah, K. and Buddhudu, S., "Synthesis and characterization of ZnWO_4 ceramic powder", *Ceramics International*. 36 (2010) 199-202.
2. Mancheva, M. N., Jordanova, R. S., Klissurski, D. G., Tyuliev, G. T. and Kunev, B. N., "Direct Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline NiWO_4 ", *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 1101-1104.

با بکارگیری تست BET سطح ویژه برای دو نمونه یکی قبل و دیگری بعد از کلسینه کردن در دمای 500°C به مدت ۵ ساعت بدست آورده شد که به ترتیب $105/39$ متر مربع بر گرم و $34/37$ متر مربع بر گرم تعیین شدند. دلیل این کاهش سطح ویژه می‌تواند به هم پیوستن ذرات و نیز رشد ذرات و درشت تر شدن آنها در دمای بالا باشد. فعالیت فوتوکاتالیستی NiWO_4 برای رنگ‌زدایی MB بررسی شد. ابتدا محلول‌ها در حضور فوتوکاتالیست در تاریکی قرار گرفتند تا فرآیندهای جذب و واجذب به تعادل برسند. رفتار رنگ زدایی از MB در شکل ۵ و سرعت رنگ زدایی در شکل ۶ رسم شده‌اند.



شکل ۴. شکاف انرژی مستقیم پودر سنتز شده قبل و بعد از کلسینه کردن



شکل ۵. نمودار رنگ‌زدایی از MB بر حسب زمان.

3. Oliveira, A. L. M. d., Ferreira, J. M., Silva, M. r. R. S., Souza, S. C. d., Vieira, F. T. G., Longo, E., Souza, A. G. and Santos, I. d. M. G., "Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO₄ and ZnWO₄", *J Therm Anal Calorim.* 97 (2009) 167-172.
4. Pandey, P. K., Bhave, N. S. and Kharat, R. B., "Structural, optical, electrical and photovoltaic electrochemical characterization of spray deposited NiWO₄ thin films", *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 4659-4664.
5. Klopogge, J. T., Weier, M. L., Duong, L. V. and Frost, R. L., "Microwave assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals: ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite", *Materials Chemistry and Physics.* 88(2-3) (2004) 438-443.
6. Ghafar, H. H. A., Inagaki, M., Tsumura, T. and Toyoda, M., "Preparation of Carbon Coated FeWO₄ and its Photocatalytic Activity Under Visible Light", *The Open Materials Science Journal.* 2 (2008) 56-59.
7. Montini, T., Gombac, V., Hameed, A., Felisari, L., Adami, G. and Fornasiero, P., "Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates", *Chemical Physics Letters.* 498 (2010) 113-119.
8. Song, Z., Ma, J., Sun, H., Wang, W., Sun, Y., Sun, L., Liu, Z. and Gao, C., "Synthesis of NiWO₄ nanoparticles in low-temperature molten salt medium", *Ceramics International.* 35 (2009) 2675-2678.
9. Kuzmin, A., Purans, J., Kalendarev, R., Pailharey, D. and Mathey, Y., "XAS, XRD, AFM and Raman studies of nickel tungstate electrochromic thin films", *Electrochimica Acta.* 46 (2001) 2233-2236.
10. GENG, J., ZHANG, J.-R., HONG, J.-M. and ZHU, J.-J., "Sonochemical Synthesis Of PbWO₄ Nanoparticles", *International Journal Of Modern Physics B.* 19 (2005) 2734-2739.
11. Titipun, T., Anukorn, P. and Somchai, T., "Characterization of MeWO₄ (Me=Ba, Sr and Ca) nanocrystallines prepared by sonochemical method", *Applied surface science.* 254 (2008) 7581-7585.