

ساخت ممبران تیتانیایی نانو ساختار و بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی آن

علی عالم^۱، حسین سرپولکی^۲

تاریخ دریافت مقاله:

۱۳۸۷/۴/۲۹

تاریخ پذیرش مقاله:

۱۳۸۷/۷/۷

چکیده:

در این تحقیق عوامل موثر بر ساخت و خاصیت فوتوکاتالیستی ممبران تیتانیایی بر روی زیرپایه آلومینایی مورد بررسی قرار گرفته است. سل تیتانیا به روش سل - ژل ساخته شد و روش غوطه‌وری به منظور لایه‌نشانی به کار گرفته شد. میانگین اندازه ذرات موجود در سل کلوئیدی با استفاده تکنیک تفرق بیم لیزر، برابر $55/6$ nm روبرشی، نشان می‌دهد ضخامت ممبران برابر 930 نانومتر می‌باشد. بررسی‌های بیشتر در این ضخامت نشان دهنده ممبران عاری از ترک و دارای ریزساختاری هموزن می‌باشد؛ این امر بیانگر بهینه بودن شرایط ساخت ممبران است. خاصیت فوتوکاتالیستی ممبران نیز از طریق تجزیه متیل اورنج در مجاورت تابش فرابنفش در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد و مقدار 27 درصد برای زمان 9 ساعت تابش حاصل گردید. عوامل موثر بر خاصیت فوتوکاتالیستی ممبران از جمله زمان و دمای کلسیناسیون نیز مورد تحلیل و بررسی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی:

تیتانیا، ممبران، خاصیت فوتوکاتالیستی

(۱) دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مواد، گروه سرامیک، کارشناس ارشد، مهندسی مواد، سرامیک alialem59@gmail.com
(۲) دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مواد، گروه سرامیک، دانشیار، مهندسی مواد، سرامیک.

مقدمه

بسیاری از مواد آلی که امروزه در صنایع مختلف و همچنین کشاورزی به صورت متداول مورد استفاده قرار می‌گیرند سبب آلوده شدن محیط زیست می‌گردند. جهت تصفیه و جداسازی این مواد از روش‌هایی مانند سوزاندن، انعقاد/ رسوب، جذب، جداسازی توسط ممبران و تبخیر می‌توان بهره جست [۱]. روش جداسازی توسط ممبران‌ها امروزه به عنوان یک روش جدید به منظور تصفیه و استفاده مجدد از پساب‌ها و فاضلاب‌ها مطرح می‌باشد که برتری‌های زیادی نسبت به سایر روش‌های متداول جداسازی دارد؛ این مزایا شامل کاهش هزینه انرژی مصرفی، امکان بازیافت مواد، کاهش اثرات زیست محیطی، امکان جداسازی انتخابی مواد و امکان ترکیب با فرآیندهای دیگر می‌باشند [۲،۳].

در میان انواع مختلف ممبران‌ها، ممبران‌های سرامیکی به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، استحکام مکانیکی زیاد، طول عمر زیاد و نفوذپذیری بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۴،۵]. آلومینا، زیرکونیا و تیتانیا مهمترین مواد سرامیکی می‌باشند که در ساخت ممبران‌های سرامیکی به کار می‌روند. در این میان تیتانیا به دلیل خواص منحصر به فرد خود اهمیت ویژه‌ای داشته؛ این ماده علاوه بر خنثایی، دارا بودن فلاکس بالای فاز مایع، مقاوت شیمیایی و مکانیکی بالا و غیر سمی بودن، دارای خاصیت فوتوکاتالیستی نیز می‌باشد [۶،۷]. لازم به ذکر است که در میان مواد فوتوکاتالیست، تیتانیا به عنوان یک فوتوکاتالیست ایده‌آل مطرح است که دلیل آن، انرژی متوسط نوار ممنوعه، غیرسمی بودن، سطح مخصوص بالا، خاصیت فوتوکاتیوتیه بالا، پایداری شیمیایی و فوتوشیمیایی بالا، هزینه کم و قابلیت بازیافت مجدد آن می‌باشد [۸،۹]. هدف اصلی فرآیند فوتوکاتالیستی، تجزیه ترکیباتی آلی بوده که برای انسان و محیط زیست مضر می‌باشند. این خاصیت سبب می‌گردد که ماده تحت تابش در اثر جذب نور با طوج موج مطلوب، گونه‌های فعالی تولید نماید که توانایی اکسید نمودن کامل ترکیبات آلی را دارا هستند. در نتیجه با ساخت ممبران‌های تیتانیایی امکان ترکیب فرآیندهای جداسازی ممبرانی با فرآیند فوتوکاتالیستی مهیا می‌گردد. تجزیه فوتوکاتالیستی گونه‌های آلی از مهمترین کاربردهای ممبران‌های تیتانیایی می‌باشد [۱۰]. فرآیند فوتوکاتالیستی یک فرآیند بی‌ضرر و اقتصادی بوده که قادر به جایگزینی بسیاری از روش‌های رایج گندزدایی می‌باشد؛ روش‌هایی چون به کارگیری ازن، کلر، تابش شدید UV-C که خطرناک بوده و اغلب باعث تولید محصولات فرعی زیستی و مضر می‌گردد. این در حالی است که در فرآیند فوتوکاتالیستی، ترکیبات آلی به محصولاتی چون آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شوند.

فعالیت‌های تجربی

ساخت ممبران

۱) ساخت زیرپایه: ساخت زیرپایه‌ها به وسیله پرس پودر آلومینای گرانوله KMS-92 محصول شرکت مارتینزورک^۱ انجام گرفت. این پودر آماده برای پرس بوده و مشخصات آن در جدول (۱) نشان داده شده است. نمونه‌ها تحت فشار ۳۱ MPa پرس شدند. قطر نمونه‌ها در حدود ۱/۵ cm و ضخامت آنها در حدود ۲ mm بود. زیرپایه‌های خام در دمای ۱۳۵۰ °C به مدت ۱ ساعت زینتر شدند.

جدول (۱): مشخصات پودر گرانوله KMS-92

درصد	مواد تشکیل دهنده
۹۲	Al ₂ O ₃
۲/۵	CaO
۳/۶	SiO ₂
۱/۵	MgO

۲) ساخت لایه تیتانیایی: مواد اولیه مصرفی در ساخت سل کلئیدی تیتانیا عبارتند از: تترا ایزوپروپیل اورتوتیتانات (۸۲۱۸۹۵ Merck) به عنوان آلکوکسید فلزی تیتانیا، ایزوپروپانول (۱۰۹۶۳۴، Merck) به عنوان حلال، هیدروکسی پروپیل سلولز^۲ (۴۳۵۰۰۷، Aldrich) و پلی وینیل الکل^۳ (۸۲۱۰۳۸، Merck) به عنوان افزودنی‌های آلی، اسید نیتریک (۱۰۰۴۴۳، Merck) به عنوان ممانعت کننده و آب مقطر. ابتدا محلول آلکوکسید فلزی در ایزوپروپانول با غلظت ۰/۴ مول بر دسی متر مکعب ساخته گردید و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس محلول دوم شامل آب در ایزوپروپانول با غلظت ۴/۵ مول بر دسی متر مکعب تهیه گردید. در ادامه با افزودن محلول اول (حاوی آلکوکسید) به محلول دوم (حاوی آب) و انجام فرآیند هیدرولیز، سوسپانسیون Ti(OH)₄ تهیه شد. رسوب حاصله ابتدا توسط صافی جمع‌آوری و سپس توسط آب مقطر شست و شو گردید. رقیق کردن رسوب Ti(OH)₄ حاصله توسط آب مقطر گام بعدی بود. سپس سل ابتدا توسط اسید نیتریک لخته‌زدایی گردید و به منظور تکمیل فرآیند لخته‌زدایی به مدت ۷۵ دقیقه در دمای ۴۵ تا ۵۰ °C در حین به هم خوردن حرارت داده شد. در ادامه پس از قرار دادن سل به مدت ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک، افزودنی‌های آلی مذکور که قبلاً

1) Martinswerk
2) HPC
3) PVA



محلول آبی آنها با غلظت‌های $0/35 \text{ gr}/100\text{cm}^3$ و $0/1 \text{ gr}/100\text{cm}^3$ به ترتیب برای هیدروکسی پروپیل سلولز و پلی وینیل الکل ساخته شده بودند به آن افزوده شدند. در آخر نیز سل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط کهنه گردید. پس از تهیه سل مناسب، عملیات پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری^۱ بر روی زیرپایه‌ها انجام شد. برای این منظور تنها یک طرف زیرپایه با سل تماس داده شد و پس از طی زمان مورد نظر، نمونه از سل خارج می‌گردید. پس از پوشش‌دهی، لایه به همراه زیرپایه به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط کهنه^۲ گردید؛ فرآیند خشک کردن لایه به مدت ۱ ساعت در دمای 30°C و ۳ ساعت در دمای 40°C انجام شد و سپس لایه‌ها با نرخ $10^\circ\text{C}/\text{hr}$ در دمای 450°C درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت زینتر شدند.

تعیین خواص لایه

(۱) تعیین خواص لایه کلئیدی تیتانیا: اندازه ذرات سل کلئیدی توسط تکنیک تفرق بیم لیزر (Malvern UK, 3000HSA) تعیین شد. به منظور تعیین اندازه حفره ممبران از روش جذب گاز نیتروژن استفاده شد. برای بررسی‌های مورفولوژیکی از سطح مقطع لایه ایجاد شده بر روی زیرپایه از میکروسکوپ الکترونی روبشی (PhillipsXL30) و (Cambridge S-360) استفاده گردید.

(۲) تعیین خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا: این آزمایش توسط محفظه ساخته شده و لامپ UV ($\lambda = 360 - 415 \text{ nm}$) (Osram) انجام گردید. مقدار 20 cc محلول آبی متیل اورنج با غلظت $5/2 \text{ mg}/\text{l}$ درون یک بشر ریخته شد و ممبران تیتانیایی نیز درون بشر قرار گرفت. بشر برای زمان‌های مشخص ۳، ۶ و ۹ ساعت، در درون محفظه در مقابل تابش فرابنفش قرار گرفت. در ادامه و پس از اتمام تابش، محلول از درون بشر خارج گردید و غلظت آن توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین شد.

نتایج و بحث

(۱) سل کلئیدی تیتانیا: همانطور که می‌دانید سل‌های کلئیدی در فرآیند سل-ژل، سوسپانسیون‌های بر پایه آب هستند. در ساخت بهینه سل کلئیدی علاوه بر نوع پیش ماده و حلال مصرفی، عواملی چون pH سل، دمای لخته‌زدایی، زمان لخته-

1) Dip coating
2) Age

(۳) طول موج تابش فرابنفش

زدایی و مقدار و نحوه به کارگیری افزودنی‌های آلی نیز بسیار حائز اهمیت هستند. شرایط سل کلوئیدی ساخته شده در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول (۲): شرایط ساخت سل کلوئیدی

نوع سل	$[H_2O]/[Ti]$	$[H^+]/[Ti]$	pH	دمای لخته‌زدایی (°C)
کلوئیدی	۲۰	۰/۵	۱	۵۰

به منظور ساخت یک سل کلوئیدی بهینه، انجام مطلوب فرآیند لخته‌زدایی ضروری می‌باشد. برای این منظور pH بایستی در محدوده ۰/۵ تا ۱/۵ باشد؛ عدم تنظیم pH در این محدوده مانع از انجام فرآیند لخته‌زدایی خواهد شد [۱۱]. در فرآیند لخته‌زدایی، آگلومره‌های موجود دیسپرس شده و لایه‌ای از بار مثبت (H^+) در اطراف هر ذره مجزا (یا اطراف گروه کوچکی از ذرات) تشکیل خواهد شد. با تنظیم pH، میزان نیروی دافعه ناشی از لایه مضاعف الکتریکی ذرات سل به مقدار بهینه خود می‌رسد؛ این امر سبب پایدار شدن سل خواهد گردید و از رسوب ذرات و ته‌نشینی آنها جلوگیری خواهد نمود. فرآیند لخته‌زدایی پس از استفاده از حمام اولتراسونیک تکمیل خواهد شد. این امواج پر انرژی بقیه آگلومره‌های نرم باقیمانده را خواهد شکست و در نتیجه توزیع اندازه ذرات سل باریکتر خواهد شد.

اندازه ذرات سل پایدار تیتانیایی، تحت تاثیر غلظت یون هیدروژن یا همان pH سل است [۱۳]. همانطور که در جدول (۳) نشان داده شده است اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات سل پس از پایدارسازی، نشان داد که ذرات سل کلوئیدی دارای اندازه میانگین ۵۵/۶ نانومتر بودند.

جدول (۳): نتایج اندازه‌گیری اندازه ذرات سل کلوئیدی با دستگاه زتاسایزر

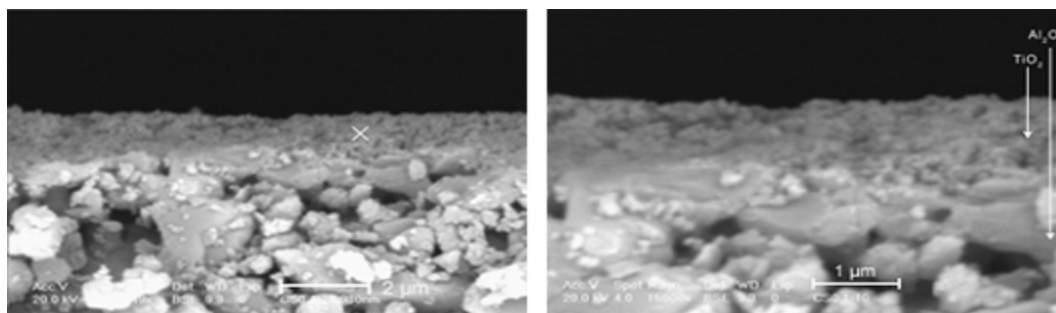
نوع سل	اندازه میانگین ذرات سل (nm)
کلوئیدی	۵۵/۶

مرحله خشک کردن یکی از مهمترین و بحرانی‌ترین مراحل در ساخت ممبران‌های سرامیکی است زیرا در این مرحله ممبران‌ها تمایل شدیدی به ترک خوردن نشان می‌دهند [۱۴]. در نتیجه فرآیند ساخت ممبران دارای زیرپایه، همواره منجر به ایجاد یک لایه پیوسته و عاری از ترک نخواهد شد. به طور خاص در ممبران‌های تیتانیایی، بخش قابل ملاحظه‌ای از ممبران‌های دارای زیرپایه، پس از خشک کردن و کلسیناسیون، در لایه فوقانی خود ترک خواهند داشت. ترک‌های ایجاد شده ناشی از تنش‌های بزرگی است که در حین مراحل خشک کردن و کلسیناسیون لایه ایجاد می‌گردند، این تنش‌ها از استحکام شکست شبکه ژل فراتر رفته که به سبب آن ایجاد ترک می‌نمایند. به منظور کاهش خطرات و مشکلات فرآیند مخصوصا در حین مراحل خشک کردن و کلسیناسیون، قبل از لایه‌نشانی، بایستی از افزودنی‌های آلی استفاده نمود. افزودنی‌های مصرفی در سل‌های کلوئیدی می‌توانند از آگرگیت شدن ذرات جلوگیری نمایند، ویسکوزیته سل را تنظیم نموده و همچنین با افزایش استحکام بدنه خام از تشکیل ترک جلوگیری کنند [۱۵].

از عواملی که سبب خروج مواد پلیمری بدون ایجاد عیب در ممبران می شود نرخ گرمایش در مرحله کلسیناسیون است که کنترل کننده نرخ خروج مواد آلی از لایه می باشد. این نرخ بایستی به حد کافی پایین باشد تا ممبران حاصله دچار ترک نشود. کنترل نرخ گرمایش علاوه بر اثر مذکور، مانع از ایجاد ترک ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی لایه و زیرپایه می گردد.

۲) خواص لایه تیتانیا: اندازه گیری جذب نیتروژن نشان داد که ممبران حاصله دارای سطح مخصوص $75/169 \text{ m}^2/\text{gr}$ و اندازه حفره $4/76 \text{ nm}$ می باشد. با توجه به اندازه حفره حاصله، ممبران ساخته شده از نوع مزوپور می باشد [۱۶]. اندازه گیری سطح مخصوص بر اساس مدل BET انجام شده است و تعیین اندازه حفره نیز بر اساس فرض سیلندری بودن حفرات صورت گرفته است [۱۷-۱۹].

یکی از عوامل بسیار موثر در کیفیت و ضخامت ممبران تشکیل شده، غلظت سل کلئیدی می باشد. بررسی تصاویر میکروسکوپی نمونه ها نشان داد که به منظور ساخت لایه مطلوب و بدون ترک، غلظت سل ساخته شده از اهمیت بالایی برخوردار است. شکل (۱) تصاویر مربوط به لایه کلئیدی ساخته شده را نشان می دهد.



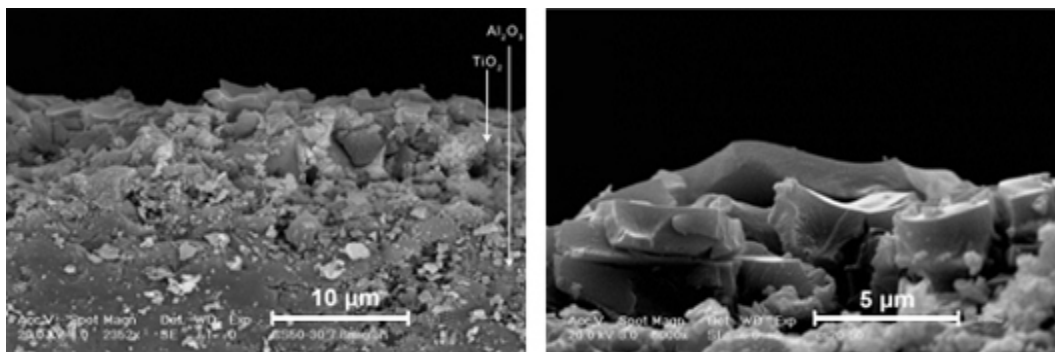
الف

ب

شکل (۱): تصاویر ریزساختار ممبران های حاصله از سل کلئیدی؛ الف) تصویر با بزرگه ... تر ب) تصویر با بزرگنمایی بیشتر؛ ضخامت لایه در حدود 930 nm

کنترل ضخامت لایه در ممبران ها بسیار حائز اهمیت است. ضخامت لایه تاثیر چشمگیری بر روی نفوذپذیری ممبران دارد به نحوی که افزایش آن منجر به کاهش نفوذپذیری می گردد. ضخامت لایه در ممبران فوق حدود 930 nm است. لازم به ذکر که غلظت سل دارای مقداری بهینه است و برای افزایش آن محدودیت وجود دارد. هنگامی که غلظت سل از مقدار بحرانی خود بالاتر باشد به دلیل افزایش بیش از حد ضخامت لایه و در ادامه افزایش تنش های ایجاد شده در آن در حین فرآیندهای خشک کردن و کلسیناسیون، لایه حاصله ترک خواهد خورد.

در شکل (۲) سه بار لایه‌نشانی توسط سل کلونیدی با غلظت بالاتر از حد بحرانی انجام شده است. به دلیل تنش‌های زیاد ایجاد شده در مراحل خشک کردن و زینترینگ لایه، ناشی از ضخامت زیاد آن، نمونه‌ها دارای ترک هستند.

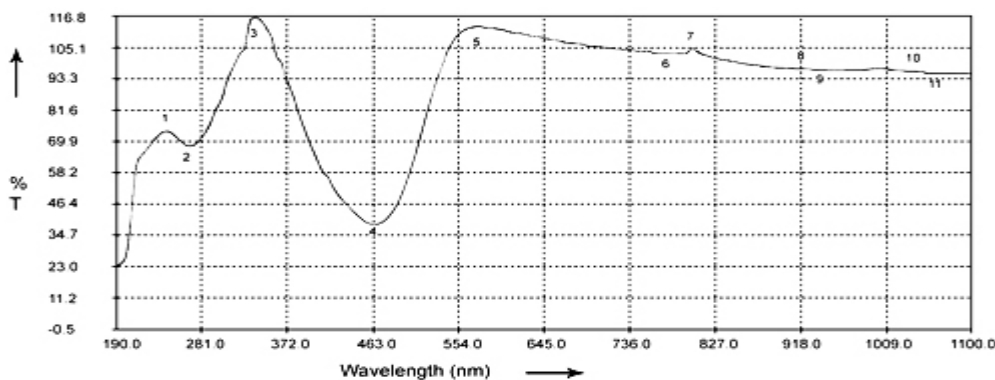


الف

ب

شکل (۲): ترک‌ها در نمونه‌های سه بار لایه‌نشانی شده توسط سل کلونیدی با غلظت بالاتر از حد بحرانی؛ تصویر (الف) تصویر با بزرگنمایی کمتر (ب) تصویر با بزرگنمایی بیشتر
مهمترین عوامل ایجاد ترک در لایه، استحالته فازی آناتاز به روتیل و همچنین مقدار زیاد تنش ایجاد شده در مرحله کلسیناسیون است. به دلیل انتخاب مناسب دمای زینتر در نمونه‌های فوق و ممانعت از رخداد استحالته فازی مذکور (مطابق با نتایج آنالیزهای فازی انجام شده)، عامل اصلی تشکیل ترک در نمونه‌های فوق، تنش‌های بزرگ ایجاد شده در مرحله کلسیناسیون می‌باشد که ناشی از ضخامت زیاد لایه است.

(۳) خاصیت فوتوکاتالیستی: همانطور که قبلاً ذکر گردید تیتانیا به دلیل خاصیت فوتوکاتیوئته بالای خود به طور گسترده‌ای در کاربردهای فوتوکاتالیستی به کار می‌رود. منحنی عبور بر حسب طول موج برای متیل اورنج در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص می‌باشد لبه جذب متیل اورنج ۴۶۴ نانومتر می‌باشد.



شکل (۳): منحنی عبور بر حسب طول موج برای متیل اورنج، تعیین شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتری

با اندازه‌گیری جذب نمونه‌های شاهد و نمونه‌های مجهول (در محدوده لبه جذب متیل اورنج یعنی ۴۶۴ تا ۴۷۶ نانومتر) میزان تجزیه متیل اورنج بر حسب زمان تابش فرابنفش محاسبه گردید که نتایج حاصله در جدول (۴) نشان داده شده است.

جدول (۴): میزان تجزیه متیل اورنج بر حسب زمان تابش (در مجاورت تابش فرابنفش)

تجزیه پس از ۹ ساعت تابش (%)	تجزیه پس از ۶ ساعت تابش (%)	تجزیه پس از ۳ ساعت تابش (%)	نوع کاتالیست مصرفی برای انجام فرآیند فوتوکاتالیستی
۲۷/۱	۲۰	۱۵/۸	ممبران تیتانیایی

بر طبق اصول فرآیند فوتوکاتالیستی، جفت‌های الکترون - حفره تولیدی در اثر تابش فرابنفش، به سمت سطح TiO_2 حرکت می‌کنند و با آب، گروه‌های هیدروکسیل و مولکول‌های اکسیژن جذب شده بر روی سطح واکنش می‌دهند و رادیکال‌های فعال OH^\bullet و O_2^- و غیره را ایجاد می‌نمایند. این رادیکال‌های فعال با ترکیبات جذب شده بر روی سطح TiO_2 واکنش نموده و آنها را اکسید یا احیا می‌نمایند [۲۰].

همانطور که در قسمت فعالیت‌های تجربی ذکر گردید قطر ممبران مذکور ۱۵ mm می‌باشد. با توجه به سطح تماس اندک بین ممبران و محلول، ممبران ساخته شده راندمان فوتوکاتالیستی بالایی بر اساس واحد وزن تیتانیا دارد. این فعالیت بالای فوتوکاتالیستی بیانگر بهینه بودن روند ساخت ممبران می‌باشد.

به منظور مقایسه نتایج، محلول متیل اورنج در غیاب ممبران در مجاورت تابش فرابنفش قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که حتی پس از زمان طولانی تابش نیز متیل اورنج تجزیه نگردید و کاملاً پایدار باقی ماند. در این تحقیق مشاهده گردید که خاصیت فوتوکاتالیستی به شدت به زمان و دمای کلسیناسیون حساس می‌باشد و این دو عامل مستقیماً بر روی سطح مخصوص ممبران تاثیر داشته و افزایش آنها به دلیل پدیده زینترینگ، سبب کاهش سطح مخصوص ممبران می‌گردد. از طرفی با افزایش دما و زمان زینترینگ احتمال تشکیل فاز روتیل و افزایش میزان آن در ممبران افزایش پیدا خواهد کرد (تشکیل این فاز سبب کاهش راندمان فوتوکاتالیستی لایه و ایجاد ترک در آن می‌گردد). با توجه به نتایج آنالیز پراش اشعه X، کلسیناسیون لایه به مدت ۱ ساعت در دمای $450^\circ C$ استحکام کافی را در کنار حداکثر سطح مخصوص در ممبران ایجاد می‌نماید. علاوه بر آن تیتانیا به صورت کاملاً کریستالی بوده و تنها به صورت فاز آاناتاز حضور خواهد داشت.

سطح مخصوص عاملی است که مستقیماً بر روی خاصیت فوتوکاتالیستی تاثیر می‌گذارد؛ زیرا این عامل تعیین کننده خواصی چون میزان ترکیب جفت الکترون - حفره، نرخ انتقال حامل‌ها به سطح و تعداد مراکز فعال بر روی سطح فوتوکاتالیست می‌باشد. با افزایش سطح مخصوص، ترکیب حامل‌های بار به دلیل کوتاه‌تر شدن فاصله مورد نیاز برای مهاجرت به سطح، کاهش خواهد یافت. از طرفی افزایش تعداد مراکز فعال بر روی سطح فوتوکاتالیست نیز به معنی نرخ

بالاتر واکنش h^+ و e^- با محیط می‌باشد؛ افزایش نرخ واکنش حامل‌های بار با محیط، معادل کاهش میزان ترکیب این حامل‌ها با یکدیگر و در نتیجه افزایش راندمان فوتوکاتالیستی است [۸، ۲۰]. لازم به ذکر است که افزایش سطح مخصوص ممبران سبب افزایش دائمی خاصیت فوتوکاتالیستی نمی‌گردد. زیرا در ذرات بسیار ریز، ترکیب حامل‌های بار در سطح فوتوکاتالیست اهمیت پیدا می‌کند و سبب می‌شود راندمان فوتوکاتالیستی کاهش یابد [۲۱، ۲۲]. نتایج این تحقیق نشان داد که خاصیت فوتوکاتالیستی به ساختار کریستالی، اندازه کریستالیت و اندازه سطح مخصوص تیتانیا وابسته می‌باشد. همچنین مشاهده گردید که ضخامت ممبران بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی تاثیر می‌گذارد. افزایش ضخامت لایه (تا حدی که ترک در آن مشاهده نشود)، سبب افزایش میزان کاتالیست تیتانیا بر روی زیرپایه شده و سبب افزایش مقدار متیل اورنج جذب شده می‌گردد و در نتیجه راندمان فرآیند بالا خواهد رفت. اگرچه لازم به ذکر است افزایش ضخامت لایه سبب افزایش زمان و مخارج تهیه نمونه خواهد شد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق ممبران عاری از ترک تیتانیا به طور مطلوبی بر روی زیرپایه آلومینایی نشانده شد و در ادامه شرایط بهینه ساخت و خاصیت فوتوکاتالیستی آن بررسی گردید. سل کلئیدی ساخته شده پس از پایدارسازی دارای میانگین اندازه ذره $55/6$ نانومتر بود. سطح مخصوص و اندازه حفره ممبران به ترتیب $75/169$ m^2/gr و $4/76$ nm محاسبه شد. با توجه به اندازه حفره حاصله، ممبران در گروه مزوپورها قرار می‌گیرد. فعالیت بالای فوتوکاتالیستی ممبران نیز با ۲۷٪ تجزیه متیل اورنج پس از ۹ ساعت تابش فرابنفش مشاهده گردید. پارامترهایی چون زمان و دمای کلسیناسیون بر روی خاصیت فوتوکاتالیستی ممبران شدیداً تاثیر گذارند.

منابع

- [1] A. Dobosz, A. Sobczynski, "The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol," J. Water Research 37, pp. 1489–1496, 2003.
- [2] I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfür, M. Schleifenheimer, M. Stahn, "TiO₂-NF-membranes on capillary supports," J. Sep. Purif. Technol. 32, pp. 87–91, 2003.
- [3] A.L. Ahmad, M.R. Othman, H. Mukhtar, "H₂ separation from binary gas mixture using coated alumina-titania membrane by sol-gel technique at high-temperature region", Int. J. Hydrogen Energy 29, pp.817–828, 2004.
- [4] P.R. Bhawe, "Inorganic membrane synthesis, characteristics and applications", Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- [5] A. J. Burggraaf, L. Cot, "Fundamentals of inorganic membrane science and technology", Elsevier, 1966.



- [6] Yu. V. Kolen'ko, A. V. Garshev, B. R. Churagulov, S. Boujday, P. Portes, C. Colbeau-Justin, "Photocatalytic Activity of Sol-gel Derived Titania Covered into Nanocrystalline Powders by Supercritical Drying", *J. of Photochemistry and Photobiology*, pp. 1-8, 2005.
- [7] V. Yordanova, K. Stabova, W. Hintz, J. Tomas, U. Wendt, "Excimer Laser Induced Photo-Thermal Changes of Sol-gel TiO₂ Thin Films", *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 7, No. 5, pp. 2601-2606, 2005.
- [8] J. Wade, "An Investigation of TiO₂-ZnFe₂O₄ Nanocomposites for Visible Light Photocatalysis", University of South Florida, 2005.
- [9] R. S. Sonawane, S. G. Hedge, M. K. Dongare, "Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating", *J. Materials chemistry and physics* 77, pp. 744-750, 2002.
- [10] A. Dobosz, A. Sobczynski, "The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol", *J. Water Research*, 37, pp. 1489, 2003.
- [11] J. Sekulić-Kuzmanović, "Mesoporous and microporous titania membranes", Thesis, 2004, ISBN 90-365-2107-6.
- [12] Tim Van Gestel, Carlo Vandecasteele, Anita Buekenhoudt, Chris Dotremont, Jan Luyten, Rager Leysen, Bart Van der Bruggen, Guido Maes, "Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: presentation, characterization and chemical stability", *J. Membrane science* 207, pp. 73-89, 2002.
- [13] H. V. Olphen, "An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists", John Wiley & Sons, 1977.
- [14] K. P. Kumar, V. T. Zaspalis, K. Keizer, A. J. Burggraaf, "Drying process in the formation of sol-gel-derived TiO₂ ceramic membrane", *J. Non-crystalline solids* 147&148, pp. 375-381, 1992.
- [15] A. Larbot, J. P. Fabre, C. Guizard, L. Cot, "Inorganic membrane obtained by sol-gel techniques", *J. Membrane science* 39, pp. 203-212, 1988.
- [16] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, "Terminology for membranes and membrane process", IUPAC; Commission on membrane nomenclature, 1995.
- [17] A. Saito, H.C. Foley, "Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores", *AIChE Journal*, 37, pp. 429, 1991.
- [18] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", 2nd edition, Academic Press, 1982.
- [19] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *J. Pure & Appl. Chem.*, 57, pp. 603, 1985.
- [20] Chao He, Yun Yu, Xingfang Hu, Andre Larbot, "Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films", *J. Applied Surface Science* 200, pp. 239-247, 2002.
- [21] T.V. Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B.V. der Bruggen, G. Maes, "Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: presentation, characterization and chemical stability", *J. Membrane science* 207, pp. 73-89, 2002.
- [22] V.T. Zaspalis, W. Van Praag, K. Keizer, J. R. H. Ross, A. J. Burggraaf, "Synthesis and Characterization of Primary Alumina, Titania And Binary Membranes", *J. Materials Science and Catalysis*, 27, pp. 1023-1035, 1992.