

تولید نانو فتوکاتالیست TiO_2 به روش سل ژل و لایه نشانی روی الیاف طبیعی

شیما حقیقت^۱، سیدخطیب الاسلام صدرنژاد^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

sadrnezh@sharif.edu*

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۷/۲۶، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۹)

چکیده

در این تحقیق نانوذرات تیتانیا به روش سل ژل در محیط اسیدی با استفاده از پیش ماده‌ی تیتانیوم تترایزوپروپوکساید (TTIP) فراوری شده و بر روی الیاف طبیعی پنبه و چتایی لایه نشانی شد. سپس با حذف سلولز از طریق سوزاندن، نانوساختارهای فیبری شکل و لایه‌ای TiO_2 بدست آمد. تاثیر pH بر ساختار کریستالی و توزیع اندازه ذرات تعیین و مناسب ترین pH برای لایه نشانی گزارش شد. پراش اشعه ایکس نشان داد که فاز خالص آناتاز در اسیدیته‌ی پایین و فاز روتایل به همراه فاز آناتاز در اسیدیته‌ی بالا بوجود می‌آیند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که ذرات گوشه‌دار با اندازه حدود ۱۰ تا ۱۵ نانومتر در $pH=1/85$ تولید می‌شوند. حلقه‌های تشکیل شده در طرح پراش، کریستالینیتی مناسب ذرات تیتانیا با وجود فراوری در دمای محیط را نشان داد. اندازه گیری سطح ویژه نانوذرات با روش BET، مساحت $214 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ را بدست داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از دو نوع پوشش ساخته شده نشان داد که نانوذرات موجود در محلول از ساختارهای الیاف الگوبرداری کرده و بر روی پستی و بلندی‌های سطوح الیاف می‌نشینند، به طوری که پس از حذف سلولز از ساختار پنبه، نانوفیبر TiO_2 برجای می‌ماند و پس از حذف الیاف چتایی، نانوساختار لایه‌ای حاوی TiO_2 بدست می‌آید.

کلمات کلیدی: نانوساختار فیبری، نانوساختار لایه ای، تیتانیا، سل ژل، سلولز

۱- مقدمه

دی‌اکسید تیتانیم دارای سه فرم کریستالی مختلف روتایل، آناتاز و بروکیت است. ساختار پایدار بستگی به دما، فشار و اندازه ذرات دارد. برای مثال، روتایل در شرایط محیط از نظر ترمودینامیکی پایدار است. در حالی که با اندازه ذرات کمتر از ۱۴ نانومتر، آناتاز پایدارتر است [۱]. روش‌های بسیاری برای تولید ذرات نانومتری تیتانیا وجود دارد. یکی از متداول ترین روش‌ها برای تولید نانوذرات از فاز مایع، سل ژل است. در دو دهه‌ی اخیر مطالعات فراوانی در باره تولید فیلم‌های نازک و

افزایش روزافزون آلاینده‌های گازی و آبی منجر به توسعه‌ی زمینه‌های تحقیقاتی و کاربردی بر فتوکاتالیست‌های پربازده شده‌است. فتوکاتالیست‌ها با تابش نور فعال شده و آلاینده‌های موجود در هوا یا آب را تجزیه کرده و به مواد بی ضرر یا کم ضرر تبدیل می‌کنند. یکی از فتوکاتالیست‌های مطرح، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) است که به دلیل خواص بسیار مطلوب همچون دوام شیمیایی، پایداری نوری، قیمت ارزان، حل نشدن در آب و غیر سمی بودن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است.

تشدید فعالیت فتوکاتالیست با افزایش سطح ویژه مؤثر، ساخت نانوذرات TiO_2 و سپس پوشش دادن آن‌ها بر مواد کم قیمت ولی پر سطح در این تحقیق آزمایش شده است. در نتیجه نانوذرات تیتانیا بر دو نوع الیاف طبیعی دارای نسبت سطح به حجم بزرگ و قابلیت حذف کم خرج و آسان نشانده شده و مورفولوژی و خصوصیات کریستالی آن بررسی شده است. هر دو نوع زیر لایه پس از شکل گیری و استحکام یافتن پوشش، فتوکاتالیست را ترک کرده و هندسه فیبری و لایه‌ای خود را بر جای گذاشته‌اند. روش ارائه شده جالب و ابتکاری بوده و برای تولید گستره وسیعی از سامانه‌های هندسی قابل کاربرد در ساخت انواع فتوکاتالیزورهای پربازده با تقلید از اشکال هندسی طبیعی به سهولت قابل اعمال می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

برای تهیه محلول کلونیدی حاوی نانوذرات TiO_2 از پیش ماده‌ی آلکوکسیدی تیتانیوم تتراایزوپروپوکساید (TTIP) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. با افزودن قطره قطره‌ی اسید کلریدریک (HCl) به ۵۰ cc آب دیونیزه (DI)، pH در مقادیر مشخصی (۰/۷۱، ۱/۱، ۱/۵ و ۱/۸۵) تنظیم شد. سپس برای تهیه محلولی با غلظت تیتانیای ۰/۰۵ مولار، TTIP قطره قطره به محلول آب - اسید افزوده شد. به محض ورود TTIP به محلول، رسوب سفید رنگ برفی شکل در محلول آشکار شد و با ادامه بهم زدن در دور ثابت، رنگ محلول، شیری شد. طی چند روز بهم زدن، محلول شیری رنگ به محلول نسبتاً شفاف تبدیل شد. با افزایش pH، مدت لازم برای شفاف شدن محلول افزایش یافت، به طوری که در pH برابر ۱/۸۵، مدت ۸ روز محلول در حال بهم خوردن باقی ماند. در مرحله‌ی بعد، برای لایه نشانی نانوذرات TiO_2 روی الیاف، محلول کلونیدی نسبتاً شفاف با pH=۱/۸۵، مورد استفاده قرار گرفت. مقدار ۰/۲ گرم پنبه در محلول کلونیدی حاوی نانوذرات تیتانیا به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. بعد از آن پنبه از محلول خارج شده و با آب دوبار تقطیر شسته شد تا نانوذرات جذب نشده بر سطح پنبه، از روی سطح

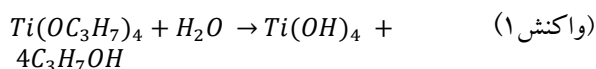
غشاء‌های سرامیکی به روش سل ژل انجام شده است. سل ژل در مقایسه با روش‌های دیگر تولید نانوذرات فواید فراوانی دارد. از ویژگی‌های این روش سادگی کار، کنترل پذیری ترکیب، عدم نیاز به تجهیزات ویژه، خلوص و همگنی محصول، امکان استفاده از عناصر آلاینده در غلظت‌های بالا و توانایی پوشش دهی سطوح بزرگ و پیچیده است [۲-۳].

از آنجایی که تاثیر فتوکاتالیست‌های غیر همگن، از طریق سطح است، لذا افزایش نسبت سطح به حجم باعث افزایش بازدهی و بیشتر شدن نرخ تجزیه‌ی ترکیبات آلی سمی می‌شود. به همین سبب تلاش می‌شود از نانوذرات اکسید تیتانیوم استفاده شود. اما وجود پاره‌ای مشکلات نظیر محدودیت در جمع آوری و استفاده مجدد از نانو پودر تیتانیا پس از انجام واکنش فتوکاتالیستی، سبب توجه به تولید پوشش‌های تیتانیایی شده است [۴-۵]. ساخت پوشش‌های نانومتری اکسید تیتانیوم با روش‌های مختلفی مانند اتم پاشی^۱، رسوب گذاری بخار شیمیایی، تجزیه‌ی حرارتی با اسپری^۲ و سل ژل امکان پذیر است [۴-۴].

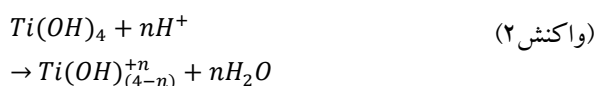
از زیر لایه‌های مختلف برای تهیه‌ی پوشش‌های TiO_2 می‌توان استفاده کرد. برای مثال رشته‌های شیشه‌ای^۳، شیشه‌های کربنات سدیم - آهک^۴، قرص‌های سیلیکونی، فولاد زنگ نزن و آلومینا را می‌توان نام برد [۷-۱۰]. علاوه بر این، در سال‌های اخیر زیر لایه‌های متخلخل نظیر ژئولیت، نانولوله‌های کربنی و کربن فعال که با داشتن فراوان منجر به توزیع مناسب نانوذرات TiO_2 در ساختار خود می‌شوند [۱۱] نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. وو و همکاران [۶] در تحقیقی از زغال گیاه بامبو به عنوان زیر لایه برای پوشش نانو تیتانیا استفاده کرده‌اند. حفرات موجود در زغال بامبو به شکل نانو کانال‌هایی است که از طریق افزایش میزان جذب، سرعت واکنش فتوکاتالیستی برای کاهش آلاینده را سبب می‌شوند.

هدف این تحقیق، تولید نانو ساختارهای فیبری و لایه‌ای شکل تیتانیا دارای سطح ویژه بزرگ و قابلیت استفاده در محیط‌های تصفیه آب و هوا است، به طوری که قدرت شدید فتوکاتالیستی و بازدهی تصفیه قابل ملاحظه‌ای را بدست دهند. با توجه به

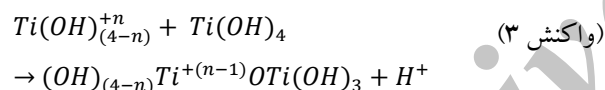
آب جایگزین شده و هیدروکسید تیتانیم به همراه i^- پروپانول تولید می‌شود (واکنش ۱).



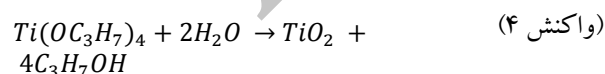
رسوب سفید رنگ هیدروکسید تیتانیم در آب نامحلول است. اما در حضور یون‌های H^+ ، با گذشت زمان آرام آرام در محلول حل می‌شود، واکنش حل شدن رسوب هیدروکسید تیتانیم به صورت زیر است (واکنش ۲):



ترکیب باردار $Ti(OH)_{(4-n)}^{+n}$ در آب محلول است. با انجام (واکنش ۲) و افزایش غلظت یون‌های $Ti(OH)_{(4-n)}^{+n}$ در محلول، واکنش چگالش شروع می‌شود که در آن یون $Ti(OH)_{(4-n)}^{+n}$ با یک مولکول هیدروکسید تیتانیم ترکیب شده و یون H^+ آزاد می‌شود:



این مرحله از واکنش جوانه‌زنی است و با تکرار این واکنش، شبکه $Ti-O-Ti$ در هر چهار طرف اتم Ti گسترش یافته و نانوذرات معلق در محلول تشکیل می‌شوند. از جمع (واکنش ۲) و (واکنش ۳)، واکنش کلی زیر به دست می‌آید:



زمان لازم برای شفاف شدن محلول با افزایش pH محلول اولیه، بیشتر می‌شود. محلول شیری رنگ با pH برابر با ۰/۷۱ پس از گذشت ۲ ساعت از شروع واکنش، تبدیل به محلول شفاف می‌شود. این در حالی است که با افزایش pH اولیه و رسیدن آن به ۱/۸، زمان لازم برای شفاف‌سازی، بالغ بر ۸ روز می‌شود. برای

شسته شوند. سپس پنبه در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. لایه‌نشانی بر الیاف چتایی نیز به همین ترتیب صورت گرفت.

برای بدست آوردن مقدار TiO_2 در لایه نشاندۀ شده بر سطح الیاف، درصد تیتانیوم سطح الیاف با استفاده از روش آنالیز EDS تعیین شد. سپس با فرض وجود همه تیتانیوم به صورت اکسید، مقدار نانوذرات TiO_2 جذب شده بر سطح محاسبه شد و با داده‌های حاصل از آنالیز EDS تیتانیای باقی‌مانده پس از حذف الیاف محک زده شد. هر دو الیاف پنبه و چتایی لایه نشانی شده با نانوذرات TiO_2 سپس در کوره تونلی دارای دمای $450^\circ C$ به مدت یک ساعت قرار گرفتند تا بسوزند. برای شناسایی فازهای کریستالی موجود در نانوساختار پس از سوزاندن الیاف، از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. آنالیز با استفاده از دستگاه Philips Analytical با ولتاژ $40 kV$ و تابش پرتو $Cu K\alpha$ با طول موج 1.54056 \AA انجام گرفت. مطالعات ساختاری نانوذرات TiO_2 و پوشش‌های سطحی حاصل از نانوذرات لایه‌نشانی شده بر روی الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips-XL30 صورت گرفت. هم‌چنین از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips-CM200 برای بررسی ساختار نانوپودر تیتانیا استفاده شد. اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و حجم کل حفره‌ها به کمک آنالیز BET (Gemini2375) انجام شد. در این آنالیز میزان جذب نیتروژن توسط نانو لایه بر حسب تغییر فشار گاز نیتروژن در $77 K$ بدست آمد و مساحت سطح ویژه از روی ایزوترم جذب محاسبه گردید و حجم کل حفره‌ها در فشار نسبی (P/P_0) برابر با ۰/۹۹ به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

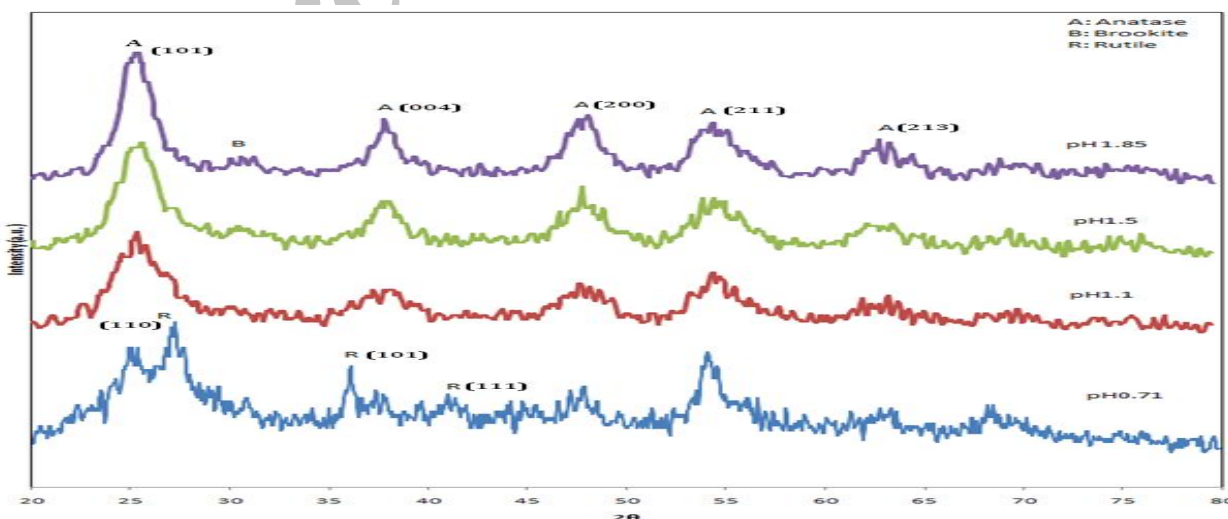
به محض ورود پیش ماده‌ی تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید در محلول آبی با pH اسیدی، به علت وجود مولکول‌های فراوان آب، واکنش هیدرولیز رخ می‌دهد. در این واکنش گروه‌های ایزوپرووکساید چسبیده به اتم تیتانیوم با گروه‌های هیدروکسیل

که با افزایش pH به میزان کریستالینیتی نمونه‌ها افزوده شده است. مطابق با این نتیجه گیری، به دست آمدن فاز آناتاز در اغلب واکنش‌های هیدرولیز - چگالش ترکیبات آلکوکسیدی در واسطه‌های آبی یا الکلی توسط محققین قبلی نیز مشاهده و گزارش شده است [۱۲]. در $\text{pH}=1/85$ ، قله‌ی کوچکی در زاویه $30/9^\circ$ مربوط به فاز بروکیت دیده می‌شود. بروکیت در مواقع بسیار کمی به عنوان محصول جانبی در هنگام تشکیل آناتاز در دمای محیط مشاهده می‌شود. مطالعات انجام گرفته در زمینه‌ی موارد و نحوه تولید و همچنین کاربردهای این فاز بسیار محدود می‌باشد [۱۳]. با استفاده از رابطه شرر^۵ (معادله ۱)، و استفاده از پهنای پیک در نصف ماکزیمم (FWHM)، اندازه‌ی کریستالیت TiO_2 (مربوط به فاز آناتاز) محاسبه می‌شود.

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{معادله ۱})$$

در این معادله، d: اندازه کریستالیت، k: ثابت شرر ۱-۰/۸۷ (در بیشتر مواقع ۱ فرض می‌شود)، λ : طول موج اشعه X ($\text{CuK}\alpha=0.15406 \text{ nm}$)، B: پهنای باند در 2θ و 2θ : زاویه مربوطه (بر حسب رادیان) می‌باشد.

تحلیل این مطلب، با توجه به واکنش‌های انجام شده، می‌توان گفت: با افزایش غلظت یون H^+ ، (واکنش ۲) به سرعت پیش رفته و رسوب TiOH_4 در محلول حل می‌شود. پس از مدت زمان کوتاهی، (واکنش ۳) یعنی واکنش چگالش نیز شروع شده و نهایتاً با تکمیل این واکنش، نانوذرات TiO_2 حاصل می‌شود. در طرح پراش اشعه‌ی X مربوط به نانوذرات TiO_2 حاصل از محلول کلوئیدی نسبتاً شفاف در pHهای مختلف آورده شده است (شکل ۱). این نانوذرات بوسیله‌ی ساترئیفیوژ از محلول خارج شده و در دمای محیط خشک شده‌اند. همانطور که از شکل مشخص است، قله‌های مربوط به فاز آناتاز ($25/3^\circ$ ، $38/8^\circ$ ، $47/7^\circ$ و $54/4^\circ$) در pHهای ۱/۱، ۱/۵ و ۱/۸۵ به وضوح مشخص است در حالی که هیچ قله‌ای در رابطه با فاز روتایل در نمونه دیده نمی‌شود. ولی در $\text{pH}=0/71$ ، سه قله مربوط به فاز روتایل ($27/3^\circ$ ، 36° و $41/1^\circ$) در شکل دیده می‌شود و مابقی قله‌ها مربوط به فاز آناتاز است. در $\text{pH}=0/71$ نسبت پایین شدت قله به نويز زمینه نشان‌دهنده‌ی کریستالینیتی کم پودر TiO_2 حاصله است. با توجه به منحنی پراش، قله‌ی اول مربوط به فاز آناتاز در $\text{pH}=1/85$ ، از قله‌ی اول در $\text{pH}=1/5$ شدت بیشتری دارد. پس می‌توان گفت



شکل (۱): طرح پراش اشعه‌ی X از پودرهای TiO_2 در pHهای مختلف.

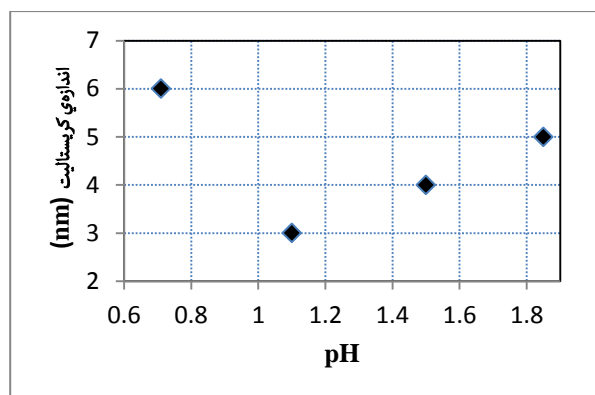
نحوه‌ی تغییر اندازه‌ی کریستالیت‌های به دست آمده بر حسب pH در شکل (۲۲) آورده شده است. با توجه به شکل، اندازه‌ی

(n کوچک)، در حالیکه در اسیدیته‌ی پایین تعداد یون‌های CL^- (یا NO_3^-) کاهش می‌یابد (m کوچک). در اسیدیته‌ی زیاد، کمپلکس‌های $[Ti(OH)_nCL_m]^{2-}$ با ($m > n$) تشکیل می‌شوند که تمایل به انجام واکنش با یون‌های کمپلکس دیگر و تشکیل پیوندهای گوشه‌مشارک^۶ دارند. با توجه به منابع، پیوندهای گوشه‌مشارک مربوط به فاز روتایل و پیوندهای لبه‌مشارک مربوط به فاز آاناتاز می‌باشد [۱۵]. به عبارت دیگر در اسیدیته‌ی بسیار بالا امکان تشکیل پیوندهای لبه‌مشارک^۷ کمتر بوده و TiO_2 با ساختار آاناتاز بدست نمی‌آید [۱۶].

توجه دیگری که در مقالات در تشکیل فاز روتایل ارائه شده است مبتنی بر وجود ترکیبات میانی زیادی نظیر $Ti(OR)_4$ ، $Ti(OCOCH_3)_{4-x}(OH)_x$ ، $Ti(OR)_{4-x}(OCOCH_3)_x$ ، $(OH)_x$ و $Ti(OH)_4$ در حین واکنش سُل ژل است ($0 \leq X \leq 4$). تمامی این ترکیبات قادر به ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب هستند. در نتیجه مولکول‌های آب به راحتی حبس شده و منجر به توده‌ای شدن محصول نهایی و در صورت انجام کلسیناسیون باعث رشد کریستال می‌شوند. در ترکیب، مقدار X به مقدار pH وابسته است. با افزایش pH، X بزرگتر شده و تشکیل آاناتاز از ترکیب میانی آمورف محتمل‌تر می‌شود. با کاهش pH، X کمتر شده و ترکیب میانی آمورف تمایل به تشکیل روتایل خواهد داشت [۱۵].

در شکل (۳)، طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی چتایی لایه‌نشانی شده با نانوذرات TiO_2 حاصل از محلول کلئیدی با $pH=1/85$ ، بعد از حرارت‌دهی در دماهای $450^\circ C$ و $550^\circ C$ و $650^\circ C$ دیده می‌شود. با افزایش دما بر شدت قله‌های تیتانیا افزوده شده و قله‌ی مربوط به بروکیت نیز شدیدتر از نمونه‌ی پودری مشابه ظاهر شده است. با توجه به قله‌ی کوچک روتایل در $2\theta=27^\circ$ ، جوانه‌زنی فاز روتایل از دمای $550^\circ C$ شروع می‌شود. قله‌های مربوط به SiO_2 در هر سه منحنی مربوط به وجود سیلیس در ترکیب خاکستر الیاف چتایی می‌باشد. همان‌طور که مشخص است با افزایش دمای احتراق، بر شدت قله‌های سیلیس، افزوده می‌شود. در توجه این موضوع می‌توان

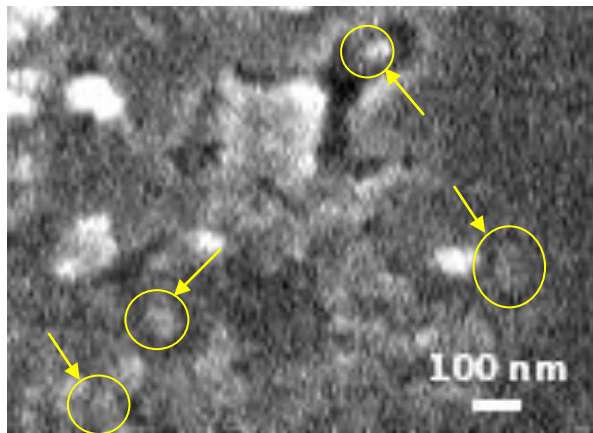
کریستالیت بدست آمده در pH کمتر از ۱، بزرگتر از اندازه‌ی کریستالیت بدست آمده در pH‌های بیشتر از ۱ می‌باشد.



شکل (۲): منحنی تغییرات اندازه کریستالیت بر حسب pH.

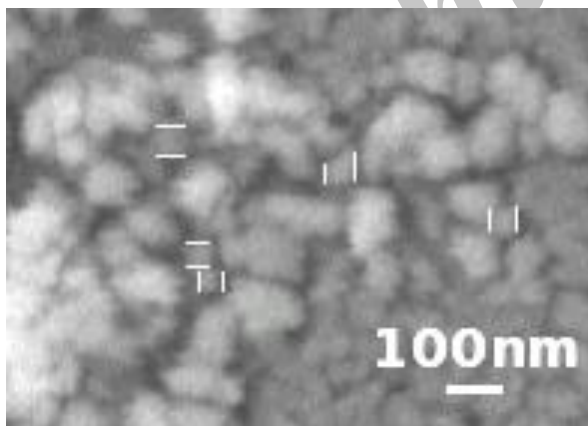
همان‌طور که در بررسی واکنش‌ها گفته شد، استفاده از HCl در فرایند سُل ژل منجر به ایجاد دولایه‌ی الکتریکی اطراف ذرات می‌شود. با ایجاد دافعه توسط این دولایه‌ها، از بهم‌پیوستن ذرات به یکدیگر جلوگیری شده و کریستالیت‌های نهایی با اندازه‌های کوچک به دست می‌آیند. به دلیل افزایش بیش از حد غلظت H^+ در محلول در $pH=0/71$ دولایه‌ی الکتریکی اطراف ذرات بسیار فشرده شده و فاصله‌ی بین ذره‌های آن‌ها کاهش می‌یابد که این منجر به بهم‌پیوستن ذرات می‌شود. اندازه‌ی کریستالیت بدست آمده در $pH=1/1$ کمترین مقدار را داشته و با افزایش pH، اندازه‌ی کریستالیت‌ها به آرامی افزایش می‌یابد.

در این پژوهش تشکیل فاز روتایل در $pH=0/71$ با نتایج موجود در تعدادی از مقالات مبنی بر تشکیل فاز روتایل در مقادیر pH پایین (اسیدیته بالا)، مطابقت دارد [۱۰، ۱۴-۱۵]. علت این امر می‌تواند بر مبنای مکانیزم ارائه شده‌ی چنگ و همکاران تحلیل شود [۱۶]. آن‌ها با استفاده از هیدرولیز پیش‌ماده‌ی $TiCl_4$ در مقادیر pH متفاوت موفق به تولید نانوذرات TiO_2 شده‌اند. با هیدرولیز پیش‌ماده، فرضیه‌ی ایجاد یک کمپلکس $Ti(IV)$ با فرمول $[Ti(OH)_nCL_m]^{2-}$ که در آن ($m+n=6$) می‌باشد، وجود دارد. در اسیدیته‌ی بالا گروه‌های OH کمتری وجود دارد



شکل (۴): تصویر تهیه شده توسط SEM پودر TiO_2 بدست آمده از محلول با $pH=1/1$.

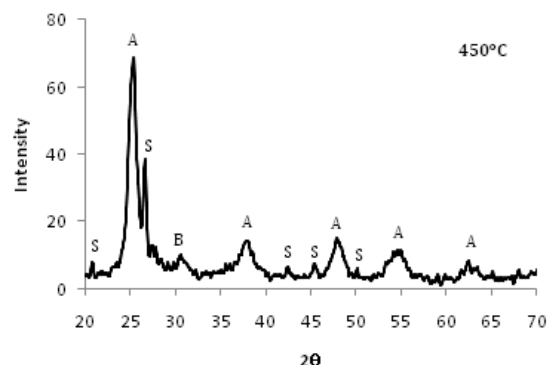
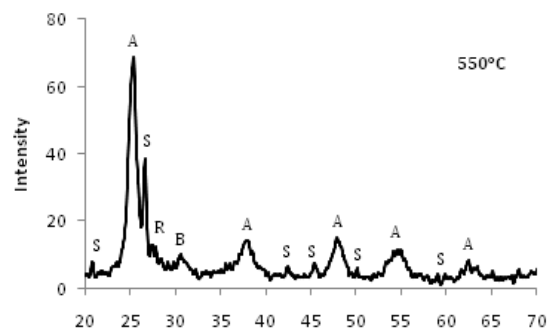
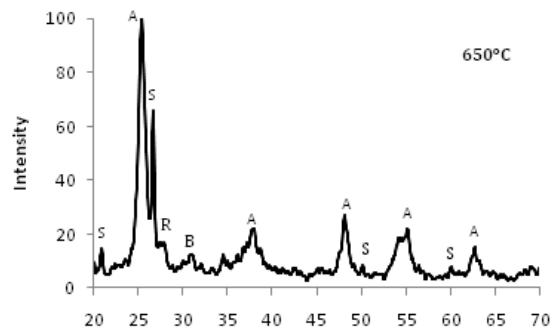
در $pH=1/5$ ، کریستالینیتی نمونه نسبتاً بالاتر است. اما ساختار آمورف در بخش هایی از نمونه قابل مشاهده است. در اینجا نیز نانو کریستالیت های بدست آمده در کنار هم جمع شده و نانو خوشه هایی با میانگین ابعاد حدود $60-70$ nm تشکیل می دهند. نانو خوشه های تشکیل شده ابعاد کمتری نسبت به نمونه $pH=1/1$ دارند. همانطور که از شکل مشخص است نانو خوشه ها در قسمت هایی در کنار یکدیگر جمع شده و توده های نسبتاً "بزرگی" را تشکیل داده اند.



شکل ۵- تصویر تهیه شده توسط SEM پودر TiO_2 بدست آمده از محلول با $pH=1/5$.

در تصویر SEM مربوط به نمونه $pH=1/85$ ، TiO_2 حاصله دارای کریستالینیتی قابل ملاحظه ای بوده و نانو خوشه های تشکیل شده در اندازه ی ریزتر از نمونه $pH=1/5$ و در میانگین ابعاد حدود $50-60$ nm می باشند. با وجود توده ای شدن نانو خوشه ها در

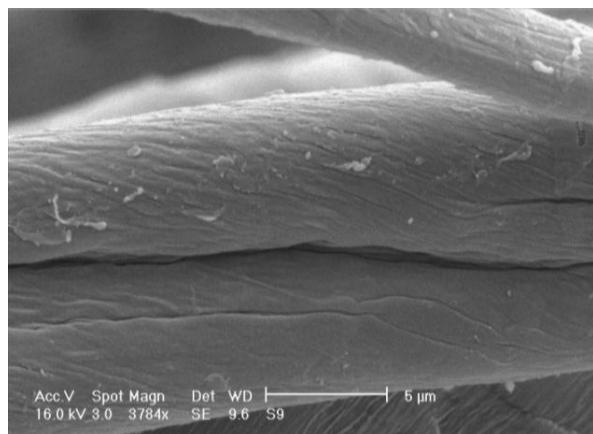
گفت، بدلیل وجود محیط اکسیدی و افزایش دما، سیلیسیم موجود در ساختار به SiO_2 اکسید می شود.



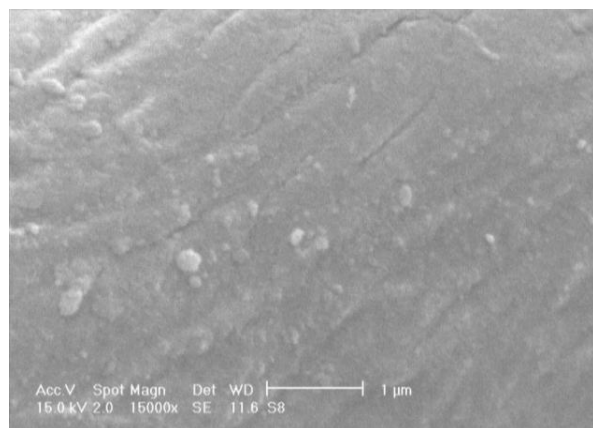
شکل (۳): منحنی XRD نمونه چتایی لایه نشانی شده با نانوذرات TiO_2 بدست آمده از محلول کلونیدی با $pH=1/85$ ، بعد از حرارت دهی در $450^\circ C$ (A: Anatase, B: Brookite, R: Rutile, S: SiO_2).

در شکل (۴)، (۵) و شکل (۶) تصاویر SEM پودر های بدست آمده از محلول های کلونیدی دارای pH های مختلف نشان داده شده است. در $pH=1/1$ میزان کریستالینیتی محصول پودری کم است و نانو کریستالیت های TiO_2 ، پس از تشکیل به یکدیگر چسبیده و خوشه هایی^۱ در ابعاد حدود $70-90$ nm تشکیل داده اند.

پستی و بلندی‌های سطح کاملاً مشخص است. نانوذرات TiO_2 با جذب شدن بر سطح الیاف، مورفولوژی سطح را دنبال کرده و پوششی شبیه به زیرلایه خود ایجاد می‌کنند.



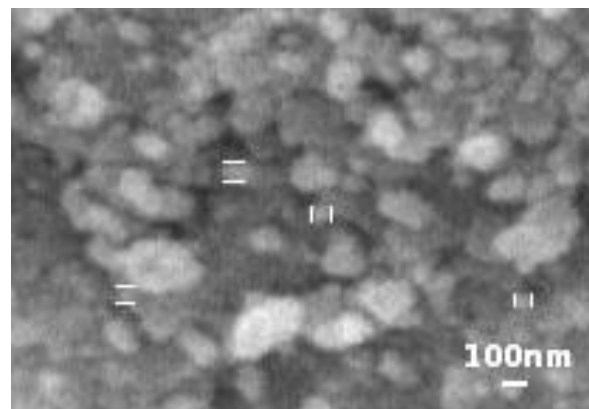
شکل (۷): تصویر تهیه شده توسط SEM از الیاف پنبه لایه‌نشانی شده (به مدت ۲۴ ساعت) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلونیدی با $\text{pH}=1/85$.



شکل (۸): تصویر تهیه شده توسط SEM از سطح الیاف پنبه لایه‌نشانی شده (به مدت ۲۴ ساعت) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلونیدی با $\text{pH}=1/85$.

در شکل (۹) منحنی میزان نانوذرات TiO_2 جذب شده بر حسب زمان لایه‌نشانی آورده شده است. همانطور که مشخص است با افزایش زمان، تیتانیای بیشتری جذب سطح الیاف شده تا اینکه پس از ۲۴ ساعت، میزان تیتانیای جذب شده، حداکثر می‌شود. اندازه‌گیری TiO_2 باقی مانده پس از حذف الیاف، موید پوشیده شدن تقریباً "کامل سطح با TiO_2 ، پس از گذشت این مدت است. پدیده جذب نانوذرات به سطح الیاف مشابه جذب سطحی

قسمت‌هایی از نمونه، در مقایسه با دو نمونه‌ی قبل توزیع یکنواخت‌تری از نانوخوشه‌ها دیده می‌شود.

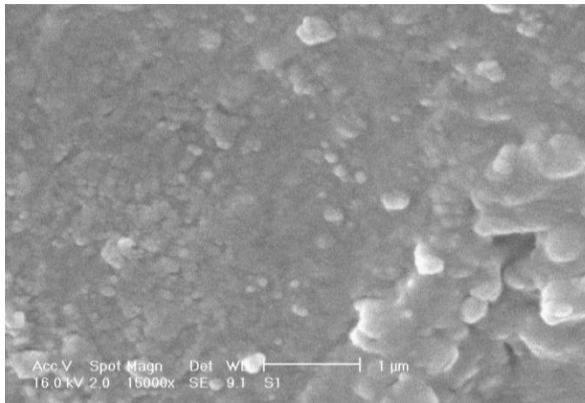


شکل (۶): تصویر تهیه شده توسط SEM پودر TiO_2 بدست آمده از محلول با $\text{pH}=1/85$.

با مقایسه‌ی مطالب ذکر شده در بخش قبل در مورد تغییر اندازه‌ی کریستالیت با تغییر pH و تصاویر SEM پودرهای حاصله می‌توان گفت که با وجود تشکیل کریستالیت‌های بسیار ریز (۳ nm) در نمونه با $\text{pH}=1/1$ ، خوشه‌های نسبتاً بزرگی از تجمع این کریستالیت‌ها تشکیل شده است. در اینجا رابطه‌ی معکوسی بین اندازه‌ی کریستالیت و مقدار خوشه‌ای شدن دیده می‌شود. دلیل این امر می‌تواند تأثیر عوامل مختلف در حین واکنش و پس از آن باشد. به عنوان مثال می‌توان گفت با کاهش اندازه‌ی کریستالیت‌ها تمایل آن‌ها در پیوستن به یکدیگر افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش غلظت H^+ ، سرعت واکنش افزایش یافته و کریستالیت‌های تشکیل شده از پایداری کمتری در محلول برخوردار می‌شوند، در نتیجه، بهم پیوستن آن‌ها به یکدیگر افزایش می‌یابد. شستن و خشک کردن پودر حاصله پس از اتمام واکنش خود می‌تواند عاملی در بهم پیوستن ذرات باشد. شکل (۷) و شکل (۸)، تصاویر SEM رشته‌های پنبه که در محلول کلونیدی حاوی نانوذرات به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهند. نانوذرات TiO_2 موجود در محلول $\text{pH}=1/85$ با جذب انرژی لازم روی سطح الیاف می‌نشینند. در تصویر SEM، حضور نانوذرات روی سطح الیاف و دنبال کردن

نانوذرات TiO_2 در قسمت‌هایی از سطح که آمادگی جذب نانوذرات داشته، قرار گرفته‌اند و از پستی و بلندی‌های سطح پیروی کرده، چنانکه سطح نسبتاً ناهمواری در تصویر دیده می‌شود. توده‌ای شدن ذرات نیز در قسمت‌هایی به چشم می‌خورد.

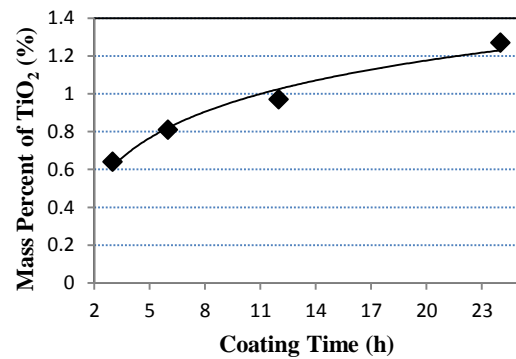
شکل (۱۱) نشان‌دهنده‌ی سطح الیاف چتایی لایه‌نشانی شده با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $pH=1/85$ می‌باشد. عملیات لایه‌نشانی در دمای محیط به مدت ۶ ساعت انجام شده است. با مقایسه‌ی این شکل و شکل (۱۰)، تفاوت اندازه کلاسترهای بوجود آمده در دو پوشش کاملاً مشهود است. این موضوع با توجه به تفاوت اندازه‌ی نانوخوشه‌ها در نمونه‌های پودری در این دو pH قابل توجیه است. زیرا نانوخوشه‌های موجود در $pH=1/85$ ریزتر بوده و دارای توزیع یکنواخت‌تری می‌باشند.



شکل (۱۱) تصویر تهیه شده توسط SEM از سطح الیاف چتایی لایه‌نشانی شده (به مدت ۶ ساعت و دمای محیط) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $pH=1/85$.

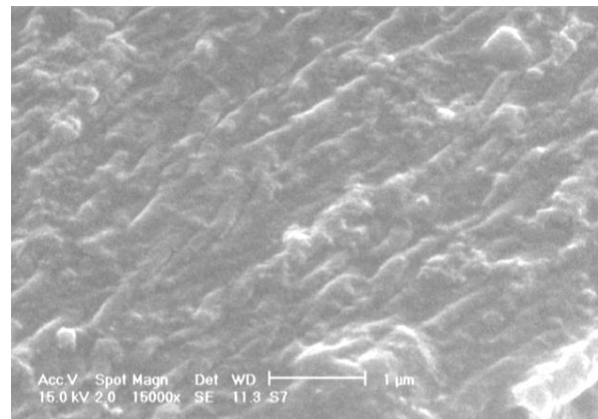
در شکل (۱۲) و شکل (۱۳) تصویر SEM از مقطع عرضی الیاف چتایی که با نانوذرات لایه‌نشانی شده‌اند دیده می‌شود. در شکل (۱۲) قرارگیری ساقه‌های با قطر کمتر در کنار یکدیگر و تشکیل ساقه‌های ضخیم‌تر کاملاً مشخص است. در شکل (۱۳) یک ساقه‌ی چتایی با قطر حدود $25 \mu m$ و نانوذرات TiO_2 جذب شده بر روی هر دو مقطع الیاف دیده می‌شود.

مولکول‌های گاز است که توسط آزمایش BET اندازه گرفته می‌شود. جذب مولکول‌های گاز به سطح باعث کاهش انرژی و پایداری سیستم می‌شود. مقدار انرژی پیوند کنترل‌کننده‌ی میزان جذب است. از طرف دیگر پدیده‌ی واجذب ذرات از سطح باعث افزایش بی‌نظمی سیستم می‌شود. این دو پدیده با یکدیگر رقابت می‌کنند تا اینکه در درصدی از پوشش به تعادل برسند.



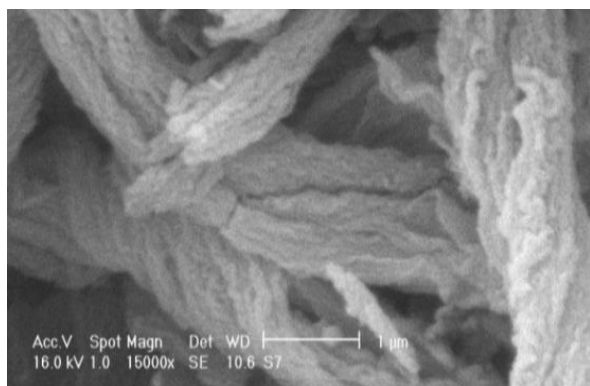
شکل (۹): منحنی مقدار TiO_2 جذب شده بر روی الیاف پنبه بر حسب زمان لایه‌نشانی در $25^\circ C$ محاسبه شده به کمک داده‌های حاصل از آنالیز EDS.

شکل (۱۰) نشان‌دهنده‌ی سطح الیاف چتایی لایه‌نشانی شده با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $pH=1/1$ می‌باشد. عملیات لایه‌نشانی در دمای محیط به مدت ۱۵ ساعت انجام شده است.

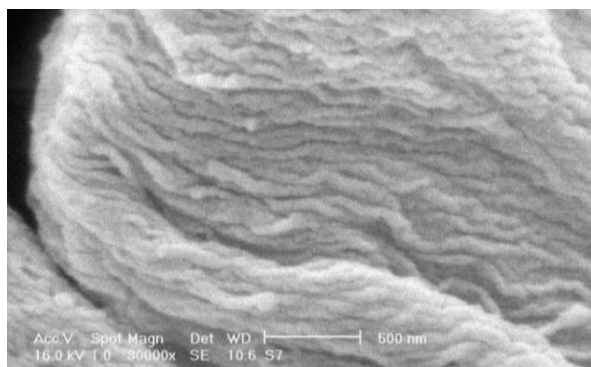


شکل (۱۰): تصویر تهیه شده توسط SEM از سطح الیاف چتایی لایه‌نشانی شده (به مدت ۱۵ ساعت و دمای محیط) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $pH=1/1$.

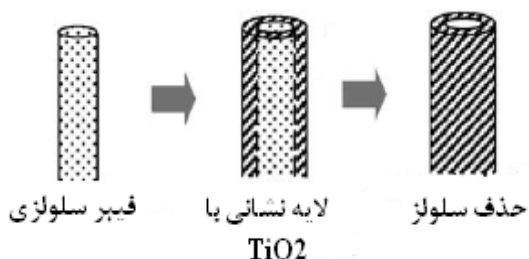
نانوفیبرهایی با ضخامت کمتر تشکیل شده‌اند و به علت محدودیت میکروسکوپ الکترونی روشی در گرفتن تصویر در بزرگنمایی بالاتر قابل تشخیص نیستند. در شکل (۱۵) تصویر شماتیکی از لایه‌نشانی الیاف سلولزی توسط TiO_2 و حذف الیاف در اثر حرارت دیده می‌شود.



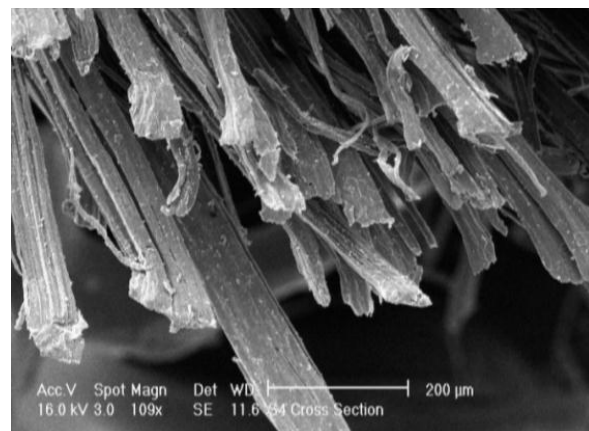
شکل (۱۴): تصویر تهیه شده توسط SEM از نانو فیبر TiO_2 بدست آمده از حرارت‌دهی الیاف پنبه (450°C) حاوی نانوذرات TiO_2 .



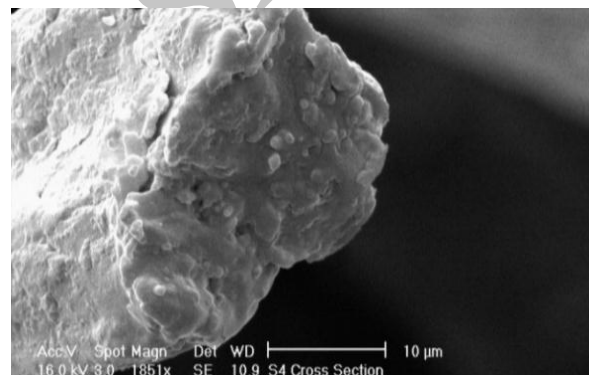
شکل (۱۵): تصویر تهیه شده توسط SEM از نانو فیبر TiO_2 بدست آمده از حرارت‌دهی الیاف پنبه (450°C) حاوی نانوذرات TiO_2 .



شکل (۱۶): تصویر شماتیک از لایه‌نشانی الیاف سلولز با TiO_2 .

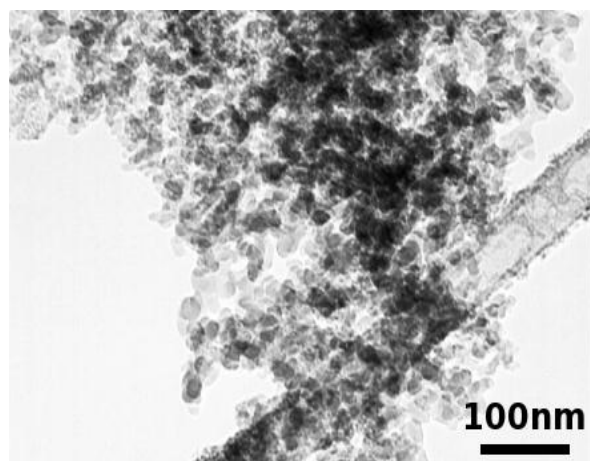


شکل (۱۲): تصویر تهیه شده توسط SEM از مقطع عرضی الیاف چتایی لایه‌نشانی شده (به مدت ۲۴ ساعت و دمای محیط) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلونیدی با $\text{pH}=1/85$.

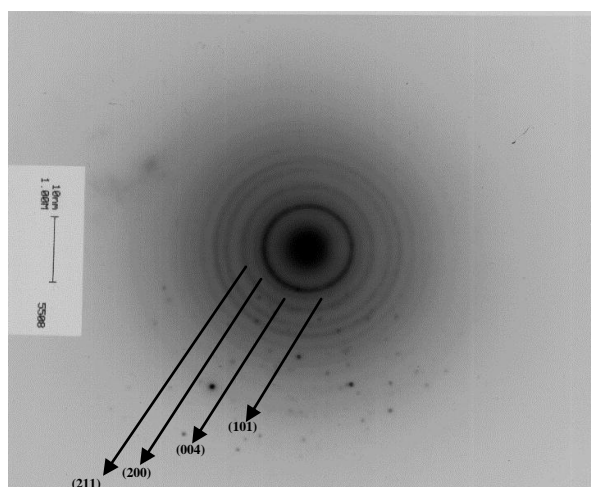


شکل (۱۳): تصویر تهیه شده توسط SEM از مقطع عرضی یک ساقه‌ی الیاف چتایی لایه‌نشانی شده (به مدت ۲۴ ساعت و دمای محیط) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلونیدی با $\text{pH}=1/85$.

الیاف پنبه که در قسمت قبل با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلونیدی با $\text{pH}=1/85$ لایه‌نشانی شده بود، تحت عملیات حرارتی در 450°C قرار می‌گیرد تا سلولز موجود در الیاف سوخته و حذف شود. ساختار بدست آمده در دو بزرگنمایی در شکل (۱۴) و شکل (۱۵) نشان داده شده‌است. لایه‌های خارجی الیاف پنبه در مقابل حرارت از بین رفته و قطر لیف‌ها کوچک می‌شود، در نتیجه نانوذرات بر روی میکروفیبرها که درونی‌ترین قسمت الیاف می‌باشند، قرار گرفته و با چسبیدن به یکدیگر از کناره‌ها، ساختار نانوفیبری تشکیل می‌دهند. قطر هر یک از نانوفیبرها در حدود 50 nm است که احتمالاً خود از



(الف)

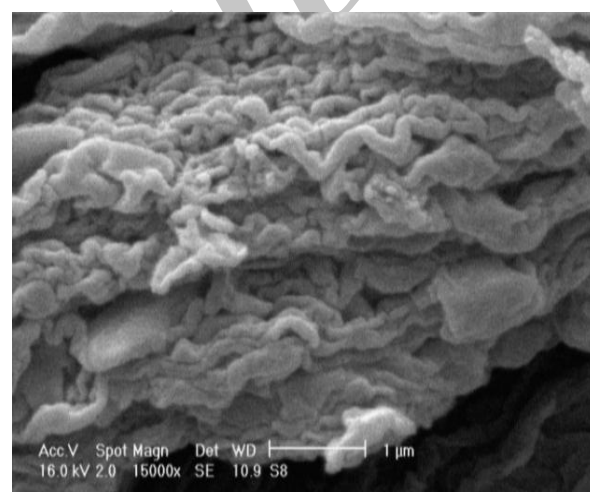


(ب)

شکل (۱۸): (الف) تصویر تهیه شده توسط TEM و (ب) طرح پراش از نانوپودر TiO_2 بدست آمده از محلول با $\text{pH}=1/85$.

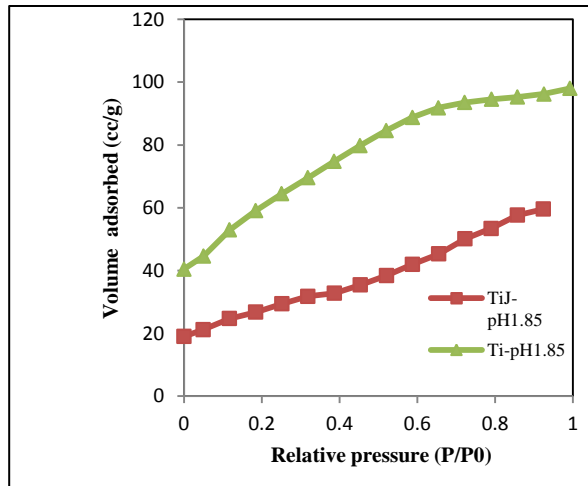
با انجام آنالیز BET، مساحت سطح ویژه بوسیله‌ی میزان نیتروژن جذب شده توسط ذرات محاسبه می‌شود. در جدول (۱) مساحت سطح ویژه به همراه حجم کل حفره‌های موجود آورده شده است. نمونه‌ی نانوپودر TiO_2 که در محلول اسیدی با $\text{pH}=1/85$ تولید شده، دارای مساحت سطح بسیار بالایی در مقایسه با پودر تجاری Degussa P25 TiO_2 با مساحت سطح ویژه $50 \text{ (m}^2/\text{g)}$ است.

الیاف چتایی لایه‌نشانی شده با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $\text{pH}=1/85$ در 450°C حرارت‌دهی می‌شوند تا سلولز موجود در ساختار چتایی خارج شده و نانوذرات TiO_2 به همراه مواد باقیمانده از سوختن الیاف چتایی به جا ماند. با توجه به شکل (۱۷)، نانو ساختار حاصله ساختاری لایه لایه داشته و در بعضی از قسمت‌هایش تکه‌های به جامانده از سوختن الیاف چتایی هم دیده می‌شود. با توجه به الیاف ساقه‌ای چتایی و وجود ماده‌ی چوب در ترکیب آن، این الیاف مقاومت بیشتری در برابر حرارت نسبت به الیاف پنبه‌ای از خود نشان می‌دهد.



شکل (۱۷): تصویر تهیه شده توسط SEM از نانو ساختار TiO_2 بدست آمده از حرارت‌دهی الیاف چتایی (450°C) حاوی نانوذرات TiO_2 .

شکل (۱۸) تصویر TEM از نانوپودر TiO_2 بدست آمده از محلول اسیدی در $\text{pH}=1/85$ دیده می‌شود. همانطور که مشخص است، نانوذرات دارای شکل گوشه‌دار و کمتر کروی هستند. توزیع نسبتاً یکنواختی در تصویر دیده می‌شود و اندازه‌ی متوسط ذرات در محدوده‌ی ۱۰-۱۵ nm می‌باشد. البته وجود نانوذرات بسیار ریز و تشکیل نانو خوشه‌ها در قسمت‌هایی از تصویر مشاهده می‌شود. با توجه به مقدار pH و انجام واکنش در سرعت پایین تشکیل نانوذرات در اندازه‌های کوچک میسر است.



شکل (۱۹): ایزوترم جذب نیتروژن بر روی نمونه‌های مختلف نانو TiO_2 .

۴- نتیجه گیری

استفاده از روش سل-ژل با محلول‌های اسیدی و الکلی حاوی نانو ذرات تیتانیا، بازسازی اشکال متنوع هندسی موجود در ساختارهای طبیعی مانند الیاف پنبه و چتایی را حتی در دمای محیط، امکان پذیر نشان می‌دهد. این ساختارها علاوه بر تنوع شکل هندسی که امکان بکارگیری در محیط‌های کاربردی مختلف را فراهم می‌سازند، افزایش قابل ملاحظه سطح تماس با محیط‌های آبی و گازی را علاوه بر سطوح ویژه بسیار بزرگ نانو ذرات پوشش داده شده بر سطح الیاف بوجود آورده و افزایش قابل ملاحظه خواص کاتالیزوری را می‌توانند باعث شوند. نتایج تحقیق نشان دهنده ایجاد سطوح حاوی ذرات ۱۰ تا ۱۵ نانومتر توزیع شده بطور یکنواخت با ساختار فیبری (باقی‌مانده از لیف پنبه) و لایه ای (باقیمانده از ساقه الیاف چتایی) است. تیتانیای تولید شده به این روش با وجود فراوری در دمای محیط دارای کریستالیتی مناسب، سطح ویژه قابل ملاحظه و قابلیت جذب گاز بالا است.

جدول (۱): اطلاعات بدست آمده از آنالیز BET.

نمونه	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	حجم کل حفره‌ها (cm^3/g)
Ti-pH1.85	۲۱۴/۶۲	۰/۱۵۱
TiJ-pH1.85	۹۶/۴۳	۰/۰۶۳

علت داشتن مساحت سطح زیاد در این نمونه‌ی پودری، تشکیل نانوخوشه‌ها در ابعاد کوچک و حداقل توده‌ای شدن آن‌ها در این pH می‌باشد. علاوه بر این، فراوری در دمای محیط از عوامل مؤثر در افزایش مساحت سطح می‌باشد. در حالیکه با لایه‌نشانی همین نانوذرات بر روی الیاف چتایی و سوزاندن الیاف مساحت سطح برابر با $96/43 m^2/g$ بدست می‌آید.

علت کاهش سطح موجود می‌تواند نانو ساختار لایه‌ای بدست آمده باشد. نانوذرات در اثر اعمال حرارت به یکدیگر پیوسته و با تشکیل توده‌هایی باعث بستن تخلخل‌های موجود در ساختار می‌شوند. میزان تخلخل نسبتاً پایین بدست آمده در این نمونه، با توجه به حجم کل حفره‌های موجود ($0/063 cm^3/g$) نیز موید وجود لایه‌های مترکم بر روی یکدیگر است. در صورت افزایش دمای حرارت‌دهی الیاف، سوختن آن‌ها کامل‌تر انجام می‌شود و لایه‌های حاصل دارای ضخامت کم‌تر با تخلخل ساختاری بیشتر می‌باشند. اما در این پژوهش برای پیشگیری از رشد نانوذرات در دماهای بالا، از دمای پایین حرارت‌دهی استفاده شده است.

در شکل (۱۹) ایزوترم جذب نیتروژن برای سه نمونه‌ی فوق‌الذکر رسم شده است. همانطور که مشخص است، نانوپودر TiO_2 با مساحت سطح بیشتر دارای بیشترین مقدار جذب نیتروژن می‌باشد.

of Titania Particles Prepared at Room Temperature by A Sol-Gel Method”, Journal of Materials Science Letters, Vol. 17, pp. 1219-1222, 1998.

- [15] A. Hosseinnia, M. Keyanpour-Rad, M. Kazemzad and M. Pazouki, “A Novel Approach for Preparation of Highly Crystalline Anatase TiO₂ Nanopowder from The Agglomerates”, Powder Technology, pp. 1639-1645, 2008.
- [16] S.M. Klein and J.H. Choi, “Synthesis of Rutile Titania Powders: Agglomeration, Dissolution, and Reprecipitation Phenomena”, Journal of Materials Research, Vol. 18, No. 6, pp. 1457-1464, 2003.

۶- پی نوشت

- 1- Sputtering
- 2- Spray Pyrolysis
- 3- Fiber Glass
- 4- Soda Lime glass
- 5- Sherrer
- 6- Corner Shared
- 7- Edge Shared
- 8- Cluster

۵- مراجع

- [1] H. Zhang and J.F. Banfield, “Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania”, J. Mater. Chem., Vol. 8, pp. 2073-2076, 1998.
- [2] O. Crap, C. L. Huisman and A. Reller, “Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide”, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32, pp. 33-177, 2004.
- [3] J.A. Chang, M. Vithal, I.C. Baek and S.I. Seok, “Morphological and Phase Evolution of TiO₂ Nanocrystals Prepared from Peroxotitanate Complex Aqueous Solution: Influence of Acetic Acid”, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 182, pp. 1045-1054, 2009.
- [4] H. Taghdisian, S. Afshar and S. Tasharrofi, “Effect of pH and Polyethylene Glycol on Surface Morphology of TiO₂ Thin Film”, Ed. H. Samari Jahromi, Surface and Coating Technology, Vol. 203, No. 14, pp. 1991-1996, 2009.
- [5] X. Zhang, S. Xu, and G. Han, “Fabrication and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanofiber Membrane”, Materials Letters, Vol. 63, No. 21, pp. 1761-1763, 2009.
- [6] C.H. Wu, J.F. Shr, C.F. Wu and C.T. Hsieh, “Synthesis and Photocatalytic Characterization of Titania-Supported Bamboo Charcoals by Using Sol-Ge Method”, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 203, No. 1-3, pp. 326-332, 2008.
- [7] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz and J.V. Weber, “Photocatalytic Detoxification with TiO₂ Supported on Glass-Fiber by Using Artificial and Natural Light”, Catalysis Today, Vol. 54, pp. 291-296, 1999.
- [8] T. Ohya, A. Nakayama, Y. Shibata, T. Ban, Y. Ohaya and Y. Takahashi, “Preparation and Characterization of Titania Thin Films from Aqueous Solutions”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 26, No. 1-3, pp. 799-802(4), 2003.
- [9] P. Pucher, M. Benmami, R. Azouani and G. Krammer, “Nano-TiO₂ Sols Immobilized on Porous Silica as New Efficient Photocatalyst”, Applied Catalysis A: General, Vol. 332, No. 2, pp. 297-303, 2007.
- [10] M.K. Aminian, N. Taghavinia A. Iraj-Zad, S.M. Mahdavi, M. Chavoshi and S. Ahmadian, “Highly Porous TiO₂ Nanofibers with A Fractal Structure”, Nanotechnology, Vol. 17, No. 2, pp. 520-525, 2006.
- [11] Y. Li, M. Ma, S. Sun, W. Yan and Y. Ouyang, “Preparation of TiO₂-Carbon Surface Composites with High Photoactivity by Supercritical Pretreatment and Sol-Gel Processing”, Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 4154-4158, 2008.
- [12] S. Cassaignon, M. Koelsch and J.P. Jolivet, “Selective Synthesis of Brookite, Anatase and Rutile Nanoparticles: Thermolysis of TiCl₄ in Aqueous Nitric Acid”, Journal of Materials Science, Vol. 42, No. 16, pp. 6689-6695, 2007.
- [13] D. Wu, M. Long, J. Zhou, W. Cai, X. Zhu, C. Chen and Y. Wu, “Synthesis and Characterization of Self-Cleaning Cotton Fabrics Modified by TiO₂ through A Facile Approach”, Surface and Coating Technology, Vol. 203, No. 24, pp. 3728-3733, 2009.
- [14] W.W. So, S.B. Park and S.J. Moon, “The Crystalline Phase