

جابه‌جایی مدهای رامان نانوذرات TiO_2 تهیه شده در سامانه تخلیه قوس الکتریکی حاوی نیتروژن

رسول ملک فر^۱، یاسر قاسمیان سوربنی^۲، مریم لکایی اندی^۳

چکیده: نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل (محلولی-ژله‌ای) و در فازهای آاناتاز و روتایل آماده شده و سپس در درون یک سامانه تخلیه قوس الکتریکی حاوی نیتروژن قرار گرفتند. نمونه‌های زیادی که با تغییر فشار گاز نیتروژن درون سامانه، شدت جریان و نوع الکتروود تخلیه قوسی تهیه گردید، با استفاده از طیف سنجی پس‌پراکندگی میکرو رامان، پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شده و آرایش نیتروژن در درون ساختار ماده عامل جابه‌جایی مدهای حساس به رامان شناخته شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: پراش پرتو ایکس، دی اکسید تیتانیوم، طیف سنجی رامان، فوتوکاتالیست، میکروسکوپ الکترونی روبشی

۱- مقدمه

تایتانیا (TiO_2) بخاطر واکنش پذیری بالا و پایداری شیمیایی در برابر نور فرابنفش از اهمیت زیادی برخوردار است. تایتانیا کاربردهای زیادی در خالص سازی آب، گندزدایی سطوح و پاکسازی هوا دارد. از آن در ساخت سلول‌های خورشیدی و حسگرهای پایه نیمه‌هادی و فوتوکاتالیست‌ها استفاده می‌شود و کاربرد زیادی نیز در صنایع رنگ سازی و مواد آرایشی دارد. در طبیعت به سه شکل روتایل، آاناتاز و بروکیت یافت می‌شود که روتایل پایدارترین شکل آن است. دو فاز آاناتاز و بروکیت به ترتیب در حدود دمای ۹۱۵ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به روتایل تبدیل می‌شوند [۱]. تایتانیا به علت گاف نواری انرژی نسبتاً بزرگ آن (۳/۰ تا ۳/۲ الکترون ولت) تنها بخش بسیار کمی از نور تابشی امکان جذب در آن را دارد. برای بهره‌برداری

موثر از انرژی تابشی در فوتوکاتالیست‌ها تلاش‌هایی برای کم کردن گاف انرژی آن‌ها صورت گرفته است. طی سالیان متمادی کوشش‌های بسیاری برای آرایش فلزات و نافلزات مختلف به درون آن انجام گرفته است [۲]. در بین تمام این عناصر آرایش نیتروژن در مقایسه با بقیه خواص بهتری از خود نشان داده است، [۳-۵]. از میان تمامی روش‌های فیزیکی و شیمیایی ممکن برای وارد کردن نیتروژن به درون ساختار تایتانیا، روش تخلیه قوس الکتریکی روشی جدید در آرایش نیتروژن است.

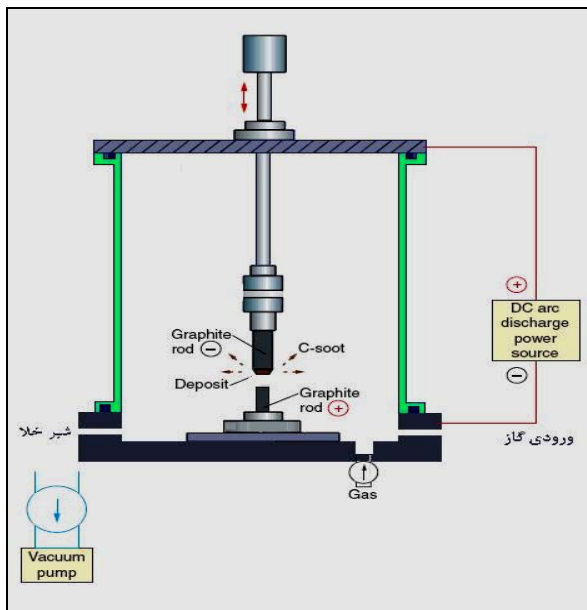
۲- روش تهیه

در روش محلولی-ژله‌ای برای تولید بلورهای نانویی TiO_2 از چهار ماده تترابوتیل تیتانیت $Ti(OBu)_4$ به عنوان ماده اصلی، اتانول (EtOH) به عنوان حلال، اسید کلریک (HCl) و آب هم به عنوان کاتالیزور و واکنش استفاده می‌شود [۶ و ۷]. که بهترین نسبت جهت دست یابی به تایتانیا به صورت زیر است، [۸].

$Ti(OBU)_4, EtOH, HCl, H_2O=1, 15, 0.3, 4$

(۱) دانشیار، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تقاطع بزرگراه‌های چمران و جلال آل احمد، تهران صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۷۵، Malekfar@modares.ac.ir
(۲) دانش آموخته، خیابان ملاصدرا - خیابان شیراز جنوبی - کوچه سرو - دانشکده علوم پایه - گروه فیزیک

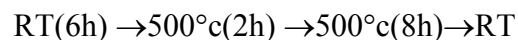
محفظه به کمک یک پمپ خلاء تا 10 psi عاری از هوا می گردد. سامانه شامل شیر ورودی گاز برای ورود گاز، شیر خلاء برای وصل به پمپ خلاء و خالی کردن سامانه از هوا و رساندن به خلاء مناسب، یک فشارسنج برای تنظیم فشار گاز درون سامانه با درجه بندی بر حسب bar و psi، $1 \text{ bar} \sim 1 \text{ atm} = 105 \text{ pa}$ ، محفظه ای از جنس شیشه پیرکس، الکترودهایی از جنس گرافیت یا تنگستن و منبع تولید جریان DC است. برای جلوگیری از خارج شدن گاز از درون محفظه و ایزوله شدن آن در برابر خروج گاز برای دور تا دور محفظه هم از واشر سیلیکونی و هم چسب سیلیکونی استفاده شد. الکترودها در حین آزمایش به علت فشار و دمای بالا دچار خوردگی می شوند. طرحواره سامانه تخلیه قوس الکتریکی را در شکل زیر مشاهده می کنید، شکل (۱).



شکل ۱. طرحواره سامانه تخلیه قوس الکتریکی

در این آزمایشات از یک منبع تغذیه DC با ولتاژ ۲۵ ولت و جریان قابل تنظیم تا ۲۰۰ آمپر استفاده شده است. مواد حاصل به کمک طیف سنج پاشنده پس-پراکندگی رامان ساخت Thermo Nicolet در بازه $800-200 \text{ cm}^{-1}$ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. برای مشخص کردن نوع ترکیبات موجود در نمونه

$\text{Ti}(\text{OBU})_4$ با درصد خلوص ۹۷٪ از شرکت Alderich و اتانول با درصد خلوص ۹۹/۸٪ از شرکت Merck خریداری شده است. اسید کلریدریک ۳۷/۵٪ را با آب رقیق کرده تا به غلظت ۱۲/۵٪ برسد. رقیق کردن اسید کلریدریک در نهایت باعث کاهش اندازه ذرات تایتانیا می شود. استفاده مستقیم از آب اگرچه سبب تسریع واکنش می گردد ولی به دلیل اینکه زمان تبدیل شدن محلول به ژل را کاهش می دهد باعث افزایش اندازه ذرات خواهد شد [۹]. اتانول را در یک بشر ریخته و به کمک مگنت روی هم زن قرار می دهیم. تترا بوتیل تیتانیت به صورت قطره قطره به اتانول اضافه می شود. بعد از اتمام تترا بوتیل، اسید کلریدریک رقیق شده، که نقش کاتالیزور را دارد نیز بصورت قطره قطره به محلول در حال بهم خوردن اضافه می شود و باعث کدر شدن رنگ آن می گردد. این محلول پس از ۲۲ ساعت باقی ماندن در دمای اتاق به ژل شفاف تبدیل شده و پس از ۲ ساعت حرارت دیدن بر روی گرمکن در نهایت به پودر سفید رنگ (گاهی متمایل به زرد) تایتانیا تبدیل می شود (در هنگام حرارت دیدن بخاری از روی آن بلند می شود). برای بدست آوردن فاز آاناتاز برنامه کوره باید به صورت زیر باشد:



آاناتاز تهیه شده را در درون حفره ای که برای جلوگیری از پراکنده شدن تایتانیا در حین آزمایش بر روی الکتروود آند سیستم تخلیه قوس ایجاد شده، ریخته و با اتصال کاتد و آند، با به وجود آمدن تخلیه شدید الکتریکی و محیط پلاسمایی نمونه ها تهیه می گردند. باید توجه داشت که پس از اتصال کاتد و آند بلافاصله دو الکتروود می بایست در فاصله مناسب از یکدیگر قرار گیرند تا امکان برقراری تخلیه قوس الکتریکی و تشکیل محیط پلاسمایی فراهم گردد. قطر الکتروود آند بیشتر از الکتروود کاتد انتخاب می شود. فشار محفظه به کمک یک فشار سنج کنترل شده و قبل از ورود گاز نیز

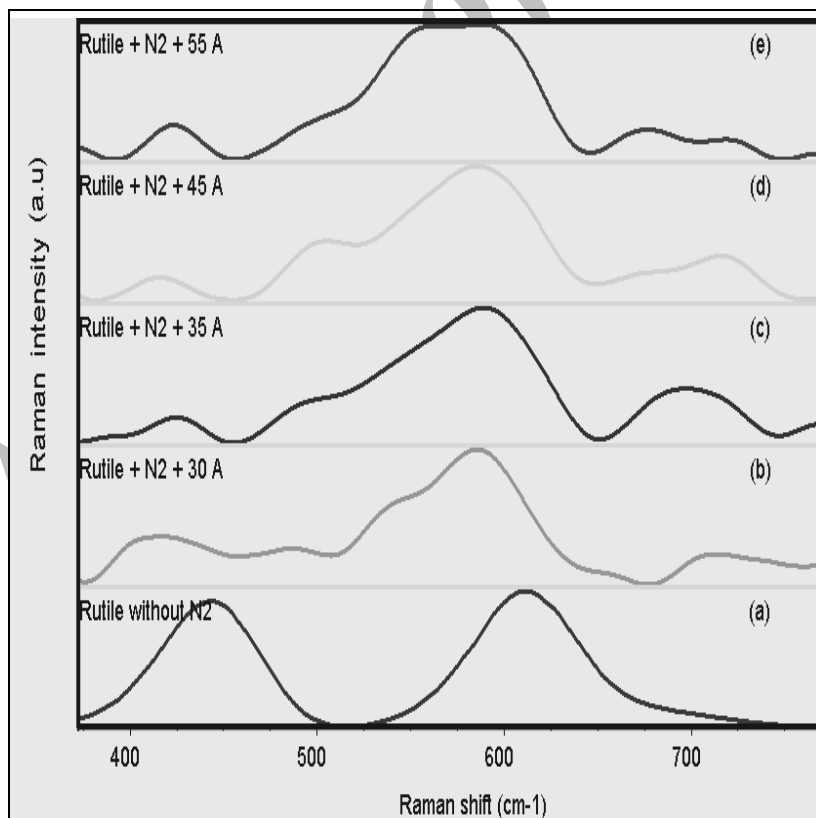
هستند، [۱۱]. در این تحقیق با توجه به دمای بالای سامانه، نمونه تایتانیای آنتاز تهیه شده بعد از قرارگیری در سامانه به روتایل تبدیل گردید، شکل (2:c,d). طیفهای رامان گرفته شده در حالتی که سامانه حاوی نیتروژن است، در مقایسه با طیف تایتانیای روتایل در حدود 20 cm^{-1} جابجایی در محل مدها نشان می‌دهد. با افزایش شدت جریان در فشار ثابت گاز نیتروژن جابجایی بیشتری را در محل مدهای رامان شاهد هستیم، شکل (۱).

نکته دیگری که در بررسی طیفها مشهود است، پهن شدگی آنهاست که با توجه به اینکه دمای مرکز الکتروود در بعضی منابع تا 12000 سانتی گراد [۱۲] گزارش شده است، طبیعی است.

بدست آمده و نبودن ناخالصی از سامانه طیفسنج پراش پرتو x (XRD) ساخت شرکت فیلیپس و مدل XPert 1480 استفاده شده است. برای تعیین اندازه نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد.

۳- بحث و بررسی

سلول واحد بلور تایتانیا دارای دو واحد TiO_2 می‌باشد و لذا 18 مد فونونی در شبکه مذکور وجود دارد که بسامدهای اپتیکی آنها در منطقه فرو سرخ طیف امواج الکترومغناطیسی قرار می‌گیرند، [۱۰]. مدهای مذکور شامل مدهای رامان می‌شوند و بسامد ارتعاشات شبکه با افزایش قدرت پیوند یا انرژی تفکیک و کاهش جرم مولکول افزایش می‌یابند که به صورت خطوط طیفی تیزتر رامان در طیف آن قابل مشاهده

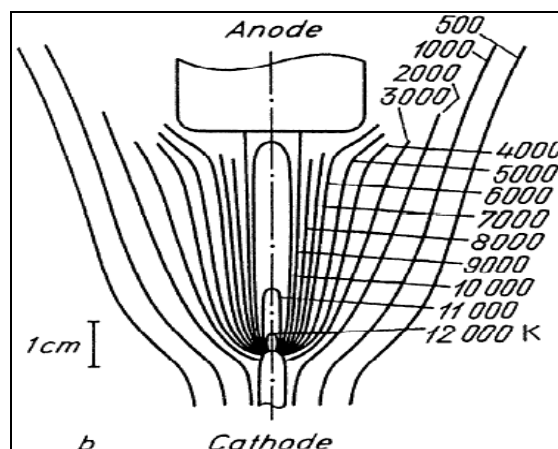


شکل ۲. اثر افزایش جریان بر روی طیف رامان نمونه های تهیه شده در اتمسفر نیتروژنی.

قوس الکتریکی فرصت کافی برای قرار گرفتن صفحات بلوری در آرایه‌ای منظم وجود ندارد.

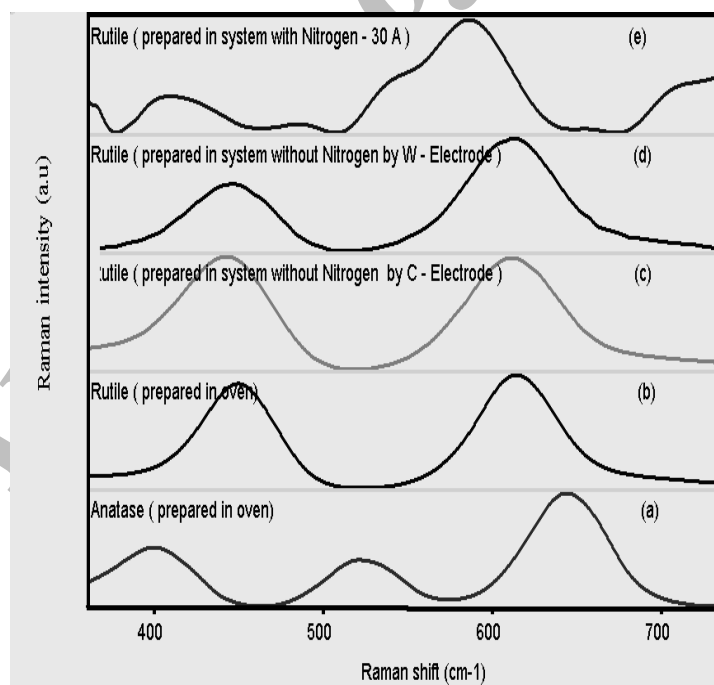
شکل (۳) گویای کمتر شدن بلورینگی نمونه هاست، چرا که با توجه به کاهش سریع دما پس از اتمام تخلیه

است، می تواند معیار خوبی برای مشخصه یابی نمونه ها باشد. در شرایط تخلیه قوس الکتریکی نمونه هایی در حضور و عدم حضور نیتروژن با دو نوع الکتروود نام برده شده، تهیه شد. البته الکتروود فولادی نیز مورد آزمایش قرار گرفت که در زیر چنین دمایی کاملا ذوب شده و امکان نمونه گیری درست را مهیا ننموده است. با ارزیابی طیف نمونه های تهیه شده قبل و بعد از حضور نیتروژن اطلاعات خوبی بدست می آید، شکل (۴). در این شکل مقایسه ای ما بین طیف های تایتانیای آناتاز و روتایل تهیه شده در کوره (a,b) و نمونه های بدست آمده در درون سامانه بدون حضور نیتروژن (c,d) و با حضور نیتروژن (e) صورت گرفته است. طیف های (c) و (d) به ترتیب مربوط به نمونه های تهیه شده در الکترودهای کربنی و تنگستنی هستند، که تفاوتی را نشان نمی دهند.



شکل ۳. الگوی چگونگی تغییر دما در سامانه تخلیه قوس الکتریکی.

در سامانه تخلیه قوس الکتریکی به دلیل دمای بالای سامانه از عناصر دیرگدازی مثل کربن و تنگستن به عنوان الکتروود استفاده می شود. مقایسه طیف های رامانی که در درون هر یک از این الکترودها تهیه شده



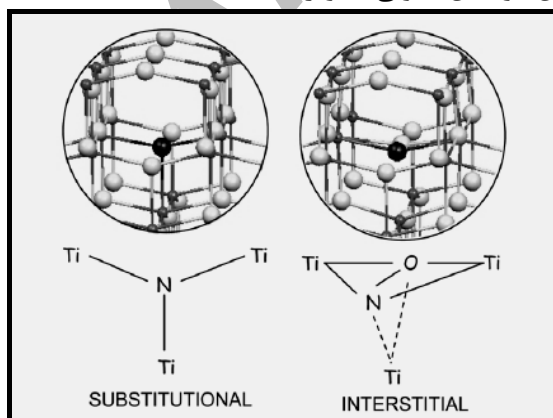
شکل ۴. مقایسه نمونه های تایتانیای تهیه شده در کوره و در سامانه تخلیه قوس الکتریکی عاری و حاوی نیتروژن.

بررسی شدند. همانطور که مشاهده می کنیم در فشارهای پایین محل مدهای فعال رامان چندان تغییر نمی کند در حالیکه در فشار ۱۰ psi اختلاف محسوسی

عامل فشار گاز نیز در حین ثابت بودن جریان مورد بررسی قرار گرفت، در این حالت فشارهای مختلف تا بیشینه فشار قابل تحمل سامانه که حدود ۱۰ psi بود،

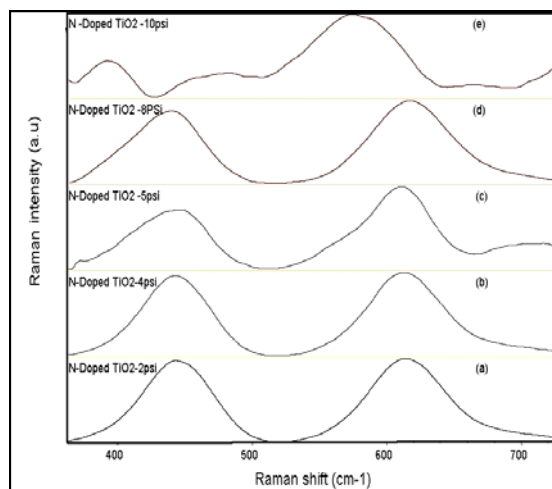
جابه‌جایی مدهای رامان نمونه‌های تایتانیای تهیه شده در سامانه می‌تواند ورود نیتروژن به درون ساختار بلوری TiO_2 باشد چرا که در بعضی نمونه‌ها ترکیب نیتروژن دار $\eta\text{-Ti}_3\text{N}_{2-x}$ نیز تشکیل شده است، شکل (۹). پراش اشعه ایکس این ماده مبین یاخته واحد لوزی رخ متعلق به گروه فضایی $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ است. این فاز در مقایسه با Ti_3N_2 مقدار قابل توجهی نیتروژن کمتری دارد. اولین بار این فاز توسط والتر لنگائر با سرد کردن تدریجی Ti-N همراه با نیتروژن از دمای ۱۳۵۰ کلوین تا دمای اتاق بدست آمد [۱۲]. در رابطه با چگونگی ورود نیتروژن به درون ساختار تایتانیا دو مدل نظری زیر مطرح است:

- مدل درون شبکه ای (interstitial)، در این مورد نیتروژن با یکی از اکسیژن‌های شبکه پیوند برقرار می‌کند. پیوند N-O (با طول پیوند 1.36\AA) نیز بوسیله یک نوع پیوند از نوع π به اتم‌های Ti موجود در شبکه مقید خواهد شد.
- مدل جایگزینی (substitutional)، در این حالت نیتروژن جایگزین یک اکسیژن شبکه TiO_2 شده و با سه اتم دیگر Ti پیوند برقرار می‌سازد. طول‌های پیوند Ti-N، 1.964\AA و 2.08\AA کمی از طول‌های پیوند Ti-O (1.942\AA و 2.002\AA) در شبکه ساختاری تایتانیا بیشتر است. در شکل (۷) این دو مدل بخوبی تصویر شده‌اند، [۱۴].



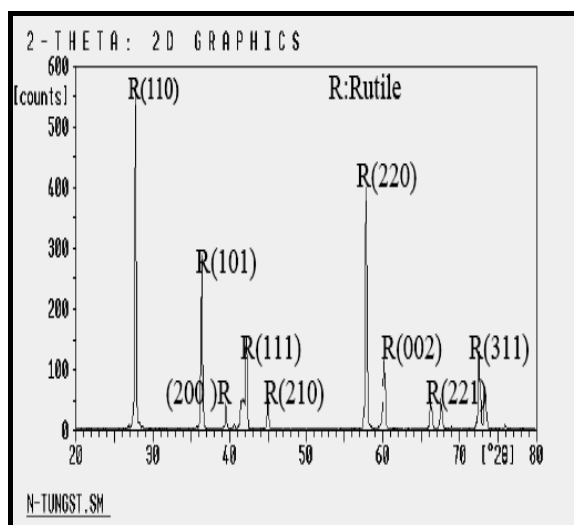
شکل ۷. مدل‌های ساختاری چگونگی ورود نیتروژن به درون تایتانیا [۱۴].

بین مدهای فعال رامان بوجود می‌آید، شکل (۵).



شکل ۵. اثر فشار گاز بر روی ساختار تایتانیا

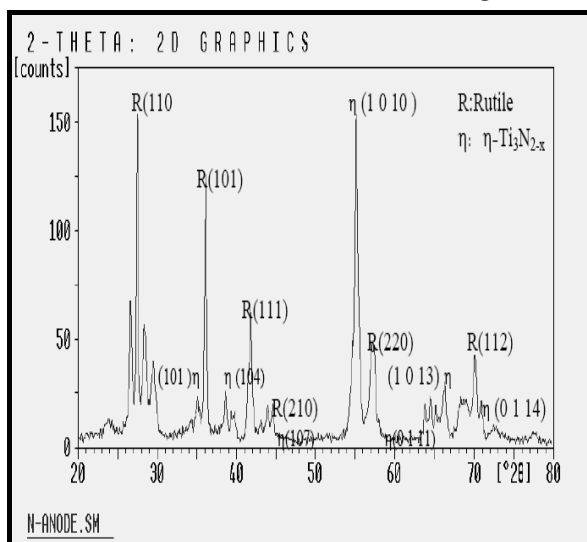
علاوه بر طیف سنجی رامان در بررسی نمونه‌ها از طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) نیز استفاده شد، تا از نظر ترکیبات موجود در نمونه مورد بررسی دقیق‌تر قرار گیرند. بررسی طیف پراش پرتو X نشان می‌دهد که هیچ گونه ناخالصی در نمونه‌ها وجود ندارد که حاکی از این است که هیچ گونه ناخالصی از محیط وارد ساختار ماده نشده است، شکل (۶)، که می‌تواند تأییدی بر نتیجه بدست آمده توسط طیف سنجی رامان باشد.



شکل ۶. طیف XRD نمونه تهیه شده در سامانه تخلیه قوس الکتریکی.

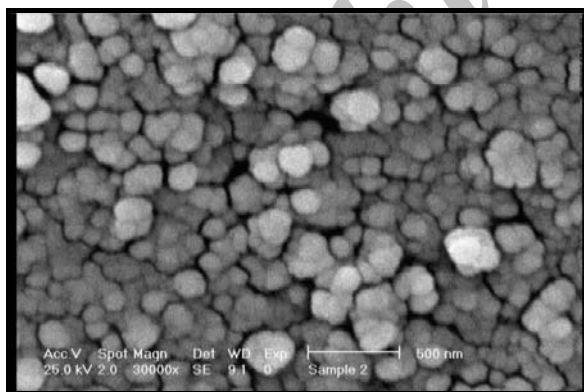
با توجه به این شواهد می‌توان بیان نمود که علت

کاهش بلورینگی شبکه و لختی ارتعاشات فونونی نمایان است، شکل (۱) [۱۱].



شکل ۹. η - Ti_3N_{2-x} موجود در بعضی نمونه‌های تهیه شده.

متوسط اندازه ذرات نیز با توجه به رابطه دبی- شرر $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ برای قله‌های مشخص شده در طیف XRD، برای فاز آناتاز در حدود ۱۵nm و برای فاز روتایل در حدود ۸۹nm است. نتیجه بدست آمده با آنچه که از طیف SEM بدست آمده، هماهنگی دارد، شکل (۱۰).

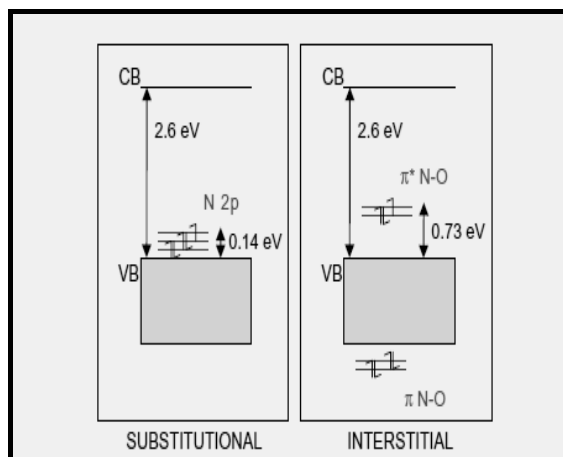


شکل ۱۰. تصویر SEM نمونه تهیه شده در سامانه تخلیه قوس الکتریکی.

۴- نتیجه گیری

در بررسی طیف‌های رامان نمونه‌ها، مشاهده شده است که تایتانیای آناتاز پس از قرار گیری در سامانه تخلیه قوس الکتریکی به تایتانیای روتایل تبدیل

در ساختار نیمه‌هادی مثل دی اکسید تیتانیوم فرایند و نحوه وجود آمدن نوار هدایت و ظرفیت پیچیده است. نوار ظرفیت آن از اربیتال 2p اکسیژن و نوار هدایت آن از اربیتال 3d تیتانیوم تشکیل شده است. در مقایسه با ساختار الکترونی تایتانیای خالص در هر دو مدل تئوری تغییر و جابجایی در موقعیت لبه‌های بالا و پایین نوار ظرفیت و نوار رسانش وجود نمی‌آید و حالت‌های جایگزیده اشغال شده جدیدی به علت ورود ناخالصی نیتروژن به درون ساختار نواری تایتانیا و در بالای نوار ظرفیت مربوط به 2p اکسیژن وجود می‌آیند. اندازه گاف انرژی حالت‌های جایگزیده مربوط به N 2p در مدل جایگزینی در مقایسه با اندازه گاف حالت‌های پاد پیوندی که بوسیله پیوند N-O در مدل درون شبکه ای وجود می‌آیند، کمتر است، شکل (۸). با توجه به اینکه قدرت پیوند در Ti-N و Ti-O چندان تفاوت قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر ندارد و پیوند بین اکسیژن و نیتروژن در پیوند N-O نیز ضعیفتر از دو نوع پیوند دیگر است.



شکل ۸. ساختار الکترونی مربوط به مدل‌های جایگزینی و درون شبکه ای، [۱۴].

جایگزینی و یا اضافه شدن نیتروژن به درون ساختار و شبکه تایتانیا باعث افزایش جرم مولکول و ضعیفتر شدن پیوندها شده و کاهش فرکانس ارتعاشات شبکه را در پی دارد، این امر در خطوط رامان با توجه به نوع و چگونگی پیوند بصورت پهن شدگی و جابجایی طیف،

- [5] Hong, Y. C., *Chemical Physics Letters* 413, 2005, pp.454-457.
- [6] Ding X. Z., Liu X. H., He Y.Z.; *Material Science Letters*, 15, 1996; PP. 1789.
- [7] Ding X. Z., Qi Z. Z., and He Y. Z., *Material Science Letters*, 14, (1995); 21.
- [8] Du Y. L., Deng Y., and Zhang M. S.; *Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals*; Journal of Physics and Chemistry of Solids 2006.
- [۹] میهن یار. ش، ۱۳۸۵، رشد بهینه و مطالعه‌ی بلورهای نانویی دی اکسید تیتانیوم برای استفاده در حسگرهای گازی و سلول های خورشیدی با استفاده از Raman و FTIR و XRD.
- [10] Deliang W., Xinyu Zh., Kunjie W., and Shuhua X.; *Lattice Vibration Fundamentals of Anatase Nanocrystalline TiO_2 Thin Films Detected Using Unpolarized Infrared Spectroscopy*, Chemistry Letters Vol. 35, No. 8, 2006.
- [11] Even S., Geoffrey D., *Modern Raman Spectroscopy*, Wiley 2005.
- [12] Walter L., *Journal of the Less-Common Metals*, 125, 1986, pp. 127 – 134.
- [13] Yuri, R. P., *Gas Discharge Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [14] Valentino C. D, *Chemical Physics* 127 (15), 2007, PP. 154705.
- می‌شود که از نظر طیفی تفاوتی با نمونه‌های روتایل تهیه شده در کوره به روش سل-ژل ندارد. با برقراری جریان الکتریکی و اتصال الکترودها به یکدیگر تخلیه قوس الکتریکی و محیط پلاسمایی ایجاد شده و یون‌های نیتروژن بوجود آمده به واسطه میدان الکتریکی شتاب گرفته و وارد ساختار نیتروژن می‌گردند. در این حالت مدهای فعال رامان به سمت عدد موج‌های کوچکتر جابجا می‌شوند. افزایش جریان و فشار گاز باعث افزایش تعداد برخوردهای کاتیون‌های نیتروژن با ساختار سطح شده و میزان آرایش نیتروژن به درون ساختار افزایش می‌یابد. نتیجه بدست آمده از طیف XRD نیز موید عدم ورود ناخالصی غیر از نیتروژن به درون ساختار تایتانیا نیست. ضمن اینکه تصاویر SEM نمونه‌ها نیز گواه نانو ذره بودن نمونه‌های تهیه شده است.

مراجع

- [1] www.webmineral.com
- [2] Lefu, Mei, *catalyst communication* 8, 2007, PP. 1187-1190.
- [3] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., *Visible Light Photocatalyst in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*, Science 293, 2001, pp. 269.
- [4] Nakano Y., *Physica B.*, 2006, PP. 376-377.