بررسی و مقایسه رفتار نوری لابه های نانو ساختار غیر همگن TiO₂/Al₂O₃ و TiO

ايمان عابدي'، ابوالقاسم نورمحمدي*'، عليرضا آقايي"

دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، گرایش سرامیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد ^۱ استادیار، عضو هیت علمی گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده علوم و فناوریهای نوین، دانشگاه اصفهان ^۳دانشیار، عضو هیت علمی یژوهشکاره سرامیک، یژوهشگاه مواد و انرژی

تاريخ ثبت اوليه: ۹۳/۳/۱۰، تاريخ دريافت نسخهٔ اصلاح شده: ۹۳/۴/۱، تاريخ پذيرش قطعي: ۹۳/۴/۲

یکیده پوشش های نانوفو توکاتالیست، در معرض تابش فو تون های پرانرژی ، توانایی حذف ترکیبات سمی آلی از محیط های گازی و آبی را دارا میباشند. اما این یوشش ها به دلیل سطح ویژه کم، نسبت به نانوذرات کارایی کمتری از خود نشان میدهند. برای بهبود کارایی باید ریزساختار این پوششها را تصحیح کرد. در این تحقیق، سنتز لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگنTiO2/Al2O3 با استفاده از فرایند سل-ژل انجام شد. از قطعه های کوارتز بهصورت زیرلایه استفاده شد و سیس، به روش لایه نشانی چرخشی، بهترتیب سل های Al₂O3 وTiO بر روی زیرلایه کوارتزی نشانده شدند و بهترتیب در دمای ۸۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شدند. تبلور فازهای گاما آلومینا و آناتاز به کمک پراش سنجی اشعه ایکس تایید شد. اندازه بلورکهای لایه آناتاز بهکمک میکروسکوپ الکترون- رویشی حدود ۳۰ نانومتر بهدست آمد. از آنالیز طیفسنجی جذبی UV جهت محاسبه گاف انرژی استفاده شد و با توجه به طولموج جذب، گاف اصلی محاسبه شده برای TiO2/Al2O3، ۳۱۰۷و برای TiO2/Al2O3، ۲۰۰۷۹۰۹، به دست آمد. طیفهای نشری بهدست آمده توسط آنالیز فوتولومینسانس جهت تایید وجود تهی جای اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه حاصل شده نشان داد که با افزودن Al₂O₃، ممکن است تهیجای اکسیژن خنٹی پایدار شوند. کلمات کلیدی: نانوفوتوکاتالیست ها، لایه غیرهمگن، اکسید تیتانیوم، اکسیدآلومینیوم، تهی جاهای اکسیژن.

Characterization and Comparison of the Nanostructured Heterogenous TiO2/Al2O3 and TiO2 Films

I. Abedi¹, A. Nourmohammadi^{*2} and A. Aghaei³

¹Islamic Azad University, Najaf Abad Branch, Department of Materials Engineering ² Department of Nanotechnology, Faculty of Advanced Science and Technologies, University of Isfahan, Isfahan ³Ceramic Research Institute, Materials and Energy Research Center (MERC)

Nano photo-catalyst coatings, exposed to high-energy photons, have the ability to remove toxic Abstract organic compounds from gaseous and aqueous environments. But these coatings, due to lower surface area, are less efficient than nanoparticles. Microstructure of these coatings should be modified in order to improve their efficiency. In this study, nanostructured TiO₂/Al₂O₃ heterogeneous films were synthesized by the sol-gel method. Quartz sheets were used as the substrates, and Al₂O₃ and TiO₂ sols were, in turn, deposited on these substrates by the spin coating method, respectively. The deposited layers were sintered at 800°C and 500°C, respectively. Crystallization of gamma-alumina and anatase phases was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The average crystallite size of the anatase films was measured to be about 30 nm by using scanning electron microscopy (SEM). UV-vis absorption spectroscopy was used to calculate the energy gap, and based on the measured absorption wavelengths; the total gaps were calculated to be 3.81 eV and 4.47 eV, for TiO_2 and TiO₂/Al₂O₃ layers, respectively. The emission spectra obtained by the photoluminescence analysis were used to confirm the oxygen vacancy formation. Our results showed that, by the addition of Al_2O_3 , neutral oxygen vacancies may be thermodynamically stable stabilized in TiO₂.

Keywords: Nano photocatalysts, Heterogeneous film, Titanium Dioxide, Alumina, Oxygen Vacancies.

محهدهدار مكاتبات

نشانی: گروه مهندسی نانوفناوری، دانشکده علوم و فناوریهای نوین دانشگاه اصفهان، اصفهان، خیابان هزارجریب کدپستی ۷۳۴۱۱–۸۱۷۴۶ ایران. www.SID.ir

تلفن: ۳۰۱–۳۷۹۳۲۰۸۱، دورنگار: ۳۷۹۳۲۷۸۱، پیامنگار: a.nourmohammadi@sci.ui.ac.ir.

مقدمه

آلودگیهای زیست محیطی، ناشی از صنعتی شدن جوامع یکی از مشکلات پیش روی بشر در قرن حاضر است و بر طرف نمودن این مشکل از چالشهای جوامع علمی به شمار میرود. اگرچه امروزه نانوفیلترها بهمنظور جداسازی آلایندهها، گسترش قابل ملاحظهای یافتهاند، اما حذف آلودگیهای زیست محیطی اقدامی موثر در جهت حل این معضل به شمار میرود.

در میان روش های حذف آلودگی های زیست محیطی، استفاده از فوتو کاتالیست ها به دلیل نداشتن اثرات جنبی از اهمیت بیشتری برخوردار است. فوتو کاتالیست ها، نیم رساناهایی هستند که در معرض نور با شدت بالا، توانایی اکسید کردن ترکیبات آلی را خواهند داشت. در حضور نور با شدت بالا، الکترون نوار ظرفیت تهییج شده و به نوار هدایت منتقل می شود که در نتیجه آن، در نوار ظرفیت حفره ای ایجاد می شود. حفره ها و الکترون های ایجاد شده در این فرآیند، در حضور اکسیژن و آب می توانند رادیکال های هیدروکسیل را به منظور تجزیه ترکیبات آلی، به وجود آورند [۳–۱].

فوتوكاتاليست نيمرسانا يک تكنولوژی پيشرفته است كه در سیستمهای زیست محیطی مثل تصفیه هوا، ضدعفونی آب، اصلاح باطلههای خطرناک و تصفیه آب به کار می رود [۵،۴]. از میان این نیمرساناهای فوتوکاتالیست که شامل ZnS، CdS، Fe₂O₃ ،ZnO ،TiO₂ و غیره می باشند، TiO₂ بهدلایلی چون خنثی بودن از نظر بیولوژیکی و شیمیایی، غیرسمی بودن، فعالیت فوتوکاتالیستی بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا، مقاومت در برابر خوردگی نوری و قیمت نسبتا پایین کاربرد بیشتری در این زمینه دارد [۱]. بههمین دلیل، توجه علمی و تکنیکی چشمگیری به خواص فوتوکاتالیستی نانوپودر TiO₂ معطوف شده است. از زمانی که فوجی شیما و هوندا تجزیه فوتوكاتاليستي آب در حضور دىاكسيد تيتانيوم را كشف كردند، خاصيت فوتوكاتاليستي اين ماده بهشدت مورد مطالعه قرار گرفت [۷،۶]. استفاده از پودر دیاکسید تیتانیوم در جهت حذف مواد سمی در پسابها رایج بوده و امروزه نانوپودر دىاكسيد تيتانيوم بەدلىل داشتن سطح ويژه بالا از قابليت بیشتری در این زمینه برخوردار است. بازیابی پودر از مشکلات

این روش بوده و اگرچه مغناطیسی کردن دیاکسید تیتانیوم بهکمک ذرات فرومگنتیک به جداسازی آن کمک میکند، ولی در مجموع این روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و در ضمن محدود به محیطهای آبی میباشد [۸،۹]. لذا امروزه تلاش برای ایجاد پوششهای تیتانیایی با فعالیت فوتوکاتالیستی بالا مدنظر می باشد.

روش های گوناگونی برای ایجاد پوشش و لایه های نانوفو تو کاتالیست TiO2 مانند رسوب شیمیایی بخار [۱۰]، کاشت یونی با منبع پلاسمایی [۱۱]، رسوب دهی با لیزر [۱۲]، پراکنش مغناطیسی [۱۳] و فرآیند سل – ژل [۱۴،۱۵] به کار رفته است. روش رسوب شیمیایی و فیزیکی بخار هزینه بر بوده و در مقابل، روش سل – ژل، روشی ارزان با قابلیت اجرایی آسان به شمار می رود و برای ایجاد پوشش های نانوفو تو کاتالیست، برای مصارف حذف آلودگی های محیط های آبی و گازی مقرون به صرفه است.

پوششهای نانوفوتوکاتالیست TiO₂، میتوانند بهصورت دو یا چند جزیی، همگن و غیرهمگن، تولید شوند که این امر سبب بهبود خواص و افزایش راندمان نانوفوتوکاتالیست می گردد. در نانوفوتوكاتالیستهای همگن، قسمت عمدهای از فوتوكاتاليست در تماس با عامل آلودهكننده نيست و اين موجب كاهش راندمان فوتوكاتاليست مى شود، لذا براى حل این مشکل باید بهدنبال سنتز نانوفوتوکاتالیستهای غیرهمگن بود، زيرا سطح تماس با عامل ألوده كننده نسبت به حالت همگن افزایش یافته و راندمان فوتوکاتالیست افزایش می یابد. در این تحقیق لایه نانوفوتوكاتالیست غیرهمگن TiO₂/Al₂O₃ بهجای فوتوکاتالیست فاز مخلوط این دو ماده سنتز شده است. زیرا با توجه به جذب و نشر نور بالای آلومینا که ناشی از گاف انرژی مستقیم آن است و توان جذب پایین نور توسط دیاکسید تیتانیوم که ناشی از گاف انرژی غیرمستقیم آن مى باشد، توليد اين نانوفوتوكاتاليست سبب بهبود فعاليت فوتوكاتاليستى دىاكسيد تيتانيوم شده است. همچنين با توجه به تماس مستقيم ماده فوتوكاتاليست با محلول حاوى مولكول هاي آلي در لايه نانوفوتوكاتاليست غيرهمگن

TiO₂/Al₂O₃ بهجای فوتوکاتالیست فاز مخلوط این دو ماده، لایه ایه بودن نانوفوتوکاتالیست سبب بهبود فعالیت و افزایش راندمان آن می شود. با توجه به خواص برتری که با استفاده از ترکیب لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO₂/Al₂O₃ مشاهده شده، تولید این نانوفوتوکاتالیست دارای اهمیت بسیار است و می تواند گامی مهم در تولید فوتوکاتالیستهای پیشرفته در کشور باشد.

۲– نحوه آزمایش

ابتدا ۲۰ مول اتانول (مرک با خلوص ۹۹ درصد) به ۱ مول کلرید آلومینیوم ۵ آبه (مرک با خلوص ۹۸ درصد) بهآرامی و بهمدت زمان ۲۰ دقیقه اضافه شد. سپس محلول حاصل بهمدت ۱ ساعت برروی همزن مغناطیسی، بههم زده شد. سپس ۲ مول استیل استون (مرک با خلوص ۲۵ درصد) بهمحلول حاضر که در حال بههم خوردن بود، به آرامی و بهمدت زمان ۳۰ دقیقه اضافه شد. در انتها ظرف حاوی سل با گاز نیتروژن پرشده و بهمدت ۵ الی ۱۰ ساعت برروی همزن مغناطیسی، همزده شد تا فرايند هيدروليز بهخوبي انجام شود تا سلى شفاف و پايدار به رنگ نارنجي تشكيل شود. سپس زيرلايه کوارتزی را درون دستگاه لایهنشانی چرخشی قرار داده و توسط قطره چکان چند قطره از سل Al₂O₃ تهیه شده، بر روی زیرلایه فوق چکانده شد، بهطوری که کاملا سطح کوارتز از سل پوشانده شد. سپس دستگاه با سرعت ۲۰۰۰ رادیان بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه شروع بهکار کرد و پس از آن نمونه را از داخل دستگاه خارج شده و بهمدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شد. در نهایت نمونه فوق بهمدت ۳ ساعت و در دمای ۸۰۰ درجهسانتی گراد عملیات حرارتی شد و بدین صورت لایهای از Al₂O₃ با فاز گاما بر روی زیرلایه کوارتزی ايجاد شد.

به منظور تهیه سل TiO₂، ابتدا ۴ مول اسید استیک گلاسیال (مرک با خلوص ۱۰۰ درصد) و سپس ۱ مول استیل استون، در حین همزدن توسط همزن مغناطیسی به ۱ مول تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (مرک با خلوص ۹۷ درصد) به آرامی و به مدت نیم ساعت اضافه شد. سپس محلول حاصل به مدت ۴۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی، همزده شد تا www.SID.ir

پیش ماده با اسیدها به خوبی واکنش دهند. سپس مخلوط ۶/۵ مول آب دوبار تقطير و ۲۷/۰ مول اتانول بسيار آرام و بهمدت ۲ ساعت بهمحلول فوق اضافه شد و مجددا بهمدت ۴۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی، همزده شد تا فرایند هیدرولیز در محلول بهخوبی صورت گیرد. سپس ۱/۱ مول اتیلن گلیکول (مرک با خلوص ۹۹/۵ درصد) بهمحلول فوق اضافه شد و در نهایت چند قطره اسید کلریدریک (مرک با خلوص ۳۷ درصد) به سل اضافه شد تا pH آن در بازه حدودی ۳/۵–۲/۵ قرار گیرد. در انتها ظرف حاوی سل با گاز نیتروژن پرشد و بهمدت ۱۵ الی ۲۵ ساعت برروی همزن مغناطیسی، همزده شد تا سلی شفاف و پايدار تشكيل شود. سپس نمونه لايهنشاني شده گاما آلومینا را درون دستگاه لایهنشانی چرخشی قرار داده و توسط قطره چکان چند قطره از سل TiO₂ تهیه شده، بر روی نمونه فوق چکانده شد، بهطوری که کاملا سطح نمونه از سل پوشانده شد. سپس دستگاه با سرعت ۳۰۰۰ رادیان بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه شروع بهکار کرد و پس از آن نمونه را از داخل دستگاه خارج شده و بهمدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شد. در نهایت نمونه فوق بهمدت ۲ ساعت و در دمای ۵۰۰ درجهسانتی گراد عملیات حرارتی شد و بدین صورت لایهای از TiO₂ با فاز آناتاز بر روی نمونه شامل لایه گاما آلومينا، ايجاد شد. بهاين ترتيب لايه نانوفوتوكاتاليست غیرهمگن TiO2/Al2O3 بهروش سل- ژل و توسط لایه نشانی چرخشی سنتز شد.

بهمنظور مقایسه و پررسی رفتار نوری نانوفوتوکاتالیست فوق یک نمونه دیگر شامل لایه نانوفوتوکاتالیست TiO₂ خالص نیز با روش ذکر شده در بالا، بدون لایه نشانی Al₂O₃ بر روی کوارتز، تهیه شد.

برای بررسی تشکیل فازهای Al₂O₃ و TiO از دستگاه پراش پرتو ایکس استفاده شد. در پژوهش حاضر به علت اینکه نانوفو تو کاتالیست غیرهمگن TiO₂/Al₂O₃ به صورت لایه سنتز شده است، نمی توان از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورکها استفاده نمود، زیرا در نمونههای تهیه شده، به دلیل اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی لایه TiO و Al₂O₃ تنش در لایه ایجاد می شود و به دلیل وجود تنش و در نتیجه کرنش تغییر محسوسی در پهنای خطوط پراش اشعه ایکس ایجاد

می شود. لذا برای محاسبه اندازه بلورک باید از روشی استفاده نمود که تاثیر تنش و در نتیجه کرنش شبکه را نیز در محاسبه اندازه بلورک در نظر بگیرد. به همین دلیل به منظور محاسبه اندازه بلورک در نانوفوتوکاتالیست فوق از روش ویلیامسون-هال استفاده شد. رابطه ویلیامسون-هال به فرم زیر می باشد:

$$\beta C \operatorname{os} \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2A\varepsilon \operatorname{Sin} \theta \qquad (1 \text{ (a)})$$

که در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس (معمولا لامپ مسی است که در این لامپ λ=1.5406Å میباشد)، D اندازه دانه، A ثابت(معمولا A=1)، ع کرنش، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن و θ زاویه براگ میباشد.

همان طور که از نوع معادله مشخص است اگر دادههای مربوط به β Cos θ بر حسب β Sin θ برای تمامی پیکها در الگوی پراش اشعه ایکس در زوایای مختلف، رسم شود باید بر روی یک خط راست واقع شوند که از روی شیب آن میتوان کرنش و از روی عرض از مبدا آن میتوان اندازه دانه را تعیین نمود.

به منظور تعیین خواص نوری نمونه ها، آنالیز طیف سنجی جذبی نور UV-vis انجام گرفت. اساس کار جذب نور UV به ویژه در مواد نیم رسانا، مربوط به انتقالات الکترونی لایه های بیرونی اتم می باشد که این جذب نشان دهنده برانگیختگی اتم ماده مورد نظر در اثر تابش نور UV می باشد که در نهایت منجربه یک توانایی فوتو کاتالیستی و کاتالیستی در ماده مورد نظر می شود. همچنین داده های عبوری و انعکاسی جهت محاسبه گاف انرژی برای نمونه های 20i7 و TiO₂/Al₂O₃ نیز قابل استفاده است. بدین صورت که طول موج لبه جذب با استفاده از معادله (۲) برای نمونه های جذب در معادله (۳) گاف انرژی برای نمونه های جذب در معادله (۳) گاف انرژی برای نمونه ها تخمین زده شد.

 $\alpha h \nu = A (h \nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \qquad (\gamma \text{ all } \mu)$

 $E(ev) = \frac{1240}{\lambda(nm)}$ (r (a)lcl)

در تکنیک طیفسنجی فوتولومینسانس بهوسیله پرتو لیزری که پس از عبور از فیلترها و عدسیها و آینه، بهصورت کاملا موازی در آمده، بهوسیله یک عدسی بر روی نمونه آزمایش (TiO2/Al₂O₃DiO₂) متمرکز شد. با تابش تحریک، الکترونهای نوار ظرفیت پس از جـ ذب فوتون و برانگیختگی به نوار هدایت رفته و پس از برگشت به نوار ظرفیت فوتون را از خود ساطع میکند، فوتونهای منتشر شده بهوسیله دتکتور جهت تجزیه و تحلیل و رسم نمودار مربوطه به کامپیوتر منتقل شد و بهوسیله نرمافزار اوریجین و یک زیر برنامه مخصوص پردازش پیک (Peak Fitter Toolbax) نمودارهای آن رسم

۳– نتایج و بحث

TiO₂ (Al₂O₃ یا شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس لایه Al₂O₃، 2010 و و TiO₂/Al₂O₃ را نشان میدهد. با توجه به الگوها، تمام پیکهای مشاهده شده در الگوی لایه 20lh و TiO2 در الگوی لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO₂/Al₂O₃ ظاهر شده اند و هیچ پیک اضافی در الگوی لایه نانوفوتوکاتالیست فوق نمایان نشده است. این بدان معنی است که لایههای 20lh با TiO₂ TiO₂ به طور جداگانه سنتز شدهاند و در شرایط سنتز لایه نانوفوتوکاتالیست، هیچ فاز جدیدی ایجاد نشده و فقط لایه TiO₂ به طور غیرهمگن روی لایه 20lh نشانده شده است.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس: الف) Al₂O₃، ب) TiO₂ و ج) .TiO₂/Al₂O₃

www.SID.ir

شکل (۲) نمودار ویلیامسون– هال نمونه لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO2/Al2O3 را نشان میدهد که بر اساس این نمودار اندازه بلورک TiO2، ۲۶ نانومتر و مقدار کرنش ۱۹۰۹۰ بهدست میآید.



شکل ۲. نمودار ویلیامسون– هال نمونه لایه نانوفتوکاتالیست غیرهمگن TiO₂/Al₂O₃.

شكل (۳) نشاندهنده تصویر میكروسكوپ الكترون-روبشی نمونه لایه نانوفوتوكاتالیست غیرهمگن TiO₂/Al₂O₃ میباشد، این تصویر نشان میدهد كه اندازه بلوركهای TiO₂ در نمونه لایه نانوفوتوكاتالیست فوق در مقیاس نانو بوده و حدود ۳۰ نانومتر گزارش میشود و نتایج بهدست آمده از محاسبات ویلیامسون- هال را تایید میكند. در عین حال شكل (۳) نشاندهنده یكنواختی پوشش تولید شده است. تولید یک لایه نازك یكنواخت مناسب بررسی اپتیكی فصل مشترك لایه نازك یكنواخت مناسب بررسی اپتیكی فصل مشترك نازك و با درصد تخلخل بیشتر می تواند فعالیت لایه را افزایش نازك و با درصد تخلخل بیشتر می تواند فعالیت لایه را افزایش



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترون- روبشی نمونه لایه نانوفوتوکاتالیست غیرهمگن TiO2/Al2O3 در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰. WWW.SID.ir

با توجه به شکل (۴) طولموج لبه جذب با استفاده از معادله ۲ برای نانوفوتوکاتالیست لایه نازک 20T، ۵۲۵ نانومتر و برای نانوفوتوکاتالیست لایه نازک غیرهمگن 7102/Al20، ۲۷۷ نانومتر بهدست آمد [۸۱]. با قرار دادن این طولموجهای جذب در معادله ۳ گاف انرژی تخمین زده شده برای 7102، ۲۵۷ عالی در معادله ۳ گاف انرژی تخمین زده شده برای ۲۵۵، ۲۵۷ عالی در معادله ۳ گاف انرژی تخمین زده شده برای ۲۵۵، در شکل ۴ مشاهده می شود نمونه ۲۵۵/Al20 دارای شانه های جذب متعدد می باشد که ناشی زیرترازهای اپتیکی درون گاف انرژی ۲iO2 از عیوب نقطه ای می باشد و جذب موثر نمونه را افزایش خواهد داد.



شکلهای (۵ ⊣لف، ب و ج) طیف نشری بهدست آمده از آنالیز فوتولومینسانس 2TiO را نشان میدهد که این طیفهای نشری، در طولموج تحریک ۲۲۵، ۳۲۵ و ۴۰۰ نانومتر ثبت شده است. که بعد از طیفنماییهایی در طولموجهای مختلف و مشاهده اینکه رفتار نمونهها در برابر این طولموج بهتر است و موقعیت قلهها را واضحتر بهدست میدهد، انتخاب شد.

از آنجا که تابش یک عیب نقطه ای گاوسی است، برای مشخص کردن موقعیت قلهها، طیفهای ثبت شده توسط نرمافزار اوریجین و یک زیر برنامه مخصوص پردازش پیک (Peak Fitter Toolbax)، تحلیل شد. در شکل ۵الف مشاهده میشود که طیفهای اندازه گیری شده متشکل از چهار قله لگاریتم نرمال (توزیع گاوسی) میباشد. زیرا نشر لومینسانس ترکیبات اکسیدی به صورت ترکیب چند عامل نشر که هر یک به صورت یک تابع گاوسی نشر مینمایند، میباشد. قلهها شامل طول موجهای ۳۶۸ و ۳۹۰ نانومتر (محدودهی طیف فرابنغش)،



نانومتر، ب) ۳۲۵ نانومتر و ج) ۴۲۵ نانومتر.

۳۹۹ و ۴۱۶ نانومتر (محدودهی طیفی نور بنفش) می باشند. در شکل (۵-ب) مشاهده می شود که طیف های اندازه گیری شده متشکل از هشت قله لگاریتم نرمال (توزیع گاوسی) می باشد که قلهها شامل طول موج ۳۷۵ و ۳۹۵ نانومتر (محدودهی طیف فرابنفش) و ۴۱۶ نانومتر (محدوده طیفی نور بنفش) و ۴۴۱ و ۴۶۰ و ۴۸۱ نانومتر (محدوده طيفی نور آبی) و ۵۰۵ و ۵۲۴ نانومتر (محدوده طیفی نور سبز) میباشند. همچنین در شکل (۵-ج) مشاهده می شود که طیفهای اندازه گیری شده متشکل از چهار قله لگاریتم نرمال (توزیع گاوسی) میباشد که قلهها شامل طولموجهای ۲۷۸ نانومتر(محدودهی طیفی نور آبی) و ۵۱۱ و ۵۷۰ نانومتر (محدودهی طیفی نور سبز) و ۶۰۰ نانومتر (محدوده طيفي نور نارنجي) ميباشد [١٧]. قلههاي ٣٩٨، ٣٩٠، e⁺ و ۴۰۸ نانومتر مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار میباشند که به نام مرکز رنگ ⁺F شناخته میشوند. این مرکز رنگ ناشی از وجود تهیجای اکسیژن میباشد که بهنظر میرسد در TiO₂ این تهیجای اکسیژن پایدار است و قلههای ۵۷. ۵۳. ۲۱۶. ۱۹۴. ۲۹۶. ۸۷۴. ۱۸۴. ۵۰۵. ۱۱۵. ۴۲۵. و ۶۰۰ نانومتر ممکن است مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار ⁺e باشند یا مربوط به نشر ناشی از نقاط بدون بار الکتریکی (خنثی) بوده که به نام مرکز F شناخته میشوند که هر دو مرکز رنگ، ناشی از وجود تهیجای اکسیژن میباشند [14]

در شکل (۶) نتایج تجربی مربوط به گذارهای بین نواری شامل جذب و نشر مربوط به ساختار TiO₂ که به دلیل عیوب نقطهای باردار و خنثی ایجاد شدهاند به صورت یک نمای شماتیک نشان داده شده است. به کمک این شکل مطالعه زیرترازهای فعال اپتیکی به خوبی امکان پذیر است زیرا تمامی گذارهای اپتیکی محتمل میان این زیرترازهای در این شکل ترسیم شده است. برای نمونه شانه های جذب که انرژی بیش از 3.8eV دارند، احتمالا ناشی از جذب مرکز رنگ ⁺F



شکل ۶. شماتیک مربوط به ساختار الکترونی لایه خالص TiO₂ به منظور نمایش بهتر موقعیتهای انرژی ایجاد شده توسط عیوب نقطهای باردار و خنثی.

شکل (۷–الف، ب، ج و د)، طیف نشری بهدست آمده از آنالیز فوتولومینسانسTiO2/Al2O3 را نشان میدهد که این طیفهای نشری، در طولموج تحریک ۲۲۵، ۲۵۰، ۲۷۵ و ۳۲۵ نانومتر ثبت شده است. طولموج های تحریک ۲۲۵، ۲۵۰، ۲۷۵ و ۳۲۵ نانومتر به کمک طیفنماییهایی در طولموجهای مختلف و تعیین حداکثر شدت نشر انتخاب شد. برای مشخص کردن موقعیت قلهها، آنها را توسط نرمافزار اوریجین و یک زیر برنامه مخصوص برازش پیک (Toolbax Peak Fitter)، تحليل كرديم. با توجه به شكل (٧-الف) قلههاي شامل طول موجهای ۳۷۲ و ۳۸۴ نانومتر (محدودهی طیف فرابنفش)، ۴۰۰ و ۴۱۰ نانومتر (محدودهی طیفی نور بنفش)، در شکل (۷–ب) قلههای شامل طول موجهای ۳۶۷، ۳۸۰ و ۳۹۵ نانومتر (محدودهی طیف فرابنفش) و ۴۲۰ نانومتر (محدودهی طیفی نور بنفش)، ۴۲۸ و ۴۳۶ نانومتر (محدوده طيفی نور نيلی) و ۴۵۰ نانومتر (محدوده طیفی نور آبی)، در شکل ۷ج قلههای شامل طول موجهای ۳۵۰، ۳۸۰ و ۳۹۵ نانومتر (محدودهی طيف فرابنفش)، ۴۱۹ نانومتر (محدودهی طيفی نور بنفش)، ۴۲۹ و ۴۳۶ نانومتر (محدوده طيفی نور نيلی)، ۴۴۳، ۴۵۵، ۴۸۰، ۴۸۰ و ۴۹۰ نانومتر (محدوده طیفی نور آبی) و ۵۲۶ نانومتر (محدوده طیفی نور سبز)، در شکل (۷–د) قلهها شامل طول موجهای ۳۹۲ نانومتر (محدودهی طیف فرابنفش)، ۴۰۶ و ۴۱۹ نانومتر (محدودهی طیفی نور بنفش)، ۴۳۶ نانومتر www.SID.ir

(محدوده ی طیفی نور نیلی) و ۴۴۳، ۵۵۵، ۴۷۰ و ۴۸۰ نانومتر (محدوده ی طیفی نور آبی)، ۵۰۲، ۵۱۶، ۵۳۰ و ۵۳۸ نانومتر (محدوده طیفی نورسبز) و ۵۸۹ و ۶۰۰ نانومتر (محدوده طیفی نور نارنجی) میباشند [۱۷]. قلههای ۳۷۲، ۳۸۷، ۴۰۰ و ۴۱۰ نانومتر مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار e+ میباشد که به مرکز رنگ ⁺F، شناخته میشوند. سایر قلههای موجود در شکلهای (۷-ب، ج و د) ممکن است مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ بدون بار الکتریکی (خنثی) یا مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار ⁺e میباشند که به مرکز F شناخته میشوند. هر دو مرکز رنگ، ناشی از وجود تهی جای اکسیژن میباشند که بهنظر میرسد با افزودن ۵۵_AL تهی جای اکسیژن خنثی پایدار میشود [۱۸].

حل پذیری و قابلیت نفوذ یونهای آلومینیوم به درون ساختار اکسید تیتانیوم در درصدهای مولی کم (تا %mol ۵) پدیدهٔ شناخته شدهای است که پیشتر گزارش شده است[۱۹]. نتایج ما به خوبی نشان میدهد که آلومینیوم وارد شده به درون ساختار اکسید تیتانیوم، تاثیر قابل ملاحظهای بر ساخت الکترونی ناشی از عیوب نقطهای در مرز TiO₂/Al₂O₃ میگذارد.

در شکل (۸) نتایج تجربی مربوط به گذارهای بین نواری شامل جذب و نشر که بهدلیل عیوب نقطهای خنثی و باردار ایجاد شدهاند، بهصورت یک نمای شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۷. طیف نشری فوتولومینسانس TiO₂/Al₂O₃ با طول موج تحریک الف) ۲۲۵ نانومتر، ب) ۲۵۰ نانومتر، ج) ۲۷۵ نانومتر و د) ۳۲۵ نانومتر.

۴- نتیجه گیری

- ۱. با توجه به تست آنالیز طیفسنجی جذبی UV و با توجه
 به طولموج جذب، گاف انرژی محاسبه شده برای
 به طول/موج جذب، گاف انرژی محاسبه شده برای
 ۳/۸۱eV ,TiO₂/Al₂O₃ و برای
- TiO₂ طیف نشری بهدست آمده از آنالیز فوتولومینسانس TiO₂ و TiO₂/Al₂O₃ و TiO₂/Al₂O₃ نشان میدهد که قلههای طیفهای نشری، مربوط به نشر ناشی از نقاط رنگ با بار ⁺ه میباشند که به مرکز رنگ ⁺F شناخته میشوند یا مربوط به نشر ناشی از نقاط بدون بار الکتریکی (خنثی) میباشند که به مرکز رنگ، که به مرکز رنگ، ناشی از وجود تهی جای اکسیژن میباشند. به نظر میرسد در 200 این تهی جای اکسیژن پایدار است.

۳. طیف نشری بهدست آمده از آنالیز فوتولومینسانس TiO₂/Al₂O₃ نشان میدهد که با افزودن Al₂O₃ تهی جای اکسیژن خنثی پایدار می شود.



1. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochem and Photobio. C: Photochchem*, vol. 1, pp. 1-21, 2000.

2. S.K. Lee, S. Mcintyre, A. Mills, "Visible illustration of the direct, lateral and remote photocatalytic destruction of soot by titania", *Journal of Photochem And Photobio. A: chem*, vol. 162, pp. 203-206, 2004.

3. K. I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO2 photocatalyst", *Journal of Photochem And Photobio. A: chem*, vol. 134, pp. 139-142, 2000.

4. Y. Lin, "Photocatalytic activity of TiO2 nanowire arrays", *Materials Letters*, vol. 62, pp. 1246–1248, 2008.

5. Ma, G. K. L. Goh, T. S. Zhang, J. Ma, "Hierarchically structured anatase nanotubes and membranes", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 124, pp. 162–168, 2009.

6. R. Bacsa, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadtochenko, "Preparation, testing and characterization of doped TiO2 active in the peroxidation of biomolecules under visible light", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 5994-6003, 2005.

7. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J. M. Herrmann, "Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO2 films prepared by PECVD and sol-gel methods", *Materials Research Bulletin*, vol. 39, pp. 1445-1458, 2004.

8. J. A. Byrne, B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. Mckinney, M. Rouse, "Immobilisation of TiO2 powder for the treatment of polluted water", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 17, pp. 25-36, 1998.

9. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J. M. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezic-Renauit, M. Lacroix, "Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO2-films prepared by sol-gel methods", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 331-342, 2002.



شکل ۸ شماتیک مربوط به ساختار الکترونی لایه غیرهمگن TiO2/Al2O3 نمایش دهنده موقعیتهای انرژی ایجاد شده توسط عیوب نقطهای باردار و خنثی.

15. J. Yu, X. Zhao, "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO2 thin films", *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 1293-1301, 2000.

16. Y. Huang, Y. Cai, D. Qiao, H. Liu, "Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO2 nanocrystals", *Particuology*, vol. 9, pp. 170–173, 2011.

۱۷. ز. محمدپور، م. سروری، "روشهای شناسایی

نانوساختارها (روش،های طیف سنجی نوری)"، دانشکده علوم

یایه گروه شیمی، دانشگاه شیراز، ۱۳۸۷.

18. V. Chaudhary, A. K. Srivastava, J. Kumar, "On the Sol-gel Synthesis and Characterization of Titanium Oxide Nanoparticles", *Materials Research Society*, vol. 1352, pp. 759-765, 2011.

19. Pae, Young II, and Jong Rack Sohn. "Effect of Al2O3 addition and WO3 modification on catalytic activity of NiO/Al2O3-TiO2/WO3 for ethylene dimerization." Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 28, pp 1763-1770, 2007.

10. Z. Ding, X. Hub, P. Yueb, G. Q. Lua, P. F. Greenfield, "Synthesis of anatas TiO2 supported on prous solid by chemical vapor deposition", *Catalysis Today*, vol. 68, pp. 173-182, 2001.

11. K. Babau, R. Hatada, "Synthesis and properties of TiO2 thin films by plasma source ion implantation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 136, pp. 241-243, 2001.

12. M. Terashima, N. Inoue, S. Kashiwabara, R. Fujimoto, "Photocatalytic TiO2 thin-films deposited by a pulsed laser deposition technique", *Applied Surface Science*, vol. 169-170, pp. 535-538, 2001.

13. W. Zhang, S. Zhu, Y. Li, F. Wang, "Photocatalytic property of TiO2 film deposited by pulsed DC magnetron sputtering", *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 20, pp. 31-34, 2004.

14. J.S. Kim, H. K. Joo, T. K. Lee, K. Itoh, M. Murabayashiy, "Photocatalytic Activity of TiO2 Films Preserved under Different Conditinos: The Gas-Ohase Photocatalytic Degradiation Reaction of Trichloroethylene", *Catalysis of Journal*, vol. 194, 484-486, 2000.