



افزایش تخریب فتوکاتالیستی و بهبود خواص الکتریکی نانومیله های TiO_2 با تأثیر آلاینده‌گی اکسید آلومینیم و دمای کلسینه

مهران ریاضیان*

گروه فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن، مازندران

چکیده: در پژوهش اخیر، سنتز و ساخت نانو میله های تیتانیت TiO_2 با آلاینده‌گی اکسید آلومینیم به روش سل-ژل و همراهی زدایش قلیایی گزارش شده است. ریخت شناسی، مطالعه سطح، بررسی ساختار نانوبلورک ها، ویژگی های الکتریکی و فعالیت فتوکاتالیستی این نانوذرات مشخص شده است. تخریب فتوکاتالیستی یکی از آلاینده های شایع صنعت نساجی به نام متیلن بلو در محلول آبی شامل نانو میله های تیتانیت تحت تابش نور فرابنفش صورت پذیرفته است. حضور اکسید آلومینیم در ماتریس (زمینه) نانومیله های تیتانیت، فعالیت فتوکاتالیستی و ویژگی های الکتریکی را به دلیل افزایش پایداری حرارتی و افزایش مساحت موثر نانوذرات ارتقاء می دهد. در این تحقیق وابستگی دمای کلسینه نانوذرات به ویژگی های فتوکاتالیستی و الکتریکی بررسی شده است. ثابت دی الکتریک، ظرفیت خازنی، ضریب کیفیت و مقاومت الکتریکی نانومیله های سنتز شده نیز معین شده و نتایج بدست آمده نشان می دهند که نانومیله های تیتانیت آلاینده با اکسید آلومینیم دارای ثابت دی الکتریک بالاتر، فعالیت فتوکاتالیست بالاتر، جریان نشتی پایین تر، کرنش شبکه پایین تر و پایداری حرارتی بیشتر نسبت به حالت خالص هستند. بنابراین نانومیله های آلاینده، می توانند جایگزین مناسبی برای اکسید سیلیکون در گیت دی الکتریک های ترانزیستورهای اثر میدانی باشند.

واژگان کلیدی: تخریب فتوکاتالیستی، نانومیله تیتانیت، آلاینده‌گی اکسید آلومینیم، دی الکتریک.

m.riazian@toniau.ac.ir

دهند. این عمل با فراهم نمودن جدایش سریع الکترون ها و حفره های تولید شده توسط پرتو نور فرابنفش در دو سوی مخالف و به تاخیر انداختن بازترکیب جفت الکترون-حفره میسر می گردد [۴-۷]. اکسید آلومینیم به دلیل پایداری حرارتی بالا، ویژگی های مکانیکی بسیار خوب و کارایی فتوکاتالیستی ویژه و همچنین ساختار متخلخل، به عنوان یک افزودنی بسیار مفید به ساختار نیمه رساناها اضافه می شود. به دلیل ثابت دی الکتریک بالا و مقاومت در برابر محلول های بازی، پوشش SiO_2-TiO_2 و $TiO_2-Al_2O_3$ توجه بسیاری از پژوهشگران را به استفاده از این مواد در

۱- مقدمه

آلاینده های رنگی نساجی که ترکیب های پیچیده آلی دارند به روش های متعارف و معمولی تجزیه نمی شوند. یکی از روش های کارآمد، روش اکسیداسیون پیشرفته است. این روش بر مبنای تخریب فتوکاتالیستی نانوذراتی مانند تیتانیت تحت تابش نور فرابنفش و تولید رادیکال های آزاد حمله کننده به گروه های پیچیده کربنی است [۱-۳]. نانوساختارهای یک بعدی نیمه رساناها و فلزات می توانند فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیت را تغییر و ارتقاء

¹ - Advanced Oxidation Processes

آبی ۰/۴٪ رقیق شد. ترکیب حاصله به مدت ۲۰ دقیقه با دستگاه فراصوت (Sono Swiss SW 40KHz) مرتعش شده تا ذرات به طور کامل از هم جدا شوند. ۵۰ μL از محلول رقیق شده بر روی لام شیشه ای که با اتانول و استون در دستگاه فراصوت پاک شده و با جریان نیتروژن خشک شده، ریخته شد. اندازه گیری از لایه تشکیل شده در دمای ۲۰ °C و رطوبت نسبی محیط ۴۵٪ با نوک تیر سیلیکونی در مد ضربه ای انجام پذیرفت. تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانومیله های تیتانیت معیاری از فعالیت فتوکاتالیستی آن ها است. تخریب فتوکاتالیستی در دمای اتاق و محلول اولیه متیلن بلو با غلظت $100 \frac{mg}{L}$ انجام شد. در تمام مراحل آزمایش دمای محیط در 27 ± 1 °C با تهویه کوچکی ثابت نگه داشته شد. سوسپانسیون واکنش با اضافه کردن ۵۰ mg فتوکاتالیست در ظرفی به محتوای ۱۰۰ mL متیلن بلو با غلظت اشاره شده، تهیه گردید. قبل از تابش دهی، ظرف واکنش با دستگاه فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در تاریکی همگن و یکنواخت گردید تا تعادل جذب- واجذب سطحی برقرار گردد. در ادامه محلول واکنش تحت تابش لامپ فرابنفش (Philips ۲۵۳/۷ nm) و شدت تابش $\frac{\mu W}{cm^3}$ در زمان های (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰) دقیقه قرار گرفت. در پایان هر بازه زمانی، ۲۰ mL از محلول برداشته شد و با سانتری فوژ با ۵۰۰۰ rpm جداسازی انجام گرفت و در نهایت از فیلتر $0.2 \mu m$ عبور داده شد تا تمام ذرات فتوکاتالیست از محلول باقیمانده حذف گردید. در انتها، طیف جذبی محلول فیلتر شده با دستگاه اسپکتروفتومتر دیجیتالی (VARIAN, uv-vis 50 Scan) معین شد که با مشخص شدن جذب بیشینه در $\lambda_{max} = 660$ nm (شکل ۱) اندازه گیری شدت تابش جذبی برای هر نمونه فتوکاتالیستی در این طول موج انجام شد.

۳- بررسی خواص و ساختار

مطابق جدول ۱ و ۲ مشخصات پیک های پراش پرتو ایکس و فازهای بلوری نانومیله های خالص و آلاینده نشان داده شده است [۱۷]. مطابق این داده ها در دمای کلسینه ۳۰۰ °C و حالت بدون کلسینه شدگی، به دلیل نظم کوتاه برد شبکه، بیشتر ساختار بی شکل و نشان دهنده اندازه کم بلور شدگی است. مشخص شده

گیت دی الکتریک ترانزیستورهای اثر میدانی^۱ و ترانزیستورهای اثر میدانی فلز-اکسید-نیمه رسانا جلب کرده است. ضخامت موثر اکسید SiO_۲ در این نوع ترانزیستورها نزدیک به سه تک لایه (کمتر از ۱ nm) است که به دلیل پدیده تونل زنی و نشت عناصر سبک از لایه های نازک به محدودیت فیزیکی و افزایش جریان نشتی در گیت منجر می گردد [۸ و ۹]. این محدودیت ها سبب معرفی گیت دی الکتریک های جایگزین و بهینه می شود. موادی با ضریب دی الکتریک بالا مانند La_۲O_۳، HfO_۲ و Al_۲O_۳ می توانند به عنوان بافر (میانگیر) در عایق ها به کار روند [۱۲-۱۰]. اکسید آلومینیوم بطور گسترده ای به شکل فتوکاتالیست، جاذب، کامپوزیت، سرامیک و محافظ کاتالیست به خاطر مساحت سطح و حجم حفره بالا مورد استفاده قرار می گیرد [۱۵-۱۳]. خازن های الکترولیتی آلومینیومی که مزایای بسیار ارزنده ای در ظرفیت و قیمت دارند، کاربرد زیادی در مدارهای الکتریکی و الکترونیکی دارند. فیلم های اکسیدی آنودی از نوع سدی که بر روی آلومینیوم شکل می گیرند نقش مهمی را به صورت فیلم های دی الکتریک در خازن های الکترولیتی آلومینیومی بازی می کنند [۱۶].

۲- کارهای آزمایشگاهی

مراحل سنتز با به کارگیری پیش ماده ها در پژوهش پیشین گزارش شده است [۱۷]. برنامه کلسینه به صورت گرادیان $\frac{C^{\circ}}{دقیقه}$ ۱۰ و زمان توقف ۲ ساعت و خنک شدن با همان گرادیان دمایی بود. تمام مراحل آزمایش سه بار تکرار شد و نتایج کاملا یکسان حاصل گردید. الگوهای پراش پرتو ایکس به مدل (GBC-MMA 007) و پراش نگار Cu-Kα در طول موج 1.54 \AA با گام 0.02° و با سرعت $\frac{درجه}{دقیقه}$ ۱۰ انجام پذیرفت. میکروسکوپ الکترونی عبوری به مدل (CM10 Philips) برای مطالعه ساختار و مورفولوژی نانومیله ها استفاده شد. میکروسکوپ روبشی اثر میدانی به مدل (S-4160 Hitachi) برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات به کار گرفته شد. میکروسکوپ نیروی اتمی به مدل (Easy Scan 2 Flex Switzerland) برای مطالعه توپوگرافی و سطح نانومیله های تیتانیت در آب دیونیزه با نسبت مولی ۱:۲۰ و تولید سوسپانسیون

^۱ Field Effect Transistors (FET)

^۲ - Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors (MOS FET)

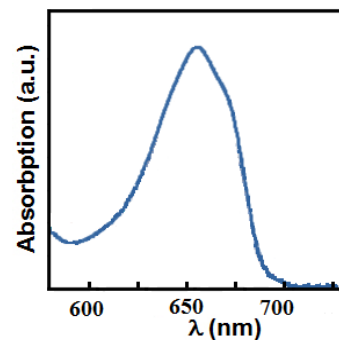
جدول ۲: محاسبه اندازه و ضرایب ساختاری نانوبلورک های خالص و آلاینده نانو میله های TiO_2 .

بدون کلسیگی	حالت خالص			حالت آلاینده		
	رابطه شرر- دای		رابطه ویلیامسون - هال	رابطه شرر- دای		رابطه ویلیامسون - هال
	D (nm)	D (nm)	D (nm)	D (nm)	D (nm)	
بدون کلسیگی	۷۲/۵۳	۶۲/۷۰	۴۸/۸	۷۷/۵۷	۳۲/۳۳	۷۶/۱۰
۳۰۰	۶۲/۷۵	۷۹/۴۲	۱۳/۸	۸۹/۷۷	۷۷/۵۷	۳۹/۹
۶۰۰	۱۳/۸۰	۶۰/۵۰	۷۶/۷	۰۳/۹۰	۷۷/۷۹	۹۲/۸
۹۰۰	۸۱/۹۱	۹۸/۶۶	۷۷/۷	۶۵/۱۰۶	۹۲/۱۱۰	۳۸/۸

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانومیله های خالص تیتانیت را که در دمای $900^\circ C$ کلسینه شده اند را نمایش می دهد. قطر میانگین نانومیله ها 43 nm و طول میانگین آن ها 400 nm است. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی از نانومیله های تیتانیت در شکل های ۳ و ۴ نمایش داده شده است. در حالت بدون کلسینه، ذراتی به شکل ریسمان در پوشش کروی دیده می شود. به نظر می رسد نانومیله ها از رشد همین نانوریسمان های نازک شکل گرفته اند. پوشش های کروی فقط در حالت خالص دیده می شود و قطری در حدود 560 nm دارند. این تنها به دلیل اثر متوقف کنندگی نانوذرات آلاینده است که رشد نانوبلورک های تیتانیت را متوقف می سازد. شکل های ۳ و ۴ نشان می دهند که نانو میله ها در دماهای بالاتر از $600^\circ C$ شکل می گیرد. در حالت آلاینده ذرات ریسمان شکل در نواحی مجزا در حالت بدون کلسینه دیده می شوند که با افزایش دمای کلسینه به نانومیله تغییر شکل می دهند. در هر دو حالت آلاینده و خالص با افزایش دمای کلسینه، تجمع و تراکم ذرات بیشتر می شود. نانوذرات اکسید آلومینیم، شکل و قطر نانومیله های تیتانیت را تغییر می دهند. افزایش قطر نانومیله ها از طریق حضور این ذرات مجزا در فضای بین صفحه ای نانوبلورک ها و اتصال مرزخانه ها که سبب محدود شدگی پخش سطحی و کاهش انحنا نانوبلورک است، ممکن می شود.

ریخت شناسی سطح نانومیله های خالص و آلاینده تیتانیت در شکل ۵ نمایش داده شده است. مطابق این تصاویر جزیره ها شکل فشرده ای با ملحقاتی به شکل بازو به وسعت $2\text{ }\mu\text{m}$ تا $3/5\text{ }\mu\text{m}$ در حالت خالص و حدود $10\text{ }\mu\text{m}$ در حالت آلاینده دارند. دو عامل مهم در شکل گیری بازو جزیره ها که گل شکل هستند موثر می باشند. الف) نفوذ سر اتم ها با تراکم بالا در ماتریس تیتانیت و یا بخش

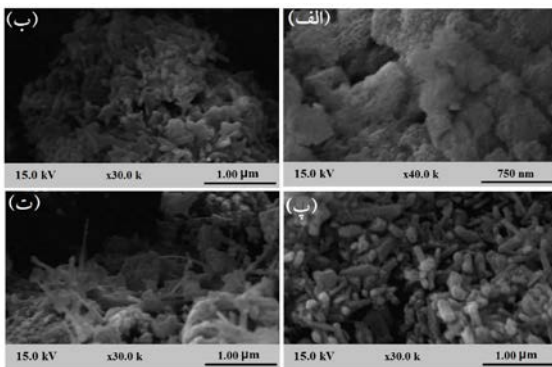
است که حضور آلومینیم در شبکه تیتانیت بر بلور شدگی فازها و اندازه بلورشدگی آن تاثیر قابل توجهی دارد [۲۰-۱۸]. در ماهای کلسینه $600^\circ C$ و $900^\circ C$ ، افزایش شدت پیک ها نشان دهنده افزایش بلور شدگی فازهای بلوری است. با افزایش دمای کلسینه، اندازه و قطر نانوبلورک ها به دلیل افزایش طول پیوند شیمیایی و انبساط صفحات بلوری، افزایش می یابد. کرنش شبکه (E) نانوبلورک ها در نانومیله های تیتانیت از رابطه پهنای پیک در نصف بیشینه پیک های پر شدت پراش پرتو ایکس و $\sin \theta$ مطابق رابطه ویلیامسون-هال بدست می آید [۳۱]. مطابق جدول ۳ مقادیر کرنش و اندازه بلورک ها در حالت آلاینده بیش از حالت خالص محاسبه شده است و همچنین با افزایش دمای کلسینه کرنش شبکه به دلیل افزایش درجه بلور شدگی و نظم بیش تر شبکه کاهش می یابد.



شکل ۱: طول موج حداکثر جذب برای رنگ متیلان بلو.

جدول ۱: مشخصات پر شدت ترین پیک های طیف پراش پرتو ایکس (زاویه، فاصله بین صفحات (d) و اندازه بلورک ها (D)، ترین پیک های طیف پراش پرتو ایکس (زاویه، فاصله بین صفحات (d) و اندازه بلورک ها (D)).

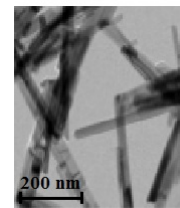
فاز بلوری	حالت خالص											
	بدون کلسیگی			۳۰۰°C			۶۰۰°C			۹۰۰°C		
	2θ	d (nm)	D(nm)	2θ	d (nm)	D(nm)	2θ	d (nm)	D(nm)	2θ	d (nm)	D(nm)
لانتاز	۳۲/۷۵	۳۵۱/۰	۱۱	۱۵/۷۵	۳۵۱/۰	۳۴	۶۰/۷۵	۳۴۶/۰	۵۴	۲۰/۷۵	۳۵۵/۰	۶۰
روتایل	۵۵/۷۷	۳۱۳/۰	۷	۶۸/۷۷	۳۱۶/۰	۱۸	۵۶/۷۷	۳۱۳/۰	۳۱	۸۰/۷۷	۳۲۰/۰	۱۲۵
TiO ₂	۲۰/۳۳	۱۶۹/۰	۴	۲۱/۳۳	۱۶۵/۰	۹	۰۰/۳۳	۱۷۱/۰	۱۳	۳۵/۳۳	۱۶۹/۰	۲۴
TiO ₂	۱۰/۷۹	۳۰۶/۰	۴	۰۰/۷۹	۳۰۸/۰	۷	۲۸/۷۹	۳۰۵/۰	۱۲	۸۰/۷۹	۱۶۹/۰	۲۴
حالت آلاینده												
لانتاز	۵۶/۷۵	۳۴۱/۰	۹	۵۱/۷۵	۳۴۸/۰	۲۹	۳۲/۷۵	۳۴۱/۰	۴۸	۲۴/۷۵	۳۵۱/۰	۶۱
روتایل	۷۳/۷۷	۳۲۱/۰	۲۲	۴۱/۷۷	۳۲۸/۰	۴۴	۳۲/۷۵	۳۲۵/۰	۸۰	۸۰/۷۷	۳۲۰/۰	۲۰۶
TiO ₂	۲۱/۳۳	۱۶۵/۰	۱۸	۱۶/۳۳	۱۶۶/۰	۴	۳۲/۷۵	۳۲۶/۰	۸۶	۹۸/۳۳	۳۶۹/۰	۸۱
AlOH	۵۶/۳۴	۱۵۸/۰	۱۴	۹۲/۳۴	۱۳۸/۰	۳۹	۳۲/۷۵	۱۶۹/۰	۵۲	۸۱/۳۴	۱۵۶/۰	۵۹
Al ₂ O ₃	۰۰/۱۴	۶۲۱/۰	۲۳	۹۲/۱۳	۶۲۸/۰	۳۹	۳۲/۷۵	۶۳۲/۰	۵۹	۲۸/۱۴	۵۷۹/۰	۷۵



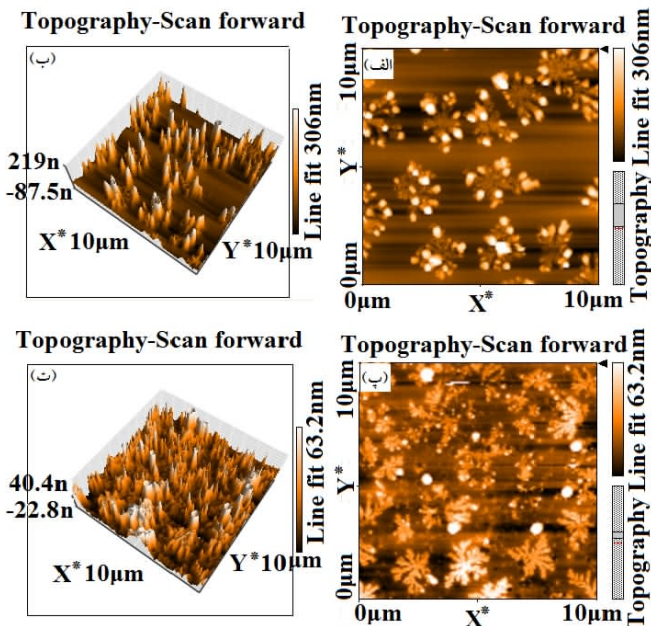
شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله های آلاییده،
 (الف) بدون کلسینه شدگی و کلسینه شده در (ب) ۳۰۰ °C (پ) ۹۰۰ °C (ت) ۶۰۰ °C

بزرگ تری از تیتانیت نشست داده شده که از روی جزیره های موجود به بیرون درز پیدا می کند. (ب) مانند ساختارهای فرکتال (شکست دار) که شامل انباشت و تجمع نانوذرات هستند، اندازه طولی جزیره ها با افزایش مقدار تیتانیت یا آلاینده که نواحی فرکتال بین بازوها را اشغال می نمایند، افزایش می یابند. اتم های تیتانیت یا آلاینده تمایل به پر کردن این نواحی را دارند و در رشد شعاعی^۱ شرکت نمی کنند. کاهش رشد شعاعی وسعت جزیره ها را محدود می کند و آن ها را به صورت ساختارهایی مجزا حفظ می کند [۳۲]. پارامترهای زبری سطح مانند زبری میانگین $S_a = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} |Z(x_i)|$ ، مقدار میانی زبری $S_m = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} |Z(x_i)|$ و جذر مربعی میانگین زبری $S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (Z(x_i))^2}$ در مقطعی به مساحت $10 \mu m^2$ در جدول ۳ نمایش داده شده است. داده های جدول ۳ نشان می دهند که زبری سطوح نانومیله های خالص از نانومیله های آلاییده بیشتر است، همچنین ارتفاع ماکزیمم زبری در نمای سه بعدی سطوح نانومیله های خالص از سطوح نانومیله های آلاییده بیشتر است.

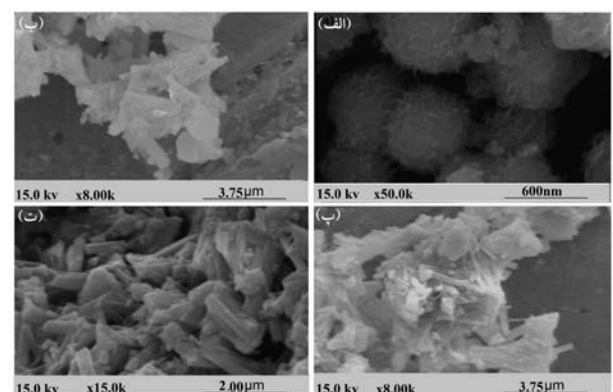
پارامترهای زبری سطح مانند زبری میانگین $S_a = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} |Z(x_i)|$ ، مقدار میانی زبری $S_m = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} |Z(x_i)|$ و جذر مربعی میانگین زبری $S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (Z(x_i))^2}$ در مقطعی به مساحت $10 \mu m^2$ در جدول ۴ نمایش داده شده است. داده های جدول ۳ نشان می دهند که زبری سطوح نانومیله های خالص از نانومیله های آلاییده بیشتر است، همچنین ارتفاع ماکزیمم زبری در نمای سه بعدی سطوح نانومیله های خالص از سطوح نانومیله های آلاییده بیشتر است.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانومیله های خالص که در دمای ۹۰۰ °C کلسینه شده است.

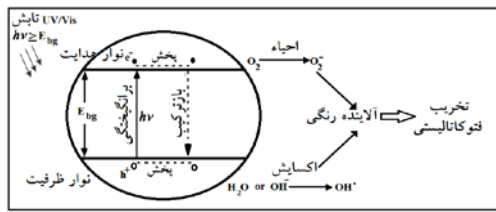


شکل ۵: (الف) و (ب) تصاویر دو و سه بعدی AFM از حالت بدون کلسینه شدگی نانومیله های خالص (TiO₂)، (پ) و (ت) تصاویر دو و سه بعدی AFM از حالت



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله های خالص، (الف) بدون کلسینه شدگی و کلسینه شده در (ب) ۳۰۰ °C (پ) ۶۰۰ °C (ت) ۹۰۰ °C

¹ - Radial growth

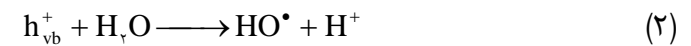
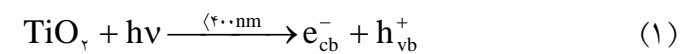


شکل ۶: نمودار طرح واکنش های فتوکاتالیستی نانومیمه های تیتانیت.

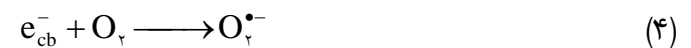
جدول ۳: پرامترهای زبری سطوح نانومیمه های خالص و آلاینده تیتانیت.

نمونه ها	S _a (nm)	S _q (nm)	S _m (pm)	h _{max} (nm)
نانومیمه های خالص	۳۴/۹۷	۵۴/۵۹	۴۵/۹۸	۲۱۹
نانومیمه های آلاینده	۱۰/۱۹	۱۴/۶۱	۴۶/۰۰	۴۰/۴۰

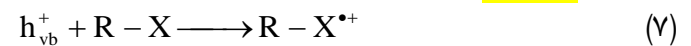
فرآیند فتوکاتالیستی به عنوان یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته با برانگیختگی در سطح نانوذرات TiO₂ به عنوان فتوکاتالیست و ایجاد نوار ظرفیت و هدایت در نزدیکی مولکول آب HO• تولید می کند.



در فرآیند فتوکاتالیستی وجود مولکول اکسیژن غیر محلول به عنوان جاذب الکترون لازم می باشد. مولکول های اکسیژن با جذب الکترون ضمن جلوگیری از بازترکیب نوار ظرفیت و هدایت، با تولید آنیون های رادیکالی سوپراکساید و رادیکال هیدرو پروکسیل به بقای زنجیره اکسیداسیون فرآیند فتوکاتالیستی کمک می کند.



از سوی دیگر مولکول های آلی با جذب بر روی نوار ظرفیت فتوکاتالیست مستقیماً با انتقال الکترون به فتوکاتالیست، اکسید می گردد [۲۳ و ۲۴].



دو عامل مهم در فرآیند فتوکاتالیست، pH و غلظت فتوکاتالیست می باشد. در pH در HO• تولید شده تاثیر گذار خواهد بود. در کنار زنجیره اکسیداسیون منجر به تولید رادیکال های HO•، زنجیره واکنش های دیگر که نتیجه برانگیختگی نوری با منابع اکسید کننده H₂O/HO• یا H₂O₂ و یا هر اکسید کننده دیگر وجود خواهد داشت. طرحواره شکل ۶ مکانیسم فرآیند تخریب فتوکاتالیستی را نمایش می دهد.

مدل سینتیکی لانگمیر-هینشلوود^۱ به طور گسترده در توصیف سینتیک تخریب فتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی به کار می رود [۲۳ و ۲۴]. مطابق این مدل، نرخ واکنش عبارت است از:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kC}{1 + KC} \quad (1)$$

که r بر حسب (mol/L.min)، C غلظت تعادلی رنگ یا آلاینده بر حسب (mg/L)، t زمان بر حسب دقیقه، k ثابت نرخ بر حسب (1/min) و K ثابت لانگمیر بر حسب (L/mol) است. این معادله به یک رابطه شبه مرتبه اول^۲ تقریب زده می شود.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (2)$$

معادله (۸) را می توان به شکل معادله لگاریتمی ساده نمود:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (3)$$

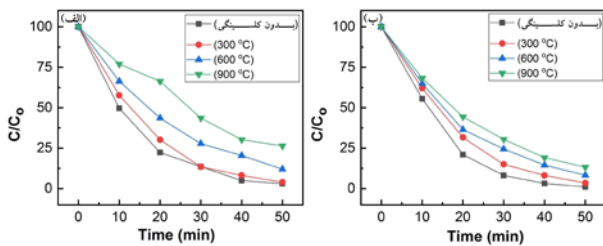
که C غلظت رنگ در زمان t بر حسب (mg/L)، C₀ غلظت اولیه رنگ در زمان t = 0 بر حسب (mg/L) و k ثابت نرخ جمله شبه مرتبه اول بر حسب (1/min) و t زمان تابش بر حسب دقیقه می

باشد. با استفاده از رابطه (۹) نمودار Ln(C₀/C) را بر حسب t، زمان تابش برای نانوکاتالیست مورد نظر با دماهای کلسینه مختلف، در شکل ۱۲ رسم شده است که شیب این نمودار k می باشد. داده های سینتیکی، کارایی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی را با استفاده از نانومیمه های TiO₂ در جدول ۵ نشان می دهند.

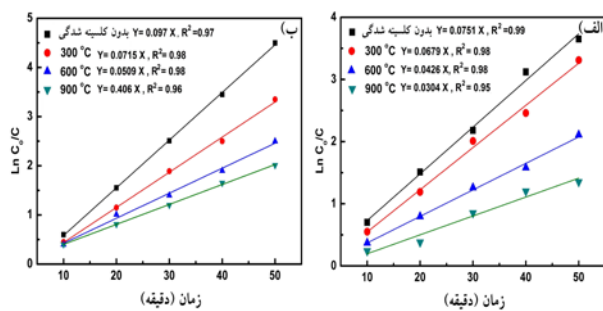
شکل ۷ نمودار کاهش جذب رنگ متیلن بلو در طول موج nm ۶۶۰ را که نشان دهنده تخریب فتوکاتالیستی است نمایش می دهد. غلظت نسبی رنگ نسبت به غلظت اولیه بر حسب زمان در شکل ۸ دیده می شود. غلظت نسبی متیلن بلو در محلول آبی در مقیاس لگاریتمی Ln(C₀/C) بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش به

^۲ - Pseudo-first order

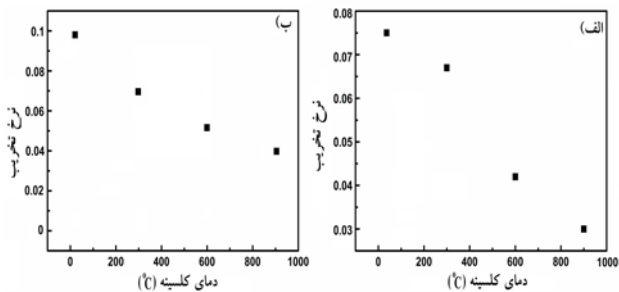
^۱ - Langmuir- Hinshelwood



شکل ۸: (الف) و (ب) به ترتیب درصد تخریب رنگ متیلن بلو برای نانوميله های خالص و آلايیده TiO_2 تحت تابش نور فرابنفش.



شکل ۹: نمودار غلظت نسبی متیلن بلو در مقیاس لگاریتمی بر حسب زمان برای الف) نانوميله های خالص تیتانیت، ب) نانوميله های آلايیده تیتانیت.

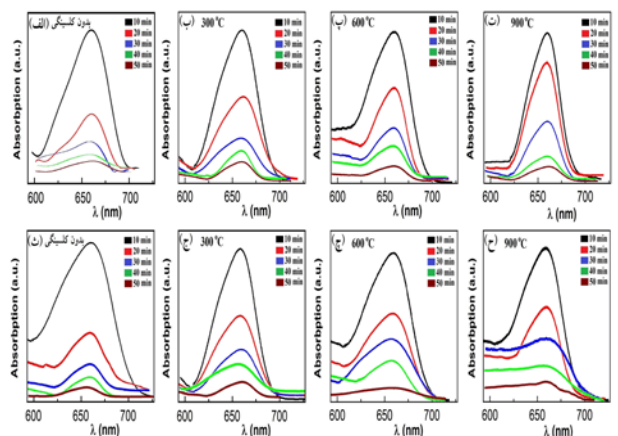


شکل ۱۰: آهنگ تخریب فتوکاتالیستی بر حسب دمای کلسینه برای الف) نانوميله های خالص تیتانیت، ب) نانوميله های آلايیده تیتانیت.

جدول ۵: داده های فعالیت فتوکاتالیستی نانوميله های خالص و آلايیده تیتانیت.

نمونه	دمای کلسینه °C	$k \left(\frac{1}{\text{min}}\right)$	ضریب همبستگی (R^2)
بدون کلسینگی		۰/۰۷۵۱	۰/۹۹
حالت خالص	۳۰۰	۰/۰۶۷۹	۰/۹۸
	۶۰۰	۰/۰۴۲۶	۰/۹۹
	۹۰۰	۰/۰۳۰۴	۰/۹۵
بدون کلسینگی		۰/۰۹۷	۰/۹۷
حالت آلايیده	۳۰۰	۰/۰۷۱۵	۰/۹۸
	۶۰۰	۰/۰۵۰۹	۰/۹۸
	۹۰۰	۰/۰۴۰۶	۰/۹۶

صورت خطی در شکل ۹ نشان داده شده است [۶]. این نمودارها برای نانوميله های خالص و آلايیده که در دماهای مختلف کلسینه شده اند، رسم شده است. اندازه گیری فعالیت فتوکاتالیستی، متغیرهای تخریب فتوکاتالیستی، ضریب همبستگی (R^2) و نرخ تخریب فتوکاتالیستی (k) در جدول ۴ خلاصه شده است. مطابق شکل های ۸ و ۹، نرخ تخریب توسط نانوميله ها با افزایش دمای کلسینه در هر دو حالت خالص و آلايیده کاهش می یابد (شکل ۱۰). این کاهش احتمالاً به دلیل افزایش اندازه نانوذرات است. مطابق داده ها، شیب نزولی نمودارها در حالت آلايیده بیشتر از حالت خالص است که نشان دهنده نرخ تخریب بزرگ تر در حالت آلايیده است. این افزایش در حالت آلايیده به افزایش پایداری حرارتی، مساحت موثر سطح، تخلخل سطح و تاخیر در باز ترکیب الکترون-حفره نسبت داده می شود [۳۰]. رشد مساحت موثر سطح با کاهش اندازه نانوذرات به معنی ارتقاء و افزایش تعداد مکان های فعال است که بر روی آن ها پذیرنده ها و دهنده های الکترون جذب سطحی می شوند و در واکنش اکسایش-کاهش شرکت می نمایند. از طرفی آلايش نانوميله های تیتانیت با اکسید آلومینیم روشی موثر جهت افزایش سطوح جذب در آب و گروه های هیدروکسیلی و همچنین افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به دلیل پایداری فاز بلوری و تسریع در رشد فاز بلوری روتایل نسبت به آاناتاز است.



شکل ۷: بالا، نمودار جذب بر حسب طول موج در دماهای کلسینه مختلف برای نانوميله های خالص و پایین برای نانوميله های آلايیده TiO_2 .

با افزایش دمای کلسینه نسبت داد. با مقایسه جدول ۵، نمونه‌ها دارای ثابت دی الکتریک بالا هستند و می‌توانند به عنوان ماده مناسبی در گیت دی الکتریک‌های ترانزیستورهای اثر میدانی مطرح شوند. مطابق رابطه پول-فرانکل دانسیته جریان از رابطه

$$J = AT^2 \exp \frac{1}{K_{BT}} \left[\left(\frac{57.7 \text{ eV}}{kd} \right)^{\frac{1}{2}} - \phi_t \right] \quad (5)$$

داده می‌شود که k ثابت دی الکتریک، K_B ثابت بولتزمن، d جدایش بین دو الکتروود بر حسب آنگستروم، ϕ_t ارتفاع چاه پتانسیل و A ثابت ریچاردسون^۲ است که مقدار آن $120 \frac{A}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2}$ است. طبق این رابطه، ثابت دی الکتریک بالاتر سبب جریان نشتی و تونلی کم‌تر در این مواد می‌گردد. بنابراین حالت آلاینده دارای جریان نشتی کم‌تر از حالت خالص بوده به گونه‌ای که استفاده از آن‌ها به عنوان گیت دی الکتریک در ترانزیستورهای اثر میدانی ممکن می‌گردد.

جدول ۵: مقاومت الکتریکی، ضریب کیفیت، ظرفیت خازنی و ثابت دی الکتریک نمونه‌های قرص نانومیله‌های تیتانیت.

نمونه	دمای کلسینه °C	R (MΩ)	Q _F	C (pF)	k
بدون کلسینگی		۸/۶۱	۲/۸۷	۵/۷۲	۱۰/۷۹
حالت خالص	۳۰۰	۶/۰۵	۳/۱۹	۹/۷۱	۱۳/۲۱
	۶۰۰	۵/۴۳	۳/۲۲	۶/۵۹	۲۰/۶۰
	۹۰۰	۵/۳۱	۴/۷۱	۶/۵۴	۲۶/۳۹
حالت آلاینده	بدون کلسینگی	۱۴/۳۲	۲/۱۸	۷/۵۰	۱۷/۳۳
	۳۰۰	۱۱/۶۶	۳/۹۴	۸/۸۲	۱۸/۲۹
	۶۰۰	۱۰/۹۱	۴/۱۹	۸/۰۷	۱۸/۶۵
	۹۰۰	۱۰/۵۲	۴/۸۱	۹/۵۰	۲۰/۷۸

۴- نتیجه گیری

نتایج تجربی نشان دادند که سنتز نانومیله‌های خالص و آلاینده تیتانیت به روش سل-ژل، روش مناسبی برای ساخت مواد نانوفتوکاتالیست با ثابت دی الکتریک بالاست. دمای کلسینه و اضافه نمودن آلاینده‌ای همچون اکسید آلومینیم در ویژگی‌های نانو ساختاری مانند اندازه، کرنش، انرژی فعالسازی و ویژگی‌های الکتریکی تاثیر گذارند. آهنگ تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو با افزایش دمای کلسینه نانومیله‌های خالص و آلاینده تیتانیت

به منظور تعیین مقاومت الکتریکی (R)، ثابت دی الکتریک (k) و ظرفیت خازنی (C) قرص نازک و مسطحی از پودر نانومیله‌های تیتانیت با دستگاه قرص ساز دستی بدون هیچ افزودنی تهیه می‌شود. با چسب نقره و سیم نقره، الکترودهایی ظریف در دو سوی قرص ساخته می‌شود. مشخصه‌های الکتریکی اشاره شده با دستگاه LCR متر دیجیتال به مدل (Mastech MS 5308) در فرکانس ۱۲۰ KHz مطالعه می‌شود. ظرفیت خازنی و ثابت دی الکتریک از طریق رابطه $C = k \frac{A \epsilon_0}{d}$ محاسبه می‌گردد که $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ظرفیت خازنی اندازه گیری شده، $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ گذردهی دی الکتریک خلاء، مساحت سطح قرص 0.93 cm^2 و ضخامت قرص‌های ساخته شده در محدوده $1/9 \text{ mm} \leq d \leq 1/7 \text{ mm}$ است.

مطابق داده‌های جدول ۵، مقاومت الکتریکی، ظرفیت خازنی، ثابت دی الکتریک و ضریب کیفیت (Q_F) برای نانومیله‌های خالص و آلاینده تیتانیت تعیین شده است. ضریب کیفیت بالاتر نشان دهنده نرخ اتلاف کمتر انرژی از دست داده شده نسبت به انرژی ذخیره شده است که توسط رابطه

$$Q_F = \frac{\text{انرژی ذخیره شده}}{\text{سیکل انرژی اتلاف شده}} \quad (4)$$

تعریف می‌گردد. از رابطه $D_F = \frac{1}{Q_F}$ برای اندازه گیری نرخ اتلاف انرژی خازن استفاده می‌شود و این کمیت وابسته به حضور آلاینده، دمای کلسینه، ساختار، اندازه نانوبلورک‌ها، شیمی پیش ماده‌ها و نوع مواد دی الکتریک است. از داده‌های جدول ۵ مشخص است که Q_F با افزایش دمای کلسینه، افزایش می‌یابد.

مطابق جدول ۵، مقاومت الکتریکی نمونه‌های قرصی از نانومیله‌ها با افزایش دمای کلسینه، کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل افزایش نظم، آرایش، رشد بلورک‌ها و کاهش کرنش شبکه با افزایش دمای کلسینه است. افزایش دمای کلسینه سبب بازآرایی و افزایش نظم مکان‌های اتمی و نانوبلورک‌ها می‌گردد. در مقایسه با حالت خالص، حالت آلاینده دارای مقاومت الکتریکی بیشتری به دلیل حضور اکسید آلومینیم در ماتریس تیتانیت نشان می‌دهد. ظرفیت خازنی و ثابت دی الکتریک با افزایش دمای کلسینه، افزایش می‌یابند. این افزایش را می‌توان به کاهش نقایص شبکه، کرنش شبکه و افزایش تعداد دوقطبی‌های الکتریکی با جهت گیری ارجح

² - Richardson

¹ Pool- Frankel

Fabrication of Co₃O₄ Nanostructures as an Effective Photocatalyst for Degradation and Removal of Organic Contaminants, " Journal of Nanostructures, 8(1),89-96, 2018.

[6] S. Poorarjmand , M. Kargar Razi , A. R. Mahjoob, M. Khosravi, "Photocatalytic degradation of Congo Red dye by using nano ZnO and Ni-Co-ZnO nanocomposites," Journal of Nanoanalysis, 5(2), 99-105, 2018.

[7] M. R. Gholipour, C. T. Dinh, F. Béland, T. O. Do, "Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting," Nanoscale, 7(18), 8187-8208,2015.

[8] M. Riazian, A. Bahari, "The growth of thin Titanium oxide (TiO₂) film and nano size TiO₂ powder," International Journal of Physical Sciences, 6(15), 3604-3615, 2011.

[9] L. N. Liu, W. M. Tang, P. T. Lai, "Advances in La-Based High-k Dielectrics for MOS Applications," Coatings, 9(4), 217, 2019.

[10] M. Rahman, J. G. Kim, D. H. Kim, T. W. Kim, "Characterization of Al Incorporation into HfO₂ Dielectric by Atomic Layer Deposition.," Micromachines,10(6),361.

[11] B. Nketia-Yawson, G. D. Tabi, Y. Y. Noh, "Polymer Electrolyte Blend Gate Dielectrics for High-Performance Ultrathin Organic Transistors: Toward Favorable Polymer Blend Miscibility and Reliability," ACS applied materials & interfaces, In Press, 2019.

[12] R.Y. Khosa, J. T. Chen, M. Winters, K. Pálsson, R. Karhu, J. Hassan, N. Rorsman, E. Ö. Sveinbjörnsson, "Electrical characterization of high k-dielectrics for 4H-SiC MIS devices," Materials Science in Semiconductor Processing, 98, 55-58, 2019.

[13] P. Hassanpour, Y.Panahi, A.Ebrahimi-Kalan, A. Akbarzadeh, , S. Davaran, A.N. Nasibova, R. Khalilov, and Kavetsky, Biomedical applications of aluminium oxide nanoparticles. Micro & Nano Letters, 13(9), 1227-1231, 2018.

[14] K.Ravindhranath, and M.Ramamoorthy, " Nano aluminum oxides as adsorbents in waterremediation methods a review" Rasayan J. Chem, 10, 716-722, 2017.

[15] K. Nikoofar, Y. Shahedi and F. J. Chenarboo, "Nano Alumina Catalytic Applications in Organic

کاهش می یابند. فعالیت فتوکاتالیستی نانومیمله های آلییده تیتانیت از نمونه خالص بیشتر است. ثابت دی الکتریک و ضریب کیفیت نمونه های قرصی از نانومیمله های خالص و آلییده تیتانیت با افزایش دمای کلسینه، افزایش می یابند. مقاومت الکتریکی نانومیمله های خالص و آلییده، با افزایش دمای کلسینه کاهش می یابد. زبری سطح نانومیمله های آلییده از نمونه های خالص کمتر است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که نانومیمله های تیتانیت آلییده با اکسید آلومینیم دارای ثابت دی الکتریک بالاتر، فعالیت فتوکاتالیست بالاتر، جریان نشتی پایین تر، کرنش شبکه پایین تر و پایداری حرارتی بیشتر نسبت به حالت خالص هستند. بنابراین این نانومیمله های آلییده، جایگزین مناسبی برای اکسید سیلیکون در گیت دی الکتریک های ترانزیستورهای اثر میدانی هستند.

تشکر و قدردانی

نویسنده این مقاله تشکر خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن به دلیل حمایت و در اختیار قرار دادن امکانات پژوهشی، اعلام می دارد.

مراجع

[1] A. S. Alshammari, A. Bagabas, N. Alarifi, R. Altamimi, "Effect of the Nature of Metal Nanoparticles on the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B," Topics in Catalysis. In Press, 1-9, 2019.

[2] M. Salimi, M. Behbahani, H. R. Sobhi, M. Gholami, A. J. Jafari, R. R. Kalantary, M. Farzadkia, A. Esrafil, "A new nano-photocatalyst based on Pt and Bi co-doped TiO₂ for efficient visible-light photo degradation of amoxicillin", New Journal of Chemistry," 43(3),1562-8, 2019.

[3] M. Riazian, "Electrical properties and enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanorods doped with SiO₂," South African Journal of Chemistry, 70, 189-199, 2017.

[4] S. D. Balgude, Y. A. Sethi, B. B. Kale, D. P. Amalnerkar, P. V. Adhyapak, "ZnO decorated Sn 3 O 4 nanosheet nano-heterostructure: a stable photocatalyst for water splitting and dye degradation under natural sunlight," RSC advances, 9(18), 1089-1096,2019.

[5] A. Abbasi, M. Ahmadi Golsefidi , M. Mohammad Beigi , N. Sadri , M. Abroudi, "Facile

nanostructured TiO₂ coating” Journal of Thermal Spray Technology, 16(5-6), 881-886, 2007.

Transformations,” Mini-Reviews in Organic Chemistry, 16(2), 102-110, 2019.

[16] N. Koslowski, S. Sanctis, R. C. Hoffmann, M. Bruns, and J. J. Schneider, “Synthesis, dielectric properties and application in a thin film transistor device of amorphous aluminum oxide Al_xO_y using a molecular based precursor route,” Journal of Materials Chemistry C, 7(4), 1048-1056, 2019.

[17] M. Riazian, “Synthesis of pure and aluminum oxide doped TiO₂ nanorods and study of lattice strain and activation energy of crystalline phases,” Indian Journal of Chemistry, 53A, 1377-1383, 2014.

[18] L. N. Elliott, J. S. Behra, N. Hondow, R. A. Bourne, A. Hassanpour, J. L. Edwards, S. Sutcliffe, and T. N. Hunter, “Characterisation of polyphosphate coated aluminium-doped titania nanoparticles during milling. Journal of colloid and interface science,” 548, 110-122, 2019.

[19] X. Xu, Y. Feng, P. Yang, B. Zhang, Y. Wang, Q. Wang, X. Fan, and H. Ding, “The influence of trace elements on the microstructures and properties of the aluminum conductors. Results in Physics,” 11, 1058-1063, 2018.

[20] R. Y. Khosa, J. T. Chen, M. Winters, K. Pálsson, R. Karhu, J. Hassan, N. Rorsman and E. Ö. Sveinbjörnsson, “Electrical characterization of high k-dielectrics for 4H-SiC MIS devices,” Materials Science in Semiconductor Processing, 1;98, 55-8, 2019.

[21] M. D. Bhatt, J. S. Lee, “Effect of lattice strain on nanomaterials in energy applications: A perspective on experiment and theory,” International Journal of Hydrogen Energy. 22, 42(25),16064-107, 2017.

[22] J. Ivancoa, T. Haberb, J. R. Krenna, F. P. Netzera, R. Reselb and M. G. Ramseya, “Sexithiophene films on ordered and disordered TiO₂ (110) surfaces: Electronic, structural and morphological properties,” Surf Sci, 601, 178-188, 2007.

[23] S. Samadi, E. Khalili and M. R. Allahgholi, “Degradation of Methyl Red under Visible Light Using N,F-TiO₂/SiO₂/rGO Nanocomposite” Journal of Electronic Materials, In press, 2019.

[24] G. J. Yang, C. J. Li, X. C. Huang, C. X. Li and Y. Y. Wang, “Influence of silver doping on photocatalytic activity of liquid-flame-sprayed-



The Increase of the Photodegradation and the Improvement of the Electrical Properties of Titanate Nanorods doped by Aluminum Oxide and Calcination Temperature

M. Riazian*

Department of, Faculty of., University, city (Times New Roman 11pt)

Abstract: In present research, fabrication of doped TiO₂ nanorods by importing aluminum oxide as dopant via using the sol-gel method and alkaline corrosion are reported. The morphologies, topography, nano crystal structures and electrical properties of TiO₂ nanorods are characterized. Degradation rate of methylen blue (MB) in its aqueous solution under UV irradiation is investigated as an amount of photocatalytic activity. The presence of aluminum oxide dopant to the TiO₂ matrix promotes the photocatalytic activity because of the thermal stability and raising the surface area. Dependence between photocatalytic activity and calcination temperatures is specified. Dielectric constant, capacity, quality factor and resistance are measured. Moreover, the effects of aluminum oxide dopant and calcination temperatures on surface topography, crystallization of phases, dielectric constant, electrical resistance, lattice strain and activation energy of nanoparticles formation are studied. The obtained results show that aluminum oxide-doped TiO₂ nanorods have higher dielectric constant, higher photocatalytic activity, less leakage current, less roughness surface, less lattice strain and higher thermal stability. Therefore, these nanorods have the potential to be a suitable candidate as a gate dielectric material for the future of FETs.

Keywords: Photodegradation, Titanate Nanorods, Doping, Aluminum Oxide, Dielectric