

تهیه نانولوله های کامپوزیتی بر روی سطح تیتانیوم به روش آندایزینگ همزمان

محمد محسن مومنی^{۱*}، یوسف غایب^۱، علی اکبر مظفری^۲

^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان (استادیار شیمی)

^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان (دانشیار شیمی)

^۳ دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان (دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

چکیده

از بین نانو ساختارهای دی اکسید تیتانیوم، نانولوله های آن بخاطر داشتن خواص منحصر بفردی از جمله نسبت سطح به حجم بالا و انتقال الکترون در یک بعد مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته اند. شکاف باند دی اکسید تیتانیوم حدود $2/3 - 1/3$ الکترون ولت است به همین دلیل این فوتوکاتالیست در ناحیه UV فعال است. برای کاهش شکاف باند دی اکسید تیتانیوم از دوپ کردن آن با سایر ترکیبات استفاده می شود. ما در اینجا از بین روش های مختلفی که برای تهیه نانولوله ها وجود دارد، روش آندایزینگ همزمان را برای تهیه نانولوله های کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم با فلزاتی نظیر آهن، کروم و مس به دلیل تولید آسان و کنترل راحت پارامترهای تأثیرگذار بر روی مورفولوژی نانولوله های تهیه شده انتخاب کردیم و با بهینه کردن شرایط واکنش، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم با ساختار بسیار منظم و یکنواخت با طول و اندازه حفرات و ضخامت مختلف تهیه شد و مورفولوژی، ساختار و خواص نوری و فتوکاتالیستی آنها با استفاده از تکنیک های EDX, XRD, FE-SEM, UV-visible مورد بررسی قرار گرفت. بررسی تصاویر FE-SEM نشان داد در اثر آندایزینگ، نانولوله های دی اکسید تیتانیوم تهیه شده اند. با بررسی طیف های EDX و XRD، حضور فلزات مورد نظر اثبات شد. همچنین طیف سنجی UV-visible نشان داد که در اثر دوپ کردن این فلزات، شکاف باند دی اکسید تیتانیوم کاهش پیدا کرده است. میزان شکاف باند نانولوله های کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم با فلزات آهن، مس و کروم به ترتیب $6/2$ ، $65/2$ و $82/2$ الکترون ولت بدست آمد.

واژه های کلیدی: نانولوله های کامپوزیتی؛ دی اکسید تیتانیوم؛ آندایزینگ همزمان؛ شکاف باند؛ مورفولوژی؛ شکاف باند

¹ Mm.momeni@cc.iut.ac.ir

امروزه تولید مواد نانو ساختار به یکی از شاخه های اصلی در فناوری نانو تبدیل شده است. دلیل این اهمیت بهبود خواص نانو ساختار یک ماده، نسبت به نمونه بالک آن است. ماده نانو ساختار به هر ماده ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد، اطلاق می شود. این تعریف به وضوح انواع بسیار زیادی از ساختارها را شامل می شود مانند نانو ذرات، نانولوله ها، نانو کریستال ها و نانو کامپوزیت ها و غیره. این ترکیبات دارای نسبت سطح به حجم بسیار زیادی هستند. همچنین با طراحی مواد نانومتری، تغییر در خصوصیات ذاتی ماده مانند رنگ، دمای ذوب، خواص مغناطیسی و... بدو آن ممکن می شود [1]. از این میان خواص برتر نانو ساختارهای تک بعدی نظیر نانو لوله ها از اهمیت ویژه ای برخوردار است. نانولوله ها به دلیل نسبت سطح به حجم بالای ساختار آن ها و مجرای الکتریکی یک بعدی، می توانند عملکرد بهتری نسبت به دیگر نانو ساختارها مانند نانو ذرات از خود نشان دهند. علاوه مشکل عمده استفاده از نانو ذرات، جداسازی از محلول و بازیافت دوباره آنهاست که نیاز به تثبیت نانو ذرات بروی سطح را دارد اما این عمل با مشکلاتی همراه است که یکی از عمده ترین مشکلات کنده شدن لایه نازک نانو ذرات بوسیله آب است که مقرون به صرفه نیست. اما نانو لوله هایی که ما در اینجا به روش آندایزینگ همزمان تهیه کردیم با اتصال کامل بر روی سطح بستر ساخته شده اند که چسبندگی خوبی با زیر لایه دارند و همچنین از طول عمر خوبی برخوردارند و معایب روش تثبیت نانو ذرات بر روی سطح ندارند [2].

بطور کلی سه نوع ساختار کریستالی برای دی اکسید تیتانیوم شناخته شده است: روتیل (تتراگونال)، آناتاز (تتراگونال)، بروکیت (اورتورومبیک). در هر سه فرم بلوری دی اکسید تیتانیوم به شکل هشت وجهی و سلول واحد TiO_6 است، بطوریکه یک اتم Ti^{4+} در آرایش مثلثی احاطه شده است. روتیل از نظر ترمودینامیکی فرم پایدارتر و رایجترین فرم در طبیعت است. آناتاز و روتیل به طور تجاری تولید می شود در حالیکه بروکیت از حرارت دادن دی اکسید تیتانیوم آمورف تشکیل می شود و بهمین خاطر بروکیت اهمیت تجاری ندارد [3]. دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک ماده ایده آل و فوتوکاتالیست قابل استفاده در محیط زیست مورد توجه بسیاری قرار گرفته است این خاصیت برای اولین بار در سال ۱۹۷۲ توسط فوجی شیما و هوندا کشف شد [4]. دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک نیمه هادی دارای نوار ظرفیت و نوار هدایت می باشد که اختلاف انرژی بین این دو نوار، میزان شکاف باند آن را نشان می دهد. هنگامیکه دی اکسید تیتانیوم در معرض نور قرار گیرد، اگر انرژی فوتون برخوردی، مساوی یا بزرگتر از شکاف انرژی دی اکسید تیتانیوم باشد انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت صورت می گیرد و الکترون - حفره ایجاد می شود. الکترون و حفره با انتقال به سطح مشترک می تواند باعث انجام واکنش های اکسیداسیون و احیا شود [3]. بعد از کشف نانو لوله های کربنی، محققان بر روی تهیه نانولوله های مواد غیر آلی متمرکز شدند. کازوگا در سال ۱۹۹۸ موفق شد نانولوله های TiO_2 را به روش

هیدروترمال تهیه کند [۵]. تا کنون نانولوله های دی اکسید تیتانیوم به روش های دیگری از قبیل سل ژل [۶، ۷]، روش آندایزینگ [۸، ۹]، رسوبدهی در بستر آلومینای متخلخل [۱۰، ۱۱] و... ساخته شده اند. که در اینجا ما برای سنتز نانولوله های دی اکسید تیتانیوم کامپوزیتی از روش آندایزینگ همزمان استفاده کردیم. در واقع فرایند آندایزینگ یک فرایند الکتروشیمیایی است که در آن یک لایه اکسید محافظ بر روی سطح فلز ایجاد می شود. فرایند آندایزینگ هم در محلول آبی و هم در محلول آلی می تواند انجام شود. در محلول های آبی حاوی فلوراید محلول شدیداً خورنده است و فرآیند با سرعت بیشتری انجام می شود اما در محلول های آلی محلول دارای ویسکوزیته بالاتری است سرعت حرکت یون نسبت به محلول آبی کمتر است و فرایند به آرامی انجام گرفته و نانولوله های منظم تری ایجاد می شود. همچنین در فرایند آندایزینگ عوامل مختلفی از جمله محلول الکترولیت، pH، ولتاژ، زمان و دما بر مورفولوژی نانولوله ها اثر می گذارند و مورفولوژی نانولوله ها نیز روی کاربرد آن ها تأثیر گذار است. خصوصیات نانولوله های دی اکسید تیتانیوم، به نوع ساختار کریستالی آن وابسته است. فرم آناتاز در وسایل جداکننده بار همچون سلول های خورشیدی حساس به رنگ عملکرد بهتری دارد، در حالیکه در سنسورهای گاز و در لایه های دی الکتریک، فرم روتیل بهتر است. در مقایسه با سایر اشکال دی اکسید تیتانیوم، فرم روتیل کمترین انرژی فعالسازی را دارد و دمایی که در آن، فرم نیمه پایدار آناتاز به فرم روتیل تبدیل می شود به چندین عامل وابسته است که از جمله این عوامل می توان به ناخالصیهای موجود در آناتاز، اندازه ذرات، بافت و سختی ساختار اشاره کرد. نانولوله های دی اکسید تیتانیوم حاصل از آندایزینگ، که بصورت آمورف بوده، در اثر حرارت دهی در دمای بالا بصورت ساختار کریستالی در می آید [۱۲].

مواد و روش تحقیق

در این کار جهت تهیه محلول ها از آب مقطر استفاده شد و همه مواد شیمیایی بدون خالص سازی و به همان صورتی که خریداری شده اند بکار گرفته شد. مواد شیمیایی بکار رفته شامل اتیلن گلیکول (Daejung، /۹۹)، فری سیانید پتاسیم ($K_3Fe(CN)_6$)، کرومات پتاسیم (K_2CrO_4)، نترات مس ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)، نیتریک اسید (Aldrich Sgima /۶۵۰)، سولفوریک اسید (Daejung، /۹۵)، نمک آمونیوم فلوراید (NH_4F) (۹۸٪، Merck) و ورق تیتانیوم ۹۹٪ می باشد.

۱- تهیه نانولوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 به روش آندایزینگ همزمان:

در ابتدا نمونه های تیتانیوم با ضخامت ۱ میلی متر و در ابعاد 1×1 سانتیمتر را بوسیله کاغذ سمباده از سمباده زیر (۸۰) تا سمباده نرم (۲۵۰۰) سمباده زده تا سطح آن کاملاً صاف و آینه ای شد. در نهایت نمونه ها با آب مقطر شسته شدند.

سپس به منظور فعالسازی سطح و از بین بردن لایه اکسید احتمالی، نمونه های آماده شده تیتانیوم به مدت ۱۰ تا ۲۰ ثانیه در محلول حاوی $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ به ترتیب با درصد حجمی ۱۰:۴۰:۵۰ قرار گرفت و سپس با آب فراوان و آب مقطر کاملاً شسته شد. نمونه تیتانیوم فعال شده به قطب مثبت منبع تغذیه (به عنوان آند) متصل گردید در حالیکه قطب منفی منبع تغذیه (به عنوان کاتد) به یک قطعه گرافیتی با مساحت حدود ۱۲ سانتی متر مربع متصل شد. سپس آند و کاتد در یک الکترولیت حاوی ۹۸ میلی لیتر اتیلن گلیکول، ۲ میلی لیتر آب مقطر، ۰/۱ مولار آمونیوم فلوراید و همچنین به ترتیب ۰/۰۳، ۰/۰۹، ۰/۱۵ و ۰/۲۱ مولار فری سیانید پتاسیم قرار گرفت و فرآیند آندایزینگ در دمای اتاق تحت ولتاژ ۶۰ ولت و به مدت ۶ ساعت انجام شد و همچنین با استفاده از همزن مغناطیسی محلول الکترولیت در حین آندایزینگ با سرعت معین همزده شد. و در نهایت نمونه های آماده شده برای کریستالیزه شدن در کوره با سرعت $2^\circ\text{C}/\text{min}$ و تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

۲- تهیه نانولوله های کامپوزیتی Cu/TiO_2 به روش آندایزینگ همزمان:

در ابتدا همانند بخش اول نمونه های تیتانیوم با ضخامت ۱ میلی متر و در ابعاد 1×1 سانتیمتر را بوسیله کاغذ سمباده از سمباده زبر (۸۰) تا سمباده نرم (۲۵۰۰) سمباده زده تا سطح آن کاملاً صاف و آینه ای شد. در نهایت نمونه ها با آب مقطر شسته شدند. سپس به منظور فعالسازی سطح و از بین بردن لایه اکسید احتمالی، نمونه های آماده شده تیتانیوم به مدت ۱۰ تا ۲۰ ثانیه در محلول حاوی $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ به ترتیب با درصد حجمی ۱۰:۴۰:۵۰ قرار گرفت و سپس با آب فراوان و آب مقطر کاملاً شسته شد. نمونه تیتانیوم فعال شده به قطب مثبت منبع تغذیه (به عنوان آند) متصل گردید در حالیکه قطب منفی منبع تغذیه (به عنوان کاتد) به یک قطعه پلاتین با مساحت حدود ۱۲ سانتی متر مربع متصل شد. و آندایزینگ در الکترولیت آبی حاوی ۰/۱۳ مولار آمونیوم فلوراید و غلظت های ۰/۰۴، ۰/۰۹ و ۰/۱۲ مولار نیترات مس به ترتیب انجام گرفت. فرآیند آندایزینگ تحت ولتاژ ۲۰ ولت به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق در حالیکه محلول توسط همزن مغناطیسی همزده می شد انجام گرفت. و در نهایت نمونه های آماده شده برای کریستالیزه شدن در کوره با سرعت $2^\circ\text{C}/\text{min}$ و تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

۳- تهیه نانو لوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 به روش آندایزینگ همزمان:

در ابتدا همانند بخش اول نمونه های تیتانیوم با ضخامت ۱ میلی متر و در ابعاد 1×1 سانتیمتر را بوسیله کاغذ سمباده از سمباده زبر (۸۰) تا سمباده نرم (۲۵۰۰) سمباده زده تا سطح آن کاملاً صاف و آینه ای شد. در نهایت نمونه ها با آب مقطر شسته شدند. و سپس به منظور فعالسازی سطح و از بین بردن لایه اکسید احتمالی، نمونه های آماده شده تیتانیوم به مدت ۱۰ تا ۲۰ ثانیه در محلول حاوی $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ به ترتیب با درصد حجمی

۱۰:۴۰:۵۰ قرار گرفت و سپس با آب فراوان و آب مقطر کاملاً شسته شد. نمونه تیتانیوم فعال شده به قطب مثبت منبع تغذیه (به عنوان آند) متصل گردید در حالیکه قطب منفی منبع تغذیه (به عنوان کاتد) به یک قطعه گرافیت با مساحت حدود ۱۲ سانتی متر مربع متصل شد. سپس آند و کاتد در یک الکترولیت حاوی ۹۸ میلی لیتر اتیلن گلیکول، ۲ میلی لیتر آب مقطر، ۱/۰ مولار آمونیوم فلوراید و همچنین به ترتیب ۰/۰۰۵، ۰/۰۱۵، ۰/۰۲۵ و ۰/۰۳۶ مولار کرومات پتاسیم قرار گرفت و فرآیند آندایزینگ در دمای اتاق تحت ولتاژ ۶۰ ولت و به مدت ۶ ساعت انجام شد و همچنین با استفاده از همزن مغناطیسی محلول الکترولیت در حین آندایزینگ با سرعت معین همزده شد. و در نهایت نمونه های آماده شده برای کریستالیزه شدن در کوره با سرعت ۲°C/min و تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

نتایج و بحث

الف) بررسی مورفولوژی نانولوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 و Cu/TiO_2 - Fe/TiO_2 با استفاده از تکنیک FE-SEM

از بررسی تصاویر FE-SEM مربوط به آندایزینگ همزمان در الکترولیت حاوی غلظت های مختلف آهن مشخص شد همانطوریکه در شکل 1-a پیدا است در غلظت ۰/۰۳ مولار نمک فری سیانید پتاسیم نانولوله هایی با قطر داخلی ۱۶۰ نانومتر و قطر خارجی ۱۸۰-۲۰۰ نانومتر و ضخامت ۱۵-۲۰ نانومتر بدست آمد. همچنین در غلظت ۰/۰۹ مولار نمک فری سیانید پتاسیم نانولوله هایی با قطر داخلی ۱۲۰ نانومتر و قطر خارجی ۲۰۰ نانومتر و ضخامت دیواره ۸۰ نانومتر بدست آمد که تصویر مربوط این نانولوله ها در شکل 1-b مشاهده می کنید و همچنین با افزایش غلظت فری سیانید پتاسیم همانطور که در شکل ۲ مشاهده می کنید ضخامت ضخامت دیواره نانولوله ها افزایش و قطر داخلی کاهش پیدا یافته و نانولوله ها بهم چسبیده تا تبدیل به نانو حفره شدند. در نتیجه تحت تأثیر غلظت نمک فری سیانید پتاسیم توسط آندایزینگ همزمان، نانو ساختارهایی با مورفولوژی های متنوع تهیه شدند. همچنین شکل ۲C- تصویر مقطع عرضی نانولوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 را نشان می دهد که در این شرایط طول نانولوله ها تقریباً ۴ میکرومتر است. همچنین شکل ۳-a تصویر FE-SEM مربوط به نانولوله های کامپوزیتی Cu/TiO_2 ، به روش آندایزینگ همزمان در الکترولیت حاوی ۰/۰۴ مولار نمک نیترات مس را نشان می دهد. قطر داخلی نانولوله ها حدود ۴۰ تا ۷۰ نانومتر و ضخامت دیواره در حدود ۲۵ نانومتر است و همچنین قطر خارجی ۶۰ تا ۹۰ نانومتر است.

شکل ۳-b تصویر FE-SEM مربوط به نانولوله های کامپوزیتی Cu/TiO_2 ، به روش آندایزینگ همزمان در الکترولیت حاوی ۱۲/۰ مولار نمک نیترات مس را نشان می دهد. در این شرایط نانولوله ها بطور شبکه ای و بهم پیوسته مشاهده می شوند و مرز بین نانولوله ها مشخص نیست. قطر نانولوله ها حدوداً ۴۵ نانومتر و ضخامت دیواره در حدود ۲۰ نانومتر است. با توجه به اینکه با تغییر غلظت مس در محلول الکترولیت نانولوله هایی با

مورفولوژی های متفاوت بدست آمده است می توان گفت که مورفولوژی نانولوله ها تحت تأثیر غلظت نمک نیترات مس تغییر می کند.

شکل ۴-a تصویر FE-SEM مربوط به نانولوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 ، به روش اندایزینگ همزمان در الکترولیت حاوی $0.05/0$ مولار نمک پتاسیم کرومات را نشان می دهد. نانولوله ها دارای مورفولوژی منظم و یکنواخت هستند قطر داخلی نانولوله ها حدود 160 نانومتر، قطر خارجی 230 نانومتر و ضخامت دیواره بین 40 تا 50 نانومتر است. شکل ۴-b- تصاویر مقطع عرضی این نانولوله ها را نشان می دهد. طول این نانولوله ها به حدود 16 میکرومتر می رسد.

ب) بررسی ساختاری نانولوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 ، Cu/TiO_2 و Cr/TiO_2 با استفاده از تکنیک XRD به منظور بررسی ساختار کریستالی نانولوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 ، بعد از عملیات حرارتی، از آنالیز XRD استفاده شد. در شکل ۵ الگوی XRD مربوط نانولوله های کامپوزیتی در حضور آهن و بدون آن نشان داده شده است. پیک های مربوط به کریستال های دی اکسید تیتانیوم (آناناز) در طیف مشاهده می شود و این نشان دهنده این است که ساختار کریستالی دی اکسید تیتانیوم در فرآیند اندایزینگ همزمان، ایجاد شده است و پس از عملیات حرارتی بیشتر دی اکسید تیتانیوم به فرم آناناز تبدیل شده است. پیک مربوط به آهن در الگوی XRD مشاهده نشد که این بخاطر کم بودن میزان آهن است که کمتر از حد تشخیص XRD است. برای تأیید حضور آهن در نانولوله های کامپوزیتی از تکنیک EDX استفاده کردیم و همچنین همانند قبل به منظور بررسی ساختار کریستالی نانولوله های کامپوزیتی Cu/TiO_2 ، بعد از عملیات حرارتی، از آنالیز XRD استفاده شد. که از بررسی الگوی XRD که در شکل ۶ آمده است مشخص شد که اولاً کریستال های دی اکسید تیتانیوم از طریق اندایزینگ همزمان تهیه شده و ثانیاً در اثر عملیات حرارت دهی تقریباً تمامی TiO_2 به فرم آناناز تبدیل شده است. هر چند در الگوی XRD پیک مربوط به مس در نانولوله های دی اکسید تیتانیوم مشاهده نشد بلکه می توان گفت که مس کاملاً در شبکه TiO_2 وارد شده اما مقدار آن کمتر از حد تشخیص XRD بوده است. و برای تأیید حضور مس همانند قبل از تکنیک EDX استفاده شد.

و در ادامه به منظور بررسی ساختار کریستالی نانولوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 ، بعد از عملیات حرارتی مشابه بخش های قبلی از آنالیز XRD استفاده شد. شکل ۷ الگوی XRD مربوط به نانولوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 نشان می دهد. از بررسی الگوی XRD مشاهده می شود که در اثر اندایزینگ همزمان کریستال های دی اکسید تیتانیوم تهیه شده اند و عملیات حرارتی روی آنها صورت گرفته که بیشتر ساختار کریستالی آن ها به صورت فرم آناناز است. پیک که حضور کروم را بصورت اکسید کروم یا سایر اشکال کروم نشان دهد در الگوی XRD مشاهده نشد می توان گفت کروم به داخل شبکه دی اکسید تیتانیوم نفوذ کرده و مقادیر آن کمتر از حد تشخیص XRD است.

ج) آنالیز عنصری نلوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 ، Cu/TiO_2 و Cr/TiO_2 با استفاده از تکنیک EDX

برای اثبات وجود آهن در نلوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 ، از آنالیز عنصری EDX استفاده شد. شکل ۸ وجود آهن را در سطح نلوله های کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم اثبات می کند. علاوه بر آهن، تیتانیوم، پیک های اکسیژن و کربن و نیتروژن هم در طیف EDX مشاهده می شوند. همچنین در ادامه برای اثبات وجود مس در نلوله های کامپوزیتی Cu/TiO_2 ، از آنالیز عنصری EDX استفاده شد. که نتایج در شکل ۹ آورده شده است. با بررسی این شکل، وجود مس در ساختار نلوله ها تأیید شد. همچنین در این طیف پیک های مربوط به تیتانیوم و اکسیژن مشاهده شد. همانند مراحل قبلی برای اثبات وجود کروم در نلوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 ، از آنالیز عنصری EDX استفاده شد. شکل ۱۰ آنالیز عنصری نلوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 را نشان می دهد. همانطور که از شکل مشخص است علاوه بر پیک تیتانیوم و اکسیژن، پیک کروم در طیف مشاهده می شود که نشان دهنده حضور کروم در نلوله های دی اکسید تیتانیوم است.

د) بررسی خاصیت نوری نلوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 ، Cu/TiO_2 و Cr/TiO_2 و تعیین شکاف باند آنها

خاصیت نوری نلوله های کامپوزیتی با استفاده از دستگاه UV-Visible بررسی شد. با استفاده از درصد انعکاس نور ($R/\%$) بر حسب طول موج و به کمک معادله کوپلکومانک، شکاف باند نلوله های کامپوزیتی تعیین شد. شکل ۱۱ شکاف باند نلوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 را در محلول ۳ میلی مولار فری سیانید پتاسیم تهیه شده است را نشان می دهد. میزان شکاف باند آن $9/2$ الکترون ولت بدست آمده است. این کاهش شکاف باند دلیلی بر اثبات وجود آهن در نلوله های دی اکسید تیتانیوم است چرا که نسبت به شکاف باند دی اکسید تیتانیوم ($2/3$ الکترون ولت) کاهش یافته است. شکاف باند بقیه نمونه های تهیه شده به ترتیب در غلظت های $0.09/0$ و $0.21/0$ مولار فری سیانید پتاسیم برابر $6/2$ و $1/2$ الکترون ولت بدست آمد که با توجه به مقادیر بدست آمده می توان گفت هر چه غلظت نمک آهن بیشتر شده میزان شکاف باند دی اکسید تیتانیوم کمتر شده است. شکل ۱۲ نمودار ($R/\%$) بر حسب طول موج و شکاف باند نلوله های دی اکسید تیتانیوم را بدون حضور مس و در حضور مس نشان می دهد. با بررسی این شکل ها مشاهده می شود که میزان شکاف باند نلوله های کامپوزیتی مس ($65/2$ الکترون ولت) نسبت به شکاف باند نلوله های دی اکسید تیتانیوم بدون حضور مس ($2/3$ الکترون ولت) کاهش یافته است و این خود حضور مس در نلوله های دی اکسید تیتانیوم را تأیید می کند. با کاهش شکاف باند، طول موج مورد نیاز برای پاسخ دهی از ناحیه UV به مرئی تغییر یافته است. شکل ۱۳ میزان شکاف باند نلوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 را در محلول $0.05/0$ مولار پتاسیم کرومات را نشان می دهد که میزان شکاف باند آن $82/2$ الکترون ولت است. که این کاهش شکاف باند دلیلی مجدد بر حضور کروم در نلوله های کامپوزیتی است. همچنین میزان شکاف باند سایر نمونه ها در غلظت های $0.15/0$ ، $0.25/0$ و $0.36/0$ مولار پتاسیم کرومات به ترتیب $71/2$ ، 2 و $2/2$ الکترون ولت بدست آمد.

نتیجه گیری

(۱) از طریق آندایزینگ همزمان می توان نانولوله های کامپوزیتی با فلزات مختلف تهیه کرد. که برای این منظور نمک فلزات مورد نظر را به الکترولیت اضافه می کنیم و در نتیجه با غلظت های مختلف نمک های مورد نظر می توان به مورفولوژی های مختلف از جمله نانولوله، نانوحفره و... دست یافت.

(۲) برای تهیه نانولوله های کامپوزیتی Fe/TiO_2 که از غلظت های مختلف نمک فری سیانید پتاسیم که در آندایزینگ همزمان استفاده شد. آندایزینگ در محلول ۰/۰۹ مولار به تشکیل نانولوله هایی با مورفولوژی منظم تر نسبت به دیگر نمونه ها شد.

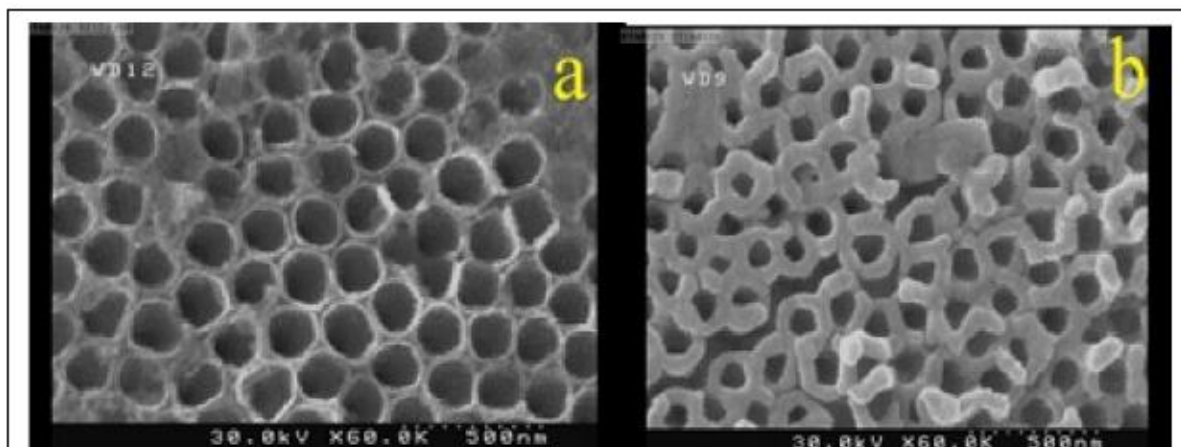
(۳) برای تهیه نانولوله کامپوزیتی Cu/TiO_2 که از غلظت های مختلف نمک نیترات مس در آندایزینگ همزمان استفاده شد. نمونه تهیه شده در غلظت ۰/۰۴ مولار دارای مورفولوژی بهتری نسبت به سایر نمونه ها بوده است.

(۴) برای تهیه نانولوله کامپوزیتی Cr/TiO_2 که از غلظت های مختلف نمک پتاسیم کرومات در آندایزینگ همزمان استفاده شد. نمونه تهیه شده در غلظت ۰/۰۵ مولار دارای ساختار منظم و یکنواخت تر است.

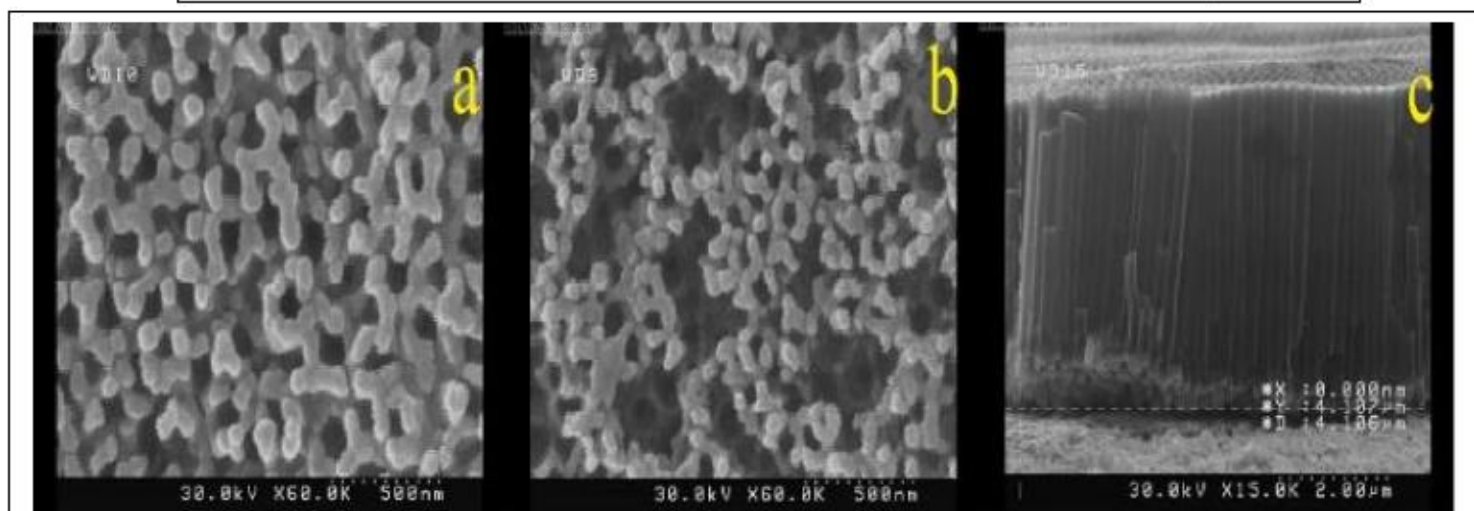
(۵) تهیه نانولوله های کامپوزیتی به روش آندایزینگ همزمان هم در محلول آبی و هم در محلول آلی می تواند انجام بشود.

(۶) با استفاده از الکترولیت آلی در آندایزینگ همزمان می توان به مورفولوژی بهتری از نانولوله های کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم (نسبت به الکترولیت آبی) دست یافت.

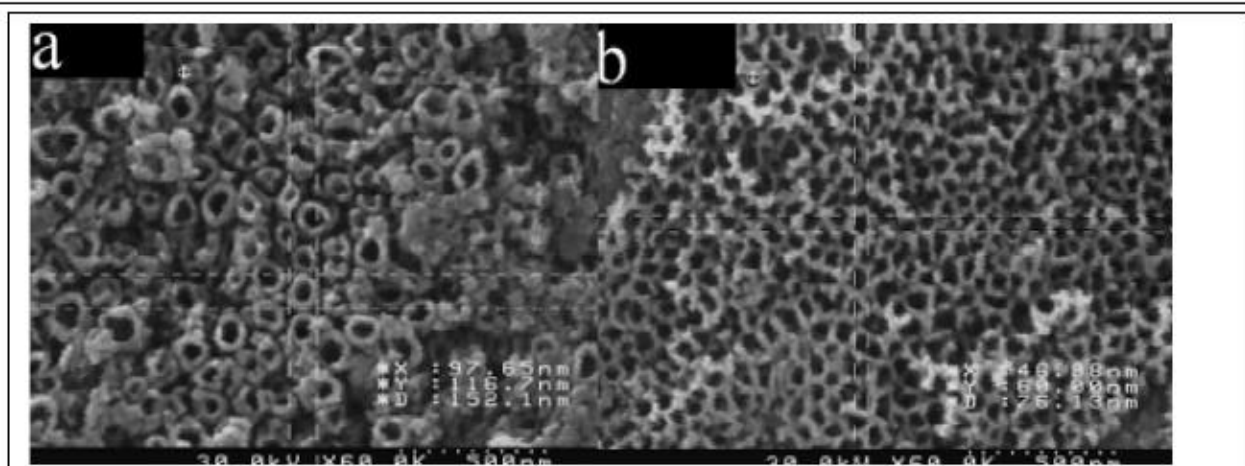
- [۱] C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*, John Wiley & Sons, 2006.
- [۲] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *TiO₂ nanotubes: synthesis and applications*, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 2904-2939.
- [۳] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, *A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures*, *Small*, 8 (2012) 3073-3103.
- [۴] A. Fujishima, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, *nature*, 238 (1972) 37-38.
- [۵] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Formation of titanium oxide nanotube*, *Langmuir*, 14 (1998) 3160-3163.
- [۶] Y. Wang, G. Hu, X. Duan, H. Sun, Q. Xue, *Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes*, *Chemical Physics Letters*, 365 (2002) 427-431.
- [۷] S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents*, *Journal of the american chemical society*, 124 (2002) 6550-6551.
- [۸] I.S. Cho, J. Choi, K. Zhang, S.J. Kim, M.J. Jeong, L. Cai, T. Park, X. Zheng, J.H. Park, *Highly Efficient Solar Water Splitting from Transferred TiO₂ Nanotube Arrays*, *Nano letters*, 15 (2015) 5709-5715.
- [۹] M. Maulidiyah, M. Nurdin, D. Wibowo, A. Sani, *NANO TUBE TiO₂/Ti ELECTRODE FABRICATION WITH NITROGEN AND Ag METAL DOPED ANODIZING METHOD: PERFORMANCE TEST OF ORGANIC COMPOUNDS RHODAMINE B DEGRADATION*, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 7.(۲۰۱۵)
- [۱۰] T.-S. Kang, A.P. Smith, B.E. Taylor, M.F. Durstock, *Fabrication of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays and their use in dye-sensitized solar cells*, *Nano letters*, 9 (2009) 601-606.
- [۱۱] S. Yoriya, *Anodic TiO₂ Nanotube Arrays: Effect of Electrolyte Properties on Self Ordering of Pore Cells*, in: *Materials Challenges and Testing for Manufacturing, Mobility, Biomedical Applications and Climate*, Springer, 2014, pp. 107-114.
- [۱۲] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, *Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays*, *Journal of Materials Research*, 18 (2003) 156-165.



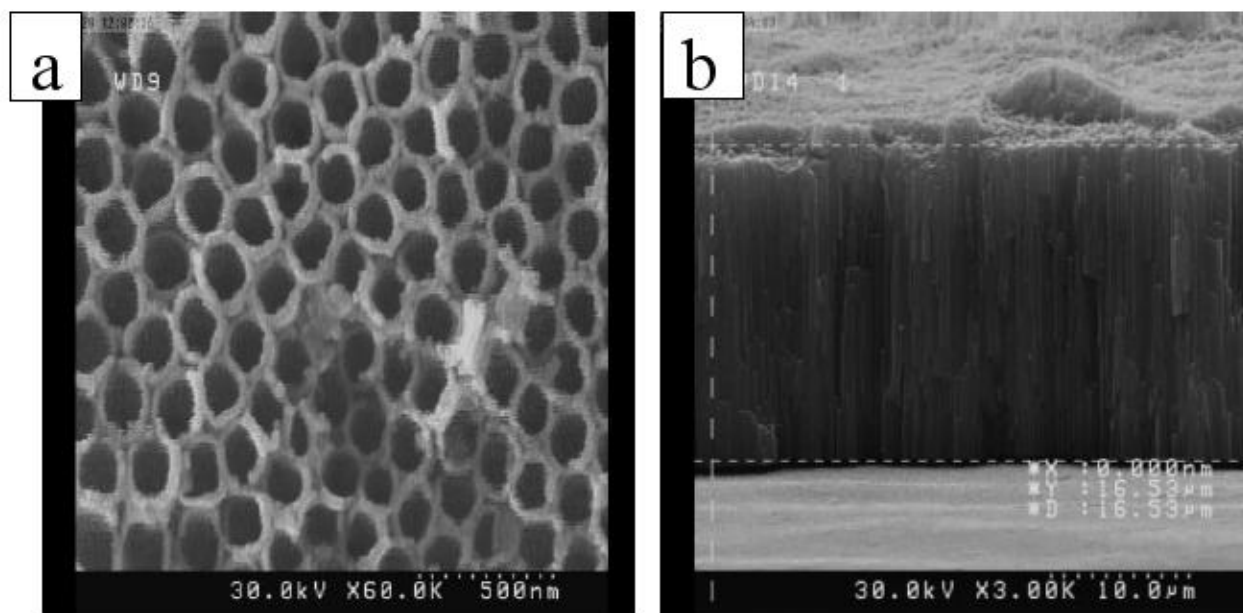
شکل ۱: تصویر FE-SEM آندایزینگ همزمان در الکترولیت غلظت های (a) ۰/۰۰۳ (b) ۰۰۹/۰ مولار نمک پتاسیم فری سیانید



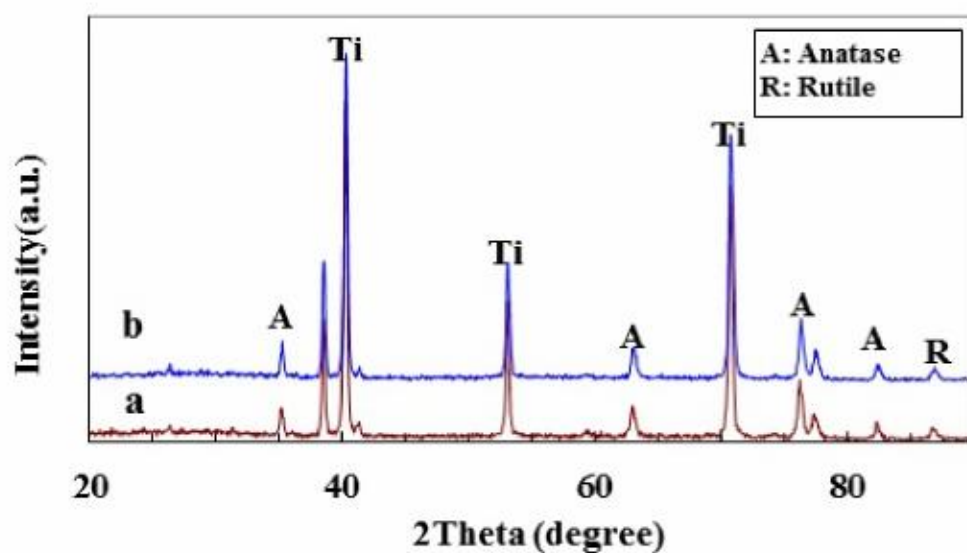
شکل ۲: تصویر FE-SEM آندایزینگ همزمان در الکترولیت غلظت های (a) ۰/۰۱۵ (b) ۰/۰۲۱ مولار نمک پتاسیم فری سیانید (c) مقطع عرضی نمونه b



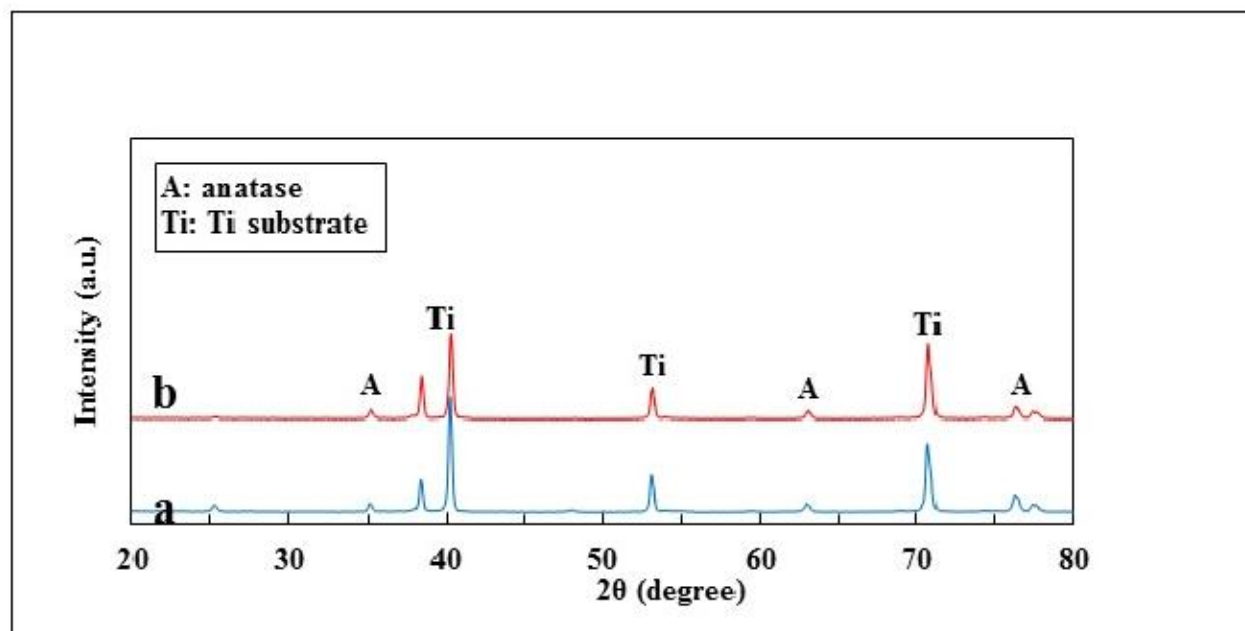
شکل ۳: تصویر FE-SEM مربوط به نانولوله های کامپوزیتی Cu/TiO_2 ، به روش آندایزینگ همزمان در الکترولیت حاوی (a) ۰/۰۴ (b) ۱۲/۰ مولار نمک نیترات مس



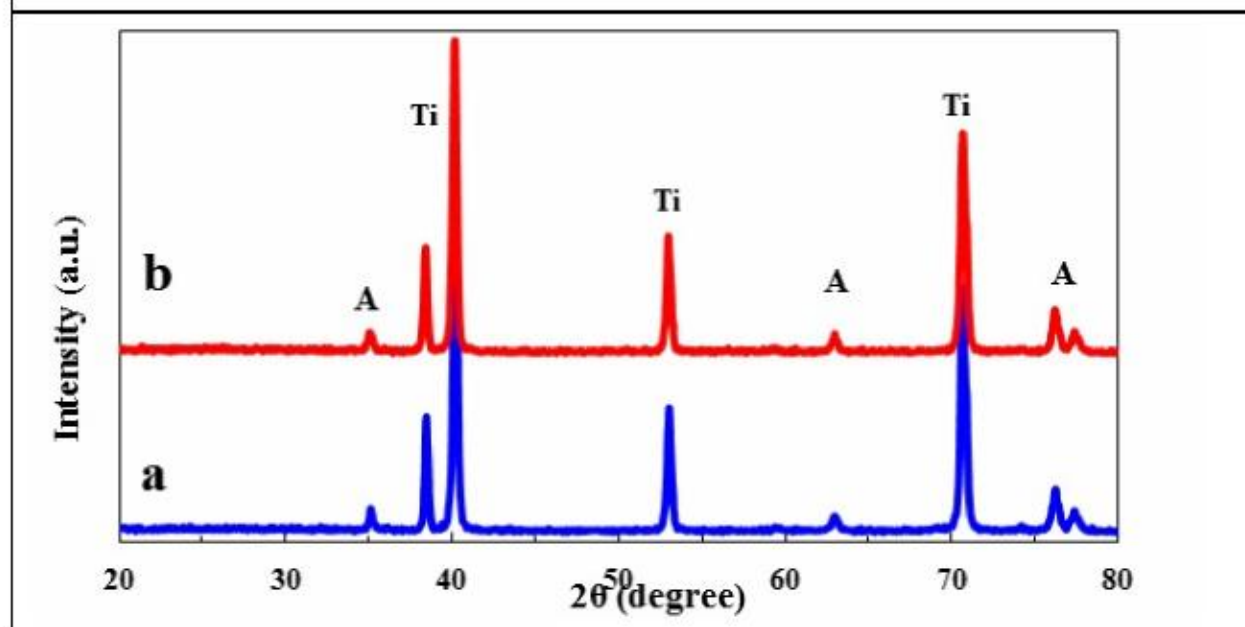
شکل ۴: تصویر FE-SEM مربوط به نانولوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2 ، به روش آندایزینگ همزمان در الکترولیت حاوی (a) ۰۰۵/۰ مولار نمک پتاسیم کرومات (b) تصویر مقطع عرضی



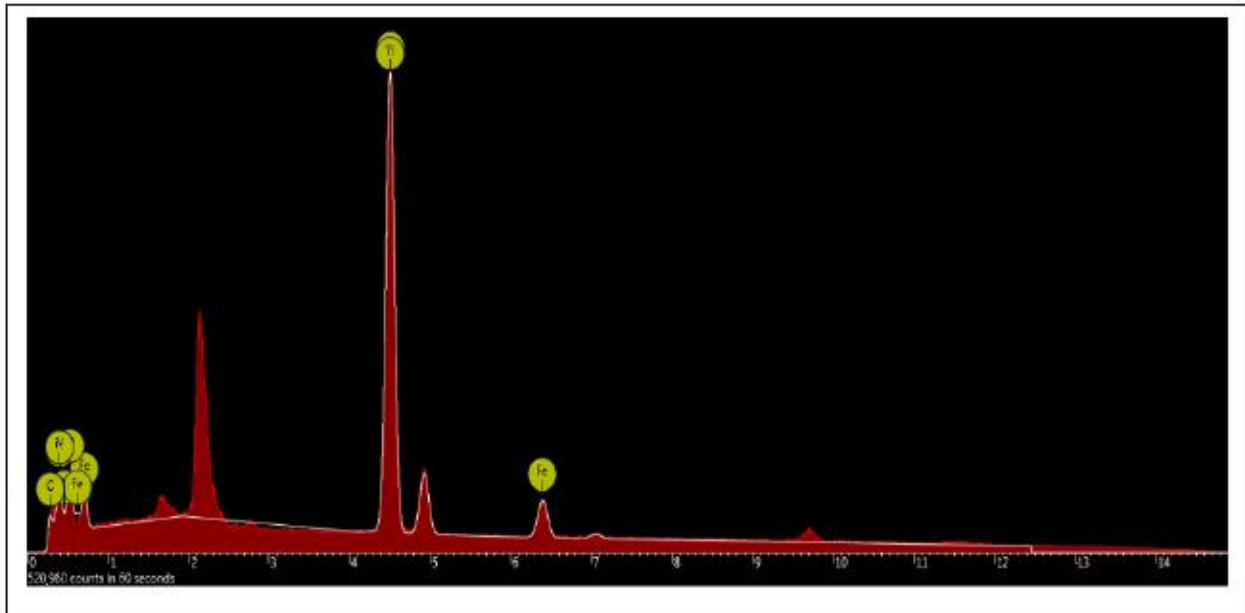
شکل ۵: تصویر XRD مربوط به نانولوله های کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم با عملیات حرارتی در 400°C (a) بدون حضور آهن (b) دوپ شده با آهن در محلول ۰۰۹/۰ مولار فروسیانید پتاسیم



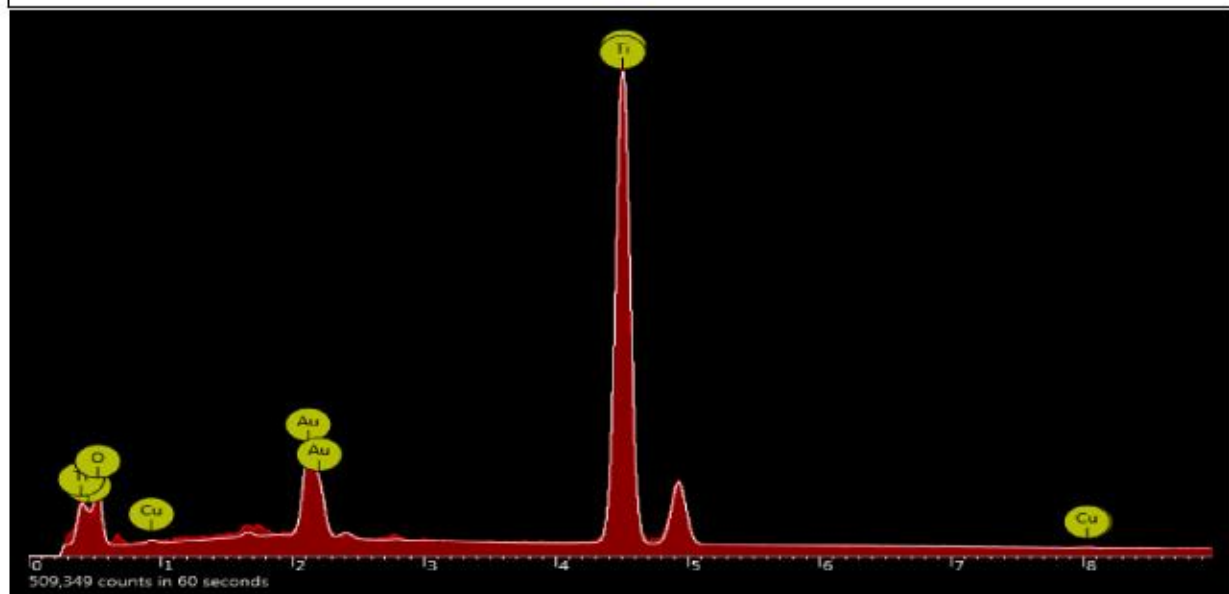
شکل ۶: تصویر XRD مربوط به نانولوله های کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم با عملیات حرارتی در 400°C (a) بدون حضور مس (b) دوپ شده با مس در محلول ۱۲/۰ مولار نترات مس



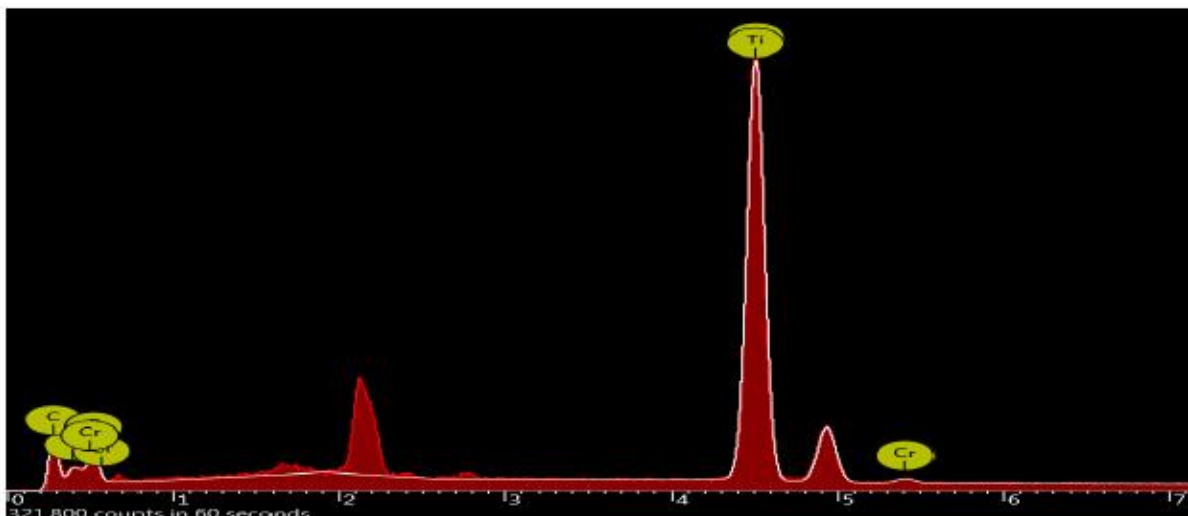
شکل ۷: تصویر XRD مربوط به نانولوله های کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم با عملیات حرارتی در 400°C (a) بدون حضور کروم (b) دوپ شده با کروم در محلول ۰۱۵/۰ مولار پتاسیم کرومات



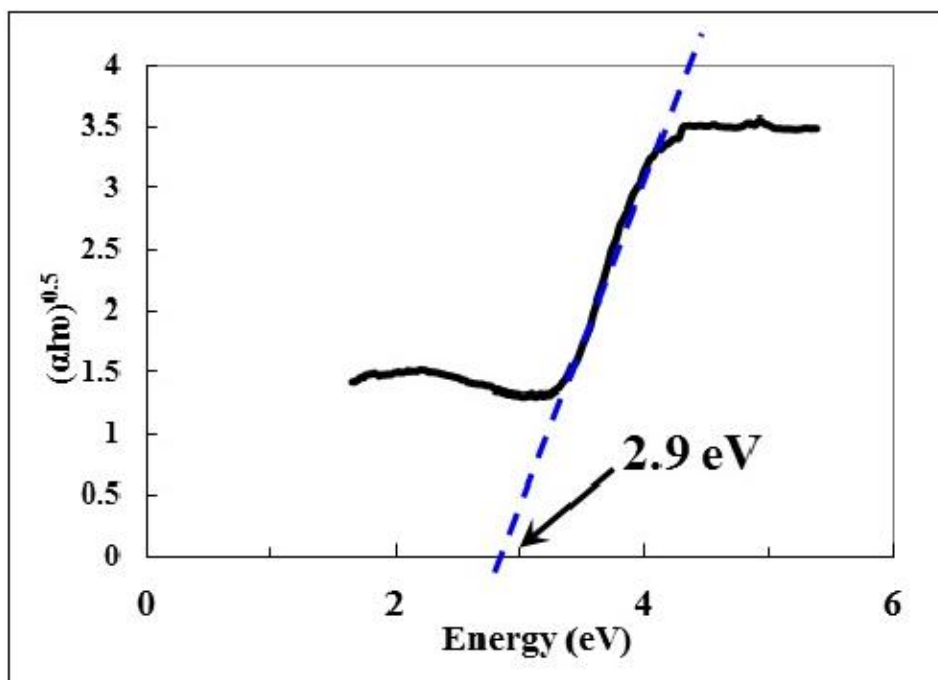
شکل ۸: آنالیز عنصری نالوله های کامپوزیتی Fe/TiO₂



شکل ۹: آنالیز عنصری نالوله های کامپوزیتی Cu/TiO₂

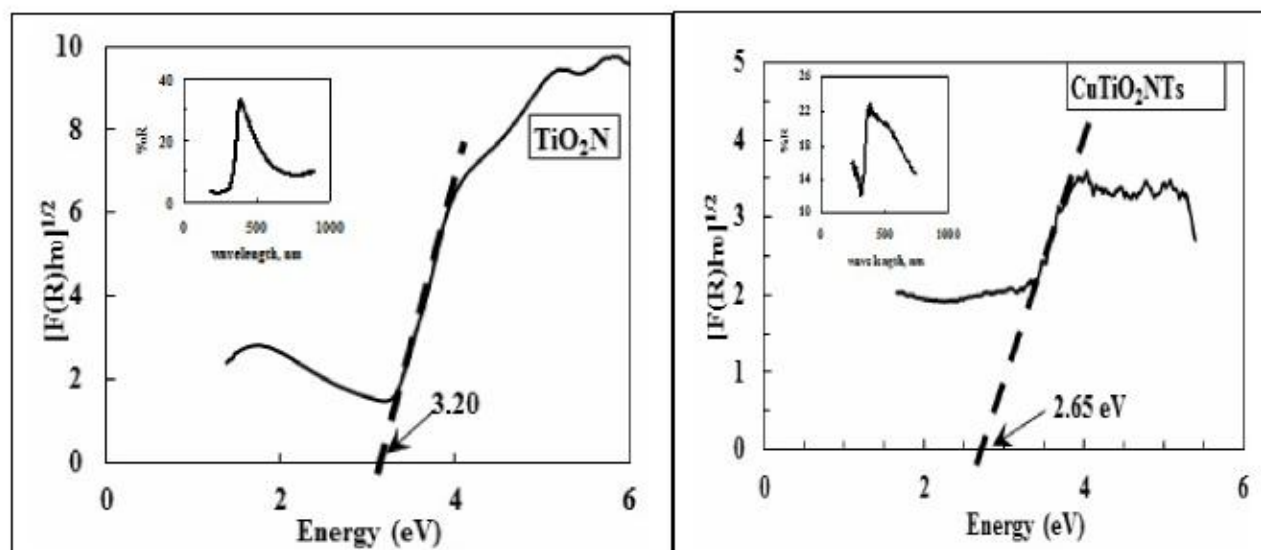


شکل ۱۰: آنالیز عنصری نانوله های کامپوزیتی Cr/TiO_2

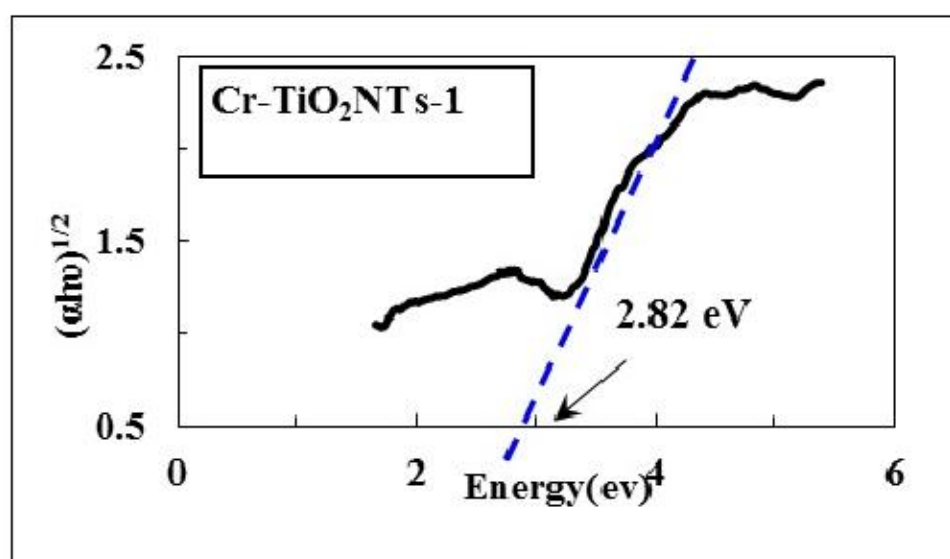


شکل ۱۱: نمودار محاسبه شکاف باند نانوله کامپوزیتی Fe/TiO_2 در محلول ۳

میلی مولار فری سیانید پتاسیم



شکل ۱۲: نمودار محاسبه شکاف باند نانولوله کامپوزیتی Cu/TiO_2 در محلول ۳ میلی مولار فری سیانید پتاسیم



شکل ۱۳: نمودار محاسبه شکاف باند نانولوله کامپوزیتی Cr/TiO_2

