

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

شیما حقیقت^۱، سیدخطیب‌الاسلام صدرنژاد^{۲*}

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

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

sadrnezh@sharif.edu*

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

چکیده

در این تحقیق نانوذرات تیتانیا به روش سُل ژل در محیط اسیدی با استفاده از پیش‌ماده‌ی تیتانیوم تراالیزوپروپکساید (TTIP) فراوری شده و بر روی الیاف طبیعی پنبه و چتایی لایه‌نشانی شد. سپس با حذف سلولز از طریق سوزاندن، نانوساختارهای فیبری شکل و لایه‌ای TiO_2 بدست آمد. تاثیر pH بر ساختار کریستالی و توزیع اندازه ذرات تعیین و مناسب‌ترین pH برای لایه‌نشانی گزارش شد. پراش اشعه ایکس نشان داد که فاز خالص آناتاز در اسیدیته‌ی پایین و فاز روتایل به همراه فاز آناتاز در اسیدیته‌ی بالا بوجود می‌آیند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که ذرات گوشه‌دار با اندازه حدود ۱۰ تا ۱۵ نانومتر در pH=۱/۸۵ تولید می‌شوند. حلقه‌های تشکیل شده در طرح پراش، کریستالینیتی مناسب ذرات تیتانیا با وجود فراوری در دمای محیط را نشان داد. اندازه گیری سطح ویژه نانوذرات با روش BET m^2/g^1 را بدست داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از دونع پوشش ساخته شده نشان داد که نانوذرات موجود در محلول از ساختارهای الیاف الگوبرداری کرده و بر روی پستی و بلندی‌های سطوح الیاف می‌نشینند، به طوری که پس از حذف سلولز از ساختار پنبه، نانوفیبر TiO_2 بر جای می‌ماند و پس از حذف الیاف چتایی، نانوساختار لایه‌ای حاوی TiO_2 بدست می‌آید.

کلمات کلیدی: نانوساختار فیبری، نانوساختار لایه‌ای، تیتانیا، سُل ژل، سلولز

۱- مقدمه

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

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

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

۲- مواد و روش تحقیق

برای تهیه محلول کلوئیدی حاوی نانوذرات TiO_2 از پیش ماده‌ی آلکوکسیدی تیتانیوم تراایزوپروپیکساید (TTIP) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. با افزودن قطره قطره اسید کلریدریک (HCl) به ۵۰cc آب دیونیزه (DI)، pH در مقادیر مشخصی (۰/۷۱، ۱/۱، ۱/۵ و ۱/۸۵) تنظیم شد. سپس برای تهیه محلولی با غلظت تیتانیای ۰/۰۵ مولار، TTIP قطره قطره به محلول آب - اسید افزوده شد. به محض ورود TTIP به محلول، رسوب سفید رنگ بر روی شکل در محلول آشکار شد و با ادامه بهم زدن در دور ثابت، رنگ محلول، شیری شد. طی چند روز بهم زدن، محلول شیری رنگ به محلول نسبتاً شفاف تبدیل شد. با افزایش pH، مدت لازم برای شفاف شدن محلول افزایش یافت، به طوریکه در pH برابر ۱/۸۵، مدت ۸ روز محلول در حال بهم خوردن باقی‌ماند. در مرحله‌ی بعد، برای لایه نشانی نانوذارت TiO_2 روی الیاف، محلول کلوئیدی نسبتاً شفاف با $pH=1/85$ ، مورد استفاده قرار گرفت. مقدار ۰/۲ گرم پنبه در محلول کلوئیدی حاوی نانوذرات تیتانیا به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. بعد از آن پنبه از محلول خارج شده و با آب دوبار تقطیر شسته شد تا نانوذرات جذب نشده بر سطح پنبه، از روی سطح

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

از آنجایی که تاثیر فتوکاتالیست‌های غیر همگن، از طریق سطح است، لذا افزایش نسبت سطح به حجم باعث افزایش بازدهی و بیشتر شدن نرخ تجزیه‌ی ترکیبات آلی سمی می‌شود. به همین سبب تلاش می‌شود از نانوذرات اکسید تیتانیوم استفاده شود. اما وجود پاره‌ای مشکلات نظری محدودیت در جمع آوری و استفاده مجدد از نانوپودر تیتانیا پس از انجام واکنش فتوکاتالیستی، سبب توجه به تولید پوشش‌های تیتانیایی شده است [۴-۵]. ساخت پوشش‌های نانومتری اکسید تیتانیوم با روش‌های مختلفی مانند اتم‌پاشی^۱، رسوب گذاری بخار شیمیایی، تجزیه‌ی حرارتی با اسپری^۲ و سُلْژُل امکان پذیر است [۴-۶]. از زیرلایه‌های مختلف برای تهیه پوشش‌های TiO_2 می‌توان استفاده کرد. برای مثال رشته‌های شیشه‌ای^۳، شیشه‌های کربنات سدیم-آهک^۴، قرص‌های سیلیکنی، فولاد زنگ نزن و آلومینا را می‌توان نام برد [۱۰-۷]. علاوه بر این، در سال‌های اخیر زیرلایه‌های متخلخل نظری زئولیت، نانولوله‌های کربنی و کربن فعلی که با داشتن متخلخل فراوان منجر به توزیع مناسب نانوذرات TiO_2 در ساختار خود می‌شوند [۱۱] نیز مورد توجه قرار گرفته اند. وو و همکاران [۶] در تحقیقی از زغال گیاه بامبو به عنوان زیرلایه برای پوشش نانو تیتانیا استفاده کرده‌اند. حفرات موجود در زغال بامبو به شکل نانوکانال‌هایی است که از طریق افزایش میزان جذب، سرعت واکنش فتوکاتالیستی برای کاهش آلاینده را سبب می‌شوند.

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

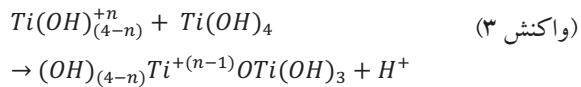
آب جایگزین شده و هیدروکسید تیتانیم به همراه i -پروپانول تولید می‌شود (واکنش ۱).



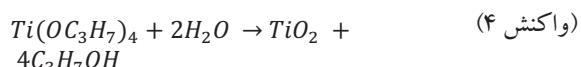
رسوب سفید رنگ هیدروکسید تیتانیم در آب نامحلول است. اما در حضور یون‌های H^+ , با گذشت زمان آرام آرام در محلول حل می‌شود، واکنش حل شدن رسوب هیدروکسید تیتانیم به صورت زیر است (واکنش ۲):



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



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



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

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

برای بدست آوردن مقدار TiO_2 در لایه نشانه شده بر سطح الیاف، درصد تیتانیوم سطح الیاف با استفاده از روش آنالیز EDS تعیین شد. سپس با فرض وجود همه تیتانیوم به صورت اکسید، مقدار نانوذرات TiO_2 جذب شده بر سطح محاسبه شد و با داده‌های حاصل از آنالیز EDS تیتانیای باقی‌مانده پس از حذف الیاف محک زده شد. هر دو الیاف پنهان و چتایی لایه نشانی شده با نانوذرات TiO_2 سپس در کورهٔ تونلی دارای دمای ۴۵۰°C به مدت یک ساعت قرار گرفتند تا بسوزند. برای شناسایی فازهای کریستالی موجود در نانوساختار پس از سوزاندن الیاف، از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. آنالیز با استفاده از دستگاه Philips Analytical با ولتاژ ۴۰kV و تابش پرتو $Cu K\alpha$ با طول موج $1/540.56\text{\AA}$ انجام گرفت. مطالعات ساختاری نانوذرات TiO_2 و پوشش‌های سطحی حاصل از نانوذرات لایه‌نشانی شده بر روی الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips-XL30 صورت گرفت. هم‌چنین از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips-CM200 برای بررسی ساختار نانوپودر تیتانیا استفاده شد. اندازه گیری مساحت سطح ویژه و حجم کل حفره‌ها به کمک آنالیز BET (Gemini2375) انجام شد. در این آنالیز میزان جذب نیتروژن توسط نانو لایه بر حسب تغییر فشار گاز نیتروژن در ۷۷K بدست آمد و مساحت سطح ویژه از روی ایزوترم جذب محاسبه گردید و حجم کل حفره‌ها در فشار نسبی (P/P_0) برابر با ۰/۹۹ به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

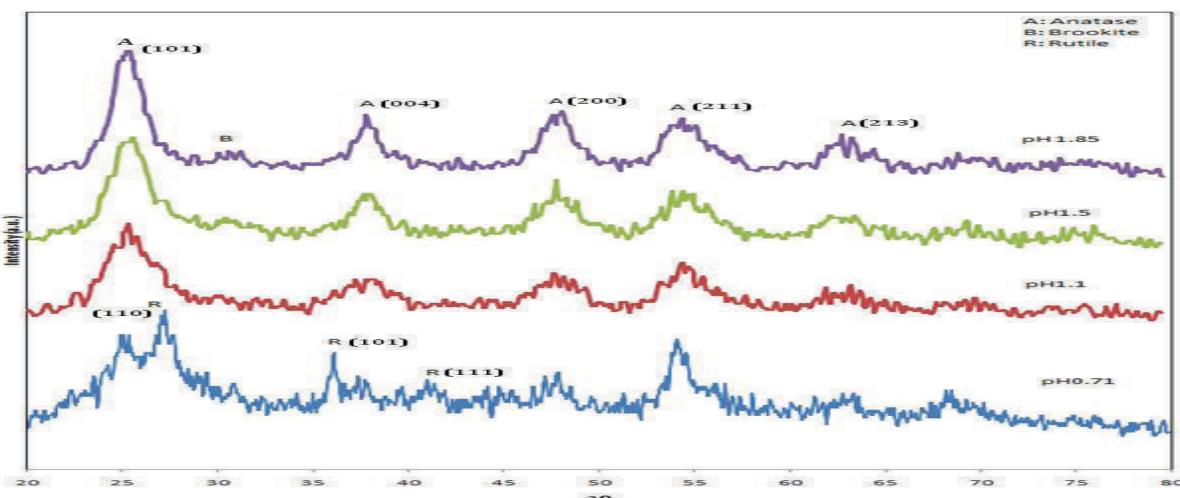
به محض ورود پیش ماده‌ی تیتانیوم ترا ایزوپروپکساید در محلول آبی با pH اسیدی، به علت وجود مولکول‌های فراوان آب، واکنش هیدرولیز رخ می‌دهد. در این واکنش گروه‌های ایزوپروکساید چسییده به اتم تیتانیوم با گروه‌های هیدروکسیل

که با افزایش pH به میزان کریستالینیتی نمونه‌ها افزوده شده است. مطابق با این نتیجه گیری، به دست آمدن فاز آناتاز در اغلب واکنش‌های هیدرولیز-چگالش ترکیبات آلکوکسیدی در واسطه‌های آبی یا الکلی توسط محققین قبلی نیز مشاهده و گزارش شده است [۱۲]. در pH=۱/۸۵ ، قله‌ی کوچکی در زاویه ۳۰/۹° مربوط به فاز بروکیت دیده می‌شود. بروکیت در موقعیت ۳۰/۹° بسیار کمی به عنوان محصول جانبی در هنگام تشکیل آناتاز در دمای محیط مشاهده می‌شود. مطالعات انجام گرفته در زمینه موارد و نحوه تولید و همچنین کاربردهای این فاز بسیار محدود می‌باشد [۱۳]. با استفاده از رابطه شر^۵ (معادله ۱)، و استفاده از پهنه‌ای پیک در نصف ماکزیمم (FWHM)، اندازه‌ی کریستالیت TiO_2 (مربوط به فاز آناتاز) محاسبه می‌شود.

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

در این معادله، d : اندازه کریستالیت، k : ثابت شر^۱-۱/۸۷، λ : طول موج اشعه X (دریشتر موقع ۱ فرض می‌شود)، B : پهنه‌ای باند در 2θ و 2θ : زاویه مربوطه (بر حسب رادیان) می‌باشد.

تحلیل این مطلب، با توجه به واکنش‌های انجام شده، می‌توان گفت: با افزایش غلظت یون H^+ (واکنش ۲) به سرعت پیش رفته و رسوب TiO_4 در محلول حل می‌شود. پس از مدت زمان کوتاهی، (واکنش ۳) یعنی واکنش چگالش نیز شروع شده و نهایتاً با تکمیل این واکنش، نانوذرات TiO_2 حاصل می‌شود. در طرح پراش اشعه X مربوط به نانوذرات TiO_2 حاصل از محلول کلوئیدی نسبتاً شفاف در pHهای مختلف آورده شده است (شکل ۱). این نانوذرات بوسیله‌ی سانتریفیوژ از محلول خارج شده و در دمای محیط خشک شده‌اند. همانطور که از شکل مشخص است، قله‌های مربوط به فاز آناتاز ($25/3^\circ$ ، $38/8^\circ$ ، $47/7^\circ$ و $54/4^\circ$) در pHهای $1/1$ و $1/5$ به وضوح مشخص است در حالی که هیچ قله‌ای در رابطه با فاز روتاپل در نمونه دیده نمی‌شود. ولی در pH=۰/۷۱، سه قله مربوط به فاز روتاپل ($27/3^\circ$ ، 36° و $41/1^\circ$) در شکل دیده می‌شود و مابقی قله‌ها مربوط به فاز آناتاز است. در pH=۰/۷۱ نسبت پایین شدت قله به نویز زمینه نشان‌دهنده کریستالینیت TiO_2 حاصله است. با توجه به منحنی پراش، قله‌ی اول مربوط به فاز آناتاز در pH=۱/۸۵ ، از قله‌ی اول در pH=۱/۵ شدت بیشتری دارد. پس می‌توان گفت



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

در شکل (۲۲) آورده شده است. با توجه به شکل، اندازه

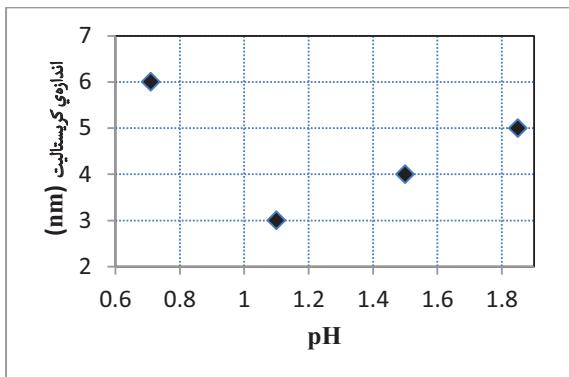
نحوه‌ی تغییر اندازه‌ی کریستالیت‌های به دست آمده بر حسب pH

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

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

در شکل (۳)، طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی چتایی لایه‌نشانی شده با نانوذرات TiO_2 حاصل از محلول کلوئیدی با $pH=1/85$ ، بعد از حرارت‌دهی در دماهای $450^\circ C$ ، $550^\circ C$ و $650^\circ C$ دیده می‌شود. با افزایش دما بر شدت قله‌های تیتانیا افروده شده و قله‌ی مربوط به بروکیت نیز شدیدتر از نمونه‌ی پوری مشابه ظاهر شده است. با توجه به قله‌ی کوچک روتایل در $27^\circ = 20$ ، جوانه‌زنی فاز روتایل از دمای $550^\circ C$ شروع می‌شود. قله‌های مربوط به SiO_2 در هر سه منحنی مربوط به وجود سیلیس در ترکیب خاکستر الیاف چتایی می‌باشد. همان‌طور که مشخص است با افزایش دمای احتراق، بر شدت قله‌های سیلیس، افزوده می‌شود. در تجیه این موضوع می‌توان

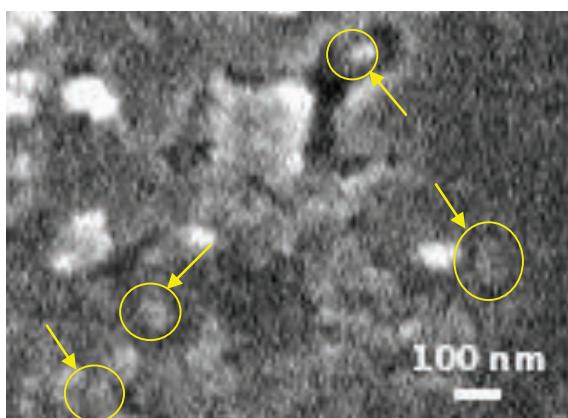
کریستالیت بدست آمده در pH کمتر از ۱، بزرگ‌تر از اندازه‌ی کریستالیت بدست آمده در pH‌های بیشتر از ۱ می‌باشد.



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

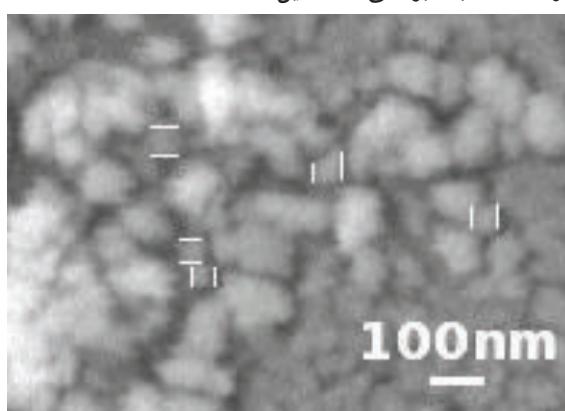
همانطور که در بررسی واکنش‌ها گفته شد، استفاده از HCl در فرایند سُلْزل منجر به ایجاد دولاشه‌ی الکتریکی اطراف ذرات می‌شود. با ایجاد دافعه توسط این دولاشه‌ها، از بهم پیوستن ذرات به یکدیگر جلوگیری شده و کریستالیت‌های نهایی با اندازه‌های کوچک به دست می‌آیند. به دلیل افزایش بیش از حد غلظت H^+ در محلول در $pH=0/71$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

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



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

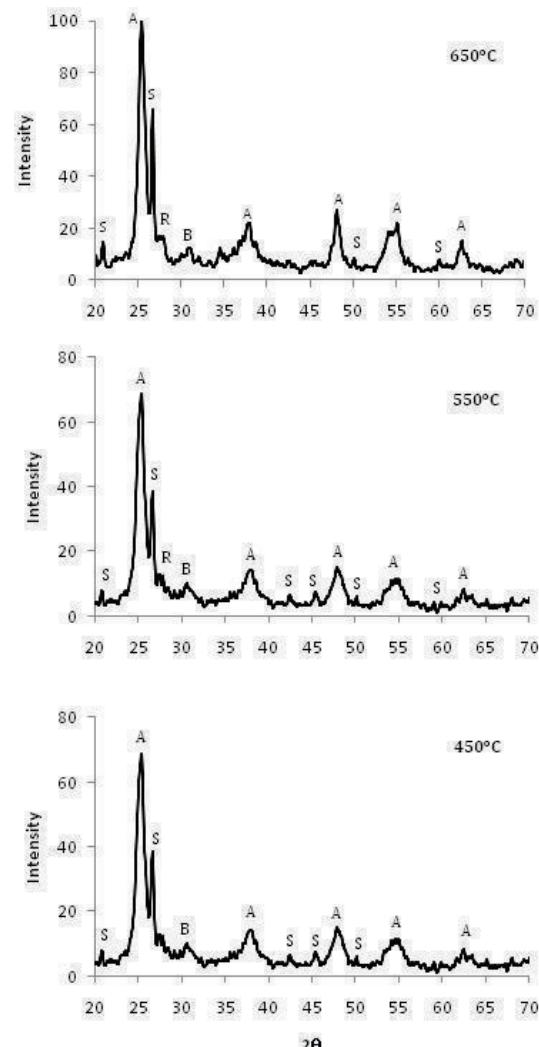
در $\text{pH}=1/5$ ، کریستالیتی نمونه نسبتاً بالاتر است. اما ساختار آمورف در بخش هایی از نمونه قابل مشاهده است. در اینجا نیز نانوکریستالیت های بدست آمده در کنار هم جمع شده و نانو خوش هایی با میانگین ابعاد حدود ۶۰-۷۰ nm تشکیل می دهند. نانو خوش هایی تشکیل شده ابعاد کمتری نسبت به نمونه $\text{pH}=1/1$ دارند. همانطور که از شکل مشخص است نانو خوش ها در قسمت هایی در کنار یکدیگر جمع شده و توده های نسبتاً "بزرگی را تشکیل داده اند.



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

در تصویر SEM مربوط به نمونه TiO_2 ، $\text{pH}=1/85$ حاصله دارای کریستالیتی قابل ملاحظه ای بوده و نانو خوش های تشکیل شده در اندازه هی ریزتر از نمونه $\text{pH}=1/5$ و در میانگین ابعاد حدود ۵۰-۶۰ nm می باشند. با وجود توده ای شدن نانو خوش ها در

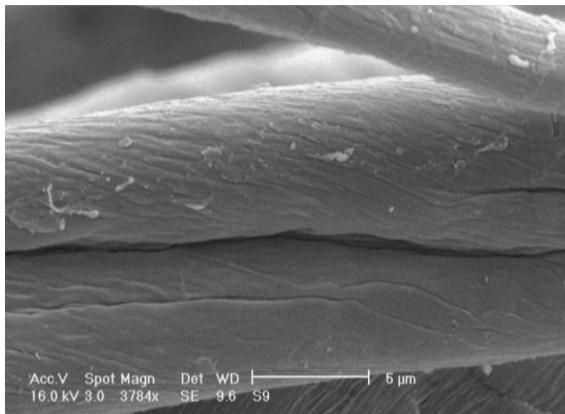
گفت، بدليل وجود محیط اکسیدی و افزایش دما، سیلیسیم موجود در ساختار به SiO_2 اکسید می شود.



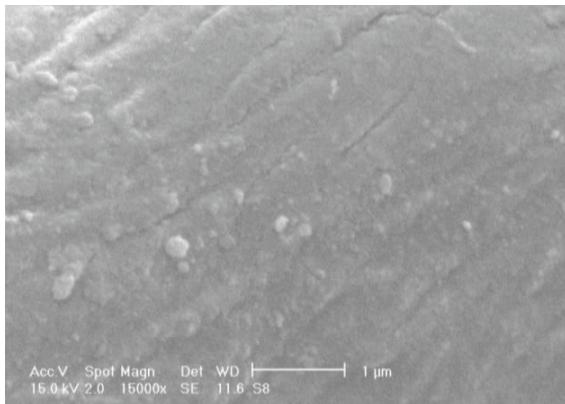
شکل (۳): منحنی XRD نمونه چتایی لایه نشانی شده با نانوذرات TiO_2 بدست آمده از محلول کلوئیدی با $\text{pH}=1/85$ ، بعد از حرارت دهی .(A: Anatase, B: Brookite, R: Rutile, S: SiO_2) 450°C

در شکل (۵) و شکل (۶) تصاویر SEM پودرهای بدست آمده از محلول های کلوئیدی دارای pH های مختلف نشان داده شده است. در $\text{pH}=1/1$ میزان کریستالیتی محصول پودری کم است و نانوکریستالیت های TiO_2 ، پس از تشکیل به یکدیگر چسبیده و خوش هایی ^۸ در ابعاد حدود ۷۰-۹۰ nm تشکیل داده اند.

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



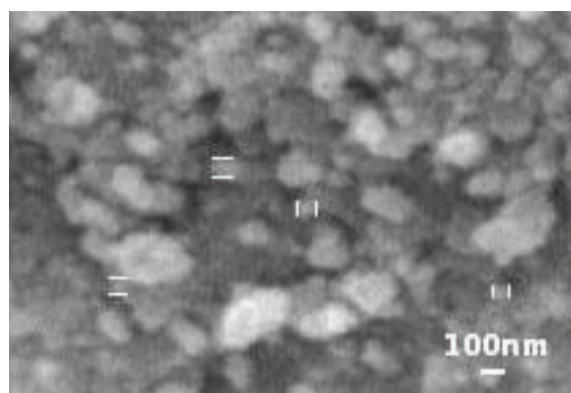
شکل (۷): تصویر تهیه شده توسط SEM از الیاف پنهان لایه‌نشانی شده (به مدت ۲۴ ساعت) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلورئیدی با $pH=1/85$.



شکل (۸): تصویر تهیه شده توسط SEM از سطح الیاف پنهان لایه‌نشانی شده (به مدت ۲۴ ساعت) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلورئیدی با $pH=1/85$.

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

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

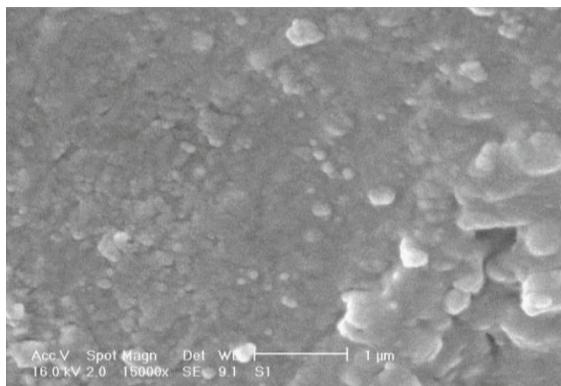


شکل (۶): تصویر تهیه شده توسط SEM پودر TiO_2 بدست آمده از محلول با $pH=1/85$.

با مقایسه مطالب ذکر شده در بخش قبل در مورد تغییر اندازه‌ی کریستالیت با تغییر pH و تصاویر SEM پودرهای حاصله می‌توان گفت که با وجود تشکیل کریستالیت‌های بسیار ریز (3 nm در نمونه با $pH=1/1$)، خوشه‌های نسبتاً بزرگی از تجمع این کریستالیت‌ها تشکیل شده است. در اینجا رابطه‌ی معکوسی بین اندازه‌ی کریستالیت و مقدار خوشه‌ای شدن دیده می‌شود. دلیل این امر می‌تواند تأثیر عوامل مختلف در حین واکنش و پس از آن باشد. به عنوان مثال می‌توان گفت با کاهش اندازه‌ی کریستالیت‌ها تمایل آن‌ها در پیوستن به یکدیگر افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش غلظت H^+ ، سرعت واکنش افزایش یافته و کریستالیت‌های تشکیل شده از پایداری کمتری در محلول برخوردار می‌شوند، در نتیجه، بهم‌پیوستن آن‌ها به یکدیگر افزایش می‌یابد. سیستان و خشک کردن پودر حاصله پس از اتمام واکنش خود می‌تواند عاملی در بهم‌پیوستن ذرات باشد. شکل (۷) و شکل (۸)، تصاویر SEM رشته‌های پنهان که در محلول کلورئیدی حاوی نانوذرات به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهند. نانوذرات TiO_2 موجود در محلول $pH=1/85$ با جذب انرژی لازم روی سطح الیاف می‌نشینند. در تصویر SEM، حضور نانوذرات روی سطح الیاف و دنبال کردن

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

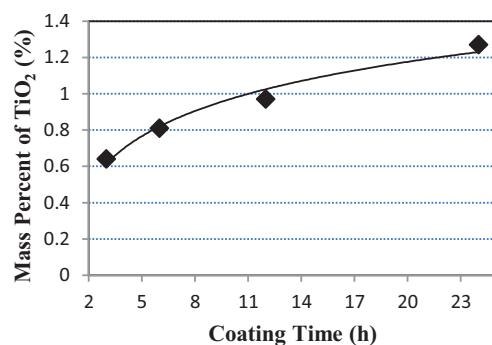
شکل (۱۱) نشان‌دهنده سطح الیاف چتایی لایه‌نشانی شده با $\text{pH}=1/85$ نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با می‌باشد. عملیات لایه‌نشانی در دمای محیط به مدت ۶ ساعت انجام شده است. با مقایسه‌ی این شکل و شکل (۱۰)، تفاوت اندازه کلاسترها بوجود آمده در دو پوشش کاملاً مشهود است. این موضوع با توجه به تفاوت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



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

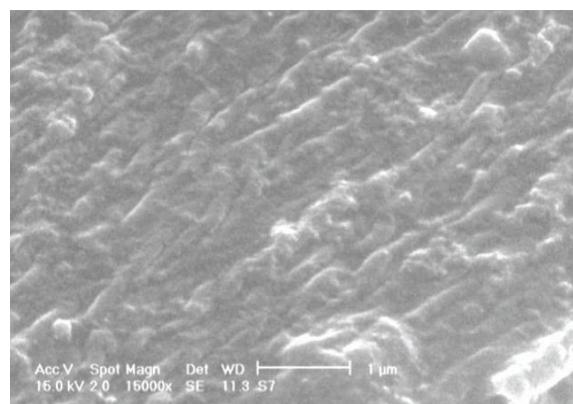
در شکل (۱۲) و شکل (۱۳) تصویر SEM از مقطع عرضی الیاف چتایی که با نانوذرات لایه‌نشانی شده‌اند دیده می‌شود. در شکل (۱۲) قرار گیری ساقه‌های با قطر کمتر در کنار یکدیگر و تشکیل ساقه‌های ضخیم‌تر کاملاً مشخص است. در شکل (۱۳) یک ساقه‌ی چتایی با قطر حدود $25 \mu\text{m}$ و نانوذرات TiO_2 جذب شده بر روی هر دو مقطع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

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



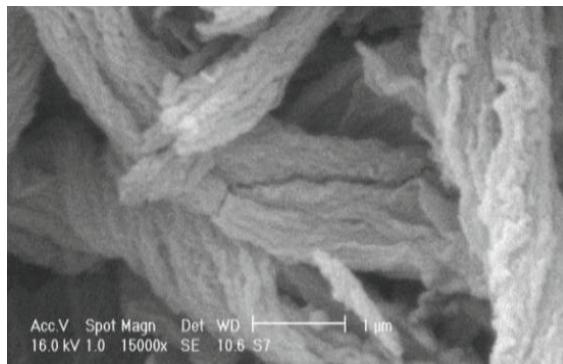
شکل (۹): منحنی مقدار TiO_2 جذب شده بر روی الیاف پنبه بر حسب زمان لایه‌نشانی در 25°C محاسبه شده به کمک داده‌های حاصل از آنالیز EDS.

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

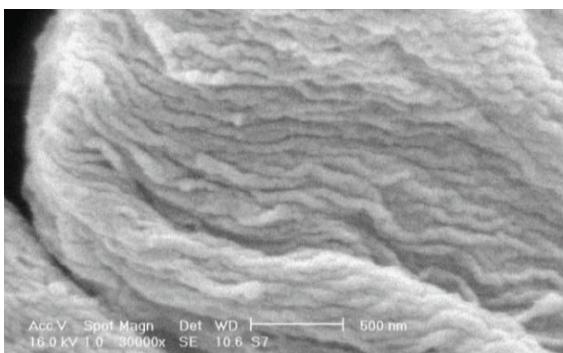


شکل (۱۰): تصویر تهیه شده توسط SEM از سطح الیاف چتایی لایه‌نشانی شده (به مدت ۱۵ ساعت و دمای محیط) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $\text{pH}=1/1$.

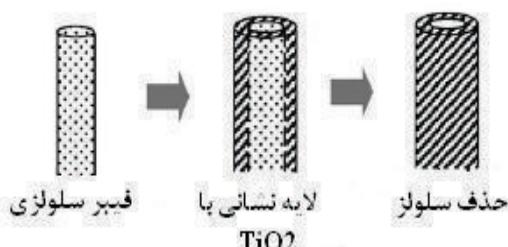
نانوفیرهایی با ضخامت کمتر تشكیل شده‌اند و به علت محدودیت میکروسکوپ الکترونی روبشی در گرفتن تصویر در بزرگنمایی بالاتر قابل تشخیص نیستند. در شکل (۱۵) تصویر شماتیک از لایه‌نشانی الیاف سلولزی توسط TiO_2 و حذف الیاف در اثر حرارت دیده می‌شود.



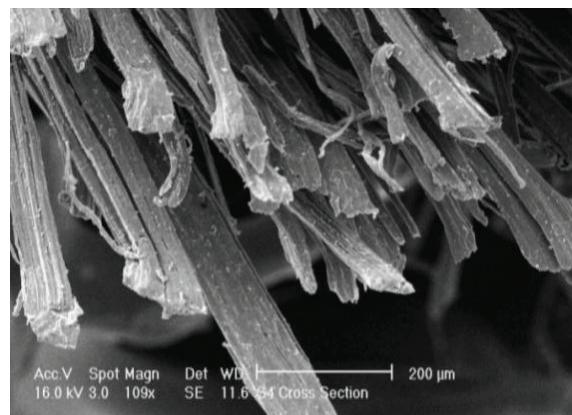
شکل (۱۴): تصویر تهیه شده توسط SEM از نانوفیر TiO_2 بدست آمده از حرارت‌دهی الیاف پنبه ($450^\circ C$) حاوی نانوذرات TiO_2 .



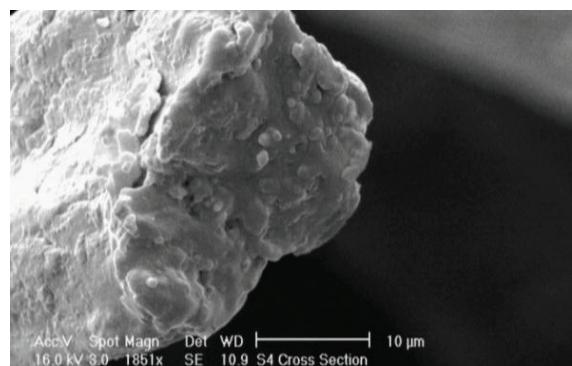
شکل (۱۵): تصویر تهیه شده توسط SEM از نانوفیر TiO_2 بدست آمده از حرارت‌دهی الیاف پنبه ($450^\circ C$) حاوی نانوذرات TiO_2 .



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

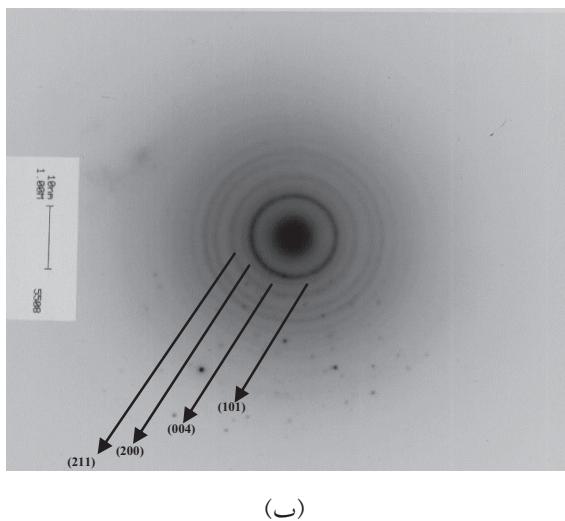
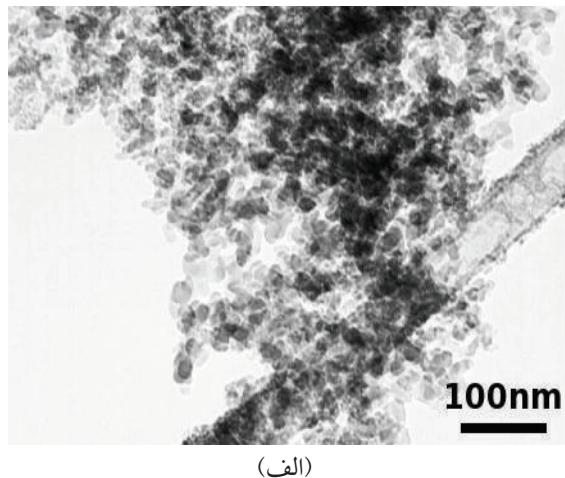


شکل (۱۲): تصویر تهیه شده توسط SEM از مقطع عرضی الیاف چتایی لایه‌نشانی شده (به مدت ۲۴ ساعت و دمای محیط) با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $pH=1/85$.



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

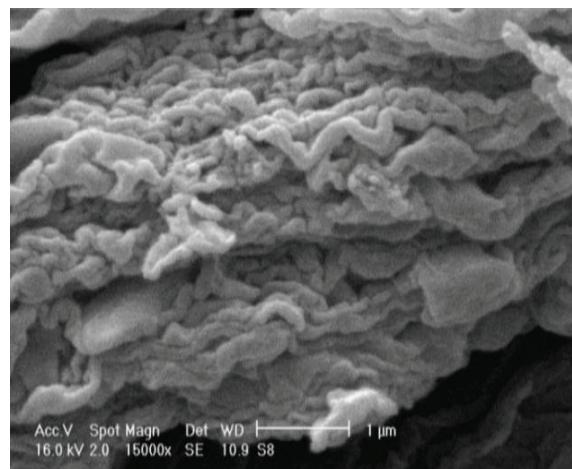
الیاف پنبه که در قسمت قبل با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $pH=1/85$ لایه‌نشانی شده بود، تحت عملیات حرارتی در $450^\circ C$ قرار می‌گیرد تا سلولز موجود در الیاف سوخته و حذف شود. ساختار بدست آمده در دو بزرگنمایی در شکل (۱۴) و شکل (۱۵) نشان داده شده است. لایه‌های خارجی الیاف پنبه در مقابل حرارت از بین رفته و قطر لیف‌ها کوچک می‌شود، درنتیجه نانوذرات بر روی میکرولیفچه‌ها که درونی ترین قسمت الیاف می‌باشد، قرار گرفته و با چسبیدن به یکدیگر از کناره‌ها، ساختار نانوفیری تشکیل می‌دهند. قطر هر یک از نانوفیرها در حدود 50 nm است که احتمالاً خود از



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

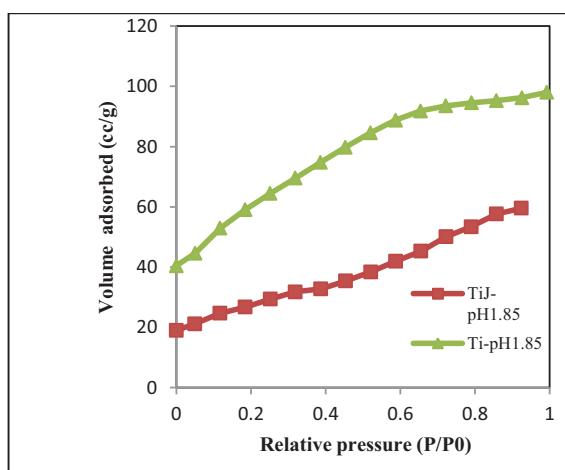
با انجام آنالیز BET، مساحت سطح ویژه بوسیلهٔ میزان نیتروژن جذب شده توسط ذرات محاسبه می‌شود. در جدول (۱) مساحت سطح ویژه به همراه حجم کل حفره‌های موجود آورده شده است. نمونهٔ نانو پودر TiO_2 که در محلول اسیدی با $\text{pH}=1/85$ تولید شده، دارای مساحت سطح بسیار بالایی در مقایسه با پودر تجاری TiO_2 Degussa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

الیاف چتایی لایه‌نشانی شده با نانوذرات TiO_2 موجود در محلول کلوئیدی با $\text{pH}=1/85$ در 45°C حرارت دهی می‌شوند تا سلوزل موجود در ساختار چتایی خارج شده و نانوذرات TiO_2 به همراه مواد باقیمانده از سوختن الیاف چتایی به جا مانند. با توجه به شکل (۱۷)، نانوساختار حاصله ساختاری لایه لایه داشته و در بعضی از قسمت‌های تکه‌هایی به جامانده از سوختن الیاف چتایی هم دیده می‌شود. با توجه به الیاف ساقه‌ای چتایی وجود ماده‌ی چوب در ترکیب آن، این الیاف مقاومت بیشتری در برابر حرارت نسبت به الیاف پنهانی از خود نشان می‌دهد.



شکل (۱۷): تصویر تهیه شده توسط SEM از نانوساختار TiO_2 بدست آمده از حرارت دهی الیاف چتایی (45°C) حاوی نانوذرات TiO_2

شکل (۱۸) تصویر TEM از نانوپودر TiO_2 بدست آمده از محلول اسیدی در $\text{pH}=1/85$ دیده می‌شود. همانطور که مشخص است، نانوذرات دارای شکل گوشیدار و کمتر کروی هستند. توزیع نسبتاً یکنواختی در تصویر دیده می‌شود و اندازهٔ متوسط ذرات در محدودهٔ $10-15\text{ nm}$ می‌باشد. البته وجود نانوذرات بسیار ریز و تشکیل نانوخوشه‌ها در قسمت‌هایی از تصویر مشاهده می‌شود. با توجه به مقدار pH و انجام واکنش در سرعت پایین تشکیل نانوذرات در اندازه‌های کوچک میسر است.

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

۴- نتیجه گیری

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

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

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

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

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

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

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

- [15] A. Hosseinnia, M. Keyanpour-Rad, M. Kazemzad and M. Pazouki, “A Novel Approach for Preparation of Highly Crystalline Anatase TiO_2 Nanopowder from The Agglomerates”, Powder Technology, pp. 1639-1645, 2008.
- [16] S.M. Klein and J.H. Choi, “Synthesis of Rutile Titania Powders: Agglomeration, Dissolution, and Reprecipitation Phenomena”, Journal of Materials Research, Vol. 18, No. 6, pp. 1457-1464, 2003.

۶- پی نوشت

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

۵- مراجع

- [1] H. Zhang and J.F. Banfield, “Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 8, pp. 2073-2076, 1998.
- [2] O. Crap, C. L. Huisman and A. Reller, “Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide”, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32, pp. 33-177, 2004.
- [3] J.A. Chang, M. Vithal, I.C. Baek and S.I. Seok, “Morphological and Phase Evolution of TiO_2 Nanocrystals Prepared from Peroxotitanate Complex Aqueous Soloution: Influence of Acetic Acid”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, pp. 1045-1054, 2009.
- [4] H. Taghdisian, S. Afshar and S. Tasharofi, “Effect of pH and Polyethylene Glycol on Surface Morphology of TiO_2 Thin Film”, Ed. H. Samari Jahromi, *Surface and Coating Technology*, Vol. 203, No. 14, pp. 1991-1996, 2009.
- [5] X. Zhang, S. Xu, and G. Han, “Fabrication and Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanofiber Membrane”, *Materials Letters*, Vol. 63, No. 21, pp. 1761-1763, 2009.
- [6] C.H. Wu, J.F. Shr, C.F. Wu and C.T. Hsieh, “Synthesis and Photocatalytic Characterization of Titania-Supported Bamboo Charcoals by Using Sol-Ge Method”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 203, No. 1-3, pp. 326-332, 2008.
- [7] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz and J.V. Weber, “Photocatalytic Detoxification with TiO_2 Supported on Glass-Fiber by Using Artificial and Natural Light”, *Catalysis Today*, Vol. 54, pp. 291-296, 1999.
- [8] T. Ohya, A. Nakayama, Y. Shibata, T. Ban, Y. Ohaya and Y. Takahashi, “Preparation and Characterization of Titania Thin Films from Aqueous Soloutions”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 26, No. 1-3, pp. 799-802(4), 2003.
- [9] P. Pucher, M. Benmami, R. Azouani and G. Krammer, “Nano- TiO_2 Sols Immobilized on Porous Silica as New Efficient Photocatalyst”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 332, No. 2, pp. 297-303, 2007.
- [10] M.K. Aminian, N. Taghavinia A. Iraji-Zad, S.M. Mahdavi, M. Chavoshi and S. Ahmadian, “Highly Porous TiO_2 Nanofibers with A Fractal Structure”, *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 2, pp. 520-525, 2006.
- [11] Y. Li, M. Ma, S. Sun, W. Yan and Y. Ouyang, “Preparation of TiO_2 -Carbon Surface Composites with High Photoactivity by Supercritical Pretreatment and Sol-Gel Processing”, *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 4154-4158, 2008.
- [12] S. Cassaignon, M. Koelsch and J.P. Jolivet, “Selective Synthesis of Brookite, Anatase and Rutile Nanoparticles: Thermolysis of $TiCl_4$ in Aqueous Nitric Acid”, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 16, pp. 6689-6695, 2007.
- [13] D. Wu, M. Long, J. Zhou, W. Cai, X. Zhu, C. Chen and Y. Wu, “Synthesis and Characterization of Self-Cleaning Cotton Fabrics Modified by TiO_2 through A Facil Approach”, *Surface and Coating Technology*, Vol. 203, No. 24, pp. 3728-3733, 2009.
- [14] W.W. So, S.B. Park and S.J. Moon, “The Crystalline Phase