

## ساخت نانورشته های $TiO_2$ با ساختار فرکتالی برای کاربردهای فتوکاتالیستی

خواجه امینیان، محسن؛ تقوی نیا، نیما؛ ایرجی زاد، اعظم؛ مهدوی، سید محمد

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران

### چکیده

با تهیه محلول آبی تترا ایزوپروپیل تیتانات ( $TiPT$ ) در شرایط کنترل شده، نانوذرات کریستالی  $TiO_2$  در محلول رشد می یابند. این ذرات بدون چسبیدن به یکدیگر به مدت طولانی بصورت معلق در محلول اسیدی باقی می ماندند. با قرار دادن زیر لایه های آبدوست مانند الیاف سلولزی در محلول، لایه ای نازک از این ذرات روی سطح آنها و در خلل و فرج آنها لایه نشانی می شود. سپس زیر لایه مورد استفاده حذف می شود و توده ای از نانو ذرات و نانورشته های متخلخل  $TiO_2$  با سطح موثر زیاد بدست می آید. این رشته ها دارای ساختار فرکتالی بوده و برای خواص فتوکاتالیستی بسیار مناسبند. این رشته ها تحت تابش نور  $UV$  مولکول های آلی آلوده کننده محیط زیست را از بین می برند.

## Synthesis of $TiO_2$ nanofibres with fractal structure for photocatalytic application

Khajeh Aminian, Mohsen; Taghavinia, Nima; Chavoshi, Mojgan; Irajizad, Azam; Mahdavi, Seyyed Mohammad;  
Physics Department, Sharif University of Technology, Tehran

### Abstract

$TiO_2$  nanoparticles were prepared using tetraisopropylorthotitanate ( $TiPT$ ) as a precursor in the acidified solution. They were completely dispersed in the solution. They were immobilized on the surface of cellulose fibres as a hydrophilic substrate. Thermal treatment removed cellulose fibres and remained porous  $TiO_2$  substance. The obtained substance has followed cellulose fibres structure and consisted of nanofibres with high surface area. Also, it has a fractal structure and was used for photocatalytic application.

PACS No. 81

شوند که در طی آن مولکول های آلی آلاینده هوا اکسید شده و به ترکیباتی مانند  $H_2O$ ,  $CO_2$  تبدیل می شوند.

### روش آزمایش

برای لایه نشانی  $TiO_2$  روی سطح رشته های سلولز از نانوذرات آن استفاده می شود. نخست نانوذرات  $TiO_2$  در فاز محلول ساخته می شود. برای ساخت این نانوذرات، ماده تترا ایزوپروپیل تیتانات به محلول اسیدی با  $pH=1.5$  اضافه می شود تا رسوب سفیدرنگی بدست آید. چنانچه محلول به مدت یک هفته بهم خورده شود، این رسوب سفیدرنگ در محلول حل شده و نانوذرات  $TiO_2$  را پدید می آورد. این نانوذرات کریستالی بوده و با گذشت زمان زیاد در محلول بصورت معلق باقی می ماندند. با قرار دادن یک زیر لایه آبدوست مانند رشته های سلولز در محلول نانوذرات  $TiO_2$  روی سطح آنها جذب شده و نانولایه ای از ماده  $TiO_2$  روی سطح پدید می آورد. با حرارت دادن آنها در دمای  $500$  درجه سانتیگراد ترکیبات سلولز اکسید شده و ماده متخلخل

### مقدمه

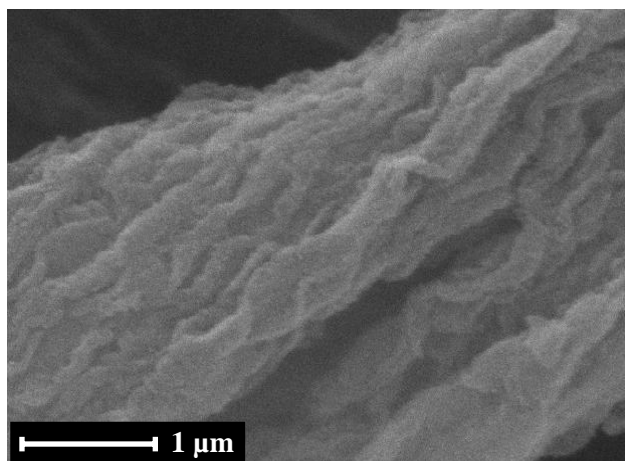
اخیرا استفاده از فتوکاتالیست ها به عنوان روش مناسب برای حذف مولکول های آلی آلوده کننده هوا مطرح شده است. مزیت نسبی استفاده از این مواد انجام واکنش مورد نظر در دمای اتاق و عدم نیاز به تجهیزات پرهزینه جانبی است. همچنین محصولات حاصل از واکنش فتوکاتالیستی معمولا  $H_2O$ ,  $CO_2$  و دیگر ترکیبات بی خطری مانند آن است که دارای کم ترین ضرر برای محیط زیست می باشند.

ماده  $TiO_2$  مهمترین ماده ای است که برای واکنش فتوکاتالیستی بکاربرده می شود. با جذب فوتون ماورای بنفش توسط این ماده زوج الکترون-حفره داخل آن پدید می آید. الکترون و حفره های تولید شده از یکدیگر جدا شده و به سطح ماده می رسند. برخورد مولکول های اکسیژن و آب موجود در هوا با الکترون و حفره های روی سطح باعث ایجاد رادیکال های آزاد در هوا می شود. این رادیکال ها آغازگر یک واکنش زنجیره ای می

بسیار متخلخل است. بنابراین می توان آنها را نانورشته نامید. میزان تخلخل آنها بیشتر از ۹۰٪ بوده که آمادگی زیادی برای انجام واکنش های فتوکاتالیستی دارد. نانورشته ها با وجود تخلخل زیاد انسجام ساختاری خود را حفظ می کند و در هنگام عبور جریان هوا تکه های آن از هم جدا نمی شود.

طیف XRD از نانورشته ها (شکل ۳) نشان می دهد که از جنس  $TiO_2$  است. بنابراین می توان آنها را نانورشته های  $TiO_2$  نامید. نانورشته های  $TiO_2$  دارای هر دو فاز کریستالی آناتاس و روتیل است. درصد نسبی دو فاز کریستالی با درصد نسبی نانوذرات  $TiO_2$  داخل محلول تقریبا برابر است [۱]. همچنین قله های آناتاس و روتیل پهن هستند که پهنای آنها رابطه معکوس با اندازه آنها دارد. این دو پدیده نشان دهنده این واقعیت است که این ماده از بهم چسبیدن نانوذرات روی سطح رشته های سلولز تشکیل شده است و ذرات آن پس از سوزاندن نیز مشخصه ذره ای بودن خود را حفظ کرده اند.

برای تشخیص کارایی نانورشته های  $TiO_2$  در واکنش فتوکاتالیستی باید سطح موثر آنها را نیز اندازه گیری کرد. زیرا سطح موثر یک ماده که به تخلخل آن نیز بستگی دارد، می تواند سرعت واکنش فتوکاتالیستی را کنترل کند. سطح موثر یک ماده با آزمایش معروف



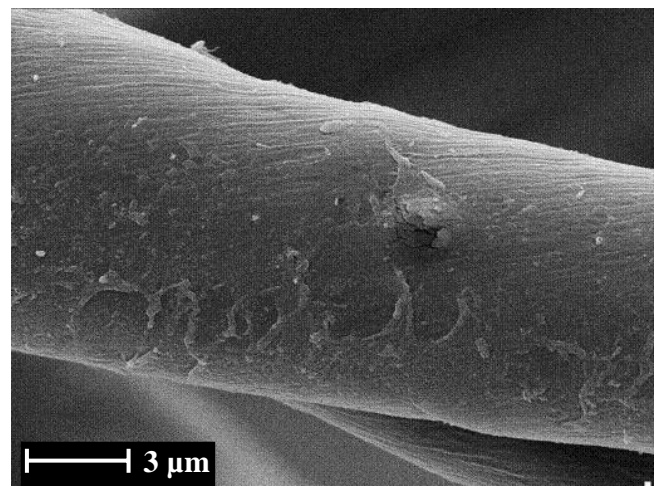
شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی از ماده سفیدرنگ بجا مانده. این ماده دارای ساختار رشته ای است و بیش از ۹۰٪ تخلخل دارد.

BET اندازه گیری می شود. آزمایش BET روی نانورشته های  $TiO_2$  سطحی بیش از ۲۵۰ متر مربع بر گرم را برای آنها نشان می دهد. همچنین آنالیزهای تکمیلی BJH نیز وجود دارد که توزیع حفرات ماده بر حسب اندازه آنها را بدست می آورد. از این روابط

$TiO_2$  باقی می ماند. آزمایش هایی برای مشخصه یابی این ماده انجام شده است و گزارش آن در این مقاله ارائه می شود.

## بحث و نتیجه گیری

نانوذرات ساخته شده در محلول دارای هر دو فاز کریستالی آناتاس و روتیل می باشد [1]. سطح این نانوذرات بسیار آبدوست بوده چنانچه ماده ای با سطح آبدوست در محلول قرار گیرد، این ذرات به سرعت جذب سطح می شوند و لایه ای نازک را روی آن پدید می آورند. شکل ۱ رشته سلولز لایه نشانی شده توسط این نانوذرات را نشان می دهد. آزمایش EDS نشان می دهد که تقریبا همه سطح این رشته ها با ماده  $TiO_2$  پوشیده شده است. نانوذرات  $TiO_2$  درون حفرات و همه پستی و بلندی های سطح این رشته ها را می پوشانند. چنانچه این رشته ها در هوای معمولی حرارت داده شود ترکیبات سلولز آنها با اکسیژن ترکیب شده از بین می رود. باقیمانده حاصل از سوختن آنها ماده سفیدرنگ بسیار متخلخلی است که مورد انواع آزمایش های مشخصه یابی قرار می گیرد. جرم ماده باقیمانده تقریبا دو درصد جرم ماده اولیه است، در حالیکه با سوزاندن رشته های سلولز بدون پوشش کمتر از چهار درصد از ماده اولیه بجا می ماند. این



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی از یک رشته سلولز پوشیده شده با نانوذرات  $TiO_2$ .

پدیده نشان می دهد که بیشتر ماده بجا مانده ناشی از لایه ایجاد شده روی سطح رشته ها است. شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی ماده باقیمانده حاصل از سوختن را نشان می دهد. مطابق شکل این ماده نیز ساختار رشته ای را در خود حفظ کرده است و

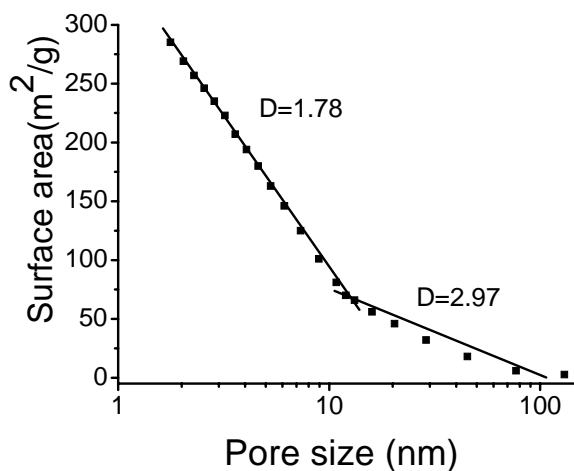
بعد سطح هم کمتر است. فرکتالی بودن ماده برای استفاده کاتالیستی یک مزیت به حساب می آید، زیرا با وجود سطح موثر زیاد مقاومت کمی در مقابل حرکت گاز از خود نشان می دهد. در یک ساختار فرکتالی مولکول های واکنش دهنده می توانند راحت تر به داخل حفرات نفوذ کرده روی سطح جذب شوند. مولکول ها پس از واکنش نیز راحت تر می توانند از داخل حفرات خارج شده و جای خود را به دیگر مولکول های واکنش پذیر دهند.

خواص فتوکاتالیستی نانورشته های  $TiO_2$  نیز با گاز آمونیا اندازه گیری شده است. حدود ۳۰ میلی گرم از این ماده با یک لامپ ۴ وات قادر است حجم ۴۰ لیتر هوا با ناخالصی ۱۰۰ ppm گاز آمونیا را در مدت ۳ ساعت تصفیه کند. چنانچه فعالیت تحقیقاتی برای افزایش انسجام این ماده انجام شود تا در مقابل جریان شدید هوا نیز مقاوم باشد، می توان از آن در سامانه های تصفیه هوا استفاده کرد.

### مرجع ها

[۱] M. Kh. Aminian, N. Taghavinia, A. Irajizad, S. M. Mahdavi, *Nanotechnology* 7 (2006), 520-525

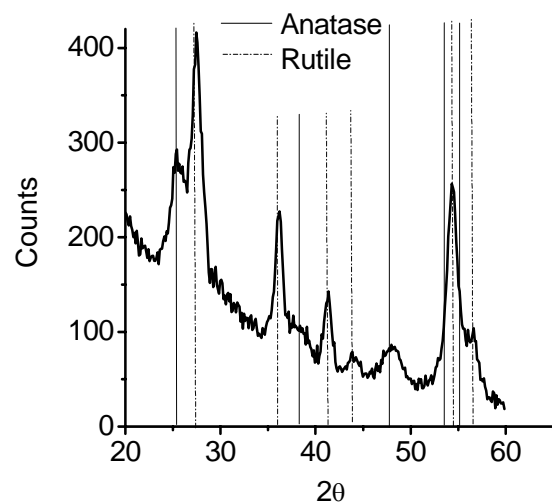
[۲] M. Winterer "Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure" ed R. Hull, R. M. Osgood Jr and J. Parisi Berlin:Springer (2002) p 26



شکل ۴: نمودار رشد سطح موثر نانورشته های  $TiO_2$  برحسب اندازه حفرات آن. نقطه شکست در شیب منحنی نشان می دهد دو نوع ساختار متفاوت در ماده وجود دارد. یک ساختار با حفراتی بیش از ۱۰ نانومتر و ساختار دیگر با حفرات از ۱ تا ۱۰ نانومتر.

می توان میزان سطح بدست آمده از حفرات با هر اندازه مشخص را محاسبه کرد. شکل ۴ نمودار میزان رشد سطح موثر ماده برحسب اندازه حفرات آن را نشان می دهد. این نمودار نشان می دهد که سطح موثر ماده حدود ۲۸۰ متر مربع بر گرم است. همچنین نمودار نقطه شکستی در حدود ۱۰ نانومتر دارد که نشان دهنده دو نوع ساختار متفاوت در ماده در حفرات بزرگتر و کوچکتر از ۱۰ نانومتر است. از آنجا که اندازه نانوذرات  $TiO_2$  مورد استفاده برای لایه نشانی حدود ۱۰ نانومتر بود می توان نتیجه گرفت که حفرات بزرگتر از ۱۰ نانومتر به ساختار رشته های سلولز مربوط می شود و ناشی از تعقیب پستی بلندی های رشته های سلولز توسط نانوذرات  $TiO_2$  در هنگام لایه نشانی است. اما حفرات کمتر از ۱۰ نانومتر به ساختار داخلی نانوذرات  $TiO_2$  مربوط می شود و از اینجا می توان نتیجه گرفت که نانوذرات  $TiO_2$  مورد استفاده، خود نیز متخلخل هستند و حفراتی تا حدود ۲ نانومتر دارند.

از روی شیب منحنی های آنالیز BJH می توان بعد فرکتالی مواد را محاسبه کرد [۲]. با توجه به دو شیب متفاوت، برای این ماده دو بعد فرکتالی بدست می آید. بعد فرکتالی حفرات بزرگتر از ۱۰ نانومتر ۲٫۹۷ بدست می آید که نزدیک به ۳ (بعد فرکتالی توده) می باشد. اما بعد فرکتالی حفرات کوچکتر از ۱۰ نانومتر تقریباً ۱٫۷۸ است که اختلاف زیادی با توده دارد و حتی از



شکل ۳: طیف XRD از ماده بجامانده دو فاز کریستالی آناتاس و روتیل  $TiO_2$  را نشان می دهد. پهنای زیاد قله ها نشان دهنده این واقعیت است که پس از سوختن نیز نانوذرات  $TiO_2$  ساختار ماده را تشکیل داده اند.