

## تهیه تیتانیوم دی اکسید یک بعدی احیا شده؛ نامزدی مناسب جهت کاربردهای فوتوکاتالیستی

علی بقایی<sup>۱</sup>، علی اصغر صباغ الوانی<sup>۲</sup> و حسن سامعی<sup>۴</sup>

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵۴۴۱۳

۲ دانشجوی دکتری، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴

۳ دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴

۴ استاد پژوهشگر، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴

چکیده

در سال‌های اخیر یافتن و بهره‌برداری از فوتوکاتالیست‌های کارآمد در برداشت و استفاده از انرژی خورشید جهت تولید سوخت پاک هیدروژن و یا تخریب نوری آلودگی‌های محیط‌زیست یکی از مهم‌ترین استراتژی‌ها جهت رفع محدودیت‌های انرژی و مشکلات محیط‌زیست بوده است. فوتوکاتالیست  $TiO_2$  دارای شکاف انرژی و میزان بازترکیب بالا بوده و تنها در محدوده UV فعال است که آن هم بخش کمی از طیف خورشید را شامل می‌شود. به منظور رفع محدودیت‌های موجود در این فوتوکاتالیست و بهبود خواص نوری و الکترونیکی آن، پژوهش‌های بسیاری صورت گرفته که از جمله می‌توان به تلقیح عناصر مختلف تا ایجاد تغییرات در سطح  $TiO_2$  اشاره داشت. در این پروژه، سعی شد تا به نانومیله‌های تیتانیوم دی اکسید احیا شده که به روش هیدروترمال تهیه شده بودند، در حضور گاز هیدروژن/ نیتروژن دست پیدا کرد. نانومیله‌های احیا شده بدست آمده به سبب ایجاد بی‌نظمی سطحی و مکان‌های خالی اکسیژن در ساختار آن‌ها که منجر به افزایش جذب در ناحیه مرئی و ارتقا خواص نوری نانوساختار شده است، خود را به عنوان یک فوتوکاتالیست امیدوارکننده معرفی نمود.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۱۱/۰۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۱/۲۸

سنتز، نانوساختار، تیتانیوم دی اکسید، هیدروترمال،

نانومیله، عملیات احیا

واژگان کلیدی



# AMNC

## Investigation graft polymerization of cyclodextrin derivative on the surface of cellulose by applying plasma technic

A. Baqaei <sup>a,b</sup>, A.A. Sabbagh Alvani <sup>a,b,c\*</sup>, H. Sameie <sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Color & Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

<sup>b</sup> Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

<sup>c</sup> Advanced Materials Group, Iranian Color Society (ICS), Tehran, Iran

### Abstract

In a few past years, finding efficient photocatalysts for direct harvesting and conversion of solar energy into clean hydrogen fuel or photodegradation of environmental pollution is one of the most important strategies to overcome energy constraints and environmental problems. The  $\text{TiO}_2$  photocatalyst has a high band gap and recombination rate and is active only in the UV range, which is a small part of the sun's spectrum. In order to dominate the limitations of this photocatalyst and improve its optical and electronic properties, many studies have been done, including the doping of various elements to change the energy level and band structure of  $\text{TiO}_2$ . In this project, it was attempted to obtain hydrothermally prepared reduced titanium dioxide nanorods (RTNR) in the presence of hydrogen/ nitrogen gas flow. Reduced  $\text{TiO}_2$  nanorods have established themselves as a promising photocatalyst due to the creation of oxygen vacancies and surface disorder, consequently, the increase in absorption at visible spectrum and enhancement of the optical properties of the nanostructure.

### Keywords

Synthesis, Nanostructure, Titanium dioxide, Hydrothermal, Nanorods, Reduction treatment

## ۱-مقدمه

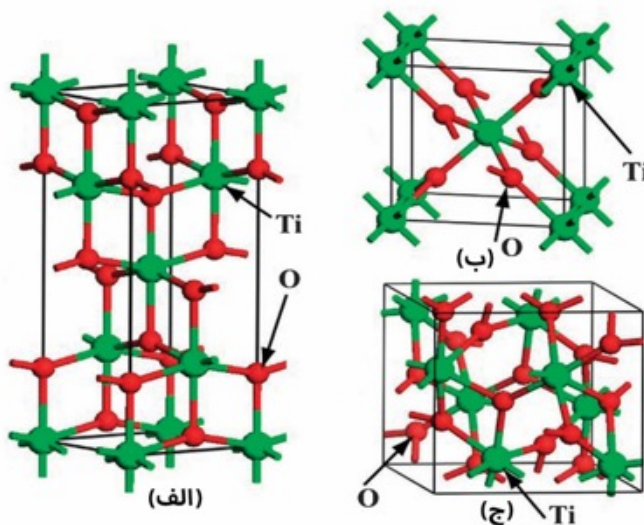
در میان تمامی نانومواد گزارش شده تاکنون،  $TiO_2$  یکی از بهترین مواد جاذب نور بوده که تحقیقات گسترده‌ای بر روی این فوتوکاتالیست انجام گرفته است [۴-۱]. پتانسیل برداشت نور  $TiO_2$  سفید بارها به صورت تجربی و آزمایشگاهی در حوزه‌های مختلفی از جمله تخریب نوری [۲]، سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا [۵]، پوشش‌های خودتمیزشونده [۶]، تجزیه آب [۷-۹]، واکنش‌های آلی [۱۰] و سنسورهای فوتوکاتالیستی [۱۱] نمایان شده است.

تیتانیوم دی‌اکسید در سه فاز کریستالی آناتاز<sup>۲</sup>، روتایل<sup>۳</sup> و بروکیت<sup>۴</sup> موجود می‌باشد. هر سه فاز کریستالی از اتم‌های  $Ti^{4+}$  که به منظور ساخت هشت وجهی‌های  $TiO_6$  توسط شش اتم  $O^{2-}$  احاطه شده‌اند، تشکیل شده‌اند. هر دو ساختار آناتاز و روتایل دارای ساختار کریستالی چهاروجهی<sup>۵</sup> و بروکیت دارای ساختار کریستالی اورتورومبیک<sup>۶</sup> می‌باشد. شکل ۱ نمایشی از این ساختارهای کریستالی را نشان می‌دهد. تفاوت بین سه ساختار کریستالی  $TiO_2$  در زوایای مختلف آنها و تجمع سه‌بعدی  $TiO_6$  اوکتاهدرال می‌باشد. در ساختار کریستالی آناتاز چهار وجهی ( $a=b=3.78 \text{ \AA}$   $c=9.5 \text{ \AA}$ ) هر هشت وجهی برای ایجاد صفحه‌ی (۰۰۱)، گوشه‌هایش را به اشتراک می‌گذارد. ساختار چهار وجهی روتایل ( $a=b=4.58 \text{ \AA}$   $c=2.95 \text{ \AA}$ ) نیز با به اشتراک گذاشتن لبه‌های هشت وجهی صفحه‌ی (۰۰۱) را تشکیل می‌دهد. در ساختار اورتورومبیک فاز بروکیت ( $a=5.43 \text{ \AA}$   $b=9.16 \text{ \AA}$   $c=5.13 \text{ \AA}$ ) این صفحه از به اشتراک گذاشته شدن هر دو گوشه‌ها و لبه‌ها ایجاد می‌گردد. این تفاوت در ساختار کریستالی

- 1-Photodegradation
- 2-Anatase
- 3-Rutile
- 4-Brookite
- 5-Tetragonal
- 6-Orthorhombic

موجب اختلاف در دانسیته و ساختار الکترونیکی سه پلی‌مورف تیتانیوم دی‌اکسید می‌شود. تیتانیوم دی‌اکسید معمولاً به دلیل وجود مکان‌های خالی از اکسیژن بر روی سطح خود به عنوان یک نیمه رسانای نوع n شناخته می‌شود. فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید بی‌نظم در مقایسه با تیتانیوم دی‌اکسید کریستالی بسیار ناچیز می‌باشد، زیرا ساختار کریستالی موجب کاهش بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌هایی که با نور ایجاد شده‌اند می‌شود [۱۲]. روتایل، از نظر ترمودینامیکی، دارای پایدارترین ساختار می‌باشد و آناتاز، از نظر نوری، فعال‌ترین فاز کریستالی تیتانیوم دی‌اکسید است.

بیشتر بودن فعالیت نوری آناتاز، به دلیل ساختار الکترونی آن می‌باشد. محاسبات DFT<sup>۷</sup> نشان می‌دهد که شکاف انرژی آناتاز غیر مستقیم می‌باشد، این در حالی است که روتایل و بروکیت دارای شکاف انرژی مستقیم هستند. این امر موجب بیشتر شدن طول عمر بارهای تهییج شده توسط نور در آناتاز نسبت به سایر فازهای کریستالی می‌شود [۱۳]. بصورت کلی  $TiO_2$  خالص با شکاف انرژی ۳-۳/۲ eV به رنگ سفید می‌باشد [۱۴]. شکاف انرژی پهن در  $TiO_2$  مانع از بهره‌برداری کامل طیف خورشید می‌شود. روش‌های متنوعی جهت بهبود خواص نوری و الکترونیکی  $TiO_2$  از جمله تلقیح [۱۵]، حساس شدن با ماده رنگزا [۱۵]، چارچوب‌های آلی-فلزی [۱۶]، کامپوزیت‌های  $TiO_2$  [۱۷] مورد آزمایش قرار گرفته است. تمامی این استراتژی‌ها سبب انتقال<sup>۸</sup> لبه جذب  $TiO_2$  به طول موج‌های بلندتر می‌شود در حالی که انجام این اصلاحات بر روی  $TiO_2$  نمی‌تواند سبب جذب کل انرژی خورشیدی تاییده شده بر روی زمین توسط  $TiO_2$  شود.  $TiO_2$  سفید از طریق احیا یا اکسیداسیون ناقص به روش‌های مختلف به  $TiO_2$  سیاه تبدیل می‌شود. حضور  $Ti^{3+}$  از راه خودتلقیح<sup>۹</sup>، گروه‌های هیدروکسیل سطحی،<sup>۷</sup> Density Functional Theory  
8-Red shift  
9-Self-doping



شکل ۱: ساختارهای کریستالی تیتانیوم دی‌اکسید (الف) آناتاز، (ب) روتایل



## ۲- بخش تجربی

الف) مواد و روش سنتز

جهت تهیه نانومیله تیتانیوم دی اکسید سفید، ابتدا ۳۰ میلی لیتر آب DI را با ۳۰ میلی لیتر HCl (۳۷٪، Merk) مخلوط کرده و به مدت ۱۰ دقیقه به صورت مغناطیسی هم زده می شوند. سپس ۱/۴ میلی لیتر تیتانیوم ایزو پروپوکساید ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , Merk, TTiP, T) به آن افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده می شوند تا محلول شفاف بدست آید. سپس یک قطعه FTO با زاویه  $45^\circ$  داخل اتوکلاو (دارای حجم ۱۰۰ میلی لیتر) با پوشش تفلنی قرار داده می شود و پس از ریختن محلول داخل اتوکلاو، ۵ ساعت داخل آن و تحت دمای  $150^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد قرار می گیرد تا نانومیله سفید شکل بگیرد [۲۴، ۲۵]. در ادامه شست و شو با آب دیونیزه و اتانول انجام شده و سپس نانوساختارهای تهیه شده خشک شدند. سپس به جهت سنتز تیتانیوم دی اکسید سیاه با گاز هیدروژن با فشار کم، از گاز خنثی نیتروژن بهره گرفته شده است. در واقع در این روش احیا با کم کردن فشار گاز هیدروژن، به جهت دستیابی به انرژی لازم برای جدایش اکسیژن های موجود در ساختار بلوری تیتانیوم دی اکسید، از دمای بالا استفاده شده است. بدین منظور، پودر نانومیله تیتانیوم دی اکسید حاصل تحت اتمسفر نیتروژن/ هیدروژن (۹۰٪/۱۰٪) به مدت ۱ ساعت و دمای  $400^\circ\text{C}$  قرار داده می شود (شکل ۲). هیدروژن استفاده شده برای احیا با استفاده از تولید کننده هیدروژن استفاده شده است. این دستگاه با استفاده از الکترولیز آب هیدروژن تولید می کند. هیدروژن به دلیل فعالیت واکنشی و جذب قوی دارد، به طور قابل توجهی با دیگر احیا کننده ها متفاوت می باشد. پودر حاصل تحت عنوان تیتانیوم دی اکسید سیاه شناخته می شود. همچنین لازم به ذکر است که FTO پیش از قرارگیری درون اتوکلاو، به کمک استن و اتانول شستشو داده و سپس در دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد در داخل آن خشک شده است.

ب) مشخصه یابی

جهت مشخصه یابی ساختاری بلوری و ارزیابی میزان بلورینگی ریخت شناسی نانوساختارهای تهیه شده از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD, Bruker AXS:P8) استفاده شد. نمودارهای مربوطه در بازه  $20^\circ$  تا  $70^\circ$  با نرخ پوشش  $2^\circ/\text{min}$  ثبت شدند. این دستگاه در ولتاژ  $40\text{ kV}$  و تحت جریان  $30\text{ mA}$  با تشعشع  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $1.54\text{ \AA}$ ) تنظیم شده بود. جهت تحلیل الگوهای آزمون پراش اشعه ایکس نیز از مجموعه اطلاعات JCPDS2 استفاده شد. ریزساختار نمونه ها هم به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Hita) و  $\text{chi S-4160}$  بررسی شد. جهت آنالیز و اندازه گیری طیف بازتاب و ارزیابی خواص نوری و شکاف انرژی نمونه ها طیف سنجی بازتابی تفرقی (DRS, Avaspec2048Tech) مورد استفاده قرار گرفت.

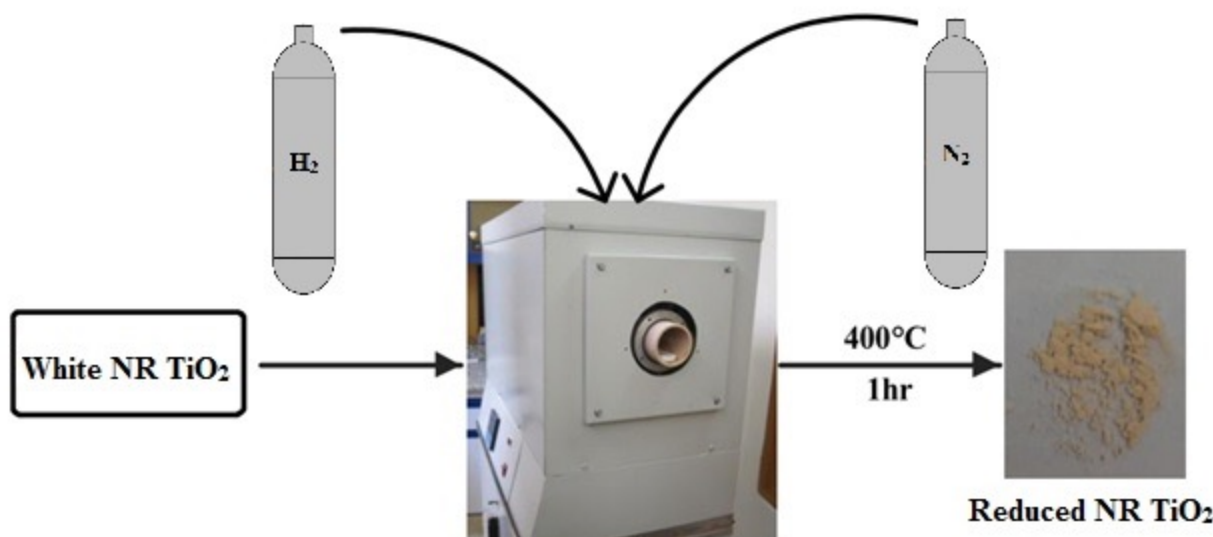
مکان های خالی اکسیژن<sup>۱۱</sup> و پیوندهای Ti-H در  $\text{TiO}_2$  سیاه موجب ایجاد رنگ سیاه و نیز ارتقای خواص نوری، الکترونی و کاتالیستی می شوند [۱۸].

$\text{TiO}_2$  سیاه اولین بار توسط Chen در سال ۲۰۱۱ با حرارت دهی  $\text{TiO}_2$  سفید در دمای  $200^\circ\text{C}$  تحت فشار ۲۰ bar گاز هیدروژن بمدت ۵ روز بدست آمد [۱۹]. پس از کشف نانوذرات  $\text{TiO}_2$  سیاه، سنتز نانوساختارهای  $\text{TiO}_2$  سیاه به منظور استفاده در حوزه و کاربردهای انرژی به یک موضوع داغ در منظر زیست محیطی فعلی تبدیل شد [۲۰]. تیتانیوم دی اکسید سیاه از تبدیل ساختار بلوری تیتانیوم دی اکسید به یک ساختار هسته/پوسته بلوری/بی نظم تشکیل شده است. به دنبال این تبدیل، ویژگی هایی نظیر نواقص شبکه، جاهای خالی اکسیژن<sup>۱۱</sup> (OV)، وجود یون های  $\text{Ti}^{3+}$  و گروه هایی همچون Ti-OH و Ti-H بر روی سطح تیتانیوم دی اکسید سیاه ایجاد می گردد. در واقع، در تشکیل  $\text{TiO}_2$  سیاه، بی نظمی شبکه<sup>۱۲</sup> ایجاد می شود. این بی نظمی ایجاد ترازهای انرژی میانی<sup>۱۳</sup> را در میان شکاف انرژی به دنبال دارد. طیف وسیع جذب در این نانوذرات مربوط به توزیع ترازهای انرژی میانی بوده که عامل کلیدی در تعیین میزان فعالیت نوری و کاتالیستی آن است. [۲۱-۲۳]

نانوساختارهای آرایش یافته در جهت عمودی (۱ بعدی) مانند نانو میله، نانو سیم و نانو لوله به دلیل ساختار کشیده در یک جهت و به وسیله کاهش تماس داخل کریستالی<sup>۱۴</sup> و نیز ایجاد یک راه مستقیم برای هدایت الکترون ها باعث افزایش انتقال و جمع آوری الکترون و حفرات می شوند و کم شدن مراکز بازترکیب و بهبود بارگیری در آن ها اتفاق می افتد. در واقع طول نفوذ کوتاه حفره (حامل های نوری اقلیت) در نانوساختارهای یک بعدی  $\text{TiO}_2$  و سطح بالای آن ها به جهت انتقال سریع تر حامل های بار به الکتروولت سبب شده تا این نانوساختارها توجه ویژه ای را به خود جلب نمایند. [۲۴]

در این پژوهش سعی شده تا با توجه به برتری نانوساختارهای تک بعدی و آرایش یافته در جهت عمودی نسبت به نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، در ابتدا نانومیله های تیتانیوم دی اکسید روتایل سفید با بهره وری از روش هیدروترومال تهیه شود و سپس با استفاده از روش احیا و به کمک گاز هیدروژن آن را تبدیل به نانومیله های احیا شده نمود و در ادامه؛ با مقایسه خواص و ویژگی های نوری فعالیت فوتوکاتالیستی و عملکرد مناسب، تهیه شود.

- 10-Oxygen vacancies
- 11-Oxygen Vacancy
- 12-Lattice disorder
- 13-Mid-gap
- 14-Intercrystalline contact

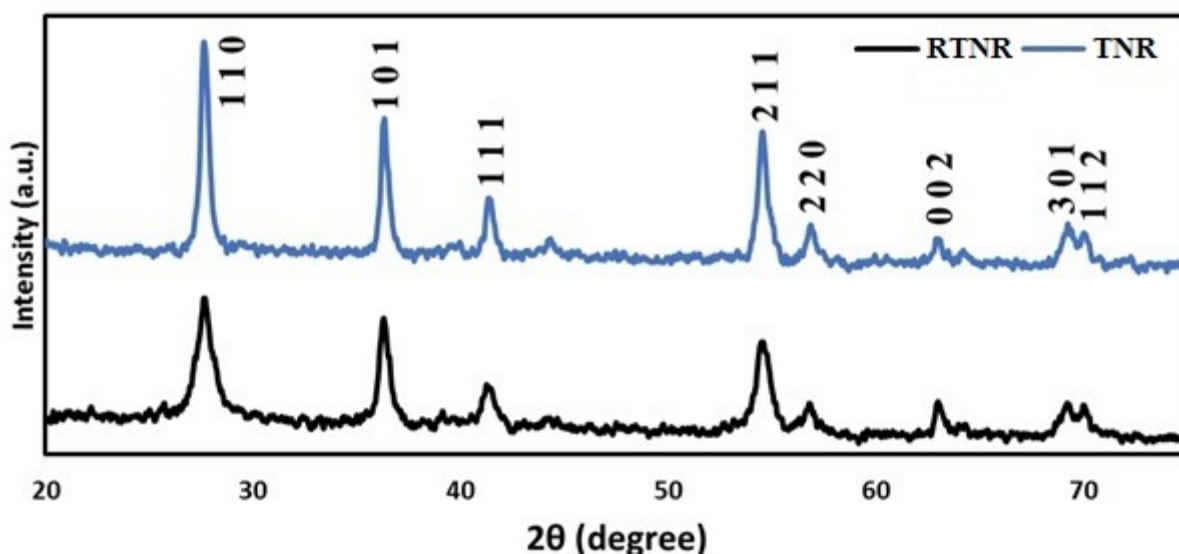


شکل ۲: شماتیکی از روند تهیه نانومپله‌های تیتانیوم دی‌اکسید روتایل احیا شده

### ۳- نتایج و بحث

می‌باشد که در نتیجه سبب کاهش بلورینگی نمونه احیا شده گردیده است. با ایجاد یک جای خالی اکسیژن، هر یک از سه اتم تیتانیوم نزدیک به آن به سمت پنج اکسیژن هم‌جوار خود کشیده شده و از جای خالی اکسیژن دور می‌شوند. این افزایش فاصله باعث می‌شود که نزدیک‌ترین اکسیژن به جای خالی اکسیژن به علت فقدان دافعه الکترواستاتیک به داخل کشیده شود. این فشردگی ساختار کریستالی و کاهش فاصله بین صفحه‌ای موجب انتقال برخی از پیک‌ها به زوایای بیشتر می‌شود. همچنین افزایش میزان جاهای خالی اکسیژن و تکرار این عمل نواقص سطحی بوجود می‌آورد. از سوی دیگر، عدم تغییر در پیک‌های نمونه احیا شده نسبت به پیش از احیا، می‌توان نتیجه گرفت که تغییر در ساختار بلوری صرفاً از نوع نواقص ساختاری بوده‌است و تغییر فاز رخ نداده است. این امر می‌تواند موجب دنباله دار شدن نوار

نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس شکل ۳ نشان داده شده است و تطابق الگوی نانو ساختارهای تهیه شده با کارت استاندارد از مجموعه اطلاعات JCPDS به شماره ۰۱-۰۸۹-۴۹۲۰ تشکیل ساختار کریستالی تیتانیوم دی‌اکسید روتایل تأیید می‌گردد و همچنین پیک‌های اصلی (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱) به عنوان فاز غالب قابل اثبات می‌باشد. علاوه بر این نکته بسیار حائز اهمیت این است که هیچ‌گونه پیک اضافی که مربوط به ناخالصی یا فازهای دیگر تیتانیوم دی‌اکسید باشد در نتایج آزمون موجود نیست. طیف XRD مربوط به  $\text{TiO}_2$  احیا شده نیز هیچ‌گونه تغییر فازی نسبت به نمونه پیش از عملیات احیا نداشته و تنها شدت برخی از پیک‌ها اندکی کاهش یافته که این کاهش خلوص فازی ناشی از انجام عملیات احیا



شکل ۳: طیف XRD مربوط به تیتانیوم دی‌اکسید احیا نشده (TNR) و شده (RTNR)

سیستم می باشد.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

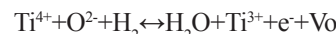
معادله ۲

همانطور که از نوع معادله مشخص است اگر داده‌های مربوط به  $\beta \cos \theta / \lambda$  برحسب  $\sin \theta / \lambda$  برای چندین پیک در الگوی پراش پرتو ایکس در زوایای مختلف رسم شود بایستی بر روی یک خط راست واقع شود که از روی شیب آن می‌توان کرنش و از روی عرض از مبدا آن می‌توان اندازه بلورک را تعیین کرد [۲۶]. لذا با محاسبات صورت گرفته از روش ویلیامسون-هال و نمودار آورده شده در شکل ۴، اندازه بلورک تیتانیوم دی‌اکسید سفید و احیا شده بترتیب برابر با ۴۰ و ۳۶ نانومتر بود که با نتایج حاصل از روش دبای-شرر مطابقت مناسبی دارد.

ساختار روتایل شامل زنجیره‌های  $TiO_6$  اوکتاهدرها در راستای محور c می‌شود.  $TiO_6$  اوکتاهدرها در زنجیر از طریق یک کناره و مرز مشترک متصل می‌شوند. در اینجا، برای کریستال روتایل تیتانیوم دی‌اکسید، سرعت رشد در جهت (۱۱۰) سریع‌تر از سایر جهات است. علاوه بر این، یون  $Cl^-$  زمانی که واحدهای رشد تیتانیوم دی‌اکسید روی دانه‌های کریستال تیتانیوم دی‌اکسید قرار می‌گیرند، نقش مهمی را ایفا می‌کند و می‌تواند کریستال تیتانیوم دی‌اکسید را به جای ذرات، وادار به رشد به صورت میله‌ای کند. بنابراین از رشد کریستالی در صفحه (۱۰۱) جلوگیری می‌کند و عمدتاً در جهت صفحه (۱۱۰) صورت می‌گیرد. بنابراین،  $Cl^-$  ممکن است عامل کلیدی برای رشد کریستالی تیتانیوم دی‌اکسید در جهت (۱۱۰) و ایجاد ساختار میله شکل باشد [۲۴، ۲۷، ۲۸]. همانطور که از تصاویر SEM آورده شده در شکل ۵ مشخص است، آرایه یک بعدی نانومیله بصورت یکنواخت تهیه شده است و با انجام فرآیند احیا تیتانیوم دی‌اکسید، ریزساختار آن تغییر نکرده است. قطر نانومیله‌ها در حدود ۹۰ نانومتر و طول آن‌ها در حدود ۰/۸-۰/۷ میکرون می‌باشد. جهت‌گیری نانومیله‌ها به صورت عمودی و در یک راستا بوده و نایکنواختی در نحوه جهت‌گیری وجود ندارد با این حال مقداری انحراف از حالت عمود وجود دارد.

هدایت و ظرفیت تیتانیوم دی‌اکسید احیا شده شود و همچنین سبب کاهش شکاف انرژی گردد.

با استفاده از الگوهای به‌دست آمده از آزمون پراش پرتوی ایکس و رابطه دبای-شرر، اندازه بلورک‌ها (Dhkl) از طریق محاسبه‌ی پهنای پیک در نصف شدت بیشینه<sup>۱۵</sup> (FWHM) صفحه کریستالی (۱۱۰) محاسبه شد که این اندازه برابر با ۳۲ و ۳۰ نانومتر بترتیب متعلق به تیتانیوم دی‌اکسید سفید و احیا شده می‌باشد. با وجود مشابهت، اختلاف کم در اندازه بلورک‌های نانوساختارهای احیا شده و نشده را می‌توان به واکنش‌های رخ داده در ضمن عملیات احیا نسبت داد چرا که در نمونه احیا شده با گازهای هیدروژن و نیتروژن علاوه بر جدایش اکسیژن موجود در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید، جانشینی نیتروژن با اکسیژن نیز موجب کاهش بلورینگی شده‌است. این کاهش اندازه نشان می‌دهد که با انجام فرآیند احیا بر روی سطح، طبق واکنش نوشته شده در معادله ۱، نواقصی ایجاد شده که موجب تبدیل پوسته سطحی از حالتی بلوری به بی نظم شده‌است. افزایش دانسیته نواقص در  $TiO_2$  سبب شد تا تعدادی از پیک‌های نمونه احیا شده به میزان ۱ الی ۲ درجه به زوایای بالاتر منتقل شوند. هم‌چنین تضعیف پیک‌های پراکنش را می‌توان به وجود کرنش‌های شبکه که ناشی از افزایش بی‌نظمی و اندکی کاهش اندازه بلورک می‌باشد، نسبت داد. امری که می‌تواند سبب ایجاد یون‌های  $Ti^{3+}$  و مکان‌های خالی اکسیژن (OV) گردد.



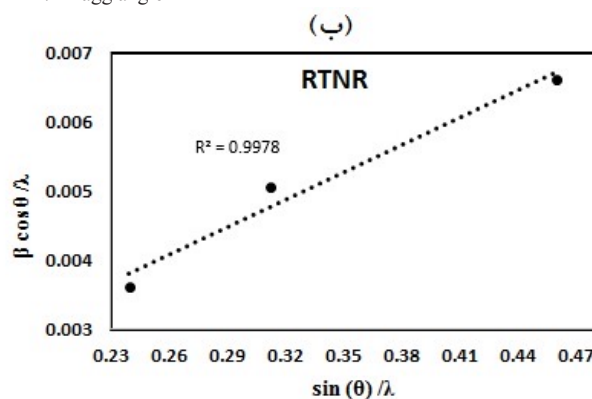
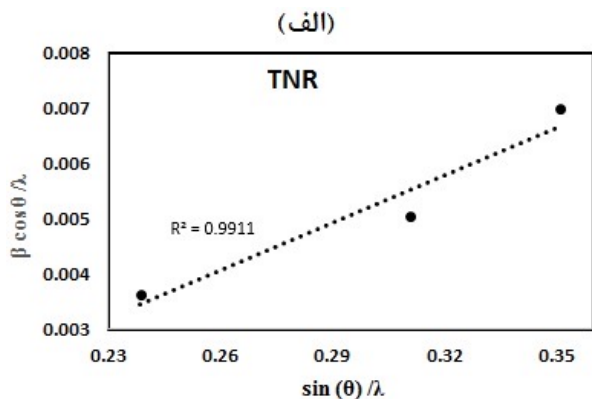
معادله ۱

در برخی مراجع اشاره شده است که تغییرات پهنای پیک تنها به دلیل تغییر اندازه بلورک نبوده و تغییرات کرنش شبکه نیز اثرگذار می‌باشد. به همین منظور با استفاده از معادله ویلیامسون-هال<sup>۱۶</sup> و الگوی پراش پرتوی ایکس، اندازه بلورک و کرنش موجود در سیستم نیز محاسبه شد. معادله ۲؛ بیانگر رابطه ویلیامسون-هال بوده که در آن، FWHM،  $\beta$ ، به رادیان، زاویه براگ<sup>۱۷</sup> پیک پراکنش،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $\varepsilon$  متوسط اندازه بلورک و  $\eta$  کرنش شبکه مؤثر در

15-Full width at half maximum

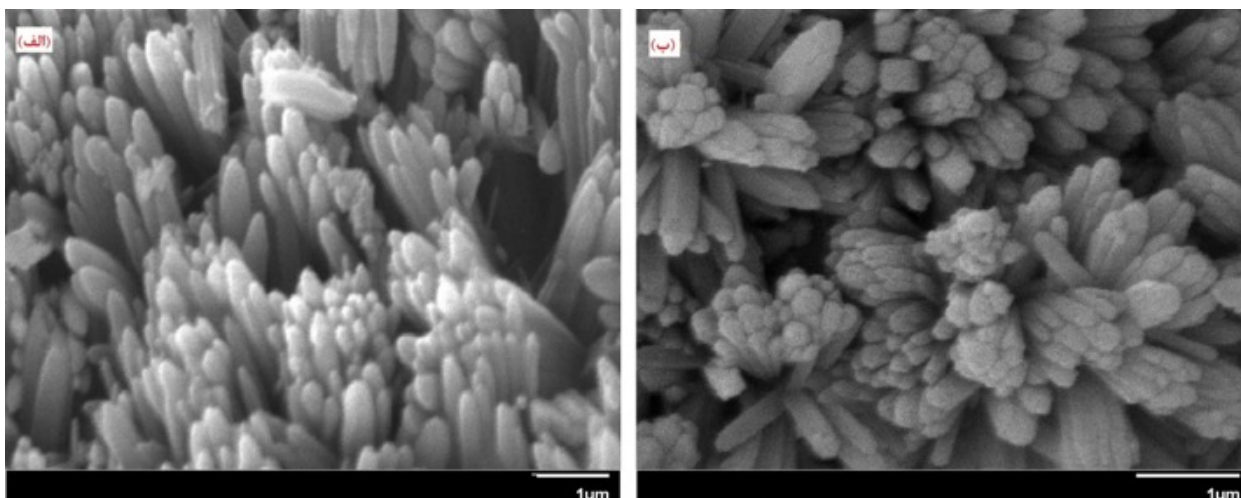
16-Williamson-Hall

17-Bragg angle



شکل ۴: نمودار ویلیامسون-هال مربوط به تیتانیوم دی‌اکسید (الف) احیا نشده (TNR) و (ب) شده (RTNR)





شکل ۵: تصاویر SEM مربوط به تیتانیوم دی اکسید احیا (الف) نشده (TNR) و (ب) شده (RTNR)

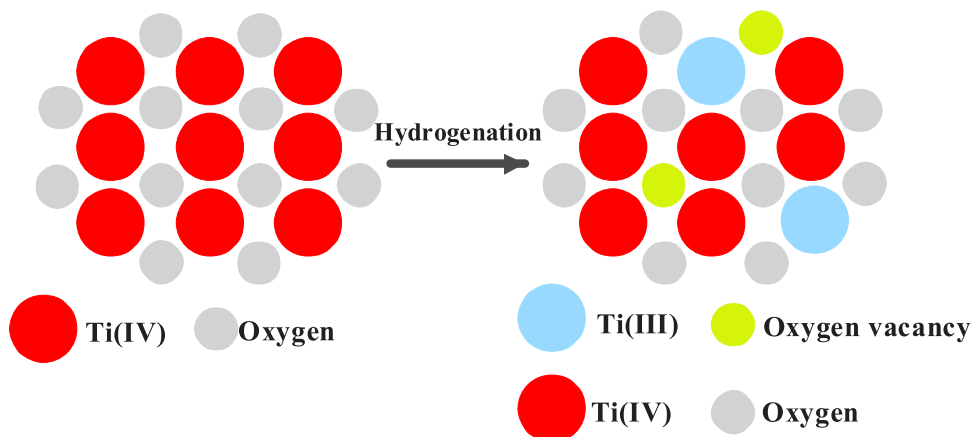
احیاکننده غیر هیدروژنی) از ساختار جدا شده و بدین ترتیب، مکان‌های خالی اکسیژن ایجاد نمایند [۲۹]. به‌طور مثال در فرآیند هیدروژن زایی، تشکیل مکان‌های خالی اکسیژن به این صورت می‌باشد:

(۱) در دمای کمتر از ۳۰۰ مولکول‌های هیدروژن با اتم‌های اکسیژن موجود در مولکول تیتانیوم دی اکسید به‌صورت فیزیکی پیوند برقرار می‌کنند.

(۲) با افزایش دما الکترون‌های اتم‌های هیدروژن به اتم‌های اکسیژن موجود در شبکه‌ی بلوری تیتانیوم دی اکسید انتقال یافته و اتم‌های اکسیژن به‌منظور تشکیل مولکول  $H_2O$  از تیتانیوم دی اکسید جدا شده و مکان‌های خالی اکسیژن پدید می‌آید (شکل ۶).

(۳) با افزایش بیشتر دما تا ۴۵۰ الکترون از اتم هیدروژن به  $Ti^{4+}$  موجود در تیتانیوم دی اکسید منتقل شده و  $Ti^{3+}$  را تشکیل می‌دهد [۳۰]. به‌طور مثال Su و همکارانش با استفاده از طیف رزونانس پارامغناطیسی الکترون<sup>۱۸</sup> میزان مکان‌های خالی اکسیژن و یون‌های  $Ti^{3+}$  ایجادشده بر روی تیتانیوم دی اکسید سیاه سنتز شده از طریق هیدروژن‌زایی را مورد بررسی قرار داده و دریافتند که می‌توان با افزایش

18-Electron paramagnetic resonance

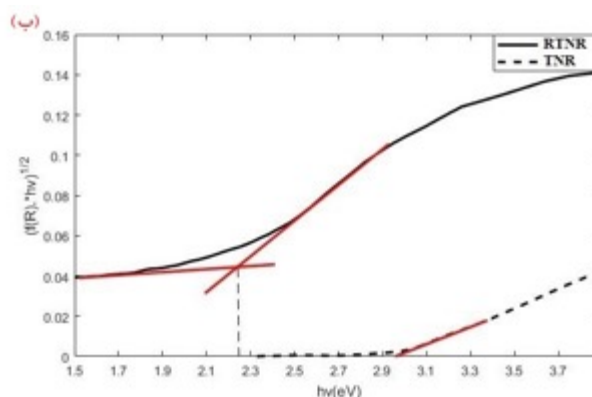
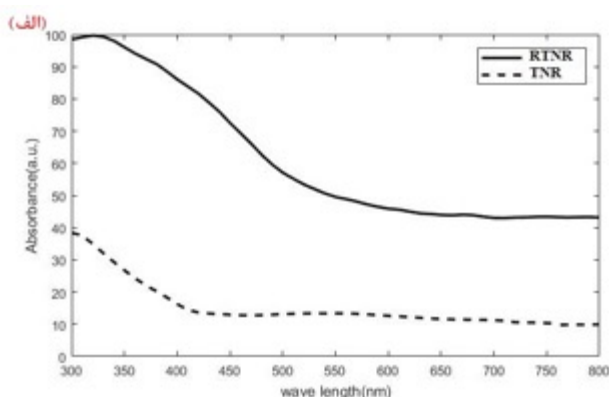


شکل ۶: تصویر شماییک و دوبعدی مکان‌های خالی اکسیژن ایجادشده پس از هیدروژن‌زایی

رشد نانومیله تیتانیوم دی اکسید روتایل به صورت اپیتکسی ناهمگن می‌باشد. بنابراین، ذرات نانوکریستال تیتانیوم دی اکسید روی زیرآیند شیشه‌ای تشکیل فیلم داده، که نقش دانه‌های هسته‌سازی ناهمگن را دارند. سپس با اعمال حرارت رشد نانومیله‌ها ممکن می‌شود. همچنین، ساختار دانه‌های کریستالی با نانومیله‌های کریستال منفرد آماده شده مطابقت دارد که باعث می‌شود آرایه نانومیله‌ای که به خوبی هم راستا است، آماده شود.

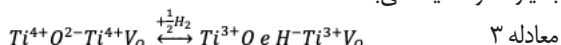
همچنین لازم به ذکر است که در واقع شیشه FTO نقش عامل هسته‌گذار را ایفا کرده و سبب ایجاد هسته و رشد نانومیله‌ها در جهت عمودی می‌شود، چرا که در صورت عدم حضور این عامل، نانومیله‌ها بدون هیچ‌گونه جهت‌گیری خاصی تشکیل شده و نمی‌توان نظم خاصی را در آن‌ها یافت.

سازوکار تشکیل مکان‌های خالی اکسیژن و یون‌های  $Ti^{3+}$  در تیتانیوم دی اکسید سیاه وابسته به روش‌های مختلف تهیه می‌باشد. در فرآیند احیای تیتانیوم دی اکسید، اتم‌های اکسیژن موجود در سطح تیتانیوم دی اکسید می‌توانند به‌وسیله‌ی احیاکننده با آزادسازی مولکول‌های آب (در حضور احیاکننده هیدروژنی) و مولکول‌های اکسیژن (در حضور



شکل ۷: (الف) طیف جذبی UV-Visible DRS و (ب) نمودار تاک مربوط به نانومیله‌های تیتانیوم دی‌اکسید احیا نشده (TNR) و شده (RTNR)

می‌شود. به علت تشابه ساختار نواری نیتروژن به اکسیژن با انجام تلقیح اوربیتال‌های p2 این دو عنصر ترکیب شده و موجب انتقال نوار ظرفیت به مقادیر منفی‌تر می‌شود. هم‌چنین حضور نواقص سطحی موجب ایجاد یک دنباله در نوار ظرفیت می‌گردد. بنابراین نانومیله  $TiO_2$  روتایل احیا شده به کمک هیدروژن که در این پژوهش تهیه شده است، مشخصه‌های قابل توجهی بعنوان یک فوتوکاتالیست جهت استفاده در کاربردهایی هم‌چون تخریب نوری مواد آلاینده، سنسورها و حتی تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب از خود نشان می‌دهد چرا که وجود نواقص سطحی و مکان‌های خالی اکسیژن نقش کلیدی در باریک شدن شکاف انرژی و در نتیجه انتقال بهتر حامل‌ها داشته و نیز مکان‌های فعال سطحی بیشتری فراهم می‌آورد و از سوی دیگر، موجب افزایش دانسیته الکترون‌ها و کاهش مقاومت الکتریکی در  $TiO_2$  خواهد شد که این موارد در داشتن فعالیت فوتوکاتالیستی کارآمد بسیار حائز اهمیت می‌باشد.



#### ۴- نتیجه‌گیری

مهندسی نانومواد در تبدیل انرژی خورشیدی نقش مهمی در برداشت نور دارد. در این پژوهش تلاش شد تا در راستای رفع محدودیت‌های  $TiO_2$  از جمله شکاف انرژی بالا و جذب در ناحیه UV، ابتدا با دستیابی به نانومیله‌های تیتانیوم دی‌اکسید روتایل به روش هیدروترمال و ایجاد مکان‌های خالی اکسیژن و نواقص سطحی به سبب عملیات احیا در حضور گاز  $H_2/N_2$  خواص نوری نانو ساختار بهبود پیدا کند. انتقال قرمز لبه جذب و باریک شدن شکاف انرژی نانومیله روتایل احیا شده از  $2/95$  به  $eV$   $2/30$  در کنار عدم تغییر فاز و ساختار بلوری و نیز ریخت‌شناسی آن در ضمن عملیات هیدروژن‌زایی سبب شد تا نانومیله‌های تیتانیوم دی‌اکسید روتایل احیا شده پتانسیل کافی را از خود نشان داده و به عنوان یک فوتوکاتالیست امیدوارکننده برای تبدیل انرژی خورشید مورد توجه قرار گیرد.

دمای هیدروژن‌زایی، میزان مکان‌های خالی اکسیژن را افزایش داد [۳۱].

شکل ۷ طیف جذبی نانومیله‌های تیتانیوم دی‌اکسید پیش و پس از عملیات احیا، با استفاده از UV-Vis DRS و نیز شکاف انرژی آن‌ها بوسیله نمودار Tauc نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۷ (الف) آورده شده است با افزایش طول موج میزان جذب نمونه‌ها کاهش یافته و هر دو نمونه تیتانیوم دی‌اکسید روتایل تهیه شده (قبل و بعد از عملیات احیا) دارای جذب در محدوده UV می‌باشند در حالی که نانومیله‌های  $TiO_2$  احیا نشده هیچ جذب قابل توجهی در ناحیه نور مرئی ندارند، از سوی دیگر، RTNR جذب قوی در محدوده نور مرئی از خود نشان داده که مهم‌ترین علت این امر وجود مکان‌های خالی اکسیژن در ساختار تیتانیوم دی‌اکسید احیا شده می‌باشد. وجود مکان‌های خالی اکسیژن همانطور که پیش‌تر توضیح داده شد منجر به ایجاد سطوح انرژی میانی در میان شکاف انرژی  $TiO_2$  شده و بنابراین پس از تحریک نوری ماده و تشکیل جفت الکترون-حفره، امکان انتقال الکترون از تراز ظرفیت به نوار ناخالصی ایجاد شده وجود دارد [۳۲]. به علاوه؛ انتقال قرمز<sup>۱۹</sup> لبه جذب نانومیله‌های احیا شده RTNR به سمت ناحیه مرئی ( $540$  نانومتر) می‌تواند کاهش شکاف انرژی پس از عملیات هیدروژنی را از  $2/95$  به  $eV$   $2/30$  تأیید کند (شکل ۷ (ب)). این نتیجه نشان می‌دهد که عملیات احیا نانو ساختار به کمک هیدروژن به سبب کاهش میزان بلورینگی و بوجود آمدن نواقص سطحی و جاهای خالی از اکسیژن در سطح، به طور قابل توجهی میزان جذب TNR در ناحیه نور مرئی را گسترش داده است. در نمونه احیا شده در حضور نیتروژن/هیدروژن، طبق معادله واکنش ۳ گروه‌های Ti-OH و Ti-H ایجاد می‌شود. این تلقیح هیدروژنی در سطح به همراه جاهای خالی اکسیژن،  $Ti^{3+}$  با ایجاد ترازهای انرژی میانی موجب کاهش شکاف انرژی می‌شوند. علاوه بر موارد مذکور، تلقیح نیتروژن انجام شده که موجب کاهش شکاف انرژی



## ۵- مراجع

- [1] P. Moriarty and D. Honnery, What is the global potential for renewable energy?, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1 (2012) 244–252.
- [2] W. Li et al., Evidence for the active species involved in the photodegradation process of methyl Orange on TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 116,5 (2012) 3552–3560.
- [3] K. Nakata and A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 3 (2012) 169–189.
- [4] A. Fujishima, *Nature*, 238, (1972) 37.
- [5] J. Tian, Z. Zhao, A. Kumar, R. I. Boughton, and H. Liu, Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured surface heterostructures: A review, *Chemical Society Reviews*, 43, 20 (2014) 6920–6937.
- [6] M. J. Powell et al., Intelligent Multifunctional VO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coatings for Self-Cleaning, Energy-Saving Window Panels, *Chem. Mater.*, 28, 5 (2016) 1369–1376.
- [7] Y. H. Hu, “A highly efficient photocatalyst-hydrogenated black TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic splitting of water, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 51, 50 (2012) 12410–12412.
- [8] H. Sameie, AA Sabbagh Alvani, B. T. Mei, R. Salimi, Dirk Poelman, and F. Rosei. Mo-doped ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/reduced graphene oxide photoanodes for solar hydrogen production. *Electrochimica Acta* 382 (2021) 138333.
- [9] R. Salimi, AA Sabbagh Alvani, Bastian Timo Mei, N. Naseri, S. F. Du, and Guido Mul. Ag-Functionalized CuWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> nanocomposites for solar water splitting. *New journal of chemistry* 43, 5 (2019) 2196–2203.
- [10] X. Lang, X. Chen, and J. Zhao, Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations, *Chemical Society Reviews*, 43, 1 (2014) 473–486.
- [11] C. C. Evans, C. Liu, and J. Suntivich, TiO<sub>2</sub> Nanophotonic Sensors for Efficient Integrated Evanescent Raman Spectroscopy, *ACS Photonics*, 3, 9 (2016) 1662–1669.
- [12] A. Wisitorsaat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski, Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 517, 8 (2009) 2775–2780.
- [13] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>, *Phys. Chem.*, 16, 38 (2014) 20382–20386.
- [14] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, and C. Li, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chemical Reviews*, 114, 19 (2014) 9987–10043.
- [15] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y. S. Liu, A. Hagfeldt, and J. Guo, Probing the optical property and electronic structure of TiO<sub>2</sub>nanomaterials for renewable energy applications, *Chemical Reviews*, 114, 19 (2014) 9662–9707.
- [16] J. Schneider et al., Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials, *Chemical Reviews*, 114, 19 (2014) 9919–9986.
- [17] M. Dahl, Y. Liu, and Y. Yin, Composite titanium dioxide nanomaterials, *Chemical Reviews*, 114, 19 (2014) 9853–9889.
- [18] X. Jiang et al., Characterization of oxygen vacancy associates within hydrogenated TiO<sub>2</sub>: A positron annihilation study, *J. Phys. Chem. C*, 116, 42 (2012). 22619–22624.
- [19] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao, Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *Science*, 331, 6018 (2011) 746–750.
- [20] X. Chen, L. Liu, and F. Huang, Black titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials, *Chemical Society Reviews*, 44, 7 (2015) 1861–1885.
- [21] X. Yan, Y. Li, and T. Xia, Black Titanium Dioxide Nanomaterials in Photocatalysis, *Int. J. Photoenergy*, (2017).
- [22] X. Liu, G. Zhu, X. Wang, X. Yuan, T. Lin, and F. Huang, Progress in Black Titania: A New Material for Advanced Photocatalysis, *Adv. Energy Mater.*, 6, 17 (2016) 1–29.
- [23] س. گندمی، ع. ا. صباغ الوانی، ع. بقایی، ح. سامعی، ر. سلیمی، ا.ع. مصطفوی موسوی، نانو رنگدانه‌های دی اکسید تیتانیوم سیاه: سنتز، ویژگی‌ها و کاربردها، فصلنامه مطالعات در دنیای رنگ، ۲۳-۳۸ (۱۳۹۷) ۸، ۴.
- [۲۴] ع. بقایی، ع. ا. صباغ الوانی، ح. سامعی، ر. سلیمی، بررسی تاثیر دما در تهیه دی اکسید تیتانیوم نانومیمه روتایل به روش هیدروترمال جهت کاربردهای فوتوکاتالیستی. علوم و فناوری رنگ، ۱۲، ۲۵۹-۲۵۱ (۱۳۹۷) ۴.
- [25] A. Baqaei, A. A. S. Alvani, H. Sameie, R. Salimi, and S. Mousakhani, The Effect of pH on Facile Synthesis of Rutile Nanorod Titanium Dioxide Photoanode for Solar Cells, in *Light, Energy and the Environment*, OSA Technical Digest (online) (Optica Publishing Group, )2016) JW4A.38.
- [26] C. R. Brundle, et al., *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Gulf Professional Publishing, (1992).
- [27] Y. Li, et al., Hydrothermal synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays on glass substrates, *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 1232–1237.
- [28] H. Huang, L. Pan, C. Keat Lim, H. Gong, J. Guo, M. Siu Tse, and O. Kiang Tan, Hydrothermal Growth of TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays and In Situ Conversion to Nanotube Arrays for Highly Efficient Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *Small*, 9, (2013) 3153–3160.
- [29] T. Sekiya et al., Defects in anatase TiO<sub>2</sub> single crystal controlled by heat treatments, *J. Phys. Soc. Japan*, 73, 3 (2004) 703–710.
- [30] X. Pan, M. Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y. J. Xu, Defective TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications, *Nanoscale*, 5, 9 (2013) 3601–3614.
- [31] T. Su et al., An insight into the role of oxygen vacancy in hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanocrystals in the performance of dye-sensitized solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 6 (2015) 3754–3763.
- [32] G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R.C. Fitzmorris, C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, Hydrogen-Treated TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting, *Nano Lett.*, 11 (2011) 3026.