

## بررسی مشخصات ساختاری و طیف‌سنجی رامان در ایروژل تیتانیا

سیما صدریه و رسول ملکفر

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش فیزیک، گروه فیزیک اتمی و مولکولی،  
تهران صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۷۵

چکیده - در این مقاله سه نمونه ایروژل تیتانیا با ترازهای آبکافت مختلف به روش سل-زل سنتز و سپس با استخراج ابربحارانی با  $CO_2$  در دمای  $75^\circ C$  و فشار ۲۲۰ atm خشک شدند. ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی ایروژل‌ها از طریق تصاویر FESEM و آزمون‌های BET و فاز بلوری آنها قبل و بعد از عملیات حرارتی با طیف‌سنجی رامان مورد بررسی قرار گرفته است.

کلید واژه- ایروژل تیتانیا، خشک کردن ابربحارانی، طیف‌سنجی رامان، مزومتخلخل.

### Investigation of Structural Characteristics and Raman Spectroscopy of Titania Aerogels

Sima Sadrieh and Rasoul Malekfar

Department of Physics, Basic Science Faculty, Tarbiat Modares University,  
P.O. Box 14115-175, Tehran, I.R. Iran

Abstract- In this paper three titania aerogel samples with different hydrolysis levels were synthesized by sol-gel method and subsequent drying by supercritical carbon dioxide extraction at  $75^\circ C$  and 220 atm. Structural and morphological characteristics of the samples were investigated by observing FESEM images and evaluating BET data, and their crystalline phase before and after heat treatment by Raman spectroscopy.

Keywords: mesoporous, Raman spectroscopy, supercritical drying, titania aerogel.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت [www.opsi.ir](http://www.opsi.ir) قابل دسترسی باشد.

## ۱- مقدمه

اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از راههای تشخیص آلودگی‌ها (مواد شیمیایی) در غلظت‌های بسیار کم، طیف‌سنجدی ارتقاء یافته‌ی رامان (SERS) است [۴و۳].

روش SERS با غلبه بر نقطه ضعف اصلی طیف‌سنجدی رامان، یعنی داشتن سطح مقطع کوچک، توانسته با استفاده از پرتوی لیزری و خواص پلاسمونی فلزات نجیب، امکان تشخیص ماده را به حد تک مولکول نیز برساند [۵]. از آنجایی که ایروژل تیتانیا دارای خواص فوتوكاتالیستی مناسبی است اما در عین حال، به علت بازه‌ی گاف انرژی‌اش که در حدود  $3/2\text{ eV}$  است امکان بهره‌برداری آن از نور مؤئی کمتر می‌باشد، از این رو با افزودن نانوذرات پلاسمونی بازه‌ی بهره‌برداری از انرژی نور مؤئی بیشتر خواهد شد، بلکه خواص پلاسمونی در کنار ساختار متخلخل و پایدار در محیط‌های آبی و حساس به نور ایروژل تیتانیا، باعث می‌شود تا کامپوزیت به دست آمده قابلیت استفاده به عنوان زیرلایه برای طیف‌سنجدی ارتقاء یافته‌ی رامان را نیز داشته باشد [۶].

در این حالت کامپوزیت ایروژل تیتانیا نه تنها برای تشخیص و آشکارسازی مواد خاص در غلظت‌های پایین به کار می‌رود، بلکه با قرار گرفتن در برابر تابش با بسامد مناسب با خاصیت فوتوكاتالیستی خود باعث تجزیه‌ی آلودگی و از بین رفتن آن نیز خواهد شد.

یکی از نکات مهم در ساختار ایروژل تیتانیا و همچنین کامپوزیت نانوذره- ایروژل تیتانیا، مساحت سطح و حجم حفره است. به این منظور در این مقاله با ساخت چند ایروژل تیتانیا با مقدارهای مختلف آب به عنوان عامل آبکافت، ریخت‌شناسی ایروژل قبل و بعد از عملیات حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش تجربی

در این مقاله، سه ایروژل تیتانیا با تراز آبکافت (نسبت مولاریته‌ی آب به الکوکسید فلزی) متفاوت به روش سل- ژل و با استفاده از  $\text{C}_7\text{H}_5\text{-OH}$ ,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_2)_2]_4$ ,  $\text{HNO}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}$  به نسبت مولار ۹ و ۷,۸ و ۰,۰/۰,۸: ۱ (به ترتیب) تولید شدند. ژلهای تولید شده به مدت ۵۵ روز در حلal مادر (اتانول) نگهداری شده (دوره‌ی پیرسازی) و سپس بعد از ۳ تا ۴ بار تعویض حلal در هر ۲۴ ساعت، به وسیله استخراج ابربحارانی با گاز دی‌اکسیدکربن در دمای

علم نانوفناوری با به کاربردن روش‌های مختلف برای سنتز و مشخصه‌یابی منجر به تولید دسته‌های جدیدی از مواد نانوساختار شده و بدین صورت به یکی از شاخه‌های مهم علم در زندگی بشر تبدیل شده است. علاوه بر این امکان تنظیم خواص فیزیکی و شیمیایی نانوساختارها با استفاده از افزایش و کاهش بعد (صفر بعدی، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی) و ریخت‌شناسی آنها در هنگام فرآیند سنتز یکی از جنبه‌های مهم علم نانو است که امکان ساخت ماده‌ای با ویژگی‌های مورد نظر و کاربری خاص را فراهم می‌سازد.

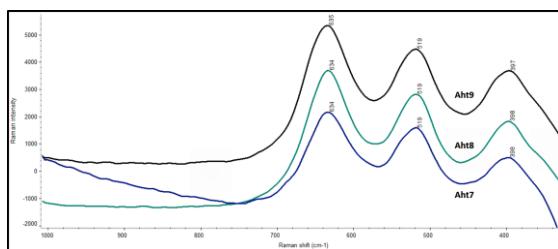
یک دسته از این مواد جدید نانوساختار ایروژل‌ها (aerogels) هستند که بواسطه‌ی خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و ریخت‌شناسی منحصر‌بفردشان، امروزه به عنوان جایگزینی مناسب برای سایر نانوساختارها در کاربردهای مختلف به کار می‌روند. ایروژل‌ها شبکه‌ی شبه جامد سه‌بعدی مزومتخلخل به هم پیوسته، با چگالی بسیار پایین، مساحت سطح بالا و ساختاری به شدت متخلخل هستند که امکان ساخته شدن آنها از مواد گوناگون وجود دارد [۱].

ایروژل‌ها از طریق ترکیب فرآیند سل- ژل؛ برای تولید ژل، و سپس خشک کردن ابربحارانی دما پایین (به وسیله‌ی گاز دی‌اکسیدکربن؛ برای خشک کردن ژل و تبدیل آن به ایروژل، تولید می‌شوند. با کنترل و تحت نظر گرفتن عوامل مؤثر در فرآیند سل- ژل، ساختار و خواص شیمیایی ژل تنظیم شده و با استفاده از خشک کردن ابربحارانی با حذف نیروهای مویینگی، ساختار حفره- باز ژل حفظ می‌شود [۲].

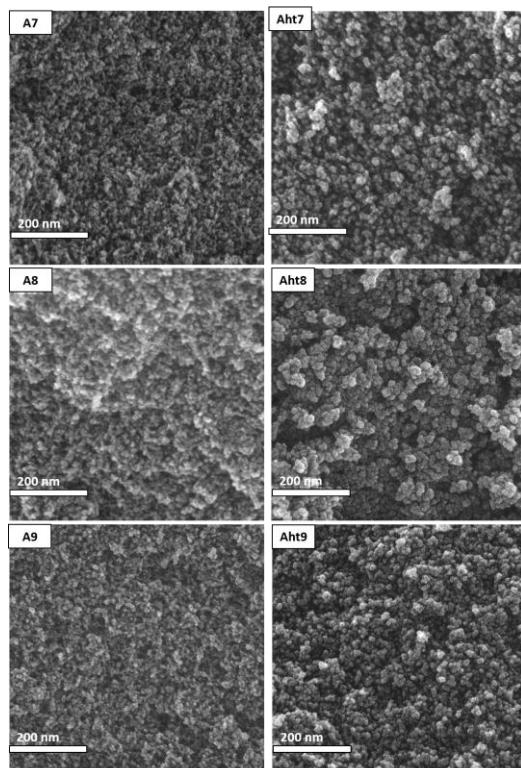
در میان ایروژل‌های مختلف، ایروژل تیتانیا به علت برخورداری همزمان از ویژگی‌های منحصر‌بفرد ساختاری و ریخت‌شناسی ایروژل‌ها و همچنین خواص ذاتی تیتانیا؛ ماده‌ای غیرسمی با پایداری شیمیایی و حساسیت بالا نسبت به نور، موادی سازگار با محیط‌زیست و گرینهای مناسب برای فعالیت‌های فتوولتای و فوتوكاتالیستی هستند. علاوه بر این امروزه با توجه به اهمیت مسأله حفظ محیط‌زیست و همچنین از بین بردن آلودگی‌های محیط به خصوص آب و هوا به عنوان منابع مهم حیاتی، امکان تشخیص و از بین‌بردن آلودگی‌های محیط از

جدول ۱: مشخصات ساختاری ایروژل‌های ساخته شده.

فاز بلوری	حجم حفره ( $m^3 g^{-1}$ )	مساحت سطح ( $m^2 g^{-1}$ )	تراز آبکافت	نام نمونه
بی‌شکل	۲/۲۵۲	۶۳۹	۷	A <sub>۷</sub>
بی‌شکل	۲/۰۸۸	۶۱۷	۸	A <sub>۸</sub>
بی‌شکل	۱/۴۹۹	۶۵۵	۹	A <sub>۹</sub>
آناتاز	۰/۶۳۱	۱۵۷	۷	Aht <sub>۷</sub>
آناتاز	۰/۷۶۲	۱۵۰	۸	Aht <sub>۸</sub>
آناتاز	۰/۴۹۵	۱۳۳	۹	Aht <sub>۹</sub>



شکل ۲: طیف رامان نمونه‌های کلسینه شده.



شکل ۱: تصاویر FESEM از نمونه‌ها قبل و بعد از کلسینه شدن.

قبلی، مساحت سطح دارای یک مقدار بهینه است. از آنجایی که مساحت سطح عامل مهمی در فعالیت‌های فوتوكاتالیستی و فوتولوئتایی است، بزرگ بودن مقدار آن باعث افزایش بهره می‌شود. علاوه بر این، بالا بودن مساحت سطح مقطع و حجم حفره در کاربرد SERS نیز موجب جذب بیشتر ماده‌ی مورد تجزیه و تحلیل (آنالیت) و در نتیجه افزایش نقاط تماس آنالیت- نانوذره خواهد شد. علاوه بر این اندازه متوسط قطر حفره در تعیین اندازه‌ی نانوذراتی که به عنوان عامل پلاسمونی در ساختار ایروژل قرار می‌گیرند نیز دارای اهمیت است. با تنظیم اندازه‌ی قطر حفره از طریق عوامل دخیل در فرآیند سل- ژل، از جمله تراز آبکافت، می‌توان نانوذره‌ای با اندازه‌ی مناسب سنتر و استفاده نمود.

همان‌طور که از مقادیر جدول نیز دیده می‌شود، مساحت سطح در نمونه‌های کلسینه شده به مقدار قابل توجهی کمتر از نمونه‌های بی‌شکل است. عملیات حرارتی باعث تغییر فاز ایروژل‌ها از بی‌شکل به آناتاز شده و به طور کل مساحت سطح و حجم حفره را کاهش می‌دهد اما قطر حفره با اعمال حرارت افزایش پیدا می‌کنند. گرچه مساحت سطح عامل مهمی در فعالیت کاتالیستی است، اما فاز آناتاز بهترین بازده را در مقایسه با سایر فازهای بلوری

۷۵ °C و فشار ۲۲۰ atm خشک شدند. ایروژل‌های به دست آمده سپس به دو قسمت تقسیم شده و یک قسمت از هر کدام به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ °C تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و کلسینه شد. نمونه‌های کلسینه نشده به صورت A<sub>۷</sub>, A<sub>۸</sub> و A<sub>۹</sub> و نمونه‌های کلسینه شده Aht<sub>۷</sub>, Aht<sub>۸</sub> و Aht<sub>۹</sub> نام‌گذاری شدند.

مساحت سطح نمونه‌ها توسط روش BET در فشار جزئی  $p/p_0 < 0.05 < 0.4$  و نمودارهای جذب و واجدب نیتروژن در دمای 77 K اندازه‌گیری و تصاویر FESEM توسط میکروسکوپ الکترونی Tescan MIRA تهیه شدند. بر روی نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی طیف‌سنجی رامان بوسیله‌ی طیفسنج رامان Thermo Nicole با لیزر Nd-YLF در طول موج ۵۳۲ nm انجام گرفت.

### ۳- بحث و بررسی نتایج

در جدول ۱، تراز آبکافت، مساحت سطح و حجم حفره نمونه‌های ساخته شده آورده شده است. با توجه به مقادیر جدول دیده می‌شود که مساحت سطح و همچنین حجم حفره در نمونه‌ها با تغییر تراز آبکافت تغییر می‌کند.

البته تغییر مساحت در نمونه‌های بی‌شکل روند منظمی ندارد، اما با توجه به نتایج به دست آمده در آزمایش‌های

تیتانیا و همچنین ساختار بی‌شکل آن دارد. در نتیجه در بیشتر موارد داشتن فاز آناتاز به بهای از دست دادن مساحت سطح خواهد بود. وجود فاز آناتاز در نمونه‌های کلسینه شده با طیف‌سنجی رامان تائید می‌شود.

طیف‌سنجی رامان از نمونه‌ها، نشان می‌دهد قبل از عملیات حرارتی، در طیف‌های به دست آمده اثری از قله‌های فاز آناتاز وجود ندارد، در صورتی که در نمونه‌های کلسینه شده این قله‌ها در  $398\text{ cm}^{-1}$  و  $519\text{ cm}^{-1}$  به پوشح دیده می‌شوند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله با ساخت سه نمونه ایروژل تیتانیا اثر تغییر تراز آبکافت در ساختار و ریخت‌شناسی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر عملیات حرارتی در تغییر فاز تیتانیا از بی‌شکل به آناتاز با طیف‌سنجی رامان بررسی و تایید شد.

#### مراجع

- [1] A. Tiwari, M. M. Demir (Eds), *Advanced sensors and detection materials*, pp. 193-228, Scrivener Publishing LLC, 2014.
- [2] M.A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel (Eds), *Aerogels Handbook*, pp. 3-12, Springer Science+ Business Media, LLC, 2011.
- [3] M. Schneider, A. Baiker, "Titania- based aerogels", Catal. Today, Vol. 35, pp. 339-365, 1997.
- [4] P. A. DeSario et al., "Plasmonic enhancement of visible-light water splitting with Au-TiO<sub>2</sub> composite aerogels", Nanoscale, Vol. 5, pp. 8073-8083, 2013.
- [5] M. Baia et al., IOP-JPCS., Vol. 304, p. 012059-, 2011.
- [6] V. Iancu et al., "Weighting the influence of TiO<sub>2</sub> anatase/brookite ratio in TiO<sub>2</sub>-Ag porous nanocomposites on visible photocatalytic performances", Mater. Chem. Phys., Vol 141, pp. 234-239, 2013.