



لیف
پویا
نگرانی
کنفرانس

بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



بهبود عملکرد فتوکاتالیستی نanolوله های TiO_2 آلاییده شده بوسیله نانوذرات پلاسمونیک طلا

راحله سعیدی، نادر صبح خیز و احمد مشاعی

دانشگاه تربیت مدرس تهران

چکیده - در این تحقیق تاثیر میدان نزدیک نanolوله های پلاسمونیک طلا بر عملکرد فتوکاتالیستی نanolوله های دی اکسید تیتانیوم در محدوده تابشی نور خورشید مورد مطالعه قرار گرفته است. نanolوله های دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش آندیزاسیون سنتز شده اند. به منظور بهبود خواص فتوکاتالیستی TiO_2 , نanolوله های طلا به دو روش متفاوت لایه نشانی (چرخشی و ته نشینی رسوبی) بر روی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم برای لایه نشانی ذرات طلا به روش چرخشی و ۱۴۳٪ برای لایه نشانی به روش ته نشینی رسوبی است. افزایش قابل ملاحظه فعالیت فتوکاتالیستی در روش دوم بطور عمدی به دلیل نفوذ نانو ذرات طلا به داخل نanolوله های TiO_2 می باشد که باعث می شود که حجم بیشتری از نanolوله های تحت تاثیر افزایش میدان نزدیک نanolوله های طلا قرار گیرند. اما در حالت لایه نشانی چرخشی، نanolوله های طلا فقط بصورت یک لایه در بالای نanolوله های قرار میگیرند و نفوذ کمی به داخل نانولوله ها دارند. بنابراین ارتقای پلاسمونیکی در این حالت برای حجم کمتری از نanolوله اتفاق می افتد.

کلید واژه - نanolوله دی اکسید تیتانیوم، نanolوله های پلاسمونیک، آندیزاسیون، فتوکاتالیست

Plasmonic Enhancement of Solar Photocatalytic Performance of TiO_2 Nanotubes Doped with Gold Nanoparticles

Raheleh Saeidi, Nader Sobkhiz and Ahmad Moshaii

Tarbiat Modares University, Tehran

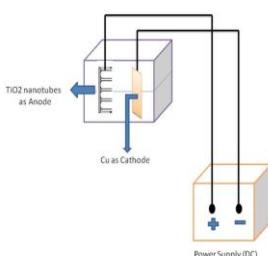
Abstract- In this study, near field effect of plasmonic nanoparticles on the photocatalytic performance of TiO_2 nanotubes in range of sunlight, have been studied. TiO_2 nanotubes have been synthesized by using anodization. In order to improve photocatalytic properties of TiO_2 nanotubes, the gold nanoparticles have been coating with two different method (spin coating and deposition precipitation) on TiO_2 nanotubes. Photo catalyst behavior of samples, represent 44% increasing in photocatalytic activity of TiO_2 nanotubes in spin coating method of gold nanoparticles, and 143% increasing in deposition precipitation method. Photocatalytic activity increased significantly in the second method, mainly due to the influence of gold nanoparticles into TiO_2 nanotubes that causes a greater volume of nanotubes are influenced by increasing the near filed by gold nanoparticles. But in the case of spin coating, gold nanoparticles are just one layer on the top of the nanotubes and they have little influence. So in this case, plasmonic upgrade occurs for less volume of TiO_2 nanotubes.

Keywords : TiO_2 nanotubes, Plasmonic nanoparticles, Anodization, Photocatalytic

محدوده‌ی تابش فرابنفش (با طول موج کمتر از ۳۸۷ nm) توسط آن قابل جذب است و می‌تواند موجب ایجاد الکترون-حفره در سطح نانولوله و در نتیجه باعث تجزیه‌ی معرف و یا آلاینده‌ی شیمیایی بشود [۱۰]. برای افزایش جذب نور نانو لوله‌های TiO_2 در ناحیه مریی یکی از راههای پیشنهادی استفاده از نانو ذرات پلاسمونیک طلاست. وقتی تعداد زیادی از الکترون‌های متحرک متعلق به نانو ذره فلزی از حالت تعادل خارج شوند پلاسمون به وجود می‌آید. به دلیل شباهت نانو ذرات فلزی و پلاسما (به خاطر تعداد مساوی الکترون‌های دارای بار منفی و هسته‌های دارای بار مثبت)، در اثر برخورد تابش الکترومغناطیس، الکترون‌های آزاد فلزی در یک فرکانس پلاسمایی خاص نسبت به یون‌های مثبت نوسان می‌کنند. فرکانس نوسان برای نانو ذرات طلا در ناحیه مرئی رخ می‌دهد و باعث به وجود آمدن طیف جذبی قوی در این ناحیه می‌گردد. با تغییر اندازه و شکل نانو ذرات، پیک پلاسمون و رنگ آن‌ها نیز تغییر می‌کند. استفاده از نانوذرات پلاسمونیک طلا بمنظور بهبود ناحیه جذب این نانوساختارها به ناحیه مریی پیشنهادی شود. و نهایتاً رتقا بازدهی فعالیت فتوکاتالیستی را خواهیم داشت.

۲- روش تهییه نمونه

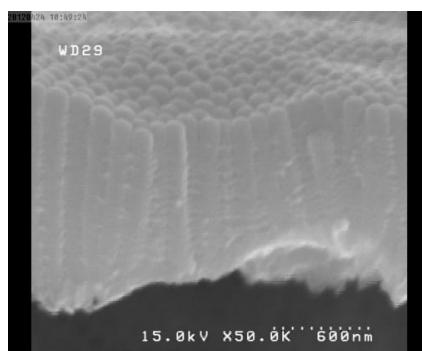
نانو لوله‌های دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش آندیزاسیون تهییه شد. در این روش دو الکترود داریم. اولی ورق نازکی از دی اکسید تیتانیوم (آند)، که در ابتدا با استفاده از دستگاه سونیکاتور چربی زدایی گردیده و به قطب مثبت متصل می‌گردد. دومین الکترود میتواند از جنس‌های مختلفی باشد مانند پلاتین، مس و گرافیت که ما در اینجا از ورق مسی استفاده کردیم. این دو الکترود در الکترولیت درون الکترولیت DI:EG به نسبت ۱۰:۹۰ شامل ۱M آمونیوم فلوراید قرار می‌گیرند. پتانسیل اعمالی برای تشکیل نانولوله‌ها ۵۰ ولت در مدت زمان ۲۰۰ دقیقه است.



شکل ۱: سلول الکتروشیمیایی برای اکسیداسیون Ti .

۱- مقدمه

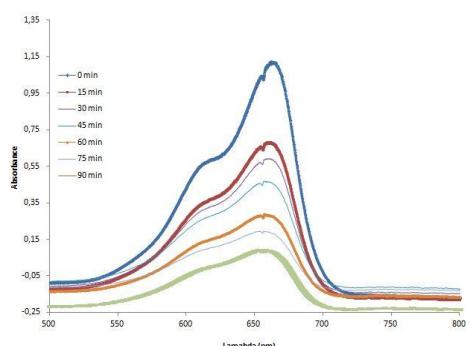
ساختار یک بعدی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم به دلیل نسبت بالای سطح به حجم (A/V) دارای خواص مفید و منحصر به فردی در مقایسه با توده آن می‌باشند. طبیعت آرایه ای دقیق این نانوساختارهای یک بعدی منظم، آنها را به مسیرهای مناسب و موثر نفوذ برای انتقال الکترون بین سطوح تبدیل کرده است. TiO_2 ، به دلیل پایداری عالی شیمیایی و فوتوشیمیایی و همچنین خواص فوتوالکتروشیمیایی خوب، همواره به عنوان گزینه ای مناسب برای ایجاد ساختار نانولوله ای اکسید تیتانیوم گرفته است [۱]. اخیرا، آرایه نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TNA) که توسط روش اکسیداسیون آندی سنتز شده اند در گستره وسیعی از کاربردها مورد استفاده قرار گرفته اند. کاربردها عبارتند از: سنسورها [۲]، الکترولیز آب [۳]، فرایندهای فتوکاتالیستی و تولید دارو از تجزیه بافت‌های آلی [۴] و دستگاه‌های فوتونیکی [۵] و غیره. نانولوله‌های اکسید تیتانیوم را تاکنون با روش‌های مختلفی از جمله سل ژل [۶]، رسوب دهی شیمیایی فاز بخار اورگانیک‌های فلزی (MOCVD) [۷] ساخته اند. اما ساخت TNA با روش اکسیداسیون آندی فلز تیتانیوم از طریق بهینه کردن pH، غلظت و ترکیب الکترولیت، پتانسیل اعمالی، زمان و دمای الکترولیت، یکواختی و کنترل پذیری بسیار بالایی در مقایسه با دیگر روش‌های مذکور دارد. اکسیداسیون آندی که در آن حل شدن شیمیایی موضعی با اکسیداسیون ناشی از اعمال میدان و واکنش‌های تجزیه رخ می‌دهد، شرایط را برای تشکیل آرایه ای از نانولوله‌های TiO_2 بصورت منظم و خودآرا به وجود می‌آورد [۸]. مطالعه‌ی دی اکسید تیتانیوم به عنوان فوتوكاتالیزور در سال ۱۹۷۲ توسط فوجیشیما و هوندا [۹]، آغاز و برای تجزیه‌ی آب بکار برد شد. بعداز آن، تحقیقات قابل توجهی از هر دو جنبه بنیادی و کاربردی بر روی فوتوكاتالیزور دی اکسید تیتانیوم انجام شد. نانولوله دی اکسید تیتانیوم یک فوتوكاتالیزور قوی برای تجزیه‌ی آلدوده‌کننده‌های اصلی در آب و هوا است اما اشکال عمده‌ی نانولوله دی اکسید تیتانیوم در استفاده‌ی غیرموثر از تابش مرئی به عنوان منبع تابش است، زیرا شکاف نواری دی اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز (۳/۲ الکترون ولت) نسبتاً بزرگ بوده بطوری‌که فقط طول موج‌های واقع در



شکل ۳: نمای عرضی نمونه TNA

۲-۳- آنالیز XRD

همانطور که در شکل ۴ نمایان است، ساختار TNA بعد از عملیات پخت به فاز کریستالی آناتیس با پیک مشخصه $(10\bar{1})$ موجود در زویه 253° تغییر فاز می‌دهد و همچنین فاز کریستالی روتابیل با پیک مشخصه $(11\bar{0})$ در زویه 274° مشاهده نمی‌شود. با توجه به تحقیقات انجام شده، فاز کریستالی روتابیل در لتهای لایه سدی حضور دارد در حالیکه خود نتو لوله‌ها در فاز کریستالی آناتیس می‌باشند. علاوه بر این پیک‌های دیگری به جز پیک‌های مربوط فاز کریستالی نانولوله‌های تیتانیا نیز در شکل ۴ مشاهده می‌شود که مربوط به زیر لایه تیتانیوم (Ti) با فاز کریستالی hcp می‌باشند.



شکل ۴: الگوی XRD نمونه TNA، پیک‌ها زیر لایه Ti، آناتیس و روتابیل به ترتیب با A.T و R نشان داده شده است.

۴- بررسی خواص نوری نمونه‌ها با استفاده از تست تجزیه متیلن بلو

فعالیت فوتوكاتالیستی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم توسط تست تجزیه متیلن بلو بررسی شد. متیلن بلو دارای یک پیک اصلی در طول موج ۶۵۵ نانومتر است. با تبلیغ نور خورشید متیلن بلو تجزیه شده و با گذشت زمان شدت جذب پیک کلکش پیدامی کند. در این تحقیق مقداری از متیلن بلو با غلظت $2\mu\text{M}$ را داخل کوت ریخته و سپس نمونه‌های تهیه شده از نتو لوله‌ای دی‌اکسیدتیتانیوم با بعد یکسان را در آن قرار می‌دهیم.

بعد از مرحله اکسیداسیون و ساخت، نمونه‌ها در دمای 500°C به مدت 80 دقیقه و با آهنگ گرم کردن نمونه $9.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در هوا پخته گردیدند. سپس بمنظور بهبود فعالیت فوتوكاتالیستی، نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم به دو روش، با استفاده از نانو ذرات پلاسمونیک طلا لایه نشانی شدند.

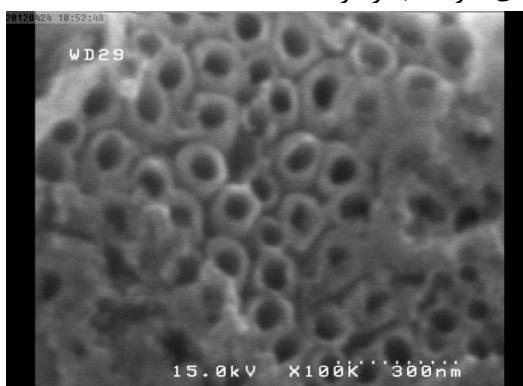
۱- روش لایه نشانی چرخشی: در این روش لایه‌ای از طلا با ضخامت 10 نانومتر بر روی نمونه‌ها لایه نشانی شد.

۲- ته نشینی رسوب: بدین منظور محلول طلا با غلظت $2 \times 10^{-3} \text{ M HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.99%) محلول سود با غلظت $8.8 \times 10^{-3} \text{ M NaOH}$ (Flakes, Fisher scientific) که هر دو در 25 میلی لیتر آب DI تهیه شدند، مخلوط گردیده که در نتیجه ما 50 میلی لیتر محلول از مخلوط فوق را خواهیم داشت. نمونه‌های ساختار TNA سریعاً در این محلول قرار داده شدند و در آون در دمای 140°C برای 1 ساعت قرار دادیم. بعد از $10-20$ ثانیه شسته و در هوا خشک گردید.

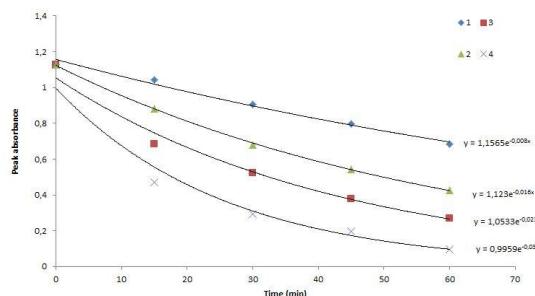
۳- بحث و نتایج

۳-۱- آنالیز SEM و بررسی مورفولوژی سطح

به منظور بررسی و مطالعه مورفولوژی و چگونگی بافت بندی سطح لایه نازک نانوساختار TNA از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. لازم به ذکر است که آنالیز SEM برای چگونگی بافت بندی نمونه‌ها بکار گرفته شده است.



شکل ۲: نمای فوکانی نمونه TNA



شکل ۷: شیب کاهش شد قله برای نمونه های مختلف با گذشت زمان.

توضیح: (۱) MB(۲) MB به همراه TNA (۳) MB به همراه TNA اصلاح شده با نانو ذرات طلا به روش لایه نشانی چرخشی (۴) MB به همراه TNA اصلاح شده با نانو ذرات طلا به روش ته نشینی رسوب.

نمونه	۱	۲	۳	۴
شیب	۰.۰۰۸	۰.۰۱۶	۰.۰۲۳	۰.۰۳۹

جدول ۱: شیب برای نمونه های مختلف.

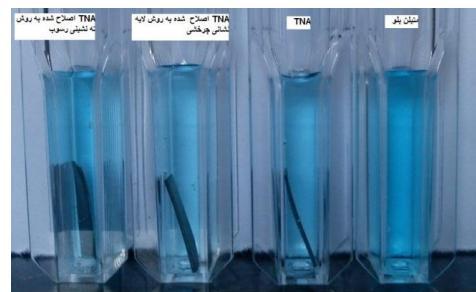
توضیح: (۱) MB(۲) MB به همراه TNA (۳) MB به همراه TNA اصلاح شده با نانو ذرات طلا به روش لایه نشانی چرخشی (۴) MB به همراه TNA اصلاح شده با نانو ذرات طلا به روش ته نشینی رسوب.

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق نانولوله های TiO_2 با استفاده از روش آندیزیلسیون تهیه و برای رسیدن به فاز آناناز دمای $500^\circ C$ پخته گردیدند سپس نمونه ها برای افزایش فعالیت فتوکاتالیستی به دروش توسط نانو ذرات طلا آلایی شده اند استفاده از این پلاسمون های جایگزینی به دلیل حساسیت در ناحیه مرئی و تأثیری که این پلاسمون ها بر جنب نور مرئی دارند م منجر به پهلو فتوکاتالیستی گردد

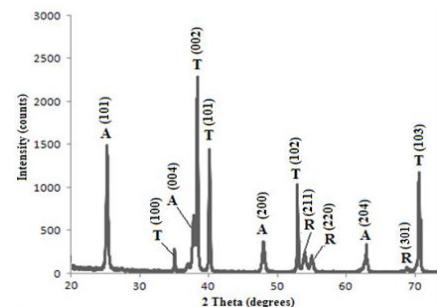
مراجع

- [1] Zhang, Z., Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi, L. Jin, 2007, *J. Electroanal. Chem.* **610**, 179.
- [2] Varghese, O. K., D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. G. Dickey, C. A. Grimes, 2003, *Adv. Mater.* **15**, 624.
- [3] Mor, G. K., K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, 2005, *Nano Lett.* **5**, 191.86.
- [4] Stein, F. S., R. Hahn , J. F. Gnichwitz, Y. Y. Song , N. K. Shrestha , A. Hirsch, P. Schmuki, 2009, *Electrochim. Commun.* **11**, 2077.
- [5] Enachi , M., M. Stevens-Kalceff , I. Tiginyanu, V. Ursaki, 2010, *Mater. Lett.* **64**, 2155.
- [6] Jung, J. H., H. Kobayashi, K. J. C. van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, 2002, *Chem. Mater.* **14**, 1445.
- [7] Zwilling, V., 1999, M. Aucouturier, E. D. Ceretti, *Electrochim. Acta* **45**, 921.
- [8] Rani, S., S. C. Roy, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, S. Kim, S. Yoriya, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, 2010, *Phys. Chem.* **12**, 2780.
- [9] Fujishima, A., K. Honda, 1972, *Nature* **238**, 37.
- [10] Chen, X., S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, 2010, *Chem. Rev.* **110**, 6503.



شکل ۵: نمونه های TNA و همچنین ساختار های اصلاح شده TNA که در محلول متیلن بلو قرار گرفته اند.

از نور خوشید بعنوان منبع نور استفاده گردید سپس هر ۱۵ دقیقه یکبار از نمونه های تبلیغ دیده توسط دستگاه UV-Vis طیف جذب تهیه شد همانطوری که در شکل ۶ مشاهده می شود با گذشت زمان شدت جذب پیک متیلن بلودر ۶۵۵ نانومتر برای نمونه های مختلف کاهش پیدا می کند



شکل ۶: طیف جذب متیلن بلو با گذشت زمان برای نمونه TNA برای نمونه های مختلف شدت قله اندازه گیری و بر حسب زمان رسم گردید همان طوری که در شکل ۷ مشاهده می شود شیب کاهش شدت قله برای نمونه های مختلف با گذشت زمان متغیر است. با اندازه گیری شیب برای نمونه های مختلف ا عدد زیر بدست آمدند که در جدول ۱ آورده شده است بنابراین نانولوله های دی اکسید تیتانیوم شیب کمتری نسبت به نانولوله های اصلاح شده با نانو ذرات طلا به روش لایه نشینی چرخشی و به همین ترتیب درای شیب کمتری نسبت به نانولوله های دارد که با نانو ذرات طلا به روش ته نشینی رسوب لایه نشانی شده اند. بررسی رفتار فتوکاتالیزوری نمونه ها به خوبی نشان دهنده افزایش ۴۴٪ رفتار فتوکاتالیستی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم برای لایه نشانی ذرات طلا به روش چرخشی و ۱۴۳٪ برای لایه نشانی به روش ته نشینی رسوبی است. علت افزایش شیب در نمونه هایی که با نانو ذرات طلا به روش ته نشینی رسوب لایه نشانی شده است جایگزیدگی بیشتر نانو ذرات طلاست و همچنین نفوذ بیشتر نانو ذرات طلا به درون نانولوله های TiO_2 می باشد که حجم بیشتری از نانولوله ها را تحت تاثیر افزایش میدان نزدیک نانو ذرات طلا قرار می گیرند استفاده از این پلاسمون های جایگزینی سطحی به دلیل حساسیت در ناحیه مرئی و تأثیری که این پلاسمون ها بر تولید الکترون حفره در TiO_2 دارند منجر به پهلو فعالیت فتوکاتالیستی می گردد