بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

# بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله 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 نانوذرات پلاسمونیک طلا بر عملکرد فوتوکاتالیستی نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم در محدوده تابشی نور خورشید مورد مطالعه قرار گرفته است. نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش آندیزاسیون سنتز شده اند. به منظور بهبود خواص فوتوکاتالیستی $TiO_2$، نانوذرات طلا به دو روش متفاوت لایه‌نشانی (چرخشی و ته نشینی رسوبی) بر روی نانو لوله ها قرار گرفته اند. بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری نمونه ها به خوبی نشان دهنده افزایش ۴۴٪ رفتار فوتوکاتالیستی نانولوله‌های 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 فوتوکاتالیستی در روش دوم بطور عمده به دلیل نفوذ نانو ذرات طلا به داخل نانولولهای $TiO_2$ می باشد که باعث می شود که حجم بیشتری از نانولوله ها تحت تاثیر افزایش میدان نزدیک نانوذرات طلا قرار گیرند. اما در حالت لایه نشانی چرخشی، نانوذرات طلا فقط بصورت یک لایه در بالای نانولوله ها قرار میگیرند و نفوذ کمی به داخل نانو لوله ها دارند. بنابراین ارتقای پلاسمونیکی در این حالت برای حجم کمتری از نانولوله اتفاق می افتد.**

کلید واژه- نانولوله دی‌اکسیدتیتانیوم، نانوذرات پلاسمونیک، آندیزاسیون، فوتوکاتالیست

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

Raheleh Saeidi,Nader Sobhkhiz 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 occure for less volume of $TiO_2$ nanotubes.

Keywords : $TiO_2$ nanotubes, Plasmonic nanoparticles, Anodization, Photocatalitic



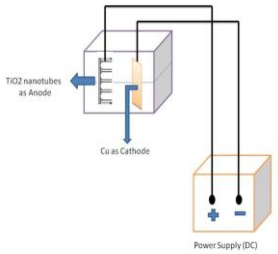
[ Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08 ]

## ۱- مقدمه

ساختار یک بعدی نانولوله های اکسید تیتانیوم به دلیل نسبت بالای سطح به حجم (A/V) دارای خواص مفید و منحصر به فردی در مقایسه با توده آن می باشند. 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 مورد استفاده قرار گرفته است [۱]. اخیرا، آرایه نانولوله های 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 فوتوکاتالیستی و تولید دارو از تجزیه بافت های آلی [۴] و دستگاه‌های فوتونیکی [۵] و غیره. نانولوله‌های اکسید تیتانیم را تاکنون با روش های مختلفی از جمله سل ژل [۶]، رسوب دهی شیمیایی فاز بخار اورگانیک های 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، یکنواختی و کنترل پذیری بسیار بالایی در مقایسه با دیگر روش های مذکور دارد. اکسیداسیون آندی که در آن حل شدن شیمیایی موضعی با اکسیداسیون ناشی از اعمال میدان و واکنش های تجزیه رخ می دهد، شرایط را برای تشکیل آرایه ای از نانولوله های $TiO_2$ بصورت منظم و خودآرا را به وجود می آورد [۸]. مطالعه‌ی دی‌اکسیدتیتانیوم به‌عنوان فوتوکاتالیزور در سال ۱۹۷۲ توسط فوجیشیما و هوندا [۹]، آغاز و برای تجزیه‌ی آب بکار برده شد. بعدازآن، تحقیقات قابل‌توجهی از هر دو جنبه‌ی بنیادی و کاربردی بر روی فوتوکاتالیزور دی‌اکسیدتیتانیوم انجام شد. نانولوله دی‌اکسیدتیتانیوم یک فوتوکاتالیزور قوی برای تجزیه‌ی آلوده‌کننده‌های اصلی در آب و هوا است اما اشکال عمده‌ی نانولوله دی‌اکسیدتیتانیوم در استفاده‌ی غیرموثر از تابش مرئی به‌عنوان منبع تابش است، زیرا شکاف نواری دی‌اکسیدتیتانیوم در فاز آناتاز( ۳/۲ الکترون ولت ) نسبتا بزرگ بوده بطوری‌که فقط طول‌موج‌های واقع در محدوده‌ی تابش فرابنفش (با طول‌موج کمتر از ۳۸۷ nm ) توسط آن قابل جذب است و می‌تواند موجب ایجاد الکترون- حفره در سطح نانولوله و در نتیجه باعث تجزیه‌ی معرف ویا آلاینده‌ی شیمیایی بشود [۱۰]. برای افزایش جذب نور نانو لوله های $TiO_2$ 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 به‌وجود می‌آید. به‌دلیل شباهت نانو ذرات فلزی و پلاسما (به خاطر تعداد مساوی الکترون‌های دارای بار منفی وهسته‌های 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 به‌وجودآمدن 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 پیشنهادمی شود. و نهایتاارتقا بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی را خواهیم داشت.

## ۲- روش تهیه نمونه

نانو لوله‌های دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش آندیزاسیون تهیه شد. در این روش دو الکترود داریم. اولی ورق نازکی از دی‌اکسیدتیتانیوم(آند)، که در ابتدا با استفاده از دستگاه سونیکاتور چربی زدایی گردیده و به قطب مثبت متصل میگردد.دومین الکترود میتواند از جنس های مختلفی باشد مانند پلاتین، مس و گرافیت که ما دراینجا از ورق مسی استفاده کردایم. این دوالکترود در الکترولیت درون الکترولیت DI:EG به نسبت۱۰:۹۰ شامل ۰.۱M آمونیوم فلوراید قرار میگیرند. پتانسیل اعمالی برای تشکیل نانولوله‌ها ۵۰ ولت در مدت زمان ۲۰۰دقیقه است.




شکل ۱: سلول الکترو شیمیایی برای اکسیداسیون Ti.



[ Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08 ]

بعد از مرحله اکسیداسیون و ساخت، نمونه ها در دمای ۵۰۰ به مدت ۸۰ دقیقه و با آهنگ گرم کردن نمونه 9.5℃ /min در هوا پخته گردیدند. سپس بمنظور بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی، نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به دو روش، با استفاده از نانو ذرات پلاسمونیک طلا لایه نشانی شدند.

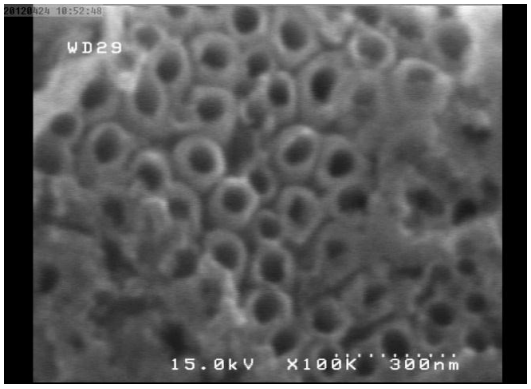
۱- روش لایه نشانی چرخشی : در این روش لایه‌ای از طلا با ضخامت ۱۰ نانومتر بر روی نمونه‌ها لایه نشانی شد.

۲- ته نشینی رسوب : بدین منظور محلول طلا با غلظت $2\times10^{-3}$ M $HAuCl_4.3H_2O$ (Alfa Aesar,99.99%) با محلول سود با غلظت $8.8\times10^{-3}$ M NaOH (Flakes, Fisher scientific) که هر دو در ۲۵ میلی لیتر آب DI تهیه شدند، مخلوط گردیده که در نتیجه ما ۵۰ میلی لیتر محلول از مخلوط فوق را خواهیم داشت. نمونه های ساختار TNA سریعا در این محلول قرار داده شدند و در آون در دمای ۱۴۰℃ برای ۱ ساعت قرار دادیم. بعد از لایه نشانی نمونه‌ها با مقدار زیادی آب DI برای ۲۰-۱۰ ثانیه شسته و در هوا خشک گردید.

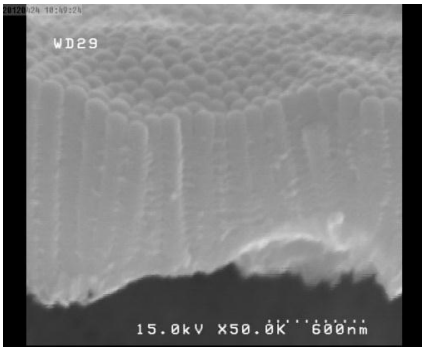
## ۳- بحث و نتایج

### ۳-۱- آنالیز SEM و بررسی مورفولوژی سطح

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



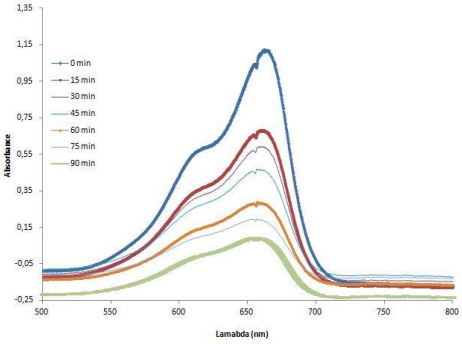

شکل ۲: نمای فوقانی نمونه TNA




شکل ۳: نمای عرضی نمونه TNA

### ۳-۲- آنالیز XRD

همانطور که در شکل ۴ نمایان است، ساختار TNA بعد از عملیات پخت به فاز کریستالی آناتیس با پیک مشخصه (۱۰۱) موجود در زاویه ۲۵/۳° تغییر فاز می دهد و همچنین فاز کریستالی روتایل با پیک مشخصه (۱۱۰) در زاویه ۲۷/۴° مشاهده نمی‌شود. با توجه به تحقیقات انجام شده، فاز کریستالی روتایل در انتهای لایه سدی حضور دارد، در حالیکه خود نانو لوله‌ها در فاز کریستالی آناتیس می‌باشند. علاوه بر این پیک‌های دیگری به جز پیک‌های مربوط فاز کریستالی نانولوله‌های تیتانیا نیزدر شکل ۴ مشاهده می شود که مربوط به زیر لایه تیتانیوم (Ti) با فاز کریستالی hcp می‌باشند.



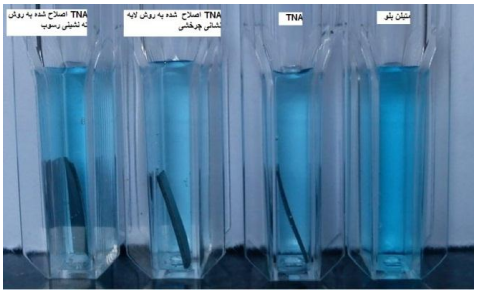

شکل ۴: الگوی XRD نمونه TNA، پیک ها زیر لایه Ti، آناتیس و روتایل به ترتیب با A،T و R نشان داده شده است.

## ۴- بررسی خواص نوری نمونه ها با استفاده از تست تجزیه متیلن بلو

فعالیت فوتوکاتالیستی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم توسط تست تجزیه‌ی متیلن بلو بررسی شد. متیلن بلو دارای یک پیک اصلی در طول موج ۶۵۵ نانومتر است. با تابش نور خورشید متیلن بلو تجزیه شده و با گذشت زمان شدت جذب پیک کاهش پیدا می‌کند. در این تحقیق مقداری از متیلن بلو با غلظت $2\mu M$ را داخل کوت ریخته و سپس نمونه‌های تهیه شده از نانو لوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با ابعاد یکسان را در آن قرار می دهیم.

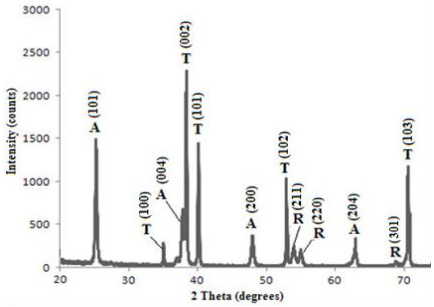


[ Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08 ]



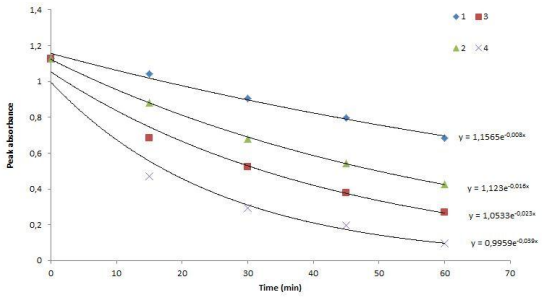

شکل ۵: نمونه های TNA و همچنین ساختار های اصلاح شده TNA که در محلول متیلن بلو قرار گرفته اند.

از نور خورشید بعنوان منبع نور استفاده گردید. سپس هر ۱۵ دقیقه یکبار از نمونه‌های تابش‌دیده، توسط دستگاه UV-Vis طیف جذبی تهیه شد. همانطوری که در شکل۶ مشاهده می‌شود با گذشت زمان شدت جذب پیک متیلن بلودر ۶۵۵ نانومتر برای نمونه های مختلف کاهش پیدا می‌کند.




شکل ۶: طیف جذب متیلن بلو با گذشت زمان برای نمونه TNA.

برای نمونه‌های مختلف شدت قله اندازه‌گیری و بر حسب زمان رسم گردید. همان‌طوری که در شکل۷ مشاهده می‌شود، شیب کاهش شدت قله برای نمونه‌های مختلف با گذشت زمان متفاوت است. با اندازه‌گیری شیب برای نمونه‌های مختلف اعداد زیر بدست آمدند که در جدول ۱ آورده شده است. بنابراین نانو لوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم شیب کمتری نسبت به نانو لوله‌های اصلاح شده با نانو ذرات طلا به روش لایه نشینی چرخشی و به همین ترتیب دارای شیب کمتری نسبت به نانولوله‌هایی دارد که با نانوذرات طلا به روش ته نشینی رسوب لایه‌نشانی شده‌اند. بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری نمونه ها به خوبی نشان دهنده افزایش ۴۴٪ رفتار فوتوکاتالیستی نانولوله‌های 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 شده‌است، جایگزیدگی بیشتر نانو ذرات طلاست و همچنین نفوذ بیشتر نانو ذرات طلا به درون نانو لوله های $TiO_2$ می باشد که حجم بیشتری از نانو لوله ها را تحت تاثیر افزایش میدان نزدیک نانو ذرات طلا قرار می گیرند. استفاده از این پلاسمون‌های جایگزیده سطحی به دلیل حساسیت در ناحیه مرئی و تأثیری که این پلاسمون‌ها بر تولید الکترون حفره در $TiO_2$ دارند، منجر به بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی می‌گردد.




شکل ۷: شیب کاهش شدت قله برای نمونه‌های 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 نمونه‌های 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- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانو لوله های $TiO_2$ با استفاده از روش آندیزاسیون تهیه وبرای رسیدن به فاز آناتاز دمای ۵۰۰°C پخته گردیدند. سپس نمونه ها برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی به دو روش توسط نانو ذرات طلا آلاییده شده اند. استفاده از این پلاسمون‌های جایگزیده به دلیل حساسیت در ناحیه مرئی و تأثیری که این پلاسمون‌ها بر جذب نور مریی دارند، می‌تواند منجر به بهبود فوتوکاتالیستی 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, *Electrochem. 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.



[ Downloaded from opsi.ir on 2025-12-08 ]