



خواص فیزیکی نانوالیاف تیتانیا سنتز شده به روش الکتروریسی و سل-ژل

چکیده

نانوالیاف تیتانیا را می‌توان به آسانی با پوشش‌دهی سل-ژل نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده و سپس فرایند کلسیناسیون برای تشکیل آناتاز و یا روتیل خالص تولید کرد. تعیین ویژگی‌های مواد اولیه با استفاده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، DRIFTS، تفرق اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی فوتوالکترون (XPS)، طیف سنجی مرئی-فرابنفش انجام می‌گیرد. میانگین قطر این نانوالیاف سرامیکی در هر دو فرم روتیل و آناتاز حدود ۲۰۰ نانومتر بود. نوار ظرفیت و آستانه‌ی جذب نوری الیاف با هم متفاوت می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی این امر است که می‌توان حصیرهای نانولیفی تیتانیا را به صورت انتخابی و برای کاربردهای مختلف تولید کرد.

مقدمه

امروزه اکسیدهای فلزی نانوساختار به دلیل پتانسیل کاربردی خود در زمینه‌های مختلف نظیر الکترونیک، فوتونیک، سنسورها و کاتالیز کردن مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. آناتاز و روتیل دو شکل متداول از تیتانیا هستند. از آنجایی که خواص نوری و الکتریکی فازهای آناتاز و روتیل با هم متفاوت است، کنترل محتوای فاز بسیار مهم می‌باشد. فاز روتیل به دلیل ضریب شکست بالا و جذب مقطعی اشعه فرابنفش در رنگ‌های با کیفیت بالا، لوازم آرایشی و جاذب‌های اشعه‌ی ماورای بنفش کاربرد دارد. از سوی دیگر، فاز آناتاز که از نظر نوری و شیمیایی فعال است در کاتالیزورها و پشتمان کاتالیزورها به کار می‌رود.

روش‌های مختلفی برای آماده‌سازی تیتانیا با ساختارهای نانو و میکرو وجود دارد نظیر فرایند سل-ژل، پیرولیز، الکتروریسی، رسوب شیمیایی فاز بخار و روش‌های هیدروترمال. در این تحقیق ما به‌طور خاص بر روی روش الکتروریسی به‌عنوان یکی از ساده‌ترین و متنوع‌ترین روش‌های تولید حصیرهای نانولیفی

سرامیکی یا پلیمری تمرکز کرده‌ایم.

در این تحقیق نانوالیاف تیتانیا به روش غوطه‌وری الیاف پلیمری الکتروریسی شده در پیش‌ماده‌ی سل-ژل تولید شدند. ویژگی‌های این الیاف با کمک SEM، TEM، DIRFTS، XRD، XPS و طیف سنجی مرئی-فرابنفش تعیین شد. تعیین خواص استحکام مکانیکی سرفصل تحقیقات آینده است.

مشاهده شد که نانوالیاف تیتانیا بسته به دمای فرایند آنیل کردن، ساختارهای کریستالی مختلفی را (آناتاز یا روتیل) تشکیل می‌دهند. ما خواص نوری و ساختار الکترونیکی دو فاز مختلف نانوالیاف تیتانیای پوشش‌دهی شده را با هم مقایسه کردیم تا مشخص شود که روش‌های سنتز ارائه شده در این تحقیق برای تولید نانوالیاف با خواص فیزیکی مختلف مناسب هستند یا خیر.

مواد اولیه و روش‌ها

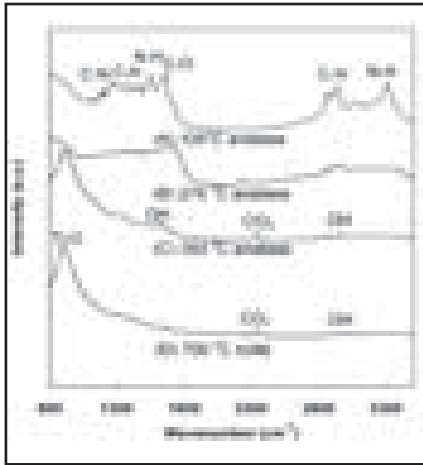
نانوالیاف تیتانیا به روش پوشش‌دهی سل-ژل از یک قالب ساخته شده از نانوالیاف الکتروریسی شده‌ی نایلون تهیه شدند. نایلون ۶

(Aldrich, MW ۴۳۲۲) در اسید فرمیک (Fisher Scientific) با نسبت ۲۰:۸۰ حل شد. با استفاده از دستگاه الکتروریسی آزمایشگاهی، حصیرهای نانولیفی از این محلول تهیه شدند. محلول پلیمری به داخل یک سرنگ پلاستیکی ۵ میلی‌لیتری که دارای یک لوله‌ی پلاستیکی در یک سمت و یک سوزن از جنس فولاد ضدزنگ در سمت دیگر است ریخته می‌شود. سوزن به یک منبع تغذیه ولتاژ بالا (Gamma High Voltage Research Inc. Ormond Beach, FL) که در ۲۰ Kv عمل می‌کند متصل است. نرخ تغذیه برای محلول نایلون ۶ با استفاده از یک سرنگ پمپ (World Precision Instruments, Sarasota, FL; SP۱۰۱۱) در مقدار ۲/۰ μl/min کنترل می‌شود. سوزن در ۱۵ سانتی‌متری بالای جمع‌کننده متصل به زمین قرار گرفته است. جمع‌کننده از جنس فویل آلومینیومی می‌باشد که به‌دور یک درام با قطر ۱۲/۵ سانتی‌متر پیچیده شده است. درام با سرعت ۱ دور در دقیقه به دور محور خود می‌چرخد.



XPS از چندین نمونه‌ی مختلف جمع‌آوری شد و تمام نمونه‌ها روند و تکثیرپذیری مشابهی از خود نشان دادند.

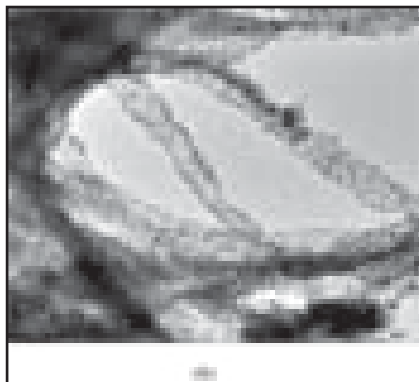
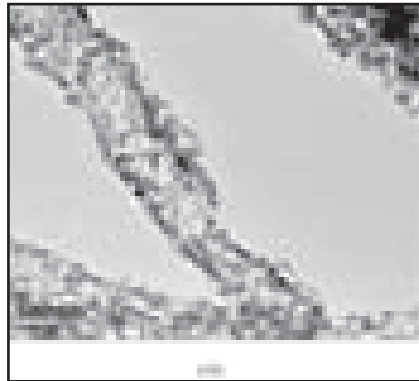
آستانه‌ی جذب نوری نانوالیاف با استفاده از طیف سنج مرئی-فرابنفش تعیین شد. طیف جذب نوری نمونه‌های تیتانیا برای محاسبه‌ی انرژی نوار ممنوعه در طول موج بین ۲۰۰-۸۰۰nm استفاده شد.



شکل ۳- طیف DRIFT نانوالیاف نایلون ۶ پوشش‌دهی شده با تیتانیا پس از حرارت‌دهی تا A) ۱۲۰°C B) ۲۷۵°C C) ۳۵۰°C و D) ۷۰۰°C.

بحث و نتایج

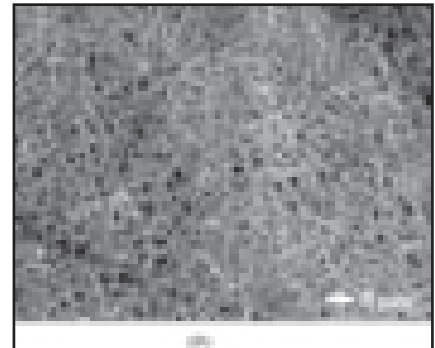
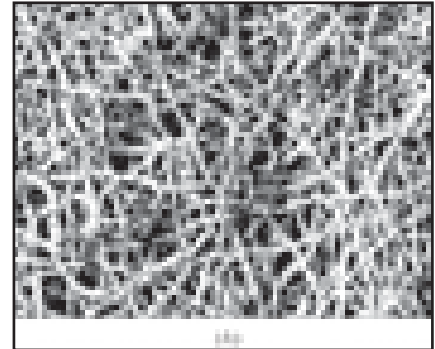
همان‌طور که در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است، مورفولوژی و قطر نانوالیاف تیتانیای پوشش‌دهی شده با سل-ژل توسط SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. تیتانیا در طول فرایند سل-ژل ته‌نشین شده و روی نانوالیاف پلیمری را می‌پوشاند. قطر نانوالیاف نایلون ۶ که با تیتانیا پوشش‌دهی شده‌اند پس از حرارت‌دهی ۱۲۰°C حدود ۲۵۰nm (شکل A) و پس از حرارت‌دهی ۳۵۰°C حدود ۲۰۰nm بود. نانوالیاف روتیل نیز پس از حرارت‌دهی ۷۰۰°C قطر مشابهی داشتند. کاهش قطر الیاف در دمای بالاتر به علت از بین رفتن حلال و هیدروکربن‌ها و تجزیه‌ی الیاف نایلون می‌باشد. تصاویر TEM در شکل ۲ نشان می‌دهد که مورفولوژی سطح الیاف به دلیل دانه‌های کریستالی تیتانیا نامنظم است.



شکل ۲- تصاویر TEM از الیاف تیتانیا کلسینه شده در ۷۰۰°C. در شکل (A) می‌توان دانه‌های کریستالی مجزا را به وضوح بر روی سطح الیاف مشاهده کرد. از روی تصاویر TEM نمی‌توان تشخیص داد که الیاف توخالی هستند یا خیر. در شکل (B) که با بزرگ‌نمایی کمتری نسبت به شکل (A) گرفته شده است نیز می‌توان کریستال‌ها را مشاهده کرد. به نظر می‌رسد مورفولوژی سطحی الیاف به علت ساختار گرانولی خشن و ناهموار است.

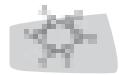
مورفولوژی نانوالیاف مذکور با استفاده از SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. طیف ارتعاشی نیز با استفاده از DRIFTS بررسی شد. فاز کریستالی الیاف تیتانیا نیز از طریق تفرق اشعه ایکس تعیین گشت. خواص شیمیایی نانوالیاف تیتانیا توسط طیف سنجی فوتوالکترون بررسی شد. فشار پایه در اتاق آنالیز کمتر از 1×10^{-10} mbar بود.

سیستم طیف سنجی فوتوالکترون یا XPS مجهز به یک منبع اشعه‌ی ایکس، (۱۲۵۳/۶۷) Mg Ka و (۱۴۸۶/۶۷) Al Ka و آنالیزور نیمکره‌ای متحدالمرکز (CHA) می‌باشد. داده‌های

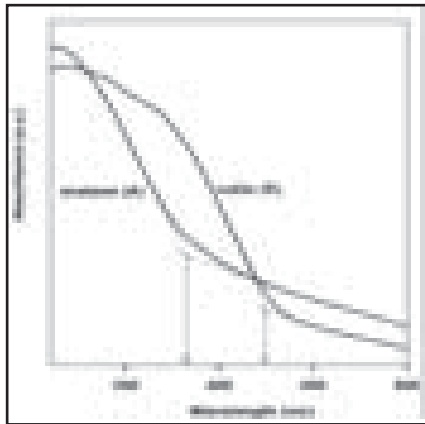


شکل ۱- تصاویر SEM از (A) الیاف نایلون پوشش‌دهی شده با سل ژل و کلسینه شده در دمای ۱۲۰°C و (B) کلسینه شده در دمای ۳۵۰°C. قطر الیاف نایلون پس از حرارت‌دهی تا ۳۵۰°C از ۲۵۰nm به ۲۰۰nm می‌رسد.

به منظور جمع کردن تیتانیا بر روی سطح نانوالیاف نایلون ۶، حصارهای لیفی در محلول سل-ژل غوطه‌ور شدند. این محلول شامل ۱۴۴ml آب مقطر، ۲۰ml اسید نیتریک ۵مولار (Fisher Scientific) و ۱۰ml ایزوپروپیل الکل (Fisher Scientific) و ۲ml تیتانیوم ایزوپروپوکسید می‌باشد. برای تشکیل آناناز از تیتانیا، نانوالیاف غوطه‌ور شده با نرخ ۵°C/min از دمای ۶۰°C تا ۹۵°C حرارت دهی شدند و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۹۵°C قرار گرفتند تا زمانی که محلول به رنگ شیری درآمد. برای تشکیل فرم روتیل نیز نانوالیاف نایلون پوشش‌دهی شده با نرخ ۵°C/min از دمای اتاق به ۶۰°C رسیدند و به مدت ۳ تا ۴ ساعت در این دما نگاه‌داشته شدند تا رنگ محلول شیری شد. حرارت‌دهی منجر به رشد نانوذرات تیتانیا بر روی سطح الیاف می‌شود. نانوالیاف پوشش‌دهی شده با تیتانیا از محلول خارج شده و برای زدودن بقایای آلوکسید چندین بار با متانول مورد شستشو قرار گرفتند. سپس نانوالیاف برای تشکیل آناناز و روتیل به ترتیب تا دمای ۳۵۰°C تا ۷۰۰°C حرارت‌دهی شدند.



تحقیقات گروه Rossi بر روی آلیاژ نیکل با استفاده از طیفسنجی فوتوالکترون نیز نشان داده شده است. آن‌ها تشخیص دادند که انرژی اتصال در سطوح هسته‌ای نیکل تحت تاثیر ساختارهای بلوری مختلف نبوده است، اما سطوح ظرفیت با تغییر فاز تغییر می‌کند.



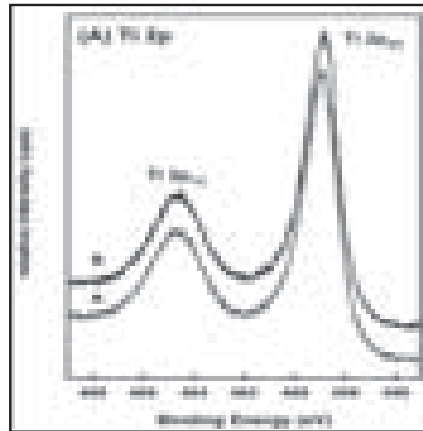
شکل ۶- طیف جذب UV از نانوالیاف تیتانیای آناتاز (A)، و روتیل (R)

در شکل ۵B، دو منحنی بالایی نشان‌دهنده اطلاعات مربوط به طیف‌سنجی فوتوالکترون از روتیل و آناتاز می‌باشد و منحنی پایینی نیز نشان می‌دهد که فرم آناتاز نسبت به روتیل دارای دانسیته‌ی حالت بالاتر و پیوندهای کوالانسی کمتری می‌باشد.

تفاوت بین ساختار الکترونی در نزدیکی تراز فرمی تفاوت بین دو فاز مختلف تیتانیا را نشان می‌دهد که طیف جذب فرابنفش-مرئی در شکل ۶ نیز آن را تایید می‌کند. بر اساس داده‌های به‌دست‌آمده، آناتاز دارای انرژی نوار ممنوعه‌ی ۳/۲ eV و روتیل دارای نوار ممنوعه‌ی ۳/۰ eV می‌باشد که به ترتیب با طول موج تقریبی ۳۸۵ nm و ۴۲۰ nm متناظر می‌باشند. این انرژی‌ها از رابطه‌ی انرژی فوتون و فرکانس (c/λ) به‌دست‌آمد: $E = hc/\lambda$ که در این رابطه h ثابت پلانک (6.626×10^{-34} Js)، c سرعت نور (۲/۹۹۸ × ۱۰^۸ m/s) و λ طول موج نور است. انرژی‌های محاسبه شده با اطلاعات حاصل از فرم‌های دیگر مواد اولیه‌ی تیتانیوم سازگاری دارد.

نتیجه‌گیری

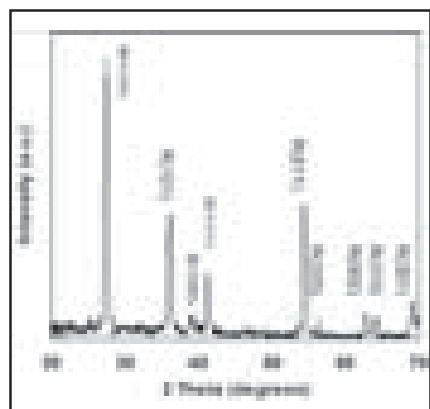
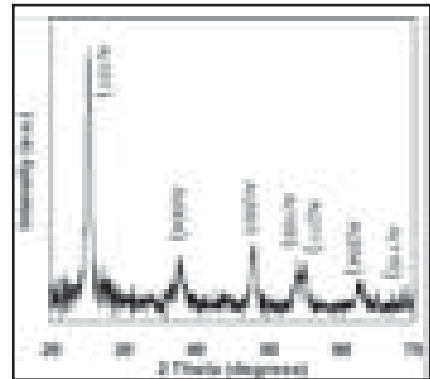
نانوالیاف تیتانیا با قطر ۲۰۰ nm به‌روش الکترورسی نانوالیاف نایلون پوشش‌دهی شده با سل-ژل و سپس کلسیناسیون تولید شدند. نتایج XRD نشان می‌دهد که فاز کریستالی چه در آناتاز و چه در روتیل به روش حرارت‌دهی بستگی دارد. داده‌های مربوط به انتشار فوتوالکترونی نشان می‌دهد که همان‌طور که ساختمان کریستالی تیتانیا بر ساختار الکترونی نوار ظرفیت تاثیر می‌گذارد، بر ساختار هسته‌ای آن تاثیر ندارد. طیف جذب نوری نشان‌دهنده‌ی تفاوت نوار ممنوعه در



شکل ۵- طیف XPS با قدرت تفکیک بالا از منطقه‌ی (Ti 2p) نوار ظرفیت (B) مقایسه‌ی روتیل و آناتاز (آناتاز = A، روتیل = R؛ تفریق شدت XPS روتیل از آناتاز = A-R).

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است برای تعیین ساختار بلوری نانوالیاف از اشعه‌ی ایکس با زاویه‌ی تفرق باز استفاده می‌شود. زمانی که نرخ حرارت‌دهی بالاست (۵°C/min)، پس از کلسیناسیون در ۳۵۰°C فرم آناتاز تیتانیا تشکیل می‌شود. مشاهده شده است که تمام ویژگی‌های مشاهده شده در ۲۵/۳۹، ۳۸/۱۱، ۴۸/۴۷، ۵۴/۵، ۵۵/۰۱، ۶۲/۵، ۶۸/۵، ۷۵/۵ در الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس با شاخص‌های میلر (۱۱۶)، (۲۰۴)، (۲۱۱)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۰۰۴)، (۱۰۱) برای فرم آناتاز سازگاری دارد. از سوی دیگر زمانی که محلول به آرامی حرارت‌دهی می‌شود (۰/۵°C/min) و کلسیناسیون در دمای ۷۰۰°C انجام می‌شود، فرم روتیل تیتانیا تشکیل می‌گردد (شکل ۵B). شاخص‌های (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۲۰)، (۱۱۱)، (۲۱۱)، (۲۱۰)، (۰۰۲)، (۳۱۰)، (۳۰۱) را می‌توان به ساختار کریستالی روتیل با پارامترهای شبکه $a = 0.4566 \text{ nm}$ و $c = 0.295 \text{ nm}$ نسبت داد. ساختار کریستالی نانوالیاف را می‌توان با تغییر نرخ حرارت‌دهی و درجه حرارت تغییر داد و خواص مورد نظر را از همان ماده‌ی اولیه به‌دست آورد.

اطلاعات حاصل از طیف‌سنجی فوتوالکترون با قدرت تفکیک پذیری بالا مربوط به Ti 2p در نوار ظرفیت به مقایسه‌ی فرم روتیل و آناتاز به ترتیب در شکل‌های ۵A و ۵B می‌پردازد. همان‌طور که در شکل ۵A مشخص است در هر دو فاز روتیل و آناتاز پیک‌های قرینه‌ی Ti 2p را می‌توان در ۴۵۹ eV و ۴۶۵ eV مشاهده کرد. موقعیت‌های پیک‌ی مشابه برای هر دو فرم نانوالیاف نشان می‌دهد که انرژی اتصال در سطح هسته‌ای تیتانیوم بر روی سطح چندان به ساختار بلوری آن بستگی ندارد. البته همان‌طور که در شکل ۵B نشان داده شده است ساختار الکترونی نوار ظرفیت تحت تاثیر ساختار بود. ارتباط نشان داده شده بین ساختار و نوار ظرفیت در این تحقیق در



شکل ۴- طیف XRD از نانوالیاف (A) آناتاز کلسینه شده در ۳۵۰°C (B) الیاف روتیل کلسینه شده در ۷۰۰°C (آناتاز = A، روتیل = R)

برای بررسی خواص شیمیایی نانوالیاف سنتز شده از DRIFT استفاده می‌شود که طیف آن در شکل ۳ نشان داده شده است. در منحنی A و B در شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد که الیاف پوشش‌دهی شده پس از حرارت‌دهی و رسیدن به دمای ۱۲۰°C و ۲۷۵°C، همچنان دارای جذب IR بالایی هستند که این به ارتعاشات نایلون ۶ مربوط می‌شود. منحنی C در شکل ۳ مشخص می‌کند که ارتعاشات Ti-O در محدوده‌ی ۹۰۰ cm⁻¹ بیشتر است که نشان می‌دهد که پس از کلسیناسیون این الیاف در ۳۵۰°C، پیرولیز نایلون رخ می‌دهد و فاز آناتاز تشکیل می‌شود. علاوه بر آن شکل‌گیری یک جزء جدا شده از دی‌اکسید کربن در محدوده‌ی ۲۳۴۰ cm⁻¹ واضح است. در این طیف نوارهای جذب در ۳۰۰۰ cm⁻¹ و ۱۶۳۶ cm⁻¹ نشان‌دهنده‌ی حضور گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد.

نانوالیاف روتیل (شکل ۳ منحنی D) دارای DRIFT بسیار نزدیکی با فرم آناتاز می‌باشند.