# تشکیل ذرات تیتانیوم دی اکسید در نانوالیاف PAN حاوی تیتانیوم ایزوپروپکسید در مرحله فعال‌سازی

فهیمه مهرپویا[۱]، حسین توانایی[۲]، محمد مرشد[۲]، مهران غیاثی[۳]

**چکیده:**
**تولید ذرات تیتانیوم دی‌اکسید با ابعاد نانو با استفاده از فرآیندهای هیدرولیز و تراکم آلکوکسیدهای تیتانیوم ممکن است. تیتانیوم ایزوپروپکسید یکی از پرکاربردترین پیش‌ماده‌ها برای تولید تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد. در این پروژه نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به روش تشکیل درجا در نانوالیاف فعال تولید شدند. در فرآیند تشکیل درجا، ذرات اکسید فلزی با استفاده از پیش‌ماده فلزی در یک بستر پلیمری تولید می‌شوند. از مزایای این روش می‌توان به امکان کسب درصدهای بالاتر ذرات تیتانیوم دی‌اکسید در نانوالیاف کامپوزیتی کربن فعال علی‌رغم عدم تجمع نانوذرات اشاره نمود. خواص نانوالیاف کربن فعال حاوی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، مانند مرفولوژی سطح، شاخص بلوری، اندازه بلور، نسبت فرم آناتاز به روتایل، اندازه و تجمع نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیف پراش پرتو ایکس و آنالیز عنصری روبش پراش الکترون مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.**

## مقدمه

تیتانیوم دی‌اکسید ($TiO_2$) یکی از پرکاربردترین فوتوکاتالیست‌ها است که مزایای بسیاری مانند پایداری شیمیایی، قیمت ارزان و در دسترس بودن را داراست. برای افزایش بازده فوتوکاتالیستی این ماده می‌توان آن را با حامل‌های غیرفعال از نظر شیمیایی و متخلخل مانند کربن فعال همراه نمود. تاکنون تحقیقات زیادی برای به‌کارگیری کربن فعال به عنوان بستر فوتوکاتالیست‌های بر پایه تیتانیوم دی‌اکسید صورت پذیرفته است. بستر کربن فعال از طریق افزایش سطح مخصوص، به بهبود خواص فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید کمک می‌کند [۱]. نانوالیاف کربن فعال به عنوان یک حامل کاتالیستی برای ذرات تیتانیوم دی‌اکسید مورد استفاده قرار می‌گیرند. تا به حال در اکثر روش‌هایی که برای تولید نانوالیاف کربن فعال حاوی ذرات فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید به کار گرفته شده‌اند پودر تیتانیوم دی‌اکسید به صورت مستقیم به محلول پلیمری اضافه شده است [۲-۳]. این امر دو مشکل عمده را به همراه داشته است، از یک سو امکان اضافه نمودن درصدهای بالاتر تیتانیوم دی‌اکسید به محلول الکتروریسی امکانپذیر نمی‌باشد چون غلظت‌های بالا مشکلاتی مانند گرفتگی سوزن را به همراه دارد. از سوی دیگر حصول توزیع یکنواخت ذرات تیتانیوم دی‌اکسید در بسترهایی مثل نانوالیاف با مشکل روبرو می‌باشد. هدف از انجام این تحقیق افزایش یکنواختی توزیع و افزایش مقدار نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تولید شده در نانوالیاف کربن فعال با استفاده از هیدرولیز و کندانسه شدن تیتانیوم ایزوپروپکسید [۴] در حین عملیات حرارتی، می‌باشد که بهبود خواص فوتوکاتالیستی و کاتالیستی ذرات تیتانیوم دی‌اکسید را دربرخواهد داشت.

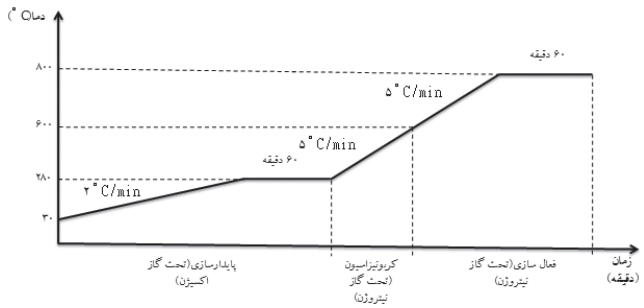
## روش تحقیق

### مواد مصرفی

پلی اکریلونیتریل (PAN)، تیتانیوم ایزوپروپکسید (TTPP)، دی متیل فرمامید (DMF)، اتانول خشک (Ft)، گاز اکسیژن و نیتروژن آزمایشگاهی.

### انجام آزمایشات

ابتدا محلول‌هایی مرکب از پلی‌اکریلونیتریل و N، N– دی متیل فرمامید (DMF) تهیه گردید. سپس محلول دومی متشکل از N، N– دی متیل فرمامید، اتانول و تیتانیوم ایزوپروپکسید آماده شد و در مرحله بعد محلول دوم به صورت قطره قطره به محلول اول افزوده شده و محلول حاصله به مدت یک ساعت در ۶۰ درجه به کمک همزن مغناطیسی مرتباً بهم زده شد. در این مدت محلول زرد شفافی حاصل گردید. پس از آماده‌سازی محلول نهایی (دارای ۹٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید)، فرآیند الکتروریسی به کمک سرنگ یک میلی‌لیتری و با شرایط سرعت تغذیه‌ی ۰/۲ ml/h و فاصله‌ی نوک سوزن – درام جمع‌کننده ۱۵ سانتی‌متر، ولتاژ ۲۰ کیلوولت و مدت زمان ۳ ساعت، بر روی فوم پلی اورتانی پوشش داده شده با کربن فعال، انجام شد. نمونه‌های حاصله پس از الکتروریسی از فوم جدا گردیده و فرآیندهای پایدارسازی، کربونیزه کردن و فعال‌سازی بر روی نمونه‌ها درون کوره اتمسفری تیوپی تحت گاز نیتروژن مطابق با شکل ۱ انجام شد. در ادامه ویژگی‌های نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ SEM و FESEM و طیف‌های EDS و XRD مورد بررسی قرار گرفت.

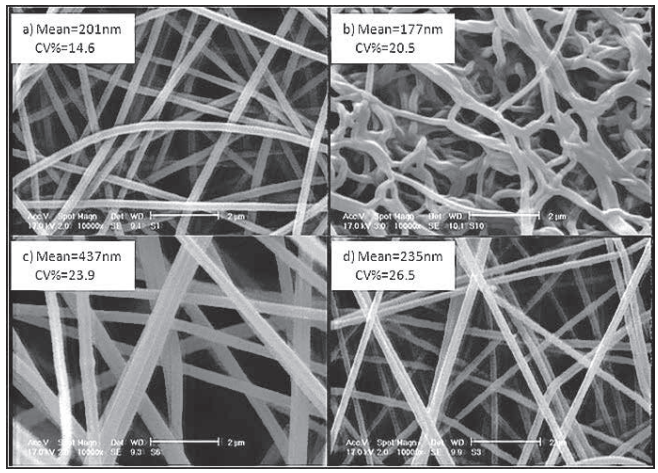



**شکل ۱. نمودار دما/زمان فرآیندهای پایدارسازی، کربونیزاسیون و فعال‌سازی نانوالیاف کامپوزیتی**

## نتایج و بحث

### تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پلی اکریلونیتریل خالص و نمونه تهیه شده از محلول حاوی ۷٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید را قبل و بعد از فعال‌سازی نشان می‌دهد.

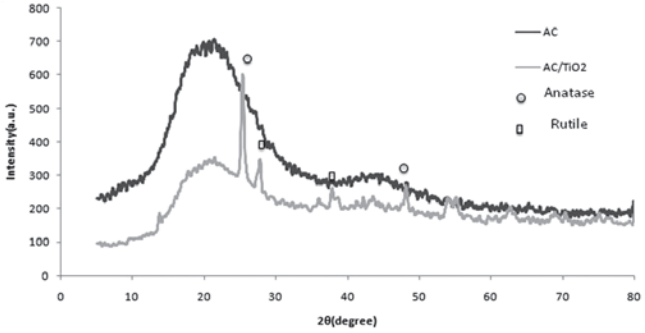



**شکل ۲. تصاویر SEM نانوالیاف پلی اکریلونیتریل خالص، و نانوالیاف حاوی ۷٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید**

همچنین در جدول ۱ میانگین قطر نانوالیاف به همراه ضریب تغییرات آنها قبل و بعد از فعال‌سازی و همچنین گرانروی محلول‌ها ارائه شده است. همان طور که در شکل ۲ و جدول ۱ دیده می‌شود با افزوده شدن تیتانیوم ایزوپروپکسید به محلول الکتروریسی، میانگین قطر نانوالیاف افزایش یافته است که این امر به افزایش گرانروی محلول با افزایش درصد تیتانیوم ایزوپروپکسید در ارتباط می‌باشد. لازم به ذکر است افزایش گرانروی محلول پلیمری منجر به افزایش نیروی ویسکوالاستیک و مقاومت محلول در برابر ازدیاد طول می‌شود و در نتیجه قطر نانوالیاف افزایش می‌یابد. در رابطه با علت کاهش قطر نانوالیاف پس از فعال‌سازی می‌توان گفت که عناصر غیرکربنی پس از پیرولیز نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل حاوی نانوذرات اکسید فلزی طی فرآیندهای کربونیزاسیون و فعال‌سازی، پیش‌ماده را ترک می‌کنند. با خروج عناصر غیرکربنی از نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل حاوی نانوذرات اکسید فلزی، یک جمع‌شدگی در نانوالیاف رخ می‌دهد.

### مطالعه طیف پراش پرتو X

شکل ۳ نمایانگر طیف پراش پرتو X نانوالیاف کربن فعال خالص و نانوالیاف فعال




**شکل ۳. طیف پراش پرتو X نانوالیاف کربن فعال خالص و نانوالیاف فعال شده تهیه شده از محلول حاوی ۷٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید**

تیتانیوم دی‌اکسید دارای چهار ساختار کریستالی شناخته شده است که پایدارترین آن‌ها روتایل و بعد از آن آناتاز می‌باشد. در طیف پراش اشعه X تیتانیوم دی‌اکسید، پیک‌های شاخص فرم روتایل به ترتیب اهمیت در زوایای $2\theta$ برابر با ۲۷ و ۳۶ درجه ظاهر می‌شوند که به ترتیب به صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۱۰۱) ربط داده می‌شوند. پیک‌های شاخص فرم آناتاز به ترتیب اهمیت در زوایای $2\theta$ برابر با ۲۵ و ۴۸ درجه دیده می‌شوند که به صفحات کریستالی (۱۰۱) و (۲۰۰) مربوط می‌باشند [۵]. همانطور که شکل ۳ نشان می‌دهد.

نانوالیاف کربن فعال تولیدی حاوی تیتانیوم دی‌اکسید از درصد بسیار بالایی از آناتاز برخوردارند که با توجه به اینکه خواص کاتالیستی و فوتوکاتالیستی مورد انتظار از تیتانیوم دی‌اکسید عموماً مربوط به فار آناتاز هستند، می‌توان گفت از مزایای روش تولیدی ارائه شده در این تحقیق می‌باشد. لازم به ذکر است از مقایسه‌ی طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌ها که در شکل ۳ فقط طیف مربوط به دو نمونه ارائه شده است می‌توان نتیجه گرفت با افزایش غلظت تیتانیوم ایزوپروپکسید در محلول الکتروریسی، مقدار تیتانیوم دی‌اکسید بلورین افزایش می‌یابد که شاخص بلوری و اندازه بلور (به ترتیب اندازه‌گیری شده بر اساس رابطه ۱ و ۲ (رابطه شرر)) برای نمونه تهیه شده از محلول حاوی ۷٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید به ترتیب برابر ۲۶/۳۸٪ و ۸/۷۳ nm می‌باشند.

رابطه ۱- شاخص بلوری (درصد)

$$X\% = [A_C/(A_C+A_A)] \times 100$$

X= مساحت ناحیه آمورف،

AA= مساحت ناحیه بلوری و

AC= نسبت بلوری.

**جدول ۱. میانگین قطر و ضریب تغییرات نانوالیاف پلی اکریلونیتریل ۱۰۰٪ و حاوی ترکیب تیتانیومی قبل و بعد از فعال‌سازی**

| نمونه | ضریب تغییرات نانوالیاف بعد از فعال‌سازی (٪) | میانگین قطر نانوالیاف بعد از فعال‌سازی (nm) | ضریب تغییرات نانوالیاف الکتروریسی شده (٪) | میانگین قطر نانوالیاف الکتروریسی شده (nm) |
|---|---|---|---|---|
| ۱۲٪PAN | ۲۰/۴۹ | ۱۷۷/۳۶ | ۱۴/۶۱ | ۲۰۱/۵۱ |
| ۱۲٪PAN-۵٪TTPP | ۱۵/۳۴ | ۱۸۳/۸۱ | ۱۶/۳۰ | ۲۵۱/۲۳ |
| ۱۲٪PAN-۷٪TTPP | ۳۶/۴۸ | ۲۳۵/۱۶ | ۲۳/۹۱ | ۴۳۷/۷۳ |
| ۱۲٪PAN-۹٪TTPP | ۲۰/۴۸ | ۲۴۴/۰۰ | ۱۷/۷۶ | ۴۷۵/۴۰ |

رابطه ۲- رابطه شرر

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

t= اندازه بلور،

K= ۰/۸۹،

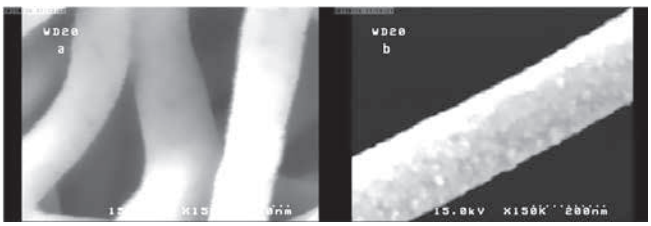
λ= طول موج اشعه‌ی ایکس (که برای پرتوی تابش Cuka برابر با ۱/۵۴۰۵ Å است)،

θ= زاویه‌ی براگ و

β= عرض پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم.

**بررسی مرفولوژی نانوالیاف کربن فعال حاوی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید (تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی)**

برای بررسی نحوه توزیع نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید در طول نانوالیاف کربن فعال و مطالعه دقیق‌تر مرفولوژی این نانوالیاف از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوالیاف کربن فعال خالص و حاوی تیتانیوم‌دی‌اکسید تهیه شده از محلول حاوی ۷٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید در شکل ۴ ارائه شده‌اند.




**شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوالیاف کربن فعال خالص و حاوی تیتانیوم‌دی‌اکسید تهیه شده از محلول حاوی ۷٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید.**

همانطور که در تصویر مربوط به نانوالیاف کربن فعال خالص دیده می‌شود، الیاف دارای سطحی نسبتاً صاف همراه با ترک‌های موضعی می‌باشند. اما در مورد نانوالیاف کربن فعال حاوی تیتانیوم‌دی‌اکسید به نظر می‌رسد ذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید بر روی سطح نانوالیاف قابل مشاهده هستند. همانطور که در تصاویر الکترونی روبشی نشر میدانی نانوالیاف کربن فعال حاوی تیتانیوم‌دی‌اکسید مشاهده می‌شود، تجمع نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید بر روی سطح نانوالیاف رخ نداده است و نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید به صورت یکنواخت در سطح نانوالیاف پخش شده‌اند. پخش یکنواخت ذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید در بستر نانوالیاف کربنی را می‌توان به عنوان برتری روش تولید درجا نانوذرات در مقابل روش مخلوط نمودن ذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید به محلول پلیمری در نظر گرفت.

**آنالیز عنصری نانوالیاف کربن فعال حاوی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید**

نمودارهای نتایج آنالیز عنصری نانوالیاف کربن فعال خالص و حاوی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید تهیه شده از محلول حاوی ۷٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید که با استفاده از دستگاه EDS تهیه شده است، در شکل ۵ ارائه شده است.

همانطور که از شکل ۵ برداشت می‌شود نتایج آنالیز عنصری نمونه‌ها نیز حضور عنصر تیتانیوم را تصدیق می‌کنند. همچنین افزایش درصد وزنی و اتمی عنصر تیتانیوم پس از اتمام فرآیند فعال‌سازی را می‌توان به حذف کامل موادی با دمای جوش پایین مانند آب، اتانول و دی‌متیل فرمامید و عناصر غیرکربنی نسبت داد.

**نتیجه‌گیری**

۱- روش تولید درجا، در بستر قرار دادن درصدهای بالایی از نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید در نانوالیاف کربن فعال را امکان‌پذیر می‌سازد.

۲- نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید بر روی سطح نانوالیاف کربن فعال از توزیع یکنواختی برخوردارند.

۳- افزایش غلظت تیتانیوم ایزوپروپکسید، موجب افزایش قطر نانوالیاف کامپوزیتی الکتروریسی شده می‌شوند. همچنین اعمال فرآیندهای پایدارسازی، کربونیزاسیون و فعال‌سازی به کاهش میانگین قطر نانوالیاف می‌انجامد.

**پی‌نوشت**

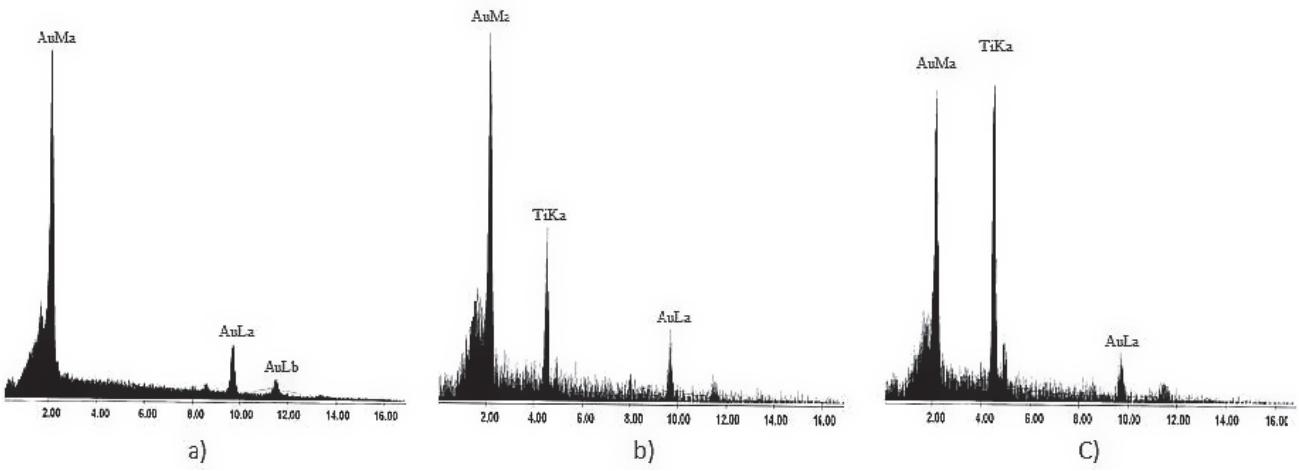
۱. دانشجوی کارشناسی ارشد – دانشکده نساجی – دانشگاه صنعتی اصفهان – اصفهان*

۲. استاد – دانشکده نساجی – دانشگاه صنعتی اصفهان – اصفهان

۳. استاد – دانشکده شیمی – دانشگاه صنعتی اصفهان – اصفهان

*f.mehrpoua@tx.iut.ac.ir

**منابع در دفتر مجله موجود است.**




**شکل ۵- نمودار EDS، a) نانوالیاف کربن فعال خالص، b و c) نانوالیاف تهیه شده از محلول حاوی ۷٪ تیتانیوم ایزوپروپکسید به ترتیب قبل و بعد از فعال‌سازی**