نانوذرات TiO_2 تحت پلاسمای هیدروژن

مشهدبانی، مائده[۱]؛ محمدی زاده، محمدرضا[۱]؛ عبدی، یاسر[۲]

[۱] آزمایشگاه پژوهشی ابررسانایی، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

[۲] آزمایشگاه تحقیقاتی نانو فیزیک، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده

در این بررسی از پودرهای TiO_2-P25 استفاده شد. برای ایجاد نقص در شبکه دی‌اکسید تیتانیوم از روش پلاسمای هیدروژن DC در زمان‌ها و دماهای متفاوت استفاده کردیم. نتایج آنالیز XRD تغییر قابل ملاحظه‌ای در درصد فازهای آناتیس و روتایل، بعد از هیدروژن‌دهی نشان نمی‌دهد. بررسی‌های خاصیت فوتوکاتالیستی هیچ تغییری را برای نمونه‌های با زمان هیدروژن‌دهی بالاتر از ۴۰ دقیقه نشان نمی‌دهد. نتایج آنالیز فوتولومینسنس (PL) نشان داد نمونه‌هایی که در دمای $T=350^{o}\,C$ هیدروژن دهی شدند، بیشترین مقدار نقص‌های سطحی را نشان دادند.

Hydrogen treatment in TiO_2 nanoparticles by DC plasma

M. Mashhadbani[1], M.R. Mohammadizadeh[1], Y. Abdi[2]

[1] Superconductivity Research Laboratory (SRL), Department of Physics, University of Tehran, North Kargar Ave., Tehran

[2] Nano-physics Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran, North Kargar Ave., Tehran

Abstract

In this work structural defects were created in P25-TiO_2 nanoparticles using hydrogen DC plasma treatment in different temperatures and time intervals. X-Ray diffraction measurements show that the structure of TiO_2 remains unchanged after hydrogenation. No more change was observed in the photocatalytic activity of the samples with plasma time interval more than 40 min. Photoluminescence analysis shows the sample prepared at 350°C has a large amount of defects created by plasma treatment.

PACS NO. 61.10, 60.00,, 70.00, 78.55

مقدمه:

TiO_2 یک ماده فوتوکاتالیست است که به خاطر پایداری شیمیایی، غیر سمی بودن، قیمت ارزان و سازگاری با محیط زیست، کاربردهای زیادی دارد. یکی از کاربردهای مهم TiO_2، خاصیت فوتوکالیستی این ماده است. TiO_2 به خاطر اندازه گاف انرژی زیاد (حدود ۳/۲eV برای آناتیس) درصد خیلی کمی از نور خورشید را جذب می‌کند. یکی از راه‌های بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی ایجاد نقص در شبکه TiO_2 است [۱]. این کار قبلاًبه صورت نظری و تجربی در لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم [۲] مورد بررسی قرار گرفته است. در این مقاله اثر کاهش TiO_2 توسط هیدروژن با استفاده از روش پلاسمای هیدروژن DC بهبود یافته بر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بررسی شده است. برای

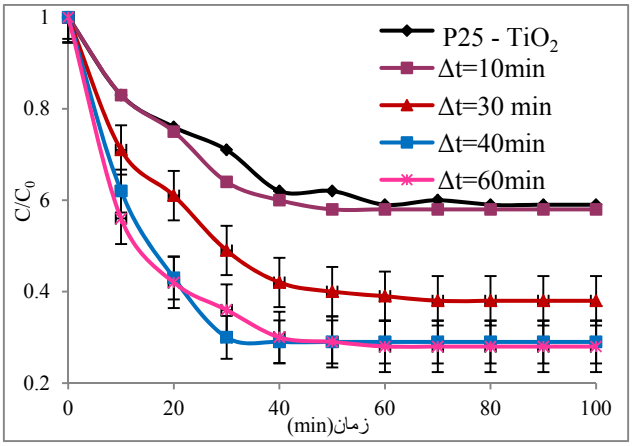
Hydrogen treatment از دستگاه DC plasma و برای تشخیص نقص های شبکه ای از آنالیز PL استفاده کردیم.

شرح آزمایش:

از پودرهای P25-TiO_2 به عنوان ماده اولیه استفاده شد. هیدروژن دهی در یک دستگاه DC plasma با خلأ حدود 2×10^{-2} torr و نرخ جریان هیدروژن ۰/۲ litr/min انجام شد. جریان اعمالی در حدود ۴۰ mA و ولتاژ اعمالی در حدود ۱۰۰ V است. پودرهای TiO_2 تحت دما و زمانهای مختلف تحت هیدروژن قرار گرفتند. نمونه‌ها با زمانهای ۱۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه در دمای ثابت ۳۵۰°C و همچنین سه نمونه هم در زمان ثابت ۴۰ دقیقه در دماهای متفاوت ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰° C تحت پلاسمای هیدروژن قرار گرفتند. بعد از اتمام زمان هیدروژن دهی تغییر رنگی از سفید به قهوه‌ای مشاهده شد. تغییر رنگ TiO_2 به خاطر نقص‌های اکسیژن در شبکه است [۳]. برای تعیین ساختار ماده از آنالیز XRD استفاده شد. تابش به کار رفته CuKα در ۳۰ mA و ۴۰ kV است. زاویه 2θ بین ۱۰ تا ۶۰درجه بود. برای آزمون فوتوکاتالیستی از تجزیه محلول متیلن بلو استفاده شد. منبع تابشی نور فرابنفش لامپ بخار جیوه بوده و شدت تابشی برابر ۲/۵ mW/cm^2 است. برای تعیین وجود نقصهای شبکه ای از آنالیز Photoluminescent spectroscopy (Avantes Light Source LED 380 nm) استفاده کردیم.

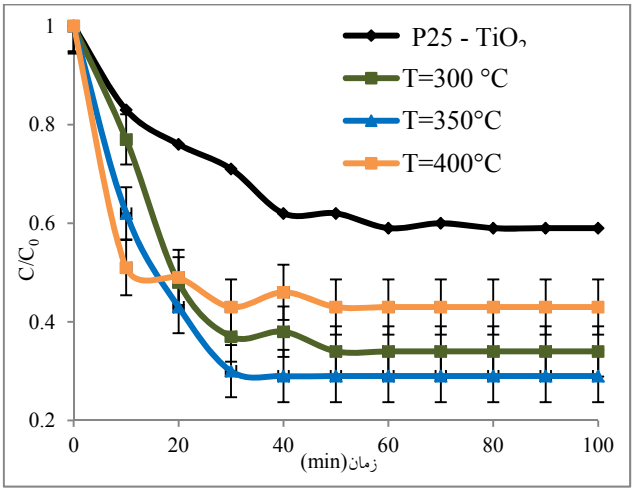
نتایج و بحث:

آزمایش فوتوکاتالیستی برای همه این نمونه‌ها انجام شد. برای این آزمایش ۴۰ mg از پودر TiO_2 را در ۴۰ml از متیلن بلو حل می‌کنیم. تمام مراحل همراه با همزن مغناطیسی انجام می‌شود. شکل ۱ مقایسه تجزیه متیلن بلو برای نمونه‌های با دمای ساخت ثابت و زمان هیدروژن‌دهی متفاوت را نشان می‌دهد.



شکل ۱ : خاصیت فوتوکاتالیستی برای نمونه های با دمای ثابت T=350°C و زمان های متفاوت

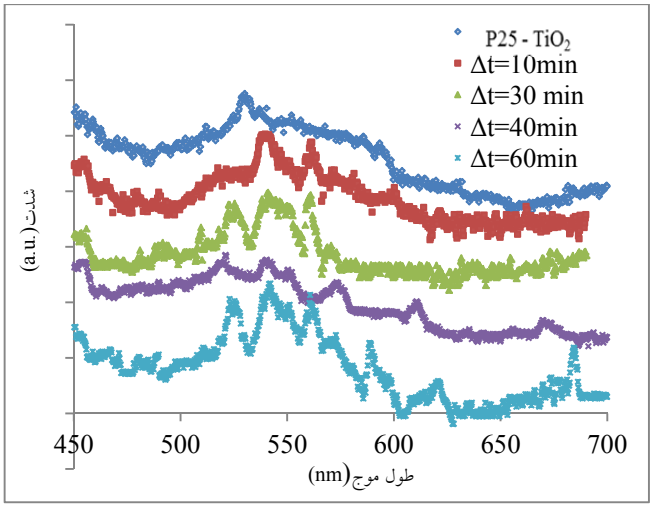
همان‌طور که از این نمودار مشخص است، درصد تجزیه متیلن بلو با افزایش زمان هیدروژن دهی افزایش پیدا کرد اما در زمان t=۴۰ دقیقه متوقف شد و در زمان هیدروژن دهی t=۶۰ دقیقه افزایشی در نرخ مشاهده نشد. باتوجه به نمودار می‌توان نتیجه گرفت بهترین زمان هیدروژن دهی ۴۰ دقیقه است. نمودار شکل ۲ مقایسه تجزیه متیلن بلو برای نمونه‌های با دمای متفاوت را نشان می‌دهد.



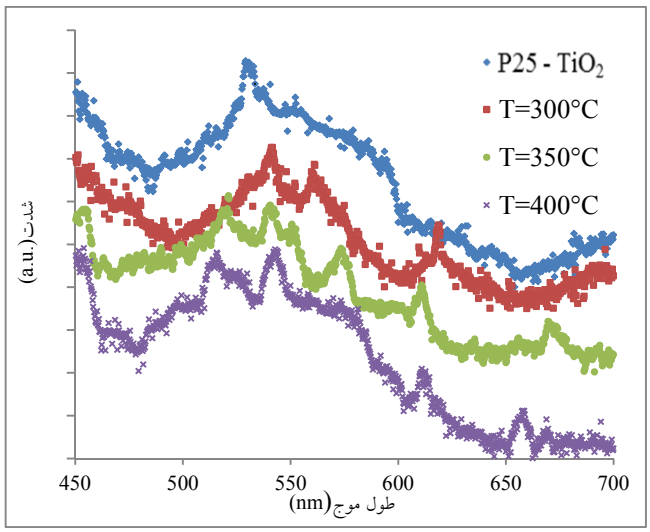
شکل ۲ : خاصیت فوتوکاتالیستی برای نمونه های با زمان ثابت t=40min و دماهای متفاوت

همان‌طور که در این نمودار می‌توان مشاهده کرد تجزیه متیلن بلو با افزایش دما از ۳۰۰ به ۳۵۰°C افزایش می‌یابد اما با افزایش دما از ۳۵۰ به ۴۰۰°C خاصیت فوتوکاتالیستی کاهش می آید. برای تعیین نقص‌های شبکه‌ای آنالیز PL از این نمونه‌ها نیز انجام شد.

شکل ۳ نمودار طیف PL برای نمونه‌های با زمان هیدروژن دهی متفاوت و دمای ثابت T=۳۵۰° C و شکل ۴ نمودار طیف PL برای نمونه‌های با زمان ساخت t=۴۰ دقیقه و دمای ساخت متفاوت را نشان می‌دهد.



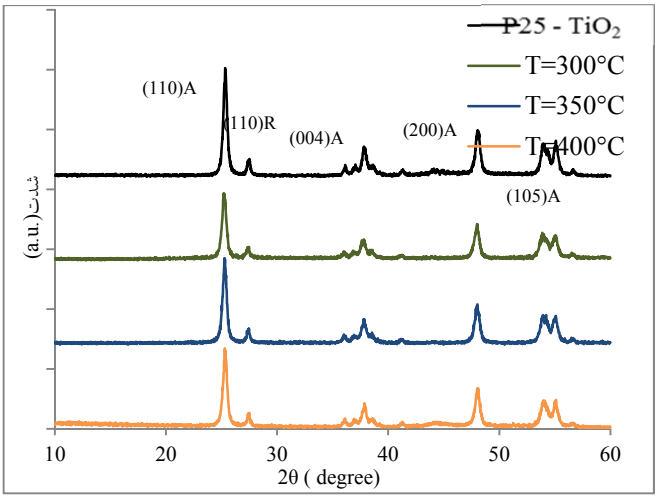
شکل۳ : نمودار طیف PL برای نمونه های a) TiO_2 –p25 و b) زمان هیدروژن دهی t=10min و c) زمان هیدروژن دهی t= 30min و d) زمان هیدروژن دهی t=60min



شکل۴ : نمودار طیف PL برای نمونه TiO_2-P25 و نمونه های با زمان هیدروژن دهی ثابت ثابت t=40min و دماهای متفاوت

همان‌طور که از شکل ۳ و شکل ۴ می‌توان دید، طی TiO_2 -P25 خالص در محدوده طول موج بین ۴۵۰–۷۰۰ nm فقط یک قله در طول موج ۵۳۰ nm نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳ می توان دید، با اعمال هیدروژن قله‌های دیگری هم ظاهر شدند. تعداد قله‌های مشاهده شده، با افزایش زمان، افزایش می‌یابد. تعداد قله‌های مشاهده شده در نمونه با زمان ساخت t= ۴۰ min با نمونه‌های با زمان ساخت t=۶۰ min برابر است که این برابری تعداد قله‌های نمونه‌های ساخته شده، نشان می‌دهد با افزایش زمان هیدروژن دهی تغییری در میزان نقص‌های سطحی شبکه ایجاد نشده است در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیستی با افزایش زمان تغییری نکرده است. در شکل ۴ می‌توان دید که با افزایش دمای هیدروژن دهی از T=۳۰۰°C به T=۳۵۰°C، تعداد قله‌ها افزایش و با اقزایش دما از T=۳۵۰°C به T=۴۰۰°C، تعداد قله‌های مشاهده شده کاهش پیدا کرده است. با توجه به طیف PL می‌توان نتیجه گرفت نمونه ساخته شده در دمای T=۳۵۰°C بیشترین درصد نقص‌های شبکه‌ای را دارد و با افزایش دما تا T=۴۰۰°C نقص‌های شبکه‌ای سطحی کاهش می‌یابد و در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیست باید کاهش یابد که نتایج آنالیز فوتوکاتالیستی این موضوع را تایید می‌کند [۱و۴]. طبق نتایج گزارش شده [۴]، با افزایش دما نقص‌های ایجاد شده از سطح TiO_2 به توده منتقل می‌شوند و نقص های سطحی کاهش می‌یابند. کم شدن نقص‌های سطحی دلیل کاهش خاصیت فوتوکاتالیستی با افزایش دما است. قله‌های مشاهده شده در طول موج حدود ۳۸۰nm مربوط به برانگیختگی گاف انرژی است [۵و۶]. قله‌های مشاهده شده در طول موج بین ۴۴۰–۵۷۰ nm مربوط به نقص‌های جای خالی اکسیژن است [۷، ۸، ۶] و قله‌های مشاهده شده در طول موج بین ۶۷۰–۷۱۰nm مربوط به Ti^{3+} است [۷]. با توجه به نتایج آنالیزPL می‌توان نتیجه گرفت با قرار دادن TiO_2 تحت هیدروژن در ابتدا فقط OV تشکیل شده است. با افزایش زمان هیدروژن دهی تا زمان t=۴۰min قله‌های مربوط به Ti^{3+} نیز ایجاد شد. در زمان هیدروژن دهی ثابت t=۴۰min با افزایش دما به دمای T=۳۵۰°C قله مربوط به Ti^{3+} مشاهده شد اما با افزایش دما به دمای T=۴۰۰°C این قله از بین رفت و خاصیت فوتوکاتالیستی نیز کاهش پیدا کرد. هر دو OV و Ti^{3+} در افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی نقش دارند اما هنوز به طور قطع نمی‌توان تعیین کرد کدامیک از این دو یا هردوی آنها در کاهش توسط هیدروژن ایجاد می‌شود.[۹]. آنالیز XRD برای ۴ نمونه TiO_2

خالص و TiO_2 تحت هیدروژن با مشخصات t=۴۰min انجام شد طیف نمونه‌ها در شکل۵ آمده است:



شکل۵ : نمودار XRD برای a) نمونه TiO_2 خالص p25، b) زمان هیدروژن دهی ۴۰ دقیقه در دمای ۳۰۰C) زمان هیدروژن دهی ۴۰ دقیقه در دمای ۳۵۰C و d) زمان هیدروژن دهی ۴۰ دقیقه در دمای ۴۰۰C

همانطور که از شکل ۵ میتوان فهمید با شروع هیدروژن دهی، جابجایی قابل ملاحظه ای در مکان قله‌ها مشاهده نشده است اما شدت پیکها کمتر شده اند و پیکها پهن تر از نمونه TiO_2 خالص شده اند پهن تر شدن پیکها به خاطر کاهش اندازه بلورکهاست.

با استفاده از معادله شرر میتوان اندازه بلورکها را محاسبه کرد.

نتایج به دست آمده در جدول ۱ آمده است:

جدول۱: مقادیر به دست امده برای اندازه بلورکها با زمان ساخت t=۴۰min

نمونه	اندازه بلورکها(nm)
Pure TiO_2	۲۹
T=300°C	۲۴
T=350°C	۲۰
T=400°C	۲۷

همانطور که از جدول میتوان دید پس از هیدروژن دهی اندازه بلورکها کمی کوچکتر شده است. با افزایش دما از $T=۳۵۰C^o$ به $T=۴۰۰C^o$ اندازه بلورکها افزایش یافته است. به نظر می آید کوچکی اندازه بلورکها در دمای $T=۳۵۰C^o$، به دلیل افزایش سطح موثر، برای خاصیت فوتوکالیستی مناسب تر است.

نتیجه گیری:

آنالیز XRD نشان داد تغییری در نوع ساختار TiO_2 ایجاد نشد. بهترین زمان و بهترین دما برای خاصیت فوتوکاتالیستی دمای $T=۳۵۰°C$ و زمان t=۴۰min به دست آمد. با توجه به نتایج آنالیز PL می‌توان نتیجه گرفت در این دما بیشترین درصد نقص‌های سطحی تشکیل می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان اثر هیدروژن را این‌طور تفسیر کرد که هیدروژن باعث ایجاد نقص‌های سطحی در دی اکسید تیتانیوم می‌شود در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد.

مراجع:

[1]- H. Liu, H.T. Ma, X.Z. Li, W.Z. Li, M. Wu, X.H. Bao. Chemosphere 50 (2003) 39; T. Ihara, M. Miyoshi, J. mater. Sci.36 (2001) 4201.
[2] S. S. Ataei, M.R. Mohammadizadeh, N Seriani, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 8421;6-S. Hidari, M.R. Mohammadizadeh, M. Mahjour-Shafiei, M.M. Larijani, M. Malek, Appl. Phys. A 121 (2015) 149; M.R. Mohammadizadeh, M. Bagheri, S. Aghabagheri, Y. Abdi, Appl. Surf. Sci. 350 (2015) 43; M. Sotudeh, M. Abbasnejad, M. R. Mohammadizadeh, Euro. Phys. J. Appl. Phys. 67 (2014) 30401; M. Sotudeh, S. J. Hashemifar, M. Abbasnejad, M. R. Mohammadizadeh, AIP Advances 4 (2014) 027129.
[3]- Ulrike Diebold. Surf. Sci Reports 48 (2003) 53
[4]- Tim Leshuk, Roozbeh Parviz, Perry Evert, et. Al. *Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013), 1892
[5]- Xudong Jiang, Yupeng Zhang, Jing Jiang, and et.al. J. Phys. Chem. C 116 (2012) 22619 [6]- Guilian Zhu, Tianquan Lin, Xujie Lü, Wei Zhao, and et. al. Journal of Materials Chemistry A. (2013)
[7]- Yu Zhang, Jun Li. Jhon Wang. Chem. Mater. 18 (2006) 2917
[8]- Jiaguo Yu, Lin Yue, Shengwei Liu, Baibiao Huang, Xiaoyang Zhang. Journal of Colloid and Interface Science 334 (2009) 58–64
[9]- Cristiana Di Valentin, Gianfranco Pacchioni, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 20543