

اثر آلایش لانتانم بر خواص ساختاری و ترشوندگی نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم

رجبی، مرجان

پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران

چکیده

در این مقاله اثر آلایش لانتانم بر ریخت شناسی، ساختار بلوری و ترشوندگی نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بیان می‌شود. رشد نانومیله‌ها بر زیرلایه شیشه با پوشش رسانای FTO و ناخالص سازی طی یک مرحله به روش هیدروترمال انجام می‌شود. بررسی ترکیب شیمیایی بوسیله XPS آلایش نانومیله‌ها را با لانتانم تایید می‌کند. براساس تصاویر FESEM و نتایج XRD تاثیر آلایش بر قطر نانومیله‌ها و پارامترهای شبکه بلوری اندک است. میانگین زاویه تماس قطره مایع با سطح نمونه خالص برابر $79.5 \pm 7.7^\circ$ درجه می‌باشد. در اثر آلایش میانگین زاویه تماس به $101.0 \pm 1.0^\circ$ درجه افزایش یافته که بیانگر افزایش آبگریزی و کاهش ترشوندگی سطح می‌باشد.

The effect of La doping on structural properties and wettability of titanium dioxide nanorods

Rajabi, Marjan

Department of Advanced Materials and Renewable energy, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran

Abstract

This article demonstrates the effect of lanthanum (La) doping on morphology, crystal structure and wettability of TiO₂ nanorods. simultaneous growth and doping of nanorods are performed on a FTO coated glass substrate via one step hydrothermal method. The investigation of chemical compound by XPS confirms the La doping of nanorods. According to FESEM images and XRD results, the effect of doping on diameter and crystal structure is small. The average contact angle of liquid droplet on pure surface is $79.5 \pm 7.7^\circ$. Doping enhances the contact angle to $101.0 \pm 1.0^\circ$, which indicates the enhancement of hydrophobicity and reduction of surface wettability.

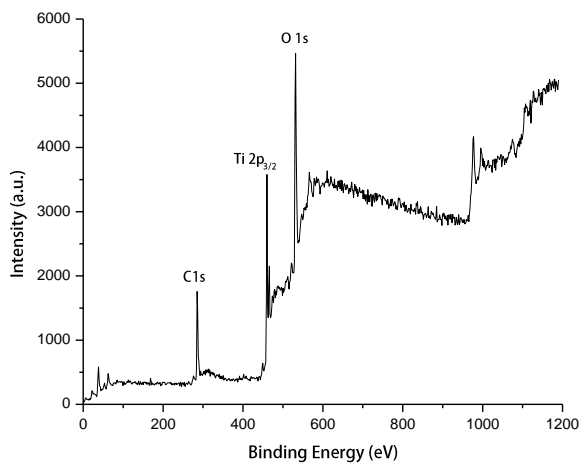
PACS No. 81.05.68, 05.61, 10

مقدمه

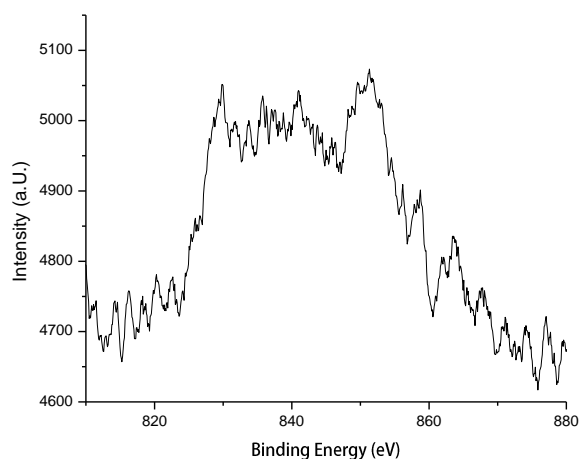
کاربرد آنها می‌باشد. لذا درک سازوکار آلایش، چگونگی تغییر ساختار الکترونی و خواص فیزیکی ماده حائز اهمیت می‌باشد. بواسطه کاربرد وسیع این ماده اثر افزودن عناصر فلزی مانند لیتیم، سدیم، پتاسیم کروم، کبالت و عناصر غیرفلزی نظیر فلئور، بور، نیتروژن، کلر و گوگرد به روش‌های گوناگون از قبیل رسوب بخار شیمیایی، سل-ژل و آسیاب مورد مطالعه قرار گرفته است [۱]. لانتانم (La) یکی از فلزات نادر خاکی است که می‌تواند خواص اپتوالکترونیک، فوتوالکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم را بهبود بخشد [۲ و ۳].

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) ماده نیمرسانای زیست سازگاری است که قابلیت استفاده از نانو ساختارهای آن در فرآیندهای فوتوکاتالیستی، قطعات فوتولتایی، قطعات الکتروکرومیک، حسگرهای شیمیایی و زیستی، تولید هیدروژن اثبات شده است. گاف انرژی پهن متناسب با ساختار بلوری (۳/۲eV) برای آناز و ۳/۰eV برای روتایل)، پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی مطلوب از ویژگی‌های اصلی این ماده می‌باشند [۱]. آلایش روشی متداول برای اصلاح خواص فیزیکی مواد نیمرسانا متناسب با

مشخص شده‌اند، تشکیل شده است. این طیف به همراه طیف اندازه‌گیری شده در محدوده انرژی بستگی ۸۱۰ تا ۸۸۰ الکترون ولت (شکل ۱. ب)) وجود لاتانم را علاوه بر تیتانیوم و اکسیژن در نمونه آلاینده تایید می‌کند. خطوط مربوط به لاتانم در مقادیر انرژی بستگی ۸۵۱/۱۵ و ۸۳۵/۹۷ الکترون ولت قرار دارند که به ترتیب متناظر با حالت‌های $3d_{3/2}$ و $3d_{5/2}$ می‌باشند. همچنین جابجایی خط فوتوالکترون مربوط به $3d_{3/2}$ از مقدار ۸۵۳ eV به ۸۵۱/۱۵ مشاهده می‌شود و دو قله در انرژی‌های ۸۳۰/۶۹ eV و ۸۴۰/۸۶ eV وجود دارند که می‌توانند به ترتیب ناشی از حضور ترکیب La_2O_3 و LaH_2 بر روی سطح مورد مطالعه باشند [۴].



(الف)



(ب)

شکل ۱: طیف XPS آرایه نانومیله‌های $La:TiO_2$ (الف) در گستره وسیع انرژی‌های بستگی و (ب) ناحیه مربوط به لاتانم.

....در این پژوهش رشد و آرایش همزمان نانومیله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با لاتانم به روش هیدروترمال گزارش می‌شود. ترکیب شیمیایی، ساختار بلوری و ترشوندگی نانومیله‌های خالص و آلاینده ارزیابی شده است.

روش ساخت

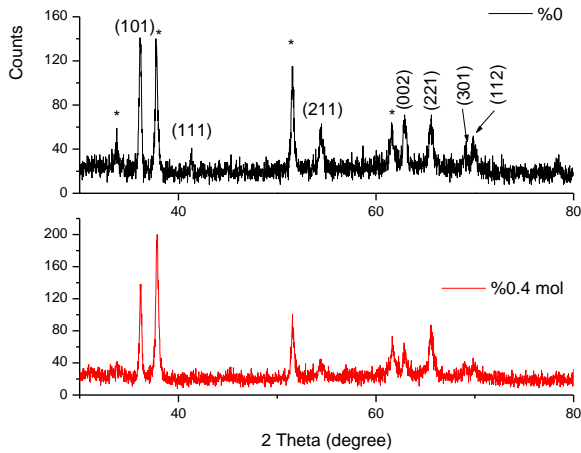
نانومیله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم به روش هیدروترمال بر شیشه با پوشش رسانای شفاف دی‌اکسید قلع آرایش شده با فلئوئور (FTO) رشد داده می‌شوند. محلول واکنش با افزودن تیتانیوم بوتوکساید ($C_{17}H_{13}O_4Ti$) به ترکیب اسید کلریدریک و آب دیونیزه که به نسبت مساوی با یکدیگر ترکیب شده‌اند، تولید می‌شود. جهت ناخالص‌سازی، نیترات لاتانم ۶ آب به مقدار مشخص به این محلول افزوده می‌شود. در این پژوهش نسبت مولی لاتانم به تیتانیوم ۰/۴ درصد در نظر گرفته شده است. رشد در اتوکلاو با آستر تفلون در دمای $180^\circ C$ به مدت ۴ ساعت انجام می‌شود. ساخت نمونه در پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران انجام شده است.

ارزیابی ترکیب شیمیایی سطح بوسیله طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو X (XPS; Bestec) در دانشگاه صنعتی شریف، ریخت شناسی ساختارها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM; Hitachi S-4166) و ساختار بلوری به روش پراش پرتو ایکس (XRD; X'Pert Pro MPD) به ترتیب در دانشکده مهندسی برق و مهندسی مواد دانشگاه تهران انجام شده است. ترشوندگی سطح نیز با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره مایع (آب) با سطح آرایه نانومیله‌ها در پژوهشکده سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شده است.

بحث و نتایج

ابتدا آزمون XPS با هدف اطمینان از آرایش نانومیله‌ها انجام می‌شود. شکل ۱. (الف) طیف XPS نمونه آلاینده شده را در گستره وسیعی از مقادیر انرژی بستگی نشان می‌دهد. این طیف از خطوط فوتوالکترون و اوژه عناصر موجود در سطح که در شکل

همچنین در اثر آرایش مقدار FWHM کاهش یافته است که با توجه به اندازه نانومیله‌ها این کاهش را شاید بتوان به بهبود کیفیت بلوری نمونه آلاینده نسبت داد.



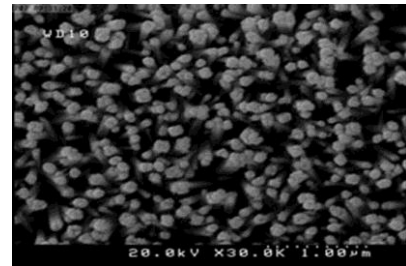
شکل ۳: نمودار XRD نانومیله‌های خالص و آلاینده دی‌اکسید تیتانیوم. پیک‌های مربوط به لایه دی‌اکسید قلع با ستاره مشخص شده اند.

جدول ۱: مقادیر پارامتر شبکه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم.

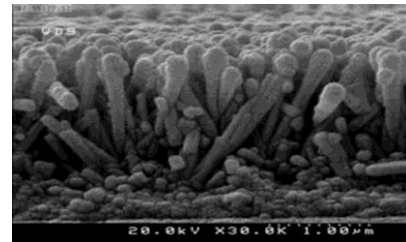
ردیف	مشخصات نمونه	2θ ($^\circ$)	FWHM (2 θ)	a (Å)	c (Å)
۱	کارت استاندارد (۰۰-۰۲۱-۱۲۷۶)	۳۶/۰۸۶	-	۴/۰۹۳۳	۲/۹۵۹۲
۲	نمونه خالص	۳۶/۱۴۲	۰/۳۳۶۰	۴/۰۸۸۱	۲/۹۵۳۳
۳	نمونه آلاینده	۳۶/۱۸۱	۰/۱۵۷۴	۴/۰۸۰۴	۲/۹۶۳۷

شکل ۴ نمونه‌ای از تصاویر قطره آب یونیزه را بر دو سطح خالص و آلاینده نشان می‌دهد. میانگین زاویه تماس قطره با سطح نمونه خالص و آلاینده به ترتیب برابر ۷۹/۵ و ۱۰۱/۰ درجه می‌باشد. براین اساس سطح اولیه آبدوست است و آرایش نانومیله‌ها با لاتانم سطح را آبریز کرده و ترشوندگی را کاهش می‌دهد. زبری و انرژی سطح دو عامل تعیین کننده ترشوندگی آن می‌باشند [۶]. افزایش آبریزی به معنای کاهش انرژی سطح است. همچنین این افزایش را می‌توان حاصل از افزایش هوای محبوس در زیرقطره دانست. با مقایسه تصاویر FESEM سطح نمونه‌ها، تاثیر عامل دوم اندک به نظر می‌رسد. زیرا براساس تحلیل تصاویر FESEM سطح نمونه خالص و آلاینده با نرم افزار (aquinto a4i) حجم هوای

شکل ۲ تصاویر سطح و نمای جانبی نمونه آلاینده شده با لاتانم را نشان می‌دهد. میانگین اندازه قطر نانومیله‌های خالص و آلاینده به ترتیب برابر ۹۹±۱۳ و ۱۰۱±۲۸ نانومتر می‌باشد. مقایسه تصاویر و اعداد عدم تاثیر قابل ملاحظه آرایش بر ریخت‌شناسی و ابعاد نانومیله‌ها را نشان می‌دهد.



(الف)



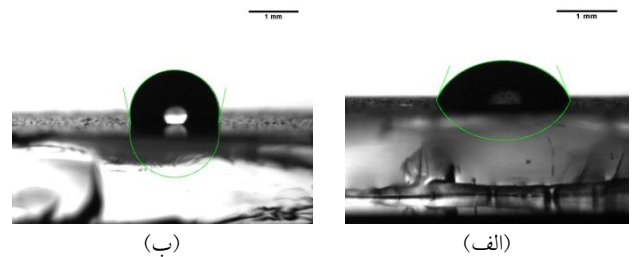
(ب)

شکل ۲: تصویر FESEM از (الف) سطح و (ب) نمای جانبی نمونه آلاینده با لاتانم.

شکل ۳ نمودار پراش پرتو X نمونه خالص و آلاینده را نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به زیرلایه با علامت ستاره (*) مشخص شده‌اند. مقایسه پیک‌های نمودار با مقادیر کارت‌های استاندارد (۰۰-۰۲۱-۱۲۷۶) بیانگر رشد نانومیله‌های تترائگونال در فاز روتایل می‌باشد. آرایش تاثیری بر الگوی پراش ندارد و اثری از تشکیل فازهای جدید در نمونه آلاینده مشاهده نمی‌شود. طبق الگوی پراش در هر دو نمونه خالص و آلاینده قله مربوط به صفحه (۱۰۱) دارای بیشترین شدت است. موقعیت قله (۱۰۱)، پهنای کامل در نیم شدت (FWHM) و مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده نمونه خالص و آلاینده در جدول ۱ ارائه شده‌اند. آرایش با لاتانم مکان قله (۱۰۱) را از مقدار 2θ ۳۶/۱۴ درجه به 2θ ۳۶/۱۸ جابجا کرده است. این جابجایی با کاهش مقدار پارامتر a شبکه و افزایش مقدار c همراه است. این کشیدگی شبکه در امتداد محور c، در آرایش دی‌اکسید تیتانیوم با سریم (Ce) نیز گزارش شده است [۵].

- [۱] X. Chen and S. S. Mao; "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications"; *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891-2959.
- [۲] J. Liqiang, S. Xiaojun, X. Baifu, W. Baiqi, C. Weimin, and F. Honggang; "The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity"; *Journal of Solid State Chemistry*, **177** (2004) 3375-3382.
- [۳] S. Sadhu and P. Poddar; "Growth of oriented single crystalline La-doped TiO₂ nanorod arrays electrode and investigation of optoelectronic properties of enhanced photoelectrochemical activity"; *RSC Adv.* **3** (2013) 10363-10369.
- [۴] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben; "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy"; Physical Electronics, Inc., (1995).
- [۵] J. Zhang, W. Peng, Z. Chen, H. Chen, and L. Han; "Effect of Cerium doping in the TiO₂ photoanode on the electron transport of dye sensitized solar cells"; *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 19182-19190.
- [۶] X. Peng and A. Chen; "Dense and high-hydrophobic rutile TiO₂ nanorod arrays"; *Appl. Phys. A* **80**, (2005) 473-476.
- [۷] X. Meng, D. W. Shin, S. M. Yu, M. H. Park, C. Yang, J. H. Lee, and J. B. Yoo; "Formation mechanism of rutile TiO₂ rods on fluorine doped tin oxide glass"; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, No. 11 (2014) 8839-8844.

موجود از ۵۳/۲ درصد در نمونه خالص به ۵۵/۱ درصد در نمونه آلاینده افزایش یافته است.



شکل ۴. تصویر قطره آب بر سطح آرایه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (الف) خالص و (ب) آلاینده با لانتانم.

در بررسی سازوکار رشد نانومیله‌ها، انرژی سطح عامل رشد جهت یافته است. در میان صفحات بلوری دی‌اکسید تیتانیوم، صفحه (۱۰۱) پس از صفحه (۰۰۱) دارای بیشترین انرژی و صفحه (۱۱۰) کمترین انرژی را دارد. صفحه (۱۱۰) غیرقطبی و پایدار است و دیواره میل‌ها را تشکیل می‌دهد و محل جذب هسته‌های تیتانیوم است [۷]. شعاع یونی La^{3+} ($1/15 \text{ \AA}$) در مقایسه با شعاع یونی Ti^{4+} ($0/68 \text{ \AA}$) بزرگ می‌باشد و جانشینی تیتانیوم با لانتانم غیرممکن به نظر می‌رسد [۳]. ولی نتایج XPS حضور لانتانم را در ساختار سطح نانومیله‌ها تایید می‌کند و کاهش FWHM قله (۱۰۱) بیانگر بهبود کیفیت بلوری نمونه آلاینده در مقایسه نمونه خالص است. این بهبود را می‌توان نتیجه‌ای از کاهش نقائص نقطه‌ای Ti^{3+} در اثر جایگزین شدن با یونهای La^{3+} دانست.

نتیجه گیری

براساس پژوهش انجام شده رشد و آرایش همزمان نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با لانتانم بر زیرلایه شیشه با پوشش FTO امکانپذیر می‌باشد. بررسی ساختار بلوری، کشیدگی ساختار را در امتداد محور C و بهبود کیفیت بلور را در اثر آرایش نشان می‌دهد. نتایج بیانگر کاهش خاصیت ترشوندگی آرایه نانومیله‌ها در اثر آرایش می‌باشد.

مرجع‌ها