



سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت هیبریدی جدید حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده و رنگدانه آلی تترا ایزوایندول

زهرة مسگری^۱، مهرناز قراگوزلو^۲، علیرضا خسروی^۳، کمال‌الدین قرنجیگ^۴

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
- ۳- استادیار، گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
- ۴- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
- ۵- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۸/۲۳ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۱/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۹/۲۰

چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت هیبریدی جدید حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با فلز آهن و رنگدانه آلی تترا ایزوایندول سنتز و شناسایی شد. مشخصه‌یابی و شناسایی نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده با به کارگیری آزمون‌های پراش اشعه X (XRD)، طیف‌سنجی FT-IR، آزمون EDX، آزمون تعیین سطح ویژه BET، طیف‌سنجی انعکاسی، گرماسنجی هم‌زمان (TG, DTA) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. نتایج حاصل تشکیل نانوکامپوزیت هیبریدی حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده رنگدانه آلی تترا ایزوایندول با فاز خالص آناتاز را تایید می‌کند. میکروگراف TEM اندازه ذرات نانوکامپوزیت هیبریدی را در حدود ۲۵ nm نشان داد. انرژی شکاف نوار نانوکامپوزیت هیبریدی حاصل 2.53 eV به دست آمد که در مقایسه با نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده (3.10 eV) و تیتانیوم دی اکسید خالص (3.66 eV) کاهش قابل توجهی داشته است. در نتیجه، نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده به دلیل دارا بودن لبه جذب در ناحیه مرئی برای کاربردهای نوری فتوکاتالیستی و فتوولتائیک تحت تابش نور خورشید بسیار مناسب است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت هیبریدی، نانوذرات، تیتانیوم دی اکسید، رنگدانه آلی، تترا ایزوایندول.

Synthesis and Characterization of Novel Hybrid Nanocomposite Containing Modified Titanium Dioxide Nanoparticles and Tetraisoindole Organic Pigment

Z. Mesgari^{1,2}, M. Gharagozlou^{*1}, A. Khosravi³, K. Gharanjig⁴

¹ Department of Nanomaterials and Nanotechnology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

³ Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

⁴ Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 14-11-2010

Accepted: 31-01-2011

Available online: 11-12-2011

Abstract

In this research, novel hybrid nanocomposite containing iron modified titanium dioxide and tetraisoindole organic pigment has been synthesized and characterized. Modified nanoparticles and hybrid nanocomposite have been characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy, energy dispersive X-ray (EDX) analysis, BET surface area determination, diffuse reflectance spectroscopy, simultaneous thermal analysis (TG, DTA) and transmission electron microscopy (TEM). The results confirmed the formation of the hybrid nanocomposite containing iron modified titanium dioxide and tetraisoindole organic pigment with the pure anatase phase. The TEM micrograph displayed that particle sizes of the hybrid nanocomposite were about 25 nm. The band gap energy of the hybrid nanocomposite was about 2.53 eV that has been decreased significantly in comparison with modified titanium dioxide nanoparticles (3.10 eV) and pure titanium dioxide (3.66 eV). Hence, synthesized hybrid nanocomposite with absorption edge in the visible region is much appropriate for optical applications of photocatalyst and photovoltaic under solar light irradiation. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 227-233 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Hybrid nanocomposite, Nanoparticles, Titanium dioxide, Organic pigment, Tetraisoindole.

۱- مقدمه

ماکروسیکل‌ها^۵ [۱۱، ۱۲] و... به عنوان حساس‌کننده به کار گرفته شده‌اند. حساس‌کننده روی ذرات TiO_2 تثبیت می‌شود. تثبیت مولکول‌های حساس‌کننده روی سطح نیمه هادی به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد نظیر پیوند کووالانس، اتصال از نوع جفت یون، جذب فیزیکی، به دام افتادن در حفره‌ها و منافذ و برهم‌کنش آب گریزی [۱۳]. جفت‌های اکسایش-کاهش برای تولید مجدد ترکیب حساس‌کننده به کار گرفته می‌شوند. اگر فرآیند تولید مجدد ترکیب حساس‌کننده محدود و ممنوع شود، ترکیب حساس‌کننده در اثر حمله رادیکال‌های فعال متحمل تخریب اکسیدی می‌گردد [۴].

رنگدانه‌های آلی تترا ایزوایندول شامل حلقه ۱۶ عضوی است که در آن حلقه اتم‌های کربن و نیتروژن به صورت یک در میان می‌باشند و ترکیبی از چهار مولکول ایزوایندول است [۱۴]. خانواده رنگدانه‌های آلی تترا ایزوایندول دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و شدت بالای جذب نور در ناحیه مرئی می‌باشند [۱۵، ۱۶].

در این تحقیق، به منظور برطرف کردن محدودیت‌های ذکر شده برای تیتانیوم دی اکسید و اصلاح شکاف نوار آن، نانوکامپوزیت هیبریدی جدید حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با فلز آهن و رنگدانه آلی تترا ایزوایندول سنتز و شناسایی شد. به این منظور در مرحله اول نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده از طریق روش سل-ژل تهیه شدند و در مرحله بعد نانوکامپوزیت هیبریدی با استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده به روش رسوب‌دهی شیمیایی و با به کارگیری واکنش‌گرهای غیرسمی، ارزان و قابل دسترس سنتز شد. از مزایای این روش‌ها، سهولت روش، تولید محصول با خلوص بالا، ارزان بودن مواد اولیه و تکرارپذیری آن‌ها است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

نیترات آهن، آمونیم هیدروکسید، تیتانیوم ایزوپروپوکساید، اتانول ۹۶٪ و فتالوسیانین از شرکت شیمیایی مرک با خلوص بالا تهیه شدند. همچنین در تمام موارد از آب مقطر دیونیزه استفاده شد.

۲-۲- روش کار

ابتدا نانوذرات TiO_2 اصلاح شده با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. برای این منظور تیتانیوم ایزوپروپوکساید به آهستگی به اتانول با نسبت مولی ۱ به ۵،۵ همراه با هم‌زدن شدید اضافه شد. سپس ۰،۸۲۲ گرم از $Fe(NO_3)_3$ به محلول قبلی اضافه شد. سپس با استفاده از آمونیم هیدروکسید، $pH=7$ تنظیم شد. محلول حاصل به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد و سپس کنار گذاشته شد تا ژل تشکیل شود. ژل

در میان اکسیدهای معدنی نیمه هادی تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به دلیل پایداری شیمیایی، عدم سمیت و هزینه کم مورد توجه فراوانی است. فعالیت نوری تیتانیوم دی اکسید شامل فوتوکاتالیستی، فوتوولتایی و فوق آبدوستی آن می‌باشد. ساز و کار عمل هر سه خاصیت شامل تابش نور با انرژی بیشتر از انرژی شکاف نوار تیتانیوم دی اکسید به سطح آن و تحریک الکترون از تراز ظرفیت به تراز هدایت است [۱]. با این حال، کاربرد تیتانیوم دی اکسید به دو دلیل محدود شده است [۲]:

۱- شکاف نوار تیتانیوم دی اکسید در ناحیه فرابنفش (UV) قرار دارد این در حالی است که کمتر از ۱۰٪ از طیف نور خورشید در ناحیه فرابنفش قرار دارد.

۲- جفت شدن سریع الکترون - حفره و در نتیجه از بین رفتن فعالیت فتوکاتالیستی.

لذا در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای اصلاح انرژی شکاف نوار و افزایش فعالیت نوری تیتانیوم دی اکسید انجام گرفته است که از آن جمله می‌توان به کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح ویژه، جفت کردن تیتانیوم دی اکسید با سایر نیمه هادی‌ها، اصلاح تیتانیوم دی اکسید با فلزات و غیر فلزات و حساس‌سازی تیتانیوم دی اکسید اشاره نمود [۳].

روش‌های بسیاری برای نشان دادن یون‌های فلزی در نیمه هادی TiO_2 وجود دارد، اما دو روش اصلی که انجام می‌شود عبارت است از [۴]:

۱- روش القاء فیزیکی که با بمباران نیمه هادی با باریکه پرتو نوری یون فلزی انجام می‌گیرد.

۲- روش اصلاح شیمیایی که عمدتاً از طریق روش سل - ژل صورت می‌گیرد.

روش سل-ژل یکی از پرکاربردترین روش‌های تهیه نانو مواد است. در این روش، ترکیب کردن فلز فعال در سل به فلز اجازه می‌دهد که طی مرحله ژل شدن با نگاه‌دارنده برهم‌کنش مستقیم داشته باشد [۵]. فعالیت نوری TiO_2 اصلاح شده با فلزات به طور قابل توجه به روش تهیه، ماهیت یون و غلظت آن وابسته است. برخی محققین ادعا می‌کنند که اصلاح با فلزات انرژی آستانه‌ای TiO_2 را کاهش داده و دو تراز با اختلاف انرژی باریک‌تر تولید می‌کند که منجر به مصرف انرژی کمتر جهت فرآیند فتوکاتالیستی می‌شود. ضمناً فلزات به عنوان تله‌ای برای الکترون یا حفره عمل می‌کنند و از جفت شدن سریع الکترون - حفره جلوگیری کرده، طول عمر حامل‌های بار را افزایش می‌دهد و در نتیجه باعث افزایش فعالیت نوری و فتوکاتالیستی آن می‌شود [۶-۸].

در حساس‌سازی تیتانیوم دی اکسید، ترکیبات آلی مختلفی نظیر سافرانین^۱ [۷]، ایوزین^۲ [۸]، رودامین^۳ [۹]، تیونین^۴ [۱۰]،

1- Safranine O

2- Eosin Y

3- Rhodamine B

4- Thionine
5- Macrocytes

Thermo-EDX با استفاده از دستگاه Noran کشور آلمان به دست آمد. میکروگراف‌های TEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Zeiss EM 900 تهیه شد.

۲- نتایج و بحث

الگوهای XRD مربوط به نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت هیبریدی در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوذرات اصلاح شده تنها دارای فاز آناز بوده و فاقد هر گونه ناخالصی یا فازی مربوط به ترکیبی غیر از تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشند. هیچ گونه تفاوتی بین پیک‌های XRD نانوکامپوزیت هیبریدی و نانوذرات اصلاح شده مشاهده نشد. نتایج نشان می‌دهد که تشکیل نانوکامپوزیت هیبریدی فاز بلوری نانوذرات اولیه را تغییر نمی‌دهد. عدم وجود پیک مربوط به اکسید فلز، جانمایی یون‌های تیتانیوم در شبکه TiO_2 توسط یون‌های فلز را اثبات می‌کند. به دلیل نزدیکی شعاع یون Fe با شعاع یون Ti، یون‌های آهن وارد شبکه TiO_2 شده و جانمایی یون‌های تیتانیوم در شبکه بلوری TiO_2 می‌شوند.

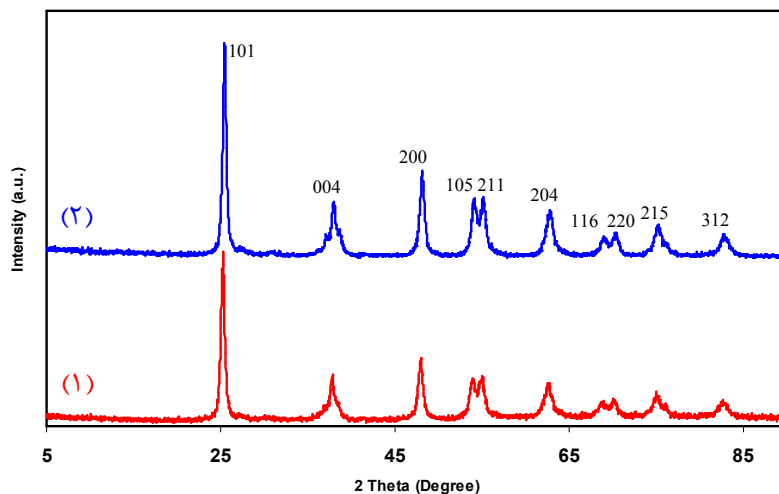
در مواد بلوری، پهنای پیک پراش اشعه X با کاهش ضخامت صفحات بلوری افزایش می‌یابد. برای محاسبه اندازه بلورک‌ها، از عرض پیک بیشینه در نصف ارتفاع در رابطه شرر^۱ (۱) [۱۷] استفاده شد.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

1- Scherer

تشکیل شده در دمای $100^\circ C$ خشک شد. پودر حاصل در دمای $400^\circ C$ با سرعت $2^\circ C/min$ کلسینه شد. در مرحله بعد نانوکامپوزیت هیبریدی حاوی تیتانیوم دی‌اکسید اصلاح شده و رنگدانه آلی فتالوسیانین با استفاده از روش رسوب‌دهی شیمیایی سنتز شد. به این منظور ابتدا پودر تیتانیوم دی‌اکسید اصلاح شده که در مرحله قبل سنتز شده بود به طور کامل در اتانول پراکنده شد. سپس رنگدانه آلی فتالوسیانین در اتانول حل شد و محلول حاصل قطره قطره به محلول پراکنده شده تیتانیوم دی‌اکسید اصلاح شده اضافه شد. نسبت وزنی به کار رفته برای TiO_2 اصلاح شده به رنگدانه آلی 100 به 1 است. محلول حاصل به مدت 2 ساعت تحت دمای $70^\circ C$ هم‌زده شد، سپس نانوکامپوزیت تشکیل شده جدا شد و در دمای $70^\circ C$ خشک گردید.

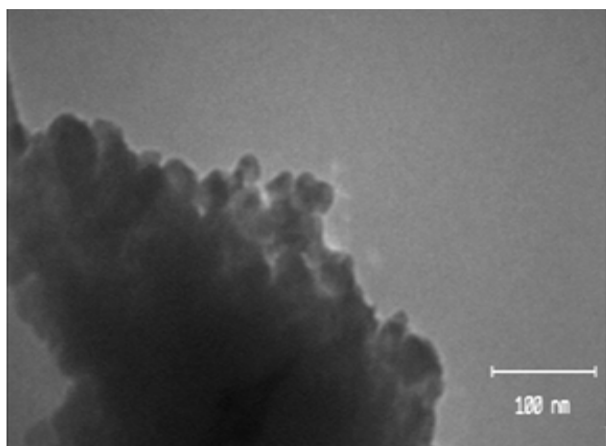
به منظور شناسایی و ارزیابی خواص نانوپودرهای سنتز شده، روش‌های بعدی به کار گرفته شد. آزمون پراش اشعه X (XRD) با استفاده از دستگاه Philips PNA-analytical diffractometer radiation با تابش $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) انجام شد. طیف FTIR با دستگاه Perkin Elmer Spectrum One و قرص KBr تهیه شد. برای تهیه قرص، مقدار تقریبی 15 میلی‌گرم نمونه و حدود 400 میلی‌گرم KBr خالص و خشک مخلوط شد تا پودر نرم و یکنواختی حاصل گردد. سپس با فشار زیاد به صورت یک قرص نازک و شفاف درآورده شد. KBr در طول موج 2.5 تا 25 میکرون جذب ندارد و این امکان را فراهم کرد که طیف کاملی از نمونه تهیه شود. مساحت سطح ویژه نانوپودر با روش BET از ایزوترم جذب - و جذب نیتروژن در دمای $77^\circ K$ با دستگاه Belcat-A تعیین گردید. گرماسنجی هم‌زمان (TG, DTA) با استفاده از دستگاه Perkin Elmer STA Pyris انجام شد. طیف انعکاسی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل CE7000A در محدوده طول موج



شکل ۱: الگوی پراش اشعه X (XRD) نانوذرات اصلاح شده (۱) و نانوکامپوزیت هیبریدی (۲).

وجود این نوارها در کنار پیک‌های مشخصه TiO_2 اصلاح شده سنتز موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت هیبریدی را اثبات می‌کند.

شکل ۳ میکروگراف TEM نانوکامپوزیت هیبریدی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود نانوکامپوزیت هیبریدی دارای ذرات با شکل نسبتاً کروی بوده و اندازه ذرات در حدود ۲۵ nm می‌باشد که این نتایج با نتایج به دست آمده از آزمون XRD هم‌خوانی خوبی دارد.



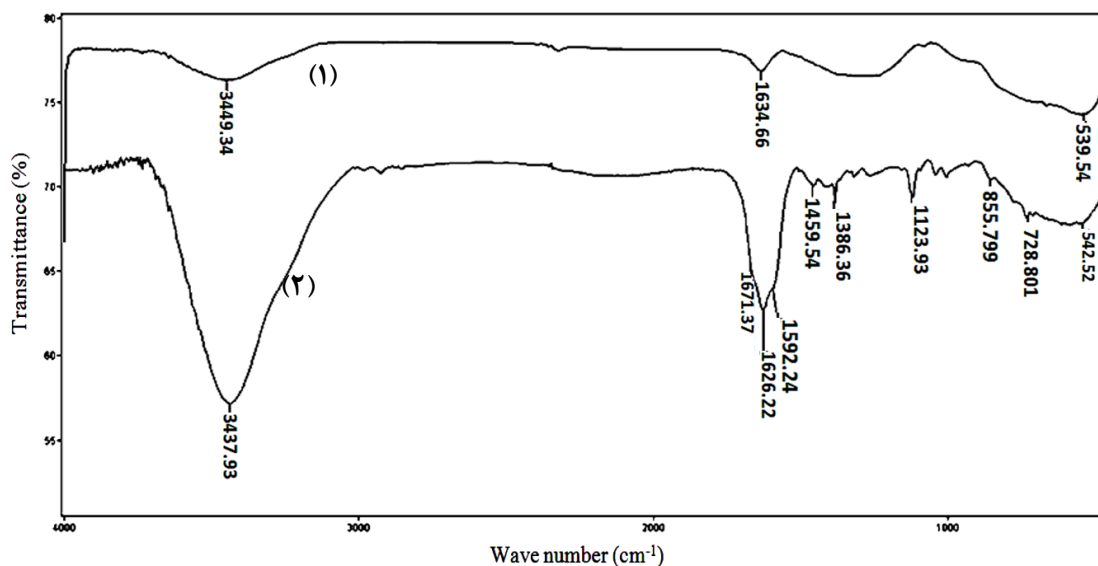
شکل ۳: میکروگراف TEM نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده.

در این رابطه t اندازه بلورک، λ طول موج تابش اشعه X ، θ زاویه براگ^۱ و β پهنای شدیدترین پیک در نصف ارتفاع است. اندازه بلورک‌های نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت هیبریدی با استفاده از رابطه شرر به ترتیب ۱۶ nm و ۲۳ محاسبه شد.

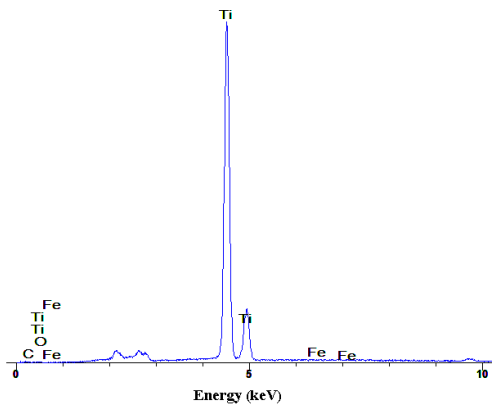
طیف‌های FT-IR نانوذرات اصلاح شده و نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در طیف FT-IR هر دو نمونه مشاهده می‌شود وجود نوارهای ارتعاشی در 3434 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH روی سطح نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های هیبریدی سنتز شده و با آب جذب شده سطحی می‌باشد. نوار ارتعاشات خمشی متناظر با آن در 1633 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار موجود در 542 cm^{-1} در طیف FT-IR هر دو نمونه به ارتعاشات کششی پیوند Ti-O نسبت داده شد. پیک مربوط به پیوند Fe-O-Ti در $570 [18, 19] \text{ cm}^{-1}$ به دلیل کم بودن مقدار آهن و در نتیجه شدت پایین نوار و همچنین هم‌پوشانی با ارتعاشات خمشی پیوند Ti-O مشاهده نمی‌شود.

در طیف FT-IR نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده نوارهای مربوط به رنگدانه آلی تترا ایزوایندول در نواحی 1123 cm^{-1} و 1386 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند C-H، در نواحی 1459 cm^{-1} و 1592 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C و در ناحیه 1671 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C=N است [۲۰].

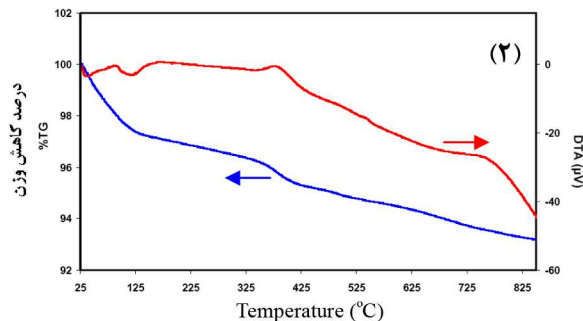
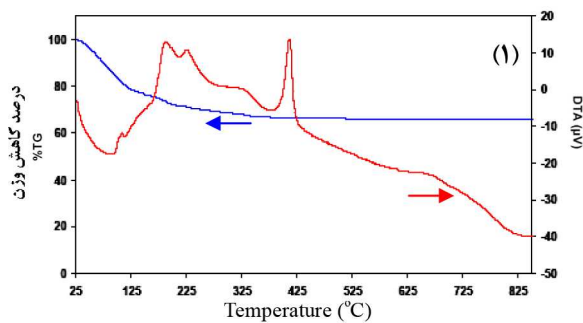
1- Bragg



شکل ۲: طیف FT-IR نانوذرات اصلاح شده (۱) و نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده (۲).



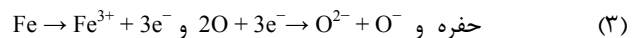
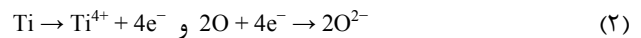
شکل ۴: طیف EDX مربوط به نانو کامپوزیت هیبریدی سنتر شده.



شکل ۵: منحنی TG-DTA نانوذرات اصلاح شده (۱) و نانو کامپوزیت هیبریدی سنتر شده (۲).

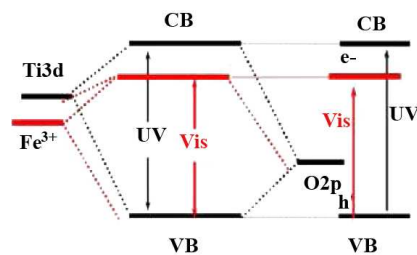
طیف انعکاسی نانوذرات TiO_2 اصلاح شده و نانو کامپوزیت هیبریدی در محدوده $360-750$ nm در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک مشاهده شده در حدود 360 nm وابسته به انتقال بار مربوط به تحریک الکترون از تراز ظرفیت به تراز هدایت می باشد. در طیف انعکاسی نانو کامپوزیت هیبریدی سنتر شده نوار جذبی قوی در محدوده طول موج $600-700$ nm مربوط به نوار جذبی Q ترکیب رنگدانه آلی تترا ایزوایندول است که ناشی از انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ می باشد. در نتیجه طیف انعکاسی نانو کامپوزیت هیبریدی سنتر شده حضور رنگدانه آلی تترا ایزوایندول را در ساختار نانو کامپوزیت اثبات می کند. این نتایج با نتایج به دست آمده از طیفسنجی FT-IR همخوانی خوبی دارد. انرژی شکاف نوار (E_g) نانوذرات اصلاح شده و نانو کامپوزیت

طیف EDX نانو کامپوزیت هیبریدی در شکل ۴ نشان داده شده است. در آزمون EDX پرتو الکترونی به نمونه تابیده می شود، بدین ترتیب عناصر موجود در نمونه تهییج گشته و هر عنصر اشعه X خفیفی با انرژی خاصی از خود متصاعد می کند. در نهایت بر اساس انرژی مربوط به هر پیک، عنصر مربوط به آن پیک شناسایی می شود. نتایج آزمون EDX مربوط به نانو کامپوزیت های هیبریدی سنتر شده در شکل ۴ نشان داده شده است. آزمون EDX پیک های مربوط به عناصر کربن، اکسیژن، آهن و تیتانیوم را در نانو کامپوزیت هیبریدی سنتر شده نشان می دهد. در تیتانیوم دی اکسید، تیتانیوم دارای بار $+4$ و اکسیژن دارای بار -2 است. در حالیکه در تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با فلز آهن در اثر جانشینی تیتانیوم توسط یون های آهن با بار $+3$ ، یک حفره ایجاد می شود. واکنش جانشینی یون های آهن با تیتانیوم در تیتانیوم دی اکسید در زیر آورده شده است (معادلات ۲ و ۳): [۲۱]



منحنی TG-DTA مربوط به ژل نانوذرات اصلاح شده و نانو کامپوزیت هیبریدی در شکل ۵ نشان داده شده است. منحنی TG ژل نانوذرات اصلاح شده کاهش وزن 3.5% را تا $400^\circ C$ نشان می دهد. کاهش وزن در حدود $115^\circ C$ مربوط به خروج آب و گازهای جذب شده روی سطح می باشد که با پیک های گرماگیر در منحنی DTA همراه است. کاهش وزن مشاهده شده در محدوده $200-300^\circ C$ مربوط به سوختن و تخریب مواد آلی می باشد که با پیک های گرمازا در منحنی DTA همراه است. در منحنی DTA پیک های گرمازا در ناحیه 400 و $700^\circ C$ به ترتیب مربوط به تشکیل فاز بلوری آناتاز و انتقال فاز به روتیل می باشند. این نتایج همخوانی خوبی با نتایج XRD دارند.

منحنی TG نانو کامپوزیت هیبریدی کاهش وزن 6% را تا $800^\circ C$ نشان می دهد. کاهش وزن در حدود $125^\circ C$ مربوط به بخار شدن آب و الکل جذب شده به طور فیزیکی است که با پیک گرماگیر در منحنی DTA همراه است. در این مرحله کاهش وزن 4% مشاهده شده است. کاهش وزن در حدود $400^\circ C$ مربوط به خروج ماده رنگزای آلی است که با پیک گرمازا در منحنی DTA همراه است. در این مرحله کاهش وزن 2% مشاهده شده است. در منحنی DTA دو پیک گرمازا به ترتیب در ناحیه 400 و $750^\circ C$ وجود دارد که پیک $400^\circ C$ را می توان به تشکیل فاز بلوری آناتاز نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و احتراق ماده رنگزای آلی و پیک $750^\circ C$ را می توان به انتقال فاز آناتاز به روتیل در نانو کامپوزیت هیبریدی نسبت داد. این نتایج نیز همخوانی خوبی با نتایج XRD دارند.



شکل ۷: ساز و کار اثر یون بر شکاف نوار در نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده [۳].

۴- نتیجه گیری

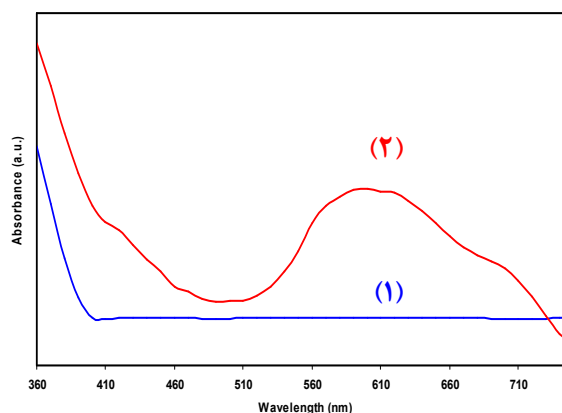
در این تحقیق، نانوکامپوزیت هیبریدی جدید حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با فلز آهن و رنگدانه آلی تترا ایزواپندول با موفقیت سنتز و شناسایی شد. به منظور تهیه نانوکامپوزیت در مرحله اول نانوذرات اصلاح شده به روش سل ژل تهیه شد و در مرحله بعد با استفاده از نانوذرات اصلاح شده، نانوکامپوزیت هیبریدی به روش رسوب دهی شیمیایی سنتز شد. از مزایای این روش ها، سهولت روش، تولید محصول با خلوص بالا، ارزان بودن مواد اولیه و تکرار پذیری است. در این تحقیق کاهش چشمگیر انرژی شکاف نوار نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده نسبت به TiO_2 اصلاح شده و TiO_2 خالص با به کارگیری روش ساده نسبت به سایر روش های پیچیده دارای اهمیت است. نتایج به دست آمده حضور رنگدانه آلی تترا ایزواپندول و فلز را در نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده تأیید می کند. نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده دارای فاز خالص آنتاز و ذرات با شکل نسبتاً کروی با اندازه در حدود ۲۵ nm می باشد. حضور رنگدانه آلی تترا ایزواپندول در فاز بلوری نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده تغییر محسوس ایجاد نمی کند. نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده دارای انرژی شکاف نوار حدود ۲.۵۳ eV می باشد که به دلیل دارا بودن لبه جذب در ناحیه مرئی برای کاربردهای نوری فتوکاتالیستی، فتولتائیک و فوق آبدوستی تحت تابش نور خورشید بسیار مناسب است.

تشکر و قدردانی

از حمایت بنیاد ملی نخبگان از محل اعتبار پژوهش و نوآوری به پژوهشگران نخبه تشکر و قدردانی می شود. همچنین از پشتیبانی پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ و دانشگاه صنعتی امیرکبیر قدردانی می گردد.

هیبریدی سنتز شده با استفاده از طول موج بیشینه جذب (λ_{max}) [۲۲] محاسبه گردید.

نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده دارای شکاف نوار E_g برابر ۲.۵۳ eV می باشد در حالی که انرژی شکاف نوار نانوذرات اصلاح شده ۳.۱۰ eV محاسبه شد. نتایج نشان داد که لبه جذب نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده به مقدار قابل توجهی نسبت به TiO_2 خالص ($E_g=3.26$ eV) [۲۳] تغییر کرده و به ناحیه مرئی جابه جا شده است که این امر به علت تأثیر مشترک یون آهن و رنگدانه آلی تترا ایزواپندول بر لبه جذب در نانوکامپوزیت هیبریدی است. به دلیل نفوذ یا انتقال یون ها در شبکه تیتانیوم دی اکسید تراز، انرژی ناخالصی بین تراز ظرفیت و هدایت تشکیل می شود. مطابق با شکل ۷ تراز انرژی ناخالص با تراز هدایت TiO_2 هم پوشانی کرده و در نتیجه انتقال الکترون تولید شده از طریق نور در نیمه هادی از تراز ظرفیت به تراز هدایت به انرژی کمتری نسبت به انتقال با جذب ذاتی در TiO_2 نیاز دارد. از طرف دیگر در نانوکامپوزیت هیبریدی فوتون هایی با انرژی کمتر و در ناحیه مرئی قادرند انتقال الکترون را تحریک کنند. بنابراین نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده قادر به جذب نور با طول موج بلندتر شده و در نتیجه در نانوکامپوزیت هیبریدی جابه جایی قرمز رخ داده و ناحیه طیف جذبی پهن تری تولید می شود.



شکل ۶: طیف انعکاسی نانوذرات اصلاح شده (۱) و نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده (۲).

۵- مراجع

- O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid. Chem.* 32(2004), 33–177.
- K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. *J. Appl. Phys.* 44(2005), 8269–8285.
- A. Bianco-Prevot, C. Baiocchi, M. C. Brussino, E. Pramauro, P. Savarino, V. Augugliaro, G. Marci, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 in aqueous solutions containing TiO_2 suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 35(2001), 971–976.

4. D. Chatterje, Sh. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. C: Chem.* 6(2005), 186–205.
5. U. G. Akpan, B. H. Hameed, The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. A: General.* 375(2010), 1–11.
6. M. A. Barakat, H. Schaeffer, G. Hayes, S. Ismat-Shah, Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles. *Appl. Catal. B: Environ.* 57(2005), 23–30.
7. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Appl. Catal. B: Environ.* 49(2004), 1–14.
8. G. D. Sharma, S. K. Sharma, M. S. Roy, Charge transfer and photogeneration process in device consisting of safranin O dye and TiO₂ nano-particles. *Mater. Sci. Eng. B.* 100(2003), 13-16.
9. R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, Steady hydrogen evolution from water on Eosin Y-fixed TiO₂ photocatalyst using a silane-coupling reagent under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 137(2000), 63-66.
10. K. Itoh, Y. Chiyokawa, M. Nakao, K. Honda, Fluorescence quenching processes of Rhodamine B on oxide semiconductors and light-harvesting action of its dimers. *J. Am. Chem. Soc.* 106(1984), 1620-1625.
11. B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere.* 46(2002), 1173–1181.
12. Y. M. Slokar, A. M. L. Marechal, Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigm.* 37(1998), 335–356.
13. H. Ross, J. Bendig, S. Hecht, Sensitized photocatalytic oxidation of terbutylazine. *Sol. En. Mater. Sol. Cell.* 33(1994), 475-479.
14. M. Nahass, A. Farid, A. Attia, H. Ali, Structural properties and UV to NIR absorption spectra of metal-free phthalocyanine (H₂PC) thin films. *Fizika. A.* 15(2006), 147–164.
15. R. Bhava, Synthesis and photocatalysis study of brookite phase titanium dioxide nanoparticles. M.Sc. thesis, Clemson University, (2007), 1-28.
16. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Solid State Chem.* 32(2004), 33–177.
17. H. Lipson, H. Steeple, Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns. Macmillan. London, New York. (1970).
18. T. Lopez, J. A. Moreno, R. Gomez, X. Bokhimi, J. A. Wang, H. Yee-Madeira, Characterization of iron-doped titania sol-gel materials. *J. Mater. Chem.* 12(2002), 714–718.
19. K. Naeem, F. Ouyang, Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light. *Phys. B.* 405(2010), 221–226.
20. F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.* 15(1998), 147-156.
21. G. Mallia, N. M. Harrison, Magnetic moment and coupling mechanism of iron-doped rutile TiO₂ from first principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 75(2007), 165201-165211.
22. H. Hao, J. Zhang, The study of Iron (III) and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity. *Micro. Meso. Mater.* 121(2009), 52-57.
23. S. Sakulphaemaruehai, A. Kitiyanan, S. Yoshikawa, Photocatalytic activity of ZrO₂-doped TiO₂ catalysts prepared by a surfactant assisted templating method. *J. Cerm. Proc. Res.* 7(2006), 10-13.