

# تأثیر حضور آب، بنزیل الکل و درصد CNT بر روی خواص نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>-CNT تولید شده به روش سل-ژل درجا

علیرضا شافعی<sup>۱</sup>، سعید شبیانی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران

\*عهده دار مکاتبات: ssheibani@ut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۲۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۰۴)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>-CNT به روش سل-ژل درجا تهیه شده است. نقش پارامترهای این فرآیند بر روی مورفولوژی پودر نهایی در سه بخش حضور بنزیل الکل، مرحله افزودن آب و درصد CNT بررسی شد. جهت مشخصه یابی از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده شد. در مرحله اول تأثیر کلسیناسیون انجام شده بر روی ساختار پودر ارزیابی شد. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان داد که پودرهای کامپوزیتی قبل از کلسیناسیون دارای ساختار آمورف است و بعد از آن به TiO<sub>2</sub> با ساختار آاناتاز تبدیل می‌شود. نتایج تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نشان می‌دهند که در صورت استفاده نکردن از بنزیل الکل، پودری با مورفولوژی غیریکنواخت و آگلومره شده بدست می‌آید. علاوه بر این، حضور آب از ابتدای فرآیند منجر به واکنش هیدرولیز با سرعت آرام‌تر شده و لذا پودر نانوکامپوزیتی با ساختار ریزتر و پوشش مطلوب تر TiO<sub>2</sub> روی CNT به دست می‌آید. همچنین با کاهش درصد CNT از ۱۰ به ۱ درصد، پودر کامپوزیتی با اندازه ذرات درشت‌تر تشکیل می‌شود که به دلیل کاهش سطح CNT در دسترس برای تشکیل ذرات TiO<sub>2</sub> است.

## واژه های کلیدی:

نانوکامپوزیت، سل-ژل درجا، نانولوله کربن، TiO<sub>2</sub>.

## ۱- مقدمه

استفاده از فوتوکاتالیست‌ها و تبدیل ترکیبات آلاینده به مواد بی‌خطر و دی‌اکسید کربن جایگاه خاص خود را دارد [۳]. برخی ترکیبات نیمه‌هادی اکسیدی و غیراکسیدی از این جنبه کاربرد دارند که در این میان اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) و اکسید روی (ZnO) با توجه به خواص ویژه آن اهمیت زیادی دارد. TiO<sub>2</sub> دارای سه ساختار کریستالی مختلف به نام‌های آاناتاز<sup>۱</sup>، روتایل<sup>۲</sup> و بروکیت<sup>۳</sup> است. از دید ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز در فشار اتمسفر بوده و دیگر فازها نیمه پایدار به شمار می‌روند [۴-۷]. خاصیت قوی اکسیداسیون و احیا در TiO<sub>2</sub> در سال ۱۹۷۲ توسط هوندا-

سالانه مقدار زیادی از آلاینده‌های مختلف در صنعت تولید می‌شوند، از جمله آنها می‌توان به پساب‌های رنگی اشاره کرد. حذف کردن رنگ دانه‌های موجود در فاضلاب‌ها یک چالش مهم زیست محیطی محسوب می‌شود. حضور این آلودگی‌های رنگی در محیط زیست خطرات بسیار زیادی برای گیاهان، حیوانات و سلامت بشر به دنبال دارد [۱]. روش‌های مختلفی جهت پاکسازی این آلاینده‌ها استفاده می‌شود، از جمله این روش‌ها می‌توان به جذب، فرآیند غشایی، تجزیه بیولوژیکی و تخریب آلاینده‌ها توسط مواد فوتوکاتالیستی اشاره کرد [۲]. در این میان

فوجیشیما [۸]، کشف شد. در واقع واکنش فوتوکاتالیستی در سطح  $TiO_2$  بسیار بیشتر مورد توجه قرار گرفت. فاز آاناتاز  $TiO_2$  نسبت به فاز روتایل خواص فوتوکاتالیستی مطلوب تری دارد [۹].  $TiO_2$  واکنش‌پذیری و پایداری شیمیایی نسبتاً بالایی تحت امواج فرابنفش با طول موج پایین تر از ۳۸۷ نانومتر دارد، که انرژی این طول موج از مقدار شکاف انرژی  $3/3^4$  الکترون ولت در فاز کریستالی آاناتاز بالاتر است [۱۰-۱۱]. در زمینه کاهش شکاف انرژی مربوط به  $TiO_2$  تلاش‌ها و پژوهش‌های زیادی صورت گرفته است. به عنوان مثال می‌توان به آلایدن<sup>۵</sup> با عناصر مختلف مانند مس، کبالت، نیکل، نیتروژن، گوگرد و کربن [۱۲،۲] اشاره کرد. روش دیگر برای بهبود خواص  $TiO_2$  کامپوزیتی کردن آن با سایر ترکیبات مانند سولفید کادمیوم و نانولوله کربن (CNT)<sup>۶</sup> است [۱۳-۱۴]. در این میان CNT به دلایل مختلفی چون خواص منحصر به فرد، مقاومت مکانیکی بالا، پایداری حرارتی تحت شرایط اتمسفر، مورد توجه قرار گرفته است [۱۵-۱۶]. بررسی قبلی [۱۷] نشان می‌دهد که کامپوزیت کردن  $TiO_2$  با CNT باعث بهبود خواص فوتوکاتالیستی و تبدیل به یک فوتوکاتالیست مطلوب می‌شود. خاصیت رسانایی CNT این امکان را می‌دهد که جفت الکترون-حفره‌ی به وجود آمده توسط فوتون‌های نور به راحتی در فصل مشترک  $TiO_2$ -CNT جدا شوند و سرعت اکسیداسیون آلودگی‌ها طی واکنش فوتوکاتالیستی افزایش یابد [۱۷].

روش‌های مختلفی جهت تهیه کامپوزیت  $TiO_2$ -CNT وجود دارد که روش سل-ژل درجای<sup>۷</sup> یکی از این روش‌ها است [۱۸]. این روش بر مبنای واکنش هیدرولیز و رسوب‌دهی شیمیایی است. مهم‌ترین تفاوت در دو روش سنتز سل-ژل و سل-ژل درجا مرحله تشکیل پودر نهایی است. در روش سل-ژل بعد از به دست آمدن سل و خشک کردن پودر به دست می‌آید، اما در روش سل-ژل درجا بعد از ایجاد سل یک رسوب هم با آن ایجاد می‌شود که با جدا کردن آن به پودر مورد نظر می‌رسیم [۱۹]. از جمله مزایای روش سل-ژل درجا این است که از آگلومره شدن ذرات

جلوگیری کرده و باعث توزیع بهتر اندازه ذرات می‌شود [۲۰]. در روش سل-ژل درجا نقش اصلی مربوط به هیدرولیز ماده آلکوکسیدی است که این عمل توسط آب یا الکل انجام می‌شود [۲۱]. در رابطه با CNTs این موضوع که خاصیت فوق آب‌گریزی دارند مهم است و جهت جلوگیری از آگلومره شدن آنها از مواد مختلفی از جمله بنزیل الکل<sup>۸</sup> ( $C_7H_8O$ ) استفاده می‌شود [۲۲]. از تاثیرات این ماده در فرآیند می‌توان به تاثیر آن در کریستالیزاسیون، رشد دانه‌ها و تغییر فاز اشاره کرد [۲۳-۲۴]. در سال‌های اخیر تلاش‌هایی در جهت تولید کامپوزیت  $TiO_2$  با CNT صورت گرفته است [۲۵-۳۰]. به عنوان مثال کنگ کانند و همکاران [۲۷]، ضمن سنتز کامپوزیت  $TiO_2$ -CNT مورفولوژی آن را بررسی کردند. همچنین در بررسی‌های دیگر مشخص شد که CNT به بهبود خواص مکانیکی فیلم نازک  $TiO_2$  کمک می‌کند [۲۸-۲۹]. کارهایی هم بر در رابطه با پراکندن CNT در سل پایدار  $TiO_2$  جهت رسیدن به مورفولوژی خاص صورت گرفته است [۳۰]. با این حال با توجه به پژوهش‌های اخیر به نظر می‌رسد، بررسی پارامترهای مختلف در فرآیند سل-ژل درجا به منظور تهیه نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -CNT می‌تواند از جنبه تاثیرگذاری روی ساختار و مورفولوژی حایز اهمیت باشد. چرا که این خواص مورفولوژیکی و ساختاری متاثر از شرایط سنتز، از جنبه خواص کاربردی پودر نانوکامپوزیتی بسیار حایز اهمیت هستند. لازم به ذکر است که چالش‌های اصلی در فرآیند تولید این نانوکامپوزیت شامل بهبود فصل مشترک  $TiO_2$  و سطح CNT با کنترل اندازه ذرات و مورفولوژی  $TiO_2$  حین کریستاله شدن و استحاله‌ی فازی است که در پژوهش‌های قبلی کمتر مورد توجه و ارزیابی قرار گرفته‌اند. لذا در این پژوهش نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -CNT به روش سل-ژل درجا تهیه شده و سپس نقش پارامترهای فرآیند یعنی درصد CNT، حضور بنزیل الکل و نیز مرحله اضافه شدن آب به فرآیند بر روی مورفولوژی پودر نهایی بررسی شده است. مشخصه‌یابی و بررسی نانوکامپوزیت‌های حاصل با

روش های آنالیز پرتو اشعه ایکس (XRD)<sup>۹</sup> و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۱۱</sup> (FESEM) صورت گرفته است.

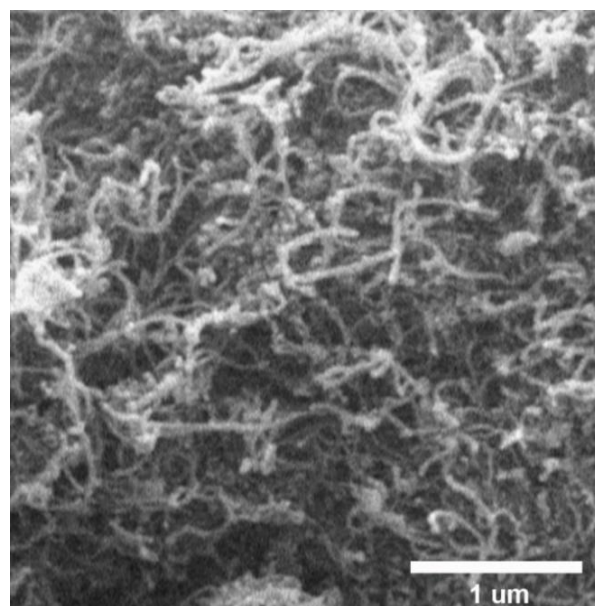
**۲- مواد و روش انجام تحقیق**

در این پژوهش آزمایش های متفاوتی بر اساس تغییر درصد وزنی CNT، تاثیر بنزیل الکل و آب بر روی فرآیند انجام گرفت. مواد اولیه این پژوهش شامل تترابوتیل اورتو تیتانات (TBOT)<sup>۱۱</sup> با خلوص ۹۹ درصد تهیه شده از شرکت مرک آلمان (Merck) با عنوان ماده اولیه تولید TiO<sub>2</sub>، اتانول (EtOH)<sup>۱۲</sup> با خلوص ۹۹/۶ درصد تهیه شده از شرکت مرک آلمان (Merck) KGaA، بنزیل الکل با خلوص ۹۹ درصد تهیه شده از شرکت KOSDAQ Korea، آب مقطر و CNT با طول ۱۰ میکرومتر و قطر ۱۰-۳۰ نانومتر و خلوص ۹۹ درصد تهیه شده از شرکت هوستون آمریکا (Houston USA) می شود. شکل ۱ تصویر FESEM مربوط به CNT را نشان می دهد. لازم به ذکر است که در این پژوهش نسبت مواد به کار رفته در این فرآیند به صورت تترابوتیل: بنزیل الکل: الکل: آب برابر ۵:۱۰۰:۵:۱ است. همچنین درصد CNT به صورت ۱ و ۱۰ درصد وزنی به عنوان متغیر در نظر گرفته شده است.

روند فرآیند به این صورت است که ابتدا CNT در اتانول جهت پراکنده سازی به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج آلتراسونیک قرار می گیرد. در مرحله بعد اتانول حاوی CNT به آب اضافه شده و تحت هم زدن با همزن مغناطیسی قرار می گیرد. از طرف دیگر محلول دیگری با استفاده از TBOT و EtOH تهیه کرده و به آرامی و به صورت قطره قطره به این مجموعه اضافه می شود. در ادامه این مجموعه به مدت ۱ ساعت تحت هم زدن با همزن مغناطیسی قرار می گیرد. در پایان رسوب تشکیل شده توسط سیستم فیلتر خلا جداسازی شده و دو الی سه بار با الکل شستشو داده می شود. پودر به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون به منظور خشک شدن قرار گرفته و در نهایت به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد جهت کلسیناسیون در کوره قرار می گیرد. مراحل فرآیند به صورت خلاصه در شکل ۲- الف نشان داده شده است. جهت بررسی تاثیر حضور بنزیل الکل بر روی مورفولوژی پودر نانو کامپوزیتی، یک آزمایش هم با حضور بنزیل الکل انجام می شود که مراحل آن در شکل ۲- ب نشان داده شده است. تفاوت آن است که در ابتدا اتانول حاوی CNT به محلول حاوی بنزیل الکل و آب تحت هم زدن همزن مغناطیسی اضافه می شود. همچنین جهت مطالعه نقش مرحله هیدرولیز توسط آب در انتها، فرآیندی به صورت شکل ۲- ج انجام می شود که در آن آب در انتها به مجموعه به صورت قطره قطره اضافه می شود. مشخصات نمونه های مختلف تهیه شده در این پژوهش در جدول شماره ۱ به طور خلاصه نشان داده شده است.

جدول (۱): مشخصات نمونه های تهیه شده در این پژوهش

شماره نمونه	ترکیب نانو کامپوزیت	روش تهیه محصول
۱	TiO <sub>2</sub> - 10% WtCNT	مطابق فلوجارت شکل ۲- الف
۲	TiO <sub>2</sub> - 10% WtCNT	مطابق فلوجارت شکل ۲- ب
۳	TiO <sub>2</sub> - 10% WtCNT	مطابق فلوجارت شکل ۲- ج
۴	TiO <sub>2</sub> -1% WtCNT	مطابق فلوجارت شکل ۲- ب

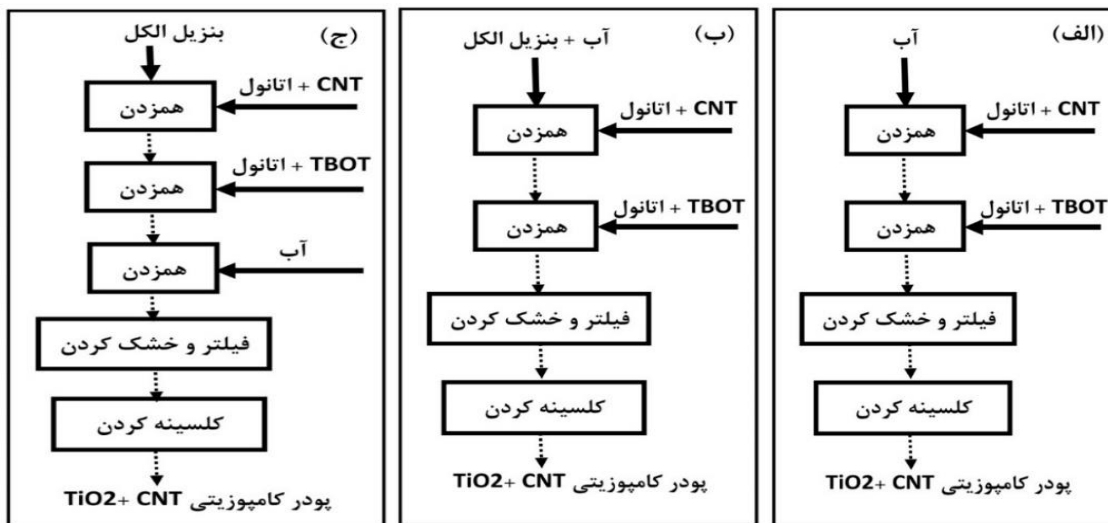


شکل (۱): تصویر FESEM مربوط به CNT

از رابطه شرر<sup>۱۳</sup> (رابطه ۱) استفاده شد [۳۱]. ضمناً برای حذف خطای دستگاه از روش وارن<sup>۱۴</sup> (رابطه ۲) استفاده شد [۳۲].

$$d = k\lambda / (\beta \cos(\theta)) \quad (1)$$

مورفولوژی نمونه‌های تهیه شده با دستگاه FESEM مدل Hitachi S4160 مورد مطالعه قرار گرفت. جهت تشخیص اندازه ذرات میانگین از نرم افزار MIP4 استفاده شده است. علاوه بر این جهت بررسی ساختاری نمونه از دستگاه XRD مدل Philips PW3040/60 استفاده شد. برای محاسبه اندازه کریستالیت نمونه‌ها



شکل (۲): فلوجارت کلی مراحل تهیه نمونه به سه روش مختلف

و اتفافی صورت گرفته و این باعث می‌شود نتایج حاصل از آزمون XRD به صورت نامنظم و بدون پیک یکتا باشد [۳۲].

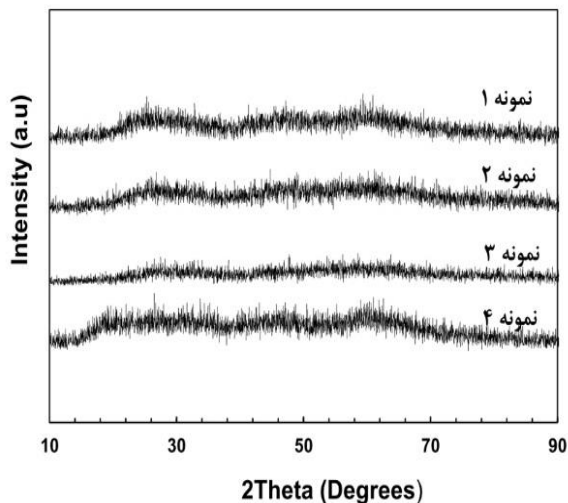
در رابطه بالا  $d$  اندازه کریستالیت،  $\lambda$  طول موج پرتو تابش،  $\beta$  عرض پیک در نصف شدت ماکزیمم و  $\theta$  زاویه پراش است.

$$\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2 \quad (2)$$

در رابطه بالا نیز  $\beta_m$  پهن شدگی بدست آمده از الگوی پراش و  $\beta_i$  پهن شدگی ناشی از خطای دستگاه است.

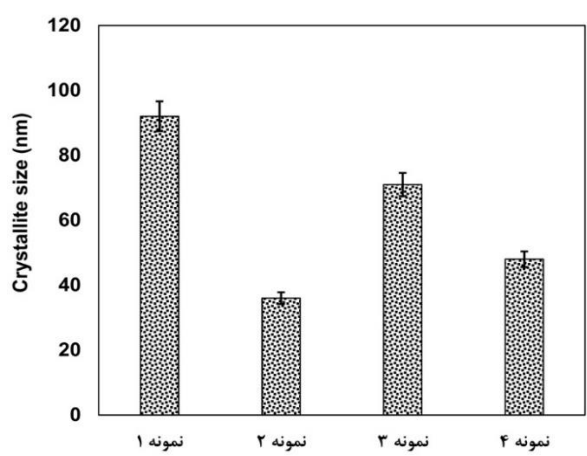
### ۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمون XRD برای نمونه‌های ۱ تا ۴ قبل از کلسینه در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به اینکه نمودارهای نشان داده شده از داده‌ها، پیک مشخص و یکتایی ندارند می‌توان به این نتیجه رسید که ساختار نمونه‌ها قبل از کلسیناسیون، به صورت آمورف است و ساختار کریستالی تشکیل نشده است. در سیستم‌های آمورف و بی نظم پراش به صورت تجمعی، پی درپی



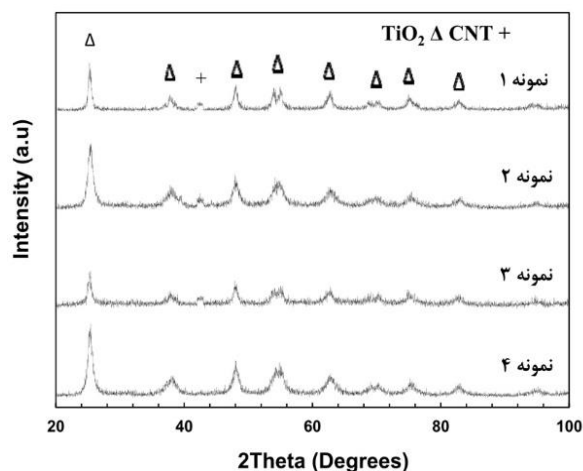
شکل (۳): نتایج حاصل از آزمون XRD مربوط به نمونه‌های ۱ تا ۴ قبل از کلسیناسیون

می‌شود. این نتیجه را می‌توان این گونه تحلیل کرد که بنزیل الکل سطوح CNT را آماده پوشش توسط TiO<sub>2</sub> می‌کند. به عبارت دیگر سطح ویژه جهت جوانه زدن TiO<sub>2</sub> را افزایش داده و TiO<sub>2</sub> در مناطقی غیر از سطح CNT کمتر رشد می‌کنند [۳۵]. از طرف دیگر تأثیر مرحله افزودن عامل هیدرولیز یعنی آب به سیستم روی اندازه کریستالیت از مقایسه نتایج مربوط به نمونه ۲ و ۳ مشخص است. به عبارتی هیدرولیز ناگهانی ناشی از اضافه شده عامل هیدرولیز (آب) منجر به افزایش اندازه کریستالیت از ۳۶ به ۷۱ نانومتر می‌شود. علت آن احتمالاً به هیدرولیز سریع‌تر به دنبال افزودن آب در مرحله آخر به مجموعه است که کل محلول TBOT در معرض آب قرار گرفته و به سرعت شروع به هیدرولیز شدن زدن دانه‌های Ti(OH)<sub>4</sub> می‌کند و در نهایت بعد از خشک شدن تبدیل به دانه‌های درشت TiO<sub>2</sub> می‌شوند. در حالی که با روش شکل ۱-ب یعنی افزودن جزئی و مرحله به مرحله محلول TBOT به محیط دارای آب، در واقع هیدرولیز را آرام‌تر به پیش خواهد برد. در ضمن از شکل ۵ دیده می‌شود که کاهش درصد CNT از ۱۰ به ۱ درصد وزنی در نمونه ۴ نسبت به نمونه ۲ منجر به افزایش اندازه کریستالیت از ۳۶ به ۴۸ نانومتر شده است. به عبارت دیگر حضور مقادیر بیشتر CNT باعث رسیدن به ساختار ریزتر می‌شود. علت این موضوع می‌تواند به افزایش موقعیت‌های جوانه زنی TiO<sub>2</sub> روی سطح CNT و لذا ریز شدن اندازه کریستالیت‌ها مربوط باشد.



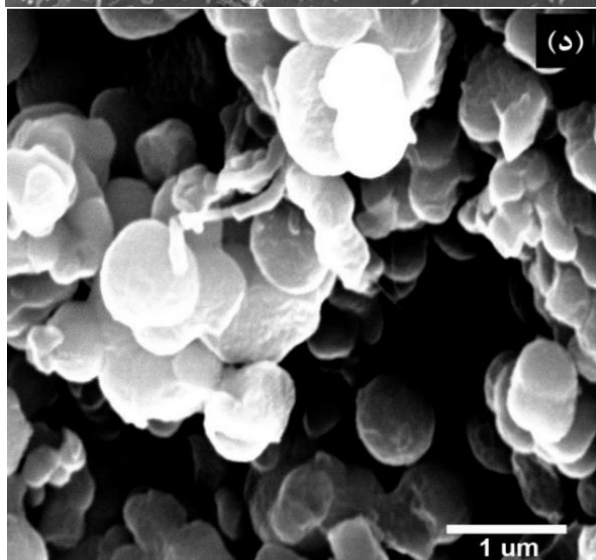
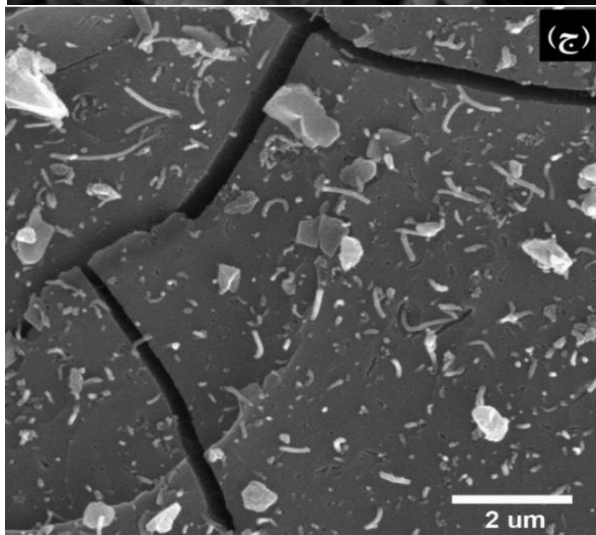
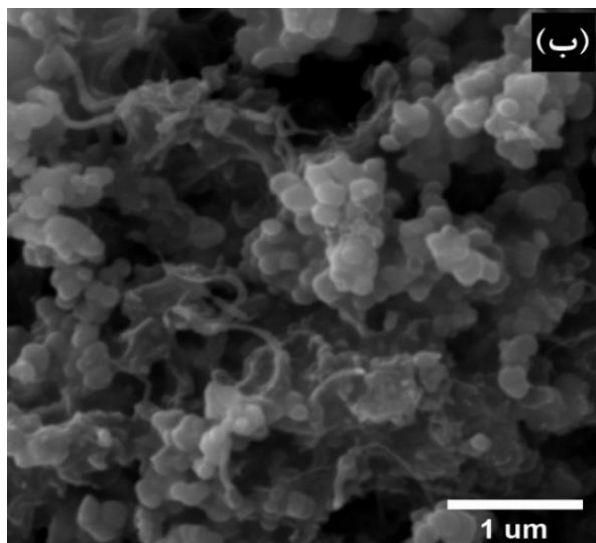
شکل (۵): اندازه کریستالیت نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف

شکل ۴ نتایج حاصل از آزمون XRD را برای نمونه‌های ۱ تا ۴ بعد از کلسیناسیون نشان می‌دهد. دلیل انتخاب دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای کلسیناسیون این است که ساختار آمورف TiO<sub>2</sub> جهت کریستالیزاسیون به دمای بالاتر از ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد نیاز دارد [۳۳]. با توجه به آنالیز صورت گرفته، پیک اصلی در زاویه ۲۶ درجه در همه نمونه‌ها مربوط به ساختار آناتاز از ترکیب TiO<sub>2</sub> است. با توجه به اینکه موقعیت پیک اصلی CNT در ۲۵/۵ درجه است، احتمال قرارگیری این دو پیک روی هم به خصوص در نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ وجود دارد. با این حال در زاویه پراشی حدود ۴۳ درجه برای این سه نمونه پیک دیگری ظاهر شده است که برای نمونه ۴ مشاهده نمی‌شود. با توجه به بررسی انجام شده این پیک به CNT مربوط است [۳۴]. در حالی که عدم وجود این پیک در نمونه ۴، به دلیل درصد کم CNT یعنی ۱ درصد وزنی CNT است که با XRD قابل تشخیص نیست.

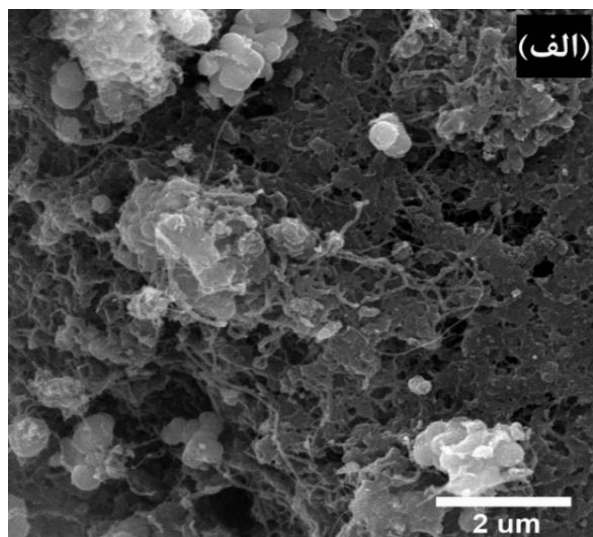


شکل (۴): نتایج حاصل از آزمون XRD مربوط به نمونه‌های ۱ تا ۴ بعد از کلسیناسیون

برای مطالعه دقیق‌تر تأثیر پارامترهای فرآیند بر خواص ساختاری محصول، اندازه کریستالیت نمونه‌های مختلف از میانگین اندازه کریستالیت سایز از سه پیک اصلی در زاویه‌های ۲۶، ۴۸ و ۵۴ درجه به روش شرر محاسبه و در شکل ۵ مقایسه شده است. مشاهده می‌شود که عدم حضور بنزیل الکل در نمونه ۱ نسبت به نمونه ۲، منجر به افزایش اندازه کریستالیت از ۳۶ به ۹۲ نانومتر

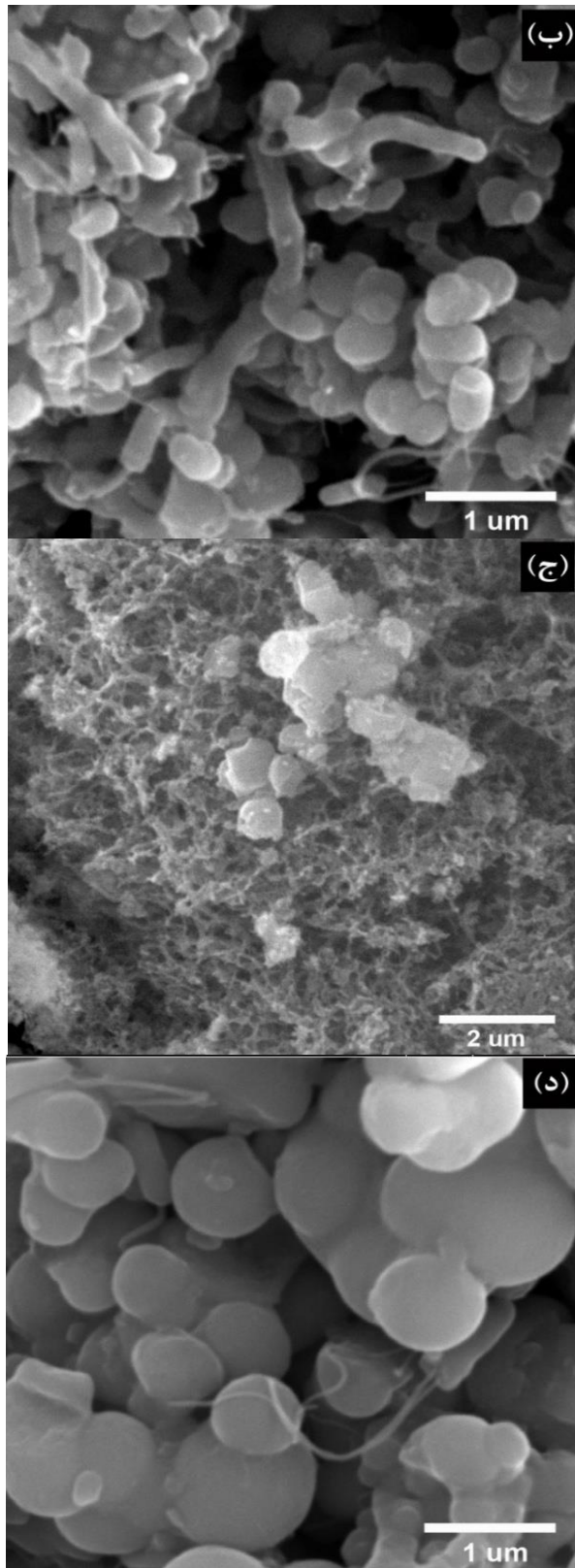


به منظور بررسی تاثیر پارامترهای فرآیند بر روی مورفولوژی پودر نانوکامپوزیتی نمونه‌های مختلف قبل از کلسیناسیون، تصاویر FESEM آنها در شکل ۶ نشان داده شده است. تاثیر حضور بنزین الکل بر مورفولوژی نمونه‌ها قبل از کلسیناسیون، در شکل‌های ۶-الف و ب (به ترتیب مربوط به نمونه‌های ۱ و ۲) مقایسه شده است. وجود آگلومره‌های CNT در کنار  $TiO_2$  آمورف در نمونه ۱ (شکل ۶-الف) به خوبی نمایان است. همان طور که قبلاً گفته شد علت مربوط به عدم حضور بنزین الکل است. شکل ۶-ج مربوط به زمانی است که آب در مرحله آخر سنتز اضافه شده و نشان می‌دهد که ساختار محصول قبل از کلسیناسیون دارای مورفولوژی ذرات درشت شیشه‌ای شکل و دارای ترک است. البته ذرات CNT که به صورت نسبتاً یکنواخت در زمینه توزیع شده‌اند همراه با انتهای بیرون زده آنها از زمینه به وضوح دیده می‌شود. اما آنچه که از مقایسه شکل‌های ۶-ب و ۶-ج (به ترتیب مربوط به نمونه‌های ۲ و ۳) نتیجه گرفته می‌شود آن است که افزودن آب در مرحله آخر به محلول TBOT (در نمونه ۳) منجر به هیدرولیز سریع‌تر در کل محلول شده است و لذا ساختار به نسبت همبسته‌ای از ژل تشکیل شده است. در حالی که افزودن جزئی و مرحله به مرحله محلول TBOT به محیط دارای آب از ابتدا (در نمونه ۲)، هیدرولیز با سرعت احتمالی کمتری را به دنبال داشته است.

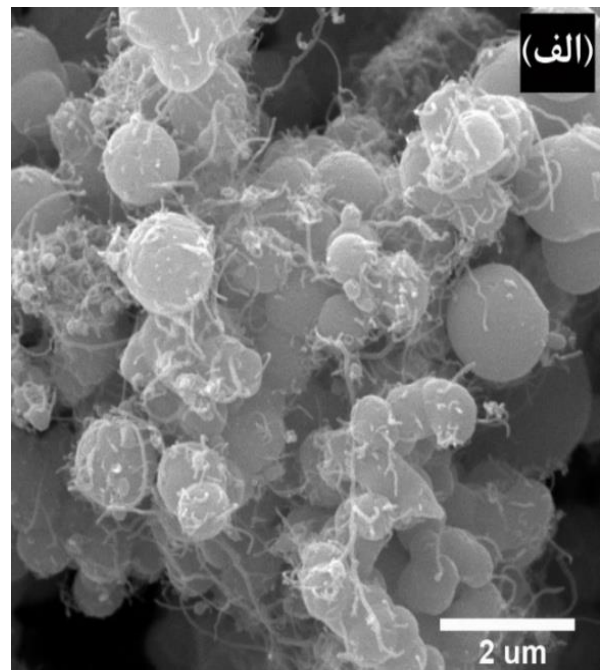


شکل (۶): تصاویر FESEM قبل از کلسیناسیون مربوط به نمونه‌های: (الف):

۱، (ب): ۲، (ج): ۳ و (د): ۴.



بنابراین در نهایت ژل با میکروساختار از هم پاشیده تر و شامل ذرات تا حدودی مجزا در کنار CNTهای پوشیده شده با TiO<sub>2</sub> آمورف تشکیل شده است. تأثیر کاهش درصد CNT از ۱۰ (نمونه ۲) به ۱ (نمونه ۴) به ترتیب از مقایسه شکل های شکل ۶-ب و شکل ۶-د قابل مشاهده است. لازم به ذکر است روش سنتز این دو نمونه کاملاً یکسان و بر اساس فلوجارت شکل ۲-ب بوده است. به طور کلی در نمونه ۴ علاوه بر CNTهایی که پوششی از TiO<sub>2</sub> آمورف روی آنها تشکیل شده بسیاری از ذرات TiO<sub>2</sub> به طور مستقل دیده می شوند. با توجه به کاهش درصد CNT سطح کمتری موقع هیدرولیز در دسترس بوده است و لذا بخش قابل توجهی از TiO<sub>2</sub> آمورف به صورت ذرات نسبتاً درشت و مجزا در کنار تعداد بسیار کم و محدود CNT پوشش داده شده مشاهده می شود. به منظور بررسی تأثیر پارامترهای فرآیند بر روی مورفولوژی نهایی پودر نانوکامپوزیتی نمونه های مختلف بعد از کلسیناسیون، تصاویر FESEM آنها در شکل ۷ نشان داده شده است. شکل ۷-الف تصویر FESEM نمونه تهیه شده بدون حضور بنزیل الکل (نمونه ۱) را بعد از کلسیناسیون نشان می دهد.



شکل (۷): تصاویر FESEM بعد از کلسیناسیون مربوط به نمونه های: (الف):

۱، (ب): ۲، (ج): ۳ و (د): ۴

کنار CNT حضور دارند و از حالت پوشش خارج شده‌اند. شکل ۷-د تصویر FESEM نمونه ۴ بعد از کلسیناسیون را نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود، ذرات تقریباً کروی و به نسبت درشت  $TiO_2$  با اندازه متوسط حدود ۱ میکرون در کنار CNTهایی که پوشش داده شده‌اند وجود دارد. به نظر می‌رسد به علت درصد کم CNT، ذرات  $TiO_2$  در مکان‌های مختلف شروع به جوانه زنی و رشد کردند. لذا درصد کمتری از  $TiO_2$  بر روی CNTها به صورت پوشش تشکیل شده است. مقایسه تصاویر ۷-ب و ۷-د در قطر بسیار کمتر CNTهای پوشش داده شده در نمونه حاوی ۱ درصد CNT را نسبت به نمونه حاوی ۱۰ درصد CNT نشان می‌دهد و این به دلیل افزایش سطح CNT موجود برای تشکیل و رشد  $TiO_2$  است.

در نهایت می‌توان به این نتیجه رسید که پارامترهای فرآیند سنتز پودر نانوکامپوزیتی  $TiO_2$ -CNT نقش بسیار مهمی را در اندازه ذرات و مورفولوژی نهایی ایفا می‌کنند. به طوری که روی فصل مشترک اجزای این نانوکامپوزیت یعنی بین  $TiO_2$  و CNT و لذا خواص کاربردی محصول می‌تواند تاثیر گذار باشد. به عنوان مثال از جنبه کاربردی می‌تواند روی خواص فوتوکاتالیستی آن موثر باشد که در بررسی‌های آتی به آن پرداخته خواهد شد. اما بر اساس نتایج این پژوهش جهت سنتز پودر نانوکامپوزیتی  $TiO_2$ -CNT روش مطلوب را می‌توان روش مربوط به فلوجارت شکل ۲ - ب دانست. زیرا از نظر مورفولوژی، محصولی یکپوخت تر، ریزتر و همراه با پوشش بهتر  $TiO_2$  روی CNT به دست آمده است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -CNT به روش سل-ژل درجا سنتز شد و تاثیر درصد CNT، بنزیل الکل و آب بر روی مورفولوژی پودر نهایی بررسی شد. نتایج نشان داد که پودر نانوکامپوزیتی قبل انجام کلسیناسیون برای همه نمونه‌ها ساختاری آمورف داشت و بعد از عملیات کلسیناسیون استحاله‌ی فازی روی  $TiO_2$  صورت گرفته و به آناتاز تبدیل می‌شود. در ضمن حضور

مقایسه این تصویر با نمونه تهیه شده با حضور بنزیل الکل (نمونه ۲) در شکل ۷-ب به وضوح نشان می‌دهد که حضور بنزیل الکل تاثیر چشمگیری بر مورفولوژی محصول نهایی دارد. به ویژه آنکه آگلومره شدن CNT در این نمونه بسیار بیشتر است. علاوه بر این در کنار این کلاف‌های CNT، ذرات به نسبت درشت و کروی شکل  $TiO_2$  با اندازه متوسط حدود ۱/۵ میکرون در کنار آگلومره‌هایی از CNT مشاهده می‌شوند. در حالی که در نمونه ۲ پودر نانوکامپوزیتی بیشتر شامل CNTهایی است که با  $TiO_2$  پوشش داده شده‌اند. البته ذراتی نسبتاً کروی و با اندازه متوسط حدود ۴۰۰ نانومتر هم در کنار آنها وجود دارند. با این حال تفاوت اصلی حضور بنزیل الکل در تهیه این نمونه علاوه بر عدم آگلومراسیون CNT، پوشش بسیار ضخیم‌تر ایجاد شده روی CNTها است. مقایسه تصویر CNT اولیه در شکل ۱ با نمونه ۲ در شکل ۷-ب حاکی از آن است که قطر CNTهای پوشش داده شده با  $TiO_2$  در برخی مناطق تا حدود ۱۰ برابر یعنی تقریباً تا ۱۵۰ نانومتر هم افزایش یافته است. در نمونه ۱ به همان نسبت که ذرات  $TiO_2$  مجزای بیشتر و بزرگتری دیده می‌شود، لذا پوشش کمتری از  $TiO_2$  روی سطوح CNT تشکیل شده است. این پدیده می‌تواند به این موضوع مربوط باشد که سطوح CNT در نمونه ۲ با حضور بنزیل الکل توسط یک گروه آلی OH و یا COOH فعال شده است [۲۴-۲۶] دلیل دیگر این امر می‌تواند این موضوع بیان شود که در روش سل ژل بدون استفاده از اصلاح کننده ساختار نامنظم و در حضور اصلاح کننده (بنزیل الکل) مورفولوژی منظم دارد [۳۶]. بنابراین این فعال شدن سطحی باعث شده تا پوشش دهی مناسب تری از  $TiO_2$  بر روی سطوح CNT به دست آید. تاثیر مرحله افزودن عامل هیدرولیز یعنی آب طی فرآیند بر روی مورفولوژی نمونه ۳ در شکل ۷-ج قابل مشاهده است. در مقایسه با مورفولوژی این نمونه قبل از کلسیناسیون در شکل ۶-ج، ملاحظه می‌شود که عملیات کلسیناسیون باعث از هم پاشیدن ساختار همبسته و متراکم ژل شده است. با این حال هنوز هم ذرات درشت با ابعاد حدود ۲ میکرون در نمونه وجود دارد. همچنین به نظر می‌رسد بخش قابل توجهی از  $TiO_2$  به صورت ذرات ریز در



[۴] ا. حیدری، م. جعفری و ع. صفار تلوری، "سنتر و مشخصه یابی ریزساختاری نانو کامپوزیت سه تایی SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO تولید شده به روش سل-ژل"، مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۱، صفحه ۱۷۸-۱۶۹، ۱۳۹۴.

[5] Y. Li, T. J. White & S. H. Lim, "Low Temperature Synthesis and Microstructural Control of Titania Nano-Particles", J. Solid State Chemistry, Vol. 177, pp. 1372-1381, 2004.

[6] Z. Yuan & L. Zhang, "Influence of ZnO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additives on the Anatase-to-Rutile Transformation of Nanometer TiO<sub>2</sub> Powders", J. NanoStructured Materials, Vol. 10, pp. 1127-1133, 1998.

[7] W. Li, S. Ismat Shah, C. P. Huang, O. Jung & C. Ni, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", J. Materials Science and Engineering, Vol. 96, pp. 247-253, 2002.

[8] Fujishima & K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", J. Nature, Vol. 238, pp. 37-38, 1972.

[9] F. Wang, L. Feng, D. Zhang, Q. Tang & D. Feng, "A first-principles calculation on electronic structure and optical performance of chromium and nitrogen co doped anatase titanium dioxide", J. Alloys Comp., Vol. 611, pp. 125-129, 2014.

[10] M. Anpo, "Use of visible light. Second-generation titanium oxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method", J. Pure and Applied Chemistry, Vol. 72, pp. 1787-1792, 2000.

[11] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki & M. Anpo, "Metal ionimplantation and ionized cluster beam method", J. Synchrotron Rad., Vol. 8, pp. 569-571, 2001.

[12] Y. Liu, X. Chen, J. Li & C. Burda, "Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts", J. Chemosphere, Vol. 61, pp. 11-18, 2005.

[13] T. Hirai, K. Suzuki & I. Komasaawa, "Preparation and photocatalytic properties of composite CdS nanoparticles-titanium dioxide particles", J. Colloid and Interface Science, Vol. 244, pp. 262-265, 2001.

بنزیل الکل و افزایش درصد CNT از ۱ به ۱۰ منجر به کاهش اندازه کریستالیت ها می شود. علاوه بر این حضور بنزیل الکل و افزودن جزیی و مرحله به مرحله محلول TBOT به محیط دارای عامل هیدرولیز از ابتدا (یعنی آب) منجر به ایجاد پوشش بهتر TiO<sub>2</sub> روی سطح CNT می شود. در حالی که عدم حضور بنزیل الکل منجر به آگلومره شدن CNT و همچنین تشکیل ذرات درشت و مجزای TiO<sub>2</sub> در کنار آگلومره ها می شود. کاهش درصد CNT از ۱۰ به ۱ درصد وزنی باعث می شود که TiO<sub>2</sub> به مقدار بسیار کم روی سطح CNT پوشش داده شوند. در حالی که در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی CNT، به دلیل بالا رفتن سطوح جهت پوشش داده شدن توسط TiO<sub>2</sub>، این پوشش یکنواخت تر و با ضخامت بیشتر تشکیل می شود. مرحله ی افزودن آب تأثیر به سزایی در مورفولوژی و یکنواختی پوشش TiO<sub>2</sub> روی CNT دارد. همچنین افزودن عامل هیدرولیز آب در انتهای فرآیند سبب شده تا مورفولوژی پودر قبل از کلسیناسیون کاملاً متفاوت از بقیه نمونه ها باشد و ژل با ساختار همبسته و متراکم تشکیل می شود.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه تهران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت مادی از این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## ۶- مراجع

[1] S. N. Frank & A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder", J. Am. Chem. Soc., Vol. 99, pp. 303-304, 1977.

[2] Fuerte, M. D. Hernandez Alonso, A. J. Maira, A. Martinez Arias, M. Fernandez Garcia, J. C. Conesa & J. Soria, "Visible light-activated nanosized doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts", J. Chemical Communications, Vol. 24, pp. 2718-2719, 2001.

[3] T. Ihara, M. Miyoshi, M. Ando, S. Sugihara & Y. Iriyama, "Preparation of a visible-light-active TiO<sub>2</sub> photocatalyst by RF plasma treatment", J. Materials Science, Vol. 36, pp. 4201-4207, 2001.

- [25] T. Sainsbury & D. Fitzmaurice, "An experimental and theoretical study of the self-assembly of gold nanoparticles at the surface of functionalized multiwalled carbon nanotubes", *J. Chem. Mater.*, Vol. 16, pp. 3780-3790, 2004.
- [26] Gomathi, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj & C. N. R. Rao, "Chemically Bonded Ceramic Oxide Coatings on Carbon Nanotubes and Inorganic Nanowires", *J. Advanced Materials*, Vol. 17, pp. 2757-2761, 2005.
- [27] Kongkanand, R. M. Dominguez & P. V. Kamat, "Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons", *J. Nano Letters*, Vol. 7, pp. 676-680, 2007.
- [28] Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. beguin & S. Bonnamy, "Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> nanocomposites", *J. Carbon*, Vol. 42, pp. 1147-1151, 2004.
- [29] P. Vincent, A. Brioude, C. Journet, S. Rabaste, S. T. Purcell, J. L. Brusq & J. C. Plenet, "Inclusion of carbon nanotubes in a TiO<sub>2</sub> sol-gel matrix", *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 311, pp. 130-137, 2002.
- [30] X. B. Yan, B. K. Tay & Y. Yang, "Dispersing and Functionalizing Multiwalled Carbon Nanotubes in TiO<sub>2</sub> Sol", *J. Physical. Chemistry*, Vol. 110B, pp. 25844-25849, 2006.
- [31] L. Smrcok, V. Langer & J. Krestan, "Gamma-alumina: a single-crystal X-ray diffraction study", *J. Acta Crystallogr.*, Vol. 62C, pp. 183-184, 2006.
- [32] B. D. Cullity & S. R. Stock, "Elements of X-ray Diffraction", third ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ., pp. 399, 2001.
- [33] D. Eder & A. H. Windle, "Morphology control of CNT-TiO<sub>2</sub> hybrid materials and rutile nanotubes", *J. Materials Chemistry*, Vol. 18, pp. 2036-2043, 2008.
- [34] L. A. Dobrzanska, M. Pawlyta, A. Krzton, B. Liszka, C. W. Tai & W. Kwasny, "Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Decorated with Gold Nanoparticles", *J. Nanomaterials*, Vol. 118, pp. 483-486, 2010.
- [35] D. Eder & H. Windle, "Carbon-Inorganic Hybrid Materials: The Carbon-Nanotube TiO<sub>2</sub> Interface",
- [14] K. Nguyen, M. Ngoc & M. Nguyen, "Enhanced photocatalytic activity of nanohybrids TiO<sub>2</sub>/CNTs materials", *J. Materials Letters*, Vol. 165, pp. 247-251, 2016.
- [15] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus & A. Jorio, "Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes", *J. Annual Review of Materials Research*, Vol. 34, pp. 247-278, 2004.
- [16] P. Serp, M. Corrias & P. Kalck, "Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis", *J. Applied Catalysis*, Vol. 253, pp. 337-358, 2003.
- [17] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Beneentt, H. F. Ghaemi & T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes", *J. Nature*. Vol. 382, pp. 54-56, 1996.
- [18] J. Kasetsart, "An Alkoxide Free Sol-Gel Synthesis of Nanosized TiO<sub>2</sub>", *J. Natural Science*, Vol. 41, pp. 178-185, 2007.
- [19] C. J. Brinker & G. W. Scherer, "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", *J. advanced materials*, Vol. 3, pp. 552, 1991.
- [20] Q. Guo, R. Ghadiri, T. Weigel, A. Aumann, L. Gurevich, C. Esen, O. Medenbach & W. Cheng, "Comparison of in Situ and ex Situ Methods for Synthesis of Two-Photon Polymerization Polymer Nanocomposites Polymers", *J. Polymers*, Vol. 6, pp. 2037-2050, 2014.
- [21] D. Levy & M. Zayat, "Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process", *J. Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 1, pp. 1-28, 2015.
- [22] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas & M. Prato, "Soluble Carbon Nanotubes", *J. Chemistry European*, Vol. 9, pp. 4000-4008, 2003.
- [23] M. Niederberger, M. H. Bartl & G. D. Stucky, "Benzyl alcohol and transition metal chlorides as a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature synthesis of crystalline nano-objects with controlled dimensionality", *J. Am Chem Soc.*, Vol. 124, pp. 13642-13643, 2002.
- [24] M. Niederberger, M. H. Bartl & G. D. Stucky, "Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachloride — A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles", *J. Chem. Mater*, Vol. 14, pp. 4364-4370, 2002.

J. Advanced material, Vol. 20, pp. 1787-1793, 2008.

[۳۶] خ. یوسفی، س. م. زبرجد و ج. وحدتی خاکی، "مقایسه اثر پلی اتیلن گلیکول بر مورفولوژی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت تولید شده در دو روش سل-ژل و رسوبی"، مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۹، شماره ۱، صفحه ۶۱-۵۵، ۱۳۹۴.

## ۷- پی نوشت

---

- [1] Anatase
- [2] Rutile
- [3] Brookite
- [4] Band Gap
- [5] Dope
- [6] Carbon Nanotube (CNT)
- [7] In-situ sol-gel
- [8] Benzyl alcohol
- [9] X-ray diffraction
- [10] Field emission-scanning electron microscopy
- [11] Tetrabutyl-orthotitanate
- [12] Ethanol
- [13] Scherer Equation
- [14] Warren

## The presence effect of H<sub>2</sub>O, benzyl alcohol and CNT percent on the properties of TiO<sub>2</sub>-CNT nanocomposite synthesized by in-situ sol-gel method

Ali Reza Shafei<sup>1</sup>, Saeed Sheibani<sup>2</sup> \*

1- M.Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\*Corresponding author: [ssheibani@ut.ac.ir](mailto:ssheibani@ut.ac.ir)

---

### Abstract

In this paper, nano-composite powder of TiO<sub>2</sub> and multi-walled carbon nanotubes (CNTs) was synthesized by in-situ sol-gel method. The effect of processing parameters of benzyl alcohol, H<sub>2</sub>O and CNT content (1 and 10 wt.%) on the prepared powder morphology was investigated. The samples were characterized via field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Firstly, the influence of calcination stage on the powders structure was evaluated. XRD results showed amorphous structures for the composite powders before calcination and the dominant structure of anatase TiO<sub>2</sub> after calcination treatment. FESEM results showed a non-uniform and agglomerated morphology without benzyl alcohol. Furthermore, addition of Tetrabutyl-orthotitanate solution to the initial solution containing H<sub>2</sub>O as the hydrolysis agent resulted in finer powder microstructure with uniform coating of TiO<sub>2</sub> on CNTs due to slower hydrolysis reaction. The effect of CNTs on the morphology depends on percent of CNTs. Also, composite powder with higher particle size was formed with the decrease of CNT content from 10 to 1 percent which is attributed to the decreased and less accessible surface area to TiO<sub>2</sub> particles formation.

**Keywords:** Nanocomposite, In-Situ Sol-Gel, Carbon Nanotube, TiO<sub>2</sub>.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Ali Reza Shafei, Saeed Sheibani, The presence effect of H<sub>2</sub>O, benzyl alcohol and CNT percent on the properties of TiO<sub>2</sub>-CNT nanocomposite synthesized by in-situ sol-gel method, in Persian, *New Process in Material Engineering*, 2018, 12(3), 149-160.