١٠٧٦٢١

۸۷/۱/۱۰۰۰۹۱
۸۷/۹/۲۴

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد فیزیک (اتمی و مولکولی)

بررسی تجربی الکترواپتیکی بلورهای نانویی دی‌اکسیدتیتانیوم TiO_2 در میدان‌های الکتریکی با ولتاژ بالا توسط طیف‌سنجی *Raman*

۱۳۸۷ /۹/ ۱۲

نگارش :

نسیم محمدیان

استاد راهنما :

دکتر رسول ملک فر

شهریور ۸۷

۱۰۷۶۲۱

بسمه تعالی

دانشکده علوم پایه

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد

اعضای هیئت داوران نسخهٔ نهایی پایان‌نامه آقای **نسیم محمدیان** رشته **فیزیک (اتمی مولکولی)** تحت عنوان: «**بررسی تجربی الکترواپتیکی بلورهای نانویی دی‌اکسید تیتانیوم TiO_2 در میدانهای الکتریکی با ولتاژ بالا توسط توسط طیف‌سنجی Raman**»از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجهٔ کارشناسی‌ارشد مورد تائید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر رسول ملک‌فر	دانشیار	
۲- استاد ناظر داخلی	دکتر احمد یزدانی	دانشیار	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر محمدرضا ابوالحسنی	استادیار	
٤- استاد ناظر خارجی	دکتر سالار باهر	دانشیار	
٥- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر احمد یزدانی	دانشیار	

بسمه‌تعالی

آیین‌نامهٔ چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس، مبیّن بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

مادّهٔ ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

مادّهٔ ۲ در صفحهٔ سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد/رسالهٔ دکتری نگارنده در رشتهٔ فیزیک است که در سال ۱۳۸۷ در دانشکدهٔ علوم پایه دانشگاه تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر [illegible]، مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ——— و مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ——— از آن دفاع شده است.»

مادّهٔ ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

مادّهٔ ۴ در صورت عدم رعایت مادّهٔ ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ‌شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرّس، تأدیه کند.

مادّهٔ ۵ دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در مادّهٔ ۴ را از محلّ توقیف کتابهای عرضه‌شدهٔ نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

مادّهٔ ۶ اینجانب نسیم محمدی دانشجوی رشته فیزیک مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام‌خانوادگی: نسیم محمدی

تاریخ و امضا: ۸۷/۷/۲۴

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشند.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

تقدیم به

سرایندگان نغمه‌ی زندگی

پدر و مادرم

نجوا گر عشق و زمزمه‌ی شیدایی

همسرم

سپاسگزاری

خدای را صد سپاس که فرصت بالیدن و ماندن و آموختنم داد. شکرانه‌اش تکاپوست و تلاش تا به منزلگه درسی. مهرآفرینا! دم مغتنم می‌دانم و از دانش‌اندوزی لحه‌ای فروگذارم و آگاهی خواهم بخشید تا روشنایی‌بخش رویه‌ی این دیار شود.

سپاس می‌دارم مساعی آموزگارانم را که به این نوآموز، طریق معرفت آموختند و به دریای دانش ره نمودند.

منت‌پذیر پدر و مادری نازنینم که نخستین سرود زندگی را در گوشم به نجوا نشستند و همراهی که با بودنش کرانه‌های دوردست، دستیافتنی‌تر می‌نمود، همسری همراز و دمساز که امید بخش فردا‌هایم شد و خانواده‌ای که مأمن لطف بود و مجالی برای پوییدن.

بی‌گمان حصول نتیجه و رسیدن بدین درجه مقدور نمی‌گشت مگر با مساعدت و هدایت استاد محترم جناب آقای دکتر رسول ملک‌فر، استادی فرزانه که یاوری نمود و در ترسیم افق‌هایی روشن، درس آموزم گردید.

سپاسگزار محبت‌های بی‌دریغ اساتیدم در بخش فیزیک دانشگاه تربیت مدرس تهران و نیز کمک‌های بی‌شائبه‌ی همکارانم در آزمایشگاه ساخت مواد نانو و طیف سنجی مولکولی رامان در دانشگاه تربیت مدرس تهران می‌باشم.

از نیکو دوستانم آقایان ایمان زنگنه، روح‌اله فرقدان، رحمان امامزاده، نادر قاسم‌پور، روح‌اله تقوی و فرشید صندوقی کمال قدردانی و تشکر را دارم.

به امید مقبولیت این پایان‌نامه برای پویندگان و کوشندگان و جویندگان دانش.

چکیده

در این پروژه نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به روش محلولی– ژله‌ای تولید گردید و برای تعیین فاز و درصد خلوص نانوذرات، از پراش اشعه X استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد نانوذرات تولید شده یکی از فازهای آناتاز یا روتایل نانوپودرهای TiO_2 را داراست و دماهای تشکیل فازهای مختلف آن مشخص شد. همچنین اندازه و ریخت‌شناسی بلوری آنها نیز از طریق تصویربرداری SEM بدست آمد. برای مطالعه‌ی اثر میدان الکتریکی القایی برروی مدهای رامان این نانوذرات، یک سلول الکترواپتیکی در آزمایشگاه طراحی و ساخته شد. جهت انجام این موضوع نمونه‌ها تبدیل به قرص شده و درون سلول ساخته شده قرار گرفتند. در اینحالت قرص‌ها یک بار در معرض هوا و بار دیگر در معرض گاز عایق SF_6 و همچنین یک بار نیز بوسیله‌ی چسب نقره تحت تأثیر میدان الکتریکی قرار گرفتند و هم‌زمان طیف پس‌پراکندگی رامان لیزری آنها ضبط گردید. نتایج بدست آمده نشان‌دهنده‌ی افزایش شدت مدهای ارتعاشی رامان این نانوذرات در اثر اعمال میدان الکتریکی است که از لحاظ نظری نیز این اتفاق مورد مطالعه قرار گرفت. در قسمت پایانی این پایان‌نامه با توجه به تشابه اثر میدان الکتریکی القایی پراکندگی رامان ($EFIRS$) و پراکندگی رامان ارتقاء یافته‌ی سطحی ($SERS$) با یکدیگر، تلفیقی تجربی از این دو روش مورد مطالعه قرار گرفت. در این روش علاوه بر تولید نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با ابعادی در گستره‌ی nm ۶۰ – ۳۰ نانوذرات نقره‌ی کلوئیدی تولید شده نیز بکار گرفته شد. سپس طیف‌های $SERS$ ضبط و تجزیه و تحلیل گردید. در نهایت ترکیب دو پدیده‌ی $EFIRS$ و $SERS$ توأمان بر نمونه‌های با ساختار نانویی تولید شده بررسی شد. نتایج حاصل حاکی از افزایش بیشتر شدت مدهای رامان این نانوذرات در این‌حالت است.

کلمات‌کلیدی: نانوذرات TiO_2، آناتاز، روتایل، اثر $SERS$، اثر $EFIRS$، طیف‌سنجی رامان، میدان الکتریکی.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: آشنایی با دی‌اکسیدتیتانیوم و کاربردهای آن

۱-۱ مقدمه ۱
۱-۲ ساختار و فازهای بلوری دی‌اکسید تیتانیوم ۲
۱-۲-۱ فاز آناتاز ۲
۱-۲-۲ فاز روتایل ۳
۱-۲-۳ فاز بروکایت ۴
۱ـ۳ خواص فیزیکی فازهای دی‌اکسید تیتانیوم ۵
۱-۴ خواص اپتیکی ۶
۱-۵ خواص مکانیکی ۷
۱-۶ خواص شیمیایی ۷
۱-۷ برخی از اثرهای فیزیکی و شیمیایی کاربردی ۸
۱-۷-۱ اثر هوندا ـ فوجی‌شیما ۸
۱-۷-۲ اثر فوتوکاتالیست ۸
۱-۷-۲-۱ سازوکار فرآیند فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم ۹
۱-۷-۲-۲ عوامل موثر بر فعالیت فوتوکاتالیستی ۹
۱-۷-۳ اثر آب‌دوستی ۱۰
۱-۷-۳-۱ سازوکار فرآیند آب‌دوستی دی‌اکسید تیتانیوم ۱۱
۱-۷-۳-۲ ارتباط بین خاصیت فوتوکاتالیستی و خاصیت آب‌دوستی دی‌اکسید تیتانیوم ۱۲
۱-۸ کاربردهای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ۱۳
۱-۸-۱ کاربردهای محیط‌زیستی ۱۳
۱-۸-۱-۱ خود تمیزکنندگی، ضد باکتری بودن ۱۳
۱-۸-۱-۲ تصفیه هوا ۱۵
۱-۸-۱-۳حذف گاز NO_X ۱۷

۱-۸-۱-۴ تصفیه آب و گندزدایی آب و خاک ۱۸
۱-۸-۱-۵ کاربردهای ضد میکروبی، ضد ویروسی، ضد قارچی و ضد سرطانی ۱۸
۱ـ۸ـ۲ کاربرد نانوذرات TiO_2 در سلول‌های خورشیدی حساس شده‌ی توسط رنگینه ۱۹
۱-۸-۲-۱: اساس کار سلول‌های خورشیدی بر پایه TiO_2 ..... ۲۰
۱-۸-۳ کاربرد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حسگرها ۲۳
۱-۸-۳-۱ حسگرهای گازی ۲۳
۱-۸-۳-۲ حسگرهای رطوبت ۲۵
۱-۸-۴ دیگر کابردها ۲۶

فصل دوم: تولید نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به روش محلولی- ژله‌ای

۲-۱ مقدمه ۲۹
۲-۲ تولید نانوبلورهای TiO_2 به کمک ماده ترابوتیل تیتانیت و اتانول ۳۰
۲-۲- ۱ روش تهیه ۳۰
۲-۲-۲ فرآیند خشک‌سازی ۳۳
۲-۲-۳ فرآیند آسیاب ۳۴
۲-۲-۴ فرآیند تکلیس ۳۵
۲-۲-۵ تبدیل به قرص ۳۶

فصل سوم: مشخصه‌یابی نانوذرات TiO_2 به کمک *XRD* و *SEM*

۳-۱ بررسی نمونه‌های تهیه شده توسط پراش اشعه X *(XRD)* ۳۹
۳-۱-۱ مقدمه ۳۹
۳-۱-۲ بررسی الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های تولید شده به روش محلولی– ژله‌ای ۴۱
۳-۱-۲-۱ نتایج *XRD* حاصل از پودر آناتاز ۴۱
۳-۱-۲-۲ نتایج *XRD* حاصل از پودر روتایل ۴۳
۳-۱-۲-۳ نتایج *XRD* حاصل از قرص آناتاز و روتایل ۴۵
۳-۲ بررسی نمونه‌های تولید شده بوسیله‌ی تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی پویشی *(SEM)* ۴۸
۳-۲-۱ مقدمه ۴۸
۳-۲-۲ بررسی تصاویر *SEM* گرفته شده از نمونه‌های پودری ۵۲

۳-۲-۳ بررسی تصاویر *SEM* گرفته شده از نمونه‌های قرص شده ۵۵

فصل چهارم: مطالعه‌ی نظری اثر میدان الکتریکی بر مدهای چرخشی و ارتعاشی

۴-۱ مقدمه ۶۱
۴-۲ اثر اشتارک در مولکول‌های متقارن و مولکول‌های خطی ۶۲
۴-۳ اثر اشتارک در مولکول‌های نا متقارن ۶۷
۴-۳-۱ اثر اشتارک بر ترازهای تبهگن مولکول‌های نامتقارن ۶۸
۴-۳-۲ اثر اشتارک بر ترازهای غیر تبهگن مولکول‌های نامتقارن ۶۹
۴-۴ اثر ممان دوقطبی القا شده توسط میدان الکتریکی ۷۰
۴-۵ تأثیر میدان الکتریکی برشدت‌های نسبی خطوط طیفی ۷۳
۴-۵-۱ خطوط چرخشی طیف‌ها ۷۳
۴-۵-۲ خطوط ارتعاشی طیف‌ها ۷۴

فصل پنجم: پراکندگی رامان القاء شده توسط میدان الکتریکی *(EFIRS)* نانوذرات TiO_2

۵-۱ طیف‌سنجی رامان ۷۸
۵-۱-۱ مقدمه ۷۸
۵-۱-۲ طیف‌سنجی خطی رامان ۷۹
۵-۱-۳ اثر رامان از دیدگاه نظریه کلاسیکی ۸۲
۵-۱-۴ پدیده رامان از دیدگاه نظریه کوانتومی ۸۵
۵-۲ دستگاه طیف‌سنجی رامان ۸۷
۵-۳ بررسی نمونه‌های تولید شده بوسیله طیف‌سنجی رامان ۸۹
۵-۳-۱ بررسی نمونه‌های پودر تولید شده بوسیله‌ی روش محلولی – ژله‌ای ۸۹
۵-۳-۲ بررسی نمونه‌های قرص شده‌ی نانوذرات TiO_2 در فاز آناتاز و روتایل ۹۴
۵-۴ ساخت سلول الکترواپتیکی برای بررسی اثر میدان الکتریکی بر مدهای رامان ۹۸
۵-۵ بررسی اثر میدان الکتریکی برروی مدهای رامان نانوذرات TiO_2 ..... ۱۰۱
۵-۶ بررسی نانوذرات TiO_2 در دو فاز آناتاز و روتایل در میدان الکتریکی با استفاده از چسب نقره ۱۰۵
۵-۷ بررسی نمونه‌ها به کمک گاز سولفور هگزا فلوراید (SF_6): ۱۰۸
۵-۸ نمودار تغییرات شدت مدهای رامان نانوذرات TiO_2 برحسب اندازه‌ی میدان الکتریکی اعمالی ۱۱۰

فصل ششم: مطالعه‌ی اثر *SERS* در میدان الکتریکی *DC* القایی برای نانوذرات TiO_2

۶-۱ مقدمه ۱۱۶
۶-۲ درآمدی بر ملاحظات نظری اثر *SERS* ۱۱۷
۶-۲-۱ مقدمه ۱۱۷
۶-۲-۲ مدل الکترومغناطیسی برای نانوکره‌های فلزی ۱۱۸
۶-۲-۳ مدل‌های افزایش شیمیایی ۱۲۱
۶-۳ محیط‌های فعال *SERS* ۱۲۱
۶-۳-۱ محلول‌های کلوئیدی فلزی ۱۲۲
۶-۳-۲ روش تهیه محلول کلوئید نقره ۱۲۲
۶-۴ طیف رامان نانوذرات TiO_2 آغشته به محلول کلوئید نقره در معرض میدان الکتریکی ۱۲۳
۶-۵ بررسی نمونه‌های ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار نانوذرات TiO_2 در فاز آناتاز به کمک اثر *SERS* در میدان الکتریکی ۱۲۵

فصل هفتم: جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

۷-۱:مقدمه ۱۳۱
۷-۲: نتایج حاصل از *XRD* ۱۳۲
۷-۳: نتایج حاصل از *SEM* ۱۳۲
۷-۴ نتایج حاصل از روش *EFIRS* ۱۳۳
۷-۵ نتایج حاصل از تلفیق دو روش *SERS* و *EFIRS* ۱۳۴
۷-۶: پیشنهادات ۱۳۵
فهرست مراجع ۱۳۶

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱ خواص فیزیکی کلی دی‌اکسید تیتانیوم ۶
جدول ۱-۲ اساس اندازه‌گیری رطوبت با حسگرهای مختلف ۲۶
جدول ۲-۱ مشخصات تترابوتیل تیتانیت ۳۱
جدول ۲-۲ مشخصات اتانول ۳۱
جدول ۲-۳ مشخصات اسید کلریدریک ۳۱
جدول ۴-۱ محاسبات برای عناصر ماتریس $\Phi_{f,g}$ ۶۳
جدول ۵-۱ تغییرات شدت مدهای رامان برای فاز آناتاز نسبت به افزایش میدان الکتریکی ۱۱۱
جدول ۵-۲ تغییرات شدت مدهای رامان برای فاز روتایل نسبت به افزایش میدان الکتریکی ۱۱۲

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۱-۱ نمایش ساختار بلوری آناتاز ۳

شکل۱-۲ نمایش ساختار بلوری روتایل ۴

شکل۱-۳ نمایش ساختار بلوری بروکایت ۵

شکل۱-۴ نمایش فرآیند خودتمیزکنندگی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ۱۴

شکل۱-۵ پنکه‌های لایه نشانی شده با دی‌اکسید تیتانیم جهت تصفیه هوا ۱۵

شکل۱-۶ استفاده از دی‌اکسید تیتانیم فتوکاتالیست در تصفیه هوای داخل ماشین ۱۶

شکل ۱-۷ سازوکار سیستم های تهویه هوا با استفاده از دی‌اکسید تیتانیم و نور فرابنفش ۱۷

شکل۱-۸ شکلی کلی از ساختار و اجزای سلول خورشیدی حساس شده به رنگینه ۲۲

شکل۱-۹ اساس کار سلول خورشیدی حساس شده به رنگینه ۲۳

شکل۲-۱ کوره مورد استفاده برای خشک کردن نمونه‌ها در آزمایشگاه ۳۳

شکل۲-۲ ظرف و گلوله‌های بکار رفته برای آسیاب کردن نمونه‌ها ۳۴

شکل۲-۳ دستگاه آسیاب مورد استفاده در آزمایشگاه ۳۴

شکل۲-۴ کوره مورد استفاده درتکلیس نمونه‌های TiO_2 ..... ۳۵

شکل۲-۵ قالب‌های فولادی استفاده شده جهت شکل دادن نمونه‌های پودری برای پرس ۳۶

شکل۲-۶ دستگاه هیدرولیکی بکار رفته برای تبدیل نمونه‌های پودری به شکل قرص ۳۶

شکل۲-۷ قرص‌های بدست آمده از نمونه‌های پودری ۳۷

شکل۳-۱ دستگاه پراش اشعه X ۴۰

شکل۳-۲ نقش پراش اشعه X پودر آناتاز ۴۱

شکل۳-۳ نقش پراش اشعه X پودر آناتاز ۴۲
شکل۳-۴ نقش پراش اشعه X پودر روتایل ۴۴
شکل۳-۵ نتایج XRD مربوط به قرص آناتاز TiO_2 ..... ۴۶
شکل۳-۶ نتایج XRD مربوط به قرص روتایل TiO_2 ..... ۴۷
شکل۳-۷ میکروسکوپ الکترونی پویشی ۵۱
شکل۳-۸ دستگاه لایه‌نشانی طلا ۵۲
شکل۳-۹ نمونه‌های طلا کاری شده آماده عکسبرداری با SEM ۵۲
شکل۳-۱۰ تصویر SEM حاصل از نانوذرات آناتاز TiO_2 ..... ۵۳
شکل۳-۱۱ تصویر SEM حاصل از نانوذرات روتایل TiO_2 ..... ۵۳
شکل۳-۱۲ نمودار توزیع اندازه نانوذرات TiO_2 برای فاز آناتاز در دمای $500\,^{\circ}C$ ۵۴
شکل۳-۱۳ نمودار توزیع اندازه نانوذرات TiO_2 برای فاز روتایل در دمای $950\,^{\circ}C$ ۵۴
شکل۳-۱۴ تصویر SEM حاصل از قرص نانوذرات آناتاز TiO_2 ..... ۵۶
شکل۳-۱۵ تصویر SEM حاصل از قرص نانوذرات روتایل TiO_2 ..... ۵۷
شکل۳-۱۶ نمودار توزیع اندازه نانوذرات قرص TiO_2 برای فاز آناتاز در دمای $450\,^{\circ}C$ ۵۸
شکل۳-۱۷ نمودار توزیع اندازه نانوذرات قرص TiO_2 برای فاز روتایل در دمای $950\,^{\circ}C$ ۵۸
شکل۴-۱ نمودار اثر اشتارک بر گذار $J=1\rightarrow 2$ برای یک مولکول متقارن ۶۵
شکل۴-۲ نمایشی از اثر اشتارک مرتبه‌ی دوم در جداشدگی خط‌چرخشی $J=1\rightarrow 2$ مولکول OCS ۶۶
شکل۴-۳ نمایش جهت قطبش‌پذیری و محل قرارگیری آشکارساز ۷۵
شکل۴-۴ نمایش جهت قطبش‌پذیری و محل قرارگیری آشکارساز ۷۵
شکل۵-۱ پراکندکی ریلی، پراکندگی استوکس رامان و پراکندگی پاداستوکس ۸۰
شکل۵-۲ دستگاه طیف‌سنج رامان ۸۸
شکل۵-۳ طیف رامان نانوذرات TiO_2 در فاز آناتاز ۹۰
شکل۵-۴ طیف رامان نانوذرات TiO_2 در فاز روتایل ۹۰

شکل۵-۵ مدهای رامان فاز آناتاز ۹۱
شکل۵-۶ مدهای رامان فاز روتایل ۹۲
شکل۵-۷ مقایسه طیف رامان دو فاز آناتاز و روتایل ۹۳
شکل۵-۸ طیف رامان نمونه‌های قرص آناتاز ۹۵
شکل۵-۹ طیف رامان نمونه‌های قرص روتایل ۹۵
شکل۵-۱۰ مقایسه‌ی طیف رامان قرص و پودر نمونه‌های آناتاز ۹۶
شکل۵-۱۱ مقایسه‌ی طیف رامان قرص و پودر نمونه‌های روتایل ۹۷
شکل۵-۱۲ الکترودهای ساخته شده برای اعمال میدان الکتریکی ۹۹
شکل۵-۱۳ نگهدارنده‌های الکترودها ۹۹
شکل۵-۱۴ محفظه‌ی پلی‌اتیلنی ساخته شده برای جلوگیری از نشت میدان ۱۰۰
شکل۵-۱۵ سلول الکترواپتیکی ساخته شده ۱۰۱
شکل۵-۱۶ طریقه‌ی قرار دادن قرص‌ها در سلول الکترواپتیکی ۱۰۲
شکل۵-۱۷ منبع تغذیه‌ی مورد استفاده ۱۰۲
شکل۵-۱۸ چیدمان سلول الکترواپتیکی و دستگاه رامان ۱۰۳
شکل۵-۱۹ طیف رامان قرص‌های آناتاز در میدان‌های الکتریکی مختلف ۱۰۴
شکل۵-۲۰ طیف رامان قرص‌های روتایل در میدان‌های الکتریکی مختلف ۱۰۴
شکل۵-۲۱ قرص‌های آغشته به چسب نقره ۱۰۵
شکل۵-۲۲ طریقه‌ی قرار گرفتن قرص‌های آغشته به چسب نقره در میدان الکتریکی ۱۰۶
شکل۵-۲۳ طیف رامان قرص‌های آناتاز آغشته به چسب نقره در میدان‌های الکتریکی مختلف ۱۰۷
شکل۵-۲۴ طیف رامان قرص‌های روتایل آغشته به چسب نقره در میدان‌های الکتریکی مختلف ۱۰۷
شکل۵-۲۵ طیف رامان گرفته شده از نمونه‌ها هنگام تخلیه‌ی الکتریکی بین دو الکترود ۱۰۸
شکل۵-۲۶ چیدمان سلول الکترواپتیکی برای استفاده از گاز SF_6 ..... ۱۰۹
شکل۵-۲۷ طیف رامان نانوذرات آناتاز در حضور گاز SF_6 و میدان الکتریکی ۱۱۰

شکل۵-۲۸ نمودار تغییرات شدت مد رامان B_{1g} فاز آناتاز بر حسب افزایش میدان الکتریکی ۱۱۲
شکل۵-۲۹ نمودار تغییرات شدت مد رامان A_{1g} فاز آناتاز بر حسب افزایش میدان الکتریکی ۱۱۳
شکل۵-۳۰ نمودار تغییرات شدت مد رامان E_g فاز آناتاز بر حسب افزایش میدان الکتریکی ۱۱۳
شکل۵-۳۱ نمودار تغییرات شدت مد رامان A_{1g} فاز روتایل بر حسب افزایش میدان الکتریکی ۱۱۴
شکل۵-۳۲ نمودار تغییرات شدت مد رامان E_g فاز روتایل بر حسب افزایش میدان الکتریکی ۱۱۴
شکل۶-۱ محلول کلوئید نقره‌ی تهیه شده در آزمایشگاه ۱۲۳
شکل۶-۲ نمونه‌ی قرص‌های آناتاز آغشته به کلوئید نقره ۱۲۴
شکل۶-۳ طیف رامان نانوذرات آناتاز آغشته به محلول کلوئید نقره در میدان الکتریکی ۱۲۴
شکل۶-۴ نمونه‌ی محلول‌های TiO_2 حل شده در متانول ۱۲۶
شکل۶-۵ نمونه‌های کاغذ صافی آغشته به محلول نانوذرات TiO_2 و کلوئید نقره ۱۲۷
شکل۶-۶ طیف رامان گرفته شده از کاغذ صافی آغشته به محلول نانوذرات آناتاز TiO_2 ۰/۰۱ مولار و کلوئید نقره ۱۲۸
شکل۶-۷ طیف رامان گرفته شده از کاغذ صافی آغشته به محلول نانوذرات آناتاز TiO_2 ۰/۱ مولار و کلوئید نقره ۱۲۸

فصل اول

آشنایی با دی‌اکسیدتیتانیوم و

کاربردهای آن

۱-۱ مقدمه:

تحقیقات علمی درباره فوتوکاتالیست‌ها از حدود دو و نیم دهه پیش شروع شده است. دی‌اکسید تیتانیوم که نام‌های دیگر آن، «تیتانیا[1]» و یا اکسید تیتانیوم *(IV)* است، که صورت طبیعی اکسید فلز تیتانیوم با فرمول شیمیایی TiO_2 می‌باشد، ، بعنوان یکی از مهمترین فوتوکاتالیست‌ها برای پاکسازی محیط‌زیست مطرح است، این ماده به صورت خالص در طبیعت یافت نمی‌شود بلکه باید به صورت سنگ معدن استخراج شود.

از حدود اواخر دهه ۱۹۶۰ دانشمندان درگیر داستان مهمی شده‌اند که نقش اول آن ماده بسیار مهم دی‌اکسیدتیتانیوم است. این داستان با تبدیل الکتروشیمی نوری انرژی خورشیدی آغاز شد و سپس به سمت کاتالیزور نوری زیست‌محیطی که خواص خود تمیزکنندگی و آب‌دوستی از خود نشان می‌دهد، پیشرفت. یکی از جنبه‌های بسیار جالب این ماده این است که فوتوشیمی مربوط به خاصیت فوتوکاتالیستی و آب‌دوستی آن کاملاً با هم متفاوت هستند، در حالی‌که هر دو می‌توانند همزمان در روی

[1] *Titania*

یک سطح رخ دهند. در این فصل به آشنایی با خواص ساختاری و فازهای بلوری دی‌اکسید تیتانیوم می‌پردازیم. علاوه بر این برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی و نیز کاربردهای آن ارائه می‌گردد.

۱-۲ ساختار و فازهای بلوری دی‌اکسید تیتانیوم:

دی‌اکسید تیتانیوم دارای سه فاز اصلی آناتاز[۱]، روتایل[۲] و بروکایت[۳] است که تشکیل ساختار این فازها به شدت، وابسته به دماست، [۱].

۱-۲-۱ فاز آناتاز:

این فاز دارای ساختار بلوری چهارگوشی[۴] است و سلول واحد[۵] آن شامل دو اتم TiO_2 می‌باشد (شکل۱-۱). رنگ دی‌اکسید تیتانیوم در این فاز قهوه‌ای مایل به سیاه و همچنین انواع زرد و آبی آن نیز وجود دارد، و از نظر شفافیت کدر است. چگالی نسبی آن gr/cm^3 ۳/۸_۳/۹ می‌باشد همچنین گاف نواری[۶] آناتاز $E_g = ۳/۰۵ \; eV$ می‌باشد، [۲]. گروه فضایی آن $I4_1/amd$ است. بردارهای یاخته واحد آن $a = b = ۳/۷۸۴۲$ و $c = ۹/۵۱۴۶$ و جهت رشد فضایی تک بلور آن معمولاً راستای (۱۰۱) می‌باشد. این فاز معمولاً در دماهای ۴۰۰ - ۶۰۰ رخ می‌دهد و برای دماهای بالاتر به فاز روتایل تبدیل می‌شود، [۳].

---

[1] *Anatase*
[2] *Rutile*
[3] *Brokite*
[4] *Tetragonal*
[5] *Unit Cell*
[6] *Band Gap*