

Fabrication and study of structure and morphology of TiO₂ hollow nanofibers

R. S. Dariani¹
Z. Karami Golbaghi²

Received: 2013.1.28

Accepted: 2013.7.4

Abstract

In this paper, cotton template has been used for fabrication of TiO₂ hollow fibers. At first, a suspension of TiO₂ powder, ethanol, DI water and urea have been made then some pieces of cotton are soaked wet in this suspension and be dried in furnace. At final stage by calcination at higher temperatures, cotton has is burned and TiO₂ hollow nanostructure is made. Morphology of fabricated hollow fibers are analysed by parameters such as; calcination temperature, drying temperature, and wetting time. Our results showed that samples which are fabricated at 700°C calcination temperature 75°C drying temperature and wetting time of 48 h have regular cylindrical structures and hollow nanofibers with about 200 nm diameter and 40 nm wall thickness.

Keywords: Hollow fibers, Cotton, TiO₂ nanostructure, Morphology.

¹ Professor of Physics, Alzahra University, dariani@alzahra.ac.ir

² M. Sc. Student of Physics, Alzahra University

مجله فیزیک کاربردی دانشگاه الزهرا (س)
شماره ۲، پاییز و زمستان ۱۳۹۲

ساخت و بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی فیبرهای نانوئی توخالی TiO_2

رضا ثابت داریانی^۱
زهرا کرمی گل‌باغی^۲

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۱/۹

تاریخ تصویب: ۹۲/۴/۱۳

چکیده

در این مقاله، از قالب پنبه برای ساخت فیبرهای توخالی TiO_2 استفاده شده است. در ابتدا سوسپانسیونی از پودر TiO_2 ، اتانل، آب دو بار یونیزه شده و اوره درست کرده تگه‌هائی از پنبه هیدروفیل را در این سوسپانسیون خیسانده سپس در کوره خشک می‌کنیم. در آخرین مرحله با کلسینه کردن در دماهای بالا، پنبه‌ها سوزانده شده و ساختار نانوئی توخالی TiO_2 تشکیل می‌گردد. ریخت‌شناسی فیبرهای توخالی تولید شده به وسیله عواملی همچون دمای کلسینه کردن، دمای خشک کردن و مدت زمان خیساندن

^۱ استاد فیزیک، دانشگاه الزهرا، dariani@alzahra.ac.ir

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه الزهرا

مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است. نتایج ما نشان داد، نمونه‌هائی که در شرایط دمای کلسینه $700^\circ C$ ، دمای خشک کردن $75^\circ C$ و مدت خیساندن ۴۸ ساعت ساخته شده‌اند، دارای ساختارهای منظم استوانه‌ای از نانوفیبرهای توخالی به قطر حدود 200 nm و ضخامت دیواره حدود 40 nm هستند.

واژه‌های کلیدی: فیبرهای توخالی، پنبه، نانو ساختار TiO_2 ، ریخت‌شناسی.

۱- مقدمه

دلیل این که دانشمندان علاقه فراوانی به فن آوری نانو نشان داده‌اند فقط این نیست که از آن می‌توان برای تهیه ساختارهای بسیار کوچک استفاده کرد بلکه به این دلیل است که نانو ساختارها از خود خواص ویژه مکانیکی، گرمایی، شیمیایی، الکتریکی و اپتیکی نسبت به همان مواد در ابعاد بزرگ تر نشان می‌دهند [۱]. دلیل اصلی این تفاوت‌ها در ابعاد نانو، بالا بودن نسبت سطح به حجم، انرژی سطحی بسیار بالا، محدودیت فضایی و زیاد شدن نقص‌های سطحی آن‌ها است. برای مثال، مقدار زیاد نسبت مساحت سطح به حجم موجب می‌شود کسر زیادی از اتم‌های ماده روی سطح و یا فصل مشترک قرار گرفته در نتیجه موجب افزایش خواص سطحی ماده شود [۲].

از طرف دیگر، فن آوری نانوفیبرها شاخه مهمی از علم رشد نانو ساختارها است. با در نظر گرفتن قابلیت‌های مختلف نانوفیبرها، توجه فزآینده‌ای در فن آوری نانوفیبرها نسبت به روش‌های مختلف نظیر الکتروچرخشی، جدایی فاز و روش قالبی، به چشم می‌خورد. برخی از کاربردهای رایج نانوفیبرها عبارت‌اند از: نقل و انتقال دارو، حسگرهای زیستی، لباس‌های محافظتی و تصفیه‌سازی.

TiO_2 به عنوان یک اکسید فلزی نیم‌رسانای فعال، کاربرد وسیعی در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ دارد، زیرا به طور شیمیایی در شرایط مختلف و در معرض نور

پایدار است و تهیه آن آسان و ارزان است. ضریب شکست نوری بالای آن (۲/۹-۲/۵) در بازه مرئی منجر به کاربرد آن به عنوان پوشش‌های ضد بازتاب در وسایل نوری از جمله آینه‌های دی‌الکتریک می‌شود. در خالص‌سازی و تصفیه هوا و آب کاربرد دارد که می‌تواند باعث کاهش ترکیبات آلی سمی و تبدیل آن‌ها به ترکیبات معدنی و غیر سمی شود [۳]. همچنین TiO_2 کاربرد وسیعی در فوتوکاتالیست‌ها، حسگرهای گازی، وسایل فوتولتائیکی و رنگ‌دانه‌ها دارد، این رنگ‌دانه‌ها باعث سفیدی در رنگ‌ها و پوشش‌ها می‌شوند [۴].

سلولز تنها پلیمری است که به وفور در طبیعت یافت می‌شود و به شکل پنبه، شامل فیبرهایی است که قطرشان فقط چند میکرومتر و طولشان چند صد میکرومتر است، از طرفی پنبه سطح مؤثر بسیار خوبی به مقدار $1 \frac{m^2}{g}$ دارد. بنابراین برای هدف ما، یعنی ساخت نانوفیبرها، بسیار مناسب بوده هم چنین بسیار مقرون به صرفه و سازگار با محیط‌زیست است.

قدیری و همکارانش فیبرهای نانو ساختار توخالی TiO_2 را با استفاده از پنبه به عنوان قالب به منظور استفاده در سلول‌های خورشیدی سنتز شده با رنگ‌دانه به عنوان فوتوآند تهیه کرده‌اند [۵]. شو و همکارانش موفق شدند فیبرهایی فوق آب‌گریز را به کمک لایه نشانی فیبرهای پنبه توسط TiO_2 تولید کنند [۶]. ژنگ و همکارانش با استفاده از قالب‌های پنبه توانستند فیبرهای توخالی TiO_2 را به طور موفقیت‌آمیزی تهیه کرده‌اند که از تتراایوتیل تیتانات به عنوان منبع تیتانیم استفاده شده است [۷].

در این مقاله سعی شده است فیبرهای توخالی دی‌اکسید تیتانیم با استفاده از قالب پنبه و سوسپانسیونی از پودر TiO_2 ، اتانل، آب دویار یونیزه و اوره ساخته شود و در شرایط ساخت متفاوت نظیر دمای کلسینه کردن، دمای خشک کردن و مدت خیساندن مورد بررسی قرار گیرند. هدف اصلی این پژوهش، ساخت فیبرهای توخالی TiO_2 از محلول سوسپانسیون فوق‌الذکر است. معمولاً در کارهای پژوهشی دیگران از روش‌های مختلف مانند هیدروترمال، سل-ژل، اکسایش آندی شیمیایی، رونشست بخار شیمیایی، رونشست بخار شیمیایی آلی فلزی و اکسیداسیون حرارتی برای ساخت فیبرهای توخالی TiO_2

استفاده می‌کنند اما تاکنون از روش سوسپانسیون (محلول معلق) جهت ساخت فیبرهای توخالی TiO_2 استفاده نشده است. این روش نسبت به روش‌های دیگر با صرفه‌تر است و نیز دارای مزیت کنترل روند ساخت است.

۲- ساخت نمونه

۲-۱- **مرحله آماده‌سازی فیبرهای پنبه:** برای تهیه محلول سوسپانسیون، مقدار ۰/۱ گرم پودر دی‌اکسید تیتانیم را در ۱ گرم اتانول و ۰/۰۶ گرم اوره و ۳ میلی‌لیتر آب دو بار یونیده حل می‌کنیم. این محلول را جهت یکنواخت شدن مدت ۱۰ دقیقه تحت همزنی در اولتراسونیک قرار می‌دهیم. پس از آماده‌سازی محلول، فیبرهای پنبه را در آن قرار می‌دهیم بدین منظور مقدار ۰/۰۲ گرم پنبه را در محلول غوطه‌ور کرده مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزنی قرار می‌دهیم. این دما را با استفاده از چراغ مطالعه فراهم می‌کنیم بطوری که محلول حاوی پنبه را در یک بشری ریخته بر روی آن درپوش قرار می‌دهیم و نور چراغ مطالعه را به طور مستقیم بر آن می‌تابانیم.

اوره در فرآیند ساخت در رسوب کاتیون‌های فلزی روی قالب بسیار موثر است. اوره از ترکیبات آلی با فرمول شیمیایی CH_4N_2O است که برای ایجاد کمپلکس‌های پایدار با کاتیون‌های فلزی و ایجاد رسوب مناسب است. اوره نه اسیدی است و نه قلیایی، بسیار محلول در آب و نسبتاً غیر سمی می‌باشد. معمولاً وقتی از اوره در محلول آبی در حال گرم شدن استفاده می‌شود PH محلول به ناحیه PH قلیایی می‌رود و زیاد می‌شود. آمونیاکی که به آهستگی آزاد می‌شود PH محلول را افزایش می‌دهد و باعث می‌شود که یون‌های فلزی، هیدروکسیدهای حل نشده‌ای را برای رسوب‌گیری تشکیل دهند. هیچ رسوبی تشکیل نخواهد شد تا زمانی که محلول به مقدار مناسب گرم شود بطوری که آمونیاک بتواند باشد تا PH محلول را افزایش داده و به مقدار لازم برساند (تقریباً یک ساعت یا بیشتر).

مرحله خشک کردن: پنبه‌های خیس شده را از محلول جدا کرده و آن‌ها را بر روی لامیل آزمایشگاهی قرار می‌دهیم مدت ۴ ساعت در کوره، در شرایطی که در قسمت

فرآیند آزمایش خواهد آمد، خشک می‌کنیم. آهنگ افزایش دما ۱۰ درجه در دقیقه در نظر گرفته می‌شود در این مرحله دی اکسید تیتانیم به صورت کامل بر روی فیبرهای پنبه پوشیده می‌شوند.

مرحله کلسینه: سپس فیبرها را بر روی بوتلهایی از جنس آلومینا قرار می‌دهیم و در دماهای متفاوت 500°C ، 600°C و 700°C و مدت ۲ ساعت در همان کوره کلسینه می‌کنیم. در این جا نیز آهنگ افزایش دمای کلسینه را ۱۰ درجه در دقیقه قرار می‌دهیم. در مرحله کلسینه پس از ۲ ساعت حرارت دادن اجازه می‌دهیم فیبرها در همان کوره به صورت طبیعی سرد شوند.

۲-۲- فرآیند آزمایش: جهت بررسی ریخت‌شناسی فیبرهای توخالی تولید شده سه آزمایش طراحی شده است:

آزمایش اول (دمای کلسینه): در این آزمایش سه نوع فیبر پنبه آماده‌سازی می‌شود. فیبرهای پنبه‌ای که به روش فوق مدت ۴۸ ساعت در دمای 80°C در محلول خیس‌انده شده و سپس در دمای 75°C و به مدت ۴ ساعت در کوره خشک شده‌اند در سه دمای متفاوت 500°C ، 600°C و 700°C به مدت ۲ ساعت در کوره کلسینه می‌شوند.

آزمایش دوم (زمان خشک کردن): در آزمایش دوم پارامتری که تغییر داده می‌شود، دمای خشک کردن نمونه‌ها می‌باشد. سه نمونه در شرایط یکسان و مدت ۴۸ ساعت در دمای 80°C خیس‌انده شده در سه دمای متفاوت 75°C ، 85°C و 95°C در کوره و مدت ۴ ساعت خشک می‌شوند نهایتاً همه نمونه‌ها پس از مرحله خشک شدن، در دمای یکسان 700°C در همان کوره و در مدت ۲ ساعت کلسینه می‌شوند.

آزمایش سوم (زمان خیس‌اندن): این پارامترهای متغییر مدت زمان خیس‌اندن یعنی زمان غوطه‌وری فیبرهای پنبه در محلول حاوی دی اکسید تیتانیم است. تصور ما بر این بود

چنانچه زمان ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ را کاهش دهیم احتمالاً استحکام فیبرها شده پنبه‌ها راحت‌تر از بین می‌روند چون فیبرهای پنبه محلول کمتری را در زمان کمتر جذب خواهند کرد. از این رو سه نمونه ساخته شد که زمان غوطه‌وری فیبرهای پنبه در محلول دی‌اکسید تیتانیم برای آن‌ها به ترتیب ۴۸، ۳۲ و ۱۶ ساعت در نظر گرفته شد. سایر شرایط آزمایش همانند آزمایش اول بود.

۳- بحث و نتایج

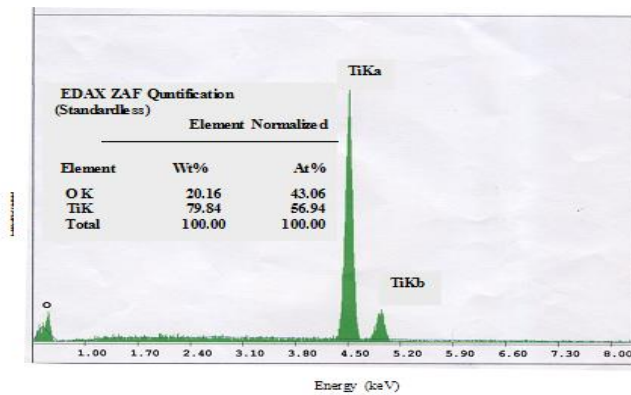
فیبرهای پنبه عمدتاً از سلولز تشکیل شده‌اند. بدیهی است که مواد غیر سلولزی به فیبرهای پنبه متصل شده در آن‌ها حضور خواهند داشت. مانند قندها، نشاسته، پروتئین و تعدادی مواد غیرآلی. در کنار این مواد، لیگنین (لیگنین دوّمین پلیمر طبیعی فراوان دنیا است که از واحدهای ساختاری فنیل پروپان با اتصالات کربن-کربن و اتری تشکیل شده است) هم در فیبرهای پنبه یافت می‌شود که یک ترکیب پیچیده آلی است که به عنوان یک نیروی پیوندی میان ترکیب‌های مختلف وجود دارد و همه ساختارها را محکم و ثابت می‌سازد [8].

سلولز که ماده اصلی تشکیل‌دهنده پنبه است، یک ماده‌ی حل‌نشدنی است و اساساً از پلی ساکارید تشکیل شده که دارای زنجیره‌ای از مونومر گلوکز است و تنها در تعدادی حلال‌های خاص حل می‌شود. سلولز جزء اصلی دیواره‌های سلولزی گیاهی و همچنین فیبرهای سبزی است. سلولز پنبه با فرمول عمومی $(C_6H_{10}O_5)_n$ که از سه عنصر کربن، هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده است در طبیعت به شدت بلوری است و یک ساختار مولکولی جامد و بلند دارد.

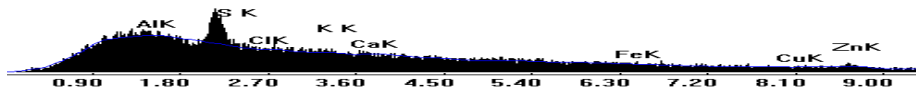
در گرم کردن سلولز پنبه، فرآیند کم شدن آب شروع می‌شود و تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد ادامه دارد. تغییرات قابل توجهی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و دماهای بالاتر رخ می‌دهد. تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، اثر گرما فقط بر ناحیه بی‌شکل است. اما در دماهای بالاتر از ۲۵۰ درجه، تغییرات قابل مشاهده‌ای در ناحیه بلورین رخ می‌دهد که با کاهش وزن مولکولی شروع می‌شود و بعد از ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد ناپدید می‌شود.

در این پژوهش از پنبه به این دلیل استفاده کرده‌ایم که یک قالب طبیعی و سازگار با محیط زیست است. چرا که از مواد طبیعی ارزان، فراوان و تجدیدپذیر است. پنبه‌های استفاده شده از نوع معمولی و در داروخانه‌ها در دسترس است.

۳-۱- آنالیز EDX: به طور انتخابی، طیف EDX از یکی از نمونه‌های ساخته شده در شکل ۱ ارائه شده است. این طیف را با طیف گرفته شده از خاکستر پنبه (شکل ۲) مقایسه می‌کنیم.



شکل ۱: طیف EDX یکی از نمونه‌ها.

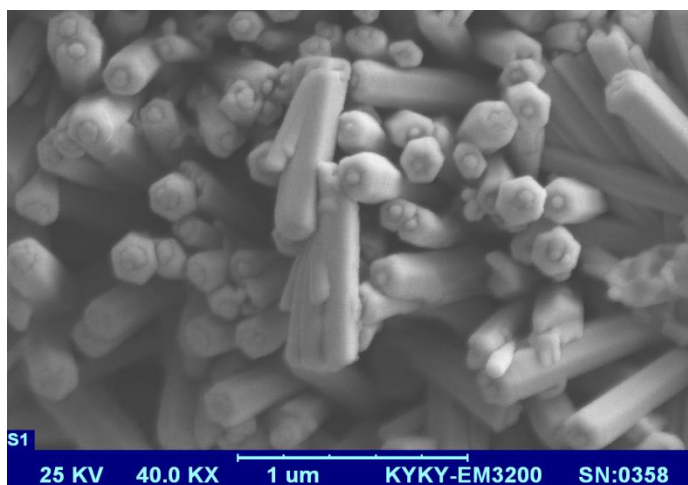


شکل ۲: طیف گرفته شده از خاکستر پنبه [9].

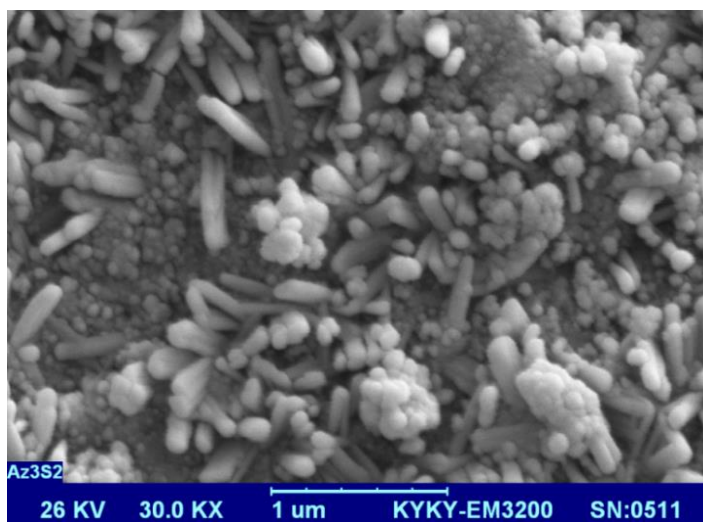
در طیف EDX گرفته شده از خاکستر پنبه در شکل ۲، عناصر غیر آلی اصلی پیدا شده در خاکستر پنبه‌ای، که به عنوان قالب استفاده شده نظیر گوگرد S، آلومینیوم Al، پتاسیم K، کلر Cl، کلسیم Ca، آهن Fe، روی Zn و مس Cu وجود دارند. درحالی که در طیف شکل ۱ که از یکی از نمونه‌های ساخته شده گرفته‌ایم قله‌های Cu, Zn, Fe, Ca, Cl, K, Al, S

موجود در خاکستر پنبه مشاهده نمی‌شوند، در عوض قله‌های طیف EDX ناشی از تیتانیم و اکسیژن به وضوح دیده می‌شوند. از این آنالیزها به خوبی می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه نهایی هیچ اثری از پنبه که به عنوان قالب استفاده شده، دیده نمی‌شود.

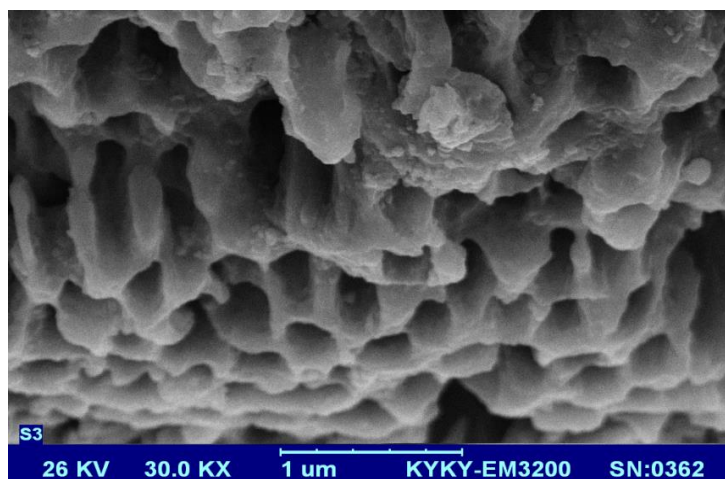
۳-۲- مشاهدات SEM: تصاویر SEM سه نمونه ساخته شده در آزمایش اول در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ آورده شده است. این شکل‌ها تشکیل نانوفیبرهای استوانه‌ای به قطر حدود 200 nm را نشان می‌دهند. در حالی که در شکل‌های ۳ و ۴ هنوز توخالی نشده‌اند شکل ۵ نشان می‌دهد که نمونه S-1-3 به نانوفیبرهای استوانه‌ای توخالی منظم به قطر حدود 200 nm و ضخامت دیواره حدود 40 nm تبدیل شده‌اند. به نظر می‌رسد ساختارهای تنیده به هم در شکل‌های ۳ و ۴ می‌تواند دلیلی بر برهمکنش بین دیوارهای نانوفیبرها هنگام پخت و استحکام خود TiO_2 باشد.



شکل ۳: تصویر SEM نمونه در شرایط مدت خیساندن ۴۸ ساعت، دمای خشک کردن 75°C و دمای کلسینه 500°C (S-1-1).



شکل ۴: تصویر SEM نمونه در شرایط مدت خیساندن ۴۸ ساعت، دمای خشک کردن 75°C و دمای کلسینه 600°C (S-1-2).



شکل ۵: تصویر SEM نمونه در شرایط مدت خیساندن ۴۸ ساعت، دمای خشک کردن 75°C و دمای کلسینه 700°C (S-1-3).

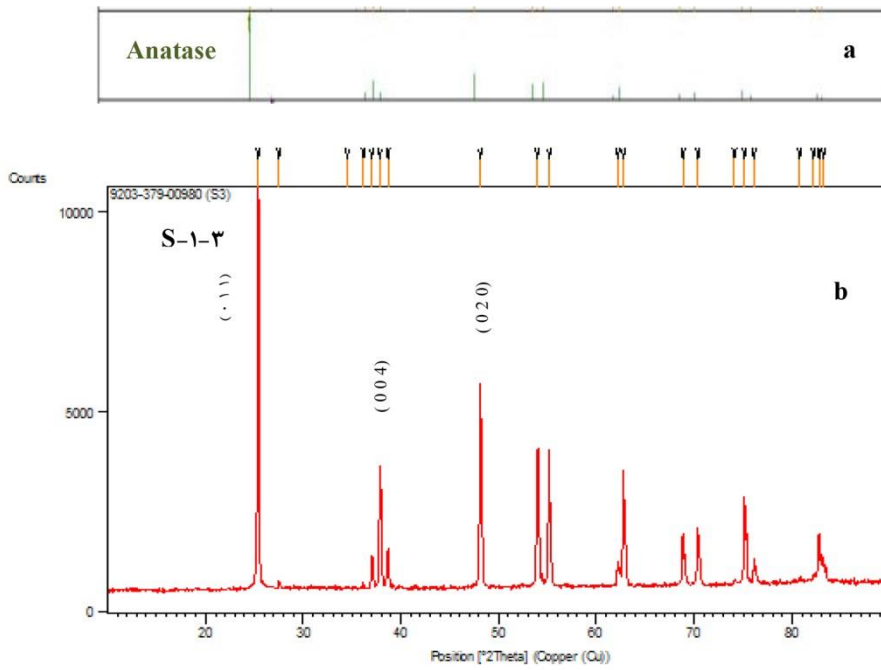
در تصویر شکل ۵ اثری از ساختارهای به هم تنیده مشاهده نمی‌شود و این یعنی بر اثر بالا رفتن دما تا 700°C ساختارهای به هم تنیده از بین رفته نانوفیبرهای تو خالی تشکیل شده‌اند.

تصاویر SEM نمونه‌های آزمایش‌های دوم و سوم، نیز مشابه شکل‌های ۳ و ۴ است لذا می‌توان نتیجه گرفت که کرد تنها نمونه ساخته شده در شرایط مدت خیساندن ۴۸ ساعت، دمای خشک کردن 75°C و دمای کلسینه 700°C (S-1-3) شرایط بهینه برای تولید نانو فیبرهای استوانه‌ای توخالی منظم را دارند.

همچنین نتایج ما نشان می‌داد که فیبرهای شل، خشکیده و به هم تنیده پنبه به قطر چند میکرومتر، در طی فرآیند ساخت به ویژه در مرحله خیساندن از هم واتنیده شده به نانو فیبرهای توخالی منظم استوانه‌ای به قطر حدود 200 nm و ضخامت دیواره حدود 40 nm تبدیل می‌شوند.

فرآیند توخالی شدن: به نظر می‌رسد در دمای 500°C در حالی که پنبه سوخته و از بین رفته است لیکن هنوز برخی ترکیبات آن نظیر آهن و کلسیم در این دما از بین رفته است. لذا TiO_2 های جذب شده توسط این ترکیبات باقیمانده هنوز در این دما وجود دارند و در نتیجه داخل نانولوله‌ها هنوز توخالی نشده است. با افزایش دما به 600°C مشاهده می‌کنیم که این ترکیبات باقیمانده شروع به از بین رفتن کرده و نهایتاً در 700°C مشاهده می‌شود که ترکیبات باقیمانده کاملاً از بین رفته داخل نانولوله‌ها توخالی می‌شود. بنابراین با افزایش دما، مواد پسماندی که در داخل نانوفیبرها قرار گرفته بودند کم کم کنده شده و باعث توخالی شدن نانوفیبرها می‌شوند.

۳-۳- آنالیز XRD و نتایج آن: از تمام نمونه‌ها آنالیز XRD گرفته شد و نتایج وجود قله دی اکسید تیتانیم در فاز آناتاز را نشان دادند. این طیف‌ها هیچ گونه ناخالصی که مبین وجود پنبه را در نانوفیبرهای تشکیل شده را نشان دادند. در شکل ۶ به طور اختیاری الگوی XRD نمونه S-1-3 را مشاهده می‌کنیم. بر اساس شکل ۶، چنانچه الگوهای این نمونه‌ها را با قله‌های استاندارد آن‌ها مقایسه کنیم به این نتیجه می‌رسیم که نمونه‌های ساخته شده در این آزمایش بلوری‌اند و همه‌ی قله‌ها به خوبی با ساختار آناتاز دی اکسید تیتانیم با داده‌های کارت استاندارد (۵۲۲۴-۰۰۰-۹۸) مطابقت دارند [۱۰].



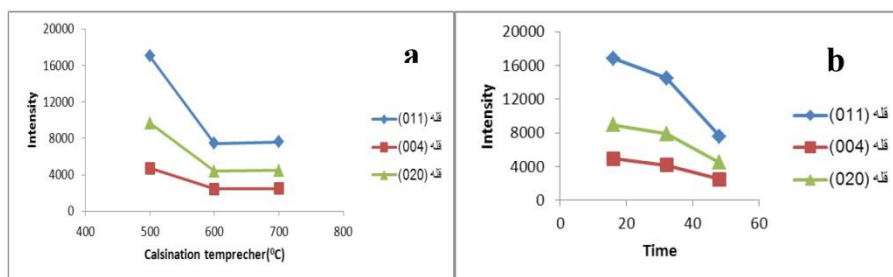
شکل ۶: (a) الگوی XRD کارت استاندارد ۵۲۲۴-۹۸-۰۰۰ (b) الگوی XRD نمونه S-۱-۳

همچنین از داده‌های به دست آمده از آنالیز XRD مقادیر ثابت‌های شبکه برای تمامی نمونه‌های ساخته شده را محاسبه کرده به این نتیجه رسیدیم که با مقادیر به دست آمده برای فاز آاناتاز دی اکسید تیتانیم همخوانی دارند.

شدت قله‌ها: در شکل ۷ شدت سه قله از الگوهای به دست آمده را با هم مقایسه کرده‌ایم. همان‌طور که می‌بینیم شدت این قله‌ها در آزمایش اول در دمای 500°C ، بیشترین مقدار را دارد. یعنی در این دما خاصیت بلوری نمونه‌ها زیاد است و در دماهای بالاتر، 600°C و 700°C ، شدت قله‌ها با اختلاف چشمگیری نسبت به دمای 500°C کاهش یافته‌اند. اما در این دو دما شدت‌ها اختلاف چندانی با هم ندارند و فقط در قله (۰۱۱) این اختلاف شدت قابل تشخیص است. این نتیجه با عکس‌های SEM مطابقت دارد

زیرا در شکل ۳ نمونه ساختار بلوری دارد ولی در شکل ۴ بلورینگی کاهش و در شکل ۵ به مراتب کمتر می‌شود.

در آزمایش سوم، با توجه به نمودار وقتی که فیبرهای پنبه را مدت کمتری در محلول دی اکسید تیتانیم قرار می‌دهیم، شدت این قله‌ها بیشترین مقدار خود را دارند. اگر مدت این زمان را بیشتر کنیم شدت قله‌های بررسی شده کمتر می‌شود و در نهایت در زمان ۴۸ ساعت با افت شدید مواجه می‌شویم این نتیجه در آزمایش اول (شکل ۷-ا) نیز قابل مشاهده بود، چرا که در آنجا نیز مشاهده شد نمونه‌ای که مدت زمان ۴۸ ساعت خیسانده شده و ۴ ساعت نیز در دمای ۷۵ خشک شده است و سپس در دمای ۷۰۰°C مدت ۲ ساعت کلسینه می‌شود کمترین شدت را نسبت به دو نمونه دیگر دارد.



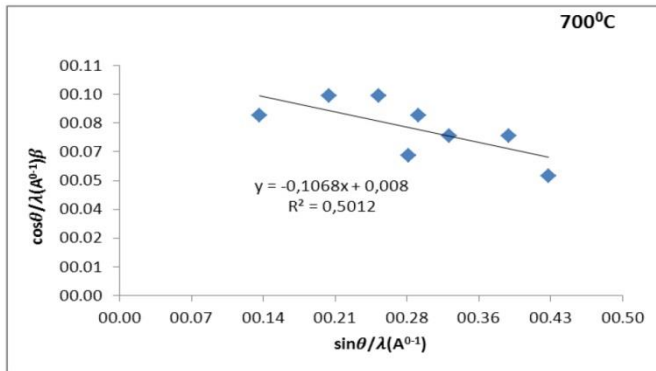
شکل ۷: شدت سه قله از قله‌های الگوی XRD

(a) آزمایش اول (b) آزمایش سوم.

۳-۴- نمودار ویلیامسون-هال: در ادامه بر اساس نتایج بخش‌های قبلی، نمونه S-1-3 در آزمایش اول را به دلیل داشتن نانو فیبرهای توخالی منظم استوانه‌ای انتخاب و در اینجا نیز نمودار ویلیامسون-هال آن نمونه را بررسی می‌کنیم. در این روش، از رابطه زیر برای محاسبه اندازه بلورک و ریز کرنش استفاده می‌کنیم [11-13].

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

در این رابطه β پهنای کامل در نیمه بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان، λ طول موج تابش XRD است که مقدار آن 1.540 \AA می باشد، L اندازه بلورک و η ریزکرنش است. برای محاسبه اندازه بلورک و ریزکرنش مقادیر $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ و $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ را محاسبه کرده و $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ را در نموداری بر حسب $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ که نمودار ویلیامسون-هال نامیده می شود، رسم می کنند. شیب خط به دست آمده نشان دهنده ریزکرنش و عرض از مبدأ آن معکوس اندازه بلورک را به دست می دهد. برای نمونه S-1-3 نیز مطابق شکل ۸، معادله خط زیر به دست می آید:



شکل ۸: نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه ی S-1-3.

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = -0.1068 \frac{\sin \theta}{\lambda} + 0.008$$

بر اساس این معادله برای این نمونه اندازه بلورک برای این نمونه 125 nm و ریزکرنش 0.107 - به دست می آید. برای سایر نمونه ها نیز نمودارهای ویلیامسون-هال رسم شده با استفاده از رابطه فوق مقادیر اندازه بلورک و ریزکرنش محاسبه گردید که این مقادیر در جدول ۱ ارائه شده اند.

جدول ۱: مقادیر اندازه بلورک و ریز کرنش برای تمام نمونه‌ها.

شماره نمونه	اندازه بلورک‌ها (nm)	ریز کرنش
S-۱-۱	۱۲۱/۹۵	-۰/۱۲۱
S-۱-۲	۱۲۳/۰۰	-۰/۱۱۰
S-۱-۳	۱۲۵/۰۰	-۰/۱۰۷
S-۲-۲	۱۳۰/۱۶	-۰/۱۱۷
S-۲-۳	۱۳۵/۱۳	-۰/۱۱۳
S-۳-۲	۱۵۸/۷۳	-۰/۱۱۵
S-۳-۳	۱۸۱/۸۱	-۰/۱۱۰

با توجه به جدول ۱، اندازه بلورک‌ها برای هر سه نمونه آزمایش اول، با افزایش دمای کلسینه از 500°C به 700°C درجه افزایش یافته است. درمورد ریز کرنش نیز این مقدار با افزایش دما، زیاد می‌شود. این روند برای نمونه‌های آزمایش دوم و آزمایش سوم عیناً مشاهده شد. علت را می‌توان این گونه استدلال نمود که با افزایش دما ساختار سست‌تر شده در نتیجه ریز کرنش افزایش می‌یابد یا به عبارت دیگر تنش بیشتر می‌شود. از طرف دیگر جدول ۱ نشان می‌دهد نمونه S-1-3 دارای بیشترین مقدار ریز کرنش است لذا می‌بایست ساختار این نمونه از تمام نمونه‌های دیگر سست‌تر و شکننده‌تر باشد و فرآیند توخالی شدن در آن به سهولت صورت پذیرد که این نتیجه کاملاً با عکس‌های SEM در توافق است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، ساخت نانوفیبرهای تو خالی دی اکسید تیتانیم با روشی ساده و مقرون به صرفه با استفاده از سوسپانسیون ابداعی در این آزمایش انجام شد. پس از تولید نانوفیبرها، عواملی همچون دمای کلسینه کردن، دمای خشک کردن و مدت زمان روکش شدن دی اکسید تیتانیم بر روی فیبرهای پنبه (زمان خیساندن) بررسی شد. از تمامی نمونه‌های تولید شده برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها تصاویر SEM گرفته شد. با توجه به این تصاویر،

نمونه‌هایی که در مدت زمان ۴۸ ساعت خیسانده شده و در دمای 75°C خشک شده و در دمای 700°C کلسینه می‌شوند (نمونه S-1-3)، دارای ساختارهای منظم استوانه‌ای و نانو فیبرهای توخالی به قطر حدود 200 nm و ضخامت دیواره حدود 40 nm هستند. از طیف EDX نتیجه گرفتیم که پنبه کاملاً در فرآیند ساخت از بین رفته و فقط قلّه‌های تیتانیم و اکسیژن در آن مشاهده می‌شوند. الگوی XRD نمونه‌های تولید شده با داده‌های کارت استاندارد فاز آناتاز TiO_2 مطابقت دارند. در هیچ یک از این طیف‌ها، قلّه‌ای در ارتباط با وجود فیبرهای پنبه مشاهده نشد. این نشان می‌دهد فیبرهای پنبه در دمای بالا از بین می‌روند برای نمونه‌ها با استفاده از داده‌های XRD به محاسبه اندازه بلورک‌ها و ریزکرنش پرداختیم و مشاهده کردیم که در تمام نمونه‌ها با افزایش دما، اندازه بلورک‌ها و نیز ریزکرنش و به عبارتی تنش افزایش یافته است که دلیل دیگری بر سست تر شدن ساختار با افزایش دما است و با علت توخالی شدن نانوفیبرها کاملاً مطابقت دارد.

۵- قدردانی

این کار توسط دانشگاه الزهراء حمایت مالی شده است.

۶- منابع

- [1] J. Weber, R. Singhal, S. Zekri, and A. Kumar; *International Materials Reviews* **53** (2008) 245-255.
- [2] G.E. Moore; "Progress in Digital Integrated Electronics"; *Technical Digest of International Electron Devices Meeting*, p. 11, Dec. 1975.
- [3] S. Aryal, C.K. Kim, and K.W. Kim; *Materials Science and Engineering C* **28**, No. 1 (2008) 75-79.
- [4] C. Tekmen, A. Suslu, and U. Cocen; *Materials Letters* **62** (2008) 4470-4472.
- [5] E. Ghadiri, N. Taghavinia, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, and J.E. Moser; "Enhanced Electron Collection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanostructured TiO_2 Hollow Fibers"; *Nano Letters* **10** (2010) 1632-1638.

[6] C.H. Xue, S.T. Jia, H.Z. Chen, and M. Wang; "Super hydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO_2 and surface hydrophobization"; *Science and Technology of Advanced Materials* **9** (2008) 035001-035006.

[7] T. Zheng, Z. Tian, B. Su, and Z. Lei; "Facile method to prepare TiO_2 hollow fiber materials via replication of cotton fiber"; *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, No. 3 (2012) 1391-1395.

[8] <http://fa.wikipedia.org/wiki/%D9%84%DB%8C%DA%AF%D9%86%DB%8C%D9%86>

[9] راحله احمدی؛ "بررسی مورفولوژی فیبرهای نانو ساختار توخالی ZnO؛ پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه الزهرا (۱۳۹۱).

[10] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, and E.P. Meagher; "Golden Book of Phase Transitions"; Wroclaw (2002).

[11] R. Guinebretiere; "X-Ray diffraction by polycrystalline materials"; ISTE USA, Newport Beach, CA (2007).

[12] زهره نفری قلعه؛ "ساخت و بررسی خواص جذب نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیم؛ پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه الزهرا (۱۳۹۱).

[13] B.G. Jeyaprakash, R. Ashok Kumar, K. Kesavan, and A. Amalarani; "Structural and optical characterization of spray deposited SnS thin film"; *Journal of American Science* **6**, (2010) 22-26.