

## نانو رنگدانه‌های دی اکسید تیتانیم سیاه: سنتز، ویژگی‌ها و کاربردها

سارگل گندمی<sup>۱</sup>، علی اصغر صباغ الوانی<sup>۲\*</sup>، علی بقایی<sup>۳</sup>، حسن سامعی<sup>۳</sup>، رضا سلیمی<sup>۳</sup>، سید امیرعلی مصطفوی موسوی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، الف) پژوهشکده رنگ و پلیمر؛ ب) دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران،

صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴.

۲- دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴.

۳- دانشجوی دکترا، الف) پژوهشکده رنگ و پلیمر؛ ب) دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران،

صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۲۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۱۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۲۴ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۷/۱۲/۲۱

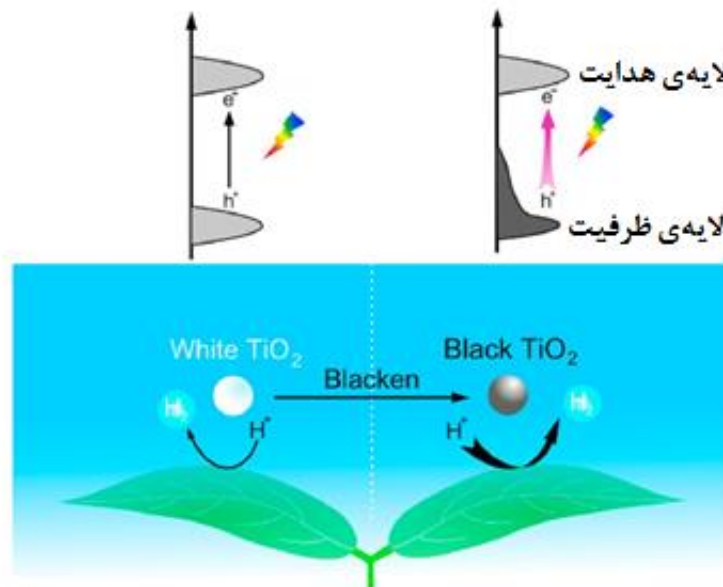
### چکیده

نانو رنگدانه‌های دی اکسید تیتانیم سیاه به دلیل دارا بودن ویژگی‌های جذب نور عالی می‌توانند نور خورشید را از ناحیه امواج فرابنفش تا امواج زیر قرمز جذب کرده و به‌عنوان یک جاذب نور خوب در مقایسه با دی اکسید تیتانیم معرفی شده‌اند. پیشرفت‌های اخیر در زمینه دی اکسید تیتانیم سیاه به‌وضوح اثبات کرده است که این مواد به دلیل داشتن ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد خود نظیر اختلالات سطحی، داشتن مکان‌های خالی از اکسیژن و یون‌های  $Ti^{3+}$  و خواص الکترونیکی مناسبشان، ناشی از شکاف انرژی کوچک آن‌ها، به‌طور گسترده‌ای در تحقیقات و کاربردهای متنوعی مانند تجزیه و جداسازی نوری مواد رنگزا، جدایش فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروشیمیایی آب، باتری‌ها، ابر خازن‌ها، سلول‌های سوختی، درمان هیدروترمال سرطان و سلول‌های خورشیدی به کار گرفته شده‌اند. به‌منظور سنتز نانو رنگدانه‌های مختلف دی اکسید تیتانیم سیاه روش‌های مختلفی نظیر هیدروژن‌زایی، احیا شیمیایی با استفاده از فلزات مختلفی مانند آلومینیم، روی و منگنز، اکسایش شیمیایی، استفاده از تابش‌های فراصوت و اصلاح با لیزر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این مقاله به‌طور خلاصه بر روی روش‌های سنتز، ویژگی‌ها و کاربردهای این نانو رنگدانه‌ها متمرکز شده است.

### واژه‌های کلیدی

نانو رنگدانه، دی اکسید تیتانیم سیاه، سنتز، ویژگی‌ها، کاربردها.

### چکیده تصویری





## Black Titanium Dioxide Nano Pigments; Synthesis, Characteristics and Applications

Sargol Gandomi<sup>1,2</sup>, Ali asghar Sabbagh Alvani<sup>2\*</sup>, Ali Baghaee<sup>1,2</sup>, Hassan Sameie<sup>1,2</sup>, Reza Salimi<sup>1,2</sup>,  
Amir Ali Mostafavi Moosavi<sup>1,2</sup>

1- Faculty of Polymer Engineering & color technology, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

2- Color and Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

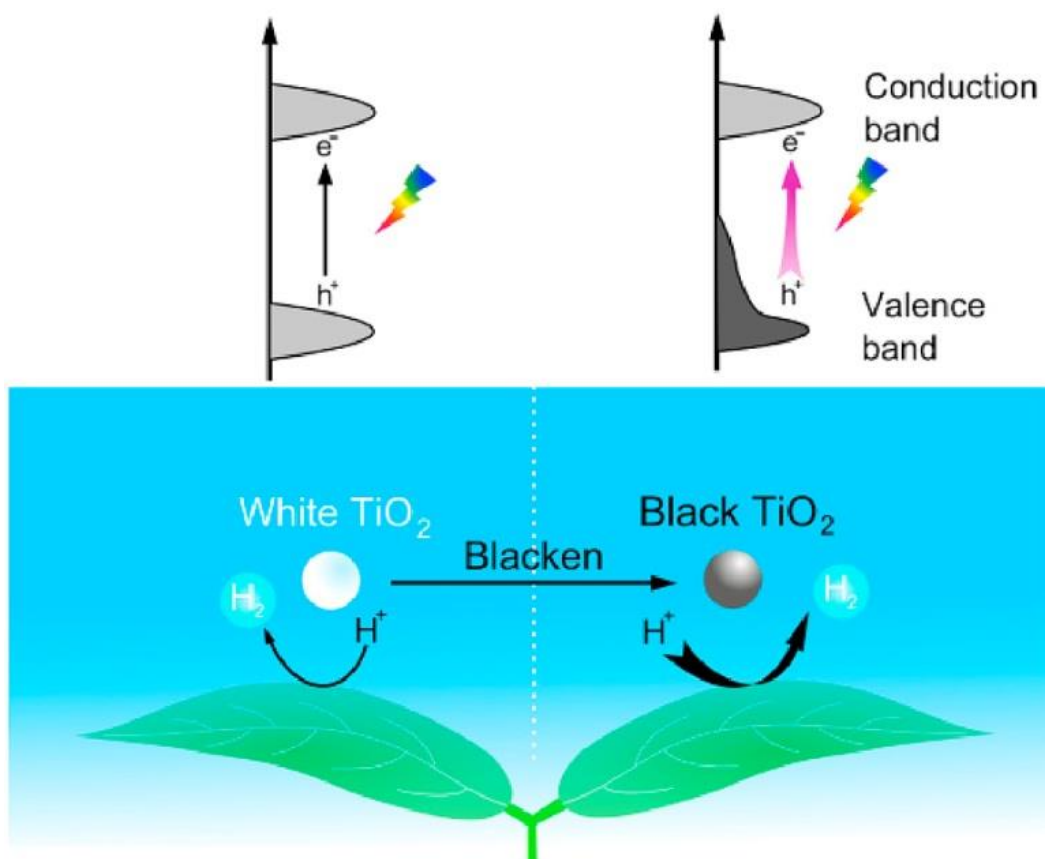
### Abstract

Black titanium dioxide Nano pigments can retain daylight from UV to infrared wavelengths, since its optical absorption properties, and is presented as a good light absorber contrasted with titanium dioxide. Ongoing improvements in the field of black titanium dioxide have plainly shown that these materials are generally utilized in innovative work, because of their exclusive structural properties, for instance, surface disordered, oxygen vacancy and  $Ti^{3+}$  ions and their appropriate electronic properties, which are because of their narrow band gap, have been utilized in different applications, for example, photodegradation of dyes, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, batteries, super capacitors, fuel cell, hydrothermal treatment of cancer, and solar cells. Various approaches have been reported to prepare black  $TiO_2$  such as hydrogenation, chemical reduction with different metal like Al, Zn and Mn, chemical oxidation, ultrasonication, anodization-aniling and laser modification. This paper focused on the synthesis method, properties and applications of these Nano pigments briefly.

### Keywords

Nano pigment, Black titanium dioxide, Synthesis, Characteristics, Applications.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

کاتالیزورهای نوری<sup>۱</sup> موادی هستند که می‌توانند فوتونی از نور را جذب کرده و جفت الکترون-حفره تشکیل دهند. الکترون‌ها و حفره‌هایی که توسط نور تشکیل شده‌اند، به ترتیب در نوار هدایت (CB) و نوار ظرفیت (VB) برای انجام واکنش‌های احیا و اکسایش به مصرف می‌رسند [۱]. کاتالیزورهای نوری به سبب برخورداری از برخی ویژگی‌ها نظیر قیمت پایین و بازده بالا به سرعت رشد کرده‌اند و برای اهداف مختلفی مانند جداسازی مواد رنگزا موجود در پساب‌های رنگرزی، تولید هیدروژن، تصفیه هوا، جداسازی مواد آلی و غیره استفاده می‌شوند [۲]. به‌طور معمول، بسیاری از نیمه‌رساناهای معدنی نظیر CdS، Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>، Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و برخی از مواد کربنی مانند g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> به‌عنوان کاتالیزورهای با بازده خوب شناخته می‌شوند. در طول دهه‌های اخیر نانو رنگدانه‌های دی‌اکسید تیتانیم به‌عنوان یکی از کاتالیزورهای نوری پرکاربرد برای تولید هیدروژن و جداسازی آلودگی‌های محیطی معرفی شده‌اند. دی‌اکسید تیتانیم به سه حالت بلوری روتایل<sup>۲</sup>، آاناتاز<sup>۳</sup> و بروکیت<sup>۴</sup> وجود دارد [۳]. اگرچه در بین تمامی کاتالیزورهای نوری کشف شده، کاتالیزورهای نوری بر پایه دی‌اکسید تیتانیم به دلیل پایداری شیمیایی و فیزیکی، غیرسمی بودن، دسترسی آسان و قیمت پایین، پرکاربردترین اکسید فلز برای انجام فرآیندهای متنوع کاتالیزورهای نوری می‌باشند، ولی محدودیت‌هایی از جمله عدم فعالیت در حضور نور مرئی خورشید و بازترکیب سریع الکترون-حفره موجب بازده کوانتومی پایین آن‌ها در کاربردهای مختلف شده است [۴]. تاکنون برای رفع این محدودیت‌ها و افزایش جذب نور دی‌اکسید تیتانیم تلاش‌های بسیاری نظیر استفاده از فلزات (مانند Fe، Co، Cr Ni، Mo) (مانند Fe، Co، Cr Ni، Mo) فلزات نجیب (مانند Au، Ag، Pt)، عناصر نافلز (مانند S، F، N، C)، تلقیح دی‌اکسید تیتانیم با عناصر فلزی نافلز (مانند Mo+C، Fe+N، Mo+N) و جفت کردن آن با نیمه‌رساناهایی با شکاف انرژی باریک (مانند ZnO و CdS) انجام گرفته است [۳]. با وجود انجام این تغییرات نیز نمی‌توان تمام نور خورشید فرودی بر روی زمین را توسط این کاتالیزور نوری جذب نمود، علاوه بر این استفاده از برخی فلزات واسطه موجب کاهش بازده کاتالیزور نوری دی‌اکسید تیتانیم در ناحیه فرابنفش می‌شود [۵]. در سال ۲۰۱۱، چن<sup>۵</sup> و همکارانش دریافتند که با استفاده از فرآیند هیدروژن زایی<sup>۶</sup> می‌توان نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم را به نانو ذرات هسته-پوسته، بلوری-متخلخل دی‌اکسید تیتانیم سیاه تبدیل نمود و با تشکیل یون Ti<sup>3+</sup>، گروه‌های Ti-OH و Ti-H و فضاهای خالی از اکسیژن<sup>۷</sup>، جذب نور مرئی و میزان رسانایی الکتریکی دی‌اکسید تیتانیم را افزایش داد [۶]. این مقاله مروری به‌طور مختصر روش‌های

سنتز، ویژگی‌ها و کاربردهای نانو رنگدانه‌های دی‌اکسید تیتانیم سیاه را تشریح می‌کند.

## ۲- روش‌های سنتز

با توجه به کاربرد نانو رنگدانه‌های دی‌اکسید تیتانیم سیاه، روش‌های مختلفی برای سنتز آن‌ها وجود دارد. این روش‌ها شامل استفاده از واکنش‌های اکسایش شیمیایی، احیا شیمیایی توسط برخی از فلزات نظیر روی و یا آلومینیم، احیا نانو مواد دی‌اکسید تیتانیم در محیط‌های با عوامل کاهنده مانند گاز هیدروژن، نیتروژن، آرگون و یا ترکیبی از آن‌ها، احیا الکتروشیمیایی، آندیزاسیون-آنیل کردن، استفاده از تابش‌های فراصوت و اصلاح سطح توسط پرتو لیزر می‌شود.

## ۲-۱- سنتز با استفاده از گاز هیدروژن

سنتز دی‌اکسید تیتانیم سیاه ابتدا توسط چن و همکارانش با استفاده از روش هیدروژن‌زایی دی‌اکسید تیتانیم بلوری در فشار بالای ۲۰ bar انجام گرفته است. بدین منظور، نانوبلورهای دی‌اکسید تیتانیم سفید برای مدت ۵ روز در شرایط محیطی هیدروژن با فشار ۲۰ bar و در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته‌اند. پس از انجام فرآیند هیدروژن‌زایی شکاف انرژی<sup>۸</sup> دی‌اکسید تیتانیم سیاه، به علت ایجاد اختلالات سطحی<sup>۹</sup> بر روی آن، کاهش می‌یابد (شکل ۱ الف). حالت دی‌اکسید تیتانیم بلوری پرستین<sup>۱۰</sup> و دی‌اکسید تیتانیم سیاه دارای اختلالات سطحی (شکل ۱ ب) توسط تصاویر HRTEM قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۱ ج و د) [۷].

طبق پژوهش صورت گرفته توسط لو<sup>۱۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۴، این گروه توانستند نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم سیاه را با استفاده از دی‌اکسید تیتانیم تجاری P25 در زمان‌های ۰ تا ۲۰ روز، در دمای محیط تحت فشار بالای ۳۵ bar گاز هیدروژن سنتز کنند. رنگ دی‌اکسید تیتانیم تجاری P25 پس از ۱۵ روز شروع به سیاه شدن کرده و پس از ۲۰ روز هیدروژن‌زایی کاملاً به رنگ سیاه تغییر رنگ می‌دهد (شکل ۲ الف). با توجه به طیف جذبی P25 سیاه در زمان‌های مختلف (شکل ۲ ب) می‌توان دریافت که میزان جذب نور P25 سیاه پس از گذشت ۱۵، ۱۷ و ۲۰ روز بسیار بیشتر از میزان جذب نور آن در کمتر از ۱۱ روز بوده است. همچنین P25 سیاه به دلیل وجود ساختار هسته-پوسته بلوری-بی‌نظم، می‌تواند نسبت به P25، میزان هیدروژن بیشتری را از طریق واکنش کاتالیزور نوری تولید نماید [۸].

## ۲-۲- سنتز با استفاده از گاز هیدروژن - آرگون

روش دیگری که به‌منظور سنتز نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم سیاه، توسط شین<sup>۱۲</sup> و همکارانش به کار گرفته شده است، استفاده از گاز هیدروژن-آرگون می‌باشد.

<sup>1</sup> Photocatalyst

<sup>2</sup> Rutile

<sup>3</sup> Anatase

<sup>4</sup> Brookite

<sup>5</sup> Chen

<sup>6</sup> Hydrogenation

<sup>7</sup> Oxygen vacancy

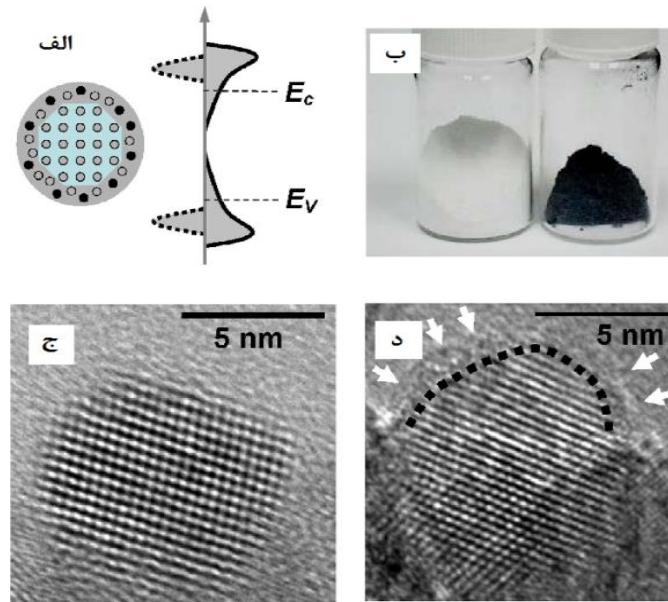
<sup>8</sup> Band gap

<sup>9</sup> Disordered surface

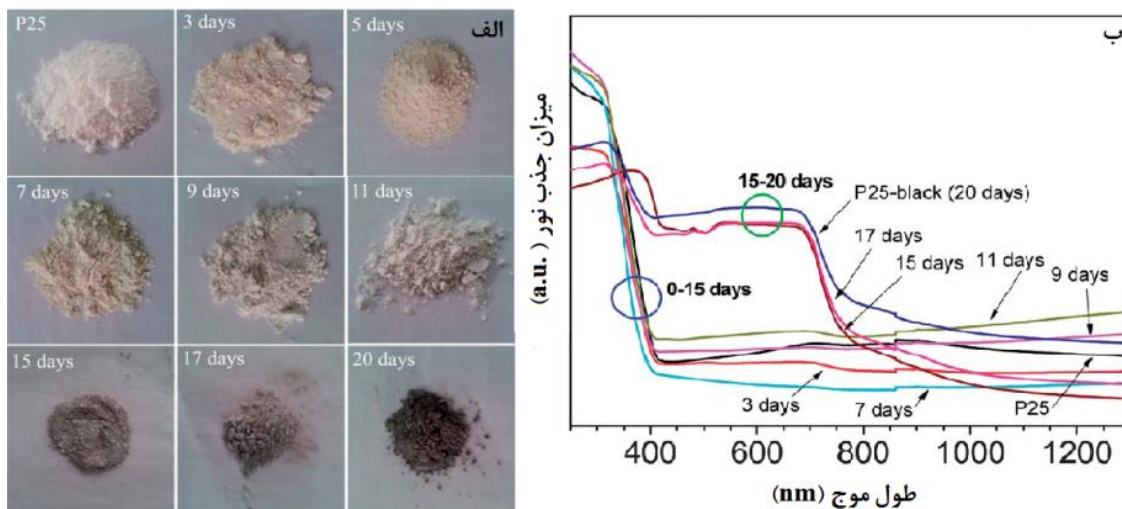
<sup>10</sup> Pristine

<sup>11</sup> Lu

<sup>12</sup> Shin



شکل ۱- (الف) ساختار و DOS دی اکسید تیتانیوم سیاه، (ب) تصویر دی اکسید تیتانیوم سفید دی اکسید تیتانیوم سیاه، (ج) تصویر TEM دی اکسید تیتانیوم سفید و (د) تصویر TEM دی اکسید تیتانیوم سیاه [۷].



شکل ۲- (الف) تصاویر دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در دمای اتاق و تحت فشار بالای هیدروژن در زمان‌های مختلف و (ب) طیف جذبی مربوط به هر یک از آن‌ها [۸].

### ۳-۲- سنتز با استفاده از گاز هیدروژن-نیترژن

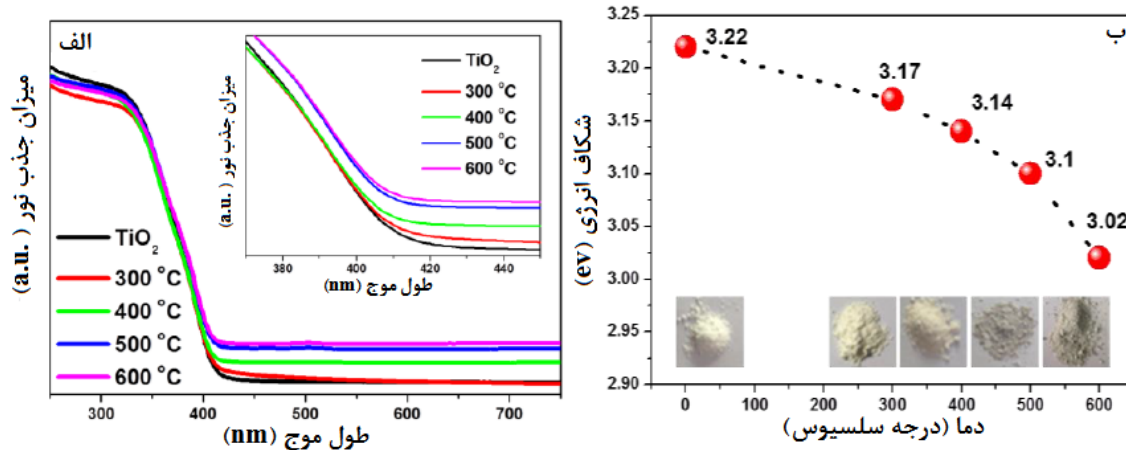
در سال ۲۰۱۵ سو<sup>۱</sup> به منظور تهیه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم سیاه، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تهیه شده از فرآیند سل-ژل تیتانیوم ایزوپروپوکساید را به مدت ۵ ساعت، تحت جریان گازی  $H_2 / Ar$  ۱۰٪ در دمای ۳۰۰-۶۰۰ °C قرار داده و تأثیر افزایش دمای هیدروژن‌زایی را بر محصول نهایی مورد بررسی قرار داده‌اند. با توجه به شکل ۴ ب افزایش دمای هیدروژن‌زایی، تأثیر کمی بر شکاف انرژی نانو ذرات حاصل داشته است این در حالی است که نمونه‌های دی اکسید تیتانیوم پس از هیدروژن‌زایی جذب نور قابل توجهی را در ناحیه نور مرئی از خود نشان می‌دهند (شکل ۴ الف) [۱۰].

در این روش، ابتدا به منظور زدودن هرگونه آلودگی از نانو ذرات، آن‌ها را به مدت ۳۰ دقیقه تحت گاز آرگون تا دمای ۵۳۷ k حرارت می‌دهند پس از سرد شدن نمونه تا دمای محیط، مجدداً نمونه تحت گاز آرگون تا دمای ۷۲۳ k حرارت داده شده و پس از آن واکنش هیدروژن‌زایی به مدت ۱-۷ ساعت تحت اتمسفر با جریان گازی  $H_2 / Ar$  ۵٪/۹۵٪ انجام می‌گیرد. پس از گذشت مدت‌زمان هیدروژن‌زایی اتمسفر محیط به آرگون تغییر یافته و این شرایط تا رسیدن دمای نمونه‌ها به دمای محیط ادامه می‌یابد. پس از گذشت ۱ ساعت از انجام فرآیند هیدروژن‌زایی رنگ دی اکسید تیتانیوم به زرد کم‌رنگ تغییر یافته و پس از طی ۷ ساعت به زرد تیره تبدیل می‌شود (شکل ۳ الف و ب) [۹].

<sup>۱</sup> Su



شکل ۳- تصویر آناتاز (الف) قبل و (ب) پس از فرآیند هیدروژن‌زایی تحت اتمسفر با جریان گازی  $5\% H_2$  /  $95\% Ar$  به مدت ۷ ساعت [۹].



شکل ۴- الف) طیف جذبی فرابنفش- مرئی  $TiO_2$  و  $H-TiO_2$  و (ب) شکاف انرژی در دماهای مختلف [۱۰].

در دمای  $340^\circ C$  تحت اتمسفر گاز آرگون قرار می‌دهیم. به‌منظور ارزیابی فعالیت کاتالیزور نوری نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم سیاه به‌دست‌آمده، از تجزیه ماده رنگزا متیل نارنجی<sup>۴</sup> تحت نور مرئی استفاده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، به سبب وجود مکان‌های خالی از اکسیژن در نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم سیاه، بازده کاتالیزور نوری نانو ذرات  $TiO_2$ -B سیاه و نانو ذرات آناتاز سیاه به ترتیب،  $3/43\%$  و  $1/43\%$  است که در مقایسه با P25 افزایش قابل‌توجهی داشته است [۱۱].

#### ۲-۶- سنتز با استفاده از پلاسمای هیدروژنی

یان<sup>۵</sup> و همکارانش توانستند با استفاده از پلاسمای هیدروژنی دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز سیاه را سنتز کنند. به‌منظور سنتز این نانو ذرات، عملیات هیدروژن پلاسمای با قدرت پلاسمای ۳۰۰۰ W در دمای  $390^\circ C$  به مدت ۳ ساعت بر روی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با اندازه ذرات ۱۵ nm انجام گرفته است. پس از انجام این عملیات سطح نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌صورت جزئی احیاء شده و رنگ آن به رنگ سیاه تغییر می‌کند. شکل ۶ نشان می‌دهد، میزان جذب نور دی‌اکسید تیتانیوم بعد از هیدروژن‌زایی با پلاسمای، افزایش قابل‌توجهی در ناحیه نور مرئی دارد. تغییر رنگ دی‌اکسید تیتانیوم از سفید به سیاه نیز به سبب همین افزایش جذب نور می‌باشد [۱۲].

#### ۲-۴- سنتز با استفاده از گاز آرگون

میانگ<sup>۱</sup> و همکارانش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم سیاه را از طریق آنیل کردن ژل زردرنگ دی‌اکسید تیتانیوم تحت اتمسفر گاز آرگون تهیه کرده‌اند. برای تهیهی ژل دی‌اکسید تیتانیوم،  $TiCl_4$  (با درصد خلوص بالا) به‌صورت قطره‌ای به محلول آب مقطر و اتانل به همراه اوره و هیدروژن فلئورید، افزوده شده و به مدت ۴ ساعت در دمای  $0^\circ C$  هم زده می‌شود. سپس حلال موجود در محلول در دمای  $80^\circ C$  به‌آرامی تبخیر شده و ژل زردرنگ دی‌اکسید تیتانیوم حاصل می‌شود. درنهایت به‌منظور تهیهی دی‌اکسید تیتانیوم سیاه، ژل زردرنگ تحت اتمسفر گاز آرگون در دمای  $400-600^\circ C$  به مدت ۵ ساعت کلسینه<sup>۲</sup> می‌شود. رنگ دی‌اکسید تیتانیوم آنیل شده وابسته به دمای آنیل کردن و میزان هیدروژن فلئورید افزوده شده در مرحله تهیه ژل متغیر می‌باشد [۱۰].

#### ۲-۵- سنتز با استفاده از گاز آرگون-نیتروژن

با توجه به تحقیقات لی<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۶ می‌توان با قرار دادن دادن نانو ذرات  $TiO_2$ -B در محیط آرگون-نیتروژن، آن‌ها را به دی‌اکسید تیتانیوم سیاه تبدیل نمود. بدین منظور، مقدار ۱ gr از نانو ذرات  $TiO_2$ -B، تهیه شده از فرآیند آبکافت  $TiCl_4$  در اتیلن گلیکول، را در ۲۰ ml متانل به‌صورت سوسپانسیون درآورده و در محفظه‌ای از گاز نیتروژن، تحت پرتو فرابنفش قرار می‌دهیم. پس از آن ماده جامد حاصل را به مدت ۲ ساعت

<sup>4</sup> Methyl orange

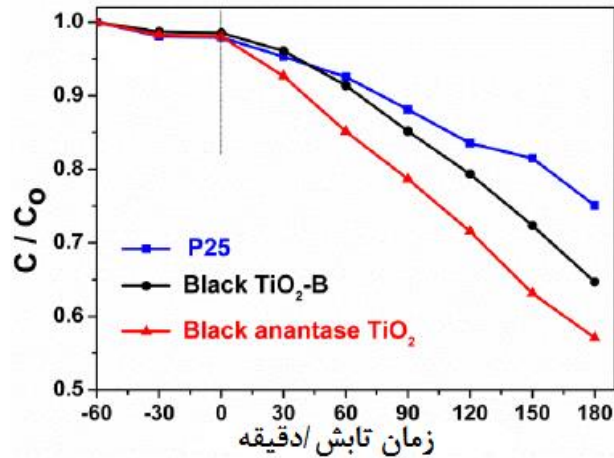
<sup>5</sup> Yan

<sup>1</sup> Myung

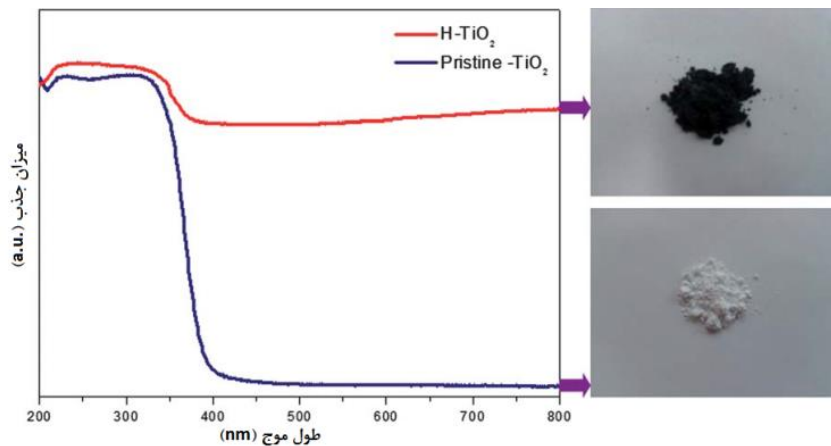
<sup>2</sup> Calcination

<sup>3</sup> Li





شکل ۵- تجزیه نوری متیل نارنجی توسط نانو ذرات TiO<sub>2</sub>-B سیاه، نانو ذرات آناتاز سیاه و P25 تحت نور مرئی [۱۱].



شکل ۶- طیف جذبی فرابنفش-مرئی pristine و H-TiO<sub>2</sub> و تصاویر مربوط هریک از آنها [۱۲].

## ۲-۸- احیا توسط فلز آلومینیم

با استفاده از احیا دی اکسید تیتانیوم توسط فلز آلومینیم مذاب می‌توان آلیاژ Al-Ti را تهیه نمود. سوی<sup>۴</sup> و همکارانش با استفاده از این روش نانولوله‌های منظم دی اکسید تیتانیوم سیاه را تهیه کرده‌اند. آن‌ها ابتدا نانولوله‌های منظم دی اکسید تیتانیوم را با استفاده از آندیزاسیون الکتروشیمیایی و آنیل کردن تهیه کرده و سپس آن‌ها را به وسیله فلز آلومینیم در دمای ۵۰۰ °C برای مدت ۴ ساعت احیا کرده‌اند. جذب نور نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم سیاه سنتز شده به وسیله آلومینیم مذاب به علت ایجاد شدن مکان‌های خالی از اکسیژن و یون‌های Ti<sup>3+</sup> بر روی سطح آن، به طرز چشمگیری از ناحیه‌ی نور مرئی تا ناحیه زیر قرمز گسترده شده است (شکل ۸) [۱۴].

## ۲-۹- احیا توسط فلز روی

طبق مطالعات انجام گرفته توسط ژاو<sup>۵</sup> و همکارانش، آن‌ها توانستند نانو میله‌های دی اکسید تیتانیوم روتابل خاکستری را با استفاده از واکنش احیا

## ۲-۷- سنتز به کمک نمک ذوب شده ZnCl<sub>2</sub>/KCl

در این روش نانو صفحه‌های<sup>۱</sup> دی اکسید تیتانیوم سیاه با ساختار بلوری هگزاگونال از طریق اختلاط TiH<sub>2</sub> با ZnCl<sub>2</sub>/KCl ذوب شده به دست می‌آیند. در ادامه به منظور دست‌یابی به مخلوطی همگن، ترکیب حاصل با اتانول آسیاب شده و به مدت سه ساعت در دمای ۴۰۰ °C حرارت داده می‌شود. در نهایت محصول حاصل پس از سرد شدن و خشک شدن، به دی اکسید تیتانیوم سیاه تبدیل می‌شود. با تغییر دمای کلسینه کردن از ۴۰۰ °C به ۴۵۰ °C و ۵۰۰ °C، مورفولوژی محصول نهایی از نانو صفحه به نانولوله<sup>۲</sup> و در نهایت به نانومیله<sup>۳</sup> تبدیل می‌شود، ولی همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود با افزایش دمای کلسینه کردن میزان جذب نور تغییری نخواهد کرد و محصول حاصل از کلسینه کردن در هر سه دما دی اکسید تیتانیوم سیاه خواهد بود [۱۳].

<sup>1</sup> Nano sheet

<sup>2</sup> Nano tube

<sup>3</sup> Nano rod

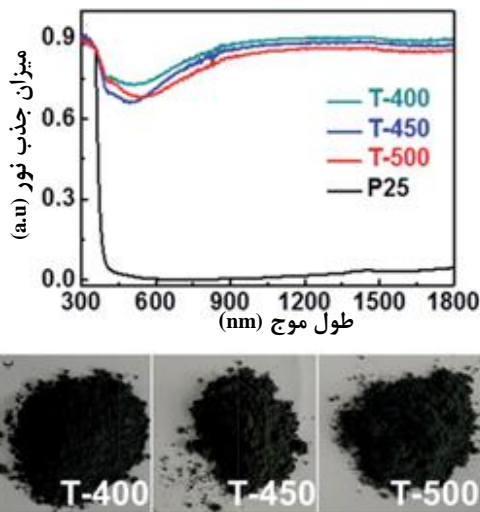
<sup>4</sup> Cui

<sup>5</sup> Zhao

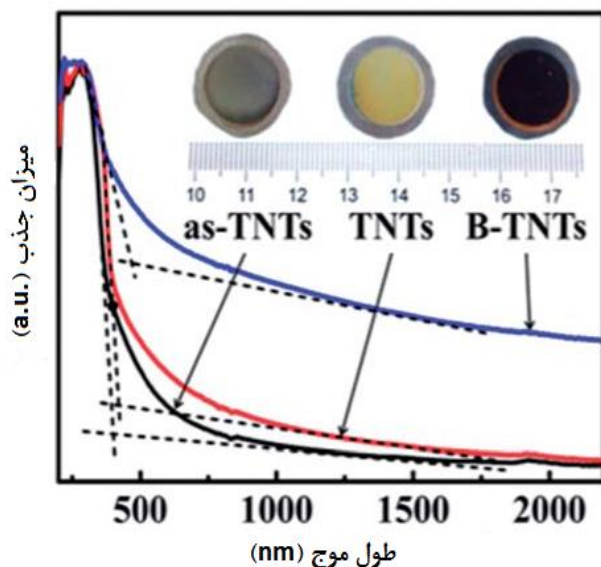
## ۲-۱۰- احیا توسط فلز منیزیم

در سال ۲۰۱۵<sup>۱</sup> و همکارانش نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید را با استفاده از فلز منیزیم احیا کرده و به نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه تبدیل نموده‌اند. مخلوط دی‌اکسید تیتانیوم و پودر منیزیم با نسبت‌های مولی مختلف در دمای °C ۶۵۰ برای مدت ۵ ساعت تحت اتمسفر  $H_2/Ar$  ۹۵٪ حرارت داده شده، پس از شستشو و خشک‌شدن، مجموعه‌ای از دی‌اکسید تیتانیوم‌های سیاه احیاء شده با نسبت‌های مولی دی‌اکسید تیتانیوم و منیزیم مختلف حاصل می‌شوند که جذب گسترده‌ای را در نواحی زیر قرمز از خود نشان می‌دهند. این جذب با افزایش میزان منیزیم استفاده شده برای انجام واکنش احیا افزایش می‌یابد (شکل ۱۰) [۱۶].

<sup>۱</sup> Yu

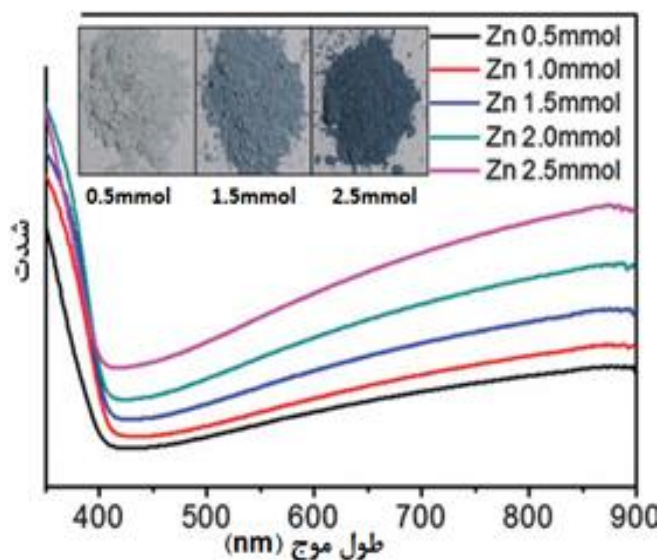


شکل ۷-الف) طیف جذبی UV-Vis-NIR و ب) تصاویر دی‌اکسید تیتانیوم سیاه سنتز شده در دماهای مختلف [۱۳].



شکل ۸- طیف جذبی و تصاویر TNTs و B-TNTs [۱۴].

با پودر روی سنتز نمایند. بدین منظور، محلول آبی  $TiCl_3$  (۱ ml، ۲۰-۱۵٪) و ایزوپروپانل (۳۰ ml) در حضور پودر روی (۲/۵-۰/۵ mmol) برای مدت ۶ ساعت در دمای °C ۱۸۰ واکنش می‌دهند، افزودن پودر روی به منظور جلوگیری از اکسایش کامل یون‌های  $Ti^{3+}$  بوده و در صورت اضافه نکردن آن صرفاً دی‌اکسید تیتانیوم سفید به دست خواهد آمد. پس از انجام فرآیند سنتز، پودر روی اضافی توسط محلول آبی HCl زدوده می‌شود. میزان جذب نور نانو میله‌های دی‌اکسید تیتانیوم احیاء شده، با افزایش میزان پودر روی افزایش یافته و رنگ آن، وابسته به میزان پودر روی مصرفی، می‌تواند از خاکستری تا آبی تیره تغییر کند (شکل ۹) [۱۵].



شکل ۹- طیف جذبی فرابنفش- مرئی و تصاویر نانو ذرات احیاء شده توسط پودر روی [۱۵].

## مقاله

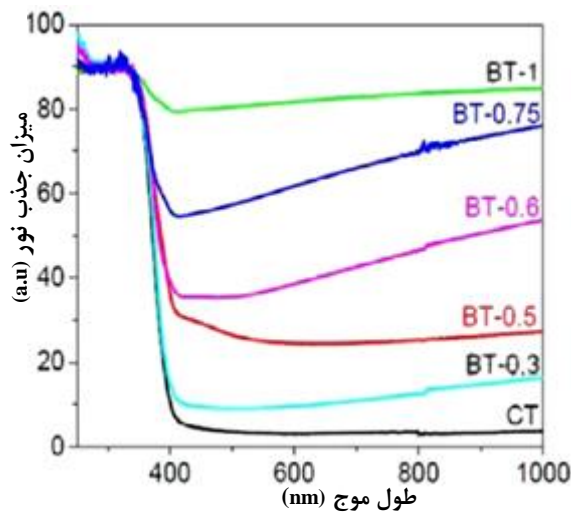
### ۱۱-۲- احیا توسط $\text{NaBH}_4$

نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم خاکستری تیره را می‌توان به‌وسیله  $\text{NaBH}_4$  سنتز نمود. دی اکسید تیتانیوم اولیه از واکنش ۵ میلی‌لیتر محلول ۰.۵٪ وزنی تیتانیوم (iv) بیس آمونیم لاکتات دی هیدروکسید با ۶۰ میلی‌لیتر گلوکز با چگالی ۰.۸ g/l در دمای  $170^\circ\text{C}$  برای مدت ۸ ساعت تهیه می‌شود. در ادامه در دمای  $50^\circ\text{C}$  برای مدت ۳ ساعت آنیل می‌شود. ۱۲ گرم از  $\text{NaBH}_4$  و ۰.۱۵ گرم دی اکسید تیتانیوم در ۶۰ میلی‌لیتر آب پخش شده و در دمای  $180^\circ\text{C}$  به مدت ۱۶ ساعت، به‌منظور احیا نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، واکنش می‌دهند. مطابق شکل ۱۱ جذب نانو ذرات سنتز شده از این طریق به میزان قابل توجهی افزایش یافته و رنگ دی اکسید تیتانیوم نیز از سفید به خاکستری تیره تبدیل می‌گردد [۱۷].

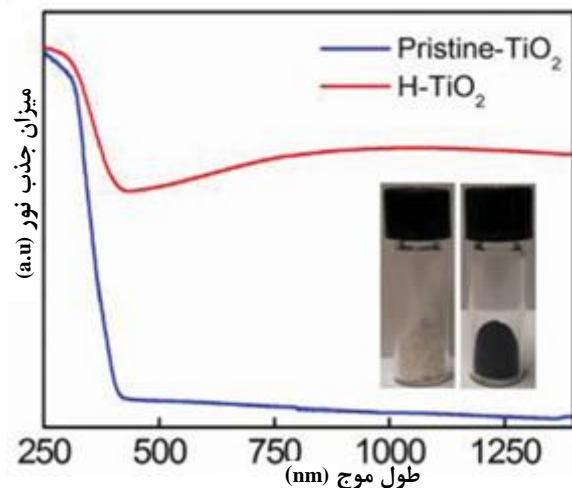
### ۱۲-۲- احیا توسط $\text{NaH}$

طبق پژوهش‌های انجام گرفته به‌وسیله گروه لی<sup>۱</sup> در سال ۲۰۱۶، آنان توانستند نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم قهوه‌ای را با استفاده از محلول  $\text{NaH}$  تهیه کنند. بدین منظور مخلوطی از دی متیل فرم‌امید (۰/۵ میلی‌لیتر)، دی اکسید تیتانیوم (۱۰۰ میلی‌گرم) و پودر  $\text{NaH}$  (۲۰۰ میلی‌گرم) در دمای  $150-120^\circ\text{C}$  در محیط نیتروژن برای مدت ۲-۴ ساعت واکنش می‌دهند. به‌منظور بررسی کردن تأثیر ترکیب پرتوهای UV/IR بر روی سرعت واکنش از یک لامپ جیوه استفاده شده است. پس از انجام واکنش احیا توسط  $\text{NaH}$ ، رنگ دی اکسید تیتانیوم از سفید به قهوه‌ای تبدیل شده (۱۱ الف) و جذب نور مرئی آن نیز افزایش خواهد یافت (شکل ۱۲ ب) [۱۸].

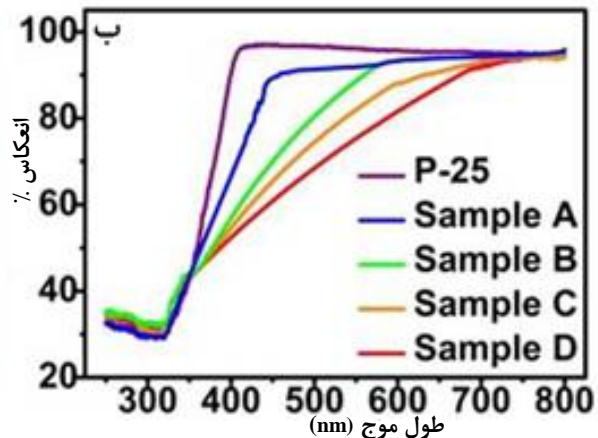
<sup>۱</sup> Li



شکل ۱۰- طیف جذبی دی اکسید تیتانیوم سیاه سنتز شده توسط احیا با فلز منیزیم،  $BT-X$  نسبت مولی  $Mg$  به  $TiO_2$  می‌باشد [۱۶].



شکل ۱۱- طیف جذبی UV-vis-NIR [۱۷].



شکل ۱۲- الف) تصویر دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم احیا شده با  $\text{NaH}$  ب) طیف انعکاسی P-25 و دی اکسید تیتانیوم احیا شده توسط  $\text{NaH}$  نمونه‌های A  $150^\circ\text{C}$  در محیط  $\text{N}_2$  برای ۴ ساعت، B  $120^\circ\text{C}$  در محیط  $\text{N}_2$  برای ۴ ساعت همراه با لامپ UV، C  $150^\circ\text{C}$  در محیط  $\text{N}_2$  برای ۲ ساعت همراه با لامپ UV و D  $150^\circ\text{C}$  در محیط  $\text{N}_2$  برای ۴ ساعت همراه با لامپ UV [۱۸].



۲-۱۳- احیا الکتروشیمیایی

همان‌طور که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، نانولوله‌های دی اکسید تیتانیم سیاه توسط احیا و آندیزاسیون الکتروشیمیایی تهیه شده‌اند. نانولوله‌های دی اکسید تیتانیم با ولتاژ ۶۰ V در اتیلن گلیکول حاوی ۰.۲٪ وزنی آب و ۰.۳٪ وزنی  $NH_4F$ ، به مدت ۳۰ دقیقه آندیزه می‌شود. پس از جداسازی نانولوله‌های منظم رشد یافته توسط تابش‌های فراصوت، نانولوله‌های منظم برای بار دوم با ولتاژ ۳۰ V به مدت یک ساعت آندیزه می‌شوند. در ادامه نانولوله‌های حاصل در دمای  $450^\circ C$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شده و در نهایت، نانولوله‌های کلسینه شده به همراه  $0.5 \text{ mol/l}$  از  $Na_2SO_4$  به مدت ۱۰ دقیقه تحت واکنش احیا الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد [۱۹].

۲-۱۴- اکسایش شیمیایی

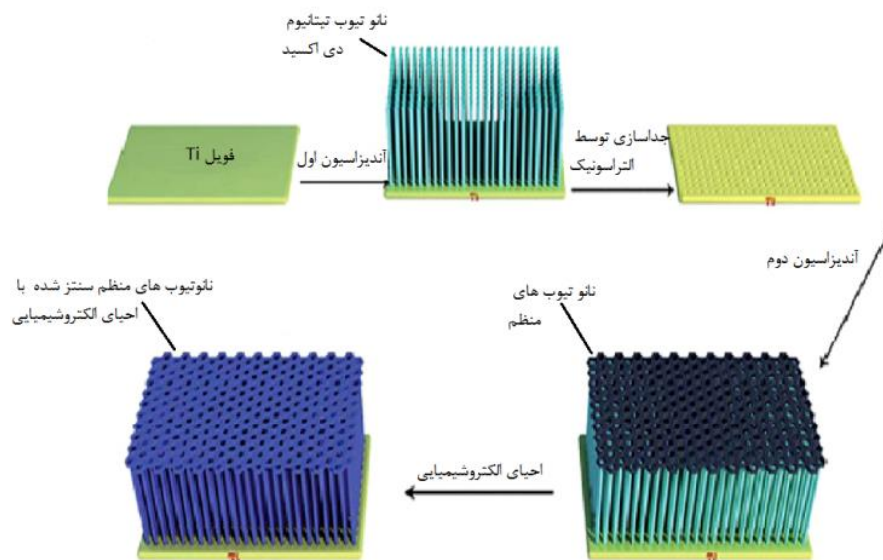
در سال ۲۰۱۶ زین<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از واکنش اکسایش شیمیایی

بر پایه واکنش‌های هیدروترمال، دی اکسید تیتانیم بروکیت سیاه را سنتز نموده‌اند. بدین منظور  $0.256 \text{ g}$  از  $TiH_2$  با  $2 \text{ ml}$  آب مخلوط شده و به  $30 \text{ ml}$  پراکسید هیدروژن  $30\%$  وزنی افزوده می‌شود. پس از گذشت ۱۲ ساعت از اختلاط این ترکیب، ژل زردرنگ بوجود آمده با  $0.4 \text{ g}$  از  $NaBH_4$  در دمای  $180^\circ C$  به مدت ۲۴ ساعت واکنش می‌دهد. در پایان محصول نهایی با  $HCl$  ( $1 \text{ mol/l}$ ) شسته می‌شود. پس از آنیل کردن محصول به دست آمده، دی اکسید تیتانیم در دمای  $300^\circ C$  به رنگ قهوه‌ای، در دمای  $500^\circ C$  به رنگ سیاه و در دمای  $700^\circ C$  به خاکستری مایل به آبی روشن تبدیل شده و جذب نور آن نیز به ترتیب  $T500 > T300 > T700$  افزایش می‌یابد (شکل ۱۴) [۲۰].

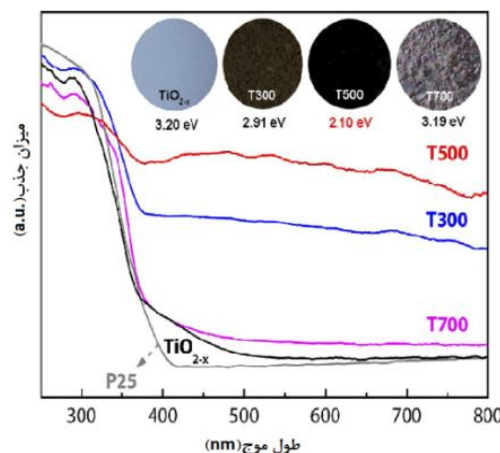
۲-۱۵- آندیزاسیون- آنیل کردن

فرآیند آندیزاسیون در  $60 \text{ V}$  برای مدت ۱۰ ساعت بر روی اتیلن گلیکول حاوی  $NH_4F$  ( $0.25\%$  وزنی) و آب ( $2\%$  حجمی) انجام می‌گیرد. آندیزاسیون دوم پس از جداسازی نانولوله‌ها انجام می‌گیرد.

<sup>۱</sup> Xin



شکل ۱۳- فرآیند دومرحله‌ای آندیزاسیون و احیا الکتروشیمیایی به منظور تشکیل نانولوله‌های دی اکسید تیتانیم سیاه [۱۹].



شکل ۱۴- طیف جذبی بروکیت  $TiO_2-x$ , T300, T500, T700 [۲۰].

## مقاله

روتایل اتفاق افتاده و پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه نانو کره‌های دی اکسید تیتانیم به نانو کره‌های دی اکسید تیتانیم سیاه تبدیل می‌شوند (شکل ۱۷ الف و ب). همان‌طور که در شکل ۱۷ ج مشاهده می‌شود، با افزایش مدت‌زمان تابش پرتو لیزر به نانو کره‌های دی اکسید تیتانیم، میزان جذب این نانو کره‌ها در ناحیه‌ی فرابنفش-مرئی افزایش می‌یابد. همچنین میزان جداسازی رودآمین B از محلول حاوی نانو کره‌های دی اکسید تیتانیم سیاه تحت نور سبز پس از گذشت ۵ ساعت، ۳۳٪ بوده این در حالی است که در همین شرایط دی اکسید تیتانیم (P25) هیچ‌گونه توانایی جداسازی از خود نشان نمی‌دهد [۲۳].

### ۳- ویژگی‌ها

#### ۳-۱- اختلال سطحی

دی اکسید تیتانیم سیاه دارای هسته‌ای بلوری و پوسته‌ای با اختلال‌های سطحی می‌باشد. به‌طور مثال تیان<sup>۵</sup> و همکارانش دریافتند که ساختار دی اکسید تیتانیم سیاه تهیه‌شده از روش PLV به‌صورت یک هسته بلوری احاطه‌شده با یک پوسته نازک که در نقاطی دارای اختلال می‌باشد، است [۲۴]. همچنین ونگ<sup>۶</sup> و همکارانش با استفاده از تصاویر HRTEM دریافتند که دی اکسید تیتانیم سیاهی که با استفاده از فلز آلومینیم احیاء شده‌است (شکل ۱۸ ب)، دارای ساختار هسته-پوسته با هسته‌ی بلوری و پوسته بی‌نظم می‌باشد این در حالی است که دی اکسید تیتانیم سفید دارای ساختاری کاملاً بلوری می‌باشد (شکل ۱۸ الف) [۲۵].

#### ۳-۲- مکان‌های خالی از اکسیژن و یون‌های $Ti^{3+}$

یون‌های  $Ti^{3+}$  و مکان‌های خالی از اکسیژن نواقص معمولی هستند که بر روی سطح نانو رنگدانه‌های دی اکسید تیتانیم سیاه مشاهده می‌شوند. این نواقص در دی اکسید تیتانیم‌های سیاهی که از طریق هیدروژن‌زایی، احیاء شیمیایی، اکسایش شیمیایی و احیاء الکتروشیمیایی سنتز می‌شوند، وجود خواهند داشت.

پس از انجام فرآیند خشک‌کردن در دمای  $150^{\circ}C$  و جداسدن آلودگی‌های آلی روی سطح ماده، محصول نهایی در دمای  $450^{\circ}C$  و فشار ۱ bar به مدت یک ساعت تحت فرآیند زینترینگ<sup>۱</sup> قرار می‌گیرد. در پایان لایه اکسیدشده رویی محصول جداسده و لایه‌ی میانی، ماده‌ای تحت عنوان دی اکسید تیتانیم سیاه دارای اختلال سطحی خواهد بود. دی اکسید تیتانیم سیاه سنتز شده با استفاده از این روش به‌واسطه تشکیل مکان‌های خالی از اکسیژن بر روی سطح خود، به دلیل آندیزه کردن دی اکسید تیتانیم در محیطی با میزان اکسیژن ناکافی، جذب نور بسیار خوبی را در محدوده نور مرئی از خود نشان خواهد داد (شکل ۱۵) [۲۱].

### ۲-۱۶- تابش‌های فراصوت<sup>۲</sup>

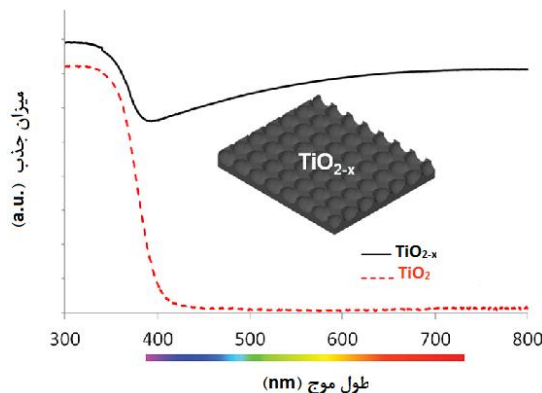
فن<sup>۳</sup> و همکارانش با کمک گرفتن از تابش‌های فراصوت توانستند دی اکسید تیتانیم را به دی اکسید تیتانیم سیاه دارای اختلال سطحی تبدیل نمایند. دی اکسید تیتانیم اولیه از طریق واکنش  $Ti(SO_4)_2$  (۱۲ ml، ۸٪ وزنی) و محلول آمونیاک (۲۰ ml، ۴ mol/l) برای مدت یک ساعت در حمام آب و یخ تهیه‌شده است. پس از تهیه‌ی دی اکسید تیتانیم اولیه، تحت تابش‌های فراصوت (قدرت خروجی ۱۵۰۰ W/۱۰۰ ml) در دمای  $80^{\circ}C$  برای مدت ۸-۵ ساعت قرار گرفته و در پایان دی اکسید تیتانیم هیدروکسیل‌دار با سطح بی‌نظم تشکیل می‌گردد. میزان جذب نور نمونه‌های سنتز شده مطابق شکل ۱۶ با افزایش زمان قرار گرفتن تحت تابش‌های فراصوت، در ناحیه‌ی فرابنفش-مرئی افزایش یافته و بسته به میزان این جذب، رنگ نمونه‌ها نیز تغییر می‌یابد [۲۲].

### ۲-۱۷- اصلاح با استفاده از لیزر

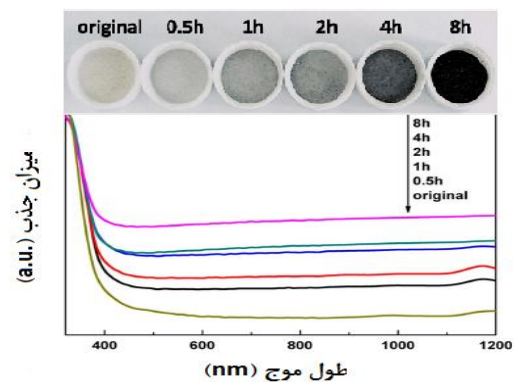
چن و همکارانش با استفاده از تاباندن پرتو لیزر به محلول سوسپانسیونی ۲۰ mg دی اکسید تیتانیم آنتازاز در ۱ ml آب مقطر، نانو کره‌های<sup>۴</sup> دی اکسید تیتانیم سیاه را سنتز نموده‌اند. در طی انجام این فرآیند، پس از گذشت ۱۵ دقیقه از تاباندن پرتو لیزر انتقال فازی از فاز آنتازاز به فاز

<sup>5</sup> Tian  
<sup>6</sup> Wang

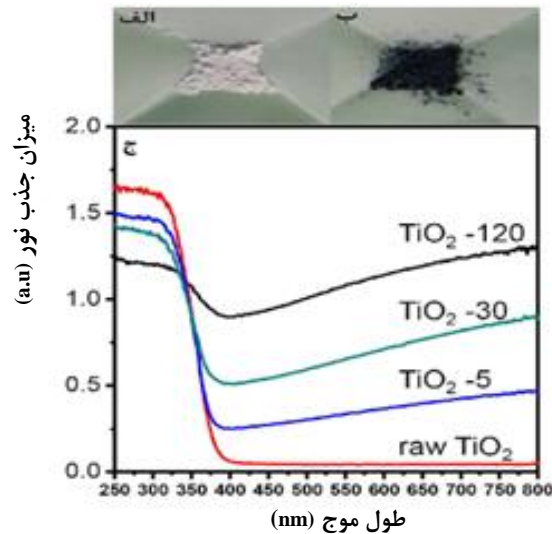
<sup>1</sup> Sintering  
<sup>2</sup> Ultra sonication  
<sup>3</sup> Fan  
<sup>4</sup> Nano sphere



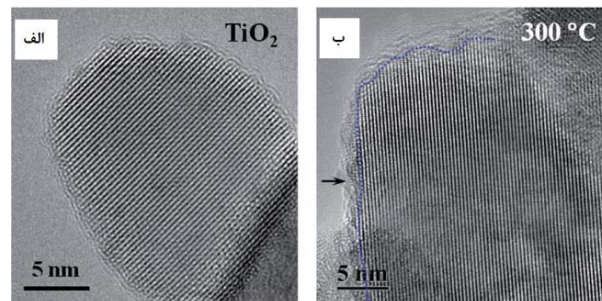
شکل ۱۵- طیف جذب نور مرئی  $TiO_{2-x}$  و  $TiO_2$  [۲۱].



شکل ۱۶- تصاویر و طیف جذبی دی اکسید تیتانیم سیاه تهیه‌شده با استفاده از تابش فراصوت در زمان‌های مختلف [۲۲].

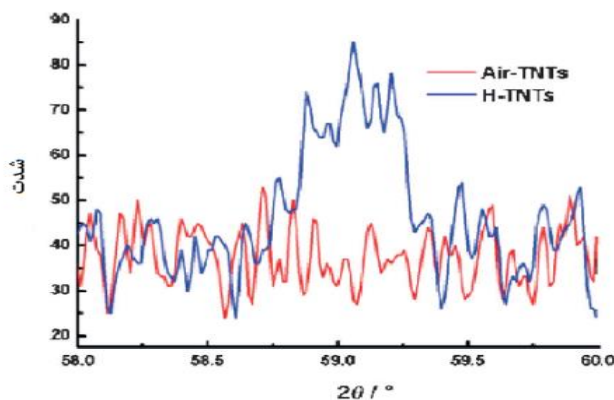


شکل ۱۷- الف) تصویر نانو ذرات کروی دی اکسید تیتانیوم، ب) نانو ذرات کروی دی اکسید تیتانیوم سیاه پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه (ج) طیف جذبی فرابنفش-مرئی نانو ذرات کروی دی اکسید تیتانیوم قبل و بعد از اصلاح با لیزر [۲۳].



شکل ۱۸- الف) تصاویر HRTEM دی اکسید تیتانیوم قبل و ب) پس از احیا با استفاده از فلز آلومینیم [۲۵].

شده با استفاده از روش‌های هیدروژن‌زایی، احیا شیمیایی، تابش‌های فراصوت و اصلاح با استفاده از تابش لیزر مشاهده کرد. به‌طور مثال ژانگ<sup>۳</sup> و همکارانش دریافتند که پیک ایجادشده در  $59^\circ$  و  $28^\circ$  طیف XRD دی اکسید تیتانیوم پس از انجام فرآیند هیدروژن‌زایی مربوط به گروه‌های Ti-H موجود در سطح این نانوذره هست (شکل ۱۹) [۲۷].



شکل ۱۹- طیف XRD نمونه‌های مختلف از  $58^\circ$  تا  $60^\circ$  [۲۷].

تشکیل این مکان‌های خالی از اکسیژن در فرآیند هیدروژن‌زایی بدین صورت است که در دمای کمتر از  $300^\circ\text{C}$  مولکول‌های هیدروژن با اتم‌های اکسیژن موجود در مولکول دی اکسید تیتانیوم به‌صورت فیزیکی پیوند برقرار می‌کنند. با افزایش دما الکترون‌های اتم‌های هیدروژن به اتم‌های اکسیژن موجود در شبکه بلوری دی اکسید تیتانیوم انتقال یافته و اتم‌های اکسیژن به‌منظور تشکیل مولکول  $\text{H}_2\text{O}$  از دی اکسید تیتانیوم جدا شده و مکان‌های خالی از اکسیژن پدید می‌آید. با افزایش دما تا  $450^\circ\text{C}$  الکترون از اتم هیدروژن به  $\text{Ti}^{4+}$  موجود در دی اکسید تیتانیوم منتقل شده و  $\text{Ti}^{3+}$  را تشکیل می‌دهد [۲۶]. به‌طور مثال سو<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از طیف رزونانس پارامغناطیسی الکترون<sup>۲</sup> میزان مکان‌های خالی از اکسیژن و یون‌های  $\text{Ti}^{3+}$  ایجادشده بر روی دی اکسید تیتانیوم سیاه سنتز شده از طریق هیدروژن‌زایی را مورد بررسی قرار داده و دریافتند که می‌توان با افزایش دمای هیدروژن‌زایی، میزان مکان‌های خالی از اکسیژن را افزایش داد [۹].

### ۳-۳- گروه‌های Ti-OH و Ti-H

گروه‌های Ti-OH و Ti-H را می‌توان در سطح دی اکسید تیتانیوم سیاه سنتز

<sup>3</sup> Zhang

<sup>1</sup> Su

<sup>2</sup> Electron paramagnetic resonance (EPR)

## مقاله

### ۳-۴- کاهش شکاف انرژی

دی‌اکسید سیاه، برای جداسازی متیلن‌آبی، بسیار فعال‌تر از کاتالیزور نوری دگوسا-P25<sup>۲</sup> می‌باشد. به‌طور مثال زمین و همکارانش میزان جداسازی ماده متیلن‌آبی<sup>۳</sup> تحت نور مرئی با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم سیاه سنتز شده با استفاده از واکنش سولووترمال و دی‌اکسید تیتانیوم تجاری P25 را مورد بررسی قرار دادند. همان‌طور که انتظار می‌رفت میزان جداسازی ماده رنگزای متیلن‌آبی توسط همه نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم سیاه سنتز شده در دماهای مختلف بیشتر از میزان جداسازی همین ماده با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم تجاری P25 می‌باشد. به‌طور کلی میزان جداسازی پس از گذشت سی دقیقه با استفاده از نمونه TiO<sub>2-x</sub>-500 از سایر نمونه‌ها بیشتر می‌باشد (شکل ۲۱) [۲۹].

### ۴-۲- تولید هیدروژن

تولید هیدروژن از آب، به‌عنوان زیست سازگارترین سوخت، با استفاده از طیف کامل نور خورشید به کمک کاتالیزور نوری دی‌اکسید تیتانیوم، موجب شد تا محققان درصدد رفع محدودیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم از جمله شکاف انرژی و سرعت بازترکیب زیاد آن برآیند.

نالدونی<sup>۱</sup> و همکارانش توانستند نواقصی را بر روی سطح دی‌اکسید تیتانیوم با شکاف انرژی ۳/۲ eV ایجاد نمایند. اثر هم‌افزایی اختلال سطحی و مکان‌های خالی از اکسیژن موجب کاهش شکاف انرژی در دی‌اکسید تیتانیوم سیاه (ev) (۱/۸۵) نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم می‌گردد. وجود یون‌های Ti<sup>3+</sup> و اختلال‌های سطحی منجر به تشکیل یک لایه میانی در میان لایه‌ی ظرفیت و لایه‌ی هدایت می‌شود. این لایه‌ی میانی به‌عنوان مراکز برای به دام انداختن شارژ انتقال ایجاد شده از طریق نور عمل کرده و بازترکیب الکترون و حفره را تعویق می‌اندازند، همچنین از این طریق فعالیت کاتالیزور نوری ماده را به میزان چشمگیری ارتقا می‌دهند (شکل ۲۰). چن و همکارانش نیز بیان کردند که نواقص موجود در سطح دی‌اکسید تیتانیوم سیاه موجب یک تغییر ذاتی در موقعیت لایه‌ی ظرفیت آن می‌گردد، این در حالی است که ونگ و همکارانش هیچ‌گونه تغییری در موقعیت لایه‌ی ظرفیت دی‌اکسید تیتانیوم هیدروژنه مشاهده نکردند. به‌عبارتی دیگر، میزان بلورینگی و شرایط تبدیل دی‌اکسید تیتانیوم به دی‌اکسید تیتانیوم سیاه دو عامل کلیدی و مؤثر در میزان کاهش شکاف انرژی می‌باشد [۲۸].

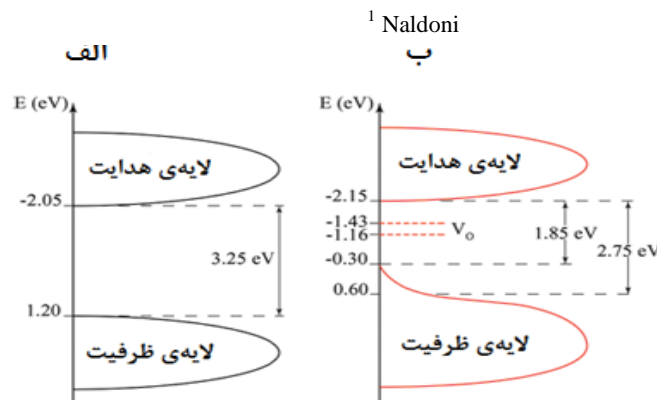
### ۴- کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم سیاه

#### ۴-۱- تجزیه و جداسازی نوری مواد رنگزا

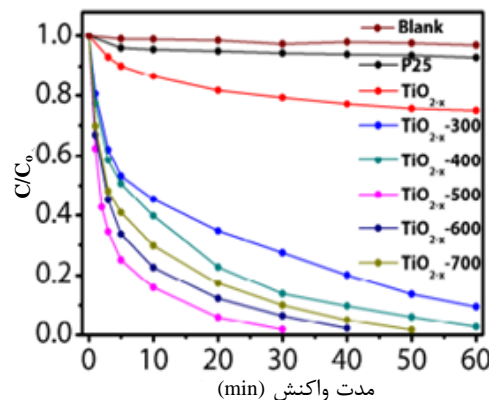
در سال‌های اخیر محققان به‌طور تجربی اثبات کرده‌اند که تیتانیوم

<sup>۲</sup> Degussa-P25

<sup>۳</sup> Methylene Blue



شکل ۲۰- شمای DOS نانو ذرات (الف) دی‌اکسید تیتانیوم و (ب) دی‌اکسید تیتانیوم سیاه [۲۸].



شکل ۲۱- تجزیه‌ی نوری متیلن‌آبی توسط نانو ذرات TiO<sub>2-x</sub>-T و نانو ذرات P25 تحت نور مرئی [۲۹].

۴-۲-۲- جدایش آب از طریق واکنش فوتوالکتروشیمیایی (PEC) نانوسیم‌های<sup>۲</sup> دی اکسید تیتانیم سیاهی که توسط ونگ و همکارانش از طریق فرآیند هیدروژن‌زایی و آنیل کردن دی اکسید تیتانیم به‌دست‌آمده است، ویژگی جدایش فوتوالکتروشیمیایی آب قابل توجهی را در محیط Ag/AgCl از خود نشان داده‌اند. این افزایش تولید هیدروژن به دلیل افزایش شارژ جدایش و تراکم شارژ بالای دی اکسید تیتانیم سیاه می‌باشد. به‌طور کلی انجام فرآیند هیدروژن‌زایی بر روی دی اکسید تیتانیم موجب افزایش بازده تبدیل نوری نانوسیم‌های دی اکسید تیتانیم می‌گردد (شکل ۲۳) [۳۱].

#### ۴-۳- سلول‌های خورشیدی

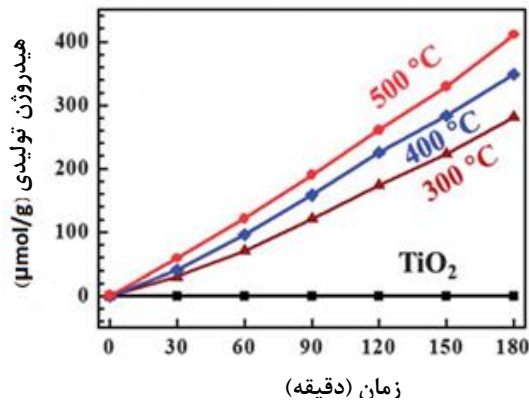
کاربرد مهم دیگر دی اکسید تیتانیم سیاه، استفاده از آن به‌تنهایی و یا به‌صورت کامپوزیت همراه با نانولوله‌های کربن، به‌عنوان الکترود شمارنده در سلول‌های خورشیدی DSSC می‌باشد. دی اکسید تیتانیم سیاه دارای سطح جاذب زیادی بوده و مکان‌های خالی از اکسیژن آن موجب افزایش جذب نور آن از پرتو فرابنفش تا مرئی و زیر قرمز شده است (شکل ۲۴) که این خود بازده تبدیل انرژی نورانی به الکتریسیته را تا حد زیادی ارتقا می‌دهد [۳۲].

دی اکسید تیتانیم سیاه به دلیل شکاف انرژی کم و موقعیت مناسب کمترین لایه هدایت آن یکی از مناسب‌ترین مواد برای تولید هیدروژن می‌باشد. تولید هیدروژن از دو طریق جدایش کاتالیزور نوری و جدایش فوتوالکتروشیمیایی<sup>۱</sup> آب با استفاده از دی اکسید تیتانیم سیاه انجام می‌شود [۳۰].

#### ۴-۲-۱- جدایش کاتالیزور نوری آب

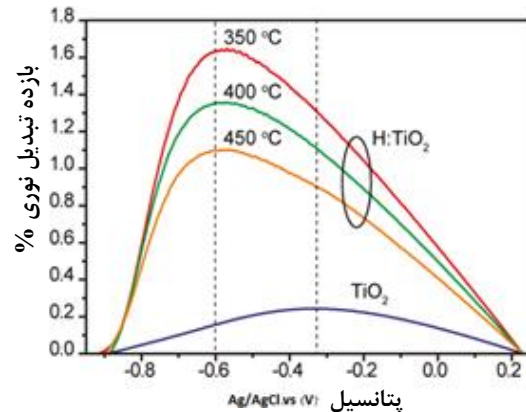
پس از معرفی دی اکسید تیتانیم سیاه به‌عنوان یکی از نانو ذرات مناسب برای فرآیندهای کاتالیزور نوری، مطالعات زیادی بر روی استفاده از ویژگی‌های جذب نور این ماده در فرآیند تولید هیدروژن انجام گرفت. براساس آزمایش‌های ونگ و همکارانش با افزایش دمای احیای دی اکسید تیتانیم به‌وسیله فلز آلومینیم، میزان هیدروژن تولیدی از طریق جدایش فوتوکاتالیستی آب نیز افزایش می‌یابد. همچنین میزان هیدروژن تولیدی با استفاده از دی اکسید تیتانیم سیاه در حدود ۸/۵ برابر هیدروژن تولیدی با استفاده از دی اکسید تیتانیم می‌باشد (شکل ۲۲) [۲۵].

<sup>2</sup> Nano wire

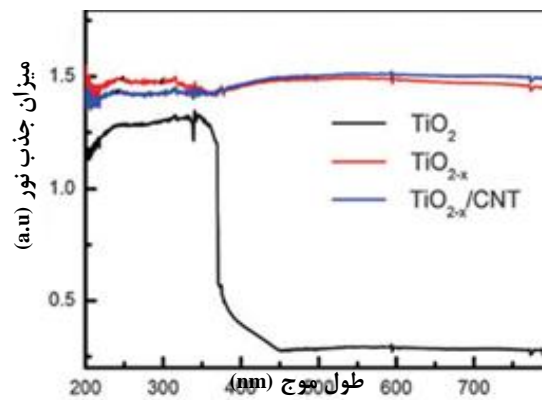


شکل ۲۲- هیدروژن تولیدی با استفاده از دی اکسید تیتانیم و دی اکسید تیتانیم سیاه در دماهای مختلف احیا به کمک آلومینیم تحت نور مرئی [۲۵].

<sup>1</sup> Photo electrochemical



شکل ۲۳- منحنی تغییرات بازده تبدیل نوری نمونه‌های دی اکسید تیتانیم و دی اکسید تیتانیم سیاه سنتز شده در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد [۳۱].



شکل ۲۴- طیف جذبی  $TiO_2$ ،  $TiO_{2-x}$  و  $TiO_{2-x}/CNT$  [۳۲].

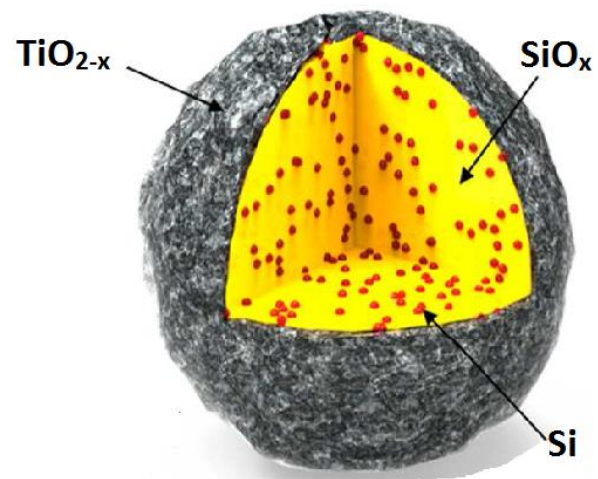


## ۴-۴- باتری‌های یون-لیتیمی

نانوبلورهای دی اکسید تیتانیم سیاه به دلیل تعادل نفوذ خوب با یون‌های لیتیم ( $\text{Li}^+/\text{e}^-$ )، یکی از بهترین عملکردها را در باتری‌های یون لیتیمی دارند. بای<sup>۱</sup> و همکارانش نانو کره‌هایی از جنس  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  را با درصدی از  $\text{TiO}_{2-x}$  پوشش داده و از آن به‌عنوان آند در باتری‌های یون-لیتیمی استفاده کرده‌اند (شکل ۲۵). پس از پوشش‌دهی نانو کره‌های  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  با  $\text{TiO}_{2-x}$ ، بازده کولونی و ظرفیت باتری افزایش می‌یابد. علاوه بر این لایه  $\text{TiO}_{2-x}$  به دلیل شکاف انرژی کمی که دارد، موجب فراهم آوردن میزان رسانایی کافی برای استفاده در باتری‌های یون لیتیمی نیز می‌شوند [۳۳].

۴-۵- ابر خازن‌ها<sup>۲</sup>

ژی<sup>۳</sup> و همکارانش موفق به ساخت ابر خازن‌های حالت جامدی با استفاده از الکتروود مثبت از جنس  $\text{TiO}_{2-x}:\text{N}$  که بر روی سطح آن نانو صفحات دوبعدی  $\text{NiO}$  قرار دارد و الکتروود منفی از جنس گرافن مزومتلخلل<sup>۴</sup> شده‌اند. صفحات دوبعدی  $\text{NiO}$  به‌صورت شبه خازن و دی اکسید تیتانیم سیاه به‌عنوان عامل هدایت‌کننده در ابر خازن ساخته‌شده عمل می‌کنند.  $\text{NiO}/\text{TiO}_{2-x}:\text{N}$  به علت حفظ ساختار مسطح و افزایش رسانایی الکتریکی، ویژگی‌های الکتروشیمیایی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. همچنین ابر خازن ساخته‌شده در شرایط  $1/67$  دارای ظرفیت ویژه  $133 \text{ Fg}^{-1}$  می‌باشد [۳۴].



شکل ۲۵- نانو کره‌های  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  پوشش داده با  $\text{TiO}_{2-x}$  [۳۳].

## ۴-۶- سلول سوختی

استفاده از ترکیب نانولوله‌های منظم دی اکسید تیتانیم سیاه به همراه کاتالیزورهای سه‌تایی  $\text{Pd}/\text{Sn}/\text{Pt}$ ، در سلول‌های سوختی موجب بهبود خواص الکتروکاتالیستی و مقاومت بیرونی سلول‌های سوختی می‌گردد. هنگامی که  $\text{H-TNTAs-Sn}/\text{Pd}/\text{Pt}$  به‌عنوان کاتد در سلول سوختی ساخته‌شده استفاده شود، می‌تواند توانی برابر با  $1/2 \text{ 1KW/g}_{\text{Pt}}$  را به وجود آورد [۳۵].

## ۴-۷- درمان فوتوترمال سرطان

رن<sup>۵</sup> و همکارانش دریافتند که می‌توان از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم سیاه، تهیه‌شده از طریق هیدروژن‌زایی دی اکسید تیتانیم، پوشش داده‌شده توسط پلی‌اتیلن گلیکول، در شناسایی و درمان سرطان استفاده نمود. بازده درمان فوتوترمال توسط این نانو ذرات در آزمون‌های جانوری و آزمایشگاهی حدود  $40/8\%$  می‌باشد. به‌طور کلی استفاده از نانو ذرات  $\text{H-TiO}_2\text{-PEG}$  به دلیل داشتن ویژگی‌های ۱. تأثیر بالای فوتوترمال در ناحیه زیر قرمز نزدیک، ۲. سمیت بسیار کم و سازگاری با بدن و ۳. قیمت پایین و روش سینتیک آسان برای درمان فوتوترمال مناسب می‌باشند [۱۷].

## ۵- نتیجه‌گیری

نانو رنگدانه‌های دی اکسید تیتانیم سیاه از سال ۲۰۱۱ به‌طور گسترده‌ای مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است، در واقع علت این تغییر رنگ از سفید به سیاه و افزایش جذب نور، وجود اختلال‌ها بر روی سطح این نانو رنگدانه‌ها می‌باشد. به‌واسطه حضور این اختلال‌های سطحی، سطح دی اکسید تیتانیم سیاه افزایش پیدا کرده و می‌تواند طیف نور خورشید از ناحیه امواج فرابنفش تا امواج زیر قرمز را جذب نماید. این بهبود در ویژگی جذب نور موجب افزایش عملکرد در کاربردهایی نظیر تجزیه و جداسازی نوری مواد رنگزا، سلول سوختی، درمان فوتوترمال سرطان و دیگر کاربردهای مذکور شده است. به‌منظور سنتز این نانو رنگدانه‌ها روش‌های گوناگونی اعم از روش‌های حرارتی با استفاده از گازهای مختلف همچون هیدروژن، نیتروژن، آرگون و یا ترکیب این گازها، احیای شیمیایی، اکسایش شیمیایی، احیا الکتروشیمیایی، آندیزاسیون- آنیل کردن، استفاده از تابش فراصوت، پلاسما هیدروژنی و اصلاح با استفاده از پرتو لیزر، بکار گرفته‌شده است که هر یک مربوط به ریزساختار خاصی بوده و ویژگی‌های نوری و کاربردی خاص را از خود نشان می‌دهند.

<sup>5</sup> Ren

<sup>1</sup> Bae  
<sup>2</sup> Super capacitor  
<sup>3</sup> Zhi  
<sup>4</sup> Mesoporous

- H. Abdullah, M. M. R. Khan, H. R. Ong, Z. Yaakob, "Modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction: An overview", *J. CO<sub>2</sub> Util.* 22, 15–32, **2017**.
- R. Saravanan, F. Gracia, A. Stephen, "*Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*", Springer Series on Polymer and Composite Materials, 19–41, **2017**.
- Y. Liu, L. Tian, X. Tan, X. Li, X. Chen, "Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials", *Sci. Bull.* 62, 431–441, **2017**.
- T. Jedsukontorn, T. Ueno, N. Saito, M. Hunsom, "Narrowing band gap energy of defective black TiO<sub>2</sub> fabricated by solution plasma process and its photocatalytic activity on glycerol transformation", *J. Alloys Compd.* 757, 188–199, **2018**.
- X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, S. S. Mao, "Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals", *Science*, 331, 746–750, **2011**.
- ع. م. زرگران، ن. آزادوار، "مروری بر پوشش‌های فوتوکاتالیست تصفیه کننده هوا"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۵، ۷۵–۸۴، **۱۳۹۴**.
- H. Lu, B. Zhao, R. Pan, J. Yao, J. Qiu, L. Luo, Y. Liu, "Safe and facile hydrogenation of commercial Degussa P25 at room temperature with enhanced photocatalytic activity", *RSC Adv.* 4, 1128–1132, **2014**.
- J. Shin, J. H. Joo, D. Samuelis, J. Maier, "Oxygen-deficient TiO<sub>2-x</sub> nanoparticles via hydrogen reduction for high rate capability lithium batteries", *Chem. Mater.* 24, 543–551, **2012**.
- T. Su, Y. Yang, Y. Na, R. Fan, L. Li, L. Wei, B. Yang, W. Cao, "An insight into the role of oxygen vacancy in hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanocrystals in the performance of dye-sensitized solar Cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 3754–3763, **2015**.
- S. T. Myung, M. Kikuchi, C. S. Yoon, H. Yashiro, S. J. Kim, Y. K. Sun, B. Scrosati, "Black anatase titania enabling ultra high cycling rates for rechargeable lithium batteries", *Energy Environ. Sci.* 6, 2609–2614, **2013**.
- L. Li, Y. Chen, S. Jiao, Z. Fang, X. Liu, Y. Xu, G. Pang, S. Feng, "Synthesis, microstructure, and properties of black anatase and B phase TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Mater. Des.* 100, 235–240, **2016**.
- Y. Yan, B. Hao, D. Wang, G. Chen, E. Markweg, A. Albrecht, P. Schaaf, "Understanding the fast lithium storage performance of hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *J. Mater. Chem. A.* 1, 14507–14513, **2013**.
- J. Xu, G. Zhu, T. Lin, Z. Hong, J. Wang, and F. Huang, "Molten salt assisted synthesis of black titania hexagonal nanosheets with tuneable phase composition and morphology", *RSC Adv.* 5, 85928–85932, **2015**.
- H. Cui, W. Zhao, C. Yang, H. Yin, T. Lin, Y. Shan, Y. Xie, H. Gu, F. Huang, "Black TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for high-efficiency photoelectrochemical water-splitting", *J. Mater. Chem. A.* 2, 8612–8616, **2014**.
- Z. Zhao, H. Tan, H. Zhao, Y. Lv, L. J. Zhou, Y. Song, Z. Sun, "Reduced TiO<sub>2</sub> rutile nanorods with well-defined facets and their visible-light photocatalytic activity", *Chem. Commun.* 50, 2755–2757, **2014**.
- A. Sinhamahapatra, J. P. Jeon, and J. S. Yu, "A new approach to prepare highly active and stable black titania for visible light-assisted hydrogen production", *Energy Environ. Sci.* 8, 3539–3544, **2015**.
- W. Ren, Y. Yan, L. Zeng, Z. Shi, A. Gong, P. Schaaf, D. Wang, J. Zhao, B. Zou, H. Yu, G. Chen, E. M. B. Brown, A. Wu, "A near infrared light triggered hydrogenated black TiO<sub>2</sub> for cancer photothermal therapy", *Adv. Healthc. Mater.* 4, 1526–1536, **2015**.
- M. Wang, B. Nie, K.-K. Yee, H. Bian, C. Lee, H. K. Lee, B. Zheng, J. Lu, L. Luo, and Y. Y. Li, "Low-temperature fabrication of brown TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activities under visible light", *Chem. Commun.* 52, 2988–2991, **2016**.
- Y. Yang, J. Liao, Y. Li, X. Cao, N. Li, C. Wang, S. Lin, "Electrochemically self-doped hierarchical TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhanced visible-light photoelectrochemical performance: an experimental and computational study", *RSC Adv.* 6, 46871–46878, **2016**.
- X. Xin, T. Xu, L. Wang, C. Wang, "Ti<sup>3+</sup> self doped brookite TiO<sub>2</sub> single-crystalline nanosheets with high solar absorption and excellent photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction", *Sci. Rep.* 6, 23684, **2016**.
- J. Dong, J. Han, Y. Liu, A. Nakajima, S. Matsushita, S. Wei, W. Gao, "Defective black TiO<sub>2</sub> synthesized via anodization for visible-light photocatalysis", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 1385–1388, **2014**.
- C. Fan, C. Chen, J. Wang, X. Fu, Z. Ren, G. Qian, Z. Wang, "Black Hydroxylated Titanium Dioxide Prepared via Ultrasonication with Enhanced Photocatalytic Activity", *Sci. Rep.* 5, 11712, **2015**.
- X. Chen, D. Zhao, K. Liu, C. Wang, L. Liu, B. Li, Z. Zhang, D. Shen, "Laser-Modified Black Titanium Oxide Nanospheres and Their Photocatalytic Activities under Visible Light", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 16070–16077, **2015**.
- M. Tian, M. Mahjouri-Samani, G. Eres, R. Sachan, M. Yoon, M. F. Chisholm, K. Wang, A. A. Puzos, C. M. Rouleau, D. B. Gehegan, G. Duscher, "Structure and formation mechanism of black TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *ACS Nano*, 9, 10482–10488, **2015**.
- Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, F. Xu, F. Huang, J. Lin, X. Xie, M. Jiang, "Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania", *Energy Environ. Sci.* 6, 3007–3014, **2013**.
- X. Pan, M. Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, Y. J. Xu, "Defective TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications", *Nanoscale*, 5, 3601–3614, **2013**.
- C. Zhang, H. Yu, Y. Li, Y. Gao, Y. Zhao, W. Song, Z. Shao, B. Yi, "Supported noble metals on hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as highly ordered electrodes for fuel cells", *Chem. Sus. Chem.* 6, 659–666, **2013**.
- A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C. L. Bianchi, R. Psaro, V. Dal Santo, "Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.* 134, 7600–7603, **2012**.
- X. Xin, T. Xu, J. Yin, L. Wang, and C. Wang, "Management on the location and concentration of Ti<sup>3+</sup> in anatase TiO<sub>2</sub> for defects-induced visible-light photocatalysis", *Appl. Catal. B Environ.* 176–177, 354–362, **2015**.
- S. G. Ullatill, S. B. Narendranath, S. C. Pillai, P. Periyat, "Black TiO<sub>2</sub> Nanomaterials: A Review of Recent Advances", *Chem. Eng. J.* 343, 708–736, **2018**.
- G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. C. Fitzmorris, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li, "Hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting", *Nano Lett.* 11, 3026–3033, **2011**.
- C. Zhang, Y. Xie, J. Ma, J. Hu, C. Zhang, "A composite catalyst of reduced black TiO<sub>2-x</sub>/CNT: a highly efficient counter electrode for ZnO-based dye-sensitized solar cells", *Chem. Commun.* 51, 17459–17462, **2015**.
- J. Bae, D. S. Kim, H. Yoo, E. Park, Y. G. Lim, M. S. Park, Y. J. Kim, H. Kim, "High-performance Si/SiO<sub>x</sub> nanosphere anode material by multipurpose interfacial engineering with black TiO<sub>2-x</sub>", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 4541–4547, **2016**.

## مقاله

34. J. Zhi, C. Yang, T. Lin, H. Cui, Z. Wang, H. Zhang, F. Huang, "Flexible all solid state supercapacitor with high energy density employing black titania nanoparticles as a conductive agent", *Nanoscale*, 8, 4054–4062, **2016**.
35. C. Zhang, H. Yu, Y. Li, Highly stable ternary tin-palladium-platinum catalysts supported on hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for fuel cells. *Nanoscale*, 5, 6834–41, **2013**.