

اثر دمای عملیات حرارتی بر روی اندازه نانو ذرات TiO_2 و بررسی خواص اپتیکی آن

نسیم یوسفعلی ، علی ریحانی ، سیده زهرا مرتضوی ، سپیده یوسفعلی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) قزوین، کدپستی ۳۴۱۴۹-۱۶۸۸

آدرس رایانامه نویسنده: reyhani@sci.ikiu.ac.ir

سنتز نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل انجام شد. جهت بررسی خواص نوری، ساختار بلورین، مورفولوژی نانوساختارهای مذکور به ترتیب از روش‌های طیف‌سنجی نور مرئی، پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. شرایط آماده‌سازی ژل از جمله غلظت مواد اولیه و دمای باز پخت بر ویژگی‌های نانوپودر تاثیر بسزا داشته است. بررسی طیف های جذب نوری نمونه ها نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، لبه جذب نوری افزایش یافته که نشانگر کاهش گاف انرژی و در نتیجه افزایش اندازه نانوپودر می باشد. با بررسی تصاویر SEM، اندازه نانو پودرهای تولیدشده در بازه دمای ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه در محدوده ۱۰ تا ۲۳ نانومتر دیده شد که حاکی از افزایش اندازه میانگین آن با افزایش دمای باز پخت است. از سوی دیگر نتایج XRD مشخص کرد که با افزایش دمای باز پخت فاز بلوری روتایل در نمونه افزایش می یابد به طوری که در دمای ۳۰۰°C، هر دو فاز بلوری آاناتاز و روتایل دیده شد، در دمای ۴۰۰°C فاز آاناتاز کمتر و فاز روتایل بیشتر شده و تغییر فاز از آاناتاز به روتایل به طور مشهود در دمای ۵۰۰°C اتفاق می افتد. همچنین با افزایش دمای باز پخت شدت قله های موجود در XRD افزایش می یابد که ناشی از بهبود خواص بلورین می باشد.

واژه های کلیدی: فرآیند سل-ژل ، نانوپودر، روتایل، آاناتاز، TiO_2

Effect of thermal processing on the size of TiO_2 nanoparticles and their optical properties

Nasim Yousefali, Ali Reyhani, Seyedeh Zahra Mortazavi, Sepideh Yousefali

reyhani@sci.ikiu.ac.ir

Titanium dioxide (TiO_2) nanostructures were synthesized by sol-gel method. For investigation on optical properties, crystalline structure and morphology of the nanopowders, UV-visible spectroscopy, X-ray diffraction method and scanning electron microscopy were carried out. Different parameters for preparation of the gel such as the concentration of raw material and annealing temperature were more effective on the characteristics of the nanopowders. Optical adsorption spectra showed that adsorption edge increased by increasing annealing temperature that was indicates decreasing of energy band gap and so increasing particle size. SEM micrographs presented that the size of TiO_2 nanostructures in the temperature range of 300 to 500 °C were in the range of 10 to 23nm that was inferred by increasing annealing temperature, the mean size of nabopowders was increased. In other hand, XRD results indicated that by increasing annealing temperature, rutile phase was enhanced in the spectrum as in 300° C, both anatase and rutile phases were seen, and at 400°C, anatase phase was reduced and rutile phase was increased, and finally at 500°C, anatase phase was obviously changed to rutile phase. Moreover, annealing temperature can improve the crystallinity of TiO_2 nanopowders.

Keywords: sol-gel process, nano-powder, rutile, anatase, TiO_2

مقدمه

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) یک ماده نیمه‌رسانا با خواص جالب است که به خاطر وجود ویژگی‌هایی از جمله حساسیت نوری بالا و پایداری شیمیایی، یکی از مناسب‌ترین فوتوکاتالیست‌ها (فوتوکاتالیست‌ها) موادی هستند که در اثر جذب نور در محیط واکنش به‌عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند و سرعت انجام واکنش را افزایش می‌دهند) است. TiO_2 بلوری، دارای سه فاز روتایل، بروکیت و آناتاز است. بروکیت حالت نیمه پایدار است و آناتاز پایدارترین فاز برای کاربردهای فوتوکاتالیستی است. فوتوکاتالیست‌های TiO_2 کاربرد ساده و موثری در از بین بردن باکتری‌ها و ترکیبات آلی و معدنی از آب و هوای آلوده و همچنین در ساخت سطوح خود-تمیز شونده دارند [۱]. با وجود قابلیت بالای فوتوکاتالیستی TiO_2 هنوز هم کاربرد عملی آن به‌عنوان فوتوکاتالیست با موانعی مانند محدودیت طول موج برانگیختگی به طول موج‌های کوتاه روبرو است. برای اثر موثر فوتوکاتالیستی، به تابش نزدیک فرابنفش (UV) نیاز است که این امر کاربرد عملی فوتوکاتالیستی TiO_2 را محدود می‌سازد. در این زمینه، ساخت فوتوکاتالیستی که در محدوده نور مرئی نیز با بازدهی مناسب کار کند از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. سه روش برای ساخت فوتوکاتالیست TiO_2 در محدوده نور مرئی معرفی شده‌اند: اضافه کردن یک ناخالصی از جنس فلزات واسطه، مانند نقره، کریپتون، وانادیم، منیزیم، آهن، کبالت یا نیکل، اضافه کردن ناخالصی نیتروژن و استفاده از TiO_2 در کنار یک نیمه‌رسانا با باند گپ کوچک که جذب نور را تا حد نور مرئی بهبود دهد [۲]. در این پژوهش، سنتز نانوساختارهای TiO_2 به روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفته است. فازایی، اندازه کریستالی، خواص اپتیکی و مورفولوژی پودر TiO_2 سنتز شده به ترتیب با روش‌های XRD، طیف‌سنجی نور مرئی-فرابنفش و SEM مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

روش تجربی و مواد

در این پژوهش، نانو پودر TiO_2 به روش سل-ژل تهیه شده است. تیتانیوم ایزوپروپوکساید TTIP (به عنوان پیش ماده برای تهیه پودر TiO_2)، اسید نیتریک ۵٪ مولار و آب دیونیزه مورد استفاده قرار گرفت. سپس بر روی استیرر به مدت ۴ ساعت و با دور ۶۰۰۰ همزده شد و سل بدست آمده ۲۴ ساعت استراحت داده شد و بعد از آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد تا تبدیل به ژل شود، سپس ژل حاصل در سه دمای مختلف ۵۰۰، ۴۰۰، ۳۰۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره به منظور بررسی تاثیر دمایی بر خواص اپتیکی و اندازه ذره ی آن، بازپخت شدند.

جهت بررسی خواص نوری، ساختار بلورین، مورفولوژی نانوساختارهای مذکور به ترتیب از روش‌های طیف‌سنجی نور مرئی، پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید.

نتایج

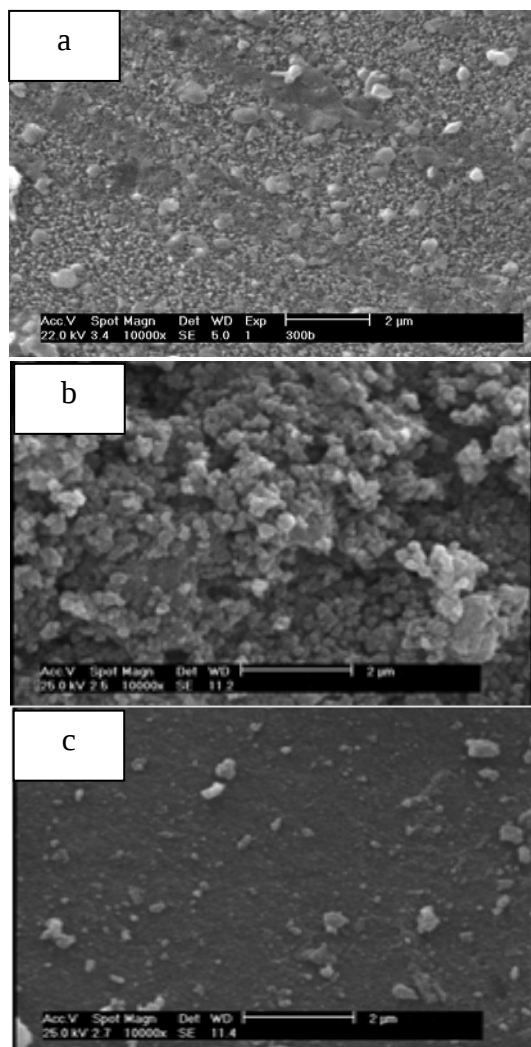
از روش XRD برای تعیین اندازه دانه های کریستالی و مشخص کردن فازهای کریستالی در نانو پودر های TiO_2 استفاده می شود. پیک های XRD در $2\theta = 25.25^\circ$ و $2\theta = 48.10^\circ$ در TiO_2 بیانگر فاز آناتاز می باشد در حالی که این پیک ها در $2\theta = 27.42^\circ$ و $2\theta = 54.5^\circ$ بیانگر تشکیل فاز روتایل هستند. میانگین اندازه دانه پودر، بر اساس الگوی پراش X بر اساس فرمول دبای-شر طبق معادله تخمین زده می شود [۳].

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

که D اندازه دانه های کریستالی بر حسب nm، λ طول موج اشعه X بر حسب nm، B پهنای بلند-ترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می باشد.

شکل ۱ الگوی پراش پرتو X پودرهای تولید شده در دماهای مختلف را نشان می دهد. همانطور که در این تصویر مشخص است، کریستالی شدن بعد از

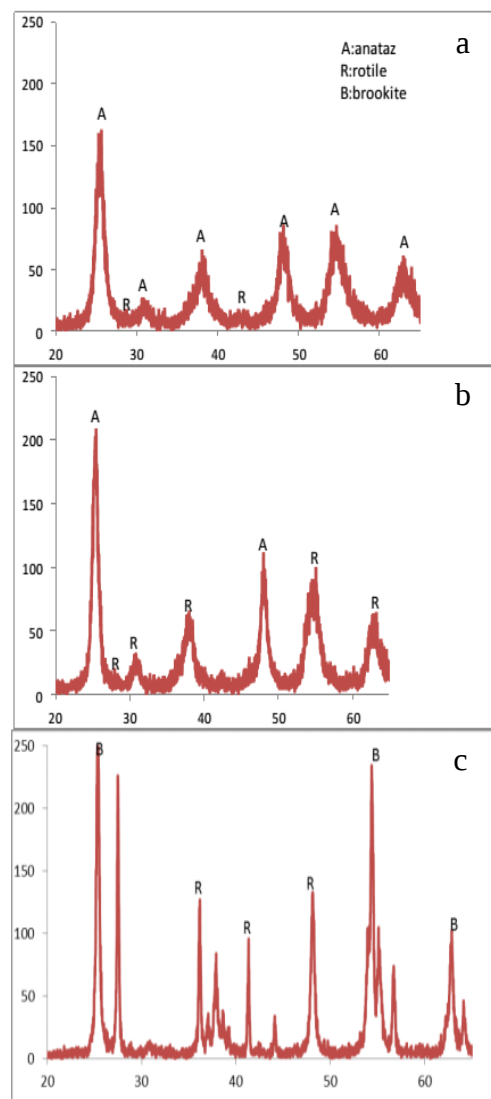
دمای 500°C می باشد، تشکیل کامل فاز روتایل و بروکیت را می توان مشاهده کرد و اندازه کریستالی دانه ها در این حالت حدود ۲۲ نانومتر است.



شکل ۲: تصویر SEM ذرات دی اکسید تیتانیوم بازپخت شده در دمای ۳۰۰ (a)، ۴۰۰ (b) و ۵۰۰ (c) درجه سانتیگراد.

شکل ۲ تصاویر SEM از نانوپودر های تولید شده در سه دمای ذکر شده را نشان می دهد. تصاویر نشان می دهد که اندازه نانو پودر های TiO_2 بازپخت شده در دماهای متفاوت نسبت به هم اختلاف داشته است، بطوریکه در دمای 300°C ، اندازه نانو پودر های در حدود ۲۰-۱۰ نانومترو در دمای 400°C در حدود ۵۰-۲۰ نانومتر و در دمای 500°C حدود ۷۰-۵۰ نانومتر مشاهده شد. بنابراین با افزایش دما اندازه ی نانو پودر TiO_2 افزایش پیدا کرده است. همچنین از روی شکل، می توان به توزیع وسیع ذرات پی برد که

خشک شدن پودرها صورت می گیرد و ساختار فازی پودر بازپخت شده در دمای 300°C اصولاً از نوع آناتاز می باشد. شکل ۱ a نمونه بازپخت شده در دمای 300°C را نشان می دهد. ساختار فازی پودر سنتز شده، ترکیبی از فازهای آناتاز و روتایل و اندازه ی کریستالی دانه ها حدود ۹/۵ نانومتر می باشند.



شکل ۱) الگوی XRD نانوساختارهای TiO_2 بازپخت شده در دماهای: (a) ۳۰۰، (b) ۴۰۰، (c) ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

در حالی که، با توجه به شکل ۱ b که نمونه بازپخت شده در دمای 400°C را نشان می دهد از مقدار آناتاز کم و به مقدار روتایل اضافه شده است، و اندازه ی دانه ها حدود ۲۰ نانومتر است، ولی هنوز تغییر فاز در این دما به طور کامل دیده نمی شود. با توجه به شکل ۱ c که مربوط به پودرهای بازپخت شده در

582.

[2] J. Moa, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao, Atmos.

Environ. 43 (2009) 2229.

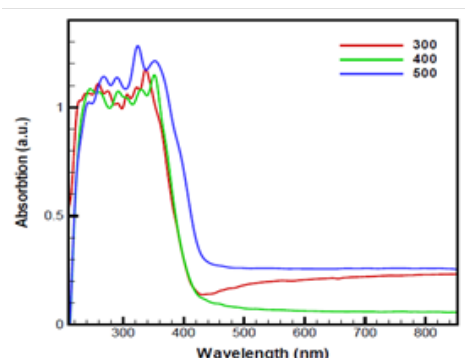
[3] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", second

edition, edited by Morris Cohen, Addison-

Wesley, publishing, San Diego, 1977.

تائید کننده ی گستردگی اندازه دانه های بدست آمده است.

شکل ۳ نمودار طیف جذبی نور مرئی-فرابنفش را نشان می دهد ، نتایج بدست آمده مشخص می کند که با افزایش دما باندگپ کاهش و در نتیجه لبه ی جذب افزایش یافته است که لبه جذب برای نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بازپخت شده در دمای 300°C حدود 365 و در دمای 400°C حدود 371 و در دمای 500°C حدود 386 نانومتر می باشد .



شکل ۳: طیف جذب نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در دمای: 300°C ، 400°C و 500°C درجه سانتیگراد.

نتیجه گیری:

نانوساختارهای TiO_2 با روش سل ژل با موفقیت تهیه شدند. با کنترل مناسب شرایط پودرهای TiO_2 با ساختارهای نانو متری به دست آمد. نتایج بدست آمده حاکی از این می باشد که غلظت مواد اولیه و دمای بازپخت تاثیر چشمگیری بر روی خواص اپتیکی، فاز بلورین و اندازه نانو ذرات TiO_2 دارد. با افزایش دمای بازپخت فاز آاناتاز به فاز روتایل تبدیل شده و همچنین اندازه ی دانه ها بیشتر شده است. طیف جذبی نور مرئی-فرابنفش نیز با افزایش دمای باز پخت افزایش می یابد، و لبه ی جذب از 365 به 386 افزایش یافته است که می تواند خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات TiO_2 را بهبود بخشد.

منابع

[1] Fujishima, X.Zhang, D.A.Tryk, TiO_2 photo catalysis and related surface phenomena, Surf. Sci. Rep. 63(2008)515–