

تأثیر پخت در ساخت نانوذرات TiO_2 با نواقص شبکه‌ای

فخرویان زهرا^۱، شفیع‌خانی عزیزاله^۲، فرزانه فائزه^{۱*}

^۱ گروه شیمی دانشگاه الزهرا، ونک، تهران

^۲ گروه فیزیک دانشگاه الزهرا، ونک، تهران

چکیده

یکی از مشکلات اساسی در ساخت کاتالیست نانوذرات TiO_2 در دمای بالا، مسئله تجمع پذیری آن‌ها است. برای رهایی از این معضل، یکی از راه‌ها می‌تواند به هم ریختن ساختار روتیل و آناتاز TiO_2 و انتخاب تمپلیت مناسب، هم‌چون آمین نوع دوم، در سنتز آن‌ها باشد. با این روش نانوذرات TiO_2 با ساختار نقص شبکه‌ای در دما $225^\circ C$ از همه ریزتر خواهد شد. برای این منظور از روش‌های شناسائی SEM, XRD ، طیف سنجی رامان، مرئی - فرابنفش، فوتولومینسانس، TGA, TEM بهره جستیم.

Annealing Effect on TiO_2 Defect Nanoparticles Fabrication

Fakhroueian, Zahra¹; Shafiekhani, Azizollah²; Farzaneh, Faezeh^{2*}

¹Chemistry Department, Alzahra University, Tehran, Iran

²Physics Department, Alzahra University, Tehran, Iran

Abstract

Agglomerative problem in high temperature is one of the difficulties in synthesis of nanoparticles of TiO_2 . It was founds that, Fast-quenching and selecting a suitable template, such as secondary amines are important factors in collapsing the crystalline phase (Rutile and Anatase) of TiO_2 particles and proceeds to the formation of smaller particles respectively. The prepared nanoparticles were characterized by XRD, FTIF, Raman, SEM and TEM spectroscopy methods. The formation of TiO_2 nanoparticles sizes between about 4 to 40 nm is due to the annealing treatment of the as prepared TiO_2 at various temperature. The interesting point is that, the strongest visible emission was observed in the nanocrystals which are annealed at $225^\circ C$.

PACS: ۸۱، ۷۸، ۸۳

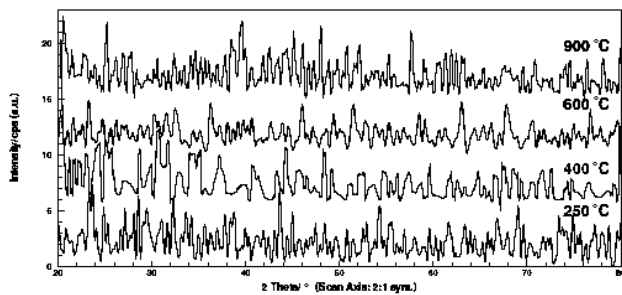
مقدمه

شده است، اما یکی از مهم‌ترین مسائل چگونگی حضور تمپلیت و اثرگذاری آن‌ها در ریزتر شدن نانوذرات TiO_2 است. در پژوهش‌های انجام شده توسط گروه‌های مختلف، نوع تمپلیت و بسترهای متفاوت مورد توجه قرار گرفته است، از آن جمله می‌توان از نمک‌های سدیم سولفوساکسینیک [۱]، پلی‌آکرلیک آمید [۲]، ایزوپروپانول [۳]، بکارگیری میکروامولسیون‌های آب در روغن، استفاده از پلی‌وینیل الکل، کربوواکس M-20000 به عنوان افزودنی‌های لازم برای تامین محلول پخش همگن [۴]، ترکیبات

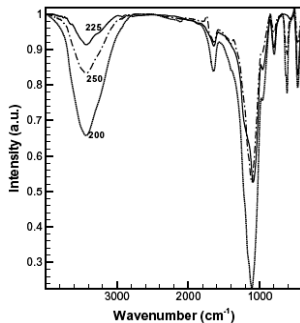
می‌توان امیدوار بود که در آینده‌ی بسیار نزدیک ریزترین نانوذرات TiO_2 ساخته خواهد شد. نانوذرات TiO_2 به عنوان یک فتوکاتالیست ارزش صنعتی زیادی دارد و هم‌چنین جایگزین بسیار مناسبی به جای پلاتین در پیوند استخوان در پزشکی است. از سوی دیگر به عنوان یک نیمه رسانا و فتوالکترولیز H_2O استفاده فراوانی داشته و می‌تواند انرژی نورانی را به انرژی شیمیایی تبدیل کند. تاکنون روش‌های زیادی برای سنتز نانوذرات TiO_2 پیشنهاد

روش ساخت

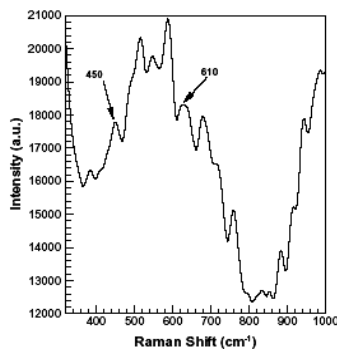
نانوذرات اکسید تیتانیوم به صورت سل ژل به روش هیدرولیز اسیدی با استفاده از تمپلیت آمین نوع دوم ساخته شد. مدت زمان هیدرولیز، دمای افزایش تمپلیت و PH محیط از عوامل بسیار موثر در ساخت این ذرات بودند. بعد از خروج تمپلیت از محیط، محلول کلوییدی پایدار TiO_2 بدست آمد. روش‌های مختلفی برای خشک کردن نانوذرات TiO_2 ، هم چون بکارگیری خلاء، aging کند، هیدروترمال، ماکروویو، صاف کردن معمولی و Fast Quenching استفاده می‌شود. در این پژوهش از روش ایجاد



شکل ۱: طیف XRD از نمونه‌های در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ سانتی‌گراد



شکل ۲: طیف IR سه نمونه در دماهای ۲۰۰، ۲۲۵ و ۲۵۰ سانتی‌گراد

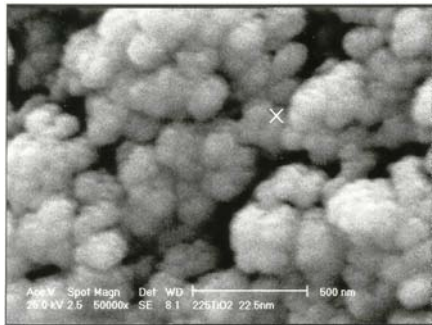


شکل ۳: طیف رامان نمونه‌ی $225^\circ C$

پلی‌اکسی‌اتیلن مشتقات فنل‌ها [۵] نام برد. روش‌های Fast Quenching (FQ) و اثر نقص در شکل‌گیری ساختار فازی TiO_2 در حضور اکسیدهای دوپ شده [۶] نیز اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. در شمار زیادی از این روش‌ها با وارد کردن اکسیدهای کاتیونی به روش Ar/O_2 اکسیداسیون پلاسمای حرارتی، حفره‌های توخالی اکسیژن در شبکه‌ی ساختاری فاز TiO_2 ایجاد شده که باعث ریز شدن ذرات می‌گردد، که نتایج این پژوهش‌ها با طیف سنجی فرابنفش - مرئی و فوتولومینسانس به تایید رسیده است [۴]. دلیل پهن‌شدگی‌ها در طیف‌سنجی رامان وجود نقاط ناقص مانند حفره‌های توخالی اکسیژن است که توسط حضور تمپلیت در شبکه‌ی TiO_2 بوجود آمده است [۶]. آقای فریندل در مقاله خود [۶] بیان می‌دارد که نورفرابنفش در ناحیه گاف انرژی جذب شده و انرژی به سطوح نقص‌دار شده نفوذ می‌کند و چون ترازهای انرژی TiO_2 نقص یافته خیلی زیاد است در نتیجه بازده فوتولومینسانس بیش‌تر خواهد شد. با توجه به مقاله M.S. Zhang [۷]، نانوکریستال‌های ساخته شده‌ی TiO_2 دارای اندازه $7/9 \text{ nm}$ در دمای پخت $300^\circ C$ گزارش شده است.

روش ابتکاری ما، استفاده از تمپلیت آمین نوع دوم و نیز ساخت ساختار ناقص FQ نانوذرات TiO_2 است که ساده‌تر از روش دوپ نمودن عناصر کاتیونی در شبکه TiO_2 می‌باشد. با توجه به ماهیت شیمیائی تمپلیت آلی مورد استفاده و روش سنتز، تمپلیت در حین کلسینه کردن TiO_2 در دماهای مختلف ($1000^\circ C$ - $100^\circ C$)، از ساختار فازی شبکه کریستالی TiO_2 آزاد می‌شود، اما اثر و ردپایی از آن باقی می‌ماند که باعث ریزتر شدن ذرات به صورت روتیل، آناتاز یا مخلوطی از هر دو می‌گردد. از سوی دیگر هر چه سرعت سرد کردن محلول مذاب بیش‌تر باشد، عمل رشد هسته‌ای و هم‌این‌طور رشد نانوکریستال‌های TiO_2 و توزیع اندازه‌ی ذرات نانو ساخته شده که متعلق به ملح مذاب است بیش‌تر خواهد شد. در این مقاله ما برآنیم تا روش جدیدی برای ساخت نانوذرات TiO_2 با نواقص شبکه گزارش نماییم. ابتدا شیوه ساخت و در دنباله‌ی آن به بررسی یافته‌ها و در پایان نتیجه‌گیری خواهیم کرد.

آن‌ها مشاهده می‌شود. تعداد زیادی از قله‌ها تیز در ناحیه cm^{-1} ۵۰۰-۱۰۰۰ که در نمونه های ۲۰۰ و ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که در طیف 225°C درجه سانتی‌گراد دیده نمی‌شود و اثر متقابل دی پل Ti-O-Ti ، Ti-O ، Ti-Ti در آن کم‌تر است و یا به خاطر خیلی ریز بودن ساختار فازی TiO_2 در این دما است که نور فروسرخ نمی‌تواند آن‌را اندازه گیری کند.

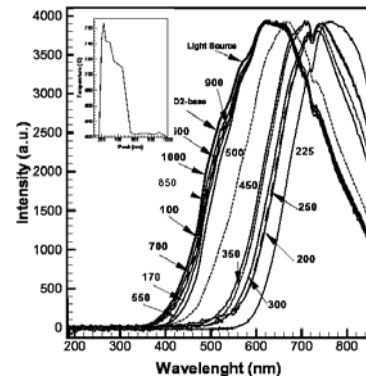


شکل ۶: تصویر SEM از نمونه‌ی 225°C

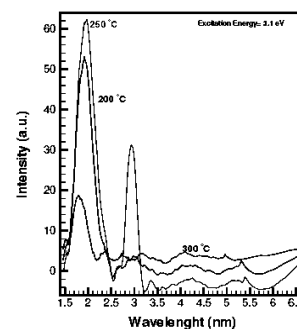
در الگوی XRD (شکل ۱)، مشاهده می‌شود که ذرات ریز به صورت واحدهای نانوذرات در آمده‌اند و اصطلاحاً "به آن‌ها تک بلورهای حاوی ساختمان واقعی single structure crystal می‌گویند و چون از طول موج اشعه X که بین ۱۰- 100°A هستند کوچک‌تراند، قابل تشخیص نیستند و قله‌ها به صورت پهن و نویزی دیده می‌شوند.

با توجه به این‌که هر چه ذرات ریزتر باشند، در طیف XRD، قله‌ها پهن‌تر و شدت خط‌های پراکندگی ضعیف‌تر می‌شوند و هر چه از دماهای پایین به سوی دماهای بالاتری کلسینه شدن برویم شدت و پهنا برای صفحات ۱۰۱ (در آناتاز) و ۱۱۰ (در روتیل) بیشتر می‌شود. به بیان دیگر ارتفاع قله افزایش یافته و پهنا در نیم‌ارتفاع بیشینه‌ی قله‌ها (FWHM)، کاهش می‌یابند که حاکی از افزایش در اندازه کریستال‌ها یا شبکه فازی TiO_2 است. این اثر به افزایش دمای تیمارداری وابسته است و منجر به تشکیل ریزکریستال آمورف می‌شود (شکل ۲). بر اساس محاسبات شرر مقدار اندازه‌ی موثر ذرات بدست آمده در دمای 225°C ، 3 nm است.

نقص در بافت فازی TiO_2 استفاده شده است. در این روش ما ساختار تتراهدرالی TiO_2 بهم ریخته شد و برای دستیابی به ریزترین اندازه TiO_2 از تیمارداری حرارتی جهت کلسینه کردن نمونه در زمان یک‌سان استفاده نموده و نمونه‌هایی در ۱۰۰، ۱۷۰، ۲۰۰، ۲۲۵، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰ و 1000°C درجه سانتی‌گراد ساخته شد. از روش شناسایی XRD، FTIR، طیف‌سنجی UV-Vis-NIR و فوتولومینسانس و SEM استفاده شد. بهترین دمای پخت 225°C بدست آمد که نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی رامان، TEM، BET، آن‌را تایید می‌کند. این پژوهش هم‌چنان ادامه دارد و بستریهای مختلف برای بهینه کردن نانوذرات TiO_2 مورد استفاده قرار می‌گیرد که بی‌شک می‌تواند در ریزتر شدن نانوذرات TiO_2 موثر باشد.



شکل ۴: طیف عبوری از نانوذرات TiO_2 که در دماهای مختلف پخت شده است. به روشنی دیده می‌شود که دمای 225°C دارای انتقال به سرخ بیش‌تری است.



شکل ۵: طیف فوتولومینسانس در اثر تابش فوتون‌های با انرژی ۳/۱ الکترون ولت (400 nm) برای نمونه‌های مختلف انجام شده است.

نتیجه گیری

در طیف FTIR سه نمونه در دماهای ۲۰۰، ۲۲۵ و 250°C درجه سانتی‌گراد را با یکدیگر مقایسه کرده و اثر پخت را در طیف‌های

دهنده‌ی وجود نقص شبکه است. چرا که در صورت عدم وجود نقص شبکه می‌بایست گاف انرژی بجای کاهش بر اثر ریز شدن ذرات افزایش می‌یافت.

قوی ترین نشر عبور در ناحیه‌ی مرئی در نانوذرات تیمار دار شده حرارتی برای TiO_2 در $225^\circ C$ مشاهده می‌شود. BET برای این نمونه $390 \text{ m}^2/\text{gr}$ بدست آمده است. در شکل (۶) TEM نمونه $225^\circ C$ مشاهده می‌شود که گویای یک‌دست و کروی بودن اندازه نانوذرات TiO_2 است.

سپاسگزاری

با تشکر و سپاس از سرکار خانم خسروشاهی و محمدی، دانشگاه الزهراء، و پویان اسماعیل‌زاده به خاطر تمام زحماتی که متقبل شدند.

مرجع‌ها

- [1] L. Zang, C. -Y. Liu, X.-M. Ren; "Photochemistry of Semiconductors Particles..." *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **88** No. 1 (1995) 47-50
- [2] J. L. Deiss, P. Anizzan, S. El Hadiagui, C. Wecker; "Steric Stationary of TiO_2 Nanoparticles in aqueous Dispersions" *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry and Engineering Aspects*, **106**, No. 1 (1996) 69-62.
- [3] N. Huang, Z. Xiao, C. Yuan; "Photochemical Disinfectant of Escherichia coli with TiO_2 colloid solution."
- [4] R.K. Karn and O.N. Srivastava; "On the structural and Photochemical studies of In_2O_3 admixed nano structured TiO_2 with" , Into . J. Hydrogen Energy **23** , no. 6 (1998) 439-444.
- [5] G.L. Li and G.H. Wang ; "synthesis of Nanometer - Sized TiO_2 particles by a microemulsion method" ; *Nano Structured Materials* **11** , NO . 5 (1999) 663- 668
- [6] Ji-G. Li , X. Wang , K. Watanabe , and T. Ishigaki; "Phase structure and luminescence Properties of Eu^{+3} - Doped TiO_2 Nanocrystals" ; *J. Phys. Chem.* **B110** (2006) 1121-1127
- [7] W.F. Zhang , M.S. Zang and Z. Yin; "Micro structures and Visible Photoluminescence of TiO_2 Nanocrystals"; *Phys. Stat. Sol. (a)* **179** (2000) 319-327.

پروسه‌های تبدیل آناز-روتیل در نانوذرات TiO_2 را می‌توان در طیف رامان دنبال کرد. طیف رامان در شکل ۳، برای نانوذرات TiO_2 برای دمای $225^\circ C$ اندازه‌گیری شده است که موید حالت آناز در 145 cm^{-1} و حالت‌های روتیل در 450 و 610 cm^{-1} است. چون اندازه ذرات TiO_2 بزرگ‌تر می‌شوند مدهای رامان با افزایش دمای تیمار دارای قوی‌تر می‌شود. هر چه ابعاد کوچک‌تر باشد، نانوذرات ریز کم‌تر و مدهای رامان ضعیف‌تر و با شدت کم‌تری ظاهر می‌شوند. طیف‌های عبوری برای کلیه‌ی نمونه‌ها در اثر تابش پرتو نور چشمه‌ی هالوژن - تنگستن همرا با انتقال به سرخ در شکل (۴) دیده می‌شود که ناشی از وجود حالت‌های انرژی تشدید سطحی پلاسמוنی است. به زبان دیگر با کاهش ابعاد نانوذرات تعداد حامل‌های سطحی بار کاهش، در نتیجه طول‌موج تشدید پلاسمونی افزایش می‌یابد، لذا هرچه ذرات ریزتر می‌شود انتقال طیف‌های عبوری به سمت طول‌موج‌های بلندتر بیشتر می‌شود. طیف PL برای دماهای 200 ، 225 ، 250 و 300 درجه سانتی‌گراد در شکل (۵) که در اثر تابش پرتو با انرژی $3/1$ الکترون‌ولت بدست آمده، دلیل دیگری برای تأیید این بحث است که هرچه ذرات ریزتر باشند، طیف PL بیشتر به سمت طول‌موج‌های کوتاه‌تر انتقال می‌یابد. شکل (۵) حاکی از نانوذرات خیلی ریز برای $225^\circ C$ است.



شکل ۷: تصویر TEM از نمونه‌ی $225^\circ C$ درجه سانتی‌گراد

با بررسی طیف‌های جذبی نمونه‌های ساخته‌شده گاف انرژی این نمونه‌ها که دماهای مختلف کلسینه شده‌اند به ترتیب بر حسب eV عبارتند از: $200^\circ C$ (۲،۱۷۲)، $225^\circ C$ (۱،۸۶۵)، $250^\circ C$ (۱،۹۶۶)، $300^\circ C$ (۲،۰۱۶)، $350^\circ C$ (۴،۵۸۲) است. که نشان