

تأثير دمای آنیل بر خواص ساختاری و نوری پوشش های نانوساختار مزومتخلخل دی اکسید تیتانیم ایجاد شده به روش سل-ژل

بنیامین یارمند^۱ و سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲
byarmand@merc.ac.ir

چکیده

پوشش های نانوساختار مزومتخلخل دی اکسید تیتانیم بر روی زیرلایه کوارتز به روش سل-ژل ایجاد شدند و تأثیر دمای آنیل بر خصوصیات ساختاری و نوری آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس مشخص ساخت که جوانه زنی کریستال های فاز آاناتاز در دمای 300°C شروع شده و با افزایش دما رشد یافته و در دمای 700°C به فاز روتیل تبدیل می شوند. اندازه کریستالیت های اولیه فازهای آاناتاز و روتیل به ترتیب برابر $3/2$ و $15/3\text{nm}$ است. بررسی خصوصیات سطحی پوشش ها توسط جذب گاز نیتروژن نشان می دهد که افزایش دمای آنیل از 400 به 700°C موجب کاهش مساحت سطح ویژه پوشش ها از $163/43$ به $79/23\text{m}^2/\text{g}$ شده در حالی که میانگین قطر حفرات از $5/05$ به $9/20\text{nm}$ افزایش یافته است. مقایسه طیف های عبور حاصل از طیف سنجی پوشش ها در محدوده نور مرئی و فرابنفش مشخص می سازد که با افزایش دمای آنیل میزان عبور پوشش ها در محدوده نور مرئی کاهش پیدا کرده و لبه جذب آنها به سمت طول موج های بزرگ تر جابجا شده به طوری که گاف انرژی آنها از $3/61\text{eV}$ در دمای 300°C به $3/25\text{eV}$ در دمای 900°C کاهش یافته است.

واژه های کلیدی: پوشش های نانوساختار، مزومتخلخل، دی اکسید تیتانیم، سل-ژل.

۱- مهندسی مواد- پژوهشگاه مواد و انرژی

۲- استاد- مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی شریف

مقدمه

پوشش‌های نانوساختار مزومتخلخل دی اکسید تیتانیم به دلیل برخورداری از خصوصیات نوری و الکتریکی مناسب، هزینه کم تولید، سهولت روش ایجاد و پایداری شیمیایی بسیار عالی کاربرد گسترده‌ای در ساخت انواع فتوکاتالیست‌ها، سنسورهای گاز، پیل‌های خورشیدی و باتری‌های قابل شارژ دارند [۱ و ۲]. دی اکسید تیتانیم دارای سه فاز آناتاز، روتیل و بروکایت است که هر یک از آنها بسته به ماهیت خود از ویژگی‌های مخصوصی برخوردار بوده و حضور آنها در ترکیب پوشش بر خواص نهایی اثر می‌گذارد. به عنوان مثال فاز آناتاز خواص فتوکاتالیزوری مناسب‌تری نسبت به فاز روتیل دارد در حالی که پایداری شیمیایی و ضریب شکست نوری آن کمتر است [۳].

پوشش‌های دی اکسید تیتانیم توسط روش‌های گوناگونی نظیر تبخیر با استفاده از پرتو الکترونی [۴]، رسوب شیمیایی بخار (CVD) [۵]، رسوب‌دهی توسط لیزر پالسی [۶]، کندوپاش مغناطیسی [۷]، فرایندهای هیدروترمال [۸] و سل-ژل ایجاد می‌شوند که در بین این روش‌ها فرایند سل-ژل به دلیل قابلیت ایجاد پوشش همگن، کنترل و یکنواختی ترکیب شیمیایی، سهولت روش ایجاد، هزینه کم فرایند و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران قیمت اهمیت بسزایی دارد [۹].

کیفیت نهایی پوشش در فرایند سل-ژل تابع عوامل مختلفی نظیر ترکیب شیمیایی سل، نحوه پوشش‌دهی، سرعت خروج، نحوه خشک کردن و عملیات حرارتی است که برای ایجاد پوشش مناسب باید تمامی آنها بهینه شوند. در پژوهش حاضر با توجه با اهمیت تاثیر شرایط آنیل بر خصوصیات نهایی پوشش‌ها در فرایند سل-ژل تاثیر دمای آنیل بر خواص ساختاری و نوری پوشش‌های نانوساختار مزومتخلخل دی اکسید تیتانیم مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

برای ساخت سل از تترا ایزو پروپوکسید تیتانیم (TTIP) با خلوص ۹۸٪ (Merck) به عنوان آغازگر، اسید کلریدریک با خلوص ۳۲٪ (Merck) به عنوان کاتالیزور، پلورونیک P123 (Aldrich) به عنوان تمپلت و اتانول (C_2H_5OH) با خلوص ۹۹/۹٪ (Merck) به عنوان حلال استفاده شد. ابتدا ۳/۲g اسید کلریدریک به ۵g تترا ایزو پروپوکسید تیتانیم اضافه گردید و در دمای اتاق به مدت ۱۰min بهم زده شد. سپس ۱g پلورونیک در ۲۱g اتانول حل شد و به محلول هیدرولیز شده فوق اضافه گردید و در دمای اتاق به مدت ۱۰min بهم زده شد. زیرلایه‌های تهیه شده با ابعاد $2 \times 1/25 \times 2/5$ cm³ پس از چربی زدایی و تمیزکاری به روش غوطه وری پوشش داده شدند. بدین ترتیب که زیرلایه‌ها در سل تهیه شده غوطه‌ور

شده و پس از گذشت چند ثانيه با سرعت 60 mm/min از محلول خارج شدند. پوشش های ايجاد شده به مدت 24 h در دمای 10°C و رطوبت $65-75\%$ نگهداری شده و سپس در کوره تونلی در مدت زمان 1 h در دماهای بين $300-900^\circ \text{C}$ با سرعت گرمایش 1°C/min در اتمسفر محيط آنیل شدند. ترکیب فازی و اندازه کریستالیت پوشش ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ و فیلتر Ni در ولتاژ 40 kV و شدت جریان 30 mA توسط دستگاه Philips, PW3710 تعیین شد. رفتار حرارتی پوشش ها توسط آنالیز حرارتی همزمان (STA) با سرعت گرمایش 5°C/min تا دمای 1000°C تحت اتمسفر محيط توسط دستگاه PI-STA 1640 بررسی شد. مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات توسط جذب سطحی گاز نیتروژن با استفاده از Brunauer-Emmet-Teller (BET) توسط دستگاه BELSORP 2 ارزیابی گردید. خصوصیات نوری پوشش ها توسط طیف سنجی UV-vis در محدوده طول موج $200-800 \text{ nm}$ با سرعت روبش 60 nm/min توسط دستگاه Perkin Elmer, lambda 25 اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های دی اکسید تیتانیم که در دماهای مختلف بين $300-900^\circ \text{C}$ آنیل شده اند را نشان می دهد. ساختار پوشش ها قبل از آنیل به صورت آمورف است و پس از آن تبلور می یابد. در دمای 300°C پیک های فاز آناتاز ظاهر می شوند که بیانگر جوانه زنی کریستال های آناتاز و شروع استحاله فازی آمورف به آناتاز است. با افزایش دمای آنیل از 300 به 700°C شدت پیک های فاز آناتاز افزایش می یابد که به معنای بهبود کریستالیزاسیون این فاز است. در دمای 700°C با ظاهر شدن پیک های فاز روتیل استحاله فازی آناتاز به روتیل شروع می شود. با افزایش دمای آنیل به 800°C شدت پیک های فاز آناتاز کاهش یافته در حالی که شدت پیک های فاز روتیل افزایش می یابد. در دمای 900°C پیک های فاز آناتاز به طور کلی ناپدید شده و شدت پیک های فاز روتیل افزایش یافته است. قوی ترین پیک مشاهده شده برای فازهای آناتاز و روتیل در دماهای مختلف آنیل به ترتیب در $2\theta = 25/4^\circ$ مربوط به صفحات (۱۰۱) و $2\theta = 27/4^\circ$ مربوط به صفحات (۱۱۰) است. هیچ شواهدی در ارتباط با تشکیل فاز بروکایت و یا ترکیبات دیگر نظیر ناخالصی های کربن وجود ندارد.

میانگین اندازه کریستالیت فازهای موجود در پوشش های دی اکسید تیتانیم با استفاده از اطلاعات

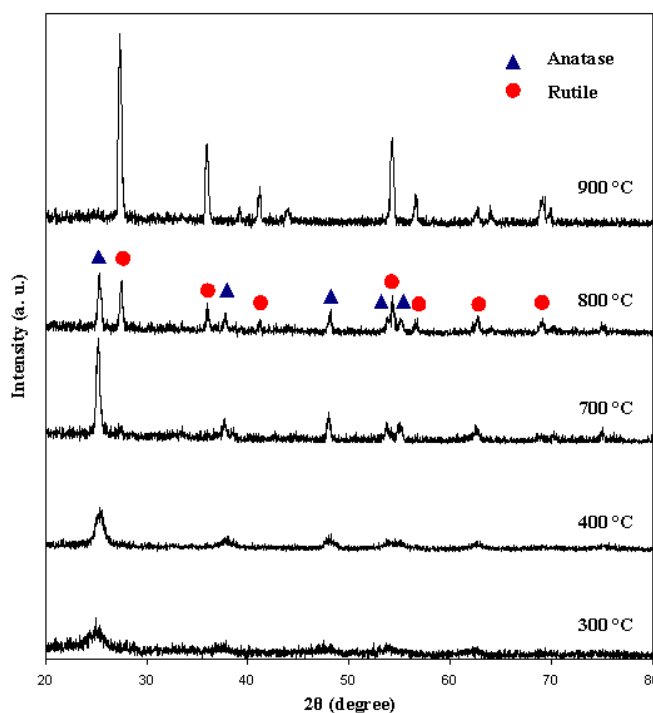
حاصل از پراش پرتو ایکس و رابطه شرر محاسبه شد [۱۰]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه D میانگین اندازه کریستالیت‌ها بر حسب nm ، k عدد ثابت $0/9$ ، λ طول موج پرتو ایکس در این رابطه D میانگین اندازه کریستالیت‌ها بر حسب nm ، k عدد ثابت $0/9$ ، λ طول موج پرتو ایکس $(\lambda=1/5406 \text{ \AA})$ ، θ زاویه تفرق بر حسب درجه و B عرض کامل در نصف بیشینه (FWHM) پیک مورد نظر بر حسب رادیان است. کسر جرمی فاز روتیل موجود در پوشش‌های دی‌اکسید تیتانیوم در غیاب فاز بروکایت توسط رابطه زیر محاسبه گردید [۱۱]:

$$X_{\text{Rutile}} = \frac{1}{1 + K(I_A / I_R)} \quad (2)$$

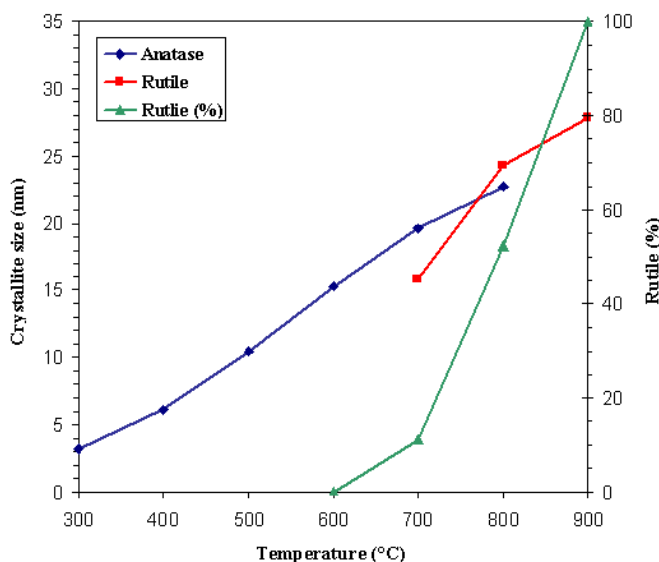
در رابطه فوق I_R و I_A به ترتیب شدت پیک‌های (۱۰۱) فاز آناتاز و (۱۱۰) فاز روتیل و K عدد ثابت $0/79$ است که توسط یک نمونه با مقادیر مشخص فازهای آناتاز و روتیل تعیین شده است.



شکل ۱- طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم آنیل شده در دماهای مختلف.

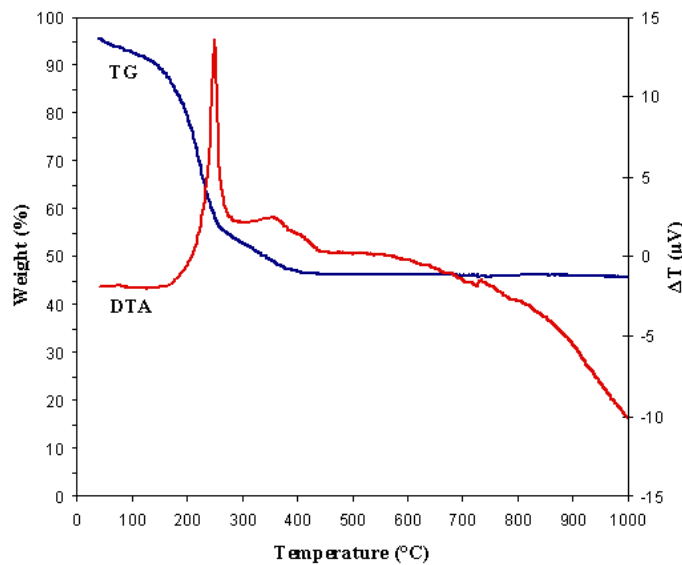
شکل ۲ تغییرات میانگین اندازه کریستالیت‌ها و مقدار فاز روتیل را در دماهای مختلف آنیل نشان می‌دهد. با افزایش دمای آنیل اندازه کریستالیت‌های هر دو فاز افزایش یافته است. کریستالیت‌های فاز آناتاز از $3/2$ به $22/7 \text{ nm}$ با افزایش دمای آنیل از 300 به 800°C و کریستالیت‌های فاز روتیل از $15/3$ به $27/8 \text{ nm}$ با افزایش دمای آنیل از 700 به 900°C رشد کرده‌اند. مقدار فاز روتیل در دمای 700°C برابر $11/1\%$ بوده و در دمای 900°C به $1/10\%$ افزایش یافته است. اندازه کریستالیت فازهای موجود در

پوشش های دی اکسید تیتانیم ایجاد شده در این پژوهش در مقایسه با نتایج تحقیقات دیگر بسیار کوچک تر است که به دلیل استفاده از پلورونیک به عنوان تمپلت می باشد.



شکل ۲- تغییرات میانگین اندازه کریستالیت فازها و مقدار فاز روتیل با دمای آبل.

شکل ۳ منحنی های آنالیز حرارتی همزمان پوشش های دی اکسید تیتانیم را نشان می دهد. در منحنی تغییرات حرارتی تفاوتی (DTA) پیک گرمایی در دمای 250°C مشاهده می شود که مربوط به احتراق و حذف ترکیب آلی از پوشش است. پیک گرمایی پهنی در محدوده دمایی $300-350^{\circ}\text{C}$ وجود دارد که بیانگر تبلور فاز آاناتاز است. دمای شروع تبلور فاز آاناتاز به دلیل همپوشانی با دمای تجزیه ترکیب آلی به صورت دقیق قابل تعیین نیست. پیک گرمایی کوچکی در محدوده دمایی $720-730^{\circ}\text{C}$ وجود دارد که بیانگر تبلور فاز روتیل است. اطلاعات حاصل از این منحنی در تطابق کامل با نتایج پراش پرتو ایکس است. مطابق منحنی تغییرات وزن (TG)، کاهش وزن در سه مرحله رخ می دهد. مرحله اول در محدوده دمایی زیر 130°C است. با توجه به اینکه هیچ پیکی در نمودار تغییرات دمایی مشاهده نمی شود می توان نتیجه گرفت که کاهش $4/1\%$ وزن نمونه ناشی از تبخیر آبی است که به صورت فیزیکی جذب شده است. مرحله دوم کاهش وزن در حدود $28/5\%$ در محدوده دمایی $180-260^{\circ}\text{C}$ رخ می دهد. این کاهش وزن مربوط به حذف ترکیب آلی و آب باقی مانده است. در مرحله سوم، کاهش وزن $9/4\%$ در محدوده دمایی $260-400^{\circ}\text{C}$ اتفاق می افتد که ناشی از حذف آب ساختاری و تبدیل هیدروکسید تیتانیم به دی اکسید تیتانیم است. هیچ گونه تغییراتی در منحنی تغییرات وزن در دماهای بالاتر از 450°C ایجاد نمی شود که بیانگر حذف کامل آب، ترکیبات آلی و دیگر مواد است.

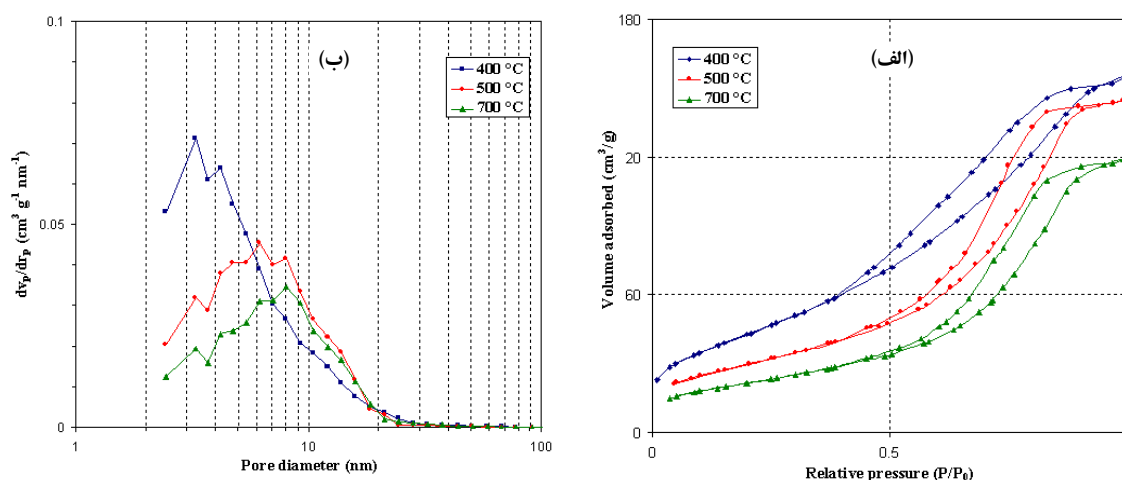


شکل ۳- منحنی تغییرات TG-DTA نمونه دی اکسید تیتانیم.

شکل ۴ منحنی‌های همدم جذب و دفع گاز نیتروژن و آنالیز Barrett-Joyner-Halenda (BJH) شاخه جذب نمونه‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. هر سه منحنی دارای جذب و دفع تدریجی بوده و از نظر شکل ظاهری شبیه منحنی نوع ۴ هستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پوشش‌های نانوساختار دی اکسید تیتانیم مزومتخلخل هستند [۱۲]. دامنه توزیع اندازه حفرات در منحنی‌های BJH بسیار محدود می‌باشد که بیانگر یکنواختی اندازه حفرات است. جدول ۱ مقادیر مساحت سطح ویژه و اندازه حفرات پوشش‌های دی اکسید تیتانیم که در دماهای مختلف آنیل شده‌اند را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که افزایش دمای آنیل از ۴۰۰ به ۷۰۰°C مساحت سطح ویژه پوشش‌ها را از ۱۶۳/۴۳ به ۷۹/۲۳ m^2/g کاهش داده در حالی که میانگین اندازه حفرات از ۵/۰۵ به ۹/۲۰nm افزایش یافته است. این تغییرات در خصوصیات سطحی پوشش‌ها ناشی از رشد دانه‌ها و حذف حفرات در اثر افزایش دمای آنیل است.

جدول ۱- مساحت سطح ویژه و اندازه حفرات نمونه‌های دی اکسید تیتانیم.

دمای آنیل (°C)	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	میانگین قطر حفرات [BET] (nm)	میانگین قطر حفرات [شاخه جذب BJH] (nm)	میانگین قطر حفرات [شاخه دفع BJH] (nm)
۴۰۰	۱۶۳/۴۳	۵/۰۵	۳/۲۸	۳/۲۸
۵۰۰	۱۰۸/۹۱	۸/۲۱	۶/۱۸	۶/۱۸
۷۰۰	۷۹/۲۳	۹/۲۰	۸/۰۶	۷/۳۸



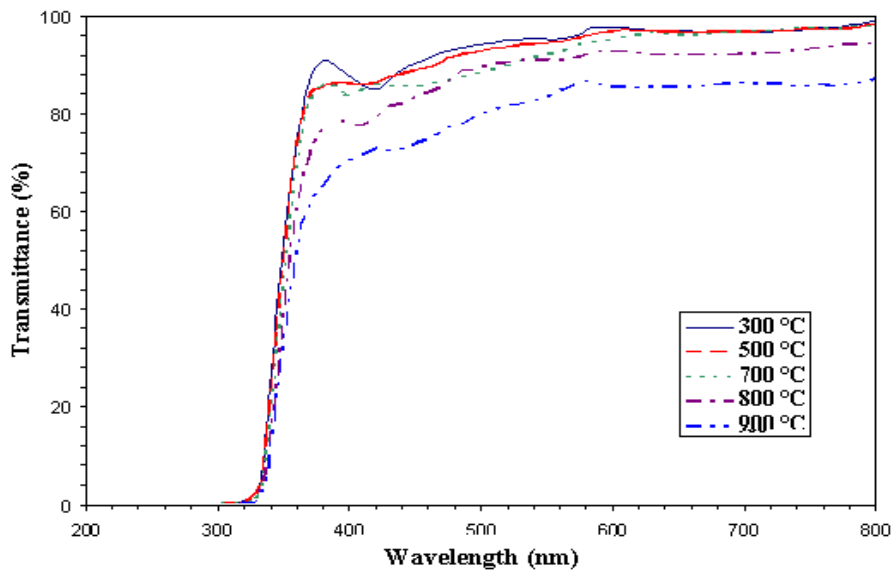
شکل ۴- الف) منحنی های همدمما جذب و دفع گاز نیتروژن و ب) منحنی های توزیع اندازه حفرات نمونه های دی اکسید تیتانیوم در دماهای مختلف آنیل.

شکل ۵ طیف های عبور نور (UV-vis) از پوشش های دی اکسید تیتانیوم که در دماهای مختلف آنیل شده اند را در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm نشان می دهد. تمامی پوشش ها عبور بیش از ۸۰٪ را در محدوده نور مرئی و جذب نور در محدوده فرابنفش را از خود نشان می دهند که به گاف انرژی آنها مربوط است. با افزایش دما میزان عبور نور از پوشش ها در محدوده مرئی کاهش می یابد و لبه جذب آنها به سمت طول موج های بزرگ تر جابجا می شود. این تغییرات در دمای ۸۰۰ °C به علت تغییر فاز کریستالی از آناتاز به روتیل مشخص تر است. گاف انرژی پوشش ها با استفاده از طیف های عبور نور و رابطه تاک محاسبه شده است [۱۳]:

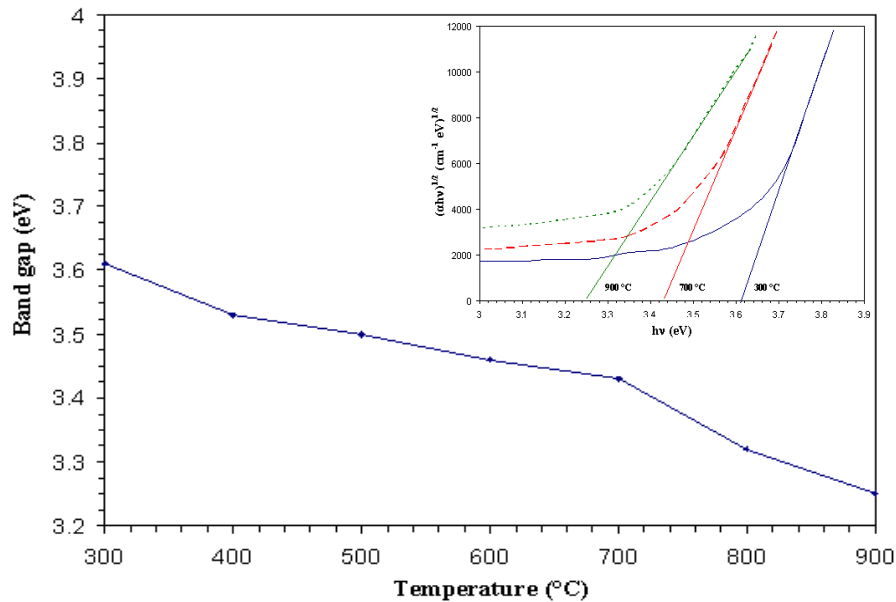
$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3)$$

در این رابطه α ضریب جذب نور، k عدد ثابت، $h\nu$ انرژی فوتون و n دارای مقادیر ۰/۵ و ۲ به ترتیب برای انتقال مستقیم مجاز و غیر مستقیم مجاز است [۱۴]. گاف انرژی پوشش ها از برون یابی خط مماس بر ناحیه خطی نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ تخمین زده می شود. شکل ۶ تغییرات گاف انرژی پوشش های آنیل شده در دماهای مختلف را نشان می دهد. گاف انرژی پوشش آنیل شده در دمای ۷۰۰ °C برابر ۳/۶۱ eV است و به تدریج با افزایش دمای آنیل کاهش یافته و به ۳/۴۳ eV در دمای ۷۰۰ °C می رسد. با افزایش دما به ۹۰۰ °C گاف انرژی پوشش ها به طور ناگهانی به ۳/۲۵ eV کاهش می یابد که ناشی از تبدیل فاز آناتاز به روتیل است. کاهش گاف انرژی پوشش های دی اکسید تیتانیوم ناشی از

افزایش اندازه کریستالیت و چگالی پوشش‌ها با افزایش دما است. مقادیر گاف انرژی به دست آمده در این پژوهش برای پوشش‌های نانوساختار مزومتخلخل دی اکسید تیتانیم در مقایسه با تحقیقات دیگر بیشتر است که ناشی از اثرات کوانتومی نانوکریستال‌های آن به دلیل اندازه بسیار کوچک است.



شکل ۵- طیف‌های عبور نور (UV-vis) از پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف.



شکل ۶- تغییرات گاف انرژی پوشش‌های دی اکسید تیتانیم آنیل شده در دماهای مختلف، تصویر درون تغییرات $(\alpha hv)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$.

نتیجه گیری

پوشش های نانو ساختار مزومتخلخل دی اکسید تیتانیم به طور موفقیت آمیز توسط روش سل- ژل ایجاد شدند و تاثیر دمای آنیل بر خواص ساختاری و نوری آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که کریستال های فاز آاناتاز در دمای 300°C با اندازه کریستالیت $3/2\text{nm}$ شروع به جوانه زنی کرده و در دمای 700°C به فاز روتیل با اندازه کریستالیت $15/3\text{nm}$ تبدیل می شوند. مساحت سطح ویژه پوشش ها با افزایش دمای آنیل از 400 به 700°C از $163/43$ به $79/23\text{m}^2/\text{g}$ کاهش می یابد در حالی که میانگین قطر حفرات از $5/05$ به $9/20\text{nm}$ افزایش پیدا می کند. با افزایش دما آنیل گاف انرژی پوشش ها از $3/61\text{eV}$ در دمای 300°C به $3/25\text{eV}$ در دمای 900°C کاهش یافته است.

مراجع

- [1] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 454.
- [2] S.Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6586.
- [3] Y.H. Hsien, C.F. Chang, Y.H. Chen, S. Cheng, Appl. Catal. B 31 (2001) 241.
- [4] D. Bhattacharyya, N.K. Sahoo, S. Thakur, N.C. Das, Thin Solid Films 360 (2000) 96.
- [5] K. Shalini, S. Chandrasekaran, S.A. Shivashanka, J. Cryst. Growth 284 (2005) 388.
- [6] E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I.N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, Appl. Surf. Sci. 247 (2005) 429.
- [7] J.C. Yu, J. Yu, L. Zhang, W. Ho, J. Photochem. Photobiol., A 148 (2002) 263.
- [8] S. Kambe, K. Murakoshi, I. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kominami, Y. Kera, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 61 (2000) 427.
- [9] H. Yun, K. Miyazawa, I. Honma, H. Zhou, M. Kuwabara, Mat. Sci. and Eng. C 23 (2003) 487.
- [10] B.D., Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc, London, 1978, p 99.
- [11] R., Spurr, H., Myers, Anal Chem (1957) 29:760.
- [12] N. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathousky, Micropor. Mesopor. Mater. 84 (2005) 247.
- [13] Sreemany, Monjoy, Sen, Suchitra, Materials Chemistry and Physics 83 (2004) 169.
- [14] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Vacuum 43 (1992) 313.

Influence of annealing temperature on structural and optical properties of mesoporous TiO₂ films prepared by sol-gel technique

B. Yarmand*and S.K. Sadrnezhaad

**Corresponding Author Address: Advanced Materials Research Center, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.
byarmand@merc.ac.ir*

Abstract

TiO₂ thin films with mesoporous structure were prepared on quartz substrate by sol gel dip coating technique. The effects of annealing temperature were examined on structural and optical properties of films. XRD-results showed that anatase phase crystallized at 300°C with crystallite size 3.2 nm and transformed to rutile phase at 700°C with crystallite size 15.8 nm. The specific surface area of film annealed at 400 °C was 163.43 m²/g and decreased to 79.23 m²/g at 900 °C. As the temperature increased, the transmittance maxima of films decreased in the visible region and the absorption edges shifted to at longer wavelength. The estimated optical band gap of films decreased from 3.61 to 3.25 eV by increasing annealing temperature from 300 to 900 C.

Keywords: Nano structure, Mesoporous, TiO₂, Sol-gel.