جلد ۲ شماره‌ی ۲ تابستان ۱۳۹۲

علم و مهندسی سرامیک

تاثیر شرایط هیدروترمال بر سنتز و تحولات فازی نانو تیتانیا

ساناز بایرام‌زاده[۱]، حسین سرپولکی[۱و۲]

[۱] گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،
[۲] قطب سرامیک‌های پیشرفته در کاربرد انرژی و محیط زیست

hsarpoolaky@iust.ac.ir

چکیده: *در سال‌های اخیر تیتانیا به منظور حل مشکلات ناشی از آلودگی‌های محیطی توجه محققین را به خود جلب کرده است تیتانیا از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار است و غیر سمی بوده و دارای خاصیت هیدروفوبیک است، هم‌چنین این ماده می‌تواند سطحی خود تمیز شونده ایجاد کند و دارای خاصیت فوتوکاتالیستی است، از جمله روش‌های سنتز این ماده، روش هیدروترمال است. این روش باعث افزایش بلورینگی، سطح ویژه و در نتیجه بهبود خواص فوتوکاتالیستی می‌شود، به همین علت، نانو تیتانیا به این روش سنتز شده است. در تحقیق حاضر، برای تهیه‌ی نانو تیتانیا به این روش از آلکوکسید تیتانیوم به عنوان منبع پیش‌سازنده‌ی Ti، ایزوپروپانول به عنوان حلال، آب و اسید به عنوان کاتالیزور استفاده شده است. سپس سل حاصل در دما و زمان‌های مختلف تحت فرآیند هیدروترمال قرار می‌گیرد. ویژگی‌های نانو ساختار از نظر ریزساختار، شکل و ترکیب فازی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD) ارزیابی شده است. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما و زمان سنتز، شدت پیک‌های آناتاز افزایش پیدا کرده است و اندازه‌ی ذرات نیز بزرگ شده است. آنالیز SEM، وجود ذرات تیتانیا با مورفولوژی کروی شکل را نشان می–دهد. به منظور بررسی سطح نمونه‌ی بهینه از لحاظ خواص فوتوکاتالیستی، به منظور بررسی سطح ویژه تحت آنالیز BET قرار گرفت.*

کلید واژه: *هیدروترمال، نانوتیتانیا، خواص فتوکاتالیستی.*

۱- مقدمه

نانو ذرات نانو تیتانیا به طور گسترده در سلول‌های خورشیدی، سنسورها، ممبران‌های مزوپور، لوازم آرایشی و رنگدانه استفاده می‌شود. خواص فیزیکی تیتانیا توسط نوع بلور، اندازه و مورفولوزی ذرات کنترل می‌شود. به طورکلی تیتانیا دارای سه فاز آناتاز، روتایل و بروکیت می‌باشد. فاز آناتاز دارای ساختار تتراگونال می‌باشد و گاف انرژی آن برابر ۳/۲ev می‌باشد، فاز روتایل نیز دارای ساختار تتراگونال و گاف انرژی آن برابر ۳/۰۲ ev می‌باشد. فاز بروکیت نیز دارای ساختار ارتورومبیک و گاف انرژی ۲/۹۶ ev می‌باشد[۱و۲] در میان این سه فاز روتایل پایدارترین فاز می‌باشد[۳] و دو فاز دیگر با افزایش دما به روتایل تبدیل می‌گردد[۴].

در سال‌های اخیر، ویژگی فوتوکاتالیستی نیمه‌هادی‌ها, توجه ویژه‌ای را به منظور راه حلی برای مشکل آلودگی‌های محیط زیست جلب کرده است. در مقایسه با سایر نیمه‌هادی‌های فوتوکاتالیستی، تیتانیا دارای خواص فوتوکاتالیستی مطلوب، غیرسمی و پایداری است[۵و۶]. ساختار و مورفولوژی از جمله فاکتورهای کلیدی مهم در خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا می‌باشد. در میان سه

فاز تیتانیا، آناتاز و همچنین مخلوطی از آناتاز و روتایل خاصیت فوتوکاتالیستی مطلوبی از خود نشان می‌دهد. نانو تیتانیا بـه دلیـل سطح ویژه‌ی بالا و اثر کوانتومی حامل‌های بار، خواص ویژه‌ای از خود نشان می‌دهد[۷و۸].

از جمله روش‌های سنتز نانو تیتانیا رسوب‌دهی شیمیایی [۹]، تجزیه شیمیایی بخار و سل ژل [۱۲-۱۰] مـی‌باشـد. ایـن روش‌هـا داری مشکلاتی چون، فرآیند دما بالا، زمان پیرسازی بالا، هم‌زدن طولانی و رشد ذرات می‌باشند. فرآیند دما بالا و زمان طـولانی فرآیند پیرسازی منجر به ایجاد ذرات درشت و پهن شدن توزیع اندازه‌ی ذرات می‌شود. به منظور غلبه بر ایـن مـشکلات در ایـن تحقیق از روش هیدروترمال[۱۹-۱۳] استفاده شده است. اهمیت این روش، دمای پایین و زمان کوتاه است که از آگلـومره شـدن ذرات جلوگیری می‌کند. فرآیند هیدروترمال به منظور افزایش بلورینگی ذرات تیتانیا به طور گسترده استفاده می‌شود[۱۴،۱۵و۲۰]. بکارگیری دمای بالا و فشار بالاتر از فشار محیط انتقال فاز آمورف تیتانیا به تیتانیای متبلور را آسـان مـی‌کنـد و بلـورینگی آن را افزایش می‌دهد. این روش به منظور تغییر در ریزساختار، مورفولوژی و تغییر فاز با تغییر در پارامترهای واکنش اسـتفاده مـی‌شـود [۸].

روش هیدروترمال فقط بـرای سـنتز پودرهـای اکـسیدی سـاده و مخلـوط بـا مورفولـوژی کنتـرل شـده، دردمـای نـسبتاً پـایین °C(۳۵۰-۱۰۰) به کار می‌رود عموماً در فرآیندهای هیدروترمال، پس از تهیه‌ی سل از یک محلول، باحرارت دادن آن در اتوکلاو، نانوذرات اکسیدی سنتز می‌شوند. Yang و هم‌کارانش، حین مرحله‌ی حرارت دهی، از اعمال فشار استفاده کرده و دمای کاری را کاهش دادند. در این روش رسوباتیتانیا با افزودن قطره‌ای از محلول ایزوپروپانول بوتوکسید تیتانیوم به داخل آب دی‌یـونیزه تهیـه شد. رسوب سفید رنگ با آب دی‌یونیزه شده و به کمک نیروی گریز از مرکز شسته شـده و پـس از خنثـی سـازی توسـط اسـید نیتریک در دمای °C ۷۰ خشک می شوند. مشاهده شد که بسته به میزان ماده خنثی کننده پوددر تیتانیا دارای اشکال متفـاوت و اندازه ذره در محدوده nm(۳۰-۱۵) است و کاملا به صورت فاز آناتـاز یـا روتایـل مـی‌باشـد. Murugan و همکـارانش از روش هیدروترمال مایکروویو برای سنتز نانو تیتانیا استفاده کرده‌اند. در این روش $TiCl_4$ توسط آب یخ مقطر رقیـق گـشته تـا محلـول $TiCl_2$ تشکیل شود. در محلول بدست آمده مقدار مشخصی اوره حل شده و مخلوط حاصل در ظـروف شـفافی قـرار گرفتنـد تـا امکان تابش مایکروویو فراهم شود. بعد از تابش مایکروویو، محصول حاصل فیلتر شده و دو مرتبه با آب مقطر شسته شد. سـپس پودر رسوب داده شده، فیلتر شده و در خشک کن قرار می‌گیرد. الگوهای XRD نشان دادند، بیشتر ذرات تولیـد شـده فـاز آناتـاز است و اندازه ذرات با توجه به تصاویر TEM برابر ۱۰nm و ۲۰nm است. Aymonier و همکـارانش از فرآینـد هیـدروترمال بـا امواج صوتی برای سنتز نانو تیتانیا اسـتفاده کردنـد. ژل‌هـای آمـورف $TiO_2.nH_2O$بـا مخلـوط کـردن محلـول $TiCl_4$ در اسـید هیدروکلریک غلیظ با محلول آمونیاک با هم‌زدن پیوسته تهیه گردید. رسوبات بدست آمده با قیفی مجهز به صـافی از مـایع جـدا شده و کاملاً با آب مقطر شستشو داده شدند. واکنش صوتی محلول‌های هیدروترمال، منجر به افزایش سرعت تجزیـه مـواد آلـی زاید می‌گردد. در این روش نانو ذرات کلوخه شده در اثر امواج صوتی می‌شکنند. با توجه به تصاویر TEM اندازه‌ی متوسـط ذرات nm(۳۰-۲۵) بوده و ذرات بی‌شکل می‌باشند. واکنش صوتی سبب افزایش سرعت تبلور و کاهش دما و زمان سنتز گردیده است.

در تحقیق حاضر اثر دمـا و زمـان فرآینـد هیـدروترمال بـر انـدازه‌ی ذرات، مورفولـوژی، نـوع فـاز تیتانیـا و تبلـور آن و خـواص فوتوکاتالیستی بررسی می‌شود.

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- روش‌های آزمایشگاهی

در این تحقیق، از تیتانیوم ایزوپروپکساید به عنوان منبع تأمین کننده تیتانیوم استفاده شده است. الکل ایزوپروپانول به عنوان حلال است که در آن تیتانیوم ایزوپروپکساید حل شده است و هم‌چنین از آب مقطر و اسید نیتریک استفاده شده است.

سل کلوئیدی به روش زیر ساخته شده است:

در ابتدا ایزوپروپانول به دو مقدار مشخص استفاده شده است، سپس آلکوکسید تیتانیوم به مقدار به ایزوپروپانول افزوده شده است و به بخش دیگر ایزوپروپانول ۱ مول آب مقطر افزوده شده است (به طور کلی ۱۰ مول آب مقطر استفاده شده است). سپس دو محلول را به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرارگرفته است. با توجه به بالا بودن میزان آب مقطر در این سل، بایستی محلول حاوی الکل و آب مقطربه طور آهسته به محلول دیگر افزوده شود، به طوری که، این مقدار از محلول در مدت (۵-۴) ساعت به بخش دیگر افزوده شده است (شایان ذکر است که که سل به طور پیوسته هم زده شده است). بعد از این مرحله، حلال که ایزوپروپانول است با استفاده از دستگاه روتاری، از سل حاصل جدا شد. سپس ۹ مول آب مقطر به سل حاصل افزوده شده است. در مرحله‌ی بعد، به منظور تنظیم pH =۱/۵ از اسید نیتریک استفاده شده است. در پایان با استفاده از رفلاکس سل حاصل به مدت ۲۰ ساعت پیر سازی شده است. سل حاصل کدر و شیری رنگ می‌باشد. (نسبت مولی ۲۲۲/۲۲: ۲۹ : ۱.= $TTIP^2/IPO^1/H_2O$ است.) سل آماده شده، تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفته است. بایستی توجه کرد که در این بخش از بمب اتوکلاو استفاده شده است به گونه‌ای که ۸۰٪ حجمی از بمب توسط سل پر می‌شود. عملیات هیدروترمال در شرایط متفاوت دمایی و زمانی انجام شده است که این شرایط در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- شرایط هیدروترمال نمونه‌های کلوئیدی

نمونه (کلوئیدی)	دما (°C)	زمان (hr)
T ۱۹۰-۱۰	۱۹۰	۱۰
T ۱۹۰-۵	۱۹۰	۵
T ۱۹۰-۲/۵	۱۹۰	۲/۵
T ۱۵۰-۱۰	۱۵۰	۱۰
T ۱۵۰-۵	۱۵۰	۵
T ۱۵۰-۲/۵	۱۵۰	۲/۵
T ۱۰۰-۱۰	۱۰۰	۱۰
T	-	-

[1] ایزوپروپانول
[2] تترا ایزوپروپکساید تیتانیوم

۲-۲- شناسایی

به منظور بررسی فازی نمونه‌ها در طی عملیات هیدروترمال مدل در گستره‌ی زاویه‌ای ۴ تا ۹۰ درجه بـا پرتـو اشـعه‌ی XCu K (طول موج ۱/۵۴۸۸ انگستروم)، ولتاژ ۴۰kV، جریان ۳۰mA و سرعت ۲ درجه بر دقیقـه اسـتفاده شـد. درصـد فازهـای آناتـاز و بروکیت با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ قابل استفاده است:

$$W_A = K_A A_A / K_A A_A + K_B A_B \quad (۱$$

$$W_B = K_B A_B / K_A A_A + K_B A_B \quad (۲$$

A_A و A_B شدت پیک آناتاز و بروکیت مربوط به صفحه‌های (۱۰۱) و (۱۲۱) است، W_A و W_B کسر وزنی فـاز آناتـاز و بروکیـت می‌باشد، همچنین K_A و K_B به ترتیب برابر مقدار ثابت ۰/۸۸۶ و ۲/۷۲۱ می‌باشند[۲۱]. اندازه‌ی بلورک نمونـه‌هـا بـا اسـتفاده از رابطه‌ی شرر محاسبه شده است:

$$t = k\lambda / B \cos\theta_B \quad (۳$$

در رابطه ۳، t اندازه‌ی ذرات، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه، λ طول موج پرتو ایکس و Bθ زاویه‌ی براگ مربوط به پیـک ناشی از پراش است و k برابر ۰/۸۹ می‌باشد.

برای بررسی مورفولوژی و سایز ذرات از دستگاه SEM مدل TESCAN وCAMSCAN استفاده شـده اسـت. جهـت بررسـی مورفولوژی پودر سنتز شده، آن را داخل استون دیسپرزکرده و به منظور شکسته شدن آگلومره‌ها به مـدت ۳۰ دقیقـه در دسـتگاه التراسونیک، تحت امواج قرار گرفت. از سوسپانسیون تهیه شده قطره‌ای بر روی لام شیشه‌ای چکانده و پس از خشک شـدن بـا لایه‌ای از طلا پوشش داده شد.

۲-۳- آزمایش فوتوکاتالیستی

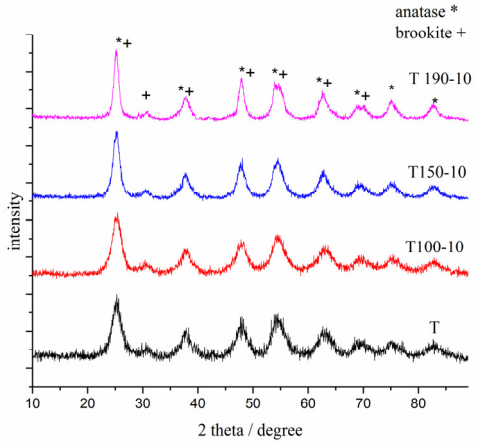
جهت انجام آزمایش فوتوکاتالیستی از محلول متیل اورنژ ۲۰ppm استفاده شده است، هم‌چنین ۰/۳gr از پودر تیتانیا را به ۵۰cc از محلـول متیل اورنژ افزوده شده است. به منظور بررسی جذب متیل اورنژ توسط پودر تیتانیا سل حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی بر روی همـزن مغناطیسی قرار قرار گرفته است و از آن نمونه‌گیری شده است. سپس سل حاصل تحت تابش نور UV قرار گرفته است (لامپ نور مـاوراء بنفش ۱۲۵W است) و هر ۳۰ دقیقه از آن نمونه گیری شده است. نمونه‌هـای T۱۹۰-۱۰، T۱۹۰-۵، T۱۹۰-۲/۵، T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵، T۱۵۰-۲/۵ تحت این آزمایش قرار گرفته‌اند. به منظور تعیین طیف محلول متیل اورنژ از این دستگاه استفاده شده اسـت، بیـشترین جـذب متیل‌اورنژ در محدوده‌ی ۴۶۴nm می‌باشد. همچنین نمونه‌ی بهینه از لحاظ خواص فوتوکاتالیستی، تحت آنالیز BET قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار بلوری

شکل ۱ نتایج بررسی فازی نمونه‌های سنتز سده در زمان ۱۰ ساعت را نشان می‌دهد، همان‌طور که مشخص اسـت، نمونـه‌ی T

قبل از عملیات هیدروترمال در دمای اتاق آمورف نبوده و مقداری فاز آناتاز و بروکیت در آن دیده می‌شود. با توجه به این شکل با افزایش دما شدت پیک‌های آناتاز در (۲θ = ۲۵/۳۲) افزایش یافته است، همچنین پهنای پیک باریک‌تر شده است. نرخ واکنش هیدرولیز در دمای محیط پایین است و واکنش هیدرولیز کامل نشده است، مقدار زیادی آلکیل هیدرولیز نشده در پودر باقی مانده است. این آلکیل‌های هیدرولیز نشده از انتقال فاز آمورف به فاز آناتاز توسط جذب گروه‌های آلکیل توسط پودر تیتانیا جلوگیری می‌کند. به طور معمول، دمای انتقال از فاز آمورف به فاز آناتاز بالاتر از ۴۰۰°C می‌باشد. نمونه‌ی T۱۰۰-۱۰ دارای فاز آناتاز می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند هیدروترمال انتقال از فاز آمورف به فاز آناتاز را به دمای پایین‌تری انتقال یافته است که علت این امر فشار غیر تعادلی محیط است. هم‌چنین شواهد نشان می‌دهد که، با افزایش دمای هیدروترمال شدت پیک‌های آناتاز افزایش یافته است و پهنای پیک‌های مربوط به آناتاز باریک‌تر شده است. باریک‌تر شدن پیک‌ها نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است و تبلور نیز بهبود یافته است. جدول ۲ اندازه بلورک‌های دو فاز آناتاز و فاز بروکیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش دمای هیدروترمال اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است اما اندازه بلورک‌های فاز بروکیت در مورد نمونه‌ی T۱۰۰-۱۰ برابر ۱۳ nm، در مورد نمونه‌ی T۱۵۰-۱۰ برابر ۱۵ nm و برای نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰ برابر ۸ nm می‌باشد [۲۲ و۲۳]Zhang و Banfiel بیان کردند، پایداری پلی مورف‌های تیتانیا به اندازه‌ی بلورک بستگی دارد: آناتاز در اندازه بلورک‌های کوچک‌تر از ۱۱ nm، بروکیت در محدوده‌ی ۱۱ nm تا ۳۵ nm و روتایل در اندازه بلورک‌های بزرگتر از ۳۵ nm پایدار است، به طوری که یک انتقال فازی برگشت‌پذیر بین آناتاز و بروکیت وجود دارد (اندازه‌ی بروکیت کوچک‌تر از ۱۱ nm و اندازه‌ی آناتاز بزرگ‌تر ۱۱ nm) [۲۴]. هم‌چنین در محیط اسیدی سل تمایل به تشکیل فاز بروکیت دارد [۲۵].

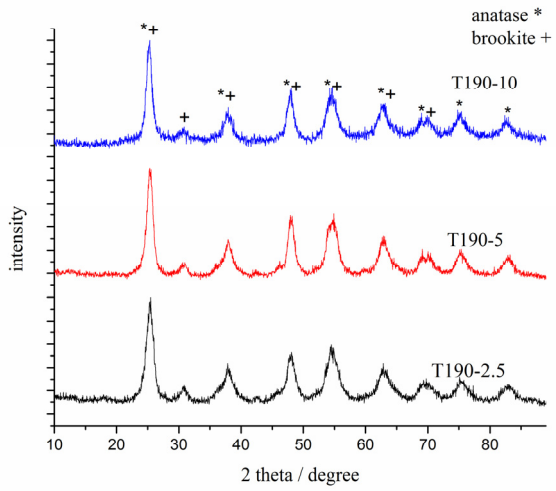


شکل ۱- الگوهای پراش اشعه ی ایکس نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۵۰-۱۰، T۱۰۰-۱۰ و T.

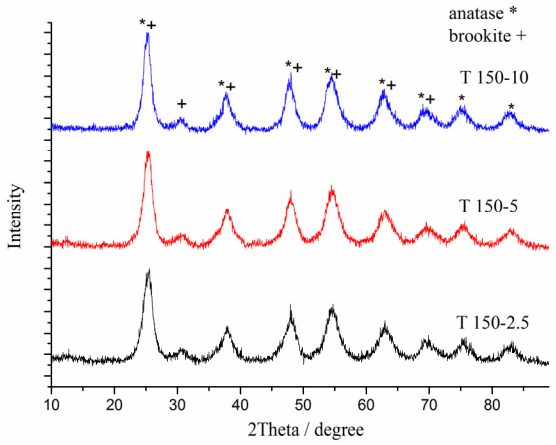
جدول ۲- مقادیر فازی و اندازه‌ی بلورک نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۵۰-۱۰ و T۱۰۰-۱۰.

نمونه	اندازه بلورک فاز آناتاز (nm)	اندازه بلورک فاز بروکیت (nm)	مقدار فاز آناتاز (درصد وزنی)	مقدار فاز بروکیت (درصد وزنی)
T ۱۹۰-۱۰	۷	۶	۷۱/۸۰	۲۸/۲۰
T ۱۵۰-۱۰	۵	۱۵	۸۴/۸۸	۱۵/۱۲
T ۱۰۰-۱۰	۴	۱۳	۶۶/۳۷	۳۳/۶۳

الگوهـای پـراش اشـعه ایکـس نمونـه‌هـای T۱۹۰-۱۰، T۱۹۰-۵، T۱۹۰-۲/۵، T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵ و T۱۵۰-۲/۵ بـه طـور مقایسه‌ای در شکل‌های ۲ و ۳ آمده است که نشان می‌دهد، با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال شدت پیک‌های آناتاز در (۲۵/۳۲ = ۲θ) افزایش یافته است که خود بیانگر افزایش تبلور است، هم‌چنین پهنای پیک باریک‌تـر شـده اسـت کـه افـزایش انـدازه‌ی بلورک‌های آناتاز را نشان می‌دهد [۲۲]. شدت پیک مربوط به فاز بروکیت با افزایش زمان هیدروترمال، همان طـور کـه مـشاهده می‌شود در نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۹۰-۵، T۱۹۰-۲/۵ کاهش پیدا کرده است به طوری که در مدت زمان ۲/۵ میزان این فـاز برابر با ۳۷٪ و در زمان ۵ ساعت میزان این فاز برابر ۲۸/۵۵٪ و در زمان ۱۰ ساعت به میزان ۲۸/۲٪ رسیده است، به طور تقریبی می‌توان گفت با افزایش زمان میزان فاز بروکیت در حال کاهش می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی‌های الگوهای تفـرق اشـعه‌ی X نمونه‌های T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵ و T۱۵۰-۲/۵ مؤید این مطلب می‌باشد. اندازه‌ی بلورک‌های فاز بروکیت با افزایش زمان فرآیند هیـدروترمال از رونـد خاصـی تبعیـت نمـی‌کنـد، بـه طـوری کـه انـدازه بلـورک فـاز بروکیـت در نمونـه‌ی T۱۹۰-۲/۵ برابـر ۶ nm، در نمونه‌ی T۱۹۰-۵ برابر ۱۵ nm و در نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰ برابر ۷ nm می‌باشد.



شکل ۲- الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۹۰-۵ و T۱۹۰-۲/۵.



شکل ۳- الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌های T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵ و T۱۵۰-۲/۵.

با توجه به رابطه‌ی ۱ و ۲ میزان فازهای آناتاز و بروکیت محاسبه شده است و همچنین اندازه‌ی بلورک نمونه‌ها با استفاده از رابطه‌ی دبای–شرر محاسبه شده است. اندازه‌ی بلورک و کسر وزنی فازهای این نمونه‌ها در جدول ۳ و ۴ آمده است.

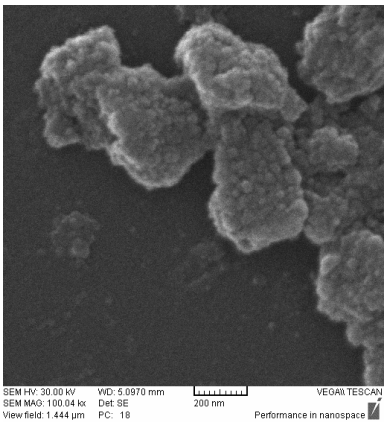
جدول ۳- مقادیر فازی و اندازه‌ی بلورک نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۹۰-۵ و T۱۹۰-۲/۵.

میزان فاز بروکیت (٪)	میزان فاز آناتاز (٪)	اندازه بلورک فاز بروکیت (nm)	اندازه بلورک فاز آناتاز (nm)	نمونه
۲۸/۲۰	۷۱/۸۰	۶	۷	T ۱۹۰-۱۰
۲۸/۵۵	۷۱/۴۵	۱۵	۶	T ۱۹۰-۵
۳۷/۱۷	۶۲/۸۳	۷	۵	T ۱۹۰-۲/۵

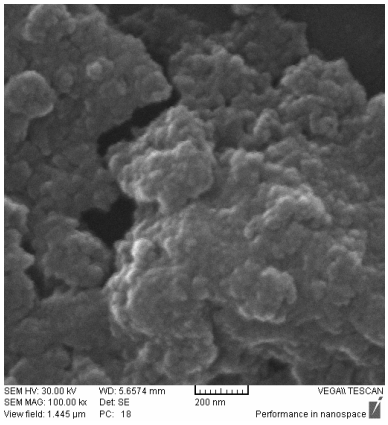
جدول ۴- مقادیر فازی و اندازه‌ی بلورک نمونه‌های T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵ و T۱۵۰-۲/۵.

میزان فاز بروکیت (٪)	میزان فاز آناتاز (٪)	اندازه بلورک فاز بروکیت (nm)	اندازه بلورک فاز آناتاز (nm)	نمونه
۱۵/۱۲	۸۴/۸۸	۱۵	۵	T۱۵۰-۱۰
۲۱/۸۴	۷۸/۱۶	۸	۴	T۱۵۰-۵
۲۱/۲۷	۷۸/۷۲	۱۲	۴	T۱۵۰-۲/۵

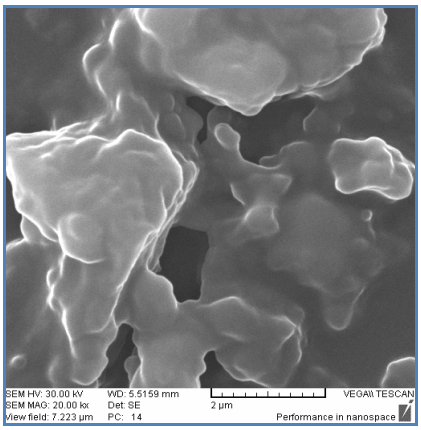
۳-۲- مطالعات ریزساختاری



T۱۵۰-۱۰



T



T۱۹۰-۱۰

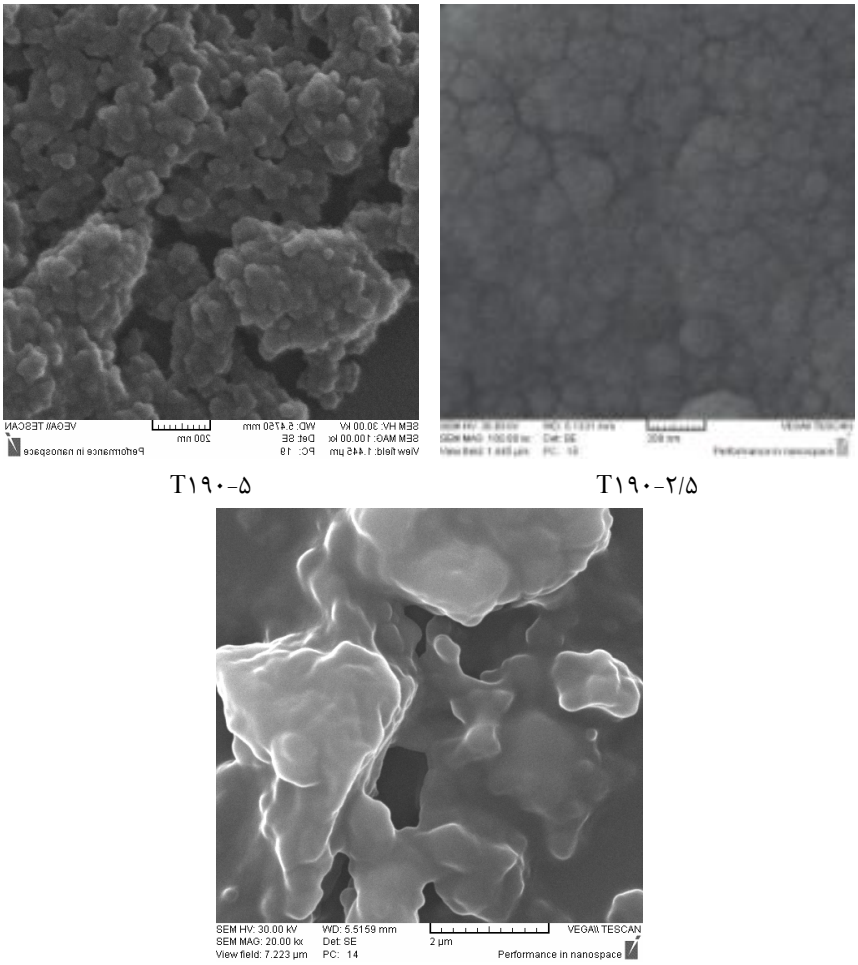
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۵۰-۱۰ و T.

در شکل‌های ۴ تا ۶ تصاویر SEM نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۵۰-۱۰ و T ارائه شده است. همان طور که از تصویر ۴ مشخص است، در نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰کلوخه‌ای شدن اتفاق افتاده است و ذرات درشت شده‌اند.

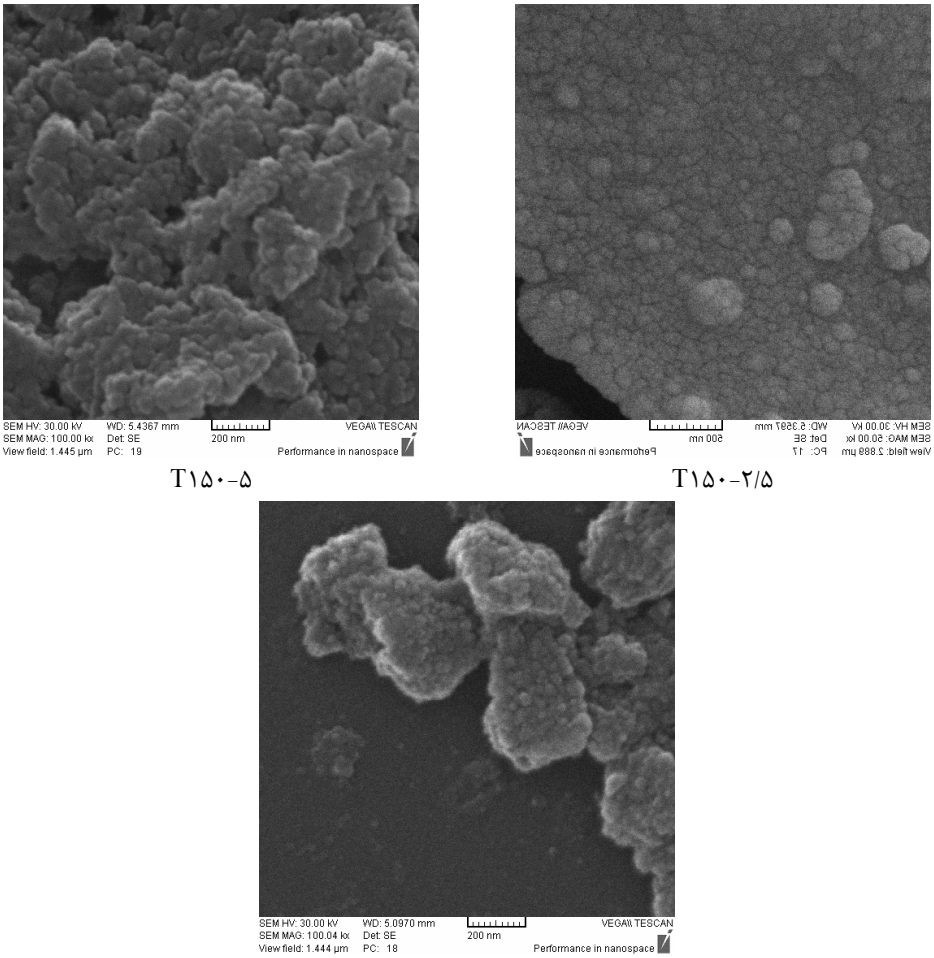
در نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰ کلوخه‌ای شدن اتفاق افتاده است و ذرات درشت تر شده‌اند. در ارتباط با نمونه T۱۵۰-۱۰ همان طورکه مشاهده می‌شود، نمونه‌ها دارای ذرات کروی شکل و آگلومره می‌باشند. نمونه‌ی T۱۵۰-۱۰ دارای ذرات با اندازه‌ی ۵۰nm می‌باشد. و هم‌چنین نمونه‌ی T حاوی ذراتی کروی شکل با اندازه‌ی nm (۴۰-۲۰) است و همچنین ذرات به صورت آگلومره است.

با افزایش دمای فرآیند هیدروترمال، اندازه‌ی ذرات افزایش پیدا کرده است، به طوری که در نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰ اگریگیشن رخ داده است و با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال اندازه‌ی اگریگیت‌ها افزایش پیدا کرده است و ذرات کوچک‌تر با افزایش زمان به علت انتقال جرم ناپدید شده‌اند [۲۶].

همان طور که از تصویر ۵ مشخص می‌باشد، در نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰ اگریگیشن اتفاق افتاده است و ذرات درشت شده‌اند. نمونه‌ی T۱۹۰-۵ حاوی ذرات کروی شکل با اندازه‌ی ۵۰nm است به طوری که این ذرات آگلومره می‌باشند. نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵ حاوی ذرات کروی شکل با اندازه ذرات کوچک‌تر از ۵۰nm است، همچنین این ذرات به صورت آگلومره است.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۹۰-۵ و T۱۹۰-۲/۵.



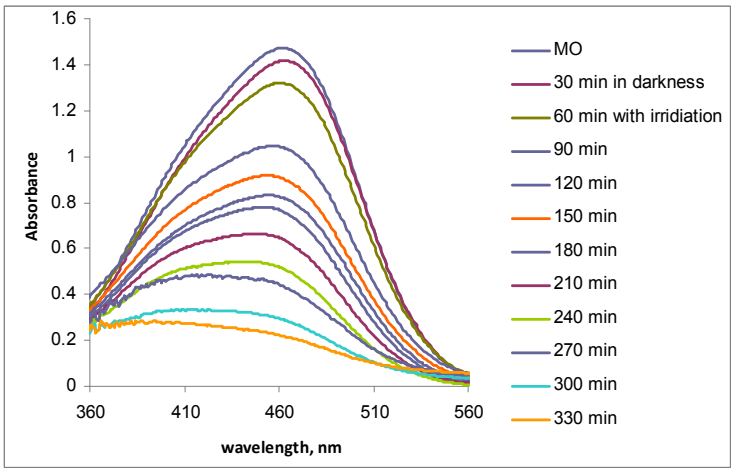
شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵ و T۱۵۰-۲/۵.

با توجه به تصاویر SEM نمونه‌های کلوئیدی T۱۹۰-۱۰، T۱۹۰-۵ و T۱۹۰-۲/۵ می‌توان مشاهده کرد که، با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال اندازه ذرات درشت‌تر شده‌اند به طوری که در نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰ به هزینه‌ی از بین رفتن ذرات کوچک‌تر ذرات درشت شده‌اند و کلوخه‌ای شدن اتفاق افتاده است و با انتقال جرم ذرات درشت‌تر شده‌اند [۲۶]. همان طور که تصاویر نمونه‌های T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵ و T۱۵۰-۲/۵ نشان می‌دهد، که با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال اندازه‌ی ذرات کروی شکل در نمونه‌ی T۱۵۰-۲/۵ برابر nm(۳۰-۲۰)، در نمونه‌ی T۱۵۰-۵ برابر nm (۴۰-۲۰) و در نمونه‌ی T۱۵۰-۱۰ برابر nm (۷۰-۶۰) است. به طور کلی با افزایش دما و زمان فرآیند هیدروترمال اندازه ذرات افزایش پیدا کرده است، با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال ذرات فرصت بیشتری دارند تا از طریق کلوخه‌ای شدن انرژی سطحی خود را کاهش دهند.

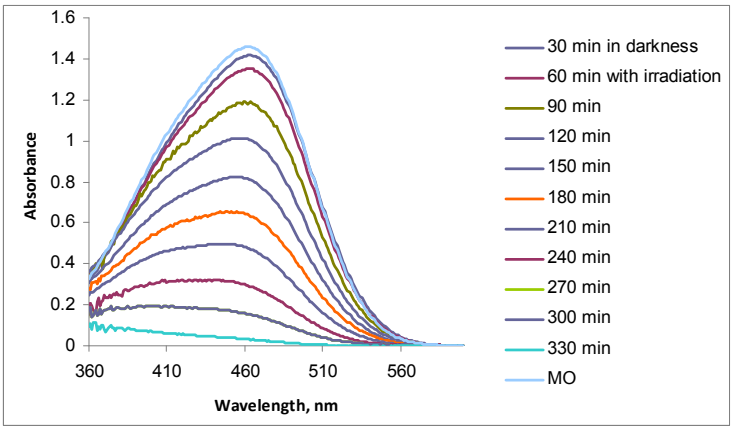
۳-۳- بررسی خواص فوتوکاتالیستی

به طور معمول سطح ویژه از عوامل مؤثر در خواص فوتوکاتالیستی می‌باشد به طوری که، مولکول‌های بیشتری جذب سطح شده و واکنش فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد. اگرچه پودر با سطح ویژه‌ی بالا همراه با نقص‌های کریستالی و تبلور ضعیف است که

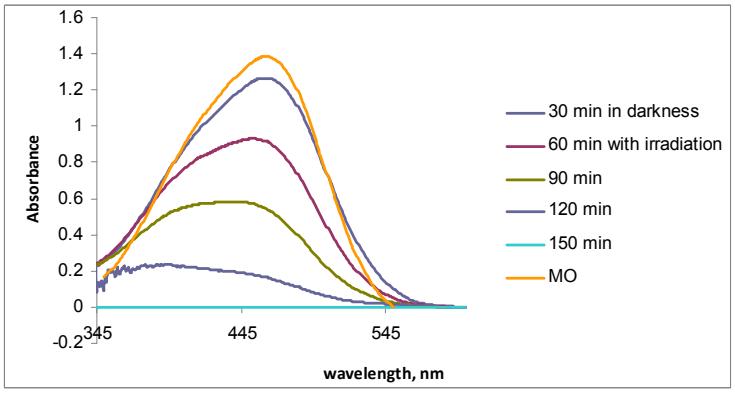
منجر به بازترکیب حامل‌های حفره و الکترون می‌شود و خواص فوتوکاتالیستی را تضعیف می‌نماید. بنابراین علاوه بر سطح ویـژه فاکتورهای مهم دیگری از جمله، تبلور وجود دارد. تعادل بین دو فاکتور سطح ویژه و تبلور منجر به خواص فوتوکاتالیستی مطلوب می‌شود[۲۲]. شکل‌های ۷ تا ۱۲ نمودارهای طیف متیل اورنژ را نشان می‌دهد، همان طور که مـشخص اسـت بـا افـزایش زمـان تابش، شدت پیک جذب متیل‌اورنژ در طول موج ۴۶۴nm کاهش می‌یابد.



T۱۹۰-۱۰



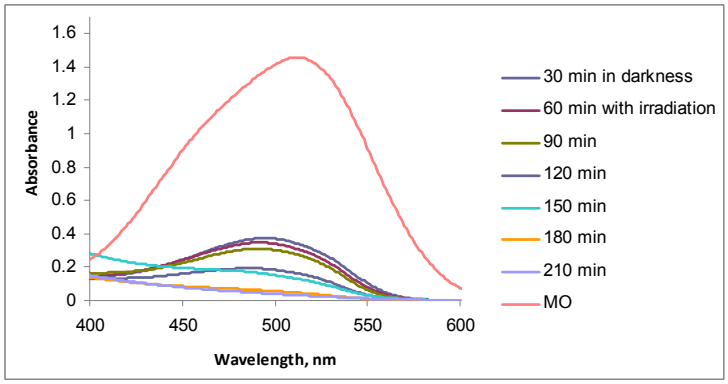
T۱۹۰-۵



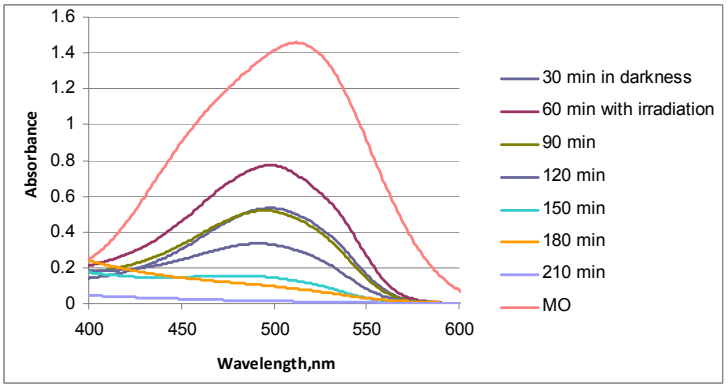
T۱۹۰-۲/۵

شکل ۷- نمودارهای طیف جذب متیل اورنژ تخریب شده توسط نمونه‌های T۱۹۰-۱۰، T۱۹۰-۵ و T۱۹۰-۲/۵.

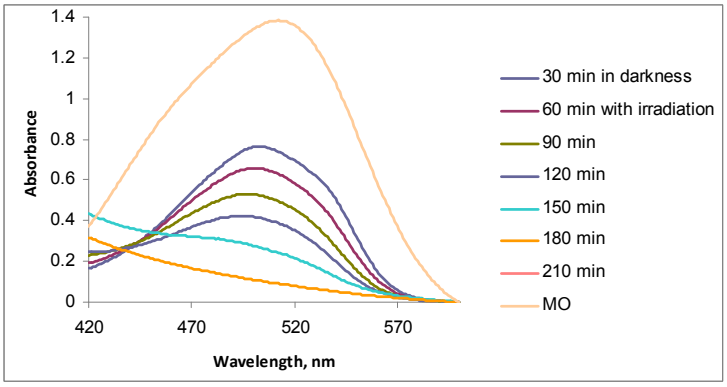
همان طور که شکل ۷ نشان می‌دهد، نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰ پس از ۵ ساعت تابش نور UV، متیل اورنژ به طور کامل تخریب نشده است و همچنین (در ابتدا متیل اورنژ همراه با نمونه T۱۹۰-۱۰ به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد به منظور تعیین میزان جذب متیل اورنژ توسط نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰) با توجه به طیف جذب متیل اورنژ بعد از ۳۰ دقیقه در تاریکی، جذب متیل اورنژ توسط پودر تیتانیا صورت نگرفته است. این شکل نشان می‌دهد که پس از ۳ ساعت تابش نور UV، متیل اورنژ به طور کامل تخریب شده است و هم‌چنین بعد از ۳۰ دقیقه هم خوردن در تاریکی، متیل اورنژ توسط نمونه‌ی T۱۹۰-۵ جذب نشده است. هم‌چنین این شکل نشان می‌دهد که نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵ پس از ۲/۵ ساعت تابش نور UV، توانسته است متیل اورنژ را به طور کامل تخریب کند و همچنین بعد از ۳۰ دقیقه هم خوردن در تاریکی، متیل اورنژ توسط نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵ جذب نشده است.



T۱۵۰-۱۰



T۱۵۰-۵



T۱۵۰-۲/۵

شکل ۸- نمودارهای طیف جذب متیل اورنژ تخریب شده توسط نمونه‌های T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵ و T۱۵۰-۲/۵.

شکل ۸ نمونه‌ی T۱۵۰-۱۰ را نشان می‌دهد که پس از تابش ۳ ساعت نور UV، توانسته است متیل اورنژ را به طور کامل تخریب کند، اما حدود ۷۴/۶۶ ٪ از متیل اورنژ در ۳۰ دقیقه‌ی اول توسط تیتانیا جذب شده است. همان طور که این شکل نشان می‌دهد، متیل اورنژ پس از ۳ ساعت تابش نور UV توسط نمونه‌ی T۱۵۰-۱۰ به طور کامل تخریب شده است و همچنین ۶۵/۲۲٪ از متیل اورنژ در ۳۰ دقیقه‌ی اول توسط تیتانیا جذب شده است. با توجه به این شکل، متیل اورنژ پس از ۳ ساعت تابش نور UV، توسط نمونه‌ی T۱۵۰-۲/۵ به طور کامل تخریب شده است و حدود ۵۰/۳۵٪ از متیل اورنژ در ۳۰ دقیقه‌ی اول توسط این نمونه جذب شده است.

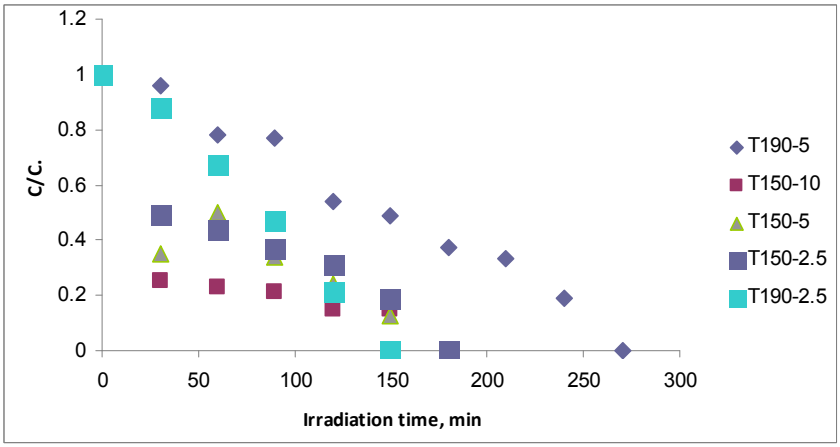
در جدول ۵ ثابت واکنش پس از ۲/۵ ساعت و همچنین درصد تخریب متیل اورنژ آورده شده است.

جدول ۵- ثابت واکنش تخریب متیل اورنژ پس از ۲/۵ ساعت و درصد تخریب متیل اورنژ.

نمونه	ثابت واکنش ($۱۰^{۳}$k / min)	درصد تخریب متیل اورنژ(٪)
T۱۹۰-۱۰	۲/۹	**۷۷/۹۲ پس از ۵ ساعت تابش**
T۱۹۰-۵	۵	**۱۰۰**
T۱۹۰-۲/۵	۱۲/۸	**۱۰۰**
T۱۵۰-۱۰	۱۵/۹	**۱۰۰**
T۱۵۰-۵	۱۱/۹۱	**۱۰۰**
T۱۵۰-۲/۵	۹/۷	**۱۰۰**

با توجه به این که در نمونه‌های T۱۵۰-۱۰، T۱۵۰-۵ و T۱۵۰-۲/۵جذب متیل اورنژ توسط پودر تیتانیا صورت گرفته است، در نتیجه محاسبه‌ی نرخ واکنش برای این نمونه‌ها دچار خطا شده است. برای مثال نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵، نمونه‌ی بهینه می‌باشد و انتظار می‌رود که نرخ واکنش آن بعد از ۲/۵ ساعت نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر باشد، در صورتی که نرخ واکنش نمونه‌ی T۱۵۰-۱۰ نسبت به آن بیشتر است. علت این امر این است که کسری از متیل اورنژ توسط این نمونه جذب شده است، (این مقدار تخریب نشده است) که منجر به پایین آمدن پیک مربوط به طیف جذب متیل اورنژ شده است.

نمودار تغییرات غلظت متیل اورنژ بر حسب زمان مربوط به نمونه‌های کلوئیدی در شکل ۹ آورده شده است.



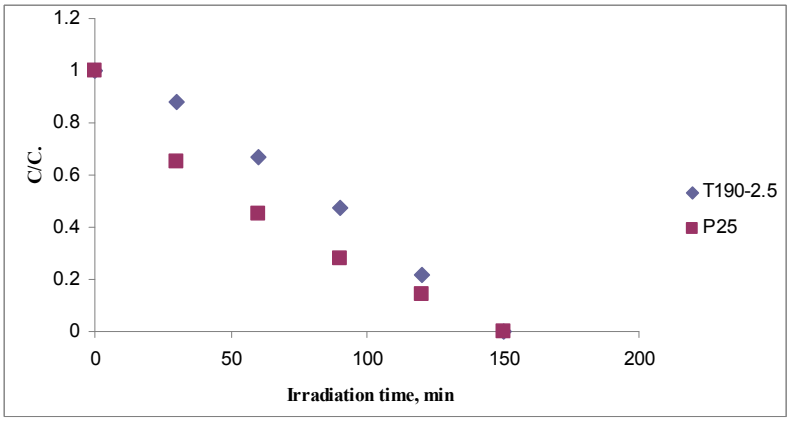
شکل ۹- نمودار تغییرات غلظت متیل اورنژ بر حسب زمان.

با مقایسه‌ی نتایج حاصل از آزمون فوتوکاتالیستی می‌توان گفت، با افزایش دما در دو نمونه‌ی T۱۹۰-۱۰ و T۱۵۰-۱۰، نرخ واکنش با افزایش دما، کاهش یافته است در مورد دو نمونه‌ی دیگر T۱۹۰-۵ و T۱۵۰-۵ نیز این اتفاق به وقوع پیوسته است، اما در مورد نمونه‌های T۱۹۰-۲/۵ و T۱۵۰-۲/۵ این امر صادق نمی‌باشد. سه عامل مهم در خواص فوتوکاتالیستی اندازه‌ی بلورک، تبلور فاز آناتاز و سطح ویژه می‌باشد. با افزایش دما اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافته است در نتیجه طول عمر حامل‌های بار کاهش یافته است که باعث تنزل این خاصیت می‌شود. با افزایش دمای هیدروترمال تبلور گرچه بیشتر می‌شود اما ذرات درشت‌تر می‌شوند و با توجه به رابطه‌ی عکس میان سطح ویژه و اندازه ذرات، سطح ویژه نیز کاهش می‌یابد. با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ی T۱۵۰-۱۰ گرچه شدت پیک زیاد است، اما اندازه‌ی بلورک نسبت به نمونه‌های دیگر بزرگ‌تر است و ذرات درشت شده‌اند. در میان این نمونه‌ها، نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵ و T۱۵۰-۲/۵ از این روند تبعیت نمی‌کنند گرچه در خاصیت فوتوکاتالیستی سطح ویژه عامل مهمی می‌باشد، اما تبلور در این خاصیت تأثیرگذار است [۲۲و۲۳].

با توجه به نمودارهای طیف جذب متیل اورنژ تخریب شده توسط این نمونه‌ها، مشاهده می‌شود با افزایش دما، جذب فیزیکی متیل اورنژ توسط نمونه‌ها کمتر شده است. در این میان نمونه‌ی T۱۵۰-۲/۵ بیشترین جذب آنیون‌های متیل اورنژ را نشان داد، هم‌چنین در این شرایط به دلیل اسیدی بودن پودر تیتانیا تمایل به آگلومراسیون دارد در نتیجه سطح در تماس با متیل اورنژ و همچنین جذب فوتون را کاهش می‌دهد. هم‌چنین با توجه به این که pH کم‌تر از ۶ است، به علت وجود نیروی الکترواستاتیکی بین ذرات تیتانیا و یون‌های متیل اورنژ، آنیون‌های متیل اورنژ توسط ذرات تیتانیا جذب می‌شود[۲۷].

با توجه به نتایج می‌توان گفت، با افزایش زمان در نمونه‌هایی که در ۱۵۰°C تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفته‌اند، میزان k افزایش یافته است که این حاکی از افزایش تبلور فاز آناتاز است. اما نمونه‌هایی که در دمای ۱۹۰°C سنتز شده اند از این روند تبعیت نمی‌کند؛ با افزایش زمان اگرچه تبلور بهبود می‌یابد و شدت پیک آناتاز افزایش می‌یابد، اما با درشت‌تر شدن ذرات، سطح ویژه کاهش می‌یابد. همان طور که ملاحظه می‌شود با افزایش زمان اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است و با افزایش اندازه بلورک، طول عمر حامل‌های بار (الکترون و حفره) کاهش پیدا می‌کند، که در این نمونه‌ها با افزایش زمان اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافته است و خواص فوتوکاتالیستی تخریب شده است [۲۸].

شکل ۱۰ مقایسه‌ی نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵ با نمونه‌ی P۲۵ (با اندازه ذرات ۳۰ nm و سطح ویژه ی ۵۳/۰ m^2/g) را نشان می‌دهد.

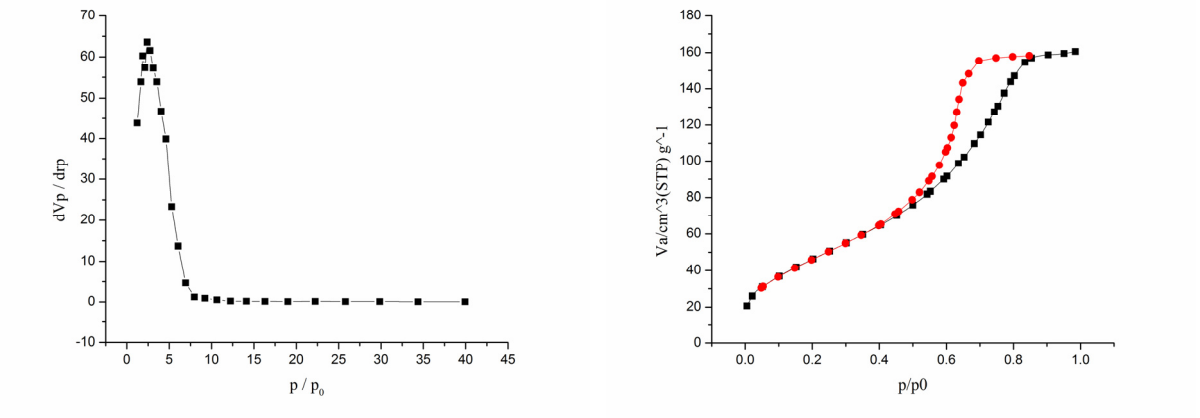


شکل ۱۰- نمودار مقایسه ی تغییر غلظت متیل اورنژ بر حسب زمان در نمونه‌های T۱۹۰-۲/۵، و P۲۵.

همان طور که مشاهده می‌شود دو نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵ و P 25 پس از ۲/۵ ساعت تابش نور UV، توانسته‌اند ۱۰۰ ٪ متیل اورنژ را تخریب نمایند.

۳-۴- نتایج حاصل از آزمایش BET

در میان نمونه‌های کلوئیدی نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵ نمونه‌ی بهینه بود که تحت آزمایش BET بررسی شد. شکل ۱۱ ایزوترم جذب و واجذب و منحنی توزیع اندازه تخلخل‌ها را نشان می‌دهد.



الف ب

شکل ۱۱- الف) ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن ب) منحنی توزیع اندازه‌ی تخلخل نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵.

شکل ۱۱ ایزوترم جذب و واجذب نمونه‌ی T۱۹۰-۲/۵ را نشان می‌دهد همان‌گونه که دیده می‌شود،شاخه جذب دارای رفتار شیبی و شاخه واجذب در فشار نسبی میانی دارای شیب تند است.

در این نوع ایزوترم مشخص شده است که شکل تخلخل‌ها به صورت لوله‌ای دو سر باز می‌باشد. وقتی تعدادی از لوله‌های موئین گُوِه شکل روی هم انباشته می‌شوند، توزیع جذب به صورت گسترده درآمده ولی واجذب معادل با یک سایز منحصر به فرد می‌شود. ذرات کره‌ای شکل هم اندازه و با توزیع یکنواخت به صورت آگلومره می‌باشند و هم‌چنین سطح ویژه‌ی آن $۱۶۵m^2/g$است[۲۹].

۴- نتیجه‌گیری

- نانو تیتانیا با خواص فوتوکاتالیستی مطلوب به روش هیدروترمال سنتز شده است که دما و زمان فرآیند هیدروترمال بر ساختار و مورفولوژی و ریزساختار و خواص فوتوکاتالیستی آن تأثیرگذار است.
- در روش هیدروترمال دمای تبلور فاز آناتاز از ۴۰۰°C به ۲۰۰°C کاهش یافته است و مورفولوژی آن در تمامی دماها و زمان‌ها کروی شکل بود.
- با افزایش دما و زمان هیدروترمال اندازه‌ی بلورک‌های فاز آناتاز افزایش یافته است و کلوخه‌ای شدن صورت گرفته است.
- با افزایش زمان هیدروترمال در نمونه‌هایی که در دمای ۱۹۰°C ساخته شدند، با درشت‌تر شدن ذرات خواص فوتوکاتالیستی تخریب شد. در صورتی که، در نمونه‌هایی که در دمای ۱۵۰°C سنتز شدند، با افزایش زمان تبلور بهبود یافت، که خاصیت

فوتوکاتالیستی بهبود یافت.

- دما و زمان بهینه در سنتز نانو تیتانیا به این روش $۱۹۰^{\circ}C$ و ۲/۵ ساعت است.

مراجع

[1] D. Reyes-Coronando, G. Rodriguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. deCoss, G. Oskam, "Phase-pureTiO_2 nanoparticles: anatase, brookite, rutile", Nanotechnology 19(145605) (2008)10.

[2] S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, A. K. Tyago, B. Raj, Physicsand, ”chemistry of photocatalytictitaniumdioxide: visualizationofbactericidal activity using atomicforce microscopy”,CurrentScience90(2006) 1378–1383.

[3] BarbaraHorvat, AleksanderRecˇ nikGoranDraz, "Thegrowthofanatasebipyramidalcrystalsduringhydrothermal synthesis”, Desalination 278 (2011) 10–17.

[4] M. C. Carotta, S. Gherardi, C. Malag _ u, M. Nagliati, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, I. G. Lesci, ”Comparisonbetweentitaniathickfilmsobtained through sol–gelandhydrothermal synthetic processes”,ThinSolidFilms515 (2007) 8339–8344.

[5] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga,” Visible light photocatalysisin nitrogen-doped titanium oxides”, Science 293 (2001) 269–271.

[6] X. B. Chen, S. S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties,modifications, and applications”, Chem. Rev. 107 (2007) 2891–2959.

[7] X. B. Chen, S. S. Mao, ”Synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials”, J.Nanosci. Nanotechnol. 6 (2006) 906–925.

[8] Handbook of Hydrothermal Technology, K Byrappa, M. Yoshimura William Andrew Publishing, Inc., New York, 2001. chapter 3: Apparatus.

[9] P. H. Borse, L. S. Kankate, F. Dassenoy, W. Vogel, J. Urban, S. K. Kulkarni, “Synthesis and investigations of rutile phase nanoparticles of TiO_2”, J. Mater.Sci. 13 (2002) 553–559.

[10] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. P. Art, S. Yoshikawa, ”Preparation and characterizationof mesoporous TiO_2–CeO_2 nanopowders respond to visiblewavelength”, J. Solid State Chem. 178 (2005) 128–134.

[11] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. P. Art, S. Yoshikaw, “Preparation and characterization of mesoporous MO_2 (M = Ti, Ce, Zr, and Hf) nanopowders by amodified sol–gel method”, Ceram. Int. 31 (2005) 959–963.

[12] N. Venkatchalam, M. Palanichamy, V. Murugesan,” Sol–gel preparation andcharacterization of nanosize TiO_2: its photocatalytic performance”, Mater.Chem. Phys. 104 (2007) 454–459.

[13] J. Yu, B. Cheng, X. Zhao, J. C. Yu, W. Ho,” The effect of calcination temperatureon the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO_2 thinfilms prepared by liquid phase deposition”, J. Phys. Chem. B 107 (2003)13871–13879.

[14] M. Gratzel,” Photoelectrochemical cells”, Nature 414 (2001), 338-334.

[15] B. Tan, Y. Wu,” Dye sensitized solar cells based on anatase TiO_2 nanoparticle/nanowire composites”, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 15932–15938.

[16] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan,” Sol–gel preparationand characterization of alkaline earth metal doped nano TiO_2: Efficientphotocatalytic degradation of 4-chlorophenol”, J. Mol. Catal. A: Chem. 273(2007) 177–185.

[17] J. Yu, L. Zhang, B. Cheng, Y. Su,” Hydrothermal preparation and photocatalyticactivity of hierarchically sponge-like macro-/mesoporous titania”, J.Phys. Chem. C 111 (2007) 10582–10589.

[18] J. Yu, G. Wang, B. Cheng, M. Zhou, ”Effects of hydrothermal temperatureand time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodalmesoporous TiO_2 powders”, Appl. Catal. B 69 (2007) 171–180.

[19] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. K. Lee, D. Park,” Photocatalytic TiO_2 depositionby chemical vapor deposition”, J. Hazard. Mater. 73 (2000) 199–206.

[20] C. Natarajan, G. Nogami, “Cathodic electrodeposition of nanocrystallinetitanium dioxide thin films”, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1547–1550.

[21] Ji-Guang Li *, Takamasa Ishigaki, ”Brookite !rutile phase transformation of TiO_2 studied with monodispersed particles” Acta Materialia 52 (2004) 5143–5150.

[22] Jiaguo Yu, Guohong Wang, Bei Cheng, Minghua Zhou, “Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO_2 powders”, Applied Catalysis B: Environmental 69 (2007) 171–180.

[23] Chung-Hsin Lu, Wei-Hong Wu, Rohidas B. Kale, "Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of photocatalytic TiO_2 powders", Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 649–654.

[24] H. Z. Zhang, J. F. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformationbehavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2", J.Phys. Chem. B 104 (2000) 3481–3487.

[25] Jiagu Yu, Yaorong Su, Bei Cheng, Minghua Zhou. "Effect of pH on the Microstructures and Photocatalytic Activity of Mesoporous Nanocrysalline Titania Powders Prepared via Hydrothermal Method" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 258 (2006) 104–112.

[26] Won Wook So, Seung Bin Park, Kwang Je Kim, and Sang Jin Moon, "Phase Transformation Behavior at Low Temperature in Hydrothermal Treatment of Stable and Unstable Titania Sol ",JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 191, 398–406 (1997).

[27] U. G. Akpan, B. H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyesusing TiO_2-based photocatalysts": A reviewJournal of Hazardous Materials 170 (2009) 520–529.

[28] Li-Hua Chena, b, Xiao-Yun Li b, Zhao Deng, Zhi-Yi Hua, Joanna Claire Rookeb, Alain Krief b,c, Xiao-Yu Yanga,b, Bao-Lian Sua,b, "Hydrothermal and surfactant treatment to enhance the photocatalytic activity of hierarchically meso–macroporous titania" Catal. Today (2012) 255-266.

[29] Particle Size Measurement Vol 2, (Particle Technology Series)_TerenceAllen_Springer_5th edition 1997, Published by Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London SKI 8HN, UK pp 120- 125.