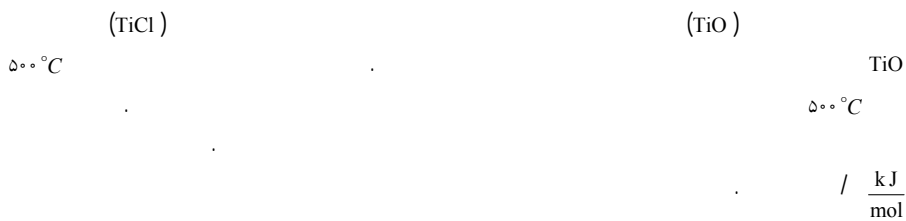


## TiO

milani@umz.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۹/۱۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۱۱/۸)



[۲]، گیت دی‌الکترونیک در ابزار ماسفت<sup>۱</sup> [۳، ۴]، یک ماده فرومغناطیس [۵]، کاتالیست در سنسورهای گازی [۶]، روکش موتور و بدنه وسایل نقلیه [۷] و فاز آناتاز به‌عنوان آند در باتری‌های یونی-لیتیومی [۸]، فوتوکاتالیست [۷]، فیلتر امواج ماورای بنفش [۹]، تولید گاز هیدروژن [۱۰] و سلول‌های خورشیدی [۷] استفاده می‌شوند.

محاسبات نظری و کارهای تجربی نشان داده‌اند، برای مصارف فوتوکاتالیستی و فوتولتائیک داشتن ترکیب دو فازی از  $\text{TiO}_2$  (۷۵٪ آناتاز و ۲۵٪ روتایل) نسبت به نمونه‌های تک فاز (آناتاز یا روتایل) بهتر و مناسب‌تر است [۷، ۱۱-۱۴]. تاکنون

در سال‌های اخیر  $\text{TiO}_2$  به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسبی که در حالت‌های کپه‌ای و یا اندازه‌های میکرو و نانو نشان داده، به‌صورت گسترده در صنایع مختلف به‌کارگیری می‌شود [۱-۱۰].  $\text{TiO}_2$  دارای فازهای مختلفی است که از آن جمله می‌توان به روتایل (ساختار چارگوشی)، آناتاز (ساختار چارگوشی) و بروکیت (ساختار لوزی رخ) اشاره کرد. ساختار بلوری هر یک از این فازها به‌نحوه اتصال بلوک‌های هشت‌وجهی  $\text{TiO}_6$  در شبکه بلوری  $\text{TiO}_2$  بستگی دارد [۷]، لذا هر یک خواص و کاربردهای متفاوتی نشان می‌دهند. در حال حاضر فاز روتایل به‌عنوان رنگدانه برای رنگ سفید [۱]،

۱. Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOSFET)

ژل‌های خشک به مدت ۵ ساعت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار گرفتند و ماحصل کار کلوخه‌های خشک قهوه‌ای رنگ بود. این کلوخه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با آسیاب دستی برای رسیدن به حالت یکنواخت پودری، آسیاب گردیدند. سرانجام مواد پودری به دست آمده، به مدت ۱ ساعت، در کوره (با نرخ رشد  $\frac{5^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ ) با دماهای مختلف  $400^{\circ}\text{C}$  الی  $750^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند.

## ۲.۲. خصوصیت یابی نمونه‌ها

برای بررسی ساختار نمونه‌های پودری از دستگاه پراش پرتو X (XRD)، ساخت شرکت GBC از کشور استرالیا (مدل MMR) با ولتاژ  $30\text{ kV}$ ، استفاده شد. ریخت شناسی و بررسی یکنواختی توزیع نانوذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، ساخت شرکت فیلیپس، مدل CM-۱۲۰ با ولتاژ  $100\text{ kV}$  و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ساخت شرکت فیلیپس، مدل XL۳۰ با ولتاژ  $16\text{ kV}$  انجام شد.

.

.

نمونه پودرهای سنتز و تکلیس شده در دماهای مختلف در معرض پراش پرتو X با طول موج  $1.5406\text{ \AA}$  قرار گرفت و الگوی پراش آنها در شکل ۱ رسم شده است. طبق شکل ۱ تا دمای تکلیس  $500^{\circ}\text{C}$  فقط قله‌های پراش فاز آاناتاز (۱۰۱) وجود دارد. بالاتر از دمای  $500^{\circ}\text{C}$  رشد قله‌های پراش فاز روتایل (۱۱۰) آغاز گردید و با افزایش دما بیشتر شد. این روند رشد در نمونه‌هایی که با استفاده از امواج ماورای صوت تهیه شده‌اند، بیشتر بوده است.

مزیت استفاده از امواج ماورای صوت به خاصیت حفره‌زایی این امواج مربوط می‌گردد. آزمایش‌ها نشان داده‌اند وقتی یک سیال در معرض امواج ماورای صوت با شدت بالا قرار گیرد، تعداد زیادی حباب ریز در آن پدید می‌آید. با رشد این حباب‌ها تا اندازه بحرانی آنها فرو می‌پاشند و به‌طور موضعی مناطقی با فشار و دمای بالا پدید می‌آیند. دمای این مناطق که پایداریشان

روش‌های مختلفی مانند سل-ژل، هیدروترمال، سولوترمال و امواج ماورای صوت برای سنتز نانوذرات دو فازی  $\text{TiO}_2$  انجام پذیرفته است [۱۵-۱۷، ۱۹]. اما با مطالعه این روش‌ها در می‌یابیم که ساده‌ترین و کم هزینه‌ترین روش تولید نانوپودرهای دو فازی  $\text{TiO}_2$  استفاده از روش سنتز سل-ژل و تکلیس کردن محصولاتی که به صورت معمول و در دماهای پایین به شکل فاز آاناتاز متبلور می‌شوند، است. همچنین تولید بهتر و بیشتر نانوپودرهای دو فازی  $\text{TiO}_2$  با صرف انرژی تهیه کمتر، از نظر صرفه‌جویی انرژی مورد توجه است. تاکنون در تولید نانوپودرهای دو فازی  $\text{TiO}_2$  گزارشی (تا آنجا که ما می‌دانیم) در زمینه اثر امواج ماورای صوت بر انرژی فعال‌سازی در روش سل-ژل وجود ندارد. بنابراین در کار حاضر نانوپودرهای  $\text{TiO}_2$  به روش سل-ژل با و بدون به‌کارگیری امواج ماورای صوت سنتز شدند و تأثیر امواج ماورای صوت بر میزان استحاله فاز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  مطالعه گردید. در نهایت تأثیر این امواج بر کاهش دمای شروع و انرژی فعال‌سازی استحاله فاز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  بررسی شد.

.

.

برای سنتز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  فقط پیش ماده  $\text{TiCl}_4$  (Merck-/۹۹) و حلال اتانول (Merck-/۹۹) استفاده شدند. برای انجام این کار ۴ میلی‌لیتر  $\text{TiCl}_4$  به صورت قطره‌ای و در محیط گاز آرگون به ۴۰ میلی‌لیتر اتانول  $22^{\circ}\text{C}$  تحت چرخش اضافه شد. پس از اتمام عملیات اختلاط، pH محلول (زرد رنگ)  $1/0$  الی  $1/5$  بود. محلول به دست آمده در رطوبت ۸۸٪ و دمای  $22^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲۰ ساعت ژلاتینه (هم زده) شد و در نهایت ژل مرطوبی با رنگ زرد شفاف به دست آمد. محلول ژله‌ای به دست آمده به دو بخش تقسیم شد و هر یک به مدت ۵ ساعت ماندگاری<sup>۱</sup> یافت. سپس قسمت اول محصول به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج ماورای صوت با شدت  $40\text{ kHz}$  (مدل Ultra ساخت کشور کره) قرار گرفت. محصولات دو فرآیند به مدت ۵ الی ۷ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به ژل خشک تبدیل شدند. در ادامه این

فشار بالا در مرز حباب- سیال، علاوه بر تکمیل کردن فرآیندهای آبکافت و بسپارش، موجب جدایی مناسب‌تر در رشته‌های طولانی و مولکول‌های پلیمری به هم چسبیده می‌شود و نتیجه کار، تولید بیشتر مولکول‌های  $Ti(OH)_4$  است. هرچه این مولکول‌ها در محلول نهایی بیشتر باشند، بلورک‌های  $TiO_2$  بهتر و بیشتر تولید می‌شوند. محاسبه درصد وزنی فاز روتایل ( $110^\circ$ ) در نمونه پودرها با استفاده از رابطه زیر انجام شد [۲۱]:

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.886 \frac{I_A}{I_R}} \times 100, \quad (2)$$

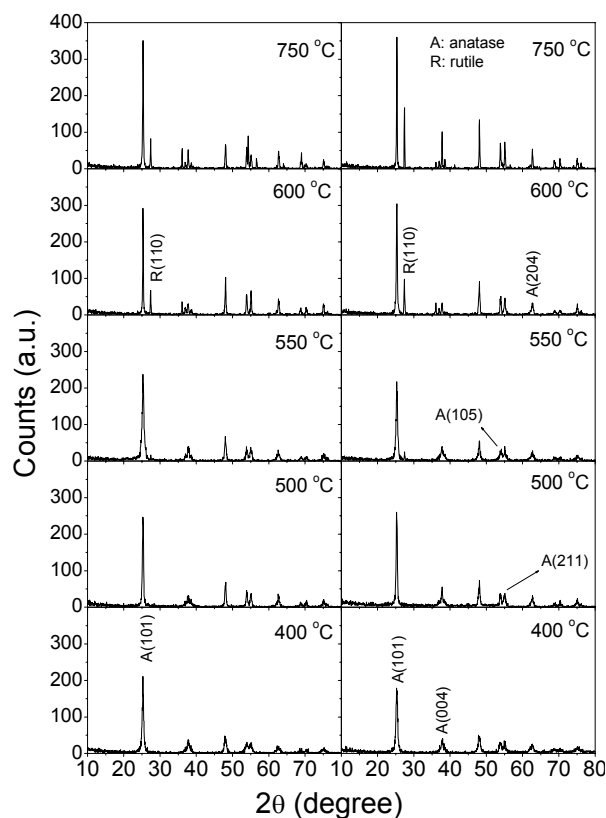
در این رابطه  $X_R$  درصد وزنی بلورک‌های فاز روتایل،  $I_A$  و  $I_R$  به ترتیب شدت قله‌های فاز آناز (۱۰۱) و روتایل (۱۱۰) می‌باشند. نتایج محاسبات در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۱، نمونه‌های تولید شده با استفاده از امواج ماورای صوت نسبت به نمونه‌هایی که در عدم حضور آن درست شده‌اند، دارای استحاله فازی آناز به روتایل بیشتری هستند.

شکل ۲ تصویر TEM برای نمونه پودر تهیه شده در حضور امواج ماورای صوت و در زمان ژلاتینه ۱۲۰ ساعت و دمای کلسینه  $500^\circ C$  را نشان می‌دهد. در این تصویر نانوذرات شکل مناسب و تقریباً کروی دارند و دارای یکنواختی و توزیع نسبتاً مناسبی می‌باشند. قطر متوسط نانوذرات  $20 \pm 5$  نانومتر است. شکل ۳ تصویر SEM را برای نمونه پودر تهیه شده در حضور امواج ماورای صوت و در زمان ژلاتینه ۱۲۰ ساعت و دمای کلسینه  $500^\circ C$  را نشان می‌دهد. در این تصویر یکنواختی توزیع و جدایی ذرات در سطح نمونه و با ابعاد نانومتری مشهود است و نانو ذرات ریخت مناسب کروی از خود نشان می‌دهند.

همچنین به منظور محاسبه قطر بلورک‌ها می‌توان از رابطه دی-شرر استفاده کرد که این رابطه عبارتست از [۱۹]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}, \quad (3)$$

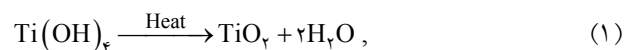
در این رابطه  $D_{hkl}$  قطر بلورک،  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$ ،  $\beta_{hkl}$  نیم پهنای قله برای دسته صفحات  $hkl$  و  $\theta_{hkl}$  زاویه براگ است.



شکل ۱. الگوهای پراش XRD. نمودارهای سمت راست و چپ به ترتیب برای نمونه‌های تولید شده تحت امواج ماورای صوت و عدم حضور امواج ماورای صوت هستند.

در حد نانو ثانیه است و فشار بسیار بالایی دارند، به حدود  $5000$  درجه کلون می‌رسد [۱۸، ۱۹]. پس در ترکیب  $TiCl_4$  اتانول و سپری شدن مراحل سنتز سل-ژل (هم خوردن، آبکافت<sup>۱</sup>، بسپارش<sup>۲</sup>، رشد ذرات و توده‌ای شدن آنها) با همراهی حجم کمی از آب، آهنگ آبکافت پایین و افزایش الکوکسید تیتانیوم، مولکول‌های  $Ti(OH)_4$  تشکیل می‌شوند.

چنانچه محلول در فرآیند عملیات حرارتی قرار گیرد، بلورک‌های  $TiO_2$  طبق معادله ۱ تولید می‌شوند [۱۹ و ۲۰].



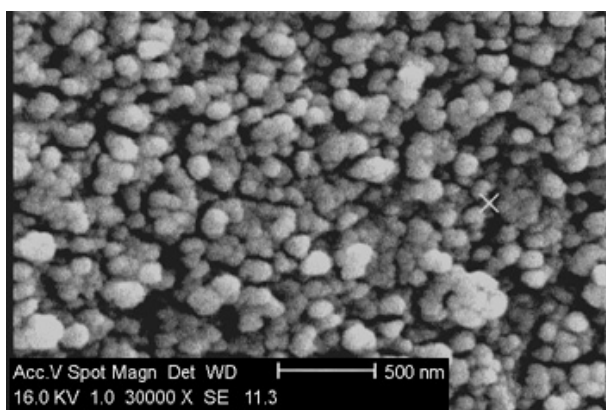
لذا استفاده از امواج ماورای صوت و ایجاد سرعت‌های بسیار بالای گرمایش- سرمایش (در حدود  $10^{11} - 10^{10} \frac{K}{sec}$ ) به همراه

۱. Hydrolysis

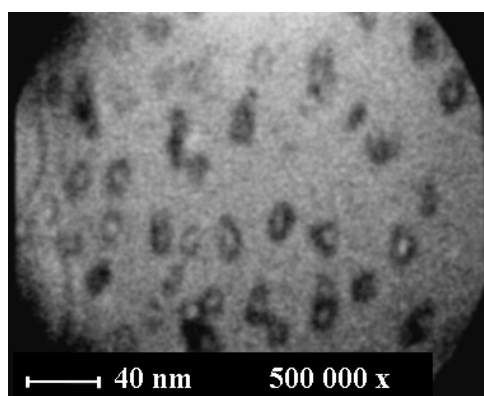
۲. Polymerization

جدول ۱. اندازه بلورکها و درصد فاز روتایل در نمونه‌های تولید شده با (بدون) امواج ماورای صوت.

نانو پودر تولید شده در غیاب امواج ماورای صوت			نانو پودر تولید شده با استفاده از امواج ماورای صوت			دمای تکلیس (°C)
اندازه بلورک‌های روتایل (نانومتر)	اندازه بلورک‌های فاز آناتاز (نانومتر)	X <sub>R</sub> (%)	اندازه بلورک‌های روتایل (نانومتر)	اندازه بلورک‌های فاز آناتاز (نانومتر)	X <sub>R</sub> (%)	
---	۱۸/۱	---	---	۱۴/۸	---	۴۰۰
---	۳۰/۱	---	---	۲۴/۳	---	۵۰۰
۲۷/۲	۱۸/۵	۲	۱۸/۱	۱۶/۶	۷/۳	۵۵۰
۳۵/۵	۳۷/۸	۱۱/۳	۳۴/۱	۳۲/۵	۱۸/۱	۶۰۰
۵۴/۵	۴۷/۹	۱۵	۴۹/۵	۴۲/۸	۲۵/۲	۷۵۰



شکل ۳. تصویر SEM برای نانو پودرهای تکلیس شده در دمای ۵۰۰°C که در حضور امواج ماورای صوت تهیه شده است.



شکل ۲. تصویر TEM برای نانو پودرهای تکلیس شده در دمای ۵۰۰°C که در حضور امواج ماورای صوت تهیه شده است.

آناتاز به روتایل از روابط ۴ و ۵ استفاده شد [۲۳-۲۵]:

$$X = 1 - e^{-Kt} \quad (4)$$

$$\ln(K) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(K_0) \quad (5)$$

در این روابط  $X$  کسر استحاله فازی روتایل،  $t$  زمان،  $K$  ثابت سینماتیکی<sup>۲</sup>،  $E_a$  انرژی فعال سازی فاز آناتاز به روتایل،  $K_0$  ثابت خصوصیات ماده<sup>۳</sup>،  $R$  ثابت عمومی گازها ( $\frac{8.314472 \text{ J}}{\text{mol.K}}$ ) و  $T$  دما بر حسب درجه کلون است. نمودار  $\ln(K)$  بر حسب  $\frac{1000}{T}$  برای دو نمونه پودری در شکل ۵ رسم گردیده و خط برازش آنها نیز ترسیم شده است. شیب این خطوط مقدار انرژی فعال سازی در تبدیل فاز آناتاز به روتایل را می‌دهد.

مطابقت مناسبی میان اندازه بلورک‌های به دست آمده از معادله ۳ و شکل ۲ وجود دارد.

با استفاده از اعداد جدول ۱، نمودار اندازه بلورک‌ها بر حسب دمای کلسینه برای دو نمونه‌ای که با (بدون) امواج ماورای صوت تولید شده‌اند در شکل ۴ ترسیم شده است. با توجه به شکل ۴ و جدول ۱ قابل درک است که استفاده از امواج ماورای صوت علاوه بر کاهش اندازه بلورک‌ها، موجب ایجاد بیشتر بلورک‌های فاز روتایل در نمونه پودری می‌شود.

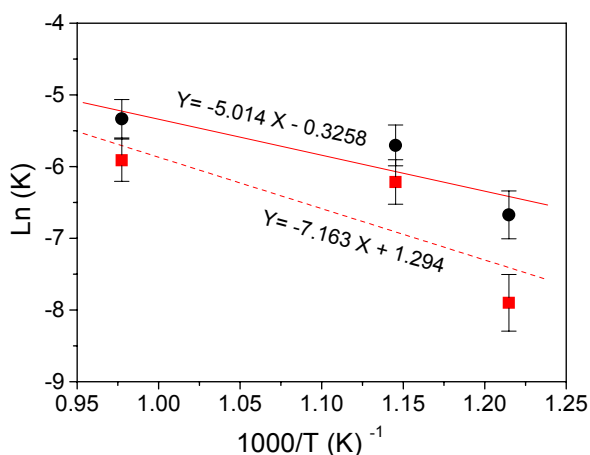
### ۲.۳. بررسی انرژی فعال سازی

برای به دست آوردن مقدار انرژی فعال سازی<sup>۱</sup> در استحاله فازی

۲. Kinetic constant

۳. Material properties constant

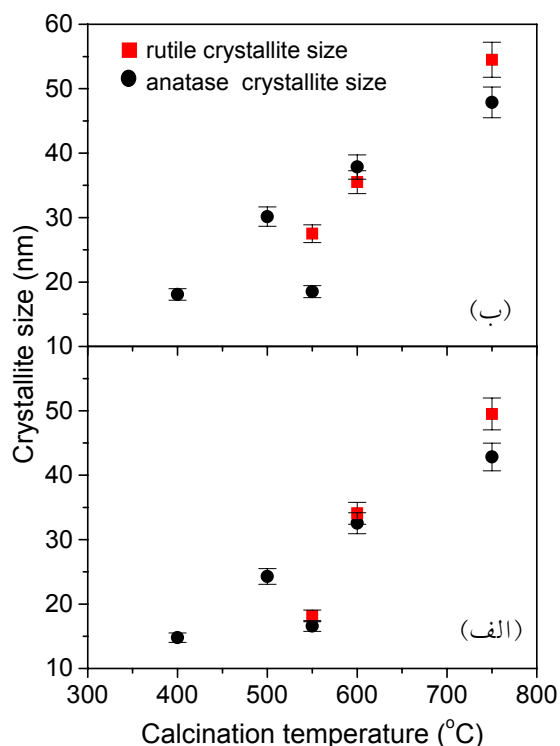
۱. Activation energy



شکل ۵. رسم نمودارهای  $\ln(K)$  بر حسب  $\frac{1000}{T}$ . نقاط دایره (مربع) مربوط به نانو پودرهای تهیه شده با (بدون) استفاده از امواج ماورای صوت می‌باشد.

بهبود می‌دهد. لذا روند پدیدار شدن و رشد فاز روتایل به اندازه بلورک‌های فاز آناتاز اولیه و شرایط رشد فاز روتایل و میزان اختلاف در انرژی فعال‌سازی فاز آناتاز و روتایل بستگی دارد. درعین حال با توجه به نمودارهای شکل ۴ و اعداد جدول ۱ دو نکته دیگر قابل بیان است: ۱- در نمونه‌های سنتز شده با (بدون) امواج ماورای صوت و در دمای تکلیس  $600^\circ\text{C}$ ، به‌طور نسبی (نسبت به سایر دماهای تکلیس) نانو بلورک‌های هر دو فاز دارای اندازه‌های تقریباً برابر می‌باشند. ۲- اندازه بلورک نمونه‌ها در دمای  $550^\circ\text{C}$  از روند رشدی که از دمای  $400^\circ\text{C}$  شروع شده و تا دمای  $600^\circ\text{C}$  و بعد از آن ادامه دارد تبعیت نمی‌نماید و اندازه کوچک‌تری دارد. احتمالاً دلیل این پدیده، تغییر ساختار سطح بلورک‌ها و شروع استحاله فازی در این دما است.

سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با روشی کم‌هزینه و ترکیب کردن تنها دو ماده  $\text{TiCl}_4$  و اتانول در روش سل-ژل انجام گرفت. بهترین نمونه از نانو پودر ترکیبی با دو فاز آناتاز (۷۵٪) و روتایل (۲۵٪) در دمای تکلیس  $750^\circ\text{C}$  و با استفاده از امواج ماورای صوت به‌دست آمد. نتایج ما نشان داد که استفاده از امواج ماورای صوت در روش سل-ژل، علاوه بر کاهش دمای شروع استحاله، موجب کاهش (حدوداً ۳۰ درصد) انرژی فعال



شکل ۴. نمودار اندازه بلورک‌ها بر حسب دمای کلسینه. نمودار الف (ب) برای نانو پودرهای تهیه شده با (بدون) استفاده از امواج ماورای صوت است.

مقدار انرژی فعال‌سازی برای نمونه‌های سنتز شده با کمک امواج ماورای صوت  $41/5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  و برای نمونه سنتز شده بدون این امواج  $60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  به‌دست آمده است. این نتیجه مطابقت دارد با گزارش Li و همکارانش [۲۲] که اعلام نموده‌اند استحاله فازی از آناتاز به روتایل یک پدیده سطحی است و بزرگ شدن انرژی و تنش سطحی بلورک‌ها موجب این تغییر در ماده می‌شود و نیز استحاله فازی آناتاز به روتایل در نمونه‌های با بلورک‌های آناتاز اولیه کوچکتر در دمای پایین‌تر شروع می‌شود.

لذا استفاده از امواج ماورای صوت در روش سل-ژل و در مرحله پس از ماندگاری، موجب تولید بلورک‌های فاز روتایل در دمای پایین‌تر شده و نیز نرخ تشکیل آنها را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، استفاده از این امواج نه تنها موجب ریزتر شدن اندازه بلورک‌های تک فاز آناتاز و دو فاز آناتاز-روتایل می‌شود بلکه به کاهش انرژی فعال‌سازی استحاله کمک می‌نماید و آنرا

سازی در استحاله فاز آاناتاز به روتایل می‌گردد. همچنین استفاده از امواج ماورای صوت موجب کاهش اندازه بلورک‌های آاناتاز و روتایل در نمونه‌های سنتز شده می‌شود.

- 26 (2000) 207.
14. N A Deskins, S Kerisit, K M Rosso and M Dupuis, *J. Phys. Chem., C* **111** (2007) 9290.
  15. G Li et al., *J. Catal.* **253** (2008) 105.
  16. M Kanna and S Wongnawa, *Mater. Chem. Phys.* **110** (2008) 166.
  17. H Choi, Y J Kim, R S Varma and D D Dionysiou, *Chem. Mater.* **18** (2006) 5377.
  18. E Ohayon and A Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **17** (2010) 173.
  19. C Xiaobo and S S Mao, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891.
  20. Y Zhu, L Zhang, C Gao and L Cao, *J. Math. Sci.* **35** (2000) 4049.
  21. Y Hu, H L Tsai and C L Huang, *Mater. Sci. Eng., A* **344** (2003) 209.
  22. W Li et al., *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 6663.
  23. J Yang, B J McCoy and G Madras, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 18550.
  24. M R Mohammadi, D J Fray and A Mohammadi, *Microporous Mesoporous Mater.* **112** (2008) 392.
  25. H F Carroll, *J. Chem. Educ.*, **75**, 9 (1998) 1186.
  1. G Pfaff and P Reynders, *Chem. Rev.* **99** (1999) 1963.
  2. Qi Bin et al., *J. Colloid Interface Sci.* **345** (2010) 181.
  3. W D Brown and W W Granneman, *Solid State Electron.* **21** (1978) 837.
  4. C Li et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **169** (2000) 21.
  5. Y Matsumoto et al., *Science* **291** (2001) 854.
  6. N Kumazawa, M R Islam and M Takeuchi, *J. Electrochem. Chem.* **472** (1999) 137.
  7. O Carp, C L Huisman and A Reller, *Prog. Solid State Chem.* **32** (2004) 33.
  8. L Kavan, D Fattakhova and P Krtil, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1375.
  9. N Bonini et al., *Sens. Actuators, B* **68** (2000) 274.
  10. F Boccuzzi et al., *Catal. Today* **75** (2002) 169.
  11. L Chen et al., *J. Mol. Catal., A: Chem.* **255** (2006) 260.
  12. F A Deorsola and D Vallauri, *J. Matter. Sci.* **43** (2008) 3247.
  13. Q Zhang, L Gao and J Guo, *Appl. Catal., B: Environ.*