فصلنامه سرامیک ایران

بررسی اثر دمای کلسیناسیون بر خواص اپتیکی و فتوکاتالیستی نانوذرات مزومتخلخل تیتانیا

مهسا لله گانی[1]، بهزاد کوزه‌گر کالجی[2]

[1] کارشناسی ارشد مهندسی مواد-سرامیک، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر
[2] دانشیار مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

چکیده: *در این پژوهش نانوذرات تیتانیای خالص (T) کلسینه‌شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش سل-ژل سنتز شد. هدف از تحقیق حاضر، بررسی خواص اپتیکی و فتوکاتالیستی نانوذرات سنتزشده در دماهای مختلف است. در این آزمایش از تیتانیوم بوتوکساید (TBT) به‌عنوان ماده اولیه تامین‌کننده اکسید تیتانیوم و از اتانول به‌عنوان حلال استفاده شد. مشخصه‌یابی مواد سنتزشده با پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، آنالیز طیف‌سنجی اسپکتروفتومتری (UV-Vis)، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) به عمل آمد. بهترین شرایط فتوکاتالیستی نمونه‌ها مربوط به نمونه‌ی کلسینه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با درصد تخریب ۵۶/۳ بود. با افزایش دمای کلسیناسیون از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، انرژی شکاف نواری نمونه‌ها از ۳/۳ eV به ۲/۸۸ eV کاهش یافت. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نمونه کلسینه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه ذرات ۱۰۰-۴۵ نانومتر را نشان داد.*

کلمات کلیدی: *دی‌اکسید تیتانیوم، فعالیت فتوکاتالیستی، دمای کلسیناسیون، خواص اپتیکی.*

نویسنده اول و مسئول:
دکتر بهزاد کوزه‌گر کالجی
دانشگاه ملایر
* bkaleji@gmail.com

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۱۸ تا ۲۳
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۳/۰۷/۲۳
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۳/۰۹/۲۴

DOR: 20.1001.1.17353351.1403.20.0.1.1

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر افزایش روزافزون آلاینده‌های زیست‌محیطی، توسعه زمینه‌های مطالعاتی و کاربردی فتوکاتالیست‌ها را به دنبال داشته است. فتوکاتالیست‌ها با خاصیت نیمه‌رسانایی به دلیل ظرفیت بالا برای برطرف‌کردن مشکلات زیست‌محیطی استفاده می‌شود. اکسید تیتانیوم یکی از مهم‌ترین نیمه‌رساناها با خاصیت فتوکاتالیستی بالا است که با داشتن ویژگی‌هایی همچون پایداری شیمیایی خوب، غیرسمی، اکسیدشوندگی بالا، خنثی‌بودن شیمیایی و بیولوژیکی، خواص اپتیکی و قیمت نسبتا پایین، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱].

از کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم می‌توان به صنعت لوازم بهداشتی، صنعت پزشکی، پوشش‌های خودتمیزشونده، صنعت آب و ضدلکه، صنعت سرامیک و غیره اشاره کرد [۲].

از روش‌های سنتز پودر نانوذرات تیتانیوم می‌توان به روش‌های مختلفی همچون، سنتز سل-ژل، فرآیند هیدروترمال، محلول جامد و ... اشاره کرد. فرآیند سل-ژل یک روش شیمیایی برای سنتز انواع نانوساختارها به‌ویژه نانوذرات اکسیدی فلزی است [۳].

دی‌اکسید تیتانیوم دارای سه فاز بلورین آناتاز[1]، روتایل[2] و بروکیت[3] می‌باشد که از لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز بوده و

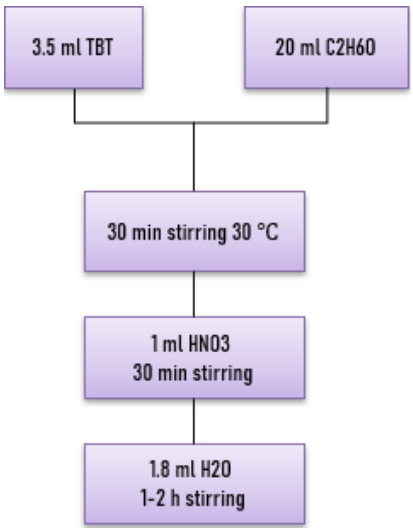
دو فاز دیگر نیمه‌پایدار می‌باشند [۴]. موقعیت اتم‌ها، پارامترهای شبکه و گروه‌های فضایی را می‌توان از تفاوت‌های مهم این ساختارهای فازی دانست [۵]. دی‌اکسید تیتانیوم پس از تهیج‌شدن به واسطه‌ی نور فرابنفش (نور خورشید) خاصیت فتوکاتالیستی مطلوبی را از خود نشان نمی‌دهد که علت این امر را می‌توان به انرژی شکاف نواری ۳/۲ eV آن نسبت داد. از نقاط ضعف دی‌اکسید تیتانیوم می‌توان به فعال‌شدن آن در ناحیه‌ی نور فرابنفش و محدودیت آن در ناحیه‌ی نور مرئی اشاره کرد که به علت انرژی شکاف نواری بزرگ آن است و علاوه بر این مشکل سرعت بالای باز ترکیب الکترون–حفره‌ها تولیدشده باعث محدودیت در کاربرد آن می‌شود [۶، ۷]. برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا، از آلاییده فلزی (Nb, Ag) در شبکه تیتانیا استفاده شد [۸].

در این تحقیق، تاثیر افزایش دمای کلسیناسیون بر خواص ساختاری و فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیای مزومتخلخل سنتزشده به روش سل–ژل مورد بررسی قرار گرفت.

۲– مواد و روش تحقیق

۲–۱– تهیه‌ی سل تیتانیا

در این تحقیق، نانوذرات TiO_2 به روش سل–ژل تهیه شد. طبق شکل ۱ ابتدا به میزان ۲۰ میلی‌لیتر اتانول (Ethanol= C_2H_5OH) را با ۳/۴ میلی‌لیتر تیتانیوم بوتوکساید (TBT) که به‌عنوان ماده اولیه تأمین‌کننده اکسید تیتانیوم می‌باشد، به‌صورت قطره‌ای به محلول اتانول اضافه شد و بعد از آن محلول تهیه‌شده به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در ادامه، ۱ میلی‌لیتر اسید نیتریک (HNO_3) با خلوص ۶۵٪ به محلول اضافه شد و در ادامه بعد از ۳۰ دقیقه هم‌زدن، ۱/۸ میلی‌لیتر آب به آن اضافه شد و عملیات هم‌زدن محلول به مدت ۱ الی ۲ ساعت ادامه داشت. محلول نهایی تهیه‌شده به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزاد در دمای اتاق قرار داده شده تا فرآیند هیدرولیز کامل و سل زردرنگ تیتانیا حاصل شد.



شکل ۱: شماتیک روش تهیه سل تیتانیا

در ادامه سل مورد نظر در داخل آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در مرحله‌ی نهایی پودر خشک‌شده در دماهای ۴۰۰ ، ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در کوره کلسینه شد.

۲–۲–مشخصه‌یابی ماده سنتزشده

برای تعیین ساختار فازی و میزان بلوری‌شدن نانوذرات سنتزشده از دستگاه XRD ساخت شرکت Unisantis آلمان مدل XMD300 (۴۵ KV) با طول موج Å ۱/۵۴ =λ در محدوده زاویه ۷۰–۲۰ =2θ استفاده شد. ریزساختاری نانوذرات سنتزشده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM مدل MIRA3-TESCAN بررسی گردید. جهت بررسی سطح ویژه پودر حاصل

از سنتز نانوذرات از دستگاه BET مدل Belsorp mini ساخت کشور ژاپن استفاده شد. برای بررسی خواص فتوکاتالیستی نانوذرات و محاسبه درصد تجزیه‌شدن آلاینده رنگی MB، از دستگاه UV-VIS ساخت شرکت spekol-2000 کشور آلمان مورد استفاده قرار گرفت. درصد تجزیه‌شدن محلول رنگی در حضور نانوکامپوزیت تیتانیا–اکسید مس نیز با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد [۵].

$$d(\%)= (1-A_t/A_0)\times 100 \quad (۱)$$

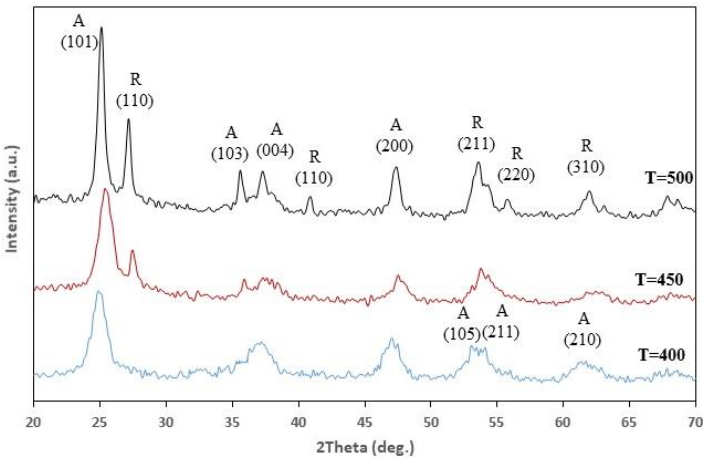
در این رابطه، A_0 جذب اولیه محلول آلاینده بدون تابش UV-Vis در لحظه $t_{irr}=۰$، A_t مقدار جذب محلول آلاینده بعد از زمان‌های تابش معین می‌باشد. برای به‌دست آوردن A_t، از داده‌های اسپکتروفتومتری استفاده شد.

۳– نتایج و بحث

۳–۱–شناسایی فازهای بلوری (XRD)

در شکل ۲ نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه‌های سنتزشده تیتانیای خالص کلسینه‌شده در دماهای۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۱ ساعت را مشاهده می‌کنیم. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد شامل ۱۰۰٪ فاز آناتاز است. قله‌های فاز آناتاز در زاویه‌های (۵۳/۲، ۵۴/۶ و ۶۲/۷) با اندیس میلرهای (۱۰۵)، (۲۱۱) و (۲۱۰) دیده شد. همچنین الگوی پراش اشعه‌ی ایکس برای دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد شامل فاز آناتاز و روتایل است. قله‌های فاز آناتاز در زاویه‌های ۲۵/۲۴، ۳۶/۷، ۳۸/۵ و ۴۷/۳ با اندیس میلرهای (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۴) و (۲۰۰) با کد مرجع JCPDS 21-1272 مطابقت دارد. برای فاز روتایل در زوایای ۲۷/۰۲، ۴۳/۴۳، ۵۲/۷۷، ۵۵/۹۷ و۶۲/۷۷ به ترتیب با اندیس میلر (۱۱۰)، (۱۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۰) با کد مرجع JCPDS 21-1276 مطابقت دارد. افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد همراه با بزرگ‌ترشدن اندازه بلورک و نیز تغییر فاز آناتاز به روتایل از شبکه تیتانیا است. همچنین قابل ذکر است که در دمای بالا شعاع ذرات بزرگ‌تر و از تعداد ذرات ریز کاسته می‌شود. این رفتار به‌طور معمول با مدل رشد استولد[1] (LSW) برای رشد توجیه می‌شود. همچنین با استفاده از رابطه شماره ۲ درصد فازهای بلوری محاسبه شد. در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، درصد فاز آناتاز ۸۵٪ و فاز روتایل ۱۵٪ می‌باشد، درحالی‌که در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد درصد فاز آناتاز ۶۶٪ و فاز روتایل ۳۴٪ محاسبه شد. با مقایسه‌ی دو نمونه‌ی سنتزشده در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌کنیم، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، از درصد فاز آناتاز کاسته‌شده و درصد فاز روتایل افزایش یافته است و شدت قله‌های روتایل بیش‌تر شده است.

$$X_R= [1+0.8\ I_A/I_R]^{-1} \quad (۲)$$

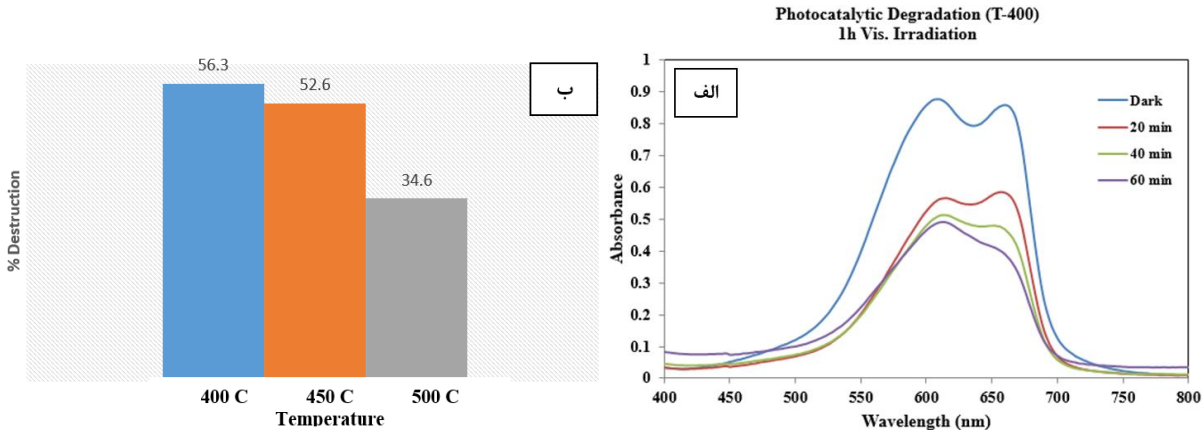


شکل ۲: نمودار فازهای بلوری نمونه‌ی سنتزشده تیتانیای خالص کلسینه‌شده در دماهای ۴۰۰ و۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۱ ساعت

[1] Lifshitz- Slyozov–Wanger model

۳-۲- آنالیز طیف‌سنجی (Uv-Vis)

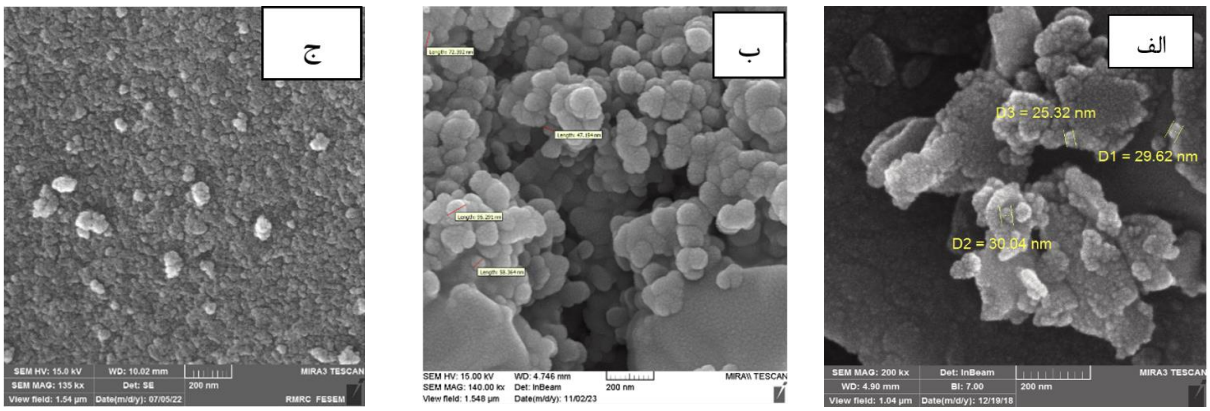
در شکل ۳-الف نمودار درصد تخریب محلول MB برای نمونه T400 تحت تابش نور مرئی را نشان می‌دهد. در شکل ۳-ب مشاهده می‌کنیم نمونه‌ی تیتانیای خالص در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بیش‌ترین درصد تخریب (۵۶/۳٪) را نسبت به بقیه‌ی نمونه‌ها دارد که علت آن را می‌توان به سطح ویژه بالاتر و حضور صددرصد فاز آناتاز نسبت داد که موجب فعال‌شدن آن در ناحیه‌ی نور مرئی (طول موج‌های بلندتر) می‌شود. با افزایش دمای کلسیناسیون از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، انرژی شکاف نواری نمونه‌ها از ۳/۳ eV به ۲/۸۸ eV کاهش یافته است.



شکل ۳: نمودار درصد تخریب محلول MB (الف) و درصد تخریب نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی

۳-۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نمونه‌های (T) کلسینه‌شده در دماهای ۴۰۰ و۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. اندازه‌ی ذرات به ترتیب ۳۰-۲۰ و ۱۰۰-۴۵ و ۸۰-۶۰ نانومتر است و شکل ذرات به‌صورت خوشه‌های کروی‌شکل می‌باشد.

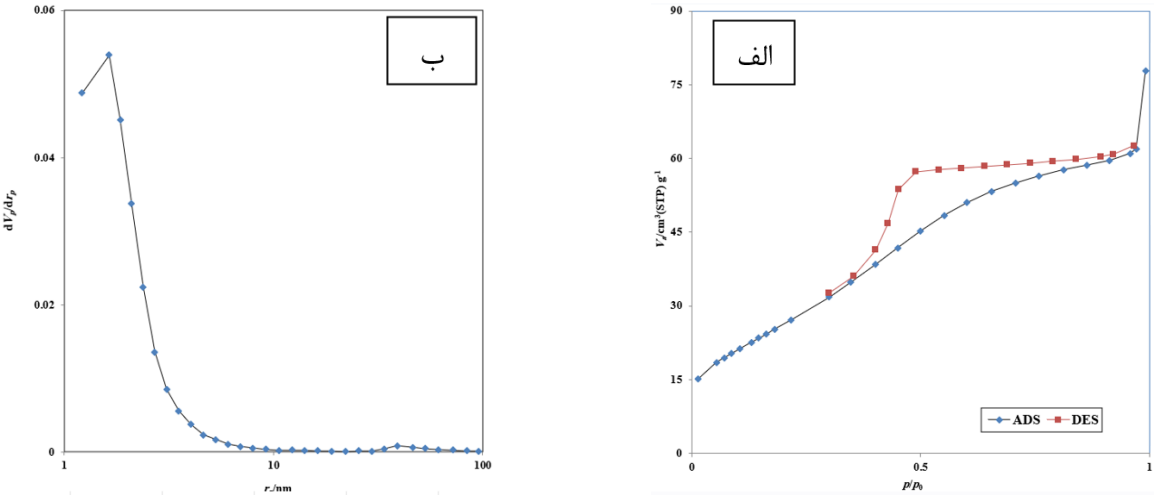


شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای نمونه‌های سنتزشده (T) کلسینه‌شده در دماهای (الف) ۴۰۰ و (ب) ۴۵۰ و (ج) ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد

۳-۴- آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه (BET)

سطح ویژه ذرات و قطر حفرات برای نمونه‌های T کلسینه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد (بالاترین درصد تخریب فتوکاتالیستی) در شکل ۵ مورد ارزیابی قرار گرفته شد. حلقه هیسترزیس در نمونه TiO_2 نشان‌دهنده حضور درصد بالاتری از حفرات مزومتخلخل

با اندازه ۵۰–۲ نانومتر و درصد کم‌تری حفرات ماکرومتخلخل است. قطر متوسط حفرات نانوذرات تیتانیای خالص برای این دما برابر ۱/۶۴ نانومتر می‌باشد. همچنین سطح ویژه (BET) برای نمونه‌ها مزومتخلخل در سه دمای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر با m^2/g ۱۳۱/۱۲، m^2/g ۱۲۳/۸۶ و m^2/g ۴۶/۳۲ است. با افزایش دما شاهد کاهش سطح ویژه ذرات هستیم.



شکل ۵: تصویر آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه برای نمونه کلسینه‌شده (T) در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد (الف: BET و ب: BJH)

۴– نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات تیتانیای خالص به روش سل–ژل سنتز شد. نمونه‌های خالص در سه دمای ۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند. نتایج آنالیز XRD حاکی از تشکیل دو فاز آناتاز و روتایل در دو دمای کلسینه‌شده می‌باشد. با افزایش دما درصد فاز روتایل در نمونه‌ها افزایش یافته است. نمونه‌ی تیتانیای خالص در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بیش‌ترین درصد تخریب (۵۶/۳) را نسبت به بقیه‌ی نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی داشته که علت آن را می‌توان به استحاله‌ی فازی آناتاز به روتایل نسبت داد و موجب فعال‌شدن آن در ناحیه‌ی نور مرئی (طول موج‌های بلندتر) شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به بهترین نمونه‌ای (T) کلسینه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد شامل ذراتی کروی با اندازه ذراتی ۳۰–۲۰ نانومتر است. کم‌ترین اندازه طول حفره با ۱/۶۴ نانومتر و بیش‌ترین سطح ویژه با m^2/g ۱۳۱/۱۲ هم با توجه به آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه برای نمونه کلسینه‌شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

مراجع

[۱]. م. مختاری‌مهر. م. شریعت. م. پاک‌شیر، "بررسی خاصیت فتوکاتالیستی لایه نازک V doped TiO_2 تهیه‌شده با روش سل–ژل." ص ۲۱–۲۶، ۱۳۹۳.

[2]. K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima. "TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2005.

[3]. M. S. H. N. R. G. N. S. and G. M. K. Nagaveni, "Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO_2 with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity K," pp. vol. 9, no. 20, pp. 2900–2907, 2004.

[۴]. م، رزاقیان‌پور، ن. کرگان، "تهیه لایه نازک تیتانیم دی‌اکسید رود اسلاید شیشه‌ای با روش غوطه‌وری و چرخشی "بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، ص ۱–۴، ۱۳۹۲.

[۵]. ا. حسینی یگانه، م، کزازی، ب، کوزه‌گر کالجی "سنتز نانوذرات اکسید تیتانیوم با قلع استفاده از روش سل–ژل و آسیاب مکانیکی." پنجمین کنفرانس تخصصی فناوری نانو در صنعت برق و انرژی، ص ۵، ۱۳۹۶.

[6]. E. Pipelzadeh, A. A. Babaiuo, M. Haghighi, M. V. Derakhshan, and A. K. Behnami, "Silver doping on TiO_2 nanoparticles using a sacrificial acid and its photocatalytic performance under medium pressure mercury UV lamp," Chem. Eng. J., vol, 155, no. 3, pp. 660-665, 2009.

[7]. D. Beydoun, R. Amal, G. low, and S. McEvoy, "Role of nanoparticles in photocatalysis," J. Nanoparticle Res., vol. 1, no. 4, pp. 439–458, 1999.

[8]. A. Ahmad, J. Thiel, and S. Ismat Shah, "Structural effects of niobium and silver doping on titanium dioxide nanoparticles," J. Phys. Conf. Ser., vol. 61, no. 1, pp. 11–15, 2007.

Effect of Calcination Temperature on Optical and Photocatalytic Properties of TiO_2 Mesoporous Nanoparticles

Mahsa Lalehgani, Behzad Koozegar Kaleji*

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

* bkaleji@gmail.com, b.kaleji@malayeru.ac.ir

Abstract: In this research, pure Titania nanoparticles (T) calcined at temperatures of 400, 450, and 500 degrees Celsius were synthesized by sol-gel method. In this experiment, titanium butoxide (TBT) was used as the raw material supplying titanium oxide, and ethanol was used as the solvent. Characterization of the synthesized materials was done by X-ray diffraction (XRD), spectrophotometric analysis (UV-Vis), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and specific surface measurement analysis (BET). The best photocatalytic conditions of the samples were related to the sample calcined at 400 degrees Celsius with a degradation percentage of 56.3. By increasing the calcination temperature from 400°C to 500°C, the band gap energy of the samples decreased from 3.3 eV to 2.88 eV. The field emission scanning electron microscope image of the sample calcined at 400 degrees Celsius showed the particle size of 45-100 nm.

Keywords: Titanium dioxide, Photocatalytic activity, Calcination temperature, Optical properties.