تأثیر عملیات حرارتی و اندازه ذره بر تغییرات فازی نانوذرات دیاکسید تیتانیوم

مهدی شایگانی مدد^{(*}، بابک ژاله^۲ و غزاله اشرفی^۳ ۱- کارشناس ارشد، گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا همدان ۲-استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا همدان ۳-دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز ۳.shaygani@basu.ac.ir (تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۷/۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۰۹/۳۰)

چکیدہ

در سالهای اخیر تحقیقات فراوانی درباره دیاکسید تیتانیوم و خصوصیات آن انجام شده که اکثر آنها به دلیل توانایی این ماده در حذف آلایندهها و استفاده آن در سطوح خود تمیزشونده و مبدلهای انرژی خورشیدی است. آناتاز و روتایل دو فاز بلوری اصلی دیاکسید تیتانیوم هستند. ساختار بلوری و خواص فیزیکی نانوذره دیاکسید تیتانیوم تحت عملیات حرارتی تغییر می کند. در این پژوهش اثر اندازه ذرات در انتقال فاز از آناتاز به روتایل تحت عملیات حرارتی بررسی و از دو پودر با میانگین اندازه دانههای ۳۰ نانومتر (A) و ۷۰ نانومتر (B) استفاده شده است. پودرها در دماهای ۴۰۰ – ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت در حضور هوا گرمادهی و به آرامی سرد شدند. مشخصه یابی پودرهای حاصل با میکروسکوپ الکترونی عبوری، تکنیک پراش اشعه ایکس و روش بت (BET) انجام شد. تغییر در اندازه و مورفولوژی دانهها با میکروسکوپ الکترونی عبوری مشاهده شد، همچنین اثر اندازه ذرات روی انتقال فاز آناتاز و روتایل با پراش اشعه ایکس بررسی گردید. انتقال فاز برای پودر A در مقایسه با پودر B در دمای پایین تری صورت گرفت که احتمالاً به واسطه تفاوت در ساز و کار رشد دانه ها برای پودر A و B است.

واژههای کلیدی:

تغييرات فاز، عمليات حرارتي، نانوذره دياكسيد تيتانيوم، اندازه دانهها.

۱ – مقدمه

دیاکسید تیتانیوم یک نیمه رسانا با خواص فوق العاده و از جمله پر کاربردترین اکسیدهای فلزی است که در چند دهه اخیر نانوذرات آن بسیار مورد توجه قرار گرفته و درساخت سلولهای خورشیدی، حس گرها و حذف آلاینده ها زیست محیطی کاربردهای صنعتی پیدا کرده است. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

دارای سه فاز بلوری آناتاز، روتایل و بروکیت است که فاز آناتاز و روتایل به دلیل خاصیت فوتوکاتالیستی اهمیت بیشتری دارند. شکستن پیوندهای مواد آلی تجزیهناپذیر و در نهایت تجزیه آنها به مواد به مراتب کم خطرتر، در اثر تابش نور خورشید و فرابنفش در نیمهرساناهایی از جمله اکسیدهای فلزی، عمل فوتوکاتالیستی گفته می شود. ساخت وسایل صنعتی تصفیه کننده

آب های آلوده و هوا، از جمله کاربردهای فوتو کاتالیستی نانوذرات دىاكسيد تيتانيوم مى باشد. تحقيقات بسيارى نشان دادهاند که عمل فوتو کاتالیستی در دیاکسید تیتانیوم تابعی از فاز بلوري و اندازه دانه هاست [1]. خاصیت فو تو کا تالیستی فاز آنا تاز بسیار بیشتر از فاز روتایل است. پدیده جالب این است که حضور فاز روتایل در مجاورت فاز آناتاز با نسبت چهار به یک باعث افزایش خاصیت فو تو کا تالیستی می شود. به عبارت دیگر ترکیب فاز آناتاز با فاز روتایل به نسبت چهار به یک دارای خاصیت فوتوكاتاليستي به مراتب بهتري در مقايسه با فاز آناتاز خالص است [٢]. عمل فوتو كاتاليستي در سطح دانهها اتفاق ميافتد بنابراین فاز بلوری سطح دانهها از اهمیت ویژهای برخوردار است. یکی از فرآیندهای اثرگذار بر ساختار بلوری و اندازه دانـه ها در مواد، عملیات حرارتی است. یکی از تکنیکدای عملیات حرارتی، یخت و گرمادهی مواد در دماهای بالاست. در اثر حرارت دادن، دانههای بلوری کوچک به دانههای بزرگتر تبدیل شده و امکان جوش خوردن دانهها و دگرگونی سـاختار بلـوری نیز وجود دارد. آهنگ افزایش و کاهش دما از عوامل مهم و تأثیر گذار بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد حرارت داده شده است. اگر آهنگ کاهش دما به اندازه کافی کوچک باشد زمان کافی برای منظم شدن بلورک ها و ایجاد ساختار بلوری برای مواد آنیل شده فراهم می شود. در طی مراحل عملیات حرارتی پدیده جالب انتقال فاز آناتاز به روتایل در نانوذرات دىاكسيد تيتانيوم روى مىدهد [٣]. همانطور كه قبلاً گفته شـد نسبت ترکیب فاز آناتاز با روتایل در فعالیت های فوتو کاتالیستی بسیار مهم است و عملیات حرارتی یکی از عوامل تعیین کننده این نسبت است. در ایـن تحقیـق دو پـودر دیاکـسید تیتانیوم بـا اندازه دانه های ۳۰ و ۷۰ نانومتر در محدوده دمایی ۴۰۰–۱۰۰۰ درجه سانتی گراد گرمادهی شد و تأثیر اندازه دانهها بر دمای دگرگونی فاز در نانوذرات دیاکسید تیتانیوم حرارت داده شده در مقیاس نانومتری بررسی گردید. با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس ساختار بلوری و نسبت فاز بلوری آناتاز به روتایل بررسی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری تغییر

اندازه دانهها با افزایش دما نشان داده شد. همچنین مساحت سطح ویـژه نـانوذرات در تمـامی دماهـا بـا اسـتفاده از دسـتگاه BET اندازه گیری و نتایج حاصل با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفت.

۲- روش تحقيق

در این پژوهش به منظور مشاهده تغییرات ساختار بلوری نانوذرات دیاکسید تیتانیوم در اثر گرمادهی از دو پودر نانو ذره با میانگین اندازه دانههای مختلف استفاده شد. پودر نانوذره دیاکسید تیتانیوم با میانگین اندازه ذرات ۳۰ نانومتر از شرکت دگوسای آلمان و پودر نانوذره دیاکسید تیتانیوم با میانگین اندازه ذرات ۲۰ نانومتر از شرکت نانومواد چین تهیه گردید. مقدار ۵ میلی گرم از هر دو پودر ۳۰ و ۲۰ نانویی، در شرایط یکسان در دماهای ۲۰۰۰–۲۰۰۰ درجه سانتی گراد با استفاده از کوره عملیات حرارتی الکتریکی Azar Furnaces F11-1250 ساخت ایران گرمادهی شدند.

تمامی نمونه از دمای آزمایشگاه در کوره قرار گرفته و تا دمای مورد نظر حرارت داده شدند. آهنگ افزایش دما تا دمای مورد نظر C/min[°] ۲۵ بوده و نمونه ها به مدت ۱۲۰ دقیقه در آن دما باقی مانده و سپس در زمان نسبتاً طولانی خنک شدند. آهنگ کاهش دما در به وجود آمدن ساختار بلوری یا شبه آمورف تأثیر گذار است. آهنگ کاهش دما برای تمامی نمونه های گرمادهی شده از دمای ۴۰۰- ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد C/min[°] ۱ بوده و کلیه مراحل گرمادهی و خنکسازی نمونه ها در داخل کوره انجام گرفته است.

دستگاه XRD استفاده شده در این پژوهش ساخت شرکت ItalStructure ایتالیا مدل ADP2000 میباشد. این دستگاه به یک بلور گرافیت مجهز است. منبع تولید اشعه ایکس CuKα و طول موج پرتو ایکس، ۱/۵۴۰۵ آنگستروم میباشد. الگوی پراش نمونه در محدوده 20، (۵۰–۲۰) با سرعت پیمایش (min) (۲°/min)

به منظور بررسی مورفولوژی دانهها از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips XL استفاده شد. مساحت سطح ویژه هر









شکل (۱): تـصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پـودر دی اکـسید تیتانیوم با اندازه ذرات ۳۰ نانومتر در دماهای: الـف) ۲°۴۰۰، ب) ۲°۶۰۰ ج) ۲۰۰۰ و د) ۲°۰۰۱.

نمونه گرمادهی شده توسط روش BET از ایزوترم جذب نیتروژن در دمای ۷۲ K و با دستگاه CHEMBET-3000 به دست آمده است.

> ۳- نتایج و بحث ۲-۱- ارزیابی ساختاری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نمونه ۳۰ نانومتری گرمادهی شده در شکل (۱) نشان داده شده است. همانگونه که از تصاویر مشخص است، نانوذرات در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد بدون اتصال و جوش خوردگی در کنار یکدیگر قرار گرفتهاند، اما تصاویر نانوذرات در دماهای ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد افزایش اندازه و تجمع ذرات در کنار یکدیگر را نشان میدهد. با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد اتصال و نشان میدهد. با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد اتصال و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر ۳۰ نانومتری تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر ۱۰۰ نانومتری گرمادهی شده در دماهای مختلف مشخص شد که افزایش دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به دلیل ذوب شدن سطح دانهها، اتصال دانهها به یکدیگر اتفاق میافتد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نمونه ۷۰ نانومتری در شکل (۲) نیز نشاندهنده افزایش اندازه نانوذرات و تجمع آنها با افزایش دما است.

در شکل (۲- ج) نحوه اتصال و جوش خوردن نانوذرات در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. از مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد برای هر دو نمونه مشخص شد که اتصالات و تجمع ذرات در پودر ۳۰ نانومتری بیشتر از پودر ۷۰ نانومتری است. علت این پدیده، ذوب سطحی بهتر ذرات پودر ۳۰ نانومتری نسبت به پودر ۲۰ نانومتری است. این برتری ذوب در سطح ذرات پودر ۳۰ نانومتری از اندازه کوچکتر آنها ناشی می شود.









شکل (۲): تـصاویر میکروسکوپ الکترونـی عبـوری پـودر دیاکـسید تیتانیوم با انـدازه ذرات ۷۰ نـانومتر در دماهـای: الـف) ۲°۴۰۰، ب) ۲°۶۰۰ ج) ۲۰۰۰ و د) ۲°۰۰۰.

۳-۲- بررسی تغییر ساختار بلوری نانوذرات

در آهنگ کاهش دمای یک درجه بر دقیقه، زمان کافی برای به وجود آمدن ساختار بلوری در پودرهای گرمادهی شده فراهم میشود، از این رو تمامی نمونههای گرمادهی شده ساختار بلوری دارند. این موضوع با استفاده از پراش اشعه ایکس برای نمونه ۳۰ نانومتری در شکل (۳) و برای نمونه ۷۰ نانومتری در شکل (۴) نشان داده شده است. از الگوی پراش اشعه ایکس، انتقال فاز در اثر حرارت دادن برای هر دو ماده ۳۰ و ۷۰ نانومتری مشاهده شد.

شکل (۳) نشاندهنده الگوی یراش اشعه ایکس مربوط به یودر نانوذره ۳۰ نانومتری است که شروع و پایان انتقال فاز به صورت قابل ملاحظه را از ۷۰۰–۸۰۰ درجه سانتی گراد نشان میدهد. تغییر فاز بلوری با کاهش شدت پیک مشخصه فاز آناتاز در زاویه ۲۵ درجه آغاز می شود همزمان با این کاهش شدت پیک آناتاز، پیک مشخصه فاز بلوری روتایل در زاویه ۲۷ درجه شروع به رشد کرده و این رشد با افزایش دمای گرمادهی ادامه پیدا می کند. همانطور که از الگوی پراش اشعه ایکس پودر ۷۰ نانومتري (شکل ۴) مشخص است، انتقال فاز به صورت جزئي از ۷۰۰ درجه سانتی گراد شروع و در ۸۰۰ درجه سانتی گراد رشد فاز روتایل در حضور فاز آناتاز ادامه مییابد. به طوری که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد هنوز مقداری از فاز آناتاز وجود داشته و پیک مشخصه آن در زاویه ۲۵ درجه مشاهده می شود. از مقایسه الگوی پراش دو نمونه مذکور مشخص شد که دگرگونی فاز در پودر ۷۰ نانومتری در مقایسه با پودر ۳۰ نانومتری در دمای بالاتری و با اختلاف دمایی در حدود ۱۰۰ درجه سانتي گراد از يودر ۳۰ نانومتري اتفاق افتاده است. با استفاده از رابطه های (۱) و (۲) می توان نسبت آناتاز و روتایل را در طی مراحل عملیات حرارتی برای یودر دی کسید تیتانیوم به دست آورد [۴ و ۵].

$$Rutile\% = \frac{1}{1 + 0.8(\frac{I_A}{I_R})} \times 100$$
 (1)





 Anatase% = $(1+1.26 \frac{I_R}{I_A})^{-1} \times 100$ (۲)

 در این روابط I_R شدت پیک (۱۰۱) برای آناتاز و I_R شدت پیک

 (۱۱۰) برای روتاییل است. همچنین با استفاده از رابطه (۳)



دماهای ۴۰۰–۱۰۰۰ درجهسانتی گراد.

۳-۳- اندازه گیری مساحت سطح ویژه نانوذرات

به طور کلی بررسی مساحت سطح ویژه در اجسام مختلف این اطلاعات را در اختیار ما قرار میدهد که یک ماده جامد چگونه با مواد دیگر واکنش میدهد، می سوزد و یا حل می شود. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخص شد که با افزایش دما اندازه دانه ها بزرگتر می شود. در اثر بزرگ شدن دانه ها مساحت سطح ویژه آنها کاهش می یابد [۴]. یکی از روش های اندازه گیری مساحت سطح ویژه استفاده از تکنیک BET

همچنین از اندازه دانهها طبق رابطه زیر نیز می توان مساحت سطح ویژه برای مواد پودری را به دست آورد:

(۴)

 $S = 6/\rho D$

که در آن ρ چگالی بر حسب گرم بر سانتی متر مکعب و D اندازه دانه ها بر حسب میکرومتر و S مساحت سطح ویژه بر حسب متر مربع بر گرم (m^2/g) است [1 و ρ]. چگالی برای نانوذره دی اکسید تیتانیوم د گوسای آلمان برابر fg/cm³ و برای پودر ۷۰ نانومتری fy/cm³ است. مساحت سطح ویژه از دو روش BET و نتایج الگوی پراش اشعه ایکس در جدول (۱) برای هر دو نمونه ۳۰ و ۷۰ نانومتری گرمادهی شده در محدوده دمایی ۱۰۰۰–۱۰۰۰ درجه سانتی گراد آورده شده است. برای هر دو نمونه با افزایش اندازه دانه ها در اثر افزایش دما، مساحت سطح ویژه کاهش می یابد.



شکل (۶): تغییرات اندازه دانهها در فاز آناتاز برای پودر ۳۰ و ۷۰ نانومتری در دماهای ۴۰۰–۱۰۰۰ درجهسانتی گراد.

شکل (۴) تغییرات اندازه دانه های آناتاز در هر دو نمونه با دما را نشان میدهد. بر اساس رابطه شرر و اطلاعات به دست آمده از الگوی یراش اشعه ایکس دانههای فاز آناتاز نیز همانند فاز روتایل با افزایش گرما شروع به بزرگتر شدن می کنند اما همزمان با رشد دانهها در فاز آناتاز دگرگونی ساختار هم اتفاق می افتد و در نتیجه آن درصد وزنی دانههای آناتاز با افزایش دما کاهش می یابد. در پودر ۳۰ نانومتری با افزایش دما به ۷۰۰ درجه سانتی گراد، دانههای بزرگتر با حفظ ساختار کریستالی آناتاز شروع به رشد می کنند اما دانههای کوچکتر همزمان تغییر فاز هم میدهند. با افزایش دما به ۸۰۰ درجه سانتی گراد دانههای بزرگتر نیز تغییر فاز می دهند به همین دلیل در دمای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد درصد وزنی نانوذرات فاز آناتاز به صفر رسیده و دانه آناتازی وجود ندارند. برای پودر ۷۰ نانومتری نیز وضعیت مشابه است با این تفاوت که در دمای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتی گراد درصد وزنی نانوذرات فاز آناتاز به صفر میرسد و از این جهت دانههای آناتاز در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد حضور ندارند. شکل (۷) مقایسهای از افزایش اندازه دانههای روتایل برای یودر ۳۰ و ۷۰ نانومتري در دماهاي ۴۰۰–۱۰۰۰ درجه سانتي گراد است. همانطور که از شکل (۷) مشخص است افزایش دما موجب افزایش اندازه دانهها روتایل در هر دو نمونه شده است اما نرخ رشد دانهها در پودر ۳۰ نانومتری بیشتر از پودر ۷۰ نانومتری است.

دما	پودر نانوذره با میانگین اندازه ۳۰ نانومتر		پودر نانوذره با میانگین اندازه ۷۰ نانومتر	
	مساحت سطح ویژه از BET	مساحت سطح ویژه از XRD	مساحت سطح ویژه از BET	مساحت سطح ویژه از XRD
4	۵۱	۴۷	۲۵	۲۲
۵۰۰	۴٩	۴۵	۲۵	۲۲
۶	F F	٣٧	46	۲۲
v	٣۴	٣١	۲۴	* 1
٨	٣٢	24	۲۲	۲.
٩٠٠	۲۸	۲۵	yq	۱۸
1	۲۵	۲۳	11	18

جدول (۱): نحوه تغییر مساحت سطح ویژه پودر دیاکسید تیتانیوم ۳۰ و ۲۰ نانومتری با گرمادهی در محدوده ۴۰۰–۱۰۰۰ درجه سانتی گراد.

مهم، نشاندهنده مطابقت بین نتایج به دست آمده از الگوی پراش اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری است. همچنین مشاهده شد که با بزرگتر شدن دانهها، مساحت سطح ویژه دانهها در هر دو نمونه کاهش مییابد.

٥- مراجع

- T. Docters, J. M., Chovelon and J. M. Herrmann, "Syntheses of TiO₂ Photocatalysts by the Molten Salts Method Application to the Photocatalytic Degradation of Prosulfuron", Applied Catalysis B: Environmenta, Vol. 150, pp. 219-226, 2004.
- [2] N. IBowering, G. S. Walker and P. G. Harrison, "Photocatalytic Decomposition and Reduction Reactions of Nitric Oxide Over Degussa P25", Applied Catalysis B: Environmenta, Vol. 162, pp. 208-216, 2006.
- [3] K. A. Farrell, "Synthesis Effects on Grain Size and Phase Content in the Anatase-Rutile TiO₂ System", M. S. Thesis Faculty of the Worcester Polytechnic Institute, 2001.
- [4] J. Zhang, M. Li, Z. Feng and J. Chen, "UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂ Phase Transformation at the Surface and in the Bulk", Phys. Chem. B, Vol. 110, pp. 927-935, 2006.
- [5] X. F. Yu, N. Z. Wu, Y. C. Xie and Y. Q. Tang, "The Monolayer Dispersion of V₂O₅ and its Influence on the Anatase-Rutile Transformation", Materials Science Letters, Vol. 20, pp. 319-321, 2001.
- [6] K. Porkodi, S. D. Arokiamary, "Synthesis and Spectroscopic Characterization of Nanostructured Anatase Titania: A photocatalyst", Materials Characterization Vol. 58, pp. 495-503, 2007.
- [7] K. R. Zhu, M. S. Zhang and J. M. Hong, "Size Effect on Phase Transition Sequence of TiO₂ Nanocrystal", Materials Science and Engineering A, Vol. 403, pp. 87-93, 2005.

از آنجا که مساحت سطح ویژه برای نانوذرات فاز روتایل از الگوی پراش اشعه ایکس به دست آمده است و نتایج BET مربوط به هر دو ساختار بلوری آناتاز و روتایل است، در دماهای ۱۰۰۰–۰۰۸ درجه سانتی گراد اختلاف ناچیزی دیده میشود اما برای نمونههای پخت شده در دمای ۰۰۰–۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به دلیل اینکه تنها فاز بلوری روتایل در نمونهها باقی مانده است، مطابقت خوبی بین مساحت سطح ویژه به دست آمده از نتایج الگوی پراش اشعه ایکس و تکنیک BET وجود دارد.

٤-نتيجه گيري

تحت عملیات حرارتی در ۴۰۰–۱۰۰۰ درجهسانتی گراد پدیده جالب دگرگونی و انتقال فاز بلوری از آناتاز به روتایل در نانوذرات دیاکسید تیتانیوم، روی میدهد. در این پژوهش مشاهده شد که دمای انتقال فاز در مقیاس نانومتری، رابطه مستقیم با اندازه دانهها دارد. انتقال فاز برای پودر دیاکسید تیتانیوم با اندازه دانههای ۳۰ نانومتر در دمای ۲۰۰–۸۰۰ درجه سانتی گراد و برای پودر مشابه با دانههای ۷۰ نانومتر در دمای اندازه دانهها در هر دو نمونه اندازه دانهها در هر دو نمونه

بزرگتر می شود. میزان رشد، تجمع و اتصال دانه ها در نمونه ۳۰ نانومتری در مقایسه با نمونه ۷۰ نانومتری بیشتر است. این نتیجه