

بررسی تاثیر دما در تهیه دی اکسید تیتانیوم نانومیله روتایل به روش هیدروترمال جهت کاربردهای فوتوکاتالیستی

علی بقایی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، حسن سامعی^۳، رضا سلیمی^۴

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشجوی دکتری، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴

۳- دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴

۴- استاد پژوهشگر، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸

چکیده

با توجه به اهمیت استفاده از نانوساختارهای آرایش یافته تک بعدی از لحاظ انتقال بهتر الکترون، در این پژوهش تلاش شد تا عامل مهم و تاثیرگذار دما در راستای تهیه نانومیله‌های دی اکسید تیتانیوم روتایل به روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گیرد. تهیه نانوساختارها در سه سطح دمایی ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی UV-Vis نشان داد با افزایش دما، میزان بلورینگی و اندازه بلورک‌ها افزایش یافته و همچنین طول و تا حدی قطر نانومیله‌ها نیز با افزایش دما افزایش می‌یابد بدین صورت که طول نانومیله تهیه شده در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد در حدود ۵۰۰ نانومتر بوده و این مقدار برای نانومیله‌های تهیه شده در دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد به ۱٫۷ میکرون می‌رسد. طبق نتایج واکنش تخریب با متیلن آبی، با افزایش طول نانومیله‌ها، میزان فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد اما عملکرد نانومیله‌ها کاهش می‌یابد. همچنین نمودارهای جذب در طول موج‌های مختلف حاکی از آن است که نانومیله‌ها تنها در ناحیه UV دارای جذب بوده و با افزایش طول موج جذب همه نمونه‌ها کاهش خواهد یافت و شکاف انرژی نمونه‌های به دست آمده در هر سه سطح دمایی، نزدیک به ۳ eV می‌باشد. با در نظر گرفتن مشخصه‌های فوتوکاتالیستی و فوتوفیزیکی بهترین دما جهت رسیدن به نانومیله‌هایی با عملکرد بالا، ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. واژه‌های کلیدی: نانوساختار، دی اکسید تیتانیوم، هیدروترمال، فوتوکاتالیست، نانومیله.

Effect of Temperature in Hydrothermally Rutile TiO₂ Nanorod Synthesis for Photocatalytic applications

A. Baghaei, A. A. Sabbagh Alvani*, H. Sameie, R. Salimi

Color and Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

Received: 14-11-2017

Accepted: 04-03-2018

Available online: 17-02-2019

Abstract

In this article, role of temperature in rutile TiO₂ nanorod synthesis by hydrothermal method was investigated due to one-dimensional oriented nanostructures application importance. Synthesis was studied at three level of temperatures such as 125, 150 and 175 °C. The result of XRD, SEM and UV-Visible tests showed that crystallinity and crystallite size would increase in order to increment temperature, furthermore, the length and partly diameter of nanorods would enhance when temperature increased. Indeed, the length of nanorod at 125 °C was about 0.5 microns, however, at 175 °C was 1.7 microns. Moreover, photocatalytic activity of nanorods by measurement the degradation of methylene blue would increase but the efficiency would decrease when the temperature enhanced. Absorption diagram at different wavelengths demonstrated that the synthesized TiO₂ nanorods had no absorption in UV region and also absorption decreased at higher wavelengths. The band gap for all samples were near 3 eV. The optimum temperature for reaching to best efficiency was 150 °C. J. Color Sci. Tech. 12(2019), 251-259©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Nanostructures, Titanium dioxide, Hydrothermal, Photocatalyst, Nanorod.

*Corresponding author: sabbagh_alvani@aut.ac.ir

۱- مقدمه

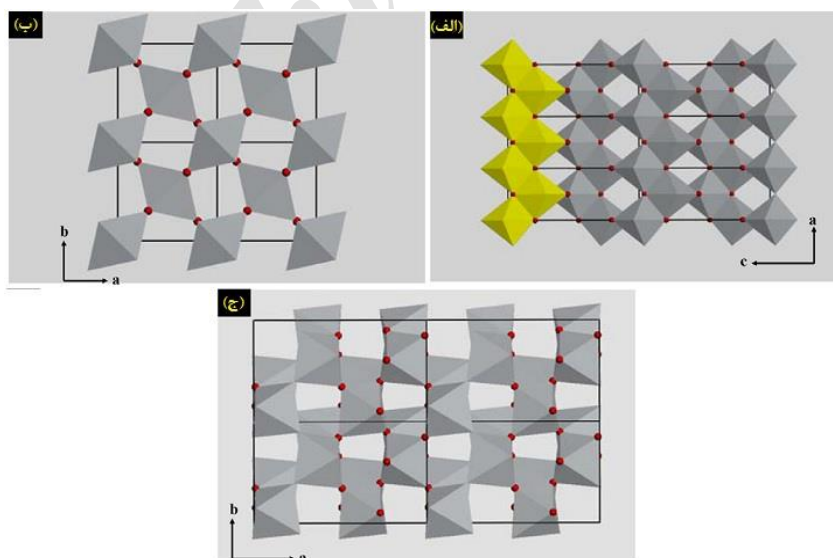
نانوساختارهای آرایش یافته در جهت عمودی (۱ بعدی) مانند نانوسیم [۸]، نانولوله [۹] و نانو فیبر [۱۰] به دلیل ساختار کشیده در یک جهت و به وسیله کاهش تماس داخل بلوری^۱ و نیز ایجاد یک راه مستقیم برای هدایت الکترون‌ها باعث افزایش انتقال و جمع‌آوری الکترون و حفرات می‌شوند و کم شدن مراکز باز ترکیب و بهبود بارگیری^{۱۱} حساس‌کننده در آنها اتفاق می‌افتد [۱۳-۱۱].

با توجه به برتری نانوساختارهای تک‌بعدی و آرایش یافته در جهت عمودی نسبت به مزو متخلخل، سعی شد تا نانومیله‌هایی از دی اکسید تیتانیم روتایل با هدف ایجاد یک لایه فوتوآند با فعالیت فوتوکاتالیستی و عملکرد مناسب، تهیه شود. با هدف استفاده از این نانوساختار در لایه فوتوآند سلول‌های فوتوولتاییکی، در تحقیقات و بررسی‌های به عمل آمده، تاثیر مهم دما در تهیه نانومیله به روش هیدروترمال کم‌تر مورد توجه قرار گرفته بود، لذا بر آن شدیم تا اهمیت این عامل تاثیرگذار را در جهت دستیابی به نانومیله دی اکسید تیتانیم با ویژگی‌های ساختاری، عملکرد و خواص نوری مناسب بررسی نماییم.

دی‌اکسید تیتانیم یکی از مهم‌ترین نیمه‌هادی‌ها با شکاف انرژی پهن می‌باشد که به دلیل کاربرد آن در فوتوکاتالیست‌ها^۱، حسگرهای گازی^۲ و سلول‌های فوتوولتروشمیایی^۳ بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. فوتوآند های TiO_2 به دلیل خواص فوتوالکتریک ویژه‌ای که دارند، در سلول‌های فوتوولتاییکی به‌عنوان پذیرنده و لایه انتقال الکترون استفاده می‌شوند [۱]. TiO_2 هم‌چنین دارای پایداری شیمیایی و نوری بالا، غیرسمی و مقاوم در برابر خوردگی می‌باشد. TiO_2 دارای سه فاز مختلف آناتاز^۴، روتایل^۵ و بروکیت^۶ می‌باشد (شکل ۱) که در این میان فازهای آناتاز و روتایل در فرآیندهای فوتوولتاییکی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روتایل از نظر ترمودینامیکی پایدارترین حالت TiO_2 بوده و به دلیل ضریب شکست و توانایی پراکنش بالا، بیشترین تولید تجاری را داشته و قابل استفاده به عنوان رنگدانه سفید می‌باشد. آناتاز اگرچه که از نظر ترمودینامیکی پایداری کمتری نسبت به روتایل دارد اما فعالیت نوری آن بسیار بیشتر است [۴-۲]. شکاف انرژی نانوساختارهای TiO_2 با فاز آناتاز برابر 3.2 eV و برای روتایل برابر 3 eV می‌باشد [۵].

تهیه نانوساختارهای TiO_2 برای بهبود عملکرد مناسب سلول، امری مهم است، فیلم مزو متخلخل TiO_2 نسبت به فیلم مسطح^۷، سطح بیشتری را برای جذب حساس‌کننده فراهم می‌کند و این امر سبب بهبود برداشت نور و انتقال بهتر الکترون و در نتیجه بهبود جریان نوری^۸ می‌شود، نتیجه‌ای که در سال ۱۹۹۱ موفقیت بزرگی برای سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به مواد رنگزا بود [۷].

- 1- Photocatalysts
- 2- Gas sensors
- 3- Photoelectrochemical cells
- 4- Anatase
- 5- Rutile
- 6- Brookite
- 7- Planar film
- 8- Photocurrent
- 9- Nanofiber
- 10- Intercrystalline contact
- 11- Loading



شکل ۱: ساختار بلوری فازهای مختلف TiO_2 (الف) آناتاز، (ب) روتایل و (ج) بروکیت [۶].

۲- بخش تجربی

جهت تهیه دی اکسید تیتانیم نانومیله، ابتدا ۳۰ میلی لیتر آب DI را با ۳۰ میلی لیتر HCl (مرک، ۳۷٪) مخلوط کرده (pH در حدود ۲ الی ۳) و به مدت ۱۰ دقیقه به صورت مغناطیسی هم زده می شوند. سپس ۱،۴ میلی لیتر ایزو پروپوکساید تیتانیم (TTiP, Ti(OC₃H₇)₄)، به آن افزوده و به مدت ۵ دقیقه هم زده می شوند تا محلول شفاف با pH برابر با ۴،۵، به دست آید. FTO با زاویه ۴۵° داخل اتوکلاو (دارای حجم ۱۰۰ میلی لیتر) با پوشش تفلنی قرار داده می شود و ۵ ساعت داخل آون و تحت سه دمای ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سانتی گراد قرار می گیرد تا ضخامت مناسبی از نانومیله شکل بگیرد [۹].

سپس از مقایسه نتایج حاصل از آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی UV-Vis و میزان فعالیت فوتوکاتالیستی، نمونه بهینه در دمای مناسب، تعیین شد. FTO نیز قبل از قرارگیری درون اتوکلاو، به کمک استن و اتانل شستشو داده و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در داخل آون خشک شده اند.

فعالیت فوتوکاتالیستی به کمک یک جعبه نوری با لامپ UV (۱۵W، حداکثر طول موج برابر ۲۵۴ نانومتر، Osaka) اندازه گیری می شود. آزمایشها داخل یک سل از جنس کوارتز که با محلول ۵ ppm متیلن آبی^۱ پر شده بود، انجام می شود. نمونه ها داخل سل غوطه ور شده و فاصله میان منبع نوری و نمونه در حدود ۲ cm می باشد. در ابتدا نمونه ها داخل محلول در تاریکی به مدت ۴۵ دقیقه نگه داشته می شود تا به تعادل جذب/وا جذب برسد. سپس لامپ UV برای شروع فرآیند تخریب روشن می شود. واکنشها در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام می شود. تغییرات غلظت متیلن آبی به وسیله جذب محلول در ۶۶۵ nm و با استفاده از دستگاه طیفسنج UV-Vis اندازه گیری می شود. غلظت متیلن آبی از روی منحنی استاندارد

جذب برحسب غلظت محاسبه می شود. بازده تخریب به وسیله رابطه ۱ محاسبه می شود که در آن C_t برابر غلظت ماده رنگزا در زمان t و C₀ بیانگر غلظت ماده رنگزا در زمان صفر می باشد.

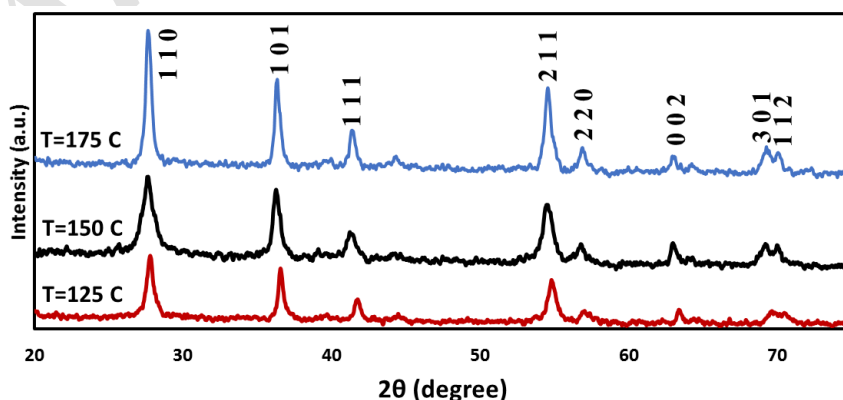
$$(1) \quad \text{درصد بازده تخریب} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی و اطمینان از تشکیل فاز مورد نظر، نمونه های ساخته شده در دماهای ذکر شده شامل ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ °C تحت آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) قرار گرفتند. شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس را برای نانومیله های دی اکسید تیتانیم روتایل تهیه شده در دماهای مختلف نشان می دهد که می تواند معیار خوبی برای مقایسه وضعیت فازی و بلوری آنها در اثر تغییر دمای سنتز باشد.

همان طور که در شکل ۲ مشخص است، شدت ضعیف پیکها برای نمونه تهیه شده در دمای ۱۲۵ درجه سانتی گراد نشان دهنده پایین بودن میزان بلورینگی نمونه بدست آمده در این دما می باشد. با دقت بیشتر در الگوی پراش این نمونه ها همان طور که انتظار می رفت میزان بلورینگی نانومیله ها با انجام عملیات سنتز در دمای بالاتر افزایش می یابد. با توجه به تطابق الگوی نمونه های تهیه شده در دماهای ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سانتی گراد با کارت استاندارد از مجموعه اطلاعات JCPDS به شماره ۰۱-۰۸۷-۰۷۱۰، تشکیل ساختار بلوری دی اکسید تیتانیم روتایل تأیید می گردد. به علاوه، نکته بسیار حائز اهمیت این است که هیچ گونه پیک اضافی که مربوط به ناخالصی یا فازهای دیگر دی اکسید تیتانیم باشد در نتایج آزمون موجود نیست و حتی پیکها انحرافی به چپ یا راست نداشته اند که این امر، عدم وجود تنش در هنگام سنتز را نشان می دهد.

1- Methylene blue



شکل ۲: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده در دماهای مختلف.

متعاقباً سطح ویژه آنها، سطح انرژی بالاتری را به همراه خواهد داشت که این مسئله موجب می‌شود تا ذرات کوچک‌تر ترجیح دهند جهت رسیدن به پایداری ترمودینامیکی بیشتر، ذرات بزرگ‌تری را شکل دهند [۱۶، ۱۵]. در نتیجه مشاهدات بدست آمده از تخمین اندازه بلورک‌ها و از ارتباط مستقیم آن با افزایش دما، به کمک پدیده استوالد رایپنینگ قابل توجیه می‌باشد.

از طرف دیگر، یون Cl^- در محلول هیدروترمال از رشد دی‌اکسید تیتانیم روتایل در صفحه (۱۰۱) جلوگیری می‌کند در حالی که رشد در جهت (۱۱۰) را ممکن می‌سازد [۱۷].

جهت بررسی ریزساختار نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در مرحله رشد گرمایی ۵ ساعت در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد، هسته‌های دی‌اکسید تیتانیم بر روی زیرآیند شیشه‌ای تشکیل شده و با قرارگیری ذرات دیگر بر روی آنها، ستون‌های نانو منفرد و گروهی شروع به رشد کردند (شکل ۳ الف). با افزایش دمای رشد به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، ستون‌های نانو بیشتری روی لام شیشه‌ای نشست و ستون‌های نانو دسته‌ای بزرگ‌تر شدند (شکل ۳ ب). ستون‌های نانو دسته‌ای با افزایش دمای سنتز و در واقع رشد و رسیدن به دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد، به بزرگ‌تر شدن و افزایش طول ادامه می‌دهند و نانومیله‌های فشرده تشکیل شده با بعضی از ستون‌های نانو منفرد برخورد می‌کنند (شکل ۳ ج). بنابراین، نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم را می‌توان ستون‌های پلیمری بلوری با ستون‌های نانو بلوری منفرد محوری به عنوان بلوک‌های سازنده توصیف کرد [۱۸]. هم‌چنین همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دما تاثیر کمتری در ایجاد نانومیله‌های جدید داشته و سبب افزایش طول نانومیله‌های ایجاد شده، می‌گردد. به عبارت دیگر، افزایش دما نرخ هسته‌گذاری را کمتر و نرخ رشد را افزایش داده است و بر همین اساس، طول نانومیله‌ها با افزایش دما، افزایش می‌یابد.

- 1- Full width at half maximum
2- Ostwald ripening phenomenon

شدت نسبتاً بالای پیک‌های پراش در نمونه تهیه شده در دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد حاکی از بلورینگی مناسب برای این نمونه است. از طرفی دیگر انتظار می‌رود که با افزایش شدت پیک‌های اصلی (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱)، خلوص فازی افزایش یابد و با افزایش خلوص فازی مورد نظر، خواص نوری و الکترونیکی نانومیله‌های تهیه شده بهبود یابد که این مسئله با توجه به آزمون‌های بعدی و اصلی پروژه قابل بررسی است. با استفاده از الگوهای به‌دست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس و رابطه ۲ که تحت عنوان رابطه دبای-شرر شناخته می‌شود، سعی شد تا اندازه بلورک‌ها تخمین زده شود. اندازه بلورک‌ها (D_{hkl}) از طریق محاسبه‌ی پهنای پیک در نصف شدت بیشینه^۱ (FWHM) صفحه بلوری (۱۱۰) محاسبه شد.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در این رابطه، k ثابت رابطه و معادل با 0.89 ، λ طول موج پرتو مونوکروماتیک پرتو ایکس برای لامپ مس (0.15406 نانومتر)، θ زاویه پراش و β نیز پهنای پیک در نصف شدت بیشینه در مقیاس رادیان است [۱۵، ۱۴]. اندازه بلورک‌های (D_{hkl}) تهیه شده در دماهای مختلف در جدول ۱ قابل مشاهده بوده که در نتیجه می‌توان تاثیر افزایش دما بر افزایش اندازه بلورک‌ها را مشاهده کرد که با توجه به موارد قبلی ذکر شده، قابل توجیه می‌باشد.

دما به عنوان یکی از عوامل اصلی در پدیده استوالد رایپنینگ^۲ مطرح می‌باشد که می‌تواند اندازه ذرات را تحت تأثیر مستقیم خود قرار دهد. مطابق با این پدیده، با افزایش دما و تأمین شدن انرژی، تعداد زیادی از ذرات کوچک‌تر، جهت رسیدن به پایداری بیشتر تمایل پیدا می‌کنند تا ذرات بزرگ‌تر را شکل دهند. در حقیقت در این شرایط ذرات کوچک‌تر نقش تأمین‌کننده را برای رشد ذرات بزرگ‌تر بازی می‌کنند. اگرچه تمایل برای تشکیل ذرات کوچک‌تر از لحاظ سینتیکی بیشتر است، لیکن ذرات بزرگ‌تر از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر می‌باشند. بنابراین افزایش دما اگرچه ممکن است تشکیل ذرات جدید را تسریع کند اما بیشتر شدن تعداد ذرات و

جدول ۱: اندازه بلورک حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس برای نانومیله‌ها در دماهای مختلف.

اندازه بلورک (nm)	دما (°C)
۲۱	۱۲۵
۳۲	۱۵۰
۳۵	۱۷۵



شکل ۳: شمایی از رشد نانومیله‌ها در دمای (الف) ۱۲۵، (ب) ۱۵۰ و (ج) ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد [۱۸].

بازده دستگاه خواهد شد. از طرف دیگر، سرعت هسته‌گذاری بالاتر، منجر به طول‌تر شدن نانومیله و افزایش ضخامت فیلم می‌شود. قطر این نانومیله‌ها در حدود ۹۰ تا ۱۴۰ نانومتر بوده و طول آن‌ها به ۱/۷ میکرون می‌رسد این نشان می‌دهد که افزایش دما، بیشتر سبب افزایش طول شده و تأثیر کمتری بر روی قطر داشته است.

از طرف دیگر نیز، کوتاه بودن طول نانومیله‌ها که در سطح دمایی ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است (شکل ۵)، سبب شکل‌گیری ساختاری مسطح می‌شود زیرا نفوذ ماده جاذب و حامل حفره راحت‌تر صورت می‌گیرد. قطر نانومیله‌های تشکیل شده در این دما در حدود ۱۰۰ نانومتر بوده و طول آن‌ها کمتر از ۰٫۵ میکرون می‌باشد. در این دما، برخی از هسته‌های تشکیل شده هنوز به میله تبدیل نشده و به همان صورت هسته و یا شبه کره باقی مانده‌اند.

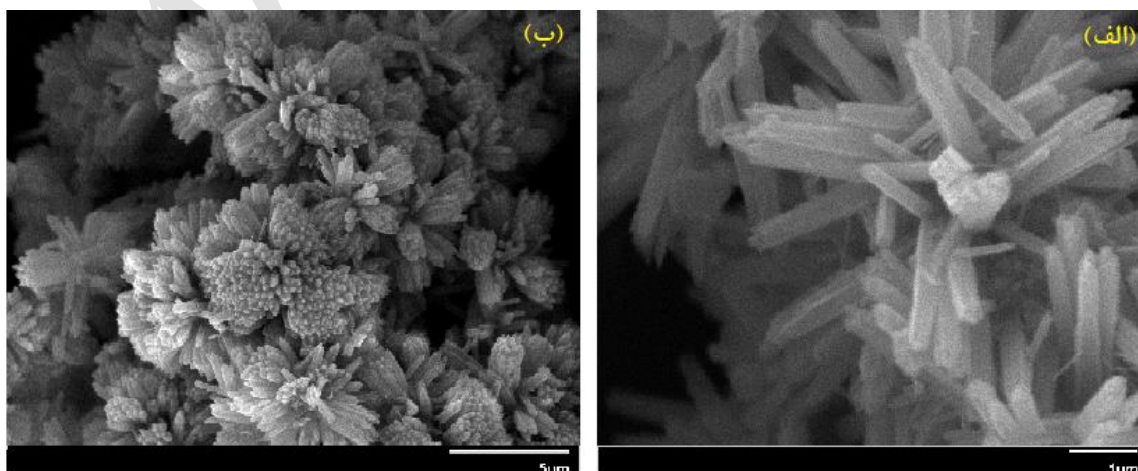
اما نانومیله‌های تشکیل شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۶)، دارای قطر ۱۰۰ نانومتر و طولی بین ۰٫۷۵ تا ۱ میکرون هستند. همان‌طور که از تصاویر SEM (شکل ۷) در دو حالت متفاوت بزرگنمایی مشخص است، سطح یکنواختی از نانومیله‌ها با آرایش‌یافتگی مناسب در جهت عمودی، در این دما روی سطح زیرآیند تشکیل شده است. این احتمال وجود دارد که طول مناسب این نانومیله‌ها اختلالی در جذب و نفوذ ماده جاذب ایجاد نخواهد کرد.

1- Back contact

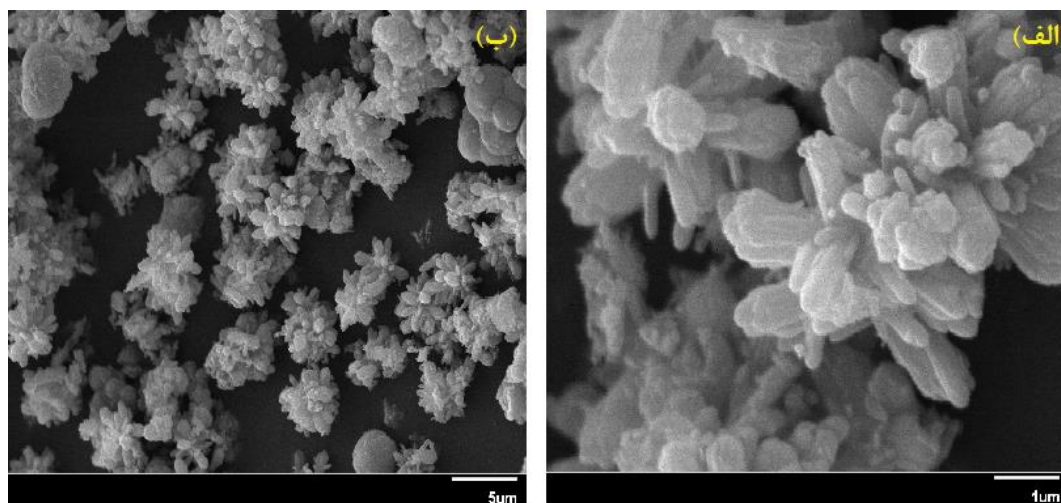
لذا با مطالعه ریزساختارها و مشاهدات به دست آمده از فرآیند رشد، رشد نانومیله‌های دی اکسید تیتانیم دارای واکنش‌هایی به صورت ۱ و ۲ است.



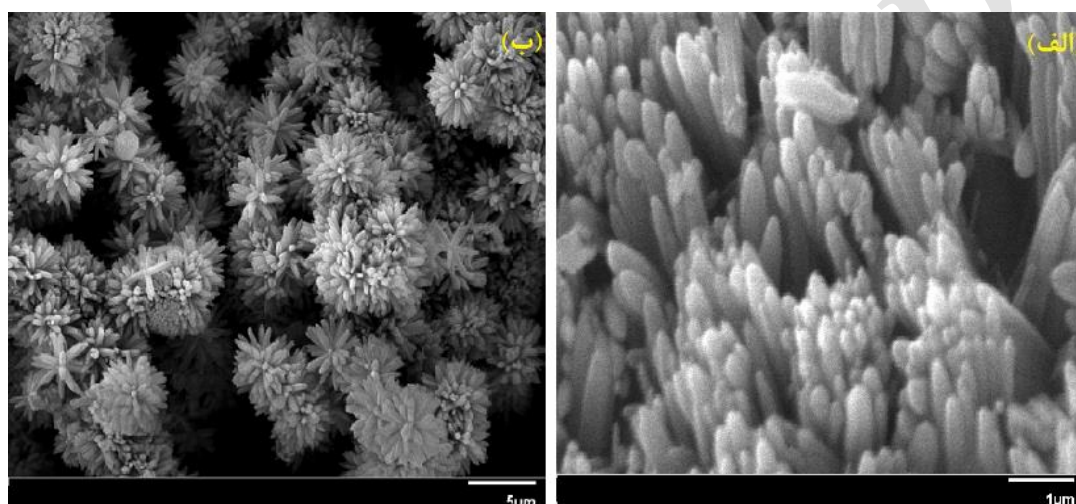
همان‌طور که در تصاویر SEM (شکل‌های ۴ الی ۷) نشان داده شده است، نانومیله‌های حاصل در ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد (شکل ۴)، قطر و طول بیشتری نسبت به نانومیله‌های حاصل در دو سطح دمایی دیگر دارند که این طول زیاد سبب کاهش تزریق الکترون به اتصال پشتی^۱ شده و با توجه به طول نفوذ الکترون در ماده جاذب نور (به عنوان مثال، برای ماده جاذب پروسکایت در حدود ۱ میکرون است) افزایش بازترکیب در سلول فوتوولتاییکی را شاهد خواهیم بود که منجر به کاهش جریان سلول، V_{oc} و در نتیجه بازده نهایی آن می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که با وجود اینکه به علت قطر و طول زیاد، امکان بارگیری ماده جاذب نور بر روی سطح نانومیله در این دما افزایش می‌یابد اما نفوذ ماده جاذب و ماده حامل حفره در منافذ بین نانومیله‌ها به سختی صورت می‌گیرد. زیاد بودن طول نانومیله‌های این سطح دمایی سبب افزایش راه‌های شانت شده و که این راه‌ها از طریق اشکالات موجود در ساخت این نانومیله‌ها ایجاد می‌شود. در واقع این راه‌ها، تله‌هایی است در مسیر حرکت الکترون و این امر سبب کاهش



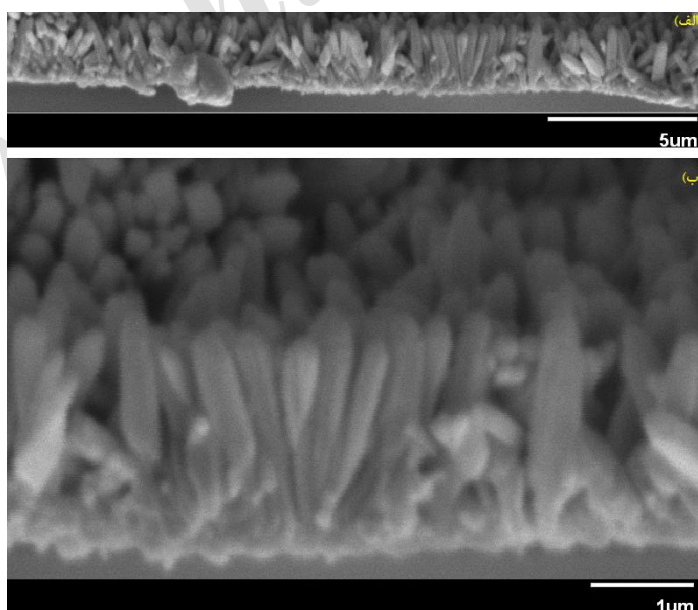
شکل ۴: تصاویر SEM مربوط به نمونه تهیه شده در دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد با بزرگنمایی (الف) ۱ میکرون و (ب) ۵ میکرون.



شکل ۵: تصاویر SEM مربوط به نمونه تهیه شده در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد با بزرگنمایی الف) ۱ میکرون و ب) ۵ میکرون.



شکل ۶: تصاویر SEM مربوط به نمونه تهیه شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با بزرگنمایی الف) ۱ میکرون و ب) ۵ میکرون.



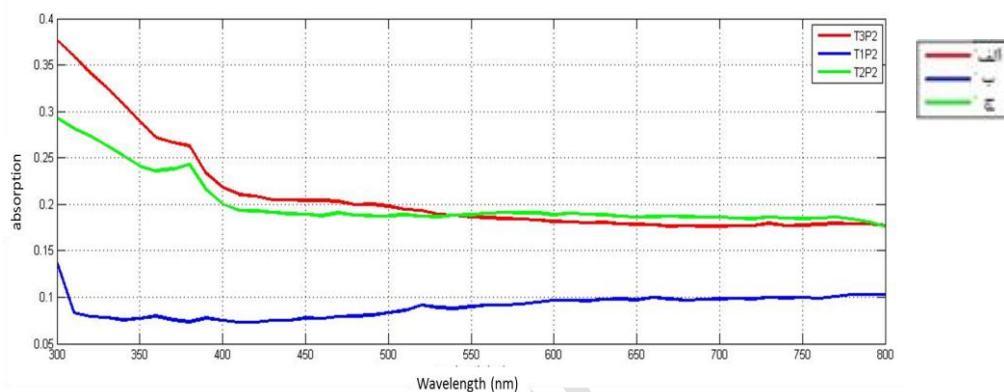
شکل ۷: تصاویر SEM از سطح مقطع مربوط به نمونه تهیه شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با بزرگنمایی الف) ۱ میکرون و ب) ۵ میکرون.

شده قادر به جذب در محدوده مرئی نبوده و تنها قادر به جذب در محدوده UV می باشد.

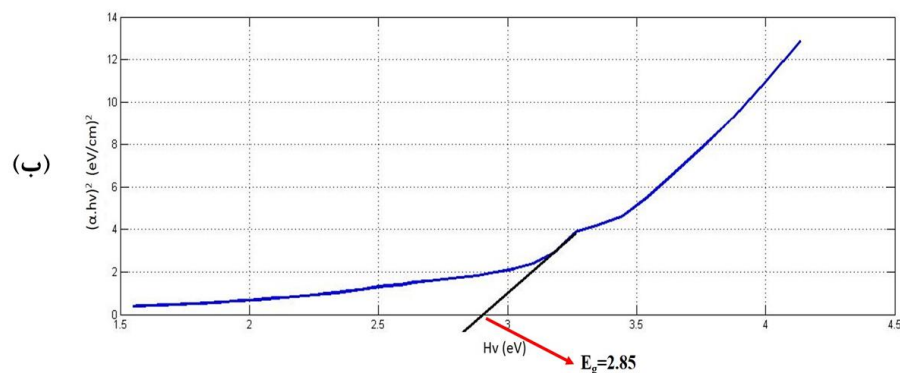
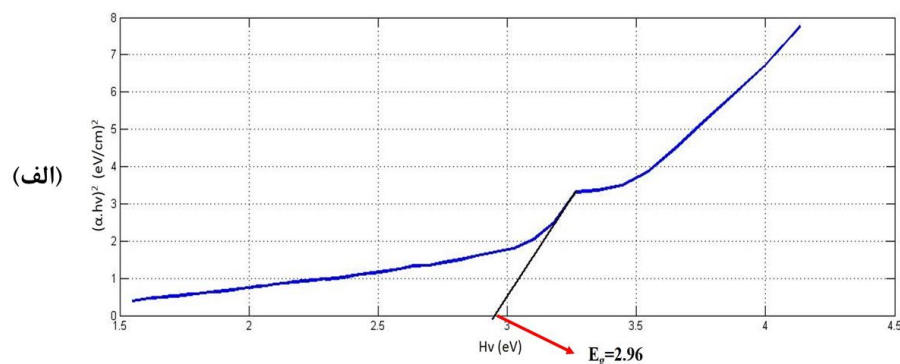
طیف جذب نمونه های تهیه شده نشان می دهد که با افزایش دمای سنتز، شدت جذب افزایش یافته است. همچنین با افزایش دمای سنتز و متعاقباً طول بیشتر نانومیله ها، لبه جذب به طول موج های پایین تر منتقل شده و در پی آن شکاف انرژی کاهش یافته است. با این وجود، رسم نمودارهای تاک مربوط به نمونه ها، بررسی دقیق تر شکاف انرژی را میسر می سازد. شکل ۹ نمایانگر نمودار تاک نمونه های مختلف است.

شکل ۸ طیف جذب در محدوده طول موج های ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، به کمک طیف سنجی UV-Vis را برای سه نمونه ی تهیه شده در دماهای مختلف نشان می دهد.

بر اساس الگوهای جذب، همه نمونه های تهیه شده در دماهای مختلف تقریباً منحنی جذب مشابهی دارند که این نتیجه ناشی از آن است که تمامی نمونه ها دارای ساختار بلوری TiO_2 روتایل می باشند. همان طور که از نمودارها مشخص است با افزایش طول موج میزان جذب نمونه ها کاهش یافته و به نوعی دی اکسید تیتانیم روتایل تهیه



شکل ۸: نمودار جذب در برابر طول موج، برای سه نمونه تهیه شده در دمای متفاوت (الف) ۱۷۵، (ب) ۱۲۵ و (ج) ۱۵۰ درجه سانتی گراد.



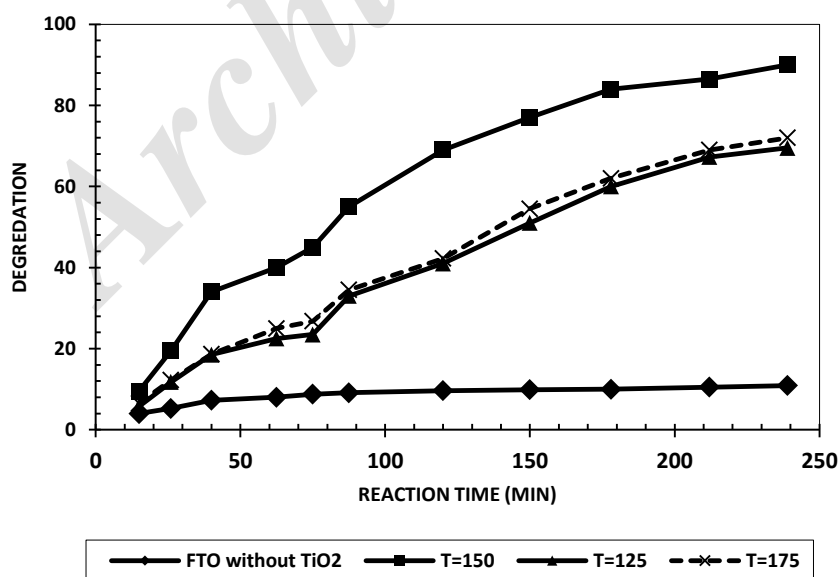
شکل ۹: نمودار تاک و شکاف انرژی نمونه های تهیه شده در دمای (الف) ۱۵۰ و (ب) ۱۷۵ درجه سانتی گراد.

دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد نسبت به دو نمونه دیگر را در پی داشته‌است.

فعالیت فوتوکاتالیستی نانومیله‌های تهیه شده در دماهای مختلف به کمک واکنش‌های تخریب متیلن آبی و به‌وسیله یک جعبه نوری با لامپ UV اندازه‌گیری می‌شود. شکل ۱۰ نتایج واکنش انجام شده تحت ۲۵۴ نانومتر با نمونه‌های نانومیله تهیه شده در سه دمای ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. بیشترین تخریب متیلن آبی (۰.۹۰) مربوط به نمونه تهیه شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بود که این امر را می‌توان ناشی از انتقال سریع‌تر و بهتر الکترون، ساختار یکنواخت و ارتفاع مناسب میله‌های تشکیل شده بر روی زیرآیند (FTO) دانست. افزایش فعالیت نوری با افزایش طول نانومیله که از ۱۲۵ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده بدلیل رشد بهتر نانومیله بوده اما افزایش دمای بیشتر که منجر به ایجاد نانومیله‌های طولی‌تر می‌شود، این فعالیت را کاهش داده زیرا نانومیله‌های طولی‌تر توانایی انتقال مؤثر الکترون را نداشته و حرکت الکترون از مسیر مربوطه، مدت زمان زیادی طول می‌کشد و با توجه به طول نفوذ الکترون و افزایش میزان بازترکیب الکترون-حفره در این نانومیله‌ها، کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی را ناشی می‌شود. لذا با مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی نانومیله‌ها می‌توان دریافت که دمای بهینه جهت تهیه نانومیله دی‌اکسید تیتانیوم روتایل با عملکرد نوری مناسب ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

1- Dislocation density

لازم به توضیح است که نمودار تاک مربوط به نمونه‌ی تهیه شده در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد، به‌سبب رفتار نوسانی و نویز زیاد در طیف جذب و عدم امکان بررسی دقیق در منحنی تاک، رسم نشده‌است؛ با این حال لبه‌ی جذب در طیف مربوط به این نمونه، نشان‌دهنده شکاف انرژی در محدوده ۳.۷ تا ۳.۹ الکترون‌ولت است. با توجه به شکل ۹ شکاف انرژی نمونه‌ی بدست آمده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۲.۹۶ الکترون‌ولت و بزرگ‌تر از شکاف انرژی نمونه‌ی تهیه شده در ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد با شکاف انرژی ۲.۸۵ الکترون‌ولت است؛ در حقیقت، افزایش دمای سنتز و متعاقباً افزایش طول نانومیله، منجر به کاهش شکاف انرژی نمونه‌ها شده‌است. در توجه این رویداد می‌توان به دو نکته اشاره کرد؛ نخست اینکه، افزایش دمای سنتز موجب افزایش ابعاد بلورک‌ها شده‌است (جدول ۱) و این امر عموماً کاهش کرنش و چگالی غیرجایگزیدگی^۱ را در پی دارد و نهایتاً سبب کاهش شکاف انرژی می‌شود. از سوی دیگر، تهیه نانومیله‌ها در دمای اندک باعث می‌شود درصدی از اتم‌های اضافه‌شونده، فاقد انرژی لازم جهت نظم‌یافتن در شبکه بلوری باشند. این امر با کاهش بلورینگی، افزایش نقص‌های شبکه و همچنین افزایش میزان فاز بی‌شکل همراه است [۱۹]. وقوع این رویداد چنانچه در طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نیز مشخص است، به‌خصوص جهت نمونه تهیه شده در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد اثرگذاری بیشتری داشته‌است و سبب کاهش شدت نسبی پیک‌های مربوط به شبکه بلوری شده‌است. از این روی، این افزایش نسبت فاز بی‌شکل به فاز بلوری، اختلاف بارز شکاف انرژی نمونه تهیه شده در



شکل ۱۰: میزان تخریب متیلن آبی توسط نانومیله‌های تهیه شده در دماهای مختلف.

۴- نتیجه گیری

درجه سانتی گراد به ۱,۷ میکرون رسید. مطابق نتایج واکنش تخریب با متیلن آبی، با افزایش طول نانومیله‌ها، میزان فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد ولی با افزایش طول نانومیله‌های به دست آمده در ۱۷۵ درجه سانتی گراد، میزان فعالیت و عملکرد نانومیله‌ها کاهش می‌یابد. نمودارهای جذب رسم شده در طول موج‌های مختلف حاکی از آن است که نانومیله‌ها تنها در ناحیه UV دارای جذب بوده و با افزایش طول موج جذب همه نمونه‌ها کاهش می‌یابد. شکاف انرژی تمامی نمونه‌های بدست آمده در هر سه سطح دمایی نزدیک به ۳ eV می‌باشد. لذا با اتکا به نتایج حاصل، دمای بهینه جهت دستیابی به نانومیله‌هایی با عملکرد فوتوکاتالیستی بالا، دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد می‌باشد.

هدف از انجام این پژوهش بهینه‌سازی شرایط تهیه نانو ساختارهای آرایش یافته ۱ بعدی قابل استفاده در لایه فوتوآند سلول‌های فوتوولتائیک بود. در این پژوهش تلاش شد تا دما جهت تهیه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم روتایل به روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گیرد. در این راستا، سه سطح دمایی ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد با افزایش دما، میزان بلورینگی و اندازه بلورک‌ها افزایش یافته و هم‌چنین طول و تا حدی قطر نانومیله‌ها نیز افزایش می‌یابد بدین صورت که طول نانومیله تهیه شده در ۱۲۵ درجه سانتی گراد در حدود ۵۰۰ نانومتر بوده و برای نانومیله‌های تهیه شده در دمای ۱۷۵

۵- مراجع

- X. Wei, J. Liu, Y. Z. Chua, J. Song, X. W. Liuet, Fabrication of O (dye)-terminated Anatase TiO₂ Nanosheets for Dye Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, 4(2011), 2054.
- R. Govindaraj, M. S. Pandian, P. Ramasamy, S. Mukhopadhyay, Sol-gel synthesized mesoporous anatase titanium dioxide nanoparticles for dye sensitized solar cell (DSSC) Applications. *Bull. Mater. Sci.*, 38 (2015), 291-296.
- م. قراگزلو، ی. گنج خانلو، تهیه پوشش‌های دی‌اکسید تیتانیم الاییده شده با آهن به روش پوشش‌دهی چرخشی پیش‌ماده پلیمری و بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری آنها تحت تابش نور مرئی. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. ۶(۱۳۹۱)، ۳۱۹-۳۱۳.
- Y. Xu, M. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Miner.*, 85(2000), 543-556.
- D. O. Scanlon, Charles W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. Richard, A. Catlow, M. J. Powell, Robert G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Mater.* 12(2013), 798-801.
- Y. Yu, D. Xu, Single-crystalline TiO₂ nanorods: highly active and easily recycled photocatalysts. *Appl. Catal. B.* 73(2007), 166-171.
- O. Regan, M. Grätzel, A Low-Cost, High-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *M. Nature (London)*, 353(1991), 737-740.
- Q. Jiang, X. Sheng, Y. Li, X. Feng, T. Xu, Rutile TiO₂ nanowires perovskite solar cells. *Royal Soc. Chem.* (2014), 1-3.
- A. Fakharuddin, F. Di Giacomo, A. L. Palma, F. Matteocci, I. Ahmed, S. Razza, A. D Epifanio, S. Licoccia, J. Ismail, A. Di Carlo, T. M. Brown, R. Jose, Vertical TiO₂ nanorods as a medium for durable and high efficiency perovskite solar modules. *ACS Nano*, 9 (2015), 8420-8429.
- S. Dharani, H. Kumar Mulmudi, N. Yantara, P. Thi Thu Trang, N. Gyu Park, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, N. Mathews, P. P. Boix, High efficiency electrospun tio₂ nanofiber based hybrid organic-inorganic perovskite solar cell. *Royal Soc. Chem. Nanoscale*, (2014), 1675-1679.
- S. S. Mali, C. Su Shim, H. Kyung Park, J. Heo, P. S. Patil, C. Kook Hong, Ultrathin atomic layer deposited tio₂ for surface passivation of hydrothermally grown 1D TiO₂ nanorod arrays for efficient solid state perovskite solar cells. *Chem. Mater.*, 27(2015), 1541-1551.
- S. H. Kang, S. H. Choi, M. S. Kang, J. Y. Kim, H. S. Kim, T. Hyeon, Y. E. Sung, Nanorod-based dye-sensitized solar cells with improved charge collection efficiency. *Adv. Mater.* 20(2008), 54-58.
- A. Kumar, K. Li, A. R. Madaria, C. Zhou. Sensitization of hydrothermally grown single crystalline TiO₂ nanowire array with cdses nanocrystals for photovoltaic applications. *Nano Res.* 4(2011), 1181-1190.
- R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley & Sons, 267, (2012).
- M. N. Rahaman, Ceramic processing, Wiley Online Library, (2006).
- J. D. Ng, B. Lorber, J. Witz, A. Théobald Dietrich, D. Kern, R. Giegé, The crystallization of biological macromolecules from precipitates: evidence for ostwald ripening. *J. Crystal Growth.* 168(1996), 50-62.
- Y. Li, M. Guo, M. Zhang, X. Wang, Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanorod arrays on glass substrates. *Mater. Res. Bull.* 44(2009), 1232-1237.
- H. Huang, L. Pan, C. Keat Lim, H. Gong, J. Guo, M. Siu Tse, O. Kiang Tan, Hydrothermal growth of TiO₂ nanorod arrays and in situ conversion to nanotube arrays for highly efficient quantum dot-sensitized solar cells. *Small*, 9(2013), 3153-3160.
- L. Meng, H. Chen, C. Li, M.P.dos Santos, Preparation and characterization of dye-sensitized TiO₂ nanorod solar cells. *Thin Solid Films.* 577(2015), 103-108.