

## بررسی دمای کلسینه‌شدن بر ویژگی ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی نانوذرات مزومتخلخل تیتانیا

مهتاب گرگانی<sup>۱</sup> و بهزاد کوزه‌گر کالجی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

۲. دانشیار و عضو هیات علمی دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۸، بازنگری: مهر ۱۳۹۸، پذیرش: آذر ۱۳۹۸

**چکیده:** در این پژوهش، نانوذرات مزومتخلخل تیتانیم دی‌اکسید به روش سل‌ژل تهیه شد. اثر دمای کلسینه‌شدن بر ویژگی ساختاری، فتوکاتالیستی و نوری نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. از تتراپوتیل اورتوتیتانات (TBT) به‌عنوان پیش ماده تیتانیم و از اتانول به‌عنوان حلال استفاده شد. از آزمون گرم‌وزن‌سنجی-تجزیه گرمایی تفاضلی (TG-DTA) برای انتخاب گستره مناسب دمایی کلسینه‌شدن، پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین فازها، روش جذب سطحی هم‌دمای برونر-امت-تلا (BET) برای بررسی سطح ویژه و تخلخل نانوذرات، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) برای بررسی ویژگی فتوکاتالیستی-نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای ریخت‌شناسی ذرات استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش دمای کلسینه‌شدن تا  $550^{\circ}\text{C}$ ، تبدیل فازی آاناتاز به روتایل انجام که حضور این دو فاز بلوری موجب بهبود ویژگی فتوکاتالیستی شد. کاف انرژی ممنوعه نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید با افزایش دمای تهیه نمونه، کاهش یافت به‌گونه‌ای که از گستره نور فرابنفش به گستره نور مرئی منتقل شد. کاف انرژی ممنوعه تیتانیا به‌دست آمده در  $350^{\circ}\text{C}$  برابر با  $3.39$  الکترون ولت بود که با افزایش دمای تهیه تا  $550^{\circ}\text{C}$  به  $3.08$  الکترون ولت کاهش یافت. بالاترین درصد تخریب محلول رنگی تحت تابش نور فرابنفش مربوط به نمونه کلسینه‌شده در  $350^{\circ}\text{C}$  ( $57.33\%$ ) و تحت تابش نور مرئی به نمونه کلسینه‌شده در  $550^{\circ}\text{C}$  ( $55.56\%$ ) بود. نتایج به‌دست آمده از بررسی جذب سطحی ذرات حاکی از ساختار مزومتخلخل با حلقه پسماند نوع H2 و H4 به‌ترتیب برای نمونه‌های تهیه شده در  $350^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  بود. میانگین قطر حفره‌ها برای نمونه‌های تهیه شده در  $350^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  به ترتیب برابر  $1.20$  و  $7.99$  نانومتر بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان‌دهنده اندازه ذره‌های نمونه تهیه شده در  $350^{\circ}\text{C}$  بین  $25$  تا  $30$  نانومتر و برای نمونه تهیه شده در  $550^{\circ}\text{C}$  بین  $30$  تا  $45$  نانومتر بود.

**واژه‌های کلیدی:** تیتانیم دی‌اکسید، دمای کلسینه‌شدن، مزومتخلخل، تخریب فتوکاتالیستی، ویژگی نوری

### مقدمه

بالایی برخوردار است. تیتانیم دی‌اکسید، ارزان قیمت است و پایدار شیمیایی و فیزیکی بالایی دارد. به‌تازگی، نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به دلیل ویژگی‌های خاص، مورد توجه قرار گرفته‌اند و

پودر تیتانیم دی‌اکسید یکی از مهم‌ترین موادی است که کاربردهای متفاوتی دارد و به دلیل ویژگی نوری از ضریب شکست

برای مثال، در زمینه مواد نیم‌رسانا پیشرفته، سلول‌های خورشیدی و مواد لومینانس به کار گرفته می‌شوند. همچنین، با توجه به ویژگی فتوکاتالیستی آن‌ها، در تصفیه آب و کاربردهای ضدباکتری نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. از روش‌های سنتز پودر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید می‌توان به روش سنتز آب‌گرمایی و محلول جامد، آبروژل و سل‌ژل اشاره کرد. فرایند آبروژل، فرایندی است که با خلوص بالا، موجب کلوخته‌ای شدن ذرات می‌شود و نیاز به دمای بالا برای سنتز دارد. از طرفی سل‌ژل، فرایندی ارزان‌قیمت و چند مرحله‌ای است [۲].

در سال‌های اخیر، فرایندهای فتوکاتالیستی انجام شده با نیم‌رسانا به دلیل کارایی بسیار بالا، زیست‌سازگار بودن با محیط، در تصفیه آب و هوا از اهمیت زیادی برخوردار بوده است [۳]. کاربرد این‌گونه از مواد در رنگ‌دانه‌های صنعتی، کرم‌های ضد آفتاب، سلول‌های خورشیدی [۲]، اجزای دستگاه‌های الکترونیکی و بسیاری از موارد دیگر است [۴]. تیتانیوم دی‌اکسید در سه فاز بلورین آناتاز<sup>۱</sup>، روتایل<sup>۲</sup> و بروکیت بلوری می‌شود. انرژی کاف نواری<sup>۳</sup> فاز آناتاز ۳٫۲ eV است. فاز آناتاز از نقطه نظر ترمودینامیکی شبه پایدار است و در دماهای پایین شکل می‌گیرد [۴ و ۵]. به همین دلیل، نقطه فعال شدن آن‌ها در ناحیه نور فرابنفش است. تفاوت‌های مهم این ساختارهای فازی در پارامترهای شبکه، موقعیت اتم‌ها و گروه‌های فضایی است. با این حال در سال‌های اخیر، از TiO<sub>2</sub> به‌طور گسترده‌ای برای تهیه نانومواد متفاوت از جمله نانوذرات، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها و مواد مزومتخلخل و نانومتخلخل حاوی TiO<sub>2</sub> استفاده شده است [۵]. فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل انرژی کاف نواری (۳٫۲ eV) بالایی که دارد، در گستره نور فرابنفش است. با شروع فعالیت فتوکاتالیستی، ترکیب دوباره<sup>۴</sup> جفت الکترون-حفره پس از جذب بر سطح ذرات تیتانیا در کسری از ثانیه اتفاق می‌افتد و سرعت واکنش فتوکاتالیستی کند می‌شود. افزایش دمای کلسینه‌شدن به‌عنوان یکی از عامل‌های تاثیرگذار بر اندازه نانوذرات، منجر به افزایش اندازه ذرات و در نتیجه باعث می‌شود طول موج لبه جذب نیم‌رسانا از گستره نور

فرابنفش به نور مرئی انتقال یابد [۶].

آفایراج<sup>۵</sup> و همکارانش [۷] در سال ۲۰۱۱، اثر دمای کلسینه‌شدن بر ساختار TiO<sub>2</sub> تهیه شده به روش آب‌گرمایی را با الگوی پراش پرتو ایکس بررسی کردند. با افزایش دما تا ۸۰۰ °C شدت پیک‌های آناتاز افزایش یافت. در این دما، فاز آناتاز پایدار بود. در دمای ۹۰۰ °C تبدیل فازی از آناتاز به روتایل انجام و در دمای ۱۰۰۰ °C فقط فاز روتایل مشاهده شد.

تأثیر دمای کلسینه‌شدن بر ویژگی نوری و میکروساختاری لایه‌نازک تیتانیا در دماهای ۱۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ °C به روش رسوب‌دهی فاز مایع توسط یو<sup>۶</sup> و همکارانش [۸] نیز بررسی شده است.

کیم<sup>۷</sup> و همکارانش [۹] در پژوهش‌های خود به بررسی اثر دمای کلسینه‌شدن بر ویژگی نوری و ساختاری لایه‌نازک تیتانیا پرداختند. با افزایش دمای کلسینه‌شدن، تبدیل فازی آناتاز به روتایل مشاهده شده و از طرفی، به دلیل رشد اندازه ذره‌ها در اثر افزایش دما، انرژی کاف نواری لایه نازک تیتانیا کاهش یافت.

در این پژوهش، نانوذرات مزومتخلخل TiO<sub>2</sub> با روش ساده سل‌ژل سنتز شد. با کنترل دما و بدون افزودن افزودنی (ماده سطح‌فعال)، به بررسی ویژگی ساختاری، نوری و فتوکاتالیستی نانوذرات مزومتخلخل تیتانیوم دی‌اکسید پرداخته شد.

## بخش تجربی

### سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

در این پژوهش، نانوذره‌های TiO<sub>2</sub> با روش سل‌ژل تهیه شد. ابتدا، به ۲۰ میلی‌لیتر اتانول، ۲٫۵ میلی‌لیتر اتیل استواسات (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>، EAcAc)<sup>۸</sup> افزوده و با همزن مغناطیسی ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در مرحله بعد، ۳٫۴ میلی‌لیتر تترابوتیل اورتوتیتانیات (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>، TBT)<sup>۹</sup> که به‌عنوان واکنشگر تأمین‌کننده تیتانیوم دی‌اکسید است، به‌صورت قطره‌ای به محلول اتانول و اتیل استواسات افزوده شد. این محلول به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد تا به‌طور کامل یکنواخت شود. در ادامه، ۰٫۴۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید

1. Anatase 2. Rutile 3. Band gap energy 4. Recombination 5. Aphairaj 6. Yu 7. Kim 8. Ethyl acetoacetate  
9. Tetrabutyl orthotitanate (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)

برای بررسی ویژگی نوری به منظور اندازه‌گیری انرژی کاف نواری و تجزیه فتوکاتالیستی نانوذرات از دستگاه طیف‌سنجی ساخت شرکت Spekol-2000 آلمان استفاده شد. برای اندازه‌گیری انرژی کاف نواری نمونه‌ها، ۰/۰۱۵ گرم پودر سنتز شده در یک بشر حاوی ۲۰ میلی لیتر اتانول به‌همراه ۳ میلی‌لیتر نیتریک اسید افزوده و به مدت ۲۴ ساعت بر همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، با دستگاه طیف‌سنجی انرژی کاف نواری نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

برای ریخت‌شناسی و بررسی اندازه ذرات، میکروسکوپ الکترونی روبشی-گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3- TESCAN و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Hitachi HD- 2700 ساخت ژاپن با ولتاژ ۲۰۰ kV به کار گرفته شد.

فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها با بررسی تجزیه‌شدن محلول رنگی متیلن‌بلو (MB=10ppm) تحت تابش نور مرئی (۲۰۰ W) به مدت ۲ ساعت و فرابنفش (۱۲۵ W) به مدت ۹۰ دقیقه در حضور نمونه‌ها انجام شد. لازم به یادآوری است که پیش از اندازه‌گیری، محلول شامل نمونه پودری به مدت نیم ساعت در محیط تاریک برای رسیدن به جذب-واجذب تعادلی نگهداری شد. برای انجام آزمایش، ۰/۲ گرم از نمونه پودری در محلول رنگی قرار داده شد و به مدت ۲ ساعت تحت تابش نور قرار گرفت. پس از هر ۳۰ دقیقه تابش، ۵ میلی‌لیتر از محلول برداشته شده و برای جداسازی نانوذرات از محلول، جداسازی بادستگاه گریزانه انجام شد. در پایان از محلول جداشده، با دستگاه طیف‌سنجی مقدار جذب ( $A_0$  و  $A_1$ ) نمونه‌ها در طول موج ۶۶۴ نانومتر (بیشینه جذب متیلن‌بلو) اندازه‌گیری شد.

برای محاسبه درصد تجزیه‌شوندگی محلول رنگی از معادله ۲ استفاده شد که در آن  $A_1$  مقدار جذب محلول رنگی MB پس از دو ساعت تابش در حضور نمونه پودری و جداسازی محلول رنگی از پودر با عملیات گریزانه و  $A_0$  مقدار جذب محلول رنگی پس از افزودن نمونه پودری در محیط تاریک است. ۱۱ درصد تجزیه‌شدن آلاینده است [۱۲].

به آن افزوده و پس از ۳۰ دقیقه هم‌زدن، با افزودن ۱/۸ میلی‌لیتر آب، هم‌زدن به مدت ۱ تا ۲ ساعت ادامه یافت. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزاد قرار داده شد تا فرایند آب‌کافت تکمیل و یک سل زردرنگ به‌دست آید. در مرحله‌ی بعد، این سل را بر دستگاه همزن مغناطیسی تحت گرمادهی و هم‌زدن قرار داده تا به مرور زمان سل به‌صورت ژل در بیاید. پس از اینکه این ژل تا اندازه‌ای خشک شد، در درون خشک‌کن در دمای  $100^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا به‌طور کامل خشک شود و نمونه حالت شیشه‌ای شدن به خود بگیرد. کلسینه‌شدن نمونه‌های خشک‌شده به مدت زمان ۱ ساعت در کوره با اتمسفر هوا و در دماهای متفاوت ۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰ و  $650^\circ\text{C}$  انجام شد. سرعت افزایش دما تا رسیدن به دمای موردنظر  $5^\circ\text{C}$  بر دقیقه بود.

#### روش‌های شناسایی نانوذرات

برای تعیین دمای مناسب کلسینه‌شدن و بررسی تغییرات وزن نانوذرات با روش گرم‌وزن‌سنجی-تجزیه گرمایی تفاضلی (TG-DTA) ۱، دستگاه PI-STA-1640 به کار گرفته شد. شناسایی فازهای بلوری، با روش پراش پرتو ایکس (XRD) و به‌کارگیری پرتو  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $0.154\text{ nm}$  (در شرایط  $30\text{ mA}$  و  $40\text{ kV}$ ) با دستگاه X<sup>2</sup> Pert PW 3040/601ng شرکت فیلیپس انجام شد. میانگین اندازه ذرات بلوری با معادله شرر به‌دست آمد. همچنین، با توجه به معادله ۱ پارامتر شبکه برای تمام نمونه‌های تهیه شده، محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است [۱۰ و ۱۱].

$$\left(\frac{1}{d}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (1)$$

مساحت سطح ویژه نانوذرها به‌روش جذب سطحی هم‌دمای برون-امت-تلر (BET) با گاز نیتروژن اندازه‌گیری شد. توزیع اندازه حفره‌ها با مدل بارت-جوینر-هالندا (BJH) در دماهای متفاوت با دستگاه Belsorp mini ساخت ژاپن بررسی شد.

می‌شود که ناشی از حذف آب ساختاری و تبدیل هیدروکسید تیتانیم به تیتانیم دی‌اکسید است. همچنین، تبدیل فازی آناتاز به روتایل در دمای بالاتر از  $450^{\circ}\text{C}$  هم دلیل دیگر کاهش وزن است. نمودار تغییرات وزن در دماهای بالاتر از  $500^{\circ}\text{C}$  به‌طور تقریب ثابت است که بیانگر حذف کامل آب، مواد آلی و ترکیبات دیگر است.

#### الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذره‌های  $\text{TiO}_2$  تهیه شده به روش سل‌ژل در دماهای  $350^{\circ}\text{C}$ ،  $450^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  شامل  $100\%$  درصد فاز آناتاز است. با افزایش دمای کلسینه شدن تا دمای  $450^{\circ}\text{C}$ ، دوباره  $100\%$  درصد فاز آناتاز به‌همراه رشد ذره‌ها که قله‌های باریک و بلندتری نسبت به دمای  $350^{\circ}\text{C}$  را دارد، مشاهده می‌کنیم. با افزایش دما، در دماهای  $550^{\circ}\text{C}$  و  $650^{\circ}\text{C}$  دو پدیده رشد اندازه ذره‌ها و تبدیل فازی آناتاز به روتایل انجام شده است که با معادله ۳، درصد فاز آناتاز و روتایل محاسبه شده است [۱۳].

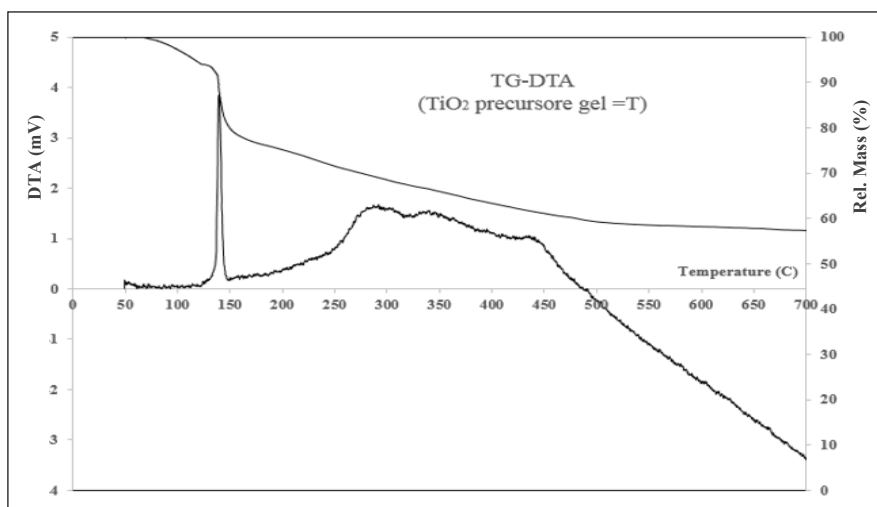
$$X_R = [1 + 0.8 (I_A/I_R)]^{-1} \quad (3)$$

$$\eta = (1 - (A_t/A_0)) \times 100 \quad (2)$$

## نتیجه‌ها و بحث

### تجزیه گرمایی

تجزیه گرمایی نمونه ژله‌ای تیتانیم دی‌اکسید که از سل به‌دست آمد، از دمای اتاق تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  با شیب دمایی  $5^{\circ}\text{C}$  بر دقیقه تحت اتمسفر هوا برای بررسی تبدیل فازی انجام شد که در شکل ۲ نتایج این آزمون نشان داده شده است. در نمودار تجزیه گرمایی تفاضلی، پیک گرمازا با شدت به‌نسبت زیاد در دمای  $145^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که مربوط به سوختن و حذف مواد آلی از پیش ماده مورد استفاده است. پیک گرمازای پهنی در گستره دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  با شدت کمتر مشاهده می‌شود که بیانگر تبلور فازهای آناتاز و روتایل در ذرات است. نمودار تغییرات وزن در شکل ۲، سه مرحله از کاهش وزن را نشان می‌دهد. مرحله نخست، کاهش وزنی معادل  $8\%$  درصد در دمای کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  است که ناشی از تیخیر آب و حلال مورد استفاده است. مرحله دوم، کاهش وزن در گستره دمایی  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $160^{\circ}\text{C}$  است که در حدود  $18\%$  درصد است که مربوط به حذف مواد آلی و آب باقی‌مانده است. کاهش وزن سوم در گستره دمایی  $160^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  مشاهده

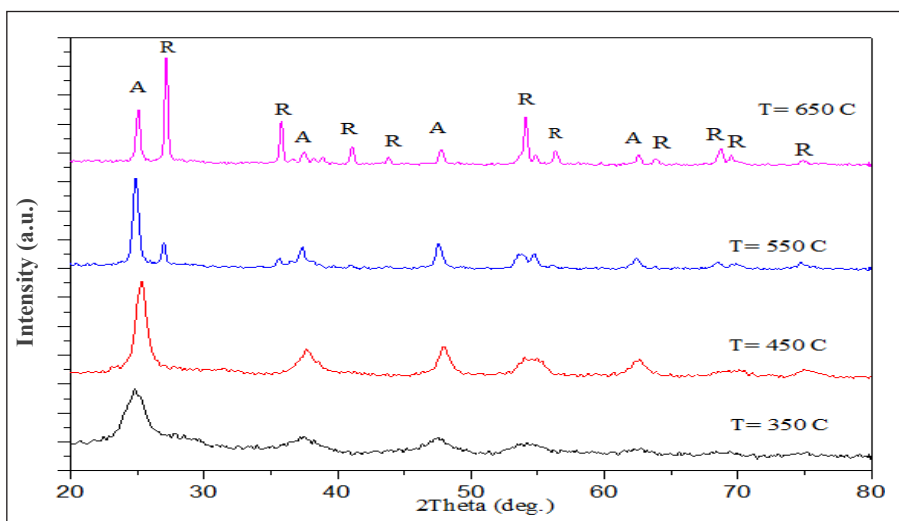


شکل ۲ نمودار تجزیه گرمایی تفاضلی و تغییرات وزن ژل پیش ماده تیتانیم دی‌اکسید

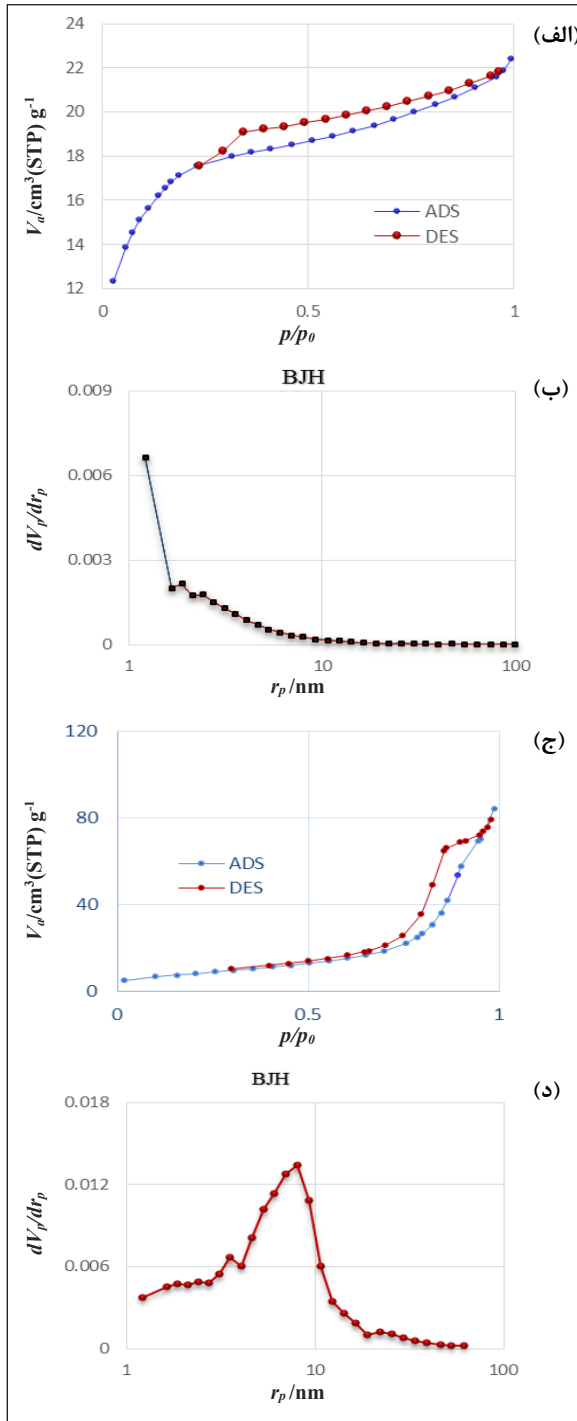
نمودارهای جذب-واذب نمونه‌ها

نمودارهای جذب و واذب نیتروژن برای دو نمونه کلسینه‌شده در دماهای ۳۵۰ و ۵۵۰ °C (شکل ۴) مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای هم‌دما برای دو نمونه کلسینه‌شده در دماهای ۳۵۰ °C (۴-الف) و ۵۵۰ °C (۴-ج) بر پایه طبقه‌بندی IUPAC سازگار با هم‌دما نوع IV، و حلقه‌های پسماند مربوط به ترتیب از نوع H4 و ۲θ است [۱۵، ۱۶]. حلقه پسماند برای نمونه کلسینه‌شده در دمای ۳۵۰ °C بیانگر این است که نمونه مزومتخلخل و میکرومتخلخل است ولی نمونه کلسینه‌شده در دمای ۵۵۰ °C فقط مزومتخلخل است. به بیان دیگر، حفره‌های داخلی نمونه کلسینه‌شده در ۳۵۰ °C نامنظم و به صورت مخلوطی از مزوحفره‌ها و میکروحفره‌های غیریکنواخت هستند و شکل حفره‌ها در نمونه کلسینه‌شده در ۵۵۰ °C، حفره‌هایی با دهانه باریک با کانال‌های یکنواخت در شبکه به هم متصل شده‌اند که ساختمان این حفره‌ها به صورت مزومتخلخل است [۱۷]. توزیع شعاع حفره‌ها با روش BJH مشخص شد (شکل ۴). میانگین قطر حفره‌ها برای نمونه‌های کلسینه‌شده در ۳۵۰ و ۵۵۰ °C به ترتیب برابر ۱٫۲۰ (۴-ب) و ۷٫۹۹ نانومتر (۴-د) بود. همان‌گونه که در شکل ۴

که در آن  $X_R$  درصد فاز آناز،  $I_A$  شدیدترین پیک فاز آناز مربوط به صفحه (۱۰۱)،  $I_R$  شدیدترین پیک فاز روتایل مربوط به صفحه (۱۱۰) را بیان می‌کند [۱۴]. در دمای ۵۵۰ °C به دلیل افزایش دما، بلورها رشد پیدا می‌کنند و تبدیل فازی از فاز آناز به فاز روتایل مشاهده می‌شود که ۷۱ درصد مربوط به فاز آناز و ۲۹ درصد فاز روتایل (جدول ۱) است. قله‌های فاز آناز نسبت به قله فاز روتایل باریک و بلندتر است. پیک‌هایی که در ۲θ برابر ۲۴٫۹، ۳۷٫۴۷، ۴۷٫۵۱۹ درجه مشاهده می‌شود به ترتیب با صفحه‌های بلوری (۱۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۰) از فاز آناز (کد مرجع با شماره ۱۲۷۲-۲۱) و در ۲۷٫۱۷ درجه با صفحه بلوری (۱۱۰) از فاز روتایل (کد مرجع با شماره ۱۲۷۶-۲۱) مربوط است. همچنین، در دمای ۶۵۰ °C مقدار فاز آناز و روتایل به ترتیب برابر با ۳۱ درصد ۶۹ درصد است. با این تفاوت که قله فاز روتایل نسبت به فاز آناز باریک و بلندتر (قله روتایل با شدت بیشتر) است. ۲θ برابر ۲۴٫۹ درجه مربوط به صفحه بلوری (۱۰۱) از فاز آناز و پیک‌ها در ۲۷٫۱۷، ۳۵٫۸، ۵۴٫۱۵ درجه به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱) از فاز روتایل هستند.



شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس تیتانیم دی‌اکسید کلسینه‌شده در دماهای متفاوت به مدت ۱ ساعت



شکل ۴ نمودارهای جذب-واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌های نمونه تیتانیوم دی‌اکسید کلسینه‌شده در دماهای ۳۵۰ (الف و ب) و ۵۵۰ °C (ج و د)

مشاهده می‌شود، توزیع اندازه حفره‌ها برای نمونه کلسینه‌شده در ۵۵۰ °C باریک‌تر از حفره‌های موجود در نمونه کلسینه‌شده در ۳۵۰ °C است. مساحت سطح ویژه نمونه‌ها با افزایش دمای کلسینه‌شدن آن‌ها کاهش یافته است (جدول ۱). از ۴۵۴ به ۱۰۲ مترمربع بر گرم شده است. این کاهش مساحت را می‌توان به بلوری‌شدن بیشتر نمونه‌ها بر اثر افزایش دمای کلسینه‌شدن و در نتیجه، افزایش اندازه ذره‌های نمونه‌های تهیه شده در دمای ۵۵۰ °C نسبت داد [۱۸]. با به‌کارگیری معادله ۴ [۱۹]، مساحت سطح ویژه برای نمونه‌های کلسینه‌شده در ۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ °C محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است. در این معادله، مساحت سطح ویژه ذره‌ها (BET) برحسب مترمربع بر گرم،  $S$  اندازه ذره‌ها بر حسب نانومتر،  $\rho$  چگالی مواد تهیه شده بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب است.

$$S = 6000/(\rho \times D) \quad (۴)$$

#### انرژی کاف نواری

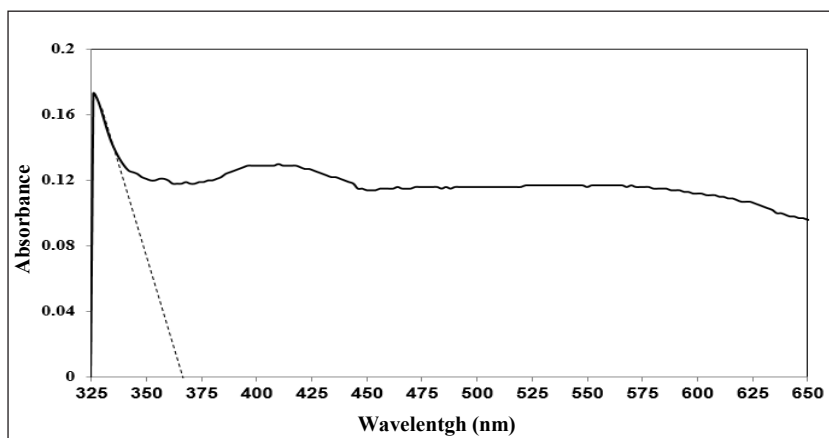
افزایش دما نشان‌دهنده رشد اندازه ذره‌ها و کاهش سطح ویژه است. در نتیجه، کاهش انرژی کاف نواری نمونه‌های تهیه شده را نیز به‌همراه دارد. از دلایل دیگر کاهش انرژی کاف نواری تغییرات طول موج جذبی به سمت طول موج‌های بالاتر است که می‌توان به انتقال فاز آاناتاز به روتایل نسبت داد.

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده، نمونه‌ی تهیه شده در دمای ۳۵۰ °C دارای لبه جذب ۳۶۵٫۷۸ نانومتر با انرژی کاف نواری ۳٫۳۹ (eV) است. با توجه به معادله ۵، انرژی کاف نواری مربوط به نمونه‌ها در دماهای متفاوت محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. در این معادله،  $\lambda_{edge}$  لبه جذب برحسب نانومتر و  $E_g$  انرژی کاف نواری برحسب الکترون ولت است [۲۰].

$$E_g = 1240/\lambda_{edge} \text{ (nm)} \quad (۵)$$

جدول ۱ فازهای بلوری، میانگین اندازه دانه‌های بلوری، پارامتر شبکه و مساحت ویژه نمونه تیتانیم دی‌اکسید کلسینه‌شده در دماهای ۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ °C

مساحت سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	پارامتر شبکه		میانگین اندازه دانه‌های بلوری (nm)		فاز بلوری (%)		دمای کلسینه شدن (°C)
	c (Å)	a=b (Å)	d <sub>R</sub>	d <sub>A</sub>	روتایل	آناتاز	
۴۵۴	۹,۳۲	۱,۷۸	-	۳,۶۹	-	۱۰۰	۳۵۰
۳۱۵	۹,۲۶	۳,۷۸	-	۵,۴۵	-	۱۰۰	۴۵۰
۱۰۲	۹,۵۹	۳,۸۳	۱۶,۳۳	۷,۲۹	۲۹	۷۱	۵۵۰
۴۷	۲,۹۷	۴,۶	۱۱,۶۷	۹,۱۰	۶۹	۳۱	۶۵۰



شکل ۵ انرژی کاف نواری تیتانیم دی‌اکسید کلسینه‌شده در دمای ۳۵۰ °C

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (۸)$$

طیف‌سنجی (UV-Vis)

تیتانیم دی‌اکسید به دلیل کاف انرژی وسیع آن ( $E_g = ۳,۲ \text{ eV}$ ) همواره تحت تابش نور فرابنفش ویژگی فتوکاتالیستی از خود نشان می‌دهد. اگر تیتانیم دی‌اکسید با فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از  $۳,۲ \text{ eV}$  ( $\lambda < ۳۸۷,۵ \text{ nm}$ ) تحت تابش قرار گیرد، یک الکترون با تحریک شدن از نوار ظرفیت

شکل ۶ طرح‌واره گرافیکی انرژی کاف نواری دو نمونه تهیه شده تیتانیم دی‌اکسید در دو دمای ۳۵۰ °C و ۵۵۰ °C را نشان می‌دهد که با به‌کارگیری معادله‌های ۷ و ۸ محاسبه شده‌اند.  $E_{VB}$  انرژی نوار ظرفیت،  $X$  الکترون‌کشانی  $\text{TiO}_2$ ،  $E_e$  مقدار ثابت الکترون آزاد (برابر با  $۴,۵ \text{ eV}$ )،  $E_e$  انرژی کاف نواری برحسب الکترون ولت،  $E_{CB}$  انرژی نوار رسانش است [۲۱].

$$E_{VB} = X - E_e + (0.5) E_g \quad (۷)$$

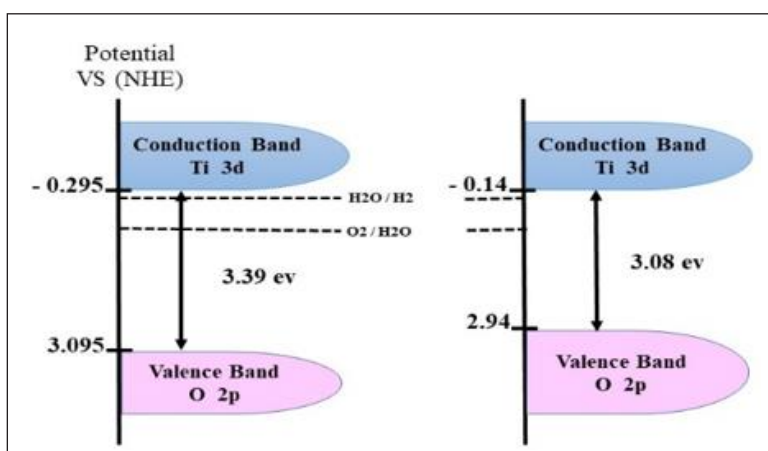
1. Electronegativity

به علت سطح ویژه‌ی بالای آن و اندازه ذره‌های ریزتر، موجب تخریب بیشتر MB شده است.

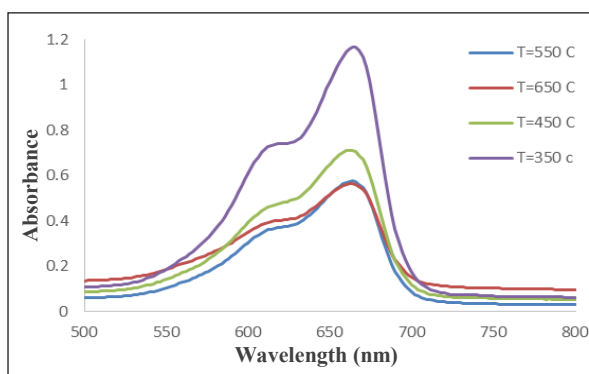
نتایج به‌دست آمده از طیف‌سنجی برای دماهای متفاوت تیتانیوم دی‌اکسید در جدول ۲ گزارش شده است. با افزایش دمای کلسینه‌شدن شاهد کاهش انرژی کاف نواری و افزایش طول موج در گستره نور مرئی هستیم. که بیشترین تخریب MB در نمونه  $550^{\circ}\text{C}$  معادل با  $55/56$  درصد (کمترین مقدار جذب) در شکل ۸ مشاهده می‌شود.

به نوار رسانایی انتقال می‌یابد و در نتیجه یک حامل بار (جفت الکترون حفره) تشکیل می‌شود [۲۲].

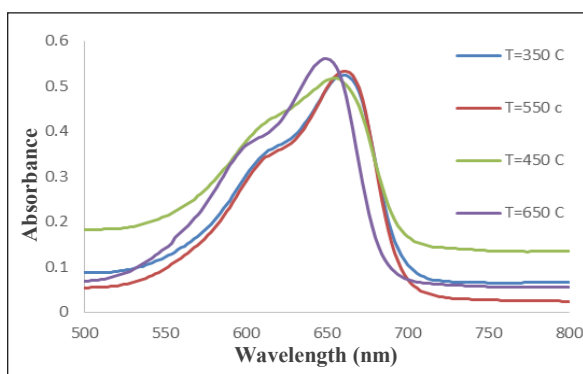
شکل‌های ۷ و ۸ نمودار تجزیه فتوکاتالیستی MB پس از ۲ ساعت تابش تحت نور مرئی و ۹۰ دقیقه تابش تحت نور فرابنفش در حضور پودر تیتانیوم دی‌اکسید کلسینه‌شده در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۲، نمونه کلسینه‌شده در  $350^{\circ}\text{C}$  بیشترین تخریب MB برابر با  $57/33$  درصد را در ناحیه نور فرابنفش در مدت ۹۰ دقیقه موجب شده است که نشان می‌دهد انرژی کاف نواری بزرگتری نسبت به بقیه نمونه‌ها دارد. همچنین،



شکل ۶ طرح‌واره انرژی کاف نواری نمونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید کلسینه‌شده در دماهای  $350^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$



شکل ۸ طیف جذبی محلول MB در حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تحت تابش نور مرئی در مدت ۲ ساعت



شکل ۷ طیف جذبی محلول MB در حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تحت تابش نور فرابنفش در مدت ۹۰ دقیقه



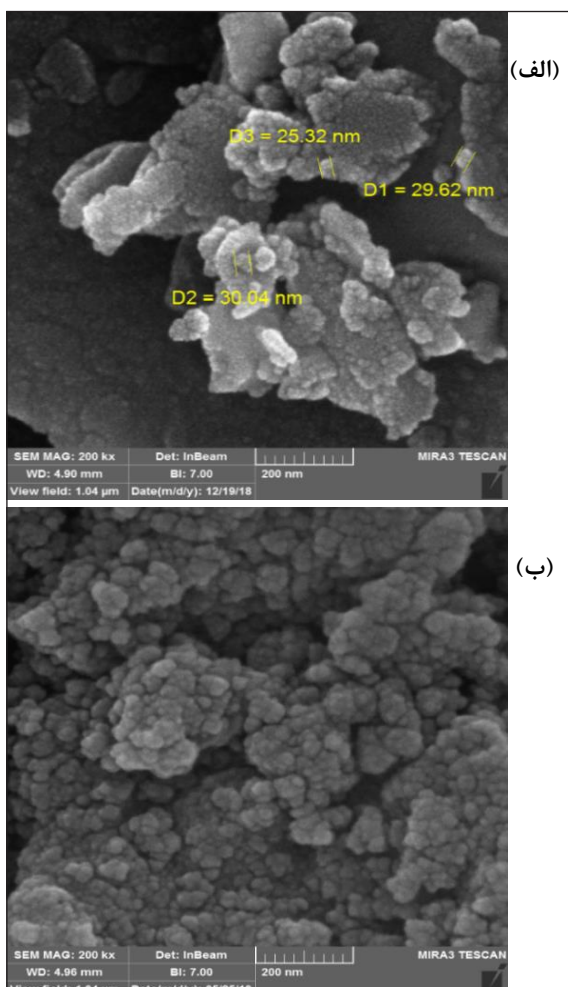
نتایج XRD دارد. در این تصویرها که با مقیاس ۵۰ نانومتر نشان داده شده‌اند، می‌توان حفره‌های کاتالیست را به روشنی دید که در گستره ساختار مزو حفره هستند. بنابراین، می‌توان گفت نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تایید کننده نتایج به‌دست آمده از آزمون جذب سطحی نیتروژن است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید به روش سل ژل

جدول ۲ انرژی کاف نواری ( $E_g$ )، درصد تخریب متیلن‌بلو تحت تابش نور مرئی ( $\eta_{vis}$ ) و فرابنفش ( $\eta_{UV}$ ) نمونه تیتانیوم دی‌اکسید کلسینه‌شده در دماهای ۳۵۰، ۴۵۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ °C

دمای کلسینه‌شدن (°C)	لبه جذب $\lambda_{edge}$	$E_g$ (eV)	$\eta_{vis}$	$\eta_{UV}$
۳۵۰	۳۶۵٫۷۸	۳٫۳۹	۸٫۳۰	۵۷٫۳۳
۴۵۰	۳۸۰٫۶۸	۳٫۲۶	۴۰٫۲۰	۵۶٫۱۱
۵۵۰	۴۰۲٫۲۴	۳٫۰۸	۵۵٫۵۶	۵۶٫۵۲
۶۵۰	۴۱۱٫۹۶	۳٫۰۱	۵۵٫۰۰	۵۲٫۰۲



شکل ۹ تصویرهای FESEM مربوط به تیتانیوم دی‌اکسید کلسینه‌شده در دماهای ۳۵۰ (الف) و ۵۵۰ (ب)

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی-گیسیل میدانی (FESEM)

شکل ۹-الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه تهیه شده تیتانیوم دی‌اکسید در دمای ۳۵۰ °C را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل ذره‌ها به صورت کروی با گستره اندازه ذره‌های ۲۵ الی ۳۰ نانومتر است. اندازه ذره‌های به‌دست آمده از نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی با اندازه دانه‌های بلوری محاسبه شده از XRD متفاوت است. ذره‌های مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به صورت تک بلور  $TiO_2$  نیستند بلکه کلوخه‌ای شده‌اند [۲۳]. افزایش دمای کلسینه‌شدن منجر به رشد ذره‌ها در نمونه تیتانیا شده است. همان‌طور که در شکل ۹-ب مشاهده می‌شود، نمونه کلسینه شده در دمای ۵۵۰ °C دارای اندازه ذره‌هایی در گستره ۳۰ تا ۴۵ نانومتر است.

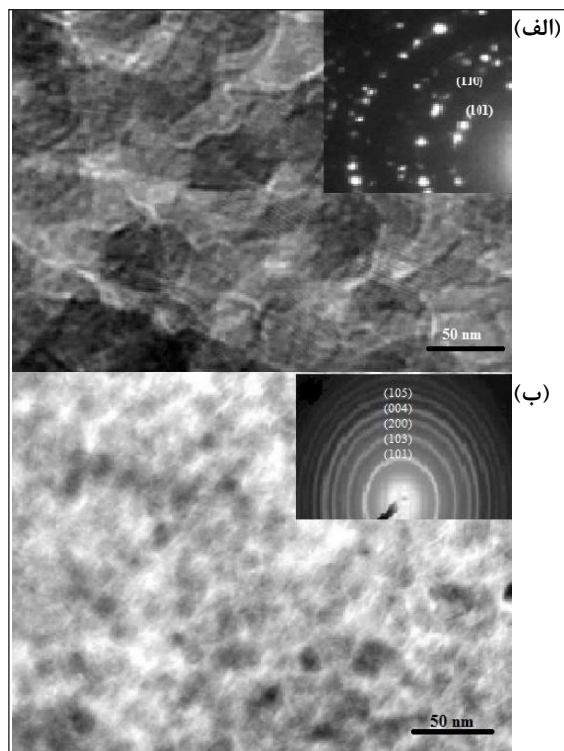
تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

در شکل ۱۰ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری به‌همراه الگوی پراش الکترونی انتخابی از بهترین نمونه‌های فتوکاتالیستی (نمونه‌های تهیه شده در ۳۵۰ °C (شکل ۱۰-الف) و ۵۵۰ °C (شکل ۱۰-ب)) نشان داده شده است. الگوی پراش الکترونی انتخابی، به صورت حلقه‌های پیوسته است و نشان‌دهنده بلوری بودن نانوذرات است. اندیس میلر نشان‌دهنده در شکل ۱۰-الف تایید کننده تشکیل نانوبلورهای آناتاز و شکل ۱۰-ب مخلوطی از دو فاز آناتاز و روتایل هستند که همخوانی خوبی با

نور مرئی و در حضور پودر تیتانیوم دی‌اکسید تهیه شده در  $350^{\circ}\text{C}$  (۱۰۰ درصد فاز آناتاز تحت تابش نور فرابنفش بود. الگوی پراش الکترونی انتخابی در نتایج TEM، به صورت حلقه‌های پیوسته و نشان‌دهنده نانوبلوری بودن نانوذره‌ها بود. با توجه به تصویرهای TEM حفره‌های نمونه‌ها در گستره مزوحفره بودند.

### مراجع

- [1] Sugimoto, T.; Zhou, X.; Muramatsu, A.; J. Colloid Interface Science 259, 43–52, 2003.
- [2] Nagaveni, G.M.K.; Hegde, M.S.; Ravishankar, N.; Subbanna, G.N.; Mardas, G.; Langmuir 9, 2900–2907, 2004.
- [3] Ahmedl, S.N.; Haider, W.; Nanotechnology 29, 342001-342032, 2018.
- [4] Chena, Y.F.; Leec, C.Y.; Yeng, M.Y.; Chiu, H.T.; Journal of Crystal Growth 247, 363–370, 2003.
- [5] Niu, B.; Wang, X.; Wu, K.; He, X.; Zhang, R.; Energy and Biology Materials 11, 1910-1933, 2018.
- [6] Kahdim, G.R.; AL-Anbari, R.H.; Haider, A.J.; Engineering and Technology Journal 36, 1068-1074, 2018.
- [7] Aphairaj, D.; Wirunmongkol, T.; Pavasupree, S.; Limsuwan, P.; Energy Procedia 9, 539–544, 2011.
- [8] Yu, J.; Yu, G.H.G.; Cheng, B.; Zhao, X.J.; Yu, J.C.; Ho, W.K.; The Journal of Physical Chemistry B107(50), 13871–13879, 2003.
- [9] Kim, D.J.; Hahn, S.H.; Oh, S.H.; Kim, E.J.; Materials Letters 57(2), 355–360, 2002.
- [10] Eskelinen P.; Journal of Solid State Chemistry 100, 356-362, 1992.
- [11] Klug, H.; Alexander, L.; "X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amor-



شکل ۱۰ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری به‌همراه پراش الکترونی انتخابی نانوذرات تهیه شده در  $350^{\circ}\text{C}$  (الف) و  $550^{\circ}\text{C}$  (ب)

تهیه و اثر دمای کلسینه‌شدن بر ویژگی نوری و فتوکاتالیستی نانوذرات مزومتخلخل تیتانیا بررسی شد. با افزایش دما (بالا تر از  $450^{\circ}\text{C}$ )، تبدیل فازی آناتاز به روتایل مشاهده شد. همچنین، افزایش دما باعث رشد اندازه ذره‌ها شده که نشان‌دهنده کاهش انرژی کاف نواری بود. سطح ویژه نانوذره‌های مزومتخلخل تهیه شده در دماهای  $350^{\circ}\text{C}$  و  $550^{\circ}\text{C}$  به ترتیب برابر با ۴۵۴ و ۱۰۲ مترمربع بر گرم و هم‌دماهای نمونه‌های یادشده برپایه طبقه‌بندی IUPAC سازگار با نوع IV و حلقه‌های پسماند مربوط به ترتیب از نوع H2 و H4 بود. نمونه تهیه شده در  $350^{\circ}\text{C}$  شامل مخلوطی از ساختار مزومتخلخل و میکرومتخلخل ولی نمونه تهیه شده در  $550^{\circ}\text{C}$  صددرصد مزومتخلخل بود. بیشترین درصد تخریب محلول رنگی MB در حضور پودر تیتانیوم دی‌اکسید تهیه شده در  $550^{\circ}\text{C}$  (۷۱ درصد فاز آناتاز و ۲۹ درصد فاز روتایل) تحت تابش

- phous Materials", 2nd Edition, Willey, New York, EUA. 992, 1974.
- [12] Kazazi, M.; Moradi, B.; Delshad, M.; Journal of Materials Science: Materials in Electron 30(6), 6116–6126, 2019.
- [13] Spurr, R.A.; Myers, H.; Analytical Chemistry 29(5), 760–762, 1957.
- [14] Baker R.W.; "Membrane Technology and Application", Wiley Pub, Chichester, 2004.
- [15] Yu, J.C.; Zhang, L.; Zheng, Z.; Zhao, Journal of Chemical Materials 15(11), 2280–2286, 2003.
- [16] Wark, M.; Tschirch, J.; Bartels, O.; Bahne-  
mann, D.; Rathouský, Microporous Mesopo-  
rous Materials 84(1-3), 247–253, 2005.
- [17] Rouquerol J.; Rouquerol F.; Llewellyn P.;  
Maurin G.; Sing K.; "Adsorption by Powders  
and Porous Solids, Principles, Methodology  
and Applications" 50(2), 111-125, 2014.
- [18] Zhang, Y.; Li, G.; Wu, Y.; Luo, Y.; Zhang L.;  
The Journal of Physical Chemistry B 109(12),  
5478–5481, 2005.
- [19] Nath, B.; Barbhuiya, T.F.; Journal of Chemi-  
cal and Pharmaceutical Research 6(11), 608–  
610, 2014.
- [20] Yoneyama, H.; Haga, S.; Yamanaka, S.; Jour-  
nal of Physics and Chemistry 93(12), 4833–  
4837, 1989.
- [21] Yu, C.; Li G.; Kumar, S.; Kawasaki, H.; Jin,  
R.; The Journal of Physical Chemistry Letters  
4(17), 2847–2852, 2013.
- [22] Kavan, L.; Grätzel, M.; Gilbert, S.E.; Kl-  
emenz, C.; Scheel, H.J.; Journal of the Amer-  
ican Chemical Society 118(28), 6716–6723,  
1996.
- [23] Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Pivsa-Art S.; Yo-  
shikawa, S.; Ceramics International 31(7),  
959–963, 2005.

## Investigation of calcination temperature on the structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous titania nanoparticles

Mahtab Gorgani<sup>1</sup> and Behzad Koozegar Kaleji<sup>\*2</sup>

1. M.Sc student in Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.
2. Associate Prof. of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.

Received: August 2019, Revised: September 2019, Accepted: November 2019

**Abstract:** In this study, mesoporous titanium dioxide nanoparticles were synthesized by sol-gel method. The effect of calcination temperature on structural, photocatalytic, and optical properties of nanoparticles was investigated. Tetrabutylorthotitanate (TBT) was used as a precursor of titanium and ethanol as a solvent. Differential thermal analysis (TG-DTA) for selecting the appropriate temperature range for calcination, phase analysis by X-ray diffraction (XRD), BET analysis for the specific surface area and porosity of the nanoparticles, spectrophotometric analysis for the study of photocatalytic properties, and scanning electron microscopy structural characteristics including morphology and particle size were used. The results show that by increasing the temperature up to 550 °C, anatase phase transformation into rutile is performed, and the presence of two crystalline phases improves photocatalytic properties. The band gap energy of titanium dioxide nanoparticles has decreased with increasing temperature, so that shifted from the ultraviolet range to the visible light range. The highest degradation percentage of ultraviolet radiation was obtained by sample with calcination temperature of 350 °C (57.33%) and was exposed to visible light with a calcination temperature of 550 °C (55.56%). The results of adsorption analysis indicated the mesoporous structure with H4 and H2 type hysteresis loop for the samples prepared at 350 °C and 550 °C, respectively. The average pore diameters for the samples prepared at 350 °C and 550 °C were 1.20 and 7.99 nm, respectively. The TEM images indicated that the particle size of the samples prepared at 350 °C and 550 °C were 25-30 nm and 30-45 nm, respectively.

**Keywords:** Titanium dioxide, Calcination temperature, Mesoporous, Photocatalytic degradation, Optical properties