بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه ولی‌عصر(عج) رفسنجان
دانشکده‌ی علوم
گروه فیزیک

پایان‌نامه‌ی کارشناسی‌ارشد
رشته‌ی فیزیک گرایش حالت جامد

مطالعه‌ی ویژگی‌های ساختاری نانوتیوب تیتانیوم اکساید (TiO_2)تهیه شده به روش هیدروترمال اصلاح شده

استاد راهنما
دکتر مسعود کریمی‌پور

نگارنده
مژده خوانچه‌زر

اسفند ۱۳۹۲

دانشگاه ولی‌عصر(عج) رفسنجان

دانشکده‌ی علوم پایه

گروه فیزیک

پایان‌نامه‌ی کارشناسی‌ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش حالت جامد

خانم مژده خوانچه‌زر با عنوان

مطالعه ویژگی‌های ساختاری نانو تیوپ دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) تهیه شده به روش اصلاح‌شده هیدروترمال

در تاریخ ۹۲/۱۲/۲۱ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه	**دکتر مسعود کریمی‌پور**	با مرتبه ی علمی **استادیار**	امضاء
۲- استاد داور داخل گروه	**دکتر مهدی ملایی**	با مرتبه ی علمی **استادیار**	امضاء
۴- استاد داور داخل گروه	**دکتر مهدی احمدی**	با مرتبه ی علمی **استادیار**	امضاء
۵ – نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی	**دکتر محمد امین جلالی**	با مرتبه ی علمی **استادیار**	امضاء

نوآوریهای و ابتکارات مطالعات، نتایج بر مترتب مادی حقوق تمامی
دانشگاه به متعلق پایان‌نامه، این موضوع پژوهش از حاصل
.است رفسنجان ولی عصر (عج)

تقدیم به آستان حقیقت

و آنان که در جستجوی حقیقتند

و آنان که در آغوشش کشیدند

و آنان که خود عین حقیقتند

تقدیم به پدر و مادر عزیزتر از جانم

ای پدر، ای گرانمایه مادر

جان فدای صفای شما باد

با شما صحبت از ((من)) خطا رفت

من که باشم؟ بقای شما باد

رنج های گران پدر را با کدامین زبان پاس دارم

سر به پای پدر می گذارم

جان به راه پدر می سپارم

یاد جان سوختن های مادر

لحظه ای از وجودم جدا نیست

پیش پایش چه ریزم؟ که جان را

قدر یک موی مادر بها نیست

او خدا نیست، اما وفاش کمتر از لطف و مهر خدا نیست...

و

تقدیم به برادران و خواهر دلسوز و مهربانم که همواره مشوق و راهنمای من بوده اند

هر چند ناچیز اما، به پاس جبران قطره ای از بیکرانه دریای محبت این عزیزان

تشکر

از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر مسعود کریمی پور که با نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند، صحیفه‌های سخن را علم پرور نمود و همواره راهنما و راه گشای نگارنده در اتمام و اکمال پایان نامه بوده است.

در آخر از کلیه اساتیدی که در مراحل مختلف تحصیل از محضر ایشان کسب علم نموده ام و همچنین دوستان و همکلاسی های عزیزم که هر گونه کمک را از حقیر دریغ نداشته اند تقدیر و تشکر می کنم.

مژده خوانچه زر

اسفند ۱۳۹۲

چکیده

در این کار پژوهشی روش هیدروترمال اصلاح شده ساده برای تهیه نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم پیشنهاد شده است و علاوه بر نانولوله‌ها، نانوساختارهای متنوعی از جمله: نانوکلم بروکلی شکل، نانوچوب، نانوسیم، نانومیله و نانولوله‌های شش گوشی نیز تهیه شده است. یکی از اصلاحات مهم انجام شده حذف وابستگی به اتوکلاو به عنوان محیط رشد نانولوله‌ها می‌باشد. در غیاب اتوکلاو با استفاده از پودر کپه‌ای دی‌اکسید تیتانیم و در حضور فشار موثر گاز خنثی و تولوئن ابتدا پارامترهای روش جدید بهینه شدند. پارامترهای بهینه عبارتند از: اندازه پودر اولیه، دمای هیدروترمال، زمان هیدروترمال و نسبت مولی سدیم هیدروکسید به پودر اولیه. در مرحله بعد ابتدا پودر اولیه به جای پودر بالک با استفاده از یک روش جدید تهیه شد و سپس برای انجام عملیات هیدروترمال به کار گرفته شدند. نتایج پایانی نشان دهنده‌ی تولید نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم با ضخامت دیواره‌ی ۵-۳ نانومتر و قطر ۵۰-۴۰ نانومتر و طول ۳۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر می‌باشد.

واژگان کلیدی: هیدروترمال، نانولوله، اتوکلاو، آناتاس، دی‌اکسید تیتانیوم

فهرست

عنوان **صفحه**

فصل اول: معرفی نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم ۱

۱-۱ مقدمه ۱

۱-۲ دی‌اکسید تیتانیوم ۲

۱-۲-۱ فازهای بلوری دی‌اکسید تیتانیوم (آناتاس، روتایل و بروکایت) ۳

۱-۲-۲ برخی از کاربردهای مهم و اساسی دی‌اکسید تیتانیوم ۷

۱-۳ نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم ۱۸

۱-۳-۱ کاربرد نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم ۲۰

فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های انجام شده ۲۵

۲-۱ مقدمه ۲۵

۲-۲ روش‌های تهیه نانولوله تیتانیا ۲۷

۲-۲-۱ روش مایکروویو ۲۷

۲-۲-۲ روش اکسایش آندی الکتروشیمیایی: ۲۸

۲-۲-۳ روش سل ژل ۲۹

۲-۲-۴ روش هیدروترمال ۳۰

فصل سوم: تهیه نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم ۵۷

۳-۱ مقدمه ۵۷

۳-۲ بهینه‌سازی شرایط تهیه‌ی نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم ۵۷

۳-۲-۱ تهیه نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم در حضور عامل پراکننده ساز و ایجاد فشار اضافی (تولوئن) ۵۷

عنوان **صفحه**

۳-۲-۲ تهیه نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم در عدم حضور عامل پراکننده ساز و ایجاد فشار اضافی (تولوئن). ۶۶

۳-۳ تهیه نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم ۷۰

۳-۴ تهیه نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم با روش بهینه شده در این پژوهش ۷۱

۳-۵ ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگ ۷۷

۳-۶ نتیجه‌گیری و جمع‌بندی ۸۰

مراجع **۸۱**

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱: (a) تیتانیوم یافته شده در طبیعت، (b) ورق تیتانیوم .....۱.....

شکل ۱-۲: فازهای دی‌اکسید تیتانیوم .....۳.....

شکل ۱-۳: ساختار بلوری فازهای دی‌اکسید تیتانیوم .....۵.....

شکل ۱-۴: تصویری از تولید حامل‌های بار در فوتوکاتالیست .....۸.....

شکل ۱-۵: مراحل فرآیند الکترولیز آب .....۱۰.....

شکل ۱-۶: ساختار انرژی مربوط به بعضی از نیمرساناها .....۱۱.....

شکل ۱-۷: اصول سلول خورشیدی حساس شده به رنگ .....۱۲.....

شکل ۱-۸: تصویر مراحل مربوط به چرخه تبدیل انرژی خورشید به انرژی الکتریکی در یک سلول خورشیدی حساس شده به رنگ .....۱۴.....

شکل ۱-۹: نمایش پدیده ابرآبدوستی دی‌اکسید تیتانیوم .....۱۷.....

شکل ۱-۱۰: نمایش فرآیند خودتمیز کنندگی لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم. ۱۸.....

شکل ۱-۱۱: تصاویر TEM نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم a) نانوذره b) نانوسیم c) نانومیله d) نانولوله .....۱۹.....

شکل ۱-۱۲: طرحی از رفتار پرتو فرودی درون نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم ۲۱.....

شکل ۱-۱۳: تصویر عوامل مؤثر در بازده کلی سلول خورشیدی حساس شده به رنگ ۲۲.....

شکل ۱-۱۴: طرحی برای نمایش نفوذ نور و برهم‌کنش با مولکول‌های رنگ ۲۳.....

شکل ۱-۱۵: طرحی برای نمایش مسیر رسیدن الکترون به الکترود ۲۴.....

شکل ۲-۱: تصویر TEM نانولوله‌های تیتانیا تهیه شده به روش مایکروویو ۲۸.....

شکل ۲-۲: تصویر SEM نانولوله‌های تیتانیا تهیه شده به روش سل-ژل ۳۰.....

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۳: اتوکلاو استفاده شده در فرآیند هیدروترمال .....۳۱.....

شکل ۲-۴: مکانیسم شکل‌گیری نانولوله‌های تیتانیا .....۳۲.....

شکل ۲-۵: تصویر TEM نانولوله‌های تیتانیای تهیه شده توسط لن و همکاران .....۳۶.....

شکل ۲-۶: تصویر TEM محصولات تیتانات تهیه شده توسط ما و همکاران a) ماده اولیه TiO_2 b Hombikat UV100) محصول c TiO_2 Hombikat UV100) ماده اولیه TiO_2 BCC100 d) محصول TiO_2 BCC100. .....۳۷.....

شکل ۲-۷: تصویر TEM نانولوله‌های تیتانیا تهیه شده توسط ریبنس و همکاران .....۳۸.....

شکل۲-۸: تصویر TEM نانولوله‌های تیتانیای تهیه شده توسط لی و همکاران .....۳۹.....

شکل۲-۹: طیف رامان نانولوله تیتانات تهیه شده (B) توسط مرگان و همکاران .....۴۰.....

شکل ۲-۱۰: تصویر TEM محصولات تیتانات تهیه شده توسط ما و همکاران a) ماده اولیه دی‌اکسید تیتانیوم P25 (نانوذرات کروی شکل با قطر ۳۰ نانومتر)- b) بدون اعمال امواج فراصوت (ساختار اسکرال)- اعمال امواج فراصوت با توان c) ۱۰۰ وات (ساختار صفحه مانند) d) ۲۸۰ وات (ساختار فیبر مانند) e) ۳۸۰ وات (ساختار لوله‌ای). .....۴۳.....

شکل ۲-۱۱: الگوی XRD نانولوله‌ها و نانومیله‌های تهیه شده توسط لن و همکاران .....۴۶.....

شکل ۲-۱۲: الگوی XRD محصولات تیتانات تهیه شده توسط لی و همکاران در سال ۲۰۰۸ .۴۶

شکل ۲-۱۳: تصویر TEM نانولوله‌های شستشو داده شده با a) ۰/۱ b) ۰/۰۱ c) ۰/۰۰۱ مولار هیدروکلریک اسید .....۴۹.....

شکل ۲-۱۴: تصویر SEM نانولوله‌های خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳/۵ ساعت در هوا و الگوی XRD نشانگر فاز خالص آناتاس است .....۵۱.....

شکل ۲-۱۵: الگوی XRD نانولوله‌های تهیه شده توسط لی و همکاران .....۵۴.....

شکل ۳-۱: الگوریتم فرآیند تهیه نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم در حضور تولوئن. .....۵۸.....

شکل۳-۲: تصویر SEM نانوساختارهای تهیه شده در حضور تولوئن .....۶۱...

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوساختارهای تهیه شده در حضور تولوئن. ۶۲

شکل ۳-۴: الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده در حضور تولوئن و تصویر داخلی نشان‌دهنده شیفت صفحه (۱۰۱) می‌باشد. ۶۳

شکل ۳-۵: اندازه‌گیری فرکانس بالای طیف رامان نمونه‌های تهیه شده در حضور تولوئن. ۶۴

شکل ۳-۶: طیف رامان نمونه‌های تهیه شده در حضور تولوئن در محدوده cm^{-1} ۱۰۰-۸۰۰ برای تایید ساختاری نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم. ۶۵

شکل ۳-۷: طیف رامان تهیه شده از نمونه X=10. ۶۵

شکل ۳-۸: طیف رامان نمونه‌های تهیه شده در حضور تولوئن در محدوده cm^{-1} ۱۰۰-۲۰۰. ۶۶

شکل ۳-۹: الگوریتم فرآیند تهیه نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم در عدم حضور تولوئن. ۶۷

شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM نانوساختارهای تهیه شده در عدم حضور تولوئن. ۶۹

شکل ۳-۱۱: الگوریتم فرآیند تهیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم. ۷۰

شکل ۳-۱۲: فرآیند تهیه نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با روش بهینه شده ۷۲

شکل ۳-۱۳: تصویر SEM نمونه‌های S:38 (SB) و S:41 (SA) ۷۳

شکل ۳-۱۴: الگوی XRD نمونه‌های S:38 و S:41 ۷۴

شکل ۳-۱۵: الگوی XRD نمونه S:39 و S:40 ۷۵

شکل ۳-۱۶: تصویر SEM نمونه S:40 ۷۵

شکل ۳-۱۷: الگوی XRD نمونه‌های S:43 و S:45 ۷۶

شکل ۳-۱۸: تصویر SEM نمونه S:45 ۷۷

شکل ۳-۱۹: خصوصیت J-V سلول ساخته شده از نمونه S:20 ۷۸

شکل ۳-۲۰: خصوصیت J-V سلول تهیه شده از نمونهS:41، S:45 و نانوذره ۷۹

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱: فراوانی عناصر پوسته زمین .....۲.....

جدول۱-۲: خصوصیات فیزیکی آناتاس، روتایل و بروکایت .....۶.....

جدول ۲-۱: خلاصه‌ای از شکل‌گیری نانولوله‌های تیتانیا .....۳۴.....

جدول ۲-۲: اثر ماده اولیه روی شکل‌گیری نانولوله‌های تیتانیا .....۴۱.....

جدول ۲-۳: اثر دمای هیدروترمال روی شکل‌گیری نانولوله‌های تیتانیا .....۴۷.....

جدول ۳-۱: پارامترهای استفاده شده برای تهیه نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم در حضور تولوئن .....۵۹.....

جدول ۳-۲: پارامترهای استفاده شده برای تهیه نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم در عدم حضور تولوئن. .....۶۷.....

جدول ۳-۳: پارامترهای استفاده شده برای تهیه سه نوع نانوپودر اولیه دی‌اکسید تیتانیوم .....۷۱....

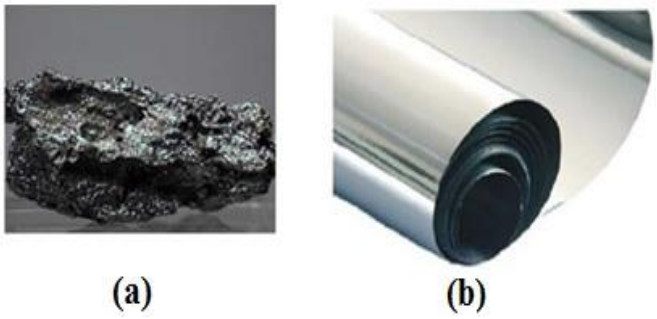
جدول۳-۴: پارامترهای استفاده شده برای تهیه نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم با روش بهینه شده ۷۲

جدول ۳-۵: نتایج سلول خورشیدی ساخته شده .....۷۹.....

فصل۱
معرفی نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم

۱ ۱-مقدمه

تیتانیوم[1] یک فلز واسطه با نماد Ti است که دارای عدد اتمی ۲۲ و رنگ نقره‌ای می‌باشد (شکل ۱-۱). این عنصر در سال ۱۷۹۱ توسط ویلیام گرگور[2] در انگلستان کشف شد. تیتانیوم نهمین عنصر و هفتمین فلز فراوانی است که در پوسته زمین یافت می‌شود و دارای دو خاصیت مهم است: مقاومت در مقابل خوردگی و دارای بیش‌ترین نسبت مقاومت به وزن در بین تمامی فلزات می‌باشد (جدول ۱-۱) [۱].



شکل ۱-۱: تیتانیوم یافته شده در طبیعت و (b) ورق تیتانیوم

[1] Titanium
[2] William Gregor

جدول ۱-۱: فراوانی عناصر پوسته زمین

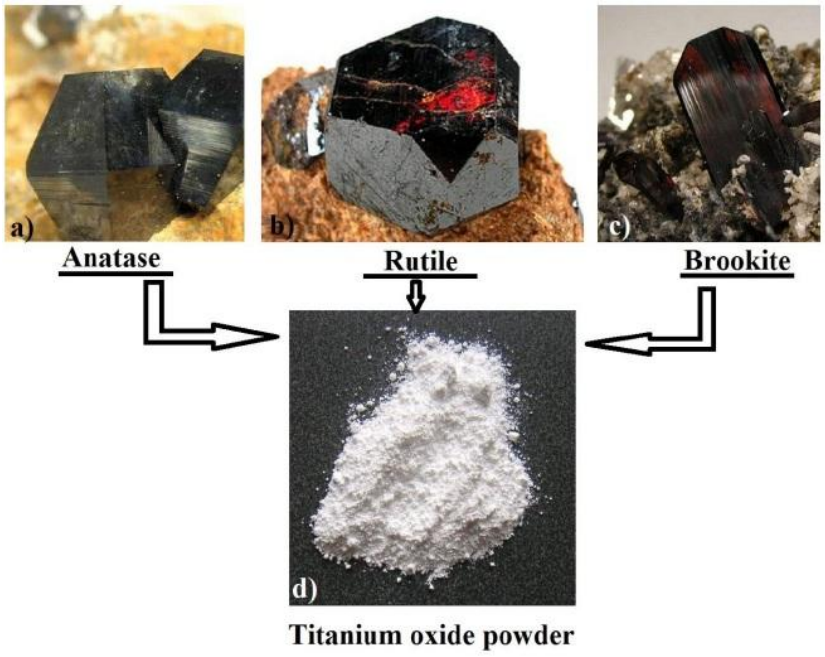
عنصر	فراوانی (درصد وزنی)	فراوانی (PPM)
اکسیژن	۴۶٫۱	۴۶۱۰۰۰
سیلیکون	۲۸٫۲	۲۸۲۰۰۰
آلومینیم	۸٫۲۳	۸۲۳۰۰
آهن	۵٫۶۳	۵۶۳۰۰
کلسیم	۴٫۱۵	۴۱۵۰۰
سدیم	۲٫۳۶	۲۳۶۰۰
منیزیم	۲٫۳۳	۲۳۳۰۰
پتاسیم	۲٫۰۹	۲۰۹۰۰
تیتانیوم	۰٫۵۶۵	۵۶۵۰
هیدروژن	۰٫۱۴	۱۴۰۰

۱ ۲دی‌اکسید تیتانیوم[1]

تیتانیوم در طبیعت به طور گسترده با عناصر دیگر پیوند برقرار می‌کند و در مواد معدنی به خوبی سنگ معدن آهن به صورت فازهای آناتاس[2]، بروکایت[3]، ایلمنیت[4]، پروسکایت[5]، روتایل[6] و تیتانات[7] توزیع می‌شود [۲]. وقتی تیتانیوم با اکسیژن پیوند برقرار می‌کند، دی‌اکسید تیتانیوم شکل می‌گیرد. از میان تمام فازهای ذکر شده در مواد معدنی فازهای آناتاس، روتایل و بروکایت ترکیبات دی‌اکسید تیتانیوم خالص هستند. در طبیعت هر یک از این سه فاز رنگ و جلای مخصوص به خود دارند اما در حالت پودر همگی

[1] Titanium Dioxide
[2] anatase
[3] brookite
[4] ilmenite
[5] perovskite
[6] Rutile
[7] titanite

سفیدرنگ هستند. در واقع پودر دی‌اکسید تیتانیوم بیش از حد سفید است به طوری که در صنعت آن را به عنوان سفیدترین سفیدها[1] می‌شناسند (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: فازهای دی‌اکسید تیتانیوم

۱ ۲ ۱-فازهای بلوری دی‌اکسید تیتانیوم (آناتاس، روتایل و بروکایت)

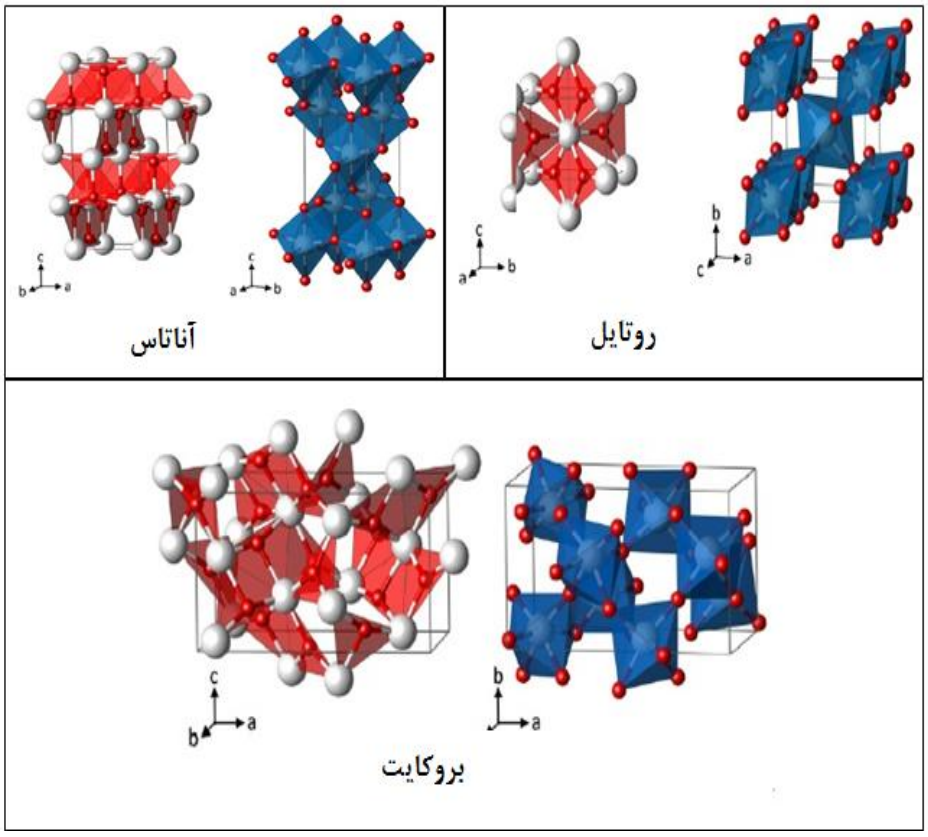
دی‌اکسید تیتانیوم که آن را با نام تیتانیا[2] هم می‌شناسند با سه ساختار متفاوت تشکیل می‌شود که با وجود شباهت‌ها دارای خصوصیات ساختاری و نوری متفاوت هستند. فراوان‌ترین فاز و فازی که بیش‌تر مورد مطالعه قرار گرفته است فاز روتایل می‌باشد. دو فاز دیگر آناتاس و بروکایت

[1] the whitest white
[2] titania

می‌باشد. مهم‌ترین فاز مورد استفاده در کارهای تحقیقاتی فاز آناتاس می‌باشد که از دو فاز دیگر فراوانی کمتری دارد در حالی که فاز بروکایت تا به حال کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. اختلاف در این سه ساختار را می‌توان به فشار و دمای به‌کار برده در تولید سنگ‌ها در زمین نسبت داد. به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز دی‌اکسید تیتانیوم در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر، فازهای نیمه‌پایدار این سیستم به شمار می‌روند. معمولا در دماهای پایین روتایل به شکل فاز آناتاس متبلور می‌شود. با بالا رفتن دما، فاز نیمه‌پایدار آناتاس و بروکایت در یک استحاله به فاز پایدار روتایل تغییر حالت می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۱-۳ مشاهده می‌کنید [۳]، آناتاس و روتایل دارای ساختار بلوری چارگوشی[1] هستند، در حالی که بروکایت دارای ساختار بلوری راست‌گوشه[2] است. خلاصه‌ای از خصوصیات فیزیکی فاز آناتاس، روتایل و بروکایت در جدول ۱-۲ ارائه شده است.

[1] Tetragonal
[2] Orthorhombic



شکل ۱-۳: ساختار بلوری فازهای دی‌اکسید تیتانیوم

جدول۱-۲: خصوصیات فیزیکی آناتاس، روتایل و بروکایت

خصوصیات	آناتاس	روتایل	بروکایت	مرجع
ساختار بلوری	چارگوشی	چارگوشی	راست‌گوشه	[۳,۴]
اتم‌ها در سلول واحد	۴	۲	۸	[۴,۵]
پارامترهای شبکه (A^o)	a=b=۳٫۷۸۵ c=۹٫۵۱۴	a=b=۴٫۵۹۴ c=۲٫۹۵۹	a=۹٫۱۸۴ b=۵٫۴۴۸ c =۵٫۱۴۵	[۴,۵]
حجم سلول واحد $(nm^3)^a$	۰٫۱۳۶۳	۰٫۰۶۲۴	۰٫۲۵۷۵	
چگالی$(kg\ m^{-3})$	۳۸۹۴	۴۲۵۰	۴۱۲۰	[۴,۵]
ضریب شکست	۲٫۵٤ و ۲٫٤۹	۲٫۹۰۳ و ۲٫۷۹	۲٫٦۳ و ۲٫٦۱	[۳,۶]
گاف اپتیکی eV nm	~۳٫۲ ~۳۸۷	~۳ ~۴۱۳	~۱٫۹ ~۶۵۰	[۷,۸,۹]
طول پیوند Ti-O (nm)	۰٫۱۹۴۹(۴) ۰٫۱۹۸۰(۲)	۰٫۱۹۳۷(۴) ۰٫۱۹۶۵(۲)	۰٫۱۸۷~۰٫۲۰۴	[۴,۹]
زاویه پیوند O-Ti-O	۸۷٫۲° ۹۰°	۷۷٫۷° ۹۲٫۶	۷۷~۱۰۵	[۴,۱۰]
ضریب سختی(Hs)	۵٫۵-۶	۷-۷٫۵	۵٫۵-۶	[۶]
گذردهی الکتریکی	۴۸	۱۱۴	۷۸	[۶]
نقطه ذوب(°C)	گذار به فاز روتایل	۱۸۲۵	گذار به فاز روتایل	[۶]
انحلال‌پذیری در آب	غیر محلول	غیر محلول		[۳]
انحلال‌پذیری در HF	محلول	غیر محلول		[۱۱]