

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

(گرایش فیزیک حالت جامد)

نهشت نانوفیلم های سل- ژل اکسید تیتانیوم بر بستر های خاص

از:

حمید دادور

استاد راهنما:

دکتر فرهاد اسمعیلی قدسی

دی ماه ۱۳۸۹

تقدیم به همسر عزیزم

## تقدیر و تشکر

درد و سپاس بر خداوند متعال که عالم کائنات را با تدبیر و درایت خویش می گرداند. در ابتدا خدا را شکر گزارم که به من لیاقت داد تا در عرصه علم و دانش حرکت کرده و معلومات خود را بالا ببرم. اینجانب با عنایت حق تعالی و زحمات و راهنمایی های فراوان علمی و پژوهشی استاد ارجمند جناب آقای دکتر فرهاد اسمعیلی قدسی و صبر و حوصله فراوان ایشان، سر انجام توانستم این پایان نامه علمی- پژوهشی را به کشور عزیزمان ایران تقدیم کنم. تحصیل در هنگام زندگی متاهلی دشواری های خاص خود را دارد ولی شیرین است. در اینجا لازم می دانم تا از حمایت های بی دریغ همسرم از لحاظ فکری و معنوی قدرانی کنم. به راستی که بدون دلگرمی های او انجام این پروژه علمی سخت و دشوار می بود. در ضمن از پدر و مادر مهربان و عزیزم نهایت تشکر و قدردانی را داشته و خود را همواره مدیون آن ها می دانم. در اینجا از پدر و مادر همسر عزیزم نیز کمال تشکر و قدردانی را دارم. ایشان با کمال عشق و محبتی که داشتند من را در انجام این مرحله دشوار زندگی تشویق کرده و امید می دادند. محیط صمیمی و دلگرمانه آزمایشگاه تحقیقاتی سل ژل در انجام این پروژه بی تاثیر نبود. بر خود واجب می دانم تا از دوستان عزیز و مهربانم آقایان جمال مظلوم، عبدالله زاده و همچنین خانم ها باژن، معماریان و سایر دوستان هم آزمایشگاهی تشکر و قدردانی می نمایم. از برادر مهربانم سعید دادور در آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان جهت انجام عملیات حرارتی نمونه ها و جناب آقای مهندس خیاطی در آزمایشگاه صنایع غذایی دانشگاه گیلان جهت انجام تست آنتی باکتریال نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم. به امید آنکه به توانم زحمات تک تک این دوستان عزیز را جبران نمایم.

## فهرست مطالب

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
پیشگفتار.....	۱
فصل اول.....	۲
۱- ۱- معرفی روش سل ژل.....	۳
۱- ۲- سل ژل از دیدگاه نانو تکنولوژی.....	۶
۱- ۳- کاربرد فیلم های نهشت شده به روش سل ژل.....	۱۰
۱- ۴- فرآیند غوطه وری در روش سل ژل.....	۱۹
۱- ۴- ۱- تکنولوژی فرآیند.....	۱۹
۱- ۴- ۲- مزایای فرآیند.....	۲۰
۱- ۴- ۳- محصولات لایه نشانی شده بر پایه تکنولوژی غوطه وری سل ژل.....	۲۰
۱- ۵- اهداف تحقیق.....	۲۵
فصل دوم.....	۲۶
۱- ۲- مقدمه.....	۲۷
۲- ۲- خصوصیات اپتیکی لایه های ضخیم.....	۲۷
۲- ۳- لایه های ضخیم و فیلم های نازک.....	۳۱
۲- ۴- طیف فیلم های نازک.....	۳۳
۲- ۴- ۱- فیلم روی یک بستر نیمه متناهی.....	۳۷
۲- ۴- ۲- لایه های نیم موجی.....	۳۸
۲- ۴- ۳- لایه های ربع موجی.....	۳۹
۲- ۴- ۴- فیلم های مجزا.....	۴۲
۲- ۴- ۵- یک فیلم نازک منفرد روی یک لایه ضخیم.....	۴۳
۲- ۴- ۶- روش جستجوی مستقیم و معکوس.....	۴۸
فصل سوم.....	۵۲
۱- ۳- وسایل و مواد شیمیایی.....	۵۳
۲- ۳- تجهیزات آزمایشگاهی.....	۵۴
۲- ۳- ۱- دستگاه لایه نشانی به روش غوطه وری.....	۵۴

۵۵	۳-۲-۲- دستگاہ کوره تیوبی .....
۵۷	۳-۲-۳- دستگاہ طیف سنج .....
۵۸	۳-۲-۳- دستگاہ پراش پرتو ایکس .....
۵۸	۳-۳- نرم افزارهای کامپیوتری .....
۵۹	۳-۴- لایه نشانی به روش سل ژل .....
۵۹	۳-۴-۱- تهیه محلول سل .....
۶۰	۳-۴-۲- شستشوی زیر لایه ها .....
۶۱	۳-۴-۳- لایه نشانی به روش سل ژل با تکنیک غوطه وری .....
۶۳	۳-۵- مشخصه یابی اپتیکی .....
۶۶	۳-۶- مشخصه یابی ساختاری و مورفولوژی .....
۶۷	۳-۷- بررسی خاصیت آنتی باکتریال فیلم ها .....
۷۰	فصل چهارم .....
۷۱	۴-۱- مقدمه .....
۷۱	۴-۱- نهشت نانو فیلم اکسید تیتانیوم روی زیر لایه سودالایم و کورنینگ .....
۷۱	۴-۱-۱- بررسی اثر تعداد دفعات لایه نشانی .....
۷۶	۴-۱-۲- بررسی اثر دمای بازپخت .....
۸۲	۴-۱-۳- بررسی میزان عبور اشعه ماوراء بنفش .....
۸۴	۴-۱-۴- بررسی خاصیت آب گریزی فیلم اکسید تیتانیوم .....
۸۶	۴-۲- نهشت فیلم اکسید تیتانیوم روی زیر لایه فلکسی گلاس .....
۹۱	۴-۳- نهشت فیلم اکسید تیتانیوم روی جداره داخلی لوله موئین .....
۹۵	۴-۴- نهشت فیلم اکسید تیتانیوم روی زیر لایه استیل ضد زنگ ۳۰۴ .....
۹۹	۴-۵- نهشت فیلم اکسید تیتانیوم روی زیر لایه استیل ضد زنگ صیقلی ۳۰۴ .....
۱۰۷	۴-۶- بررسی خاصیت ضد باکتری فیلم اکسید تیتانیوم روی زیر لایه استیل ضد زنگ ۳۰۴ .....
۱۰۹	۴-۷- نهشت فیلم اکسید تیتانیوم روی زیر لایه نانو الیاف پلی اکریلونیتریل (PAN) .....
۱۱۴	۴-۸- تاثیر نوع زیر لایه بر روی مورفولوژی سطح اکسید تیتانیوم نهشت شده روی بسترهای مختلف .....
۱۱۷	۴-۹- نهشت فیلم اکسید تیتانیوم روی زیر لایه های مس و برنج .....
۱۱۸	فصل پنجم .....
۱۱۹	۵-۱- نتایج و یافته ها .....

۱۲۰..... ۵-۲- پیشنهادات.....

۱۲۱..... مراجع.....

## فهرست جدول ها

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
فصل اول - کلیات	
جدول (۱ - ۱): خصوصیات فیزیکی، اپتیکی و الکتریکی مربوط به ساختار های بلوری مختلف اکسید تیتانیوم.....	۱۲
فصل دوم - مشخصه یابی اپتیکی فیلم های نازک و ضخیم	
جدول (۲ - ۱): اطلاعات اولیه بدست آمده از طیف فیلم نازک تحت تابش قائم، بستر شفاف و محیط محصور کننده هوا.....	۵۰
فصل سوم - اساس تجربی	
جدول (۳ - ۱): خصوصیات مواد شیمیایی استفاده شده در این کار تحقیقی.....	۵۴
جدول (۳ - ۲): الگوریتم شستشوی زیر لایه های شیشه ای.....	۶۱
فصل چهارم - نتایج و بحث	
جدول (۴ - ۱): اطلاعات تجربی مربوط به آزمایش تعداد دفعات غوطه وری.....	۷۲
جدول (۴ - ۲): اطلاعات تجربی مربوط به آزمایش مطالعه تاثیر دمای بازپخت.....	۸۰
جدول (۴ - ۳): اطلاعات تجربی مربوط به آزمایش مطالعه فیلم نهشت شده روی زیر لایه فلکسی گلاس.....	۹۱
جدول (۴ - ۴): محاسبه اندازه دانه های مربوط به نانو ذرات اکسید تیتانیوم موجود در پودر و فیلم اکسید تیتانیوم.....	۱۰۲
جدول (۴ - ۵): نتایج آزمون آنتی باکتریال با روش طیف جذب.....	۱۰۹
جدول (۴ - ۶): نتایج آزمایشات انجام شده بر روی زیر لایه های پلیمری PAN در قالب دو آزمون مختلف.....	۱۱۲



## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
فصل اول - کلیات	
شکل (۱ - ۱): انواع مختلف ژل (الف) هیدروژل، (ب) زروژل، (پ) آیروژل و (ت) زروژل با دانسیته متوسط .....	۴
شکل (۱ - ۲): الگوریتم روش سل ژل که از چپ به راست به ترتیب محلول سل حاوی پیش ماده، تشکیل زنجیره های پلیمری موسوم به ژل، عملیات لایه نشانی و در نهایت عملیات حرارتی بر روی فیلم نشان داده شده است .....	۵
شکل (۱ - ۳): نمایش تکنیک های لایه نشانی به روش های (الف) غوطه وری و (ب) چرخشی .....	۵
شکل (۱ - ۴): نمایش عناصر پایه فناوری نانو بطور شماتیک. ....	۷
شکل (۱ - ۵): دسته بندی مراحل روش سل ژل بطور شماتیک.....	۱۰
شکل (۱ - ۶): ماده اکسید تیتانیوم در سه فاز آناتاز، روتیل و بروکیت به همراه ساختار اتمی آن ها .....	۱۱
شکل (۱ - ۷): شیشه های رنگی شفاف تهیه شده به روش سل ژل .....	۱۲
شکل (۱ - ۸): نمونه ای از طیف XRD پودر اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش سل ژل در دماهای (الف) بعد از خشک سازی، (ب)، (پ) $70^{\circ}\text{C}$ ، (ت) $80^{\circ}\text{C}$ و (ث) $100^{\circ}\text{C}$ .....	۱۳
شکل (۱ - ۹): تغییر اندازه نانوذرات مربوط به ساختار بلوری آناتاز و روتیل طی عملیات حرارتی فیلم اکسید تیتانیوم .....	۱۳
شکل (۱ - ۱۰): تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی AFM مربوط به فیلم اکسید تیتانیوم در (الف) بعد از خشک سازی، (ب) $70^{\circ}\text{C}$ ، (ج) $80^{\circ}\text{C}$ ، (د) $90^{\circ}\text{C}$ .....	۱۴
شکل (۱ - ۱۱): (الف) نمونه ای از پنجره های هوشمند الکتروکرومیک نصب شده در یک اتاق و (ب) اساس کار آن ها .....	۱۵
شکل (۱ - ۱۲): (الف) شیشه ضد مه در آینه بغل اتومبیل و (ب) تصویر قطره آب روی یک سطح آبگریز .....	۱۶
شکل (۱ - ۱۳): (الف) نمایش شماتیک خاصیت فوتوکاتالیستی در فیلم های اکسید تیتانیوم، (ب) پنجره ساختمان های و (پ) شیشه آکواریوم لایه نشانی شده با فیلم اکسید تیتانیوم به روش سل ژل .....	۱۶
شکل (۱ - ۱۴): مکانیسم اثر ضد باکتری فیلم اکسید تیتانیوم روی غشای سلولی باکتری.....	۱۷
شکل (۱ - ۱۵): الگوی تابش دهی به نمونه ها جهت بررسی خاصیت ضد باکتری.....	۱۸
شکل (۱ - ۱۶): تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از باکتری ایکولای در کنار فیلم اکسید تیتانیوم در (الف) شرایط بدون تابش، (ب) بعد از یک روز تابش و (پ) بعد از شش روز تابش.....	۱۸
شکل (۱ - ۱۷): الگوریتم روش غوطه وری در تکنیک IROX.....	۱۹
شکل (۱ - ۱۸): طیف بازتاب مربوط به آینه بغل اتومبیل در محدوده طول موج های مرئی.....	۲۱
شکل (۱ - ۱۹): شیشه های انعکاسی نور خورشید با میزان عبور نسبتا خوب مورد استفاده برای اتاق های کوچک و تک نفره به همراه طیف بازتاب و تراگسیل تحت تابش با زاویه قائم.....	۲۲
شکل (۱ - ۲۰): شیشه های انعکاسی نور خورشید با عبور و بازتاب متعادل جهت استفاده برای نمای ساختمان های کاملا شیشه ای به همراه طیف بازتاب و تراگسیل تحت تابش با زاویه قائم.....	۲۲
شکل (۱ - ۲۱): شیشه های انعکاسی نور خورشید با عبور کم جهت استفاده برای اتاق های آینه کاری شده، اتاق های با فضای بسیار باز و منازل مناطق آفتابی به همراه طیف بازتاب و تراگسیل تحت تابش با زاویه قائم.....	۲۳

شکل (۱ - ۲۲): میزان بازتاب از یک پوشش ضد بازتاب ۲ لایه (-) و ۴ لایه (--) و مقایسه آن با میزان عبور سطح شیشه (-).  
بدون پوشش ضد بازتاب..... ۲۴

## فصل دوم

شکل (۱ - ۲): وضعیت پرتو تابش، عبور و بازتاب در یک لایه ضخیم شفاف در معرض تابش تحت یک زاویه معین..... ۲۸  
شکل (۲ - ۲): نمودار تغییرات طیف عبور در یک تابش قائم به یک لایه ضخیم شیشه ای با ضخامت ۱۴۲ میکرومتر بر حسب عدد موج برای مقادیر مختلف پهنای باند طیف..... ۳۱  
شکل (۳ - ۲): محاسبه عبور و بازتاب یک فیلم نازک..... ۳۴  
شکل (۴ - ۲): محاسبه بهره فاز برای یک سیگنال در یک دوره کامل در داخل یک فیلم..... ۳۵  
شکل (۵ - ۲): طیف اندازه گیری شده یک فیلم نازک اکسید تیتانیوم..... ۴۱  
شکل (۶ - ۲): یک فیلم نازک بر روی یک بستر..... ۴۴  
شکل (۷ - ۲): ضریب شکست  $TiO_2$ ، بر اساس طیف شکل (۲ - ۵) نشان داده شده است..... ۴۵  
شکل (۸ - ۲): ضریب جذب  $TiO_2$ ، بر اساس طیف شکل (۲ - ۵) نشان داده شده است..... ۴۶  
شکل (۹ - ۲): مقادیر T و R برای یک فیلم ITO نشان داده شده است..... ۴۷  
شکل (۱۰ - ۲): ثابت های اپتیکی ITO که بر اساس طیف (۲ - ۹) رسم شده است..... ۴۷

## فصل سوم

شکل (۱ - ۳): تصویر دستگاه لایه نشانی به روش غوطه وری..... ۵۵  
شکل (۲ - ۳): تصویر دستگاه کوره تیوبی موجود در دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان..... ۵۶  
شکل (۳ - ۳): سیستم کنترل دبی حجمی گاز ورودی به داخل کوره با امکان ترکیب دو نوع گاز مختلف..... ۵۶  
شکل (۴ - ۳): دستگاه آنالیز طیف بازتاب Dataflash Datacolor International در محدوده امواج مرئی..... ۵۷  
شکل (۵ - ۳): دستگاه آنالیز طیف عبور UV-VIS spectrophotometer در محدوده امواج مرئی و ماوراء بنفش..... ۵۷  
شکل (۶ - ۳): تصویر دستگاه XRD مدل Philips X-ray موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی مشکین دشت کرج..... ۵۸  
شکل (۷ - ۳): محلول سل تهیه شده از پیش ماده بوتوکساید تیتانیوم که به رنگ زرد کم رنگ شفاف می باشد..... ۵۹  
شکل (۸ - ۳): مراحل شستشوی زیر لایه های شیشه ای..... ۶۰  
شکل (۹ - ۳): الگوریتم مراحل لایه نشانی به روش سل ژل با تکنیک غوطه وری..... ۶۲  
شکل (۱۰ - ۳): تصویر دستگاه آون جهت فرآیند خشک سازی طی فرآیند لایه نشانی..... ۶۳  
شکل (۱۱ - ۳): نمونه ای از فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه سودالایم به روش سل ژل با تکنیک غوطه وری..... ۶۴  
شکل (۱۲ - ۳): مدل پیش فرض قطعه اپتیکی در محاسبات روش بهینه سازی نامقید در نرم افزار پوما..... ۶۴  
شکل (۱۳ - ۳): نمونه ای از فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه استیل ۳۰۴ به روش سل ژل با تکنیک غوطه وری..... ۶۶  
شکل (۱۴ - ۳): تصویری از آزمایش هاله عدم رشد برای مطالعه اثر ضد باکتری..... ۶۸  
شکل (۱۵ - ۳): محلول حاوی باکتری ایکولای که فیلم اکسید تیتانیوم در آن قرار گرفته است..... ۶۹

## فصل چهارم

- شکل (۴ - ۱): نمودار طیف عبور بر حسب طول موج در محدوده UV-VIS برای سه نمونه K1 و K2 و K3..... ۷۳
- شکل (۴ - ۲): نمودار ضریب شکست (n) بر حسب طول موج برای سه نمونه K1 و K2 و K3..... ۷۴
- شکل (۴ - ۳): نمودار ضریب خاموشی (k) بر حسب طول موج برای سه نمونه K1 و K2 و K3..... ۷۴
- شکل (۴ - ۴): نمودار ضریب جذب ( $\alpha$ ) بر حسب طول موج برای سه نمونه K1 و K2 و K3..... ۷۵
- شکل (۴ - ۵): محاسبه انرژی گاف نواری مستقیم (محل تقاطع خط چین ها) برای نمونه های K1 و K2 و K3..... ۷۵
- شکل (۴ - ۶): تصویر SEM مربوط به نانو فیلم های دی اکسید تیتانیوم در دمای بازپخت  $400^{\circ}\text{C}$ ..... ۷۶
- شکل (۴ - ۷): نمودار طیف عبور بر حسب طول موج برای سه نمونه G.E.1 و G.E.2 و G.E.3..... ۷۷
- شکل (۴ - ۸): نمودار ضریب شکست (n) بر حسب طول موج برای سه نمونه G.E.1 و G.E.2 و G.E.3..... ۷۷
- شکل (۴ - ۹): نمودار ضریب خاموشی (k) بر حسب طول موج برای سه نمونه G.E.1 و G.E.2 و G.E.3..... ۷۸
- شکل (۴ - ۱۰): نمودار ضریب جذب ( $\alpha$ ) بر حسب طول موج برای سه نمونه G.E.1 و G.E.2 و G.E.3..... ۷۹
- شکل (۴ - ۱۱): محاسبه انرژی گاف نواری مستقیم (EG) برای سه نمونه G.E.1 و G.E.2 و G.E.3..... ۷۹
- شکل (۴ - ۱۲): تصویر پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه فیلم نازک در دماهای باز پخت  $250^{\circ}\text{C}$  و  $450^{\circ}\text{C}$ ..... ۸۰
- شکل (۴ - ۱۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به فیلم اکسید تیتانیوم نهشت داده شده بر روی زیر لایه سودالایم در دماهای بازپخت (الف)  $250^{\circ}\text{C}$ ، (ب)  $350^{\circ}\text{C}$  و (ج)  $450^{\circ}\text{C}$ ..... ۸۱
- شکل (۴ - ۱۴): بررسی طیف عبور فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه سودالایم در ناحیه ماورای بنفش..... ۸۲
- شکل (۴ - ۱۵): طیف نور خورشید در محدوده فرابنفش و مرئی [۴۶]..... ۸۳
- شکل (۴ - ۱۶): اثر دمای بازپخت در میزان عبور در ناحیه ماوراء بنفش در طیف عبوری فیلم اکسید تیتانیوم..... ۸۴
- شکل (۴ - ۱۷): اثر آبریزی و آبدوستی در روی فیلم نهشت شده روی (الف) زیر لایه سودالایم و (ب) استیل صیقلی  $304$ ..... ۸۵
- شکل (۴ - ۱۸): (الف) زیر لایه فلکسی بدون لایه نشانی، و فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه فلکسی گلاس به روش سل ژل در (ب) دمای خشک سازی  $70^{\circ}\text{C}$  و دماهای بازپخت (پ)  $150^{\circ}\text{C}$  و (ت)  $200^{\circ}\text{C}$ ..... ۸۷
- شکل (۴ - ۱۹): نمودار طیف عبور بر حسب طول موج برای دو نمونه F.L.1 و F.L.2..... ۸۸
- شکل (۴ - ۲۰): نمودار ضریب شکست (n) بر حسب طول موج برای دو نمونه F.L.1 و F.L.2..... ۸۹
- شکل (۴ - ۲۱): نمودار ضریب خاموشی (k) بر حسب طول موج برای دو نمونه F.L.1 و F.L.2..... ۸۹
- شکل (۴ - ۲۲): نمودار ضریب جذب ( $\alpha$ ) بر حسب طول موج برای دو نمونه F.L.1 و F.L.2..... ۹۰
- شکل (۴ - ۲۳): محاسبه انرژی گاف نواری مستقیم (EG) برای دو نمونه F.L.1 و F.L.2..... ۹۰
- شکل (۴ - ۲۴): تصویر شماتیک مکانیسم عملیات حرارتی در کوره تیوبی تحت گاز نیتروژن و چگونگی عبور گاز از درون لوله..... ۹۲
- شکل (۴ - ۲۵): (الف) تصویر لوله موئین بدون پوشش و (ب) لوله موئین پوشش دهی شده با اکسید تیتانیوم به روش سل ژل..... ۹۲
- شکل (۴ - ۲۶): (الف) طیف عبور لوله موئین بدون لایه نشانی و طیف عبور مربوط به لوله های موئین لایه نشانی شده با تعداد دفعات لایه نشانی مختلف در دماهای (ب)  $300^{\circ}\text{C}$  (پ)  $400^{\circ}\text{C}$  و (ت)  $500^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۳
- شکل (۴ - ۲۷): سطح کاملاً زنگ زده زیر لایه استیل پوشش دهی شده با اکسید تیتانیوم در دمای بازپخت  $800^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۵
- شکل (۴ - ۲۸): طیف انعکاسی سه نمونه استیل  $304$  زیر پوشش دهی شده با اکسید تیتانیوم به روش سل ژل..... ۹۶

شکل (۴ - ۲۹): مقایسه تاثیر فیلم اکسید تیتانیوم (الف) یک لایه و پنج لایه در دمای بازپخت  $400^{\circ}\text{C}$ ، (ب) هفت لایه در دماهای بازپخت  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$ ،  $1000^{\circ}\text{C}$  (پ) سه لایه در دماهای بازپخت  $500^{\circ}\text{C}$ ،  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۷

شکل (۴ - ۳۰): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به ناپکناوختی سطح فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه استیل زبر در اثر تجمع دانه ها و ترک خوردگی در دمای بازپخت  $800^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۸

شکل (۴ - ۳۱): حفاظت از خوردگی ناهمگن در فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه استیل زبر در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۸

شکل (۴ - ۳۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه استیل زبر در دماهای بازپخت (الف)  $700^{\circ}\text{C}$  و (ب)  $1000^{\circ}\text{C}$ ..... ۹۸

شکل (۴ - ۳۳): تصاویر XRD مربوط به (الف) استیل ضد زنگ بدون پوشش دهی و فیلم اکسید تیتانیوم نهشت داده شده بر روی زیر لایه استیل  $304$  در دماهای مختلف (ب)  $500^{\circ}\text{C}$ ، (پ)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ت)  $700^{\circ}\text{C}$ ، (ث)  $800^{\circ}\text{C}$ ، (س)  $900^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۰۰

شکل (۴ - ۳۴): تصاویر XRD مربوط به پودر اکسید تیتانیوم در دماهای مختلف..... ۱۰۱

شکل (۴ - ۳۵): اندازه نانوذرات موجود در فیلم و پودر اکسید تیتانیوم در دماهای بازپخت مختلف..... ۱۰۳

شکل (۴ - ۳۶): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به فیلم اکسید تیتانیوم نهشت داده شده بر روی زیر لایه استیل  $304$  در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۰۴

شکل (۴ - ۳۷): طیف انعکاسی سه نمونه استیل  $304$  صیقلی پوشش دهی شده با اکسید تیتانیوم به روش سل ژل..... ۱۰۴

شکل (۴ - ۳۸): تصاویر مربوط به فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده روی استیل صیقلی  $304$  به روش سل ژل در (الف) تعداد مرتبه لایه نشانی مختلف و (ب) دماهای بازپخت مختلف..... ۱۰۵

شکل (۴ - ۳۹): تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به زیر لایه استیل  $304$  صیقلی بدون لایه نشانی..... ۱۰۵

شکل (۴ - ۴۰): تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به فیلم اکسید تیتانیوم نهشت داده شده بر روی زیر لایه استیل  $304$  براق در دمای (الف)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ب)  $800^{\circ}\text{C}$  و (پ)  $900^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۰۶

شکل (۴ - ۴۱): نتایج مربوط به آزمون آنتی باکتریال به روش کولونی شماری..... ۱۰۷

شکل (۴ - ۴۲): نمودار تغییر تعداد باکتری ها بر حسب دمای بازپخت در نمونه های فیلم اکسید تیتانیوم بر حسب مقیاس لگاریتمی..... ۱۰۸

شکل (۴ - ۴۳): نمودار طیف جذب مربوط به محلول حاوی باکتری ایکولای که در آن نمونه فیلم نانو ساختار اکسید تیتانیوم در دماهای مختلف تحت تابش نور فلورسنت قرار داده شده است..... ۱۰۸

شکل (۴ - ۴۴): زیر لایه نانو الیاف پلی اکریلونیتریل تهیه شده در دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان..... ۱۱۰

شکل (۴ - ۴۵): نمودار عملیات حرارتی مربوط به نمونه های پلیمری (PAN) در کوره تحت اتمسفر هوا..... ۱۱۱

شکل (۴ - ۴۶): (الف) زیر لایه پلیمری پلی اکریلونیتریل بدون لایه نشانی، (ب) فیلم های اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه پلیمری (PAN) در دمای خشک سازی  $150^{\circ}\text{C}$  و (پ) دمای بازپخت  $200^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۱۱

شکل (۴ - ۴۷): طیف عبور زیر لایه های پلیمری پلی اکریلونیتریل با ظرافت های مختلف لایه نشانی شده با اکسید تیتانیوم..... ۱۱۳

شکل (۴ - ۴۸): طیف عبور زیر لایه های پلیمری پلی اکریلونیتریل با ضخامت های مختلف لایه نشانی شده با اکسید تیتانیوم..... ۱۱۳

شکل (۴ - ۴۹): تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به (الف) نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل خام (با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر)، (ب) زیر لایه نانو الیاف پلی اکریلونیتریل خام (با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر) نهشت داده شده با فیلم اکسید تیتانیوم به روش سل ژل. ۱۱۴.....

شکل (۴ - ۵۰): تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده در روی زیر لایه (الف) سودالایم، (ب) کورنینگ، (پ) استیل ضد زنگ صیقلی، و (ت) استیل ضد زنگ زیر در دمای بازپخت  $400^{\circ}\text{C}$  به روش سل ژل. ۱۱۶.....

شکل (۴ - ۵۱): سطح فیلم اکسید تیتانیوم نهشت شده در زیر لایه های (الف) مس (بالا) و (ب) برنج (پائین) در دمای بازپخت  $400^{\circ}\text{C}$  به روش سل ژل. ۱۱۷.....

## نهشت نانوفیلم های سل - ژل اکسید تیتانیوم بر بستر های خاص

حمید دادور

در این کار تحقیقی نانوفیلم های اکسید تیتانیوم بر روی زیر لایه های خاص اعم از سودالایم، کورنینگ، لوله موئین، فلکسی گلاس، استیل، آلومینیوم، مس، برنج و نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل به روش سل ژل با استفاده از تکنیک غوطه وری نهشت داده شده است و خصوصیات اپتیکی، ساختاری، مورفولوژیکی و آنتی باکتریال آن ها مورد مطالعه قرار گرفته است. البته جهت انجام مطالعات اپتیکی از یکسری محاسبات مبتنی بر روش بهینه سازی نامقید استفاده شده است. کلیه مراحل لایه نشانی در آزمایشگاه تحقیقاتی سل ژل دانشگاه گیلان در دانشکده علوم پایه انجام شده است. در ضمن برای بازپخت نمونه از کوره تیوبی تحت گاز موجود در دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده شده است.

برای بررسی و ارزیابی دقیق نمونه ها از آنالیزهای مختلفی از جمله پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف عبور در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش و طیف بازتاب در ناحیه مرئی استفاده شده است. نتایج نشان دهنده آن است که فیلم های اکسید تیتانیوم نهشت شده روی زیر لایه های سودالایم و کورنینگ به علت پائین بودن دمای بازپخت آمورف در حالی که روی زیر لایه های فلزی استیل ضد زنگ ۳۰۴ نانو ساختار بوده و به خوبی ساختار آاناتاز و روتیل را در محدوده دمایی بالا در حدود  $900^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد. این نمونه های نانو ساختار فیلم اکسید تیتانیوم در معرض تابش ماوراء بنفش توسط لامپ های فلورسانت، دارای ویژگی های منحصر به فردی می باشد. در این آزمایشات خصوصیت ضد باکتری و آبگریزی این نمونه ها در معرض تابش نور ماوراء بنفش به اثبات رسیده است. لایه نشانی این فیلم روی زیر لایه های با اشکال خاص همچون لوله های موئین و زیر لایه هایی همچون فلکسی گلاس و نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل از جمله نتایج منحصر بفرد در این کار تحقیقی می باشد.

**کلید واژه:** اکسید تیتانیوم، بستر های خاص، سل - ژل، نانوفیلم.

## پیشگفتار

امروزه فیلم های نازک در صنعت و تکنولوژی کاربرد فراوانی دارند. اکسید تیتانیوم از خانواده اکسیدهای کانی است که با توجه به خواص فیزیکی- شیمیایی نانو ذرات سازنده این ماده، ویژگی های منحصر به فردی در آن مشاهده می گردد. انرژی گاف نواری پهن، نانو ساختار بودن، کنترل میزان عبور، بازتاب و جذب پرتو های تابشی، خاصیت فوتوکاتالیستی، آبریزی، خاصیت ضد باکتری و ایجاد خاصیت ضد خوردگی روی بستر های فلزی از مهمترین آن ها می باشد. در این پایان نامه در قالب ساختاری پنج فصل به مطالعه و ارزیابی فیلم نانو ساختار اکسید تیتانیوم نهشت شده روی بستر های خاص اعم از (سودالایم، کورنینگ، فلکسی گلاس، لوله موئین، استیل ضد زنگ ۳۰۴ و نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل موسوم به PAN) به تفصیل می پردازیم. در فصل ۱ ابتدا کلیات مربوط به علم سل ژل را بیان کرده و جایگاه این روش را در تقسیم بندی نانو تکنولوژی مورد بررسی قرار می دهیم. بعد از مطالعه ویژگی های کلی این فیلم نانو ساختار و بیان کارهای تحقیقاتی انجام شده در عرصه بین المللی، چند نمونه از محصولات غوطه وری سل ژل تهیه شده از فیلم نانو ساختار اکسید تیتانیوم را نام برده و ویژگی های آن ها را بیان می کنیم. در فصل ۲ خصوصیات اپتیکی فیلم های نازک و ضخیم را بیان می نمائیم. زیرا با نهشت این فیلم روی بستر های متفاوت، با توجه به شرایط تهیه فیلم، امکان تشکیل فیلم های نازک و ضخیم اکسید تیتانیوم وجود دارد. در این فصل در چند بخش متفاوت رفتار اپتیکی (بازتاب و عبور) این قطعه را مورد مطالعه قرار می دهیم و روابط مربوط به طیف بازتاب و عبور را در حالت های مختلف محاسبه می کنیم. در فصل سوم اصول اولیه و فرضیات کار آزمایشگاهی انجام شده در این پروژه تحقیقاتی را بیان کرده و مواد شیمیایی و دستگاه های آنالیز مورد استفاده را معرفی و روش ارزیابی تست های مختلف شیمیایی- فیزیکی را معرفی می کنیم. سپس در فصل چهارم تمامی نتایج آنالیز ها و آزمایشات مختلف بر روی نمونه های فیلم اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش سل ژل را آورده و دلایل فیزیکی و شیمیایی آن ها را مورد بحث و بررسی قرار می دهیم. در این فصل طی یک تقسیم بندی مجزا، نتایج مربوط به فیلم نهشت شده روی هر زیر لایه به تفکیک آورده شده است. در پایان در فصل پنجم نتایج حاصل از این کار تحقیقی را بیان کرده دید کلی به نتایج این پایان نامه می اندازیم و برای ادامه کارهای تحقیقاتی پیرامون موضوعات مرتبط با کار پایان نامه پیشنهاداتی را بیان می کنیم.

**فصل اول**  
**کلیات**



## ۱-۱- معرفی روش سل ژل

سل ژل<sup>۱</sup> یکی از روش های متداول برای نهشت فیلم های کانی و آلی بر روی بستر های خاص (فلزی یا غیر فلزی) در محدوده دمای پائین می باشد. روش سل ژل تغییرات شبکه آلی و یا غیر آلی از طریق یک دسته واکنش های شیمیایی و تشکیل یک مخلوط کلوئیدی موسوم به سل و در پی آن ایجاد یک شبکه پیوسته در فاز مایع و در نهایت تشکیل ژل است. در روش سل ژل دو پارامتر سل و ژل نقش اساسی را بر عهده دارند [۱, ۲].

سل ها ذرات کلوئیدی پراکنده در محلول به ابعاد  $100\text{nm} - 1\text{nm}$  هستند که به علت کوچکی بیش از حد بوسیله حرکت براونی در محلول به حالت معلق باقی می ماند و ژل نیز از یک شبکه جامد و به هم پیوسته ای با منافذی به ابعاد زیر میکرومتر و زنجیرهای پلیمری که طول متوسط آنها بزرگتر از یک میکرومتر تشکیل یافته است. در حقیقت فرآیند سل ژل، سنتز شبکه معدنی توسط واکنش های شیمیایی در محلول است که به دلیل تشکیل شبکه بی شکل (در مراحل اولیه) در مقابل فرآیند بلورینه شدن در محلول قرار دارد.

ژل ها موادی هستند که طی یک فرآیند شیمیایی از سل تهیه می شوند. ژل ها را می توان به چهار دسته تقسیم نمود:

۱- هیدروژل<sup>۲</sup>: آن ها را عموماً در محیط آبی تهیه می کنند، اصطلاح هیدروژل به ژلی اطلاق می شود که حفرات آن توسط

آب پر شده اند البته گاهی اوقات به آن ژل آبی<sup>۳</sup> نیز گفته می شود.

۲- الکوژل<sup>۴</sup>: ژلی که حفرات آن توسط الکل پر شده باشد. ژل هائی که از خشک کردن الکوژل بدست می آیند دارای حفرات

بیشتر و ساختار ژلی آبی تقریباً حفظ می شود و شکستگی کمتری در ساختار در هنگام خشک کردن اتفاق می افتد.

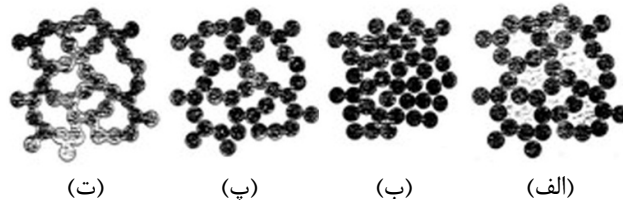
۳- زروژل<sup>۵</sup>: به ژلی گفته می شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده باشد به گونه ای که ساختار کمی متراکم تر و

فشرده تر شده باشد. و چروکیدگی نسبت به وضعیت هیدروژل در آن مشهود است. در ضمن سطح ویژه آن کاهش یافته

است.

- 
- 1 Sol-Gel process
  - 2 hydrogel
  - 3 Equagel
  - 4 alcogel
  - 5 xerogel

۴- آبروژل<sup>۱</sup>: در واقع نوعی ژل خشک است. بدین ترتیب که محلول داخل ژل خارج شده است به گونه‌ای که هیچ فشردگی یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً بدین صورت تهیه می‌شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می‌دهند بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد. و ژل با سطح ویژه بالا با حفظ ساختار در حالت هیدروژل بدست می‌آید. در شکل (۱-۱) هریک از حالات مختلف ژل نشان داده شده است.



شکل (۱-۱): انواع مختلف ژل (الف) هیدروژل، (ب) زروژل، (پ) آبروژل و (ت) زروژل با دانسیته متوسط [۳].

از لحاظ تاریخی اولین گزارشات مربوط به استفاده از روش سل ژل مربوط به سال ۱۹۵۰ میلادی است. نمونه های تهیه شده با این روش لایه نشانی از مزایای متعددی برخوردار می باشند. همگن بودن سطح فیلم نهشت شده، انجام عملیات در دمای پائین، ارزان بودن این تکنیک نسبت به سایر روش های لایه نشانی از مزایای این روش است. البته گرانی برخی از پیش ماده ها برای تهیه فیلم های اکسید معدنی از معایب این روش می باشد. تهیه فیلم های اکسید کانی نهشت شده روی زیر لایه های مختلف اعم از زیر لایه های شفاف (سودالایم، کورنینگ، لوله موئین و فلکسی گلاس)، زیر لایه های فلزی (استیل، مس و برنج) و همچنین نانوالیاف پلی اکریلونیتریل موسوم به PAN از موضوعات مورد بررسی در این پایان نامه می باشند. همان طور که اشاره شد این روش در فاز مایع انجام می شود بنابراین کنترل ترکیبات شیمیایی و تغییر عوامل تعیین کننده آسان خواهد بود. بطور کلی روش سل ژل در پنج مرحله انجام می گیرد که عبارت است از:

واکنش هیدرولیز

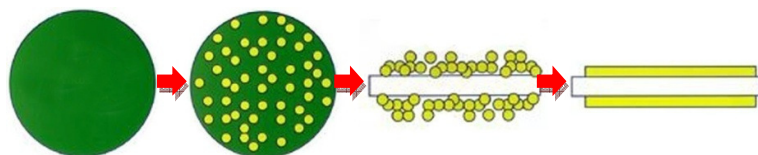
واکنش چگالش

رشد دانه ها و آغاز تشکیل سل

تجمع دانه ها

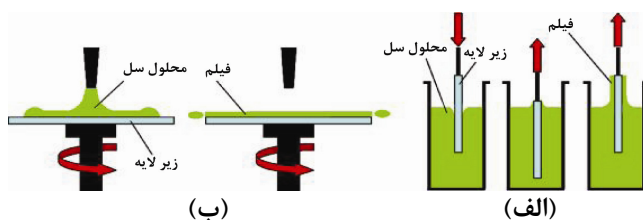
تشکیل ژل

در شکل (۱-۲) الگوریتم روش سل ژل بصورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل (۱ - ۲): الگوریتم روش سل ژل که از چپ به راست به ترتیب محلول سل حاوی پیش ماده، تشکیل زنجیره های پلیمری موسوم به ژل، عملیات لایه نشانی و در نهایت عملیات حرارتی بر روی فیلم نشان داده شده است [۴].

در روش سل ژل از تکنیک های مختلفی برای نهشت فیلم ها استفاده می گردد. البته جنس زیر لایه (فلزی یا شیشه ای) و خواص فیلم مورد نظر می تواند در انتخاب تکنیک لایه نشانی محدودیت هایی را ایجاد کند. تکنیک های متداول زیادی جهت نهشت فیلم ها وجود دارند. برای مثال تکنیک غوطه وری<sup>۱</sup>، چرخشی<sup>۲</sup>، اسپری<sup>۳</sup>، روان شدگی<sup>۴</sup>، موئینگی<sup>۵</sup>، چاپی<sup>۶</sup>، الکتروفورز<sup>۷</sup> و ترموفورز<sup>۸</sup> از مهمترین تکنیک های لایه نشانی در روش سل ژل می باشند. در شکل (۱-۳) به طور نمونه تصویری از تکنیک غوطه وری و چرخشی که متداولترین روش های لایه نشانی فیلم اکسید تیتانیوم هستند نشان داده شده است. کیفیت فیلم های تهیه شده از لحاظ ضخامت، ثابت های اپتیکی، خواص الکتریکی، خواص مکانیکی و همچنین خواص آنتی باکتریالی در هر یک از روش های مذکور متفاوت است [۵].



شکل (۱ - ۳): نمایش تکنیک های لایه نشانی به روش های (الف) غوطه وری و (ب) چرخشی [۵].

- 1 Dip-coating technique
- 2 Spin-coating method
- 3 Spray technique
- 4 Flow coating technique
- 5 Capillary coating technique
- 6 Printing technique
- 7 Electrophoresis technique
- 8 Thermophoresis technique

## ۱-۲- سل ژل از دیدگاه نانو تکنولوژی

فناوری نانو را اصطلاحاً تکنولوژی بکارگیری مفاهیم فیزیک و مهندسی و تمام فناوری‌های پیشرفته در مقیاس نانو تعریف می‌کنند. معمولاً منظور از مقیاس نانو گستره‌ای در حدود ۱nm تا ۱۰۰nm می‌باشد. اولین بار در سال ۱۹۵۹ ریچارد-پی-فاینمن<sup>۱</sup> طی یک سخنرانی تحت عنوان «فضای زیادی در سطوح پائین وجود دارد» مفهوم فناوری نانو را پایگذاری نمود. واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتاینگوچی استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان‌ها جاری شد. او این واژه را برای توصیف ساخت مواد (وسایل) دقیقی که تلورانس<sup>۲</sup> ابعادی آنها در حد نانومتر می‌باشد، به کار برد. در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط کی-اریک-درکسلر<sup>۳</sup> در کتابی تحت عنوان «موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو» بازآفرینی و تعریف مجدد شد. او این واژه را به شکل عمیق‌تری در رساله دکترای خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان «نانوسیستم‌ها ماشین‌های مولکولی چگونگی ساخت و محاسبات آنها» توسعه داد. تفاوت اصلی فناوری نانو با فناوری‌های دیگر در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. البته تنها کوچک بودن اندازه مد نظر نیست، بلکه زمانی که اندازه مواد در این مقیاس قرار می‌گیرد، خصوصیات ذاتی آن‌ها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت خوردگی و ... تغییر می‌یابد. در حقیقت اگر بخواهیم تفاوت این فناوری را با فناوری‌های دیگر به صورت قابل ارزیابی بیان نماییم، می‌توانیم وجود "عناصر پایه" را به عنوان یک معیار ذکر کنیم. عناصر پایه در حقیقت همان عناصر نانومقیاسی هستند که خواص آنها در حالت مقیاس نانو با خواص شان در مقیاس بزرگتر فرق می‌کند [۶].

اولین و مهمترین عنصر پایه، نانو ذره<sup>۴</sup> است. منظور از نانو ذرات، همان گونه که از نام آن مشخص است، ذراتی با ابعاد نانومتری در هر سه بعد می‌باشد. نانو ذرات می‌توانند مانند نانوذرات فلزی، سرامیکی، ... از مواد مختلفی تشکیل شوند. دومین عنصر پایه، نانوکپسول<sup>۵</sup> است. همان طوری که از اسم آن مشخص است، کپسول‌های هستند که قطر نانومتری دارند و می‌توان مواد مورد نظر را درون آن‌ها قرار داد و آن‌ها را کپسوله کرد. سال‌هاست که نانوکپسول‌ها در طبیعت تولید می‌شوند. برای مثال مولکول‌های موسوم به فسفولیپیدها که یک سر آن‌ها آبگریز و سر دیگر آن‌ها آبدوست است، وقتی در محیط آبی قرار می‌گیرند، خود به خود کپسول‌هایی را تشکیل می‌دهند که قسمت‌های آبگریز مولکول در درون آن واقع می‌شود و از تماس با آب محافظت می‌شود. عنصر پایه بعدی نانو لوله کربنی<sup>۶</sup> است. این عنصر پایه در سال ۱۹۹۱ در شرکت NEC کشف شدند و در حقیقت لوله‌هایی از گرافیت می‌باشند. اگر صفحات گرافیت را پیچیده و به شکل لوله در بیاوریم، به نانولوله‌های کربنی

---

1 Richard. P. Feynman

2 Telorance

3 Eric Drexler

4 Nano particle

5 Nan capsule

6 Carbon nanotube