



## اثر زمان واکنش بر خواص ساختاری نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub> در روش هیدروترمال

سعیده رضانی ثانی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد رودهن، دانشکده علوم پایه

### چکیده

در این مقاله، رشد نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub> به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه Ti در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی فرایند رشد نانوسیم‌ها، زمان واکنش از ۵ تا ۷۲ ساعت تغییر داده شد و مکانیسم رشد نانوسیم‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش زمان واکنش می‌توان به نانوسیم‌هایی با قطر کمتر و طول بیشتر دست پیدا کرد. نتایج تحلیل XRD وجود دو فاز آناتاز و روتایل را در دمای پخت ۷۰۰ درجه نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوسیم TiO<sub>2</sub>، هیدروترمال، زمان واکنش، مکانیسم رشد

Ramezanisani@yahoo.com

### ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر نانوساختارهای یک‌بعدی به عنوان مواد نویدبخش در مطالعات اساسی و کاربردهای تکنیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. در میان این مواد نانوساختارهای یک‌بعدی TiO<sub>2</sub> مانند نانوتیوپ‌ها، نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها به علت فعالیت فتوکاتالیستی [۲-۴]، کاربرد در سلول خورشیدی [۵] و سنسورهای گازی [۶] بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

روش‌های مختلفی از جمله سل-ژل، انباشت بخار شیمیایی و اسپری برای آماده‌سازی نانوساختارهای TiO<sub>2</sub> وجود دارد [۷-۱۴]. اما در میان آنها روش هیدروترمال به علت هزینه پایین و روش ساخت ساده، به عنوان روشی کارآمد در تهیه نانوساختارهای یک‌بعدی TiO<sub>2</sub> به شمار می‌آید [۱۵-۱۸].

در این پژوهش، نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub> بر روی زیرلایه Ti به روش هیدروترمال و در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد تهیه شده‌اند. به منظور بررسی اثر زمان واکنش بر روی خواص ساختاری و مورفولوژی نانوسیم‌ها نمونه‌هایی در زمان‌های مختلف واکنش تهیه و سپس مورفولوژی و مکانیسم رشد آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

### ۲- روش آزمایش

در این پژوهش، نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub> به روش هیدروترمال بر روی زیرلایه Ti ساخته شده‌اند. قبل از انجام آزمایش ورقه‌های Ti (۲×۲ cm<sup>2</sup>) و ضخامت ۰/۵ mm به مدت ۱۰ دقیقه با استون و آب مقطر شسته شدند. سپس ۶۰ mL محلول NaOH ۱۰ مولار با حلال استون (V/V) ۵٪ با یکدیگر مخلوط شده و به داخل اتوکلاو تفلون اندود ۱۲۰ mL منتقل شدند. بعد از این مرحله ورقه‌های Ti به اتوکلاو اضافه شدند. دما و زمان واکنش به ترتیب ۱۸۰ درجه سانتیگراد و ۷۲ ساعت انتخاب شدند. بعد از انجام واکنش اتوکلاو به طور طبیعی سرد شد تا به دمای اتاق رسید. در این مرحله هر دو طرف ورقه‌های Ti با غشا سفید رنگی پوشیده شده بود. سپس به منظور تبادل یون، نمونه در محلول HCl ۰/۲ مولار به مدت ۸ ساعت غوطه‌ور شد و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد تا به PH نرمال رسید. در نهایت نمونه در دمای ۷۰۰ درجه به مدت یک ساعت پخت داده شد. به منظور بررسی اثر زمان واکنش بر ساختار نمونه‌ها، آزمایش‌های دیگری در زمان‌های واکنش ۵، ۱۰ و ۲۰ ساعت با ثابت نگه‌داشتن دیگر پارامترها انجام گرفت.

### ۳- بررسی نتایج

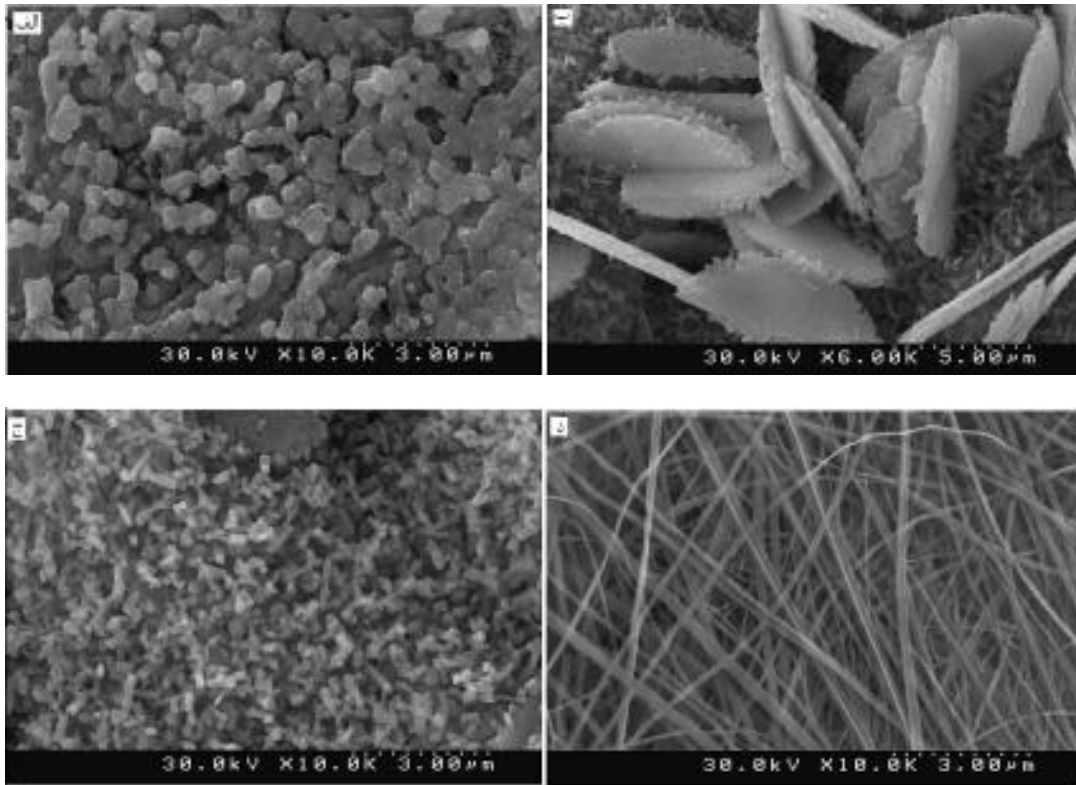
#### ۳-۱- خواص ریخت‌شناسی نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub>

تصاویر SEM نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub> رشد یافته در زمان‌های مختلف واکنش در شکل ۱ نشان داده شده است. می‌توان دید که زمان واکنش در شکل‌دهی نانوسیم‌ها بسیار موثر می‌باشد و مشاهده می‌شود که با افزایش زمان واکنش نانوسیم‌هایی با قطر کمتر و طول بیشتر تشکیل می‌شوند. در شکل الف زمان واکنش ۵ ساعت است. در این مرحله می‌توان مشاهده کرد که فقط نانورق‌هایی همراه با نانوذرات TiO<sub>2</sub> روی سطح تشکیل شده است. در مرحله اول واکنش، به علت وجود حلال استون که به عنوان منبع اکسیژن عمل می‌کند، یک لایه TiO<sub>2</sub> روی سطح ایجاد می‌شد که با دیفیوژن پیوسته Ti بر روی شبکه‌های TiO<sub>2</sub>، نانورق‌ها شکل می‌گیرند [۱۵]. با افزایش زمان به میزان ۱۰ ساعت (شکل ب) نانو ورق‌ها از یکدیگر جدا می‌شوند. در شکل ج زمان واکنش به ۲۰ ساعت رسیده که در این حالت نانورق‌ها از یکدیگر جدا شده و به شکل نانومیله درآمده‌اند و سرانجام با رسیدن به زمان واکنش ۷۲ ساعت نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub> شکل گرفته‌اند (شکل د).

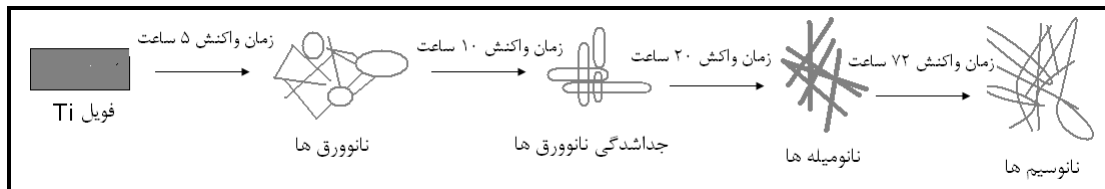
شکل ۲ دیاگرامی از مراحل رشد نانوساختارهای یک‌بعدی TiO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. در مراحل رشد هیدروترمال، بعد از شکل‌گیری لایه TiO<sub>2</sub> بر روی سطح Ti، پیوندهای Ti-O-Ti شکسته می‌شوند و پیوندهای Ti-O-Na شکل می‌گیرند که منجر به تشکیل نانورق‌های Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>O<sub>7</sub> می‌شود. در ساختار Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>O<sub>7</sub> پیوندهای Na-O از پیوندهای Ti-O ضعیف‌تر است، بنابراین پیوندهای Na-O در دمای بالا شکسته می‌شوند و نانورق‌ها از یکدیگر جدا شده تا نانومیله‌ها را تشکیل دهند، همانطور که زمان افزایش می‌یابد، جداشدگی نانورق‌ها نسبت به نانومیله‌ها بیشتر شده و بعد از مدت زمانی به‌طور کامل نانومیله‌ها و در نهایت نانوسیم‌ها تشکیل می‌شوند. بعد از شسته‌شدن لایه‌ها با آب و اسیدسولفوریک و جابجایی یون‌های Na<sup>+</sup> با H<sup>+</sup>، H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>O<sub>7</sub> شکل می‌گیرد که در آنالیزهای XRD نیز نشان داده شده است. در نهایت با پخت نمونه‌ها در دمای ۷۰۰ درجه، نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub> تشکیل می‌شوند.

#### ۳-۲- خواص بلوری نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub>

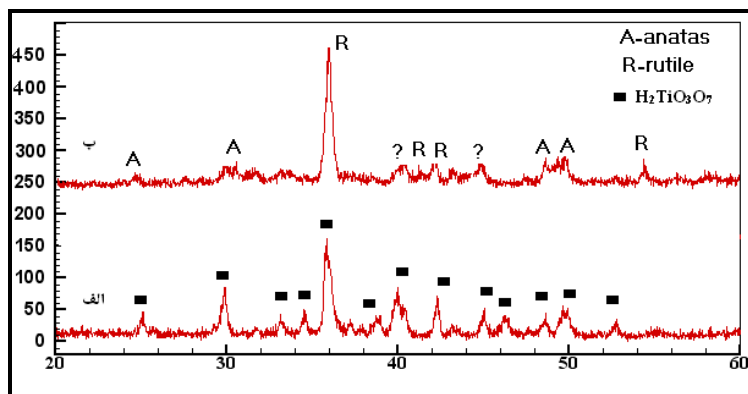
در شکل ۳ طیف XRD نانوسیم‌های TiO<sub>2</sub> نشان داده شده است. شکل الف طیف نانوسیم‌ها را بعد از غوطه‌ور شدن در اسیدسولفوریک نشان می‌دهد.



شکل ۱) تصاویر SEM نانوسیم‌های  $TiO_2$  در زمانهای مختلف واکنش  
 الف) زمان واکنش ۵ ساعت، ب) زمان واکنش ۱۰ ساعت، ج) زمان واکنش ۲۰ ساعت، د) زمان واکنش ۷۲ ساعت



شکل ۲) دیاگرام مراحل رشد نانوسیم‌های  $TiO_2$  در روش هیدروترمال



شکل ۳) طیف پراش XRD نانوسیم‌های  $TiO_2$  الف) بعد از شستشو با آب و اسید سولفوریک ب) بعد از پخت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد



6. [6]. A. Rothschild, A. Evakov, Y. Shapira, N. Ashkenasy and Y. Komen, *Surrf. Sci.* 419(2003) 532

7. .S. J. Limmer, G. Cao, *Adv matter*, 15 (2003)427

8. . D. K Yi, S. J. Yoo, D. Y. Kim, *Nano lett 2* (2002) 1101

9. [9]. Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Nano lett 2* (2002) 717

10. . J. -J. Wu, C. -C. Yu, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3377

11. . Y. Lei, L. D. Zhang, J.C. Fan, *Chem. Phys. Lett* 338 (2001) 231

12. . Y. Zhu, H. li, Y. Kaltypin, Y. R. Hcchohen, A. Gedanken, *Chem. Commun* (2001) 2612

13. . G. Wang, G. Li, *Eur. Phys. J. D* 24 (2003) 335

14. . C. Xu, Y. Zhan, K. Hong, G. Wang, *Solid State commun* 126 (2003) 545

15. . X. Peng, A. Chen, *J. Mater. Chem.* 14 (1998) 2542

16. . K. Huo, X. Zhng, L. Hu, X. Sun, J. Fu, P. k. Chu, *Appl. Phys. Lett* 93 (2008) 013105

17. . Y. wang, H. Yang, H. Xu, *Matter. Lett* 64 (2010) 164

18. . A. Hu, X. Zhang, K. D. Oakes, P. Peng, Y. N. Zhou, M. R. Sevvos. *J. Hazar. Material* 189 (2011) 278

همانطور که مشاهده می‌شود، تمام پیک‌های غالب مربوط به ساختار  $H_2TiO_3O_7$  (JCPDS ۴۶-۱۲۳۸) می‌باشند. بعد از پخت دادن لایه‌ها در دمای ۷۰۰ درجه نانوسیم‌های  $TiO_2$  با دو فاز آناتاز (JCPDS ۲۱-۱۲۷۲) و فاز روتایل (JCPDS ۷۳-۱۷۶۵) به وجود می‌آید.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوسیم‌های  $TiO_2$  به روش هیدروترمال ساخته شده اند. در روش هیدروترمال پارامترهای مختلفی بر رشد نانوسیم‌ها موثر می‌باشند. در این مطالعه اثر زمان واکنش بر رشد نانوسیم‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مکانسیم رشد نانوسیم‌ها در بازه زمانی ۵ تا ۷۲ ساعت مطالعه شد. به منظور بررسی خواص بلوری از آنالیز XRD استفاده شد که وجود نانوسیم‌هایی با دو فاز آناتاز و روتایل را تایید کرد.

#### ۵- منابع

1. .S. S., Mao, Y. chen, *Int. J. Energy. Res* 31 (2007) 619.

2. . H. K. Ha, M. Yosmoto, H. Koinuma, B.Moon, H. ishiwara, *Appl.Phy.Lett* 688 (1996) 2965

3. . S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, *Nano letter* 7 (2007) 862

4. . A. R. Armstrong, J. Ganales, R. Garcia, P. g. Bruce, *Adv matter* 17 (2005) 862

5. . U. Bach, D. Lupo, M. P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeacl, H. Spreitzer, M. Gratzel, *Nature* 395 (1998) 583