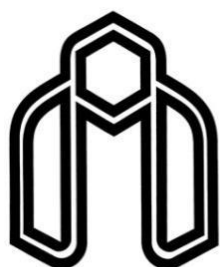


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش نانوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

سنتز نانو ساختارهای اکسید فلزی برای کاربردهای حسگری رطوبت و هیدروژن

دانشجو:

علی اکبرزاده

اساتید راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

دکتر محمد باقر رحمانی

بهمن ۹۱

تقدیم بہ

پدر بزرگوارم

کہ عالمیہ بہ من آموختہا چگونہ در عرصہ زندگی، استادی را تجربہ نمایم

بہ مادرم

دیہای بی کران خداکاری و عشق کہ وجودم برایش بہ نچ بود و وجودش برایم بہ مہر

بہ خواہر بزرگوار و برادران عزیزم

کہ ہمارہ مشوق من بودہ و یادگیری ایشان مرا یاری کردہ اند

تقدیر و تشکر:

حمد و سپاس پروردگاری بمتأکد لطف و کرم بی کرانش این کمترین بنده را نیز در گرفت تابد و مع توان خویش گامی کوچک در کسره علم و معرفت بردارم و از خرسند دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوشه چینی کرده باشم.

الکون که بیاری خداوند متعال این دوره پر خاطره از دوران تحصیل را به پایان رسانده ام، هر چند واژه بار بار می آید آن نیست که لطف، محبت و زورگواری کسانی که در تمام دوران زندگی ام جرعه نوش دیای مهر و محبتان بوده ام به تصویر بکشم، اما به رسم

ادب و احترام بوسه بر دستانتان زده و بر خود واجب می دانم زحمت تمامی اعضای خانواده ام که همواره راه گشای مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده اند ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی خویش را از الطاف و مهربانی آن ها ابراز دارم. همچنین

لازم می دانم که از زحمت اساتید گرامی، آقایان دکتر حمید حراتی زاده و دکتر محمد باقر حاتمی که بارها بنیادی و نظرات ارزنده خود، نقش مهمی در به ثمر رسیدن این پژوهش داشته اند.

از بھلائی ها و تمامی دوستان خوبم در دانشگاه صنعتی شاهرود که خطای سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برانیم به یادگار گذاشتن نهایت تشکر و قدردانی را دارم. در پایان از تمامی کسانی که به نحوی در انجام این پژوهش به من کمک کرده اند تقدیر و تشکر

می نمایم.

تعهد نامه

اینجناب علی اکبرزاده سفیدان جدید دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی

شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی برای کاربردهای حسگری رطوبت و هیدروژن تحت

راهنمایی دکتر حمید هراتی زاده و دکتر محمد باقر رحمانی. متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در این پایان نامه مورفولوژی 'خواص ساختاری و حسگری نانوساختارهای دی اکسید تیتانیم (TiO_2) تهیه

شده با روش های مختلف مانند آندیزاسیون شیمیایی ' انباشت بخار شیمیایی، اسپری پیرولیزیز مورد مطالعه قرار گرفت. زیرلایه مورد استفاده برای روش انباشت بخار شیمیایی و اکسایش آندی ورقه تیتانیوم ولی برای روش اسپری پیرولیزیز سیلیکون نوع p با راستای (۱۰۰) می باشد.

چند نمونه با روش اکسایش شیمیایی با استفاده از محلول الکترولیت اتیلن گلیکول به همراه آمونیوم فلوراید (به عنوان اسید) با غلظت ۱۰٪ آب در محلول الکترولیت آماده شدند. ولتاژ انتخاب شده برای این نمونه ها ۶۰ ولت و در دمای 500°C بازپخت شده اند. تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری نانو لوله های دی اکسید تیتانیوم می باشد طیف XRD نشانگر شکل گیری فاز آناز با راستای رشد ترجیحی (۱۰۱) می باشد. همچنین خواص پاسخ گازی نانولوله برای بخار استون ' اتانول ' بخار آب و آمونیاک در دماها و غلظتهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت که با توجه به نتایج بدست آمده دمای کار به ترتیب برابر 200°C ، 300°C ، 300°C و 250°C می باشد. نانوصفحه های دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش انباشت بخار شیمیایی تهیه شدند. دمای انتخابی منبع جهت رشد نمونه ها 850°C می باشد. تصاویر FESEM شکل گیری نانو صفحه های دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد. طیف XRD نمونه حاکی از تشکیل فاز روتایل تتراگونال با راستای ترجیحی (۱۱۰) می باشد خواص حسگری نمونه نسبت به بخار استون در دمای کار 250°C بررسی شد. همچنین نانوذرات TiO_2 با اسپری پیرولیزیز تهیه شد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل فاز بلوری آناز با راستای ترجیحی (۱۰۱) می باشد. پاسخ گازی نمونه ها نسبت به بخار استون در دمای کار 300°C مورد بررسی قرار گرفت.

کلید واژه ها: نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم-حسگری گاز و رطوبت-اکسایش آندی، CVD و اسپری پیرولیزیز

مقاله مستخرج از پایان نامه:

۱. اکبرزاده، علی؛ هراتی زاده، حمید؛ رحمانی، محمد باقر؛ " مطالعه خواص اپتیکی و حسگری

نانوذرات دی اکسید تیتانیم سنتز شده به روش اسپری پایرولیزیز "یازدهمین کنفرانس فیزیک ایران -

دانشگاه صنعتی شاهرود- بهمن ۱۳۹۱

صفحه

فهرست شکل ها

شکل

شکل ۱-۱- جام مشهور لیکرگوس..... ۷

- شکل ۱-۲: تصویر SEM نانو ذرات TiO_2 که به روش هیدروترمال سنتز شده اند. ۹.....
- شکل ۱-۳: تصویر SEM نانو سیم های TiO_2 که به روش هیدروترمال سنتز شده اند. ۱۰.....
- شکل ۱-۴: نانو ورق های سیلیکات نیکل که در تولید باتری های لیتیومی به کار می روند. ۱۱.....
- شکل ۱-۵: نانو ساختار سه بعدی اکسید آهن که شبیه به گل است [1] ۱۱.....
- شکل ۱-۶: نمونه ای از نانو فیبر های TiO_2 ۱۲.....
- شکل ۱-۷: نمونه ای از نانو لوله های TiO_2 ۱۴.....
- شکل ۲-۱- ساختار آنتاز برای TiO_2 بلورین [۳۵]. ۲۱.....
- شکل ۲-۲- ساختار روتایل برای TiO_2 بلورین [۳۵]. ۲۲.....
- شکل ۲-۳- تصویری از مسیرهای اصلاح نانومواد TiO_2 ۲۷.....
- شکل ۲-۴- طیفهای XPS نوار ظرفیت TiO_2 خالص و آلاینده با N,C and ۲۹.....
- شکل ۲-۵- طیف های جذب نانوذرات TiO_2 خالص و آلاینده با N ۳۰.....
- شکل ۲-۶- تصویر شماتیک از تئوری جدائی بار نیمرسانا به محض برانگیزش با نور ۳۲.....
- شکل ۲-۷- دیاگرام انرژی برای نیمرساناهای مختلف در الکترولیت آبی در $\text{PH}=1$ ۳۴.....
- شکل ۲-۸- تجزیه فوتوکاتالیستی متیلن آبی روی نانوکلوئید TiO_2 آلاینش شده با N و حالت خالص ۳۷.....
- شکل ۲-۹- تصویر شماتیک از ساختار یک سلول خورشیدی DSSCs ۳۸.....
- شکل ۲-۱۰- شرایط ایده آل برای نیمرسانا جهت انجام تجزیه فوتوکاتالیستی خورشیدی آب ۴۰.....
- شکل ۳-۱- تصاویر SEM از نانو وایر های TiO_2 روی ورقه (b و a) 'توری (d و c) و پودر تیتانیم (f و e) ۴۴....
- شکل ۳-۲ (a) طیف XRD نانو وایرهای اکسید تیتانیم روی کاغذ کربن. (b,c) تصاویر HRTEM و الگوی
SEAD دو نوع از نانو وایر ساختار b و c ۴۵.....
- شکل ۳-۳ آرایشی از الکترودها در حسگر گازی نانوتیوب TiO_2 ۴۷.....

- شکل ۳-۴. (a) تصویر SEM از هوا دیده شده ' (b) از پهلوی و (c) نمای بالایی از انتها بسته نانوتیوب TiO_2 .
- (c) نمای از بالا بزرگنمایی شده انتها باز نانولوله TiO_2 ۴۸
- شکل ۳-۵. طیف های XRD حسگر گازی نانوتیوب TiO_2 بازپخت شده در دمای ۳۰۰ و 500°C ۴۹
- شکل ۳-۶. (a) تصویر TEM با بزرگنمایی پایین از نانوتیوب TiO_2 ناحیه مرکزی تهی و نواحی لبه TiO_2 یک لوله را نشان می دهد . (b) تصویر بزرگ شده TEM از ناحیه مربع قرمز در (a) ۵۰
- شکل ۳-۷. (a) پاسخ دینامیکی حسگر گازی نانوتیوب TiO_2 . (b) قسمت بزرگنمایی برای ۱۰۰۰ ppm اتانول . (c) پاسخ حسگر بصورت تابعی از غلظت گاز اتانول ۵۱
- شکل ۳-۸. طرح شماتیکی از تغییر عرض لایه تهی نانوتیوب TiO_2 به محض تماس با هوا و گاز اتانول. عرض لایه تهی سطح ($L_{d,air}$) نانوتیوب در معرض هوا بزرگتر از حالت در معرض اتانول ($L_{c,ethanol}$) است. برعکس ' عرض لایه رسانش ($L_{c,air}$) آن کوچکتر از حالت گاز اتانول ($L_{c,ethanol}$) است ۵۳
- شکل ۳-۹. (a) تصویر شماتیکی از لوله بکار رفته برای سنتز نانوساختارهای TiO_2 . (b) مورفولوژی های مختلف از طریق کنترل فلوی گاز آرگون و دمای رشد ۵۵
- شکل ۳-۱۰. (a) تصویر SEM ' (b) طیف XRD ' (c) تصویر TEM و الگوی SAED و (d) طیف بینی EDX نانو وایر TiO_2 ۵۶
- شکل ۳-۱۱. نانو وایر های TiO_2 سنتز شده در فلوهای گازی مختلف ۵۷
- شکل ۳-۱۲. XRD فیلم های TiO_2 در دماهای انباشت مختلف و زمان اسپری ۱۰ دقیقه ۵۸
- شکل ۳-۱۳. طیف XRD فیلم TiO_2 ' و $\text{TiO}_2:\text{Sm}(5)$ در غلظت های مختلف نیتروژن محلول اسپری ... ۵۹
- شکل ۴-۱. روشهای رشد شیمیایی و فیزیکی [۶۰] ۶۳
- شکل ۴-۲. (a) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود (b) طرح شماتیک از دستگاه اسپری ۶۴

- شکل ۴-۳- محلول حاصل برای انجام عمل اسپری ۶۶
- شکل ۴-۴ - دستگاه CVD استفاده شده در این تحقیق در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۶۸
- شکل ۴-۵ - جهت حرکت و موقعیت یونها در فرآیند آندیزاسیون: (a) بدون حضور اسید، (b) در حضور اسید(یونهای فلوئور) [۶۲]. ۶۹
- شکل ۴-۶ - تصویری از تشکیل نانولوله های TiO_2 . (a) شکل گیری لوله ها توسط میدان الکتریکی. (b) شکل گیری لوله ها توسط یونهای فلوئورید[۶۳]. ۷۰
- شکل ۴-۷- تصویر تشکیل نانولوله های TiO_2 حلقه ایی شکل.(a) لایه بیرونی با هیدروکسید احاطه می شود، (b) آبدایی نسبی بین لوله ها باعث جدا شدن نسبی لوله ها از هم می شود، (c) لایه هیدروکسید با آبدایی بیشتر بصورت خوشه هایی درمی آید، (d) تصویر SEM از $\beta-TiO_2$ تشکیل شده بین نانولوله ها[۶۴]. ۷۲
- شکل ۴-۸- سلول الکتروشیمیایی برای انجام فرآیند اکسیداسیون آندی روی ورق Ti. ۷۳
- شکل ۵-۱- الگوی XRD نمونه TiO_2 ، پیک ها زیر لایه Ti، آناتیس و روتایل به ترتیب با T، A و R نشان داده شده است. ۷۸
- شکل ۵-۲- تصویر SEM نانولوله های TiO_2 تهیه شده با اکسیداسیون آندی دومرحله ای که قسمت فوقانی برخی نانولوله ها با یک لایه مزاحم پوشیده شده اند. ۷۹
- شکل ۵-۳- تصویر SEM نانولوله های TiO_2 سنتز شده توسط اکسیداسیون آندی بعد از عمل سونیکیت کردن در اتانول بمدت ۳۰ min. ۷۹
- شکل ۵-۴- الگوی XRD نمونه سنتز شده در دمای $850^{\circ}C$ و فلوی گاز آرگون ۴۰۰ Sccm ۸۱
- شکل ۵-۵- تصاویر SEM مربوط به نانو ساختار دی اکسید تیتانیوم تهیه شده در دمای $850^{\circ}C$ و فلوی گاز آرگون ۴۰۰ Sccm ۸۲
- شکل ۵-۶- الگوی XRD نمونه سنتز شده در دمای $450^{\circ}C$ ۸۳

- شکل ۵-۷ تصاویر SEM نمونه تهیه شده با اسپری پایرولیز در دمای 450°C ۸۴
- شکل ۵-۸-رآکتور حسگری گاز ۸۵
- شکل ۵-۹-دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود. ۸۶
- شکل ۵-۱۰- قطعه حسگری آماده شده به روش (a) انباشت بخار شیمیایی (b) آندیزاسیون شیمیایی و (c) اسپری پایرولیز ۸۷
- شکل ۵-۱۱ حساسیت حسگر به بخار استون در دماهای مختلف ۸۸
- شکل ۵-۱۲- حساسیت حسگر به بخار استون در دمای کار 30°C ۸۹
- شکل ۵-۱۳- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۴۰۰۰ ppm و ۸۵۰ بخار استون ۹۰
- شکل ۵-۱۴- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۱۰۰۰ ppm و ۱۵۰۰ بخار استون ۹۰
- شکل ۵-۱۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۲۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰ بخار استون ۹۱
- شکل ۵-۱۶- زمان پاسخ و ریکاوری حسگر برای ۵۰۰۰ ppm و ۶۰۰۰ بخار استون ۹۱
- شکل ۵-۱۷- زمان پاسخ و ریکاوری حسگر برای ۷۵۰۰ ppm و ۱۲۰۰۰ بخار استون ۹۲
- شکل ۵-۱۸- حساسیت حسگر به بخار استون در دماهای مختلف ۹۳
- شکل ۵-۱۹- حساسیت حسگر به بخار استون در غلظت های مختلف و در دمای کار 25°C ۹۳
- شکل ۵-۲۰- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۸۰۰۰ ppm و ۵۰۰ بخار استون ۹۴
- شکل ۵-۲۱- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۱۵۰۰ ppm و ۲۰۰۰ بخار استون ۹۵
- شکل ۵-۲۲- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۳۰۰۰ ppm و ۳۵۰۰ بخار استون ۹۵
- شکل ۵-۲۳- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۴۰۰۰ ppm و ۴۵۰۰ بخار استون ۹۶
- شکل ۵-۲۴- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۶۰۰۰ ppm و ۷۵۰۰ بخار استون ۹۶
- شکل ۵-۲۵- حساسیت حسگر به بخار آب در دماهای مختلف ۹۷

- شکل ۵-۲۶- حساسیت حسگر به بخار آب در غلظت های مختلف و در دمای کار 30°C ۹۸
- شکل ۵-۲۷- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۴۵۰۰ ppm و ۳۵۰۰ بخار آب..... ۹۹
- شکل ۵-۲۸- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۱۱۰۰ ppm و ۱۶۰۰۰ بخار آب..... ۹۹
- شکل ۵-۲۹- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۲۲۰۰ ppm و ۴۷۰۰۰ بخار آب..... ۱۰۰
- شکل ۵-۳۰- حساسیت حسگر به بخار استون در دماهای مختلف..... ۱۰۱
- شکل ۵-۳۱- حساسیت حسگر به بخار استون در غلظت های مختلف و در دمای کار 20°C ۱۰۱
- شکل ۵-۳۲- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۸۰۰۰ ppm و ۲۰۰۰ بخار استون..... ۱۰۲
- شکل ۵-۳۳- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۲۵۰۰ ppm و ۳۰۰۰ بخار استون..... ۱۰۲
- شکل ۵-۳۴- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۴۰۰۰ ppm و ۴۵۰۰ بخار استون..... ۱۰۳
- شکل ۵-۳۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۵۰۰۰ ppm و ۶۰۰۰ بخار استون..... ۱۰۳
- شکل ۵-۳۶- حساسیت حسگر به بخاراتانول در دماهای مختلف..... ۱۰۴
- شکل ۵-۳۷- حساسیت حسگر به بخاراتانول در غلظت های مختلف و در دمای کار 30°C ۱۰۵
- شکل ۵-۳۸- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۸۰۰۰ ppm و ۴۰۰۰ بخار اتانول..... ۱۰۵
- شکل ۵-۳۹- حساسیت حسگر به بخار آمونیاک در دماهای مختلف..... ۱۰۶
- شکل ۵-۴۰- حساسیت حسگر به بخار آمونیاک در غلظت های مختلف و در دمای کار 25° ۱۰۶
- شکل ۵-۴۱- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۱۴۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰ بخار آمونیاک..... ۱۰۷

جدول ۱-۲- ابعاد سلول واحد TiO_2 [۳۵-۳۶].....	۲۳
جدول ۱-۳- پاسخها ، زمانهای پاسخ و بازیابی اندازه گیری شده در غلظتهای مختلف اتانول برای حسگر	
نانولوله TiO_2 در دمای 250°C	۵۲
جدول ۲-۳- مقایسه پاسخها و زمانهای پاسخ و بازیابی حسگر آرایه نانولوله TiO_2 با حسگرهای نانوساختار	
تک بعدی اکسید آنها.....	۵۲
جدول ۱-۴- مقایسه چند روش لایه نشانی مختلف [۵۹].....	۶۲
جدول ۱-۵- مقادیر زاویه ای قله پراش در (۱۰۱) ، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک نمونه در ولتاژ	
آندبزاسیون ۶۰۷.....	۷۷
جدول ۲-۵- مقادیر زاویه ای قله پراش در (۱۱۰) ، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک نمونه.....	۸۰
جدول ۳-۵- مقادیر زاویه ای قله پراش در (۱۰۱) ، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک نمونه.....	۸۳
جدول ۴-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر استون در غلظت های مختلف و در دمای کار 300°C	۹۲
جدول ۵-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر استون در غلظت های مختلف و در دمای کار 200°C	۹۷
جدول ۶-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر بخار آب در غلظت های مختلف و در دمای کار 300°C	۱۰۰
جدول ۷-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر استون در غلظت های مختلف و در دمای کار 200°C	۱۰۴

۱ فصل اول ۵

۱-۱ تعریف ۶

۱-۱-۱ تاریخچه ۶

۲-۱-۱ علت پیدایش نانو تکنولوژی ۷

۳-۱-۱ طبقه بندی نانو مواد ۸

۱-۳-۱-۱ نانو ساختارهای صفر بعدی ۸

۲-۳-۱-۱ نانو ساختارهای تک بعدی ۹

۳-۳-۱-۱ نانو ساختارهای دوبعدی ۱۰

۴-۳-۱-۱ نانو ساختارهای سه بعدی ۱۱

۴-۱-۱ نانو ساختارهای تک بعدی و ویژگی های آن ۱۲

۱-۴-۱-۱ انواع نانو ساختار های تک بعدی ۱۲

۲-۴-۱-۱ روش های ساخت ۱۴

۳-۵-۱-۱ کاربردها ۱۵

۲ فصل دوم ۱۶

۱-۲ مقدمه ۱۷

۱-۱-۲ مقدمه ای بر دی اکسید تیتانیم ۱۷

۲-۱-۲ ساختار بلوری TiO_2 ۲۰

۳-۱-۲ TiO_2 در فاز شبه پایدار آاناتاز ۲۱

۴-۱-۲ TiO_2 در فاز پایدار روتایل ۲۲

۵-۱-۲ TiO_2 در ساختار بروکیت ۲۲

۲-۲ ویژگیهای دی اکسید تیتانیم ۲۴

۱-۲-۲ ویژگیهای ساختاری و ترمو دینامیکی ۲۴

۲-۲-۲ ویژگیهای الکترونی و اپتیکی ۲۵

۳-۲ اصلاحات (بهبود دادن) ۲۷

۴-۲ ناخالص سازی (آلایش کردن) ۲۸

۵-۲ حساس سازی کردن ۳۰

- ۳۱-۲ کاربردهای TiO_2 _____
- ۳۱-۲ فوتوکاتالیز _____
- ۳۵-۲ سری اولیه: نانومواد خالص TiO_2 _____
- ۳۶-۲ سری دوم: نانومواد TiO_2 آلائیده _____
- ۳۷-۲ فوتوولتائیک ها _____
- ۳۹-۲ تجزیه خورشیدی آب _____

۳ فصل سوم _____ ۴۲

- ۴۲-۲ مروری بر مطالعات انجام شده _____
- ۴۳-۱ سنتز نانوسیم های اکسید تیتانیم از طریق انباشت بخار شیمیایی به کمک آب [۵۴] _____
- ۴۳-۱ نتایج _____
- ۴۶-۲ بهبود خواص حسگری حسگرهای نانولوله TiO_2 نسبت به اتانول [۵۵] _____
- ۴۶-۲ روش آزمایش _____
- ۴۷-۲-۱ نتایج و بحث _____
- ۵۴-۳ کنترل مورفولوژی نانوویبرهای تک بلورین روتایل TiO_2 [۵۶] _____
- ۵۵-۳-۱ نتایج و بحث _____
- ۵۷-۴-۳ آماده سازی لایه نازک TiO_2 به روش اسپری پیرولیز بعنوان فوتوکاتالیز [۵۷] _____
- ۵۸-۴-۱ نتایج و بحث _____

۵۳-۵ مشخصه یابی فیلم های TiO_2 آلایش شده با ساماریم و نیتروژن آماده شده با اسپری پیرولیز شیمیایی [۵۸]. ۵۸

۴ فصل چهارم _____ ۶۰

- ۶۰-۲ مراحل آزمایشگاهی رشد نانوساختارهای TiO_2 _____
- ۶۱-۴-۱ مقدمه _____
- ۶۱-۴-۲ روش های رشد نانوساختارها _____
- ۶۳-۴-۳ تهیه نانوساختار به روش اسپری پیرولیز _____
- ۶۴-۴-۱-۳ جزئیات دستگاه اسپری پیرولیز _____

۶۵	آماده سازی زیر لایه	۲-۳-۴
۶۵	تهیه محلول	۳-۳-۴
۶۶	پارامترهای لایه نشانی	۴-۳-۴
۶۷	تهیه لایه های نازک نانوساختار به روش انباشت بخار شیمیایی (CVD)	۴-۴
۶۷	جزئیات دستگاه انباشت بخار شیمیایی	۱-۴-۴
۶۸	تهیه نانوساختارهای TiO_2 به روش آندیزاسیون شیمیایی بر روی ورقه تیتانیم	۵-۴
۷۲	جزئیات فرآیند آندیزاسیون شیمیایی	۱-۵-۴
۷۳	آماده سازی زیر لایه	۲-۵-۴
۷۴	فصل پنجم	۵
۷۴	نتایج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص ساختاری و حسگری نانوساختارهای TiO_2	
۷۵	مقدمه	۱-۵
۷۵	تهیه نانوساختار دی اکسید تیتانیوم به روش آندیزاسیون شیمیایی	۲-۵
۷۶	آنالیز XRD نمونه تهیه شده با روش اکسایش آندی	۱-۲-۵
۷۸	مورفولوژی نمونه	۲-۲-۵
۸۰	تهیه نانوساختار دی اکسید تیتانیوم به روش انباشت بخار شیمیایی	۳-۵
۸۰	آنالیز XRD	۱-۳-۵
۸۱	مورفولوژی نمونه تهیه شده با انباشت بخار شیمیایی (CVD)	۲-۳-۵
۸۲	تهیه نانوساختار دی اکسید تیتانیوم به روش اسپری پایدولیز	۴-۵
۸۲	آنالیز XRD	۱-۴-۵
۸۳	مورفولوژی نمونه تهیه شده با روش اسپری پایدولیز	۲-۴-۵
۸۴	۵-۵ نتایج حسگر گازی	
۸۴	عملکرد حسگری نانوساختارهای TiO_2 ساخته شده برای گازهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.	
۸۵	رآکتور تست گازی	۱-۵-۵
۸۵	آماده سازی لایه حسگر گازی	۲-۵-۵
۸۵	الکترو دگذاری	۱-۲-۵-۵

- ۶-۵ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اسپری پیرولیزیز _____ ۸۷
- ۱-۶-۵ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اسپری پیرولیزیز _____ ۸۹
- ۷-۵ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش CVD _____ ۹۲
- ۸-۵ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش CVD _____ ۹۴
- ۹-۵ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اکسایش آندی _____ ۹۷
- ۱-۹-۵ حسگر بخار آب _____ ۹۷
- ۱-۱-۹-۵ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اکسایش آندی _____ ۹۸
- ۲-۹-۵ حسگر استون _____ ۱۰۰
- ۱-۲-۹-۵ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اکسایش آندی _____ ۱۰۱
- ۳-۹-۵ حسگر اتانول _____ ۱۰۴
- ۱-۳-۹-۵ زمان پاسخ و بازیابی _____ ۱۰۵
- ۱۰-۵ حسگر آمونیاک _____ ۱۰۶
- ۱-۱۰-۵ زمان پاسخ و بازیابی _____ ۱۰۷
- ۱۱-۵ نتیجه گیری: _____ ۱۰۷
- پیشنهاداتی برای ادامه کار _____ ۱۰۹

۱ فصل اول

نانوتکنولوژی و نانومواد

۱-۱ تعریف

علم نانو به بیان ساده^۱ مطالعه اصول اولیه مولکول ها و ساختارهایی با ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. این ساختارها را نانومواد یا مواد نانوساختار^۱ می نامند [۱].

نانوتکنولوژی نیز، تولید کارآمد مواد، دستگاه ها و سیستمها، با کنترل ماده در مقیاس طولی نانومتر و همچنین بهره برداری از خواص و پدیده های نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته اند. یکی از ویژگی های مهم نانوتکنولوژی^۱ جنبه چند رشته ای آن است. این فناوری در علوم پزشکی، مهندسی^۱ الکترونیک، زیست شناسی، شیمی، فیزیک، کنترل فرآیند و بسیاری از علوم دیگر کاربرد وسیعی دارد. اصل چند رشته ای بودن نانوتکنولوژی بیانگر این حقیقت است که این علم رشته جدیدی نیست، بلکه رویکردی جدید در تمام رشته هاست و تمام عرصه های مختلف علم و فناوری را دربرمی گیرد [۱].

۱-۱-۱ تاریخچه

نانومواد قرنهایست که به طور ناخواسته مورد استفاده قرار می گیرند. با این حال، نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانوتکنولوژیست ها شیشه گران قرون وسطایی بوده اند که از قالب های قدیمی برای شکل دادن شیشه ها استفاده می کردند. البته این شیشه گران نمی دانستند که چرا با اضافه کردن طلا به شیشه، رنگ آن تغییر می کند. در آن زمان برای ساخت شیشه های کلیساهای قرون وسطایی، از ذرات نانومتری طلا استفاده می شد و با این کار شیشه های رنگی بسیار جذابی به دست می آمد. این قبیل شیشه ها هم اکنون نیز، در بین شیشه های بسیار قدیمی یافته می شوند. رنگ به وجود آمده در این شیشه ها بر پایه این حقیقت است که خواص مواد در ابعاد نانو^۱ با خواص آن مواد در ابعاد میکرون متفاوت است [۱].

^۱ Nanostructured materials

برای ذکر نمونه ای از کاربرد نانوذرات فلزی، می توان از جام معروف لیکورگوس^۱ نام برد که مربوط به قرن پنجم میلادی است و اکنون در موزه بریتانیا نگهداری می شود. این جام در نورهای انعکاسی به رنگ سبز و در نورهای عبوری به رنگ قرمز و بنفش درمی آید. این ویژگی بر اثر توزیع ذرات کلونیدی طلا در شیشه قلیایی و در نتیجه بر هم کنش نور با ذرات طلا -نقره و مس ایجاد می شود[۱].



شکل ۱-۱-جام مشهور لیکورگوس

نمونه دیگری از کاربردهای پیشین نانومواد، شمشیرهای داماسکوس می باشد که ویژگی بارز آن ها' دارا بودن همزمان سختی و چقرمگی بالاست. این شمشیرها کامپوزیتی از نانولوله های کربن و نانو لوله های سمنتیت' در یک زمینه فولادی هستند و به همین دلیل استحکام مکانیکی' انعطاف پذیری و تیزی مطلوبی دارند [۱].

۲-۱-۱ علت پیدایش نانو تکنولوژی

آنچه باعث ظهور نانو تکنولوژی شده، تفاوت قابل ملاحظه بین خواص فیزیکی و شیمیایی مواد توده ای و نانو مواد است. این نکته زمینه تولید موادی با ویژگی های غیرمعارف و در عین حال مطلوب را فراهم آورده و سبب شده است تا محققان به دنبال روشهایی برای کنترل اندازه، شکل، ساختار بلوری و خواص سطحی نانو مواد باشند

^۱ lycurgus

. در مقیاس نانو، مواد شروع به تغییر رفتار میکنند و رفتار سطوح بر رفتار توده ای ماده غلبه می کند. در این مقیاس برخی روابط فیزیکی که برای مواد معمولی کاربرد دارد، تغییر می کند [۱].

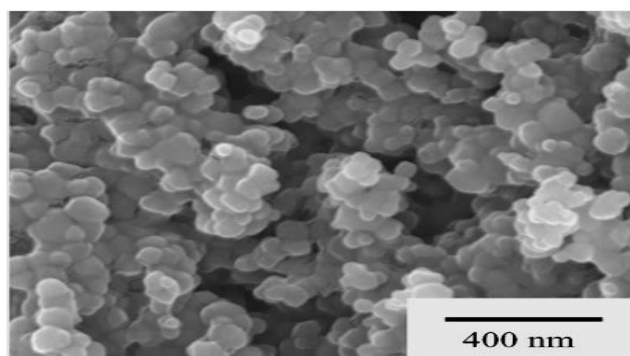
دو ویژگی مهم نسبت سطح به حجم بالای مواد و تاثیرات کوانتومی نانومواد را از دیگر گروه ها متمایز می سازد. این دو عامل می تواند سبب ایجاد تغییراتی در واکنشها، مقاومت مکانیکی و مشخصه های ویژه الکتریکی نانومواد و یا به وجود آمدن خواص جدیدی شود. همان گونه که اندازه این مواد کاهش می یابد، درصد بیشتری از اتم ها در سطح قرار می گیرد. برای مثال، اتم های موادی به اندازه ۳۰ نانومتر به میزان ۵ درصد، ۱۰ نانومتر به میزان ۲۰ درصد و ۳ نانومتر به میزان ۵۰ درصد، در سطح قرار دارد. در نتیجه نانومواد با ذرات کوچک تر، در مقایسه با نانومواد با ذرات بزرگ تر دارای سطح بیشتری در واحد حجم هستند. این ویژگی منجر به تغییرات عمده در شرایط شیمیایی، مکانیکی و الکترونیکی این مواد خواهد شد. از نظر شیمیایی، باتوجه به بزرگ شدن نسبت سطح به حجم در این مواد، تماس ماده با سایر عناصر بیشتر شده و واکنش با آن ها افزایش می یابد. از جنبه مکانیکی نیز سطوح بین ذرات بلور ها در بیشتر فلزات باعث تحمل فشارهای مکانیکی بر آنها می شود، که اگر این فلزات در مقیاس نانو ساخته شوند، با توجه به ازدیاد سطح بین کریستال ها، مقاومت مکانیکی آن به شدت افزایش می یابد. مثلاً فلز نیکل در مقیاس نانو، مقاومت بیشتری نسبت به فولاد سخت شده دارد. به موازات تاثیر بزرگ شدن سطح، با کاهش اندازه مواد در مقیاس نانو، اثرات کوانتومی موجب تغییر در خواص نوری، الکتریکی و جاذبه ای این مواد می شود. موادی که تحت تاثیر این تغییرات قرار می گیرند، ذرات و لیزرهای کوانتومی هستند [۱].

۱-۱-۳ طبقه بندی نانو مواد

۱-۱-۳-۱ نانو ساختارهای صفر بعدی

دسته اول مواد صفر بعدی هستند که شامل ذرات، نقطه های کوانتومی و نظایر آن ها با قطر کمتر از ۱۰۰ nm می باشند. نقاط کوانتومی، ذرات کوچک مواد نیمه هادی هستند. اگر این مواد به اندازه کافی کوچک شوند،

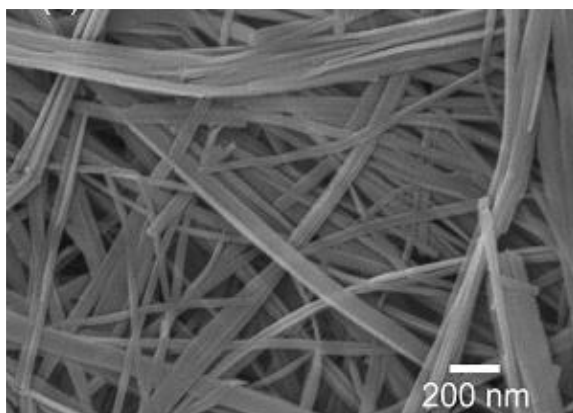
تأثیرات کوانتومی ظاهر شده و میزان انرژی الکترونها و حفره‌ها، می‌تواند کاهش یابد. از آنجایی که انرژی با طول موج ارتباط مستقیم دارد، در نتیجه خواص نوری مواد بصورت بسیار حساس، قابل تنظیم خواهد شد و می‌توان با کنترل ذرات، جذب یا دفع یک طول موج خاص را در یک ماده، امکان پذیر ساخت [۱] شکل (۲-۱) نمونه ای از نانو ذرات TiO_2 که به روش گرمایی سنتز شده اند را نشان می‌دهد [۱].



شکل ۲-۱: تصویر SEM نانو ذرات TiO_2 که به روش گرمایی سنتز شده اند.

۲-۳-۱-۱ نانو ساختارهای تک بعدی

دسته دوم ساختارهای تک بعدی هستند که در دو بعد محدود بوده و در یک بعد توسعه می‌یابند. این ساختارها به دلیل وجود خواص ویژه مکانیکی و الکترونیکی توجه دانشمندان را به خود جلب کرده اند. نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها در این دسته قرار می‌گیرند. شکل (۳-۱) نمونه ای از نانو سیم‌های TiO_2 سنتز شده به روش گرمایی را نشان می‌دهد [۱].

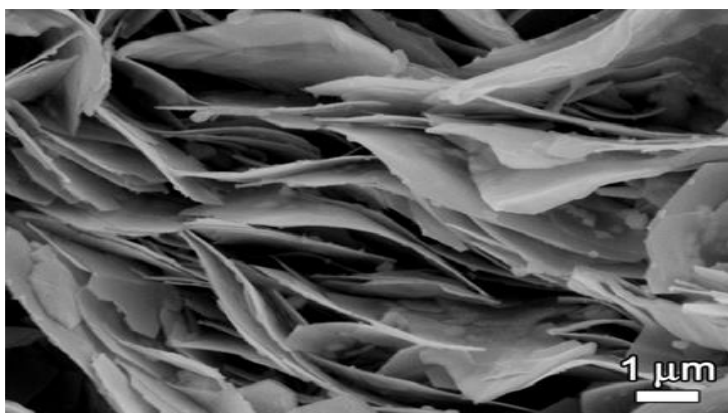


شکل ۳-۱: تصویر SEM نانو سیم های TiO_2 که به روش هیدروترمال سنتز شده اند.

۳-۳-۱-۱ نانو ساختارهای دوبعدی

دسته سوم نانو ساختارهای دوبعدی هستند که در یک بعد محدود بوده و در دو بعد دیگر گسترش می یابند . این دسته شامل لایه ها، فیلم های نازک و پوشش ها می شود که در ساخت قطعات الکتریکی، شیمیایی و مدارهای الکترونیکی ساده و مرکب کاربرد وسیعی دارند.

امروزه کنترل ضخامت لایه ها تا اندازه یک اتم امکان پذیر است و ساختار این لایه ها حتی در مواد پیچیده ای مانند روانکارها شناخته شده است . تک لایه ها که قطر آنها به اندازه یک مولکول و یا یک اتم است، در علوم شیمی کاربرد وسیعی دارند . یکی از کاربردهای این لایه ها ساخت سطوحی است که خود را بازسازی کنند [۱]. شکل (۴-۱) نمونه ای از نانو ورقهای سیلیکات نیکل که در تولید باتری های لیتیومی به کار می روند را نشان می دهد [۱].

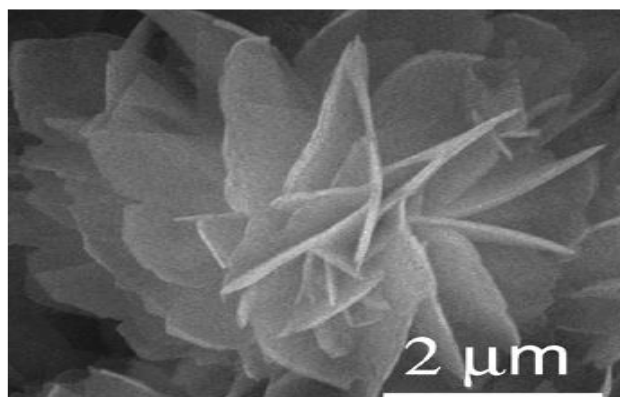


شکل ۴-۱: نانو ورق های سیلیکات نیکل که در تولید باتری های لیتیومی به کار می روند.

۴-۳-۱-۱ نانو ساختارهای سه بعدی

دسته چهارم نانوساختارهای سه بعدی هستند که به شکل های خاصی ایجاد می شوند. در شکل زیر

نمونه ای از نانوساختار سه بعدی اکسید آهن نشان داده شده است [۱].



شکل ۵-۱: نانو ساختار سه بعدی اکسید آهن که شبیه به گل است [1]

از آنجا که هدف از این پایان نامه ، رشد نانوساختارهای تک بعدی دی اکسیدتیتانیم است که به دسته دوم

تعلق دارند، در ادامه به شرح مفصلی از انواع گوناگون نانوساختارهای تک بعدی می پردازیم.

۴-۱-۱ نانوساختارهای تک بعدی و ویژگی های آن

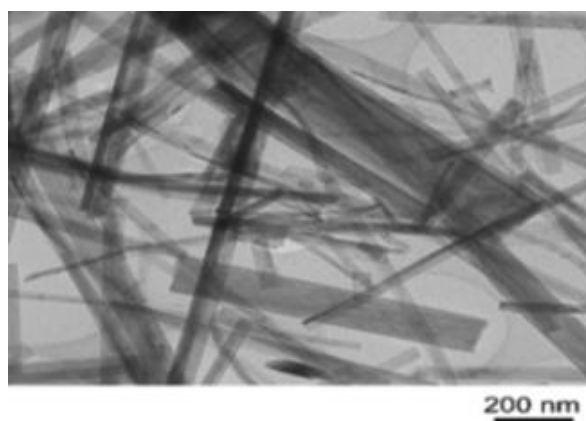
۴-۱-۱-۱ انواع نانو ساختارهای تک بعدی

نانوالیاف ها، نانوتسمه ها و نانو نوارها

از الیاف موازی، جامد و بلند دی اکسید تیتانیوم که دو بعد آن ها در مقیاس نانومتر است، می توان با عنوان نانوالیاف^۱، نانوتسمه^۲ و یا نانونوار^۳ نام برد. انواع نانوالیاف را می توان از روشهای الکتروریسندگی و قوس الکتریکی به دست آورد. این ساختارها خاصیت بلورینگی^۴ خوبی دارند. رابطه طولی در راستای سه محور بلوری به صورت مقابل است.

$$L_{001} \gg L_{100} \gg L_{010}$$

ضریب ابعادی نانوالیاف می تواند تا چند هزار باشد. همچنین نانوالیافی که در حین واکنش هیدروترمال قلیایی در دمای بالا ایجاد می شوند می توانند مستقیم یا خمیده باشند [۱].



شکل ۱-۶: نمونه ای از نانو فیبر های TiO_2

نانو لوله ها، نانو سیمها و نانو میله ها

^۱ Nanofibers

^۲ Nanoribbons

^۳ Nanobelts

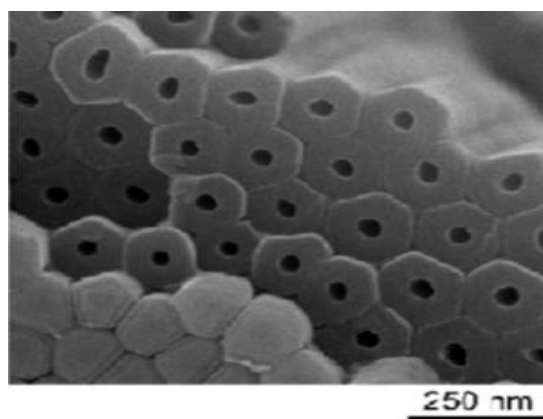
^۴ Crystallinity

نانولوله ها^۱ نانوساختارهایی به شکل استوانه هایی طویل و توخالی هستند که قطر آن ها تا حدود ۱۰۰ نانو متر می باشد. ضریب ابعادی^۲ (نسبت طول به قطر) این ساختارها معمولاً بیشتر از ۱۰ است و گاهی حتی به چند هزار هم می رسد. دیواره برخی از نانولوله ها از جمله نانولوله های دی اکسید تیتانیوم چند لایه است. گاهی در دو تصویر TEM مربوط به دو مقطع مختلف از یک نانولوله، تعداد لایه ها متفاوت است. نانولوله ها معمولاً مستقیم بوده و قطر نسبتاً ثابتی دارند. با وجود این، تعداد کمی از آنها قطر داخلی متغیری دارند و گاهی انتهای آنها نیز بسته است. صرف نظر از استحکام کششی بالا، نانولوله ها خواص الکتریکی مختلفی از خود نشان می دهند که به ساختار آنها وابسته است. نانولوله ها در زمینه های مختلفی چون مواد ساختمانی، صنایع الکترونیک، قطعات گسیل میدانی، پیل های سوختی و باتری ها کاربرد دارند.

نانومیله ها و نانوسیم ها، مشابه نانولوله ها در یک جهت گسترش داده شده و در دو جهت دیگر بسیار محدود شده اند. طول نانوسیم ها از طول نانومیله ها بیشتر است. این ساختارها معمولاً به صورت چند لایه ایجاد نمی شوند. همچنین ضریب ابعادی آنها بسیار بالا (قطر >> طول) و مشابه نانولوله هاست. نانوسیم ها اغلب در نمونه های حاوی نانولوله ها که در دمای بالاتر از ۴۰۰°C آنیل شده اند، مشاهده می شوند. این ساختارها بر اساس جنس ماده به چهار گروه نانوسیم های فلزی، آلی، پلیمری و سرامیکی (نیم رسانا) تقسیم می شوند [۱].

^۱ Nanotubes

^۲ Aspect ratio



شکل ۷-۱: نمونه ای از نانو لوله های TiO_2

خواص مواد حاوی این ساختارها به چهار عامل زیر بستگی دارد:

(۱) اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات (۲) ترکیب و ساختمان مولکولی (۳) سطح مخصوص ذرات (۴) تاثیر

متقابل اجزاء

ساخت سیم ها و لوله هایی در ابعاد نانومتری، هم از جهت تکنولوژیکی و هم از جهت علمی بسیار مورد توجه است، زیرا در ابعاد نانومتری خواص غیرمعمولی از خود بروز می دهند [۱].

۱-۴-۲ - روش های ساخت

روش های عمده ای که برای ساخت نانوسیم ها و نانولوله ها وجود دارد عبارت است از:

- لیتوگرافی یا چاپ روی یک سطح (لیتوگرافی نرم)
- فرآیند رشد شیمیایی در یک محیط گازی یا مایع: استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیزور این فرآیند ، رشد شیمیایی را فوق العاده بهبود می بخشد.

• خودآرایی برای رشد مستقیم یک نانوسیم روی یک سطح (موازی با سطح): این راهکار آرایه هایی از نانوسیم ها را مستقیماً بر روی سطح شکل می دهد، که فقط چند نانومتر قطر داشته و 10 nm یا کمتر باهم فاصله دارند.

• حکاکی شیمیایی سیمهای بزرگتر و یا بمباران یک سیم بزرگتر توسط ذرات پراثرژی دیگر (اتم یا مولکول)

• برجسته کردن سطح یک فلز نزدیک به نقطه ذوب، با استفاده از نوک پراب STM و منقبض کردن آن ها.

• سنتز بخار - مایع - جامد (VLS) : در این روش از ذرات تجزیه شده توسط لیزر و یا از محصولات گازی استفاده می شود [۱].

۱-۱-۵-۳- کاربردها

برخی از کاربردهای نانوسیم ها و نانولوله ها عبارتند از:

- (۱) ساخت سلول های خورشیدی (۲) ساخت وسایل مغناطیسی و نشانگرهای زیستی (۳) ایجاد اتصالات داخلی در قطعات نانو الکترونیک: مانند اتصال دو قطعه ابر رسانای آلومینیومی که توسط نانوسیم نقره صورت می گیرد (۴) هدفمند کردن رشد سلول های بنیادین با استفاده از نانوسیم های سیلیکونی (۵) استفاده در کامپیوترها و سایر دستگاه های محاسبه گر (۶) ساخت اجزای الکترونیکی همچون حافظه (۷) استفاده به عنوان حسگر: نانوسیم ها به دلیل طبیعت خواص الکتریکی خود که در حضور مواد خاص تغییر می کنند، قابلیت استفاده به عنوان حسگر را دارند. (۸) ساخت غشاهای جداسازی گازها (۹) تولید سیستم های میکروآنالیز (۱۰) تولید سیستم های میکروالکترومکانیکی سرامیکی (۱۱) ساخت تجهیزات

آشکارسازی امواج رادیویی [۱]

۲ فصل دوم

نانو ساختارهای تک بعدی دی اکسید تیتانیم

۱-۲ مقدمه

در سال های اخیر، سنتز نانوذرات سرامیکی به علت خواص نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش بهتر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این میان نانوساختارهای تک بعدی دی اکسید تیتانیم خواص الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیزوری خوبی از خود نشان داده است [۱].

از مزیت های این نانوساختارها می توان به موارد قیمت نسبتاً پایین، فروانی نسبی تیتانیم در طبیعت، آسان بودن روش های سنتز، سطح مخصوص زیاد، توانایی عاملی کردن سطح در جذب شیمیایی و تعویض یونی و قابلیت جذب سطحی گازهای برگشت پذیر مانند هیدروژن اشاره کرد [۱].

۱-۱-۲ مقدمه ای بر دی اکسید تیتانیم

دی اکسید تیتانیم که به عنوان اکسید تیتانیم (IV) و تیتانیا نیز شناخته می شود در طبیعت به صورت اکسید تیتانیم با فرمول شیمیایی TiO_2 موجود است و موقعی که به عنوان رنگدانه استفاده می شود تیتانیم سفید، رنگدانه سفید ۶ یا CI77891 خوانده می شود. دی اکسید تیتانیم یکی از مهمترین ترکیبات غیر آلی است که به طور گسترده در صنایع پلاستیک، رنگ، مواد آرایشی، کاغذ و سرامیک مورد استفاده قرار می گیرد. نانوساختارهای دی اکسید تیتانیم به علت کاربرد های فراوان در بین نانو مواد از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند. نانوساختارهای دی اکسید تیتانیم از جنبه های زیر مورد توجه می باشد: (۱) نیم رسانایی با گاف نواری پهن مستقیم و غیر مستقیم در حدود $3-3.5 eV$ می باشد [۲]، لذا دارای گسیلی در ناحیه فرابنفش بوده و در ناحیه مرئی شفاف است. (۲) از پایداری نوری (در اثر تابش نور دچار تجزیه شیمیایی نمی شود) و شیمیایی (مقاوم در برابر مواد خورنده) بالایی برخوردار می باشد که باعث افزایش طول عمر سیستم های مبتنی بر این ماده می شود (۳) از آنجا که تیتانیم جزء فلزات سنگین محسوب نمی شود این ماده غیر سمی بوده و زیست

سازگار می باشد . به دلیل زیست سازگاری و مقاومت مکانیکی بالا ' در پزشکی نیز کاربرد دارد.

خاصیت فوتو کاتالیستی بالای TiO_2 باعث شده است تا این ماده در تخریب ترکیبات آلی مضر ' شیشه های خود تمیز شونده ' تصفیه آب ' سلول های فوتو الکتروشیمیایی برای تبدیل انرژی خورشیدی ' حسگرهای گازی ' حسگرهای زیستی ' مواد بیو کامپوزیت ' حسگرهای شیمیایی برای دماهای بالا و غیره به کار می رود . در کاربرد های ذکر شده مساحت سطح موثر و ابعاد نانو ساختارها بسیار حائز اهمیت می باشد . اخیرا کاربردهای مربوط به خواص فوتو کاتالیستی TiO_2 در تمام دنیا مورد توجه قرار گرفته است . برای کاربرد های ذکر شده سطح موثر از مهمترین پارامترها برای به دست آوردن خواص الکتریکی و حسگری است و نانو مواد TiO_2 در مورفولوژی های مختلف مانند نانو ذره ها ' نانو سیم ها ' نانو لوله ها ' نانو میله ها ' نانو تسمه ها و برای این کاربردها بسیار مناسب می باشند . این ساختارها به روش های مختلفی از جمله انباشت بخار شیمیایی (CVD) ' هیدروترمال ' سل-ژل ' لایه نشانی بخار شیمیایی آلی - فلزی (MOCVD) ' اسپری پیرولیز و غیره تهیه شده اند. [۳-۸]

دی اکسید تیتانیم یک ماده زیست سازگار ' به لحاظ محیطی بی خطر و به طور گسترده به عنوان رنگدانه استفاده می شود [۹-۱۱] تولید رنگدانه دی اکسید تیتانیم ترکیبی از دو فرآیند مجزا است : تولید ذرات بر پایه رنگدانه و عملیات سطحی ' خشک کردن و آسیاب کاری. دو فرآیند مختلف برای استخراج و تصفیه TiO_2 از سنگ معدن برای تولید ذرات هسته رنگدانه استفاده می شود: فرآیند سولفات و فرآیند کلراید [۱۲] .

فرآیند سولفات اولین فرآیند تجاری برای تولید TiO_2 است . در اصل کانی ایلمنیت به عنوان ماده خام استفاده می شود ' لیکن سودمندی سنگ معدنی با عیار بالای TiO_2 اخیرا بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. سنگ معدنی ابتدا خشک و خرد می شود و از طریق همزدن با اسید سولفوریک غلیظ برای تامین سولفات موثر دسته بندی می شود . سولفات فلز حاصل در آب و اسید ضعیف قابل حل است ' محلول جهت اطمینان از

وجود آهن مورد بررسی قرار می گیرد. برای جلوگیری از هیدرولیز زودرس و تصفیه به واسطه ته نشینی و لخته شدن شیمیایی، دمای محلول کاهش داده می شود. محلول شفاف جهت متبلور شدن سولفات آهن هفت آبه سرد شده که جدا از فرآیند است. محلول با یک ترکیب مشخص تبخیر شده و برای تولید سوسپانسیون که شامل خوشه های اکسید تیتانیم کلوئیدی آبدار است هیدرولیز می شود. ته نشینی جهت به دست آوردن اندازه ذرات بایستی با دقت انجام شود، که معمولا تکنیک هسته زا یا جوانه زنی به کار می رود. سوسپانسیون سپس از محلول اصلی و برای برطرف کردن اثرات باقیمانده از ناخالصیهای آلی استفاده از عامل کی لیت ساز اگر لازم باشد تصفیه می شود. سوسپانسیون تصفیه شده با ماده شیمیایی بافت فیزیکی را تنظیم کرده و به عنوان کاتالیزور در مرحله تکلیس عمل می کند. این فرآیندها می توانند فرم های بلوری آاناتاز و روتایل را که وابسته به مواد افزودنی مورد استفاده قبل از تکلیس است تولید کنند.

مواد خام برای فرآیند کلراید روتایل معدنی یا ترکیبی سودمند شامل TiO_2 بالای ۹۰٪ است. مخلوط مناسب سنگ معدن ترکیب با منبع کربن و سپس واکنش با کلرین در دمای تقریباً 900°C است. واکنش 'تترا کلراید تیتانیم' را به دست می دهد. TiCl_4 و کلریدها همه ناخالصیهای موجودند. کلریدهای مخلوط سرد شده و ناخالصیهای کلرید با فراریت کم (مثلا آهن، منگنز و کروم) به وسیله چگالش جدا شده و در نتیجه جریان گاز با هر ماده اولیه جامد غیر واکنشی رفع می شوند. بخار TiCl_4 به مایع چگالش شده، به دنبال آن تقطیر جزء به جزء برای تولید یک فرآورده واسطه TiCl_4 مایع سیال با خلوص بالا و بی رنگ، در دمای 24°C - منجمد شده و در دمای 136°C جوشانده می شود. مرحله حیاتی مهم در فرآیند کلراید اکسیداسیون TiCl_4 به ذرات رنگدانه TiO_2 است. تترا کلراید تیتانیم در یک واکنش گرماده برای تشکیل دی اکسید تیتانیم با اکسیژن واکنش داده و کلرین آزاد می شود، که برای مرحله کلر زنی بازیابی می شود. دمای بالا اطمینان می دهد که فقط فرم بلوری روتایل تولید شود. بعد از سرد کردن عبور جریان گاز از طریق یک جداساز برای جمع آوری ذرات رنگدانه و برای برطرف کردن کلرین جذب شده از رنگدانه است. در هر دو فرآیند، رنگدانه خام ممکن است هم خشک

آسیاب شده، بسته بندی شده و یا به احتمال بیشتر به فروش رود، به ویژه برای رنگدانه روتایل جهت تولید دامنه ای از فرآورده های مخصوص برای کاربردهای مختلف عملیات سطحی داده می شود. تلاشهای علمی اختصاص یافته به نانو مواد TiO_2 با کشف پدیده تجزیه کاتالیستی آب روی الکتروکود TiO_2 توسط فوجی شیما و همکاران در سال ۱۹۷۲ بیشتر شده است [۱۵-۱۳]. فعالیتی از تحقیقات علمی در نانو علم و نانوتکنولوژی در دهه های گذشته دیده شده است [۲۳-۱۶]. نانو مواد TiO_2 شامل نانو ذرات، نانومیلها، نانوسیمها و نانو لوله ها به طور گسترده برای کاربردهای مختلف در فوتوکاتالیزها، فوتوولتاییک ها، باتری ها، بلورهای فوتونی، حسگرها، موانع فرابنفش، روکش سطح هوشمند، رنگدانه و رنگ ها مورد بررسی قرار گرفته اند [۳۲-۹]. روشهای مختلف، مثل سل-ژل، سل، هیدروترمال، سولوترمال، انباشت بخار شیمیایی/فیزیکی، الکتراانباشت و غیره در ساخت نانو مواد TiO_2 با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته اند. در مقیاس نانو مواد، ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی جدید پدیدار می شود و با اندازه و شکل نانومواد تغییر می کنند. حرکت الکترون ها و حفره ها در نانو مواد نیمرسانا به وسیله محدودیت کوانتومی تعیین می شود، ویژگی های انتقال مربوط به فوتونها و فونونها تا حد زیادی تحت تاثیر اندازه و هندسه مواد است، مساحت سطح ویژه و نسبت سطح به حجم بطور چشمگیری با کاهش اندازه مواد افزایش می یابد [۲۱-۱۶]. ناحیه سطح زیاد ناشی از کوچک بودن اندازه ذره برای اکثر قطعات بر پایه TiO_2 مفید است، بطوری که واکنش/برهمکنش بین وسایل و محیط برهمکنشی را آسان می کند، که عمدتاً روی سطح اتفاق می افتد و به ناحیه سطح وابسته است. نظر به اینکه اندازه، شکل و ساختار بلوری نانومواد TiO_2 تغییر می کند، نه تنها پایداری سطح تغییر می کند بلکه گذار بین فازهای مختلف TiO_2 تحت فشار و گرما هم به اندازه وابسته است.

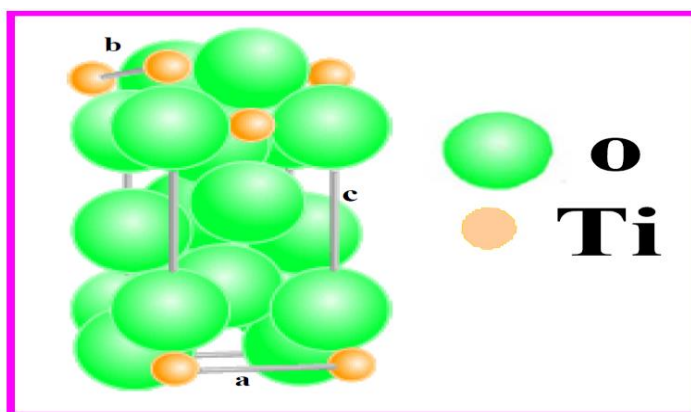
۲-۱-۲ ساختار بلوری TiO_2

دی اکسید تیتانیوم به دلیل حساسیت مطلوب و اساساً به خاطر پایداری خوب در محیط های ناسازگار به شدت در حسگری گاز مورد استفاده قرار می گیرد. دی اکسید تیتانیوم دارای فاز پایدار روتایل (تتراگونال) و دو

فاز شبه پایدار پلی مورف بروکیت (ارتورومبیک) و آناتاز (تتراگونال) می باشد . هر دو فاز شبه پایدار در دماهای بالاتر از 700°C تبدیل به فاز پایدار روتایل می شوند [۳۳]. تقریباً تمام کاربردهای دی اکسید تیتانیوم بر پایه ساختارهای روتایل و آناتاز می باشد که بر حسب زنجیره های هشت وجهی توصیف می شوند . ساختارهای بلوری روتایل و آناتاز در الگوی خود آرایه زنجیره های هشت وجهی با یکدیگر متفاوت هستند ' به طوری که فاصله Ti-Ti در فاز آناتاز بزرگتر از فاصله آن در فاز روتایل است در حالی که فاصله Ti-O در فاز آناتاز کوتاه تر از این فاصله در فاز روتایل است . این تفاوت ها در ساختار شبکه باعث تفاوت گاف نواری بین این دو فاز می شود [۳۴].

۳-۱-۲ TiO_2 در فاز شبه پایدار آناتاز

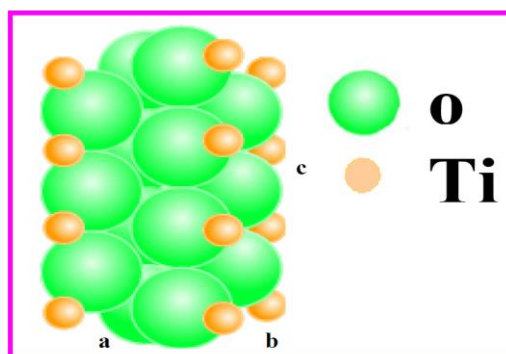
پلی مورف آناتاز TiO_2 یکی از دو فاز شبه پایدار همراه با فاز بروکیت است . برای فرآیندهای تکلیس بالای 700°C همه ساختار آناتاز تبدیل به فاز روتایل می شود . بعضی از مولفین همچنین یافته اند که دمای 500°C برای تبدیل فاز از آناتاز به روتایل وقتی تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد کافی است . آناتاز دارای ساختار تتراگونال و با دو واحد فرمول TiO_2 (شش اتم) در هر سلول واحد اولیه است . پارامترهای شبکه عبارت است از $a=b=3.7710 \text{ \AA}$ و $c=9.430 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a=2.513$ همانطور که در شکل (۱-۲) مشاهده می کنید [۳۵].



شکل ۱-۲- ساختار آناتاز برای TiO_2 بلورین [۳۵].

۲-۱-۴ TiO₂ در فاز پایدار روتایل

TiO₂ به علت پایداری شیمیایی و مکانیکی و نیز با توجه به اینکه یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری پهن است^۱ در حسگرهای گازی توسعه یافته بر پایه مواد بس بلوری لایه ضخیم یا لایه نازک به کار می رود. دی اکسید تیتانیم (IV) دارای فاز پایدار روتال است (شکل ۲-۲). سلول واحد آن شامل اتم های تیتانیم (Ti) در مرکز می باشد که با شش اتم اکسیژن در گوشه های یک هشت وجهی احاطه شده است. پارامترهای شبکه عبارت است از $a=b=4.5933 \text{ \AA}$ و $c=2.9592 \text{ \AA}$ با نسبت $c/a=0.644$ [۳۵].



شکل ۲-۲- ساختار روتایل برای TiO₂ بلورین [۳۵].

۲-۱-۵ TiO₂ در ساختار بروکیت^۱

ساختار بروکیت پیچیده تر و حجم یاخته بزرگتری نسبت به دو ساختار دیگر TiO₂ دارد. این ساختار همچنین کمترین چگالی را در بین این شکل دارد. سلول واحد آن متشکل از هشت واحد فرمول TiO₂ و متشکل از هشت وجهی های TiO₂ با لبه های مشترک است. بروکیت متعلق به سیستم بلوری ارتورومبیک با

^۱ Brookite

گروه فضایی Pbca است. طبق تعریف ، ساختار بروکیت تقارن کمتری دارد ، ابعاد سلول واحد مطابق جدول (۱-۲) نابرابر است . هم چنین طول پیوند نسبت به فازهای روتایل و آناتاز همانند زوایای پیوندی O-Ti-O تغییر بیشتری دارد [۳۶].

جدول ۱-۲- ابعاد سلول واحد TiO_2 [۳۵-۳۶]

بروکیت	آناتاز	روتایل	سلول واحد
۷۹/۸۹۰	۷۹/۸۹۰	۷۸/۸۹۰	وزن شکل گیری
۸	۴	۲	عدد اتمی
اورتورومبیک	تتراگونال	تتراگونال	سیستم بلوری
1 nm	4/nm	4/nm	گروه نقطه ای
Pbca	I41/amd	P42/nm	گروه فضایی
			سلول واحد
۹/۱۸	۳/۷۸۴۲	۴/۵۸۴۵	a (Å)
۵/۴۴۷	-	-	b (Å)
۵/۱۴۵	۹/۵۱۴۶	۲/۹۵۳۳	c (Å)
۳/۸۹	۴/۱۲۳	۴/۲۷۴۳	چگالی (g/cm^3)
-	-	حجمی	انبساط گرمایی
-	-	۲۸/۹	آلفا

هر سه فاز روتایل ، آناتاز و بروکیت برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری ، فوتو الکتروشیمیایی و حسگرهای گازی

مورد بررسی قرار گرفته اند . تفاوت در سه ساختار بلوری می تواند به فشار و حرارت های مختلف به کار برده شده بواسطه سازندهای سنگی در زمین نسبت داده شود . در دماهای پایین فازهای آناتاز و بروکیت پایدارتر هستند ' اما هر دو وقتی در معرض دماهای بالا قرار می گیرند به فاز پایدار روتایل تبدیل می شوند (915°C برای فاز آناتاز و 750°C برای فاز بروکیت) . اگرچه فاز روتایل فراوان ترین فاز در بین سه فاز است ' معادن سنگ و کانیها تنها شامل شکل آناتاز و بروکیت می باشد . بروکیت اولین بار در سال ۱۸۴۹ در Magnet Cove کشف شد (محل بزرگی از رسوب مواد معدنی) . که در اصل به آرکانسایت به واسطه چگونگی کشف آن در آرکانزاس برمی گردد [۳۷] . ویژگیهای اپتیکی هر سه فاز مشابه هستند ' و تفاوت جزئی باهم دارند. گاف نواری جذب برای فازهای روتایل ' آناتاز و بروکیت به ترتیب 1.78 eV و 2.04 eV و 2.20 eV محاسبه شده است . به علاوه با افزایش گاف نواری ' سطح فرمی فرم آناتاز به اندازه (0.1 eV) بیشتر است. در لایه های نازک گزارش شده است که ساختار آناتاز به واسطه حامل های بار در مقابل ساختار روتایل تحرک پذیری بیشتری دارد . برای فرآیندهای فوتو کاتالیزوری آناتاز ساختار مرجعی دارد ' اگرچه هر سه شکل خاصیت فوتوکاتالیزوری نشان می دهند . ساختار الکترونیکی بروکیت ' براساس تفاوت های جزئی در بلور محیطی موضعی مشابه با آناتاز است [۴۱-۳۸].

۲-۲ ویژگیهای دی اکسید تیتانیم

۱-۲-۲ ویژگیهای ساختاری و ترمو دینامیکی

برای ماده حجمی TiO_2 ' روتایل فاز پایدار در دماهای بالا است ' اما آناتاز و بروکیت عموماً به صورت نمونه های مصنوعی و در حالت طبیعی به صورت ریز دانه (نانو مقیاس) است . بدنبال گرمایش همراه با رشد دانه ای ' آناتاز به بروکیت ' به روتایل ' بروکیت به آناتاز به روتایل ' آناتاز به روتایل و بروکیت به روتایل تغییر شکل می دهند . این تغییر شکل متوالی بطور ضمنی بیان می کند که انرژی های تعادلی به صورت تابعی از اندازه ذره

است. متفاوت بودن آنتالپی سطح سه پلی مورف ناشی از ناپایداری ترمودینامیکی می تواند تحت شرایط مانع از رشد دانه ای همراه با فاز پایدار آاناتاز و یا بروکیت در اندازه ذره کوچک رخ دهد [۴۲-۴۳]. در واقع 'ساختار بلوری نانو ذرات TiO_2 تا حد زیادی به روش آماده سازی وابسته است [۴۴]. برای نانوذرات کوچک TiO_2 ($< 50 \text{ nm}$) 'آاناتاز فاز پایدار به نظر رسیده و در دمای بالای 930 K به فاز روتایل تبدیل می شود. در بررسی دیگر 'نانوذرات آماده شده TiO_2 ساختارهای آاناتاز و یا بروکیت دارند ' که بعد از رسیدن به یک اندازه معین ذره به فاز روتایل تبدیل می شوند [۴۲-۴۵]. زمانی که فاز روتایل تشکیل می شود ' رشد آن سریعتر از فاز آاناتاز است. وقتی اندازه ذره بزرگتر از 14 nm باشد ' فاز روتایل پایدارتر از آاناتاز می شود. یک تبدیل فاز تدریجی از بروکیت به آاناتاز در دمای زیر 1053 K همراه با رشد دانه ای مشاهده شده است ' تبدیل سریع از بروکیت به آاناتاز و آاناتاز به روتایل در دمای بین 1053 K و 1123 K است و رشد دانه ای سریع فاز روتایل بالای 1123 K به عنوان فاز غالب است [۴۶]. اثرناپذیری سطح تاثیر مهمی روی مورفولوژی نانوبلور و پایداری فاز دارد [۴۹-۴۷]. هیدروژن دار کردن سطح تغییرات قابل توجهی در شکل نانو بلورهای روتایل ایجاد می کند ' اما در آاناتاز چنین نیست ' و آن اندازه که در آن گذار فاز ممکن است انتظار می رود بطور چشمگیری افزایش یافته است که سطح زیر هماهنگ اتم های تیتانیوم به اتم هیدروژن منتهی شود. بطور مثال ' برای ذرات کروی ' نقطه متقاطع حدود $2/6 \text{ nm}$ بود. برای سطح ' تمیز' در دماهای پایین ' یک گذار فاز با قطر متوسط تقریباً $9/3-9/4 \text{ nm}$ برای نانوبلورهای روتایل اشاره کرد ' اندازه گذار بطور جزئی وقتی که اتمهای پل ساز سطح به H منتهی می شوند تا $8/9 \text{ nm}$ کاهش می یابد ' وقتی هر دو یعنی اکسیژن های پل ساز و اتمهای زیر هماهنگ تیتانیوم سطح سه لایه ای به اتم H منتهی می شوند افزایش چشمگیری تا $23/1 \text{ nm}$ دارند. زیر نقطه متقاطع ' فاز آاناتاز نسبت به فاز روتایل پایدارتر است.

۲-۲-۲ ویژگیهای الکترونی و اپتیکی

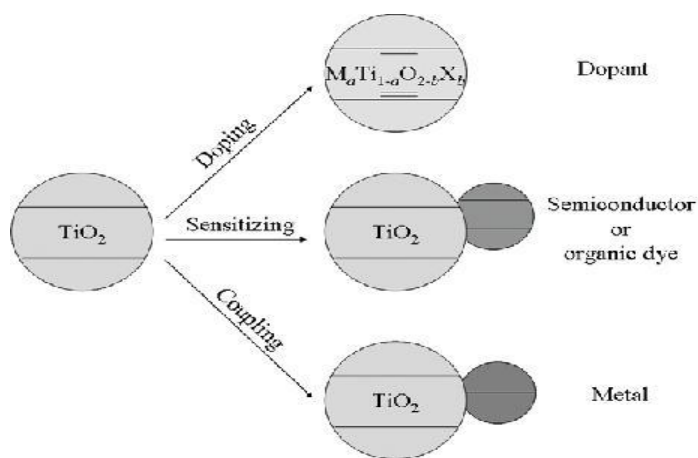
ساختار الکترونی TiO_2 با روشهای تجربی مختلف مثل فوتوالکترون اشعه X ' جذب اشعه X و طیف سنجی

گسیلی بررسی می شود [۵۱-۵۰، ۴۴]. با کاهش اندازه نانوذرات انرژی گاف نواری افزایش و انرژی نواری گسسته تر می شود [۵۳-۵۲]. همانطور که اندازه نانوذره نیمرسانا تا زیر شعاع بور از اولین حالت برانگیخته کاهش یابد و یا قابل قیاس با طول موج دوبروی حاملهای بار باشد، حاملهای بار بطور مکانیکی شروع به رفتار کوانتومی کرده و محدودیت بار منجر به یک سری حالتیهای گسسته الکترونی می شود. با این حال ناهمخوانی در این اندازه ذره وجود دارد، که زیر آن اثرات کوانتشی برای نانومواد TiO_2 با گاف نواری مستقیم دیده می شود. قطر بحرانی تخمین زده شده به جرم موثر حاملهای بار وابسته است. شعاع های برانگیختگی برای ذرات دی اکسید تیتانیوم بین ۰/۷۵ تا ۱/۹ nm در دو مورد یافت شده است.

مکانیسم اصلی جذب نور در نیمرساناهای ذاتی گذارهای مستقیم بین نواری الکترون است. این جذب به ویژه در نیمرساناهای مستقیم مثل TiO_2 کوچک است، که گذارهای مستقیم الکترون بین مراکز نوارها از طریق تقارن بلوری منع شده اند. گذارهای غیر مستقیم الکترون با عدم پایستگی تکانه در فصل مشترک می تواند جذب نور در بلورهای کوچک TiO_2 را افزایش دهد. این اثر در فصل مشترک زبردار وقتی که سهم اتمهای فصل مشترک بزرگتر است افزایش می یابد. گذارهای غیر مستقیم مجاز به دلیل عنصر ماتریس دوقطبی بزرگ و تراکم زیاد حالتیهای الکترونی در نوار ظرفیت است. افزایش قابل توجه جذب در نانوبلورهای کوچک TiO_2 همچنین در نیمرساناهای متخلخل و ریزبلورین، وقتی که سهم اتمهای فصل مشترک به حد کافی زیاد باشد مورد انتظار است. افزایش سریع جذب در انرژیهای کم فوتون ($h\nu < E_g + W_c$ که W_c عرض نوار رسانش است) رخ می دهد. گذارهای الکترون برای هر نقطه در نوار رسانش وقتی که $h\nu = W_c + E_g$ است امکان پذیر است. افزایش بیشتر جذب به دلیل افزایش چگالی حالتیهای الکترونی حالتها تنها در نوار ظرفیت اتفاق می افتد. مکانیسم اصلی جذب فصل مشترک جذب نور برای بلورکهایی است که کمتر از ۲۰ nm هستند. به دلیل کاهش ابعاد، گاف نواری نانو مواد TiO_2 بزرگتر از گاف نواری حالت حجمی اش است.

۳-۲ اصلاحات (بهبود دادن)

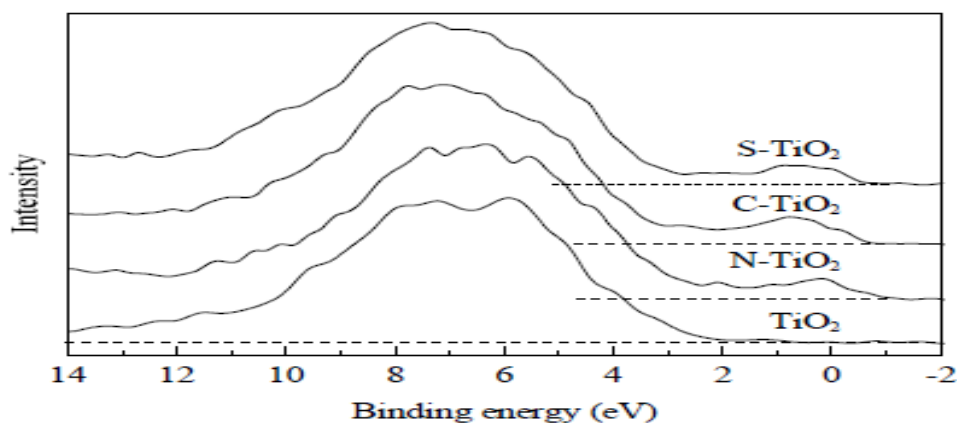
کاربردهای زیادی از نانومواد TiO_2 به دقت وابسته به ویژگیهای اپتیکی آنها است. با این وجود، استفاده موثر زیاد از نانو مواد TiO_2 بعضی مواقع به واسطه گاف نواری پهن آنها مانع شده است. گاف نواری TiO_2 حجمی در ناحیه UV (3 eV برای فاز روتایل و $3/2 \text{ eV}$ برای فاز آناتاز) که تنها کسر کوچکی از انرژی خورشیدی ($< 10\%$) است. بنابراین، یکی از هدفها برای بهبود کارایی نانومواد TiO_2 افزایش فعالیت اپتیکی آنها از طریق جابجایی شروع پاسخ از ناحیه UV به ناحیه مرئی است. چندین روش برای دستیابی به این هدف وجود دارد. نخست، آلودگی نانومواد TiO_2 با عناصر دیگر میتواند ویژگیهای الکترونی را محدود کرده و بدین گونه ویژگیهای اپتیکی اصلاح می شود. دوم، حساس سازی TiO_2 با دیگر ترکیبات آلی و غیرآلی رنگی که می تواند فعالیت اپتیکی آن را در ناحیه نور مرئی بهبود بخشد. سوم، جفت شدگی نوسانات جمعی الکترونها در نوار رسانش از سطوح نانوذرات فلز نسبت به جفت شدگی در نوار رسانش از نانوکامپوزیتهای فلز- TiO_2 می تواند کارایی را بهبود بخشد. به علاوه، اصلاح سطح نانومواد TiO_2 با دیگر نیمرساناها می تواند ویژگیهای انتقال بار بین TiO_2 و محیط مجاور را تغییر دهد. بنابراین، کارایی قطعات برپایه نانومواد TiO_2 بهبود می یابد. شکل زیر مسیرهای اصلاح در بهبود ویژگیهای نانومواد TiO_2 را نشان می دهد.



شکل ۳-۲- تصویری از مسیرهای اصلاح نانومواد TiO_2

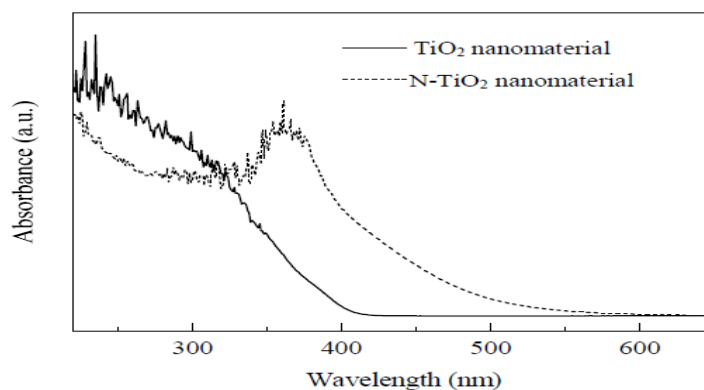
۲-۴ ناخالص سازی (آلایش کردن)

روشهای آلایش نانومواد TiO_2 می تواند به سه نوع تقسیم شود. شیمی تر ' عملیات حرارتی بالا و کاشت یونی روی نانومواد TiO_2 . روش شیمی تر معمولا شامل هیدرولیز پیش ماده تیتانیوم (Ti) در مخلوطی از آب و دیگر واکنشگرها به دنبال حرارت می باشد. نانوذرات TiO_2 از طریق سل-ژل با یونهای فلزی آلایش می شوند ' و حضور آلاینده های یون فلزی تاثیر چشمگیری بر واکنش پذیری نوری ' آهنگ باز ترکیب حامل بار و آهنگ انتقال الکترون فصل مشترک دارند. نانومواد TiO_2 آلاینده با کربن (C) از طریق گرمایش کاربرد تیتانیوم (TiC) ' و یا از طریق بازپخت TiO_2 تحت جریان گاز CO در دماهای بالا ($500-800^\circ\text{C}$) ' یا بوسیله احتراق مستقیم ورقه فلز تیتانیوم در شعله گاز طبیعی بدست می آید. نانومواد TiO_2 آلاینده با نیتروژن (N_2) با هیدرولیز تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم (TTIP) در مخلوط آب/آمین و پس از عملیات سل TiO_2 با آمینها و یا مستقیما از کمپلکس بایپیریدین-Ti سنتز میشوند. یک انتقال قرمز در گذار گاف نواری یا جذب نور مرئی در TiO_2 آلاینده با فلز مشاهده شده است. برای TiO_2 آلاینده با وانادیم (V)-منگنز (Mn) و آهن (Fe) طیفهای جذبی به سمت ناحیه با انرژی کم با افزایش میزان آلایش جابجا میشوند. این red-shift به گذار انتقال بار بین الکترونهای اوربیتال d آلاینده و نوار رسانش (نوار ظرفیت) TiO_2 نسبت داده می شود. بررسی اخیر روی ویژگیهای الکترونی TiO_2 آلاینده با کربن (C) ' نیتروژن (N) و گوگرد (S) نشان می دهد که در مقایسه با حالت خالص حالتی الکترونی بیشتری بالای لبه نوار ظرفیت با استفاده از جذب X-ray ' تابش و طیف بینی های فوتوالکترون وجود دارد. این با ویژگیهای جذب نور مرئی مواد TiO_2 آلاینده توضیح داده می شود (شکل زیر)



شکل ۴-۲- طیفهای XPS نوار ظرفیت TiO_2 خالص و آلاینده با N, C and

نانومواد TiO_2 آلاینده با غیرفلز دارای رنگ از سفید تا زرد یا حتی نور خاکستری دارند و شروع طیف های جذب به سمت طول موجهای بلندتر انتقال قرمز دارند . در نانومواد TiO_2 دوپ شده با نیتروژن ' شروع جذب گاف نواری تا ۶۰۰ nm از ۳۸۰nm غیر آلاینده انتقال داشته ' و جذب تا حدود ۶۰۰nm امتداد داشته است (شکل ۱۳-۱). جذب اپتیکی TiO_2 دوپ شده با N در ناحیه نور مرئی بین ۴۰۰ و ۵۰۰nm قرار گرفته در حالیکه TiO_2 با اکسیژن کم در مقایسه با مقدار تئوری تابع چگالی ۵۰۰nm بالاتر است. انتقال قرمز در طیفهای جذب TiO_2 آلاینده ناشی از باریکتر شدن گاف نواری ساختار الکترونی بعد از آلیش است . این می تواند حساسیت به نور مواد یعنی . فوتوکاتالیستی ' فوتوشیمیایی و فعالیتهای فوتوالکتروشیمیایی را در ناحیه مرئی افزایش دهد .



شکل ۵-۲ طیف های جذب نانوذرات TiO_2 خالص و آلائیده با N

۵-۲ حساس سازی کردن

نیمرساناهای با گاف نواری کم به عنوان حساس کننده ها برای بهبود ویژگیهای جذب اپتیکی نانومواد TiO_2 در ناحیه نور مرئی توسط گروههای مختلف استفاده شده است. در حساس سازی شبکه نانوبلورین TiO_2 بوسیله نانوذرات کوچک PbS ($< 2/5\text{nm}$) ' الکترونهای اضافی تولید شده با نور میتوانند مستقیماً از PbS به TiO_2 تزریق شوند و منجر به رسانندگی نوری قوی در ناحیه مرئی شوند. برانگیزش حساس کننده AgI روی نانوذرات TiO_2 منجر به پایدارسازی جفت الکترون-حفره با عمر بیشتر از $100\mu\text{s}$ و مهاجرت الکترون از AgI به TiO_2 می شود. در حساس سازی نانومتخلخل TiO_2 با CdS , PbS , Ag_2S , Sb_2S_3 و Bi_2S_3 موقعیتهای نسبی سطوح دارای انرژی در فصل مشترک بین ذرات با اندازه کوانتومی و TiO_2 جهت جدایی بار موثر با استفاده از اثر کوانتیزه اندازه بهینه کرد ' و فوتوپایداری الکترودها میتواند با استفاده از اصلاح سطح نانوذرات TiO_2 با نانوذرات CdS افزایش داد.

وفتی فیلم نانوذره TiO_2 با نانوذرات Ag حساس سازی میشود ' رنگ فیلم می تواند بطور معکوس بین قهوه ای-خاکستری تحت نور UV عقب و جلو سوئیچ شده و رنگ نور روشن مرئی ناشی از اکسایش Ag با اکسیژن تحت نور مرئی و کاهش یون Ag^+ با نور UV است. رنگ فیلم تحت نور مرئی میتواند از سبز به قرمز و سفید با

تغییر اندازه نانوذرات Ag به علت جذب در پلاسما و محدودیت دی الکتریکی شبکه فیلم نانوذرات TiO_2 تغییر کند. خواص رنگ زای فیلمهای Ag-TiO_2 میتواند با تابش همزمان نور UV و آبی طی انباشت Ag جهت ممانعت از تشکیل ذرات ناهمسانگرد Ag بهبود بخشید^۱ و عدم تبخیر تصویر رنگ میتواند از طریق حذف Ag^+ که طی تابش با نور رنگی تولید میشود حاصل شود.

رنگهای آلی بیشتر بعنوان حساس ساز نانوذرات TiO_2 جهت بهبود خواص اپتیکی شان بکار میرود. رنگهای آلی معمولاً کمپلکس های فلز واسطه با حالت های برانگیخته قرار گرفته در پایین کمپلکسهای پلی پیریدین^۱ فتالوسیانین و متالوپورفیرین هستند. مراکز فلز برای رنگها شامل Ru(II) Zn(II) Mg(II) Fe(II) و Al(II) ولی لیگاندها شامل نیتروژن غیر تناوبی با یک سیستم دوباره جایگزیده π یا حلقه آروماتیک است.

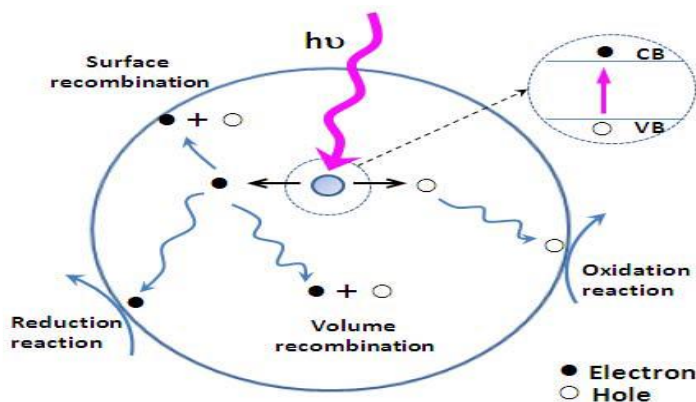
۲-۶ کاربردهای TiO_2

۲-۶-۱ فوتوکاتالیز

TiO_2 بعنوان موثرترین و به لحاظ زیست محیطی بی خطرترین فوتوکاتالیز شناخته شده و بطور گسترده در تخریب نوری آلاینده های مختلف استفاده می شود. فوتوکاتالیستهای TiO_2 همچنین برای از بین بردن باکتریها و به عنوان حامل بیرون کردن سوسپانسیونهای اشریشیا کولای^۱ استفاده می شود. توان اکسندگی بالای TiO_2 روشن شده میتواند برای کشتن سلولهای تومور در درمان سرطان استفاده شود. مکانیسم واکنش کاتالیزوری بطور گسترده بررسی شده است. اصل واکنش فوتوکاتالیزوری نیمرسانا سراسر است. بمحض جذب فوتونها با انرژی بیشتر از گاف نواری TiO_2 الکترونها از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته شده^۱ جفت های الکترون-حفره بوجود می آید. این حاملهای بار به سطح مهاجرت کرده و با مواد شیمیایی جذب شده روی سطح جهت تجزیه آنها واکنش می دهند. این فرآیند تجزیه نوری معمولاً شامل یک یا بیشتر گونه های رادیکال و واسطه

^۱ E-coli

مثل O_2 و H_2O_2 ، O^{2-} ، $\text{OH}^\cdot$ که نقش مهمی در مکانیسم واکنش کاتالیزوری ایفا می کنند . فعالیت فوتوکاتالیزوری یک نیمرسانا تا حد زیادی با (۱) خواص جذب نور یعنی ضریب و طیف جذبی نور (۲) آهنگ کاهش و اکسایش سطح با الکترون و حفره (۳) آهنگ بازترکیب الکترون-حفره کنترل میشود . ناحیه سطح بزرگ با چگالی ثابت سطح جاذبها منجر به سریعتر شدن آهنگ واکنش فوتوکاتالیزوری سطح می شود . از این نظر ' ناحیه سطح ویژه بزرگتر ' فعالیت فوتوکاتالیزوری بیشتر است . از سوی دیگر سطح یک مکان ناقص است ' بنابراین ناحیه سطح بزرگتر ' بازترکیب سریعتر است . بلورینگی بیشتر ' نقایص حجمی کمتر ' و فعالیت فوتوکاتالیزوری بیشتر است . عملیات حرارتی بالا معمولا بلورینگی نانومواد TiO_2 را بهبود می بخشد . که در عوض میتواند توده ای از نانوذرات کوچک القاء کرده و ناحیه سطح را کاهش دهد . قضاوت درباره نتیجه گیریهای کلی بالا ' رابطه بین خواص فیزیکی و فعالیتهای فوتوکاتالیزوری پیچیده است .

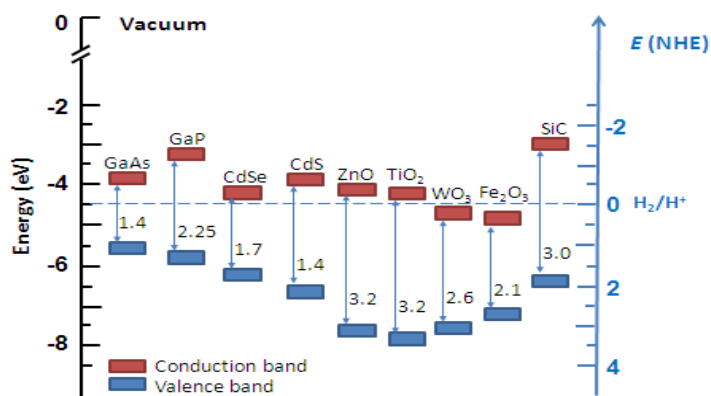


شکل ۲-۶- تصویر شماتیک از تئوری جدائی بار نیمرسانا به محض برانگیزش با نور

انرژی دریافتی زمین از خورشید مقدار $10^{24} \times 3$ که در حدود 10^4 بار بیشتر از مصرف رایج جهانی جمعیت است. به عبارت دیگر ' اگر بتوانیم تنها ۰/۰۱٪ از این انرژی دریافتی خورشید به نفع انسان استفاده کنیم ' می توانیم مسئله کمبود انرژی را حل کنیم. هر بهبودی در استفاده از اشعه خورشید تاثیر عمیقتری بر علم و

تکنولوژی امروزی خواهد گذاشت. در سال ۱۹۷۲ ' فوجی شیما و هوندا تجزیه فوتوکاتالیستی آب با الکتروکاتالیست TiO_2 را کشف کردند' که اولین فوتوکاتالیست مناسب برای تجزیه آب و شروع یک دوره جدید از فوتوکاتالیستهای ناهمگن امروزی است. پس از آن ' تلاشهای بسیاری به فرآیندهای فوتوالکتروشیمیایی مانند تجزیه آب' کاهش دی اکسید کربن برای تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی و سلولهای خورشیدی نوع تر اختصاص یافته است. علاوه بر بکارگیری فوتوکاتالیستها در تجدید و ذخیره سازی انرژی' کاربردهای فوتوکاتالیستها در پاکسازی محیطی یکی از فعالترین نواحی در فوتوکاتالیستهای ناهمگن است. این الهام شده از کاربردهای بالقوه کاتالیستهای برپایه TiO_2 در تخریب کامل آلاینده های آلی در هوای آلی و آب فاضلاب می باشد.

توان فوتوکاتالیست برپایه نیمرسانا مثل TiO_2 ' به علت توانایی جدائی بار است(شکل ۲-۶). وقتی یک نیمرسانا تحت نوری با انرژی بالاتر از گاف نواری قرار گیرد' یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیزش خواهد شد و یک حفره در نوار ظرفیت بجا می گذارد. حفره جدا شده توان اکسیداسیون بالا جهت بدست آوردن الکترون از گونه های جذب سطح شده خواهد داشت. حفره و بار جدا شده همچنین توانایی بازترکیب جهت آزادسازی انرژی به فرم گرما را دارند. برای افزایش فوتوکاتالیست' بایستی بازترکیب الکترون-حفره به تاخیر بیفتد. لازمه این کار به دام افتادن هم الکترونها یا حفره های با نور تولید شده در جایگاههای دارای تله ساختار است.



شکل ۷-۲ دیاگرام انرژی برای نیمرساناهای مختلف در الکترولیت آبی در PH=1

گاف نواری یک نیمرسانا طول موج کاری آن را تعیین می کند. نیمرساناهایی با گاف نواری هم بزرگ و هم باریک برای استفاده عملی مناسب نیست. دلیل آن اینست که گاف نواری بزرگتر سبب هیچ واکنشی نخواهد شد در حالیکه مواد با گاف نواری باریک مشکل فرسایش نور را به همراه خواهد داشت. گاف نواری نیمرساناهای مختلف در شکل ۷-۲ نشان داده شده است. تابحال TiO_2 (گاف نواری آنا تاز حدود $3/2 \text{ eV}$) گسترده ترین ماده مورد مطالعه برای فوتوکاتالیستها به دلیل توان اکسندگی بالا^۱ سمیت پائین و پایداری نوری بلند مدت است. TiO_2 عمدتا در طبیعت بصورت چهار پلی مورف^۲ آنا تاز (تتراگونال^۳ گروه فضایی $I41/amd$)^۴ روتایل (تتراگونال^۵ گروه فضایی $P42/mnm$)^۶ بروکیت (اورتورومبیک^۷ گروه فضایی $Pbca$) و $\text{TiO}_2(B)$ (مونوکلینیک^۸ گروه فضایی $C2/m$) می باشد. $\text{TiO}_2(B)$ یک پلی مورف مونوکلینیک شبه پایدار از دی اکسید تیتانیوم^۹ که می تواند از تیتانات^{۱۰} روش سل-ژل و نیز در طبیعت تولید شود. فاز روتایل پایدارترین فاز گرمایی در مقیاس ماکرو است. فاز آنا تاز فوتواکتیویته بالاتری نسبت به بقیه فازها دارد. گاف نواری $\text{TiO}_2(B)$ و روتایل در محدوده $3-3/2 \text{ eV}$ ^{۱۱} که بطور جزئی باریکتر از فاز آنا تاز ($3/2-3/3 \text{ eV}$) می باشد. برای بهبود بازده فوتوکاتالیستی^{۱۲} روشهای مختلف اصلاحات شامل آلیش فلز واسطه (V, Cr, Fe)^{۱۳} آلیش غیرفلزی (N, S, C)^{۱۴}

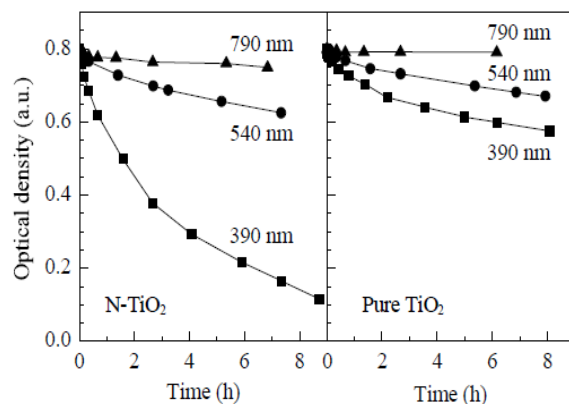
بارگذاری فلز نجیب جهت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 بکار می رود.

یک مزیت اصلاح نانوساختارهای یک بعدی دی اکسید تیتانیوم اینست که اصلاح می تواند در مراحل اولیه^۱ از سنتز نانوالیاف یا نانولوله های TiO_2 لایه لایه بجای نانوالیاف آنتاز کنترل شود. نانوالیاف تیتانات آرایش شده با فلز از طریق افزودن فلز در فرآیند سنتز گرمایی بدست می آید.

۲-۶-۱-۱ سری اولیه: نانومواد خالص TiO_2

با کاهش اندازه ذره TiO_2 کسری از اتمهای قرار گرفته در سطح با بزرگتر شدن نسبت ناحیه سطح به حجم افزایش می یابد^۱ که می تواند فعالیت کاتالیزوری را بیشتر افزایش دهد. افزایش در انرژی گاف نواری با کاهش اندازه نانوذره میتواند بالقوه پتانسیل اکسایش-کاهش حفره های نوار ظرفیت و الکترونها نوار رسانش را افزایش دهد. و واکنشهای فوتواکسایش-کاهش انجام می شود. یکی از معایب نانوذرات TiO_2 این است که تنها درصد کمی از نور خورشید را برای فوتوکاتالیز استفاده می کنند. در واقع^۱ یک اندازه بهینه برای واکنش فوتوکاتالیزوری معین وجود دارد. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات TiO_2 همراه واکنشهای هیدروژن زای CH_3CC با H_2O با کاهش قطر ذرات TiO_2 بویژه زیر 10nm افزایش می یابد. وابستگی حاصل از اندازه ذرات ناشی از تفاوت در واکنشهای شیمیایی نه از خواص فیزیکی این کاتالیستها است. یک اندازه بهینه جهت بیشینه کارایی فوتوکاتالیست در تجزیه کلروفرم وجود دارد. برای مثال^۱ بهبودی در فعالیت وقتی که اندازه ذره از 21nm به 10nm کاهش می یابد وجود دارد^۱ اما وقتی اندازه بیشتر تا 6nm کاهش یابد فعالیت کاهش می یابد. برای این واکنش ویژه اندازه بهینه ذره حدود 10nm است. در نانوذرات بزرگ TiO_2 باز ترکیب حجمی حاملهای بار فرآیند غالب است^۱ که می تواند با کاهش در اندازه ذره کاهش یابد: وقتی که اندازه ذره زیر یک حد معینی پایین بیاید^۱ سطح فرآیندهای باز ترکیب از آنجا که بسیاری از الکترونها و حفره ها نزدیک سطح هستند و باز ترکیب سطحی سریعتر از فرآیندهای انتقال حامل بار فصل مشترک است.

بررسی سیستماتیک روی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 با ۲۱ عنصر فلز واسطه جهت آکسایش $CHCl_3$ و کاهش CCl_4 نشان می دهد که فعالیت فوتوکاتالیزوری مربوط به آرایش الکترونی یون آلاینده^۱ از این حیث که یونهای آلاینده با پوسته الکترونی کامل کم یا هیچ تاثیری روی فعالیت ندارند. نانومواد TiO_2 آلاینش شده با غیرفلز فعالیت فوتوکاتالیزوری بهتری در مقایسه با نانومواد TiO_2 خالص بویژه در ناحیه نور مرئی دارد. در بررسی تجزیه متیلن آبی با استفاده از TiO_2 آلاینده با N اندازه گیری شده توسط آشای و همکاران^۲ TiO_2 آلاینش شده با N در ناحیه نور مرئی نسبت به حالت خالص فعالیت فوتوکاتالیزوری بیشتری دارد^۳ در حالیکه در ناحیه نور UV فعالیت کمتری نشان می دهد. غلظت نیتروژن وابسته به عملکرد فعالیت فوتوکاتالیزوری TiO_2 دوپ شده با N در ناحیه مرئی یافت شده است. غلظت وابسته به فعالیت فوتوکاتالیزوری TiO_2 دوپ شده با N منسوب به ساختار نواری TiO_2 دوپ شده با N با غلظت نیتروژن کم (<۲٪) متفاوت از حالت با غلظت بالا است. افزایش قابل توجه در فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات TiO_2 دوپ شده با N ناشی از تشکیل پیوند O-Ti-N مانند اکسی نیتريد طی فرآیند جانشینی آلاینش است. شکل زیر تجزیه فوتوکاتالیزوری methylene blue با نانوذرات TiO_2 دوپ شده با N و حالت خالص را نشان می دهد. آزمایش از طریق کاهش در چگالی نوری در ۶۵۰ nm بدنبال ۷۹۰^۴ و ۵۴۰ nm تحریک نوری بعد از تحریک ۵ml حجم از محلول آبی ۲mmol متیلن آبی مورد سنجش قرار گرفت. نانوکاتالیستهای TiO_2 دوپ شده با N فعالیت فوتوکاتالیزوری بیشتری از UV تا ناحیه نور مرئی نشان می دهند.



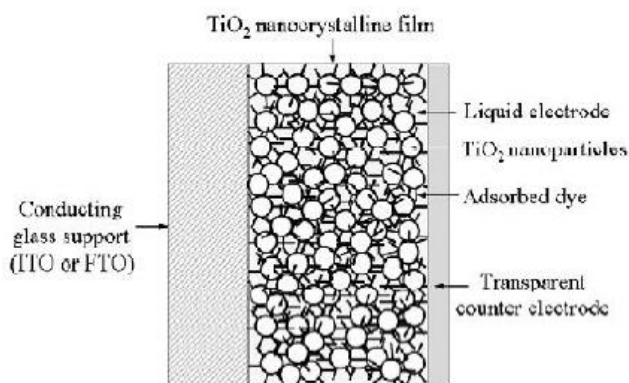
شکل ۲-۸- تجزیه فوتوکاتالیستی **Methylen blue** روی نانوکلوئید TiO_2 آلايش شده با N و حالت خالص

۲-۶-۲ فوتولتائیک ها

فوتولتائیک های برپایه الکترودهای نانوبلورین TiO_2 بیشتر در سلولهای خورشیدی نانوبلورین حساس شده به رنگ^۱ مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار سلول DSSC در شکل ۲-۹ نشان داده شده است. در مرکز سیستم یک فیلم نانوبلورین مزومتخلخل TiO_2 با یک تک لایه از انتقال بار مشخص متصل به سطح آن است. فیلم در تماس با الکترولیت ریدوکس (اکسایش-کاهش) یا یک رسانای آلی با حامل حفره است. برانگیختگی نوری رنگدانه تزریقی یک الکترون داخل نوار رسانش TiO_2 است. الکترون می تواند جهت بردن بار و ایجاد توان الکتریکی به مدار بیرونی هدایت شود. حالت اصلی رنگدانه متعاقباً از طریق بخشش الکترون از الکترولیت بازگردانده می شود^۱ معمولاً یک حلال آلی شامل سیستم اکسایش-کاهش مانند جفت تک یونی /سه یونی است. احیاء حساس کننده به وسیله تک یون مانع پس گیری الکترون نوار رسانش توسط رنگدانه اکسید شده می شود. تک یونی به ترتیب از طریق کاهش سه یونی در الکتروده شمارنده^۱ چرخه کامل مدار از طریق مهاجرت الکترونها از میان بار خارجی انجام می شود.

^۱ Dye -sensitized

ساختار و خواص الکترودهای TiO_2 نقش مهمی در عملکرد DSSC دارد. نه تنها مزوتخلخل و نانوبلورینگی نیمرسانا مهم هستند بلکه مقادیر زیادی از رنگدانه که می تواند روی سطح خیلی بزرگ جذب شوند^۱ همچنین به دلایل اضافی (۱) به ذرات نیمرسانای کوچک اجازه می دهند که تقریباً روی شناور در الکترولیت تهی شوند (مجاز برای فوتوولتاژهای بزرگ)^۲ مجاورت الکترولیت با کل ذرات غربال الکترونیهای تزریق شده را باعث می شود^۳ گذار آنها ممکن می شود. بازده تبدیل فیلمهای نانوبلورین TiO_2 مزوتخلخل نظم یافته با تشدید خورشیدی در مقایسه با فیلمهای سنتی با همان ضخامت ساخته شده از نانوبلورهای آناتاز بطور کتره ای جهت دار حدود ۵۰٪ است. بازده بالای آنها ناشی از افزایش چگالی الکترون الکترودهای نانولوله در مقایسه با الکترودهای P25 است. الکترودهای نانومتخلخل در پیکربندی هسته-پوسته^۱ معمولاً یک هسته TiO_2 اندود شده با Al_2O_3 ، SiO_2 ، MgO ، ZrO_2 یا Nb_2O_5 میتواند عملکرد DSSC را بهبود بخشند. نانومواد TiO_2 آلایشی نوید خوبی در کاربرد DSSCs نشان میدهد. الکترودهای TiO_2 آلاییده با N^۴ جریان فوتوالقاء شده ناشی از نور مرئی و در ولتاژ متوسط افزایش یافته در مقایسه با رفتار الکترودهای TiO_2 خالص حدود ۲۰۰ برابر است.



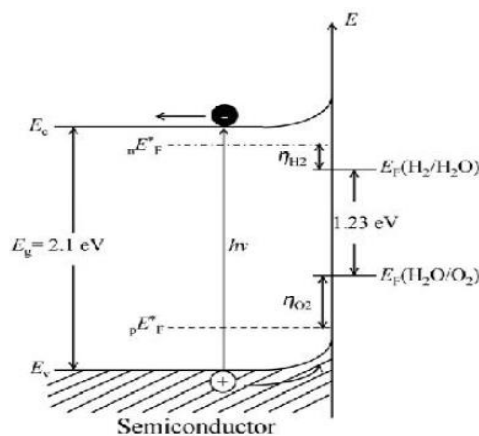
شکل ۹-۲ تصویر شماتیک از ساختار یک سلول خورشیدی DSSCs

^۱ Core-shell

۲-۶-۳ تجزیه خورشیدی آب

تحقیقات علمی زیادی جهت بررسی خواص و کاربردهای TiO_2 تحت تنویر نور بعد از کشف تجزیه فوتوکاتالیستی آب روی الکترودهای TiO_2 در سال ۱۹۷۲ اختصاص یافت. تجزیه فوتوکاتالیستی آب به O_2 و H_2 با استفاده از نانومواد TiO_2 دنباله یک رویا برای منابع انرژی پاک و پایدار است. اصول تجزیه آب با استفاده از فوتوکاتالیست TiO_2 می تواند بصورت زیر خلاصه شود. وقتی TiO_2 فوتون با انرژی بالاتر از گاف نواری جذب می کند، الکترونها و حفره ها به ترتیب در نوار رسانش و ظرفیت تولید می شوند. الکترونها و حفره های تولید شده با فوتون باعث واکنشهای اکسایش-کاهش می شوند. مولکولهای آب توسط الکترونها به فرم H_2 کاهش و به وسیله حفره ها بفرم O_2 اکسید می شوند و منجر به تجزیه کامل آب می شود. عرض گاف نواری و پتانسیل های نوار رسانش و ظرفیت مهم هستند. تراز پایین نوار رسانش نسبت به پتانسیل کاهش H^+/H_2 (0 V vs. NHE) منفی تر است. در حالیکه تراز بالایی نوار ظرفیت نسبت به پتانسیل اکسایش $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 V) مثبت تر است. پتانسیل ساختار نواری فقط به لحاظ ترمودینامیکی نیاز است. سایر عوامل مثل جدائی بار، تحرک پذیری، و نیمه عمر الکترونها و حفره های تولید شده با نور نیز بر خواص فوتوکاتالیستی TiO_2 تاثیر می گذارد. این عوامل قویا بوسیله ویژگیهای حجمی مواد مثل بلورینگی تاثیر می پذیرد. ویژگیهای سطح مثل حالت های سطحی، گروههای شیمیایی سطح، ناحیه سطح، و مکان واکنش فعال نیز مهم هستند. فرآیند تجزیه آب در عوض بر PH موضعی محیط و ساختارهای سطحی الکتروده TiO_2 تاثیر می گذارد. بررسی ترمودینامیکی و جنبشی تجزیه آب و واکنشهای رقابتی در سلول فوتوالکتروشیمیایی نشان می دهد که اضافه ولتاژ برای تحول O بایستی بهینه شود، که برای الکتروده n- TiO_2 باردار شده با RuO_2 مقدار 0.6 eV است. کاتالیستهای دوپ شده با Co مثل Pt و NiO به منظور وارد کردن جایگاههای فعال برای تحول H_2 روی سطح بارگذاری می شود. اضافه کردن نمکهای کربنات به سوسپانسیونهای TiO_2 باردار شده با Pt منجر به بالا رفتن راندمان تجزیه آب می شود.

خواص سطحی و حجمی مناسب و ساختار انرژی برای فوتوکاتالیستها مورد نیاز می باشد . شکل زیر شرایط ایده آل جهت انجام فوتوکاتالیست خورشیدی تجزیه آب را نشان می دهد. در این شکل فرض شده که لبه نوار ظرفیت (E_v) در فصل مشترک به حد کافی زیر تراز فرمی اکسایش-کاهش جهت اکسایش آب ($E_f(H_2O/O_2)$) و لبه نوار رسانش بالای تراز فرمی اکسایش-کاهش برای کاهش آب ($E_f(H_2/H_2O)$) می باشند . شکافت نوری ترازهای شبه فرمی الکترونها و حفره ها تا آنجا که آنها اختلاف انرژی جهت تجزیه آب (1.23 eV) به علاوه اضافه ولتاژ افزوده (η) بیش از حد است ' که برای تحول هیدروژن کوچک ولی برای اکسیژن بزرگ فرض شده است . ترازهای شبه فرمی (E_F^*) تحت نور در فصل مشترک بین نیمرسانا و الکترولیت بایستی در موقعیت راست برای اکسایش و کاهش آب باشد . به انضمام تلفات انرژی در فرآیند جدائی و مقاومت درونی سلول ' گاف نواری (E_g) 2.1 eV برای یک نیمرسانای مستعد تجزیه خورشیدی آب کمینه است . در واقع گاف نواری معمول پهن ' پیرامون $2/3$ یا $2/4 \text{ eV}$ است .



شکل ۲-۱۰ شرایط ایده آل برای نیمرسانا جهت انجام تجزیه فوتوکاتالیستی خورشیدی آب

TiO_2 خالص به آسانی نمی تواند آب را به H_2 و O_2 در سیستم سوسپانسیون آبی ساده به علت واکنش بازترکیب سریع و نامطلوب الکترون-حفره تجزیه کند. بنابراین مهم است که از فرآیند بازترکیب الکترون-حفره

جلوگیری شود. یک واکنشگر قربانی در جهت کنترل فرآیند بازترکیب الکترون-حفره کمک می کند. کارآئی نوری فرآیند می تواند با افزودن واکنشگرهای قربانی بهبود یابد. واکنشگرهای قربانی به جدائی الکترونها و حفره های فوتوبرانگیخته شده کمک می کند. ترکیبات مختلفی مثل متانول ' اتانول ' EDTA (یک مشتق اتیلن دیامین تترا استیک) ' Na₂S ' Na₂SO₄ یا یونهایمانند I⁻ ' IO₃⁻ ' CN⁻ و Fe³⁺ به عنوان واکنشگرهای قربانی استفاده می شود.

آرایه های نانوتیوب با نظم بالای TiO₂ به طور موثر آب را تحت تابش نور UV تجزیه می کند. ضخامت دیواره نانوتیوب یک پارامتر تاثیر گذار مهم در بزرگی پاسخ فوتوآندی و بازده کلی واکنش تجزیه آب است. برای نانوتیوب TiO₂ با قطر خلل و فرج ۲۵nm و ضخامت دیواره ۳۴nm ' بمحض روشن سازی ۳۲۰-۴۰۰ nm با شدت ۱۰۰mW/cm² ' گاز هیدروژن برحسب زمان توانی با آهنگ هنجار شده (24 ml/(h·W)) (960 μmol/(h·W)) در بازده تبدیل کل 6.8% تولید می شود. با کربن آلائیده ' آرایه های نانولوله TiO_{2-x}C_x تحت روشن سازی نور مرئی و UV (> ۴۲۰nm) نسبت به حالت خالص آن تجزیه آب کارآمدتری نشان می دهد.

گسسته شدن آب می تواند با نور مرئی در محلول های کلوئیدی نانوذرات TiO₂ آلائیده با Cr که با Pt یا RuO₂ خیلی نازک انباشت شده تهییج شود. یک اثر هم افزایی مشخص در فعالیت کاتالیستی وقتی هم RuO₂ و Pt باهم روی ذره انباشت شوند قابل ملاحظه است. جین و همکاران یافتند که TiO₂ آلائیده با Pt/B سیستم خوبی برای تجزیه آب تحت محیط B₄O₇²⁻ بدون عامل دهنده الکتروت قربانی است. فوتوکاتالیست مزوتخلخل TiO₂ آلائیده با Ni با 0.2% Pt تحول هیدروژن در حدود 125.6 μmol/h در مقایسه با 81.2 μmol/h برای TiO₂ P25 انجام شده است. نانومواد TiO₂ آلائیده با N و B فعالیت بیشتری در تجزیه آب تحت نور مرئی نسبت به حالت خالص دارد. فیلم نانوبلورین TiO₂ آلائیده با C با پاسخ نور مرئی بدست آمده از طریق کنترل احتراق فلز تیتانیوم در لامپ گاز طبیعی کارآئی تجزیه آب زیادی با بازده تبدیل کل ۱۱% دارد و ماکزیمم بازده تبدیل نوری وقتی در ۴۰ mW/cm² روشن سازی می شود ۸/۳۵% است.

۳ فصل سوم

مروری بر مطالعات انجام شده

۳-۱ سنتز نانو سیم های اکسید تیتانیم از طریق انباشت بخار شیمیایی به کمک آب [۵۴]

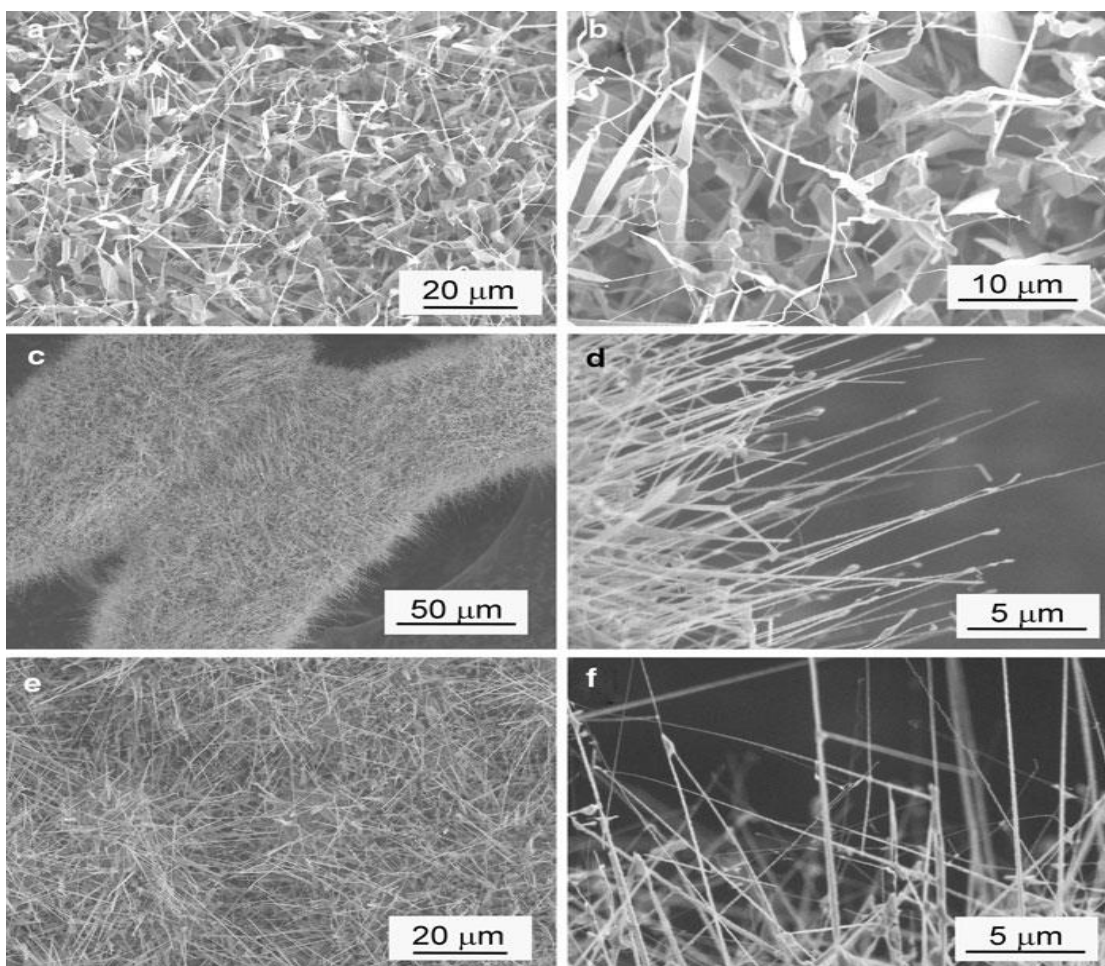
روش آزمایش:

برای سنتز سه نوع زیر لایه ورقه 'توری و پودر تیتانیم بکار رفته است . ابتدا ورقه و توری تیتانیم داخل اسید هیدروکلریک (HCl) ۳۷٪ قرار داده شده و به مدت ۵min و در دمای 80°C روی هیتر می ماند سپس در بوت آلومینا (Al_2O_3) که داخل لوله افقی کوارتز در کوره انباشت بخار شیمیایی قرار دارد گذاشته می شود. قبل از گرم کردن کوره هوای داخل لوله کوارتز با گاز آرگون خالص بمدت ۲h و با آهنگ جریان ۴۰۰Sccm خارج می شود' لازم به ذکر است که جهت تامین اکسیژن مورد نیاز آزمایش گاز آرگون ابتدا وارد محفظه محتوی آب شده و سپس از سر دیگر آن وارد کوره می شود . بعد از مدت زمان معین کوره با آهنگ دمایی $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 850°C بالا برده می شود و در همان دما بمدت ۲h نگه داشته می شود سپس با همان فلوی گاز تا دمای اتاق کوره سرد می شود . تصاویر FESEM نمونه ها با دستگاه مدل Hitachi S-4500 در ولتاژ ۵kv و TEM با مدل JEOL 2010 FEG در ولتاژ ۲۰۰kv و طیف XRD با $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54059\text{\AA}$) در ولتاژ ۳۰kv و جریان 15 mA گرفته شده است.

نتایج

شکل (۳-۱) مورفولوژی کلی نانو وایرهای اکسید تیتانیم رشد یافته بر روی ورقه تیتانیم (شکل a و b) 'توری تیتانیم (شکل c و d) و پودر تیتانیم (شکل e و f) به وسیله SEM را نشان می دهد . گرچه رشد تک بعدی روی زیر لایه ورقه تیتانیم مشاهده می شود' اندازه و ساختار آن متفاوت از نانو سیم های بدست آمده از زیرلایه توری و پودر تیتانیم است . ویژگیهای دیگر آن چگالی بالا و توزیع یکنواخت اندازه محصولات تک بعدی است . بزرگنمایی در شکل d و f نشان می دهد که قطر یک تک نانو سیم در امتداد راستا از پائین تا بالا تغییر می کند . قسمت پائین ضخیم تر از بالایی است و حلزونی شکل می باشد . بزرگنمایی پائین از تصویر SEM در شکل e

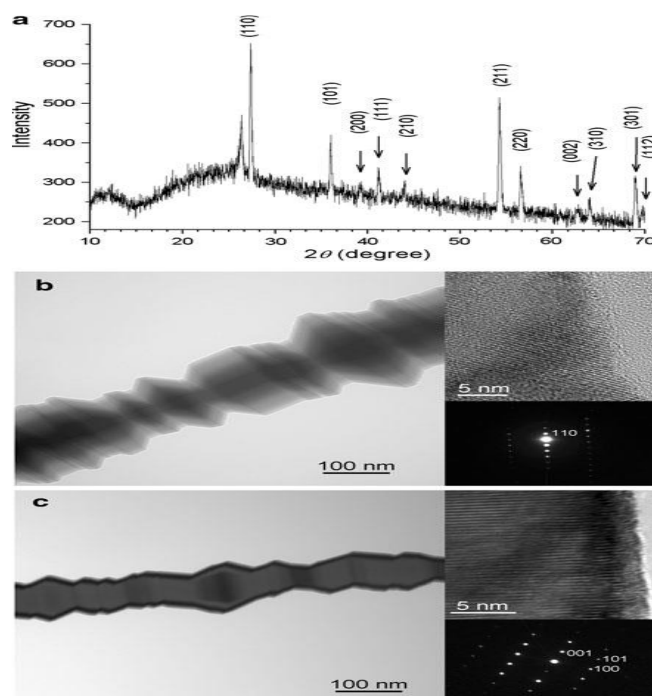
نشان می دهد که نانو وایرها چگالتر و تشخیص اندازه اولیه ذرات مطابق شکل f سخت است . طول نانو وایرها به بیشتر از $20\text{ }\mu\text{m}$ می رسد .



شکل ۱-۳ تصاویر SEM از نانو وایر های TiO_2 روی ورقه (a و b) 'توری (c و d) و پودر تیتانیوم (e و f)

طیف XRD نمونه های آماده شده نشان می دهد که همه پیکها بجز اولین پیک (ناشی از نگهدارنده نمونه) به ساختار بلوری روتایل TiO_2 مربوط می شود [JCPDS 21-1276] و نشان می دهد که نانو سیم های روتایل TiO_2 با موفقیت با روش انباشت بخار شیمیایی بکمک آب سنتز شده اند . اگرچه پیکهای پراش صفحات بلوری ظاهر شده در طیف متفاوت است ' پیک قوی صفحه (۱۱۰) اشاره بر راستای ترجیحی رشد نانو وایر در جهت

[۱۱۰] است .



شکل ۳-۲ (a) طیف XRD نانو وایرهای اکسید تیتانیوم روی کاغذ کربن. (b,c) تصاویر HRTEM و الگوی SEAD دو نوع از نانو وایر ساختار b و c

مشخصه TEM نانووایرها در شکل b و c بالا نشان داده شده است . مطابق شکل سمت چپ b قطر نانو وایرهای نوعی بطور پیوسته در راستای طولی تغییر می کند . قطر انتهای نازکتر نانو وایرها بزرگتر از ۱۰۰nm است . بعلاوه نانو سیم های حلزونی کم ' برخی از نانو سیم های کم در صفحه چپ شکل c یافت شده است . اگر چه قطر این نوع از نانو وایرها پیوسته تغییر می کند ' شکل نانو وایر یک فرم زیگزاگی نشان می دهد . ' که عمدتاً متفاوت از نمونه شکل b است . بعلاوه قطر نانو وایر با شکل زیگزالی کمتر از ۱۰۰nm که کمتر از قطر نمونه مارپیچی می باشد .

برای درک تفاوت بین این دو ساختار مشاهده HRTEM و سطح پراش الکترونی انتخاب شده (SEAD) برای

کسب اطلاعات جزئی ساختار بررسی شده است. تصویر بالای گوشه راست شکل b تصویر HRTEM از نانو وایر حلزونی را نشان می دهد که یک ساختار بلورین با فاصله بین صفحه ای 0.328nm و در توافق با مقدار d صفحات (۱۱۰) ساختار بلوری تتراگونال روتایل TiO_2 که ثابتهای شبکه $a=4.593 \text{ \AA}$, $c=2.959 \text{ \AA}$ و گروه فضایی [JPCDS 21-1276] (136) $p42/mmm$ می باشد. SEAD متناظر صفحه (۱۱۰) نشان داده شده در پائین گوشه راست شکل b عمود بر فرانتزهای شبکه آورده شده است ' واضح است که [۱۱۰] راستای مطلوب رشد نانو وایرهای TiO_2 است. این اشاره بر یک آهنگ رشد سریعتر در امتداد جهت [۱۱۰] نسبت به دیگر راستاهای بلوری می کند و منجر به نانو وایرهای تک بعدی می شود. تصویر بالای گوشه راست شکل c تصویر HRTEM از نانو وایر زیگزال با فاصله بین صفحه ای ۴۸۹nm/را نشان می دهد و در توافق با مقدار d صفحه (۰۰۱) ساختار بلوری تتراگونال روتایل TiO_2 که ثابتهای شبکه $a=2.9593 \text{ \AA}$ $c=4.8454 \text{ \AA}$ [JPCDS 11-0218] می باشد. الگوی متناظر SEAD در پائین گوشه راست شکل c مطابق با تصویر HRTEM است ' معلوم است که [۰۰۱] راستای مطلوب رشد این نانو وایرهای TiO_2 است.

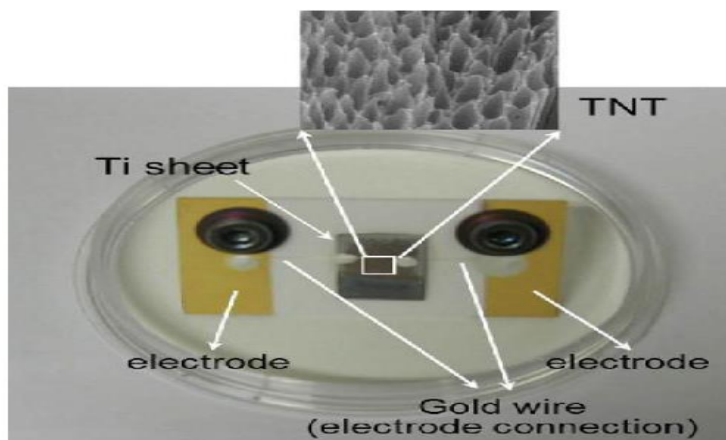
ترکیب مشخصه XRD و HRTEM معلوم می کند که نانو وایرها عمدتاً شامل نانو وایرهای روتایل TiO_2 با شکل حلزونی است همراه با مقدار جزئی از نانو وایرهای تتراگونال TiO_2 به فرم زیگزال می باشد. اگرچه مقدار نانو وایر TiO_2 جهت شناسایی با XRD همچنین کوچک است.

۲-۳ بهبود خواص حسگری حسگرهای نانولوله TiO_2 نسبت به اتانول [۵۵]

روش آزمایش

ابتدا ورقه تیتانیوم (با خلوص ۹۹/۹۹٪) در محلول شامل استون و اتانول بمدت چند دقیقه داخل حمام فراصوتی قرار داده شده سپس با آب دو بار یونیزه شسته شده و در نهایت با گاز ازت خشک می شود. آزمایش

در یک سلول دوالکترودی انجام می شود بطوری که تیتانیم بعنوان الکترود آند و پلاتین بعنوان الکترود کاتد استفاده می شود . فاصله بین دو الکترود ۳-۱/۵ cm و پتانسیل اعمالی ۶۰V می باشد . محلول الکترولیت شامل دی متیل سولفوکسید و دو درصد حجمی محلول اسید هیدروفلوریک ۴۸٪ که حین انجام اکسیداسیون آندی روی همزن مغناطیسی بهم زده می شود . برای بررسی بلورینگی 'نمونه ها بعد از اکسیداسیون آندی در دمای ۵۰۰ °C بمدت دو ساعت و در فلوی اکسیژن ۳۰ Sccm بازپخت می شوند . مشخصه یابی نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی 'میکروسکوپ الکترونی عبوری و پراش اشعه X انجام شده است . شکل زیر طرح شماتیکی از حسگر گازی نانوتیوب TiO_2 را نشان می دهد . برای مکانیسم حسگری 'سیم طلا مستقیما به هر دو الکترود طلا و آرایه نانوتیوب TiO_2 سنتز شده روی زیرلایه ورقه نازک تیتانیم با چسب نقره وصل می شود . فاصله بین دو نقطه اتصال سیم تقریبا ۲-۳mm است .

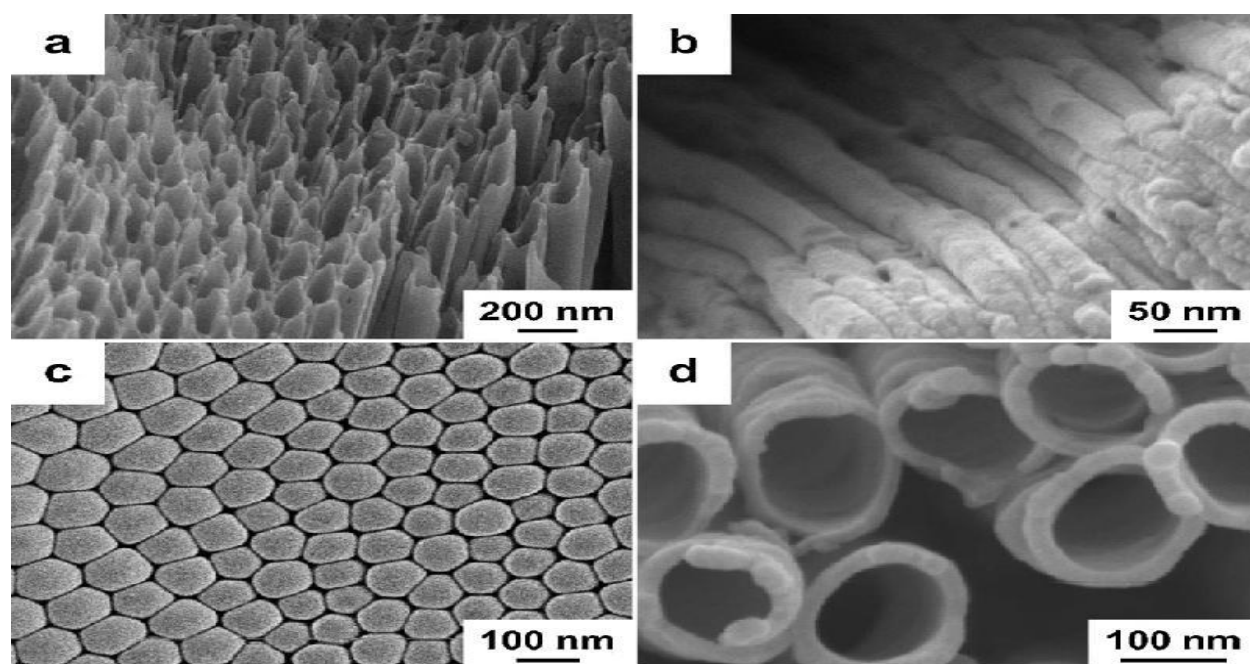


شکل ۳-۳ آرایشی از الکترودها در حسگر گازی نانوتیوب TiO_2

۳-۲-۱ نتایج و بحث

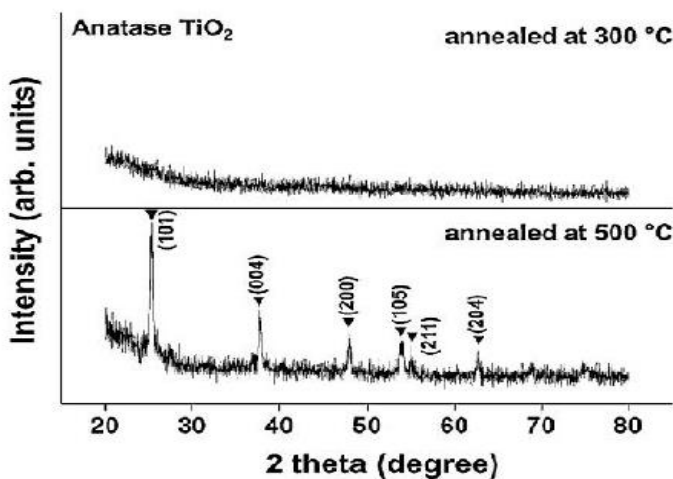
شکل a , b , c به ترتیب تصویر SEM از بالا 'پهلوی و پایین آرایه نانوتیوب TiO_2 آماده شده با اکسیداسیون الکتروشیمیایی و سپس بازپخت گرمایی را نشان می دهد . زیر هر نانوتیوب بسته (شکل c) 'در حالیکه بالای آنها

باز است (شکل a). SEM نشان می دهد که رویه سنتز اختیار شده در این بررسی جهت رشد نانوتیوب TiO_2 (قطر و طول نانوتیوب به ترتیب $70\text{--}120\text{ nm}$ و از 300 تا 400 nm) با جهت گیری و نظم بلند مناسب است. ضخامت دیواره نانوتیوب مطابق شکل d تقریباً 25 nm است. ناحیه سطح ویژه اندازه گیری شده با روش BET برابر $51/67\text{ m}^2/\text{g}$ است.



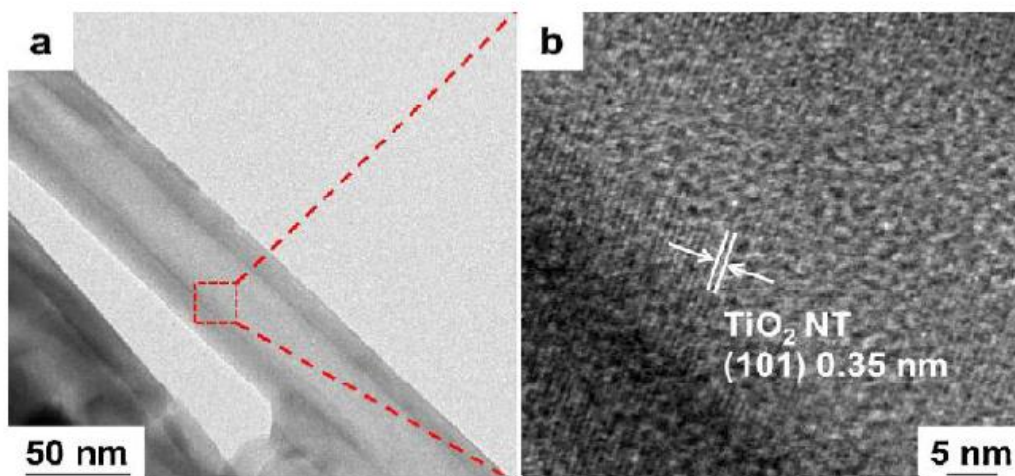
شکل ۳-۴. (a) تصویر SEM از هوا دیده شده (b) از پهلو و (c) نمای بالایی از انتها بسته نانوتیوب TiO_2 . (c) نمای از بالا بزرگنمایی شده انتها باز نانولوله TiO_2

شکل ۳-۵ طیف های XRD آرایه نانوتیوب TiO_2 بازپخت شده در دمای 300°C و 500°C بمدت دو ساعت را نشان می دهد. مقایسه دو طیف نشان می دهد که آرایه نانوتیوب TiO_2 با باز پخت در دمای 500°C بلوری شده است. از طرف دیگر بازپخت در دمای 300°C تاثیری در بلورینگی آرایه نانوتیوب TiO_2 نداشته است. شدت پیکها در طیف XRD متعلق به بازتابهای (101) ، (000) ، (211) ، (105) ، (204) و (204) از ساختار تراگونال مرکزدار TiO_2 نوع آناز با ثابتهای شبکه $a=0.3777\text{ nm}$ و $c=0.9501\text{ nm}$ می باشد



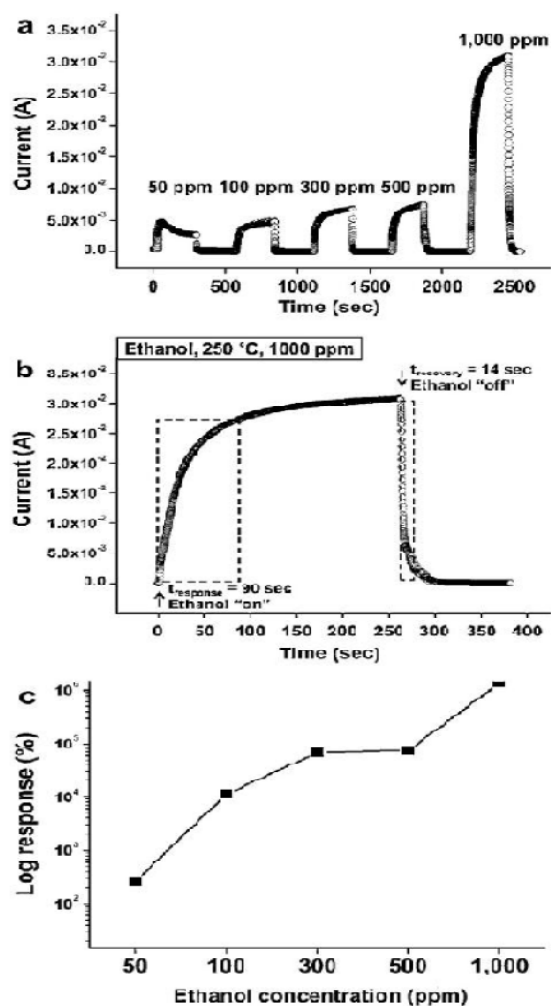
شکل ۳-۵ طیف های XRD حسگر گازی نانوتیوب TiO_2 بازپخت شده در دمای 300°C و 500°C

شکل ۳-۶ تصویر TEM با بزرگنمایی پائین ناحیه مرکزی خالی و دو ناحیه لبه TiO_2 از نانولوله را نشان می دهد. تصویر بزرگنمایی شده TEM یک طرح شیاردار نشان می دهد که فاصله بین شیار موازی همسایه 0.35 nm است و متناظر با فاصله بین صفحه ای صفحات شبکه $\{101\}$ در آناز TiO_2 است



شکل ۳-۶- (a) تصویر TEM با بزرگنمایی پایین از نانوتیوب TiO_2 ناحیه مرکزی تهی و نواحی لبه TiO_2 یک لوله را نشان می دهد .
(b) تصویر بزرگ شده TEM از ناحیه مربع قرمز در (a)

شکل ۳-۷- a پاسخ آرایه نانوتیوب TiO_2 به گاز اکسندۀ اتانول در دمای 250°C را نشان می دهد . شکل b تصویر بزرگنمایی شده یک بخشی از شکل a برای ۱۰۰۰ ppm برای نشان دادن لحظه ورود گاز و توقف آن را نشان می دهد . حسگر پاسخ خوبی به اتانول دارد . جریان حسگر در معرض گاز اتانول بسرعت افزایش و با توقف اتانول و ورود هوا کاملاً به حالت اولیه برمی گردد . حسگر پاسخ نسبتاً پایدار و برای چرخه آزمایش تجدیدپذیر است . ناپایداری پاسخ حسگر نسبت به ۵۰ ppm ناچیز است اما در غلظتهای بالا پایداری خوبی دارد . نمودار پاسخ فرم نامرتبی در ناحیه ۵۰ ppm نشان می دهد که اشاره بر ناپایداری و عدم حساسیت جزئی حسگر به گاز اتانول در غلظتهای پایین دارد . جدول ۳-۱ لیست پاسخ محاسبه شده شکل ۳-۷- c است . حسگر پاسخ ۶۱۰ ، ۱۱۰۰ ، ۶۸۰۰۰ ، ۷۵۰۰۰ ، ۱۳۸۰۰۰۰٪ را به ترتیب به ۵۰ ، ۱۰۰ ، ۳۰۰ ، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm اتانول نشان می دهد . که با افزایش غلظت اتانول پاسخ سریعاً افزایش می یابد .



شکل ۳-۷- (a) پاسخ دینامیکی حسگر گازی نانوتیوب TiO_2 . (b) قسمت بزرگنمایی برای ۱۰۰۰ ppm اتانول. (c) پاسخ حسگر بصورت تابعی از غلظت گاز اتانول

جدول ۱-۳- پاسخها ، زمانهای پاسخ و بازیابی اندازه گیری شده در غلظتهای مختلف اتانول برای حسگر نانولوله TiO_2 در دمای 25°C

Conc.	Response (%)	Response time (s)	Recovery time (s)
50 ppm	610	24	6
100 ppm	11,000	70	20
300 ppm	68,000	110	19
500 ppm	75,000	160	18
1000 ppm	1,380,000	90	14

جدول ۲-۳- پاسخ حسگر نانولوله TiO_2 نسبت به گاز اتانول را با دیگر حسگرهای نانومواد گزارش شده را نشان می دهد . حسگر آرایه نانولوله TiO_2 پاسخ بهتری نسبت به بیشتر نانومواد مقایسه شده بجز نانوپودر کامپوزیت ZnO-SnO_2 نشان می دهد . پاسخ آرایه نانوتیوب TiO_2 به 300 ppm اتانول تا حدی کمتر از نانوپودر کامپوزیت ZnO-SnO_2 است ، اما زمان پاسخ و ریکآوری اولی بمراتب کوتاهتر از دومی است .

جدول ۲-۳- مقایسه پاسخها و زمانهای پاسخ و بازیابی حسگر آرایه نانولوله TiO_2 با حسگرهای نانوساختار تک بعدی اکسید آنها

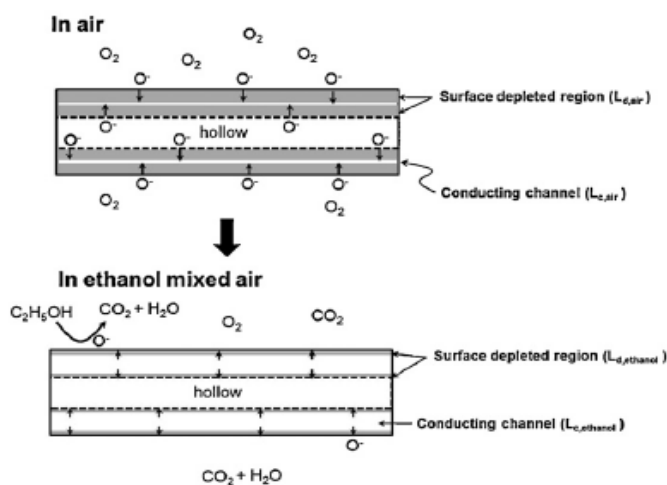
Nanomaterials	Ethanol conc. (ppm)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Response (%)	Response time (s)	Recovery time (s)	Ref.
TiO_2 nanotubes	1000	250	1,380,000	90	14	Present work
TiO_2 nanotubes	300	250	68,000	110	19	Present work
TiO_2 nanotubes	5000	200	16	-	-	[17]
SnO_2 nanorods	300	300	3140	1	1	[18]
Ce- SnO_2 nanopowders	200	250-450	18,500	-	-	[19]
Pt- SnO_2 nanopowders	100	150-350	4000	12	360	[20]
SnO_2 - ZnO (0.05) composite nanopowders	300	200-400	390,000	96-418	400-600	[21]
ZnO-SnO_2 (0.05) composite nanopowders	300	200-400	120,000	96-418	400-600	[21]
ZnO nanowires	1500	300	61	-	-	[22]
TiO_2 nanobelts	500	250	3366	1-2	1-2	[23]
Ag- TiO_2 nanobelt	500	200	4171	1-2	1-2	[23]
CoFe_2O_4 nanopowders	50	150	7190	50	60	[24]
Co- ZnO nanorods	50	350	987	-	-	[25]

مکانیسم حسگری گاز اتانول حسگر نانوتیوب TiO_2 با مدل سطح-تخلیه [۲۶] مطابق شکل ۳-۸ توضیح داده می شود. وقتی حسگر نانوتیوب TiO_2 در معرض هوا است با انتقال الکترونها از نوار رسانش به اتم های اکسیژن جذب شده با آنها واکنش می دهد و تشکیل گونه های یونی مانند O^{2-} و O_2^- بصورت واکنش

های زیر می کنند' چون مینیمم نوار رسانش TiO_2 بالاتر از پتانسیل شیمیایی O_2 می باشد.



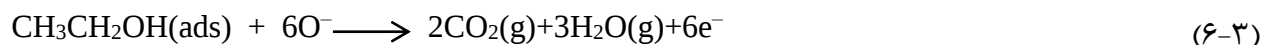
یک ناحیه تهی در دیواره نانوتیوب TiO_2 به دلیل مصرف الکترون در ناحیه سطح دیواره های نانوتیوب TiO_2 ایجاد می شود که منجر به کاهش جریان الکتریکی در نانوتیوب TiO_2 می شود. بیشتر یون های اکسیژن روی سطح هستند و باعث ضخیم تر شدن سطح لایه تهی' بالا رفتن سد پتانسیل و کاهش جریان الکتریکی می شود.



شکل ۳-۸- طرح شماتیکی از تغییر عرض لایه تهی نانوتیوب TiO_2 به محض تماس با هوا و گاز اتانول. عرض لایه تهی سطح ($L_{d,air}$) نانوتیوب در معرض هوا بزرگتر از حالت در معرض اتانول ($L_{c,ethanol}$) است. برعکس' عرض لایه رسانش ($L_{c,air}$) آن کوچکتر از حالت گاز اتانول ($L_{c,ethanol}$) است

وقتی حسگر در معرض گاز کاهنده اتانول قرار می گیرد مولکولهای آن با یون های اکسیژن از قبل موجود در سطح نانولوله TiO_2 جهت تشکیل CO_2 و H_2O طبق معادله زیر واکنش داده و الکترون ها در بازگشت به

نانوتیوب TiO_2 منتشر می شوند.

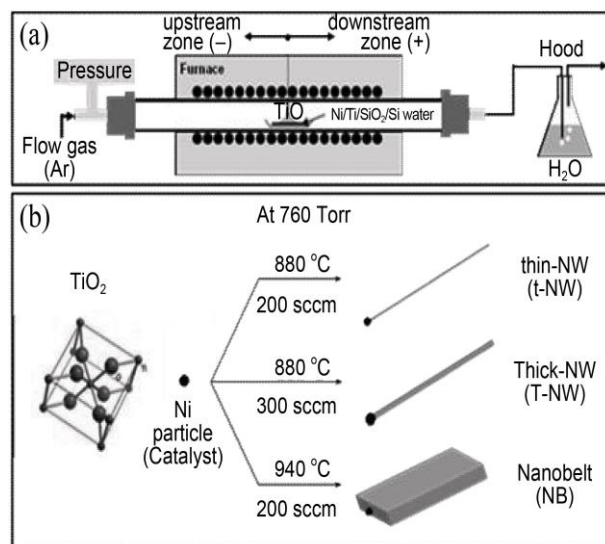


این منجر به افزایش غلظت حامل در دیواره های نانولوله و کاهش عرض لایه تهی سطح می شود (شکل ۳-۹). به عبارت دیگر، الکترون های تهی شده به نوار رسانش برگشته و منجر به افزایش شدید جریان الکتریکی در حسگرهای نانولوله TiO_2 می شود.

۳-۳ کنترل مورفولوژی نانووایرهای تک بلورین روتایل TiO_2 [۵۶]

شرح آزمایش

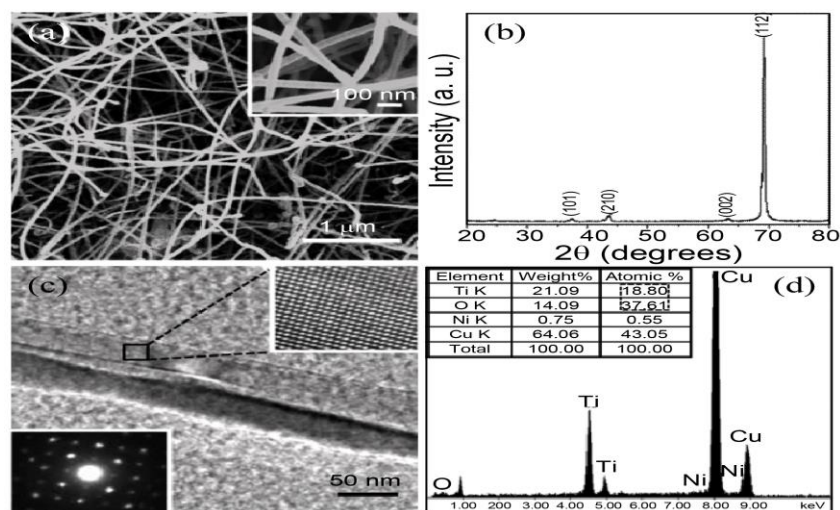
نانووایرهای TiO_2 روی زیرلایه های $\text{Ni/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ که با ایزوپروپیل الکل داخل دستگاه فراصوت تمیز شده اند با روش انباشت بخار شیمیایی لایه نشانی شده است. مطابق شکل (۳-۹) پودر TiO به عنوان منبع رشد بلور TiO_2 در مرکز بوت کوارتز ۸ cm قرار داده و سپس زیرلایه $\text{Ni/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ پر شده با پودر TiO روی بوت گذاشته شده و نهایتاً وسط کوره قرار داده می شود. قبل از آزمایش جهت به حداقل رساندن آلودگی اکسیژن تا زیر 0.1 torr با گاز آرگون خلا می شود. کوره تا دمای 880°C با آهنگ دمایی $20^\circ\text{C}/\text{min}$ بالا رفته و 2h در همان دما نگهداشته شده است. فلوی گاز آرگون 200 Sccm و فشار در فشار اتمسفر (760 torr) نگهداشته می شود.



شکل ۹-۳- (a) تصویر شماتیکی از لوله بکار رفته برای سنتز نانوساختارهای TiO₂. (b) مورفولوژی های مختلف از طریق کنترل فلوی گاز آرگون و دمای رشد

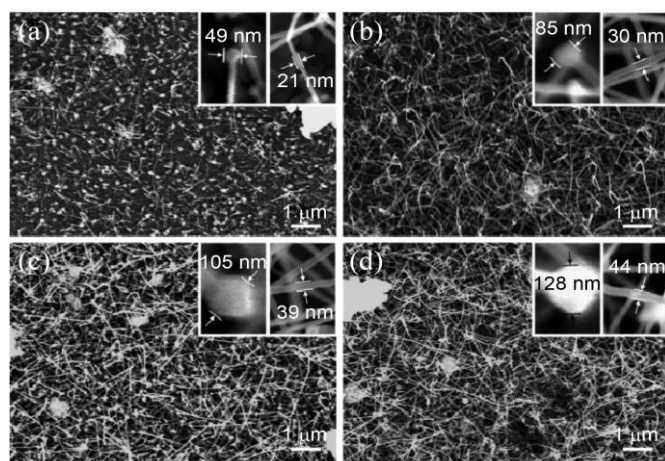
۳-۳-۱ نتایج و بحث

شکل (۳-۱۰-a) تصویر SEM نانوویارهای TiO₂ رشد یافته روی زیرلایه Ni/Ti/SiO₂/Si در دمای 880 °C و فلوی گاز آرگون 200 Sccm بمدت 2h را نشان می دهد. قطر نانوویارها معمولا بین ۲۵ تا ۵۰ nm و طول آنها تا میزان دهها میکرومتر است. طیف XRD (شکل ۳-۱۰-b) ساختار تتراگونال از فاز روتایل TiO₂ با گروه فضایی P42/mnm و ثابتهای شبکه $a=4.5933$, $2.9592 \text{ \AA}$ را نشان می دهد. در شکل c تصویر TEM و الگوی پراش الکترونی سطح انتخابی (SAED) بدست آمده از نانوویار TiO₂ تایید می کند که نانوویار TiO₂ تک بلورین است و مطابق طیف بینی انرژی پراکنده اشعه ایکس (EDX) نسبت تیتانیوم به اکسیژن ۱:۲ است.



شکل ۳-۱۰- (a) تصویر SEM، (b) طیف XRD، (c) تصویر TEM و الگوی SAED و (d) طیف بینی EDX نانو وایر TiO_2

شکل (۳-۱۱) تصاویر SEM نانووایرهای TiO_2 سنتز شده در دمای 880°C با فلوهای گازی آرگون 100° ، 150° ، 200° و 300°Sccm را نشان می دهد. در فلوپایین چگالی نمونه کم، طول و قطر به ترتیب کوتاه و نازک می باشد (۲۵-۱۵nm) هر چند در شکل a نانووایرهای ضخیم و با طول طویل به میزان کم وجود دارد. در 150°Sccm چگالی و طول نانووایرها نسبت به حالت اول بیشتر شده و قطر بین ۲۰-۳۵nm را دارند. شکل c افزایش جزئی چگالی و قطر نانووایرها (۲۵-۴۰nm) را نشان می دهد. در فلوهای بالا نمونه ها چگالتر و قطر نانووایرها بین ۴۰-۵۵nm می باشد.



شکل ۳-۱۱- نانووایر های TiO_2 سنتز شده در فلوهای گازی مختلف

تصاویر SEM شکل (۳-۱۱) تاثیر دمای رشد بر مورفولوژی نانو ساختارهای سنتز شده در فلوی گاز آرگون 200 Scm بمدت 2 h را نشان می دهد. دماهای رشد به ترتیب برابر 860°C ، 880°C ، 900°C و 940°C می باشد. در دمای رشد پائین (شکل a) چگالی نانووایرهای TiO_2 تولید شده کم، طول و قطر آنها نسبتاً به ترتیب کوتاه و نازک هستند ($15-30 \text{ nm}$). با تغییر دمای رشد از 860°C به 880°C و 900°C قطر نانووایرها به تدریج از $15-30 \text{ nm}$ به $25-40 \text{ nm}$ و $35-50 \text{ nm}$ افزایش می یابد. مطابق شکل با افزایش دمای رشد ضخامت نانو وایرها به تدریج افزایش می یابد. با این نتیجه، نانو وایرهای TiO_2 رشد یافته در دمای 940°C تولید نانو تسمه های TiO_2 با محدوده وسیعی از قطر بین $40-120 \text{ nm}$ (شکل d) می کند. به علاوه حتی نانو تسمه هایی با ضخامت از محدوده ده ها میکرومتر تا چند صد میکرومتر تولید می شوند. لذا با افزایش دمای رشد، نه تنها نانو وایرهای TiO_2 بلکه نانو تسمه های TiO_2 نیز تولید می شوند.

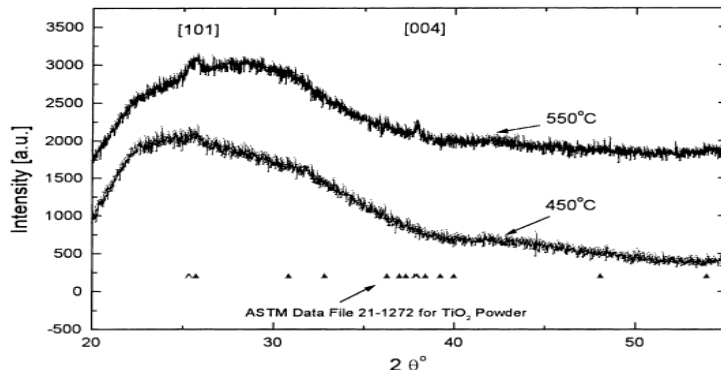
۳-۴ آماده سازی لایه نازک TiO_2 به روش اسپری پیرولیز بعنوان فوتوکاتالیست [۵۷]

روش آزمایش

لایه های نازک TiO_2 روی زیرلایه شیشه با طول موج قطع پایینتر (280 nm) و پایداری تا دمای 600°C که برای کاربردهای صنعتی مناسب است انباشت شده اند. پارامترهای انباشت شامل 1M / از محلول اولیه 'آهنگ حجم هوا 350 l/h و آهنگ محلول 1 ml/min ' محدوده دمای انباشت $450-600^\circ\text{C}$ و زمان اسپری بین 30-5 min است. ایزوپروتوکساید تیتانیوم در مخلوطی از 0.1 اسید نیتریک و 0.9 متانول حل شده است.

۳-۴-۱ نتایج و بحث

شکل (۳-۱۲) طیف XRD لایه های نازک TiO_2 انباشت شده روی شیشه با زمان اسپری 10 min و در دماهای انباشت مختلف را نشان می دهد. فیلم های انباشت شده در دماهای انباشت پایین (تا 450°C) آمورف و با افزایش دمای انباشت (حدود 550°C) ' فاز آمورف بطور جزئی به فاز آناتاز متبلور شده است. لایه های نازک های متبلور شده در امتداد صفحات بلوری [102] و [004] جهت دار هستند.



شکل ۳-۱۲ XRD فیلم های TiO_2 در دماهای انباشت مختلف و زمان اسپری 10 دقیقه

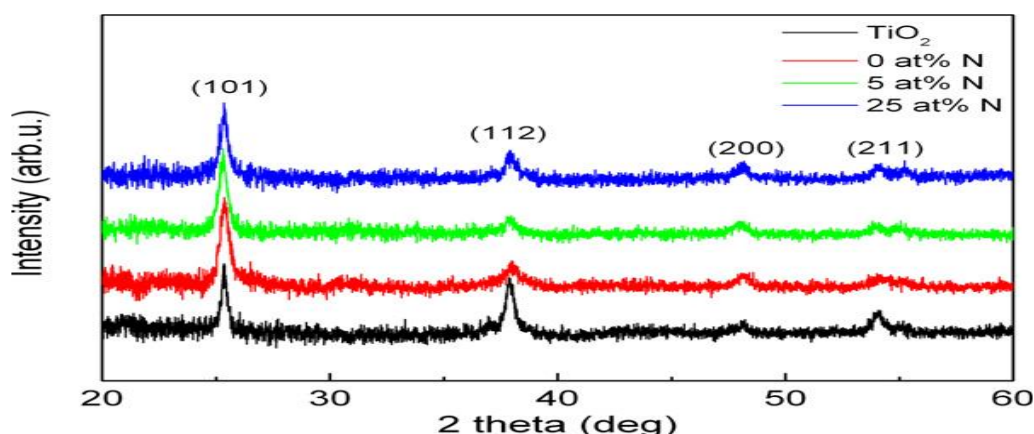
۳-۵ مشخصه یابی فیلم های TiO_2 آلاش شده با ساماریم و نیتروژن آماده شده با اسپری

پایرولیز شیمیایی [۵۸].

محلول اسپری (سل) شامل ترکیبی از ایزوپروپوکساید تیتانیوم (0.2 مولار) و استیل استون در یک نسبت مولار

1:2 در اتانول می باشد. برای انجام آلیش 'تری کلرید ساماریم شش آبه ($\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) بعنوان منبع ساماریم استفاده شده و غلظت آن در محلول ($[\text{Sm}]/[\text{Ti}]$) صفر یا ۵٪ است. کلرید آمونیوم (NH_4Cl) بعنوان منبع نیتروژن با غلظت های صفر '۵ و ۲۵٪ در محلول ($[\text{Ni}]/[\text{Ti}]$) است. فیلم ها روی زیرلایه کوارتز با آهنگ اسپری ml/min 3.5 در دمای 450°C بصورت اسپری پالسی (شامل یک دقیقه اسپری و یک دقیقه توقف) انباشت شده و در دمای 500°C بمدت ۲h در هوا بازپخت شده اند.

شکل (۳-۱۳) طیف XRD فیلم های نازک TiO_2 خالص و آلیشی انباشت شده روی زیرلایه کوارتز در دمای 450°C را نشان می دهد.



شکل ۳-۱۳- طیف XRD فیلم TiO_2 و $\text{TiO}_2:\text{Sm}(5)$ در غلظت های مختلف نیتروژن محلول اسپری

مطابق شکل ترکیبی از فازهای آمورف و بلوری دیده می شود و پیک (۱۰۱) فاز آنا تاز برای محاسبه اندازه متوسط بلورک به وسیله معادله شرراستفاده و برای فیلم های خالص TiO_2 مقدار 32nm بدست آمده است.

۴ فصل چهارم

مراحل آزمایشگاهی رشد نانوساختارهای TiO_2

۴-۱ مقدمه

روش های بکار گرفته شده در رشد نانوساختارها نقش کلیدی و بسیار مهمی در تعیین خواص فیزیکی آنها بازی می کند. شیوه های متفاوت^۱ لایه هایی با مورفولوژی^۲ خواص اپتیکی و ساختاری گوناگون بدست می دهند. حتی در صورت استفاده از روش لایه نشانی یکسان تغییر جزئی در پارامترهای لایه نشانی لایه هایی با خواص متفاوت تولید می کند. دست یابی به نانوساختارها با کنترل پارامترهای رشد که مهمترین آنها شامل دما (دمای محیط رشد و بازپخت)^۳ نوع زیرلایه (از نظر آمورف یا بلوری بودن آن و نیز جهت گیری بلوری زیرلایه) و زمان فرآیند رشد می باشد^۴ امکان پذیر است. بنابراین مرزبندی خاصی از نظر روش لایه نشانی جهت بدست آوردن ساختار با تخلخل میکرو یا نانو وجود ندارد. در این میان روش های شیمیایی مانند سل ژل^۵ لایه نشانی بخار شیمیایی و روش های الکتروشیمی و هم چنین برخی روش های فیزیکی به دلیل سهولت در انجام کار^۶ هزینه کم و ایجاد ساختارهای بدیع توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این فصل بعد از معرفی روش های لایه نشانی به بررسی روش های اسپری پیرولیز^۷ انباشت بخار شیمیایی و اکسایش آندی برای تهیه نانوساختارهای اکسید تیتانیم می پردازیم.

۴-۲ روش های رشد نانوساختارها

برای رشد نانوساختارها روش های مختلفی وجود دارد که هر کدام از این روش ها از مزایا و معایبی برخوردارند. با استفاده از روش هایی مانند لایه نشانی بخار شیمیایی فلز آلی (MOCVD) و روآراستی پرتوی مولکولی (MBE^۱) می توان لایه هایی با کیفیت بسیار بالا تولید کرد. ایراد وارد بر این روشها پیچیدگی دستگاهی و نیز پرهزینه بودن لایه های حاصل از آن است. روش های دیگر مانند هیروترمال^۲ اسپاترینگ^۳ لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD^۴) لایه نشانی با لیزر پالسی (PLD^۵) سل-ژل^۶ الکتروانباشت^۷ اسپری پیرولیز^۸

^۱ Molecular Beam Epitaxy

^۲ Physical Vapor Deposition(PVD)

تبخیر حرارتی و غیره روشهایی ساده و اقتصادی با امکان لایه نشانی در سطح وسیع هستند. از ایرادهای وارد بر این روش ها عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی است.

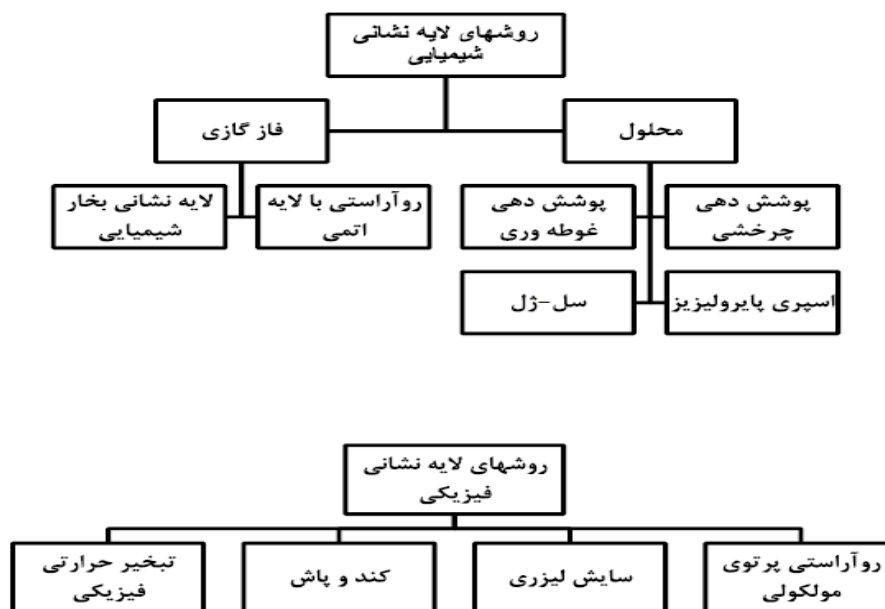
چند روش مختلف لایه نشانی از نظر شرایط لایه نشانی^۳ ابعاد و خواص لایه های بدست آمده و از حیث اقتصادی در جدول ۴-۱ مورد مقایسه قرار داده شده است.

جدول ۴-۱- مقایسه چند روش لایه نشانی مختلف [۵۹]

روش	دما	ابعاد نانوساختار		آهنگ رشد	یکنواختی	تکرارپذیری	
		طول (μm)	قطر (nm)				
الکتروانباش	پایین	۱-۱/۶	۷۰-۳۰۰	پایین	ضعیف	متوسط	پایین
اسپری	بالا	۰/۵-۳	۱۰۰-۵۰۰	بالا	ضعیف	متوسط	پایین
هیدروترمال	پایین	۰/۵-۳	۶۰-۲۰۰	پایین	متوسط	خوب	پایین
تبخیر حرارتی	بالا	۱-۱۵	۲۰-۲۵۰	بالا	خوب	خوب	متوسط
VLS	بالا	۱-۲۰	۳۰-۱۰۰	بالا	خوب	خوب	متوسط
اسپاترینگ	پایین	۰/۵-۲	۶۰-۱۵۰	پایین	خوب	عالی	بالا

^۳Pulser Laser Deposition

بطور کلی 'روشهای به کار رفته در لایه نشانی نانو ساختارها را بر اساس طبیعت فرآیند لایه نشانی می توان به دو گروه روش های لایه نشانی فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد (شکل ۴-۱). در ادامه به توضیح دقیقتر روش های اسپری پایرولیزیز 'انباشت بخار شیمیایی و اکسایش آندی آنها می پردازیم.



شکل ۴-۱ روشهای رشد شیمیایی و فیزیکی [۶۰]

۴-۳ تهیه نانوساختار به روش اسپری پایرولیزیز

در این روش برای تهیه نانوساختارها از محلول ماده مورد نظر حل شده در یک حلال واسطه (معمولا آب و الکل) استفاده می شود.

در این روش ابتدا ماده ای که قرار است لایه نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و تحت فشار یک گاز حامل که معمولا هوا می باشد بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود . محلول اسپری به گونه ای انتخاب می شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر بتواند ماده مورد نظر را روی سطح به نشاند .

۴-۳-۱ جزئیات دستگاه اسپری پائرولیزیز

شکل ۴-۲ دستگاه اسپری پائرولیزیز و قسمتهای مختلف آن را نشان می دهد . با این دستگاه امکان کنترل دمای زیرلایه ' فشار گاز حامل ' فاصله زیرلایه از نازل ' آهنگ افشاندن محلول بر روی زیرلایه ' سرعت چرخش زیرلایه و سرعت چرخش نازل وجود دارد .



شکل ۴-۲- دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

این دستگاه شامل سیستمهای کنترل کننده دما ' صفحه داغ قابل چرخش و نازل با حرکت روبشی بر روی سطح زیرلایه می باشد . محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود . با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت های تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می توان دمای سطح صفحه داغ را تنظیم کرد . به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می کند .

۴-۳-۲ آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام اسپری لازم است سطح زیرلایه از انواع آلودگی های سطحی پاک شود. فرآیند تمیزسازی به طور جداگانه برای زیرلایه های شیشه و (۱۰۰) Si شامل چند مرحله به شرح ذیل می باشد.

(الف): شیشه

(۱) شستشوی زیرلایه با آب مقطر (۲) قرار دادن زیرلایه در محلول آب مقطر و مایه ظرفشویی و جوشاندن به مدت ۱۰ دقیقه (۳) قرار دادن زیرلایه در آب مقطر و جوشاندن به مدت ۱۰ دقیقه (۴) آلتراسونیک در محلول اتانول و آب اتانول به مدت ۱۵ دقیقه (۵) خشک کردن زیرلایه ها با گاز نیتروژن

(ب): سیلیکون نوع P با جهت گیری (۱۰۰)

در این تحقیق جهت از بین بردن آلودگیهای سطحی و لایه اکسید بر روی زیر لایه Si از روش اکیوتوسی و همکاران [۶۱] استفاده شده است که مراحل آن به شرح زیر می باشد:

۱. فراصوت در محلول استون و اتانول به مدت ۶ دقیقه (۲) فرو بردن در آب مقطر (۳) قرار دادن در محلول آب مقطر و HF به مدت ۲ دقیقه (۴) فرو بردن در آب مقطر (۵) قرار دادن در محلول آب مقطر و HNO₃ و جوشان به مدت ۲ دقیقه (۶) فرو بردن در آب مقطر (۷) قرار دادن در محلول آب مقطر و HF به مدت ۳۰ ثانیه (۸) فرو بردن در آب مقطر (۹) قرار دادن در محلول HCl:H₂O₂:H₂O(۱:۱:۴) و جوشان به مدت ۱۰ دقیقه (۱۰) فرو بردن در آب مقطر (۱۱) خشک کردن با گاز نیتروژن

۴-۳-۳ تهیه محلول

برای تهیه لایه های نانوساختار اکسید تیتانیم خالص از محلول اولیه ایزوپروپوکساید تیتانیم و جرم مولی M=284.22 gr/mol استیل استون با جرم مولی M= 100.12 gr/mol و اتانول استفاده شد. غلظت محلول به

کار رفته برای لایه نشانی ۱ مولار انتخاب شد . در ضمن نسبت مولی ایزوپروپوکساید تیتانیم و استیل استون ۲:۱ است (مثلا برای تهیه ۱۰۰ میلی لیتر محلول ' ۵ میلی لیتر ایزوپروپوکساید تیتانیم و ۲/۵ میلی لیتر استیل استون و ۹۲/۵ میلی لیتر اتانول مخلوط شد) . رنگ محلول حاصل شفاف و زرد رنگ است (شکل ۴-۳) .



شکل ۴-۳- محلول حاصل برای انجام عمل اسپری

لازم به ذکر است به علت حساس بودن محلول به رطوبت محیط بهتر است محلول چند دقیقه قبل از عمل اسپری تهیه شود . قبل از شروع آزمایش باید فاصله افشانه تا صفحه داغ و آهنگ شارش محلول را تنظیم و دهانه نازل را با الکل تمیز کرد . با مقدار کمی اسپری کردن الکل می توان گرفتگی دهانه افشانه را به علت رسوب محلول در اثر حرارت برطرف کرد.

۴-۳-۴ پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری می تواند تحت تاثیر پارامترهای گوناگون باشد . ما در این تحقیق برای لایه نشانی پارامترهای مختلف را به شرح زیر تنظیم کرده ایم .

۱. فاصله نازل تا زیرلایه : ۳۳ cm (۲) سرعت دوران صفحه داغ : ۱۰ دور بر دقیقه (۳) آهنگ اسپری : ۳/۵

میلی لیتر بر دقیقه ۴) فشار گاز حامل (هوا): ۲/۵ bar (۵) دمای زیرلایه: ۴۵۰ درجه سانتی گراد (۶)

زمان اسپری برای ۵۰ میلی لیتر محلول: ۱۴/۵ دقیقه (۷) نوع زیرلایه: Si(۱۰۰)

۴-۴ تهیه لایه های نازک نانوساختار به روش انباشت بخار شیمیایی (CVD)

یکی از روشهای مرسوم در تهیه لایه های نازک نانوساختار اکسیدهای فلزی استفاده از روش انباشت بخار شیمیایی است. در این روش از پودر یا ورقه ماده مورد نظر در حضور گاز حامل و گاز واکنش دهنده استفاده می شود. اساس کار این روش بدین صورت است که پودر یا فویل ماده ای (مثلا تیتانیم برای تشکیل نانو ساختار اکسید تیتانیم) که قرار است لایه نشانی شود بالاتر از نقطه ذوب با یک تبخیر سطحی توسط گاز حامل به سطح زیرلایه منتقل شده و با رسیدن به دمای مورد نظر برای رشد با گاز واکنش دهنده در یک بازه زمانی معین بر روی سطح زیرلایه ایجاد می شود.

۴-۴-۱ جزئیات دستگاه انباشت بخار شیمیایی

شکل ۴-۴ دستگاه انباشت بخار شیمیایی استفاده شده در این تحقیق که شامل یک کوره الکتریکی با لوله ای از جنس کوارتز که فشار درون آن توسط سیستم خلا کنترل می شود^۱ را نشان می دهد. این دستگاه مشتمل بر یک لوله کوارتز^۱ سیستمهای کنترل دما^۱ فلومتر (مشخص کننده شار گاز ورودی بر حسب سانتی متر مکعب استاندارد بر دقیقه (SCCM)^۱) سیستم شوینده گاز (به منظور تصفیه گازهای خروجی از بخارهای خطرناک و مضر از طریق عبور آن از درون یک مایع محلول کننده مانند آب یا روغن) و سیستم خلا شامل فشارسنج و پمپ روتاری (با خلا نهایی 10^{-3} Torr) می باشد. همراه با این دستگاه از کپسول های حاوی گاز حامل (آرگون خالص) و گاز فعال (اکسیژن خالص) با خلوص بیشتر از ۹۹/۹۹ استفاده می شود. لازم به ذکر است که دمای دستگاه توسط کنترل کننده به عنوان جزء اصلی کوره تنظیم می گردد.

^۱ Standard Cubic Centimeters Per Minute



شکل ۴-۴ - دستگاه CVD استفاده شده در این تحقیق در دانشگاه صنعتی شاهرود

۴-۵ تهیه نانوساختارهای TiO_2 به روش آندیزاسیون شیمیایی بر روی ورقه تیتانیم

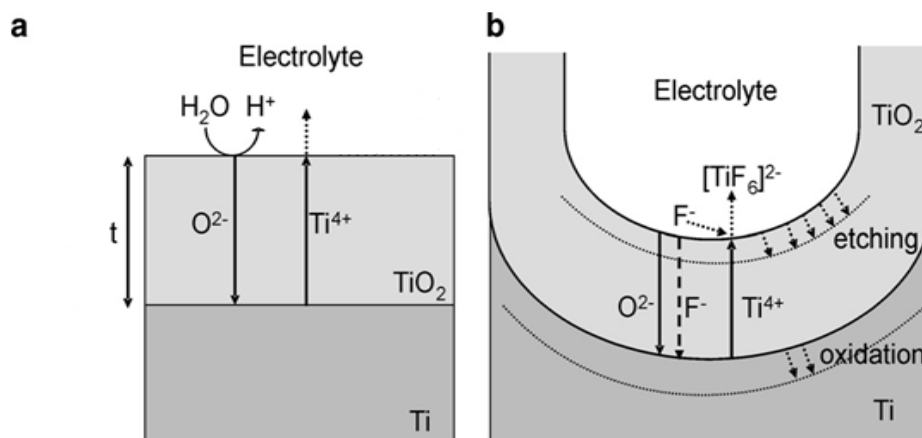
اکسید شدن یک فلز در یک محلول الکترولیت تحت یک اختلاف پتانسیل را آندیزاسیون گویند [۶۲]. وقتی این عمل همراه با خوردگی بر روی لایه اکسیدی باشد، یک فرآیند رشد را تشکیل می دهد که به آن آندیزاسیون شیمیایی گویند. در این تحقیق فرآیند شیمیایی مورد نظر ما بر روی یک زیرلایه فلزی (تیتانیم) موسوم به آند که تحت یک اختلاف پتانسیل قرار دارد و در داخل الکترولیتی شامل یک اسید باشد انجام می شود. تشکیل نانوساختارهای TiO_2 بر روی ورقه تیتانیم با روش آندیزاسیون شیمیایی را می توان در ۴ مرحله توصیف کرد [۶۲].

(۱) تشکیل یک لایه TiO_2 بر روی ورقه تیتانیومی از برهمکنش اتم های Ti در محلول آب بعنوان الکترولیت با یونهای O^{2-} موجود در آن مطابق با واکنش (۴-۱).



الکترولیت بکار گرفته شده می تواند مواد دیگر نظیر اتیلن گلیکول، گلیسرین یا ترکیبی از آنها نیز باشد. در ابتدای فرآیند، یون های سطح فلز تیتانیوم با یون های اکسیژن (O^{2-}) موجود در الکترولیت برهمکنش کرده و

یک لایه اکسید TiO_2 را تشکیل می دهند. بعد از تشکیل لایه اکسیدی اولیه، یونهای اکسیژن از الکترولیت به سطح مشترک لایه اکسیدی/فلز انتقال پیدا کرده (شکل ۴-۵-a) و موجب افزایش ضخامت لایه اکسیدی می شوند. همچنین در اثر این واکنش گاز هیدروژن بر روی الکتروود کاتد (پلاتین) ایجاد می شود.



شکل ۴-۵- جهت حرکت و موقعیت یونها در فرآیند آندیزاسیون: (a) بدون حضور اسید، (b) در حضور اسید (یونهای فلئوئر) [۶۲].

(۲) کاتیونهای فلزی (Ti^{4+}) از سطح مشترک فلز/لایه اکسید توسط یک میدان الکتریکی جدا شده و به

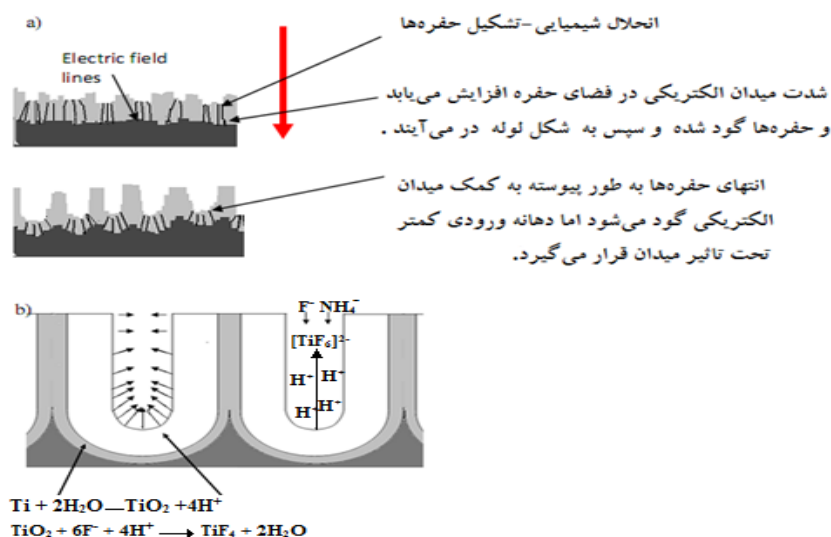
سطح مشترک لایه اکسیدی/الکترولیت انتقال می یابند (شکل ۴-۵-a).

(۳) میدان الکتریکی باعث انحلال لایه اکسیدی در سطح مشترک لایه اکسید/الکترولیت می شود [۶۲]. در

نتیجه اعمال میدان الکتریکی، پیوندهای Ti-O به علت قطبش ضعیف شده و می شکنند و کاتیونهای

فلزی (Ti^{4+}) آن در الکترولیت حل می شوند. آنیون های O^{2-} باقیمانده به سطح مشترک فلز با لایه

اکسیدی انتقال می یابند (بازگشت به مرحله اول).



شکل ۴-۶ - تصویری از تشکیل نانولوله های TiO_2 . (a) شکل گیری لوله ها توسط میدان الکتریکی. (b) شکل گیری لوله ها توسط یونهای فلوئورید [۶۳].

(۴) انحلال شیمیایی لایه اکسیدی توسط یونهای F^- (در محلول با اسید فلوئور) مطابق با واکنش (۴-۲) انجام می شود.



رقابت بین خوردگی الکتروشیمیایی فلز(یا همان تشکیل لایه اکسیدی روی فلز) در بخش انتهایی نانولوله ها و انحلال شیمیایی لایه اکسیدی در بخش داخلی نانولوله ها که در تماس با الکترولیت می باشد تعیین کننده تشکیل شدن یا نشدن نانولوله ها خواهد بود. تجربه نشان داده است که وقتی این دو فرآیند به تعادل برسند نانولوله ها تشکیل خواهند شد(شکل ۴-۶) [۶۲].

اگرچه این چهار مرحله شکل گیری منافذ را روی زیرلایه توضیح می دهند ولی نمی توانند تشکیل حلقه هایی به دور نانولوله ها را توضیح دهند(شکل ۴-۷ d). از این رو مدل دیگری برای سازوکار رشد بکار برده می شود. در

خلال فرآیند آندیزاسیون^۱ یونهای OH^- از سطح مشترک الکترولیت/لایه اکسید (TiO_2) به سطح مشترک Ti با لایه اکسید انتقال یافته و Ti منفذهای ایجاد شده بر روی فلز را اکسید می کنند. در این صورت یک لایه نازک از هیدروکسید دی اکسید تیتانیم ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) در بین نانولوله ها تشکیل می شود. بطور همزمان^۲ اکسایش در سطح مشترک فلز با هیدروکسید دی اکسید تیتانیم اتفاق می افتد و هیدروکسید در ناحیه ایی از سطح مشترک TiO_2 با هیدروکسید آبدایی شده و به TiO_2 تبدیل می شود در شرایط تعادلی لایه ایی از هیدروکسید در بین نانولوله های TiO_2 به وجود می آید (شکل ۷-۴-ا). اگر لایه هیدروکسیدی بطور ناقص آبدایی شود^۳ لایه هیدروکسید بین دیواره ها به دو قسمت با فاصله در بین آنها تقسیم می شود (شکل ۷-۴-ب). با آبدایی بیشتر خوشه های نانوبلور TiO_2 شکل خواهد گرفت. بطور تجربی سو و زوو [۶۴] ثابت کردند که خوشه هایی که بصورت حلقه مانند در بین نانولوله های TiO_2 قرار دارند^۴ $\beta\text{-TiO}_2$ با ساختار بلوری مونوکلینیک هستند (شکل ۷-۴-۷ و ۷-۴-د) و این شکل بلوری می تواند از آبدایی هیدروکسید اکسید تیتانیم ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) بدست آید [۶۵].

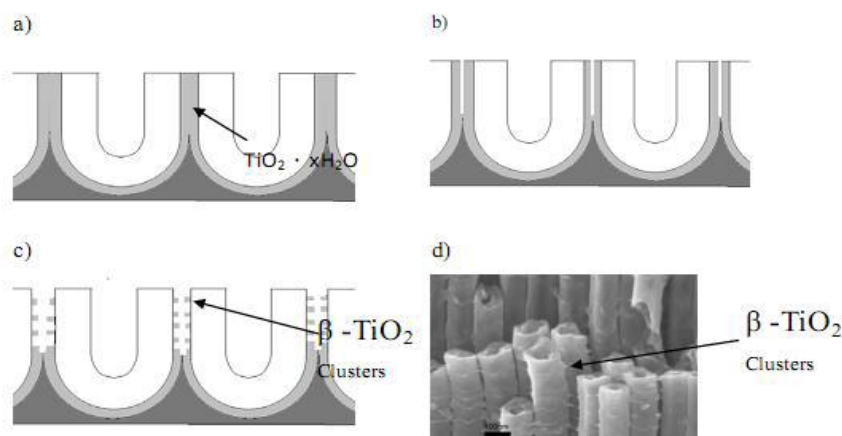
تحرك یونها در درون الکترولیت می تواند بر شکل گیری لوله ها تاثیر بگذارد به طوریکه می تواند بر روی سرعت خوردگی اثر قابل توجهی داشته باشد [۶۶]. مطابق با رابطه استوکس-انیشیتین با فرمول زیر

$$D = k_B T / c \pi \eta \sigma \quad (-4)$$

(۳)

که در آن D ضریب پخش^۵ k_B ثابت بولتزمن^۶ T دمای مطلق^۷ η چسبندگی (ویسکوزیته) محلول^۸ c ثابت عددی و σ قطر یونها می باشد. چنانچه پیداست ضریب پخش D با ویسکوزیته محلول رابطه عکس و با دما رابطه متقیم دارد. انتظار می رود افزایش ضریب پخش باعث افزایش سرعت سوق یون های F^- شده و در نتیجه در یک زمان ثابت تعداد یون های بیشتری با لایه اکسیدی برخورد می کند که باعث خوردگی بیشتر لایه اکسیدی

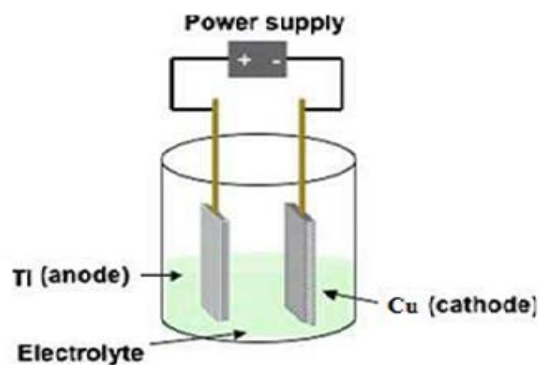
خواهد شد. همچنین تغییر در ترکیبات تشکیل دهنده محلول الکترولیت باعث تغییر در ویسکوزیته آن خواهد شد که در نهایت بر روی تحرک یونهای فلوئور تاثیر خواهد داشت.



شکل ۴-۷- تصویر تشکیل نانولوله های TiO₂ حلقه ایی شکل. (a) لایه بیرونی با هیدروکسید احاطه می شود (b) آزدایی نسبی بین لوله ها باعث جدا شدن نسبی لوله ها از هم می شود (c) لایه هیدروکسید با آزدایی بیشتر بصورت خوشه هایی درمی آید (d) تصویر SEM از β - TiO₂ تشکیل شده بین نانولوله ها [۶۴].

۴-۵-۱ جزئیات فرآیند آندیزاسیون شیمیایی

شکل ۴-۸ سامانه بکار گرفته شده برای فرآیند آندیزاسیون در آزمایشگاه را نشان می دهد. مطابق شکل در این سیستم از دو الکترود یکی به عنوان کاتد (صفحه پلاتینی یا مسی) و دیگری در نقش آند (ورقه تیتانیوم) استفاده شده است که به یک منبع (MP3003DMEGATEK) متصل می شوند.



شکل ۴-۸- سلول الکتروشیمیایی برای انجام فرآیند اکسیداسیون آندی روی ورق Ti.

۴-۵-۲- آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام فرآیند آندیزاسیون ابتدا لازم است زیرلایه تیتانیومی با ضخامت ۰.۵mm و خلوص ۹۹/۵٪ در

ابعاد ۳×۱ cm برش خورده و برای رفع آلودگی های سطحی در چند مرحله تمیز می شوند:

- ۱) شست و شوی زیرلایه با آب و مایع شوینده
- ۲) قرار دادن زیرلایه در داخل دستگاه اولتراسونیک به ترتیب در آب دی یونیزه یا بدون یون با خلوص ۹۹/۹٪، اتانول و استون هر بار به مدت ۱۰ دقیقه چربی زدایی می شوند
- ۳) خشک کردن زیرلایه ها با گاز نیتروژن

۵ فصل پنجم

نتایج و بحث در مورد مورفولوژی خواص ساختاری و حسگری

نانوساختارهای TiO_2

۵-۱ مقدمه

در این فصل مورفولوژی، خواص ساختاری و حسگری نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به سه روش انباشت بخار شیمیایی (CVD) آندیزاسیون شیمیایی و اسپری پایرولیز را مورد مطالعه قرار می دهیم. مورفولوژی سطح نانوساختارها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) و خواص ساختاری با دستگاه طیف پراش پرنو ایکس (XRD) انجام شده است. جهت انجام حسگری از بخار استون، اتانول، آمونیاک و بخار آب استفاده شده است. برای نمونه های تهیه شده با آندیزاسیون شیمیایی حسگری هر چهار مورد انجام شده ولی برای نمونه های مربوط به دو روش دیگر تنها بخار استون مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۵-۲ تهیه نانوساختار دی اکسید تیتانیوم به روش آندیزاسیون شیمیایی

فرآیند اکسیداسیون آندی با اعمال ولتاژ ۶۰ ولت توسط منبع تغذیه به دو الکترود که درون بشر حاوی الکترولیت DI:EG به نسبت حجمی ۹۰:۱۰ شامل ۱ M NH_4F و ۰/۱ M آمونیوم فلوراید مطابق (شکل ۴-۸) هستند (مثال: برای ساخت ۲۰۰ میلی لیتر الکترولیت، ۱۸۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول، ۲۰ میلی آب DI و ۰.۷۴ گرم NH_4F با هم به مدت ۱۵ دقیقه توسط مگنت هم زن مخلوط می شوند)، برای مدت زمان ۸۰ دقیقه انجام می شود. البته قبل انجام لایه نشانی برای پایین آوردن pH به محدوده ۵/۸ از مقدار کمی اسید فسفریک ۱ M (حدود ۱۰ قطره با قطره چکان) استفاده می شود و الکترولیت بعد از مدت ۲۴ ساعت به حالت پایداری می رسد. در فرآیند اکسیداسیون، ورق مس یا پلاتین (Cu) و نمونه (Ti) تمیز شده به ترتیب به عنوان الکترود کاتد و الکترود آند بکار گرفته شوند که فاصله بین این دو الکترود ۸ mm باشد. بعد از مرحله اکسیداسیون، نمونه ها از دمای اتاق با آهنگ گرمای $9/5^\circ\text{C}/\text{min}$ به دمای 500°C توسط کوره هوشمند رسانده شده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در مجاورت هوای داخل کوره پخته می شوند.

لازم به ذکر است که سنتز نمونه ها در شرایط مختلف واکنش اکسیداسیون آندی به صورت سنتز دو مرحله ای انجام می شود. سنتز دو مرحله ای به منظور از بین بردن ذرات ریز و خرده های^۱ روی سطح و همچنین منظم کردن چیدمان فیزیکی نانولوله ها در کنار یکدیگر به کار گرفته می شود. در سنتز دو مرحله ای ابتدا نمونه تحت ولتاژ اعمالی ۶۰ ولت به مدت ۸۰ min قرار داده می شود. سپس از بشر حاوی الکترولیت در آورده و در حمام آلتراسونیک (امواج صوتی باعث ریزش خرده ها می شود) و درون بشر دیگری حاوی آب DI (ارتفاع آب از ورقه به اندازه ۵ mm بالاتر بوده است) به مدت ۳۰S قرار داده شود. سپس نمونه را بعد از خشک کردن در مجاورت هوا توسط سشوار، مجدداً در بشر حاوی الکترولیت اکسیداسیون آندی قرار داده و عمل اکسیداسیون به مدت ۱۲۰ دقیقه تکرار می شود. حال از بشر بیرون آورده شده و بعد از شستشو ملایم با آب مقطر با سشوار از دور خشک می گردد. البته اگر لایه نازکی روی نانولوله های TiO_2 بماند بهتر است پس از پایان عملیات پخت دوباره در حمام آلتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه سونیکیت گردد.

۵-۲-۱ آنالیز XRD نمونه تهیه شده با روش اکسایش آندی

شکل ۵-۱ الگوی XRD (در محدوده ۲۰ تا ۷۰ درجه) لایه نازک TNA (سنتز شده به روش دو مرحله ای تحت ولتاژ اکسایش آندی ۶۰ V) را بعد از عملیات پخت در دمای $500^{\circ}C$ و در مجاورت هوا (به مدت زمان ۸۰ min) نشان می دهد. همانطور که در این شکل نمایان است، ساختار TiO_2 بعد از عملیات پخت به فاز کریستالی آناتیس با پیک مشخصه (۱۰۱) موجود در زاویه $24/3^{\circ}$ تغییر فاز می دهد، و همچنین فاز کریستالی روتایل پیک مشخصه (۱۱۰) در زاویه $26/4^{\circ}$ مشاهده نمی شود، که با نتایج تحقیقات دیگر محققین نیز مطابقت دارد [۶۷]. با توجه به تحقیقات انجام شده، فاز کریستالی روتایل در انتهای لایه سدی حضور دارد، در حالی که خود نانولوله ها در فاز کریستالی آناتیس می باشند [۶۸]. علاوه بر این، پیک های دیگری به جز پیک های مربوط به فاز کریستالی نانولوله های تیتانیا نیز در شکل (۴-۱) مشاهده می شود که مربوط به زیرلایه تیتانیوم (Ti) (با فاز

^۱ Debries

کریستالی (hcp) می‌باشند. پیک‌های مربوط به زیرلایه Ti، فاز کریستالی آناتیس و فاز کریستالی روتایل به ترتیب در شکل (۱-۵) با A، T، و R نشان داده شده‌اند.

به طور کلی، با محاسبه مقدار d (فاصله صفحات بلور از یکدیگر) از قانون براگ یعنی رابطه (۱-۵) و تعیین اندیس‌های میلر از نتایج تجربی آنالیز XRD، می‌توان اندازه ثابت‌های شبکه را برای هر سیستم یا شبکه بلوری با استفاده از رابطه بین d و اندیس‌های میلر برای ساختار بلوری مورد نظر تعیین نمود [۶۹].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad ۱-۵$$

در این رابطه d، θ و λ به ترتیب فاصله صفحات بلوری از یکدیگر، زاویه بازتاب‌های ناشی از همه صفحات موازی و طول موج پرتوی ایکس تابانده شده ($1/54 \text{ \AA}$) به نمونه می‌باشند. بنابراین، با توجه به اینکه نمونه TiO_2 مورد نظر دارای فاز کریستالی آناتیس است و اینکه شبکه براوه فاز بلوری آناتیس تتراگونال^۱ می‌باشد [۷۰]. با استفاده از رابطه ۲-۵ به راحتی می‌توان ثابت‌های شبکه تتراگونال مربوط به فاز آناتیس را محاسبه نمود:

$$d_{hkl} = (h^2 + k^2/a^2 + l^2/c^2)^{-1/2} \quad ۲-۵$$

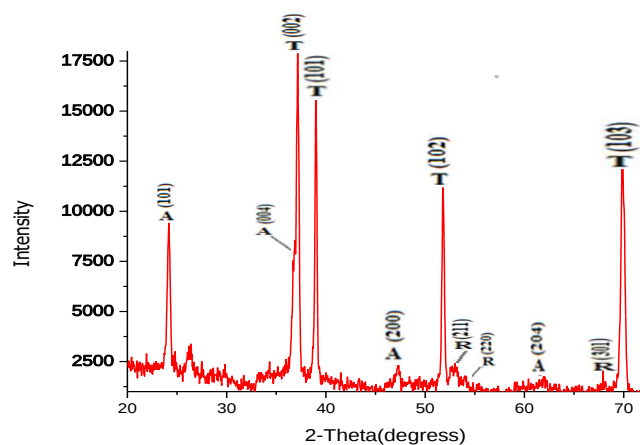
که در این رابطه h، k، l اندیس‌های میلر و همچنین a و c ثابت‌های شبکه تتراگونال می‌باشند. بنابراین، با قرار دادن اندیس‌های میلر مربوط به پیک‌های فاز کریستالی آناتیس مقادیر a و c به ترتیب برابر $3/8 \text{ \AA}$ و $9/2 \text{ \AA}$ تعیین شدند، که به خوبی با نتایج دیگر محققین سازگاری دارد [۷۰].

با استفاده از رابطه شرر ($D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$) اندازه بلورک‌های وابسته به سمت گیری غالب (۱۰۱) را می‌توان محاسبه کرد. مقادیر زاویه پراش مربوط به این قله^۱ تمام پهنا در نیمه ماکزیمم (β) و اندازه بلورک نمونه در جدول (۱-۵) آمده است. چنانچه ملاحظه می‌شود متوسط اندازه بلورک‌ها در حدود $29/4$ نانومتر است.

جدول ۱-۵- مقادیر زاویه ای قله پراش در (۱۰۱) ، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک نمونه در ولتاژ آندبزا سیون ۶۰۷

¹ Tetragonal

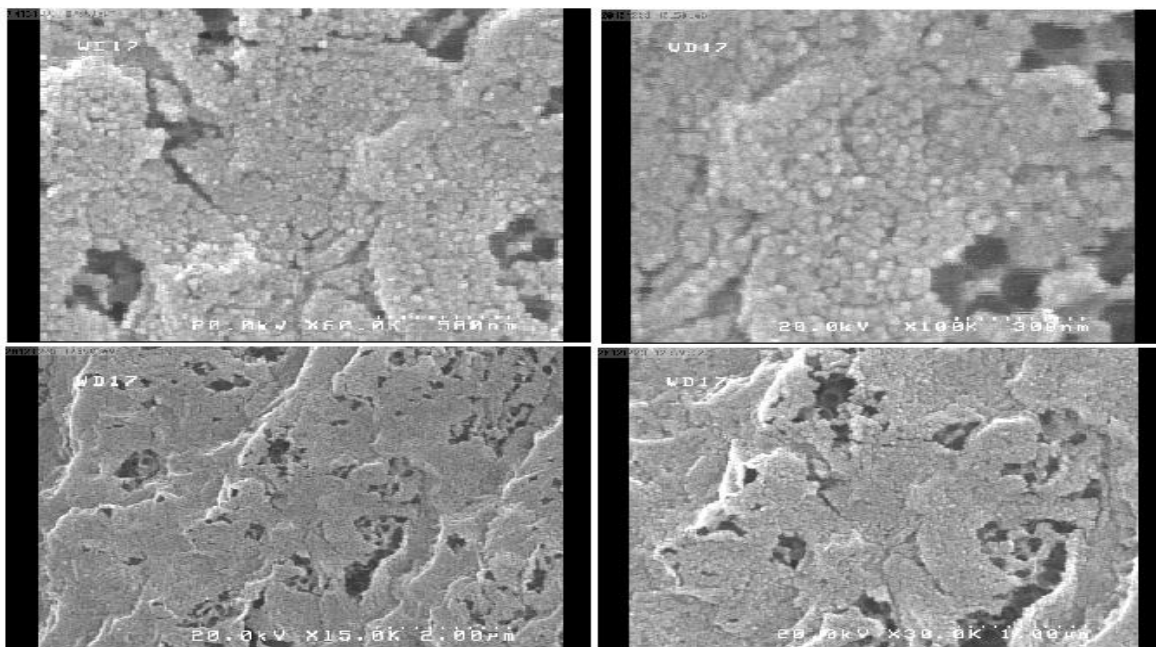
نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{degree})$	$D(\text{nm})$
$V = 60V$	$24/3$	27	$29/4\text{nm}$



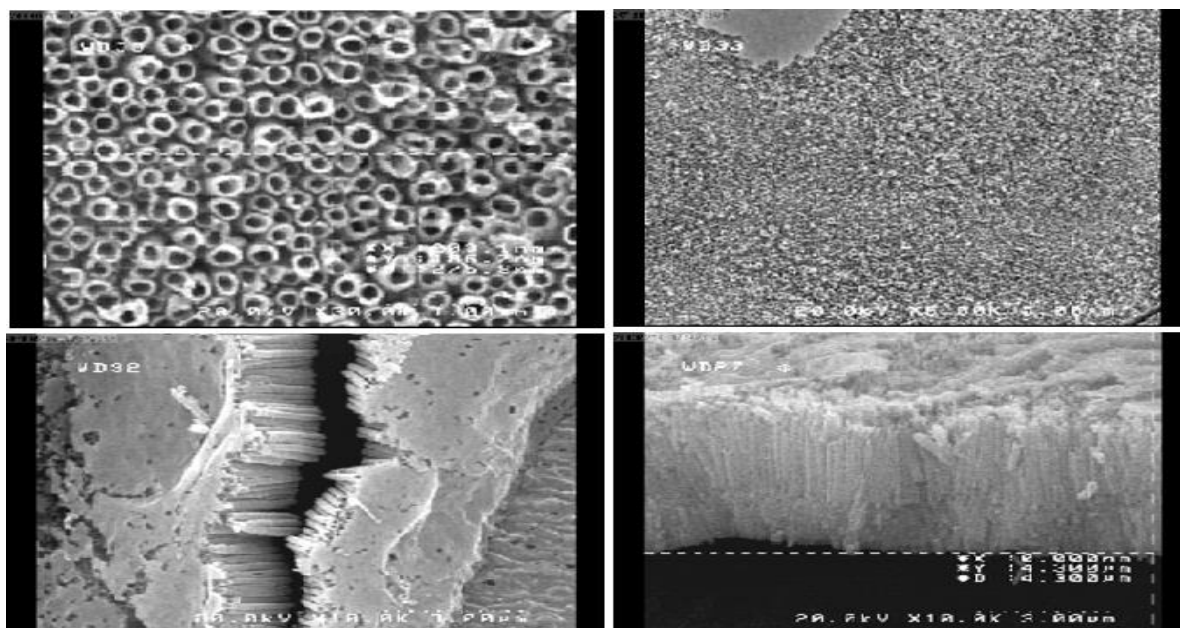
شکل ۵-۱- الگوی XRD نمونه TiO_2 ، پیک‌ها زیرلایه Ti ، آناتیس و روتایل به ترتیب با T، A و R نشان داده شده است.

۵-۲-۲ مورفولوژی نمونه

شکل ۵-۲ و ۵-۳ تصاویر FESEM مربوط به نمونه سنتز شده قبل و بعد از عمل سونیکت نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود یک لایه مزاحم در قسمت فوقانی بخشی از نانولوله‌ها قابل مشاهده است. این لایه مزاحم قبلاً در فرآیند سنتز TiO_2 به روش اکسیداسیون آندی گزارش شده است [۷۱]. برای حذف لایه مزاحم بعد از بازپخت نمونه در دمای 50°C به مدت 2h نمونه داخل دستگاه فراصوت و درون اتانول بمدت 30min سونیکیت شد و در نهایت باعث ریزش لایه مزاحم و نمایان شدن نانولوله‌های تشکیل شده مطابق شکل ۵-۳ شد که با توجه به شکل نانولوله‌ها دارای طول تقریباً $4/3$ میکرومتر و دارای ضخامت حدود 32nm می‌باشد



شکل ۵-۲- تصویر SEM نانولوله‌های TiO_2 تهیه شده با اکسیداسیون آندی دومرحله‌ای که قسمت فوقانی برخی نانولوله‌ها با یک لایه مزاحم پوشیده شده‌اند.



شکل ۵-۳- تصویر SEM نانولوله‌های TiO_2 سنتز شده توسط اکسیداسیون آندی بعد از عمل سونیکیت کردن در اتانول بمدت ۳۰min

۵-۳ تهیه نانوساختار دی اکسید تیتانیوم به روش انباشت بخار شیمیایی

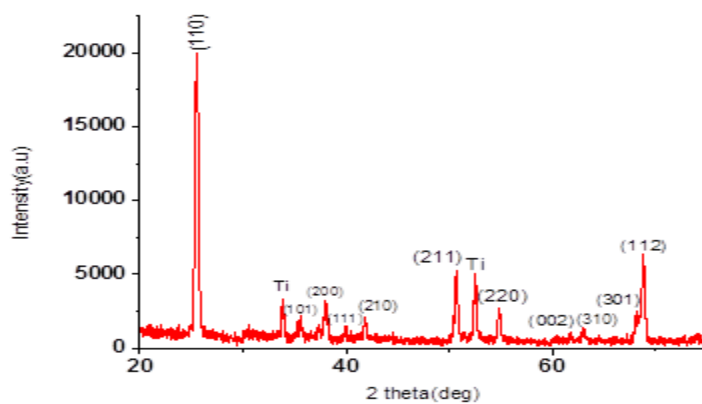
برای تهیه نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم به روش انباشت بخار شیمیایی از ورقه تیتانیوم به عنوان زیرلایه استفاده شده است. ابتدا ورقه در اندازه های $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ برش داده شده سپس برای تمیز کاری با مایع شوینده شسته شده و در نهایت جهت چربی زدایی در محلول اسید هیدروکلریک ۳۷٪ در دمای 80°C و به مدت ۵min قرار داده می شود بعد داخل کوره دستگاه گذاشته می شود. قبل از روشن کردن کوره هوای داخل لوله کوارتز با گاز آرگون خالص بمدت ۲h و با آهنگ فلوی ۴۰۰Sccm خارج می شود، لازم به ذکر است که جهت تامین اکسیژن مورد نیاز آزمایش گاز آرگون ابتدا وارد محفظه محتوی آب شده و سپس از سر دیگر آن وارد کوره می شود. بعد از مدت زمان معین کوره با آهنگ دمایی $12/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 850°C بالا برده می شود و در همان دما بمدت ۲h نگه داشته می شود سپس با همان فلوی گاز تا دمای اتاق کوره سرد می شود.

۵-۳-۱ آنالیز XRD

شکل ۵-۴ الگوی XRD (در محدوده ۲۰ تا ۷۰ درجه) نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد. مطابق شکل همه پیک ها بجز پیک اول مربوط به ساختاری بلوری روتایل TiO_2 می باشد. پیک صفحه (۱۱۰) نشان دهنده رشد ترجیحی جهت دار نانوساختارها در جهت [۱۱۰] می باشد. مقادیر ثابتهای شبکه a و c به ترتیب برابر $4/94\text{ \AA}$ و $3/18\text{ \AA}$ تعیین شدند. همچنین با استفاده از رابطه شرر متوسط اندازه بلورکها مطابق جدول ۵-۲ مقدار $29/4\text{ nm}$ بدست آمد.

جدول ۵-۲- مقادیر زاویه ای قله پراش در (۱۱۰)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک نمونه

$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{degree})$	D(nm)
۲۵/۶	۰/۳۶	۲۹/۴nm

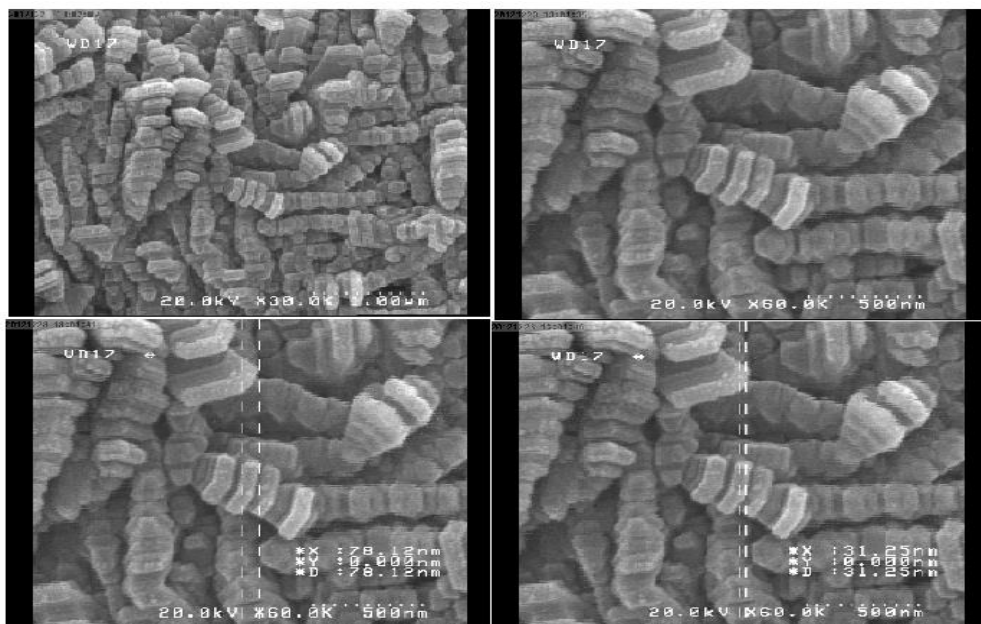


شکل ۵-۴- الگوی XRD نمونه سنتز شده در دمای 850°C و فلوی گاز آرگون ۴۰۰ Sccm

۵-۳-۲- مورفولوژی نمونه تهیه شده با انباشت بخار شیمیایی (CVD)

شکل ۵-۵- تصاویر FESEM مربوط به نمونه سنتز شده در دمای 850°C و فلوی گاز آرگون ۴۰۰ Sccm را

نشان می دهد.



شکل ۵-۵- تصاویر SEM مربوط به نانوساختار دی اکسید تیتانیوم تهیه شده در دمای 850°C و فلوی گاز آرگون 400Sccm

۵-۴ تهیه نانوساختار دی اکسید تیتانیوم به روش اسپری پایرولیز

برای تهیه نمونه ها به روش اسپری ابتدا مقدار لیتر مواد ایزوپروپوکساید تیتانیم با استیل استون با نسبت مولی ۱:۲ در یک حجم مشخصی (100°C) محاسبه و با اتانول که نقش حلال را بازی می کند، به حجم می رسانیم. زیرلایه مورد استفاده در این آزمایش ویفر سیلیکون نوع P با راستای (۱۰۰) می باشد که قبل از لایه نشانی با کوره الکتریکی در دمای 1070°C اکسید شده است. لازم به ذکر است با توجه به حساس بودن محلول به رطوبت محیط بهتر است محلول چند دقیقه قبل از انجام عمل اسپری تهیه شود. دمای لایه نشانی در این آزمایش 450°C و آهنگ آن $3/5\text{ cc/min}$ می باشد. بعد از لایه نشانی نمونه در داخل کوره و در مجاورت هوای بیرون به مدت ۲h در دمای 500°C بازپخت شده است.

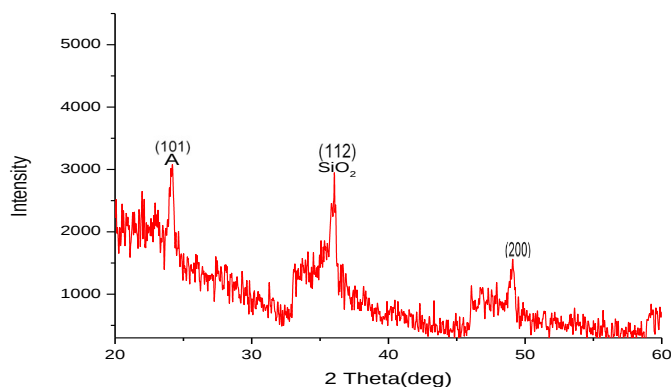
۵-۴-۱ آنالیز XRD

شکل ۵-۶ الگوی XRD (در محدوده 2θ تا 60° درجه) نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم را بعد از عملیات

پخت در دمای °C ۵۰۰ و در مجاورت هوا (به مدت زمان ۱۲۰ min) نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل نمایان است، ساختار نمونه بعد از عملیات پخت فاز کریستالی آناتیس با پیک مشخصه (۱۰۱) موجود در زاویه 2θ ۲۴/۱۸° می باشد. با استفاده از رابطه شرر ($D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$) اندازه بلورک های وابسته به سمت گیری غالب (۱۰۱) را می توان محاسبه کرد. مقادیر زاویه پراش مربوط به این قله 'تمام پهنا در نیمه ماکزیمم (β) و اندازه بلورک نمونه در جدول (۳-۵) آمده است. چنانچه ملاحظه می شود اندازه بلورک نمونه در حدود ۱۳/۷۷ نانومتر است.

جدول ۳-۵- مقادیر زاویه ای قله پراش در (۱۰۱) ، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورک نمونه

D(nm)	β (degree)	2 θ (degree)
۱۳/۷۷	۰.۵۹	۲۴/۱۸

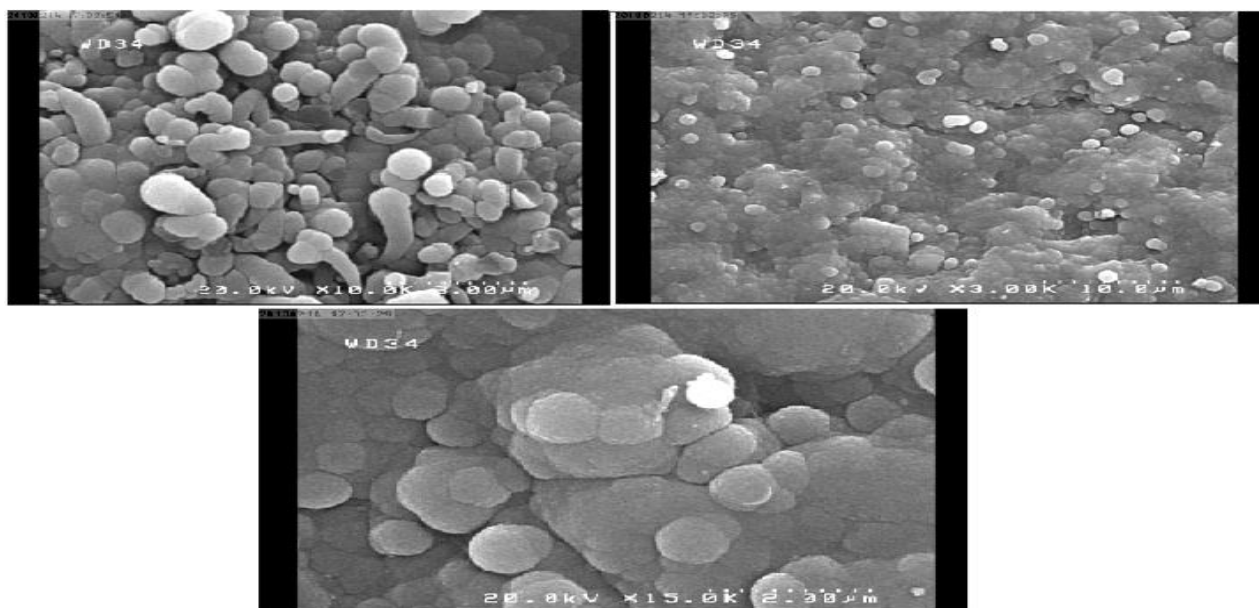


شکل ۵-۶- الگوی XRD نمونه سنتز شده در دمای °C ۴۵۰

۵-۴-۲ مورفولوژی نمونه تهیه شده با روش اسپری پایرولیز

شکل (۵-۷) تصویر FESEM نانوذرات دی اکسید تیتانیم تهیه شده روی ویفر سیلیکون اکسید شده نوع P با

راستای (۱۰۰) را نشان می دهد



شکل ۵-۷ تصاویر SEM نمونه تهیه شده با اسپری پیرولیزیز در دمای 450°C و بازپخت در دمای 500°C

۵-۵ نتایج حسگر گازی

عملکرد حسگری نانوساختارهای TiO_2 ساخته شده برای گازهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.

(۱) بخار استون، اتانول، آمونیاک و آب برای نانوساختارهای مربوط به روش آندیزاسیون شیمیایی

(۲) بخار استون برای روش انباشت بخار شیمیایی

(۳) بخار استون برای روش اسپری پیرولیزیز

برای بررسی حساسیت حسگر گازی نانوساختارهای TiO_2 از غلظت‌های مختلف گاز استفاده شده است.

جهت تنظیم میزان غلظت گاز از یک سرنگ ۱ ml استفاده کردیم.

۵-۵-۱ رآکتور تست گازی

سیستم اندازه گیری حسگری مورد استفاده در این پروژه در شکل ۵-۸ دیده می شود که شامل قسمتهای زیر است: گرماده 'نمونه حسگری' اتصالات جهت برقراری اتصال اهمی 'ورودی و خروجی هوا و گاز هدف' سیم های مربوط به تغذیه گرماده و اتصال الکترودها 'محفظه اصلی و ترمومتر'.



شکل ۵-۸- رآکتور حسگری گاز

۵-۵-۲ آماده سازی لایه حسگر گازی

یکی از متغیرهای مهم در پاسخ حسگری حسگرهای هدایت سنجی، الکترودهای میکروساختار است.

۵-۵-۲-۱ - الکترودها

در این پروژه الکترودهای طلا را به فاصله ۵۰ cm از هم، روی سطح لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم با استفاده از یک ماسک ساده از ورقه آلومینیوم به روش تبخیر حرارتی جایگذاری کردیم (شکل ۵-۹) در این روش جایگذاری ماده در خلأ صورت می گیرد. فرآیند لایه نشانی شامل مراحل زیر است:

۱. تبدیل ماده مورد نظر توسط تبخیر از حالت جامد به حالت گازی (۲) انتقال اتم ها از منبع تبخیر به

زیرلایه ۳) چگالش این ذرات به شکل جامد بر روی زیرلایه

ساده ترین روش برای تبخیر مواد استفاده از روش تبخیر مقاومتی است. در این روش از یک منبع تبخیر (قایق یا بوته^۱) از جنس فلزات مقاوم (مانند تنگستن^۲، تانتالوم^۳ یا مولیبدن^۴) یا گرافیت که نقطه ذوب بسیار بالایی دارند استفاده می شود. در این روش طلا به صورت ورقه های بسیار نازک در قایق تنگستن قرار داده شد، و با عبور جریان الکتریکی از قایق ماده تبخیر شده و لایه نشانی انجام شد. شکل ۵-۹ دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده برای الکتروگذاری را نشان می دهد. این دستگاه دارای یک پمپ خلأ مکانیکی (چرخشی روغنی^۵) و یک پمپ جت بخار (پمپ پخشی^۶) است. این سیستم میتواند تا حدود 10^{-7} Torr خلأ ایجاد نمایند.



شکل ۵-۹- دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

^۱ boat

^۲ tangsten

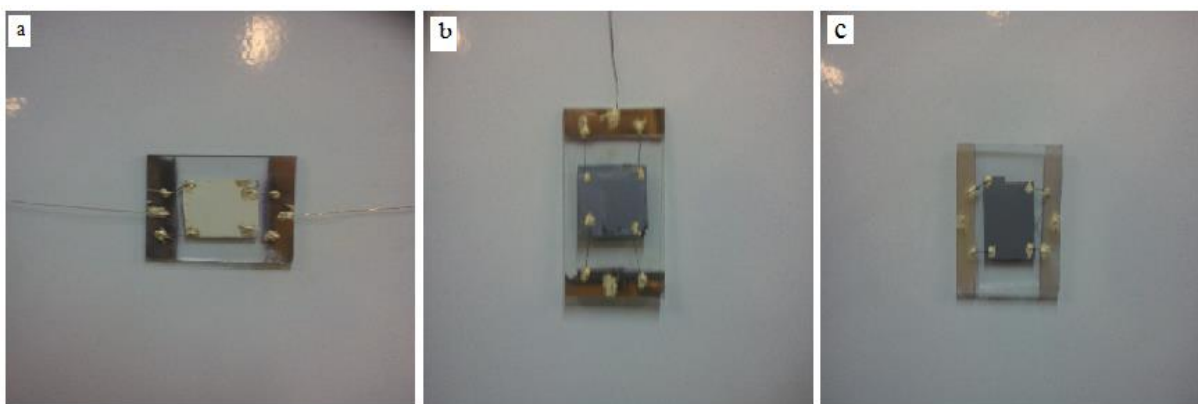
^۳ tantalum

^۴ molybdenum

^۵ Rottary

^۶ Diffussion

بعد از جایگذاری الکترودهای طلا، نمونه تهیه شده با کمک چسب نقره و سیم مسی به اتصالات مربوط به اهم متر متصل شده و درون محفظه قرار می گیرد سپس محفظه کاملاً هوابندی می شود. برای پایداری مقاومت قطعه و صرف نظر از اثر رطوبت هوا، حسگر به مدت ۳۰ دقیقه در معرض گاز ازت قرار داده شد. شکل (۵-۱۰) حسگرهای مورد استفاده شده را نشان می دهد.

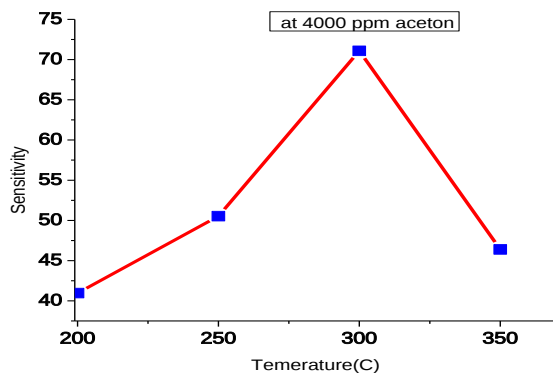


شکل ۵-۱۰- قطعه حسگری آماده شده به روش (a) انباشت بخار شیمیایی (b) آندیزاسیون شیمیایی و (c) اسپری پیرولیز

۵-۶ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اسپری پیرولیز

نمونه سنتز شده را برای بررسی حساسیت به بخار استون مورد بررسی قرار دادیم. ابتدا حساسیت نمونه به یک غلظت مشخص (ppm) در دماهای مختلف ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ و 350°C را بررسی کرده سپس با تعیین دمای کار به بررسی حسگری نمونه در دمای کار نسبت به غلظت‌های مختلف بخار استون می پردازیم. با توجه به اینکه استون یک گاز احیاکننده است، برهمکنش گونه گاز احیاکننده با اکسیژن جذب شیمیایی شده باعث آزاد شدن الکترون های گیر افتاده می شود و در نتیجه منجر به افزایش چگالی حامل های بار در حجم لایه ی حساس TiO_2 می شود. افزایش چگالی الکترون ها در نوار هدایت در لایه ی TiO_2 باعث کاهش مقاومت حسگر در حضور گاز احیاکننده می شود. شکل ۵-۱۱ حساسیت حسگر به ۴۰۰۰ppm بخار استون را در دماهای

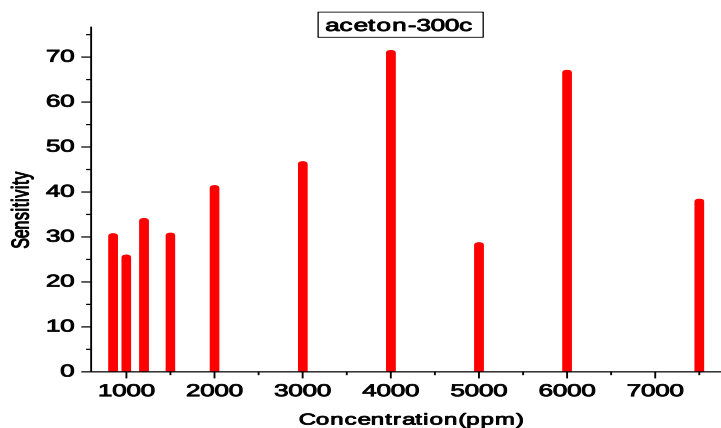
مختلف نشان می دهد. همان طور که می بینید ماکزیمم حساسیت در دمای کار 30°C به دست آمده است.



شکل ۵-۱۱ حساسیت حسگر به بخار استون در دماهای مختلف

در ادامه به بررسی پاسخ ، حساسیت و کمترین غلظت ممکن آشکارسازی شده توسط حسگر در دمای کار را به دست می آوریم.

در شکل ۵-۱۲ اثر غلظت گاز هدف بر حساسیت حسگر در دمای کار 30°C نشان داده شده است. قابل رویت است که در حسگرهای مقاومتی با افزایش غلظت گاز هدف تا یک غلظت آستانه ' حسگر به حالت اشباع رسیده است و پس از آن با افزایش غلظت گاز حساسیت حسگر تغییر قابل ملاحظه ای نخواهد کرد. که با توجه به شکل برای حسگر مورد نظر مقدار غلظت اشباع برابر ۴۰۰۰ ppm می باشد.

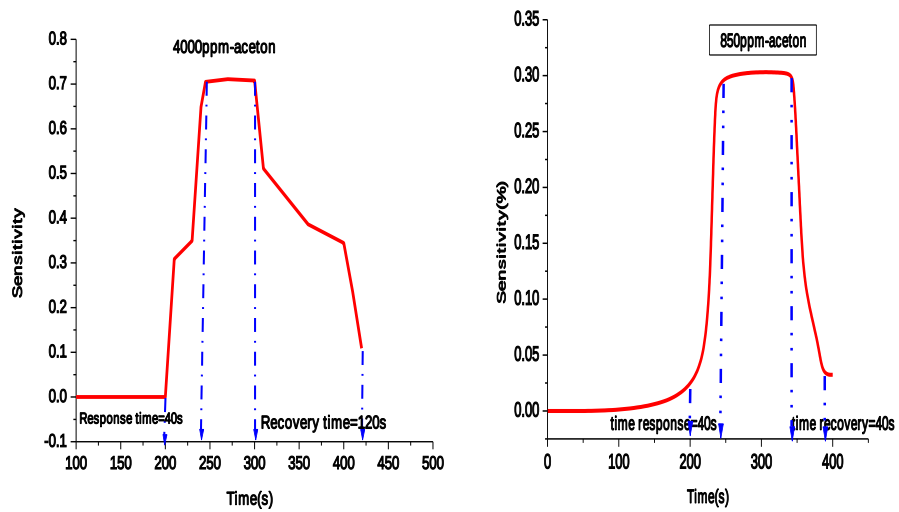


شکل ۵-۱۲- حساسیت حسگر به بخار استون در دمای کار ۳۰۰°C

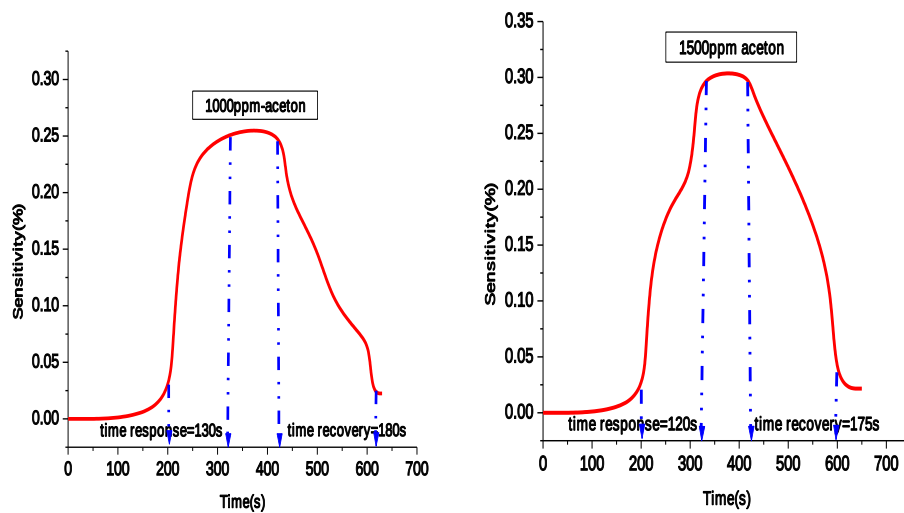
۵-۶-۱ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اسپری پایرولیز

زمان پاسخ (بازگشت) به صورت مدت زمانی که نیاز است تا تغییرات مقاومت قطعه از ۱۰٪ (۹۰٪) به ۹۰٪ (۱۰٪) مقدار تعادلی خود در حضور گاز اکسیدکننده (احیا کننده) برسد، تعریف می شود. مهم ترین ویژگی حسگرهای نانوساختار، پاسخ سریع آن ها به حضور گاز است.

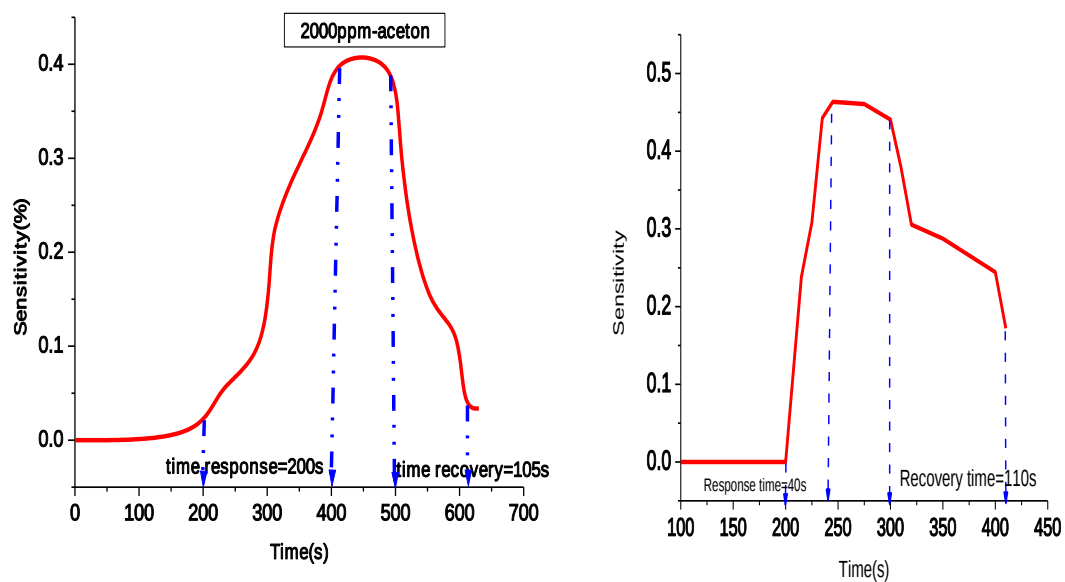
زمان پاسخ و بازیابی برای حسگر ساخته شده، محاسبه شده است. مطابق شکل ۵-۱۳ زمان پاسخ حسگر به ۴۰۰۰ ppm بخار استون در دمای کار ۳۰۰°C، ۷۰s است. زمان بازیابی برای این حسگر ۱۲۰s به دست آمده است. همچنین زمان پاسخ و بازیابی برای غلظت های ۳۰۰۰ ppm و ۶۰۰۰ ppm مطابق شکل ۵-۱۵ و ۵-۱۶ به ترتیب برای ۳۰۰۰ ppm برابر ۴۵s و ۱۱۰s و برای ۶۰۰۰ ppm برابر ۵۰s و ۱۳۰s است. زمان پاسخ و بازیابی برای همه غلظت ها بطور خلاصه در جدول ۴-۵ آورده شده است.



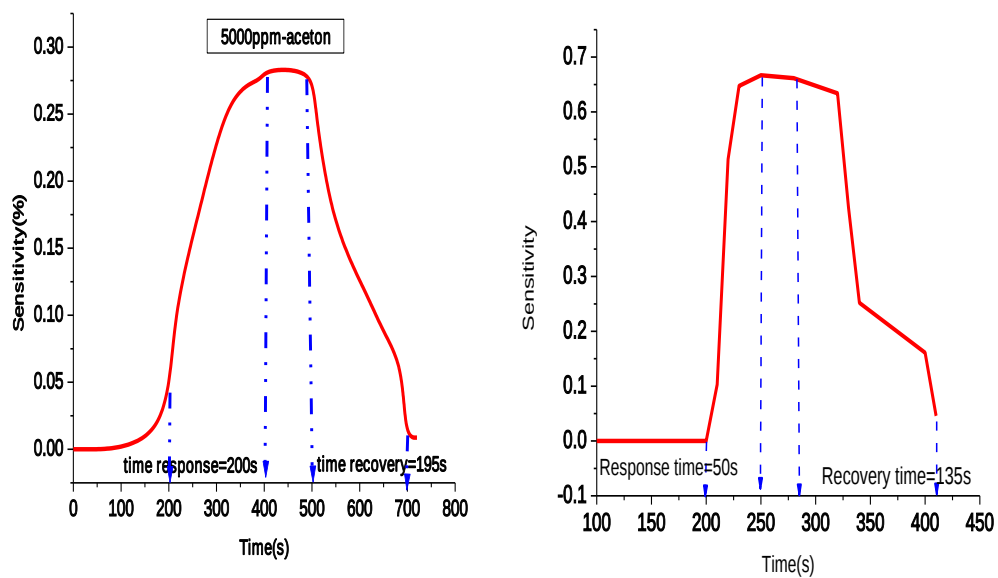
شکل ۵-۱۳ - زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۴۰۰۰ppm و ۸۵۰ بخار استون



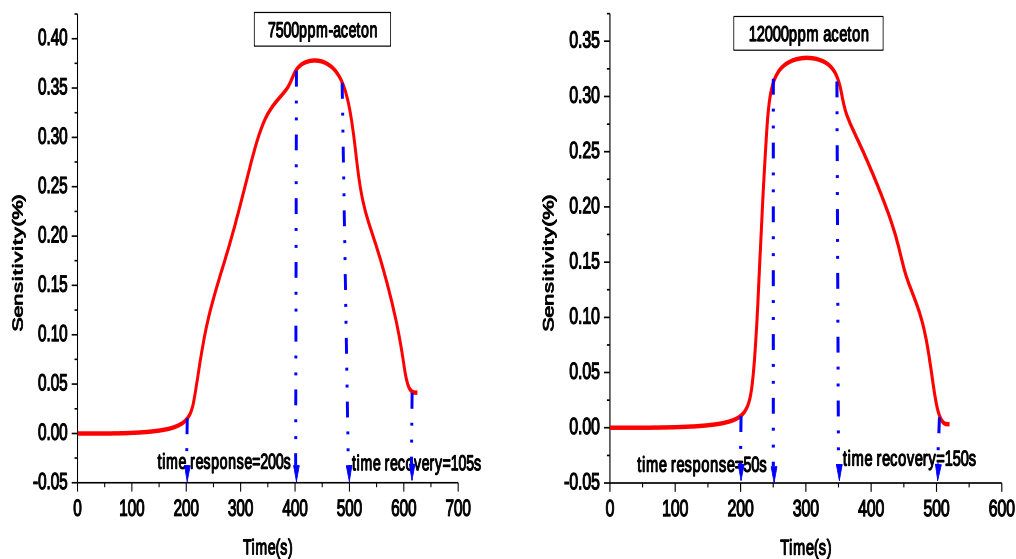
شکل ۵-۱۴ - زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۱۰۰۰ppm و ۱۵۰۰ بخار استون



شکل ۵-۱۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۲۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰ بخار استون



شکل ۵-۱۶- زمان پاسخ و ریکاوری حسگر برای ۵۰۰۰ ppm و ۶۰۰۰ بخار استون



شکل ۵-۱۷- زمان پاسخ و ریکاوری حسگر برای ۷۵۰۰ ppm و ۱۲۰۰۰ بخار استون

جدول ۵-۴- زمان پاسخ و بازیابی حسگر استون در غلظت های مختلف و در دمای کار ۳۰۰°C

غلظت استون (ppm)	۸۵۰	۱۰۰۰	۱۵۰۰	۲۰۰۰	۳۰۰۰	۴۰۰۰	۵۰۰۰	۶۰۰۰	۷۵۰۰	۱۲۰۰۰
زمان پاسخ (ثانیه)	۴۰	۱۳۰	۱۲۰	۲۰۰	۴۰	۴۰	۲۰۰	۵۰	۲۰۰	۵۰
زمان بازیابی (ثانیه)	۴۰	۱۸۰	۱۷۵	۱۰۵	۱۱۰	۱۲۰	۱۹۵	۱۳۵	۱۰۵	۱۵۰

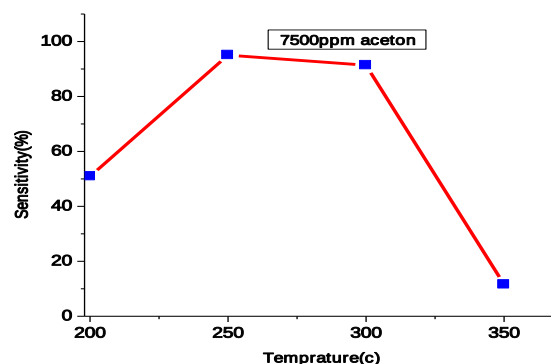
۵-۷ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش CVD

مطابق بخش (۵-۶) حسگری نمونه سنتز شده در این روش برای بخار استون مورد بررسی قرار گرفته است.

ابتدا حساسیت نمونه به یک غلظت مشخص (ppm) در دماهای مختلف را بررسی کرده سپس با تعیین دمای

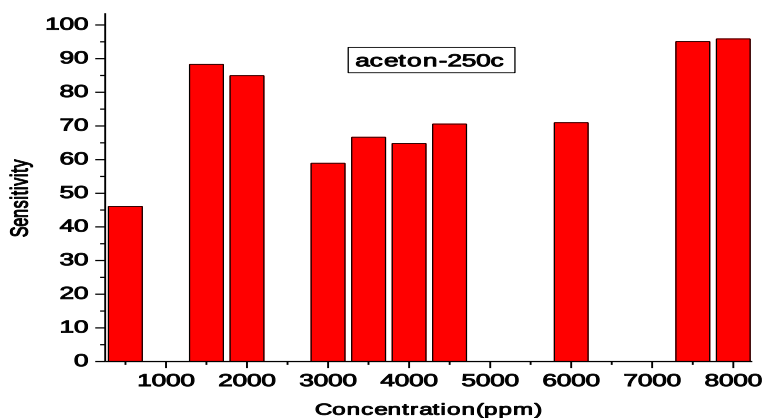
کار به بررسی حسگری نمونه در دمای کار نسبت به غلظتهای مختلف بخار استون می پردازیم.

شکل ۱۸-۵ حساسیت حسگر به بخار استون را در دماهای مختلف نشان می دهد. همان طور که می بینید ماکزیمم حساسیت در دمای کار 25°C به دست آمده است.



شکل ۱۸-۵- حساسیت حسگر به بخار استون در دماهای مختلف

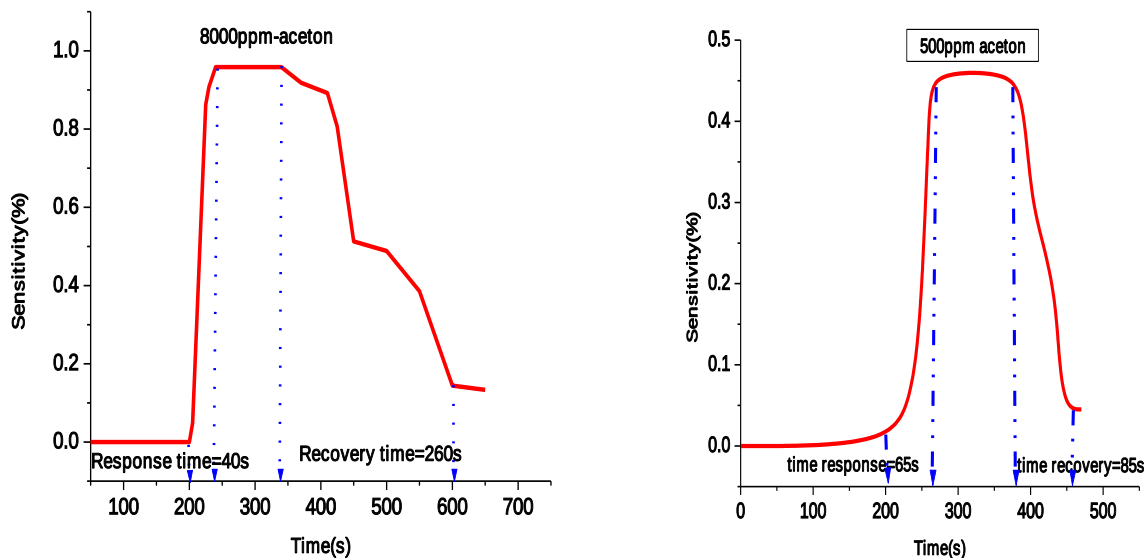
در ادامه به بررسی پاسخ ، حساسیت و کمترین غلظت ممکن آشکارسازی شده توسط حسگر در دمای کار را به دست می آوریم. شکل ۱۹-۵ اثر غلظت گاز هدف بر حساسیت حسگر در دمای کار 25°C نشان داده شده است. با توجه به شکل برای حسگر مورد نظر مقدار غلظت اشباع برابر 8000 ppm می باشد.



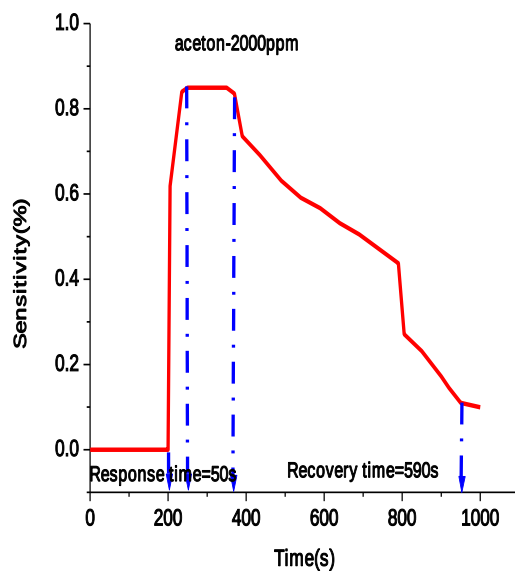
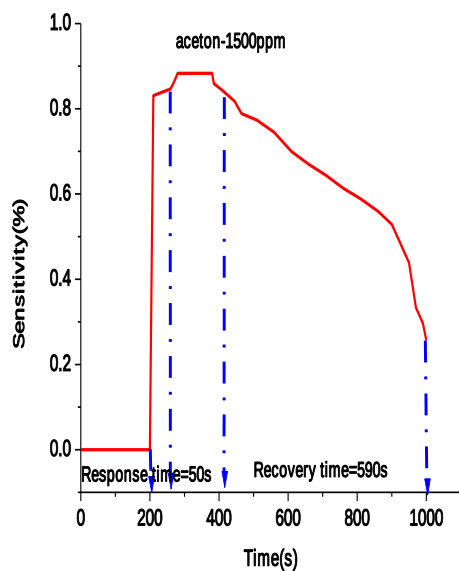
شکل ۱۹-۵- حساسیت حسگر به بخار استون در غلظت های مختلف و در دمای کار 25°C

۵-۸ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش CVD

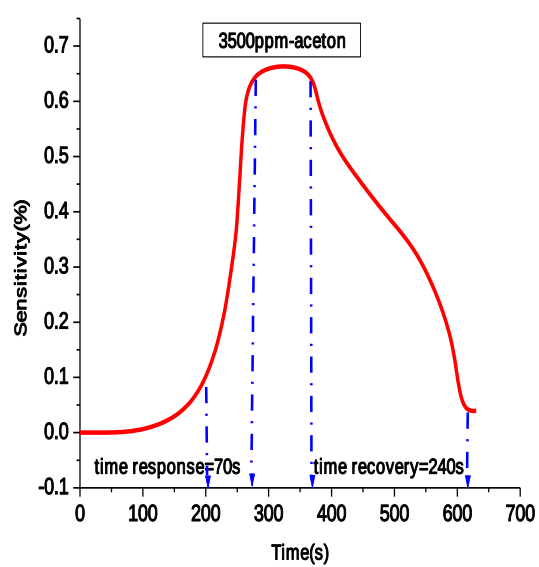
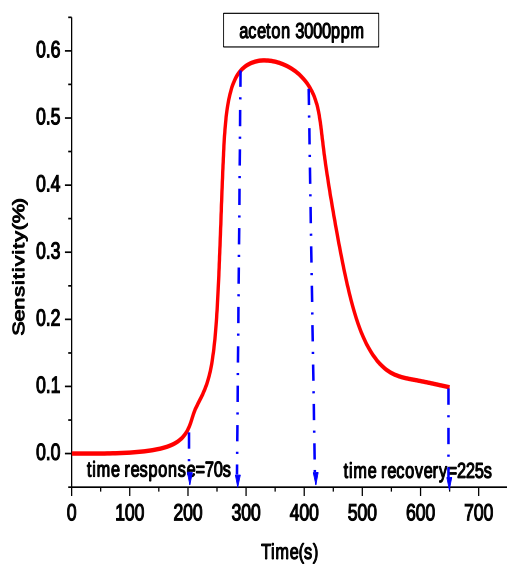
زمان پاسخ و بازیابی برای حسگر ساخته شده محاسبه شده است. مطابق شکل ۵-۲۰ زمان پاسخ حسگر به 8000 ppm بخار استون در دمای کار 300°C ، 40 s است. زمان بازیابی برای این حسگر 260 s به دست آمده است. همچنین زمان پاسخ و بازیابی برای غلظت های 1500 ppm ، 2000 ppm و 7500 ppm مطابق شکل ۵-۲۱، ۲۱-۵ و ۲۴-۵ به ترتیب برای 1500 ppm برابر 50 s و 590 s ، برای 2000 ppm برابر 50 s و 630 s و برای 7500 ppm برابر است. زمان پاسخ و بازیابی برای همه غلظتها بطور خلاصه در جدول ۵-۵ آورده شده است.



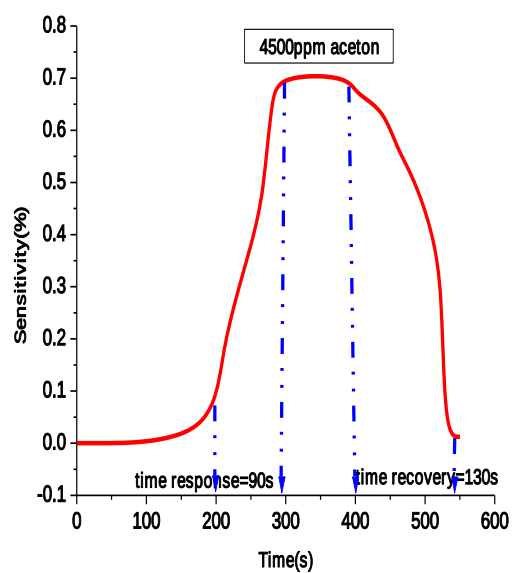
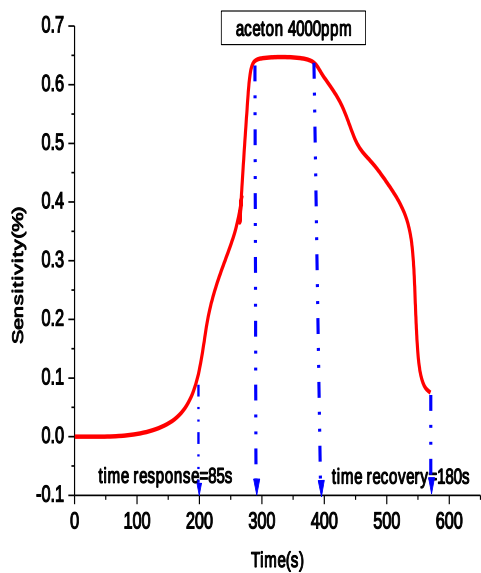
شکل ۵-۲۰- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای 500 ppm و 8000 ppm بخار استون



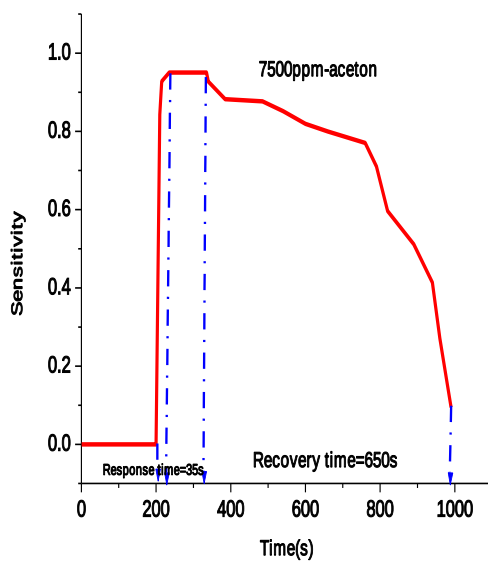
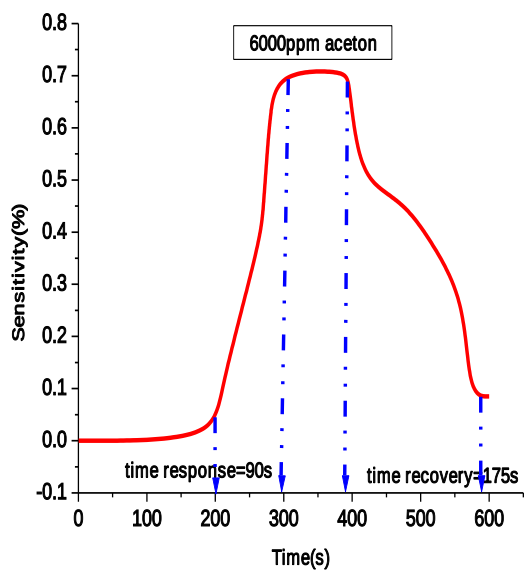
شکل ۲۱-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۱۵۰۰ppm و ۲۰۰۰ بخار استون



شکل ۲۲-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۳۰۰۰ppm و ۳۵۰۰ بخار استون



شکل ۵-۲۳- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۴۵۰۰ و ۴۰۰۰ ppm بخار استون



شکل ۵-۲۴- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۷۵۰۰ و ۶۰۰۰ ppm بخار استون

جدول ۵-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر استون در غلظت های مختلف و در دمای کار ۲۰۰°C

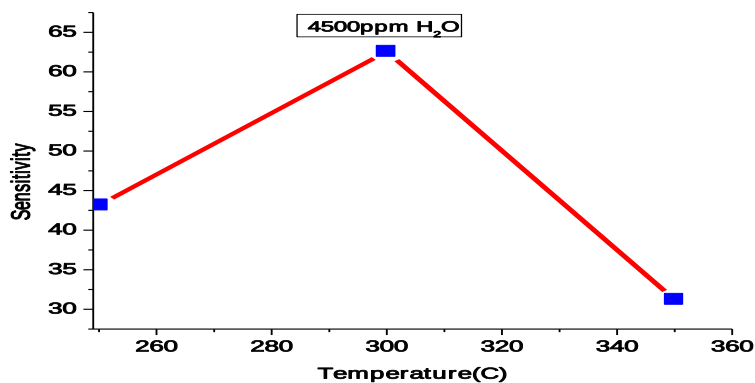
غلظت استون (ppm)	۵۰۰	۱۵۰۰	۲۰۰۰	۳۰۰۰	۳۵۰۰	۴۰۰۰	۴۵۰۰	۶۰۰۰	۷۵۰۰	۸۰۰۰
زمان پاسخ (ثانیه)	۶۵	۵۰	۱۵۰	۷۰	۷۰	۸۵	۹۰	۹۰	۳۵	۴۰
زمان بازیابی (ثانیه)	۸۵	۵۹۰	۵۹۰	۲۲۵	۲۴۰	۱۸۰	۱۳۰	۱۷۵	۶۵۰	۲۶۰

۹-۵ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اکسایش آندی

نمونه تهیه شده را برای بررسی حساسیت به بخار آب آمونیاک ' اتانول و بخار استون مورد بررسی قرار دادیم. ابتدا حساسیت نمونه به یک غلظت مشخص (ppm) در دماهای مختلف را بررسی کرده سپس با تعیین دمای کار به بررسی حسگری نمونه در دمای کار نسبت به غلظت های مختلف بخار استون می پردازیم.

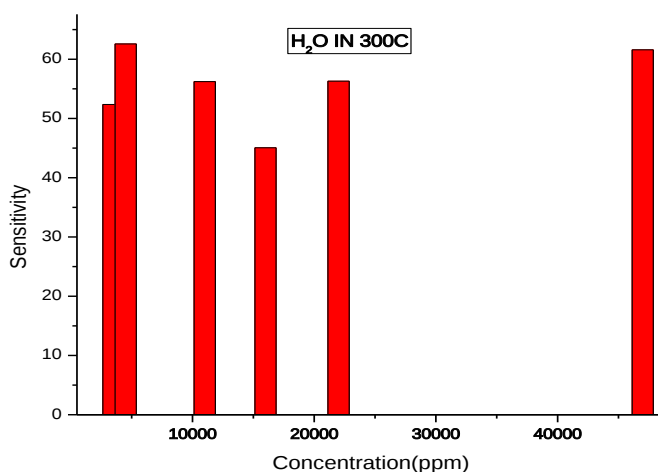
۵-۹-۱ حسگر بخار آب

شکل ۵-۲۵ حساسیت حسگر به ۴۵۰۰ ppm بخار آب را در دماهای مختلف نشان می دهد. همان طور که می بینید بیشینه حساسیت در دمای کار ۳۰۰°C به دست آمده است.



شکل ۵-۲۵- حساسیت حسگر به بخار آب در دماهای مختلف

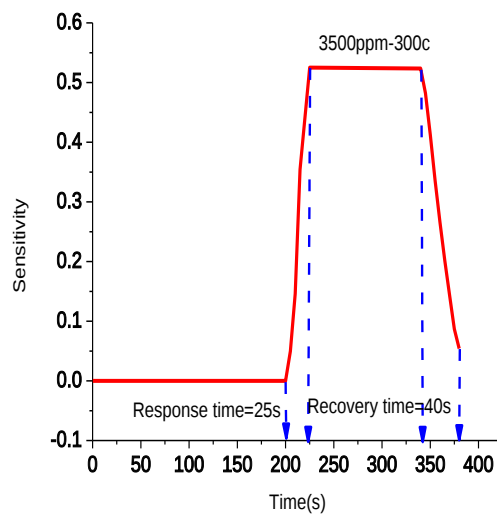
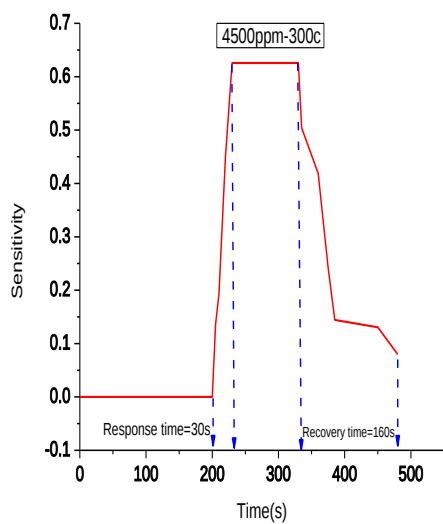
در ادامه به بررسی پاسخ و حساسیت و کمترین غلظت ممکن آشکارسازی شده توسط حسگر در دمای کار را به دست می آوریم. شکل ۵-۲۶ اثر غلظت گاز هدف بر حساسیت حسگر در دمای کار 300°C نشان داده شده است. با توجه به شکل برای حسگر مورد نظر مقدار غلظت اشباع برابر 4500 ppm می باشد.



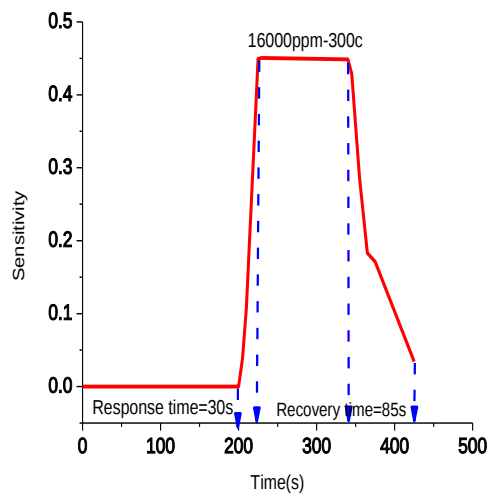
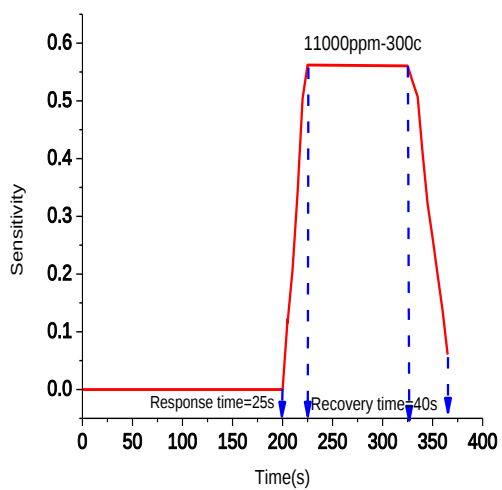
شکل ۵-۲۶- حساسیت حسگر به بخار آب در غلظت های مختلف و در دمای کار 300°C

۵-۹-۱- زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اکسایش آندی

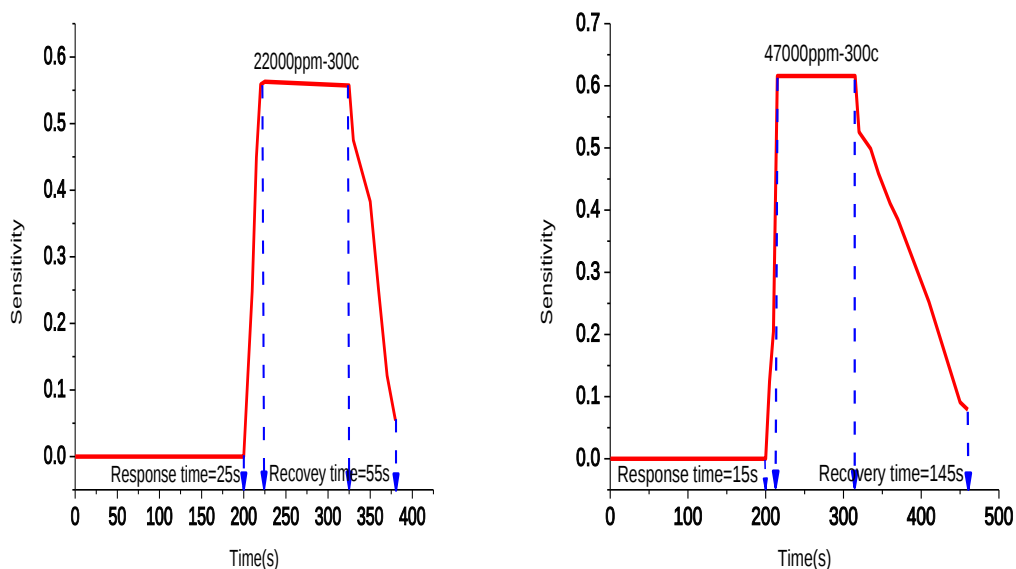
زمان پاسخ و بازیابی برای حسگر ساخته شده 'محاسبه شده است. مطابق شکل ۵-۲۷ زمان پاسخ حسگر به 4500 ppm بخار آب در دمای کار 300°C ' 40 s است. زمان بازیابی برای این حسگر 260 s به دست آمده است. همچنین زمان پاسخ و بازیابی برای غلظت های 3500 ppm ، 11000 ppm ، 16000 ppm ، 22000 ppm و 47000 ppm مطابق شکل های زیر در جدول ۵-۶ آورده شده است



شکل ۵-۲۷- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۴۵۰۰ ppm و ۳۵۰۰ بخار آب



شکل ۵-۲۸- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۱۶۰۰۰ ppm و ۱۱۰۰ بخار آب



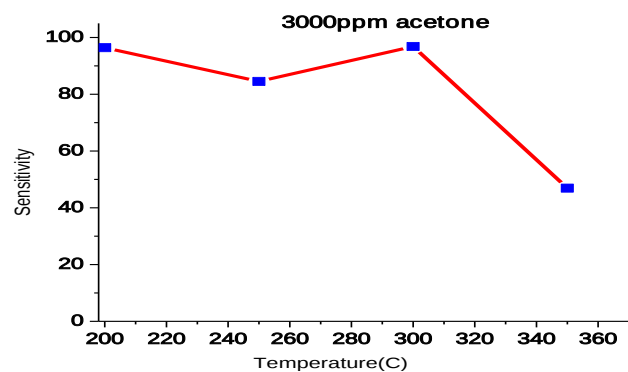
شکل ۵-۲۹- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۲۲۰۰ ppm و ۴۷۰۰۰ بخار آب

جدول ۵-۶- زمان پاسخ و بازیابی حسگر بخار آب در غلظت های مختلف و در دمای کار 30°C

غلظت بخار آب (ppm)	۳۵۰۰	۴۵۰۰	۱۱۰۰۰	۱۶۰۰۰	۲۲۰۰۰	۴۷۰۰۰
زمان پاسخ (ثانیه)	۲۵	۳۰	۲۵	۳۰	۲۵	۱۵
زمان بازیابی (ثانیه)	۴۰	۱۶۰	۴۰	۸۵	۵۵	۱۴۵

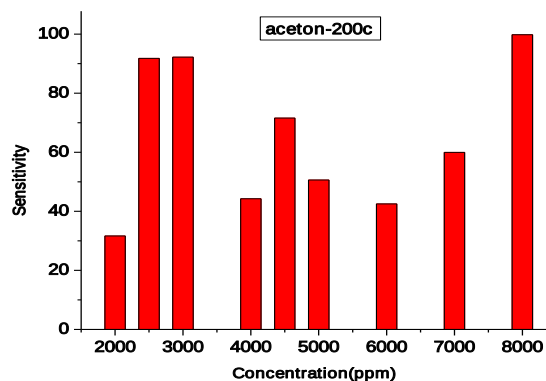
۵-۹-۲ حسگر استون

شکل ۵-۳۰ حساسیت حسگر به ۳۰۰۰ ppm بخار استون را در دماهای مختلف نشان می دهد. همان طور که می بینید حساسیت در دو دمای 20°C و 30°C بیشینه و نزدیک به هم است ولی با توجه به اینکه از مزایای حسگر خوب داشتن حساسیت بالا در دماهای پائین است دمای 20°C را به عنوان دمای کار انتخاب می کنیم.



شکل ۳۰-۵- حساسیت حسگر به بخار استون در دماهای مختلف

در شکل ۳۱-۵ اثر غلظت گاز هدف بر حساسیت حسگر در دمای کار 200°C نشان داده شده است. با توجه به شکل برای حسگر مورد نظر مقدار غلظت اشباع برابر ۸۰۰۰ ppm می باشد.

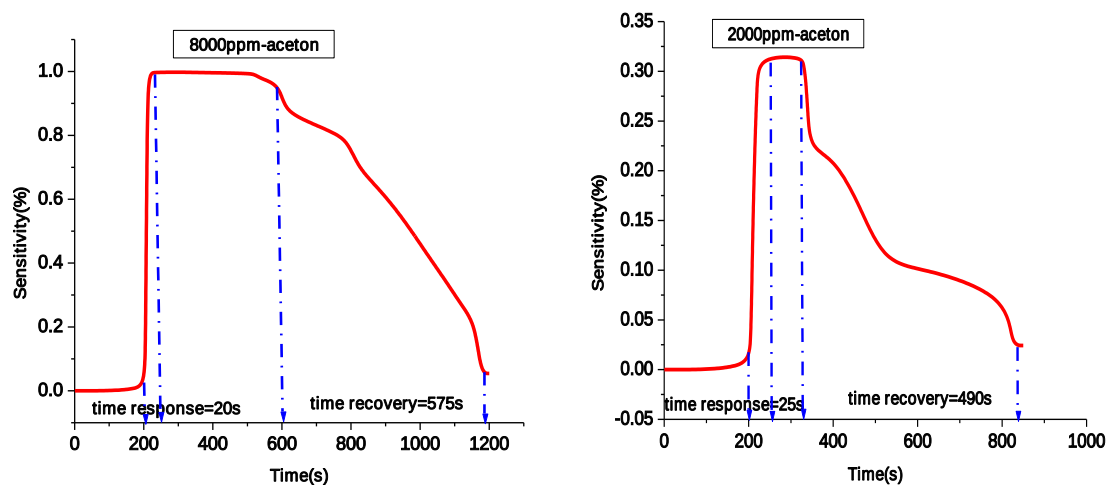


شکل ۳۱-۵- حساسیت حسگر به بخار استون در غلظت های مختلف و در دمای کار 200°C

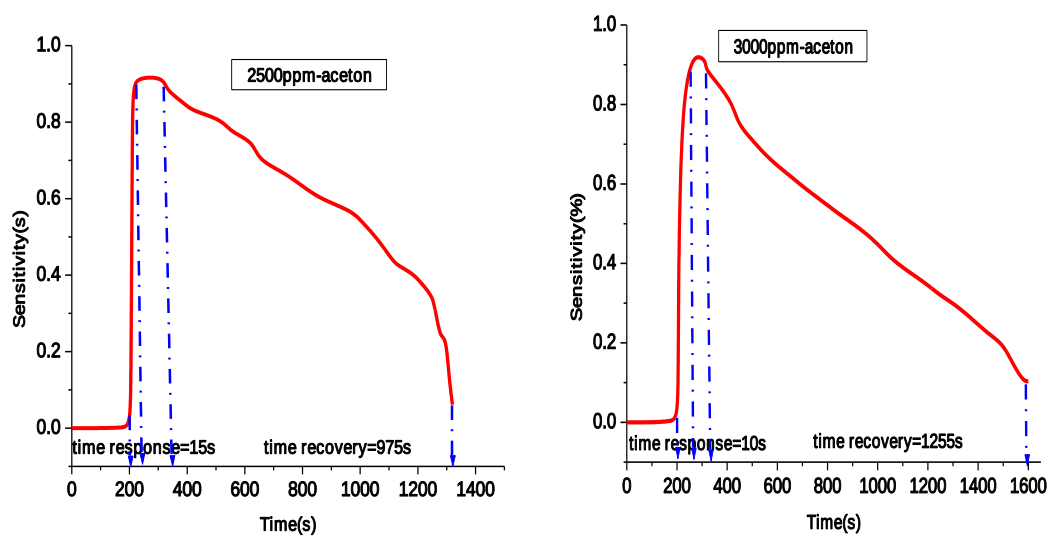
۱-۲-۹-۵ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار TiO_2 سنتز شده به روش اکسایش آندی

زمان پاسخ حسگر به ۸۰۰۰ ppm بخار آب در دمای کار 200°C مطابق شکل ۳۲-۵، ۲۰ s است. زمان بازیابی

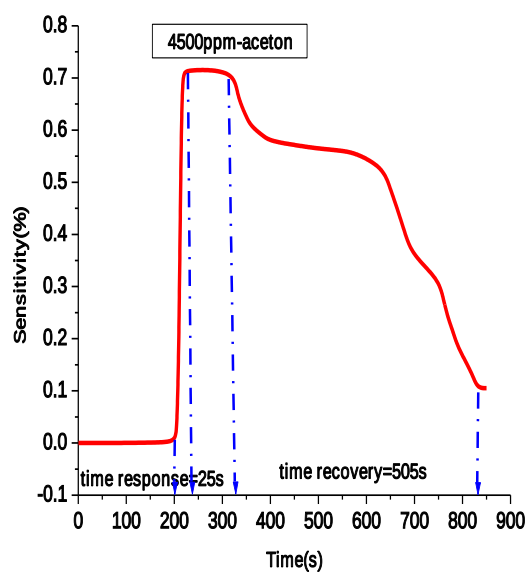
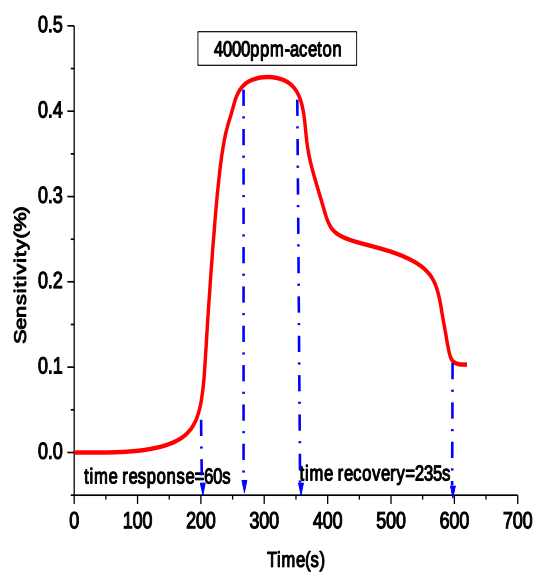
برای این حسگر تقریباً برابر ۱۰ دقیقه است. همچنین زمان پاسخ و بازیابی برای غلظت های ۲۵۰۰ppm و ۳۵۰۰ppm و ... مطابق شکل های زیر و جدول ۷-۵ آورده شده است.



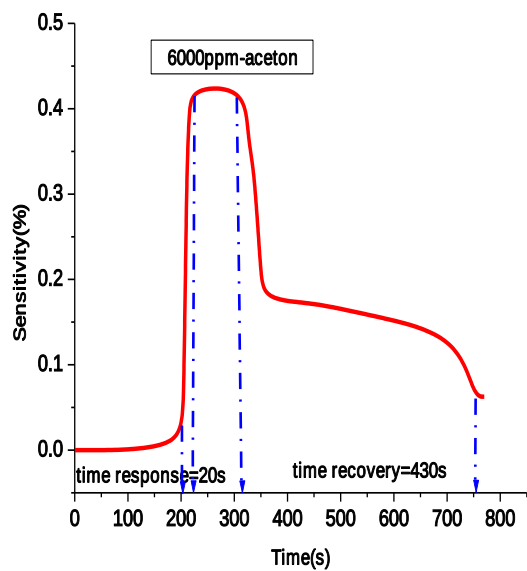
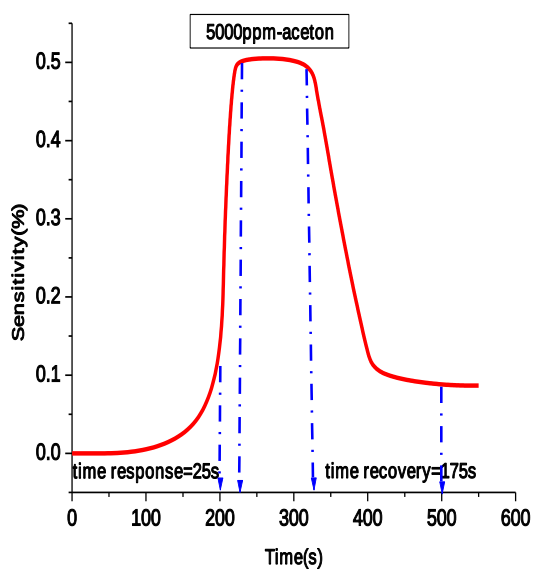
شکل ۷-۳۲- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۸۰۰۰ ppm و ۲۰۰۰ بخار استون



شکل ۷-۳۳- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۲۵۰۰ ppm و ۳۰۰۰ بخار استون



شکل ۳۴-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۴۵۰۰ و ۴۰۰۰ppm بخار استون



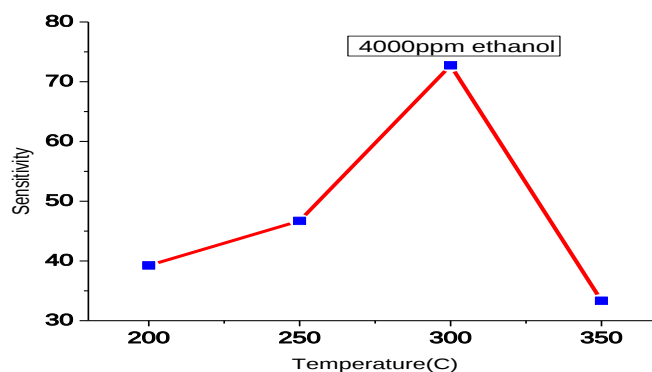
شکل ۳۵-۵- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۶۰۰۰ و ۵۰۰۰ppm بخار استون

جدول ۵-۷- زمان پاسخ و بازیابی حسگر استون در غلظت های مختلف و در دمای کار 20°C

غلظت استون (ppm)	۲۰۰۰	۲۵۰۰	۳۰۰۰	۴۰۰۰	۴۵۰۰	۵۰۰۰	۶۰۰۰	۸۰۰۰
زمان پاسخ (ثانیه)	۲۵	۱۵	۱۰	۶۰	۲۵	۲۵	۲۰	۲۰
زمان بازیابی (ثانیه)	۴۹۰	۹۷۵	۱۲۵۵	۲۳۵	۵۰۵	۱۷۵	۴۳۰	۵۷۵

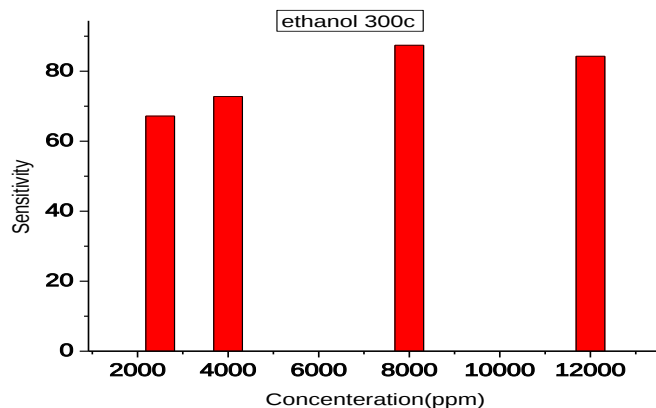
۵-۹-۳ حسگر اتانول

شکل ۵-۳۶ حساسیت حسگر به 4000 ppm بخارات اتانول را در دماهای مختلف نشان می دهد. همان طور که می بینید بیشینه حساسیت در دمای کار 30°C به دست آمده است.



شکل ۵-۳۶- حساسیت حسگر به بخارات اتانول در دماهای مختلف

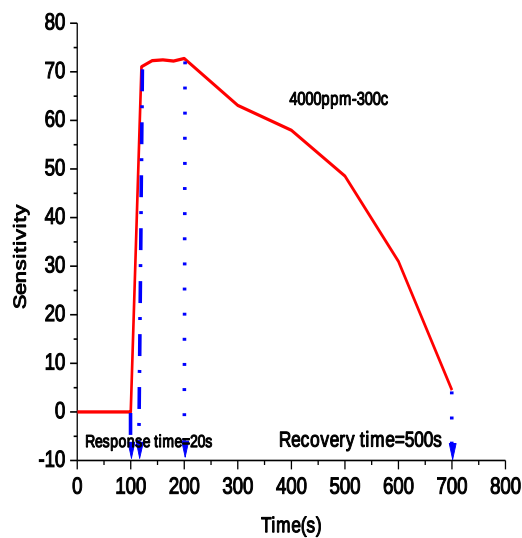
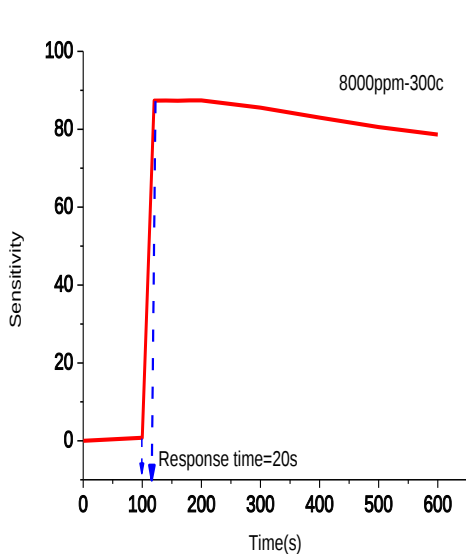
در شکل ۵-۳۷ اثر غلظت گاز هدف بر حساسیت حسگر در دمای کار 30°C نشان داده شده است. با توجه به شکل برای حسگر مورد نظر مقدار غلظت اشباع برابر 8000 ppm می باشد.



شکل ۵-۳۷- حساسیت حسگر به بخاراتانول در غلظت های مختلف و در دمای کار 300°C

۵-۹-۳-۱ زمان پاسخ و بازیابی

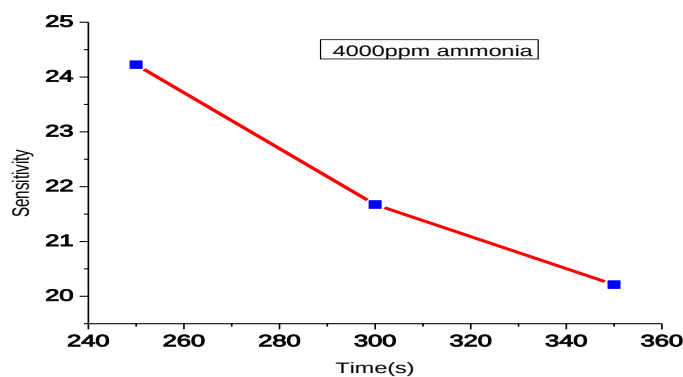
زمان پاسخ حسگر به 8000 ppm بخاراتانول در دمای کار 300°C ، 20 s است. زمان بازیابی برای این حسگر بالای 20 دقیقه است.



شکل ۵-۳۸- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای 8000 ppm و 4000 ppm بخاراتانول

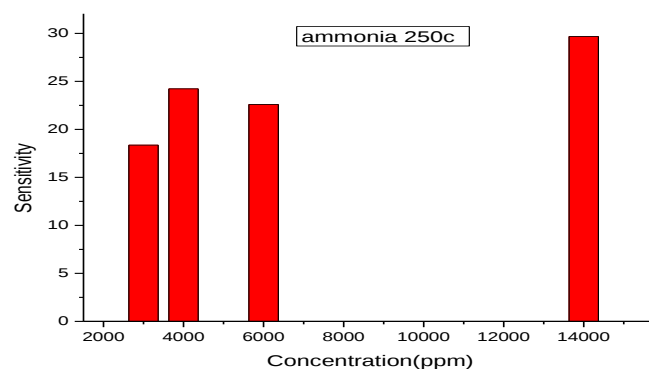
۵-۱۰ حسگر آمونیاک

شکل ۵-۳۹ حساسیت حسگر به بخاراتانول را در دماهای مختلف نشان می دهد. همان طور که می بینید بیشینه حساسیت در دمای کار 25°C به دست آمده است.



شکل ۵-۳۹- حساسیت حسگر به بخار آمونیاک در دماهای مختلف

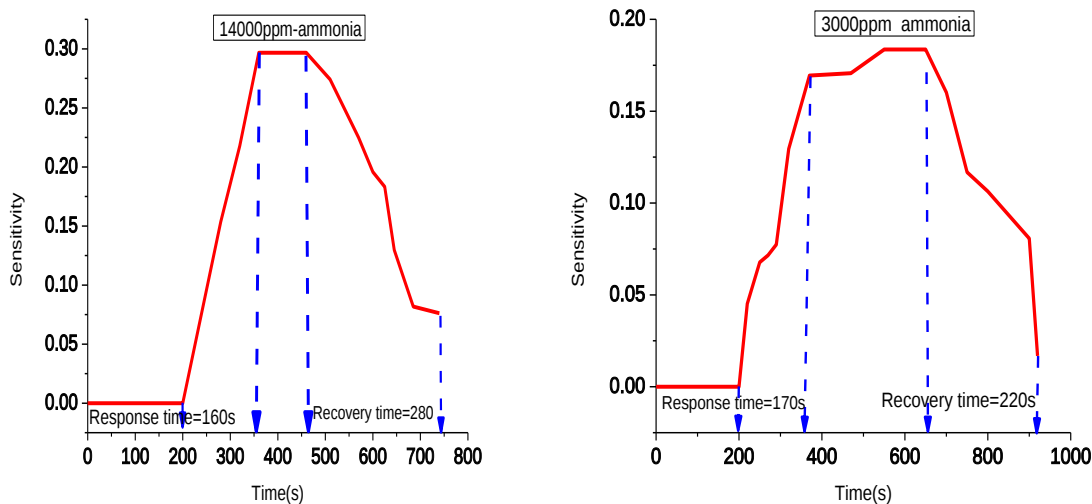
در شکل ۵-۴۰ اثر غلظت گاز هدف بر حساسیت حسگر در دمای کار 25°C نشان داده شده است. با توجه به شکل برای حسگر مورد نظر مقدار غلظت اشباع برابر ۱۴۰۰۰ ppm می باشد.



شکل ۵-۴۰- حساسیت حسگر به بخار آمونیاک در غلظت های مختلف و در دمای کار 25°

۵-۱۰-۱ زمان پاسخ و بازیابی

زمان پاسخ حسگر به ۱۴۰۰۰ppm بخار آمونیاک در دمای کار 25°C ، ۱۶۰s است. زمان بازیابی برای این حسگر ۲۸۰s است.



شکل ۵-۴۱- زمان پاسخ و بازیابی حسگر برای ۱۴۰۰۰ppm و ۳۰۰۰ بخار آمونیاک

۵-۱۱ نتیجه گیری:

با توجه به مباحث انجام شده در بخش‌های قبل، نتایج تجربی آنالیزهای انجام شده روی نمونه‌های سنتز شده را به صورت زیر خلاصه می‌کنیم:

- (۱) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم روی ویفر سیلیکون اکسید شده نوع p با راستای (۱۰۰) با موفقیت با روش اسپری پیرولیزیز تولید شد
- (۲) نانولوله دی اکسید تیتانیوم نیز با روش اکسایش آندی در محلول الکترولیت شامل اتیلن گلیکول و آمونیوم فلوئورید با ده درصد حجمی آب و بازپخت در دمای 50°C تهیه شد.

۳) همچنین نانو صفحه های دی اکسید تیتانیوم روی ورقه تیتانیوم با روش انباشت بخار شیمیایی تهیه شدند.

۴) حسگری مربوط به نمونه اکسایش آندی برای بخار استون، اتانول، آمونیاک و بخار آب بررسی شد و برای دو روش دیگر نیز حسگری بخار استون انجام شد.

۵) با توجه نتایج مربوط به حسگری بخار استون با هر سه روش، نمونه مربوط به انباشت بخار شیمیایی با توجه به دمای کار و پارامترهای حسگری از قبیل زمان پاسخ و بازیابی و حساسیت کاندید مناسبی برای حسگری بخار استون می باشد.

۶) با توجه به اهمیت تعیین میزان بخار آب به خصوص در بخش کشاورزی و بنا بر نتایج بدست آمده برای حسگری بخار آب، نمونه مربوط به اکسایش آندی کاندید مناسبی برای این امر می باشد.

۷) امکان تجاری سازی این نانوساختارها با توجه به وسعت کاربردهای این نانوساختارها در موارد مختلف، از جمله حسگر گازی با توجه به اینکه دی اکسید تیتانیوم خاصیت خود تمیز شوندگی بالایی دارد که می تواند بر بازده و افزایش طول عمر حسگرهای مبتنی بر نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم تاثیر بسزائی داشته باشد

پیشنهاداتی برای ادامه کار

- (۱) اثر ولتاژ، زمان و نوع محلول الکترولیت در روش اکسایش آندی بررسی شده تا پارامترهای بهینه جهت تولید نانولوله TiO_2 با نظم بلوری بالا به دست بیاید.
- (۲) بررسی اثر نوع و غلظت اسید بکار رفته بروی خواص حسگری
- (۳) در روش CVD بررسی اثر دمای لایه نشانی، فلوی گاز و آهنگ بالا رفتن دما روی تشکیل نانوساختار TiO_2 جهت انجام حسگری
- (۴) در اسپری پایزولیز اثر نوع زیرلایه، دمای لایه نشانی، آهنگ اسپری و فشار
- (۵) افزودن کاتالیستهای مثل پالادیم و پلاتین و اثر آن بر روی خواص حسگری

مراجع:

[۱] هدی دادار، محمد رضا محمدی، "رشد نانوساختار تک بعدی دی اکسید تیتانیم به روش

هیدروترمال"، ۱۳۹۰، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

- [۲] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, *Physical L Review B*. 15 (1977) 3229-3225.
- [3] X. Zhai, J. Jiang, L. Angew, *Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 5115-5121.
- [4] Pierre.A. C, Pajonk. G. M, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4243-4248.
- [5] Wu. J. J, Yu. C. C, *J. Phys. Chem.B*. 108 (2004) 3377-3382.
- [6] Wu.J. M, Shih.H. C, Wu.W.T, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 490-495.
- [7] Liu. S, Huang. K, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 85 (2004)125-131.
- [8] Yahya Alivov, Michael Klopfer, Sabee Molloy, *Nanotechnology*. 21 (2010)505706 (5pp).
- [9] Salvador A, Pascual-Marti M C, Adell J R, Requeni A, March J G. *J Pharm Biomed Anal*, 2000, 22: 301
- [10] Zallen R, Moret M P. *Solid State Commun*, 2006, 137: 154
- [11] Braun J H, Baidins A, Marganski R E. *Prog Org Coat*, 1992, 20: 105
- [12] Reck E, Richards M. *Pigment Resin Technol*, 1999, 28: 149
- [13] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37
- [14] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J Photochem Photobiol C*, 2000, 1: 1
- [15] Tryk D A, Fujishima A, Honda K. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 2363
- [16] Burda C, Chen X B, Narayanan R, El-Sayed M A. *Chem Rev*, 2005, 105: 1025
- [17] Chen X B, Lou Y B, Dayal S, Qiu X F, Krolicki R, Burda C. *J Nanosci Nanotechnol*, 2005, 5: 1408
- [18] Chen X B, Mao S S. *Chem Rev*, 2007, 107: 2891

- [19] Chen X B, Mao S S. J Nanosci Nanotechnol, 2006, 6: 906
- [20] Cozzoli P D, Pellegrino T, Manna L. Chem Soc Rev, 2006, 35: 1195
- [21] Millis A, Hunte S L. J Photochem Photobiol A, 1997, 108: 1
- [22] Grätzel M. Prog Photovolt, 2000, 8: 171
- [23] Grätzel M. Nature, 2001, 414: 338
- [24] Lan Y, Gao X D, Zhu H Y, Zheng Z F, Yan T Y, Wu F, Ringer S P, Song D Y. Adv Funct Mater, 2005, 15: 1310
- [25] Holland B T, Blanford C F, Stein A. Science, 1998, 281: 538
- [26] Holland B T, Blanford C F, Do T, Stein A. Chem Mater, 1999, 11: 795
- [27] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, Grimes C A. Sens Lett, 2003, 1: 42 [28]
- [28] Hwang D K, Moon J H, Shul Y G, Jung K T, Kim D H, Lee D W. J Sol-Gel Sci Technol, 2003, 26: 783 [29]
- [29] Meilert K T, Laub D, Kiwi J. J Mol Catal A, 2005, 237: 101
- [30] Meilert K T, Laub D, Kiwi J. J Mol Catal A, 2005, 237: 101
- [31] Hagfeldt A, Grätzel M. Chem Rev, 1995, 95: 49
- [32] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Chem Rev, 1995, 95: 735
- [33] H. Lina, Abdul K. Rumaizb, Meghan Schulzc, DeminWanga, Reza Rockd, C.P. Huang, and S. Ismat Shah." *Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films*" Materials Science and Engineering B 151 (2008) p. 133.
- [34] Ulrike Diebold, *Surface Science Reports* . 48 (2003) 53-249.
- [35] C. Barret , and T. B. Massalki “ *Structure of Metals* “Clarendon Press, Oxford 1st edition, (1980).
- [36] Rusu, G.I.Rusu "On the electrical of TiO₂ thin film " *Journal of optoelectronics and advanced materials* 7(2005)P234.
- [37] M. Nobial , O. Devos , and B. Tribollet , “*Advanced Techniques for Energy Sources Investigations and Testing* “ Sep. (2001) , Sofia , Bulgaria.

- [38] S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou, R. Velotta, and X. Wang, “*Diagnostics of Laser Ablated Plasma Plumes*”, Thin Solid Films 453 (2004), P. 562.
- [39] L. A. Arnold, “*Structural, Electrical and Optical Properties of Structure Films*”, PhD thesis University of Luxemburg (2008).
- [40] T. Obata , K. Komeda , T. Nakao , H. Ueba , and C. Tasygama , " *Dependence of Film Thickness on the Structural and Optical Properties of TiO₂ Thin Films* "Appl. Phys. , 81 , (1997) P.199 .
- [41] E.Stankova , G.Dimitrov ,and R.Stoyanchov. "*Structural and optical anisotropy of pulsed –laser deposited TiO₂ films for optical applications*" Applied Surface Science 255(2009)P.5275.
- [42] Zhang H Z, Banfield J F. J Mater Chem, 1998, 8: 2073
- [43] Zhang H Z, Banfield J F. J Phys Chem B, 2000, 104: 3481
- [44] Hwu Y, Yao Y D, Cheng N F, Tung C Y, Lin H M. Nanostruct Mater, 1997, 9: 355
- [45] Gribb A A, Banfield J F. Am Mineral, 1997, 82: 717
- [46] Ye X S, Sha J, Jiao Z K, Zhang L D. Nanostruct Mater, 1998, 8: 919
- [47] Barnard A S, Zapol P. Phys Rev B, 2004, 70: 235403
- [48] Barnard A S, Zapol P. J Phys Chem B, 2004, 108: 18435
- [49] Barnard A S, Zapol P, Curtiss L A. J Chem Theory Comput, 2005, 1: 107
- [50] Brydson R, Williams B G, Engel W, Sauer H, Zeitler E, Thomas J M. Solid State Commun, 1987, 64: 609
- [51] Zimmermann R, Steiner P, Claessen R, Reinert F, Hufner S. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1998, 96: 179
- [52] Anpo M, Shima T, Kodama S, Kubokawa Y. J Phys Chem, 1987, 91: 4305
- [53] Kavan L, Stoto T, Graetzel M, Fitzmaurice D, Shklover V. J Phys Chem, 1993, 97: 9493
- [54] Hao Liu • Yong Zhang • Ruying Li • Mei Cai •Xueliang Sun, J Nanopart Res (2011) 13:385–391
- [55] Youngjae Kwon, Hyunsu Kim, Sangmin Lee, In-Joo Chin, Tae-Yeon Seong, Wan In Lee,

Chongmu Lee, Sensors and actuators B xxx(2012) xxx-xxx

[56] Yi-Seul and Jin Seok Lee, Bull. Korean Chem. Soc. 2011, Vol. 32, No. 10 3571

[57] M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber, Applied Surface Science 195 (2002) 53–62

[58] I. Oja Acik, V. Kiisk, M. Krunk, I. Sildos, A. Junolainen, M. Danilson, A. Mere, V. Mikli, Applied Surface Science 261 (2012) 735– 741

[59] Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov, Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, John Wiley & Sons Ltd (2006).

[60] D. Peredins, L. J. Gauckler, Journal of Electroceramics. 14 (2005) 103-111.

[61] A. Ikitoshi and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 666-670

[62] Craig A. Grimes, Gopal K. Mor, TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications. *Springer* (2009).

[63] J. M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**(2005) 2100- 2108.

[64] Z. Su, W. Zhou, *Adv. Mater.* **20** (2008) 3663-3669.

[65] T. P. Feist, and P. K. Davies, *J. Solid State Chem.* **101**(1992) 275-282.

[66] Jingfei Chen, Jia Lin, Xianfeng Chen, *Journal of Nanomaterials.* **2010** (2010) .

[67] Beranek, R., H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki, 2005, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243114.

[68] Rani, S., S. C. Roy, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, S. Kim, S. Yoriya, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, 2010, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2780.

[69] Connolly, J. R., 2007, Introduction to x-ray powder diffraction, *UNIVERSITY OF NEW MEXICO*, Mexico.

[70] Chen, X., S. S. Mao, 2007, *Chem. Rev.* **107**, 2891.

[71] Application of ultrasonic wave to clean the surface of the TiO nanotubes

Abstract

In this thesis, morphology, structural and sensing properties of titanium dioxide nanostructures prepared by different methods such as chemical oxidation, Chemical vapor deposition(CVD) and spray Pyrolysis were studied. Titanium foil substrate have been for CVD and chemical oxidation methods but for the 3rd method p-type Si (100) has been used.

Several samples with chemical oxidation method using ethylene glycol electrolyte solution with ammonium fluoride (as acid) at a concentration of 10% water electrolyte solution were prepared. For these samples the voltage of 60V were choosen and samples were anneled at 500°C. FESEM image reveals the formation of titanium dioxide nanotube. XRD spectra show grows of anatase phase with preferential growth along the (101) shows. Gas response properties of nanotubes for acetone vapor, ethanol, water and ammonia was studied at different temperatures and concentrations, According to the results, working temperature were 200°C, 300°C, 300°C and 250°C, respectively.

Nanoplate TiO_2 were synthesized using chemichal vapor deposition. The source temperature was choose around 850°C to get the best samples. FESEM images show the formation of titanium dioxide nano plate. XRD spectra indicate the formation of tetragonal Rutile phase with the preferred direction (110). Acetone vapor sensing properties of the samples were analyzed at the working temperature of 250°C.

Also titanium dioxide nanoparticles prepared by spray pyrolysis. XRD patterns indicate the formation of anatase crystalline phase with a preferential direction (101). Gas response of samples toward acetone vapor was studied at the working temperature of 300°C.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

**Synthesis of Metal Oxide Nanostructures for Humidity and
Hydrogen Sensing Applications**

By:

Ali Akbarzadeh

Supervisors:

Dr. Hamid Haratizadeh

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

February 2013