نقش فرآیند خشک‌سازی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسیدآلاییده با کروم در کنترل تخلخل نانوذرات

مهناز سقاء، مرتضی عاصمی، مجید قناعت‌شعار، سعیده ملکی

آزمایشگاه نانومغناطیس و نیمرساناهای مغناطیسی، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

گروه پژوهشی سلول‌های خورشیدی، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات TiO_2 با ناخالصی کروم به روش شیمیایی سل- ژل تهیه شدند. در آزمایشات از دو نمونه نانوذره استفاده شده که در فرآیند تولید، ژل یکی از نانوپودرها به مدت ٦ ساعت و دیگری به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شده است. آزمایش BET نشان می‌دهد میزان تخلخل از ٪۳۰.۹۸ برای نمونه ٦ ساعت خشک‌سازی شده به ٪ ۳۷.۹٦ برای نمونه ۱۸ ساعت خشک‌سازی شده، افزایش یافته است. تخلخل در نانوذرات به این دلیل ایجاد می‌شود که در طی فرآیند خشک-سازی باقیمانده مواد آلی از ماده خارج شده و در ساختارِ ماده تخلخل به جا می‌گذارد. افزایش مساحت سطح نمونه CT18 (نانوذرات تیتانیوم اکسیدآلاییده باکروم با مدت خشک‌سازی ۱۸ ساعت) باعث بهبود جذب رنگ این نانوذرات نسبت به نمونه CT6 می‌شود.

The role of the drying process of the Cr-doped TiO_2 nanoparticles in management of porosity of nanoparticles

Mahnaz Saqqa, MortezaAsemi, Majid Ghanaatshoar, SaeedehMaleki

Laser and Plasma Research Institute, ShahidBeheshti University, G.C., Evin, 1983969411, Tehran, Iran

Solar Cells Research Group, ShahidBeheshti University, G.C., Evin, 1983969411, Tehran, Iran

Abstract

In this research, Cr-doped TiO_2 nanoparticles were prepared by sol- gel method. Two types of nanoparticles were used in the experiments.In the production process, one of the nanopowders gel was dried for 6 hours at 80ºC and the other one was dried for 18 hours. BET analysis showed that the porosity has increased from 30.98% for the sample CT6 to 37.96% for the sample CT18.during the drying process, the organic residues are removed from the nanoparticles and leave a pore structure.The increased surface area of the CT18 can be helpful to improve the dyeloading in comparison with CT6 nanoparticles.

PACS No. 78.67.-n

مقدمه

نانومتخلخل‌های بر پایه‌ی تیتانیوم با ساختار بلوری، سطح مؤثر بالا و میزان تخلخل تنظیم‌پذیر به واسطه‌ی کاربرد فراوانشان در فوتوکاتالیست‌ها، سلول‌های خورشیدی و حسگرها، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. فوتوکاتالیست‌ها می‌توانند در تصفیه آب، هوا و یا پساب‌های شیمیایی مورداستفاده قرار گیرند. همچنین قابلیت آشکارسازی امواج ماورای‌بنفش توسط حسگرهای ساخته شده با استفاده از نانو ذرات این نانوذرات و استفاده از آن‌ها در سلول‌های خورشیدی و ذخیره انرژی از جمله کاربردهای این نانوذرات است[۱]. به دلیل کاربردهای عملی فراوانی که این دسته از مواد دارند، ساخت آن‌ها با شکل و بافت دلخواه بسیار مورد توجه قرار گرفته و سعی بر آن است که بلورینگی، تخلخل و آرایش آن‌ها به روش‌های مختلف تحت کنترل بیشتری قرار بگیرد [۲]. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای بالابردن بازده سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ انجام شده است [۳]. برای داشتن یک سلول خورشیدی حساس شده به رنگ با بازده بالا، نانوبلورهای تیتانیوم دی‌اکسیدِ سازنده لایه متخلخلِ الکترود، برای جذب بیشتر رنگ باید دارای سطح مؤثر بیشتری باشد تا به وسیله آن چگالی جریان و بازده سلول افزایش یابد. از سوی دیگر هندسه ماده متخلخل به الکترولیت اجازه می‌دهد که در سراسر الکترود حضور یابد و این به دلیل مساحت ویژه‌ی بالای ماده متخلخل است [۷-٤].

در این پژوهش به ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات تیتانیوم دی-اکسیدآلاییده با کروم به روش شیمیایی سل- ژل می‌پردازیم، مدت زمان خشک‌سازی ژل ٦ و ۱۸ ساعت انتخاب شده و تأثیر آن بر تخلخل تحقیق شده است. این دو عدد به این علت انتخاب شده که فاصله به اندازه کافی زیاد باشد که بتوان نتایج منطقی از آزمایشات دریافت کرد.برای مشخصه‌یابی خواص ساختاری نانوذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای تشخیص میزان تخلخل از آزمایشBET و بارگذاری رنگ استفاده خواهیم کرد.

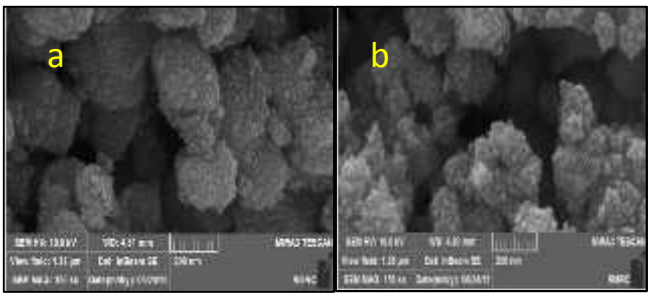
روش انجام آزمایش

در این پژوهش از روش سل- ژل برای تهیه نانوذرات استفاده شده است. به منظور ساخت نانوذرات نیترات کروم ۹ آبه$[Cr(NO_3)_3.9H_2O]$ با درصد مولی موردنظر را در ٦۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه در دمای اتاق حل کردیم. استیک اسید جهت تنظیم pH به محلول وارد شد. در ظرفی دیگر ۰.۰۵ مول TTIP در ٤۰ میلی‌لیتر اتانول با هم زدن بر روی همزن مغناطیسی حل کردیم. سپس این محلول را به صورت قطره قطره و در بازده زمانی ۱ ساعت به محلول اولیه تحت همزدن شدید اضافه کردیم. ژل TiO_2 آماده شده در مدت ٦ و ۱۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد. مواد جامد بدست آمده آسیاب و در نهایت جهت بدست آوردن فاز بلوری مناسب در دمای ٤۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت در کوره هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

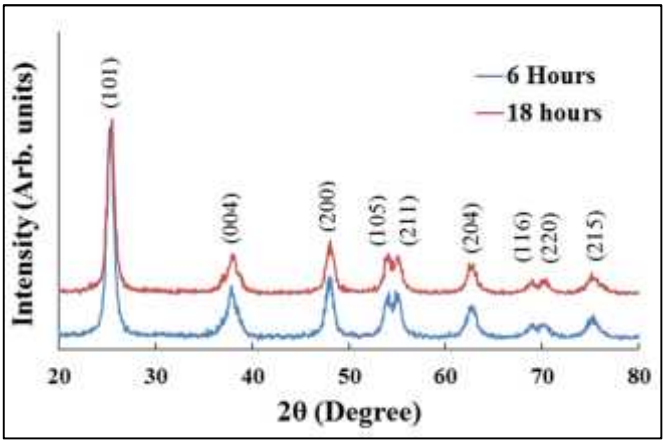
بحث و نتایج

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی گرفته شده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسیدآلاییده با کروم در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این تصاویر اطلاعات کیفی در مورد میزان تخلخل و اندازه میانگین ذرات در اختیار ما قرار می‌دهند. در این تصاویر شکل نانوذرات، متوسط اندازه آن‌ها و میزان تخلخل به طور کیفی قابل ملاحظه است. متوسط اندازه ذرات در مقیاس ۲۰۰ نانومتر به ترتیب برای نمونه ٦ ساعت، ۱۰ نانومتر و برای نمونه ۱۸ ساعت ۲۰ نانومتر تخمین زده شده است. در شکل ۲ طیف پراش اشعه ایکس گرفته شده از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید آلاییده با کروم پس از بازپخت برای دو نمونه ٦ و ۱۸ ساعت نشان داده شده است. نتایج الگوی پراش اشعه X حاکی از آن است که هر دو نمونه دارای فاز خالص آناتاز است و هیچ قله‌ای مربوط به فازهای بروکایت و روتایل مشاهده نمی‌شود.

با استفاده از آزمایش BET می‌توان درصد تخلخل و مساحت سطح ویژه نانوذرات را به‌دست آورد. سیستم BET (مخفف بنیانگذاران این روش Emmett, Brunauer و Teller) بر اساس سنجش



شکل۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات Cr-doped TiO_2 با مدت زمان خشک‌سازی a) ٦ساعت و b) ۱۸ ساعت



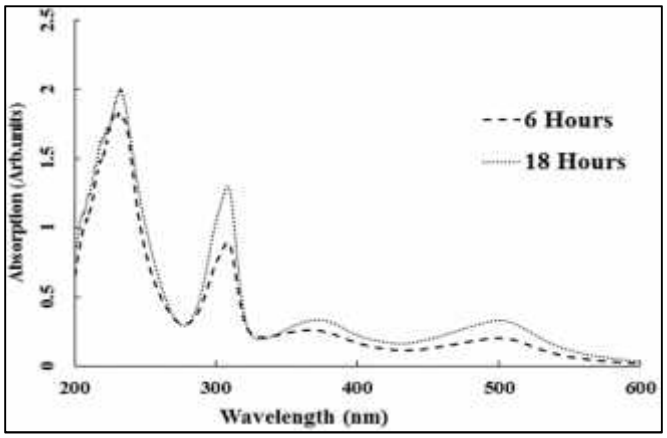
شکل۲: طیف پراش اشعه X گرفته شده از نانوذرات Cr-doped TiO_2 با مدت زمان خشک‌سازی ٦ و ۱۸ ساعت

حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع کار می‌کند. نمودار BET که نمودار جذب و واجذب همدما نیز نامیده می‌شود یک نمودار خطی است که میزان سطح موثر ماده از آن استخراج می‌شود. اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش بر پایه جذب سطحی ماده جذب شونده می‌باشد. برای این کار باید یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح ماده متخلخل بوجود آید. با تعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و بنابراین بر اساس میزان ماده جذب شده، می‌توان مساحت کل نمونه و میزان تخلخل را اندازه‌گیری نمود [۸].

با توجه به نتایج جدول ۱، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مدت زمان خشک‌سازی درصد تخلخل افزایش یافته است. تخلخل در

جدول۱: نتایج حاصل از آزمایش BET

زمان خشک‌سازی	مساحت سطح مؤثر (m^2/g)	حجم تخلخل مؤثر(cm^3/g)	قطر میانگین تخلخل (nm)	تخلخل ٪
٦ ساعت	٦٦.٠	٠.١١٥٤	٦.٩١	٣٠.٩٨
١٨ ساعت	٧٩.١	٠.١٥٧٣	٧.٨٣	٣٧.٩٦



شکل۳: طیف جذبی UV-Visرنگ واجذب شده از نانوذرات

نانوذرات به این دلیل ایجاد می‌شود که در طی فرآیند خشک‌سازی باقیمانده مواد آلی از ماده خارج شده و در ساختارِ ماده تخلخل به جا می‌گذارد، حال هرچه فرآیند خشک‌سازی مدت زمان بیشتری طول بکشد، تخلخل بیشتری در ماده به جا می‌ماند [۹].

با اندازه‌گیری میزان رنگ جذب شده با استفاده از طیف UV-Vis، با توجه به شکل ۳ می‌توان نتیجه گرفت میزان رنگ جذب شده توسط نانوذراتی که مدت زمان خشک‌سازی‌شان ۱۸ ساعت بوده است، میزان رنگ بیشتری به خود جذب کرده‌اند. روند اندازه‌گیری به این ترتیب است که خمیر بازپخت شده را به مدت معین در رنگ قرار داده و سپس رنگ اضافی به وسیله اتانول شسته می‌شود. برای اندازه‌گیری میزان رنگ جذب شده، لایه TiO_2:Cr را در محلول ۰.۱ مولار سدیم هیدروکسید قرار داده و اجازه می‌دهیم رنگ به طور کامل در محلول حل شود.

به منظور تعیین میزان رنگ جذب شده توسط لایه متخلخل، در ناحیه ۳۲۰ تا ٦۰۰ نانومتر طیف UV-Vis می‌گیریم [۱۰]. قله‌ای که

در طول موج ۳۷۰ و۵۰۰ نانومتر ظاهر می‌شود به وجود رنگ در محلول مربوط می‌شود قابل ذکر است این نتیجه‌گیری با نتایجی که از آزمایش BET گرفته شده همخوانی دارد. با توجه به نتایج آزمایشBET نانوذرات ۱۸ ساعت خشک شده دارای تخلخل بیشتر هستند، در نتیجه میزان رنگ بیشتری هم جذب خواهند کرد [۱۱].

نتیجه‌گیری

در این مقاله به ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات TiO_2 آلاییده با کروم پرداخته شد. متوسط اندازه نانوذرات ساخته شده با مدت زمان خشک‌سازی ٦ ساعت حدود ۱۰ نانومتر و برای ۱۸ ساعت حدود ۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. با افزایش مدت زمان خشک سازی از ٦ ساعت به ۱۸ ساعت، مواد آلی بیشتری از ژل خارج شده و درصد تخلخل بالاتری در ماده باقی مانده است. جذب رنگ بیشتر برای نمونه ۱۸ ساعت نیز گواهی این مدعاست. تولید تخلخل بالا در نانوذرات برای کاربردهای مختلف مفید خواهد بود.

مراجع

[1] P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, “Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks”,*Nature* , **396** (1998), 152-155.

[2] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, “Anatase TiO2 single crystals with a large percentage of reactive facets”, *Nature*, (2008), **453**, 638-641.

[3] B. O’Regan, M. Gra ¨tzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized“, *Nature*, **353** (1991), 737-740.

[4] Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E.; Gratzel, M. Sol, “Charge carrier separation and charge transport in nanocrystalline junctions”, *EnergyMater. Sol. Cells*, **32** (1994),245-257.

[5] Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Gratzel, M.; Klug, D.; Durrant, “Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films”, *J. R.* J.*Phys. Chem.* **100** (1996) 20056–20062.

[6] Oskam, G.; Bergeron, B. V.; Meyer, G. J.; Searson, P. C.”Pseudohalogens for dye-sensitized TiO2 photoelectrochemical cells",*J. Phys. Chem. B,***105** (2001), 6867-6863.

[7] Nelson, J.; Haque, S. A.; Klug, D. R.; Durrant, “Trap-limited recombination in dye-sensitized nanocrystalline metal oxide electrodes”, *J. R. Phys. Rev. B*, **6320** (2001), 5321-5326.

[8] http://edu.nano.ir

[9] N. Job, A. Thery, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, “Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials”, J.N. Rouzaud, F. Beguin, *J.P. Pirard, Carbon*, **43** (2005) 2481-2494.

[10] M. Hočevar, U. OparaKrašovec, M. Berginc, G. Dražič, N. Hauptman, M. Topič,” Development of TiO2 pastes modified with Pechini sol–gel method for high efficiency dye-sensitized solar cell”, J. Sol-Gel Sci. Technol. **48 (2008) 156-162.**

[11] J Qian, P Liu, Y Xiao, Y Jiang, Y Cao, X Ai, H Yang, “TiO2-coated multilayered SnO2 hollow microspheres for dye-sensitized solar cells”, *Advanced Materials***21** (2009) 3663–3667.