



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



## بررسی اثر pH بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات $\text{TiO}_2$ به منظور بکارگیری در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

مرتضی عاصمی، سعیده ملکی و مجید قناعت‌شعار

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

چکیده - در این مقاله نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به روش سل-ژل تهیه می‌شوند. در این راستا، اثر pH محلول اولیه بر خواص ساختاری و اپتیکی و همچنین اندازه ذرات مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهند که  $\text{pH} < 3$  ساختار آناز را بدست می‌دهد که در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای مورد توجه است. همچنین،  $\text{pH} = 2$  کوچکترین اندازه‌ی ذرات را نتیجه می‌دهد که جهت بکارگیری در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای مناسب‌تر خواهد بود. گاف انرژی نانوذرات تهیه شده با  $\text{pH} = 2$  در حدود  $3.95 \text{ eV}$  است.

کلید واژه- نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، سل-ژل، pH، گاف انرژی.

## Influence of the pH on structural and optical properties of $\text{TiO}_2$ nanoparticles: applicable in dye sensitized solar cells

Morteza Asemi, Saeedeh Maleki and Majid Ghanaatshoar

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, G.C., Evin, 1983963113, Tehran, Iran

Abstract- In this paper,  $\text{TiO}_2$  nanoparticles are prepared by sol gel method and the effect of initial solution pH on the structural and optical properties as well as particle size is investigated. Results show that  $\text{pH} < 3$  leads to anatase structure which is highly desirable in dye sensitized solar cells. In addition, for  $\text{pH} = 2$  we get the smallest particle size that is more suitable for dye solar cell applications. The obtained optical band gap energy for these nanoparticles is about  $3.95 \text{ eV}$ .

Keyword-  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, sol gel, pH, band gap.

## ۱- مقدمه

دی اکسید تیتانیوم از نیم‌رساناهای اکسیدی شفاف با گاف انرژی پهن است که به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی و پایداری شیمیایی بالا، سمی نبودن و هزینه‌ی نسبتاً پایین ساخت برای بکارگیری در فوتوکاتالیت‌ها، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی و دستگاه‌های الکترونیک نوری، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [۲،۱].  $\text{TiO}_2$  دارای سه ساختار بلوری آناتاز (هگزگونال)، روتایل (هگزگونال) و بروکیت (اورتورومبیک) است. فاز آناتاز به آسانی و تحت عملیات حرارتی به فاز روتایل پایدار تبدیل می‌شود [۳].  $\text{TiO}_2$  در حالت حجمی دارای گاف انرژی ۳ (فاز روتایل) و  $3/2 \text{ eV}$  (فاز آناتاز) است [۴] و با کوچکتر شدن اندازه ذرات آن، گاف اپتیکی این ماده به دلیل وجود اثرات اندازه کوانتومی بزرگتر هم می‌شود. خواص فیزیکی و شیمیایی  $\text{TiO}_2$  به روش‌های ساخت وابسته است. روش‌های مختلفی برای ساخت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  مطرح شده است که روش سل-ژل به دلیل خلوص بالا، یکنواختی خوب نانوساختارها، سنتز در دمای پایین و شرایط قابل کنترل واکنش مورد توجه است [۵]. اندازه نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در روش سل-ژل را می‌توان با پارامترهای مختلفی نظیر غلظت پیش ماده و pH کنترل کرد [۶]. کنترل اندازه ذرات در ساخت سلول خورشیدی حساس شده به رنگ، از اهمیت بالایی برخوردار است که با فراهم آوردن شرایط مناسب نظیر افزایش سطح مقطع مؤثر برای جذب مولکول‌های رنگ، بازدهی سلول را افزایش می‌دهد. در این مقاله از روش شیمیایی سل-ژل برای تولید نانوذرات  $\text{TiO}_2$  استفاده می‌کنیم. بدست آوردن ساختار آناتاز با اندازه ذرات کوچک‌تر برای بکارگیری در سلول خورشیدی حساس شده به رنگ، از اهداف این کار است. برای رسیدن به اهداف مذکور برای کاربرد مطرح شده، اثر pH در محلول را مورد بررسی قرار می‌دهیم تا بتوانیم به شرایط بهینه دست پیدا کنیم.

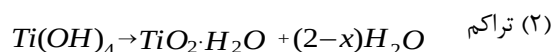
## ۲- روش ساخت

ترکیبات تیتانیوم تتراایزوپروپوکسید (TTIP)، اسید استیک و آب مقطر برای تهیه‌ی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  استفاده شد. از هیدروکسید پتاسیم (KOH) برای کنترل pH محلول ساخته شده استفاده کردیم. ترکیبات فوق با نسبت مولی مناسب در همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت هم زده

شد تا محلول یکنواختی بدست بیاید. بعد از ۲۴ ساعت نگهداری در دمای اتاق، محلول بدست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار گرفت تا ژل سفید رنگی تشکیل شود. ژل بدست آمده در دمای  $100^\circ\text{C}$  خشک و سپس به داخل آسیاب منتقل گردید. ذرات خرد شده در داخل کوره هوا تحت فرآیند عملیات حرارتی در دمای  $500^\circ\text{C}$  قرار گرفتند تا ساختار مورد نظر بدست آید. ساختار و اندازه ذرات سنتز شده به ترتیب با طیف پراش اشعه‌ی X (XRD) و تحلیل اندازه‌ی ذرات<sup>۱</sup> (PSA) و خواص اپتیکی این نانوذرات با طیف سنج UV-VIS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

## ۳- بحث و نتایج

آماده سازی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به طور مؤثر از طریق هیدرولیز و تراکم آلکوکسیدهای تیتانیوم در محیط آبی انجام می‌شود. در حضور مولکول‌های آب، فرآیند هیدرولیز و پس از آن بسپارش اتفاق می‌افتد. در زیر واکنش‌های درگیر در فرآیند سل-ژل به اختصار آورده شده‌اند:



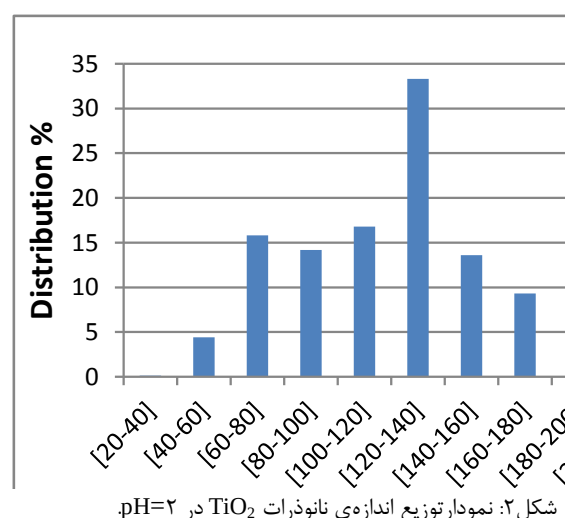
که R متیل، ایزوپروپیل و یا n-بوتیل است [۷]. چون کاتیون‌های ۴ ظرفیتی بیش از حد اسیدی هستند هسته-زایی هیدروکسید  $\text{Ti(OH)}_4$  پایدار، نمی‌تواند اتفاق بیفتد. مولکول‌های آب شکل گرفته طبق واکنش (۲) همیشه بار مثبت جزئی را دارند. بنابراین اولاسیون<sup>۲</sup> و اگزولاسیون<sup>۳</sup> می‌توانند به طور همزمان در طول هسته‌زایی و رشد ادامه داشته باشند که منجر به تشکیل اکسید آمورف  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  می‌شوند [۸]. شماره‌ی n مولکول‌های آب وابسته به شرایط آزمایش است. بسته به شرایط آزمایش، رسوب  $\text{TiO}_2$  منجر به فازهای آناتاز و روتایل می‌شود. مرحله‌ی دی‌اگزولاسیون<sup>۴</sup> قبل از اولاسیون می‌تواند با تنظیم pH و غلظت آب کنترل شود. این کنترل منجر به

<sup>1</sup> Particle Size Analysis

<sup>2</sup> Olation

<sup>3</sup> Oxolation

<sup>4</sup> Deoxilation



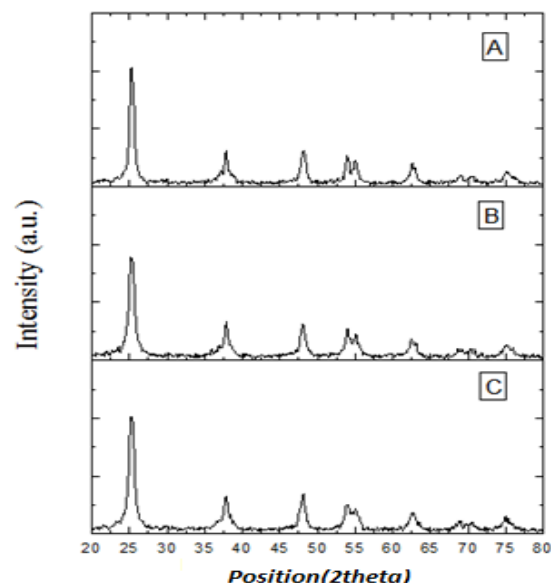
شکل ۲: نمودار توزیع اندازه‌ی نانوذرات TiO<sub>2</sub> در pH=۲. در حالی که اندازه نانوذرات تهیه شده در pH ۱ و ۳ در محدوده ۵۳۳-۱۵۰ نانومتر توزیع شده است (از آوردن نمودار توزیع ذرات این دو مقدار بدلیل بزرگ بودن اندازه ذراتشان در این مقاله اجتناب و تنها به ذکر اندازه‌شان، اکتفا کرده‌ایم). برای بررسی میزان جذب و تعیین گاف انرژی نانوذرات TiO<sub>2</sub> تکلیس شده از دستگاه UV-VIS استفاده شده است. طیف جذبی نانوذرات TiO<sub>2</sub> سنتز شده در pH ۱، ۲ و ۳ به ترتیب در شکل ۳ رسم شده‌اند. شکل ۳ به وضوح نشان می‌دهد که نانوذرات TiO<sub>2</sub> در طول موج ۲۸۲ نانومتر بیشترین جذب را دارند و pH=۲ نسبت به ۱ و ۳ از بیشترین جذب در این طول موج برخوردار است. گاف انرژی اپتیکی، می‌تواند با استفاده از رابطه‌ی تاک محاسبه شود که بصورت [۹]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (۴)$$

است که در آن،  $\alpha$  ضریب جذب، B ثابت جذب،  $h\nu$  انرژی

جدول ۱: اندازه‌ی بلورکها و ساختار بلوری نانوذرات TiO<sub>2</sub> تکلیس شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

| نمونه | FWHM (rad) | (hkl) | D (nm) |
|-------|------------|-------|--------|
| PH=1  | 0.413      | (101) | 16.1   |
|       | 0.295      | (004) | 19.8   |
|       | 0.472      | (200) | 19.6   |
| PH=2  | 0.720      | (101) | 12.1   |
|       | 0.432      | (004) | 13.6   |
|       | 0.720      | (200) | 15.1   |
| PH=3  | 0.590      | (101) | 3.2    |
|       | 0.600      | (400) | 4.6    |
|       | 0.470      | (200) | 8.5    |



شکل ۱: الگوی XRD برای نانوذرات TiO<sub>2</sub> سنتز شده در pH مختلف: (A) pH=۱، (B) pH=۲، (C) pH=۳.

رسوب فاز آناتاز نانوذرات TiO<sub>2</sub> در طول آزمایش می‌شود [۸].

اثر pH بر اندازه بلورکهای نانوذرات TiO<sub>2</sub>، بعد از عملیات حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌های پودری TiO<sub>2</sub> تکلیس شده در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، در محدوده‌ی ۸۰-۲۰ درجه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ می‌بینیم در زوایای ۲۵/۴، ۳۷/۸، ۴۸ و ۵۳/۹ درجه قله‌هایی در الگوی پراش گزارش شده است که با افزایش pH، پهنای قله‌ها افزایش و در نتیجه اندازه بلورکها کاهش می‌یابد.

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد در صورتی که pH محلول بالاتر از ۳ باشد، نانوذرات بی‌شکل و زمانی که pH زیر ۳ باشد فاز آناتاز تشکیل می‌شود. موارد مذکور به طور خلاصه در جدول (۱) نشان داده شده‌اند. اندازه‌ی بلورکها با استفاده از معادله‌ی دبای-شرر تعیین می‌شود [۸]:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (۳)$$

که در آن D اندازه بلورک برحسب nm،  $\lambda$  طول موج تابش بر حسب nm،  $\theta$  زاویه‌ی براگ بر حسب درجه،  $\beta$  پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان و k برابر با ۰/۸۹ است. نتایج این محاسبات در جدول ۱ آمده است. بر اساس این نتایج با افزایش pH، اندازه‌ی بلورکها افزایش می‌یابد.

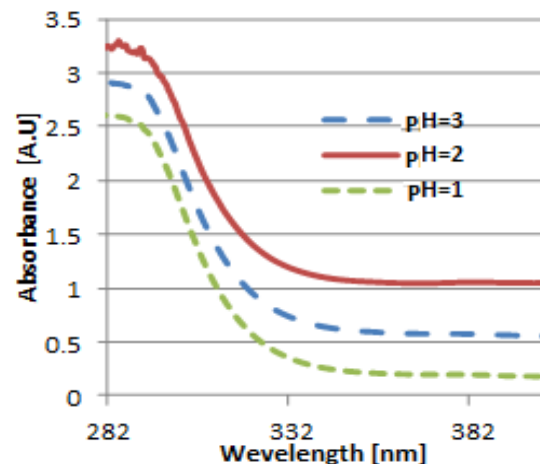
در شکل ۲، توزیع اندازه‌ی نانوذرات TiO<sub>2</sub> رسم شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، نانوذرات TiO<sub>2</sub> در

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با هیدرولیز تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید تهیه شدند. اثر pH محلول اولیه بر خواص ساختاری و اپتیکی و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که  $\text{pH} < 3$  ساختار آناز را بدست می دهد و  $\text{pH}$  بزرگتر از ۳ فاز آمورف را تشکیل داد. ذرات سنتز شده در  $\text{pH}=2$ ، کوچکترین اندازهی ذرات و بزرگترین گاف انرژی در حدود  $3.95 \text{ eV}$  را نتیجه دادند.

#### مراجع

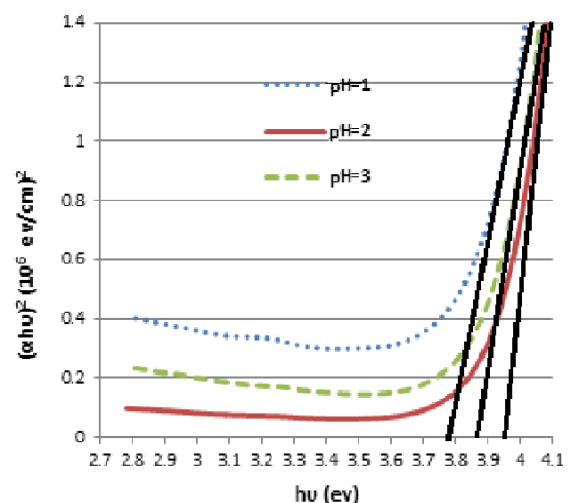
- [1] Zhang Y., Wan J., and Ke Y., J. Hazardous Materials 177 (2010) 750-754.
- [2] Mejia M.I., Marin J.M., Restrepo G., Rios L.A., Pulgarin C. and Kiwi J., Applied Catalysis B: Environmental 94 (2010) 166-172.
- [3] Ibrahim S.A., Streekatan S., Effect of pH on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles via sol gel method, ICXRI June 9-10, 2010.
- [4] Biswas P., Sahu M., Single-step processing of copper-doped titaniananomaterials in a flame aerosol reactor. Nanoscale Res. Lett., 6 (2011) 1-14.
- [5] Kim Y.T., Park Y.S., Myung H. and Chae H.K., Colloid. Surf. A: Phys. Eng. Asp., 313-314 (2008) 260-263.
- [6] Vorkapic D., and Matsoukas T., Am J. Cerm. Soc., 81 (1998) 2815-2820.
- [7] Livage J., Henry M., and Sanchez C., Solid State Chem., 18 (1998) 259-341.
- [8] Lim C.S., Ryub J.H., Kim D., Cho S.Y., and Oh W.C., Journal of Ceramic Processing Research, 11 (2010) 736-141.
- [9] Souri D., Salehizadeh S.A., J. Mater. Sci., 44 (2009) 5800-5805.



شکل ۳: طیف جذبی نانوذرات  $\text{TiO}_2$ .

فوتون های فرودی،  $E_g$  گاف اپتیکی و  $n$  برای گذار مستقیم،  $0.5$  و برای گذار غیر مستقیم  $2$  است. ضریب جذب  $\alpha$  از طیف جذبی بدست می آید.

نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $(h\nu)$  برای نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در  $\text{pH}=1, 2, 3$  در شکل ۴ رسم شده است. مماس بر بخش خطی این نمودارها مقدار گاف انرژی اپتیکی نمونه ها را بدست می دهد. همان گونه که دیده می شود نانوذرات ساخته شده در  $\text{pH}=1$  گاف انرژی برابر  $3.79 \text{ eV}$ ، در  $\text{pH}=2$  گاف انرژی  $3.95 \text{ eV}$  و در  $\text{pH}=3$  گاف انرژی  $3.87 \text{ eV}$  دارند و  $\text{pH}=2$  گاف بزرگتری را نسبت به دو حالت دیگر دارد که با نتایج اندازه گیری اندازه ی ذرات در توافق است. با کوچک تر شدن اندازه ذرات، گاف انرژی افزایش می یابد که به دلیل اثرات اندازه کوانتومی است.



شکل ۴: نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون  $(h\nu)$  برای نانوذرات  $\text{TiO}_2$ .