

## نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم دوفازی به‌منظور استفاده در کاربردهای فتوالکتروشیمیایی

شروین دانشور اصل\* و سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد  
دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۹/۲۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۲/۰۲)

چکیده- پوشش نانومیله‌های روتایل به‌روش هیدروترمال سنتز و سپس نانوبرگ‌های آناتاز روی آنها به‌شیوه محلولی رشد داده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه نازک متشکل از نانومیله‌ها نشان دادند که این لایه یکنواخت و عاری از ترک بوده و نانومیله‌ها دارای قطر متوسط ۹۰ نانومتر و ارتفاع ۲ میکرومتر هستند و به‌واسطه پیش‌جوانه‌گذاری دی‌اکسید تیتانیم روی زیرلایه که زبری سطحی آن را کم کرده است، دارای چگالی مطلوب و جهت‌گیری عمودی نسبت به زیرلایه هستند. تصویر لایه نازک نهایی نشان داد که نانوبرگ‌ها به‌صورت یکنواخت روی نانومیله‌ها رشد کرده‌اند و مساحت سطح ویژه و زبری آنها را به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داده‌اند. آنالیز عنصری، امکان دوپ شدن یون‌های کلر و فلئور در لایه نازک دی‌اکسید تیتانیم را نشان داد. طیف‌های رامان و پراش پرتوی ایکس لایه‌های نازک، ساختار دوفازی پوشش را تأیید کردند. آزمون پراش‌سنجی پرتوی ایکس، رشد بلوری ناهمسانگرد نانومیله‌ها (عمود بر سطح زیرلایه) را نیز تأیید کرد. طیف‌سنجی‌های بازتاب و عبور پخش‌ی نور نشان دادند که مقدار انرژی فاصله نواری برای لایه‌های نازک متشکل از نانومیله‌ها و نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب  $2/78$  و  $2/82$  الکترون‌ولت است و میزان به دام‌اندازی نور در پوشش نهایی بیشتر است. نانوساختار سنتز شده به‌دلایل دارا بودن مشخصه‌های برجسته‌ای از جمله جدایش و انتقال بهبود یافته حامل‌های بار (به‌علت وجود ساختار دوفازی)، مساحت سطح ویژه و میزان به دام‌اندازی نور زیاد (به‌علت وجود نانوبرگ‌ها) و انرژی فاصله نواری کم (به‌علت دوپ شدن یون‌های غیر فلزی در ساختار) یک ماده مناسب برای جایگزینی با نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم متداول مورد استفاده در کاربردهای فتوالکتروشیمیایی است.

واژه‌های کلیدی: دی‌اکسید تیتانیم دوفازی، روتایل / آناتاز، نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده، هیدروترمال / شیمی محلولی، عملکرد فتوالکتروشیمیایی.

## Two-Phase Rutile/Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoleafed Nanorod Arrays for Photoelectrochemical Applications

S. Daneshvar e Asl\* and S. K. Sadrnezhaad

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

**Abstract:** Rutile-phase titanium dioxide nanorod arrays were prepared by the hydrothermal method. Then, anatase-phase nanoleaves were successfully synthesized on the nanorod arrays via mild aqueous chemistry. Nanorod arrays scanning electron microscopy revealed that the thin film is uniform and crack free and the average diameter and height of the nanorods are 90 nm and 2  $\mu$ m, respectively. Furthermore, nanorods are vertical to the substrate surface and have desired coverage density due

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sh\_daneshvarasl@yahoo.com

to the predeposition of TiO<sub>2</sub> seed layer which led to decrease the surface roughness of the substrate. Nanoleafed nanorods scanning electron microscopy indicated that the nanoleaves were grown uniformly on the entire surface of nanorods and the specific surface area and roughness factor of those are significantly improved. Energy dispersive spectrums suggested that F- and Cl- ions are partially doped into TiO<sub>2</sub> crystals. Raman and X-ray spectra confirmed the formation of anatase-phase nanoleaves on the rutile-phase nanorods. X-ray diffraction also indicated that the nanorod arrays are highly oriented with respect to the substrate surface. The diffused reflectance/transmittance data revealed the incident light was more efficiently harvested by the nanoleafed nanorod thin film and the values of energy gap are 2.78 and 2.82 eV for rutile TiO<sub>2</sub> nanorod and rutile+anatase TiO<sub>2</sub> nanoleafed nanorod thin films, respectively. Synthesized nanostructure, having improved charge separation and transfer (due to the presence of the surface anatase/rutile junctions), high specific surface area and light harvesting (due to the presence of the nanoleaves) and low band gap energy (due to the nonmetallic elements doping), is viable alternative to traditional single crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods for highly efficient photoelectrochemical applications.

**Keywords:** Two-phase TiO<sub>2</sub>, Rutile/Anatase, Nanoleafed nanorod arrays, Hydrothermal/Mild aqueous chemistry, Photoelectrochemical performance.

## فهرست علائم

A*	ثابت غیر وابسته به انرژی فوتون	m	ثابت (بدون واحد)
d	ضخامت پوشش (سانتی متر)	T	میزان عبور نور (درصد)
E <sub>g</sub>	انرژی فاصله نواری (الکترون ولت)	α	ضریب جذب نور (بر سانتی متر)
h	ثابت پلانک (۱۰ <sup>-۱۵</sup> × ۴/۱۳۵ الکترون ولت ثانیه)	υ	فرکانس (بر ثانیه)

## ۱- مقدمه

سال‌های اخیر، نانو ساختارهای جدید از دی‌اکسید تیتانیم به‌روش‌های گوناگون سنتز و مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. نانورقه‌ها [۲۲]، نانودیواره [۲۳]، نانومیله [۲۴] و نانوکره [۲۴]، نانولوله [۲۵-۲۶]، نانوذره [۲۷] و نانودرخت [۲۸] های دی‌اکسید تیتانیم مثال‌هایی از این نانو ساختارها هستند.

در این پژوهش، لایه نازک متشکل از نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم دارای اتصالات سطحی روتایل / آاناتاز در فصل مشترک نانومیله‌ها و نانوبرگ‌ها، با موفقیت سنتز و مشخصه‌ها و خواص ساختاری و نوری آن ارزیابی و بحث شده است. این پژوهش، یک ماده مناسب را برای جایگزینی با نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم متداول مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی، حسگرها و فتوکاتالیست‌ها معرفی می‌کند.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد مصرفی

زیرلایه اکسید قلع دوپ شده با فلئور<sup>۸</sup> (FTO) از شرکت

دی‌اکسید تیتانیم به دلیل دارا بودن برتری‌هایی از جمله موقعیت مناسب لبه‌های باند نواری، جذب مطلوب نور، فعالیت فتوکاتالیستی زیاد، پتانسیل اکسایش-کاهش بالا، مقاومت به خوردگی نوری، پایداری شیمیایی / حرارتی، زیست سازگار بودن و قیمت کم توجه زیادی را در ساخت دستگاه‌های نوین به‌خود جلب کرده است [۵-۱]. دی‌اکسید تیتانیم مشخصه‌های مورد نیاز جهت به‌کارگیری در سلول‌های خورشیدی، حسگرهای مولکولی، حسگرهای گاز، فتوکاتالیست‌ها، کاتالیست‌ها و باتری‌های لیتیومی را ارائه می‌دهد [۶-۱۷].

مورفولوژی دی‌اکسید تیتانیم به‌طور مستقیم روی مساحت سطح ویژه، صفحه‌های بلوری سطحی، مشخصه‌های جذب مولکولی، تحرک الکترون و غیره اثر می‌گذارد [۱۸-۲۱]. این پارامترها، عوامل تأثیرگذار روی بازدهی تبدیل فتوانرژی، حساسیت حسگرها و شدت لومینسانس دستگاه‌های نوری و مواد فتوکاتالیست هستند. بنابراین، ارتقای میکرو/نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیم برای کاربردهای متنوع، ضروری است. در

دای سل، هگزالفلو-روتینانات و اسید بوریک از شرکت سیگما آلدریج و سایر مواد اولیه از شرکت مرک خریداری شدند.

## ۲-۲- روش سنتز

برای دستیابی به آرایه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم دارای چگالی و جهت‌گیری عمودی مطلوب ابتدا یک لایه جوانه دی‌اکسید تیتانیم روی زیرلایه ایجاد شد [۲۹]. بدین منظور، زیرلایه FTO با ابعاد ۲/۵×۵ سانتی‌متر در حمام اولتراسونیک در محلولی حاوی آب دی‌یونیزه، استون و ۲- پروپانول به نسبت حجمی ۱:۱:۱ به مدت یک ساعت شسته و سپس با آب دی‌یونیزه شسته و در معرض دمش گاز نیتروژن خشک شد. سپس، این زیرلایه در محلول آبی تیتانیم تتراکلرید با غلظت ۰/۱۵ مولار داخل آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور<sup>۹</sup> و سپس با آب دی‌یونیزه شسته (چندین بار تا کلر محتوی کاملاً خارج شود) و در انتها در کوره با دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه (نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و سرمایش هم‌زمان با سرد شدن طبیعی کوره) آنیل شد.

برای رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم از روش هیدروترمال استفاده شد [۳۰]. بدین منظور، محلول حاوی ۳۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه، ۵ میلی‌لیتر محلول آبی اشباع سدیم کلرید و ۳۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک (۳۸-۳۶ درصد وزنی) در شرایط محیطی به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده و سپس ۰/۸ میلی‌لیتر تیتانیم بوتوکسید به آن اضافه و دوباره به مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. زیرلایه FTO جوانه‌دار شده با یک زاویه نسبت به دیواره به‌طوری که سمت رسانای آن رو به پایین باشد، در اتوکلاو قرار داده و محلول نیز درون اتوکلاو ریخته شد. سنتز هیدروترمال در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت در آون انجام گرفت. سپس، اتوکلاو به‌طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد. در انتها، زیرلایه خارج، چندین بار با آب

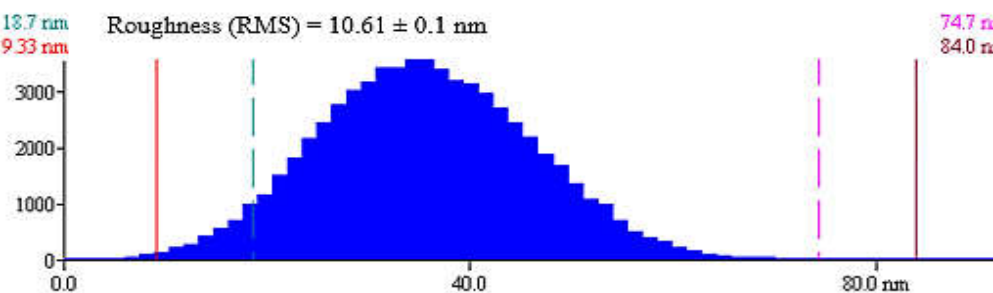
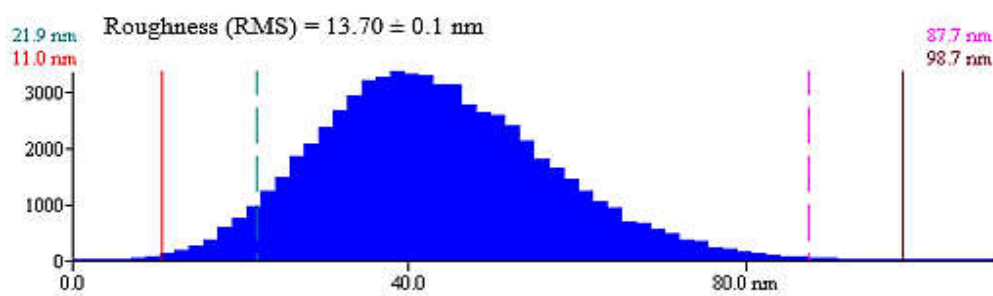
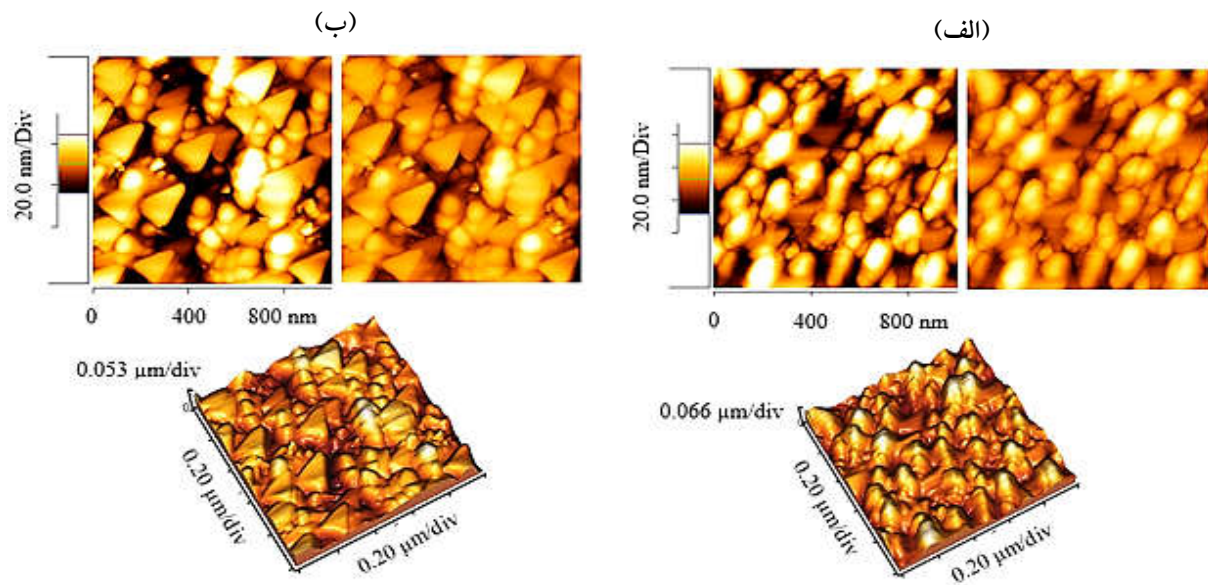
دی‌یونیزه شسته و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر محیط خشک شد.

برای ایجاد ساختار نانوبرگی روی نانومیله‌ها از روش محلولی استفاده شد [۳۱]. بدین منظور، زیرلایه متشکل از نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم با زاویه ۱۵ درجه نسبت به راستای قائم به‌طوری که سمت رسانای آن رو به بالا باشد، در محلول آبی حاوی آمونیوم هگزالفلو-روتینانات (۰/۱۵ مولار) و اسید بوریک (۰/۷۵ مولار) به مدت ۴۰ ساعت در دمای اتاق قرار داده و سپس با آب دی‌یونیزه شسته و در معرض دمش هوا خشک شد.

برای مطالعه مورفولوژی سطحی زیرلایه FTO با و بدون لایه جوانه از میکروسکوپ پروبی روبشی ساخت شرکت VEECO در حالت ضربه‌ای و به‌منظور مطالعه مورفولوژی و ابعاد نانوساختارها و بررسی سطح پوشش‌ها و آنالیز عنصری آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد. برای تعیین ساختار بلوری پوشش‌ها طیف‌سنج رامان (Nicolet) Almaga دارای لیزر Nd:YLF با طول موج ۵۳۲ نانومتر و توان تابشی ۱۰ میلی‌ولت و همچنین پراش‌سنج پرتوی ایکس X'Pert PRO MPD ساخت شرکت PANalytical با تابش  $Cu\ K\alpha$  (۱/۵۴۰۶۰ آنگستروم  $\lambda$ )، ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر به کار برده شدند. به‌منظور بررسی خواص نوری پوشش‌ها در محدوده نور مرئی-فرابنفش و محاسبه انرژی فاصله نواری آنها از طیف‌سنج نوری Avantes مدل Avaspec-2048-TEC با AvaLamp DH-S Setup استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی پروبی روبشی و هیستوگرام‌های آنالیز زبری سطح زیرلایه FTO بدون و با لایه جوانه دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، لایه جوانه به‌طور یکنواخت روی سطح FTO

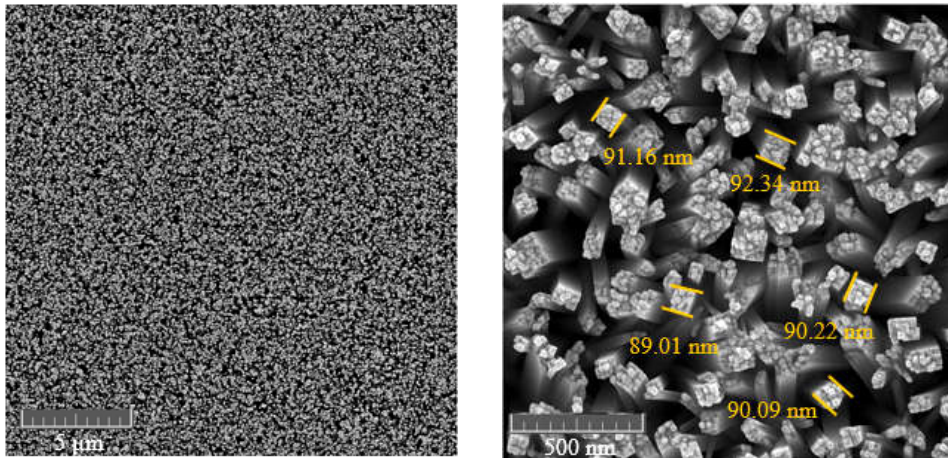


شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی پروبی روبشی زیرلایه FTO: (الف) بدون و (ب) با لایه جوانه دی اکسید تیتانیم و هیستوگرام‌های آنالیز زبری سطح آن (ج) بدون و (د) با لایه جوانه

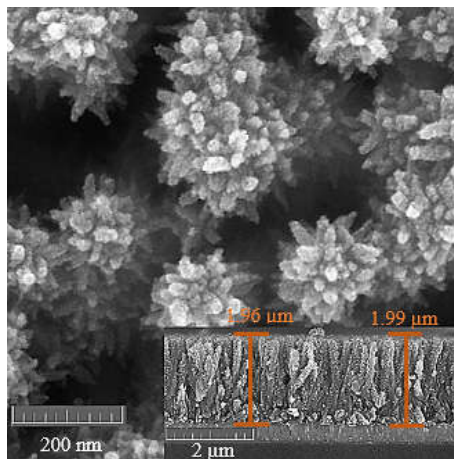
چگالی آنها نیز زیاد باشد [۲۹ و ۳۰].

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی پوشش متشکل از نانومیله‌های دی اکسید تیتانیم را در بزرگنمایی‌های گوناگون نشان می‌دهد. تصاویر در

رسوب کرده و منجر به تغییر قابل ملاحظه مورفولوژی سطح آن شده به طوری که اندازه دانه‌ها زیاد و زبری سطح کم شده است. این ویژگی‌های FTO جوانهدار شده باعث می‌شود تا در مرحله بعد نانومیله‌ها به صورت عمود بر سطح زیرلایه رشد کنند و



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی پوشش متشکل از نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم در دو بزرگنمایی مختلف

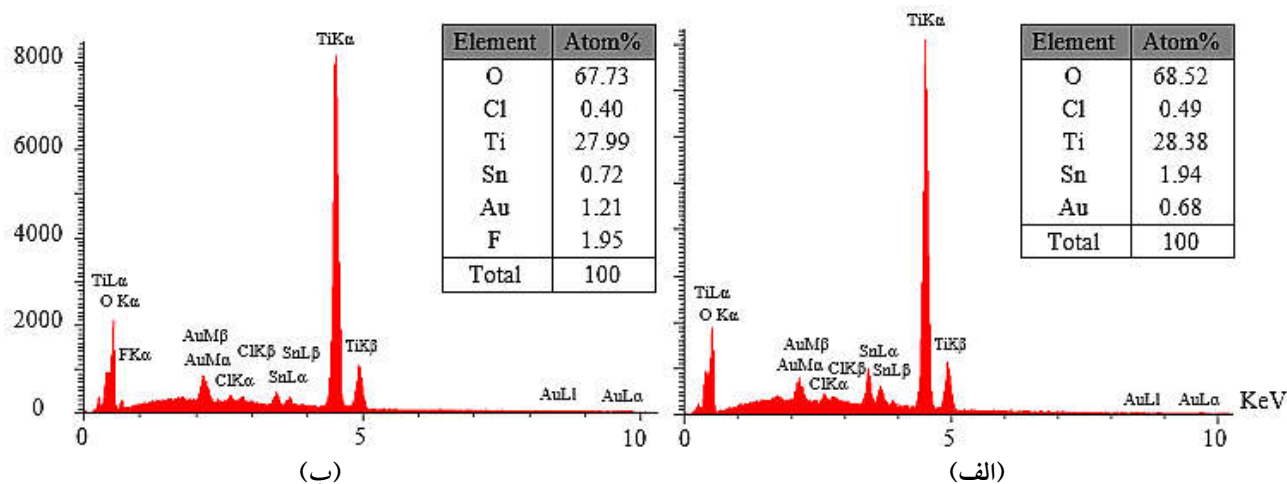


شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح و سطح مقطع پوشش متشکل از نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم

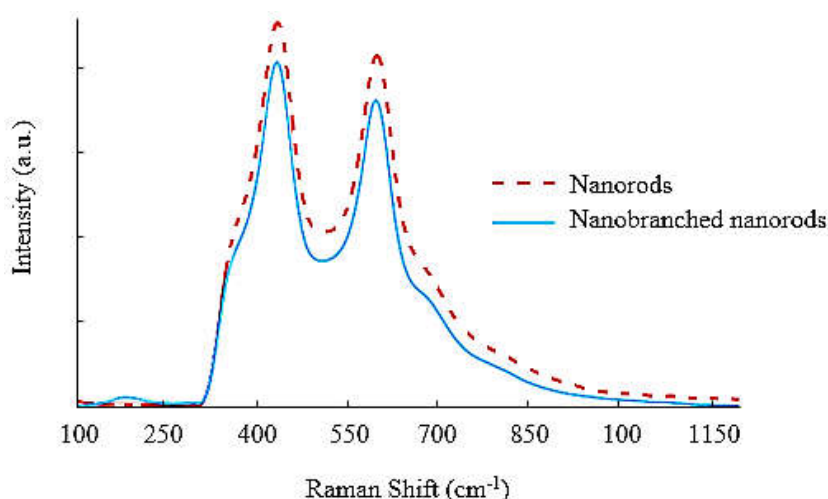
پله‌ها و بزرگنمایی‌های گوناگون نشان می‌دهند که پوشش

تمام سطح FTO را به صورت یکنواخت پوشانده است و عاری از ترک است. جهت رشد نانومیله‌ها عمودی، قطر متوسط آنها ۹۰ نانومتر و چگالی تقریبی  $5 \times 10^9$  نانومیله بر سانتی‌متر مربع است. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود، نانومیله‌ها چهارکنجی<sup>۱۳</sup> شکل با سطح بالایی مربع (شیوه مورد انتظار رشد برای ساختار بلوری تتراگونال) هستند. سطوح بالایی نانومیله‌ها دارای لبه‌هایی پله‌ای است در حالی که سطوح جانبی آنها صاف هستند. در واقع، مکانیزم رشد به این صورت است که واحدهای رشد (مانند  $[\text{Ti}(\text{OH})_4\text{Cl}_2(\text{OH})_2]^{3-}$ ) به این

پله‌ها افزوده و رشد ادامه پیدا می‌کند. شکل (۳) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش متشکل از نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم و سطح مقطع آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، نانوبرگ‌ها به‌طور یکنواخت روی سطوح نانومیله‌ها رشد کرده‌اند. بدین ترتیب، مساحت سطح ویژه و زبری نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم به‌طور قابل ملاحظه‌ای ارتقا پیدا کرده است. این مزیتی مهم در راستای بهبود فعالیت فتوالکتروشیمیایی دی‌اکسید تیتانیم است [۲۹] تصویر مقطع عرضی پوشش نشان می‌دهد که نانومیله‌ها



شکل ۴- طیف‌های پراش انرژی و ترکیب عنصری پوشش‌های متشکل از: الف) نانومیله‌ها و ب) نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم



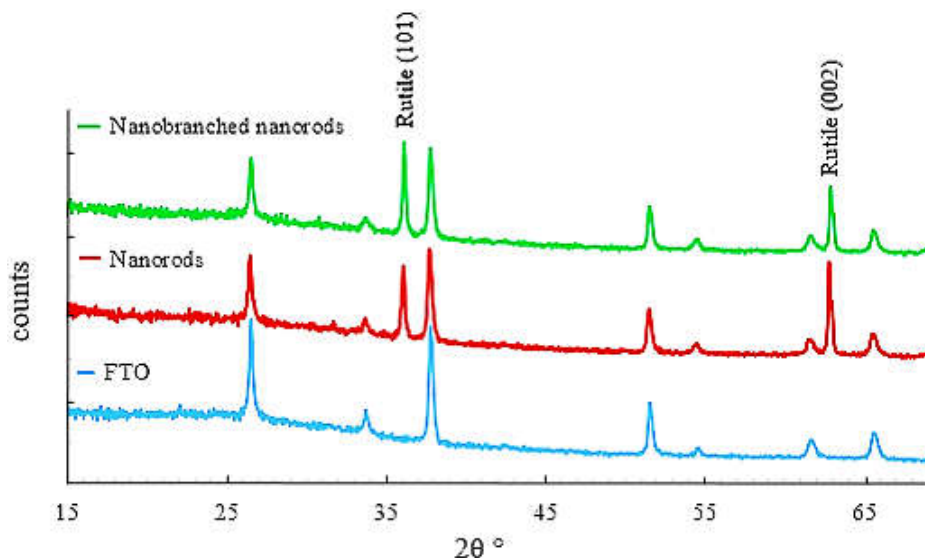
شکل ۵- طیف‌های رامان پوشش‌های متشکل از نانومیله‌ها و نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم

در مراحل سنتز از پیش‌ماده‌هایی نظیر  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NaCl}$  و  $[\text{NH}_4]_2\text{TiF}_6$  وارد ساختار (دوپ) شده‌اند. عنصر  $\text{Au}$  در مرحله پوشش‌دهی نمونه‌ها جهت آماده‌سازی برای تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی روی پوشش‌ها نشسته است.

شکل (۵) طیف‌های رامان پوشش‌های متشکل از نانومیله‌ها و نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم دو پیک را در ۴۴۲ و ۶۰۹ بر سانتی‌متر که پیک‌های مشخصه فاز روتایل هستند، نشان می‌دهند. در مورد نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم علاوه بر این دو پیک، یک پیک در ۱۶۱ بر سانتی‌متر که مشخصه فاز آنازاست،

بعد از نانوبرگ‌دار شدن همچنان جهت‌گیری عمودی خود نسبت به زیرلایه را حفظ کرده‌اند و پوشش دارای ضخامتی حدود دو میکرومتر است.

شکل (۴) طیف‌های پراش انرژی و ترکیب عنصری پوشش‌های متشکل از نانومیله‌ها و نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نسبت اتمی  $\text{Ti}$  به  $\text{O}$  در پوشش‌های دی‌اکسید تیتانیم تقریباً یک به دو است. مقدار مازاد  $\text{O}$  به وجود این عنصر در ترکیب زیرلایه  $\text{FTO}$  بر می‌گردد. حضور عناصر  $\text{Sn}$  و  $\text{F}$  در طیف نیز به دلیل وجود این عناصر در  $\text{FTO}$  است. عناصر  $\text{Cl}$  و  $\text{F}$  احتمالاً



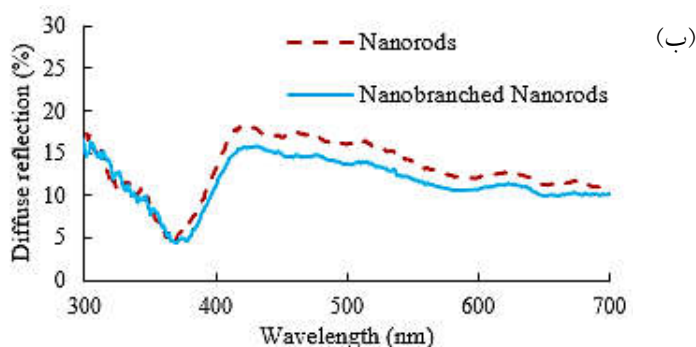
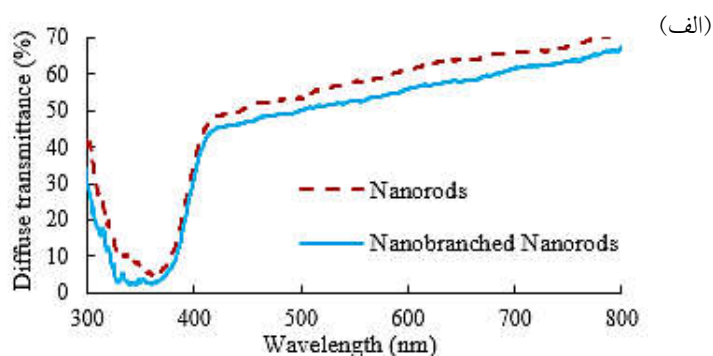
شکل ۶- طیف‌های پراش‌سنجی پرتوی ایکس زیرلایه FTO و پوشش‌های متشکل از نانومیل‌ها و نانومیل‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم

[۳۶]،  $0.4687/a=b$  نانومتر) و دی‌اکسید تیتانیم (روتایل دارای ساختار تتراگونال، [۳۷]،  $0.4594/a=b$  نانومتر) روی صفحه (۰۰۱) فقط دو درصد است. بنابراین، پیش رسوب‌دهی لایه جوانه دی‌اکسید تیتانیم روی زیرلایه، جوانه‌زنی اپیتکسی و جهت رشد نانومیل‌ها را بهبود داده است. دلیل ظاهر نشدن پیک‌های فاز آناتاز در پوشش متشکل از نانومیل‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم مقدار ناچیز نانوبرگ‌ها در مقایسه با نانومیل‌ها است.

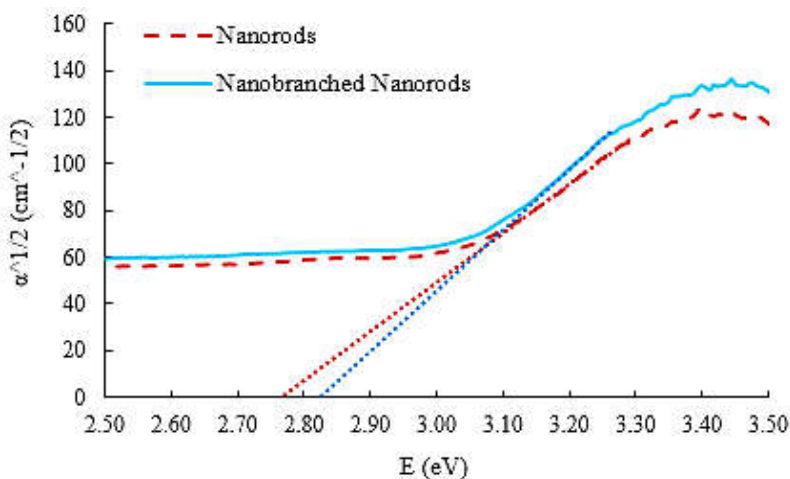
شکل (۷) طیف‌های بازتاب و عبور پخشی پوشش‌های متشکل از نانومیل‌ها و نانومیل‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در منحنی‌ها مشخص است، پوشش متشکل از نانومیل‌های نانوبرگ‌دار به‌علت مورفولوژی خاص خود، بازتاب و عبور پخشی کمتری در محدوده نور مرئی ( $420-750$  نانومتر) از خود نشان می‌دهد. این نتیجه بیانگر آن است که پراکندگی<sup>۱۴</sup> نور تابشی و بنابراین مسیر حرکت آن در پوشش بیشتر است. در نتیجه، میزان به دام‌اندازی<sup>۱۵</sup> نور و بنابراین بازدهی فتوالکتروشیمیایی این پوشش بیشتر خواهد بود [۳۸]. افت ناگهانی نمودارها در طول موج‌های کمتر از  $420$  نانومتر به دلیل جذب نور متناسب با فاصله نواری دی‌اکسید تیتانیم است.

مشاهده می‌شود. این نتایج، تشکیل نانوبرگ‌های آناتاز روی نانومیل‌های روتایل را نشان می‌دهند. با توجه به اینکه لبه باند هدایت آناتاز بالاتر از روتایل است، جفت الکترون حفره‌های تولید شده در اثر تابش نور در نانوبرگ‌ها می‌توانند از طریق انتقال الکترون به نانومیل‌های روتایل از هم جدا شوند [۳۳]. با جدایش حامل‌های بار و افزایش طول عمر آنها فعالیت فتوالکتروشیمیایی دی‌اکسید تیتانیم بهبود پیدا می‌کند [۳۳-۳۵].

شکل (۶) طیف‌های پراش‌سنجی پرتوی ایکس زیرلایه FTO و پوشش‌های متشکل از نانومیل‌ها و نانومیل‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. این آزمون نشان می‌دهد که لایه رسوب داده شده روی FTO، دی‌اکسید تیتانیم است. پیک‌های پراش ظاهر شده مربوط به فاز روتایل با ساختار بلوری تتراگونال هستند. در مقایسه با الگوی تفرق نمونه پودری این ماده، پیک پراش (۰۰۲) به‌طور قابل ملاحظه‌ای ارتقا یافته است و تعدادی از پیک‌های پراش حذف شده‌اند که این نشان‌دهنده این است که نانومیل‌های سنتز شده نسبت به زیرلایه دارای جهت‌گیری بوده و در جهت [۰۰۱] که عمود بر سطح زیرلایه است، رشد کرده‌اند. عدم تطابق شبکه‌ای بین SnO<sub>2</sub> (دارای ساختار تتراگونال،



شکل ۷- طیف‌های: الف) بازتاب و ب) عبور پخش پوشش‌های متشکل از نانومیل‌ها و نانومیل‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم



شکل ۸- محاسبه انرژی فاصله نواری پوشش‌های متشکل از نانومیل‌ها و نانومیل‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (1)$$

بالای آستانه جذب، وابستگی ضریب جذب به انرژی نور تابشی به صورت رابطه (۲) است:

$$\alpha \cong A^* (h\nu - E_g)^m \quad (2)$$

انرژی فاصله نواری پوشش‌ها توسط روش عبور نوری تعیین

شد [۳۹-۴۳]:

ضریب جذب در نزدیکی لبه جذب توسط رابطه (۱) تعیین

می‌شود:



#### ۴- نتیجه گیری

نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم دوفازی دارای مورفولوژی و مشخصه‌های منحصر به فرد با موفقیت به‌روشن هیدروترمال و به‌دنبال آن روش محلولی سنتز شدند. وجود اتصالات سطحی روتایل-آناز در محل تماس نانومیله‌ها و نانوبرگ‌ها، مساحت سطح ویژه بالا، دوپ شدن یون‌های کلر و فلئور در ساختار دی‌اکسید تیتانیم عوامل کلیدی در جهت افزایش فعالیت فتوالکتروشیمیایی دی‌اکسید تیتانیم هستند. حساس‌سازی این نانوساختار با ذرات فلزی یا نقاط کوانتومی می‌تواند فعالیت فتوالکتروشیمیایی آن را به میزان بیشتری ارتقا دهد. این پژوهش، یک ماده مناسب را برای جایگزینی با نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم متداول مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی، حسگرها و فتوکاتالیست‌ها معرفی می‌کند.

#### قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و صندوق حمایت از پژوهشگران کشور بابت حمایت‌هایشان از فعالیت‌های پژوهشی قدردانی می‌شود.

برای تعیین انرژی فاصله نواری،  $\alpha^{1/2}$  ( $m=2$ ) برای انتقال مجاز غیرمستقیم [۳۳] در محور قائم بر حسب انرژی فوتون ( $h\nu$ ) در محور افقی رسم می‌شود. سپس، خطی مماس بر منحنی در نقطه عطف آن (لبه جذب) رسم می‌شود. محل تلاقی این مماس با محور افقی تقریبی از انرژی فاصله نواری است.

شکل (۸) محاسبه انرژی فاصله نواری پوشش‌های متشکل از نانومیله‌ها و نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. همان‌طور در تصویر دیده می‌شود، مقدار انرژی فاصله نواری برای پوشش متشکل از نانومیله‌ها و نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب  $2/78$  و  $2/82$  الکترون‌ولت است. دوپ شدن یون‌های  $F^-$  و  $Cl^-$  در دی‌اکسید تیتانیم (با توجه به نتایج آنالیز عنصری) دلیل کمتر بودن فاصله نواری پوشش‌های سنتز شده نسبت به مقادیر متداول برای دی‌اکسید تیتانیم است. حضور جزئی فاز آناز در کنار فاز روتایل علت افزایش فاصله نواری پوشش متشکل از نانومیله‌های نانوبرگ‌دار شده نسبت به نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیم است.

#### واژه‌نامه

1. nanosheet
2. nanowall
3. nanorod
4. nanosphere
5. nanotube
6. nanoparticle
7. nanotree
8. fluorine doped tin oxide

9. soak
10. scanning probe microscopy
11. tapping mode
12. field emission scanning electron microscopy
13. atomic force microscopy
14. tetragonal
15. scattering
16. harvesting

#### مراجع

1. Fujishima, A., and Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, Vol. 238, pp. 37-38, 1972.
2. O'Regan, B., and Grätzel, M., "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal  $TiO_2$  Films", *Nature*, Vol. 353, pp. 737-740, 1991.
3. Liu, M., Qiu, X., Miyauchi, M. and Hashimoto, K., "Cu (II) Oxide Amorphous Nanoclusters Grafted  $Ti^{3+}$

- Self-Doped  $TiO_2$ : An Efficient Visible Light Photocatalyst", *Chemistry of Materials*, Vol. 23, pp. 5282-5286, 2011.
4. Linsebigler, A. L., Lu, G., and Yates, J. T., "Photocatalysis on  $TiO_2$  Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviews*, Vol. 95, pp. 735-758, 1995.
5. Wu, N. L., Wang, S. Y., and Rusakova, I., "Inhibition of Crystallite Growth in the Sol-Gel

- Synthesis of Nanocrystalline Metal Oxides”, *Science*, Vol. 285, pp. 1375-1377, 1999.
6. Nazeeruddin, M. K., De Angelis, F., Fantacci, S., Selloni, A., Viscardi, G., Liska, P., Ito, S., Takeru, B., and Gratzel, M. G., “Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, pp. 16835-16847, 2005.
  7. Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Humphry-Baker, R., Comte, P., Aranyos, V., Hagfeldt, A., Nazeeruddin, M. K., and Gratzel, M., “Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells”, *Advanced Materials*, Vol. 16, pp. 1806-1811, 2004.
  8. Tokudome, H., Yamada, Y., Sonezaki, S., Ishikawa, H., Bekki, M., Kanehira, K., and Miyauchi, M., “Photoelectrochemical Deoxyribonucleic Acid Sensing on a Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrode”, *Applied Physics Letters*, Vol. 87, pp. 213901-213903, 2005.
  9. Kumazawa, N., Islam, M. R., and Takeuchi, M., “Photoresponse of a Titanium Dioxide Chemical Sensor”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 472, pp. 137-141, 1999.
  10. Ferroni, M., Carotta, M. C., Guidi, V., Martinelli, G., Ronconi, F., Sacerdoti, M., and Traversa, E., “Preparation and Characterization of Nanosized Titania Sensing Film”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 77, pp. 163-166, 2001.
  11. Zhang, Z., Wang, C. C., Zakaria, R., and Ying, J. Y., “Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, pp.10871-10878, 1998.
  12. Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., and Watanabe, T., “Light-Induced Amphiphilic Surfaces”, *Nature*, Vol. 388, pp. 431-432, 1997.
  13. Choi, W., Termin, A., and Hoffmann, M. R., “The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, pp.13669-13679, 1994
  14. Carlson, T. and Griffin, G. L., “Photooxidation of Methanol Using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Surface Oxide Monolayer Catalysts”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 90, pp. 5896-5900, 1986.
  15. Wagemaker, M., Kentgens, A. P. M., and Mulder, F. M., “Equilibrium Lithium Transport Between Nanocrystalline Phases in Intercalated TiO<sub>2</sub> Anatase”, *Nature*, Vol. 418, pp. 397-399, 2002.
  16. Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., and Van Schalkwijk, W., “Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices”, *Nature Materials*, Vol. 4, pp. 366-377, 2005.
  17. Guo, Y. G., Hu, Y. S., and Maier, J., “Synthesis of Hierarchically Mesoporous Anatase Spheres and Their Application in Lithium Batteries”, *Chemical Communications*, Vol. 26, pp. 2783-2785, 2006.
  18. Mishra, P. R., and Srivastava, O. N., “On the Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications of Nanostructured TiO<sub>2</sub>”, *Bulletin of Materials Science*, Vol. 31, pp. 545-550, 2008.
  19. Roy, P., Berger, S., and Schmuki, P., “TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications”, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, pp. 2904-2939, 2011.
  20. Bernardini, C., Cappelletti, G., Dozzi, M. V., and Selli, E., “Photocatalytic Degradation of Organic Molecules in Water: Photoactivity and Reaction Paths in Relation to TiO<sub>2</sub> Particles Features”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 211, pp. 185-192, 2010.
  21. Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D. D., and Puma, G. L., “TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Indoor Air Remediation: Influence of Crystallinity, Crystal Phase, and UV Radiation Intensity on Trichloroethylene Degradation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 94, pp. 211-218, 2010.
  22. Sasaki, T., Ebina, Y., Tanaka, T., Harada, M., Watanabe, M., and Decher, G., “Layer-by-Layer Assembly of Titania Nanosheet/Polycation Composite Films”, *Chemistry of Materials*, Vol. 13, pp. 4661-4667, 2001.
  23. Wu, J. J., and Yu, C. C., “Aligned TiO<sub>2</sub> Nanorods and Nanowalls”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, pp. 3377-3379, 2004.
  24. Benjwal, P., De, B., and Kar, K. K., “1-D and 2-D Morphology of Metal Cation Co-Doped (Zn, Mn) TiO<sub>2</sub> and Investigation of Their Photocatalytic Activity”, *Applied Surface Science*, Vol. 427, pp. 262-272, 2018.
  25. Perathoner, S., Passalacqua, R., Centi, G., Su, D. S., and Weinberg, G., “Photoactive Titania Nanostructured Thin Films: Synthesis and Characteristics of Ordered Helical Nanocoil Array”, *Catalysis Today*, Vol. 122, pp. 3-13, 2007.
  26. Zaki, A. H., El-Shafey, A., Moatmed, S. M., Abdelhay, R. A., Rashdan, E. F., Saleh, R. M., Abd-El Fatah, M., Tawfik, M. M., Esmat, M., and El-dek, S. I., “Morphology Transformation from Titanate Nanotubes to TiO<sub>2</sub> Microspheres”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 75, pp. 10-17, 2018.
  27. Ilie, A. G., Scarisoreanu, M., Dutu, E., Dumitrache, F., Banici, A. M., Fleaca, C. T., Vasile, E., and Mihailescu, I., “Study of Phase Development and Thermal Stability in as Synthesized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Laser Pyrolysis: Ethylene Uptake and Oxygen Enrichment”, *Applied Surface Science*, Vol. 427, pp. 798-806, 2018.
  28. Fang, L., Wang, X., Wang, Z., Gong, Z., Jin, L., Li,

- J., Zhang, M., He, G., Jiang, X., and Sun, Z., "Heterostructured TiO<sub>2</sub> Nanotree Arrays with Silver Quantum Dots Loading for Enhanced Photoelectrochemical Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 730, pp. 110-118, 2018.
29. Wang, J., Zhang, T., Wang, D., Pan, R., Wang, Q., and Xia, H., "Improved Morphology and Photovoltaic Performance in TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays Based Dye Sensitized Solar Cells by Using a Seed Layer", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 551, pp. 82-87, 2013.
30. Liu, B., and Aydil, E. S., "Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, pp. 3985-3990, 2009.
31. Masuda, Y., Ohji, T., and Kato, K., "Multineedle TiO<sub>2</sub> Nanostructures, Self-Assembled Surface Coatings, and Their Novel Properties", *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, pp. 913-922, 2009.
32. Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L., and Jolivet, J. P., "Synthesis of Brookite TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in Strongly Acidic Aqueous Media", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 11, pp. 1116-1121, 2001.
33. Kawahara, T., Konishi, Y., Tada, H., Tohge, N., Nishii, J., and Ito, S., "A Patterned TiO<sub>2</sub> (Anatase)/TiO<sub>2</sub> (Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity", *Angewandte Chemie*, Vol. 114, pp. 2935-2937, 2002.
34. Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P. E., and Levy, F., "Electrical and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Anatase Thin Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, pp. 2042-2047, 1994.
35. Tian, J., Gao, R., Zhang, Q., Zhang, S., Li, Y., Lan, J., Qu, X., and Cao, G., "Enhanced Performance of CdS/CdSe Quantum Dot Cosensitized Solar Cells via Homogeneous Distribution of Quantum Dots in TiO<sub>2</sub> Film", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, pp. 18655-18662, 2012.
36. Abd-Lefdil, M., Diaz, R., Bihri, H., Aouaj, M. A., and Rueda, F., "Preparation and Characterization of Sprayed FTO Thin Films", *The European Physical Journal-Applied Physics*, Vol. 38, pp. 217-219, 2007.
37. Howard, C. J., Sabine, T. M., and Dickson, F. I. O. N. A., "Structural and Thermal Parameters for Rutile and Anatase", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, Vol. 47, pp. 462-468, 1991.
38. Cho, I. S., Chen, Z., Forman, A. J., Kim, D. R., Rao, P. M., Jaramillo, T. F., and Zheng, X., "Branched TiO<sub>2</sub> Nanorods for Photoelectrochemical Hydrogen Production", *Nano Letters*, Vol. 11, pp. 4978-4984, 2011.
39. Meng, L. J., and Dos Santos, M. P., "Investigations of Titanium Oxide Films Deposited by D.C. Reactive Magnetron Sputtering in Different Sputtering Pressures", *Thin Solid Films*, Vol. 226, pp. 22-29, 1993.
40. Aarik, J., Aidla, A., Kiisler, A. A., Uustare, T., and Sammelselg, V., "Effect of Crystal Structure on Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Films Grown by Atomic Layer Deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 305, pp. 270-273, 1997.
41. Mardare, D., Tasca, M., Delibas, M., and Rusu, G. I., "On the Structural Properties and Optical Transmittance of TiO<sub>2</sub> R.F. Sputtered Thin Films", *Applied Surface Science*, Vol. 156, pp. 200-206, 2000.
42. Ting, C. C., Chen, S. Y., and Liu, D. M., "Structural Evolution and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Thermal Oxidation of Sputtered Ti Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, pp. 4628-4633, 2000.
43. Won, D. J., Wang, C. H., Jang, H. K., and Choi, D. J., "Effects of Thermally Induced Anatase-to-Rutile Phase Transition in MOCVD-Grown TiO<sub>2</sub> Films on Structural and Optical Properties", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 73, pp. 595-600, 2001.