



تأثیر شرایط سنتز و بازپخت بر ویژگی ساختاری نانوذرات تیتانیوم اکسید تهیه شده به روش سل ژل

نفیسه معاریان^{۱*} | مصطفی محمدی^۱ | احمد نیرمه^۲

^۱گروه فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

^۲گروه ریاضی، دانشکده علوم، دانشگاه گنبد، گنبد کاووس، گلستان

چکیده: در این مقاله نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با استفاده از روش سل ژل سنتز شدند. تأثیر زمان ماندگاری سل و همچنین اثر دمای کلسیناسیون بر ویژگی فیزیکی و ساختاری نانوذرات تهیه شده با استفاده از روشهای آنالیز حرارتی (TG/DTA)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و تحلیل آماری توزیع اندازه ذرات، بررسی شدند. آزمون حرارتی DTA نمونه ساخته شده سه ناحیه کاهش وزنی از خود نشان می‌دهد. نتایج آزمون XRD نشان داد که فاز نمونه‌ها تا دمای ۷۰۰ درجه آنا تا ز بود، اما در دمای ۸۰۰ درجه تغییر فاز نسبی به روتایل مشاهده شد و نانوذرات مخلوطی از فاز آنا تا ز و روتایل داشتند. نمونه کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه دارای فاز خالص روتایل بود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت، اندازه ذرات بزرگتر شده است. همچنین، زمان ماندگاری تأثیری بر فاز بلوری نمونه‌ها نداشت. طیف FTIR نمونه‌ها نشان‌دهنده تشکیل پیوند Ti-O و O-Ti-O است. قله‌های جذبی مربوط به پیوندهای متقارن و نامتقارن C=O پس از بازپخت از شدت آن کاسته شده و در دماهای بالاتر از بین رفته است. تصویر TEM نشان دهنده کروی بودن نانوذرات با قطر میانگین ۱۳/۲ nm است.

واژگان کلیدی: نانوذره، سل ژل، دی‌اکسید تیتانیوم، ویژگی ساختاری، گذار فاز.

n.memarian@semnan.ac.ir

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای [۷ و ۶] و سلول‌های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی [۸] مورد استفاده قرار می‌گیرد. ویژگی فوتوکاتالیستی این ماده باعث شده است تا از آن به منظور حذف آلاینده‌ها از آب استفاده شود [۹]. همچنین، به دلیل ویژگی آبدوستی در سطوح خود تمیز شونده نیز به کار می‌رود [۱۰]. کلید اصلی ویژگی منحصر به فرد و مناسب این ماده، به گاف انرژی تیتانیا و موقعیت مناسب لبه نوارهای انرژی آن برای بسیاری از واکنش‌های اکسایش و کاهش مربوط می‌شود [۱۱].

این ترکیب دارای سه ساختار بلوری شامل آنا تا ز، روتایل و بروکیت است [۱۲]. تیتانیوم دی‌اکسید یک نیم‌رسانا با گاف نواری پهن است که اندازه گاف انرژی آن در حدود ۳/۲ eV گزارش

۱- مقدمه

تیتانیوم دی‌اکسید (TiO₂) که در خانواده اکسیدهای فلزات واسطه قرار دارد، یک اکسید پایدار، غیر سمی و دارای کاربردهای فراوانی است. به دلیل قابلیت هدایت نوری مناسب، در دسترس بودن هزینه به نسبت مناسب، تیتانیوم دی‌اکسید بیشتر اوقات به عنوان نیم‌رسانا در سیستم‌های متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله کاربردهای آن می‌توان به حسگرهای گازی اشاره کرد. تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان حسگر گازهای CO، H₂، NO_x و O₂ استفاده می‌شود [۱-۵]. همچنین، این ماده به عنوان فوتوآند در

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش، از تیتانیوم کلرید ($TiCl_4$) و اتانول مطلق استفاده شد، که ساخت شرکت مرک بودند. اندازه‌گیری تغییرات فیزیکی به صورت تابعی از دما شامل آنالیز جرم‌سنجی گرمایی TGA و آنالیز حرارتی مقایسه ای DTA به وسیله دستگاه مدل STA 503 تا دمای $800^\circ C$ و در اتمسفر هوا انجام شد. برای تعیین فاز و ساختار بلوری نانومواد سنتز شده آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Bruker, XRD D8-Advance با تابش $Cu K\alpha$ انجام شد و طیف حاصله با استفاده از نرم افزار Xpert مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی پیوندهای موجود در نمونه‌ها از آنالیز FTIR با دستگاه Spectrum 400 (Perkin Elmer) استفاده شد. برای بررسی دقیق اندازه نانوذرات سنتز شده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با دستگاه HITACHI S-4160 ثبت شد و توزیع اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- روش آزمایش

برای یافتن بهترین شرایط آماده سازی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، آزمایشات در دو بخش انجام شد. در مرحله اول تاثیر زمان ماندگاری بررسی شد. ابتدا ۴ میلی لیتر محلول $TiCl_4$ به آرامی و بصورت قطره قطره، به ۴۰ میلی لیتر اتانول در دمای اتاق افزوده شد و محلول به مدت یک ساعت هم‌زده شد. pH نهایی محلول ۱/۵ اندازه گیری شد. پس از آن محلول در محل تاریک در دمای اتاق و برای مدت ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ روز ماندگاری یافت. محلول اولیه بی‌رنگ و شفاف بود، در حالی که پس از ماندگاری رنگ زرد درخشانی پیدا کرد که نشان‌دهنده آبکافت کامل پیش ماده و ورود به مرحله ژلی شدن است. سپس، ژل‌ها در دمای $80^\circ C$ خشک شدند. پودر حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای $300^\circ C$ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

در مرحله دوم، برای بررسی اثر دمای کلسیناسیون، محلول با زمان ماندگی ۶ روز انتخاب شد و پس از خشک سازی در دمای $80^\circ C$ پودر حاصل در دماهای متفاوت $400^\circ C$ ، $500^\circ C$

شده است [۱۳]. روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات TiO_2 به کار رفته است که از بین آنها می‌توان به روش آب‌گرمایی [۱۴ و ۱۵]، میسل معکوس [۱۷ و ۱۶]، مکانوشیمیایی [۱۸] و سل ژل [۱۹] اشاره کرد. روش‌های متفاوت نتایج متفاوتی در پی دارند و تغییر روش سنتز و پیش‌ماده مورد استفاده منجر به ساخت فازهای متفاوت با ریخت‌شناسی‌های متفاوت مانند نانومیله، نانوذره، نانو صفحات و ... می‌شود.

روش سل ژل برای سنتز نانو ساختارهای اکسیدی ساده و مخلوط، با ریخت‌شناسی کنترل شده، در دمای به نسبت پایین به کار می‌رود. این روش امکان تولید مواد پیشرفته مانند تک بلورهای توده‌ای، ذرات و یا نانوذرات را فراهم می‌کند و در مقایسه با روش‌های مرسوم تولید مواد، به عنوان یک روش ساخت تک مرحله‌ای با مصرف انرژی کمتر توصیف شده است. افزون بر روش سنتز، شرایط اولیه و پیش ماده مورد استفاده نیز تاثیر بسیار چشمگیری بر همه ویژگی فیزیکی نانومواد دارند. به عنوان نمونه برای تیتانیوم دی‌اکسید می‌توان از پیش ماده‌های متفاوتی مانند تیتانیوم کلرید، تیتانیوم ایزوپروپوکساید یا n- بوتیل اورتوتیتانات استفاده کرد. کازرونی زاده و همکارانش با استفاده از پیش ماده ایزوپروپوکساید، تاثیر pH و زمان چرخش پیش ماده را بررسی کردند و مشاهده شد که فاز ترکیبی آاناتاز و روتایل تشکیل

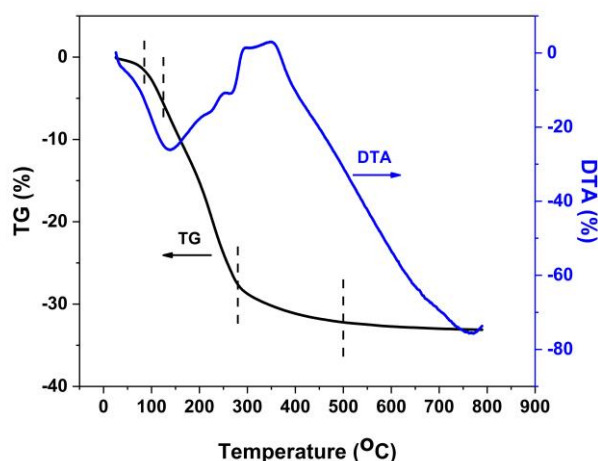
می‌شود [۲۰]. درویشی و همکاران با استفاده از پیش ماده n- بوتیل اورتوتیتانات به فاز آاناتاز دست یافتند و در ادامه با هیبرید کردن تیتانیا و گرافن بهبود ویژگی فوتوکاتالیستی این ترکیب را بررسی کردند [۲۱]. نوع و نسبت مولی حلال‌ها، نوع اسید به کار رفته و pH محیط نیز از دیگر پارامترهای مهمی است که بر ویژگی نانوذرات تاثیرات ویژه‌ای دارند [۲۲-۲۵].

در این مقاله، اثر شرایط ساخت مانند زمان ماندگی محلول و دمای کلسیناسیون بر ویژگی ساختاری، پیوندهای شیمیایی درونی و ریخت‌شناسی نانوذرات تهیه شده با استفاده از پیش ماده تیتانیوم کلرید، مورد بررسی قرار گرفته است. برای تهیه نانوذرات تیتانیوم اکسید از روش سل ژل استفاده شده است و هیچگونه ماده فعال در سطح یا پایدارساز به کار نرفته است. با این روش نانوذراتی با خلوص بالا و توزیع اندازه مناسب تهیه شدند.

۶۰۰ °C، ۷۰۰ °C، ۸۰۰ °C و ۹۰۰ °C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد و آنالیزهای مربوطه بر نانوپودرهای حاصله انجام شد.

۳- نتایج و بحث

از نمونه خشک شده با زمان ماندگاری ۶ روز و بدون هیچگونه عملیات بازپخت، آنالیز حرارتی TG/DTA انجام شد، که نمودارهای مربوط به آن در شکل ۱ مشاهده می‌شود. سه ناحیه در طیف TG وجود دارد. یک کاهش جرم در حدود ۱۰۰ °C به دلیل خروج مولکول های آب از ساختار دیده می‌شود. کاهش وزن از ۱۲۵ °C تا ۲۸۰ °C به اکسایش ترکیبات آلی در پیش ماده نسبت داده می‌شود و ناحیه بین ۲۸۰ °C تا ۵۰۰ °C به دلیل خروج HCl از ترکیب است. پس از آن تغییر وزن (کاهش وزن) چشمگیری در نمونه دیده نمی‌شود. از منحنی DTA می‌توان تحلیل کمی برای کاهش وزن هر ناحیه را انجام داد. در نمودار DTA یک قله گرماگیر در دمای ۱۳۷ °C روئیت می‌شود که نشان از شکسته شدن مولکول های آب و خروج گروه‌های -OH از نمونه است. قله گرمای پهن موجود در دمای حدود ۳۵۰ °C مربوط به خروج گازهای CO، CO₂ و سایر فرآورده‌های جانبی واکنش و شکل گیری فاز تیتانیم دی اکسید است [۲۶].



شکل ۱: آنالیز حرارتی TG/DTA از نمونه خشک شده در دمای ۸۰ درجه بدون کلسیناسیون.

ساختار بلوری پودرها با استفاده از نقش پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲ نتایج حاصل برای نمونه‌های تهیه شده با زمان‌های ماندگاری متفاوت را نشان

می‌دهد. زمان ماندگاری از یک روز (برای نمونه ID) تا ۷ روز (نمونه 7D) بررسی شد. تحلیل نقش پراش نمونه‌ها با نرم افزار XPert انجام شد. نتایج نشان داد که همه نمونه‌ها دارای ساختار بلوری آناتاز منطبق با شماره کارت ۱۷۶۴-۰۷۳-۰۱ هستند [۲۷]. همچنین، مشخص شد که افزایش زمان ماندگی محلول تأثیری بر روی فاز بلوری تشکیل شده ندارد. با توجه به نقش پراش XRD می‌توان اندازه بلورک‌ها (D) را توسط رابطه دبای شرر از معادله ۱ محاسبه کرد. همچنین کرنش شبکه (ϵ) و چگالی نقص (δ) با استفاده از روابط ۲ و ۳ برای نمونه‌های متفاوت به دست می‌آید [۲۸].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

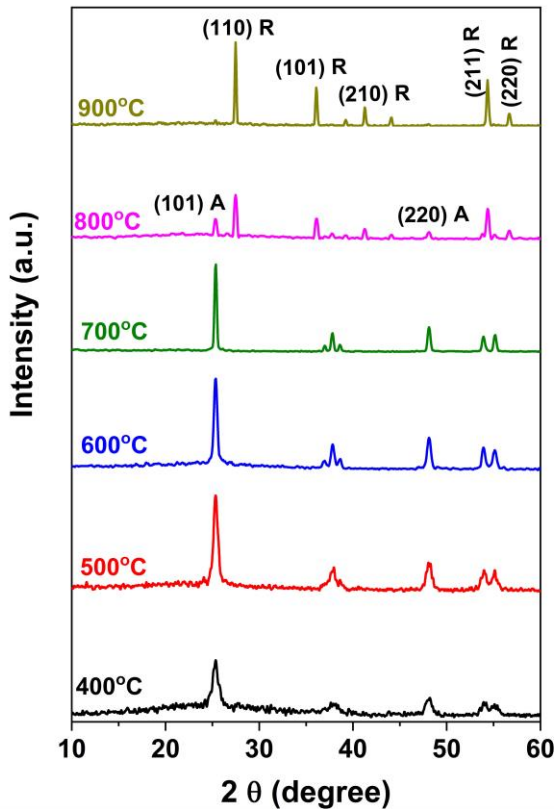
$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

در روابط بالا k یک مقدار ثابت است که ۰/۹ در نظر گرفته شده است، λ طول موج پرتو ایکس تابشی β ، ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) پهنای قله در نیمه بیشینه ارتفاع (FWHM) و θ زاویه براگ مربوط به قله ناشی از پراش است.

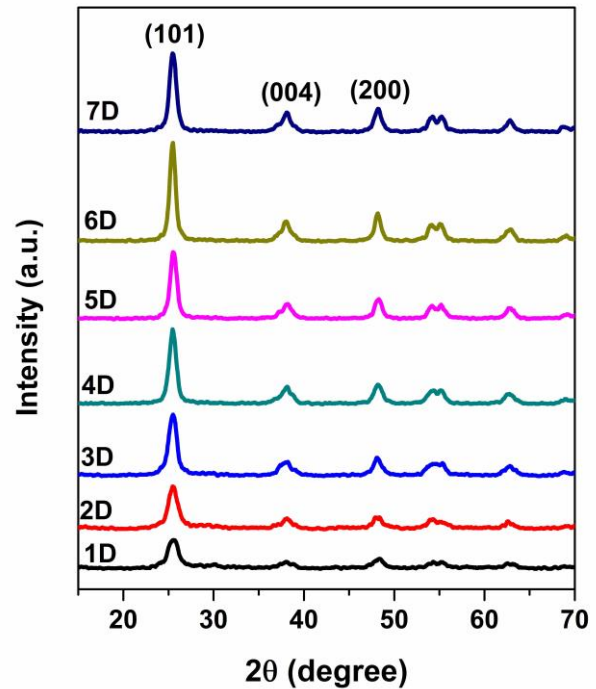
نتایج بدست آمده از روش دبای شرر برای راستای (۱۰۱) در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود با افزایش زمان ماندگی محلول، ساختار بلوری بهبود یافته و بزرگترین اندازه دانه و بهترین بلورینگی برای ۶ روز ماندگی محلول با اندازه بلورک ۱۱/۸ nm بدست آمده است. کرنش و چگالی نقص‌ها در شبکه بلوری نیز کاهش یافته است. افزایش بیشتر زمان ماندگی محلول تأثیر بیشتری در پیشبرد واکنش و ایجاد ترکیبات واسطه ندارد. به دلیل ساختار بلوری بهتر و اندازه بلورک بزرگتر، نمونه 6D برای ادامه کار انتخاب شد.

مشاهده می‌شود، مرتبه بزرگی نتایج با هم همخوانی دارد. همچنین، با استفاده از روش ویلیامسون هال نیز بزرگترین اندازه متوسط بلورک برای نمونه 6D بدست آمد.



شکل ۳: نقش پراش پرتو ایکس نانوذرات TiO_2 کلسینه شده در دماهای متفاوت.

شکل ۳ تاثیر دمای کلسیناسیون بر روی نقش پراش پرتو X نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ابتدا با افزایش دما تا $800^\circ C$ افزایش بلورینگی در نمونه‌ها دیده می‌شود. اندازه دانه و سایر پارامترهای ساختاری در جدول ۲ آورده شده است. اندازه بلورک‌ها با افزایش دما، بزرگتر شده که در اثر تجمع و کلوخه شدن نانوذرات و همچنین، بازبلورینگی ساختار بلوری است. در دمای $800^\circ C$ یک گذار فاز نسبی مشاهده می‌شود و نمونه دارای ترکیبی از فاز آناتاز و روتایل است. شدت قله‌های مربوط به فاز آناتاز به صورت کامل محسوس کاهش یافته و قله‌های مربوط به فاز روتایل ظاهر شده اند. زوایای تشکیل شده، با فاز روتایل تیتانیم دی‌اکسید با شماره کارت ۱۲۷۶-۰۰-۰۲۱-۰۰ تطابق دارد [۳۰]. اندازه بلورک محاسبه شده از رابطه دبای شرر برای این نمونه به تقریب با اندازه بلورک نمونه $700^\circ C$ برابر است، اما کاهش شدید شدت قله (۱۰۱) نشان می‌دهد که راستای ترجیحی نمونه تغییر کرده است. با



شکل ۲: نقش پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات سنتز شده بر حسب زمان ماندگاری محلول.

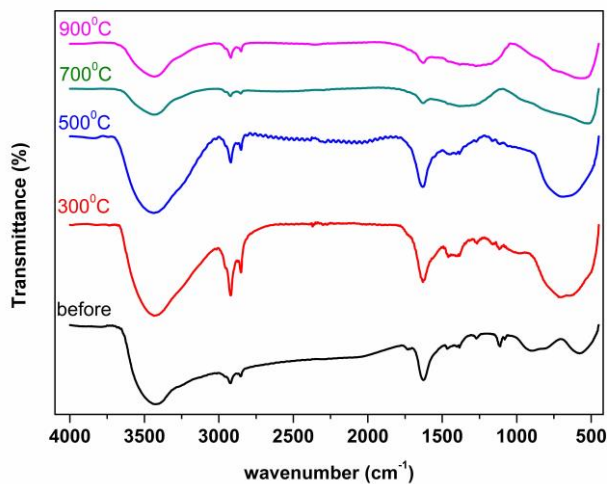
جدول ۱: پارامترهای ساختاری نانوذرات ساخته شده با زمان ماندگاری متفاوت.

نام نمونه	اندازه بلورک از روش دبای شرر (nm)	کرنش $\epsilon (\times 10^{-3})$	چگالی نقص $\delta (\times 10^{16} \text{ line/m}^2)$	متوسط اندازه بلورک از روش ویلیامسون هال (nm)
1D	۸/۲	۴/۲۲	۱/۴۶	۶/۸
2D	۸/۳	۴/۱۷	۱/۴۵	۷/۲
3D	۸/۳	۴/۱۷	۱/۴۵	۹/۶
4D	۹/۲	۳/۷۶	۱/۱۸	۱۲/۱
5D	۱۰/۴	۳/۳۳	-۰/۹۲	۱۸/۶
6D	۱۱/۸	۲/۹۳	-۰/۷۲	۲۴/۱
7D	۱۰/۴	۳/۳۳	-۰/۹۲	۸/۳

به منظور بررسی بیشتر و دقیق‌تر ساختار بلوری و تغییرات بلورینگی می‌توان متوسط اندازه نانوبلورک‌ها و میکروکرنش شبکه را از رابطه ویلیامسون - هال محاسبه کرد. معادله ۴ رابطه ویلیامسون - هال را نشان می‌دهد [۲۹]:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (4)$$

که در آن اگر نمودار $\beta \cos \theta$ برحسب $4 \sin \theta$ رسم شود، شیب نمودار میکروکرنش شبکه را میدهد و همچنین، از روی عرض از مبدا می‌توان متوسط اندازه بلورک‌ها در نمونه را بدست آورد. برای مقایسه، متوسط اندازه بلورک‌ها که به روش ویلیامسون هال محاسبه شده نیز در جدول ۱ گزارش شده است. همانطور که



شکل ۴: طیف FTIR نمونه های کلسینه شده در دماهای مختلف.

افزایش دمای کلسیناسیون به 900°C مشاهده می شود که قله های مربوط به فاز آاناتاز کامل از بین رفته و تنها فاز روتایل باقی مانده است. اندازه نانوبلورکها در راستای (۱۱۰) فاز روتایل nm $147/5$ بدست آمد.

جدول ۲: پارامترهای ساختاری نمونه های کلسینه شده در دماهای مختلف.

دمای کلسیناسیون	2θ	FWHM (rad)	اندازه بلورک، (nm) D	کرنش، $\epsilon (\times 10^{-3})$	چگالی نقص، $\delta \times 10^{12} (\text{line}/\text{m}^2)$
400°C	$25/33$	$0/0.110$	$12/6$	$2/74$	$6/2$
500°C	$25/37$	$0/0.110$	$12/7$	$2/73$	$6/2$
600°C	$25/35$	$0/1.082$	$12/9$	$2/73$	$6/0$
700°C	$25/35$	$0/0.36$	$38/7$	$0/894$	$0/66$
800°C	$25/34$	$0/0.36$	$38/7$	$0/895$	$0/67$
	$27/47$	$0/0.36$	$98/4$	$0/352$	$0/10$
900°C	$27/47$	$0/0.36$	$147/5$	$0/315$	$0/5$

شکل ۵ تصاویر TEM نمونه کلسینه شده در دمای 300°C در بزرگنمایی های متفاوت را نشان می دهد. کروی بودن نانوذرات در این شکل دیده می شود. همچنین، با استفاده از این تصاویر می توان اندازه میانگین نانوذرات را بدست آورد. توزیع اندازه نانوذرات با استفاده از نرم افزار Digimizer تحلیل شد و با رابطه (۴) که یک توزیع آماری log-normal است، برازش داده شد [۳۳].

$$f(D) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \right) \exp \left[-\frac{\ln^2 \left(\frac{D}{D_0} \right)}{2\sigma^2} \right] \quad (4)$$

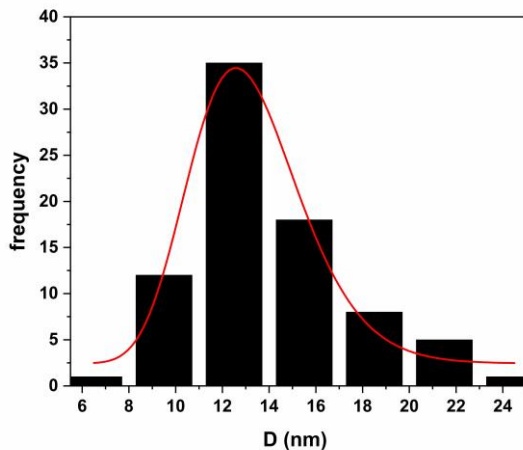
$$\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2/2) \quad (5)$$

$$\sigma_D = \langle D \rangle [\exp(\sigma^2) - 1]^{1/2} \quad (6)$$

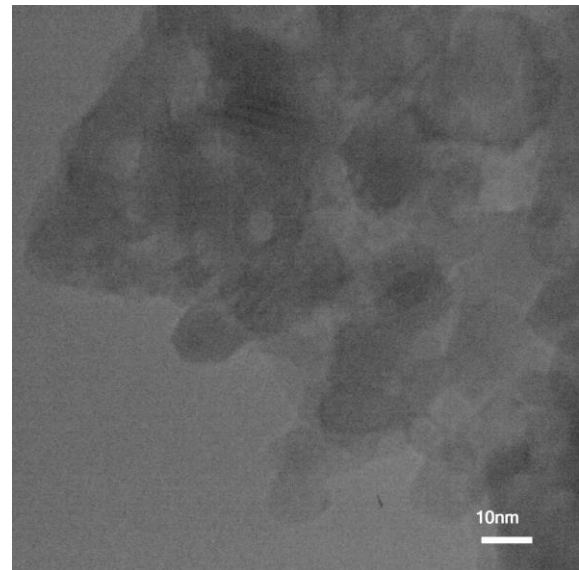
مقدار میانگین اندازه ذرات با استفاده از روابط (۵) بدست می آید، که اندازه میانگین نانوذرات و در رابطه (۶) انحراف معیار استاندارد است که از نتایج فیت محاسبه می شود. شکل ۶ آنالیز توزیع اندازه ذرات را نمایش می دهد. اندازه نانوذرات سنتز شده در بازه ۶ تا ۲۴ نانومتر به دست آمد. اندازه میانگین نانوذرات nm $13/2$ به دست آمد که با نتایج آنالیز XRD تطابق نسبی دارد. همچنین، انحراف معیار استاندارد $2/4$ است.

طیف FTIR نمونه ها پیش و پس از کلسیناسیون در دماهای متفاوت در شکل ۴ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می شود قله های جذبی مربوط به پیوندهای متقارن و نامتقارن C=O در گستره 1380 cm^{-1} قرار دارد که پس از بازپخت از شدت آن کاسته شده و در دماهای بالاتر از بین رفته است. ارتعاش پیوندهای O-H در 1700 cm^{-1} مشاهده می شود [۳۱]. مد ارتعاشی پیوندهای Ti-O-Ti و Ti-O که در گستره $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد، در همه نمونه ها دیده می شود [۳۲].

پس از کلسینه کردن این مد ارتعاشی قوی تر شده و دچار جابه جایی قرمز به مقادیر عدد موج کمتر شده است که علت آن می تواند ناشی از خروج فراورده های جانبی پس از عملیات حرارتی باشد. قله در حدود 2800 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندهای C-O ناشی از مولکول های CO_2 موجود در هوا است. قله پهن در گستره 3400 cm^{-1} مربوط به پیوندهای هیدروکسیل -OH- مولکول های آب است که بر ساختار جذب سطحی شده اند [۲۰ و ۲۱].

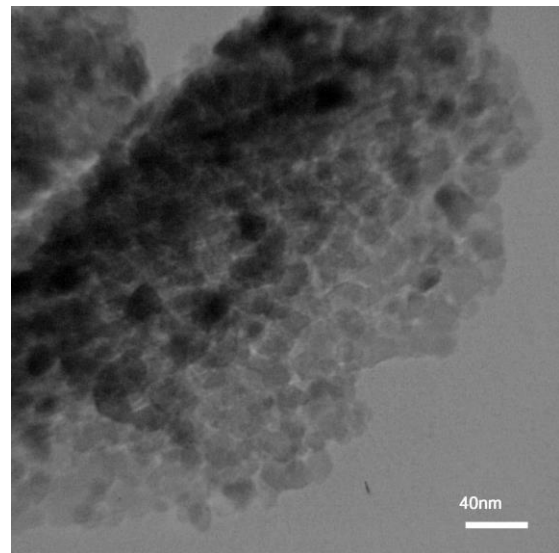


شکل ۴: منحنی برازش توزیع اندازه ذرات در تصویر TEM.



۴ - نتیجه گیری

در این مقاله نانوذرات TiO_2 به روش سل ژل سنتز شد و اثر زمان ماندگی محلول و همچنین دمای کلسیناسیون بررسی شد. آنالیز حرارتی نمونه خام نشان داد که گستره شکل گیری ترکیب تیتانیوم دی اکسید در حدود $300^\circ C$ است. نانوذرات تهیه شده با زمان ماندگی ۶ روز بزرگترین اندازه دانه ($11/8 \text{ nm}$) را داشتند و همچنین، نانوذرات تهیه شده با زمان های ماندگی متفاوت همگی دارای فاز خالص آناتاز بودند. افزون بر آن، نتایج نشان داد که با افزایش دمای کلسینه تا $700^\circ C$ درجه اندازه ذرات بزرگتر شد که به علت تجمع و کلوخه شدن نانوذرات و همچنین، بازبلورینی ساختار است و با افزایش بیشتر دمای کلسینه تغییر فاز از آناتاز به روتایل رخ داده است. در دمای $800^\circ C$ درجه فاز ترکیبی ایجاد شد و نمونه تهیه شده در دمای $900^\circ C$ درجه دارای فاز خالص روتایل بود. طیف FTIR نمونه ها نشان دهنده تشکیل پیوندهای $Ti-O$ و $O-Ti-O$ و شکل گیری ساختار تیتانیوم دی اکسید بود. میانگین اندازه ذرات از آنالیز TEM نانوپودر بازپخت شده در دمای $300^\circ C$ اندازه متوسط $13/2 \text{ nm}$ را نشان می دهد که با نتایج XRD تطابق دارد.



شکل ۵: تصاویر TEM نمونه تهیه شده با زمان ماندگاری ۶ روز و کلسینه شده در دمای $300^\circ C$ درجه سانتی گراد در بزرگنمایی های متفاوت.

- [10] K. Nakata, A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications" *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169-189, 2012.
- [11] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, "Spectroscopic characterization of mononuclear, binuclear, and insoluble polynuclear oxovanadium (IV)-Schiff base complexes and their oxidation catalysis" *Inorg. Chim. Acta*, 357, 817-823, 2004.
- [12] M. Salavati-Niasari, A. Badiei, K. Saberyan, "Oxovanadium (IV) salophen complex covalently anchored to multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) as heterogeneous catalyst for oxidation of cyclooctene". *Chem. Eng. J.* 173, 651-658, 2011.
- [13] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells" *Nature*, 414, 338-344, 2001.
- [14] N. Sofyan, A. Ridhova, A. H. Yuwono, A. Udhiarto, "Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles using low hydrothermal temperature for dye-sensitized solar cell" *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 316, 012055, 2018.
- [15] Hsiao-Yen Lee, Girish M. Kale, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nano- TiO₂" *international journal of applied ceramic technology*, 5, 657-665, 2008.
- [16] M. Cargnello, TR. Gordon, CB. Murray, "Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals" *Chemical reviews*, 114, 9319-9345, 2014.
- [17] L. B. Akpolat, B. A. Çakır, Ö. Topel, and N. Hoda. "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by self-assembling reverse micelle cores of PS-b-PAA for functional textile applications" *Materials Research Bulletin* 64, 117-122, 2015.
- [1] J. Bai, B. Zhou, "Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications" *Chem. Rev.* 114, 10131-10176, 2014.
- [2] H. Wang, L. Chen, J. Wang, Q. Sun, Y. Zhao, "A micro oxygen sensor based on a nano sol-gel TiO₂ thin film" *Sensors*, 14, 16423-16433, 2014.
- [3] B. Karunagaran, P. Uthirakumar, S.J. Chung, E. k. Suh, "TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia" *Materials Characterization*, 58, 680-684, 2007.
- [4] I. A. Al-Homoudi, J.S. Thakur, R. Naik, G. Newaz, "Anatase TiO₂ films based CO gas sensor: Film thickness, substrate and temperature effects" *Applied Surface Science*, 253, 8607-8614, 2007.
- [5] W. Tian, Y. H. Ho, Ch. H. Chen, Ch. Y. Kuo, "Sensing performance of precisely ordered TiO₂ nanowire gas sensors fabricated by electron-beam lithography" *Sensors*, 13, 865-874, 2013.
- [6] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells" *Nature*, 414, 338, 2001.
- [7] I. Concina, A. Vomiero, "Metal Oxide Semiconductors for Dye-and Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells" *small*, 11, 1744-1774, 2015.
- [8] I. Concina, N. Memarian, G.S. Selopal, M.M. Natile, G. Sberveglieri, A. Vomiero, "Spray-assisted silar deposition of cadmium sulphide quantum dots on metal oxide films for excitonic solar cells" *Journal of Power Sources*, 240, 736-744, 2013.
- [9] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 8269, 2005.

- [25] C. Divyal, B. Janarthanan¹, S. Premkumar, J. Chandrasekaran, *Journal of Advanced Physical Sciences*, 1, 4, 2017.
- [26] Y. Zhu, LI Zhang, CH. Gao, L. Cao, "The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor" *Journal of Materials Science*, 35, 4049-4054, 2000.
- [27] Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997).
- [28] N. Memarian, S. M. Rozati, I. Concina, and A. Vomiero, "Deposition of nanostructured CdS thin films by thermal evaporation method: effect of substrate temperature" *Materials*, 10, 773, 2017.
- [29] M. H. Amerioun, M. E. Ghazi, M. Izadifard, B. Bahramian, "Preparation and characterization of CuInS₂ absorber layers by sol-gel method for solar cell applications" *Eur. Phys. J. Plus*, 131, 113, 2016.
- [30] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 7, 83, (1969).
- [31] J. Zhu, D. Yang, J. Geng, D. Chen, and Z. Jiang, "Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO₂ nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity" *J. Nanoparticle Res.*, 10, 729-736, 2008.
- [32] X. Liu, L. Pan, T. Lv, G. Zhu, T. Lu, Z. Sun, and C. Sun, "Microwave-assisted synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide composites for the photocatalytic reduction of Cr (VI)" *RSC Adv.*, 1, 1245-1249, 2011.
- [33] B. Aslibeiki, P. Kameli, M. H. Ehsani, "MnFe₂O₄ bulk, nanoparticles and film: A comparative study of structural and magnetic properties" *Ceramics International*, 42, 12789-12795, 2016.
- [18] M. Salari, P. Marashi, M. Rezaee, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a novel mechanochemical method" *Journal of Alloys and Compounds*, 469, 386-390, 2009.
- [19] H. Yang, K. RongrongShi, X. Li, X. Dong, Y. Yu, "Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions" *Journal of Alloys and Compounds*, 413, 302-306, 2006.
- [۲۰] سید حمید کازرونی زاده، صاحبعلی منافی، فاطمه میرجلیلی، "بررسی اثر pH و زمان چرخش بر ویژگی ریزساختاری و مورفولوژی نانوذرات TiO₂" *نانو مواد، شماره ۳۰، ۱۳۹۶، ۱۳۱-۱۳۶*.
- [۲۱] مطهره درویشی، جمیله سیدیزدی، "سنتز، مشخصه یابی و بررسی ویژگی نوری ترکیب TiO₂/گرافن" *نانو مقیاس، شماره ۲، ۱۳۹۴، ۴۹-۵۴*.
- [22] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, "Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 273, 177-185, 2007.
- [23] H. Milani, Moghaddam, S. Nasirian, "Decreasing of the activation energy of TiO₂ nanoparticles by applying ultrasound waves using the sol-gel method" *Iranian Journal of Physics Research*, 11, 411-416, 2012.
- [24] R. Antoine, M. Dalod, L. Henriksen, T. Grande, M. Einarsrud, "Functionalized TiO₂ nanoparticles by single-step hydrothermal synthesis: the role of the silane coupling agents" *J. Nanotechnol*, 8, 304, 2017.

Effect of synthesis conditions and calcination on structural properties of TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method

N. Memarian*¹, M. Mohammadi¹, A. Neirameh²

¹ Faculty of Physics, Semnan University, Semnan

² Department of Mathematics, Faculty of Science, Gonbad Kavous University, Gonbad

Abstract: In this paper nanoparticles of titanium dioxide have been synthesized by sol-gel method. Effect of sol aging time as well as calcination temperature on physical and structural properties of the nanoparticles have been studied by thermal analysis (TG/DTA), x-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), and statistical analysis of particle size distribution. DTA thermal analysis of the sample shows three weight-loss regions. XRD analysis shows that samples have anatase phase up to 700 °C, but at 800 °C relative phase change to rutile can be seen and nanoparticles have mixed anatase and rutile phases. The samples calcined at 900 °C have pure rutile phase. The results show that by increasing the calcination temperature the size of nanoparticles has increased and the largest crystallite size for anatase phase is obtained 38.7 nm and 147.5 nm for rutile phase. Furthermore, aging time has no effect on the crystalline phase of samples. FTIR spectra of the samples indicate the formation of Ti-O and O-Ti-O bonds. Absorption peaks which are related to symmetric and asymmetric C=O bonds have been reduced after calcination and have been lost at higher temperatures. TEM image confirms the nanoparticles are spherical with 13.2 nm average diameter.

Keywords: nanoparticle, sol-gel, titanium dioxide, structural properties, phase transition.