



Kianifar_arman@yahoo.com

مهندس آرمان کیانی فر،
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه
آزاد اسلامی واحد کرمانشاه

اثر استفاده از دمای سرد در فرآیند سل- ژل بر سنتز نانو کامپوزیت $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

آرمان کیانی فر، علی محمد رشیدی

دانشکده مهندسی، گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه

چکیده: در این پژوهش تاثیر به کارگیری دمای سرد در فرآیند سل- ژل بر روی اندازه بلورک‌های حاصله در نانو کامپوزیت $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ مورد بررسی قرار گرفت. فرمول بهینه برای تهیه سل شامل اسید استیک، سریم نیترات، الکل ۲-پروپانول، تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) و آب دیونیزه به ترتیب با نرخ مولی ۷:۱:۱:۱:۱۴۰ می‌باشد. استفاده از نسبت‌های بهینه از مواد آغازگر و همچنین کنترل شرایط هیدرولیز منجر به فرآوری نانو ذرات ریزتر در زمان کمتر و دمای پایین‌تر در مقایسه با تحقیقات قبلی شد. در مقایسه با تحقیقات مشابه، سل مناسب ظرف ۵۰ دقیقه آماده شد. از آنالیزهای XRD و SEM برای بررسی نمونه‌ها استفاده شد. همچنین از آنالیز FT-IR جهت بررسی میزان پایداری سل‌ها استفاده شد و آنالیز FT-IR نشان داد که کاهش دما هنگام سنتز به پایداری بیشتر سل‌ها کمک می‌کند. آنالیز اشعه ایکس حضور فاز آاناتاز و روتایل را برای تیتانیا و ساختار مکعبی را برای سریا نشان داد.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ، نانو ذرات، سل- ژل، دمای سرد.

۱- مقدمه

تیتانیا (TiO_2) یک نیمه رسانا با خواص فوق‌العاده، از جمله پرکاربردترین اکسیدهای فلزی است که در چند دهه اخیر نانو ذرات آن بسیار مورد توجه قرار گرفته و در ساخت سلول‌های خورشیدی، حسگرها، فیلم‌های نازک جهت حفاظت کاتدی فلزات در برابر اشعه UV و حذف آلاینده‌ها زیست محیطی کاربردهای صنعتی پیدا کرده است. تحقیقات بسیاری نشان داده‌اند که این ویژگی‌ها در TiO_2 تابعی از فاز بلوری و اندازه دانه‌ها است [۱]. سرامیک‌ها به‌طور ذاتی آنتی باکتریال هستند و از طرفی چون قابل حل نیستند و به راحتی بازیافت می‌شوند برای استفاده مناسب هستند [۲]. سریا (CeO_2) نانو کریستالی یک ماده بی‌همتا با گستره وسیعی از کاربردهای فیزیکی و شیمیایی می‌باشد. به علت خواص احیاء کنندگی بی‌نظیر سریا توجه خاصی به آن شده است: در محیط احیاء کننده با تشکیل جاهای، خالی اکسیژن اکتیو آزاد می‌کند که می‌تواند به‌صورت برگشت‌پذیر محیط اکسید کننده را ترمیم کند. همچنین می‌دانیم که خواص سریا به همگنی، اندازه ذرات، ساختار حفره‌ها و خلوص فازی وابسته است. به خوبی واضح است که کیفیت مواد سنتز شده با روش آماده‌سازی تغییر پیدا می‌کند [۳]. از راه فرآیند سل- ژل امکان سنتز خاص اکسیدهای فلزی $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ فراهم می‌شود: (i) ترویج جدایش و زینترینگ بلورهای CeO_2 پراکنده شده بر روی سطح دانه‌های TiO_2 پس از عملیات حرارتی و یا (ii) قرار دادن نسبت کوچکی از یون‌های Ce^{4+} در یک شبکه نامنظم یا بلوری TiO_2 و یا برعکس [۴]. براساس تحقیقات دیگران، پودرها و فیلم‌های $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ به عنوان کاتالیست [۵-۶]، مواد الکتروکرومیک [۷-۸]، سنسورهای اکسیژن [۹] و کاربردهای دیگر تهیه و استفاده می‌شوند.

اصولاً درک رفتار سل‌ها، به‌ویژه رفتار شیمیایی آنها یک فاکتور کلیدی برای کاربردهای فنی جهت ساخت فیلم‌های نازک با خواص تکرارپذیر می‌باشد [۱۰]. در این مقاله اثر دمای پایین بر خواص ساختاری، پایداری سل و اندازه بلوری نانو کامپوزیت $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ که به روش سل- ژل تهیه شده مورد مطالعه قرار می‌گیرد. همچنین از مهم‌ترین عوامل موثر در این روش اصلاح شده انتخاب

بهینه مواد آغازگر و نسبت‌های مولی آنها و استفاده از یک فرآیند هیدرولیز دو مرحله‌ای کنترل شده بوده که منجر به بهبود شرایط سنتز و کاهش قابل ملاحظه هزینه‌های فرآوری شده است.

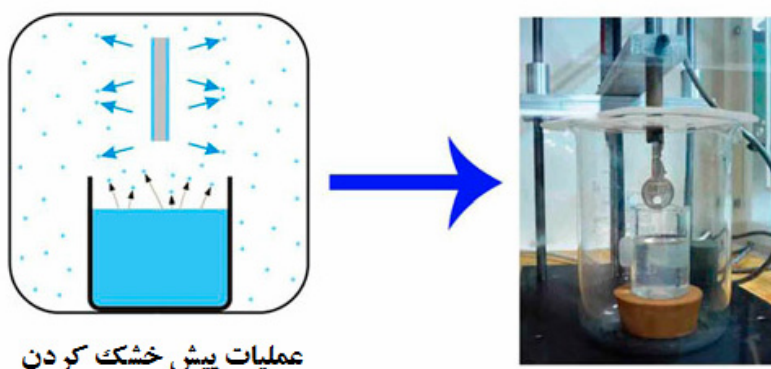
۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور تهیه سل ابتدا با استفاده از مواد آغازگری همچون اسید استیک گلاسیال (با خلوص ۱۰۰ درصد، محصول پتروشیمی فن‌آوران ماهشهر، ایران)، سریم نیترات هگزا هیدرات (سیگما آلدیج با خلوص ۱۰۰ درصد)، تترا ایزوپروپیل آلکوکسید (TTIP) مرک با خلوص بیش از ۹۸ درصد، ۲-پروپانول (مرک با خلوص بیش از ۹۹ درصد) و آب بدون یون تهیه شد. نسبت مولی مواد آغازگر سل که شامل اسید استیک، سریم نیترات، TTIP، ۲-پروپانول و آب بدون یون بود، به ترتیب ۱، ۱، ۱، ۷ و ۱۴۰ می‌باشد.

در ابتدا در یک ظرف جداگانه نمک سریم نیترات در آب بدون یون با نسب مولی ۱:۱۴۰ حل شد. در ظرف دیگر سل تیتانیا با نسبت‌های مولی اسید استیک: TTIP: ۲-پروپانول به ترتیب ۱:۷:۱ تهیه شد. به این صورت که ابتدا اسید استیک و TTIP با هم مخلوط و اندکی هم‌زده شدند در یک ظرف حاوی نمک خوراکی و یخ (-10°C) به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد. پس از گذشت مدت زمان لازم و در همان شرایط دمایی الکل ۲-پروپانول به ظرف اضافه شد تا هیدرولیز جزئی شود و نیز مانع از واکنش شدید TTIP و آبی شود که در مرحله پایانی به مخلوط اضافه می‌شود. در مرحله پایانی هر دو ظرف با هم مخلوط شده و تقریباً به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شدند و در نهایت یک سل شفاف و بی‌رنگ به دست آمد. با افزودن آب به مخلوط هیدرولیز در سرتاسر مخلوط صورت می‌پذیرد که این نوع واکنش شروع واکنش سل-ژل است. واکنش هیدرولیز با افزایش آب و جانشین شدن گروه‌های آلکوکسی (OR) با گروه‌های OH انجام می‌گیرد. سپس واکنش تراکمی پی‌درپی میان گروه‌های Ti-OH و Ti-OR انجام می‌گیرد و Ti-O-Ti به همراه محصولات جانبی الکل و آب تولید می‌شوند.

۳- روش آماده‌سازی نانو پوشش $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

در این تحقیق از پیش‌ماده آلکوکسید تیتانیوم استفاده شد. زیرا این پیش‌ماده‌ها شامل گروه‌های هیدروکربنی زنجیره بلند آب‌گریز هستند و تشکیل ژل‌های بدون تخلخل را افزایش می‌دهند و فیلم‌هایی به خواص خوبی دست خواهند یافت [۱۱]. از یک فولاد زنگ‌نزن با ابعاد 3×2 سانتیمتر به عنوان زیرلایه برای پوشش‌دهی استفاده شد. زیرلایه پس از پولیش و پرداخت نهایی در استون چربی‌گیری شد و در پایان با آب و صابون شسته شد. پس از تهیه سل به منظور پیشرفت در واکنش سل-ژل به مدت چهار روز پیر شد. عملیات غوطه‌وری و خشک کردن در یک ظرف در بسته انجام شد (شکل ۱). زمان مناسب برای غوطه‌وری به اندازه‌ای می‌باشد که تعادل حرارتی برقرار بشود و همچنین اغتشاش ایجاد شده در هنگام فرآیند غوطه‌وری فرو بنشیند. سپس نمونه با سرعت ثابت از محلول بیرون آورده می‌شود و در فاصله مناسبی از بالای محلول نگه داشته می‌شوند تا خشک بشود.



عملیات پیش خشک کردن

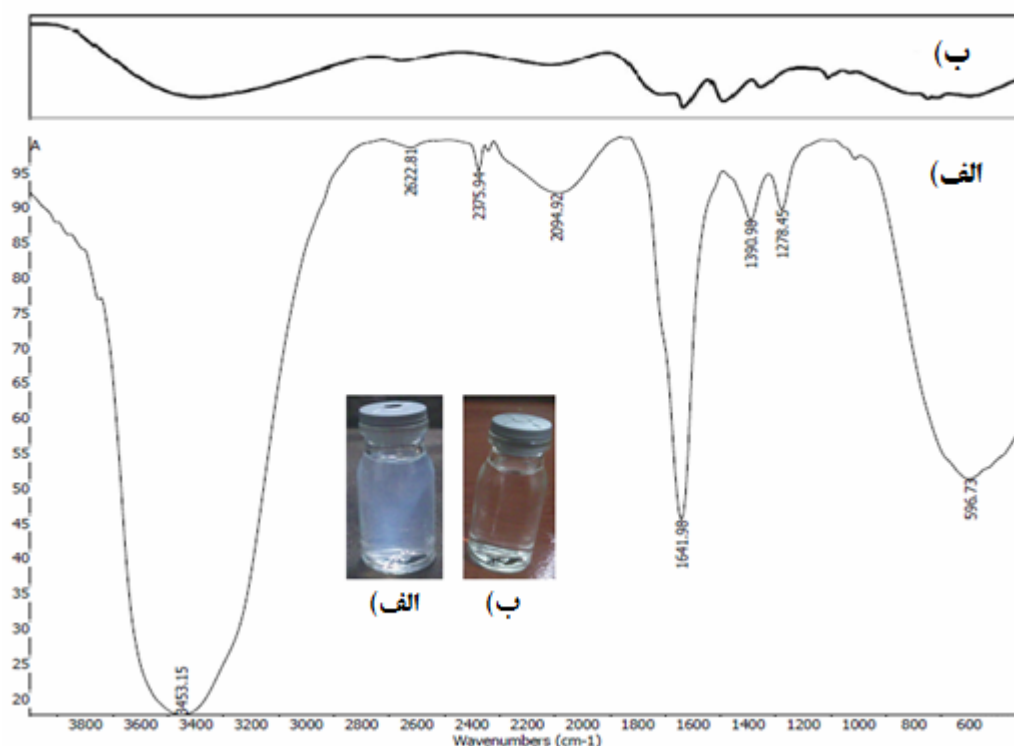
شکل ۱- عملیات پوشش‌دهی و پیش خشک کردن در یک ظرف در بسته [۱۲].

با توجه به (شکل ۱) مرحله پیش خشک کردن در دمای اتاق در فشار بخار اشباع شده از محلول آغازگر و تحت فشار بخار تعادلی از محلول آغازگر انجام می شود، که منجر به تبخیر بسیار آهسته حلال پس از رسوب فیلم می شود. فرآیند تبخیر از محلول درون ظرف بسته تا زمانی ادامه پیدا خواهد کرد که مولکول‌هایی که از محلول اولیه فرار کرده‌اند به آن محلول بازگردند. این شرایط به‌طور قابل توجهی سرعت تبخیر حلال را کاهش می‌دهد و بر این اساس کاهش تنش ناشی از حفره‌های انقباضی را به‌دنبال خواهد داشت [۱۱]. پس از پایان این مرحله نمونه در آون برقی به مدت دو ساعت و در دمای 100°C پخته شد و به‌منظور پخت نهایی در دمای 700°C آئیل شد.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- آنالیز FT-IR از سل‌ها

در این تحقیق از آنالیز FT-IR با مدل Perkin-Elmer 580B و در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ برای بررسی وجود گروه‌های عاملی و نیز برای بررسی پیشرفت واکنش استفاده شد. در (شکل ۲) طیف سنجی FT-IR دو نمونه آورده شده است، نمونه (ب) مربوط سلی است که در شرایط دمایی سرد سنتز نشده اما نمونه (الف) مربوط به سلی است که در دمای سرد سنتز شده است. از آنجایی که پیک جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=O که وابسته به گروه‌های آلکوکسیدی TTIP(OR) است و در طول موج 1000 cm^{-1} مشاهده می‌شود، وجود ندارد می‌توان گفت که واکنش هیدرولیز (جایگزینی OH^- با OR) انجام شده چون این جایگزینی منجر به تشکیل رسوبات نشده است. لذا می‌توان از این روش برای تهیه سل پایدار استفاده کرد. همان‌گونه که دیده می‌شود جذب در عدد موج برابر 3453 cm^{-1} مشخصه ارتعاش کششی پیوند O-H بوده که ناشی از وجود آب است. جذب در 2622 cm^{-1} به خاطر ارتعاش کششی پیوند C-H بوده که به خاطر گروه‌های عاملی CH_3 و CH_2 می‌باشد. دو جذب در عدد موج‌های 2094 cm^{-1} و 2094 cm^{-1} مشخصه پیوندهای مربوط به گروه نیتراتی بوده که به یون سریم چسبیده‌اند. جذب در 1641 cm^{-1} مرتبط با پیوند $\text{Ce}-\text{Ti}-\text{O}$ می‌باشد. جذب‌های 1390 cm^{-1} ، 1278 cm^{-1} و 940 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه‌های الکلی هستند. در نهایت جذب‌های زیر 800 cm^{-1} به‌طور کلی به پیوند فلز-اکسیژن (M-O) بر می‌گردند.



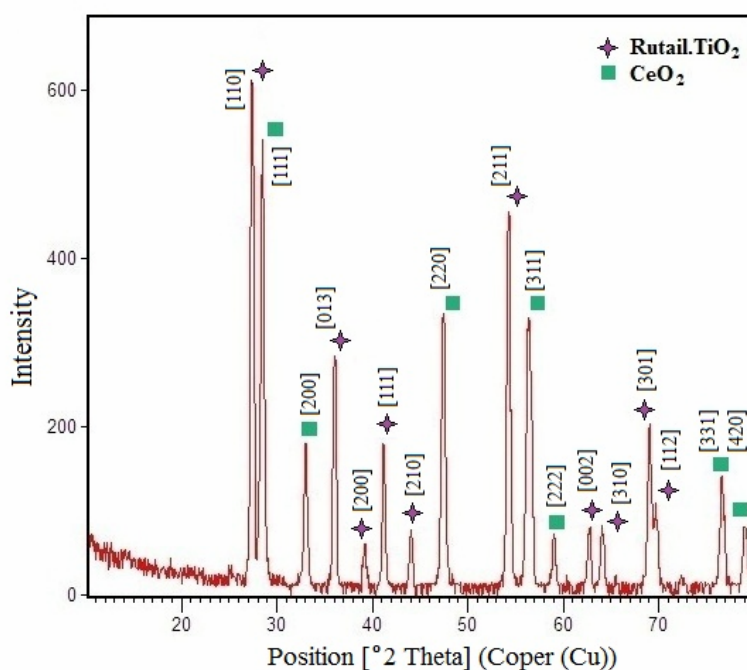
شکل ۲- اثر کاهش دما بر طیف FT-IR سل (الف): نمونه معمولی و (ب): نمونه‌ای که افزودن الکل و آب در دمای سرد صورت گرفت.

نتایج حاصل از نمودار (ب) نشان می‌دهد که استفاده از دمای سرد هنگام سنتز سرعت واکنش‌های سل-ژل را به نصف رسانده و پایداری سل را بیشتر می‌کند. از آنجایی که یکی از کلیدی‌ترین عوامل در تسریع واکنش‌های سل-ژل افزایش دما است، پس هرچه دما در حین انجام واکنش‌های سل-ژل پایین‌تر باشد، زنجیره‌های پلیمری-فلزی کوچک‌تری در مخلوط ایجاد می‌شوند. این زنجیره‌ها پس از خشک کردن و کلسیناسیون تبدیل به پودر نهایی می‌شوند [۱۲]. پس می‌توان ادعا کرد زنجیره‌های کوچک‌تر منجر به ریزش پودرهای حاصل می‌شود. اما بررسی‌های کمی را می‌توان با توجه به شدت و پهنای پیک انجام داد به نحوی که هرچه شدت پیک بیشتر و پهنای آن کمتر باشد، گروه عاملی بیشتر باشد غلظت گروه عاملی مربوطه بیشتر است جنبه تحلیلی شباهت‌های زیادی به پراش اشعه ایکس دارد. هرچه شدت پیک بیشتر باشد غلظت گروه عاملی مربوطه بیشتر است به نحوی که پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن معیاری از غلظت پیوند مربوطه است. با توجه به این تحلیل می‌توان گفت که در نمونه‌ای که شرایط دمایی سرد برای آن به کار گرفته شده (ب) با توجه به شدت کمتر و نیز پهنای پیک بیشتر آن در مقایسه با نمونه (الف)، غلظت گروه‌های عاملی حاصل از واکنش‌های سل-ژل کمتر بوده و بنابراین سرعت واکنش‌ها کمتر می‌باشد و پایداری سل مربوطه بیشتر است.

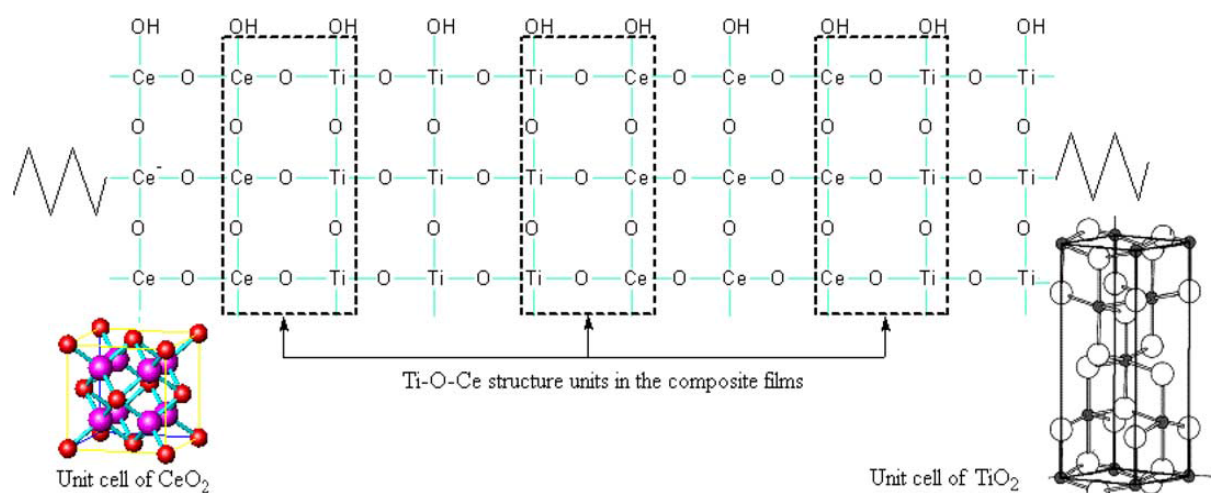
۴-۲- آنالیز XRD

جهت شناسایی ترکیب فازی محصول حاصل شده، از دستگاه دیفرآکتومتر اشعه ایکس مدل Philips PW1730 با پرتو $\text{CuK}\alpha$ و طول موج $1/5405$ آنگستروم، زاویه $(2\theta = 10^\circ - 80^\circ)$ ، گام 0.04° و با نرخ روبش $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$ استفاده شد. در (شکل ۳) پیک‌های (111) ، (200) ، (220) ، (311) ، (322) حضور ساختار مکعبی CeO_2 را تایید می‌کند. همچنین پیک‌های (110) ، (200) ، (111) ، (210) ، (002) حضور فاز روتایل را در TiO_2 نشان می‌دهند. نمونه پودری کلسینه شده در دمای 1000°C در آن فاز ناپایدار آاناتاز به طور کامل به روتایل تبدیل شده است. اندازه بلورک‌ها برای CeO_2 و TiO_2 به طور یکسان برابر 23 nm به دست آمد.

به‌خاطر اختلاف زیاد در ساختار بلوری CeO_2 و TiO_2 ، اکسید سریم به سختی در شبکه اکسید تیتانیوم قرار می‌گیرد. همچنین با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس دیده می‌شود که واقعاً Ce جانشین اتم Ti در شبکه TiO_2 نمی‌شود. با توجه به (شکل ۴) فیلم کامپوزیت شده ترکیبی از فازهای اصلی CeO_2 و TiO_2 و فازهای $\text{CeO}_{1.6}\text{TiO}_2$ می‌باشد که این فاز به وسیله واحدهای ساختاری $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ce}$ در فصل مشترک CeO_2 و TiO_2 ترکیب می‌شوند و به صورت یک پل ارتباطی میان شبکه‌های آنها به کار گرفته می‌شود [۱۴].



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X پودر $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ کلسینه شده در دمای 1000°C به مدت یک ساعت.



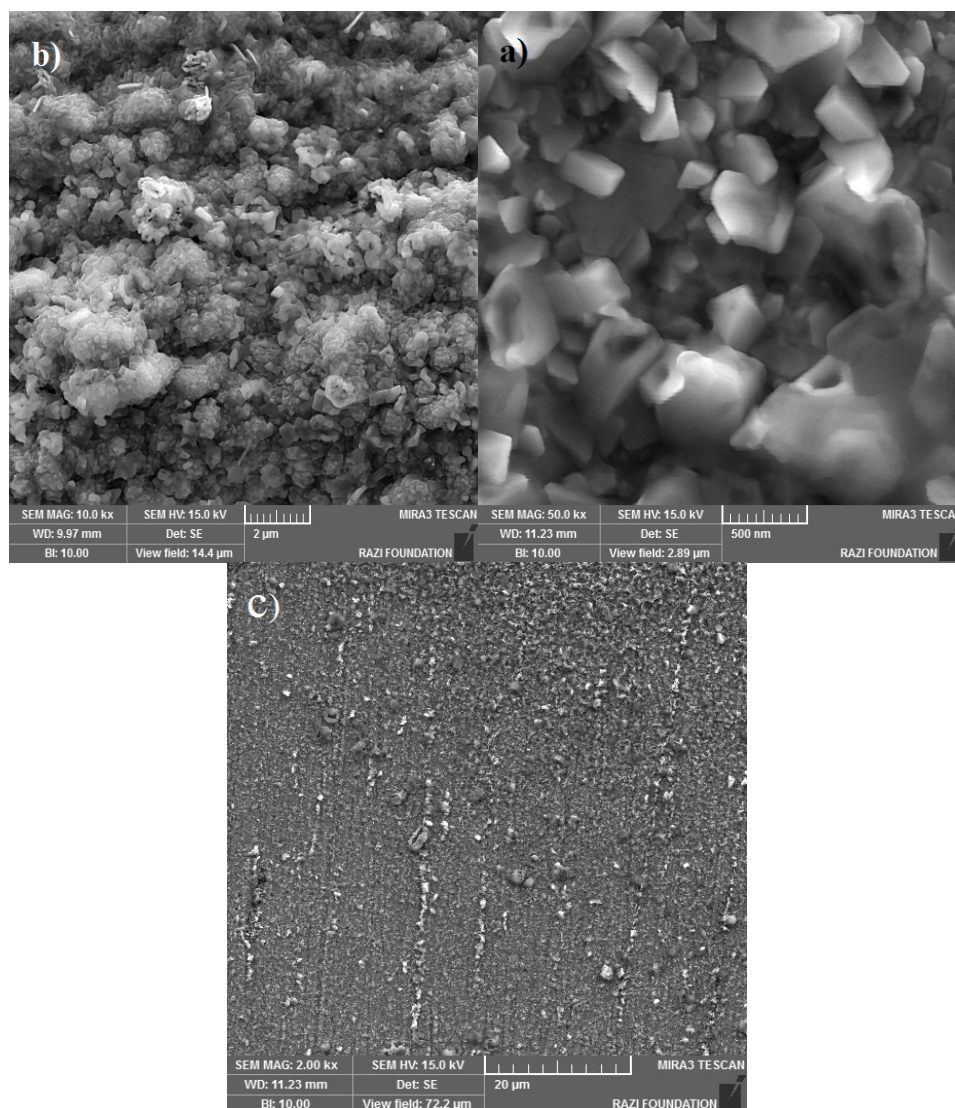
شکل ۴- نموداری از ساختار فیلم‌های کامپوزیتی و سلول‌های واحد CeO_2 و TiO_2 .

۴-۳- آنالیز SEM

شکل ۵ مورفولوژی و ریزساختار به‌دست آمده از نانو پوشش $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ توسط میکروسکوپ SEM مدل MIRA3 TESCAN را نشان می‌دهد. از آنجا که فولاد زنگ‌نزن سطح آن توسط سرامیک کروم Cr_2O_3 پوشیده شده است و دارای اختلاف ضریب انبساط حرارتی کم با تیتانیوم است، در نتیجه به‌دست آوردن پوشش نهایی با همگنی و یکنواختی بالا بر روی فولاد زنگ‌نزن نسبت به فلزات دیگر مثل فولاد ساده کربنی راحت‌تر است و تحت ضخامت‌های کمتر می‌توان به این همگنی در ابعاد نانومتری، دست یافت [۱۵]. اما در اینجا سریا هم وجود دارد و علاوه بر این که دارای اختلاف زیاد در شعاع یونی با TiO_2 است دارای اختلاف ضریب انبساط حرارتی خیلی زیاد با زیرلایه از جنس فولاد زنگ‌نزن است که به نوبه خود پوشش را مستعد به ترک می‌کند. اما همان گونه که از تصاویر SEM مشخص است، با استفاده از یک روش کنترل شده در خشک کردن از به‌وجود آمدن عیب ترک خوردگی جلوگیری به عمل آمده است و پوشش نهایی فاقد ترک می‌باشد، هرچند که در بعضی از نقاط ناهمگنی‌ها و آگلومره‌هایی دیده می‌شود.

زمانی که دما افزایش پیدا می‌کند $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ تیزتر می‌شود و اتم‌های Ce به‌صورت تصاعدی از ساختار آناتاز جدا شده و در نتیجه چگال‌تر می‌شوند. سلول واحد آناتاز در درجه حرارت‌های پایین منبسط می‌شود. بنابراین حضور آن اشاره بر این دارد که با وجود اتم‌های Ce ساختار کریستالی آناتاز تا حدی اعوجاج پیدا می‌کند. ساختار کریستالی آناتاز شامل کانال‌های بین‌نشین است که در آن انواع کوردیناس‌های Ce^{4+} حضور دارند و می‌توانند به گونه‌ای هماهنگ به منظور جایگزینی Ti^{4+} اقدام کنند. انتقال فاز آناتاز به روتایل تقریباً در دمای 600°C رخ می‌دهد. هنگامی که زنجیرهای $\text{O}^{2-}\text{-Ti-}$ به‌صورت شاخه‌ای و خطی در سل تشکیل شوند، Ce^{4+} می‌تواند به این زنجیرها توسط اتصال مستقیم یا با جایگزینی Ti^{4+} یک زوروزل منظم از Ti-O-Ce-O-Ti به‌دست می‌آید [۱۶]. در نرخ‌های برابر $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ مشاهده شده که مقداری از آغازگر سریم نیترا ت زمانی که آلکوکسید تیتانیوم به‌صورت کامل استحاله پیدا می‌کند هنوز بدون واکنش باقی می‌ماند و به‌طور جداگانه به CeO_2 واکنش می‌یابد [۱۷].

جهت کنترل کیفیت محصول سنتزی، در بسیاری از موارد سعی می‌شود تا فرآیند هسته‌زایی به‌طور کامل پیش از فرآیند رشد به‌اتمام برسد. در این حالت می‌توان به ذراتی با اندازه یکسان دست یافت. اندازه و شکل محصولات با کنترل متغیرهای متعددی قابل پیش‌بینی است. هرچند بسته به سامانه سنتزی و طبیعت محصول، شرایط بسیار متغیر است. مراحل هسته‌زایی، رشد از گام‌های اصلی سنتزهای رسوبی هستند. فوق‌اشباعیت عامل اصلی در این فرآیندها است. همچنین فرآیندهای ثانویه‌ای بازپخت و کلسینه کردن می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و رشد ناخواسته اندازه ذرات شوند. کنترل دقیق متغیرهای سنتز و همچنین استفاده از عوامل پایدار کننده می‌تواند کیفیت محصول نهایی را بالا ببرد.



شکل ۵- تصاویر SEM از نانو پوشش $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ که در دمای 700°C به مدت یک ساعت آنیل شده است.

۵- نتیجه گیری

- نانوکامپوزیت $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ با استفاده از روش سل-ژل و به صورت فیلم و پودر تهیه شد. آنالیز اشعه ایکس که در نانوپودر کامپوزیتی $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ با افزایش دما استحاله آاناتاز به روتایل به طور کامل انجام شد و به دنبال آن اندازه بلورکها به طور چشمگیری افزایش یافت.
- آنالیز FT-IR نشان داد که استفاده از دمای سرد در هنگام سنتز و یک هیدرولیز کنترل شده پایداری سلها را بیشتر می کند و از طرفی باعث می شود اندازه ذرات درون سل کوچک تر شود.
- تصاویر SEM از مورفولوژی پوششها پس از عملیات حرارتی؛ سطحی عاری از ترک را نشان داد و نشان داد که خشک کردن پوششها در یک ظرف دربسته و ایزوله به نوبه خود مانع از ایجاد تنش در حین خشک کردن می شود و سطح پوشش عاری از ترک خواهد بود.
- شرایط هیدرولیز، نوع انتخاب و نسبت مواد آغازگر اثر بسیار مهم و تعیین کننده ای بر شرایط فرآوری و هزینه های آن دارد. با کنترل و انتخاب بهینه ای این سه عامل موثر، نانو ذرات ریزتر در دماهای پایین تر و زمان های کمتر نسبت به پژوهش های دیگر فرآوری شد.

مراجع

- [1] T. Docters, J. M. Chovelon and J. M. Herrmann, "Syntheses of TiO_2 Photocatalysts by the Molten Salts Method Application to the Photocatalytic Degradation of Prosulfuron", *Applied Catalysis B: Environmenta*, Vol. 150, pp. 219-226, 2004.
- [2] C. Karunakaran, P. Gomathisankar, Solvothermal Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ Nanocomposite for Visible Light Photocatalytic Detoxification of Cyanide, [dx.doi.org/10.1021/sc400195n](https://doi.org/10.1021/sc400195n) | *ACS Sustainable Chem. Eng.*
- [3] Igor V. Zagaynov n, Anatoly V. Vorobiev, Sergey V. Kutsev, *Materials Letters* 139 (2015) 237–240.
- [4] Tessy Lo´pez, Fernando Rojas, Roberto Alexander-Katz, Fe´lix Galindo, Alexander Balankin, Antonio Buljan, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1873–1885.
- [5] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, *J. Solid State Chem.* 2005, 178, 128.
- [6] P. Periyat, K. V. Baiju, P. Mukundan, P. Krishna Pillai, K. G. K. Warriar, *J. Sol-Gel Sci. & Technol.* 2007, 43, 299.
- [7] C. O. Avellaneda, L. O. S. Bulhoses, A. Pawlika, *Thin Solid Films* 2005, 471, 100.
- [8] D. Keomany, J. P. Petit, D. Deroo, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 1995, 36, 397.
- [9] A. Trinchi, Y. X. Li, W. Wlodarsky, S. Kaciulis, L. Pandolfi, S. Viticoli, E. Comini, G. Sberveglieri, *Sensor Actuat. B-Chem.* 2003, B95, 145.
- [10] R. Ashiri, *Philosophical Magazine*, Vol. 95, No. 1, 1–11, <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2014.984005>.
- [11] A. Shanaghi, A. R. Sabour, T. Shahrabi, M. Aliofkhazraee, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, Vol. 45, No. 3, pp. 305–311.
- [۱۲] روح الله عشیری، علی نعمتی. "سنتز نانو کریستال‌های بسیار خالص تیتانات بارییم با استفاده از روشی اصلاح شده". فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ششم، شماره اول، بهار ۱۳۹۱.
- [13] C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interface, Thin films.* Butter Worth-Heinemann, 1992.
- [14] B. Liu, X. Zhao, N. Zhang, Q. Zhao, X. He, J. Feng, *Surface Science* 595 (2005) 203–211.
- [۱۵] علی شانقی، علیرضا صبور روح قدم، تقی شهرابی، محمود علی اف خضرای. بررسی خواص خوردگی پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم اعمال شده بوسیله فرایند سل – ژل بر روی فولاد، منتشر شده در کنفرانس پتروشیمی ایران ۱۳۷۸.
- [16] T. Lo´pez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. lix Galindo, A. Balankin, A. Buljan, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1873–1885.
- [17] V. Michael, W. Alexandra, T. Valentin, A. Cristian, W. Matthias, 10-Jun-2009. *Journal: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* DOI: 10.1002/zaac.200900186.