

روش‌های سنتز نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم

مریم سالاری، مسیح رضائی، سید محمد موسوی خویی، پیروز مرعشی، زهرا مصحفی

دانشکده‌ی مهندسی معدن، متالورژی و نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

rezaee.masih@gmail.com

چکیده: امروزه، نانوذرات به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای تکنولوژیکی فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. در این میان، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به دلیل خواص نوری، الکتریکی و کاتالیستی بسیار عالی، دارای کاربردهای بسیار مهمی در صنایع مختلف می‌باشند. از جمله‌ی این کاربردها می‌توان به استفاده در رنگدانه‌های صنعتی، به عنوان فوتوکاتالیست در پاکسازی محیط زیست، در کرم‌های ضد آفتاب برای محافظت از پوست، در کاربردهای فوتوولتاییک برای سلول‌های خورشیدی، در اجزای دستگاه‌های الکترونیکی و بسیاری موارد دیگر اشاره نمود. خواص نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم وابستگی شدیدی به اندازه‌ی ذرات، عناصر یا ترکیبات دوپ شده و اصلاحات سطحی TiO_2 انجام شده بر روی آن‌ها دارد که به نوبه‌ی خود تحت تاثیر روش سنتز نانوذرات می‌باشند. به همین دلیل امروزه روش‌های سنتز نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این مقاله مروری بر روش‌های مختلف سنتز نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم انجام گرفته است.

لغات کلیدی: دی‌اکسیدتیتانیوم، نانوذرات، سنتز، استحاله‌ی آناتاز به روتایل.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، سنتز نانوذرات سرامیکی به علت خواص نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش^۱ بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این میان نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (۱) خواص الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان داده‌اند [۱]. کاربرد و کارایی TiO_2 به شدت تحت تاثیر ساختار بلوری، شکل و اندازه‌ی ذرات آن است [۲]. بنابراین تلاش‌های بسیار زیادی برای تولید نانوذرات TiO_2 با اندازه، شکل و تخلخل کنترل شده جهت استفاده در لایه‌های نازک، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها و کاتالیست‌ها صورت گرفته است [۱]. TiO_2 ماده‌ای است که در زمینه‌های گوناگونی چون رنگ‌ها، پلاستیک‌ها، مواد آرایشی، جوهرها، کاغذها و سنسورها کاربرد دارد [۳، ۴]. افزایش کاربرد نانوذرات TiO_2 در زمینه‌های کاتالیستی، فوتوکاتالیستی و سنسورها، نیاز به استفاده از تجهیزات دقیق برای سنتز آن‌ها را تشدید نموده است [۳]. در بسیاری موارد، TiO_2 با استفاده از فرآیند سولفاتی و یا کلریدی تولید می‌شود، ولی ذرات تولید شده نسبتاً درشت بوده (در محدوده‌ی میکرونی) و از درجه‌ی خلوص پایینی برخوردار هستند. با افزایش نیاز به استفاده از نانوذرات TiO_2 ، تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است. البته گران بودن نانوذرات TiO_2 که ناشی از فرآیندهای پیچیده‌ی سنتز آن‌ها است، تا حدی کاربرد این مواد را محدود کرده است. برای رفع این مشکل، باید فرآیندهای ساده‌ای توسعه یابد که با افزایش بازدهی تولید، قیمت نانوذرات را کاهش دهند [۴].

تاکنون روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات TiO_2 مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: Li و همکارانش [۵] Zhang و همکارانش [۶] از روش هیدرولیز، Pavasupree و همکارانش [۷] از روش سل-ژل در حضور یک ماده‌ی فعال کننده‌ی سطحی، Colón و همکارانش [۸] از روش سل-ژل بر روی یک بستر از جنس کربن فعال شده، Yang و همکارانش [۳] از روش هیدروترمال تحت حرارت و فشار، Murugan و همکارانش [۹] از روش میکروویوهیدروترمال، Aymonier و همکارانش [۱۰] از روش هیدروترمال به کمک امواج فراصوتی، Billik و همکارانش [۱۱] از روش مکانوشیمیایی،

^۱ densification



Liqiang و همکارانش [۱۲] و Lin و همکارانش [۱۳] به ترتیب از دو روش سل-ژل و روش رسوب گذاری همگن در دماهای پایین و به دنبال آن آسیاب مکانیکی، Wang و همکارانش [۱۴] از روش مکانیکی، Li و همکارانش [۱۵] از روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی. همچنین Oh [۱۶] از روش اکسیداسیون در هوا، Yu و همکارانش [۱۷] از چگالش شیمیایی از فاز بخار (CVC)^۲، Shandan [۱۸] از پیرولیز در محیطی با فشار پایین، Sankapal و همکارانش [۱۹] از رسوب دهی شیمیایی و الکتروشیمیایی، Gao و همکارانش [۲] از آنیل کردن یک پیش ماده ی آمورف برای سنتز نانوذرات TiO_2 استفاده نموده اند. Yang و همکارانش [۲۰] از یک روش شامل خنثی سازی رسوبات به وجود آمده از واکنش $Ti(SO_4)$ با آمونیاک استفاده نمودند. Zhou و همکارانش [۲۱] نیز نانوذرات TiO_2 را از تیتانیوم اسفنجی سنتز کردند. Tingjie و همکارانش [۲۲] نانوذره های TiO_2 را به وسیله ی تابش مایکروویو به سل کلوئیدی^۳ هیدرات دی اکسید تیتانیوم سنتز نمودند.

در این مقاله مروری بر روش های سنتز نانوذرات TiO_2 و مقایسه ی نتایج به دست آمده از این روش ها انجام گرفته است.

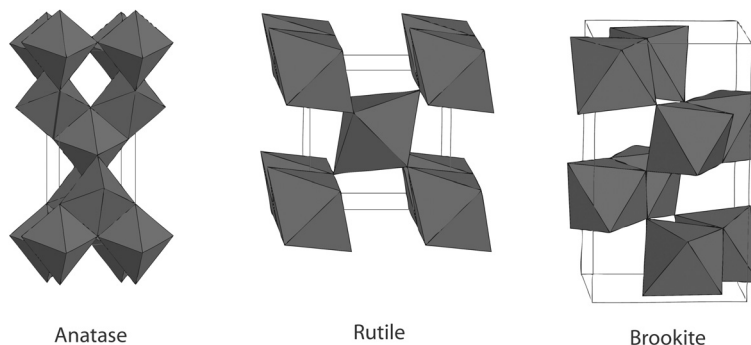
۲- دی اکسید تیتانیوم

۲-۱- ساختار بلوری

دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) دارای سه شکل بلوری شامل آناتاز، روتایل و بروکیت می باشد. به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز TiO_2 در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر، فازهای نیمه پایدار این سیستم به شمار می روند [۲۳-۲۶، ۲۰، ۹]. واحدهای پایه ی بلوری در هر سه فاز، هشت وجهی های TiO_6 می باشند. تفاوت این سه فاز در نحوه ی آرایش این هشت وجهی ها است (شکل ۱). این ساختارها مربوط به TiO_2 توده ای^۴ می باشد. به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانوذرات TiO_2 ، ممکن است نحوه ی آرایش سطح، کاملاً با توده تفاوت داشته باشد [۲۵].

۲-۲- استحاله ی فازی آناتاز به روتایل

معمولاً در دماهای پایین، TiO_2 به شکل فاز آناتاز متبلور می شود. با بالا رفتن دما، فاز نیمه پایدار آناتاز در یک استحاله به فاز پایدار روتایل تغییر حالت می دهد [۲۷، ۲۴، ۲۳، ۱۷، ۱۲]. برای TiO_2 توده ای، این استحاله معمولاً در دمای بالاتر از $800^\circ C$ رخ می دهد. وقتی اندازه ی ذرات تا محدوده ی نانومتری کاهش می یابد، دمای شروع استحاله نسبت به حالت توده ای کاهش و محدوده ی دمایی انجام استحاله گسترش می یابد [۲۴].



شکل ۱- نحوه ی آرایش هشت وجهی های TiO_6 در سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت [۲۶]

^۲ chemical vapor condensation

^۳ collosol

^۴ bulk

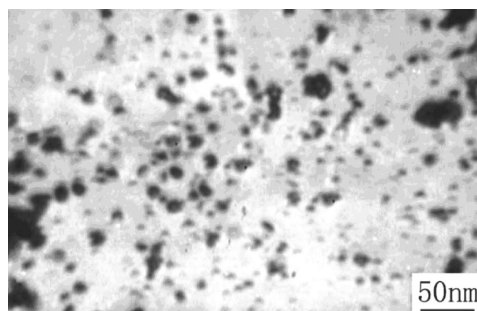


۳- روش‌های سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

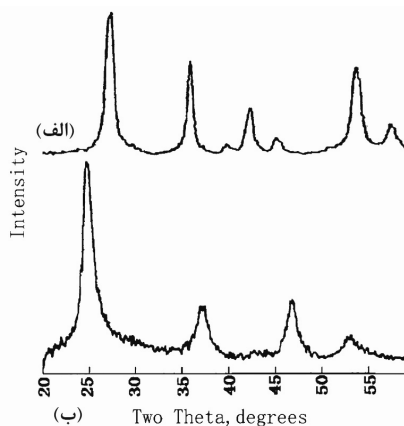
تاکنون روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات TiO_2 مورد استفاده قرار گرفته است. مشاهده شده است که روش‌های مختلف، نتایج متفاوتی در پی دارند و حتی در یک روش خاص، استفاده از مقادیر متفاوت مواد اولیه منجر به تولید ذرات با اندازه‌های متفاوت می‌گردد. به علت کثرت روش‌های سنتز و پارامترهای دخیل در آن‌ها، تقسیم‌بندی آن‌ها به گروه‌هایی مشخص، مشکل است. در این مقاله سعی شده تا روش‌های مختلف سنتز نانوذرات TiO_2 که توسط محققان مورد استفاده قرار گرفته است، به گروه‌های مشخصی تقسیم‌بندی شوند.

۳-۱- روش سل - ژل

روش سل-ژل که شامل واکنش‌های هیدرولیز و تراکم پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی است، روشی مطمئن برای سنتز اکسیدهای فلزی بسیار ریز می‌باشد [۲۳]. محققان مختلف روش سل-ژل را به صورت‌های مختلفی مورد استفاده قرار داده‌اند. Li و همکارانش [۵]، تترا- n -بوتیل تیتانات را به آب دی‌یونیزه افزوده و با افزودن اسید هیدروکلریک یا آمونیاک، ژلی تهیه کردند که پس از خشک کردن، آسیاب کردن و تکلیس در دماهای مختلف، نانوپودر TiO_2 حاصل شد. مشاهده شد که استحاله‌ی آناتاز به روتایل، در دمای 600°C شروع و در دمای حدود 800°C کامل شده و با افزایش دمای تکلیس از 350°C به 600°C ، اندازه‌ی ذرات از 6nm به 36nm افزایش یافته است. Zhang و همکارانش [۶] از روش میکروامولوسیون سل-ژل استفاده نمودند. آن‌ها با هیدرولیز تتراایزوپروپاکسید تیتانیوم در میکروامولوسیون حاوی Span-Tween 80، نانوذرات TiO_2 را سنتز و سپس آن‌ها را در دماهای مختلف تکلیس نمودند. با توجه به تصویر TEM (شکل ۲)، مشاهده شد که ذرات به شکل کروی بوده و دارای توزیع اندازه‌ی ذره‌ی نسبتاً مناسبی هستند. همچنین پیک‌های XRD (شکل ۳) نشان دادند که استحاله‌ی فازی آناتاز به روتایل در دمای 200°C شروع و در دمای 350°C تکمیل می‌شود. اندازه‌ی متوسط ذرات در دمای بالای 300°C کمتر از 30nm محاسبه شده است.

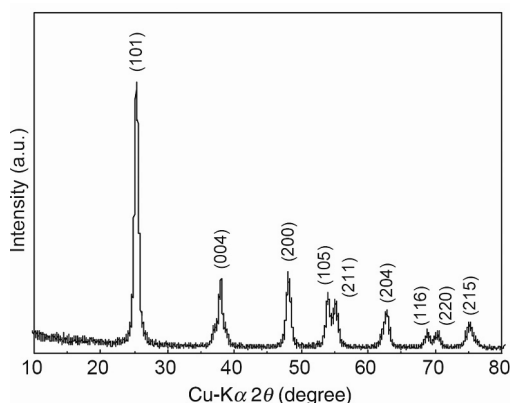


شکل ۲- تصویر TEM نانوذرات TiO_2 آناتاز تکلیس شده در دمای 200°C [۶]

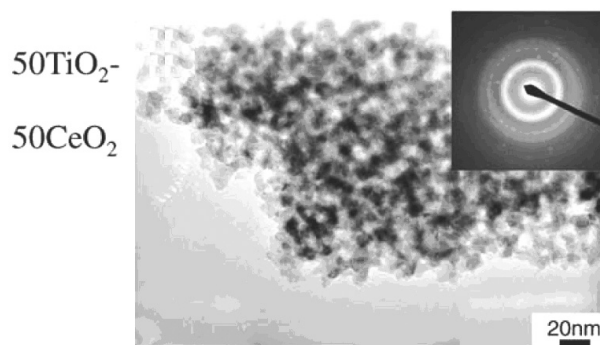


شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات TiO_2 الف) آناتاز و ب) روتایل [۶]

در برخی موارد از یک فعال کننده‌ی سطحی در فرآیند سل-ژل استفاده می‌شود. Pavasupree و همکارانش [۷]، با افزودن هیدروکلرید لاوریل آمین (LAHC) به عنوان ماده‌ی فعال کننده‌ی سطحی به محلول پیش‌ماده و هم زدن و خشک کردن محلول، نانوذرات نیمه‌متخلخل TiO_2 را سنتز نمودند. پودرهای حاصله به مدت ۴ ساعت در دمای 400°C تکلیس شدند. پیک‌های XRD (شکل ۴)، صرفاً حضور فاز آاناتاز را نشان دادند. اندازه‌ی ذرات با توجه به تصویر TEM (شکل ۵) در محدوده‌ی ۷-۱۵nm به دست آمده است. Colón و همکارانش [۸] در روشی مشابه، با افزودن کربن فعال شده به محلول، سطح ویژه ذرات را از $13\text{m}^2/\text{g}$ به $110\text{m}^2/\text{g}$ افزایش دادند. نتایج XRD فقط حضور فاز آاناتاز را در پودرها نشان دادند.

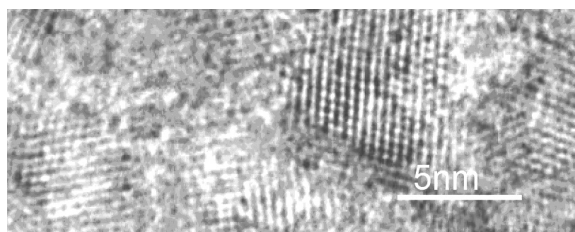


شکل ۴- الگوی XRD نمونه‌ی TiO_2 که به مدت ۴ ساعت شده در دمای 400°C تکلیس شده است [۷]



شکل ۵- تصویر TEM نمونه‌ی TiO_2 که به مدت ۴ ساعت شده در دمای 400°C تکلیس شده است [۷]

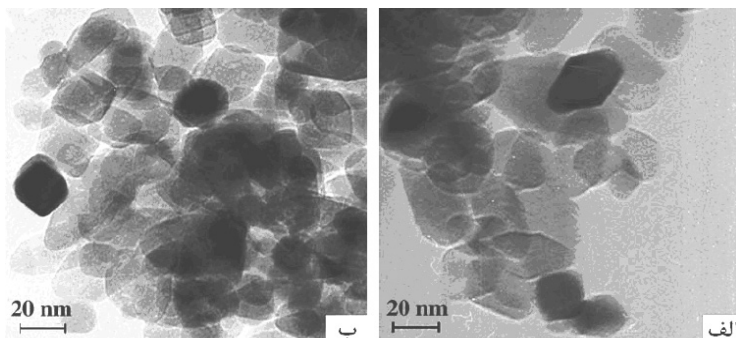
از آن جایی که تولید ترکیبات کاتالیستی، الکترودها و دیگر تجهیزات از جنس TiO_2 بر روی بسترهای پلیمری و برخی فلزات خاص، در دماهای بالا امکان‌پذیر نمی‌باشد، سنتز نانوذرات TiO_2 در دماهای پایین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. Li و همکارانش [۲۳] پس از تهیه‌ی ژل خشک، آن را به مدت ۱۲ ساعت در 100°C در محیط هوا پیر کردند. مشاهده شده است که نه تنها پیرسازی به حذف ترکیبات آلی کمک می‌کند، بلکه باعث نفوذ اتمی و تبلور آاناتاز می‌شود. تصویر HRTEM (شکل ۶) تهیه شده از پودرهای پیر شده، نشان داد که اندازه‌ی ذرات در محدوده‌ی ۶-۱۰nm می‌باشد. مشاهده شد که پودرهای پیر شده کاملاً به صورت فاز آاناتاز بوده و با افزایش دمای تکلیس تا 500°C ، استحاله‌ی آاناتاز به روتایل شروع می‌شود.



شکل ۶- تصویر HRTEM نانوپودر TiO_2 که به مدت ۱۲ ساعت در 100°C پیر شده است [۲۳]

۳-۲- روش هیدروترمال

روش هیدروترمال فقط برای سنتز پودرهای اکسیدی ساده و مخلوط با مورفولوژی کنترل شده، در دمای نسبتاً پایین ($100-350^{\circ}\text{C}$) به کار می‌رود [۲۷]. عموماً در فرآیندهای هیدروترمال، پس از تهیه‌ی سل از یک محلول، با حرارت دادن آن در اتوکلاو، نانوذرات اکسیدی سنتز می‌شوند. با توجه به این که پارامترهای زیادی در فرآیند هیدروترمال دخیل می‌باشند (دما، فشار، غلظت واکنش دهنده و pH محلول [۲۷]) و همچنین این فرآیند شامل یک مرحله حرارت‌دهی است، از این رو پژوهشگران از مدل‌های ترکیبی مختلفی از این پارامترها، در روش‌های مختلف هیدروترمال برای سنتز نانوذرات TiO_2 استفاده کرده‌اند. Yang و همکارانش [۳]، حین مرحله‌ی حرارت‌دهی، از اعمال فشار استفاده کرده و دمای کاری را کاهش دادند. در این روش رسوبات TiO_2 با افزودن قطره‌ای 0.5M محلول ایزوپروپانول بوتوکسیدتیتانیوم^۵ به داخل آب دی‌یونیزه ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]=150$) تهیه شد. رسوبات سفید رنگ با آب دی‌یونیزه و با کمک نیروی گریز از مرکز شسته شده و پس از خنثی‌سازی توسط HNO_3 ، به مدت ۱ ساعت در دمای 70°C خشک گردیدند. مشاهده شد که بسته به مقادیر مختلف ماده‌ی خنثی کننده، نانوذرات تهیه شده دارای اشکال مختلف و اندازه‌ی متوسط بین $50-150\text{nm}$ بوده و کاملاً به صورت فاز آناز یا روتایل می‌باشند. Murugan و همکارانش [۹]، از روش مایکروویو هیدروترمال، برای سنتز نانوذرات TiO_2 استفاده کردند. در این روش TiCl_4 توسط آب یخ مقطر رقیق گردید تا محلول 0.2M (TiCl_2) تشکیل شود. در محلول به دست آمده، مقدار مشخصی اوره (نسبت Ti به اوره $1:5$ می‌باشد) حل شده و مخلوط حاصله درون ظروف شفاف قرار گرفتند تا امکان تابش مایکروویو فراهم گردد. بعد از تابش مایکروویو، محصول جامد فیلتر شده و دو مرتبه با آب مقطر شسته شد. سپس پودر بلوری رسوب داده شده، فیلتر شده و در خشک‌کن خشک گردید. سرعت تولید بسیار زیاد و حرارت‌دهی بسیار سریع تا دمای عملیات، از مزایای این روش می‌باشند. الگوهای XRD نشان دادند که بیشتر نانوذرات تولید شده به این روش از نوع فاز آناز هستند. همچنین مقدار اندازه‌ی متوسط ذرات با توجه به نتایج XRD و تصاویر TEM، به ترتیب برابر 20nm و 10nm محاسبه شد. Aymonier و همکارانش [۱۰]، از فرآیند هیدروترمال با امواج فراصوتی برای سنتز نانوذرات TiO_2 استفاده نمودند. ژل‌های آمورف $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ با مخلوط کردن محلول TiCl_4 در اسید هیدروکلریک غلیظ (نسبت مولی $1:2$) با محلول آبکی آمونیاک (5M)، تحت هم زدن پیوسته تهیه گردید. رسوبات به دست آمده با استفاده از قیفی مجهز به صافی، از مایع جدا شده و کاملاً با آب مقطر شستشو داده شدند. واکنش صوتی محلول‌های هیدروترمال، منجر به افزایش قابل ملاحظه‌ی سرعت تجزیه‌ی مواد آلی زاید گردید. در این روش نانوذرات کلوخه شده در اثر امواج صوتی می‌شکنند. بر طبق تصاویر TEM (شکل ۷)، هر دو پودر به دست آمده به روش هیدروترمال معمولی و روش هیدروترمال با امواج فراصوتی، دارای اندازه‌ی متوسط بین $25-30\text{nm}$ و تقریباً بی‌شکل هستند. واکنش صوتی سبب افزایش شدید سرعت تبلور شده و به این ترتیب منجر به کاهش دما و زمان سنتز گردیده است.



شکل ۷- تصاویر TEM پودرهای TiO_2 تهیه شده به روش هیدروترمال الف) به کمک امواج فراصوتی و ب) معمولی [۱۰]

^۵ titanium butoxide isopropanol

۳-۳- روش مکانوشیمیایی

در این روش، انرژی مکانیکی سبب فعال شدن واکنش شیمیایی می‌شود. این واکنش شامل احیای شیمیایی ترکیبات فلزی توسط یک احیا کننده در حین آسیاب است [۱۱].

Plesch و Billik [۱۱] از روش مکانوشیمیایی برای سنتز نانوذرات TiO_2 از TiCl_4 مایع و پودر $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ استفاده کردند. آن‌ها از محفظه و گلوله‌هایی از جنس آلومینا برای آسیاب استفاده نمودند. مشاهده گردید که واکنش بین TiCl_4 و $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ پس از ۵ دقیقه آسیاب کردن کامل شده و فقط پیک‌های مربوط به محصول جانبی واکنش (NH_4Cl) ظاهر شده است. پس از آنیل کردن این ذرات در دماهای مختلف ($230-750^\circ\text{C}$)، ذرات نانوبلوری تقریباً کروی شکل با میانگین اندازه‌ی $10-50\text{nm}$ حاصل شد. محصول جانبی واکنش (NH_4Cl) با شسته شدن پودر حذف گردید. البته با آنیل کردن در دماهای بالاتر از 250°C این فاز تبخیر شده و از محصول خارج شد و دیگر نیازی به شستشوی پودرها وجود نداشت.

۳-۴- روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی

در این روش پیش‌ماده‌ی مورد استفاده، به وسیله‌ی پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی، تبخیر شده و با انجام یک واکنش شیمیایی، نانوذرات از فاز بخار تهیه می‌شوند. این نوع پلاسمای، برای سنتز نانوذرات از بسیاری از مواد معدنی (مثل نیتريدتیتانیوم) و آلی (مثل بوتوکسیدتیتانیوم^۶) قابل استفاده است. سرعت بسیار بالای سرد کردن و غلظت بالای رادیکال‌های واکنش دهنده در محیط پلاسمای، این روش را به فرآیندی منحصر بفرد برای سنتز نانوذرات تبدیل نموده است. Li و همکارانش [۱۵] از این روش برای سنتز نانوذرات TiO_2 از یک پیش‌ماده‌ی آلی استفاده نمودند. نتایج XRD نشان داد که نانوذرات بین $71-78\text{wt}\%$ از فاز آناز تا تشکیل شده‌اند و اندازه‌ی متوسط آن‌ها در حدود 50nm می‌باشد. Oh و همکارانش [۱۶] نیز از این روش برای سنتز نانوذرات TiO_2 از یک پیش‌ماده‌ی معدنی استفاده کردند. الگوهای XRD نشان داد که نانوذرات شامل هر دو فاز آناز (به مقدار بیشتر) و روتایل (به مقدار کمتر) با اندازه‌ی متوسط 50nm می‌باشند.

۳-۵- روش چگالش از بخار شیمیایی (CVC)

در این روش، نانوذرات با رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار، در فشار پایین یا فشار اتمسفری سنتز می‌شوند. این روش برای سنتز نانوذرات بسیار ریز آگلومره نشده با خلوص بالا و خواص کاربردی عالی، بسیار مناسب است. همچنین این فرآیند پتانسیل لازم برای صنعتی شدن در مقایسه با دیگر روش‌های سنتز بخاری را دارد [۱۷]. Yu و همکارانش [۱۷]، با استفاده از فرآیند CVC، تتراایزوپروپاکسیدتیتانیوم (TTIP)^۷ را با سرعت به داخل لوله‌ی راکتوری با دیواره‌ی داغ تغذیه کردند. طی واکنش، ذرات TiO_2 از فاز گازی روی سطح میله‌ی کوارتزی که به طور افقی در مرکز لوله‌ی راکتور قرار گرفته است، رسوب می‌کنند. ذرات تولید شده از ۴ منطقه‌ی مختلف روی میله جمع‌آوری شدند (شکل ۸). با توجه به الگوهای XRD، مشخص گردید که پودرهای موقعیت‌های A، B و C شامل فاز روتایل بوده و پودرهای موقعیت D، بیشتر از فاز آناز تشکیل شده‌اند. محاسبات نشان دادند که اندازه‌ی متوسط ذرات در منطقه‌ی A-C بالای 40nm و در منطقه‌ی D کمتر از 20nm می‌باشد. Skandan و همکارانش [۱۸] از روش CVC با شعله‌ی احتراقی (CF-CVC)^۸، برای سنتز نانوذرات TiO_2 از اتوکسیدتیتانیوم $(\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5))$ ^۹ در دمای پایین استفاده نمودند. به این ترتیب محدوده‌ی دمای تجزیه‌ی پیش‌ماده کمتر شد. با توجه به تصویر TEM (شکل ۹) اندازه‌ی متوسط ذرات

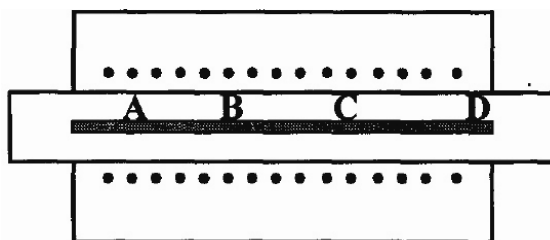
^۶ butoxide titanium

^۷ titanium-tetra-isopropoxide

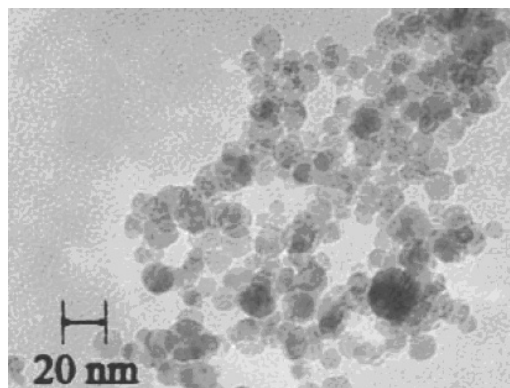
^۸ combustion flame CVC

^۹ titanium ethoxide

تقریباً کروی، ۱۵nm به دست آمد. همچنین طرح‌های XRD نشان داد که پودرها شامل حدود ۳۰٪ فاز روتایل و ۷۰٪ فاز آناتاز می‌باشند.



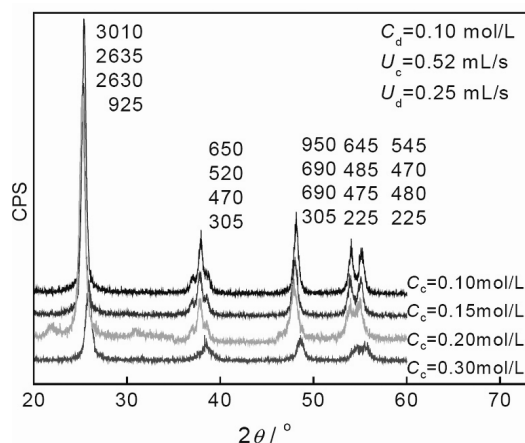
شکل ۸- شماتیکی از محل‌های جمع‌آوری ذرات داخل راکتور CVC [۱۷]



شکل ۹- میکروگراف TEM نانوپودر TiO_2 سنتز شده به روش CF-CVC [۱۸]

۳-۶- روش میکرواختلاط

در این روش یک فاز در مقیاس میکرونی، داخل فاز دیگری پخش شده و مقدار مخلوط شدن، با سرعت جریان، اندازه‌ی سوراخ‌های غشای فعال کننده‌ی سطحی و ویسکوزیته قابل کنترل می‌باشد. این روش میکرواختلاط نامیده شده و پتانسیل کنترل اندازه‌ی دانه با کنترل مقدار مخلوط شدن را دارا می‌باشد [۲۸]. Chen و همکارانش [۲۸]، دو محلول سولفات تیتانیوم ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) و محلول بی‌کربنات آمونیوم (NH_4HCO_3) با غلظت‌های متفاوت را توسط دو پمپ به داخل دستگاه تزریق کردند. پس از نفوذ میکرونی یکی از محلول‌ها از درون میکروغشا به داخل محلول دیگر، یک ژل سنتز شد که توسط دستگاه گریز از مرکز جدا شده و پس از چندین مرتبه شستشو، خشک شد. سپس در یک فرآیند آنیل شده و نانوذرات TiO_2 به دست آمدند. الگوهای XRD (شکل ۱۰) نشان دادند که نانوذرات حاصله به صورت کامل از فاز آناتاز تشکیل شده‌اند و اندازه‌ی متوسط ذرات در محدوده‌ی ۸-۲۵nm محاسبه شد.



شکل ۱۰- الگوی XRD نانوذرات TiO_2 در غلظت‌های مختلف مواد واکنش دهنده [۲۸]

۴- خلاصه

۱. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در مقایسه با مواد معمولی، ویژگی‌های شیمیایی، نوری و الکتریکی خاصی دارند. روش‌های مختلف سنتز این ذرات، نوع فاز، اندازه و مقدار بلوری شدن آن‌ها را تعیین می‌کند.
۲. روش سل-ژل توانایی تولید نانوذرات TiO_2 کروی با حداقل اندازه‌ی ذرات در حدود ۵-۶ نانومتر دارد.
۳. روش هیدروترمال امکان تولید نانوذرات TiO_2 با حداقل اندازه‌ی ذرات حدود ۸nm و با اشکال مختلف را فراهم می‌آورد.
۴. در روش مکانوشیمیایی، به دلیل استفاده از آسیاب‌های پرانرژی، نانوذرات کروی TiO_2 با اندازه‌ی ذرات کمتر از ۱۰nm قابل تولید می‌باشند. همچنین از این روش می‌توان برای تولید نانوذرات TiO_2 دوپ شده با عناصر متفاوت استفاده نمود.
۵. روش پلاسمای حرارتی برای سنتز نانوذرات TiO_2 از پیش‌ماده‌های معدنی و آلی قابل استفاده است. در این روش نانوذرات کروی با اندازه‌ی کمتر از ۵۰nm قابل تولید است.
۶. در روش چگالش شیمیایی از فاز بخار، نانوذرات TiO_2 کروی، آگلومره نشده، با خلوص بالا و با اندازه‌ی ذرات متوسط حداقل ۲۰nm قابل تولید هستند.
۷. در روش میکرواختلاط، بسته به مقدار نفوذ میکرونی از میکروغشا، اندازه‌ی نانوذرات TiO_2 قابل کنترل است. در این روش، نانوذراتی با حداقل اندازه‌ی متوسط ۸nm قابل تولید می‌باشد.

۵- مراجع

- 1- K. D. Kim, T. J. Lee, H. T. Kim, "Optimal Conditions for Synthesis of TiO_2 Nanoparticles in Semibatch Reactor", Colloid. Sur. Eng. Aspects, vol. 224, p.p.1-9, 2003.
- 2- Y. Gao et al., "TiO₂ Nanoparticles Prepared Using an Aqueous Peroxotitanate Solution" Ceram. Inter. vol. 30, p.p. 1365-1368, 2004.
- 3- J. Yang, S. Mei, J.M.F. Ferreira, "Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Nanopowders from Tetraalkylammonium Hydroxide Peptized Sols", Mater. Sci. Eng., vol.15, p.p. 183-185, 2001.
- 4- K. Insoo et al., "Method for Synthesizing Nano-Sized Titanium Dioxide Particles", J. Etro. Sci. Eng., 2006.
- 5- Baorang Li, X. Wang, M. Yan and L. Li, "Preparation and Characterization of Nano- TiO_2 Powder", Mater. Chem. Phys., vol.78, p.p.184-188, 2002.
- 6- R. Zhang, L. Gao, "Preparation of Nanosized Titania by Hydrolysis of Alkoxide Titanium in Micelles", Mater. Res. Bull., Vol.37, p.p.1659-1666, 2002.
- 7- S. Pavasupree, Y. Suzuki, S.P. Art, S. Yoshikawa, "Synthesis and Characterization of Nanoporous, Nanorods, Nanowires Metal Oxides", Sci. Tech. Adv. Mater., vol.6, p.p.224-229, 2005.
- 8- G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Nav'io, "A Novel Preparation of High Surface Area TiO_2 Nanoparticles from Alkoxide Precursor and Using Active Carbon as Additive", Cata. Today, vol.76, p.p.91-101, 2002.
- 9- A. V. Murugan, V. Samuel, V. Ravi, "Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO_2 by Microwave Hydrothermal Method", Mater. Letters, vol.60, p.p.479-480, 2006.
- 10- P.E. Meskin V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov and Y.D. Tretyakov, "Ultrasonically Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ and $\text{NiO.5ZnO.5Fe}_2\text{O}_4$ Powders", Ultrason. Sonochem., vol.13, p.p.47-53, 2006.
- 11- P. Billik and G. Plesch, "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline TiO_2 from liquid TiCl_4 ", Scrip. Mater. 56(2007), PP 979-982.
- 12- J. Liqiang et al. "The Preparation and Characterization of La Doped TiO_2 Nanoparticles and their Photocatalytic Activity", J. Solid State Chem., vol.177, p.p.3375-3382, 2004.
- 13- D. H. Kim, H.S. Park, K.S. Lee, "Synthesis of Novel TiO_2 by Mechanical Alloying and Heat Treatment-Derived Nanocomposite of TiO_2 and NiTiO_3 ", Catalysis Letters, vol.106, p.p.29-33, 2006.
- 14- Y. M. Wang, S. W. Liu, M. K. Lü, S. F. Wang, F. Gu, X. Z. Gai, X. P. Cui, J. Pan, "Preparation and Photocatalytic Properties of Zr^{4+} -Doped TiO_2 Nanocrystals", J. Molec. Cata. A: Chemical, vol.215, p.p.137-142, 2004.

- 15- J. G. Li, H. Kamiyama, X. H. Wang, T. Ishigaki, "TiO₂ Nanopowders via Radio-Frequency Thermal Plasma Oxidation of Organic Liquid Precursors: Synthesis and characterization", J. Euro. Ceram. Soc., vol.26, p.p.423–428, 2006.
- 16- S.M. Oh, T. Ishigaki "Preparation of Pure Rutile and Anatase TiO₂ Nanopowders Using RF Thermal Plasma", Thin Solid Films, vol.457, p.p.186–191, 2004.
- 17- J.H. Yu, S.Y. Kim, J.S. Lee, K.H. Ahn, "In-Situ Observation of Formation of Nanosized TiO₂ Powder in Chemical Vapor Condensation", NanoStmc. Mater., vol.12, p.p.199–202, 1999.
- 18- G. Skandan, N. Glumac, B. H. Kear, "Synthesis of Oxide Nanoparticles in Low Pressure Flames", NanoStruc. Mater., vol.11, p.p.149–158, 1999.
- 19- B. R. Sankapal, S. Sartale, A. Ennaoui, "Chemical and Electrochemical Synthesis of Nanosized TiO₂ Anatase for Large-Area Photon Conversion", C. R. Chimie, vol.9, p.p.702–707, 2006.
- 20- S.Yang, Y. Liu, Y. Guo, H. Xu, Z. Wang, "Preparation of Rutile Titania Nanocrystals by Liquid Method at Room Temperature", Mater. Chem. Phys., vol. 77, p.p.501–506, 2002.
- 21- X. F. Zhou, D.B. Chu, C. J. Lin, "Anodic Dissolution of Spongy Titanium in Ethanol Solution for Preparation of Nano-Sized TiO₂ Powder", Electrochim. Acta, vol.47, p.p.2769–2773, 2002.
- 22- Y. Shenghong, Z. Xiaoming, Z. Tingjie, W. Keguang, Z. Yubin, "TiO₂ Nano-Powders Prepared by means of Microwave Radiation", Rare Metal Mater. Eng., vol.29, p.p.354–356, 2000.
- 23- Y. Li, T.J. White, S.H. Lim, "Low Temperature Synthesis and Microstructural Control of Titania Nano-Particles", J. Solid State Chem., vol.177, p.p.1372–1381, 2004.
- 24- Z. Yuan, L. Zhang, "Influence of ZnO+Fe₂O₃ Additives on the Anatase-to-Rutile Transformation of Nanometer TiO₂ Powders", NanoStruc. Mater., vol. 10, p.p.1127–1133, 1998.
- 25- W. Li, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition and Characterization of TiO₂ Nanoparticles", PhD Thesis, Faculty of the University of Delaware, winter 2004.
- 26- J. McCormick, "Chemistry of TiO₂ Nanoparticles", PhD Thesis, Faculty of the University of Delaware, Summer 2006.
- 27- S. R. Dhage, V. Samuel, V. Ravi, "Synthesis of Nanocrystalline TiO₂ at 100°C", Mater. Letters, vol.58, p.p.2310–2313, 2004.
- 28- G.Chen, G. Luo, X. Yang, Y. Sun, J. Wang, "Anatase-TiO₂ Nano-Particle Preparation with a Micro-Mixing Technique and its Photocatalytic Performance", Mater. Sci. Eng A, vol.380, p.p.320–325, 2004.