

## روش‌های سنتز نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم

مریم سالاری، مسیح رضائی، سید محمد موسوی خویی، بیروز 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 فوتوولتائیک 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 آاناتاز به روتایل.

### ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، سنتز نانوذرات سرامیکی به علت خواص نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش<sup>۱</sup> بهتر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این میان نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم ( ) 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 هیدروترومال تحت حرارت و فشار، Murugan و همکارانش [۹] از روش مایکروویوهیدروترومال، Aymonier و همکارانش [۱۰] از روش هیدروترومال به کمک امواج فراصوتی، Billik و همکارش [۱۱] از روش مکانوشیمیایی،

<sup>1</sup> densification



Liqiang و همکارانش [۱۲] و Lin و همکارانش [۱۳] به ترتیب از دو روش سل-ژل و روش رسوب‌گذاری 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)<sup>۲</sup>، Shandan [۱۸] از پیرولیز در محیطی با فشار پایین، Sankapal و همکارانش [۱۹] از رسوب‌دهی شیمیایی و الکتروشیمیایی، Gao و همکارانش [۲] از آنیل کردن یک پیش‌ماده‌ی آمورف برای سنتز نانوذرات TiO<sub>2</sub> استفاده نموده‌اند. Yang و همکارانش [۲۰] از یک روش شامل خنثی‌سازی رسوبات به وجود آمده از واکنش Ti(SO<sub>4</sub>) با آمونیاک استفاده نمودند. Zhou و همکارانش [۲۱] نیز نانوذرات TiO<sub>2</sub> را از تیتانیوم اسفنجی سنتز کردند. Tingjie و همکارانش [۲۲] نانوذره‌های TiO<sub>2</sub> را به وسیله‌ی تابش مایکروویو به سل کلئیدی<sup>۳</sup> هیدرات‌دی‌اکسیدتیتانیوم سنتز نمودند.

در این مقاله مروری بر روش‌های سنتز نانوذرات TiO<sub>2</sub> و مقایسه‌ی نتایج به دست آمده از این روش‌ها انجام گرفته است.

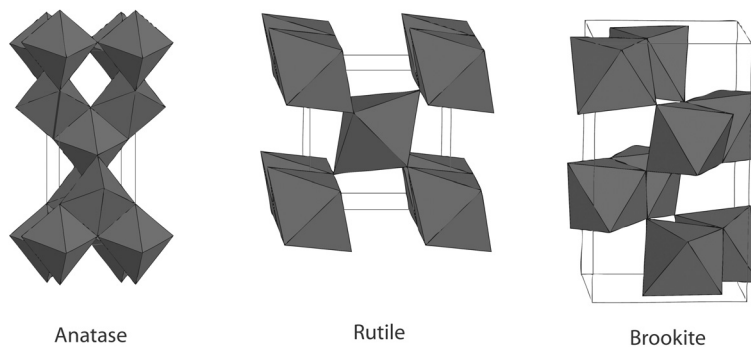
## ۲- دی‌اکسید تیتانیوم

### ۲-۱- ساختار بلوری

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) دارای سه شکل بلوری شامل آناتاز، روتایل و بروکیت می‌باشد. به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز TiO<sub>2</sub> در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر، فازهای نیمه‌پایدار این سیستم به شمار می‌روند [۲۳-۲۶، ۲۰، ۹]. واحدهای پایه‌ی بلوری در هر سه فاز، هشت‌وجهی‌های TiO<sub>6</sub> می‌باشند. تفاوت این سه فاز در نحوه‌ی آرایش این هشت‌وجهی‌ها است (شکل ۱). این ساختارها مربوط به TiO<sub>2</sub> توده‌ای<sup>۴</sup> می‌باشد. به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانوذرات TiO<sub>2</sub>، ممکن است نحوه‌ی آرایش سطح، کاملاً با توده تفاوت داشته باشد [۲۵].

### ۲-۲- استحاله‌ی فازی آناتاز به روتایل

معمولاً در دماهای پایین، TiO<sub>2</sub> به شکل فاز آناتاز متبلور می‌شود. با بالا رفتن دما، فاز نیمه‌پایدار آناتاز در یک استحاله به فاز پایدار روتایل تغییر حالت می‌دهد [۲۳، ۱۷، ۱۲، ۲۴، ۲۷]. برای TiO<sub>2</sub> توده‌ای، این استحاله معمولاً در دمای بالاتر از ۸۰۰°C رخ می‌دهد. وقتی اندازه‌ی ذرات تا محدوده‌ی نانومتری کاهش می‌یابد، دمای شروع استحاله نسبت به حالت توده‌ای کاهش و محدوده‌ی دمایی انجام استحاله گسترش می‌یابد [۲۴].



شکل ۱- نحوه‌ی آرایش هشت‌وجهی‌های TiO<sub>6</sub> در سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت [۲۶]

<sup>2</sup> chemical vapor condensation

<sup>3</sup> collosol

<sup>4</sup> bulk

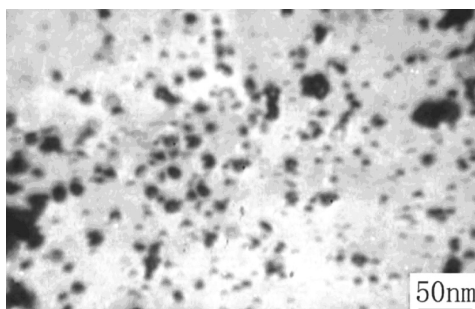


### ۳- روش‌های سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

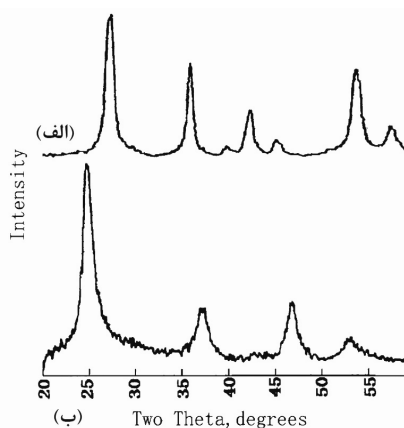
تاکنون روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  مورد استفاده قرار گرفته است. مشاهده شده است که روش‌های مختلف، نتایج متفاوتی در پی دارند و حتی در یک روش خاص، استفاده از مقادیر متفاوت مواد اولیه منجر به تولید ذرات با اندازه‌های متفاوت می‌گردد. به علت کثرت روش‌های سنتز و پارامترهای دخیل در آن‌ها، تقسیم‌بندی آن‌ها به گروه‌هایی مشخص، مشکل است. در این مقاله سعی شده تا روش‌های مختلف سنتز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  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 آلوکسیدی 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- $\text{n}$ -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  $\text{TiO}_2$  حاصل شد. مشاهده شد که استحاله‌ی آناتاز به روتایل، در دمای  $600^\circ\text{C}$  شروع و در دمای حدود  $800^\circ\text{C}$  کامل شده و با افزایش دمای تکلیس از  $350^\circ\text{C}$  به  $600^\circ\text{C}$  اندازه‌ی ذرات از  $6\text{nm}$  به  $36\text{nm}$  افزایش یافته است. Zhang و همکارانش [۶] از روش میکروامولوسیون سل-ژل استفاده نمودند. آن‌ها با هیدرولیز تتراایزوپروپوکسید تیتانیوم در میکروامولوسیون حاوی Span-Tween 80، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  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  $200^\circ\text{C}$  شروع و در دمای  $350^\circ\text{C}$  تکمیل می‌شود. اندازه‌ی متوسط ذرات در دمای بالای  $300^\circ\text{C}$  کمتر از  $30\text{nm}$  محاسبه شده است.



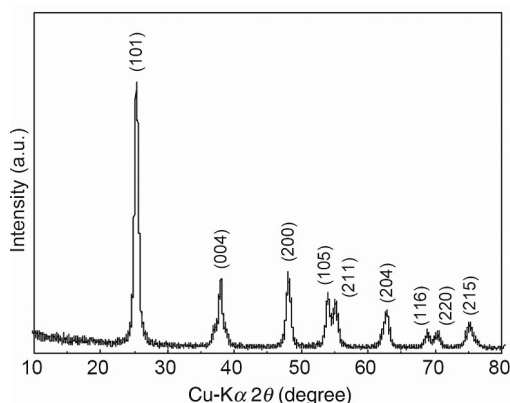
شکل ۲- تصویر TEM نانوذرات  $\text{TiO}_2$  آناتاز تکلیس شده در دمای  $200^\circ\text{C}$  [۶]



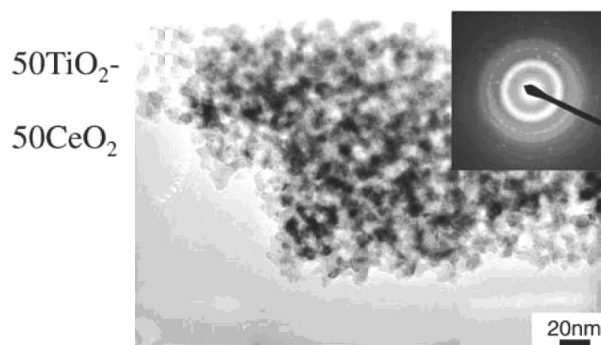
شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (الف) آناتاز و (ب) روتایل [۶]



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  $400^\circ C$  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  $13m^2/g$  به  $110m^2/g$  افزایش دادند. نتایج XRD فقط حضور فاز آاناتاز را در پودرها نشان دادند.

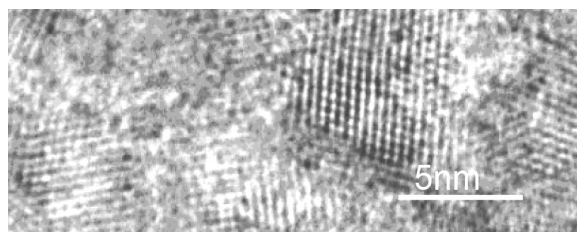


شکل ۴- الگوی XRD نمونه‌ی  $TiO_2$  که به مدت ۴ ساعت در دمای  $400^\circ C$  تکلیس شده است [۷]



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

از آن جایی که تولید ترکیبات کاتالیستی، الکترودها و دیگر تجهیزات از جنس  $TiO_2$ ، بر روی بستری 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  $100^\circ C$  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  $500^\circ C$ ، استحاله‌ی آاناتاز به روتایل شروع می‌شود.

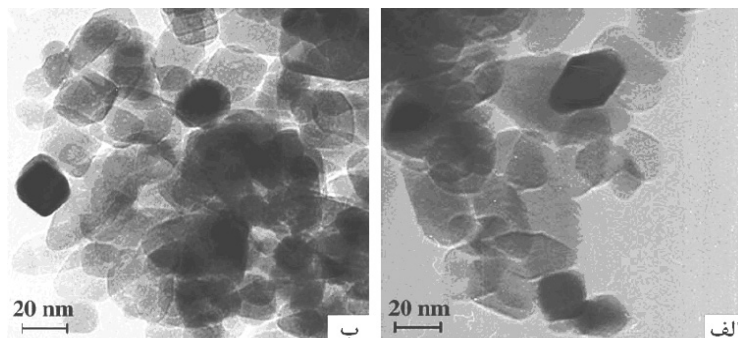


شکل ۶- تصویر HRTEM نانوپودر  $TiO_2$  که به مدت ۱۲ ساعت در  $100^\circ C$  پیر شده است [۲۳]



### ۳-۲- روش هیدروترمال

روش هیدروترمال فقط برای سنتز پودرهای اکسیدی ساده و مخلوط با مورفولوژی کنترل شده، در دمای نسبتاً پایین ( $350^{\circ}\text{C}$ – $100^{\circ}\text{C}$ ) 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  $\text{TiO}_2$  استفاده کرده‌اند. Yang و همکارانش [۳]، حین مرحله‌ی حرارت‌دهی، از اعمال فشار استفاده کرده و دمای کاری را کاهش دادند. در این روش رسوبات  $\text{TiO}_2$  با افزودن قطره‌ای  $0.5\text{M}$  محلول ایزوپروپانول بوتوکسیدتیتانیوم<sup>۵</sup> 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  $\text{HNO}_3$ ، به مدت ۱ ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  خشک گردیدند. مشاهده شد که بسته به مقادیر مختلف ماده‌ی خنثی کننده، نانوذرات تهیه شده دارای اشکال مختلف و اندازه‌ی متوسط بین  $50\text{nm}$ – $15\text{nm}$  بوده و کاملاً به صورت فاز آناز یا روتایل می‌باشند. Murugan و همکارانش [۹]، از روش مایکروویو هیدروترمال، برای سنتز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  استفاده کردند. در این روش  $\text{TiCl}_4$  توسط آب یخ مقطر رقیق گردید تا محلول  $0.2\text{M}$  ( $\text{TiCl}_4$ ) تشکیل شود. در محلول به دست آمده، مقدار مشخصی اوره (نسبت  $\text{Ti}$  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  $20\text{nm}$  و  $10\text{nm}$  محاسبه شد. Aymonier و همکارانش [۱۰]، از فرآیند هیدروترمال با امواج فراصوتی برای سنتز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  استفاده نمودند. ژل‌های آمورف  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ، با مخلوط کردن محلول  $\text{TiCl}_4$  در اسید هیدروکلریک غلیظ (نسبت مولی  $1:2$ ) با محلول آبکی آمونیاک ( $5\text{M}$ )، 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  $25\text{nm}$ – $30\text{nm}$  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  $\text{TiO}_2$  تهیه شده به روش هیدروترمال الف) به کمک امواج فراصوتی و ب) معمولی [۱۰]

<sup>5</sup> 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].

Billik و Plesch [۱۱] از روش مکانوشیمیایی برای سنتز نانوذرات  $TiO_2$  از  $TiCl_4$  مایع و پودر  $(NH_4)_2CO_3$  استفاده کردند. آن‌ها از محفظه و گلوله‌هایی از جنس آلومینا برای آسیاب استفاده نمودند. مشاهده گردید که واکنش بین  $TiCl_4$  و  $(NH_4)_2CO_3$  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 ( $230-750^\circ C$ )، ذرات نانوبلوری تقریباً کروی شکل با میانگین اندازه‌ی  $10-50nm$  حاصل شد. محصول جانبی واکنش  $(NH_4Cl)$  با شسته شدن پودر حذف گردید. البته با آنیل کردن در دماهای بالاتر از  $250^\circ C$  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) قابل استفاده است. سرعت بسیار بالای سرد کردن و غلظت بالای رادیکال‌های واکنش دهنده در محیط پلاسمای این روش را به فرآیندی منحصربفرد 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  $71-78wt\%$  از فاز آاناتاز 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 آاناتاز (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) 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 آاناتاز 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)؛ برای سنتز نانوذرات  $TiO_2$  از اتوکسیدتیتانیوم ( $Ti(OC_2H_5)_4$ ) در دمای پایین استفاده نمودند. به این ترتیب محدوده‌ی دمای تجزیه‌ی پیش‌ماده کمتر شد. با توجه به تصویر TEM (شکل ۹) اندازه‌ی متوسط ذرات

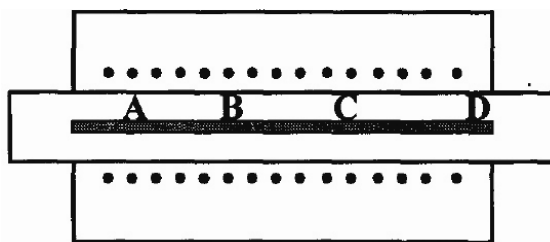
<sup>6</sup> butoxide titanium

<sup>7</sup> titanium-tetra-isopropoxide

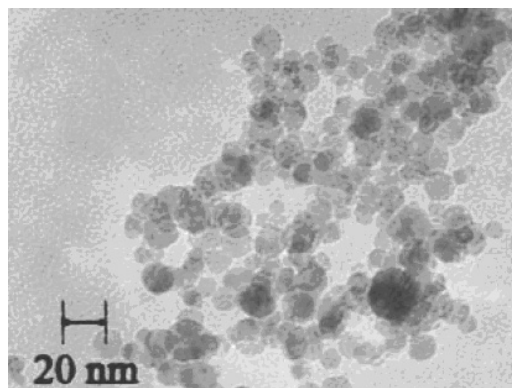
<sup>8</sup> combustion flame CVC

<sup>9</sup> titanium ethoxide

تقریباً کروی،  $15\text{nm}$  به دست آمد. همچنین طرح‌های XRD نشان داد که پودرها شامل حدود  $30\%$  فاز روتایل و  $70\%$  فاز آناتاز می‌باشند.



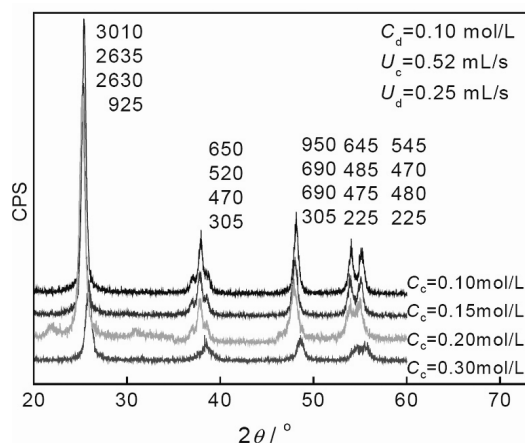
شکل ۸- شماتیکی از محل‌های جمع‌آوری ذرات داخل راکتور CVC [۱۷]



شکل ۹- میکروگراف TEM نانوپودر  $\text{TiO}_2$  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 فعال‌کننده‌ی 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  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$  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  $\text{TiO}_2$  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  $25\text{nm}$ – $8\text{nm}$  محاسبه شد.



شکل ۱۰- الگوی XRD نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در غلظت‌های مختلف مواد واکنش دهنده [۲۸]

## ۴- خلاصه

۱. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم 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  $\text{TiO}_2$  کروی با حداقل اندازه‌ی ذرات در حدود ۶-۵ نانومتر دارد.
۳. روش هیدروترمال امکان تولید نانوذرات  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  با اندازه‌ی ذرات کمتر از ۱۰nm قابل تولید می‌باشند. همچنین از این روش می‌توان برای تولید نانوذرات  $\text{TiO}_2$  دوپ شده با عناصر متفاوت استفاده نمود.
۵. روش پلاسمای حرارتی برای سنتز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles in Semibatch Reactor", *Colloid. Sur. Eng. Aspects*, vol. 224, p.p.1-9, 2003.
- 2- Y. Gao et al., " $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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- $\text{TiO}_2$  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. Navío, "A Novel Preparation of High Surface Area  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  from liquid  $\text{TiCl}_4$ ", *Scrip. Mater.* 56(2007), PP 979-982.
- 12- J. Liqiang et al. "The Preparation and Characterization of La Doped  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  by Mechanical Alloying and Heat Treatment-Derived Nanocomposite of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{NiTiO}_3$ ", *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  $\text{Zr}^{4+}$ -Doped  $\text{TiO}_2$  Nanocrystals", *J. Molec. Cata. A: Chemical*, vol.215, p.p.137-142, 2004.

- 15- J. G. Li, H. Kamiyama, X. H. Wang, T. Ishigaki, "TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> Powder", Electrochim. Acta, vol.47, p.p.2769-2773, 2002.
- 22- Y. Shenghong, Z. Xiaoming, Z. Tingjie, W. Keguang, Z. Yubin, "TiO<sub>2</sub> 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+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additives on the Anatase-to-Rutile Transformation of Nanometer TiO<sub>2</sub> Powders", NanoStruc. Mater., vol. 10, p.p.1127-1133, 1998.
- 25- W. Li, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", PhD Thesis, Faculty of the University of Delaware, winter 2004.
- 26- J. McCormick, "Chemistry of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", PhD Thesis, Faculty of the University of Delaware, Summer 2006.
- 27- S. R. Dhage, V. Samuel, V. Ravi, "Synthesis of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> at 100°C", Mater. Letters, vol.58, p.p.2310-2313, 2004.
- 28- G.Chen, G. Luo, X. Yang, Y. Sun, J. Wang, "Anatase-TiO<sub>2</sub> Nano-Particle Preparation with a Micro-Mixing Technique and its Photocatalytic Performance", Mater. Sci. Eng A, vol.380, p.p.320–325, 2004.