



سنتر نانوذرات TiO_2 به روش میکرومولسیون و بررسی تغییرات ریزساختاری ذرات در حین کلسیناسیون

مهناز کرباسی^۱، علی نعمتی^۲، مریم حسینی زری^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۹۳۳-۱۴۱۵۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۸۶۳۹-۱۱۳۶۵

۳- استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۳/۲۰

چکیده

ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (تیتانیا) به روش میکرومولسیون آب در روغن تهیه شدند و جهت بررسی خواص فوتوکاتالیستی از متیلن‌بلو استفاده گردید. میکرومولسیون از آب، سیکلوهگزان و یک فعال‌کننده سطح آنیونی به نام *bis (2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate* (AOT) تشکیل شد. کوچک‌ترین اندازه ذره در سیستم میکرومولسیون، ۲۸ نانومتر بود که در نسبت مولار آب به فعال‌کننده سطح ۲، به دست آمد. تأثیر عوامل مختلف حین فرآیند (نسبت آب به فعال‌کننده سطح (W_0) و دما) در مشخصات نهایی از جمله ساختار فازی و اندازه ذرات بررسی گردید. ذرات تیتانیایی که در این شرایط آماده شده بودند، به صورت پودر بی‌شکل بوده و در دمای $500^\circ C$ ، دمایی که کمتر از دمای معمول تعریف شده جهت ایجاد فاز آناتاز است به فاز آناتاز تبدیل شدند. ذرات نانو پودر تیتانیا به وسیله دستگاه‌های *FT-IR*، *TEM*، *SEM* و *DTA* مورد بررسی قرار گرفتند. ذرات تیتانیایی که در دمای $500^\circ C$ کلسینه شدند بالاترین مشخصات فوتوکاتالیستی تجزیه متیلن‌بلو را از خود نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: میکرومولسیون، تیتانیا، نسبت آب به فعال‌کننده سطح.

Synthesis of TiO_2 Nanoparticles in Reverse Microemulsion and Microstructural Changes of Particles During Calcination

M. Karbassi¹, A. Nemat², M. Hosseini Zori^{3*}

¹ Science and Research Branch of Islamic Azad University, , P. O. Box: 4933-14155, Tehran, Iran.

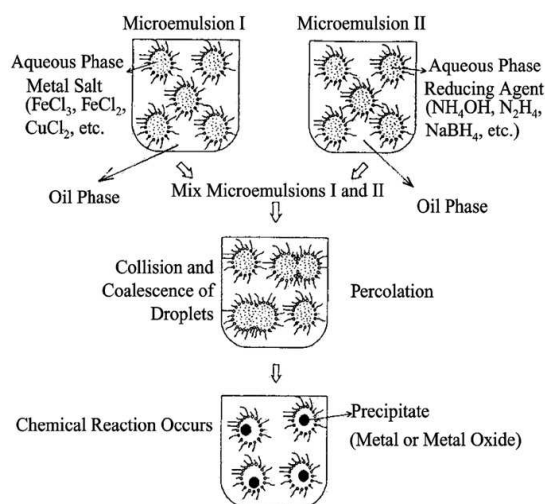
² Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, P. O. Box: 11155-9466, Tehran, Iran

³ Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

Titanium dioxide (titania) particles were prepared by a water-in-oil emulsion system, and studied for the photodecomposition property of methylene blue. Microemulsion (ME) consisted of water, cyclohexane and a anionic surfactant such as (AOT). The smallest diameter of the particles was 28 nm in the system of cyclohexane with surfactant when the molar ratio of water to surfactant was 2. The effect of the process parameters (water/surfactant ratio, temperatures) on the final characteristics has been investigated, in terms of structural phase and particle size. Titania particles prepared in this condition were collected as amorphous powder, and converted to anatase phase at less than $500^\circ C$, which is lower than the ordinal phase transition temperature. The titania nanopowders were characterized by means of X-ray diffraction and SEM, TEM, FT-IR, and DTA. The titania calcined at $500^\circ C$ shows the highest activity on the photocatalytic decomposition of methylene blue. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 43-50 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Microemulsion, Titania, Water/surfactant ratio.



شکل ۲: نمائی از گسترده‌ترین نوع روش میکروامولسیون [۴].

تیتانیا یک نیمه‌هادی از نوع n (n-type) است. این ماده به عنوان یکی از مهم‌ترین نیمه‌هادی‌ها محسوب می‌گردد که به دلیل خنثی بودن، مقاومت شیمیایی بالا، پایداری مکانیکی بالا، قیمت پایین و غیرسمی بودن آن در دو دهه گذشته به عنوان یک فوتوکاتالیست مطلوب برای تصفیه آب و هوا به کار گرفته شده است. تیتانیا در سه فاز بلوری موجود است: فازهای آناتاز، روتیل و بروکیت [۷]. تغییرات چندشکلی‌های تیتانیا پیچیده است، این تغییرات به اندازه ذره، ناخالصی‌ها، ترکیب و ... وابسته هستند. فاز روتیل بعد از کلسینه شدن در دمای بالا به دست آمده و خصوصیات اساسی آن مثل الکتریکی، نوری و گرمایی بخوبی بررسی شده است [۸]. فاز آناتاز بیشترین خصوصیت فوتوکاتالیستی را نسبت به دیگر فازهای تیتانیا دارد و برای تصفیه حلال، تمیز کردن خودبخودی و ضد مه کردن سطوح استفاده می‌شود [۹].

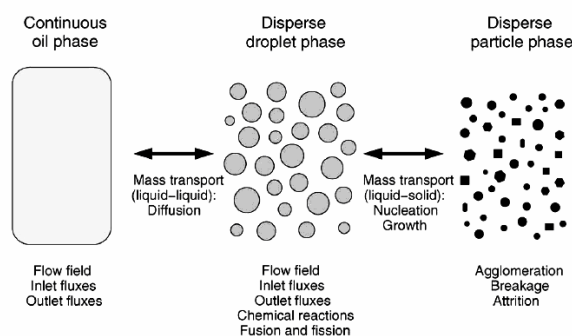
تیتانیا به علت کاربردهای گسترده‌اش در رنگدانه‌ها، پوشش‌ها، فوتوکاتالیست‌ها و همچنین توانایی آنها در تجزیه آلاینده‌های آلی در مجاورت آب و هوا و همین‌طور پایداری شیمیایی و زیست‌سازگار بودن، بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. بیشتر تلاش‌ها جهت رسیدن به ذرات تیتانیا به اندازه نانو است چرا که خواصی از جمله اثر کوانتومی اندازه ذرات در زمانی که ذرات بسیار ریز هستند ظاهر خواهند شد. سنتز نانوذرات بعد از افزودن تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید به فاز روغنی آغاز می‌شود و رسوب ذرات کروی شکل و بسیار ریز در نتیجه پایدار بالای پیش‌ماده تیتان و تماس واکنشی بین ذرات اتفاق می‌افتد. نتایج مطالعات در این روش، نشان داده است که اگر غلظت آلکوکسید استفاده شده پایین باشد به علت واکنش بسیار سریع آلکوکسید تیتانیوم با آب این روش قابل استفاده نیست [۱۰-۱۴].

در پژوهش حاضر، ذرات تیتانیا با اندازه نانو از طریق آبکافت تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید در میسل‌های معکوس آب در روغن آماده

۱- مقدمه

سنتز نانوذرات به روش میکروامولسیون از دهه ۱۹۸۰ که محلول‌های کلوئیدی از نانوذرات فلزی تهیه می‌شدند، بسیار مورد توجه بوده است [۱]. عموماً یک محلول میکروامولسیون را به صورت یک سیستم پایدار ترمودینامیکی که حداقل از ۳ جز تشکیل شده: دو مایع غیر قابل حل در هم (معمولاً آب و روغن) و یک فعال‌کننده سطح تعریف می‌کنند. شکل ۱ نمایی از اتفاقات ممکن در حین تبدیل محلول میکروامولسیون به فاز یا فازهای مختلف را نشان می‌دهد. در حین مخلوط کردن، جوانه‌زنی اتفاق می‌افتد در حالی که لایه‌های فعال‌کننده سطح به سطح ذرات در حال رشد چسبیده و در نتیجه مانع انباشتگی ذرات می‌شوند. گسترده‌ترین نوع میکروامولسیون در شکل ۲ نشان داده شده است، این سیستم متشکل از دو محلول میکروامولسیون جداگانه است [۵-۲].

روش میکروامولسیون به عنوان یک روش سنتز مواد بر اساس محلول، به علت توانایی بی‌ظیرش در سنتز و پایداری ذرات پیشنهاد می‌گردد. سنتز واکنشی میکروامولسیون یک روش قوی جهت دستیابی به ذرات نانومتری و خیلی ریز با کنترل اندازه و شکل ذرات است. در این فرآیند میکروامولسیون‌ها به‌عنوان میکرو راکتورهای شیمیایی عمل می‌کنند، بنابراین می‌توانند در کنترل اندازه و شکل ذرات توانا باشند. استفاده از امولسیون مناسب، منجر به پخش محلول آبی که شامل پیش‌ماده‌ای از مواد اولیه فلزی است، درون فاز روغنی می‌شود، در نتیجه به حداقل رساندن انرژی سطح، قطره‌هایی با اندازه نانو ایجاد می‌شوند، بنابراین، واکنش شیمیایی یا رسوب‌گذاری در هر قطره جداگانه اتفاق می‌افتد. در نتیجه مرحله رسوب‌گذاری، اطراف هر ذره لایه‌ای از ماده فعال‌کننده سطح پوشیده می‌شود که در پی آن، فرآیند انباشتگی به کمترین میزان خود می‌رسد. پایداری محلول میکروامولسیون بستگی به عوامل زیادی از جمله نسبت مولار آب به فعال‌کننده سطح دارد [۶-۴].

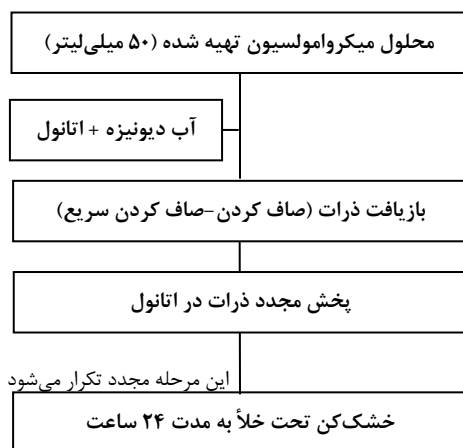


شکل ۱: ساز و کار پیشنهادی جهت تشکیل نانوذرات از محلول میکروامولسیون [۲].

1- Agglomeration

از محلول میکرومولسیون و روش کلسیناسیون در جدول ۱ ارائه شده است. ساختار بلوری ذرات تیتانیای به دست آمده به وسیله دستگاه XRD شناسایی شدند.

نانوپودرهای سنتز شده به وسیله پرتو اشعه X (مدل Philips PW 1840) مشخص شدند و همچنین نمودارهای حرارتی توسط (Mettler Toledo, 50-400 °C) صورت گرفتند و حضور کربن حاصل از سیکلوهگزان در نانو ذرات از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDS, Philips XL30) مشخص شدند. اندازه و ریخت‌شناسی ذرات تهیه شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips CM120) تعیین شد. پیوندهای شیمیایی ذرات آماده شده به وسیله اسپکترومتری زیرقرمز (FT-IR, Thermo Nicolet, USA) مشخص شدند و در ادامه بررسی رنگ‌زدایی و تخریب فوتوکاتالیستی با دستگاه (Shimadzu UV2400) بررسی شد.



شکل ۴: بازیافت نانوذرات تیتانیا از محلول میکرومولسیون.

جدول ۱: روش‌های بازیافت ذرات نانوتیتانیا از محلول میکرومولسیون در دماهای مختلف.

نمونه	W ₀	روش جدایش	دمای کلسیناسیون (°C)	مدت زمان کلسیناسیون (دقیقه)
A	۴	صاف کردن	۵۰۰	۲۰
B	۴	صاف کردن	۷۰۰	۲۰
C	۲	صاف کردن	۵۰۰	۲۰
D	۲	صاف کردن	۷۰۰	۲۰

شدند و تأثیر عوامل فرآیند از جمله نسبت آب به فعال‌کننده سطح (W₀) و دما به منظور بررسی اثر آنها بر پایداری میکرومولسیون و مشخصات ریخت‌شناسی ذرات مورد مطالعه قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

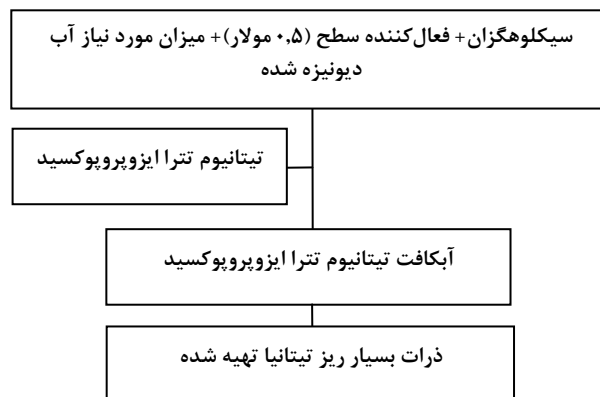
۲-۱- مواد

در این تحقیق از یک فعال‌کننده سطح آنیونی با خلوص بالای ۹۹٪، معروف به AOT^۱ به عنوان فعال‌کننده سطح استفاده شد [۵]. تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید (خلوص بالای ۹۷٪) و سیکلوهگزان (خلوص بالای ۹۹٪)، تهیه شدند و در تمامی مراحل از آب دی‌یونیزه استفاده شد.

۲-۲- روش کار

محلول میکرومولسیون از مخلوط سیکلوهگزان با غلظت ۰.۵ مولار از فعال‌کننده سطح و مقدار مورد نیاز آب تهیه گردید و نسبت مولار (فعال‌کننده سطح / آب)، ۲ و ۴ در نظر گرفته شد. ذرات خیلی ریز با افزودن تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید به محلول میکرومولسیون و در حین هم‌زدن ملایم، شکل گرفتند و آبکافت تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید خیلی سریع اتفاق افتاد (شکل ۳).

سپس جهت بازیافت نانوذرات تیتان از محلول میکرومولسیونی که در مرحله پیش آماده شده، میزان ۱۰ میلی‌لیتر آب و ۳۰ میلی‌لیتر اتانول به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول میکرومولسیون حاوی ذرات تیتانیا افزوده شد. محلول به دو فاز جداگانه تقسیم شد و ذرات معلق خیلی سریع در قسمت پایین ظرف تشکیل شدند. این ذرات در دستگاه صافی تحت خلأ جدا شدند. ذرات تیتانیای خشک بعد از ۲۴ ساعت نگهداری ژل مذکور در خشک‌کن، به دست آمده و نمونه‌ها در دماهای ۵۰۰ °C و ۷۰۰ °C کلسینه شدند (شکل ۴). روش‌های بازیافت ذرات



شکل ۳: آماده‌سازی ذرات نانوتیتان.

1- Titanium Alkoxide

ذرات در 100°C بدون کلسیناسیون آماده شدند پیوند قوی در منطقه $1050-1450\text{Cm}^{-1}$ که در نتیجه واکنش فعال کننده سطح است، دیده می‌شود که شدت کاهش این پیک‌ها با افزایش دمای کلسیناسیون کاهش می‌یابد. پیک جذب گسترده‌ای، در محدوده 3400Cm^{-1} دیده می‌شود که در نتیجه حرکت انبساطی گروه OH^- است. همچنین پیک موجود در محدوده 1620Cm^{-1} معرف حضور آب پیوندی است که در دماهای بالا، کاهش مشخصی در شدت پیک مذکور دیده می‌شود.

کاهش شدت پیوندهای OH که با TiO_2 پیوند داده‌اند، ممکن است به تجمع OH تولید شده که حاصل هیدروژن‌زدایی صورت گرفته در سطح تیتانیا باشد، نسبت داده شوند. پیوندهای Ti-O-Ti در محدوده $400-650\text{Cm}^{-1}$ ظاهر شدند. با کاهش میزان TiO_2 شدت پیک‌های جذب که در نتیجه گروه O-H در نزدیکی 1620Cm^{-1} است، کاهش می‌یابد. پیک‌های جذبی که در نتیجه وجود مواد آلی ایجاد شده‌اند، در محدوده $1050-1450\text{Cm}^{-1}$ افزایش می‌یابد. این نکته قابل توجه است که در شرایط W_0 پایین، آبکافت و تغلیظ نسبتاً پایین است و در نهایت پیک‌هایی که در محدوده 1100Cm^{-1} ایجاد شدند در نتیجه گروه‌های آلکوکسید غیرواکنشی هستند [۱۷-۱۹].

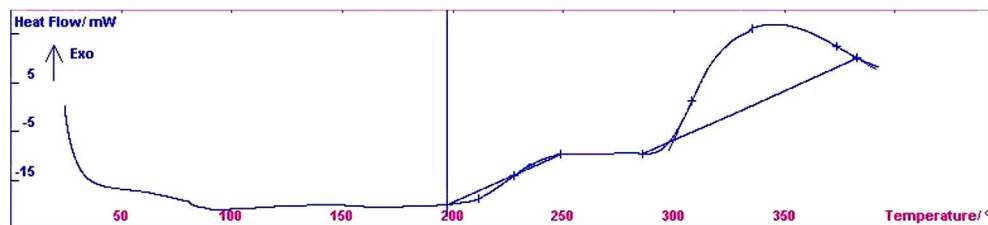
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نمودار حرارتی

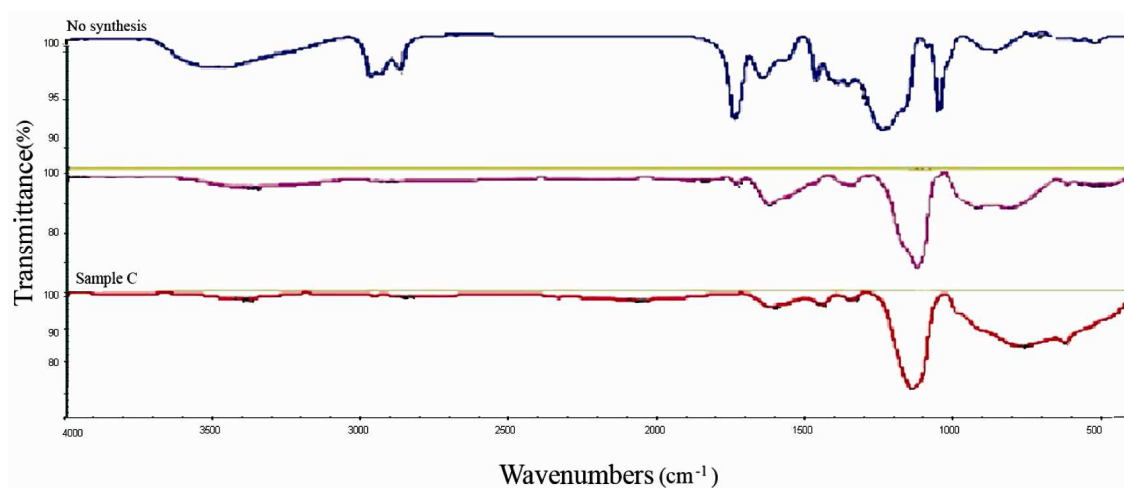
آنالیزها در اتمسفر هوا در محدوده $40-400^{\circ}\text{C}$ با سرعت $10^{\circ}\text{C}/$ دقیقه حرارت داده شد. شکل ۵ نمودار حرارتی DTA را برای ذرات تیتانیا که در DTA آماده شده‌اند را نشان می‌دهد. این آنالیزها پیک‌هایی را در 100°C ، 240°C و 340°C نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که ایندوترم زیر 100°C نتیجه آب آزاد جذب شده و سیکلوهگزان است [۱۵]. معمولاً غلظت گروه‌های آلکیل در ساختار شبکه با افزایش میزان متوسط آبکافت و مقدار آب آزاد کاهش می‌یابد. صرف نظر از میزان آب آزاد پیک در دمای 240°C نتیجه تجزیه فعال کننده سطح و کاهش گروه‌های OH^- و تراکم پیوندهای اکسیژن است. در ادامه، پیک اگزومتریک در حدود 350°C ، مربوط به بلوری شدن فاز بی‌شکل به فاز آناز می‌شود [۱۶].

۳-۲- بررسی پیوندهای شیمیایی

شکل ۶ طیف FT-IR نمونه‌های تهیه شده (طبق جدول ۱) در محدوده $400-4000\text{Cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. در این آزمایش نسبت مولار، آب به فعال کننده سطح، ۲ و ۴ در نظر گرفته شدند. زمانی که



شکل ۵: منحنی DTA از پودر تیتانیا سنتز شده.



شکل ۶: طیف‌های FT-IR از نانوپودرهای تیتانیا که در W_0 و دماهای مختلف کلسینه شده‌اند.

۳-۳- بررسی ریزساختاری

طیف WDX از نانوپودرهای تیتانیا W₀=۲ در شکل ۷ (الف و ب) دلالت بر وجود عنصر کربنی که ناشی از مواد اولیه آلی است و با فعال کننده سطح کاملاً ترکیب شده‌اند، می‌کند. نقشه عنصر کربن و تیتان در شکل ۷-الف نشان می‌دهد که عنصر کربن در پودرهای کلسینه شده در ۵۰۰ °C به صورت کاملاً همگن توزیع نشده است. اندازه ذرات ثانویه که در ۵۰۰ °C سنتز شدند، در نتیجه انقباض انباشته‌ها و حذف تخلخل‌های بین ذرات کاهش یافته است (شکل ۷-ب). اندازه ذرات بلوری در نتیجه تراکم انباشته داخلی ذرات، حدود ۴۸ نانومتر بوده و به‌طور واضح قابل مشاهده است. علاوه بر این، ذرات ثانویه متراکم‌تر و غیرکروی دیده می‌شوند.

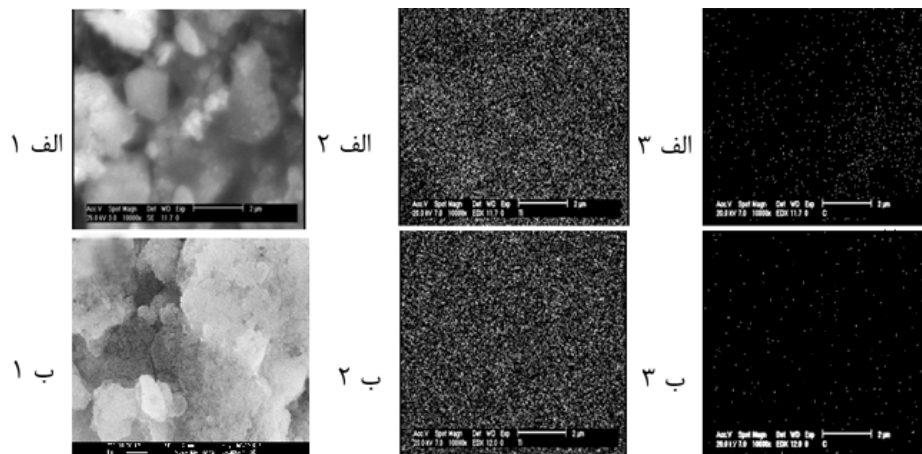
عامل دیگری که در این تحقیق مورد توجه قرار گرفت، نسبت مولار آب به فعال کننده سطح بود. افزودن مقدار فاز آبی اولیه می‌تواند روی اندازه ذرات نهایی و همچنین پایداری محلول امولسیون تأثیر بسزایی بگذارد. نقشه عنصر کربن نانوپودر تیتانیا که در W₀=۴ تهیه

شده است در شکل ۸ (الف و ب) نشان می‌دهد که توزیع عنصر کربن به صورت همگن نیست. به عبارت دیگر وقتی W₀=۴ است، به علت افزایش میزان قطرات آب موجود در محلول میکروامولسیون (نسبت به W₀=۲) توزیع ذرات کربن که ناشی از واکنش فعال کننده سطح و سیکلوهاگزان است به صورت کامل و همگن صورت نگرفته است. درصد عنصر کربن در ۵۰۰ °C بیشتر از ۷۰۰ °C است، که به میزان واکنش فاز آلی و فاز معدنی بر می‌گردد [۲].

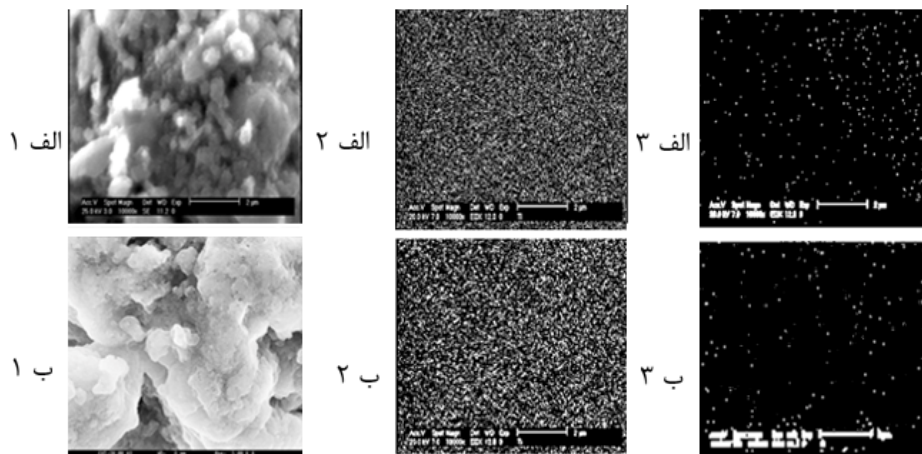
ژل‌های تیتانیا به وسیله آبکافت آلکوکسید تیتانیوم^۱ در فعال کننده سطح آنیونی^۲ سنتز شدند. در این فرآیند زمان ژل شدن (t_g) رابطه غیرخطی کاهشی با نسبت W₀ دارد (رابطه ۱).

$$t_g = A \exp[-k \cdot W_0] \quad [5]$$

- 1- TTIP
2- AOT



شکل ۷: تصویر SEM ریخت‌شناسی سطح پودرهای W₀=۲ (الف: ۵۰۰ °C، ب: ۷۰۰ °C) (شماره ۱ مربوط به تصویر ریزساختاری SEM، شماره ۲ نقشه توزیع تیتانیوم و شماره ۳ نقشه توزیع کربن می‌باشد).



شکل ۸: تصویر SEM ریخت‌شناسی سطح پودرهای W₀=۴ (الف: ۵۰۰ °C، ب: ۷۰۰ °C) (شماره ۱ مربوط به تصویر ریزساختاری SEM، شماره ۲ نقشه توزیع تیتانیوم و شماره ۳ نقشه توزیع کربن می‌باشد).

نشان می‌دهد، نمونه ب دارای فاز آناتاز بوده و با کاهش دمای کلسیناسیون شدت این فاز ضعیف می‌شود که در نمونه ج قابل مشاهده است. این نتایج مشخص می‌کند که تبدیل فاز بی شکل به آناتاز در 500°C اتفاق می‌افتد. در ادامه، افزایش بلوری شدن با افزایش دمای کلسیناسیون افزایش می‌یابد، چراکه پیک‌های XRD ذرات تیتانیا تیزتر و باریک‌تر شده‌اند.

اندازه بلور ذرات (D) برای هر چندشکلی در نمونه پراش اشعه X بر اساس رابطه ۳ به دست می‌آید:

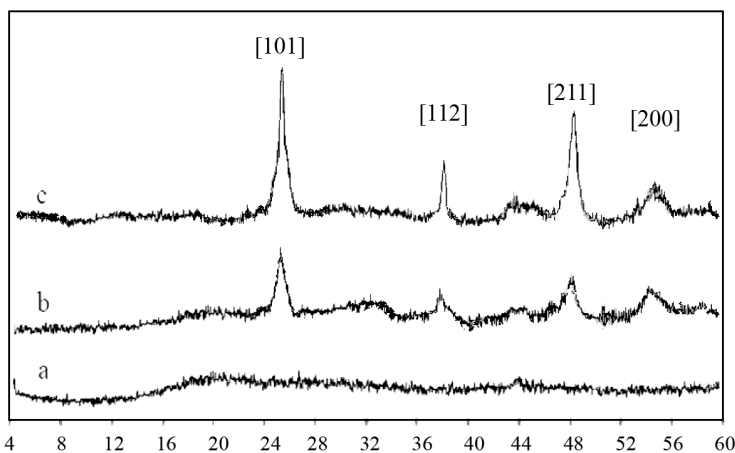
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

در اینجا λ طول موج تابش (برای لامپ مسی 0.15406 نانومتر)، $K=0.89$ و θ زاویه براگ در نظر گرفته شده است [۲۱، ۲۲].

۳-۵- بررسی اندازه و ریخت‌شناسی

آزمون TEM جهت تعیین اندازه و ریخت‌شناسی ذرات استفاده شد. این آزمون نشان می‌دهد که اندازه بلور آماده شده با روش میکروامولسیون به وسیله اندازه میسل معکوس تعیین می‌شود و به نسبت مولار فعال‌کننده (سطح/ آب) (W_0) بستگی دارد [۱۶]. تصاویر TEM که از نانوذرات تیتانیا در دمای مختلف و W_0 یکسان در شکل ۱۰ ارائه شده است. ذرات نشان داده شده در دمای پایین دارای شکل کروی و توزیع اندازه ذرات یکسان هستند. در ادامه، اندازه میانگین ذرات به دست آمده با افزایش دما، از هر ذره از ۲۸ تا ۴۸ نانومتری افزایش می‌یابد (جدول ۲).

1- Oxidation



شکل ۹: الگوهای XRD نانوذرات تیتان: الف) خشک شده در 100°C ، کلسینه شده در ب) 500°C ، ج) 700°C .

ضریب A به مشخصات گروه آلوکسید- فعال‌کننده سطح مورد نظر بستگی دارد، در حالی که ضریب k فقط به طبیعت فعال‌کننده سطح وابسته است. زمان ژل شدن با افزایش نسبت W_0 کاهش می‌یابد، این رفتار به تراکم تجمعی آب آزاد نسبت داده می‌شود. در W_0 نسبتاً بالا، آب آزاد بیشتر مرحله آبکافت را ترغیب می‌کند، بر این اساس واکنش اکسیداسیون^۱ نسبتاً سریع اتفاق می‌افتد، شبکه دوقطبی‌ها شکل می‌گیرند و در نتیجه زمان ژل شدن کوتاه‌تری به دست می‌آید [۵]. طبق مطالعاتی که در سیستم آب/سیکلوهگزان/فعال‌کننده سطح صورت گرفته است، میسل‌های معکوس کروی شکل دارای پایداری ترمودینامیکی و توزیع اندازه یکنواخت هستند، بر طبق مطالعات صورت گرفته اندازه قطره آب بر اساس تغییرات W_0 قابل کنترل است (رابطه ۲).

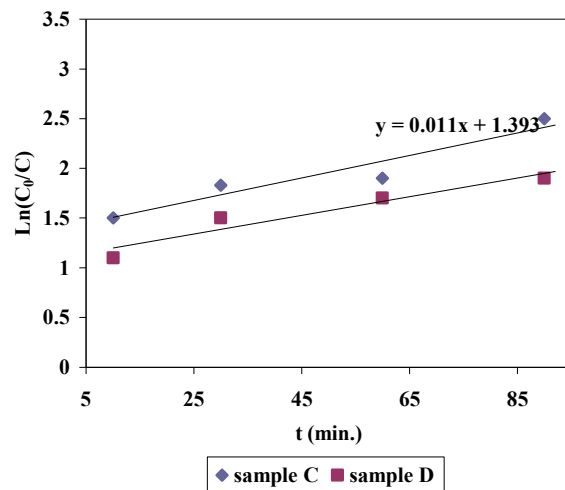
$$\text{Hydrodynamic radius (nm)} = 0.175W_0 + 1.5 \quad [16] \quad (2)$$

همچنین اندازه ذرات بلور آماده شده به وسیله روش میکروامولسیون از طریق اندازه میسل‌های معکوس تعیین می‌شوند و به نسبت W_0 وابسته‌اند. به عبارت دیگر، زمانی که $W_0=2$ است، آبکافت و تراکم شرایط مطلوب‌تری داشته و در نتیجه در نتایج بعدی نسبت W_0 را عدد ثابت ۲ در نظر می‌گیریم [۱۶].

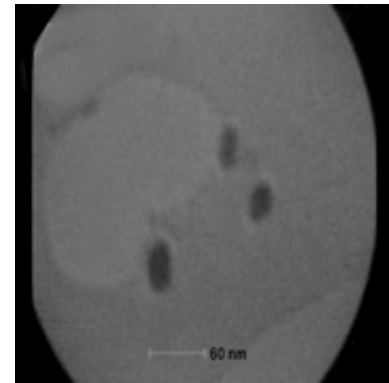
۳-۴- بررسی فازی

شکل ۹ الگوی نمونه‌های XRD ذرات تیتانیای کلسینه شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. ذرات تیتانیای محلول میکروامولسیون به دست آمده، بعد از خشک شدن بی‌شکل بوده و فاز تمام ذرات کلسیناسیون به دست آمده آناتاز بود. همان طور که شکل ۹

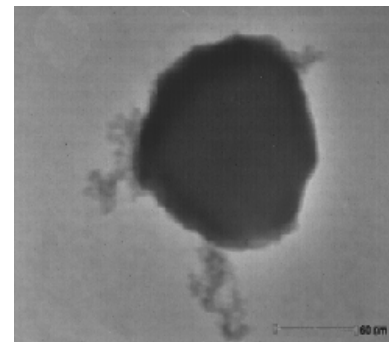
مورد قبول است [۲۴،۲۵]. افزایش میزان فاز بلور به تعویق انداختن سرعت تجزیه نور به الکترون و حفره کمک می‌کند [۲۶]. پودر تیتانیای خشک در شیشه پیرکس که حاوی محلول متیلن بلو با غلظت ۵ ppm بود قرار گرفتند و در حمام فراصوت جهت جداسازی قرار گرفتند. کاهش غلظت رنگی محلول متیلن بلو به وسیله تجزیه نوری با قرار دادن نمونه در طیف اسپکتروسکوپی جذبی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و نمونه سنتز شده در ۵۰۰ °C بالاترین خاصیت فوتوکاتالیستی را نشان داد. کاهش غلظت رنگی محلول متیلن بلو به وسیله تجزیه نوری با قرار دادن نمونه در طیف اسپکتروسکوپی جذبی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و نمونه سنتز شده در ۵۰۰ °C بالاترین خاصیت فوتوکاتالیستی (K=۰,۸۹) را نشان داد (شکل ۱۱).



شکل ۱۱: سرعت رنگ‌بری (k, min⁻¹) در نمونه‌های C و D.



الف



ب

شکل ۱۰: تصاویر TEM از پودرهای تیتانیا در: الف) ۵۰۰ °C، ب) ۷۰۰ °C.

۳-۶- بررسی رنگ زدایی و تخریب فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی ذرات تیتانیا به ساختار فازی، اندازه بلوری، مساحت سطح ویژه و ساختار تخلخل آن بستگی دارد [۴]. تیتانیا دارای سه فاز بلوری است: آناتاز، روتایل و بروکیت. معمولاً این که فاز آناتاز بیشتر از بقیه فازهای تیتانیا خاصیت فوتوکاتالیستی دارد،

جدول ۲: ثابت سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی متیلن بلو در دمای مختلف.

K (× 10 ^{-۲} min ⁻¹)	TEM	XRD		دمای کلسیناسیون (°C)	کاتالیست
	اندازه ذرات (نانومتر)	ساختار	اندازه بلورک (نانومتر) ^۱		
۱,۷	۲۵	آناتاز	۲۸	۳۵۰	W ₀ =۲
۱,۱	۴۵	آناتاز	۴۸	۵۰۰	
-	۸۰	آناتاز	۷۷	۷۰۰	

^۱ مطابق فرمول شماره (۳) محاسبه شده است.

یافته، همچنین اندازه ذرات با افزایش نسبت W_0 ، افزایش یافتند. خواص فیزیکی از جمله اندازه بلوری به وسیله XRD, SEM, TEM, FT-IR و DTA مورد بررسی قرار گرفتند. در ادامه، ذرات به شکل کروی و با توزیع اندازه یکنواخت در دمای 500°C نشان دادند که این ذرات بالاترین تغییرات فوتوکاتالیستی را در متیلن بلو دارند و در نتیجه فرآیند میکرومولسیون در شرایط بهینه روش قابل کنترل جهت تولید ذرات نانو کروی از اکسید فلزات می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق سنتز به روش میکرومولسیون جهت دستیابی به نانو دی‌اکسید تیتانیم کروی شکل مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر عوامل فرآیند (نسبت فعال کننده سطح/آب و دما)، بر ساختار و ریخت‌شناسی نانوپودرهای بسیار ریز مورد بررسی قرار گرفتند. نانوذرات تیتانیا از طریق آبکافت تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید در محلول میکرومولسیون که شامل آب، یک فعال کننده سطح آنیونی و سیکلو هگزان بود، آماده شد. اندازه بلور و میزان بلوری شدن با افزایش دمای کلسیناسیون افزایش

۵- مراجع

- J. Eastoe, J. Martin, L. Hollamby, L. Hudson, Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Adv. Coll. Int. Sci.* 128-130(2007), 5-15.
- B. Niemann, F. Rauscher, D. Adityawarman, A. Voigt, K. Sundmacher, Microemulsion-assisted precipitation of particles: Experimental and model-based process analysis. *Chem. Eng. Proc.* 45(2006), 917-935.
- F. A. Deorsola, D. Vallauri, Study of the process parameters in the synthesis of TiO_2 nanospheres through reactive microemulsion precipitation. *Pow. Tech.* 190(2009), 304-309.
- J. C. Yu, M. K. P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, J. Zhao, Effect of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructure of bimodal mesoporous Titania. *J. Cat.* 217(2003), 69-78.
- P. Kumar, Handbook of Microemulsion Science and Technology, New York, 2005, 590-593.
- J. Wang, Y. F. Jiang, Z. H. Jiang, X. D. Zhang, T. Ma, Y. Li, P. Zhang, W. Sun, H. Y. Zhang, Effect of TiO_2 powder on sonocatalytic degradation process of Acid Red B. *J. Chin Ceram Soc.* 34(2006), 1088-1092.
- J. Sekulic- Kuzmanovic, Mesoporous and Microporous Titania Membranes, PhD Thesis, University of Twente, (2004), 103-120.
- M. A. Fox, M. T. Dulay, Acceleration of secondary dark reactions of intermediates derived from adsorbed dyes on irradiated TiO_2 powders. *Chem. Rev.* 93(1993), 341-357.
- G. K. L. Goh, Ch. P. K. Liew, J. Kim, T. J. White, Atmospheric cold plasmas for synthesizing nanocrystalline anatase TiO_2 using dielectric barrier discharges. *J. Cry. Grow.* 291(2006), 94-99.
- X. Y. Wang, Z. J. Yi, L. S. Zhang, J. Wang, J. M. Wang, Study of rutile TiO_2 in situ supported on crude sepiolite by liquid phase method. *J. Chin. Ceram. Soc.* 34(2006), 932-936.
- S. Yamazaki, A. Yoshid, H. Abe, Photocatalytic degradation of chloroform in the gas phase on the porous TiO_2 pellets: Effect of Cl accumulated on the catalyst surface. *J. Photochem. Photobiol. A.* 169(2005), 191-196.
- C. J. Ren, B. H. Zhong, G. Q. Chen, W. M. Fang, Effect of copper ion dopants on photocatalysis activity of titanium dioxide thin films. *J. Chin. Ceram. Soc.* 34(2006), 39-43.
- C. Z. Fang, Y. W. Chen, Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl_4 in *n*-propanol solution. *Mat. Chem. Phy.* 78(2003), 739-745.
- M. Yasushige, Y. Okastu, Y. Tsujimoto, Titanium dioxide nanoparticles produced in water-in-oil emulsion. *Int. Nanopart. Re.* 3(2001), 219-225.
- E. G. Kim, S. H. Hahn, Microstructural changes of microemulsion-mediated TiO_2 particles during calcinations. *Mat. Let.* 49(2001), 244-249.
- M. S. Lee, G. Lee, S. S. Park, S. S. Hong, Synthesis of TiO_2 nanoparticles in reverse microemulsion and their photocatalytic activity. *J. Ind. Eng. Chem.* 9(2003), 89-95.
- H. Sakai, H. Kawahara, M. Shimazaki, M. Abe, Preparation of ultrafine titanium dioxide particles using hydrolysis and condensation reactions in the inner aqueous phase of reversed micelles: Effect of alcohol addition. *Langmuir.* 14(1998), 2208-2212.
- M. A. Lo'pez-Quintela, C. Tojob, M. C. Blanco, L. Garc'ia Rioa, J. R. Leis, Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions. *Cop. Col. Int. Sci.* 9(2004), 264-278.
- M. S. Lee, S. S. Park, G. D. Lee, C. S. Ju, S. S. Hong, Synthesis of TiO_2 particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Cat. Tod.* 101(2005), 283-290.
- M. S. Lee, S. S. Park, G. D. Lee, C. S. Ju, S. S. Hong, Preparations of nanosized TiO_2 in reverse microemulsion and their photocatalytic activity. *Sol. E Mat. Sol. Cel.* 88(2005), 389-401.
- S. N. Hosseini, S. M. Borghei, M. Vossoughi, N. Taghavinia; Immobilization of TiO_2 on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Appl. Catal. B.* 74(2007), 53-62.
- M. Sreemany, S. Sen, Influence of calcination ambient and film thickness on the optical and structural properties of sol-gel TiO_2 thin films. *Mat. Res. Bul.* 42(2007), 177-189.
- S. S. Honga, M. S. Lee, G. D. Lee, K. T. Limb, B. J. Hac, Synthesis of titanium dioxides in water-in-carbon dioxide microemulsion and their photocatalytic activity. *Mat. Let.* 57(2003), 2975-2979.
- A. R. Rao, V. Dutta, Low-temperature synthesis of TiO_2 nanoparticles and preparation of TiO_2 thin films by spray deposition. *Sol. E. Mat. Sol. Cel.* 91(2007), 1075-1080.
- H. Ahmadi Moghaddam, S. H. Jazayeri, R. Y. Saghakhaneh, The Production of titanium dioxide in anatase crystallographic structure, as an opacifier for glazes by the sulphate method. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 95-101.
- M. Kanna, S. Wongnawa, Mixed amorphous and nanocrystalline TiO_2 powders prepared by sol-gel method: Characterization and photocatalytic study. *Mat. Chem. phy.* 110(2008), 166-175.