

تهیه نانوکریستال‌های TiO_2 با استفاده از فرآیند ژلاسیون و بررسی ریزساختارهای آن

صاحبعلی منافی*، علی اصغر روحانی، محمود تبریزی و سید حسین بدیعی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۱۰/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۷/۱۲/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۰۲/۱۵

چکیده

هدف از این تحقیق، سنتز نانوساختارهای تیتانیا (TiO_2) در ابعاد نانومتری به روش ژلاسیون می‌باشد. نتایج اولیه نشان می‌دهد که شرایط متفاوت آماده‌سازی ژل مانند غلظت مواد اولیه، مقدار شتاب‌دهنده، میزان pH، زمان و دمای تکلیس تأثیر بسیار زیادی بر روی ویژگی‌های پودر تولید شده دارند. زمان و دمای تکلیس می‌تواند بلوری شدن پودرهای TiO_2 را بهبود بخشد و یک عامل شتاب‌دهنده در تبدیل فاز غیر متبلور به فاز آاناتاز یا روتایل باشد. ساختار بلورین و آنالیز فازی پودر TiO_2 با پراش اشعه X و بررسی‌های مورفولوژی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده مشخص می‌کند که تغییر فازی از آاناتاز به روتایل به طور کامل در دمای $900^\circ C$ اتفاق می‌افتد و اندازه دانه پودرهای تولید شده در محدوده 10 ± 35 nm می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند ژلاسیون، نانوکریستال، روتایل، آاناتاز، TiO_2 .

۱- مقدمه

صفحه (۱۱۰) آن پایین‌ترین انرژی سطحی را دارد. نمای شماتیک و تصاویر STM از این سطح در شکل ۱ نمایش داده شده است. علاوه بر این سه شکل بلوری که اشکال نیمه پایدار تیتانیا هستند، اشکال دیگر فشار بالا نیز وجود دارد که در جدول ۱ خلاصه شده است. دی‌اکسید تیتانیم به علت داشتن ویژگی‌های غیر معمول شیمیایی، مکانیکی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی

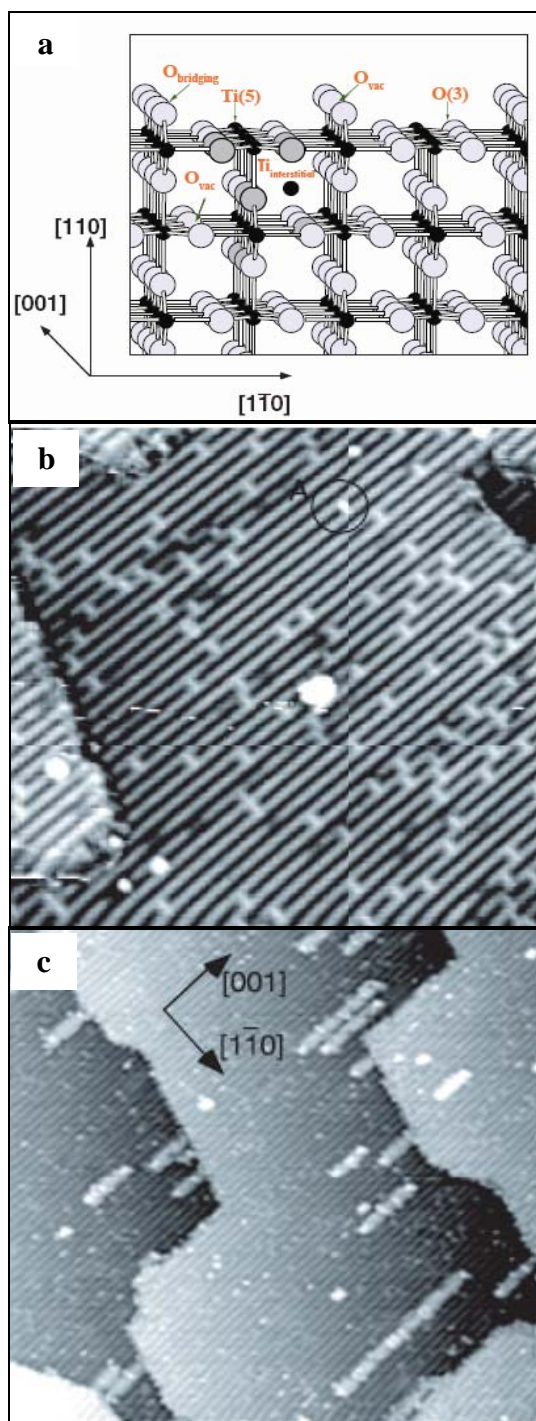
دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) یا تیتانیا به سه شکل بلوری روتایل (تتراگونال)، آاناتاز (تتراگونال) و بروکیت (اورترومبیک) می‌تواند ظاهر شود. ساختار روتایل، معمول‌ترین شکل تیتانیا است که از لحاظ ترمودینامیکی نیز پایدارترین فاز این سیستم به شمار می‌رود [۴-۱] و

* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۲، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: ali_manafi2005@yahoo.com

زنجیره‌های پلیمری یا مونومر بین کریستال‌های میزبان لایه‌ای شکل تهیه می‌شوند [۲۲].



شکل ۱: (a) تصویر شماتیک از صفحه (۱۱۰) روتایل. کرات روشن بزرگ مربوط به اکسیژن و کرات سیاه کوچک مربوط به تیتانیوم هستند، (b) تصویر STM ($200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$) از صفحه (۱۱۰) روتایل با عیوب نقطه‌ای، (c) تصویر STM ($500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$) از صفحه (۱۱۰) روتایل [۹].
جدول ۱: اشکال مختلف (پلی‌مرف) کریستالی تیتانیا.

کاربردهای بسیار متنوعی دارد [۸-۵]. این ماده، به دلیل شفافیت و ضریب انعکاس بالا ($n = 2/7$) پرمصرف‌ترین رنگدانه سفید است. در محصولات آرایشی نیز این ماده به عنوان رنگدانه به خصوص در خالکوبی و مدادهای جاذب خون به کار می‌رود. این رنگدانه، به طور گسترده در پلاستیک‌ها و دیگر کاربردهای مقاوم به UV به کار می‌رود. در لعاب‌های سرامیکی، دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان اپک‌کننده و تشکیل دانه‌های کریستالی استفاده دارد. دی‌اکسید تیتانیوم، به ویژه به شکل آناتاز یک کاتالیزور نوری تحت UV است. خواص کاتالیزوری نوری این ماده بوسیله Akira Fujishima در سال ۱۹۷۲ کشف شد [۱۰]. در سال‌های اخیر نیز استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن TiO_2 برای کاهش آلودگی‌های محیط زیست و کاهش ترکیبات آلی آلوده‌کننده هوا و پس‌آب‌ها بسیار مورد توجه محققین بوده است [۱۱].

همچنین، این ماده موجب می‌شود که بین کاشتنی‌های پزشکی و استخوان، یکنواختی سلول‌های استخوانی به وجود آید. دی‌اکسید تیتانیوم به شکل محلول یا سوسپانسیون می‌تواند، پروتئینی که شامل اسید آمینه پرولین هستند در مکان‌هایی که پرولین حضور دارد بشکند [۱۲]. از دیگر کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم، استفاده از آن در تبدیل انرژی خورشیدی است. تک‌کریستال‌ها و لایه‌های نازک تیتانیای مصنوعی می‌تواند به عنوان یک نیمه‌هادی مورد استفاده قرار گیرد [۱۳].

به طور کلی، نانوپودرها کاربردهای بسیاری در تهیه نانوکامپوزیت‌ها دارند. امروزه از مواد در ابعاد نانومتری به عنوان تقویت‌کننده کامپوزیت‌های فیبری و پلیمری استفاده می‌شود. این کار با مخلوط نمودن این مواد با پایه‌های پلیمری مختلف صورت می‌گیرد که این عمل منجر به ایجاد پیوندهای واندروالس بین نانوکریستال‌ها و پلیمر می‌شود. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با نانوکریستال‌های TiO_2 مزایای فراوانی دارند که باعث ارتقاء سطح کیفیت، مقاومت مکانیکی و فیزیکی شبکه پلیمری می‌شود. نکته‌ای که در این نوع کامپوزیت‌ها اهمیت دارد، این است که در ساخت آنها باید سعی شود نانوکریستال‌هایی که در ماتریس پلیمر توزیع می‌شوند، یکنواخت باشند. این نوع کامپوزیت‌ها عمدتاً با نفوذ

(MBAM) برای تهیه پیش محلول استفاده شده است. لازم به ذکر است که هر دوی آنها به راحتی در آب حل می شوند، بنابراین نیازی به استفاده از کمک حلال نیست. در حقیقت آب در این مورد به خوبی نقش حلال را ایفا می کند. غلظت AM به MBAM در نمونه های مورد بحث ۱۰ به ۱ و ۴ به ۱ می باشد، غلظت آب نیز بین ۲۰٪ تا ۴۵٪ درصد وزنی تغییر می کند. غلظت مقدار نمک اضافه شده به محلول نیز بین ۳۵٪ تا ۴۰٪ کل محلول متغیر می باشد. پرسولفات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ به عنوان آغازگر در این محلول مورد استفاده قرار گرفته است.

در دماهای بسیار بالا محلول بدون حضور آغازگر به ژل تبدیل نمی شود، لذا شتاب دهنده $\text{N}'\text{,N}'\text{,N}'\text{,N}$ تترا متیل اتیلن دی آمین (TEMED) به مقدار ۰/۱ درصد وزنی از کل محلول، شرایط مناسب تری را برای ژل شدن ایجاد می کند. در مجاورت آغازگر ۲٪ پرسولفات آمونیوم در غلظت های ۰/۱۸۵ تا ۰/۲۹ درصد وزنی از کل محلول و همزدن آرام، ژل در محیط اتاق در مدت کوتاهی تشکیل می شود. سپس حلال از محیط خارج شده و ژل به داخل هاون منتقل می گردد. ذرات خرد شده در داخل کوره طی یک برنامه حرارتی تکلیم می شوند و نهایتاً تبدیل به نانوذرات سرامیکی TiO_2 می گردند.

برای بررسی فازهای پودر سنتز شده از پراش اشعه X استفاده شده است. معمولاً از XRD برای تعیین اندازه دانه های کریستالی، مشخص کردن فازهای کریستالی و همچنین تعیین نسبت فاز آاناتاز به روتایل در نانوپودر TiO_2 استفاده می شود. پیک های XRD در $2\theta = 25/25^\circ$ و $48/0^\circ$ در TiO_2 بیانگر فاز آاناتاز می باشند، در حالی که پیک های XRD در $2\theta = 27/42^\circ$ و $54/5^\circ$ بیانگر تشکیل فاز روتایل هستند. جهت تخمین درصد فاز آاناتاز و روتایل در نمونه های بدست آمده می توان از معادله های ۱ و ۲ یعنی معادلات اسپیر و مایرز (Spurr & Myers) استفاده کرد [۲۶]:

$$X_A(\%) = \frac{100}{(1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A})} \quad (1)$$

$$X_R(\%) = \frac{100}{(1 + 0.8 \frac{I_A}{I_R})} \quad (2)$$

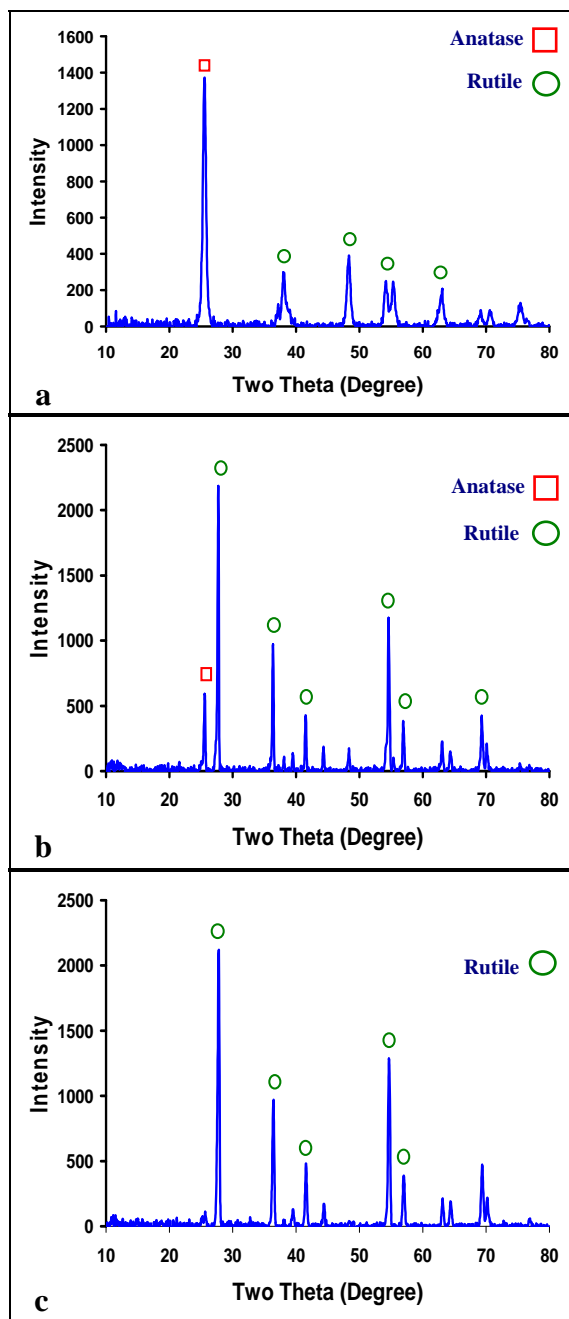
سیستم کریستالی	شکل
تتراگونال	روتایل
تتراگونال	آاناتاز
اورترومبیک	بروکیت
مونوکلینیک	$\text{TiO}_2(\text{B})$ [۱۴]
تتراگونال	$\text{TiO}_2(\text{H})$ ، هولندیت شکل [۱۵]
اورترومبیک	$\text{TiO}_2(\text{R})$ ، رامسدلیت شکل [۱۶]
اورترومبیک	$\alpha\text{-PbO}_2$ ، $\text{TiO}_2(\text{II})$ شکل [۱۷]
مونوکلینیک	بادلیت شکل [۱۸]
اورترومبیک	$\text{TiO}_2\text{-OI}$ [۱۹]
مکعبی	مکعبی شکل [۲۰]
اورترومبیک	$\text{TiO}_2\text{-OII}$ ، کانونیت شکل [۲۱]

با توجه به اهمیت اندازه ذرات در ابعاد نانومتری، بیشتر تحقیقات و پژوهش ها بر روی تعیین اندازه پودر انجام می شود. تحقیقات بسیاری جهت آماده سازی نانوپودر TiO_2 صورت گرفته است، که از آن جمله می توان به روش هایی مانند: سل ژل [۲۳]، هیدروترمال [۲۴] و رسوب شیمیایی از فاز بخار [۲۵] اشاره کرد. فرآیند ژلاسیون (gelation) روش جدیدی برگرفته از سل-ژل می باشد که به دلیل از بین بردن برخی مشکلات روش های بالا از جمله مقرون به صرفه بودن برای تولید نانوپودرها مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش به علت کاهش مراحل فرآیند تولید و قیمت کم مواد خام اولیه، امکان بررسی های بیشتر با صرف هزینه کمتر وجود دارد. در این پژوهش، سنتز نانوساختارهای TiO_2 به روش ژلاسیون مورد بررسی قرار گرفته است. فازبندی، اندازه کریستالیت ها و مورفولوژی پودر TiO_2 سنتز شده به ترتیب با XRD و SEM مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. بررسی ها نشان می دهد که شرایط متفاوت، اغلب نتایج متنوعی را در پی دارند. حتی در شرایط یکسان، استفاده از مقادیر متفاوت آغازگر بر روی اندازه دانه پودر بدست آمده تأثیرگذار است.

۲- فعالیت های تجربی

در این پژوهش، از منومرهای آکریل آمید (AM) و منومرهای دو عامله $\text{N}'\text{,N}$ متیل بیس آکریل آمید

دماهای پایین‌تر اندازه دانه‌ها به پایین‌تر از این مقدار نیز می‌رسد.



شکل ۲: الگوی XRD نانو ساختارهای TiO_2 تکلیس شده در دماهای: (a) $700^\circ C$ ، (b) $800^\circ C$ و (c) $900^\circ C$.

از آنجایی که رشد دانه‌ها شدیداً به دما بستگی دارد، می‌توان نتیجه گرفت که اندازه ذرات TiO_2 در ژل خشک شده باید کوچکتر از ۲۵ nm نیز باشند. طبق رابطه شرر

X_A و X_R به ترتیب درصد وزنی آنتاز و روتایل می‌باشد و I_R و I_A به ترتیب شدت پیک آنتاز در $2\theta = 25/25^\circ$ و شدت پیک روتایل در $2\theta = 27/42^\circ$ هستند. میانگین اندازه دانه پودر، بر اساس الگوی پراش X بوسیله فرمول شرر طبق معادله ۳ تخمین زده می‌شود [۲۷]:

$$D = 0.9\lambda / BCos\theta \quad (3)$$

که D اندازه دانه‌های کریستالی یا کریستالیت‌ها بر حسب nm، λ طول موج اشعه X بر حسب nm، B پهناي بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

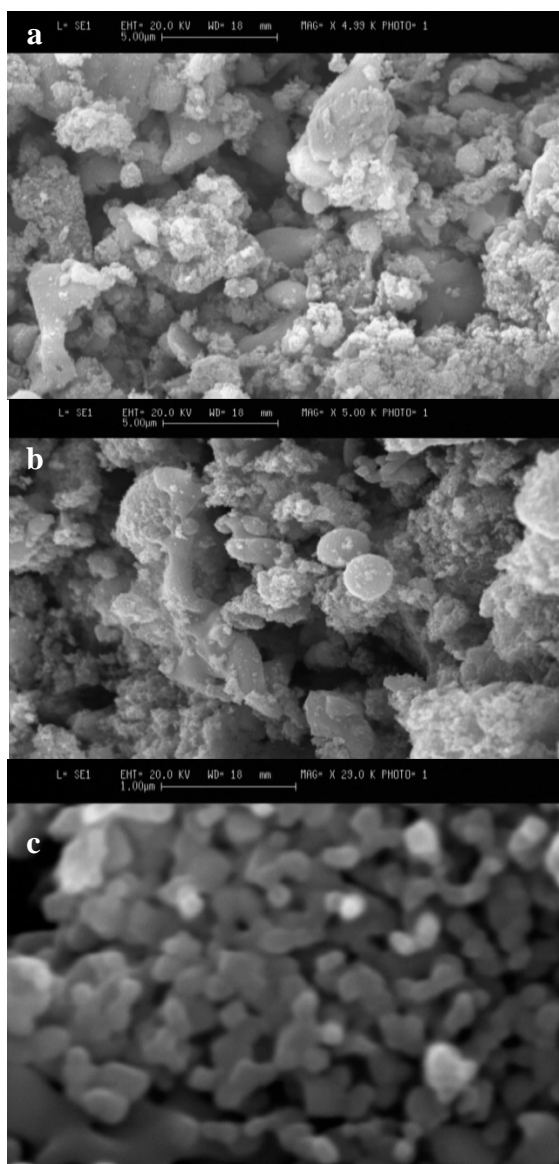
۳-۱- بررسی تغییرات فازی

شکل ۲، الگوی پراش پرتو X پودرهای تولید شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طوری که در این تصویر مشخص است، کریستالی شدن بعد از خشک شدن پودرها صورت می‌گیرد و ساختار فازی پودر تکلیس شده در دمای زیر $700^\circ C$ اصولاً از نوع آنتاز می‌باشد. شکل ۲a، نمونه تکلیس شده در دمای $700^\circ C$ را نشان می‌دهد. ساختار فازی پودر سنتز شده، ترکیبی از فازهای آنتاز و روتایل می‌باشند.

در حالی که، با توجه به شکل ۲b مشاهده می‌گردد که از مقدار آنتاز کم شده و به مقدار روتایل اضافه شده است، ولی هنوز تغییر فاز در این دما به طور کامل دیده نمی‌شود. طبق محاسبات انجام شده بر اساس معادله اسپیر و مایرز مشخص شد که ذرات بلوری شامل ۱۷/۷۸٪ فاز آنتاز و ۸۲/۱۳٪ فاز روتایل در دمای $800^\circ C$ (شکل ۲b) می‌باشد. با توجه به شکل ۲c که مربوط به پودرهای تکلیس شده در دمای $900^\circ C$ می‌باشد، تشکیل کامل فاز روتایل را می‌توان مشاهده کرد.

همان‌طور که در شکل ۲a دیده می‌شود در دمای $700^\circ C$ آنتاز فاز اصلی است که با توجه به عرض پیک و با استفاده از رابطه شرر اندازه متوسط دانه‌های این فاز در حدود 10 ± 35 nm محاسبه گردید. لازم به ذکر است که در

طولانی بودن زمان تکلیس، تاثیر کمی بر روی اندازه دانه دارد. اما وقتی که دمای تکلیس تا 900°C افزایش می‌یابد، تاثیر قابل توجهی بر روی اندازه دانه مشاهده می‌شود. بنابراین نسبت رشد ذرات در دمای تکلیس بالا سریع بوده و بعلت طولانی بودن زمان تکلیس، ذرات گرایش بیشتری به تغییر اندازه دانه‌های خود دارند.



شکل ۳: تصویر SEM نانو ذرات TiO_2 تکلیس شده در دماهای: (a) 700°C ، (b) 800°C و (c) 900°C .

اندازه دانه‌ها در فازهای آناز و روتایل در 800°C به ترتیب در حدود 55 ± 10 nm و 60 ± 5 nm می‌باشد. طبیعی است که با افزایش دما، اندازه دانه پودر سنتز شده به دلیل نفوذ راحت‌تر اتمها افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان از پودر سنتز شده در نانوکامپوزیت‌های زمینه سرامیکی جهت بهبود استحکام و چقرمگی شکست استفاده کرد.

۲-۳- بررسی مورفولوژی

از روی تصاویر میکروسکوپی (SEM) شکل ۳a-c می‌توان بیان نمود، اندازه کریستالی نانوپودرهای TiO_2 تکلیس شده در دماهای مختلف نسبت به هم متفاوت بوده و درجه آگلومراسیون متفاوتی دارند. همچنین از روی شکل، می‌توان به توزیع وسیع ذرات پی برد که تاییدکننده گستردگی اندازه دانه‌های بدست آمده در رابطه شرر می‌باشد.

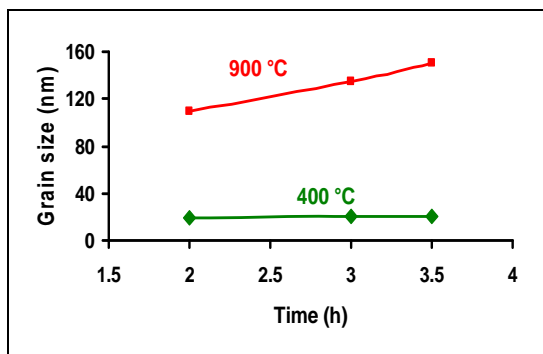
۳-۳- بررسی اثر دمای تکلیس

اثر دما بر روی اندازه ذرات در ۵ نمونه مورد مطالعه قرار گرفته است. این مطالعه برحسب آنالیزهای انجام گرفته توسط دستگاه XRD بر روی این ۵ نمونه صورت گرفته است و اندازه دانه‌ها بر اساس معادله شرر محاسبه شدند. این محاسبات نشانگر آن است که با افزایش دمای تکلیس و ثابت ماندن زمان تکلیس و دیگر شرایط، اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. چنانکه در 400°C اندازه دانه ۱۹ نانومتر بدست آمده است و در 900°C اندازه دانه تا ۸۰ نانومتر رشد می‌کند. اندازه دانه در سایر دماها در جدول ۲ آمده است. در نمودار شکل ۴، اندازه دانه پودر TiO_2 بر حسب دمای تکلیس شده ترسیم شده است. مشاهده می‌شود که افزایش اندازه دانه‌ها در اثر زیاد شدن دمای تکلیس صورت می‌گیرد. اندازه دانه به آرامی در دمای تکلیس پایین رشد نموده و سپس در دماهای بالاتر این رشد سریعتر می‌گردد.

۴-۳- بررسی اثر زمان تکلیس

تاثیر زمان تکلیس بر روی اندازه دانه‌های پودر TiO_2 در شکل ۵ نشان داده شده است. در دمای تکلیس پایین،

می‌یابد، به این دلیل که با افزایش محتوای آب در محلول نسبت جوانه‌زنی بیشتر می‌شود. این امر منجر به کاهش اندازه دانه‌های دی‌اکسید تیتانیم بدست آمده می‌شود.



شکل ۵: اندازه دانه پودر TiO_2 بر حسب زمان تکلیس.

۳-۶- بررسی تاثیر غلظت آکریل آمید (AM) بر روی اندازه دانه پودرها

یکی دیگر از عوامل مهم بر اندازه و رشد دانه‌ها غلظت آکریل آمید (AM) مصرفی در تهیه نمونه است. برای مطالعه و بررسی تاثیر غلظت این ماده اولیه بر روی پودر تولید شده، دو نمونه که به غیر از غلظت آکریل آمید در سایر موارد دارای نسبت‌های یکسانی هستند، در نظر گرفته شد. پس از تشکیل ژل نیز هر دو نمونه در دمای $700^{\circ}C$ به مدت $3/5$ ساعت در کوره قرار گرفتند. آنالیز XRD نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آکریل آمید به کل محلول اندازه دانه نیز شروع به رشد می‌کند. در واقع می‌توان گفت که افزایش غلظت آکریل آمید در محلول، رفتاری کاملا متفاوت با افزایش غلظت آب دارد. یعنی وجود مقدار بیشتری از آکریل آمید در محلول، فرآیند هسته‌زایی را کمتر می‌کند؛ که این امر موجب افزایش اندازه دانه‌های دی‌اکسید تیتانیم می‌شود. با استفاده از معادله شرر اندازه دانه در نمونه‌ای که غلظت آکریل آمید کمتری دارد، 46 نانومتر و در نمونه دیگر که آکریل آمید بیشتری دارد در حدود 53 نانومتر به دست آمد.

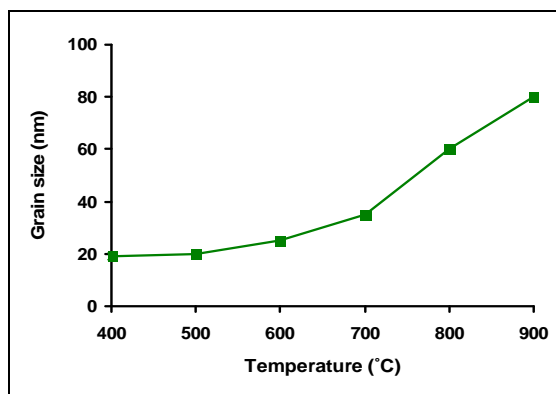
۳-۷- بررسی تاثیر غلظت نمک بر اندازه دانه‌ها

یکی دیگر از عوامل موثر در اندازه و رشد دانه‌ها، نمک اضافه شده به محلول است. نمک مورد استفاده باید از

گرفت. فاز غالب در هر دو نمونه دارای فاز آاناتاز بوده و تا دمای $500^{\circ}C$ تکلیس شدند. مقدار آب مصرفی در نمونه اول بیشتر از نمونه دوم می‌باشد. بررسی‌های XRD نشان داد که در نمونه اولی که مقدار آب مصرفی آن بیشتر است، شدت پیک کمتر و البته پیک حاصله پهن‌تر است که می‌توان از پهن شدگی پیک به پایین بودن اندازه دانه پی برد.

جدول ۲: اندازه دانه پودر TiO_2 بر حسب دمای تکلیس.

دمای تکلیس نمونه ($^{\circ}C$)	اندازه دانه (nm) بر اساس معادله شرر
400	19
500	20
600	25
700	35
800	60
900	80



شکل ۴: اندازه دانه پودر TiO_2 بر حسب دمای تکلیس.

جهت تایید این مطلب از معادله شرر نیز برای محاسبه اندازه دانه استفاده شد. بر طبق محاسبات انجام شده اندازه دانه نمونه‌ای که مقدار آب مصرفی آن بیشتر می‌باشد در حدود 25 نانومتر است. در حالیکه، در نمونه دوم که نسبت به نمونه اول مقدار آب مصرفی کمتر است، اندازه دانه در حدود 30 نانومتر می‌باشد. بررسی سایر نمونه‌ها بیانگر این مطلب است که در دماهای بالاتر اختلاف بین اندازه دانه‌ها بیشتر از دماهای پایین می‌باشد. بنابراین، با توجه به توضیحات داده شده می‌توان به این نتیجه رسید که اندازه دانه‌های دی‌اکسید تیتانیم با افزایش غلظت آب کاهش

داریم)، رشد اندازه دانه‌های TiO_2 زیاد می‌شود. لازم به ذکر است، اسید معمولاً برای جلوگیری از هیدرولیز شدن استفاده می‌شود. در حالی که، محیط قلیایی می‌تواند هیدرولیز را در طول واکنش، شتاب بخشد. بنابراین، زمانی که $\text{pH} > 7$ باشد، سرعت هیدرولیز در محلول افزایش می‌یابد. در این صورت ذرات، تجمع یافته و باعث می‌شود که دانه‌های تیتانیا تمایل به رشد بیشتری داشته باشند.

۴- نتیجه‌گیری

نانوساختارهای TiO_2 با روش ژلاسیون با موفقیت تهیه شدند. با کنترل مناسب شرایط می‌توان پودرهای TiO_2 با ساختارهای نانومتری بدست آورد. در میان تمام شرایطی که بر روی اندازه دانه و ریزساختارهای نانوساختارهای TiO_2 اثر می‌گذارند، دما و زمان تکلیس به همراه غلظت، تاثیر بیشتری نسبت به سایر عوامل از خود نشان دادند. تبدیل کامل از فاز آاناتاز به روتایل در دمای 900°C صورت می‌گیرد. اندازه دانه‌ها با افزایش دما زیاد می‌شود، همچنین با افزایش دمای تکلیس، تاثیر زمان تکلیس نیز بر روی اندازه دانه‌ها بیشتر می‌شود. با اعمال شرایط بهینه سنتز، نانوپودرهای TiO_2 را می‌توان تولید نمود که کاربردهای بسیار گسترده‌ای در نانو تکنولوژی بخصوص نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند داشته باشد.

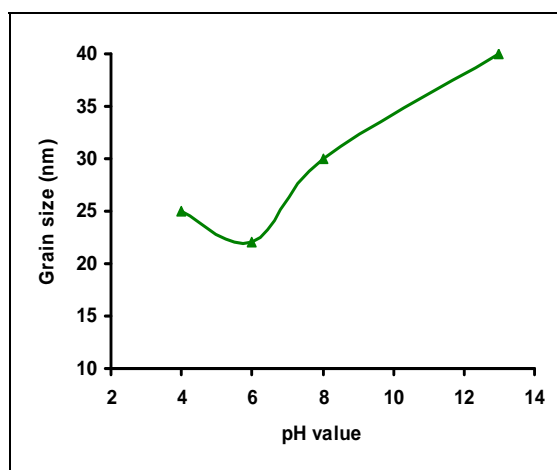
مراجع

- [1] Y. Gao, Y. Masuda, W.S. Seo, H. Ohta, K. Koumoto, *Ceramics International*, **30**, 2004, 1365.
- [2] J. Yang, S. Mei, J.M.F. Ferreira, *Materials science and engineering C*, **15**, 2001, 183.
- [3] S. Yang, Y. Liu, Y. Guo, *Materials chemistry and physics*, **77**, 2002, 501.
- [4] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon, Oxford, 1984.
- [5] B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 2002, 184.
- [6] Y. Li, T.J. White, S.H. Lim, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 2004, 1372.
- [7] Z. Yuan, L. Zang, *Nanostructural Materials*, **10**, 1998, 1127.
- [8] S.R. Dhage, V. Ravi, *Materials Letters*, **58**, 2004, 2310.
- [9] U. Diebold, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **76**, 2003, 681.
- [10] A. Fujishima, *Nature*, **238**, 1972, 37.
- [11] A.R. Torres, E.B. Azevedo, N.S. Resende, M. Dezotti, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **24**, 2007, 185.
- [12] B.J. Jones, M.J. Vergne, D.M. Bunk, L.E. Locascio, M.A. Hayes, *Analytical Chemistry*, **79**, 2007, 1327.
- [13] M.D. Earle, *Physical Review*, **61**, 1942, 56.

مشتقات ماده تولیدی باشد تا با تجزیه شیمیایی که صورت می‌گیرد، ماده مورد نظر بدست آید. در این تحقیق، از نمک تری کلراید تیتانیم استفاده شد که البته می‌توان از سایر نمک‌های محلول در آب نیز استفاده نمود. بدین منظور، دو نمونه با شرایط کاملاً یکسان که فقط در غلظت نمک موجود در محلول با هم تفاوت دارند در نظر گرفته شده‌اند. هر دو نمونه در دمای 500°C تکلیس شده‌اند. غلظت نمک مصرفی در مورد نمونه اول ۲۲٪ و در مورد نمونه دوم، ۱۹٪ کل محلول می‌باشد. براساس رابطه شرر، اندازه دانه‌های نمونه‌های اول و دوم به ترتیب ۳۲ و ۲۸ نانومتر محاسبه گردید. بنابراین، می‌توان گفت که غلظت نمک در محلول رفتاری مشابه با غلظت آکريل آمید و در عین حال متفاوت با غلظت آب دارد. چنانکه با کاهش غلظت نمک در محلول اندازه دانه کوچکتر می‌شود.

۳-۸- بررسی اثر pH

تاثیر pH بر روی اندازه دانه‌های نانوپودر TiO_2 در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، در نمونه‌هایی که مقدار pH کمتر از ۷ است، اندازه دانه تقریباً ثابت است. این بدان معنی است، که محلول اسیدی می‌تواند مانع از رشد دانه‌های TiO_2 گردد.



شکل ۶: تغییر اندازه دانه با pH نمونه TiO_2 تکلیس شده در دمای 500°C درجه سانتیگراد.

همچنین، نتایج بررسی‌ها نشان داده، زمانی که مقدار pH حدود ۷ و بالاتر است (یعنی در محیط‌های قلیایی قرار

- [21] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, *Nature*, **410**, 2001, 653.
- [22] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, "Polymer-clay nanocomposites", John Wiley and Sons, New York, 2000.
- [23] G. Facchin, G. Carturan, R. Campostrini, S. Gialanella, L. Lutterotti, L. Armelao, G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **18**, 2000, 29.
- [24] R. Tan, Y. He, Y. Zhu, B. Xu, L. Cao, *Journal of Materials Science*, **38**, 2003, 3973.
- [25] Z. Ding, X.J. Hu, P.L. Yue, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, *Catalysis Today*, **68**, 2001, 173.
- [26] A. Spurr, H. Myers, *Analytical Chemistry*, **29**, 1957, 760.
- [27] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", second edition, edited by Morris Cohen, Addison- Wesley, publishing, San Diego, 1977.
- [14] R. Marchand R, L. Brohan, M. Tournoux, *Materials Research Bulletin*, **15**, 1980, 1129.
- [15] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *Journal of Solid State Chemistry*, **81**, 1989, 78.
- [16] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, *Journal of Solid State Chemistry*, **113**, 1994, 27.
- [17] P.Y. Simons, F. Dacheille, *Acta Crystallographica*, **23**, 1967, 334.
- [18] H. Sato H, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Kusaba, *Science*, **251**, 1991, 786.
- [19] N.A. Dubrovinskaia, L.S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V.B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.P. Weber, J.M. Osorio-Guillen, B. Johansson, *Physical Review Letters*, **87**, 2001, 275501.
- [20] M. Mattesini, J.S. de Almeida, L. Dubrovinsky, L. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja, *Physical Review B*, **70**, 2004, 21210.