

تأثیر دمای سنتز بر خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا تهیه شده به روش سولوترمال*

عماد خاکسار^(۱) مهدی شفیعی آفرانی^(۲) عبدالرضا صمیمی^(۳)

چکیده

در این پژوهش تأثیر دمای سنتز بر ترکیب فاز، اندازه بلور، مورفولوژی و فعالیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش سولوترمال بررسی شده است. نتایج نشان داد که تبلور ذرات از درون بستر ژل مانند رخ می دهد و با افزایش دمای سنتز، اندازه ذرات از ۴ تا ۸ نانومتر تغییر می کند. راندمان فوتوکاتالیستی مطلوبی در تمام نمونه ها (تا ۹۴٪) مشاهده شد. نانو ذراتی که در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد سنتز شدند بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نشان دادند.

واژه های کلیدی: سنتز، سولوترمال، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، فعالیت فوتوکاتالیستی.

Effect of Synthesis Temperature on Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles Prepared via Solvothermal MethodE. Khaksar M. Shafiee Afarani¹ A. Samimi

Abstract

In this research, the effect of synthesis temperature on the phase composition, crystal size, morphology and photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticles prepared by solvothermal method was investigated. The results showed that the crystallinity of the particles occurs within the gel-like matrix and the particles size increases from 4 to 8 nm by increasing the synthesis temperature. All samples showed suitable photodegradation up to 94% yield. Nano-particles synthesized at 120°C showed the highest photocatalytic activity.

Key Words Synthesis; Solvothermal; TiO₂ Nanoparticles; Photocatalytic Activity.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/۲۶ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۴/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

(۳) دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

مقدمه

دی اکسید تیتانیوم از جمله نانوذرات اکسید فلزی است که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود مطالعات گسترده‌ای را در حوزه نانو تکنولوژی به خود اختصاص داده است. ویژگی مهم نانوذرات دی اکسید تیتانیوم کاربردشان به عنوان فوتوکاتالیست برای تصفیه آب‌ها و پساب‌هاست که به دلیل غیرسمی بودن و امکان استفاده در صنایع مختلف، می‌تواند در آینده نقش مهمی در کاهش آلودگی‌های زیست محیطی داشته باشد. تیتانیا دارای سه شکل بلوری اصلی آناتاز، روتایل و بروکیت است. به لحاظ ترمودینامیکی، روتایل پایدارترین فاز تیتانیا در فشار معمولی است و دو فاز دیگر، فازهای نیمه پایدار این سیستم به شمار می‌روند [1,2]. معمولاً در دماهای پایین، تیتانیا به شکل فاز آناتاز متبلور می‌شود. با بالا رفتن دما، فاز نیمه پایدار آناتاز در یک استحاله به فاز پایدار روتایل تغییر حالت می‌دهد [3,4,5]. آناتاز شناخته شده‌ترین و کاراترین فوتوکاتالیستی است که به طور گسترده در پاکسازی و گندزدایی آب و هوا مورد استفاده قرار می‌گیرد [6]. شکاف نوار در آناتاز $3/2$ الکترون ولت می‌باشد و در روتایل برابر با ۳ الکترون ولت است؛ بنابراین، بر اساس رابطه پلانک، طول موج معادل با این شکاف نوار برابر با ۳۸۰ تا ۴۱۰ نانومتر است و این محدوده از طول موج به منطبقه ماوراء بنفش مربوط می‌گردد [7]. به طور کلی، زمانی که نانوذرات ساختار تیتانیا نور UV را جذب کند، الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت جهش می‌کند. با جهش این الکترون یک جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود. این جفت قادر به انجام واکنش‌های اکسیداسیون و احیا برای از بین بردن آلودگی‌های آلی جذب شده روی سطح TiO_2 است [8,9]. فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیا به شدت به روش-های تولید آن بستگی دارد. تکنیک‌های مختلفی برای تهیه نانو ساختار تیتانیا استفاده شده‌اند مانند روش سولوترمال [10]، روش سل-ژل [11,12]، رسوب شیمیایی بخار [13]، و تجزیه حرارتی آلکوکسید [14].

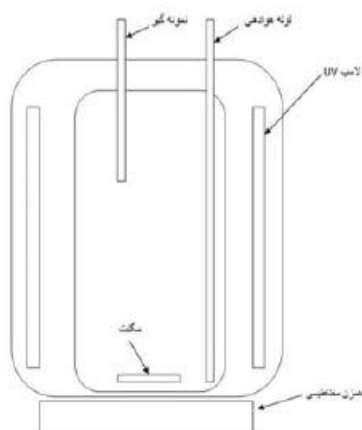
روش سل-ژل روشی آسان است، اما در این روش پودر به دست آمده آمورف و عملیات حرارتی اضافی برای تبلور آن مورد نیاز است. روش سولوترمال یک روش جایگزین برای سنتز تک مرحله‌ای ذرات نانومتری است. در سال‌های اخیر، این روش جهت سنتز اکسیدهای تک جزئی و چند جزئی فلزی، با ترکیب و مورفولوژی ویژه، در دمای پایین مورد توجه قرار گرفته است [15]. مورفولوژی ذرات، نوع فاز بلورین و شیمی سطح تیتانیای بدست آمده به روش سولوترمال می‌تواند به راحتی از طریق تنظیم ترکیب مواد اولیه، دما و زمان واکنش، فشار، خصوصیات حلال، دما و زمان نگهداری قابل کنترل است [16]. از جمله مزایای مهم فرایند سولوترمال می‌توان به همگنی شیمیایی عالی و امکان سنتز ترکیبات مختلف در دمای پایین اشاره کرد که باعث شده فعالیت فوتوکاتالیستی محصولات سنتز شده در این روش در اکثر موارد از محصولات تجاری بالاتر باشد. دما با تأثیر بر فرایند جوانه زنی و رشد، تأثیر زیادی بر ساختار، مورفولوژی و اندازه نانوذرات دارد [17].

در این پژوهش، نانوذرات تیتانیا با استفاده از محلول تترا بوتیل تیتانات در اتانول به روش سولوترمال در دماهای متفاوت سنتز شد. دمای سنتز به عنوان یکی از مهمترین پارامترهای سنتز مورد بررسی قرار گرفت و اثر آن بر ترکیب فاز، اندازه بلور و مورفولوژی مشخص گردید. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های مختلف تیتانیا با تجزیه نوری محلول آبی متیل اورانژ اندازه‌گیری شد و رابطه آنها با اندازه، مورفولوژی، تبلور و ترکیب ذرات مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت، شرایط سنتز مطابق با بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی مشخص گردید.

فعالیت‌های تجربی

برای سنتز نانوذرات TiO_2 از تترا بوتیل اورتو تیتانات (TBOT, 98%, MERCK) به عنوان پیش سازه استفاده شد. اتانول (C_2H_5OH , 99.7%, JATA Co, Iran) به

۳۰۰ میلی‌لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۰/۰۱ گرم در لیتر اضافه شد. مخلوط فوق در فوتوراکتور قرار گرفت و هر ۱۵ دقیقه از آن نمونه‌گیری شد تا غلظت متیل اورانژ در آن مشخص گردد. برای تعیین غلظت متیل اورانژ در محلول با استفاده از منحنی کالیبره، از طیف سنج (UV-T 80) PG UV-Vis Spectrophotometers استفاده گردید. جهت بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (MIRAWTESCAN)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل (FEG PHILIPS) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل (CN200) و میکروسکوپ نیروی اتمی (DME 95) استفاده شد.



شکل ۱ فوتوراکتور و اجزای آن

نتایج و بحث

بررسی ریز ساختار. شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد. الگوهای بدست آمده نشان می‌دهد در همه نمونه‌ها فاز اصلی تشکیل شده آناز با شماره کارت ۰۱-۰۷۱-۱۱۶۷ است به جز نمونه‌ای که در دمای خیلی پایین (۶۰ درجه سانتیگراد) سنتز شده و آمورف می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود افزایش دما باعث افزایش شدت قله‌های پراش می‌شود که دلیل آن افزایش بلورینگی و رشد دانه است. تأثیر دمای سنتز بر اندازه بلورک‌ها در شکل (۳) آورده شده است. شکل (۴) تصاویر SEM نانوذرات سنتز شده در دماهای

عنوان حلال و اسید نیتریک (HNO₃, 68%, MERCK) جهت تنظیم pH استفاده شد. در ابتدا، دو محلول به طور جداگانه تهیه شد؛ برای محلول الف، ۶ میلی‌لیتر تترا بوتیل در ۳۴ میلی‌لیتر اتانول حل شد، محلول ب نیز حاوی ۱۷ میلی‌لیتر اتانول، ۰/۴ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۸٪) و ۱/۶ میلی‌لیتر آب دی یونیزه بود. محلول الف تحت همزدن مغناطیسی در دمای اتاق به صورت قطره‌ای به محلول ب اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا محلول شفاف بدست آید. در این شرایط غلظت پیش سازه در محلول ۰/۳ مولار و pH=۱/۵ است. سپس، محلول به داخل محفظه اتیلنی (با ارتفاع ۱۰۰ میلی‌متر و قطر داخلی ۳۰ میلی‌متر) منتقل شد. محفظه‌های اتیلنی درون اتوکلاوهای فولادی به قطر ۳۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۵۰ میلی‌متر قرار داده شدند. اتوکلاوهای فولادی درون خشک‌کن که قبلاً به دمای سنتز مورد نظر (۶۰-۲۲۰ سانتیگراد) رسیده بود، به مدت ۸ ساعت قرار گرفته و پس از گذشت زمان‌های لازم، اتوکلاوها از خشک‌کن خارج و در دمای محیط سرد شدند.

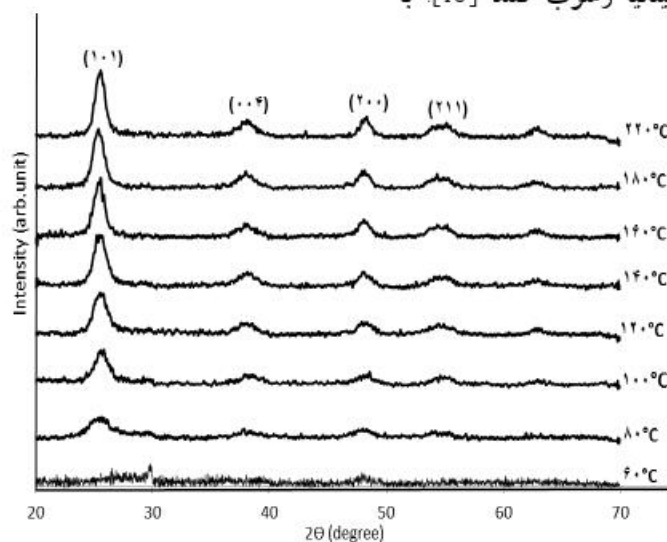
در نهایت، رسوب به دست آمده پس از سانتریفیوژ، ۳ مرتبه با آب مقطر شسته شد و در دمای ۸۰ سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای بررسی‌های فازی از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. این الگو توسط دستگاه Unisantis XMD40 با ولتاژ اعمالی ۳۰ کیلوولت و جریان ۲۵ میلی‌آمپر به دست آمد. اندازه بلورک‌های نانوذرات نیز از رابطه شرر بدست می‌آید:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

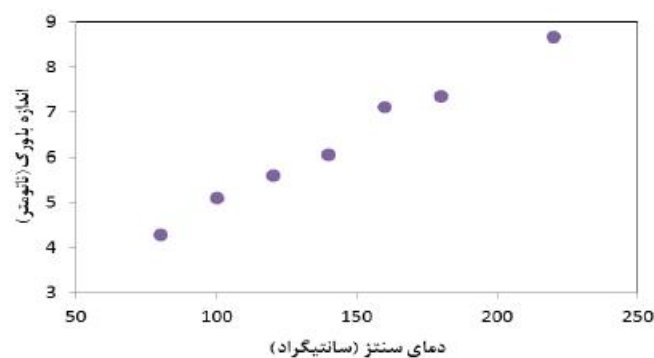
در این رابطه، λ طول موج اشعه ایکس (در این پژوهش ۱/۵۴ آنگسترم)، β عرض پیک (۱۰۱) آناز در نصف ارتفاع قله بیشینه آن، k ثابت معادله برابر ۰/۹۴ و θ زاویه پراش قله پراش (۱۰۱) هستند. برای مطالعه فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات از فوتوراکتور ۳۶W طراحی و ساخته شده در دانشگاه سیستان و بلوچستان استفاده شد. شکل (۱) طراحی از این فوتوراکتور را نشان می‌دهد. بدین منظور ۰/۷ گرم از نانو ذرات به

افزایش دما و در زمان‌های ثابت، از میزان ژل‌ها کاسته شده و فاز متبلور بیشتری مشاهده می‌شود؛ تا در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد اثری از ژل مشاهده نمی‌شود و ذرات آگلومره می‌شوند. پدیده‌ای شبیه به این مورد در سنتز ژئولیت نیز گزارش شده است [18].

متفاوت را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل (۴) (الف و ب) به خوبی مشخص است، با افزایش دما ذرات مکعبی شکل از بستر ژل-مانند متبلور شده و رشد می‌کنند. همچنین، ممکن است ذرات درون محلول جوانه زده و به هم بچسبند و به صورت صفحه‌ای غنی از ذرات تیتانیا رسوب کنند [18].



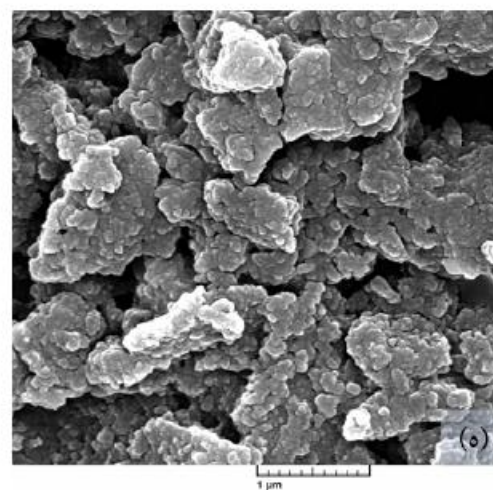
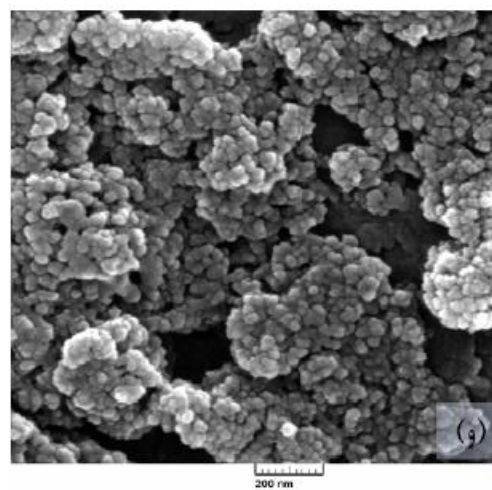
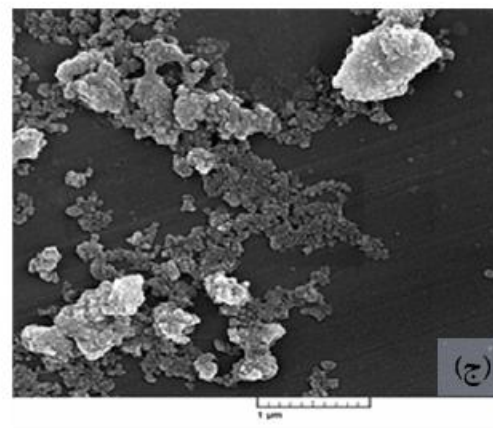
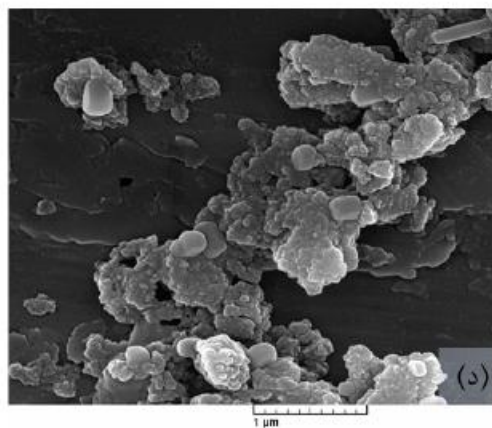
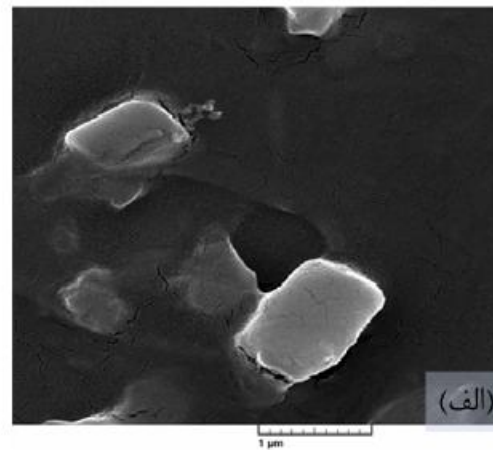
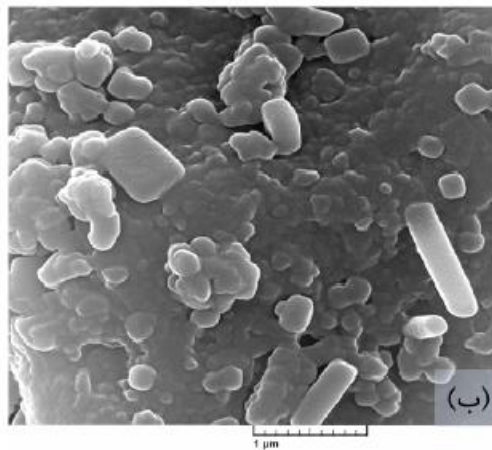
شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۶۰ تا ۲۲۰ °C



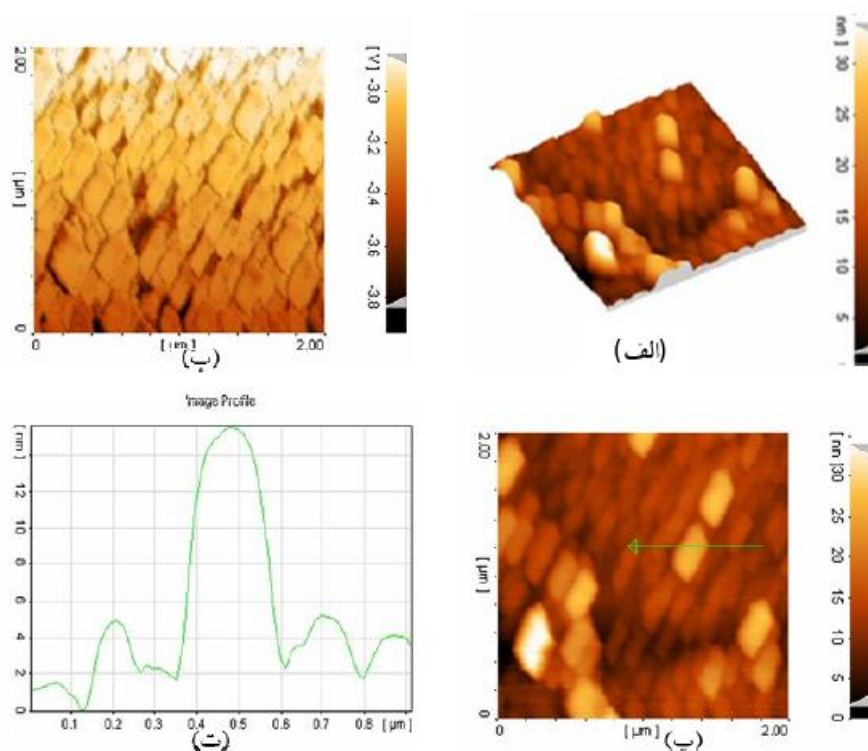
شکل ۳ تأثیر دمای سنتز بر اندازه بلورک‌ها

جدول ۱ ثابت سرعت واکنش برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای متفاوت

دما (سانتیگراد)	k_a (min^{-1})	R^2
۶۰	۰/۰۰۳۶	۰/۹۹
۱۰۰	۰/۰۱۳۹	۰/۹۹
۱۲۰	۰/۰۲۱۵	۰/۹۹
۱۴۰	۰/۰۱۸۰	۰/۹۹
۱۸۰	۰/۰۱۱۷	۰/۹۹
۲۲۰	۰/۰۱۷۴	۰/۹۹



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در دماهای متفاوت:
الف) ۱۰۰ °C (ب) ۱۲۰ °C (ج) ۱۴۰ °C (د) ۱۸۰ °C (ه) ۲۲۰ °C (و) ۲۲۰ °C با بزرگنمایی بیشتر



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM): الف) توپوگرافی سطح پودر، ب) تصویر فاز، ب) تصویر ناحیه پروفایل غلظت، ت) پروفایل غلظت

می‌کنند. از طرف دیگر اندازه بلورکها زیاد می‌شود و تمایل به آگلومره شدن افزایش می‌یابد و در نتیجه سطوح فعال کمتری بدست می‌آید. حاصل رقابت این دو مکانیزم متضاد باعث می‌شود تا دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد مکانیزم اول غالب باشد و در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد فعالیت فوتوکاتالیستی به حداکثر مقدار خود برسد. با افزایش دما و کاهش سطوح فعال، فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.

شکل (۷) منحنی تغییرات غلظت متیل اورانژ بر حسب زمان برای نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود تجزیه متیل اورانژ واکنش درجه یک است و از رابطه زیر بدست می‌آید:

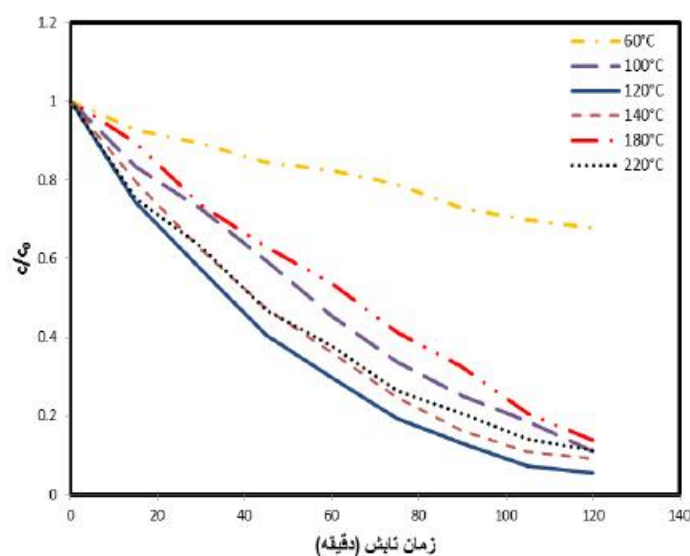
$$\text{Rate} = -\frac{dC}{dt} = k_{\alpha}C \quad (۲)$$

شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نانو ذرات سنتز شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، تصاویر از سطح پودر، نانومتری بودن ذرات بدست آمده که در تصاویر SEM و الگوهای پراش اشعه ایکس مشخص شده بود را تایید می‌کند.

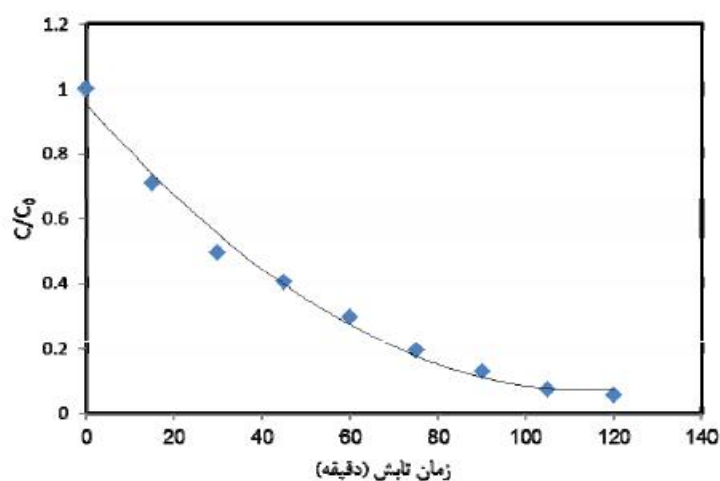
فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات

شکل (۶) میزان تبدیل متیل اورانژ بر حسب زمان برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد.

بلا بودن تعداد نقاط (سطوح فعال) جهت واکنش عامل اصلی در بالا بودن فعالیت‌های کاتالیستی است. در اثر افزایش دما، دو مکانیزم رقابت می‌کنند. با افزایش دما از طرفی مقدار ژل کاهش می‌یابد و بلورهای جدید تشکیل شده سطوح فعال بهتری را مهیا



شکل ۶ میزان تبدیل متیل اورانژ بر حسب زمان در نمونه‌های سنتز شده در دماهای متفاوت



شکل ۷ منحنی تغییرات غلظت متیل اورانژ بر حسب زمان نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) این نمونه را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، ذرات کروی و اندازه ذرات زیر ۱۰ نانومتر است. تصاویر TEM به خوبی اندازه ذرات محاسبه شده بر اساس الگوی XRD در شکل (۳) را تایید می‌کند.

محاسبه انرژی اکتیواسیون فرایند

در سیستم‌هایی که فرایند جوانه‌زنی و رشد اتفاق می‌افتد کاهش انرژی اکتیواسیون منجر به فرایند سنتز کنترل شده نفوذی و در نتیجه یکنواختی در اندازه و

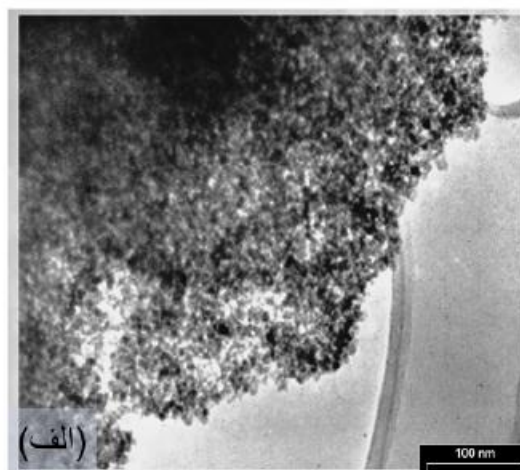
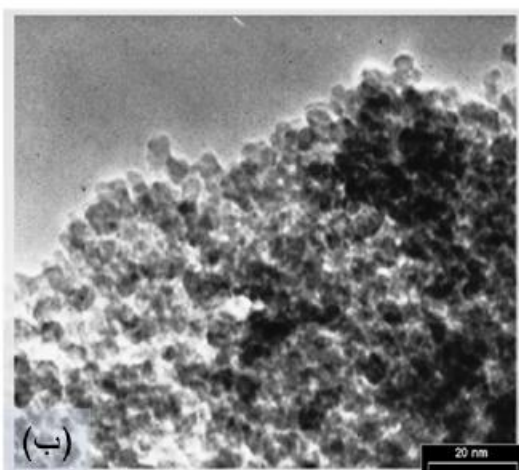
که در آن ثابت سرعت واکنش و C غلظت متیل اورانژ است. با انتگرال‌گیری از رابطه (۲)، رابطه (۳) بدست می‌آید:

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k_{\alpha}t) \quad (3)$$

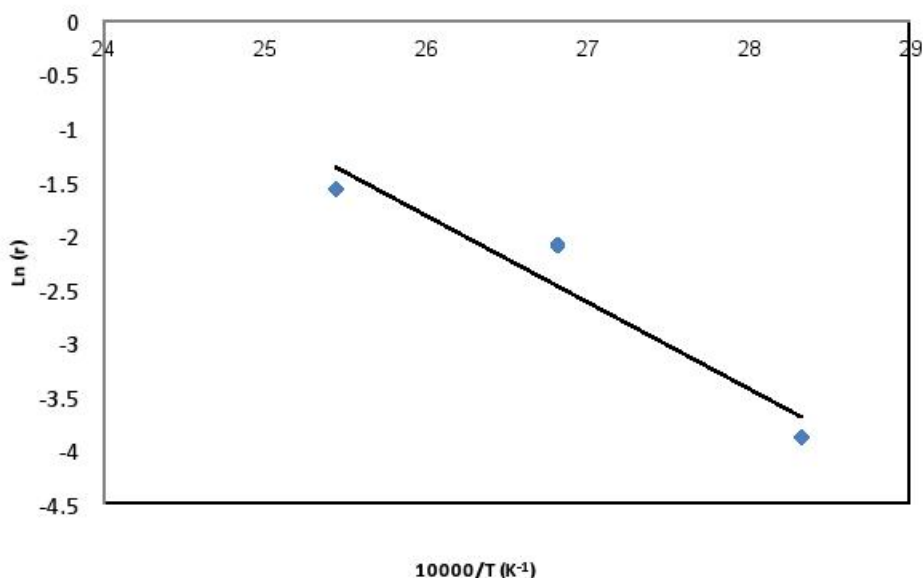
ثابت سرعت واکنش نمونه‌ها با توجه به منحنی تغییر غلظت بر حسب زمان و جایگذاری در رابطه (۳) در جدول (۱) آمده است. همانطور که مشخص است، نمونه‌ای که در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد سنتز شده است بالاترین ثابت سرعت واکنش را دارد. شکل (۸)

بدست آمد که به خوبی با مقدار گزارش شده توسط ژانگ و همکاران مطابقت دارد [20]. با توجه به کم بودن انرژی اکتیواسیون برای این فرایند، روند جواهرنی و رشد نسبت به سایر روش‌ها سریعتر است که باعث شده در دمای پایین (۸۰ درجه سانتیگراد) نیز فاز آناتاز تشکیل شود.

شکل محصولات نهایی می‌گردد [19]. میزان تشکیل فاز آناتاز بر اساس رابطه آرنیوس بدست آمد که در شکل (۹) آمده است. این نمودار بر اساس شدت قله‌های پراش الگوی پراش اشعه ایکس که متناسب با غلظت است رسم شد. بر اساس این نمودار، انرژی اکتیواسیون برای تشکیل فاز آناتاز $67/26 \text{ kJ/mol}$



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه سنتز شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد



شکل ۹ نمودار آرنیوس برای تشکیل فاز آناتاز به روش سولوترمال

دمای پایین (۱۲۰ درجه سانتیگراد) سنتز شد، بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد. فاز آناتاز با اندازه بلورک ۵/۵۹ نانومتر فاز اصلی این نمونه بود. به نظر می‌رسد کم بودن اندازه بلورک‌ها و میزان بلورینگی مناسب منجر به فعالیت فوتوکاتالیستی بالای این نمونه شده است.

نتیجه گیری

به طور خلاصه، نانو ذرات تیتانیا به صورت موفقیت‌آمیز به روش سولوترمال در دمای پایین تهیه شدند. فاز آناتاز با میزان متفاوت رشد دانه و آگلومره شدن در دماهای متفاوت به دست آمد. علاوه بر این، اکثر نمونه‌ها عملکرد فوتوکاتالیستی مناسبی (تا ۹۴ درصد) نشان دادند. انرژی اکتیواسیون برای تشکیل فاز آناتاز ۶۷/۲۶ kJ/mol به دست آمد. نمونه‌ای که در

مراجع

1. Hang R., Gao L., "Preparation of Nanosized Titania by Hydrolysis of Alkoxide Titanium in Micelles", *Materials Research Bulletin*, Vol. 37, pp. 1659-1666, (2002).
2. Murugan A.V., Samuel V., Ravi V., "Synthesis of Nanocrystalline Anatase TiO₂ by Microwave Hydrothermal Method", *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 479-480, (2006).
3. Liqiang J., Xiaojunb S., Baifua X., Baiqib W., Weimin C., Honggang F., "The Preparation and Characterization of La Doped TiO₂ Nanoparticles and their Photocatalytic Activity", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, pp. 3375-3382, (2004).
4. Yu J.H., Kim S.Y., Lee J.S., Ahn K.H., "In-Situ Observation of Formation of Nanosized TiO₂ Powder in Chemical Vapor Condensation", *Nanostructured Materials*, Vol. 12, pp. 199-202, (1999).
5. Yuan Z., Zhang L., "Influence of ZnO+Fe₂O₃ Additives on the Anatase-to-Rutile Transformation of Nanometer TiO₂ Powders", *Nanostructured Materials*, Vol. 10, pp. 1127-1133, (1998).
6. Fox M.A., Dulay M. T., "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews*, Vol. 93, pp. 341-357, (1993).
7. Kavan L., Gratzel M., Gilbert S.E., Klemenz C., Scheel H.J., "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 118, pp. 6716-23, (1996).
8. Yu J., Zhao X., Du J., Chen W., "Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 17, pp. 163-171, (2000).
9. Yu J., Yu H., Cheng B., Zhao X., Yu J., Ho W., "The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, pp. 13871-13879, (2003).
10. Kim C., Moon B., Park J., Chung S., Son S., "Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 254, pp. 405-410, (2003).
11. Su C., Hong B.Y., Tseng, C.M., "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide",

- Catalysis Today*, Vol. 96, pp. 119–126, (2004).
12. Yang P., Lu C., Hua N., Du Y., "Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe^{3+} and Eu^{3+} ions for photocatalysis", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 794–801, (2002).
 13. Nakaso K., Okuyama K., Shimada M., Pratsinis S., "Effect of reaction temperature on CVD-made TiO_2 primary particle diameter", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 3327–3335, (2003).
 14. Kominami H., Kalo J., Takada Y., Doushi Y., Ohtani B., Nishimoto S., Inoue M., Inui T., "Novel synthesis of microcrystalline titanium(IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity: thermal decomposition of titanium(IV) alkoxide in organic solvents", *Catalysis Letters*, Vol. 46, pp. 235–240, (1997).
 15. Carp O., Huisman C., Reller A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32, pp. 33-177, (2004).
 16. Wahi R.K., Liu Y., Falkner J.C., Colvin L., "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanocrystals with ultrahigh surface area", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 302, pp. 530–536, (2006).
 17. Nam W.S., Han G.Y., "Characterization and Photocatalytic Performance of Nanosize TiO_2 Powders Prepared by the Solvothermal Method", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 20, pp. 1149-1153, (2003).
 18. Burggraaf A.G., "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology", Elsevier, Amsterdam, , pp. 313, (1996)
 19. Mehranpour H., Askari M., Ghamsari M., "Nucleation and Growth of TiO_2 Nanoparticles", *Nanomaterials*, Chapter 1, (2011).
 20. Zhang H., Banfield J.F., "Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania", *Chemistry of Materials*, Vol. 14, pp. 4145-4154, (2002).
-