

# استخراج و خالص سازی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید همراه با تیتانیوم تتراکلرید از

## کنسانتره ایلمنیت معدن کهنوج کرمان

شهریار غمامی<sup>۱\*</sup>، امیر کاظمی کورایم<sup>۲</sup>، نسترن باقری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار گروه شیمی، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

<sup>۲</sup> کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۰۹

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۴/۰۶

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۰۱

### چکیده

مهم‌ترین کانی‌های اقتصادی تیتانیوم، روتایل و ایلمنیت می‌باشند که به دلیل افزایش تقاضای دی‌اکسید تیتانیوم و کاهش ذخایر روتایل طبیعی در سال‌های اخیر استفاده از ایلمنیت فرآوری شده با نام روتایل مصنوعی جایگزین روتایل طبیعی شده است. در این مطالعه، استخراج و خالص سازی نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید از کنسانتره ایلمنیت منطقه کهنوج واقع در استان کرمان از بزرگترین معادن جهان و رتبه اول خاورمیانه با دو روش فرآیند کلراید و فرآیند تجزیه قلیایی انجام شده است. این کنسانتره از نوع کنسانتره‌های کم عیار با ۴۳٪ تیتانیوم دی‌اکسید به شمار می‌آید. بررسی و مطالعه روش‌های فرآوری تیتانیوم نشان داد که در فرآیند تجزیه قلیایی، لیچینگ اسیدی تحت فشار اتمسفریک و دمای پایین‌تر از روش‌های قبلی صورت می‌پذیرد و از طرفی در این روش قادر به بازیابی واکنشگر اولیه و برگشت آن به چرخه تولید هستیم، لذا این روش نسبت سایر روش‌ها، از مزایای زیست محیطی بهتری برخوردار است. ذرات دی‌اکسید تیتانیوم حاصل در این روش سفید و درخشان بود و پس از نانو شدن مورد بررسی آنالیز فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) قرار گرفت.

**کلمات کلیدی:** کنسانتره ایلمنیت، دی‌اکسید تیتانیوم، تیتانیوم کلراید، نانوذرات، فرآیند تجزیه قلیایی.

### ۱- مقدمه

تیتانیوم تقریباً در همه‌ی موجودات زنده، آب‌ها و خاک‌ها حضور دارد و از لحاظ فراوانی نهمین عنصر پوسته زمین است، کانی‌های محتوی این عنصر، روتایل، آاناتاز، ایلمنیت، لوکوکسن، بروکیت، پروسکیت و اسفن هستند. از بین این کانی‌ها، ایلمنیت، روتایل و لوکوکسن کانی‌های اقتصادی تیتانیوم هستند [۱، ۲]. روتایل، آاناتاز و بروکیت سه پلی‌مورف دی‌اکسید تیتانیوم هستند که دارای فرمول شیمیایی  $TiO_2$  می‌باشند اما شکل کریستالی آن‌ها متفاوت است. تفاوت این کانی‌ها در خواص بلوری فیزیکی آن‌ها است، بطوری که کانی بروکیت در سیستم ارتورمبیک متبلور شده و کانی آاناتاز با وجود این که هم سیستم روتایل، تتراگونال است ولی دارای زوایای بلوری متفاوتی با روتایل می‌باشد [۲].

تفاوت این اشکال پلی مورف، به دلیل دمای تشکیل آن‌ها می‌باشد، آنا تاز در پایین ترین دما شکل می‌گیرد، بروکیت در دمای متوسط و روتایل در بالاترین دما تشکیل می‌شود، بنابراین روتایل پایدار ترین و آنا تاز ناپایدارترین فاز می‌باشد [۳]. فراوان ترین ترکیب فلز تیتانیوم، دی اکسید تیتانیوم است. دی اکسید تیتانیوم به دلیل روشنایی زیاد و ضریب شکست بالا به طور فراوان به عنوان رنگدانه سفید در صنعت رنگ و چاپ، کاغذ، پلاستیک، لاستیک، محصولات آرایشی و بهداشتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از دیگر ترکیبات تیتانیوم می‌توان به تتراکلرید تیتانیوم اشاره کرد که بسیار فرار است و در تماس با هوای مرطوب، به صورت بخارات دی اکسید تیتانیوم و کلرید هیدروژن دیده می‌شود [۴، ۵]. در جدول ۱ مهم ترین کانی های تیتانیوم نشان داده شده است.

جدول ۱ - کانی های مهم تیتانیوم

کانی	فرمول شیمیایی	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	سختی Mohs	رنگ
ایلمنیت	FeTiO <sub>3</sub>	۴/۷۴	۵/۵	سیاه
روتایل	TiO <sub>2</sub>	۴/۳۷	۶/۲۵	قهوه ای مایل به قرمز
آنا تاز	TiO <sub>2</sub>	۳/۹۰	۵/۷۵	قهوه ای
بروکیت	TiO <sub>2</sub>	۴/۱۳	۵/۷۵	زرد مایل به قهوه ای
لکوکسن	FeO <sub>3</sub> .TiO <sub>2</sub>	۴	-----	زرد مایل به قهوه ای
آریزونیت	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3TiO <sub>2</sub>	۴/۱۲	-----	قرمز

### ۱-۱ - دی اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم ماده‌ی سفید و روشن است و ضریب شکست آن برابر ۲/۷ است. این ضریب شکست با تغییر طول موج نور ورودی، تغییر می‌کند. ضریب شکست بالا به همراه پراکنده سازی بالا، موجب می‌شود تا ظاهری درخشان و براق داشته باشد. مهم ترین مصرف دی اکسید تیتانیوم در صنایع رنگ سازی به عنوان رنگدانه است، این ماده را می‌توان به همراه سایر مواد رنگی، مورد استفاده قرار داد و با افزودن مواد رنگی به این ماده، رنگدانه‌های رنگی، ایجاد می‌شود. رنگ سفید، درخشش و ظاهر جذاب، توان پوشش دهندگی بالا، ضریب شکست بالا و قابلیت پراکنده سازی نور مرئی و فرابنفش، سمی نبودن، سختی و دیرگدازی، موجب شده است تا دی اکسید تیتانیوم، به عنوان رنگدانه بی‌همتا با کارایی بالا تلقی شود [۶]. در اندازه ذرات ریز، این ماده هم نور مرئی و هم فرابنفش را انعکاس می‌دهد [۷]. فرآیندهای مختلفی از جمله فرایند کلراید و سولفات برای استخراج دی اکسید تیتانیوم از منابع آن وجود دارد [۸]. در این مطالعه فرآیند کلراید و فرایند قلیایی برای تولید دی اکسید تیتانیوم مورد بحث قرار گرفت.

## ۲-۱- ایلمنیت

ایلمنیت ماده معدنی اکسیدهای تیتانیوم و آهن با فرمول شیمیایی  $\text{FeTiO}_3$  یک جامد سیاه رنگ یا خاکستری با قابلیت ضعیف مغناطیسی می‌باشد. این کانی یکی از مهم‌ترین کانی‌های اقتصادی تیتانیوم است که به صورت دانه‌های پراکنده در سنگ‌های آذرین به‌ویژه بازیک تشکیل می‌شود. ایلمنیت در سیستم هگزائگونال متبلور می‌شود و وزن مخصوص آن  $5-4.5 \text{ g/cm}^3$  می‌باشد. رنگ این کانی سیاه می‌باشد اما گاهی به رنگ قهوه‌ای هم دیده می‌شود و دارای خواص مغناطیسی است. بلورهای ایلمنیت شکننده است و دارای سطح شکست صدفی می‌باشد، جلای فلزی مات و کدر دارد، اما ورقه‌های نازک آن نیمه شفاف می‌باشد [۹]. سنگ معدن ایلمنیت، نسبت به روتایل در طبیعت از فراوانی بیشتری برخوردار بوده و از این جهت به‌عنوان مهم‌ترین منبع تیتانیوم شناخته شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰، ۱۱].

## ۳-۱- منطقه مورد مطالعه

کانسار تیتانیوم کهنوج در نزدیکی شهرستان کهنوج از توابع استان کرمان و در محدوده جنوب و جنوب شرقی کهنوج واقع شده است. این کانسار در غرب محور بندر عباس- کرمان قرار گرفته است. ظرفیت تیتانیوم کهنوج از سال ۱۳۵۴ شناسایی و مطالعات آن تا پایان سال ۱۳۶۷ ادامه داشت و در حال حاضر گزارش تست های تکنولوژی واحد کنسانتره آن ارائه شده است. این معدن یکی از بزرگترین معادن جهان لقب گرفته است و دارای بیشترین ذخایر تیتانیوم در خاورمیانه است. این ثروت بی نظیر که می‌تواند در معادلات عرضه و تقاضای جهانی تیتانیوم نقش تعیین کننده ایفا کند، مساحتی معادن ۳ کیلومتر مربع با عمق کانسارهای بالغ بر ۱۰ متر را شامل می‌شود. تخمین زده می‌شود که کانسنگ این معدن ۴۲ میلیون تن و ایلمنیت معدن نیز ۲،۲ میلیون تن باشد. کانی اصلی این معدن ایلمنیت، منیتیت و ایادیوم است [۱۲].

## ۴-۱- نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

نانو ساختارهای دی اکسید تیتانیوم به دلیل ثبات شیمیایی، غیر سمی بودن و سایر خواص سودمند در بین نانو مواد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. نانو ساختارهای دی اکسید تیتانیوم عموماً شامل نانو لوله‌ها<sup>۱</sup>، نانو سیم‌ها<sup>۲</sup>، نانو میله‌ها<sup>۳</sup>، نانو تسمه‌ها<sup>۴</sup> و نانو ذره‌ها<sup>۵</sup> هستند [۱۳]. این نانو ذرات خواص فوتوکاتالیستی برای کاتالیز کردن واکنش در دماهای پایین و روشنایی دارند [۱۴]، [۱۵]. همچنین از خواص فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم می‌توان جهت از بین بردن تومورهای سرطانی استفاده کرد [۱۶]. در فرم نانوذرات، دی اکسید تیتانیوم را می‌توان در کرم‌ها و پوشش‌هایی که نور فرابنفش را جذب می‌کنند به کار برد. به دلیل ضریب

- 1 . Nanotubes
- 2 . Nanowires
- 3 . Nanorods
- 4 . Nanobelts
- 5 . Nanoparticles

شکست بالای این ماده، از آن به عنوان پوشش‌های ضد انعکاسی در سلول‌های خورشیدی سیلیکونی و هم‌چنین در سطوح نازک دستگاه‌های نوری استفاده می‌کنند. نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (یک مولکول متشکل از یک اتم تیتانیوم و دو اتم اکسیژن) مشابه نانولوله‌های کربنی توخالی هستند که به جای این که از اتم‌های کربن متصل به هم تشکیل شده باشند، از مولکول‌های دی‌اکسید تیتانیوم به صورت یک استوانه تشکیل شده‌اند. در این استوانه هر اتم اکسیژن به دو اتم تیتانیوم متصل می‌شود و این ترتیب اتم‌های اکسیژن بین هر اتم تیتانیوم باعث ساختار بسیار پیچیده‌ای از نانولوله می‌شود [۱۷].

## ۲- مواد و روش‌ها

در این مطالعه کانی مورد مطالعه ایلمنیت معدن کهنوج کرمان بود که پس از فراوری لازم برای انجام فرآیند کلراید تبدیل شد. مواد شیمیایی لازم برای انجام آزمایش: پتاسیم هیدروکسید، آمونیاک، آب اکسیژنه ۳۵٪، اسید سولفوریک ۹۸٪، اسید کلریدریک ۳۷٪، دی‌اکسید تیتانیوم، اگزالیک اسید، پرمنگنات پتاسیم، کلسیم سولفات، اتانول از شرکت مرک به همراه گرافیت و آب مقطر بود. از همزن مکانیکی (Heidolph RZR 2020, Germany) برای انجام اختلاط مواد استفاده شد. برای حمام فراصوت (Ultrasonic) از دستگاه MR Hei-standard Germany استفاده شد. از دستگاه سانتریفیوژ مدل CS-6 Centrifuge (Beckman) برای همزدن مواد استفاده شد. از کوره ۱۰۰۰ وات برای کلسینه کردن نمونه‌ها استفاده شد. از آون مدل ALTON Digital Termo Meter با قابلیت تنظیم دما برای خشک کردن نمونه‌های آزمایش استفاده شد. از ترازوی دیجیتالی با ۴ رقم اعشار مدل OHAUS TS120S برای توزین مواد استفاده شد. از پمپ خلاء JB Industries DV-142N-250 برای ایجاد خلاء مورد نیاز آزمایش استفاده شد. از دستگاه آسیاب ماهواره‌ای برای نانو کردن نمونه‌ها استفاده شد.

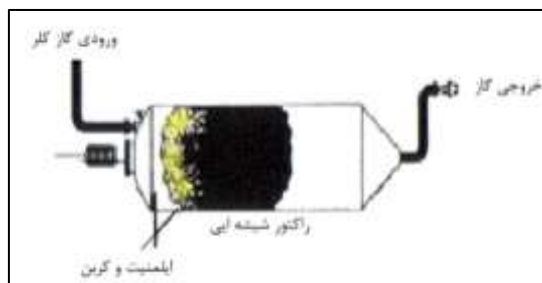
## ۲-۱- تهیه کنسانتره

برای رسیدن به نتایج مطلوب و افزایش تجزیه و انحلال ایلمنیت، ابتدا کنسانتره ایلمنیت آسیاب و اندازه ذرات آن بین ۱۲۰-۲۳۰ میکرون (۶۳-۱۲۵ میکرون) تخمین زده شد. هم‌چنین آنالیز کنسانتره توسط دستگاه پراش پودری اشعه ایکس، نشان داد که تنها فاز موجود، ایلمنیت ( $FeTiO_3$ ) است. برای شناسایی دی‌اکسید تیتانیوم، ۵۰ گرم پودر حاصل از آسیاب به همراه ۲۰ سی سی اسید سولفوریک ۹۸ درصد حرارت داده شد، سپس ترکیب سرد شده و به آن ۱۰ گرم آب اضافه گردید. به مخلوط حاصل پس از صاف شدن، چند قطره آب اکسیژنه اضافه شد، رنگ محلول به سمت زرد تا قرمز یا نارنجی تا قرمز تغییر می‌یابد، این تغییر رنگ معرف حضور دی‌اکسید تیتانیوم است.

## ۲-۲- تولید دی‌اکسید تیتانیوم از فرآیند کلراید

در این روش ابتدا ۵۰ گرم ایلمنیت با مقدار ۱۵۰ گرم کربن گرافیتی برای واکنش کلراسیون مخلوط گردید سپس مخلوط حاصل درون استوانه شیشه‌ای افقی واکنش مطابق شکل ۱، که از این به بعد راکتور می‌نامیم، قرار گرفت، این راکتور توسط کوره برقی

۴۰۰۰ وات تا دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد گرم شد تا بخار تترا کلرید تیتانیوم تشکیل شود. دو سر راکتور شیشه‌ای توسط درپوش تحت فشار اتمسفریک بسته شد و این درپوش‌ها از یک سمت توسط شلنگ به بالن دو دهانه برای جمع‌آوری کلریدهای آهن و تیتانیوم و از سمت دیگر به بالن شیردار برای هدایت گاز کلر به درون راکتور، متصل شدند.



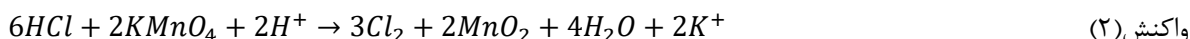
شکل ۱- سیستم آزمایشگاهی فرآیند کلراید

گاز کلر با اکسیدهای آهن و تیتانیوم واکنش داده و کلریدهای تشکیل شده به شکل گازی از انتهای راکتور خارج و به داخل بالن شیشه‌ای با دمای ۴- درجه سانتیگراد هدایت شدند. بخارات میعان یافته و مایع سیاه رنگی از کلریدهای آهن و تیتانیوم تشکیل گردید. از اکسیداسیون تتراکلرید تیتانیوم توسط اکسیژن در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد، دی‌اکسید تیتانیوم با خلوص بالا تشکیل شد، واکنش ایلمنیت با گاز کلر و کربن به صورت زیر است:



در این واکنش به محض خروج گاز کلر از بالن و تماس با مخلوط واکنش، راکتور شیشه‌ای به دلیل تشکیل کلریدهای آهن رنگی شد.

برای انجام این فرآیند گاز کلر مور نیاز در محل آزمایش تولید شد. لازم به ذکر است به دلیل دمای بالای واکنش و سمی بودن گاز کلر تمامی آزمایش‌ها زیر هود انجام شد. برای تهیه گاز کلر، پودر پرمنگنات با اسید کلریدریک ۳۷ درصد مخلوط شد. واکنش انجام شده به صورت زیر می‌باشد:



## ۲-۲-۱- انحلال ایلمنیت با روش لیچینگ اسیدی

لیچینگ کانی‌های معدنی با دو هدف تجزیه کانی برای حل فلز موجود و بهره‌وری شیمیایی از کانی صورت می‌گیرد، برای این منظور در این مرحله ۵۰ سی سی اسید کلریدریک ۲۰ درصد درون ارلن مجهز به کندانسور در حمام روغن مورد حرارت قرار گرفت. پس از رسیدن دمای اسید به ۸۰ درجه سانتیگراد، ۱۰ گرم ایلمنیت تحت شرایط هم زدن شدید (۳۶۰ rpm) به اسید اضافه شد. مخلوط کردن ۳ ساعت به طول انجامید و پس از آن پالپ لیچینگ پس از سرد شدن، توسط فیلتر صاف گردید. پسماند لیچینگ حاصل با اسید کلریدریک ۵ درصد شسته شده و این محلول نیز به محلول لیچینگ اضافه گردید. محلول نارنجی

تیتانیل کلراید با فرمول شیمیایی  $TiOCl_2$  محصول این مرحله از واکنش است که غنی از تیتانیوم می باشد. برای افزایش سرعت انحلال، ۱۰۰ میلی گرم کلسیم سولفات به عنوان کاتالیزور به مخلوط واکنش اضافه شد، برای ساخت اسید کلریدریک ۲۰ درصد، از اتانول برای رقیق سازی اسید غلیظ استفاده شد، واکنش ایلمنیت با اسید کلریدریک به صورت زیر است:



### ۲-۲-۲- هیدرولیز

تیتانیل کلراید حاصل با مقدار ۵ برابر آب در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت حرارت و تحت هیدرولیز قرار گرفت. مقدار ۲ گرم دی اکسید تیتانیوم برای هسته زایی به محلول اضافه شد. زمانی که رنگ شفاف محلول تیتانیل کلراید کدر و مات شد،  $TiO_2$  به آهستگی تشکیل رسوب داد. در مرحله بعد محلول به آرامی توسط همزن مغناطیسی همزده شد و با تبخیر آب، رنگ محلول روشن شد. پس از اتمام هیدرولیز محلول صاف شده و رسوبات دی اکسید تیتانیوم آبدار پدید آمد، نام این رسوب را به منظور مشخص شدن آن هنگام بررسی نتایج، رسوب (A) نامگذاری شد. واکنش مرحله هیدرولیز به صورت زیر می باشد:



محلول حاصل در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد جوشید تا زمانی که یک رسوب ژلاتین مانند تشکیل شد. این رسوب به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ سانتیگراد خشک شد. رسوب خشک شده با اسید کلریدریک ۰/۵ مولار و پس از آن با آب مقطر شسته شد و رنگ آن روشن شد و سپس در دمای ۸۰ سانتیگراد خشک شد. نام این رسوب را به منظور بررسی نتایج رسوب (B) نامیدیم. رسوب حاوی تیتانیوم با مقدار سه برابر کربن گرافیتی مخلوط شد و درون راکتور شیشه ای مطابق مرحله قبل مورد واکنش قرار گرفت. پس از اتمام واکنش و خنک شدن سیستم، با برداشتن درپوش ها جرقه زده شد و بخارات سفید  $TiO_2$  تشکیل شد.

### ۲-۲-۳- لیچینگ رسوب آبدار تیتانیوم توسط آب اکسیژنه

مقدار ۲ گرم از رسوب آبدار تیتانیوم به دست آمده از هیدرولیز محلول تیتانیل کلراید به همراه ۱۵ سی سی محلول آمونیاک ۱۲/۵ درصد درون بالن مجهز به کندانسور قرار گرفت و یک دوغاب سفید به دست آمد، این دوغاب در حمام آب گرم قرار گرفت، پس از رسیدن دما به ۴۰ سانتیگراد، تحت شرایط هم زدن شدید (۳۶۰ rpm)، ۱۲ سی سی آب اکسیژنه ۱۰ درصد به این دوغاب اضافه شد. پس از بیست دقیقه مخلوط واکنش خنک و صاف شد. محلول حاصل تیتانیوم پراکساید نام دارد. واکنش این مرحله به صورت زیر می باشد:



محلول آبی تیتانیوم پراکساید در حرارت ۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت هم‌زدن شدید حرارت دید تا آمونیاک از آن خارج و پراکساید تجزیه شد و در پی تجزیه پراکساید  $TiO_2$  رسوب داد، این رسوب صاف و در دمای ۸۰ سانتیگراد خشک شد. نام این رسوب را به منظور مشخص شدن آن هنگام بررسی نتایج رسوب (C) نامیدیم.

### ۲-۳- فرآیند تجزیه قلیایی

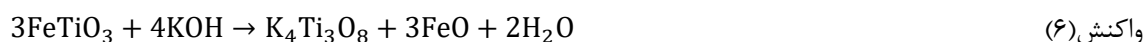
این فرآیند شامل دو بخش تجزیه قلیایی و لیچینگ اسیدی است. پس از مرحله تجزیه قلیایی حد واسط قهوه‌ای رنگ تیتانات پتاسیم تشکیل شد که با آب و سپس اسیدها لیچ گردید و با انجام مراحل بعدی به رنگ‌دانه دی‌اکسید تیتانیوم تبدیل شد، بخش تجزیه قلیایی در دو مرحله‌ی، حمام فراصوت و حمام روغن صورت می‌گیرد. با توجه به مسائل زیست محیطی، این فرآیند از نظر اجرایی به شرایط متعادل‌تری نیاز دارد. در این نوع تجزیه مرحله لیچینگ اسیدی تحت فشار یک اتمسفر و در دمای پایین‌تر از روش‌های متداول انجام می‌شود، از طرفی در این روش قادر به بازیابی واکنشگر اولیه یعنی پتاسیم هیدروکسید و یا سدیم هیدروکسید و برگشت آن به چرخه تولید هستیم که این خود مزیت بزرگی در طراحی فرآیند محسوب می‌شود.

### ۲-۳-۱- تجزیه قلیایی در حمام فراصوت

۱۰۰ سی سی محلول ۳۰ درصد پتاسیم هیدروکسید درون بشر ریخته و بشر در حمام فراصوت با دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و مجهز به همزن مکانیکی با سرعت ۶۵۰ rpm قرار داده شد. سپس ۱۰ گرم ایلمنیت به آن افزوده شد و مخلوط به مدت ۱ ساعت تحت شرایط ذکر شده دکامپوز شد.

### ۲-۳-۲- تجزیه قلیایی در حمام روغن

پس از اتمام واکنش تجزیه در حمام فراصوت، بشر از حمام خارج شده و به حمام روغن با دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد منتقل شد و سرعت هم‌زن مکانیکی روی ۵۰۰ rpm تنظیم شد و به مدت ۵ ساعت به طول انجامید و کنسانتره ایلمنیت در پی تجزیه به ماده میانی قهوه‌ای رنگ تیتانات پتاسیم تبدیل شد. واکنش این مرحله از فرآیند به صورت زیر است:

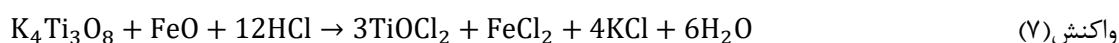


مخلوط پالپ قهوه‌ای رنگ تشکیل شده در مرحله دکامپوز، خنک و صاف شد و رسوب حاصل ۲۰ دقیقه با آب مقطر روی استیرر بدون حرارت هم‌زده شد تا پتاسیم هیدروکسید عمل نکرده از رسوب جدا شود. بار دیگر این مخلوط صاف شده و رسوب حاصل سه بار با آب مقطر شستشو داده و ۵ ساعت در حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد جهت خشک شدن قرار داده شد.

### ۲-۳-۲-۱- لیچینگ تیتانات پتاسیم با اسیدکلریدریک

در مرحله بعد، ۱۵۰ سی سی اسیدکلریدریک ۳۷ درصد به درون ارلن مجهز به کندانسور منتقل شد و درون حمام روغن با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. سپس ۱۰ گرم تیتانات پتاسیم به اسیدکلریدریک اضافه شد. واکنش تحت هم‌زن مغناطیسی

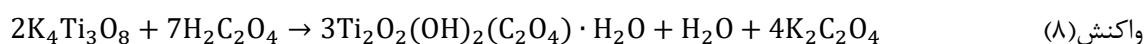
با سرعت ۳۵۰rpm به مدت ۵۰-۳۰ دقیقه تا حل شدن تمامی رسوب در اسید ادامه یافت. پس از پایان واکنش محلول نارنجی تیتانیل کلراید حاصل شد. واکنش این مرحله به صورت زیر است:



محلول تیتانیل کلراید پس از انجام واکنش از حمام روغن خارج و خنک گردید و برای اطمینان از کاغذ صافی عبور داده شد. این محلول علاوه بر یون های تیتانیوم، حاوی مقادیر زیادی یون های آهن است که یون های آهن هنگام هیدرولیز شدن به دلیل تمایل شدید به هیدرولیز، مشکلاتی را طی خالص سازی ایجاد می کنند، برای حذف یون های آهن از محلول آمونیاک ۱۲ درصد استفاده شد که پس اضافه شدن به ترکیب، آهن موجود بصورت رسوبات کلوئیدی قهوه ای توسط کاغذ صافی، جدا شد و در نهایت محلول بی رنگی شامل یون های تیتانیوم در ارلن حاصل گردید. در مرحله بعد، محلول حاوی یون های تیتانیوم حاصل توسط اسید کلریدریک، تا pH=۲ اسیدی شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد هیدرولیز و رسوبات آبدار تیتانیوم حاصل شد.

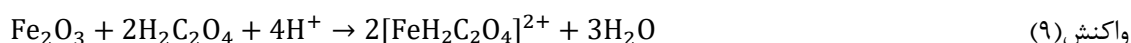
#### ۲-۲-۳-۲ لیچینگ تیتانات پتاسیم با اگزالیک اسید

۵۰ سی سی محلول اگزالات با غلظت ۱/۲ مولار به درون بالن منتقل شد و در حمام روغن قرار گرفت. پس از رسیدن دمای اسید به ۱۰۰ درجه سانتیگراد مقدار ۵ گرم از رسوب تیتانات پتاسیم به آن اضافه شد. این واکنش تحت همزن مغناطیسی با سرعت ۳۵۰rpm و به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد. در پایان واکنش مخلوط سبز و سفیدی تشکیل شد. ایلمنیت هایی که کاملاً توسط هیدروکسید پتاسیم تجزیه شده بودند مطابق واکنش (۸) به رسوب آبدار تیتانیوم به رنگ سفید تبدیل شدند. واکنش تیتانات پتاسیم با اگزالیک اسید به صورت زیر است:



مخلوط سبز و سفید این مرحله از واکنش سانتریفوژ شد و رسوبات سفید که رسوبات آبدار تیتانیوم هستند جدا، صاف و خشک شدند، با بخشی از این رسوب سفید رنگ تست شناسایی  $TiO_2$  انجام و جواب تست مثبت شد.

لازم به ذکر است دلیل استفاده از اگزالیک اسید در این مرحله توانایی آن در حذف آهن از حد واسط تیتانات پتاسیم می باشد. واکنش اکسیدهای آهن با اگزالات به صورت زیر است:



#### ۲-۴-۲ کلسیناسیون

عملیات حرارتی کلسیناسیون یا تکلیس در این مرحله بر روی مواد جامد برای تجزیه حرارتی، انتقال فاز و یا حذف مواد فرار اعمال می شود. نمونه دی اکسید تیتانیوم آبدار حاصل از لیچینگ تیتانات پتاسیم توسط اگزالیک اسید پس از خشک شدن، در دو دمای متفاوت درون کوره قرار گرفت.



نمونه اول به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد درون کوره قرار گرفت و فاز آناتاز حاصل شد. نمونه دوم به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد درون کوره قرار گرفت و فاز روتایل حاصل شد. برای تهیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در این مطالعه، نمونه‌ها به مدت ۸ ساعت درون دستگاه‌آسیاب ماهواره‌ای قرار داده شدند.

## ۲-۵- آزمون‌ها

در این مطالعه آزمون الگوی پراش اشعه ایکس پودری (XRD) و طیف سنجی فلئورسانس پرتو ایکس (XRF) کنسانتره ایلمنیت پراش انجام شد، با داشتن عرض پراش در نصف شدت بیشینه<sup>۱</sup> (FWHM) می‌توان اندازه بلورها را به‌طور تقریبی محاسبه کرد. برای این کار بلندترین پیک که پیک مادر خوانده می‌شود برای محاسبات در نظر گرفته می‌شود. سپس پهنای آن در نصف ارتفاع را به‌دست آورده و به کمک رابطه دبای شرر (رابطه ۱) اندازه ذرات محاسبه می‌شود.

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (\text{رابطه ۱})$$

در این رابطه  $\beta$  پهنای ارتفاع میانه پیک مادر در واحد رادیان،  $\theta$  زاویه قله پیک مادر برحسب درجه بیان می‌شوند.  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس می‌باشد که برابر با ۰/۱۵۴ نانومتر و  $k$  نیز ثابت شرر نامیده شده و مقدار آن برابر ۰/۹ می‌باشد. نمونه کنسانتره ایلمنیت توسط آنالیز XRD دستگاه مدل PHILIPS PW 1730، با منبع تابش Cu-K $\alpha$  در طول موج ۱/۵۴۰۶۰ Å با ولتاژ ۴۰ کیلووات، شدت ۳۰ میلی‌آمپر در دمای محیط تعیین فاز شد. همچنین طیف سنجی فلئورسانس پرتو ایکس<sup>۲</sup> از روش‌های آنالیز عنصری است که به دلیل سرعت بالای آنالیز اهمیت دارد. این آنالیز توسط دستگاه PHILIPS مدل PW1410 انجام شد. نمونه دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز و روتایل سنتز شده توسط آنالیز XRD در دمای محیط بررسی و تعیین فاز شد. برای تعیین گروه‌های عاملی ذرات سنتز شده طیف سنجی مادون قرمز توسط دستگاه Bruker Tensor در محدوده 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  در حالت جامد و با استفاده از قرص KBr انجام شد. در ادامه آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> برای بررسی ریخت-شناسی ساختار سطح نانوذرات انجام شد. تصاویر SEM توسط دستگاه FESEM مدل MIRA III با بزرگ‌نمایی‌های ۱ و ۲ و ۱۰ میکرومتر و با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر انجام شد. همچنین طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس جهت تشخیص ترکیب عناصر موجود در نمونه توسط دستگاه TESCAN مدل دستگاه MIRA III دکتور SAMX ساخت کشور فرانسه انجام شد.

<sup>۱</sup> Full Width at Half Maximum

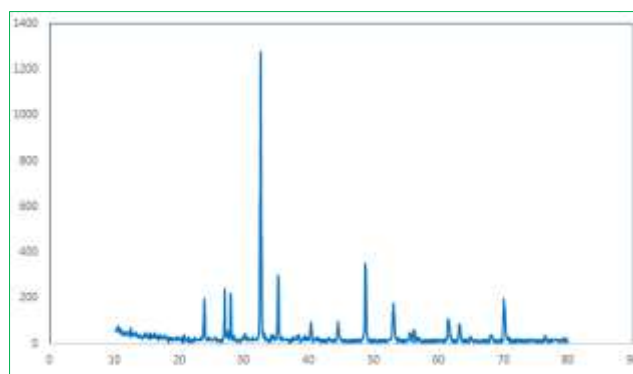
<sup>۲</sup> X-ray Fluorescence Spectroscopy

<sup>۳</sup> Scanning Electron Microscope

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱ بررسی نتایج XRD و XRF کنسانتره ایلمنیت

آنالیز XRD به منظور تعیین فازهای موجود در نمونه کنسانتره انجام شد که الگوی پراش آن در شکل ۲ ارائه شده است.



position[°2Theta]

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس کنسانتره ایلمنیت

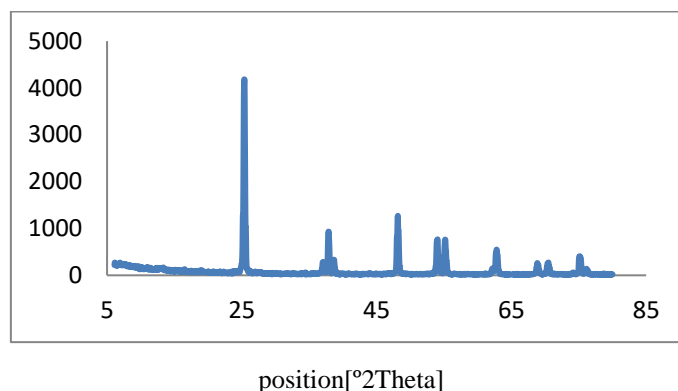
با توجه به الگوهای موجود در نرم افزار Xpert مخلوطی از فازهای ایلمنیت ( $\text{FeTiO}_3$ )، مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) و روتایل در این نمونه مشاهده شد که عمده ترین کانی موجود در نمونه، کنسانتره ایلمنیت می باشد. همان گونه که در جدول ۲ مشاهده می شود بخش اصلی کنسانتره، اکسیدهای تیتانیوم و آهن می باشد.

جدول ۲ نتایج آنالیز XRF کنسانتره ایلمنیت

درصد وزنی	فرمول شیمیایی	نام ترکیب
۴۳/۱	$\text{TiO}_2$	دی اکسید تیتانیوم
۴۳/۲۷	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	اکسید آهن (III)
۷/۲۸	$\text{SiO}_2$	اکسید سیلیس
۲/۰۱	$\text{MgO}$	اکسید منیزیم
۱/۹۴	$\text{Al}_2\text{O}_3$	اکسید آلومینیوم
۱/۹۰	$\text{CaO}$	اکسید کلسیم
۰/۹۵	$\text{MnO}$	اکسید منگنز
۰/۲۲	$\text{Na}_2\text{O}$	اکسید سدیم
۰/۰۲	$\text{V}_2\text{O}_5$	پنتا اکسید وانادیم
۰/۱۷	$\text{P}_2\text{O}_5$	پنتا اکسید فسفر
۰/۱۳	$\text{ZrO}_2$	اکسید زیرکونیوم
۰/۰۳	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	اکسید سربیم (III)
۰/۰۲	$\text{K}_2\text{O}$	اکسید پتاسیم

#### ۳-۲ بررسی الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) دی اکسید تیتانیوم آناتاز

نمونه دی اکسید تیتانیوم آناتاز سنتز شده توسط آنالیز XRD در شکل ۳ بررسی و تعیین فاز شد.



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس دی اکسید تیتانیوم آناتاز

$$\text{FWHM} = 0.246$$

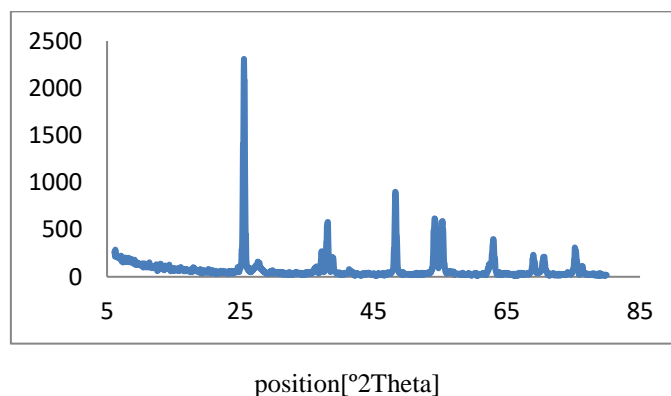
$$\beta = 0.00429 \text{ rad}$$

$$2\theta = 25.3638$$

اندازه ذرات حد واسط با استفاده از رابطه دبای شرر  $36/65$  نانومتر به دست آمد و فاصله بین لایه‌های  $3/51163$  آنگستروم مشاهده شده است. با توجه به الگوهای موجود در نرم افزار Xpert نمونه به طور کامل از فاز آناتاز تشکیل شده است.

### ۳-۳- بررسی الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) دی اکسید تیتانیوم روتایل

نمونه دی اکسید تیتانیوم روتایل سنتز شده توسط آنالیز XRD در شکل ۴ بررسی و تعیین فاز شد.



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس دی اکسید تیتانیوم روتایل

$$\text{FWHM} = 0.2952$$

$$\beta = 0.00514 \text{ rad}$$

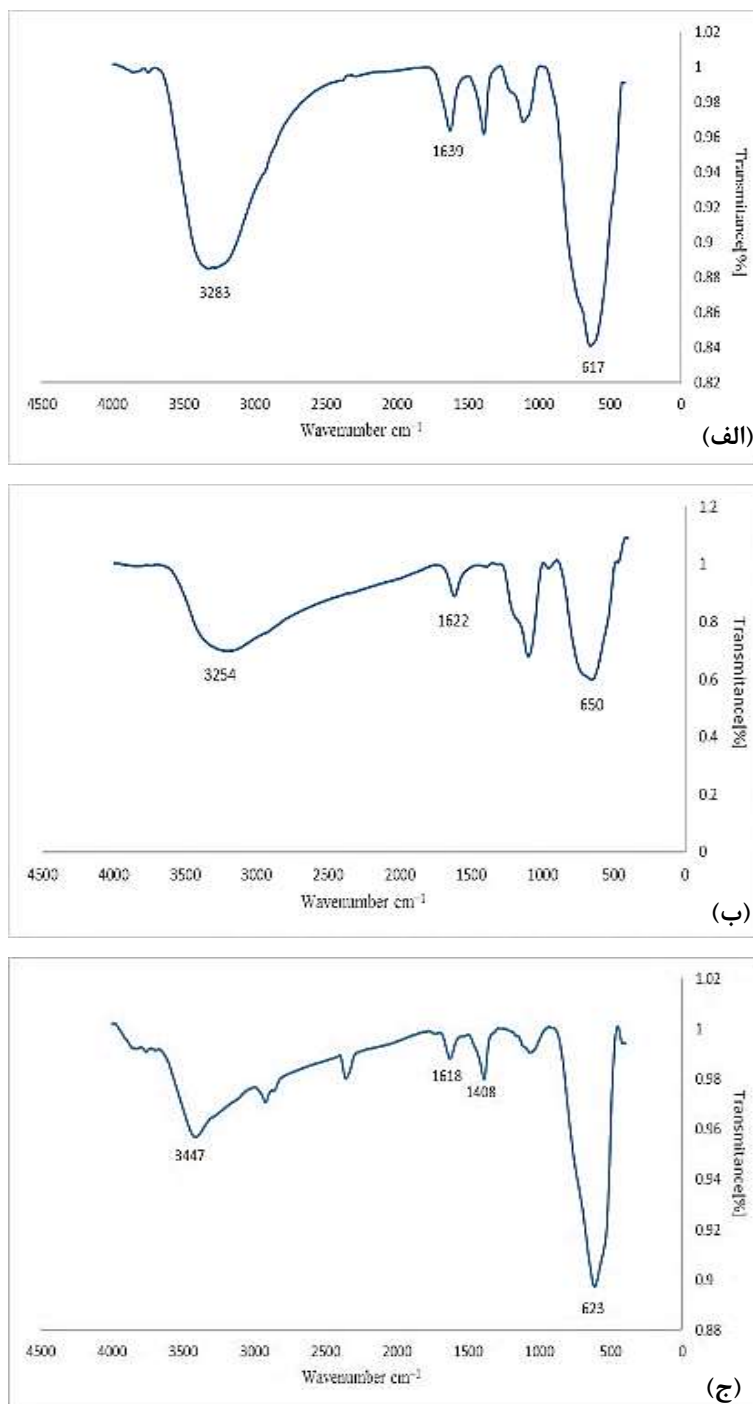
$$2\theta = 25.60$$

اندازه ذرات حد واسط با استفاده از رابطه دبای شرر  $30/42$  نانومتر به دست آمد و فاصله بین لایه‌های  $3/47966$  آنگستروم مشاهده شده است. لازم به ذکر است که این نمونه در دمای  $600$  درجه سانتیگراد کلسینه شده و مخلوطی از فازهای آناتاز و روتایل پدید آمده است. با توجه به الگوهای موجود در نرم افزار Xpert وجود هر دو فاز آناتاز و روتایل در این نمونه تأیید شد.

### ۳-۴- بررسی طیف های FT-IR

#### ۳-۴-۱- بررسی طیف (FT-IR) رسوب A، B و C

طیف های اراده شده در شکل ۵ صحت انجام واکنش و استخراج صحیح  $TiO_2$  از کنسانتره را نشان می دهد.



شکل ۵ طیف (FT-IR) رسوب A، (ب) رسوب B و (ج) رسوب C

همان گونه که در شکل (الف) مشاهده می شود، طیف رسوب A دارای باندهایی در محدوده های  $617\text{ cm}^{-1}$ ،  $1639\text{ cm}^{-1}$  و  $3283\text{ cm}^{-1}$  می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $617\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ti-O-Ti می باشد. باند

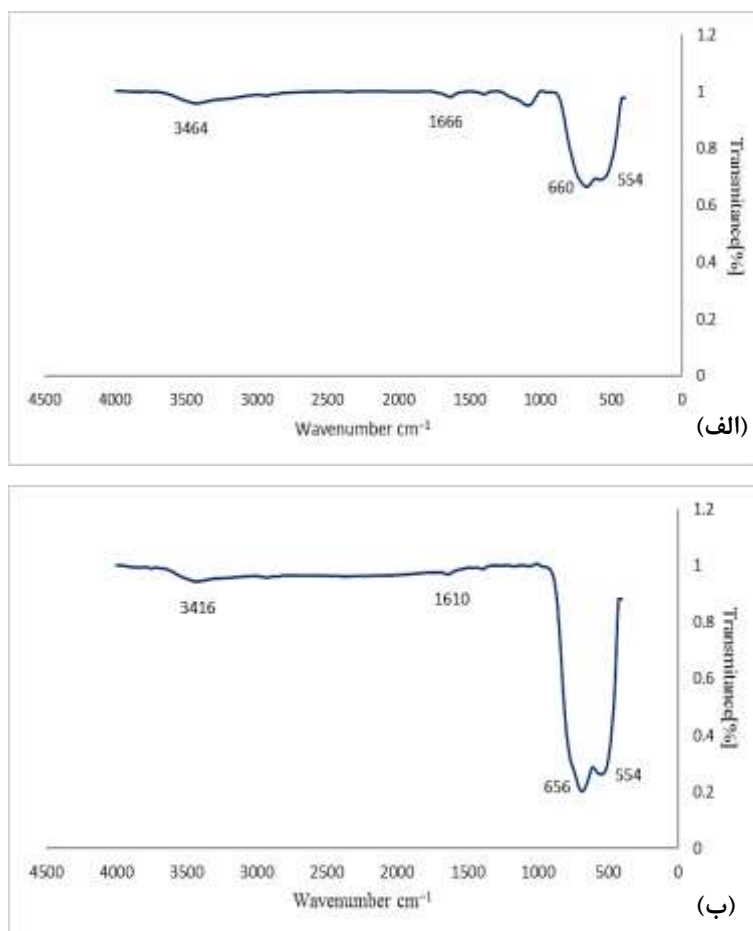
مشاهده شده در محدوده  $1639\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه OH- می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۳۲۸۳ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- می باشد. دو باند حاضر در محدوده های  $1639\text{ cm}^{-1}$  و  $3283\text{ cm}^{-1}$  معرف حضور آب مولکولی و هیدراته بودن رسوب می باشند.

همان گونه که در شکل (ب) مشاهده می شود، طیف رسوب B دارای باندهایی در محدوده های  $650\text{ cm}^{-1}$ ،  $1622\text{ cm}^{-1}$  و  $3254\text{ cm}^{-1}$  می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ti-O-Ti می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $1622\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه OH- می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۳۲۵۴ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- می باشد. دو باند حاضر در محدوده های  $1622\text{ cm}^{-1}$  و  $3254\text{ cm}^{-1}$  معرف حضور آب مولکولی و هیدراته بودن رسوب می باشند.

همان گونه که در شکل (ج) مشاهده می شود، طیف رسوب C دارای باندهایی در محدوده های  $623\text{ cm}^{-1}$ ،  $1408\text{ cm}^{-1}$ ،  $1618\text{ cm}^{-1}$  و  $3447\text{ cm}^{-1}$  می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $623\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ti-O-Ti می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $1408\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوند O-O یون های پراکساید می باشد که به طور کامل در روند واکنش تجزیه نشده اند. باند مشاهده شده در محدوده  $1618\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه OH- می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $3447\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- می باشد. دو باند حاضر در محدوده های  $1618\text{ cm}^{-1}$  و  $3447\text{ cm}^{-1}$  معرف حضور آب مولکولی و هیدراته بودن رسوب می باشند.

### ۳-۴-۲- بررسی طیف (FT-IR) دی اکسید تیتانیوم آنتاز

طیف زیر قرمز نمونه دی اکسید تیتانیوم آنتاز و روتایل در شکل ۶ ارائه شده است.



شکل ۶ طیف (FT-IR) دی اکسید تیتانیوم آناتاز و (ب) دی اکسید تیتانیوم روتایل

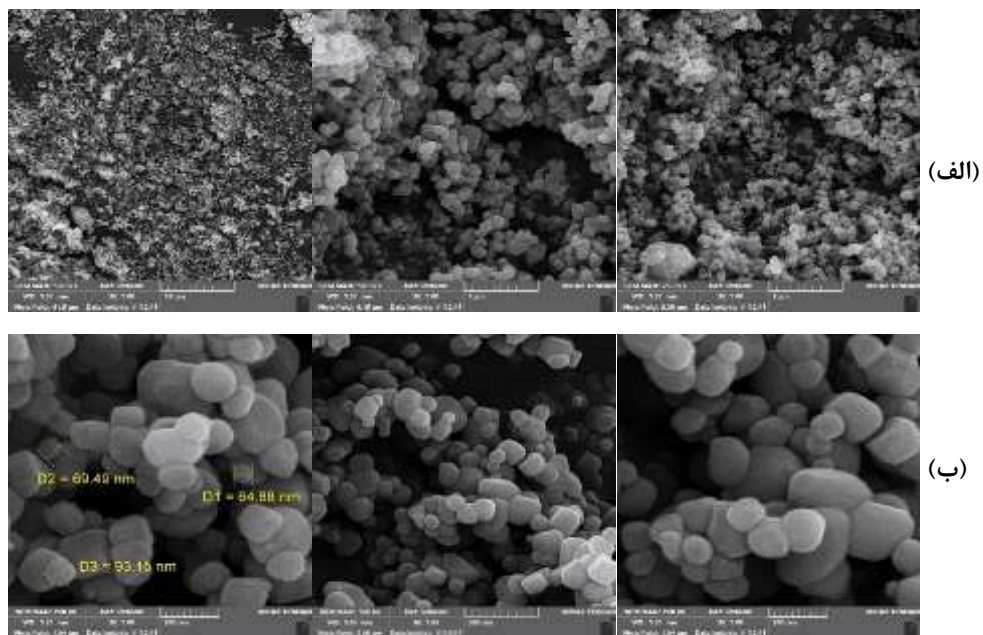
همان گونه که در شکل (الف) مربوط به آناتاز مشاهده می شود این طیف دارای باندهایی در محدوده های  $554 \text{ cm}^{-1}$ ،  $660 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1666 \text{ cm}^{-1}$  و  $3464 \text{ cm}^{-1}$  می باشد. باندهای مشاهده شده در محدوده  $554 \text{ cm}^{-1}$  و  $660 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند Ti-O-Ti می باشند. باند مشاهده شده در محدوده  $1666 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه OH- می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $3464 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- می باشد. دو باند حاضر در محدوده های  $1618 \text{ cm}^{-1}$  و  $3464 \text{ cm}^{-1}$  معرف حضور آب مولکولی و نشان گر این هستند که رسوب حتی با وجود کلسینه شدن دارای آب می باشد.

همان گونه که در شکل (ب) مربوط به روتایل مشاهده می شود این طیف دارای باندهایی در محدوده های  $554 \text{ cm}^{-1}$ ،  $656 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1610 \text{ cm}^{-1}$  و  $3416 \text{ cm}^{-1}$  می باشد. باندهای مشاهده شده در محدوده  $554 \text{ cm}^{-1}$  و  $656 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند Ti-O-Ti می باشند. باند مشاهده شده در محدوده  $1610 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی گروه OH- می باشد. باند مشاهده شده در محدوده  $3416 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- می باشد. دو باند حاضر در

محدوده‌های  $1610\text{ cm}^{-1}$  و  $3416\text{ cm}^{-1}$  معرف حضور آب مولکولی و نشان‌گر این هستند که رسوب حتی با وجود کلسینه شدن دارای آب می‌باشد.

### ۳-۵- آنالیز (SEM) نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم روتایل

تصاویر SEM نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با بزرگ‌نمایی‌های ۱ و ۲ و ۱۰ میکرومتر در شکل ۷ (الف) و با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر در شکل ۷ (ب) ارائه شده‌اند. ذراتی در اندازه‌های  $64/88$ ،  $69/49$  و  $93/15$  نانومتر در تصویر ارائه شده در شکل (ب) قابل مشاهده است.

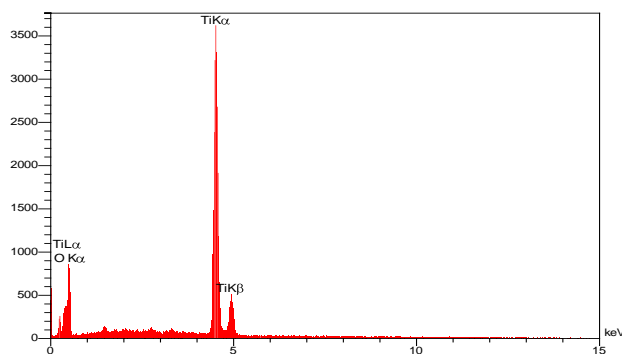


شکل ۷ تصاویر SEM (الف) میکرو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم روتایل، (ب) میکرو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم روتایل

با توجه به تصاویر SEM، واضح است که پودرها شامل ذرات به شدت تجمع شده هستند. همان‌طور که از تصاویر پیدا است ذرات تیتانیا دارای اندازه‌های بسیار کوچک و غیریکنواخت با ریخت‌شناسی کروی اسفنجی می‌باشند.

### ۳-۶- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

نتایج آنالیز EDX حاصل از دستگاه SEM برای نمونه دی‌اکسید تیتانیوم در شکل ۸ و جدول ۳ ارائه شده است. این جدول درصد اتمی و وزنی برای عناصر تیتانیوم و اکسیژن موجود در نمونه را ارائه می‌دهد.



شکل ۸ نمودار آنالیز عنصری (EDX) دی اکسید تیتانیوم روتایل

جدول ۳ مقادیر به دست آمده از آنالیز عنصری EDX برای دی اکسید تیتانیوم روتایل

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	O%	Pk/Bg
O	Ka	105.2	50.8111	0.1021	0.0615	40.36	66.96	0.1523	0.00	73.61
Ti	Ka	734.4	3.6659	0.8979	0.5407	59.64	33.04	0.9066	0.00	71.53
				1.0000	0.6022	100.00				

#### ۴- نتیجه گیری

از میان روش های متعدد تهیه دی اکسید تیتانیوم تنها دو فرآیند سولفات و کلراید در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. طرح های متعددی برای فرآوری ایلمنیت به منظور تبدیل ایلمنیت به خوراک مورد نیاز فرآیند کلراید (روتایل مصنوعی) پیشنهاد و به کار گرفته شد که با مصرف انرژی بسیاری همراه هستند. از مزایای فرآیند کلراید نسبت به فرآیند سولفات می توان پیوسته بودن عملیات، کمتر بودن محصولات فرعی، کیفیت بیش تر محصول و کم شدن حجم ضایعات را ذکر کرد. گران بودن ماده اولیه، فناوری پیچیده فرآیند کلراید، احتیاج به دمای بالا، مشکلات ناشی از خوردگی شیمیایی و سمی بودن گاز کلر از معایب این فرآیند است. با وجود مشکلات فراوان فرآیندهای کلراید و سولفات، فرآیند جدید تجزیه قلیایی از روش های امید بخش در این مورد محسوب می شود.

جدول ۴ جدول مقایسه روش های استخراج تیتانیوم دی اکسید

مقایسه روش های استخراج تیتانیوم دی اکسید	مزایا	معایب	روش
فرآیند سولفات	فرآیند بصورت بچ عملیاتی می باشد- انجام واکنش در دمای عملیاتی مناسب	زیاد بودن محصولات فرعی واکنش- افزایش ضایعات تولید در حجم انبوه- گران بودن ماده اولیه	
فرآیند کلراید	پیوسته بودن واکنش- کمتر بودن محصولات فرعی واکنش- کمتر بودن ضایعات تولید در حجم انبوه- کیفیت و درخشندگی بهتر محصول نهایی	کنترل شرایط واکنش- خوردگی سیستم واکنش متاثر از گاز کلر- سمی بودن گاز کلر- گران بودن ماده اولیه	
فرآیند تجزیه قلیایی	بازیابی واکنشگر اولیه یعنی پتاسیم هیدروکسید و یا سدیم هیدروکسید و برگشت آن به چرخه تولید- اقتصادی بودن واکنش- مصرف انرژی کم تر و پتانسیل کاربردی بالاتر	رعایت موارد ایمنی پتاسیم هیدروکسید و یا سدیم هیدروکسید	



با توجه به جدول با و با نقطه نظر هزینه های اقتصادی تولید، فرآیند تجزیه قلیایی با مصرف انرژی کم تر و پتانسیل کاربردی بالاتر با امکان بازیابی مواد واکنش دهنده و برگشت آن ها به چرخه واکنش جایگزین فرآیند کلراید و سولفات پیشنهاد می گردد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب سپاس گزاری خویش را از دانشگاه بین المللی امام خمینی که زمینه اجرای این تحقیق را فراهم کردند، ابراز می نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] Azadeh Hajesmaili, Zohreh Bahrami. *J. Of Applied Chemistry*, **41** (2016) 91, in Persian.
- [2] Farhang, F., Ojaghi-Ilkhchi, M., Sadeh Safarzadeh, M. 10th Annual Congress of Iranian Metallurgical Engineers Association, Mashhad, *Iran Metallurgical Engineers Association*, Ferdowsi University of Mashhad., 2005. in Persian.
- [3] Yang, Y.-J., A.V. Kelkar, X. Zhu, G. Bai, H.T. Ng, D.S. Corti, and E.I. Franses. *Journal of colloid and interface science*, **450** (2015) 434.
- [4] Wahrheit, D., R. Boatman, and S. Brown. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **73**(3) (2015) 887.
- [5] Jovanović, B. *Integrated environmental assessment and management*, **11**(1) (2015) 10.
- [6] Zhang, Y.-Y., L. Lang, H.-J. Gu, S. Chen, Z.-P. Liu, H. Xiang, and X.-G. Gong. *Physical Review B*, **95**(15) (2017) 155308.
- [7] Dominik, M., A. Leśniewski, M. Janczuk, J. Niedziółka-Jönsson, M. Hołdyński, M. Godlewski, W. Bock, and M. Śmietana. *Biosensors and Bioelectronics*, **93** (2017) 102.
- [8] Achimovičová, M., C. Vonderstein, and B. Friedrich. in *Titanium Dioxide*. 2017, InTech.
- [9] Li, Z., Z. Wang, and G. Li. *Powder Technology*, **287** (2016) 256.
- [10] Middlemas, S., Z.Z. Fang, and P. Fan. *Journal of Cleaner Production*, **89** (2015) 137.
- [11] Reddy, K.R., M. Hassan, and V.G. Gomes. *Applied Catalysis A: General*, **489** (2015) 1.
- [12] Fukui, M., A. Tanaka, K. Hashimoto, and H. Kominami. *Chemical Communications*, 2017. **53**(30) (2017) 4215.
- [13] Su, R., N. Dimitratos, J. Liu, E. Carter, S. Althahban, X. Wang, Y. Shen, S. Wendt, X. Wen, and *J. Acs Catalysis*, **6**(7) (2016) 4239.
- [14] Nejad, S.M., H. Takahashi, H. Hosseini, A. Watanabe, H. Endo, K. Narihira, T. Kikuta, and K. Tachibana. *Ultrasonics sonochemistry*, **32** (2016) 95.
- [15] Chung, K., Y.H. Leung, C.H. To, A.B. Djurišić, and S. Beilstein, *journal of nanotechnology*, **9** (2018) 1085.

