# مروری بر نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید:
# ویژگی ها، روش‌های سنتز و کاربردشان در پوشش‌های آلی

**حامد تمیمی**
دانشجوی کارشناسی ارشد بازرسی فنی- دانشگاه صنعت نفت
hamta8@yahoo.com
**محمدرضا شیشه ساز**
دانشیار دانشگاه صنعت نفت- آبادان
shishesaz@put.ac.ir
**منصور فرزام**
دانشیار دانشگاه صنعت نفت- آبادان
**داود جعفری**
کارشناس ارشد مهندسی ایمنی و بازرسی فنی- بازرس ارشد رنگ و پوشش
Davoodjafari87@gmail.com

**چکیده:**

امروزه استفاده از پیگمنت های معدنی برای بهبود خواص پوشش‌های پلیمری و ایجاد پوششی نانوکامپوزیتی با خواص بهینه بسیار متداول است. تیتانیوم دی‌اکسید مهم‌ترین پیگمنت سفید مورداستفاده در صنعت پوشش است که به خاطر پراکنده کردن بهینه نور مرئی به‌وفور مورداستفاده قرار می‌گیرد. تیتانیوم دی‌اکسید در دو ساختار کریستالی اصلی آناتاز و روتایل وجود دارد. پیگمنت های روتایل تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل پراکنده کردن بهتر نور و پایداری و دوام بیشتر نسبت به آناتاز ترجیح داده می‌شوند. تیتانیوم دی‌اکسید به علت مقاومت شیمیایی، خواص فتوکاتالیستی، خاصیت خود تمیز شوندگی و همچنین غیر سمی بودن انتخاب خوبی به‌عنوان یک پیگمنت هست. در این مقاله آشنایی با انواع مختلف نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید ، عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها، موارد زیست‌محیطی، روش‌های مختلف تولید و سنتز و خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی آشنا خواهیم شد.

**واژگان کلیدی:** تیتانیوم دی‌اکسید، خواص فتوکاتالیستی، مقاومت در برابر خوردگی.

Archive of SID
www.SID.ir

**مقدمه:**

پوشش‌های آلی به دلیل ارزانی، کاربردهای متنوع و سهولت نسبی اعمال رایج می‌باشند و یکی از ارزان‌ترین ابزار کنترل خوردگی بشمار می‌آیند. اما این پوشش‌ها در مقابل عوامل مختلفی نظیر محیط با خورندگی بالا، تابش نور فرابنفش و یا ضربات مکانیکی آسیب‌پذیرند. یکی از راه‌های بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی، ضد خوردگی و نوری این پوشش‌ها، استفاده از رنگدانه‌های معدنی است (Jafari et al., 2015). تیتانیوم دی‌اکسید سال‌های زیادی است (حدود ۹۰ سال) که به علت درخشندگی و ضریب شکست (خاصیتی که بیانگر میزان کدری است که ماده به ماتریس زمینه می‌دهد) بالایی که دارد پرمصرف‌ترین پیگمنت سفید در تولیداتی نظیر رنگ‌ها، پوشش‌ها، چسبنده‌ها، کاغذ، مقوا، پلاستیک‌ها، لاستیک، جوهر پرینت، منسوجات و بافتنی‌ها، سیستم‌های کاتالیز، سرامیک‌ها، پارکت‌های کف‌پوش، ساخت سقف‌ها، لوازم‌آرایشی، داروسازی، عوامل تصفیه‌کننده آب، رنگ‌های خوراکی، صنعت خودروسازی و ... به کار می‌رود(Macwan et al., 2011) . زمانی که این پیگمنت با رنگ‌های دیگر ترکیب می‌شود خمیر نرمی به دست می‌آید. افزودن مقدار کمی از تیتانیوم دی‌اکسید به برخی مواد ضریب شکست را بهبود می‌بخشد (Kuznesof et al., 2006).

تیتانیوم دی‌اکسید در آب، هیدروکلریک اسید، اسید سولفوریک رقیق و حلال‌های آلی، غیرقابل‌حل است. به آهستگی در هیدروفلوئوریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ داغ حل می‌شود. در محلول‌های قلیایی تقریباً غیرقابل‌حل هست (Kirk-Othmer, 1997) برای استفاده در آلکید ها و رنگ‌های لاتکس جهت براقی و نیمه براقی داخلی پیشنهاد می‌شود. این پیگمنت به‌راحتی پراکنده می‌شود، براقیت خوبی به وجود می‌آورد و بیشترین قدرت پوشانندگی را در حضور طیف وسیعی از مواد شفاف از خود نشان می‌دهد(Matskevich, 1977) . فوتون‌های فرابنفش دارای انرژی بالایی هستند و به‌سادگی باعث تخریب اجسام می‌شوند که این پدیده معمولاً از طریق شکست پیوندهای شیمیایی در آن‌ها صورت می‌گیرد که به آن تجزیه فوتوشیمیایی می‌گویند ( Fujishima, 2000).

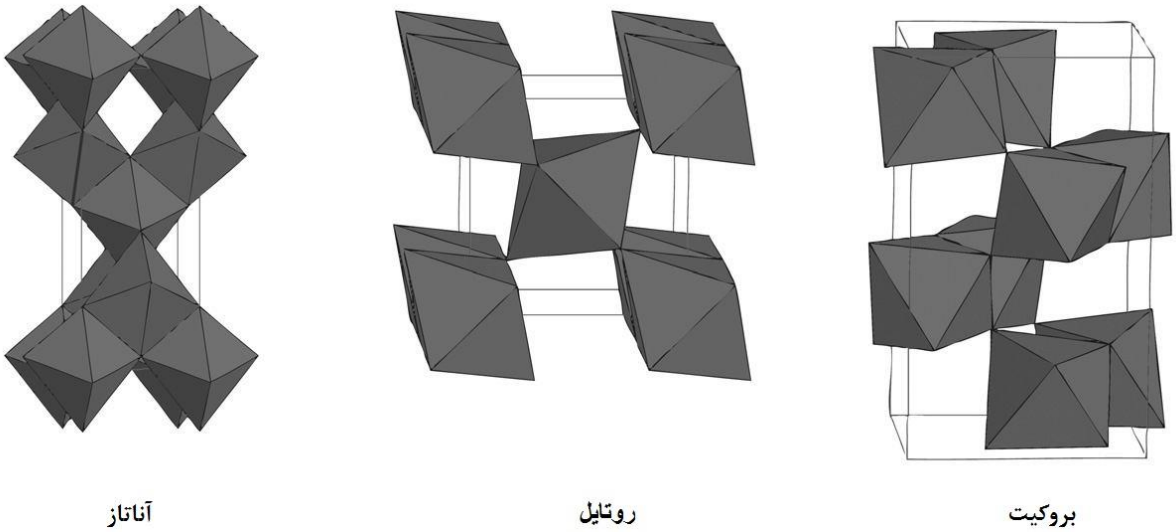
دی‌اکسید تیتانیم ، قادراست به‌واسطه خاصیت فوتوکاتالیستی خود اشعه فرابنفش را جذب نماید و از اثر تخریبی آن بکاهد.
کاربرد و کار آیی تیتانیوم دی‌اکسید به‌شدت تحت تأثیر ساختار بلوری، شکل و اندازه‌ی ذرات آن است. سه ساختار بلوری[1] متداول از تیتانیوم دی‌اکسید، روتایل، آناتاز و بروکیت می‌باشند. واحدهای پایه‌ی بلوری در هر سه فاز، هشت‌وجهی های $TiO_6$ هستند. تفاوت این سه فاز در نحوه‌ی آرایش این هشت‌وجهی ها است( شکل ۱). به لحاظ ترمودینامیکی روتایل پایدارترین فاز تیتانیوم دی‌اکسید در فشار معمولی است و دو فاز دیگر، فازهای نیمه پایدار هستند. آناتاز در دماهای معمولی پایدار است اما وقتی تا بالای

[1] polymorphs

Archive of SID

www.SID.ir

۵۵۰ درجه سلسیوس گرما ببیند به‌آرامی به روتایل تبدیل می‌گردد. وقتی اندازه‌ی ذرات تا محدوده‌ی نانومتری کاهش می‌یابد، دمای شروع استحاله نسبت به حالت توده‌ای کاهش و محدوده‌ی دمایی انجام استحاله گسترش می‌یابد(Chen and Mao, 2007) .




**شکل۱: شماتیک انواع ساختارهای بلوری تیتانیوم دی‌اکسید.**

روتایل فاز پایدار در دمای بالاست و در بیشتر فعالیت‌ها جهت دستیابی به تیتانیوم دی‌اکسید، روتایل بدست می‌آید. روتایل فازی از تیتانیوم دی‌اکسید است که بیشتر موردبررسی قرار می‌گیرد و به‌عنوان یک‌نیمه هادی که گاف انرژی زیادی دارد، در تحقیقات بنیادی و همچنین دستگاه‌های نوری و الکتریکی بسیار پرکاربرد است. با این اوصاف فاز آناتاز در دمای زیر۵۵۰ درجه سانتی گراد می‌تواند در حالت پودرها، سرامیک‌ها، کریستال‌های طبیعی یا سنتز شده، فیلم‌های نازک و ... نیز پایدار باشد (Bickley et al., 1991) (Ohno et al., 2003).

### تفاوت ساختاری روتایل و آناتاز

تفاوت‌های موجود در ساختار داخلی روتایل و آناتاز در خواص آن‌ها خود را نشان می‌دهد. برای مثال چگالی روتایل از چگالی آناتاز بیشتر است و همچنین نسبت به آناتاز گاف باریک‌تری دارد، درنتیجه فعالیت کاتالیزوری الکترون‌های برانگیخته روتایل از آناتاز بیشتر است. بنابراین روتایل در مقابله با اشعه فرابنفش (UV) بهتر عمل می‌نماید، درحالی‌که آناتاز برای کاتالیز نور مناسب است. بیشتر تیتانیوم دی‌اکسید موجود در فاز آناتاز به‌عنوان پودر سفید تولید می‌گردد، حال‌آنکه انواع مختلف روتایل غالباً به رنگ کرم متمایل به سفید هستند و وابسته به شکل فیزیکی متأثر از انعکاس نور می‌توانند حتی رنگ روشن‌تری هم داشته باشند. تیتانیوم

Archive of SID

www.SID.ir

دی‌اکسید ممکن است به‌منظور بهبود خواص تکنولوژیکی به‌وسیله مقادیر کمی آلومینا و سیلیکا پوشش داده شود، همانند پوشش‌هایی که می‌توانند از واکنش‌های محتمل بین سطوح بسیار واکنش‌پذیر کریستال‌های خیلی ریز تیتانیوم دی‌اکسید و ماتریسی که رنگدانه‌ها در آن پراکنده‌شده‌اند، جلوگیری کنند و پراکندگی تیتانیوم دی‌اکسید در ماتریس زمینه را بهبود بخشند (Kuznesof and Rao, 2006).

اخیراً خواص نوری و الکتریکی آناتاز و روتایل نشان می‌دهد که بزرگ‌ترین تفاوت میان این دو فاز گاف نوری بزرگ‌تر و میزان کمتر جرم مؤثر الکترون آناتاز نسبت به روتایل هست. روتایل یکی از بیشترین شاخص شکست‌ها را دارد و همچنین پراکندگی بالایی رادار است. فاز آناتاز در حین عملیات کریستالیزه شدن در زیر ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌تواند ایجاد شود، اما در دماهای بالاتر به فرم پایدارتر روتایل تبدیل می‌گردد. فاز دماپایین آناتاز در وهله اول به خاطر تولید حفره‌های الکترونی کارآمد بر روی پرتوافکنی به‌وسیله UV و اثرات فوتوکاتالیستی مربوطه موردتوجه است. روتایل در دماهای بالا پایدار است و فوتواکتیویته کمتری از خود نشان می‌دهد و برای پوشش‌های در حال کار در اپتیک‌ها، فوتونیک‌ها، میکروالکترونیک‌ها و... به کار می‌رود. فیلم‌های نازک تیتانیوم دی‌اکسید به علت خواص ویژه مانند پایداری شیمیایی، شاخص شکست بالا، ثابت دی‌الکتریک بالا و شفافیت در منطقه مرئی کاربردهای به خصوصی دارند (Matskevich, and Bazhinov, 1977).

**عملکرد فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم**

تیتانیوم دی‌اکسید قدرت بازگردانندگی خوبی در برابر UV دارد و به خاطر مزایایی چون غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی در دمای بالا و پایداری دائم در حضور UV برای کاربردهای عملی بسیار پرطرفدار است. به‌طور مثال پیشرفت صنعت نانو و فنّاوری برای بهبود عملکرد فیلم‌های مقاوم در برابر UV، با افزودن تیتانیوم دی‌اکسید، روش‌های جدیدی را به وجود آورده است. مکانیزم دقیق تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان بازگرداننده UV به‌روشنی مشخص نیست و محققان دیدگاه‌های متفاوتی در ارتباط با این موضوع دارند (SCCNFP, 2000). دسته‌ای از آن‌ها معتقدند که این بازگرداندن یا پراکندن UV ، به علت شاخص شکست قابل‌توجه آن است، دسته‌ای دیگر بر این عقیده‌اند که این قابلیت به علت خواص نیمه‌هادی بودن این ماده است. گروهی دیگر مدعی هستند که در یک توده تیتانیوم دی‌اکسید، فقط ذرات با سایز نانومتر اشعه UV را جذب می‌کنند و ذرات با سایزهای بزرگ‌تر به میزان کمتری قادر به انجام این کار هستند. با توجه به دیدگاه‌های مختلف و اغلب متضاد راجع به این مسئله، به نظر می‌رسد که بایستی روی این مسئله بررسی‌های کامل‌تری صورت بگیرد.

**موارد زیست‌محیطی**

Archive of SID

www.SID.ir

از بدو استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان یک محصول تجاری هیچ‌گونه نگرانی در خصوص به خطر افتادن سلامت مصرف‌کنندگان یا سایر مردم به وجود نیامده است. این حقایق بر اساس چهار مطالعه بزرگ اپیدمیولوژیکی که بیش از ۲۰۰۰۰ کارگر را در صنایع تولید تیتانیوم دی‌اکسید در شمال آمریکا و همچنین اروپا دربرمی گرفت، استوار است، که تحقیقات نشان داد هیچ‌گونه نگرانی در خصوص بروز سرطان یا تأثیرات مخرب بر روی شش‌ها وجود ندارد (SCCNFP et al., 2002)( Boffetta et al. 2001) (Boffetta 2004) (Chen and Fayerweather, 1988) (White et al., 2003) تیتانیوم دی‌اکسید ظرفیت بالایی برای جذب نور UV دارد. به‌علاوه در برابر تغییر رنگ در حضور اشعه UV نیز مقاوم است (Macwan, Dave, and Chaturvedi, 2011). امکان در معرض ذرات تیتانیوم دی‌اکسید قرار گرفتن، بسیار پایین فرض می‌شود به‌این‌علت که تیتانیوم دی‌اکسید معمولاً به‌صورت خیلی محدود (مثل مقداری که در تولید رنگ‌ها و پلاستیک‌ها استفاده می‌شود) وارد ماتریس حاصل می‌شود. بنابراین خطر قرار گرفتن در معرض استنشاق این ماده برای همه مردم در نظر گرفته نشده است (Macwan, D.P., Dave, P.N., 2011

مطالعات نشان می‌دهد که ذرات تیتانیوم دی‌اکسید (در حد رنگدانه یا بسیار ریز) نمی‌توانند نفوذ کنند و به پوست صدمه وارد سازند (Gamer, A.O., 2006).در سال‌های اخیر تیتانیوم دی‌اکسید بیشتر به‌عنوان فوتوکاتالیست اهمیت پیداکرده است. فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید وابسته به ساختار کریستالی آن هست، ازاین‌رو مطالعات متعددی روی این وابستگی‌ها صورت گرفته است. به‌تازگی کشف‌شده است که ترکیب تیتانیوم دی‌اکسید آناتاز و روتایل فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری نسبت به آناتاز یا روتایل خالص دارد (Mu 2000).

**روش‌های سنتز**

روش‌های متعددی برای سنتز نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید بدست آمده است که به‌عنوان‌مثال می‌توان به روش‌های سل- ژل[۵]، هیدروترمال[۲](Yin,2001) (Bavykin, 2006) ، سولوترمال[۳](Yang et al., 2009)و ته نشینی امولسیونی[۴] (Roy, et al., 2011) (Chhabra, V., 1995)، مکانوشیمیایی[۵](Billik, and Plesch, G., 2007,) ، روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی[۶] (Li et al., 2007)، روش رسوب دهی شیمیایی بخار[۷](Rausch and Burte, 1993) ، روش میکرواختلاط[۸] (Chen, et al., 2012) (Seo and Hong, 2012)

[2] Hydrothermal
[3] Solvothermal
[4] emulsion precipitation method
[5] Mechanochemical synthesis
[6] RF thermal plasma
[7] Chemical Vapor Deposition
[8] Micro-Mixing Technique

Archive of SID

www.SID.ir

al., 2004) اشاره کرد. بااینکه نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید به‌واسطه این روش‌ها به شکل موفقیت‌آمیزی آماده‌شده‌اند اما بیشتر نانو ذرات سنتز شده به روش‌های سنتی به مقدار ناکافی کریستالی هستند و بسیار دور از هم پخش می‌شوند (Kuznesof and Rao, 2006).

**فرایندهای تولید**

پیگمنت های تیتانیوم دی‌اکسید طی دو فرآیند تجاری تولید می‌شوند: سولفات و کلراید. هر دو نوع آناتاز و روتایل به‌وسیله هر دو روش تولید می‌شوند. فرآیند کلراید رفته‌رفته به فرآیند غالب تبدیل می‌گردد و علت آن این است که پیگمنت های بهتری تولید می‌نماید و دورریز کمتری دارد. روش سولفات اولین بار در سال ۱۹۳۱ برای آناتاز و سپس در سال ۱۹۴۱ برای روتایل مورداستفاده قرار گرفت، در این فرآیند سنگ معدن شامل تیتانیوم در سولفوریک اسید حل می‌شود و محلولی از تیتانیوم، آهن و سایر سولفات فلزات بدست می‌دهد. سپس طی مراحلی که شامل کاهش شیمیایی، خالص‌سازی، ته‌نشینی، شستشو و آهکی‌شدن هست، پیگمنت تیتانیوم دی‌اکسید تولید می‌شود. این‌که ساختار کریستالی آناتاز یا روتایل باشد به‌وسیله هسته‌ای و آهکی‌شدن تعیین می‌گردد (Kuznesof and Rao, 2006).

به خاطر مشکلاتی که در بحث هزینه و محیط‌زیست با روش سولفات مطرح است، در حال حاضر بیشتر ظرفیت تولیدی به روش کلراید اختصاص دارد. واحدهای تولیدی قدیمی‌تر که با روش سولفات کار می‌کنند، بایستی برای بهبود فرآیندهای خود الزامات محیط زیستی سخت‌گیرانه‌تری را، با بازیافت اسیدهای زائد و سوزاندن سولفات‌های فلزی برای بازیابی تری اکسید گوگرد، رعایت کنند.

**کاربردهای مقاومت در برابر خوردگی**

پیگمنت های نانویی تیتانیوم دی‌اکسید می‌توانند باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها شوند. آقای ماهولیکار به همراه همکارانش بر روی خواص ضد خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی-پلی آنیلین و تیتانیوم دی‌اکسید کارکرد. نتایج حاصل از تست‌های خوردگی غوطه‌وری نشان داد که در حضور نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید مقاومت به خوردگی تا حد قابل قبولی بالا می‌رود (Mahulikar et al., 2011). آقای شن و همکارانش بر روی خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانویی ذرات تیتانیوم دی‌اکسید بر روی بستر فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به روش سل-ژل پرداخت. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بهبود خواص مقاومت به خوردگی را در حضور نانو تیتانیوم دی‌اکسید نشان داد(Shen et al., 2005). در بررسی دیگری که بر روی خواص ضد خوردگی

Archive of SID

www.SID.ir

پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه پلی آنیلین و نانو تیتانیوم دی‌اکسید صورت گرفت، نتایج بهبود چشمگیر خواص مقاومت به خوردگی را در حضور نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید نشان دادند (Radhakrishnan et al., 2009). لنز و همکارانش به بررسی خواص ضد خوردگی پوشش نانوکامپوزیت پلی پیرول-تیتانیوم دی‌اکسید پرداختند. نتایج حاصل از تست‌های کاهش وزن و مه نمکی بهبود مقاومت به خوردگی را در حضور تیتانیوم اکسید نشان داد(Lenz, Delamar and Ferreira, 2003). بهبود خواص ضد خوردگی در حضور نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید ناشی از خواص سد کنندگی این پیگمنت در پوشش و درنتیجه کاهش انتقال یون‌ها و الکترولیت در حضور نانو ذرات است. باید توجه داشت نحوه پخش و پراکنده شدن نانو ذرات تیتانیوم در بستر پلیمر بسیار مهم است. تجمع نانو ذرات در یک نقطه باعث کاهش چشمگیر خواص مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌گردد.

**نتیجه‌گیری:**

پیگمنت های معدنی نقش ویژه‌ای در کاهش خوردگی دارند. یکی از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین پیگمنت های سفید معدنی تیتانیوم دی‌اکسید است. این پیگمنت خواص فتوکاتالیستی قابل‌توجهی دارد. پیگمنت های تیتانیوم دی‌اکسید دارای سه ساختار شبکه‌ای روتایل، آناتاز و بروکیت است. دراین‌بین ساختار بلوری روتایل از دو حالت دیگر پایدارتر است. این پیگمنت ها در پوشش‌های آلی به دلایل مختلفی همچون خواص فتوکاتالیستی بسیار بالا، خاصیت خود تمیز شوندگی، خواص ضد خوردگی بهینه و ... بکار می‌رود. خواص فتوکاتالیستی این پیگمنت ها به گاف انرژی بالای آن‌ها و همچنین قدرت بازگردانی بالای این پیگمنت ها برمی‌گردد. خواص مقاومت در برابر خوردگی نیز به دلیل خواص سد گری این پیگمنت در ماتریس خود در حضور مواد خورنده و الکترولیت است. با توجه به خواص ویژه این پیگمنت انتظار می‌رود در آینده مقادیر بسیار بیشتری از پودرهای تیتانیوم دی‌اکسید در صنایع مختلف ازجمله صنایع غذایی، بهداشتی و پوشش‌ها مورداستفاده قرار گیرد.

Archive of SID

www.SID.ir

## Reference


Kirk-Othmer, (1997).Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed, Vol. 24. John Wiley and Sons, New York, pp. 233-250.

SCCNFP (2000). Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumer concerning titanium dioxide, Colipa No. S75, adapted by the SCCNFP during the 14th plenary meeting of 24 October 2000.

Bavykin, D.V., Friedrich, J.M. and Walsh, F.C. (2006). Protonated titanates and TiO2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. Advanced Materials, 18(21), pp.2807-2824.

Bickley, R.I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J.S., Palmisano, L. and Tilley, R.J. (1991). A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. Journal of Solid State Chemistry, 92(1), pp.178-190.

Billik, P. and Plesch, G. (2007). Mechanochemical synthesis of nanocrystalline TiO 2 from liquid TiCl 4. Scripta materialia, 56(11), pp.979-982.

Boffetta, P., Gaborieau, V., Nadon, L., Parent, M.E., Weiderpass, E. and Siemiatycki, J. (2001). Exposure to titanium dioxide and risk of lung cancer in a population-based study from Montreal. Scandinavian journal of work, environment & health, pp.227-232.

Boffetta, P., Soutar, A., Cherrie, J.W., Granath, F., Andersen, A., Anttila, A., Blettner, M., Gaborieau, V., Klug, S.J., Langard, S. and Luce, D. (2004). Mortality among workers employed in the titanium dioxide production industry in Europe. Cancer Causes.

Chen, G., Luo, G., Yang, X., Sun, Y. and Wang, J. ( 2004). Anatase-TiO 2 nano-particle preparation with a micro-mixing technique and its photocatalytic performance. Materials Science and Engineering: A, 380(1), pp.320-325.

Chen, J.L. and Fayerweather, W.E. (1988). Epidemiologic study of workers exposed to titanium dioxide. Journal of Occupational and Environmental Medicine, 30(12), pp.937-942.

Chen, X. and Mao, S.S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical reviews, 107(7), pp.2891-2959.

Chhabra, V., Pillai, V., Mishra, B.K., Morrone, A. and Shah, D.O. (1995). Synthesis, characterization, and properties of microemulsion-mediated nanophase TiO2 particles. Langmuir, 11(9), pp.3307-3311.

Europäische Kommission Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products, (2000). *Opinion of the Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products Intended for Consumers: Concerning an Initial List of Perfumery Materials which Must Not Form Part of Fragrances Compounds Used in Cosmetic Products; Adopted by the SCCNFP During the 12th Plenary Meeting of 3 May 2000*.

Fryzek, J.P., Chadda, B., Marano, D., White, K., Schweitzer, S., McLaughlin, J.K. and Blot, W.J. (2003). A cohort mortality study among titanium dioxide manufacturing workers in the United States. Journal of occupational and environmental medicine, 45(4).

Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1(1), pp.1-21.


Archive of SID

www.SID.ir

Gamer, A.O., Leibold, E.V. and Van Ravenzwaay, B. (2006). The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin. Toxicology in vitro, 20(3), pp.301-307.

Jafari, D., Shishesaz, M.R., zaarei, D. and Danaee, I. (2015) Evaluation of nanoclays effect on the physical and mechanical properties of polymer-based nanocomposite coating. Journal of Studies in Color World, Vol. 5, No. 2,pp. 19-33.

Kuznesof, P.M. and Rao, M.V. (2006). Titanium Dioxide—Chemical and Technical Assessment. JECFA, Rome, Italy, pp.1-8.

Lenz, D.M., Delamar, M. and Ferreira, C.A. (2003). Application of polypyrrole/TiO 2 composite films as corrosion protection of mild steel. Journal of Electroanalytical Chemistry, 540, pp.35-44.

Li, J.G., Ikeda, M., Ye, R., Moriyoshi, Y. and Ishigaki, T. (2007). Control of particle size and phase formation of TiO2 nanoparticles synthesized in RF induction plasma. Journal of Physics D: Applied Physics, 40(8), p.2348.

Macwan, D.P., Dave, P.N. and Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO2 sol–gel type syntheses and its applications. Journal of Materials Science, 46(11), pp.3669-3686.

Mahulikar, P.P., Jadhav, R.S. and Hundiwale, D.G. (2011). Performance of polyaniline/TiO2 nanocomposites in epoxy for corrosion resistant coatings. Iran Polym J, 20(5), pp.367-376.

Matskevich, L.L. and Bazhinov, V.V. (1977). Titanium dioxide optical coatings. Optiko Mekhanicheskaia Promyshlennost, 44, pp.41-43.

Ohno, T., Tokieda, K., Higashida, S. and Matsumura, M. (2003). Synergism between rutile and anatase TiO 2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. Applied Catalysis A: General, 244(2), pp.383-391.

Radhakrishnan S, Siju CR, Mahanta D, Patil S, Madras G.( 2009). Conducting polyaniline–nano-TiO 2 composites for smart corrosion resistant coatings. Electrochimica Acta. Jan 30;54(4):1249-54.

Rausch, N. and Burte, E.P. (1993). Thin TiO2 films prepared by low pressure chemical vapor deposition. Journal of the Electrochemical Society, 140(1), pp.145-149.

Roy, P., Berger, S. and Schmuki, P. (2011). TiO2 nanotubes: synthesis and applications. Angewandte Chemie International Edition, 50(13), pp.2904-2939.

Seo, J.H. and Hong, B.G. (2012). Thermal plasma synthesis of nano-sized powders. Nuclear Engineering and Technology, 44(1), pp.9-20.

Shen, G.X., Chen, Y.C. and Lin, C.J. (2005). Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO 2 nanoparticle coating prepared by sol–gel method. Thin Solid Films, 489(1), pp.130-136.

Wu, M., Lin, G., Chen, D., Wang, G., He, D., Feng, S. and Xu, R. (2002). Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. Chemistry of Materials, 14(5), pp.1974-1980.

Yang, H.G., Liu, G., Qiao, S.Z., Sun, C.H., Jin, Y.G., Smith, S.C., Zou, J., Cheng, H.M. and Lu, G.Q. (2009). Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO2 nanosheets with dominant {001} facets. Journal of the American Chemical Society, 131(11.

Archive of SID

www.SID.ir

Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., Sakata, T. and Yanagida, S. (2001). Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO2 using amorphous phase TiO2. Journal of Materials Chemistry, 11(6), pp.1694-1703.

Archive of SID

www.SID.ir