

بررسی اثر پارامترهای مختلف در فرآیند هیدروترمال در سنتز نانوساختارهای TiO_2

صاحبعلی منافی*، مجتبی جعفریان و شهرزاد شریعتی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۳/۰۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۵/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۶/۰۹

چکیده

در این پژوهش سنتز نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال انجام شد. همچنین تاثیر پارامترهای مختلف این روش در چگونگی سنتز این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت. بررسی فازی و مورفولوژی پودر به ترتیب بوسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق نتایج سنتز نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم در فاز آاناتاز در دماهای پایین‌تر از $200^\circ C$ صورت گرفت. افزایش دما منجر به افزایش درجه بلورینگی پودر شده ولی تاثیر چندانی بر متوسط اندازه دانه نداشت. همچنین طبق بررسی‌های انجام شده مهمترین پارامتر در انجام استحاله‌های فازی در دماهای پایین، میزان pH محلول اولیه می‌باشد که کاهش آن منجر به افزایش روند انجام استحاله آاناتاز به روتایل خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: دی‌اکسید تیتانیوم، نانوساختار، هیدروترمال، آاناتاز، روتایل.

۱- مقدمه

که پایدار است تبدیل می‌شود. فاز بروکیت فقط در دماهای خیلی پایین پایدار است، بنابراین این فاز کریستالی کاربردی ندارد. واحدهای پایه بلوری در هر سه فاز، هشت وجهی‌های TiO_6 می‌باشند. تفاوت این سه فاز در نحوه آرایش این هشت وجهی‌ها است [۴-۲]. پودر این ماده به عنوان رنگدانه سفید در صنعت استفاده می‌شود. دو خاصیت مهم این ماده که آن را در زندگی بسیار کارا و مفید می‌سازد خاصیت فوتوکاتالیستی و فوق آبدوستی آن است. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب‌ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان‌ها، تسریع واکنش‌های فوتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن، ساخت سطوح و لایه‌های ضد مه و شیشه‌های خودتمیز شونده استفاده می‌شود.

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به علت خواص برجسته‌ای از جمله پایداری شیمیایی و فیزیکی خوب، غیرسمی بودن، فعالیت فوتوکاتالیستی زیاد و جذب کافی نور و ترازهای انرژی خاص به عنوان یک فوتوکاتالیست مؤثر شناخته شده است. دی‌اکسید تیتانیوم یک اکسید فلزی نیمه رسانا از نوع (n-type) با باند انرژی حدود $3.2 eV$ می‌باشد [۱]. این ماده پودر سفید رنگی است که دارای سه فاز کریستالی آاناتاز (تتراگونال)، روتایل (تتراگونال) و بروکیت (اورترومبیک) است.

معمولا در دماهای پایین، TiO_2 به شکل فاز آاناتاز متبلور می‌شود. با بالا رفتن دما فاز نیمه پایدار آاناتاز به فاز روتایل

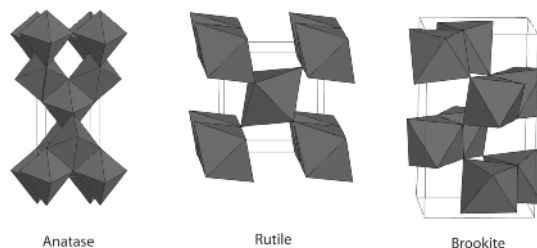
* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

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

دلیل این امر ناشی از باند خالی آن ($3/2 \text{ eV}$)، در مقایسه با 3 eV مربوط به روتایل است. این بدان معنی است که ناحیه هدایت آناتاز $0/2 \text{ eV}$ بالاتر بوده و بنابراین، برای هدایت واکنش‌های به هم پیوستن الکترونی مناسب‌تر است.

تمام خصوصیات دی‌اکسید تیتانیوم نیز در نانودی‌اکسید تیتانیوم وجود دارد با این تفاوت که اندازه ذرات آن بسیار کوچکتر است و از اینرو قابلیت و اثر کنندگی بیشتری دارد چرا که بواسطه کوچک بودن اندازه ذرات، سطح تماس بیشتر می‌شود و کارایی افزایش می‌یابد. سنتز نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم در سال‌های اخیر با روش‌های مختلفی چون هیدروترمال، سل-ژل و هم‌رسوبی انجام شده است [۱۰-۱۲]. از جمله معایب روش سل-ژل قیمت زیاد مواد اولیه، زمان طولانی پروسه و احتمال باقیماندن آب یا مواد آلی می‌باشد. همچنین در روش هم‌رسوبی نیز محدودیت‌هایی همچون کنترل سخت بر ترکیب شیمیایی نهایی ماده تولیدی و مشکلات قابلیت تولید انبوه وجود دارد. از طرفی مراحل شستشو و جداسازی مکرر، روش را به روشی وقت‌گیر تبدیل نموده است. در بین این روش‌ها، هیدروترمال از مزایای زیادی چون سرعت تولید بسیار زیاد و حرارت‌دهی بسیار سریع تا دمای عملیات، قیمت کم مواد اولیه مصرفی، کاهش آلودگی، کاهش مراحل سنتز، انجام واکنش در دمایی بسیار کمتر از روش‌های متداول و دستیابی به ذراتی با ابعاد نانومتر، مورفولوژی و شکل مناسب و دلخواه در صورت انتخاب صحیح و دقیق مواد اولیه و کنترل شرایط تولید برخوردار است. عوامل مختلفی از جمله: دما، نوع و میزان مواد اولیه و pH، بر فرآیند هیدروترمال اثر دارد. هنگبو و همکاران [۱۳] نشان دادند اسیدها از جمله اسید کلریدریک و اسید فلوریدریک می‌توانند به عنوان یک کاتالیزور در تبدیل TiO_2 آمورف به نانوذرات TiO_2 با سطح کریستالی منظم در فرآیند هیدروترمال موثر باشند. در این پژوهش به منظور سنتز نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم از روش هیدروترمال استفاده شد و همچنین به بررسی اثر پارامترهای مختلف در این فرآیند، در حین سنتز این ترکیب پرداخته شد.



شکل ۱: فازهای کریستالی TiO_2 ، آناتاز، روتایل و بروکیت [۱۵].

مه‌گرفتگی سطح آینه‌ها و شیشه‌ها وقتی اتفاق می‌افتد که بخار آب سرد روی این سطح می‌نشیند تا قطرات آب تشکیل دهد. روی یک سطح فوق آبدوست، قطره‌های آب تشکیل نمی‌شود. در واقع، یک فیلم نازک آب بطور یکنواخت روی سطح تشکیل می‌شود [۸-۶].

این فیلم یکنواخت آب مانع مه‌گرفتگی می‌شود وقتی سطح به حالت فوق آبدوست برود برای چندین روز یا یک هفته حالت خود را بدون تغییر حفظ می‌کند.

بنابراین می‌توان برای مثال: انواع مختلف شیشه، آینه، عینک را با این فناوری ضد مه کرد که فرآیندی بسیار ساده و بسیار ارزان است. امروزه موفقیت‌هایی در ساخت سیستم‌های پاکسازی کاربردی برای فاضلاب کشاورزی و خاک‌های آلوده شده بوسیله ترکیبات آلی فرار بدست آمده است. این سیستم‌ها بر پایه فوتوکاتالیست‌های TiO_2 و فقط استفاده از نور خورشید بنا شده‌اند. حذف آلودگی‌های صنایع پتروشیمی و پساب‌های صنعتی یکی دیگر از معضلات جامعه امروزی است.

این معضل را می‌توان با ساخت پلات‌های بزرگ و دارای روکش TiO_2 و تنها با استفاده از نور خورشید به آسانی به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل کرد. نانوذرات TiO_2 در پیل‌های خورشیدی و نیمه رساناها نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹].

همچنین به عنوان جاذب حسگر گازی رشد دهنده استخوان و منعقد کننده خون مورد استفاده قرار می‌گیرد. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحت تابش پرتو فرابنفش به ویژه برای فاز آناتاز قابل توجه است. زیرا فاز آناتاز در واکنش فوتوکاتالیزوری نسبت به سایر گونه‌های اکسیدی تیتانیوم با بازدهی بالاتری تشکیل می‌شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای تولید نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم از محلول تیتانیوم تترا‌ایزوپروپوکساید (TTIP) و n پروپانول که از شرکت Dae Jung تهیه شدند، استفاده شد.

نسبت آب به TTIP برابر با ۲ و نسبت اسید کلریدریک به TTIP برابر با ۰/۲ در نظر گرفته شد. پس از تهیه محلول آب و TTIP، محلول n پروپانول با استفاده از بورت حبابدار با سرعت ۱ میلی‌لیتر در دقیقه به محلول آلکوکسید در حین فرآیند انحلال اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد.

تنظیم pH در روش هیدروترمال نقش بسزایی دارد. به همین جهت از محلول اسید کلریدریک ۱ مولار برای تنظیم pH نهایی محلول استفاده شد. همزدن به مدت ۵ دقیقه به طول انجامید. محلول‌های تهیه شده به صورت مجزا در اتوکلاو فولادی با آستری از جنس تفلون ریخته شده و در دماهای ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتیگراد و در فشار معین به مدت ۲ ساعت در کوره قرار داده شدند.

پس از خارج کردن نمونه‌ها از کوره، نمونه بر روی کاغذ صافی قرار داده شده و با استفاده از آب مقطر شستشو داده شده و خشک گردید.

تغییرات فازی پودرهای سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس با دستگاه XRD ساخت شرکت Philips مدل PW3710 مورد ارزیابی قرار گرفتند. میانگین اندازه دانه پودر با استفاده از رابطه شرر طبق رابطه ۱ تخمین زده می‌شود [۵].

$$D=0.9\lambda/B\cos\theta \quad (۱)$$

که در آن D اندازه دانه کریستالی، λ طول موج اشعه ایکس، B عرض پیک در نصف شدت ماکزیمم نمونه سنتز شده بر حسب رادیان و θ موقعیت پیک‌های پراش می‌باشد. همچنین از الگوی پراش اشعه ایکس برای مشخص کردن فازهای کریستالی و تعیین نسبت فاز آناتاز به روتایل در نانوساختارهای TiO_2 استفاده شد. با استفاده از روابط اسپیر و مایرز (Spurr & Myers)، می‌توان درصد فازهای آناتاز و روتایل را حساب نمود [۱۴].

$$X_A(\%) = \frac{100}{(1+1.265 I_R / I_A)} \quad (۲)$$

$$X_R(\%) = \frac{100}{(1+0.8 I_A / I_R)} \quad (۳)$$

که I_A شدت پیک آناتاز در $2\theta=25/25$ و I_R شدت پیک روتایل در $2\theta=27/42$ می‌باشد. از طرفی X_A و X_R نیز به ترتیب درصد وزنی آناتاز و روتایل در نمونه می‌باشند. برای نمونه‌ای که دارای فاز بروکیت می‌باشد از روابط مشابه دیگری جهت تعیین ترکیب درصد هر فاز استفاده می‌شود [۱۵-۱۶]:

$$X_A(\%) = \frac{K_A I_A}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (۴)$$

$$X_R(\%) = \frac{I_R}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (۵)$$

$$X_B(\%) = \frac{K_B I_B}{K_A I_A + I_R + K_B I_B} \quad (۶)$$

X_B درصد وزنی و I_B شدت پیک (۱۲۱) فاز بروکیت است. K_A و K_B دو ضریب ثابت می‌باشند که مقادیر آنها به ترتیب ۰/۸۸۶ و ۲/۷۲۱ است. از طرفی به منظور تعیین درصد بلورینگی از نرم‌افزار Origin استفاده گردید. بدین منظور داده‌های حاصل از پراش اشعه ایکس از نرم‌افزار X'Pert HighScore استخراج شده و سپس نمودار 2θ در مقابل شدت توسط نرم‌افزار Origin رسم شد و با استفاده از رابطه ۷ درصد بلورینگی محاسبه شد.

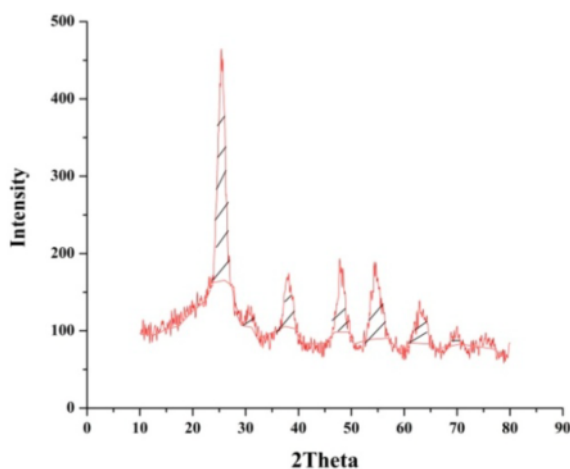
$$Y = 100 \times (\text{مساحت کل} / \text{مساحت بخش کریستالی}) = \text{درصد بلورینگی} \quad (۷)$$

همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت Oxford مدل Stereo Scan S360 جهت بررسی مورفولوژی پودرهای تهیه شده استفاده گردید. مراحل مختلف سنتز نانوساختارهای TiO_2 به روش هیدروترمال و پارامترهای مورد بررسی در فلوجارت شکل ۲ آورده شده است.

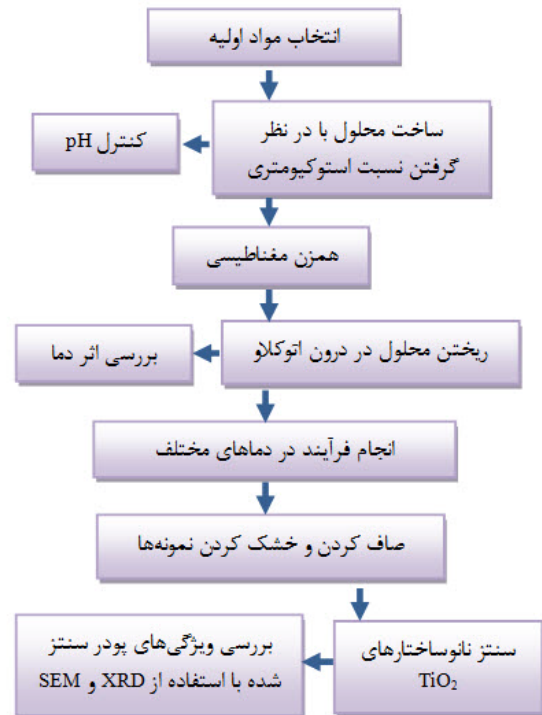
به جهت محاسبه میزان درجه بلورینگی از نرم افزار Origin استفاده شد.

پس از وارد نمودن الگو در نرم افزار ابتدا به کمک تابع فیلتر Savitzky-Golay از میزان نویز تصویر کاسته شد. کاهش نویز تصویر نباید پیک اصلی را دستخوش تغییر کند. در الگوهای پراش نمونه‌ها دو بار از این فیلتر استفاده شد. البته می‌توان چندین بار از این فیلتر استفاده نمود ولی ممکن است پیک‌های دارای شدت کم از بین بروند. درصد بلوری نمونه‌ها بر طبق دستورالعمل آمده در نرم افزار Origin اینگونه محاسبه گردید که، ابتدا یک خط مبنا ترسیم شد تا بخش مربوط به مناطق آمورف از بخش مناطق کریستالی جدا شود. برای این منظور از تابع End Weighted استفاده گردید.

این تابع برای شناسایی خط مبنا، نقاط داده را در دو انتهای منحنی به یکدیگر متصل می‌کند. بدین ترتیب با تعیین Baseline بخش کریستالی از بخش آمورف متمایز می‌گردد. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب ناحیه کریستالی در الگوی پراش اشعه ایکس و مساحت کل (ناحیه کریستالی و آمورف) در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه تهیه شده در دمای 140°C را نشان می‌دهند. در این حالت سطح زیر پیک تا خط مبنا (منحنی جدا کننده) به عنوان منطقه کریستالی و از خط مبنا تا خط $Y=0$ به عنوان مناطق آمورف در نظر گرفته می‌شود. همچنین مساحت کل (سطح زیر پیک تا خط $Y=0$) مجموع بخش کریستالی و آمورف را مشخص می‌کند.



شکل ۴: نمایش ناحیه کریستالی در الگوی پراش اشعه ایکس.

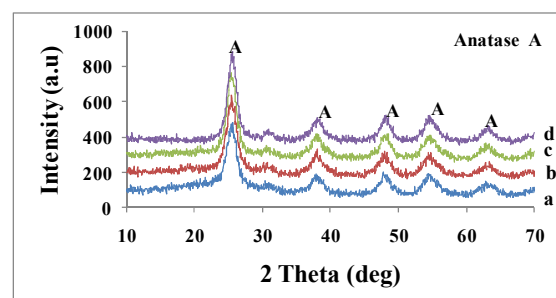


شکل ۲: فلوچارت تهیه نانوساختارهای TiO_2 به روش هیدروترمال.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی

شکل ۳ الگوهای آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده در دماهای 140°C ، 160°C ، 180°C و 200°C با $\text{pH}=2$ را نشان می‌دهد. بررسی‌ها فازی نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها در دماهای مختلف ولی با pH های یکسان و برابر ۲ دارای فاز خالص آناتاز می‌باشند.



شکل ۳: الگوهای پراش اشعه ایکس نانوساختارهای TiO_2 سنتز شده در دماهای، (a) 140°C ، (b) 160°C ، (c) 180°C و (d) 200°C .

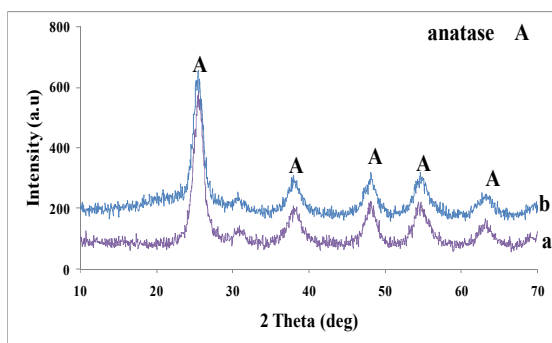
تنها تاثیر افزایش دما در نمونه‌های حاصل، افزایش درجه بلورینگی فاز آناتاز می‌باشد.

افزایش دما به میزان ۲۰ °C تاثیر چندانی بر رشد نانوبلورک‌های آناتاز نخواهد داشت. همچنین اگر چه روتایل از لحاظ ترمودینامیکی فاز پایدار می‌باشد اما پایداری ترمودینامیکی به اندازه ذره وابسته است و برای ذرات کوچکتر از تقریباً ۱۴ nm آناتاز پایدارتر از روتایل است [۱۷،۱۸].

۳-۲- تاثیر غلظت TTIP بر درجه بلورینگی

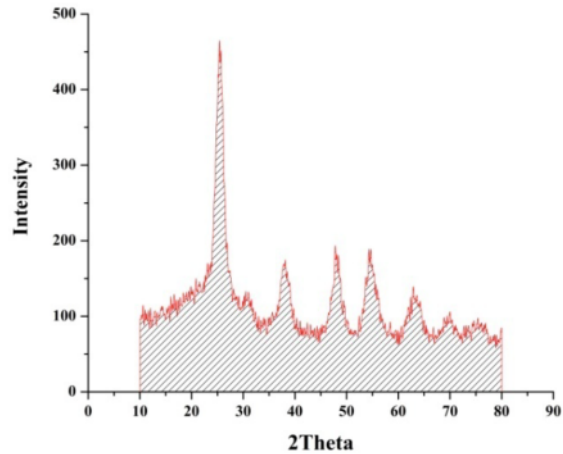
عامل دیگری که بر درجه بلورینگی موثر است غلظت TTIP است. که جهت بررسی آن دو نمونه در دمای ۲۰۰ °C به مدت ۲ ساعت درون اتوکلاو قرار گرفتند و غیر از مقدار TTIP در سایر موارد دارای نسبت‌های یکسانی می‌باشند.

در هر دو نمونه مقدار الکل مصرفی ۲ cc و مقدار pH=۲ است. شکل ۷ الگوهای پراش دو نمونه مذکور می‌باشد که در نمونه ۷a غلظت کمتری از TTIP نسبت به نمونه ۷b را دارا می‌باشد.



شکل ۷: الگوهای پراش اشعه ایکس نانوساختارهای TiO₂ سنتز شده در دماهای ۲۰۰ °C با pH=۲، غلظت TTIP در نمونه a کمتر از نمونه b.

آنالیز پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که با افزایش غلظت TTIP از شدت پیک غالب کاسته می‌شود. طبق محاسبات میزان درجه بلورینگی در حالتی که غلظت TTIP افزایش پیدا کرده است به میزان ۵۰/۵۰ درصد بوده است در حالیکه در حالتی که غلظت TTIP کم بوده است مقدار آن ۷۷/۶۶ درصد می‌باشد. یعنی افزایش غلظت آلکوکسید اولیه فرآیند هسته‌زایی را کمتر می‌کند در نتیجه این امر باعث کاهش درجه بلورینگی فاز آناتاز سنتز شده خواهد شد.

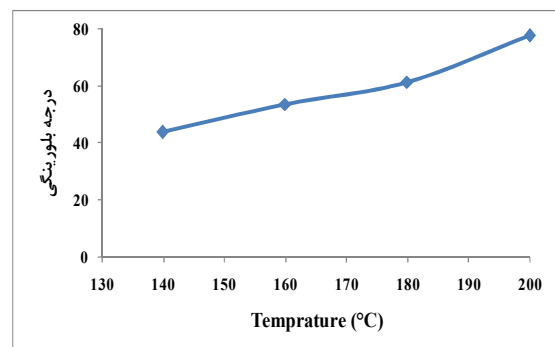


شکل ۵: نمایش مساحت کل ناحیه کریستالی و آمورف در الگوی پراش اشعه ایکس.

طبق رابطه شماره ۷ درجه بلورینگی در دماهای مختلف محاسبه و نتایج بدست آمده در جدول ۱ ذکر گردیده است.

جدول ۱: درجه بلورینگی در دماهای مختلف.

درصد بلورینگی	سطح کل زیر نمودار	مساحت بخش کریستالی	دمای اعمالی (°C)
۴۳/۷	۲۵۰۷/۰۷	۱۰۹۷/۱۹	۱۴۰
۵۳/۶	۲۶۹۵/۵۵	۱۴۴۵/۷۳	۱۶۰
۶۱/۲۷	۲۶۳۰/۷۶	۱۶۱۱/۹۲	۱۸۰
۷۷/۶۶	۲۳۱۸/۴۸	۱۸۰۰/۵۲	۲۰۰



شکل ۶: تغییرات درجه بلورینگی پودر بر حسب دمای تکلیس.

همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش دمای اعمال شده جهت سنتز پودر دی‌اکسید تیتانیوم، درجه بلورینگی فاز آناتاز افزایش یافته است. طبق محاسبات از طریق رابطه شرر، متوسط اندازه دانه در تمامی دماهای اعمال شده در محدوده ۹-۶ nm می‌باشد و

می‌دهد تا زمانیکه انرژی آزاد کل آن مساوی یا کمتر از انرژی آزاد آنتالز شود، بنابراین برای نانوذرات آنتالز، با اندازه کوچکتر، به راحتی می‌توان به سد انرژی آغاز جوانه‌زنی یک فاز جدید غلبه کرد زیرا مساحت سطح آزاد و فصول مشترک بیشتری برای تبدیل به روتایل در ذرات کوچکتر فراهم است.

۳-۴- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

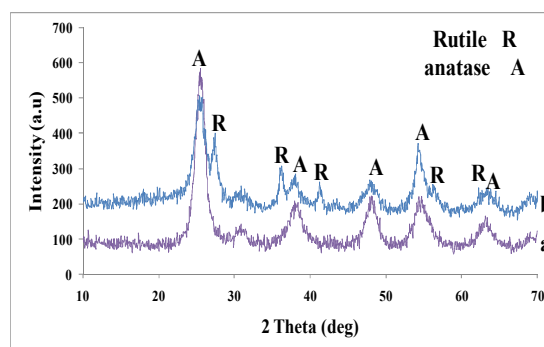
شکل ۹ مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم در دماهای مختلف می‌باشد. تصاویر شکل‌های ۹a,b مربوطه نمونه سنتز شده در دمای 140°C ، تصاویر ۹c,d نمونه سنتز شده در دمای 160°C ، تصاویر ۹e,f مربوط به نمونه سنتز شده در دمای 200°C می‌باشد. طبق آنالیز پراش اشعه ایکس مشخص شد که در $\text{pH}=2$ تماماً فاز آنتالز تولید شده است. در تصاویر تهیه شده مورفولوژی ذرات به صورت گوشه‌دار و چند وجهی می‌باشد و تجمع ذرات در کنار یکدیگر و به صورت آگلومره می‌باشند. همانطور که بیان شد با افزایش دما تا 200°C فاز غالب فاز آنتالز بوده و صرفاً با تغییر pH در این دما فاز روتایل ظاهر گشته است. از آنجا که مساحت سطح نانوذرات نقش انکارناپذیری در تحول فازی دارند، ذراتی با اندازه متوسط یکسان ولی مساحت سطح متفاوت، رفتار حرارتی متفاوت خواهند داشت. اما اگر چه مساحت سطح مستقیماً به اندازه ذره ربط دارد، آگلومراسیون مساحت سطح مؤثر را کاهش خواهد داد. بنابراین با افزایش دما و افزایش آگلومراسیون، کاهش درصد استحاله آنتالز به روتایل رخ داده است. که این موضوع در الگوهای پراش نیز مشاهده شد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوساختارهای TiO_2 به روش هیدروترمال سنتز شدند، همچنین به بررسی اثر پارامترهای مختلف در این فرآیند، در حین سنتز این ترکیب پرداخته شد. با توجه به نتایج پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی تولید نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم تایید می‌شود.

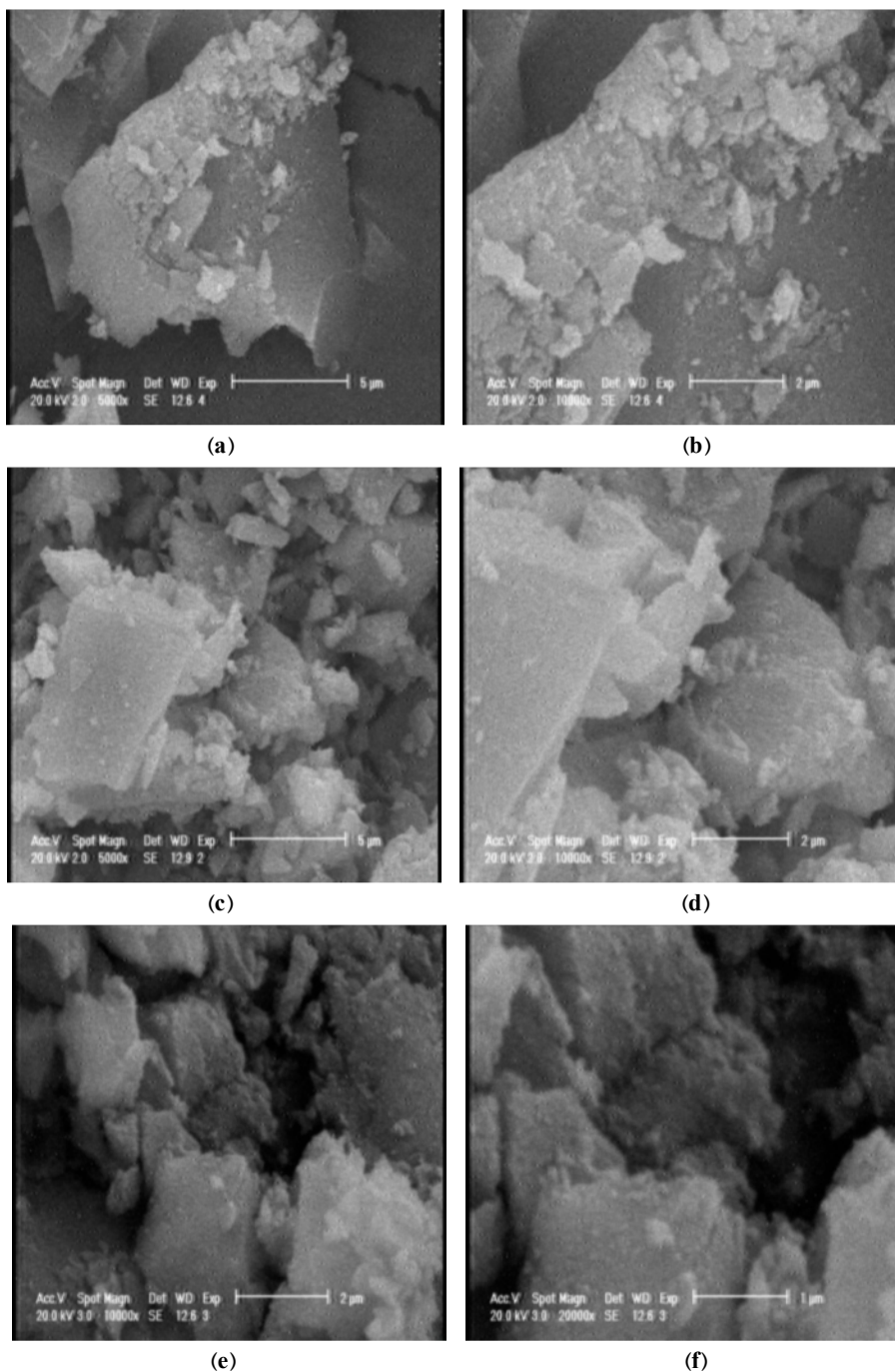
۳-۳- بررسی اثر pH در فرآیند سنتز

شکل ۸ الگوهای پراش نمونه سنتز شده در دمای 200°C با شرایط یکسان را نشان می‌دهد که نمونه ۸a مربوط به نمونه سنتز شده در $\text{pH}=2$ و نمونه ۸b مربوط به نمونه سنتز شده در $\text{pH}=1$ می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود با کاهش میزان pH علاوه بر پدیدار شدن پیک‌های مربوط به فاز آنتالز، پیک‌های مربوط به فاز روتایل نیز ظاهر شده است. پیک‌های فاز آنتالز (Anatase) و روتایل (Rutile) به ترتیب با پیک‌های الگوی مرجع به شماره کارت ۰۲۱-۱۲۷۲ و ۰۰۱-۱۲۹۲ مقایسه شده و کاملاً با یکدیگر مطابقت داشتند. با توجه به حضور دو فاز در نمونه، با استفاده از روابط مربوطه درصد وزنی هر کدام محاسبه شد. طبق محاسبات با استفاده از روابط اسپیر و مایرز نمونه ۸b شامل $67/10\%$ آنتالز و $32/63\%$ روتایل می‌باشد. نسبت آنتالز به روتایل در این نمونه ۲ می‌باشد.



شکل ۸: الگوهای پراش اشعه ایکس نانوساختارهای TiO_2 سنتز شده در دماهای 200°C (a) $\text{pH}=2$ و (b) $\text{pH}=1$.

یعنی تغییر pH بر روی ترکیب درصد فازهای تشکیل دهنده سیستم اثر می‌گذارد. خاصیت فوتوکاتالیستی فاز آنتالز بسیار بیشتر از فاز روتایل می‌باشد اما ترکیب فازهای آنتالز و روتایل به نسبت چهار به یک، دارای خاصیت فوتوکاتالیستی به مراتب بهتری در مقایسه با فاز آنتالز خالص است. به این ترتیب می‌توان بیان نمود که با کاهش pH محلول دستیابی به این نسبت امکان پذیر می‌باشد. از طرفی هر چه pH محلول افزایش می‌یابد آگلومراسیون ذرات بیشتر شده و امکان تبدیل آنتالز به روتایل کاهش می‌یابد. از آنجایی که جوانه روتایل از سطح و فصل مشترک ذره یا ذرات آنتالز به مصرف آنتالز موجود ادامه



شکل ۹: تصاویر SEM نمونه سنتز شده در دماهای مختلف، (a,b) ۱۴۰ °C، (c,d) ۱۶۰ °C، (e,f) ۲۰۰ °C.

نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم با متوسط اندازه دانه ۹ nm سنتز شد که این فرآیند در کمترین دمای ممکن و با درجه بلورینگی مناسب صورت گرفت.

مراجع

[1] D.Y. Choi, J.Y. Park, *Materials Letters*, **89**, 2012, 212.

همچنین در کار حاضر تولید فاز آنتاز در دماهای پایین صورت گرفت. همچنین با افزایش دما درجه بلورینگی آن افزایش داده شد. طبق نتایج کاهش در میزان pH محلول اولیه منجر به حضور فاز روتایل در الگوی پراش خواهد شد. همچنین افزایش غلظت TTIP به عنوان ماده اولیه باعث کاهش درجه بلورینگی می شود. در نهایت

- [10] V. Tamilselvan, D. Yuvaraj, R. Rakesh Kumar, K. Narasimha Rao, *Applied Surface Science*, **258**, 2012, 4283.
- [11] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant, *Materials Letters*, **82**, 2012, 195.
- [12] A. Golubovic, B. Abramovic, M. Grujic-Brojcin, S. Armakovic, I. Veljkovic, B. Babic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z.V. Popovic, *Materials Research Bulletin*, **48**, 2013, 1363.
- [13] Y. Hengbo, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2001, 1694.
- [14] S. Tripura Sundari, N.C. Raut, T. Mathews, P.K. Ajikumar, S. Dash, A.K. Tyagi, B. Raj, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 7399.
- [15] J. Zhang, X. Liu, S. Wang, S. Wu, B. Cao, S. Zheng, *Powder Technology*, **217**, 2012, 585.
- [16] B. Horvat, A. Recnik, G. Drazic, *Journal of Crystal Growth*, **347**, 2012, 19.
- [17] F.C. Gennari, D.M. Pasquevich, *Journal of Material Science*, **33**, 1998, 1571.
- [18] R.L. Penn, J.F. Banfield, *American Mineral*, **84**, 1999, 871.
- [2] P.Q. Wang, Yang Bai, J.Y. Liu, Z. Fan, Y.Q. Hu, *Catalysis Communications*, **29**, 2012, 185.
- [3] M.N. Asiah, M.H. Mamat, Z. Khusaimi, M.F. Achoi, S. Abdullah, M. Rusop, *Microelectronic Engineering*, **108**, 2013, 134.
- [4] B. Hokkanen, S. Funk, U. Burghaus, A. Ghicov, P. Schmuki, *Surface Science*, **601**, 2007, 4620.
- [5] C. Fernandez-Rodriguez, J.M. Dona-Rodriguez, O. Gonzalez-Diaz, I. Seck, D. Zerbani, D. Portillo, J. Perez-Pena, *Applied Catalysis B: Environmental*, **125**, 2012, 383.
- [6] F. Petronella, S. Diomede, E. Fanizza, G. Mascolo, T. Sibillano, A. Agostiano, M.L. Curri, R. Comparelli, *Chemosphere*, **91**, 2013, 941.
- [7] S.C. Roy, M. Paulose, C.A. Grimes, *Biomaterials*, **28**, 2007, 4667.
- [8] J.H. Kim, X.H. Zhang, J.D. Kim, H.M. Park, S.B. Lee, S.I. Jung, *Journal of Solid State Chemistry*, **196**, 2012, 435.
- [9] G. Rajakumar, A. Abdul Rahuman, S. Mohana Roopan, V. Gopiesh Khanna, G. Elango, C. Kamaraj, A. Abdul Zahir, K. Velayutham, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **91**, 2012, 23.