

مدل‌های سینتیکی برای تبدیل‌های فازی حالت جامد نانوذرات TiO_2

رحمت الله شکیبانیا^{۱*}، محمد رضا قاسمی^۲ و علی حکمت ناظمی^۳

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۱، بازنگری اول: خرداد ۱۳۹۱، بازنگری دوم: مرداد ۱۳۹۱، پذیرش: مهر ۱۳۹۱

چکیده: در این مقاله، تبدیل‌های فازی حالت جامد نانوذرات تیتانیا در شرایط گرمادهی متفاوت توسط مدل‌های سینتیکی متفاوت بررسی شده است. میزان تطابق مدل‌های سینتیکی ارایه شده، که شامل ترکیبی از مدل هسته‌زایی و رشد هستند، با داده‌های تجربی تبدیل فاز جامد (آمورف و یا بلوری) به فازهای دیگر بلوری تیتانیا با اندازه‌های نانو در شرایط عملیاتی گرمادهی خشک و نیز در محلول بررسی شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که مدل‌های ارایه شده در این مقاله بنا به شرایط فرایند، قادر به تفسیر رفتارهای تبدیل سینتیکی میان پُل‌ی مورف‌های متفاوت تیتانیا هستند. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که مکانیسم هسته‌زایی فاز آناتاز در تبدیل فازی در محلول، از نوع هسته‌زایی سطح^۱ است و در شرایط گرمادهی خشک در گستره دمایی $300 - 400$ °C، چنانچه فازهای در حال تبدیل تفاوت‌های ساختاری قابل توجهی نداشته باشند، مکانیسم هسته‌زایی ترکیبی فصل مشترک و سطح^۲ است. در تبدیل نانوبلورهای آناتاز به روتیل در گستره دماهای پایین‌تر از 600 °C که توسط پژوهشگران فرض شده است که تبدیل تنها با حضور هسته‌زایی فصل مشترک رخ می‌دهد، نتیجه‌ها نشان می‌دهند هسته‌زایی سطحی نیز به علت رشد ذرات به سبب گرمادهی برای مدت زمان‌های طولانی، می‌تواند نقش مهمی در سینتیک تبدیل فازی داشته باشد. از مهم‌ترین مزیت این مدل‌ها در مقایسه با مدل‌های مشابه، می‌توان به عدم نیاز به داده‌های تجربی اندازه ذرات در طی آزمایش‌های سینتیکی برای تفسیر تبدیل‌های فازی در مقیاس نانو اشاره کرد.

واژه‌های کلیدی: TiO_2 آمورف، بلورینگی، پُل‌ی مورف، آناتاز، روتیل، بروکیت، مدل سینتیکی

مقدمه

فتوکاتالیستی نانوبلورهای آناتاز با سطوح منظم (مکعب شکل) نسبت به سطوح غیر منظم، بیشتر است و فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به روتیل دارد [۲] و در روتیل با کاهش اندازه، فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۲ و ۳]؛ نتیجه‌های پژوهشگران نشان داده است که فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیای آمورف ناچیز است [۴ و ۵]، با این حال زو^۶ و همکارانش [۶] یک سُل از تیتانیای آمورف با استفاده از $TiCl_4$ تهیه کرده‌اند که دارای

تیتانیا (TiO_2) حداقل در هفت فرم پُل‌ی مورفیک متفاوت وجود دارد [۱]. آناتاز^۳، روتیل^۴ و بروکیت^۵ مهم‌ترین فازهای بلوری آن هستند. نانوذرات تیتانیا به خاطر ویژگی‌های منحصر به فردش، به طور وسیع در صنایع فتوکاتالیست، رنگدانه، الکترونیک، سرامیک و مواد آرایشی استفاده می‌شود. ویژگی‌های نانو ذرات تیتانیا تابعی از ساختار بلوری، اندازه ذره و ریخت‌شناسی آن است. فعالیت

1. Surface nucleation

2. Combined interface and surface nucleation

3. Anatase

4. Rutile

5. Brookite

6. Zou

مدل‌های سینتیکی با روابط ریاضی ساده‌تر و تطبیق بهتر برای تفسیر رفتار تبدیل‌های فازی حالت جامد نانوذرات تیتانیا در شرایط متفاوت گرمادهی ارایه شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهند که، رفتار تبدیل‌های فازی نانوذرات تیتانیا می‌تواند به خوبی به وسیله‌ی مدل‌های سینتیکی ارایه شده در این مقاله تفسیر شوند.

مدل سینتیکی

برای تبدیل فاز جامد، کسر تبدیل، α می‌تواند به صورت زیر تعریف شود [۲۲]:

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_0}{2}\right)^3 \cdot N_0 \cdot \rho - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_1}{2}\right)^3 \cdot N_1 \cdot \rho}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_0}{2}\right)^3 \cdot N_0 \cdot \rho} = 1 - \left(\frac{D_1}{D_0}\right)^3 \cdot \left(\frac{N_1}{N_0}\right) \quad (1)$$

N و ρ به ترتیب میانگین اندازه ذره، تعداد ذرات و دانسیته‌ی فاز اولیه هستند. اندیس‌های صفر و یک به ترتیب نشان دهنده‌ی کمیت‌ها در زمان اولیه و لحظه t ، انجام واکنش هستند. بر اساس رابطه‌ی فوق می‌توان نوشت:

$$= \text{کسر تبدیل} \quad (2)$$

{نسبت تعداد ذرات به فاز اولیه} \times {نسبت اندازه ذرات به فاز اولیه} = ۱ -
تعداد ذرات فاز اولیه می‌تواند توسط دو مکانیسم هسته‌زایی فصل مشترک (IN)^۱ و هسته‌زایی سطحی (SN)^۲ و یا ترکیبی از هر دو با زمان کاهش یابند (شکل ۱) [۲۲ و ۲۳]:

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1^2 \quad (3)$$

[کاهش تعداد ذرات فاز اولیه با مکانیسم IN]

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_2 N_1 \quad (4)$$

[کاهش تعداد ذرات فاز اولیه با مکانیسم SN]

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1^2 + k_2 N_1 \quad (5)$$

[کاهش تعداد ذرات فاز اولیه با مکانیسم IN+SN]

فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری برای تخریب نوری متیلن بلو، نسبت به سل آنتاز است.

پژوهشگران متفاوتی از تیتانیای آمورف برای تهیه نانوذرات خالص تیتانیا با فازهای متفاوت، استفاده کرده‌اند [۲، ۴ و ۷ تا ۱۲]. در فرایند آب‌گرمایی با اسیدیته زیاد، تیتانیای آمورف به فاز روتیل و در فرایند آب‌گرمایی با اسیدیته کمتر و قلبایی به فاز آنتاز، تبدیل می‌شود [۲، ۷ تا ۹ و ۱۳]. این نتیجه‌ها با آنالیزهای ترمودینامیکی [۱۴]، سازگار هستند. در فرایند گرمادهی خشک، تیتانیای آمورف ابتدا به آنتاز و سپس به روتیل تبدیل می‌شود [۱۲، ۱۵ و ۱۶].

تبدیل آنتاز به روتیل یک تبدیل برگشت ناپذیر است و به دلیل وجود نداشتن یک تعادل فازی، تبدیل آنتاز به روتیل در یک دمای معین انجام نمی‌گیرد و در گستره دمایی ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ °C گزارش شده است، که به روش سنتز، شرایط محیط سنتز، حضور یون‌های خارجی و اندازه ذره وابسته است [۱۷]. نتیجه‌ها نشان داده است که تبدیل آنتاز به روتیل، تنها زمانی که اندازه ذرات آنتاز از حدود ۱۶-۱۴ nm بزرگ‌تر باشد، آغاز می‌شود [۱۸]، که به معکوس شدن پایداری این دو فاز در این اندازه ذره نسبت داده شده، که به‌وسیله‌ی آنالیزهای ترمودینامیکی [۱۹ و ۲۰]، نیز تأیید شده است. شانون و پاسک^۱ [۱۷] و جناری و پاسکیوویچ^۲ [۲۱]، بیان داشته‌اند، تبدیلات فاز جامد شامل فرایندهای هسته‌زایی و رشد هسته هستند و از قوانین مرسوم برای تفسیر سینتیک تبدیل آنتاز به روتیل استفاده کرده‌اند. بررسی‌ها نشان داده که قوانینی نظیر مدل درجه اول؛ درجه دوم؛ انقباض فصل مشترک کروی^۳؛ هسته‌زایی راندوم و رشد سریع^۴؛ هسته‌زایی و رشد هسته‌ی در حال همپوشانی^۵، مدل هسته‌ی یک بُعدی - خطی - شاخه‌ای و نرخ رشد ثابت^۶ و مدل JMAK^۷ قادر به تفسیر نتیجه‌های تبدیل نانو آنتاز به نانو روتیل نیست [۱۸ و ۲۲]. زهنگ و بنفیلد^۸ [۲۲ و ۲۳]، با لحاظ کردن داده‌های اندازه ذرات فاز در حال تبدیل، مدل سینتیکی برای تبدیل نانوذرات آنتاز به روتیل ارایه کرده‌اند. در این مقاله با تغییر مدل‌های قبلی و همچنین بیان مدلی جدید،

1. Shannon and pask 2. Genari and pasquevich 3. Contracting spherical interface model 4. Contracting spherical interface model
5. Model of nucleation and growth of overlapping nuclei 6. Model of one-dimensional, linear, branching nuclei and a constant growth
7. Johnson-mehl-avrami-kolmogorov 8. Zhang and banfield 9. Interface nucleation 10 Surface nucleation

سینتیک رشد به طور معمول به صورت عبارت ریاضی زیر بیان می‌شود [۲۷ و ۲۸]:

$$D_1^n = D_0^n + k \cdot t \quad (۹)$$

k ، ثابت نرخ رشد و توان n ، طبیعت مرحله‌ی محدود کننده را بیان می‌کند. زمانی که توان n برابر است با ۱، استنباط می‌شود که رشد به وسیله‌ی نفوذ در محلول کنترل می‌شود، زمانی که $n = ۲$ ، رشد با نفوذ یون‌ها در فصل مشترک ذره-محلول و زمانی که $n = ۳$ ، رشد به وسیله‌ی نفوذ حجمی یون‌ها در محلول رخ می‌دهد. رشد مبتنی بر نفوذ ($n = ۱$) می‌تواند بدون حضور محلول، نیز رخ دهد [۲۹]. پیوستن جهت‌دار (OA) ذرات به یکدیگر، مسیر رشد دیگری است که ذرات بزرگ‌تر از توده نانوبلورهای کوچک‌تر که به لحاظ بلورشناسی، جهت‌گیری‌های خاصی دارند تشکیل می‌شود [۳۰]. گزارش شده است که مرحله‌ی ابتدایی رشد نانوذرات ZnS پوشش داده شده با مرکاپتو اتانول^۲ در فرایند آب‌گرمایی برای ۱۴۰ h گرمادهی در ۱۴۰ °C توسط مکانیسم پیوستن جهت‌دار، می‌تواند با رابطه‌ی زیر بیان شود [۳۱]:

$$D_1 = D_0 \frac{1 + \sqrt[3]{2k't}}{1 + k't} \quad (۱۰)$$

k' ، ثابت نرخ رشد پیوستن جهت‌دار است. بررسی‌ها [۳۲] نشان داده که داده‌های تجربی رشد نانوذرات TiO₂ آناز به صورت آب‌گرمایی در حضور سوکسینیک اسید در زمان‌های اولیه واکنش (برای مثال برای ۷۰ h اولیه گرمادهی در ۱۴۰ °C) می‌تواند با اصلاح رابطه‌ی ۱۰ به صورت زیر بیان شود:

$$D_1 = D_0 \frac{1 + ak't}{1 + k't} \quad (۱۱)$$

a ، فاکتور تراکم^۴ است. برای رشد نانوذرات در فرایند گرمادهی خشک، رابطه‌ی زیر بیان شده است [۳۳]:

$$D_1 = D_0 + k''t^{\frac{1}{m}} \quad (۱۲)$$

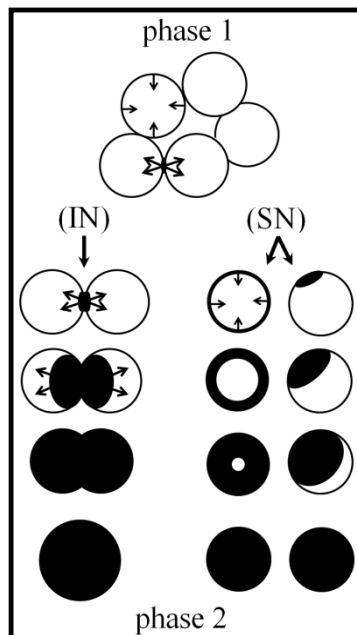
k'' یک ثابت و m توانی است که رفتار رشد ذره را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد رفتار تبدیل‌های فازی جامد با ترکیب روابط هسته‌زایی با یک رابطه رشد قابل پیش‌بینی است. بر همین

k_2 و k_1 به ترتیب ثوابت سینتیکی برای هسته‌زایی فصل مشترک و هسته‌زایی سطحی هستند، که توابعی از دما و مشخصات نمونه هستند. حل معادله‌های ۳ تا ۵، از زمان $t = 0$ تا زمان $t = t$ می‌دهد:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{1}{1 + (k_1 N_0) \cdot t} \quad [۶] \text{ (حل رابطه ۳)}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-k_2 \cdot t} \quad [۷] \text{ (حل رابطه ۴)}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{1}{(1 + \frac{k_1 N_0}{k_2}) \cdot (e^{k_2 \cdot t} - 1) + 1} \quad [۸] \text{ (حل رابطه ۵)}$$



شکل ۱ فرایندهای هسته‌زایی حالت جامد (دایره سفید، فاز اولیه؛ دایره مشکی، فاز ثانویه، پیکان‌های تک فلشه، هسته‌زایی سطحی (SN)؛ پیکان‌های دو فلشه، هسته‌زایی فصل مشترک (IN)).

رشد نانوذرات در محلول به طور معمول به وسیله‌ی دو مکانیسم رشد اُستوالد (OR)^۱ و پیوستن جهت‌دار (OA)^۲ بیان می‌شود. در فرایند رشد اُستوالد، که ذرات کوچک‌تر از اندازه بحرانی حل می‌شوند و ذرات بزرگ‌تر به رشد خود ادامه می‌دهند [۲۴ تا ۲۶]،

1. Ostwald ripening

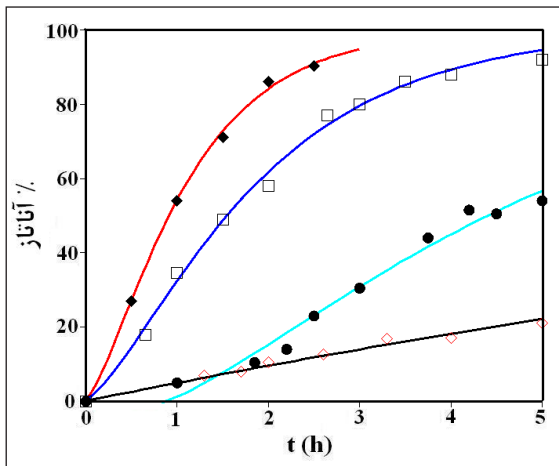
2. Oriented attachment

3. Mercaptoethanol-capped

4. Aggregation factor

است، انجام می‌شود [۷]، و در نتیجه فرایند انحلال-ترسیب ناچیز است، مکانیسم رشد حاکم، پیوستن جهت‌دار (OA) در نظر گرفته شده است. بنابراین پیش بینی می‌شود که مدل‌های سینتیکی ۱۳ و ۱۴ قادر به تفسیر داده‌های تجربی بلورینگی آناتاز از تیتانیای آمورف در شرایط آب‌گرمایی باشند.

در شکل ۲ داده‌های تجربی بلورینگی آناتاز از تیتانیای آمورف [۳۴]، در شرایط آب‌گرمایی در حضور آب، در گستره دمایی °C ۱۴۰-۱۰۰، به همراه نتیجه‌های به‌دست آمده از مدل ۱۳، نشان داده شده است. پارامترهای مدل با تطبیق با داده‌های تجربی و روش حداقل مربعات خطا (غیر خطی) برای دماهای متفاوت در جدول ۱ خلاصه شده است (رسم منحنی‌های مدل ۱۴ برای همین داده‌های تجربی در پیوست، آورده شده است). همان‌گونه که مشاهده می‌شود ضرایب همگرایی (R^2) منحنی‌ها در شکل ۲، (جدول پ-۲) بالای ۰.۹۸ است، که نشان دهنده تطبیق بسیار خوب نتیجه‌های تجربی با مدل ۱۳ است و صحت فرضیه‌های یاد شده (حاکم بودن مکانیسم‌های SN و OA در بلورینگی TiO_2 آمورف در شرایط آب‌گرمایی) تأیید می‌شود.



شکل ۲ بلورینگی آناتاز از تیتانیای آمورف در شرایط آب‌گرمایی در دمای ۱۴۰ °C (♦) و ۱۳۰ °C (□) و ۱۲۰ °C (●) و ۱۰۰ °C (◇) و [۳۴] نقاط، داده‌های تجربی و منحنی‌ها بر اساس مدل ۱۳ هستند.

اساس، در یک فرایند تبدیل فاز جامد در محلول با مکانیسم غالب هسته‌زایی سطحی همراه با یک مکانیسم رشد با پیوستن جهت‌دار (OA)، برای کسر تبدیل، α ، از یک فاز به فاز دیگر از جایگزینی N_1/N_0 از رابطه ۷ و D_1 از رابطه ۱۰ یا ۱۱ در رابطه ۱، روابط سینتیکی زیر پیشنهاد می‌شود:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + \sqrt[3]{2k't}}{1 + k't} \right)^3 \cdot e^{-k_2 t} \quad (13)$$

[جایگزینی روابط ۷ و ۱۰ در رابطه ۱]

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + ak't}{1 + k't} \right)^3 \cdot e^{-k_2 t} \quad (14)$$

[جایگزینی روابط ۷ و ۱۱ در رابطه ۱]

هم‌چنین برای تبدیل فازی در فرایندهای گرمادهی خشک، مدل‌های سینتیکی زیر را مشابه مراحل فوق می‌توان نوشت:

$$\alpha = 1 - \frac{(1 + kt^{1/m})^3}{1 + (k_1 N_0) t} \quad (15)$$

[جایگزینی روابط ۶ و ۱۲ در رابطه ۱]

$$\alpha = 1 - \frac{(1 + kt^{1/m})^3}{\left(1 + \frac{k_1 N_0}{k_2}\right) \cdot (e^{k_2 t} - 1) + 1} \quad (16)$$

[جایگزینی روابط ۸ و ۱۲ در رابطه ۱]

در روابط ۱۵ و ۱۶، $k = k''/D_0$ یک ثابت ظاهری مربوط به سرعت رشد است و $k_1 N_0$ به عنوان یک ثابت مرکب در نظر گرفته می‌شود.

نتیجه‌ها و بحث

تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز در شرایط آب‌گرمایی

با توجه به این که ذرات در محلول، سطح آزاد بیشتری دارند (تماس کمتری دارند)، مکانیسم هسته‌زایی حاکم، هسته‌زایی سطحی (SN) در نظر گرفته می‌شود. هم‌چنین از آن جایی که سنتز آناتاز بیشتر در محلول با $pH > 1$ که تیتانیای آمورف انحلال‌ناپذیر

تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز در شرایط گرمادهی خشک شکل ۴، داده‌های تجربی [۳۵]، برای تبدیل تیتانیای آمورف (۳ nm) به آناتاز در شرایط عملیات گرمادهی خشک در گستره دمایی °C ۳۰۰-۴۰۰، همراه با منحنی‌های مدل سینتیکی ۱۶ را نشان می‌دهد. پارامترهای مدل به‌دست آمده با تطبیق در جدول ۲، خلاصه شده و شکل ۵، رسم‌های آرنیوس ثابت‌های سینتیکی هسته‌زایی فصل مشترک ($k_1 N_0$) و هسته‌زایی سطحی (k_2) را نشان می‌دهد، که انرژی فعال‌سازی برای هر دو مکانیسم، به تقریب برابر هستند (جدول ۳).

جدول ۳ انرژی‌های فعال‌سازی، E_a ، و ضرایب پیش‌نمایی، A_0 ، در تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط گرمادهی خشک (شکل ۵)

	E_a (kJ/mol)	A_0 (1/h)
$k_1 N_0$	۷۵٫۶	$۴٫۱۹۵ \times 10^6$
k_2	۷۶٫۳	$۳٫۶۷۷ \times 10^6$

زهنگ و بنفیلد [۲۳، ۳۵]، اظهار داشتند در تبدیل آناتاز به روتیل در دماهای پایین‌تر از °C ۶۰۰، نوسان گرمایی اتم‌های Ti و O در آناتاز به اندازه کافی برای ایجاد و تولید هسته روتیل بر روی سطح جانبی آناتاز قوی نبوده و بر همین اساس در تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز در گستره دمایی °C ۳۰۰-۴۰۰، تنها هسته‌زایی فصل مشترک (IN) را حاکم دانسته‌اند.

ولی از آنجایی که در تبدیل این نوع تیتانیای آمورف به آناتاز، زمان‌القایی مشاهده نشده، حدس زده می‌شود که این فاز آمورف دارای یک ساختار شبه آناتاز باشد، بنابراین، انتظار می‌رود که در تبدیل این نوع ذرات تیتانیای آمورف نسبت به تبدیل از نوع ساختن آناتاز به روتیل (که شامل تغییرات ساختاری قابل توجهی به دلیل نداشتن عناصر ساختاری مشترک است [۱])، در گستره دمایی به‌نسبت پایین °C ۳۰۰-۴۰۰، مکانیسم هسته‌زایی سطحی (برای این مواد در حال تبدیل که ساختاری مشابه تر دارند) را نیز داشته باشیم. انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده برای هسته‌زایی سطحی و هسته‌زایی فصل مشترک (~ 76 kJ/mol) هم‌چنین به انرژی

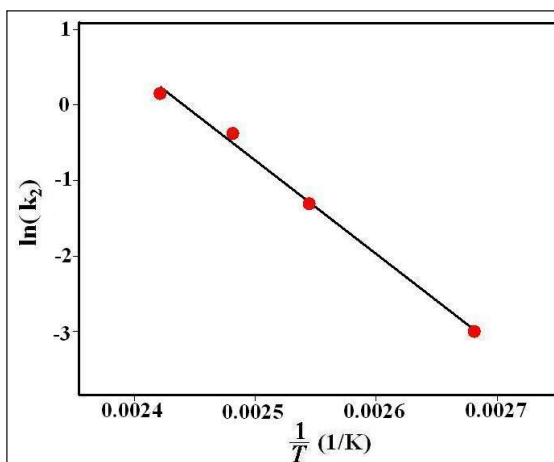
جدول ۱ پارامترهای مدل سینتیکی ۱۳، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط آب‌گرمایی (شکل ۲)

دما (°C)	k_2 (1/h)	k' (1/h)
۱۰۰	۰٫۵۰۰	۰٫۰۰۰۲
۱۲۰	۰٫۲۷۰۶	۰٫۵۳۱۶
۱۳۰	۰٫۶۸۵۷	۰٫۶۶۶۵
۱۴۰	۱٫۱۶۴۳	۱٫۱۳۶۲

جدول ۲ عامل‌های مدل سینتیکی ۱۶ (با $m = 1$)، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط گرمادهی خشک

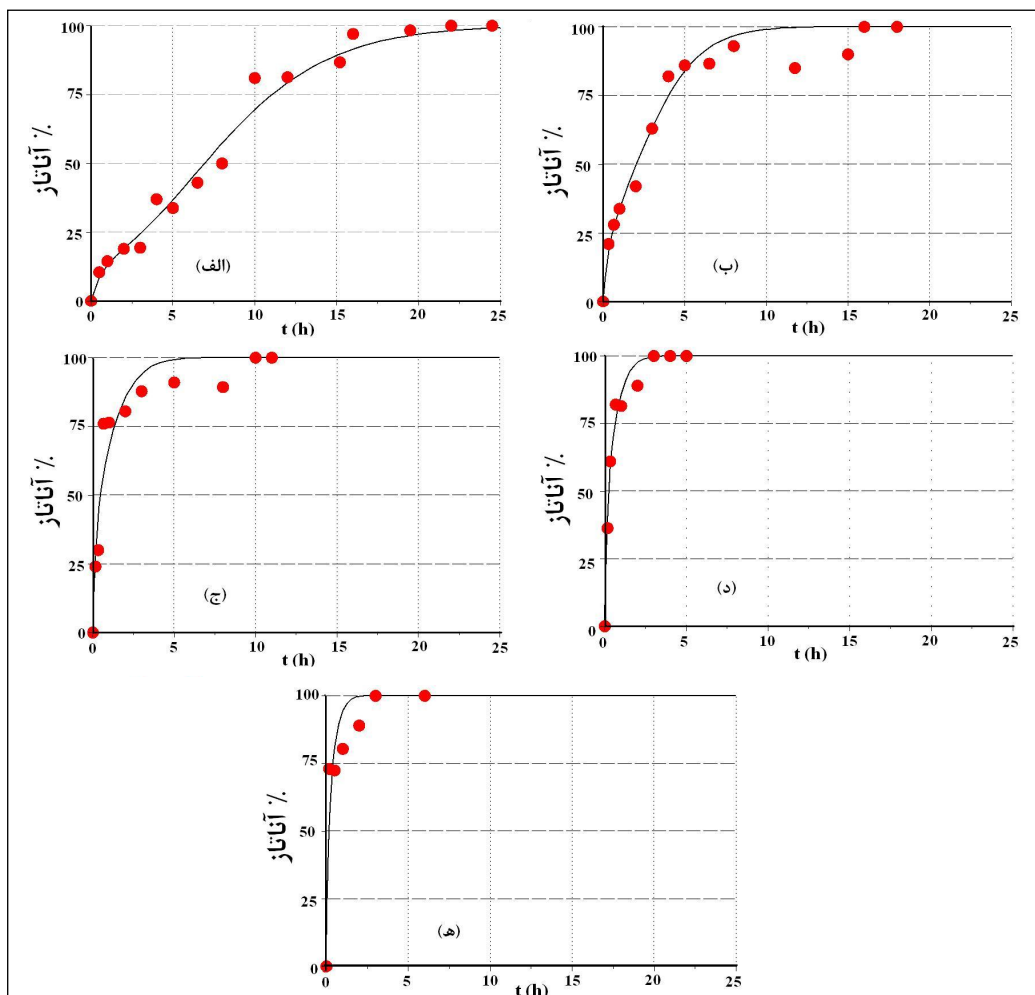
دما (°C)	k_2 (1/h)	$k_1 N_0$ (1/h)	k (nm/h)
۳۰۰	۰٫۳۸	۰٫۴۸	۰٫۲۱۳
۳۲۵	۰٫۸۶	۱٫۱۲	۰٫۴۰۳
۳۵۰	۱٫۵۵	۲٫۳۲	۰٫۵۰۳
۳۷۵	۲٫۶۹	۳٫۳۱	۰٫۶۶۶
۴۰۰	۴٫۱۵	۵٫۲۱	۱٫۰۳۲

با رسم آرنیوسی لگاریتم طبیعی ثابت‌های سینتیکی، k_2 ، برحسب $1/T$ معادل، انرژی فعال‌سازی هسته‌زایی سطحی برای تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز در شرایط آب‌گرمایی با همگرایی خطی (شکل ۳)، $E_a(SN) = 102.9$ kJ/mol به دست آورده شده است.



شکل ۳ رسم آرنیوس ثابت‌های هسته‌زایی سطحی k_2 ، (جدول ۱)، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط آب‌گرمایی

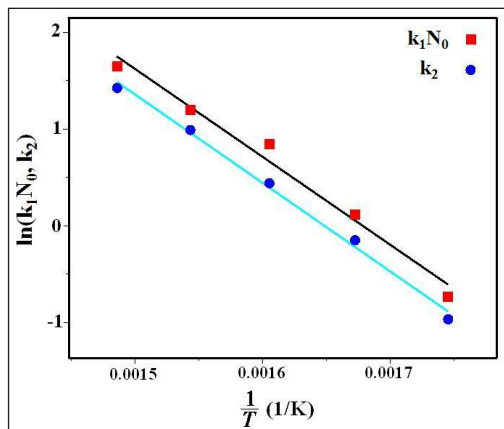
1. Induction time



شکل ۴ نقاط، داده‌های تجربی [۳۵] تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط گرمادهی خشک و خطوط، منحنی‌های مدل سینتیکی ۱۶ هستند. (الف) ۳۰۰ °C، (ب) ۳۲۵ °C، (ج) ۳۵۰ °C، (د) ۳۷۵ °C، (ه) ۴۰۰ °C.

فعال‌سازی برای رشد نانوذرات آناتاز، 69 kJ/mol [۲۲]، نزدیک است. در سال‌های اخیر با استفاده از آزمایشات و شبیه‌سازی‌های متفاوت از همین نمونه تیتانیای آمورف، آشکار شده که ذرات نانو- TiO_2 دارای یک هسته‌ی بلوری شبه آناتاز فشرده با یک بُعد ~ 2 واحد سلولی است [۳۶]. با توجه به این نتیجه، پس فرض فوق (داشتن ساختاری شبه آناتاز) درست بوده و مدل سینتیکی ۱۶ در باز تولید داده‌های تجربی به صورت منطقی، توانا است.

مادراس و مک کی [۳۷]، برای همین داده‌های تجربی، مدل سینتیکی مبتنی بر معادلات موازنه تجمع^۲، پیشنهاد کرده‌اند، آن‌ها از داده‌های اشتباهی (به‌ویژه در دماهای ۳۲۵ °C و ۳۵۰ °C)، استفاده



شکل ۵ رسم آرنیوس ثابت‌های هسته‌زایی سطحی (k_2) و هسته‌زایی فصل مشترک (k_1N_0)، بلورینگی آناتاز از تیتانیای آمورف در شرایط گرمادهی خشک (جدول ۲).

1. Madras and McCoy

2. Population balance equations

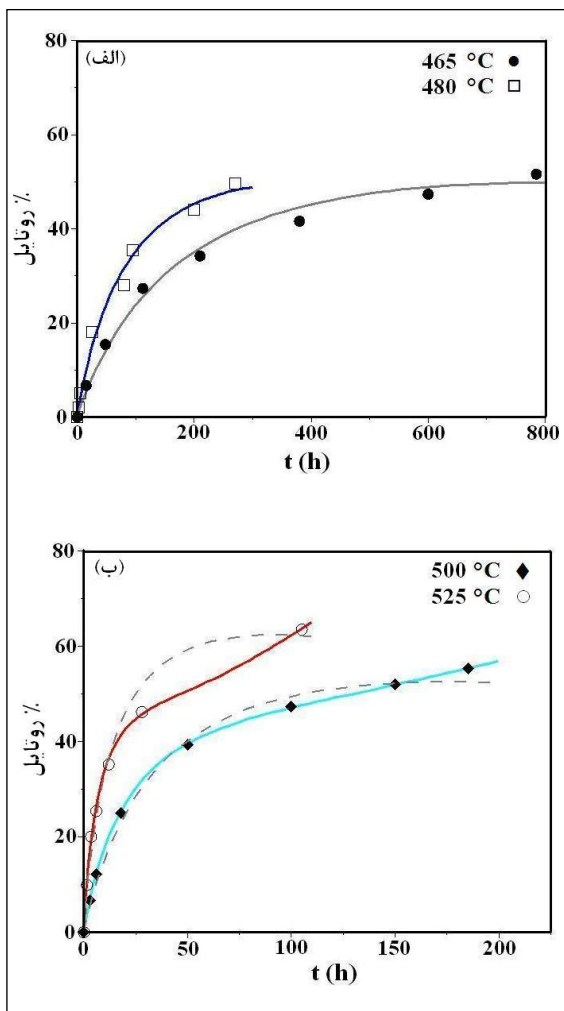
منبع ۱۸، به صورت زیر است (جدول ۴):

$$\text{at } T = 500 \text{ } ^\circ\text{C} \Rightarrow$$

$$t_{\text{start deviation}} \approx 50 \text{ h} \ \& \ D_{\text{anatase}} \approx 30 \text{ nm} \ \& \ \alpha \approx 40\%$$

$$\text{at } T = 525 \text{ } ^\circ\text{C} \Rightarrow$$

$$t_{\text{start deviation}} \approx 15 \text{ h} \ \& \ D_{\text{anatase}} \approx 30 \text{ nm} \ \& \ \alpha \approx 40\%$$



شکل ۶ نقاط، داده‌های تجربی تبدیل آناتاز به روتیل [۱۸]، هستند. (الف) خطوط، منحنی‌های مدل سینتیکی ۱۵ و (ب) منحنی‌های بریده بریده، رسم مدل ۱۵ و منحنی‌های پُر، رسم مدل ۱۶، با پارامترهای جدول ۴، هستند.

کرده‌اند و در حالت کلی مدل آن‌ها نتوانسته تطبیق خوبی از داده‌ها ارائه بدهد و داده‌ها انحراف زیادی از گرایش خطی بودن مدل آن‌ها نشان داده‌اند (نقاط دمایی ۳۲۵ و ۳۷۵ °C شکل ۱ از منبع ۳۷ را ببینید).

از آنجایی که این داده‌های تجربی استخراج شده از مقالات، رفتارهایی را نشان داده‌اند که بسیاری از مدل‌های سینتیکی معمول نیز قادر به تفسیر آن‌ها نبوده [۳۵]، و مدل ساده‌ی که در این مقاله ارائه شده است تطبیق به نسبت خوبی، به ویژه در دماهای پایین دارد، که حتی مدل سینتیکی پیچیده‌ی استخراج شده از رابطه‌ی انعقاد اسمُلچوسکی [۳۵]، نیز قادر به تطبیق و توصیف داده‌های تجربی در زمان‌های طولانی‌تر واکنش در این دماها نیست (شکل ۵a از منبع ۳۵ را ببینید)، بنابراین مدل پیشنهادی در این مقاله، می‌تواند از مزیت ویژه‌ای برخوردار باشد.

تبدیل نانوبلورهای آناتاز به روتیل

شکل ۶ (الف و ب) داده‌های تجربی تبدیل نانوبلورهای آناتاز به روتیل در گستره دمایی ۴۶۵-۵۲۵ °C [۱۸]، همراه با منحنی مدل‌های ۱۵ و ۱۶ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که داده‌های مربوط به دماهای ۴۶۵ و ۴۸۰ °C، هر دو می‌توانند به طور مطلوبی توسط مدل ۱۵ [ترکیب رابطه هسته‌زایی فصل مشترک (۶) و رابطه رشد (۱۲) در رابطه (۱)]، پیش بینی شوند (شکل ۶-الف). با توجه به بررسی‌های صورت گرفته، انحراف مدل هسته‌زایی فصل مشترک (رابطه ۱۵) در مدت زمان‌های واکنش طولانی‌تر در دماهای ۵۰۰ و ۵۲۵ °C، به حضور هسته‌زایی سطحی نسبت داده می‌شوند (نظری دیگر با نظر بیان شده توسط زهنگ و بنفیلد [۲۲])، که داده‌های مربوط به کل مدت زمان واکنش می‌تواند با استفاده از مدل سینتیکی ۱۶ [ترکیب رابطه هسته‌زایی مرکب (۸) و رابطه رشد (۱۲) در رابطه (۱)]، به طور بسیار رضایت بخشی باز تولید شوند (شکل ۶-ب).

مشخصات نمونه‌ی آناتاز در نقاطی که منحنی مدل‌های ۱۵ و ۱۶ در شکل ۶-ب از هم منحرف می‌شوند، با توجه به شکل‌های

1. Smoluchowski coagulation equation

جدول ۴ عامل‌های مدل‌های سینتیکی ۱۵ و ۱۶ (با $m = 1$) برای تبدیل نانوبلورهای آناتاز به روتیل (شکل ۶).

دما (°C)	مدل سینتیکی ۱۶			مدل سینتیکی ۱۵	
	k (nm/h)	k ₂ (1/h)	k ₁ N ₀ (1/h)	k (nm/h)	k ₁ N ₀ (1/h)
۴۶۵	-	-	-	۰٫۰۰۰۴۴	۰٫۰۰۰۴۹
۴۸۰	-	-	-	۰٫۰۰۰۸۹	۰٫۰۰۰۹۹
۵۰۰	۰٫۰۰۶۴	۰٫۰۰۹۶	۰٫۰۳۴	۰٫۰۰۲۱	۰٫۰۲۵
۵۲۵	۰٫۰۱۷۹	۰٫۰۲۴۶	۰٫۱۰۵	۰٫۰۰۴۴	۰٫۰۶۹

از آن جایی که حاکمیت مکانیسم هسته‌زایی، به پارامترهای متفاوتی از جمله دما، زمان، اندازه ذره و نوع قرارگیری اجزاء یک واحد بلوری^۱ دارند [۲۳ و ۳۸]، دور از انتظار نیست که هسته‌زایی سطحی (SN) نیز علاوه بر هسته‌زایی فصل مشترک (IN)، نقش مهمی در تبدیل آناتاز به روتیل در شرایط گرمادهی در زمان‌های طولانی در دماهای کمتر از ۶۰۰ °C داشته باشد.

انرژی فعال‌سازی برای هسته‌زایی فصل مشترک، در دماهای ۴۶۵ و ۴۸۰ °C، $E_a(IN) = 216 \text{ kJ/mol}$ است و در دماهای ۵۰۰ و ۵۲۵ °C، انرژی‌های فعال‌سازی هسته‌زایی فصل مشترک و هسته‌زایی سطحی به ترتیب $E_a(IN) = 231 \text{ kJ/mol}$ و $E_a(IN) = 193 \text{ kJ/mol}$ تخمین زده می‌شوند. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند با حضور و افزایش هسته‌زایی سطحی در تبدیل فاز، انرژی فعال‌سازی، E_a ، هسته‌زایی فصل مشترک افزایش می‌یابد، که شاید نشان دهنده‌ی این موضوع باشد که با بزرگ‌تر شدن ذرات آناتاز و کاهش سطح تماس آن‌ها، نرخ هسته‌زایی فصل مشترک کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله نشان داده شد که مدل‌های سینتیکی پیشنهادی، مبتنی بر ترکیب یک مکانیسم هسته‌زایی با یک رابطه‌ی رشد، قادر به تفسیر داده‌های تجربی تبدیل‌های فازی حالت جامد نانوذرات تیتانیا در شرایط متفاوت گرمادهی هستند. مهم‌ترین مزیت این مدل‌ها در مقایسه با مدل‌های مشابه، عدم نیاز به داده‌های تجربی

اندازه ذرات در طی آزمایش‌های سینتیکی برای تفسیر تبدیل‌های فازی است و همچنین با داشتن یک رابطه ریاضی ساده‌تر، میزان تطبیق بهتری از داده‌های تجربی را ارائه می‌دهند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مکانیسم هسته‌زایی حاکم در تبدیل فازی در محلول، از نوع هسته‌زایی سطح (SN)، است. همچنین در تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط گرمادهی خشک در گستره دمایی ۳۰۰-۴۰۰ °C، که توسط پژوهشگران فرض شده است که تنها با حضور هسته‌زایی فصل مشترک رخ می‌دهد، نتیجه‌ها در این مقاله نشان می‌دهد، حضور هسته‌زایی سطحی (SN) علاوه بر هسته‌زایی فصل مشترک (IN) به سبب تفاوت ساختاری کمتر TiO_2 آمورف با نانوبلورهای آناتاز، دور از انتظار نیست و می‌تواند نقش مهمی در فرایند بلورینگی ایفاء کند. نتیجه‌های به دست آمده در این مقاله همچنین نشان می‌دهند که در دماهای پایین‌تر از ۶۰۰ °C، حضور هسته‌زایی سطحی (SN) به علت رشد ذرات به سبب گرمادهی برای زمان‌های طولانی (برای مثال تا ۵۰ ساعت در ۵۰۰ °C) دور از انتظار نیست. پیشنهاد می‌شود برای بررسی بیشتر میزان قابلیت پیش‌بینی مدل‌های سینتیکی ارائه شده (روابط ۱۳ تا ۱۶)، از رفتار تبدیل‌های فازی حالت جامد، از داده‌های سینتیکی متفاوت برای مواد پلی‌مورف دیگر، نظیر Al_2O_3 (فاز γ به فاز α) و ZnS (اسفالریت^۲ به ورتزیت^۳)، آزمون و بررسی صورت گیرد.

پیوست

در این بخش، داده‌های تجربی کسر تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط آب‌گرمایی نشان داده شده در شکل ۲، با مدل سینتیکی ۱۴، به روش حداقل مربعات خطا تطبیق داده شده و منحنی‌های تطبیق در شکل پ-۱ نشان داده شده‌اند. از رسم آرنیوسی لگاریتم طبیعی ثابت‌های سینتیکی، k_2 ، به دست آمده از تطبیق (جدول پ-۱)، برحسب $1/T$ معادل، انرژی فعال‌سازی هسته‌زایی سطحی برای تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز (شکل پ-۲)، $E_a(IN) = 99.5 \text{ kJ/mol}$ به دست آورده می‌شود.

1. Packing

2. Sphalerite

3. Wurtzite

جدول پ-۲ تجزیه واریانس (یا محاسبه ضریب‌های همگرایی (R^2)) برای مدل‌های سینتیکی ۱۳ و ۱۴، برای منحنی‌های رسم شده در شکل‌های ۲ و پ-۱

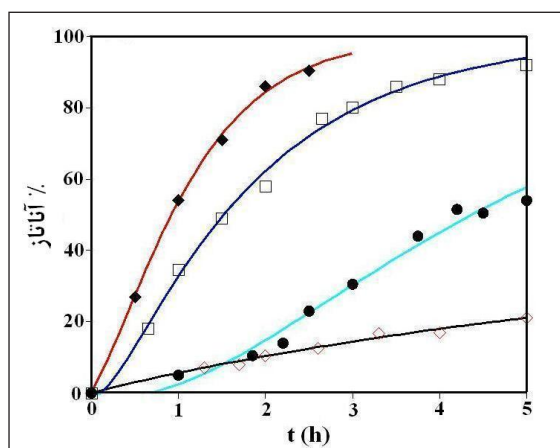
T (°C)	t (h)	درصد تبدیل (α)	میانگین درصد تبدیل (α_m)	درصد تبدیل محاسبه شده از مدل ۱۳ با عامل‌های جدول ۱ در زمان t ($\alpha^{mo.13}$)	درصد تبدیل محاسبه شده از مدل ۱۴ با عامل‌های جدول پ-۱ در زمان t ($\alpha^{mo.14}$)	مدل سینتیکی ۱۳	مدل سینتیکی ۱۴
						$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (\alpha_i - \alpha_i^{mo.13})^2}{\sum_i (\alpha_i - \alpha_m)^2}$	$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (\alpha_i - \alpha_i^{mo.14})^2}{\sum_i (\alpha_i - \alpha_m)^2}$
۱۰۰	۰٫۰	۰٫۰	۱۱٫۶	۰٫۰۰۰	۰٫۰۰۰	۰٫۹۸۰	۰٫۹۹۰
	۱٫۳	۷٫۰		۶٫۲۹۳	۶٫۹۹۷		
	۱٫۷	۸٫۰		۸٫۱۲۲	۸٫۸۹۱		
	۲٫۰	۱۰٫۵		۹٫۴۸۸	۱۰٫۲۲۵		
	۲٫۶	۱۲٫۶		۱۲٫۱۳۸	۱۲٫۷۵۲		
	۳٫۳	۱۶٫۸		۱۵٫۱۸۶	۱۵٫۴۲۶		
	۴٫۰	۱۷٫۰		۱۸٫۰۷۸	۱۷٫۸۵۶		
	۵٫۰	۲۱٫۰		۲۲٫۰۵۰	۲۰٫۹۴۲		
۱۲۰	۰٫۰	۰٫۰	۲۸٫۳	۰٫۰۰۰	۰٫۰۰۰	۰٫۹۸۲	۰٫۹۸۴
	۱٫۰	۵٫۰		۱٫۱۳۴	۲٫۲۶۶		
	۱٫۹	۱۰٫۵		۱۲٫۸۰۰	۱۲٫۴۹۲		
	۲٫۲	۱۴٫۰		۱۸٫۲۸۲	۱۷٫۶۵۳		
	۲٫۵	۲۳٫۰		۲۳٫۰۲۳	۲۲٫۲۸۵		
	۳٫۰	۳۰٫۵		۳۰٫۷۳۴	۳۰٫۰۶۰		
	۳٫۸	۴۴٫۰		۴۱٫۴۸۹	۴۱٫۳۳۰		
	۴٫۲	۵۱٫۵		۴۷٫۳۳۵	۴۷٫۶۱۷		
	۴٫۵	۵۰٫۵		۵۰٫۹۷۵	۵۱٫۵۷۲		
	۵٫۰	۵۴٫۰		۵۶٫۵۷۲	۵۷٫۶۷۱		
۱۳۰	۰٫۰	۰٫۰	۵۸٫۳	۰٫۰۰۰	۰٫۰۰۰	۰٫۹۹۶	۰٫۹۹۶
	۰٫۷	۱۸٫۰		۱۹٫۶۵۱	۱۸٫۸۰۲		
	۱٫۰	۳۴٫۵		۳۲٫۲۳۱	۳۲٫۵۱۳		
	۱٫۵	۴۹٫۰		۴۸٫۴۲۷	۴۹٫۱۶۵		
	۲٫۰	۵۸٫۰		۶۱٫۵۶۱	۶۲٫۰۸۵		
	۲٫۷	۷۷٫۰		۷۴٫۲۴۵	۷۴٫۲۸۲		
	۳٫۰	۸۰٫۰		۷۹٫۳۵۶	۷۹٫۱۷۰		
	۳٫۵	۸۶٫۰		۸۵٫۰۲۲	۸۴٫۶۱۰		
	۴٫۰	۸۸٫۰		۸۹٫۱۷۶	۸۸٫۶۴۱		
	۵٫۰	۹۲٫۰		۹۴٫۳۹۷	۹۳٫۸۲۱		
۱۴۰	۰٫۰	۰٫۰	۵۴٫۷	۰٫۰۰۰	۰٫۰۰۰	۰٫۹۹۹	۰٫۹۹۹
	۰٫۵	۲۷٫۰		۲۶٫۸۱۲	۲۷٫۰۸۳		
	۱٫۰	۵۴٫۰		۵۳٫۹۷۱	۵۳٫۵۰۳		
	۱٫۵	۷۱٫۰		۷۲٫۵۱۱	۷۲٫۳۴۷		
	۲٫۰	۸۶٫۰		۸۳٫۹۷۲	۸۴٫۲۱۴		
	۲٫۵	۹۰٫۳		۹۰٫۷۷۶	۹۱٫۲۲۲		

مراجع

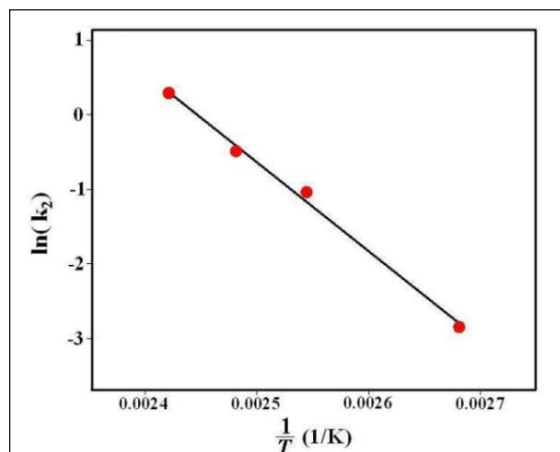
- [1] Banfield, J. F.; Veblen, D. R.; American Mineralogist; 77, 545-557; 1992.
- [2] Yin, H.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Kambe, S.; Murasawa, S.; Mori, H.; Sakata, T.; Yanagida, S.; J. Mater. Chem.; 11, 1694-1703; 2001.
- [3] Gao, L.; Zhang, Q.; Scripta mater.; 44, 1195-1198, 2001.
- [4] Yin, S.; Inoue, Y.; Uchida, S.; Fujishiro, Y.; Sato, T.; J. Mater. Res.; 13, 844-847; 1998.
- [5] Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S.; J. Phys. Chem. B.; 101, 3746-3752; 1997.
- [6] Zou, J.; Gao, J.; Xie, F.; J. of Alloys and compounds; 497, 420-427; 2010.
- [7] Coronado, D. R.; Gattorno, G. R.; Pesqueira, M. E.; Cab, C.; Coss, R.; Oskam, G.; Nanotechnology; 19, 145605-145615; 2008.
- [8] Jiang, B.; Yin, H.; Jiang, T.; Jiang, Y.; Feng, H.; Chena, K.; Zhou, W.; Wada, Y.; Materials Chemistry and Physics; 98, 231-235; 2006.
- [9] Yanagisawa, K.; Ovenstone, J.; J. Phys. Chem. B; 103, 7781-7787; 1999.
- [10] Shivaraju, H. P.; Byrappa, K.; Vijay Kumar, T. M. S.; Ranganathaiah, C.; Bulletin of the Catalysis Society of India; 9, 37- 50; 2010.
- [11] Malinger, K. A.; Maguer, A.; Thorel, A.; Gaunand, A.; Hochepped, J. F.; Chemical Engineering Journal; 174, 445-451; 2011.
- [12] Zhang, H.; Finnegan, M.; Banfield, J. F.; Nano Lett.; 1, 81-85; 2001.
- [13] Matthews, A.; American Mineralogist; 61, 419-424; 1976.
- [14] Finnegan, M. P.; Zhang, H.; Banfield, J. F.; J. Phys. Chem. C; 111, 1962-1968; 2007.
- [15] Ovenstone, J.; Yanagisawa, K.; Chem. Mater.; 11, 2770-2774; 1999.
- [16] Zumeta, I.; Diaz, D.; Santiago, P.; J. Phys. Chem. C; 114, 11381-11389; 2010.

جدول پ-۱: پارامترهای مدل سینتیکی ۱۴، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط آب‌گرمایی (شکل پ-۱).

a	k' (1/h)	k_2 (1/h)	دما (°C)
۰٫۰۹۳۰	۰٫۰۴۳۰	۰٫۰۵۸۰	۱۰۰
۱٫۷۲۸۶	۰٫۱۹۱۲	۰٫۳۵۴۷	۱۲۰
۱٫۱۱۰۳	۲٫۲۷۹۷	۰٫۶۱۴۸	۱۳۰
۱٫۶۶۹۳	۰٫۴۶۱۲	۱٫۳۴۰۸	۱۴۰



شکل پ-۱: وابستگی زمانی بلورینگی فاز آناتاز از تیتانیای آمورف در شرایط آب‌گرمایی. نقاط، داده‌های تجربی [۳۴] را نشان می‌دهد و منحنی‌ها بر اساس مدل ۱۴، هستند. ۱۰۰ (◇)، ۱۲۰ (●)، ۱۳۰ (□) و ۱۴۰ °C (◆).



شکل پ-۲: رسم آرنیوس ثابت‌های هسته‌زایی سطحی (k_2)، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط آب‌گرمایی (جدول پ-۱).

- [17] Shannon, R. D.; Pask, J. A.; Journal of The American Ceramic Society; 48, 391-398; 1965.
- [18] Gribb, A. A.; Banfield, J. F.; American Mineralogist; 82, 717-728; 1997.
- [19] Zhang, H.; Banfield, J. F.; J. Mater. Chem.; 8, 2073-2076; 1998.
- [20] Zhang, H.; Banfield, J. F.; J. Phys. Chem. B; 104, 3481-3487; 2000.
- [21] Gennari, F. C.; Pasquevich, D. M.; J. of Materials Science; 33, 1571-1578; 1998.
- [22] Zhang, H.; Banfield, J. F.; American Mineralogist; 84, 528-535; 1999.
- [23] Zhang, H.; Banfield, J. F.; J. Mater. Res.; 15, 437-448; 2000.
- [24] Madras, G.; McCoy, B. J.; J. Colloid Interface Sci.; 261, 423-33; 2003.
- [25] Madras, G.; McCoy, B. J.; J. Chem. Phys.; 117, 6607-6613; 2002.
- [26] Madras, G.; McCoy, B. J.; J. Chem. Phys.; 115, 6699-6706; 2001.
- [27] Finnegan, M. P.; Zhang, H.; Banfield, J. F.; Chem. Mater.; 20, 3443-3449; 2008.
- [28] Zhang, J.; Huang, F.; Lin, Z.; Nanoscale; 2, 18-34; 2010.
- [29] Gilbert, B.; Zhang, H.; Huang, F.; Finnegan, M. P.; Waychunas, G. A.; Banfield, J. F.; Geochem. Trans.; 4, 20-27; 2003.
- [30] Penn, R. L.; Banfield, J. F.; American Mineralogist; 83, 1077-1082; 1998.
- [31] Huang, F.; Zhang, H.; Banfield, J. F.; Nano Lett.; 3, 373-378; 2003.
- [32] Zhan, H.; Yang, X.; Wang, C.; Liang, C.; Wu, M.; J. Phys. Chem. C; 114, 14461-14466; 2010.
- [33] Lu, K.; Materials Science and Engineering, 16, 161-221, 1996.
- [34] Inoue, Y.; Yin, S.; Uchida, S.; Fujishiro, Y.; Ishitsuka, M.; Min, E.; Sato, T.; British Ceramic Transactions; 97, 222-226; 1998.
- [35] Zhang, H.; Banfield, J. F.; Chem. Mater.; 14, 4145-4154; 2002.
- [36] Zhang, H.; Banfield, J. F.; PHYSICAL REVIEW B; 78, 214106-214118, 2008.
- [37] Madras, G.; McCoy, B. J.; Crystal Growth & Design; 7, 250-253; 2007.
- [38] Zhang, H.; Banfield, J. F.; J. Phys. Chem. C; 111, 6621-6629; 2007.

Kinetic Models for Solid State Phase Transformation in TiO₂ Nanoparticles

R.A. Shakibania^{1,*}, M.R. Ghasemi² and A. Hekmat-Nazemi²

1. MSc in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: April 2012, First Revised: June 2012, Second Revised: August 2012, Accepted: October 2012

Abstract: In this paper, solid phase transformation of titanium oxide nanoparticles at different heat treatment conditions were investigated using different developed kinetic models. The agreement of the developed models which are a combination of nucleation and growth, with experimental data for solid phase transformation of titania with nanoparticle size at dry heat treatment and hydrothermal conditions were checked and the results show that the developed models are able to predict kinetic transformation of titanium oxide polymorph. Result also shows that nucleation mechanism of Anatase formation from amorphous solid phase in a solution is a surface nucleation and at dry heat treatments at temperatures of 300-400 °C is of combined interface and surface nucleation. Researchers have stated that in solid transformation of Anatase nanocrystals to Rutile at temperature below 600 °C, transformation occurs by interface nucleation mechanism. The results of this work show that due to particle growth at dry heat treatment condition at long period of time, surface nucleation can also play an important role. The advantage of the models developed in this work over other models is that, these models can predict the solid phase transformation of TiO₂ nanoparticles without the need for data on titanium oxide nanoparticle size.

Keywords: Amorphous TiO₂, Crystallization, Polymorph, Anatase, Rutile, Brookite, Kinetic model