



بررسی رشد و انعقاد نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در فرایند تولید از طریق سنتز شیمیایی از فاز بخار

مصطفی رحیمی نژاد سلطانی^۱، کمال صابریان*^۲، فرزاد شهری^۳، عبدالرضا سیمچی^۴

۱- باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، صندوق پستی: ۳۶۶-۳۹۱۸۷، ساوه - ایران

۲- گروه مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۴۹۸-۳۱۴۸۵، کرج - ایران

۳- دانشکده مهندسی و فن‌آوری‌های نوین، دانشگاه صنایع و معادن ایران، صندوق پستی: ۵۱۸-۱۴۳۹۵، تهران - ایران

۴- دانشکده مهندسی و علم مواد، پژوهشگاه علوم و فن‌آوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۹۴۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: در این مقاله تولید نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) با استفاده از اکسایش تیتانیم تتراکلرید ($TiCl_4$) در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در رآکتور دیواره-گرم از طریق سنتز شیمیایی از فاز بخار مورد بررسی قرار می‌گیرد. اثر دما و غلظت ماده‌ی اولیه و هم‌چنین اثر آب بر روی اندازه و تعداد ذرات، بلورینگی، تبدیل فاز و خلوص نانوذرات از طریق تجزیه‌های عنصری با استفاده از تکنیک‌های XRD، TEM و TG-DTA بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که اندازه و تعداد ذرات با افزایش غلظت ماده‌ی اولیه افزایش می‌یابد به طوری که می‌توان اندازه‌ی اولیه‌ی نانوذرات را با تغییر عوامل کنترل کرد. نتایج هم‌چنین نشان دادند که استفاده از آب موجب کاهش چشمگیر اندازه‌ی ذرات و ارتقاء درجه‌ی بلورینگی می‌شود. در تمامی نتایج، فاز بلوری به دست آمده آاناتاز بود و هیچ‌گونه استحاله و هم‌چنین ناخالصی در نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به دست آمده مشاهده نشد. از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در تهیه‌ی نانوسیال استفاده می‌شود که این نانوسیال در افزایش راندمان و ایمنی رآکتورهای هسته‌ای به کار گرفته می‌شوند. از آن جایی که ویژگی‌های نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بر خواص نانوسیال تأثیر به‌سزایی دارد، در این مقاله به مطالعه آن پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، تیتانیوم دی‌اکسید، سنتز شیمیایی از فاز بخار، تیتانیوم تتراکلرید، نانوسیال

The Study of Growth and Coagulation of Titania Nanoparticles by Chemical Vapor Synthesis

M. Rahiminezhad-Soltani¹, K. Saberyan*², F. Shahri³, A. Simchi⁴

1- Young Researchers Club, Islamic Azad University, Saveh Branch, P.O. Box: 39187-366, Saveh-Iran

2- Advanced Materials Research Group, Materials Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O. Box: 31485-498, Karaj-Iran

3- Faculty of Engineering and High Technologies, Iran University of Industries and Mines, P.O. Box: 14395-518, Tehran-Iran

4- Department of Materials Science and Engineering, Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, P.O. Box: 11365-946, Tehran-Iran

Abstract: Chemical Vapor Synthesis (CVS) route was used for synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles in hot-walled reactor at 800°C using $TiCl_4$ as precursor. The effect of processing parameters e.g., temperature and amount of precursor on phase structure, size, purity, coagulation and agglomeration of nanoparticles were investigated in this respect. Also, the H_2O effects on the size, crystallinity, phase transformation and purity of nanoparticles were studied. Comprehensive experimental observations were confirmed by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction analysis and TG-DTA results. The obtained results showed that by increasing the precursor amount and temperature, no phase transformation can be observed but the size, coagulation and agglomeration of titania nanoparticles increase. Also, the results showed that by introducing water vapor, the average particle sizes decrease saliently and no phase transformation and impurity were observed. Titanium dioxide nanoparticles can be used for synthesis of nanofluids. Nanofluids (nano- TiO_2 +water) as a cooling agent can be used for the enhanced economy and safety of the nuclear reactors.

Keywords: Nanoparticles, Titanium Dioxide, Chemical Vapor Synthesis, Nanofluids

*email: ksaberyan@nrcam.org

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱/۲۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۹/۷/۲۷



۱- مقدمه

ذرات با ابعاد نانومتر (نانوذرات) به دلیل سطح مخصوص بالا و خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی شان توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. خواص فیزیکی و شیمیایی مواد به شدت به اندازه‌ی ذرات بستگی دارد و با کوچک‌تر شدن اندازه‌ی ذرات تا حد نانومتر، خواص ویژه‌ای از ذرات آشکار می‌شود که آن‌ها را برای کاربردهای مختلف مناسب می‌سازد [۱].

نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) یا تیتانیا به طور گسترده در صنایع الکترونیک و سرامیک، نانو سیال‌ها، تصفیه‌ی آب و کارخانجات رنگ‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در سه فاز بلورین^(۱) آناتاز، بروکیت و روتیل وجود دارند. فاز روتیل تنها فاز پایدار بوده و دو فاز آناتاز و بروکیت در تمامی دماها شبه پایدار هستند [۳]. ساختمان بلوری آناتاز و روتیل دمای پایداری مشخصی دارند که می‌توان آن را با استفاده از عملیات حرارتی کنترل کرد [۴]. اگرچه تبدیل فاز آناتاز به روتیل معمولاً در گستره‌ی دمایی ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گزارش شده است، اما ریز بودن اندازه‌ی ذرات و مساحت سطح بیش‌تر به انجام این تبدیل کمک می‌کند [۵]. علاوه بر این، تبدیل آناتاز به روتیل می‌تواند به وسیله‌ی عواملی چون روش سنتز، شرایط به کار رفته در حین فرایند آماده‌سازی و تولید نانوذرات، نوع ماده‌ی اولیه، ناخالصی‌ها، کمبود اکسیژن و اندازه‌ی اولیه‌ی ذرات تولیدی تحت تأثیر قرار گیرد [۴]. به هر حال، از میان این سه فاز بلوری، فاز آناتاز بیش‌ترین پتانسیل برای کاربردهای مختلف را دارا می‌باشد [۱ تا ۵].

تاکنون از روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های سولفات^(۲) [۶]، کلریدی [۷]، رسوب شیمیایی از فاز بخار [۲ تا ۸]، سنتز شعله‌ای [۹] و سل-ژل [۱۰] اشاره کرد. به هر حال، از آن جایی که اندازه و ساختار بلوری نانوذرات به طور قابل توجهی به روش سنتز آن‌ها بستگی دارد [۸]، انتخاب روش مناسب برای سنتز نانوذرات با حداکثر میزان خلوص و کم‌ترین میزان کلوخه‌ای شدن^(۳) بسیار حایز اهمیت است. در دهه‌های اخیر استفاده از روش سنتز شیمیایی از فاز بخار^(۳) (CVS) بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از مزایای این روش می‌توان به امکان کنترل دقیق اندازه‌ی نانوذرات، امکان کنترل دقیق ساختار بلوری و همچنین خلوص بالای نانوذرات اشاره کرد [۱۱].

در فرایند CVS نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به طور کامل از فاز گازی و در اثر واکنش گازها با یکدیگر در رآکتور داغ که دمای آن به طور دقیق کنترل می‌شود، به دست می‌آیند. پودرهای سنتز شده از طریق فرایند CVS، خلوص و تبلور^(۴) بیش‌تری در مقایسه با پودرهای به دست آمده از سایر روش‌ها دارند [۱۲]. هم‌چنین توزیع اندازه‌ی ذرات در مقایسه با سایر روش‌ها یکنواخت‌تر است [۱۲].

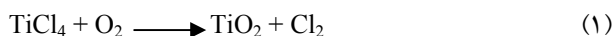
تاکنون پارامترهای مؤثر بر روی انعقاد^(۵)، به‌هم آمیختگی^(۶) و رشد نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در فرایند CVS به طور کامل مورد مطالعه و بررسی قرار نگرفته‌اند. کیم^(۷) و همکارانش [۲] به بررسی تأثیر نرخ جریان کلی^(۸) گازها در فرایند سنتز نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید پرداختند. مطالعات آن‌ها نشان داد که نرخ جریان کلی بهینه‌ی گازها ۲ لیتر بر دقیقه می‌باشد. هم‌چنین این مطالعات نرخ جریان ورودی بهینه‌ی اکسیژن را ۰/۵ لیتر بر دقیقه به دست داد. ناکاسو^(۹) و همکارانش [۱] نشان دادند که سرعت واکنش شیمیایی که خود متأثر از انرژی جنبشی ذرات است بر مشخصات نانوذرات تولیدی تأثیر به‌سزایی دارد. آن‌ها هم‌چنین نشان دادند که در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ۹۸ درصد تیتانیم تتراکلرید به تیتانیم دی‌اکسید تبدیل می‌شود. با وجود پژوهش‌های متعدد [۱۳ تا ۱۹] سازوکار سنتز، رشد، به‌هم آمیختگی و انعقاد نانوذرات به طور جامع بررسی نشده است و نیاز به تحقیقات گسترده‌تر بیش از پیش احساس می‌شود. در این مقاله، تأثیر دمای ماده‌ی اولیه‌ی تیتانیم تتراکلرید بر روی اندازه، انعقاد و به‌هم آمیختگی، ساختمان بلورین و هم‌چنین خلوص نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید مورد بررسی قرار می‌گیرد. هم‌چنین تأثیر شرایط مختلف تولید نانوذرات از قبیل میزان غلظت ماده‌ی اولیه و حضور آب بررسی و نانوذرات تولید شده مشخصه‌یابی می‌شوند.

۲- روش پژوهش

طرح‌واره‌ی سیستم مورد استفاده در فرایند سنتز نانوذرات TiO_2 از طریق فرایند CVS در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سیستم CVS شامل یک مسیر انتقال ماده‌ی اولیه‌ی تیتانیم تتراکلرید (مسیر شماره ۳)، یک مسیر انتقال مستقیم گاز آرگون خالص (مسیر شماره ۲) و یک مسیر دیگر انتقال گاز اکسیژن (مسیر شماره ۱) به رآکتور کوارتزی می‌باشد. هم‌چنین در این سیستم از یک کوره که یک رآکتور شیشه‌ای استوانه‌ای

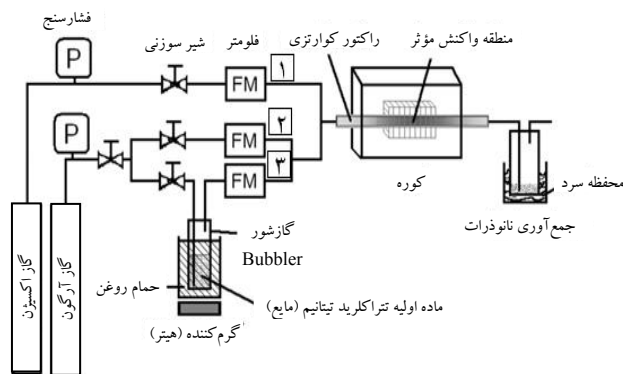


شد. در مسیر ورودی گاز اکسیژن (مسیر شماره ۱) و مسیر ورودی مستقیم گاز آرگون (مسیر شماره ۲) از فلومترهای حجمی بر حسب لیتر بر دقیقه (L/min) و در مسیر ورودی ماده‌ی اولیه (مسیر شماره ۳) به منظور کنترل دقیق‌تر میزان ماده‌ی اولیه‌ی ورودی، از فلومتر جرمی بر حسب کیلوگرم بر ساعت (kg/h) استفاده شد. در طول انجام آزمایش، میزان فلوی گاز اکسیژن در حد ۰٫۵ لیتر بر دقیقه و فلوی گاز آرگون در حد ۱ لیتر بر دقیقه تنظیم شد. فلومتر جرمی نصب شده در مسیر ماده‌ی اولیه نیز در حد ۰٫۰۵ کیلوگرم بر ساعت تنظیم شده بود. در نهایت، گازهای اکسیژن، آرگون و ماده‌ی اولیه با یکدیگر مخلوط و وارد رآکتور شدند. در منطقه‌ی مؤثر واکنش، ماده‌ی اولیه و اکسیژن با یکدیگر واکنش داده و مونومرهای تیتانیم دی‌اکسید را تولید نمودند [۲۰]



مونومرها، مولکول‌های کوچکی هستند که می‌توانند به صورت شیمیایی به هم‌دیگر وصل شده و نانوذرات اولیه^(۱۴) را تولید کنند. بنابراین پس از تولید مونومرها و اتصال آن‌ها به یکدیگر از طریق درهم‌جوشی^(۱۵) یا انعقاد، نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید تولید شدند. نانوذرات پس از سنتز شدن همراه با گازهای خروجی وارد محفظه‌ی سرد درون مخلوط آب و یخ شدند و با رسوب و تجمع بر روی دیواره‌های سرد، پودر سفیدرنگ تیتانیم دی‌اکسید با ساختار نانو به دست آمد.

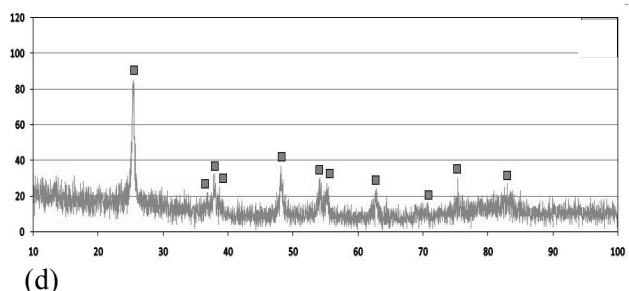
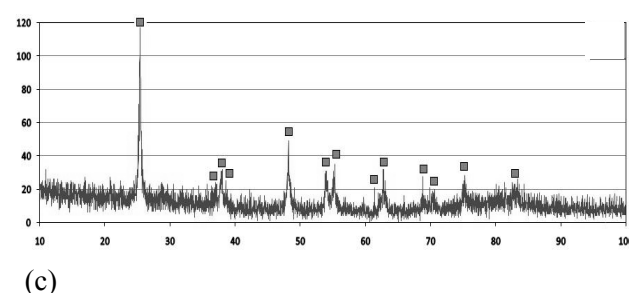
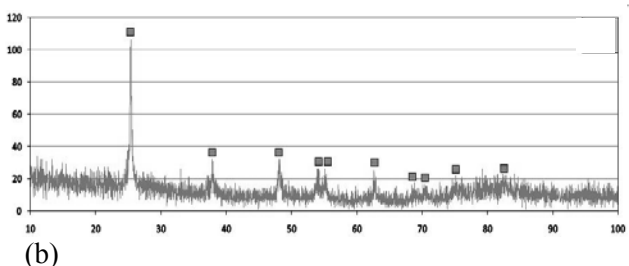
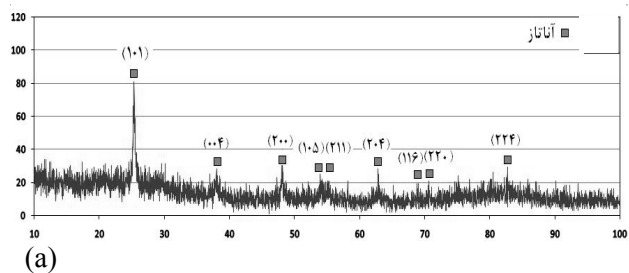
به منظور بررسی اثر دما و غلظت ماده‌ی اولیه بر روی اندازه، به‌هم‌آمیختگی و ساختمان بلوری نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، تیتانیم تتراکلرید در دماهای ۲۵، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد وارد لوله کوارتزی شد. مشاهده شد که با افزایش دمای تیتانیم تتراکلرید میزان بیش‌تری ماده‌ی اولیه همراه با گاز آرگون وارد رآکتور می‌شود. به این منظور گاز شور حاوی ماده‌ی اولیه در روغن قرار گرفت و با رساندن دمای روغن به دمای موردنظر، ماده‌ی اولیه نیز به همان دما رسید. مابقی پارامترها در تمامی آزمایش‌ها به‌طور کامل ثابت بودند. جهت بررسی تأثیر آب بر روی فرایند سنتز نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، مسیر دیگری برای انتقال بخار آب به کوره در نظر گرفته شد. برای این منظور با استفاده از یک گاز شور دیگر و قرار دادن آب در درون آن و عبور گاز آرگون از درون گاز شور، بخار آب، همانند ماده‌ی



شکل ۱- طرح‌واره‌ی سیستم CVSS مورد استفاده در سنتز نانوذرات TiO_2 .

شکل از جنس کوارتز از داخل آن عبور کرده است، استفاده شد. طول لوله‌ی کوارتز ۸۰ سانتی‌متر و قطر داخلی آن ۸ سانتی‌متر بود. دیواره‌های رآکتور شیشه‌ای بر اثر قرارگیری در کوره گرم می‌شود و از این‌رو به آن رآکتور دیواره-گرم^(۱۰) نیز گفته می‌شود. به قسمت مرکزی این رآکتور که در کوره قرار دارد و به دمای لازم برای انجام واکنش می‌رسد، منطقه‌ی مؤثر واکنش^(۱۱) گفته می‌شود. دمای منطقه‌ی مؤثر واکنش به‌طور دقیق توسط ترموکوپل دیجیتالی اندازه‌گیری می‌شود. همان‌طور که عنوان شد دمای تبدیل فاز آاناتاز به روتیل به دلیل تأثیر عوامل مختلف متغیر بوده و در گستره‌ی دمایی ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد [۵]، از این‌رو، در پژوهشی که مقاله‌ی حاضر حاصل آن است دمای منطقه‌ی مؤثر واکنش (دمای انجام واکنش) ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد تا شرایط لازم برای تبدیل فاز فراهم شود. مسیر انتقال ماده اولیه‌ی تیتانیم تتراکلرید به رآکتور شامل یک حباب‌ساز^(۱۲) است که به آن گاز شور نیز گفته می‌شود. به دلیل این که ماده‌ی اولیه‌ی تیتانیم تتراکلرید به صورت مایع بود و نمی‌شد آن را به صورت مستقیم وارد رآکتور کرد، ماده‌ی اولیه وارد گاز شور شد تا بتوان آن را همراه با گاز آرگون وارد رآکتور نمود. بر اثر عبور گاز آرگون از درون گاز شور حباب‌هایی در ماده‌ی اولیه ایجاد شد و با حمل مولکول‌های تیتانیم تتراکلرید، ماده اولیه همراه با گاز آرگون وارد رآکتور گردید.

فشار خروجی گازهای اکسیژن و آرگون از کپسول به‌طور دقیق توسط فشارسنج‌های نصب شده در ابتدای مسیر، کنترل و روی فشار یک اتمسفر تنظیم شد. به منظور کنترل بهتر گازهای ورودی به کوره، از شیرهای سوزنی^(۱۳) استفاده شد. نرخ جریان گازهای ورودی در هر سه مسیر به‌طور دقیق توسط فلومتر کنترل



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس، تأثیر دمای اولیه‌ی تیتانیم تراکلرید بر ساختار بلوری نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، (a) ۲۵°C، (b) ۴۰°C، (c) ۶۰°C و (d) ۸۰°C

به عبارت دیگر، تمامی پودرهای به دست آمده در دماها و غلظت‌های مختلف ماده‌ی اولیه در فاز آناتاز قرار دارند. همان‌طور که از مقایسه‌ی الگوها برمی‌آید، با افزایش دمای ماده‌ی اولیه تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، به دلیل تحرک بالاتر ذرات تیتانیم تراکلرید و تولید تعداد بیش‌تر نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، میزان تولید ذرات ناخواسته از قبیل تیتانیم اکسی کلرید [۱ و ۲۰] کاهش می‌یابد. به هر حال می‌توان چنین نتیجه گرفت که با افزایش دمای ماده‌ی اولیه، به دلیل تحرک و انرژی جنبشی بالاتر ذرات تیتانیم تراکلرید، میزان واکنش‌های ناقص و در نتیجه تولید تیتانیم اکسی کلرید کاهش یافته و

اولیه وارد کوره شد. در آزمایش مربوط به تأثیر آب، نرخ جریان گاز آرگون به منظور انتقال بخار آب به رآکتور ۰/۵ لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. از این‌رو، در این آزمایش گاز آرگون خالص (مسیر شماره ۲) با نرخ جریان ۰/۵ لیتر بر دقیقه وارد کوره شد تا نرخ جریان کلی گازها در تمامی آزمایش‌ها ثابت و برابر با ۲/۱ لیتر بر دقیقه باشد.

به‌هم‌آمیختگی، انعقاد، ساختارشناسی و شکل ذرات با استفاده از تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل (Philips-EM-208S 100KV)، ساختمان بلوری و میانگین اندازه‌ی ذرات با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل (Philips-PW1800) و خلوص نانوذرات با استفاده از دستگاه تجزیه‌ی گرماگرایی- حرارتی تفاضلی (TG-DTA) مدل (Rheometric Scientific-STA-1500) مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. فیلمان مورد استفاده در میکروسکوپ الکترونی عبوری از جنس تنگستن بود. آند به کار رفته برای تولید پرتو ایکس در تجزیه به روش پراش پرتو ایکس از جنس مس با طول موج ۱/۵۴Å بود. هم‌چنین نمونه‌ی مرجع به کار برده شده در تجزیه‌ی حرارتی تفاضلی (DTA) آلومینا بود. به منظور تعیین میانگین اندازه‌ی نانوذرات نیز از رابطه‌ی شرر [۲۱] استفاده شد

$$D = \lambda / (\beta \times \cos \theta) \quad (2)$$

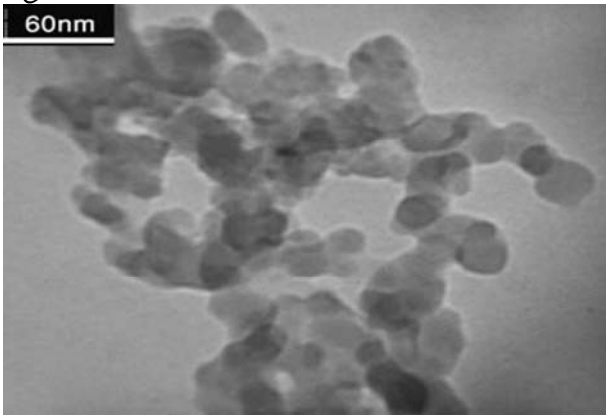
که در آن λ طول موج پرتو تابیده شده از آند مسی و برابر با ۱/۵۴Å، β پهنای نیم- ارتفاع بزرگ‌ترین قله‌ی ایجاد شده، و θ زاویه‌ای است که بزرگ‌ترین قله در آن قرار دارد. البته لازم به ذکر است که نماد β در این فرمول، برحسب رادیان بوده و برای استفاده از آن پهنای نیم‌ارتفاع قله‌ی به دست آمده از تجزیه‌ی عنصری با استفاده از تکنیک XRD باید در ضریب ۰/۰۱۷ ضرب شود.

۳- نتایج و بحث

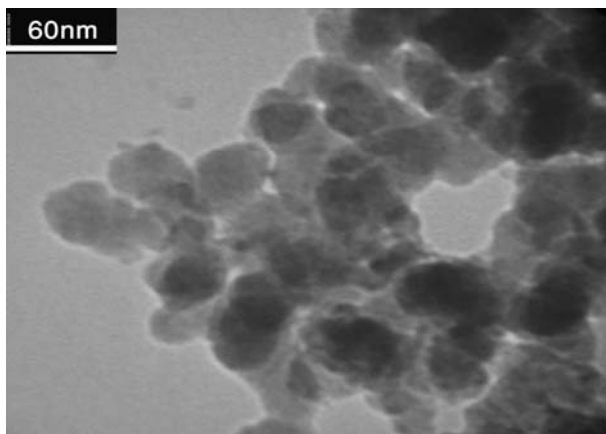
۳-۱- بررسی اثر دما و غلظت ماده‌ی اولیه بر روی نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید

۳-۱-۱- مطالعات فازی و نتایج حاصل از تجزیه‌ی پرتو ایکس

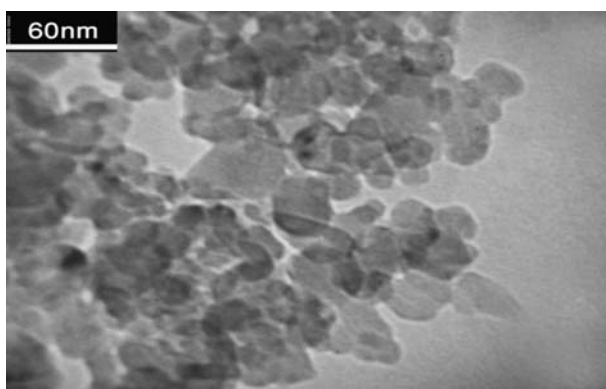
شکل ۲، الگوهای پراش پرتو ایکس به دست آمده از تغییر دمای اولیه‌ی تیتانیم تراکلرید را نشان می‌دهد. این الگوها نشان می‌دهند که تمامی قله‌ها با فاز آناتاز مطابقت می‌کنند.



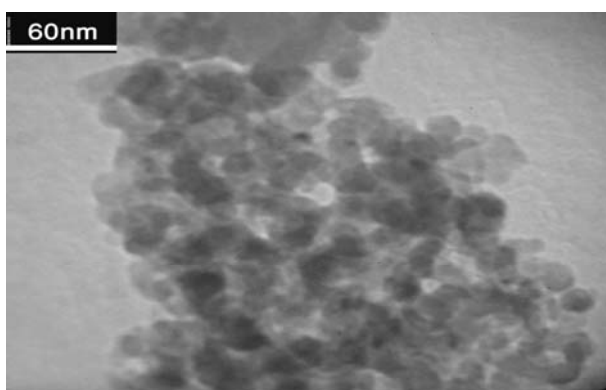
(a)



(b)



(c)



(d)

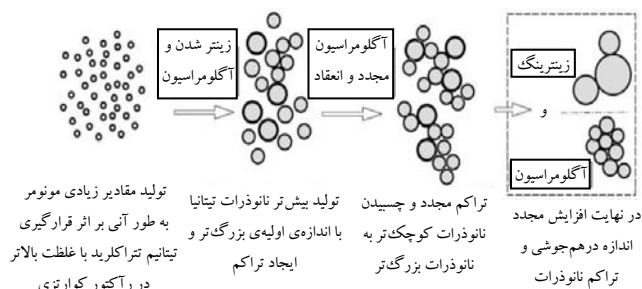
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نانوذرات تیتانیم دی اکسید در دماهای مختلف ماده‌ی اولیه؛ (a) ۲۵°C، (b) ۴۰°C، (c) ۶۰°C و (d) ۸۰°C

نانوذرات آمورف کم‌تری تشکیل می‌شود [۱ و ۲۰]. در نتیجه تبلور ذرات و از آن جا ارتفاع قله‌ها افزایش یافته است. اما همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برخلاف سایر دماها شاهد کاهش میزان تبلور نانوذرات هستیم.

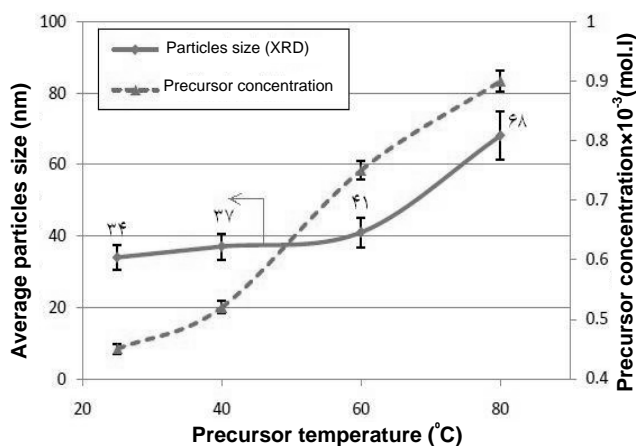
کاهش میزان تبلور نانوذرات در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به افزایش غلظت ماده اولیه (0.9×10^{-3} مول برلیتر) باشد. با افزایش میزان ماده‌ی اولیه مجدداً میزان واکنش‌های ناقص و تشکیل ذرات آمورف تیتانیم اکسی کلرید افزایش پیدا کرده و باعث می‌شود میزان تبلور پودر نانوذرات تیتانیم دی اکسید کاهش یابد. ناکاسو و همکاران [۱] نشان دادند که با افزایش غلظت ماده‌ی اولیه میزان واکنش‌های سطحی^(۱۶) افزایش می‌یابد که این امر موجب چگالش بیش‌تر ذرات واکنش نداده‌ی تیتانیم تتراکلرید بر روی سطح ذرات تیتانیم اکسی کلرید شده و میزان بیش‌تری تیتانیم اکسی کلرید اکسید شده تشکیل می‌شود. به عبارت دیگر افزایش غلظت ماده‌ی اولیه موجب می‌شود واکنش از طریق سازوکار "واکنش سطحی" پیش رود. هم چنین آن‌ها اعلام کردند که این ذرات در قسمت انتهایی منطقه‌ی مؤثر واکنش شکل می‌گیرند. در واقع، در حین خروج گازها از منطقه‌ی مؤثر واکنش، ذرات واکنش نداده‌ی تیتانیم تتراکلرید بر روی ذرات تیتانیم اکسی کلرید چگالیده شده و با تولید تیتانیم اکسی کلرید اکسید شده، از منطقه‌ی مؤثر کوره خارج می‌شوند. پراتسینیس^(۱۷) و همکارانش [۲۰] نیز تولید این اکسی کلریدها به علت واکنش ناقص تیتانیم تتراکلرید را تأیید کرده‌اند. اگرچه این ذرات نیز پس از خروج از منطقه‌ی مؤثر واکنش، با قرار گرفتن در منطقه‌ی گرم انتهایی کوره با تجزیه‌ی حرارتی به نانوذرات تیتانیم دی اکسید تبدیل می‌شوند، اما باعث تولید نانوذراتی با ساختار آمورف می‌شوند [۱ و ۲۰].

۳-۱-۲ مطالعات میکروسکوپی و بررسی اندازه و تعداد نانوذرات

شکل ۳ تصاویر به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی برای نانوذرات تیتانیم دی اکسید تولید شده در غلظت‌ها و دماهای مختلف ماده‌ی اولیه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش دما و غلظت ماده‌ی اولیه، میزان کلوخه‌ای شدن، به هم آمیختگی و انعقاد نانوذرات به شدت افزایش یافته است. هم چنین مقایسه وزنی مقدار پودرهای به



شکل ۴- فرایند تولید نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در دما و غلظت‌های بالاتر ماده‌ی اولیه‌ی تیتانیم تتراکلرید.



شکل ۵- تأثیر مشخصات ماده اولیه بر روی اندازه‌ی نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید.

تحرك در حین ورود ذرات تیتانیم تتراکلرید، این ذرات با مولکول‌های بیش‌تری از اکسیژن واکنش داده و مونومرهای بیش‌تری تولید می‌شود که این امر خود باعث افزایش تولید نانوذرات می‌گردد. به دلیل تحرك و آنتروپی بیش‌تر که منجر به واکنش بیش‌تر ذرات می‌شود، میزان کلی تیتانیم تتراکلرید واکنش نداده کاهش یافته و نانوذرات بیش‌تری تولید می‌شود (شکل ۵).

۳-۱-۳ مطالعات رشد، به هم آمیختگی و کلوخه‌ای شدن

تصاویر ارایه شده به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل ۳ به وضوح به هم آمیختگی و کلوخه‌ای شدن نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در اثر افزایش دما و غلظت ماده‌ی اولیه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات تولید شده در دما و غلظت پایین‌تر تیتانیم تتراکلرید دارای شکل‌های کروی و کم‌ترین میزان به هم آمیختگی و کلوخه‌ای شدن هستند که با افزایش دمای ماده‌ی اولیه علاوه بر افزایش میزان به هم آمیختگی، مرزهای بین نانوذرات نامشخص شده و سطح نانوذرات

دست آمده نشان داد که با افزایش دمای ماده‌ی اولیه میزان تولید پودر و در نتیجه تعداد نانوذرات تولیدی رو به فزونی می‌رود. به عبارت دیگر، دو عامل افزایش میزان ماده‌ی اولیه در رآکتور و تحرك و انرژی جنبشی بالاتر ذرات تیتانیم تتراکلرید در اثر افزایش دما می‌تواند در افزایش اندازه و تعداد نانوذرات تأثیر داشته باشد. به عنوان اولین عامل می‌توان گفت که با افزایش دمای ماده‌ی اولیه، میزان بیش‌تری ماده‌ی اولیه به صورت بخار وارد رآکتور می‌شود که در نتیجه، میزان بیش‌تری مونومر تشکیل می‌شود. تولید مقادیر بیش‌تر مونومر در رآکتور منجر به افزایش تولید نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید و در نتیجه منجر به افزایش تعداد آن‌ها خواهد شد. هم‌چنین، قرارگیری مقادیر بیش‌تری مونومر در رآکتور داغ باعث می‌شود در هنگام عبور این مونومرها از منطقه‌ی مؤثر واکنش، میزان بیش‌تری از آن‌ها بر اثر به هم آمیختگی، درهم‌جوشی و یا کلوخه‌ای شدن به یک‌دیگر ملحق شوند [۱ و ۱۷]. چسبیدن ذرات به یک‌دیگر بر اثر فرایند درهم‌جوشی منجر به تولید نانوذراتی با ابعاد بزرگ‌تر خواهد شد. هم‌چنین کلوخه‌ای شدن باعث می‌شود نانوذرات به صورت خوشه‌ای در کنار هم قرار گیرند. پس از خروج نانوذرات از منطقه‌ی مؤثر واکنش، نانوذرات کوچک‌تری که کلوخه‌ای نشده‌اند به دلیل افزایش دما در حین عبور از منطقه‌ی مؤثر واکنش به نانوذرات بزرگ‌تر تیتانیم دی‌اکسید متصل شده و باعث کلوخه‌ای شدن مجدد و انعقاد نانوذرات می‌شوند. در نهایت با کلوخه‌ای شدن مجدد نانوذرات و چسبیدن نانوذرات کوچک‌تر به نانوذرات بزرگ‌تر، درهم‌جوشی افزایش پیدا کرده و نانوذرات بزرگ‌تر می‌شوند. بدیهی است که هر چه میزان غلظت ماده‌ی اولیه افزایش یابد، این پدیده نیز تشدید خواهد شد. شکل ۴ این پدیده را به خوبی نشان می‌دهد. عامل دوم که باعث تغییر در اندازه و تعداد نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در اثر افزایش دمای ماده‌ی اولیه می‌شود را می‌توان به افزایش تحرك ذرات تیتانیم تتراکلرید نسبت داد. با افزایش دمای ماده‌ی اولیه، ذرات تیتانیم تتراکلرید در ورود به رآکتور دارای تحرك و انرژی جنبشی و در نتیجه آنتروپی بالاتر هستند. لازم به ذکر است در یک نرخ جریان کلی ثابت با افزایش دمای ماده‌ی اولیه علاوه بر این که ذرات ورودی تیتانیم تتراکلرید، دما و انرژی جنبشی بالاتری به دست می‌آورند، میزان ذرات بیش‌تری با افزایش دما وارد رآکتور می‌شود (شکل ۵) که این دو عامل باعث افزایش تحرك و آنتروپی ذرات تیتانیم تتراکلرید خواهد شد. با افزایش

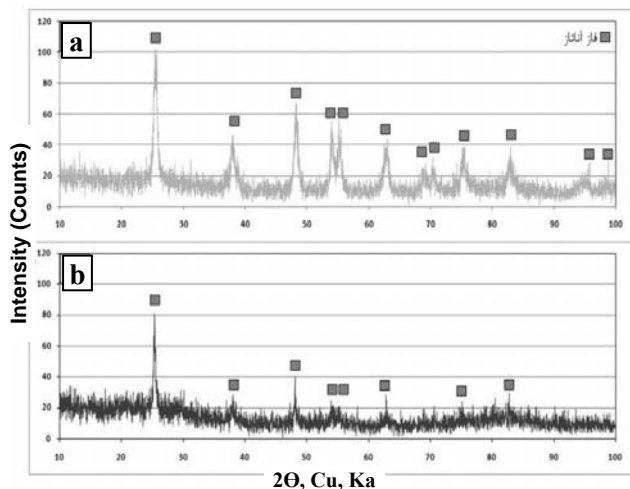


۳-۲ بررسی اثر آب بر روی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

مشاهده شد که با تزریق ذرات آب به رآکتور مقدار تولید پودر نانو ساختار تیتانیوم دی‌اکسید به میزان چشمگیری افزایش می‌یابد. مقایسه بین نمودارهای به دست آمده از تجزیه با تکنیک پراش پرتو ایکس که در شکل ۸ نشان داده شده‌اند، به خوبی نشان می‌دهد که اگرچه هر دو نمونه دارای ساختار آاناتاز می‌باشند، اما میزان تبلور پودر نانو ساختار تیتانیوم دی‌اکسید بر اثر افزودن آب افزایش یافته است.

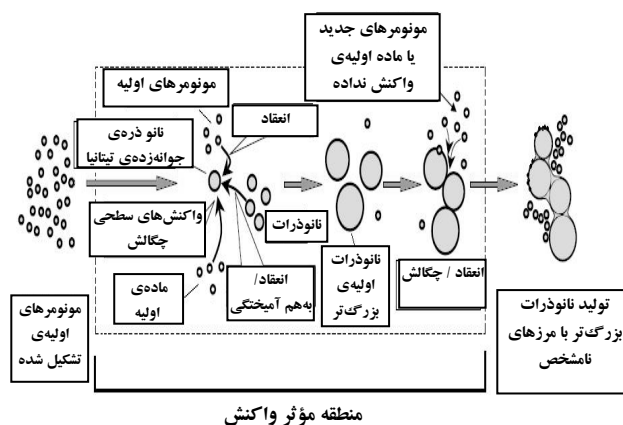
نتایج نشان می‌دهد که استفاده از آب در حین فرایند سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، باعث کاهش چشمگیر اندازه‌ی نانوذرات شده است. میانگین اندازه‌ی نانوذرات در نبود آب ۳۴ نانومتر بود در حالی که در حضور آب اندازه‌ی نانوذرات به ۱۳ نانومتر کاهش یافت. این کاهش چشمگیر ۲۰ نانومتری بسیار قابل توجه و حاکی از تأثیر بسیار مثبت آب بر فرایند سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید است.

در خصوص افزایش میزان تبلور بر اثر افزودن آب به رآکتور بایستی به دو عامل اشاره کرد. به عنوان عامل اول می‌توان گفت که از آن جایی که میزان واکنش پذیری تیتانیوم تتراکلرید با آب بسیار زیاد و شدید است، بر اثر ورود ذرات آب به رآکتور تیتانیوم تتراکلرید علاوه بر اکسیژن با آب نیز واکنش می‌دهد. این واکنش باعث می‌شود در ابتدای کوره که دمای آن به حدود ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌رسد، واکنش‌های ناقص زیر انجام شوند

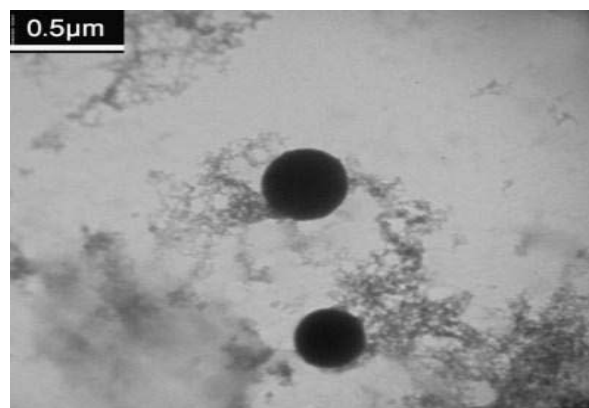


شکل ۸- الگوهای پراش پرتو ایکس، تأثیر حضور آب بر ساختار بلوری نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، (a) در حضور آب، (b) در نبود آب.

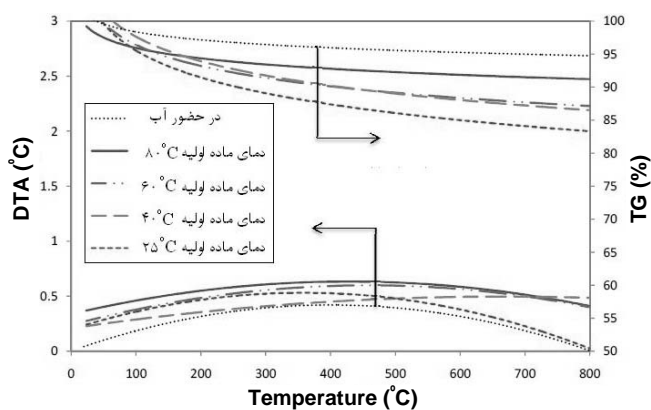
ناصاف‌تر^(۱۸) شده است. افزایش به هم آمیختگی و از بین رفتن مرزهای مشخص بین نانوذرات بر اثر افزایش دما و غلظت ماده‌ی اولیه را می‌توان این گونه توضیح داد که با افزایش دما و غلظت ماده‌ی اولیه، میزان تیتانیوم تتراکلرید و مونومرها در رآکتور افزایش می‌یابند. تولید بیش‌تر مونومر و وجود مقادیر بیش‌تر مونومر در ابتدای منطقه‌ی مؤثر واکنش منجر به واکنش سطحی و درهم جوشی این مونومر به سطح نانوذرات می‌شود [۱]. چسبیدن این ذرات ریز به سطح نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، که از طریق دو فرایند چگالش و انعقاد انجام می‌شود، علاوه بر تغییر در شکل نانوذرات باعث افزایش اندازه‌ی نانوذرات نیز می‌شود. شکل ۶ این فرایند را که در انتهای منطقه‌ی مؤثر واکنش اتفاق می‌افتد و هم‌چنین شکل ۷ که یکی دیگر از تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به دست آمده در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است، به وضوح این موضوع را نشان می‌دهند.



شکل ۶- تغییر شکل نانوذرات در دماها و غلظت‌های بالاتر تیتانیوم تتراکلرید.



شکل ۷- نمایش درهم جوشی، به هم آمیختگی و تولید نانوذرات بزرگ‌تر تیتانیوم دی‌اکسید در دماهای بالاتر ماده‌ی اولیه.



شکل ۹- نتایج تجزیه‌ی حرارتی پودر تیتانیم دی‌اکسید.

جایی که با افزایش دمای ماده‌ی اولیه، اندازه‌ی نانوذرات افزایش و مساحت سطح مخصوص آن‌ها کاهش می‌یابد، لذا میزان آب جذب شده‌ی سطحی توسط نانوذرات کاهش می‌یابد که این امر باعث می‌شود با افزایش دما در تجزیه‌ی TG-DTA، نانوذراتی که در دمای ماده‌ی اولیه‌ی ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تولید شده‌اند میزان کم‌تری آب جذب شده‌ی سطحی از دست بدهند و میزان از دست دادن وزن در آن‌ها کم‌تر شود. هم‌چنین در شکل ۹ مشاهده می‌شود که با افزودن ذرات آب به رآکتور، نانوذرات تولید شده بالاترین خلوص را نشان می‌دهند و میزان از دست دادن وزن در آن‌ها با افزایش دما در تجزیه‌ی TG-DTA، کمینه می‌شود که این خود از نتایج مثبت تأثیر افزودن آب بود.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، تأثیرات دمای ماده‌ی اولیه بر روی اندازه‌ی نانوذرات تولید شده به روش CVS، به‌هم آمیختگی، کلوخه‌ای شدن، تبلور و تبدیل فاز آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ماده‌ی اولیه در دماهای ۲۵، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد وارد کوره شد. تأثیر تزریق آب به رآکتور بر روی اندازه و ساختمان بلوری نانوذرات نیز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به دست آمده دارای اندازه‌ی اولیه‌ی ۱۳ تا ۶۸ نانومتر بودند. تجزیه‌های TEM, XRD, TG-DTA بر روی پودرهای نانو ساختار به دست آمده انجام شد. با افزایش دمای ماده‌ی اولیه اندازه‌ی نانوذرات، به‌هم آمیختگی و کلوخه‌ای شدن افزایش یافت. هم‌چنین با افزایش دمای ماده‌ی اولیه میزان تولید نانوذرات و متعاقب آن میزان تولید پودر نانو ساختار تیتانیم دی‌اکسید

ملاحظه می‌شود بر اثر واکنش ماده‌ی اولیه با آب، ذرات ناپایدار تیتانیم هیدروکسید تشکیل می‌شود. با نزدیک شدن این ذرات به منطقه‌ی مؤثر واکنش، این ذرات بر اثر تجزیه‌ی حرارتی به نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید تبدیل و پس از عبور از منطقه‌ی مؤثر واکنش در انتهای کوره جمع‌آوری می‌شوند. از آن جایی که نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به دست آمده از تجزیه‌ی حرارتی تیتانیم هیدروکسید برای یک مدت طولانی در منطقه‌ی گرم قرار دارند، زمان و حرارت لازم برای تشکیل ساختار آنتاز فراهم می‌آید و ساختار تشکیل شده تبلور بیش‌تری می‌یابد. از طرف دیگر با افزودن آب به سیستم، میزان تیتانیم تتراکلرید واکنش نداده کاهش یافته و تقریباً به صفر می‌رسد. همان‌طور که عنوان شد، کاهش میزان تیتانیم تتراکلرید واکنش نداده باعث می‌شود میزان تیتانیم اکسی‌کلرید، که باعث تشکیل ساختار آمورف می‌شود، کاهش یابد. لذا در نهایت نانوذرات بیش‌تری با ساختار بلوری بهینه تشکیل می‌شوند.

۳-۳ نتایج تجزیه‌ی حرارتی

بررسی خلوص نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید سنتز شده، وجود ناخالصی در آن‌ها، تبدیل فاز احتمالی، با استفاده از تکنیک تجزیه‌ی گرماگرانی- حرارتی تفاضلی^(۱۹) انجام شد. شکل ۹ نتایج به دست آمده از تجزیه‌ی حرارتی برای نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید تولید شده در دماهای مختلف ماده‌ی اولیه را نشان می‌دهد. همان‌طور که از منحنی تجزیه‌ی حرارتی تفاضلی (DTA) مشخص است، با افزایش دما هیچ‌گونه قله‌ای مشاهده نشد. عدم مشاهده‌ی قله به معنای عدم وجود تحول گرماگیر و یا گرمازا و در نتیجه خلوص نانوذرات می‌باشد، زیرا در صورتی که ناخالصی وجود می‌داشت، این ناخالصی‌ها در دماهای بالا واکنش داده و منجر به بروز قله می‌شدند. با بررسی منحنی گرماگرانی (TG) در شکل ۹، مشاهده می‌شود که با افزایش دما مقدار بسیار کمی کاهش وزن اتفاق افتاده است. لازم به ذکر است که این میزان بسیار کم کاهش وزن تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل از دست دادن آب جذب شده‌ی سطحی می‌باشد. در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز هیچ‌گونه قله‌ای مشاهده نشد که این امر بیان‌کننده‌ی آن است که هیچ‌گونه تبلور یا تغییر فاز در این محدوده‌ی دمایی صورت نگرفته است. از آن



پی نوشت‌ها:

- ۱- Crystalline
- ۲- Agglomeration
- ۳- Chemical Vapor Synthesis
- ۴- Crystallinity
- ۵- Coagulation
- ۶- Coalescence
- ۷- Kim
- ۸- Total Flow Rate
- ۹- Nakaso
- ۱۰- Hot-Wall Reactor
- ۱۱- Effective Reaction Zone
- ۱۲- Bubbler
- ۱۳- Needle Valve
- ۱۴- Primary Nanoparticles
- ۱۵- Sintering
- ۱۶- Surface Reactions
- ۱۷- Pratsinis
- ۱۸- Coarser
- ۱۹- Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis

افزایش یافت. تمامی پودرهای به دست آمده دارای فاز آناتاز بودند. دمای بهینه‌ی ماده اولیه برای دست‌یابی به بالاترین میزان تبلور ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تعیین گردید. با افزایش دمای ماده‌ی اولیه از ۶۰ تا ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، میزان تبلور نانوذرات کاهش یافت. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزودن بخار آب به سیستم اندازه‌ی نانوذرات تولیدی به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و پودر به دست آمده از بلورینگی بیش‌تری برخوردار می‌گردد. نتایج تجزیه‌ی TG-DTA نشان از خلوص بالای نانوذرات داشت.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از جناب آقای دکتر احمد نوزاد به جهت تأمین هزینه‌های این پروژه و حمایت‌های بی‌دریغشان، ابراز می‌دارند. هم‌چنین از آقایان دکتر عبدالجواد نوین‌روز و دکتر علی ریحانی صمیمانه تقدیر و تشکر می‌کنند. از استاد توسعه‌ی فن‌آوری نانو نیز تقدیر و تشکر می‌گردد.



References:

1. K. Nakaso, K. Okuyama, M. Shimada, S.E. Pratsinis, "Effect of reaction temperature on CVD-made TiO₂ primary particle diameter," *Chem. Eng. Sci.*, 58, 3327–3335 (2003).
2. C.S. Kim, K. Nakaso, B. Xia, K. Okuyama, M. Shimada, "A new observation on the phase transformation of TiO₂ nanoparticles produced by a CVD method," *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 104-112 (2005).
3. Y. Sun, A. Li, M. Qi, L. Zhang, X. Yao, "High surface area anatase titania nanoparticles prepared by MOCVD," *Materials Sci. & Eng. B*, 86, 185–188 (2001).
4. B. Xia, H. Huang, Y. Xie, "Heat treatment on TiO₂ nanoparticles prepared by vapor-phase hydrolysis," *Materials Sci. & Eng. B*, 57, 150–154 (1999).
5. Y. Hu, H.L. Tsai, C.L. Huang, "Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles," *Materials Sci. & Eng. A*, 344, 209-214 (2003).
6. V.A. Yasir, P.N. Mohandas, K.K.M. Yusuff, "Preparation of high surface area TiO₂ (anatase) by thermal hydrolysis of titanyl sulphate solution," *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 593–596 (2001).
7. A.D. Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, "Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions," *Colloid Surface A*, 317, 366-376 (2008).
8. C.S. Kim, K. Okuyama, K. Nakaso, M. Shimada, "Direct measurement of nucleation and growth modes in titania nanoparticles generation by a CVD method," *J. Chem. Eng. Japan*, 37, 1379–1389 (2004).
9. H. Zhao, X. Liu, S.D. Tse, "Effects of pressure and precursor loading in the flame synthesis of titania nanoparticles," *J. Aerosol Sci.*, 40, Issue 11, 919-937 (2009).
10. L. Mao, Q. Li, H. Dang, Z. Zhang, "Synthesis of nanocrystalline TiO₂ with high photoactivity and large specific surface area by sol-gel method," *Mater. Res. Bull.* 40, 2, 201-208 (2005).
11. H.D. Jang, J. Jeong, "The effect of temperature on particle size in gas-phase production of TiO₂," *Aerosol Sci. Technol.*, 23, 553–560 (1995).
12. I. Ahmad, S.S. Bhattacharya, "Effect of process parameters on the chemical vapour synthesis of nanocrystalline titania," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 155313-155320 (2008).
13. K.K. Akurati, S.S. Bhattacharya, M. Winterer, H. Hahn, "Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline Titania powders produced by chemical vapour synthesis," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 2248-2259 (2006).
14. S. Seifried, M. Winterer, H. Hahn, "Nanocrystalline titania films and particles by chemical vapor synthesis," *Chem. Vapor Depos.*, 6, 239-244 (2000).
15. S. Klein, M. Winterer, H. Hahn, "Reduced-pressure chemical vapor synthesis of nanocrystalline silicon carbide powders," *Chem. Vapor Depos.*, 4, 143-149 (1998).
16. M.L. Hitchman, J. Zhao, "The LPCVD of rutile at low temperature," *J. Phys. IV*, 9, 357-364 (1999).
17. A. Kobata, K. Kusakabe, S. Marooka, "Growth and transformation of TiO₂ crystallites in aerosol reactor," *AIChE. J.* 37, 347-359 (1991).
18. K. Nakaso, T. Fujimoto, T. Seto, M. Shimada, K. Okuyama, M.M. Lunden, "Size distribution change of titania nano-particle agglomerates generated by gas phase reaction, agglomeration, and sintering," *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 929-947 (2001).
19. J.H. Yu, J.S. Lee, K.H. Ahn, "In situ characterization of TiO₂ nanoparticle in chemical vapor condensation reactor," *Scr. Mater.*, 44, 2213-2217 (2001).
20. S.E. Pratsinis, H. Bai, P. Biswas, M. Frenklach, S.V.R. Mastrangelo, "Kinetics of titanium[IV] chloride oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 2158–2162 (1990).
21. B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction, second edition," Addison-Wesley Publishing Company Press, Massachusetts, United States (1978).

