

تولید نانو ذرات تیتانیای (TiO_2) دوپ شده بوسیله زیر کونیم به روش سنتز شیمیایی بخار

در فشار اتمسفر جهت استفاده به عنوان نانوسیال در صنعت هسته‌ای

فاطمه، پارسایان؛ کمال، صابریان*؛ شهرام، رنجبر*

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

چکیده

در این پژوهش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم دوپ شده با زیرکونیم به روش سنتز بخار شیمیایی در فشار اتمسفر (APCVS) تهیه شد. نتایج حاصل از آنالیز UV-Vis DRS نشان دادند که میزان جذب پرتو فرابنفش در نانوذرات تیتانیای دوپ شده با زیرکونیم در دمای $550^\circ C$ ، بیشتر از جذب پرتو فرابنفش توسط نانوذرات تیتانیای خالص و میزان جذب نور مرئی نسبت به تیتانیای خالص کمتر می‌باشد. در حالی که برای نمونه تهیه شده در $650^\circ C$ ، جذب در ناحیه ماورای بنفش کمتر و در ناحیه مرئی بیشتر از تیتانیای خالص است. از نانوسیال حاصل می‌توان هم به عنوان یک انتقال دهنده حرارتی خوب و هم به عنوان دافع نوترون در صنعت هسته‌ای استفاده کرد.

کلید واژه: $ZrTiO_4$ ، زیرکونیم، دی‌اکسید تیتانیم، سنتز بخار شیمیایی در فشار اتمسفری، جذب پرتو فرابنفش

مقدمه

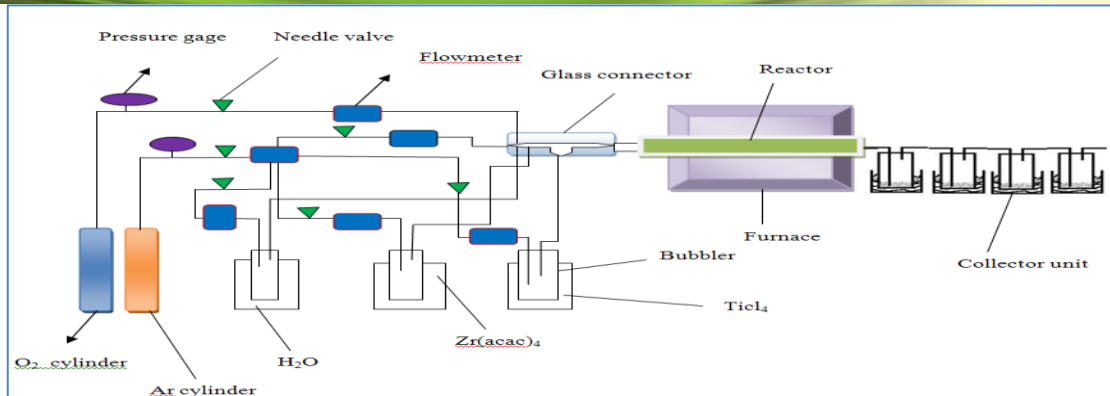
نانو بلورهای دی‌اکسید تیتانیم به شکل‌های پودر، فیلم و توده خصوصیات متفاوت و جالبی دارند که منجر به کاربردهای متنوع می‌شود [۱]. دی‌اکسید تیتانیم دارای چهار فاز بلوری: آاناتاز، روتیل، بروکیت و تیتانیای سیاه (که جدیداً به خانواده تیتانیا اضافه شده است) می‌باشد. آاناتاز و روتیل هر دو از نظر ساختاری تتراگونال هستند در حالی که بروکیت ارتورومبیک و تیتانیای سیاه مونوکلینیک است [۲]. مطالعات نشان داده‌اند که آاناتاز خصوصیت فوتوکاتالیستی بیشتری نسبت به روتیل به دلیل تعداد بیشتر گروه‌های هیدروکسیلات (که در واکنش‌های فوتوکاتالیستی نقش کلیدی دارد) دارد، چون هیدوکسیلات در ساختار آاناتاز به راحتی تشکیل می‌شود [۳]. به علاوه استفاده وسیع از آن به عنوان پیگمنت سفید، امیدهای زیادی را در عرصه‌های فوتوکاتالیستی، سلول‌های خورشیدی، کاربردهای الکتروشیمیایی، خالص‌سازی روغن و هوا، تثبیت نیتروژن، تجزیه آب برای تولید گاز هیدروژن، سم‌زدایی و استحاله ترکیبات آلی مضر در محیط‌های آبی و گازی، حذف آلاینده‌ها در آب، کشتن ویروس‌ها، سلول‌های سرطانی، باکتری‌ها و میکروارگانیسم‌ها و کاربردهای مهم دیگری در صنایع مختلف از قبیل: فیلم‌های ضد انعکاسی، سلول‌های خورشیدی رنگی، سنسورهای گازی، ویژگی‌ها

و مواد نوری که مربوط به وضوح بالا و ضریب شکست بالای درونی می‌شود [۱،۴،۵]. این پتانسیل بالای کاربردها تا حد زیادی به دلیل سد نوار پهن آاناتاز (۳،۲ev) محدود می‌شود. زیرا فقط برای نورهای زیر ۳۸۷ نانومتر قابل کاربرد است. به هر حال مانع اصلی بر سر راه گسترده‌گی کاربردهای آاناتاز به خصوص در زمینه فعالیت نوری همین پهنای سد نوار است که در حقیقت منجر به جذب نور ماورای بنفش می‌شود و با جذب نور خورشید سازگار نیست. برای افزایش قابلیت جذب نور مرئی تیتانیا چندین راه حل پیشنهاد شده است که شامل ناخالص کردن آن با فلزات واسطه و حساسیت رنگی است [۵]. این مطالعات نشان می‌دهد که یون‌های فلزات واسطه در تیتانیا باعث گسترده شدن جذب نور از ماورای بنفش تا مرئی می‌شوند که این امر به دلیل زیاد شدن سطوح انرژی اضافی در سد نوار تیتانیا است که منجر به بهبود پاسخ نوری تیتانیا می‌شود. به علاوه اصلاح شیمیایی تیتانیا نیز باعث جذب نور مرئی می‌شود. افزایش قابل ملاحظه‌ای در جذب در نانو بلورهای ریز می‌تواند بدست آید زیرا نسبت سطح به حجم زیاد می‌شود و کسر اتم‌های روی سطح به حد کافی بزرگ می‌گردد. چالش بر سر توسعه روشی است که نانوذراتی با اندازه دلخواه و توزیع اندازه نسبتاً باریک ایجاد کند [۴].

سنتز شیمیایی بخار در فشار اتمسفر فرآیندی است که در آن نانوذرات در فاز گازی و در فشار اتمسفر تولید می‌شوند و بنابراین به تجهیزات گران قیمت خلا نیازی نیست. این روش یک مسیر جدید، اقتصادی و ارزان قیمت برای سنتز نانو ذراتی با خلوص بالا و یک‌دست با ساختار خوب می‌باشد [۲]. در سال ۲۰۰۴، وانگ موفق شد تیتانیای ناخالص شده توسط زیرکونیم را به روش سل-ژل تهیه کند نانو بلورهای تولید شده اندازه ریزتر، مساحت ویژه بالاتر و فعالیت بیشتری در ناحیه نور مرئی نسبت به تیتانیای خالص و *Degussa P ۲۵* داشتند [۶]. هم چنین چاوهری در سال ۲۰۰۸ $PbZr_xTi_{1-x}O_۳$ را به روش سل-ژل سنتز کرد [۷]. در این پژوهش نانو ذرات تیتانیم ناخالص شده با زیرکونیم به روش *APCVS* سنتز می‌شود از نمک $Zr(acac)_۳$ به عنوان پیش‌ماده برای تولید یون Zr^{4+} استفاده می‌شود. نظر به نقش مهم دما در این فرآیند، تاثیر تغییر دما بر بلورینگی، اندازه و فاز نانوذرات حاصل که به نوبه خود بر میزان فعالیت فوتوکاتالیستی تاثیر گذار می‌باشد، نیز بررسی می‌شود.

روش کار

شمای دستگاه مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شمای دستگاه استفاده شده در کار حاضر

مواد لازم: گاز اکسیژن خالص (۹۹/۹۹۹٪) به عنوان گاز اکسیدکننده، تتراکلریدتیتانیم با چگالی 1.726 kg/m^3 محصول شرکت Merck (۹۹/۹۹٪)، استیل استونات زیرکونیم و آب مقطر به عنوان مواد واکنشگر و گاز آرگون خالص (۹۹/۹۹۹٪) به عنوان گاز حامل و تنظیم کننده شار کل استفاده می شوند. جزییات روش کار در مرجع شماره ۲ ذکر شده است.

برای تهیه نانوذرات تیتانیای آلیایده، مقادیر مختلف اکسیژن، تتراکلریدتیتانیم، گاز آرگون و آب به ترتیب به مقدار ۳۰۰، ۵۰۰، ۵۰۰ و ۹۰۰ برحسب scm^1 وارد راکتور شدند. استیل استونات زیرکونیم حل شده در اتانول خالص به مقدار ۵ درصد وزنی با شار 200 scm^1 وارد راکتور شد. برای بررسی اثر دما، دمای کوره از 390°C تا 650°C تغییر داده شد. فاز بلوری و میانگین اندازه ذرات با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. هم چنین تعیین میزان جذب پرتو فرابنفش توسط نمونه های سنتز شده، توسط دستگاه UV-Vis DRS انجام شد.

نتایج

جدول ۱ و شکل ۲ به ترتیب اندازه ذرات تخمین زده شده با آنالیز پراش پرتو ایکس و الگوهای پراش پرتو ایکس در دماهای مختلف را نشان می دهند. شکل ۳ جذب نور توسط نانوتیتانیای خالص را با نانوتیتانیای سنتز شده در این کار تحقیقاتی در دو دمای ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد.

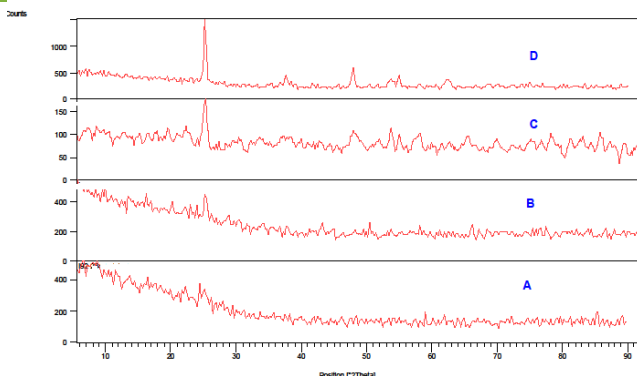
¹-Standard cubic centimeter per minute



جدول ۱- تخمین اندازه ذرات با

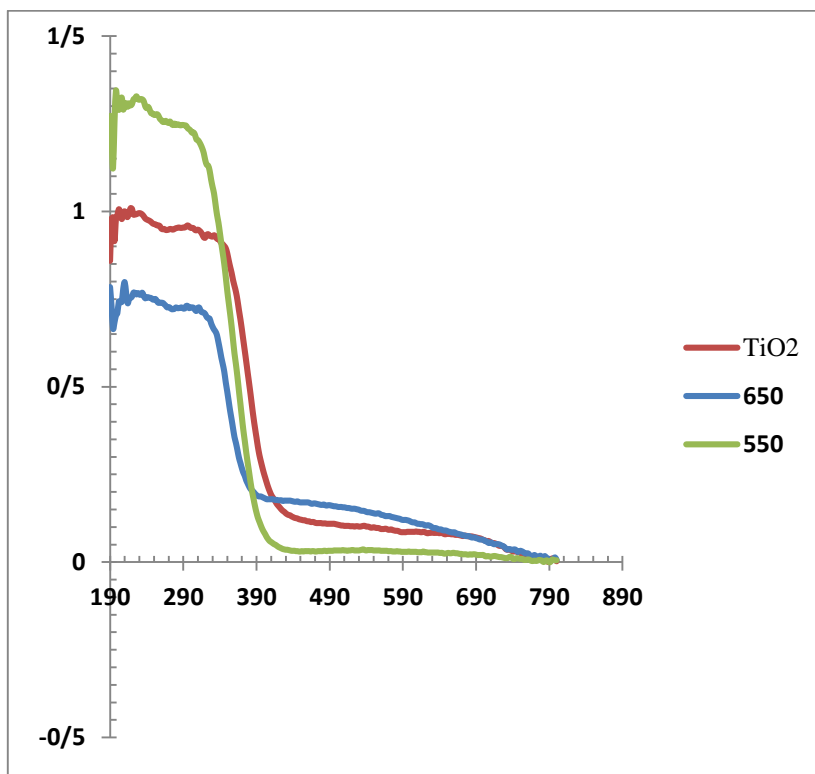
آنالیز XRD

دما °C	اندازه ذره (nm)
۳۹۰	آمورف
۴۳۰	آمورف
۵۵۰	۱۷,۵
۶۰۰	۲۳
۶۵۰	۳۴,۵



شکل ۲- نمودار XRD برای دی اکسید تیتانیوم آلاینده با زیرکونیم در

دمای: ۶۵۰ °C (D) ۶۰۰ °C (C) ۵۵۰ °C (B) ۴۳۰ °C (A)



شکل ۳- مقایسه جذب نور توسط آنالیز UV-Vis DRS برای نمونه های دی اکسید تیتانیوم آلاینده با زیرکونیم سنتز

شده در دماهای ۵۵۰ °C و ۶۵۰ °C با تیتانیای خالص



بحث و نتیجه‌گیری

همانگونه که نتایج XRD در شکل ۲ و جدول ۱ نشان می‌دهند اندازه ذرات در $550^\circ C$ ، 17.5 nm نانومتر مینیمم بوده و اندازه پس از این نقطه شروع به زیاد شدن می‌کند زمانی که دما تا $650^\circ C$ افزایش پیدا می‌کند اندازه ذرات تا 34.5 nm افزایش می‌یابد. بنابراین، اینگونه نتیجه‌گیری می‌شود که افزایش دما تا کمتر از $600^\circ C$ می‌تواند از رشد سریع نانو ذرات جلوگیری کند [۸]. به عبارت دیگر، وقتی دما تا حد معینی بالا می‌رود (در این تحقیق تا $650^\circ C$) اندازه ذره تمایل به افزایش پیدا می‌کند. فرکانس برخورد بالاتر در دماهای بالا بین مونومرها باعث بوجود آمدن خوشه‌هایی که مستعد ادغام و یکپارچگی هستند، می‌شود یعنی دمای بالا موجب ارتقای فرآیند رشد ذرات می‌شود. به طور معمول اندازه ذره محصول توسط دو عامل سرعت رشد و هسته‌زایی کنترل می‌شود. اهمیت نسبی هر کدام از این دو عامل متضاد در دمای مورد نظر تعیین کننده اندازه ذره می‌شود. همچنین در دماهای به حد کافی بالا، ادغام و یکپارچگی ذرات منجر به افزایش اندازه و افزایش قطر ذره به واکنش شیمیایی سریعتر مربوط می‌شود که منجر به فوق اشباعی بالاتر و هسته‌زایی سریعتر می‌شود [۲]. از آنجایی که ویژگی‌های فوتوکاتالیستی نانوذرات به اندازه و بلورینگی بستگی دارد نانوذراتی با اندازه‌ها و بلورینگی‌های مختلف رفتار فوتوکاتالیستی متفاوتی دارند [۹]. همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود نمونه تهیه شده در دمای $550^\circ C$ با اندازه 17.5 nm نانومتر و بلورینگی کمتر جذب نور ماورای بنفش بیشتر و جذب نور مرئی کمتری نسبت به تیتانیای خالص دارد. درحالی‌که نمونه تهیه شده در $650^\circ C$ با اندازه 34.5 nm نانومتر جذب در ناحیه ماورای بنفش کمتر و در ناحیه مرئی بیشتر از تیتانیای خالص است.



مراجع

۱. Kranthi K Akurati, Kranthi K Akurati ,S S Bhattacharya , M Winterer and H Hahn. Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titania powders produced by chemical vapor synthesis. J. Phys. ۳۹, ۲۲۴۸-۲۲۵۴ (۲۰۰۶).
۲. M. Rahiminezhad- Soltani, K. Saberyan, F. Shahri, A. Simchi. Formation mechanism of TiO_۲ nanoparticles in H_۲O-assisted atmospheric pressure CVS process formation. Powder Technology. ۲۰۹, ۱۵-۲۴ (۲۰۱۱).
۳. E. Setiawati, K. Kawano. Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO_۲ Journal of Alloy and Compounds. ۴۵۱, ۲۹۳-۲۹۶ (۲۰۰۸).
۴. W. Li, S. Ismat Shah, C. -P. Huang, O. Jung, C. Ni, Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO_۲ nanoparticles. Material Science and Engineering. B۹۶, ۲۴۷-۲۵۳ (۲۰۰۲).
۵. Fereshteh Mirhoseini, Ali Bateni, Sadegh Firoozi. Gas phase synthesis of Ni-Fe nanoparticles by magnesium reduction of metal chlorides. Powder Technology. ۲۲۸ ۱۵۸-۱۶۲ (۲۰۱۲).
۶. Yan Min Wang, Su Wen Liu, Meng Kai Lü, Shu Fen Wang, Feng Gu, Xue Zhou Gai, Xiao Peng Cui, Jie Pan. Preparation and photocatalytic properties of Zr⁴⁺-doped TiO_۲ nanocrystals. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical ۲۱۵, ۱۳۷-۱۴۲ (۲۰۰۴).
۷. Anirban Chowdhury, Peter R. Thompson, Steven J. Milnea, TGA-FTIR study of a lead zirconate titanate gel made from a triol-based sol-gel system, Thermochemica Acta. ۴۷۵, ۵۹-۶۴ (۲۰۰۸).
۸. Zhi Wang, Zhangfu Yuan, E. Zhou. Influence of temperature schedules on particle size and crystallinity of titania synthesized by vapor-phase oxidation route. Powder Technology. ۱۷۰, ۱۳۵-۱۴۲ (۲۰۰۶).
۹. Ali Nakhaei Pour, Mohammad Reza Housaindokht, Ensieh Ganji Babakhani, Mohammad Irani, Seyed Mehdi Kamali Shahri. Size dependence on reduction kinetic of iron based Fischer-Tropsch catalyst, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. ۱۷, ۵۹۶-۶۰۲ (۲۰۱۱).