

بررسی پارامترهای موثر بر تولید نانوپودر دی‌اکسید تیتانیم دوپ شده با بور به روش

CVS جهت استفاده به عنوان نانوسیال در راکتور هسته‌ای

سیف مظهري، نظام^۱؛ عراقی، هوشنگ^۱؛ صابریان، کمال^۲*

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی هسته‌ای و فیزیک، گروه فیزیک

۲- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت، گروه پژوهشی اکتشاف و استخراج

چکیده

در این مقاله تولید نانوپودر دی‌اکسید تیتانیم دوپ شده با بور به روش سنتز بخار شیمیایی (CVS) در دماهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. نانوذره تولید شده می‌تواند با استفاده از حلال آب جهت تولید نانوسیال مورد استفاده قرار گیرد. از آن جایی که نانوذرات دوپ شده حاوی بور می‌باشند؛ لذا از نانوسیال حاصل می‌توان به عنوان خنک کننده جهت افزایش بازده نیروگاه‌های هسته‌ای و هم‌چنین به عنوان جاذب نوترون استفاده کرد. اثر دما بر روی مقدار بور دوپ شده، اندازه، بلورینگی و تبدیل فاز توسط نانوذرات با استفاده از تکنیک‌های ICP و XRD بررسی شد. واژه‌های کلیدی: دی‌اکسید تیتانیم، سنتز بخار شیمیایی، بور، نانوسیال، نیروگاه هسته‌ای

مقدمه

نانوفناوری و نانو مواد از حوزه‌های اساسی و دارای رشد فزاینده در سالیان اخیر بوده که به عنوان حوزه پژوهشی بسیار گسترده و چند جانبه با کاربردهای نوظهور شناخته شده است. مواد نانو ساختار جامدات پلی کریستالی تک فاز یا چند فاز هستند که میانگین اندازه دانه در آن‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. چنین موادی از خود خواصی را بروز می‌دهند که اغلب به طور قابل توجهی از مواد درشت‌دانه متداول برتر بوده که این برتری ناشی از ریزساختار منحصر به فرد آن‌ها است. از آن جایی که اندازه دانه‌ها بسیار کوچک است، کسر حجمی زیادی از اتم‌ها در مرزهای دانه قرار می‌گیرند که سبب تفاوت در آرایش اتمی نسبت به شبکه بلوری (ناحیه داخل دانه) می‌گردد [۱].

دی‌اکسید تیتانیم ماده‌ای ارزان، غیر سمی و از لحاظ شیمیایی خنثی بوده که به سبب وجود کاربردهای روز افزون در چند دهه اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته است [۲]. این ترکیب در سه شکل بلوری روتیل^۱،

^۱ rutile

بروکیت^۱ و آناز^۲ وجود دارد که از بین آن‌ها فاز روتیل پایدارتر است [۳]. با این حال اندازه‌های کوچک (> ۱۴ nm) و مساحت سطح ویژه بالا سبب افزایش پایداری فاز آناز TiO_2 می‌گردد [۴]. هم‌چنین رابطه مستقیمی بین اندازه ذرات و پایداری آن‌ها در حالت محلول وجود دارد؛ به طوری که هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد نانوسیال تهیه شده پایدارتر خواهد بود.

دوپ کردن^۳ فرایندی است که طی آن می‌توان عنصری را با نسبت کم، درون یا روی ساختار شبکه یک ترکیب جانمایی کرد. به طور کلی هدف این فرایند بهبود خواص ترکیب مورد نظر می‌باشد. در این راستا یکی از عناصر مورد توجه بور است که می‌توان با دوپ کردن آن و تهیه محلول TiO_2 دوپ شده با بور، یک نانوسیال پایدار به دست آورد. یک نانوسیال دارای ویژگی انتقال حرارت بالا بوده و نانوسیال تهیه شده در این پروژه به سبب وجود بور که جاذب نوترون مناسبی است، می‌تواند در راکتور هسته‌ای، هم به عنوان خنک کننده و هم به عنوان جاذب نوترون به کار گرفته شود.

روش‌های متعددی برای سنتز TiO_2 دوپ شده وجود دارد؛ از جمله سل-ژل [۵]، هیدرولیز [۶]، لایه‌نشانی بخار شیمیایی [۷]، سنتز بخار شیمیایی [۸] و ... به دلیل امکان کنترل دقیق اندازه و ساختار بلوری نانوذرات و هم‌چنین خلوص بالای محصول، استفاده از روش سنتز بخار شیمیایی در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳].

در این مقاله اثر دما بر روی اندازه، بلورینگی و تبدیل فاز و مقدار بور دوپ شده در دی‌اکسید تیتانیم بررسی می‌شود. نانوذرات تهیه شده به روش سنتز بخار شیمیایی از پیش ماده $TiCl_4$ به دست آمدند.

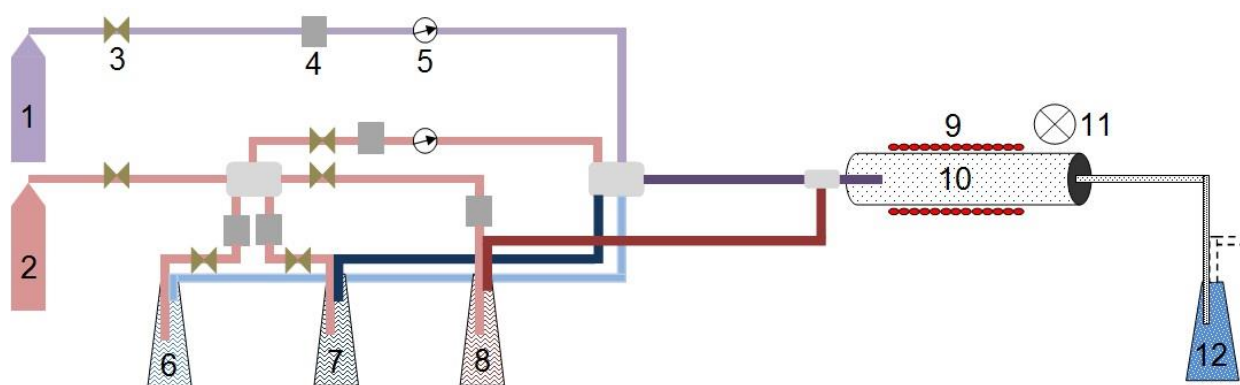
روش پژوهش

پیکربندی سیستم استفاده شده در این فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است. گاز حامل آرگون خالص (خلوص < ۹۹,۹۹۹٪) به چهار بخش تقسیم شده و درون گازشوره‌های حاوی $TiCl_4$ (خلوص < ۹۹,۹۹۹٪، Merck) به عنوان پیش ماده TiO_2 ، تری‌متیل بورات ($C_2H_9BO_3$) به عنوان پیش ماده بور و آب خالص دمیده می‌شود. بخشی از آن نیز برای حفظ شار کلی جریان گاز به طور خالص وارد راکتور می‌گردد. هم‌چنین برای اطمینان از واکنش کامل $TiCl_4$ ، اکسیژن خالص (خلوص < ۹۹,۹۹۹٪) با این ترکیب

^۱ brookite
^۲ anatase
^۳ doping

مخلوط می‌شود. مخلوط حاصل وارد یک راکتور دیواره داغ از جنس کوارتز به قطر ۸ cm و طول ۸۰ cm می‌گردد. این لوله توسط یک کوره مقاومتی داغ می‌شود. ناحیه داغ موثر ۲۰ cm و در وسط لوله کوارتز است. محصول تولید شده در انتهای لوله به طور هم‌زمان به دو روش جمع‌آوری می‌شود؛ به شکل پودر از طریق خنک کردن انتهای لوله به کمک یک فن که ذرات روی دیواره لوله می‌نشینند و به شکل محلول در آب خالص از طریق وارد شدن ذراتی که در مرحله قبل گیراندازی نشده‌اند به همراه گازهای خروجی به درون یک گازشور. شار و فشار کل در تمام فرایندها به ترتیب ۲،۱ L/min و ۱ bar است. حجم پیش‌ماده‌ها و گاز وارد شده توسط شیر سوزنی و فلومتر و هم‌چنین فشار گاز توسط فشارسنج کنترل می‌شود.

تتراکلرید تیتانیم، آب خالص و تری‌متیل بورات به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. اکسیژن، $TiCl_4$ و آب به ترتیب به مقدار ۵۰۰، ۵۰۰ و ۹۰۰ برحسب scm^1 وارد راکتور شدند. نرخ شارش کل به کمک مقادیر مختلف نرخ شارش آرگون خالص ثابت نگه داشته شد. از آنجایی که واکنش آب و $TiCl_4$ می‌تواند سبب ایجاد گرفتگی در مسیر گردد، این دو به طور جداگانه وارد راکتور شدند. به منظور بررسی اثر دما بر مقدار دوپ، اندازه و بلورینگی محصول آزمایش در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و $900^\circ C$ انجام شد. در این آزمایش‌ها مقدار تری‌متیل بورات ۸۰ scm تعیین گردید.



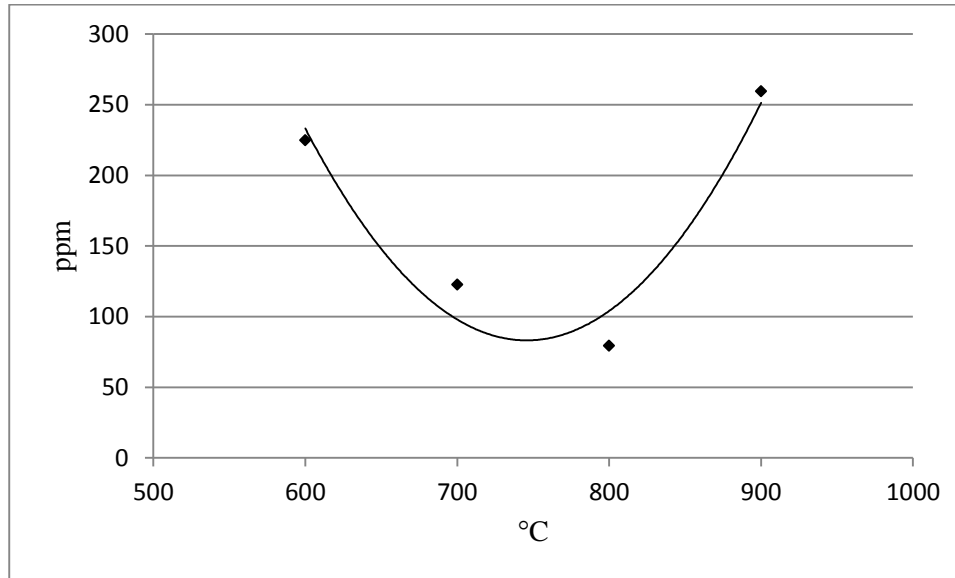
شکل ۱: نمای پیکربندی CVS. (۱) اکسیژن (۲) آرگون (۳) شیر سوزنی (۴) فلومتر (۵) فشارسنج (۶) آب مقطر (۷) تری‌متیل بورات (۸) تراکلرید تیتانیم (۹) کوره (۱۰) لوله کوارتز (۱۱) فن خنک کننده (۱۲) جمع‌آوری ذرات در آب مقطر

بحث و نتیجه‌گیری

برای تعیین مقدار بور در محصول نهایی به دست آمده از آنالیز ICP استفاده شد. به طوری که در شکل ۲ نشان داده شده است مقدار بور در دی‌اکسید تیتانیم دوپ شده، تا دمای $800^\circ C$ کاهش و سپس در

¹ Standard cubic centimeter per minute

دمای 900°C افزایش یافت. بنابراین از آنجا که مقدار بور بیشتر در ساختار TiO_2 متناظر با جذب نوترون بیشتری است، صرف نظر از دیدگاه اقتصادی، از این لحاظ نیز افزایش دما نتیجه مثبتی در بر نخواهد داشت.



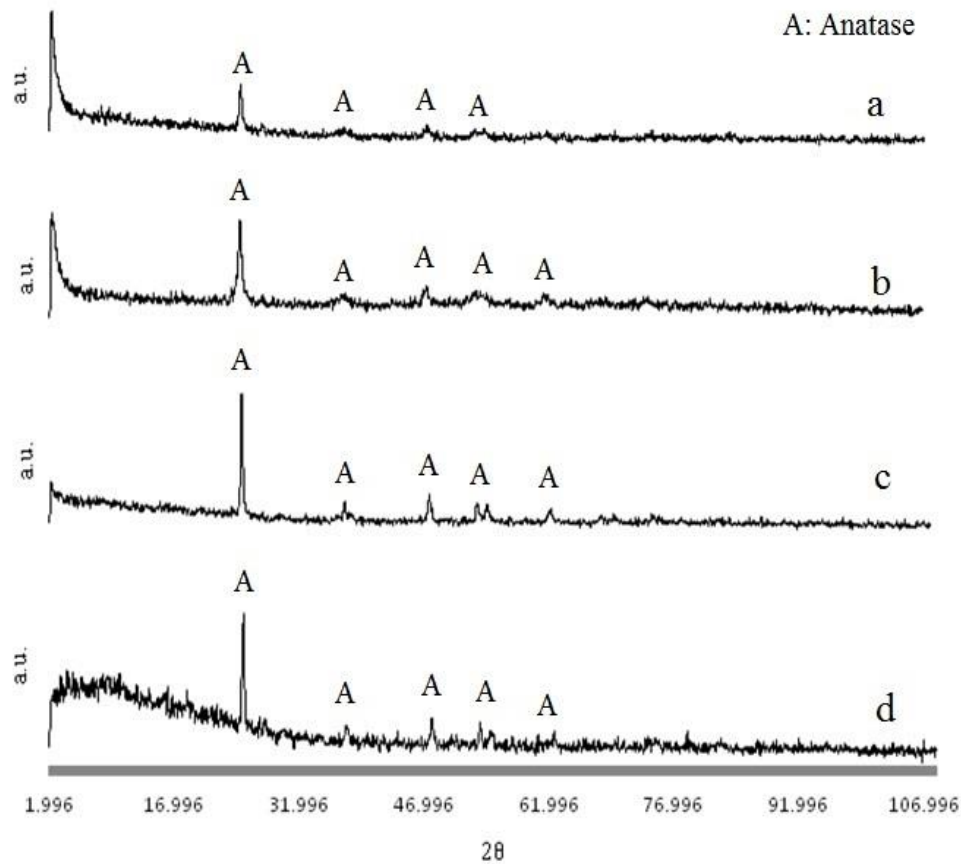
شکل ۲: نمودار تغییرات مقدار بور دوپ شده با دما. محور افقی دمای واکنش و محور عمودی مقدار بور را در محصول نهایی نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است قله‌های فاز آناتاز برای تمامی نمونه‌ها به وضوح قابل تشخیص بوده و در هیچ یک از آنها فاز روتیل مشاهده نمی‌شود. با افزایش دما قله‌ها تیزتر شده که نشان‌دهنده بلورینگی بیشتر پودر تولید شده است، اما در دمای 900°C بخش قابل توجهی از ماده به شکل آمورف تبدیل شد و شدت قله‌ها نیز نسبت به دمای 800°C تغییر چندانی نشان نداد. هم‌چنین با استفاده از فرمول شرر^۱ میانگین اندازه ذرات محاسبه شد

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad ۱$$

که در آن λ طول موج پرتو تابیده شده، β پهنای نیم ارتفاع بزرگ‌ترین قله ایجاد شده و θ زاویه‌ای است که بزرگ‌ترین قله در آن قرار دارد [۲].

^۱ Scherrer



شکل ۳: الگوی پراش پرتو X برای نانوذرات تیتانیا در دماهای واکنش گوناگون: (a) ۶۰۰، (b) ۷۰۰، (c) ۸۰۰ و (d) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد

همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش دما اندازه پودرها افزایش یافته است که این موضوع چندان مطلوب نمی‌باشد؛ زیرا همان‌گونه که پیشتر اشاره شد، پایداری نانوسیال رابطه مستقیمی با اندازه ذرات دارد. بنابراین اندازه ذره بزرگتر منجر به رسوب سریع‌تر نانوذرات و پایداری کمتر نانوسیال خواهد شد.

جدول ۱: اندازه بلوری دی‌اکسید تیتانیم دوپ شده با بور در دماهای مختلف

اندازه بلوری (nm)	دما (°C)	نمونه
۲۵	۶۰۰	۱
۵۰	۷۰۰	۲
۵۰	۸۰۰	۳
۹۲	۹۰۰	۴

مراجع

[۱] بی پرابهو، سی سورینارایانا. دکتر محمد ابراهیم ابراهیمی. سنتز مواد نانوساختار توسط روش چگالش گاز بی‌اثر. دانش پویان جوان. تهران. ۱۳۸۹

[۲] Norman S. Allen, Michele Edge, Joanne Verran, J. Stratton, Julie Maltby, Claire Bygott. Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. *Polymer Degradation and Stability* ۹۳. ۱۶۳۲-۱۶۴۶. ۲۰۰۸

[۳] مصطفی رحیمی نژاد سلطانی، کمال صابریان، فرزاد شهری، عبدالرضا سیم‌چی. بررسی رشد و انعقاد نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در فرایند تولید از طریق سنتز شیمیایی از فاز بخار. *مجله علوم و فنون هسته‌ای*. شماره ۵۳. صفحات ۲۰-۲۹. ۱۳۸۹

[۴] Imteyaz Ahmad, Md and S S Bhattacharya. Effect of process parameters on the chemical vapor synthesis of nanocrystalline titania. *Journal of physics D: Applied physics* ۴۱. ۱۵۵۳۱۳. ۲۰۰۸

[۵] Yan-Hua Peng, Gui-Fang Huang, Wei-Qing Huang. Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO_2 nanocrystal films. *Advanced Powder Technology*. ۱۰, ۱۰۱۶. ۲۰۱۰

[۶] Liang Zhou, Jian Deng, Yubao Zhao, Wanbing Liuc, Lin An, Fei Chen. Preparation and characterization of N-I co-doped nanocrystal anatase TiO_2 with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Materials Chemistry and Physics* ۱۱۷. ۵۲۲-۵۲۷. ۲۰۰۹

[۷] Malgorzata Wojtoniszak, Diana Dolat, Antoni Morawski and Ewa Mijowska. Carbon-modified TiO_2 for photocatalysis. *Nanoscale Research Letters*. ۷:۲۳۵. ۲۰۱۲

[۸] N. Khakpash, A. Simchi, T. Jafari. Adsorption and solar light activity of transition-metal doped TiO_2 nanoparticles as semiconductor photocatalyst. *J Mater Sci: Mater Electron*. ۲۳:۶۵۹-۶۶۷. ۲۰۱۲

[۹] M. Rahiminezhad-Soltani, K. Saberyan, F. Shahri, A. Simchi. Formation mechanism of TiO_2 nanoparticles in H_2O -assisted atmospheric pressure CVS process. *Powder Technology* ۲۰۹. ۱۵-۲۴. ۲۰۱۱