

ارائه مدل سینتیکی کریستالیزاسیون نانوذرات آاناتاز از تیتانیای آمورف

رحمت الله بازی^۱ (کارشناس ارشد)، محمد رضا قاسمی^۲ (استادیار)، علی حکمت ناظمی^۳ (استادیار)

چکیده

در این مقاله، تبدیلات فازی تیتانیای آمورف به فاز کریستالی آاناتاز در شرایط حرارت دهی مختلف توسط مدل های سینتیکی مختلف بررسی شده است. میزان قابلیت پیش بینی مدل های سینتیکی ارائه شده، که شامل ترکیبی از مدل هسته زایی و رشد می باشند، با داده های تجربی کریستالیزاسیون نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آمورف در شرایط عملیاتی حرارت دهی خشک و نیز در محلول بررسی شده اند. نتایج نشان می دهند که مدل های ارائه شده در این مقاله بنا به شرایط فرآیند، به طور منطقی قادر به تفسیر رفتارهای تبدیل سینتیکی میان پلی مورف های مختلف دی اکسید تیتانیوم می باشند. نتایج نیز نشان می دهند که مکانیزم هسته زایی فاز آاناتاز در تبدیل فازی در محلول، از نوع هسته زایی سطح (Surface Nucleation)، می باشد و در شرایط حرارت دهی خشک در محدوده دمایی پایین (300 - 400 °C)، چنانچه فازهای در حال تبدیل تفاوت های ساختاری قابل توجهی نداشته باشند، مکانیزم های هسته زایی سطحی و هسته زایی فصل مشترک (Combined Interface and Surface Nucleation)، می توانند نقش مهمی در سینتیک تبدیل فازی داشته باشند. از مهمترین مزیت این مدل ها در مقایسه با مدل های مشابه، می توان به عدم نیاز به داده های تجربی اندازه ذرات در طی آزمایشات سینتیکی برای تفسیر تبدیلات فازی در مقیاس نانو اشاره کرد.

واژه های کلیدی: TiO_2 آمورف- کریستالیزاسیون- آاناتاز- مدل سینتیکی.

1- مقدمه

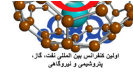
تیتانیا (TiO_2) حداقل در هفت فرم پلی فرمیک مختلف وجود دارد [1]. آاناتاز (*Anatase*)، روتایل (*Rutile*) و بروکیت (*Brookite*) مهمترین فازهای کریستالی آن می باشند. نانوذرات تیتانیا به خاطر خصوصیات منحصر به فردش، به طور وسیع در صنایع فتوکاتالیست، رنگدانه، الکترونیک، سرامیک و مواد آرایشی استفاده می شود. خواص نانوذرات تیتانیا تابعی از ساختار بلوری، اندازه ذره و مورفولوژی آن می باشد. مثلاً، فعالیت فتوکاتالیستی نانوبلورهای آاناتاز با سطوح منظم (مکعب شکل) نسبت به سطوح غیر منظم، بیشتر است و آن دارای فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به روتایل می باشد [2] و در روتایل با کاهش اندازه افزایش می یابد [2،3]؛ همچنین بیان شده که فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیای آمورف ناچیز است [4،5].

محققان مختلفی از تیتانیای آمورف برای تهیه نانوفازهای خالص تیتانیا، استفاده کرده اند [2،4،6-13]. دیده شده در فرآیندهای هیدروترمال اسیدی تر تیتانیای آمورف به روتایل تبدیل می شود و در فرآیندهای هیدروترمال کم اسیدی تر و قلیایی

1- دانشکده ی فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران، rarezabash@gmail.com

2- دانشکده ی فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران، ghasemimr@ripi.ir

3- دانشکده ی فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران، alihekmat1965@yahoo.com



فاز آنتاز، فاز پایدار می باشد [2، 6-8، 14]، این نتایج با آنالیزهای ترمودینامیکی [15]، سازگار می باشند. در فرآیندهای حرارت دهی خشک، تیتانیای آمورف ابتدا به آنتاز و در ادامه آنتاز به روتایل تبدیل می شود [13، 16-18].

شانون (Shannon) و پاسک (Pask) [19] و چناری (Genari) و پاسکیوویچ (Pasquevich) [20]، بیان داشته اند، تبدیلات فاز جامد شامل فرآیندهای هسته زایی و رشد هسته می باشند و از قانون های نرخ معمول برای تفسیر سینتیک تبدیل آنتاز (با اندازه های میکرومتر) به روتایل استفاده کرده اند. بررسی ها نشان داده که قانون های نرخ معمول (نظیر مدل درجه اول؛ مدل درجه دوم؛ مدل انقباض فصل مشترک کروی؛ مدل هسته زایی و رشد سریع؛ مدل هسته زایی و رشد هسته ی در حال همپوشانی؛ مدل هسته ی یک بُعدی، خطی، شاخه ای و نرخ رشد ثابت^۴ و مدل JMAK^۵)، قادر به تفسیر نتایج تبدیل نانوآنتاز به نانوروتایل نمی باشد [22، 21]. زهنگ (Zhang) و بنفیلد (Banfield) [22، 23]، با دخالت دادن داده های اندازه ذرات فاز در حال تبدیل، مدل های سینتیکی برای تفسیر نتایج تبدیل آنتاز به روتایل در مقیاس نانو ارائه کرده اند.

در این مقاله ما با تغییر مدل های قبلی و همچنین بیان یک مدل جدید، سعی بر تفسیر رفتار کریستالیزاسیون آنتاز از فاز TiO_2 آمورف در شرایط مختلف حرارت دهی کرده ایم. نتایج ما اشاره می کند که، رفتار تبدیل فازی می تواند به خوبی توسط مدل های سینتیکی ارائه شده در این مقاله تفسیر بشوند.

2- مدل سینتیکی

کسر تبدیل، α ، برای یک تبدیل فاز دی مورف (Dimorph)، می تواند به صورت زیر تعریف شود [22]:

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

که D ، N و ρ به ترتیب میانگین اندازه ذره، تعداد ذرات و دانسیته ی فاز اولیه می باشند. اندیس های صفر و یک به ترتیب نشان دهنده ی کمیت ها در زمان اولیه ($t = 0$) و لحظه t ، انجام واکنش می باشند. بر اساس رابطه ی فوق می توان نوشت:

$$\left\{ \text{میزان کاهش تعداد ذرات فاز اولیه} \right\} * \left\{ \text{میزان افزایش اندازه ذره فاز اولیه} \right\} = 1 - \text{کسر تبدیل} \quad (2)$$

تعداد ذرات فاز اولیه می توانند توسط دو مکانیزم هسته زایی فصل مشترک (IN) و هسته زایی سطحی (SN) و یا ترکیبی از هر دو با زمان کاهش یابند (شکل 1) [22، 23]:

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1^2 \quad \text{[کاهش تعداد ذرات با مکانیزم } IN \text{]} \quad (3)$$

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_2 N_1 \quad \text{[کاهش تعداد ذرات با مکانیزم } SN \text{]} \quad (4)$$

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1^2 + k_2 N_1 \quad \text{[کاهش تعداد ذرات با مکانیزم } IN+SN \text{]} \quad (5)$$

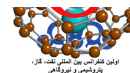
¹. Contracting spherical interface model

². Model of random nucleation and rapid growth

³. Model of nucleation and growth of overlapping nuclei

⁴. Model of one-dimensional, linear, branching nuclei and a constant growth

⁵. Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

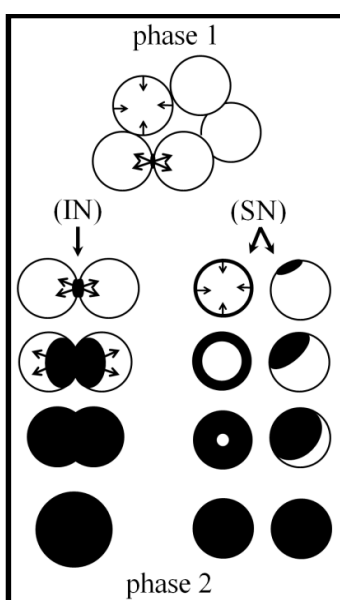


که k_1 و k_2 به ترتیب ثوابت سینتیکی برای هسته زایی فصل مشترک و هسته زایی سطحی می باشند، که توابعی از دما و مشخصات نمونه هستند. حل معادلات 3 تا 5، از $t = 0$ (که $N_1 = N_0$) تا زمان $t = t$ می دهد:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{1}{1 + (k_1 N_0) \cdot t} \quad (6) \quad \text{[حل رابطه 3]}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-k_2 \cdot t} \quad (7) \quad \text{[حل رابطه 4]}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{k_1 N_0}{k_2}\right) \cdot (e^{k_2 \cdot t} - 1) + 1} \quad (8) \quad \text{[حل رابطه 5]}$$



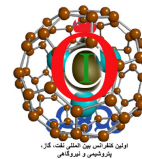
شکل 1: شماتیکی از فرآیندهای هسته زایی حالت جامد؛ دایره سفید، فاز اولیه؛ دایره مشکی، فاز ثانویه. پیکان های تک فلشه، هسته زایی سطحی (SN)؛ پیکان های دو فلشه، هسته زایی فصل مشترک (IN).

رشد نانوذرات در محلول به طور معمول توسط دو مکانیزم رشد اُستوالد¹ (OR) و پیوستن جهتدار² (OA) بیان می شود. در فرآیند رشد اُستوالد، که ذرات کوچکتر به طور ترجیحی حل می شوند و منومرهایشان را به ذرات بزرگتر تسلیم می کنند [26-24]، سینتیک رشد معمولاً به صورت عبارت ریاضی زیر بیان می شود [27، 28]:

$$D_1^n = D_0^n + k \cdot t \quad (9)$$

که k ، ثابت نرخ رشد و توان n ، طبیعت مرحله ی محدود کننده را بیان می کند. زمانی که توان n برابر است با 1، استنباط می شود که رشد توسط نفوذ در محلول کنترل می شود، همچنین زمانی که $n = 2$ ، رشد توسط نفوذ یون ها در امتداد مرز ذره-محلول و زمانی که $n = 3$ ، رشد توسط نفوذ حجمی یون ها در محلول رخ می دهد [27، 28]. رشد مبتنی بر نفوذ ($n = 1$) می تواند بدون یک محلول (زینتر کردن (Sintering))، نیز رخ دهد [29].

¹. Ostwald Ripening
². Oriented Attachment



پیوستن جهتدار (OA)، خط سیر رشد دیگری است که ذرات بزرگتر از اجتماع نانوذرات کوچکتر که به لحاظ بلورشناسی، جهتگیری های خاصی اتخاذ کرده اند تشکیل می شود [30]. مشخص شده است که مرحله ی ابتدایی رشد نانوذرات ZnS پوشش داده شده با مرکپت¹ اتانول¹ در فرآیند هیدروترمال توسط مکانیزم پیوستن جهتدار (مثلاً برای 140 h اول حرارت دهی در °C 140)، می تواند به خوبی با رابطه ی زیر بیان شود [31]:

$$D_1 = D_0 \frac{1 + \sqrt[3]{2k't}}{1 + k't} \quad (10)$$

که k' ثابت نرخ رشد پیوستن جهتدار می باشد. بررسی ها [32] نشان داده که داده های تجربی رشد نانوذرات TiO_2 آنتاز به صورت هیدروترمال در حضور اسید سوکسینیک در زمان های اولیه واکنش (مثلاً برای 70 h اولیه حرارت دهی در °C 140) می تواند با اصلاح رابطه ی 10 به صورت زیر به خوبی تطبیق داده شوند [32]:

$$D_1 = D_0 \frac{1 + ak't}{1 + k't} \quad (11)$$

که a به عنوان فاکتور اگریگیشن² تعریف شده است. همچنین برای رشد نانوذرات در فرآیند حرارت دهی خشک، رابطه ی زیر بیان شده است [22, 33]:

$$D_1 = D_0 + k''t^{\frac{1}{m}} \quad (12)$$

که k'' یک ثابت و m توانی است که رفتار رشد ذره را نشان می دهد.

ما پیش بینی می کنیم، رفتار تبدیلات فازی حالت جامد، می توانند با استفاده از روابطی که ترکیب می کند یکی از روابط هسته زایی را با یک رابطه ی رشد، پیش بینی بشوند. بر همین اساس، در یک فرآیند تبدیل فاز جامد در محلول با مکانیزم غالب هسته زایی سطحی (SN) همراه با یک مکانیزم رشد توسط پیوستن جهتدار (OA)، برای کسر تبدیل، α ، از یک فاز به فاز دیگر از جایگزینی N_1/N_0 از رابطه 7 و D_1 از رابطه ی 10 یا 11 در رابطه ی 1، روابط سینتیکی زیر را پیشنهاد می دهیم:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + \sqrt[3]{2k't}}{1 + k't} \right)^3 \cdot e^{-k_2 t} \quad [1 \text{ در رابطه } 7 \text{ و } 10] \quad (13)$$

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + ak't}{1 + k't} \right)^3 \cdot e^{-k_2 t} \quad [1 \text{ در رابطه } 7 \text{ و } 11] \quad (14)$$

همچنین برای تبدیل فازی در فرآیندهای حرارت دهی خشک، مدل های سینتیکی زیر را مشابه فوق می توان نوشت:

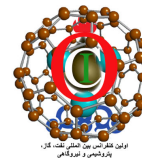
$$\alpha = 1 - \frac{(1 + kt^{1/m})^3}{1 + (k_1 N_0)t} \quad [1 \text{ در رابطه } 6 \text{ و } 12] \quad (15)$$

$$\alpha = 1 - \frac{(1 + kt^{1/m})^3}{\left(1 + \frac{k_1 N_0}{k_2}\right) \cdot (e^{k_2 t} - 1) + 1} \quad [1 \text{ در رابطه } 8 \text{ و } 12] \quad (16)$$

در روابط 15 و 16، $k = k''/D_0$ ، یک ثابت ظاهری مربوط به سرعت رشد است و $k_1 N_0$ به عنوان یک ثابت مرکب در نظر گرفته می شود.

¹. Mercaptoethanol-capped

². Aggregation factor

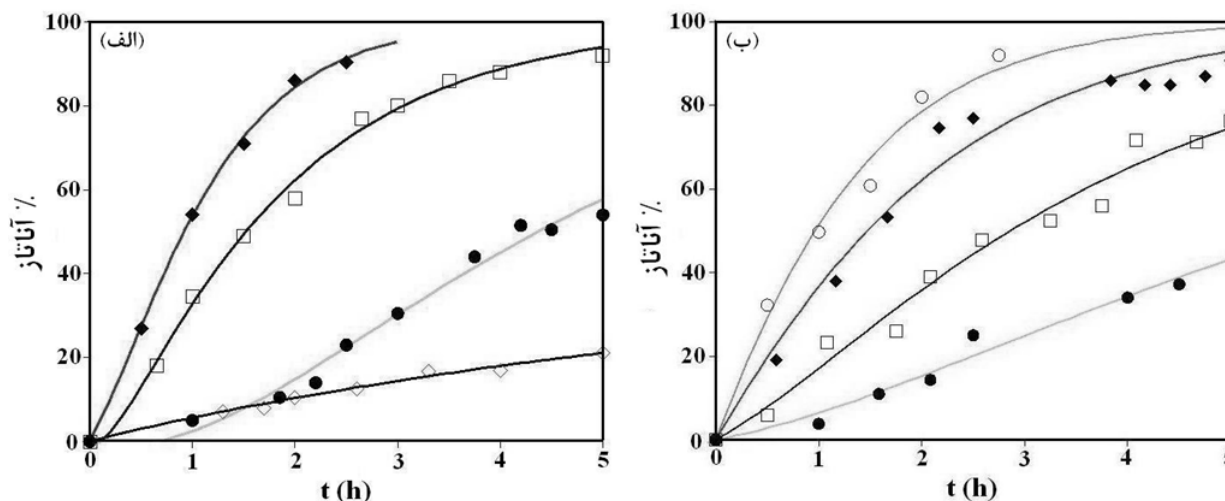


3- نتایج و بحث

3-1- تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز در شرایط هیدروترمال

با توجه به اینکه ذرات در محلول، سطح آزاد بیشتری دارند (تماس کمتری دارند)، مکانیزم هسته زایی حاکم را، هسته زایی سطحی (SN) در نظر گرفته می شود. همچنین از آنجایی که سنتز آناتاز بیشتر در محلول ها با $pH > 1$ که تیتانیای آمورف انحلال ناپذیر است، انجام می شود [6]، و در نتیجه فرآیند انحلال-ترسیب ناچیز می باشد، مکانیزم رشد حاکم را پیوستن جهتدار (OA) در نظر گرفته شده است. بنابراین پیش بینی می شود که مدل های سینتیکی 13 و 14 قادر به تفسیر داده های تجربی کریستالیزاسیون آناتاز از تیتانیای آمورف در شرایط هیدروترمال باشند.

شکل 2 داده های تجربی کریستالیزاسیون آناتاز از تیتانیای آمورف [34]، در شرایط هیدروترمال در حضور نرمال هگزان و آب، در محدوده دمایی $100-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، را به ترتیب همراه با منحنی های مدل 13 و 14، نشان می دهد. پارامترهای مدل با تطبیق با داده های تجربی و روش حداقل مربعات خطا (غیر خطی) برای دماهای مختلف در جدول 1 و 2 نشان داده شده اند. همانگونه که مشاهده می شود ضریب رگرسیون (R^2) منحنی ها در شکل 2، (جدول 1 و 2) همگی بالای $0/98 \sim$ می باشد، که نشان دهنده ی تطبیق بسیار خوب و توانای پیش بینی نتایج تجربی با مدل های 13 و 14 می باشد و اینکه فرضیات فوق (حاکم بودن مکانیزم های SN و OA در کریستالیزاسیون TiO_2 آمورف در شرایط هیدروترمال) درست بوده اند.

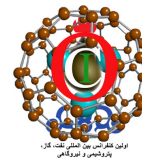


شکل 2: وابستگی زمانی کریستالیزاسیون فاز آناتاز از تیتانیای آمورف در شرایط هیدروترمال در حضور (الف) آب و (ب) نرمال هگزان. نقاط، داده های تجربی [34]، را نشان می دهد و منحنی ها بر اساس (الف) مدل 14 و (ب) مدل 13 رسم شده است. (◊) 100، (●) 120، (□) 130، (♦) 140 و (○) $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

جدول 1: پارامترهای مدل سینتیکی 14، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط هیدروترمال در حضور آب.

ضریب رگرسیون (R^2)	a	k' (1/h)	k ₂ (1/h)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
0/9902	0/0930	0/0430	0/0580	100
0/9837	1/7286	0/1912	0/3547	120
0/9962	1/1103	2/2797	0/6148	130
0/9990	1/6693	0/4612	1/3408	140

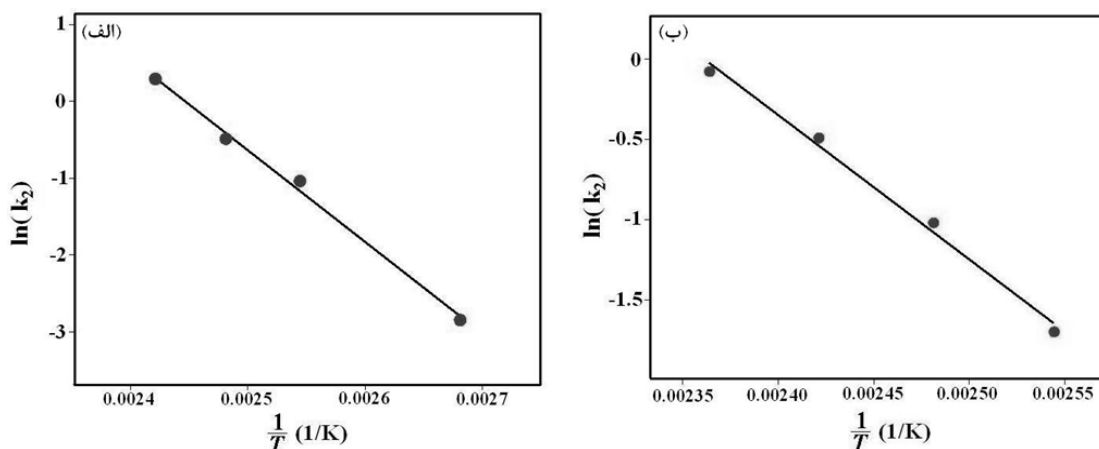
¹. Regression coefficient



جدول 2: پارامترهای مدل سینتیکی 13، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط هیدروترمال در حضور نرمال هگزان.

ضریب رگرسیون (R^2)	k' (1/h)	k_2 (1/h)	دما (°C)
0/971	0/1833	0/1829	120
0/98	0/3031	0/361	130
0/978	0/2674	0/6130	140
0/986	0/3895	0/9272	150

با رسم آرنیوس ثابت های سینتیکی، k_2 ، انرژی فعال سازی هسته زایی سطحی برای تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز در آب و نرمال هگزان توسط رگرسیون خطی (شکل 3)، به ترتیب 99/5 و 75 kJ/mol به دست آورده شده است.



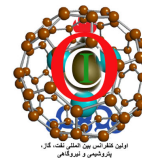
شکل 3: رسم آرنیوس ثابت های هسته زایی سطحی، k_2 (جدول 1 و 2)، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط هیدروترمال در حضور (الف) آب و (ب) نرمال هگزان در محدوده دمایی مختلف.

3-2- تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز در عملیات حرارت دهی خشک

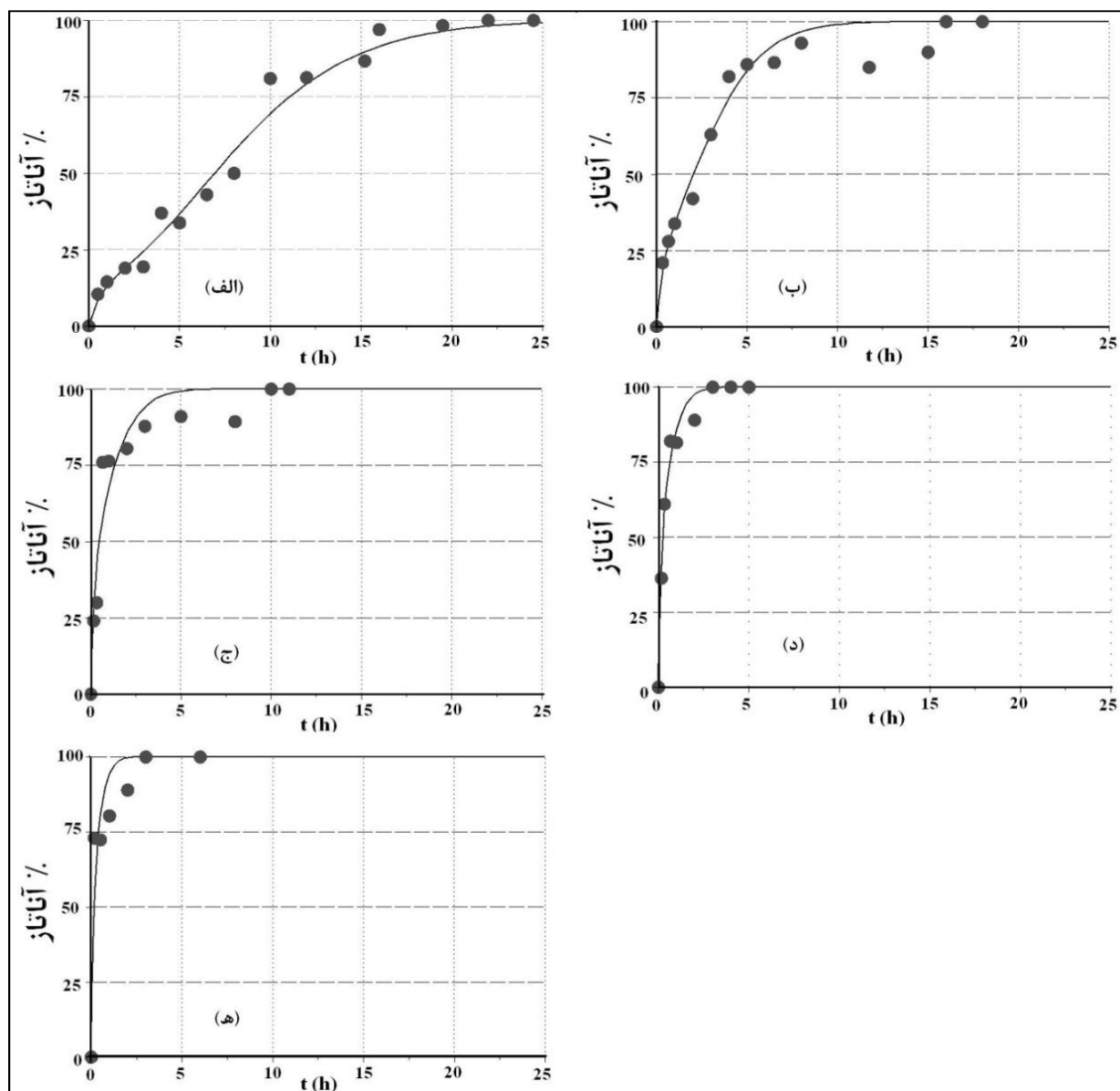
شکل 4، داده های تجربی [35]، برای تبدیل تیتانیای آمورف ($\sim 3 \text{ nm}$) به آناتاز در شرایط عملیات حرارت دهی خشک در محدوده دمایی 300-400 °C، همراه با منحنی های مدل سینتیکی 16 را نشان می دهد. پارامترهای مدل بدست آمده توسط تطبیق در جدول 3، خلاصه شده و شکل 5، رسم های آرنیوس ثابت های سینتیکی هسته زایی فصل مشترک ($k_1 N_0$) و هسته زایی سطحی (k_2) را نشان می دهد، که انرژی فعال سازی برای هر دو مکانیزم، تقریباً برابر می باشند (جدول 4).
زهنگ و بنفیلد [23، 35]، بیان کرده اند در تبدیل آناتاز به روتایل در دماهای پایین (زیر 600 °C) نوسان حرارتی اتم های O و Ti در آناتاز به اندازه کافی برای ایجاد و تولید هسته روتایل بر روی سطح جانبی آناتاز قوی نبوده و بر همین اساس در تبدیل تیتانیای آمورف به فاز آناتاز در محدوده دمای پایین (300-400 °C) و همچنین با توجه به عدم مشاهده زمان إلقاء¹ در تبدیل، تنها هسته زایی فصل مشترک را حاکم دانسته اند.

ولی ما با توجه به اینکه در تبدیل این نوع تیتانیای آمورف به آناتاز، زمان إلقاء ای مشاهده نشده، حدس می زنیم که این فاز آمورف دارای یک ساختار شبه آناتاز باشد، بنابراین انتظار می رود که در تبدیل این نوع ذرات تیتانیای آمورف نسبت به تبدیل از

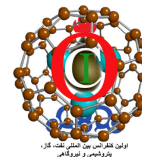
¹. Induction Time



نوع ساختن آناتاز به روتایل (که شامل تغییرات ساختاری قابل توجه ای به دلیل نداشتن عناصر ساختاری مشترک می باشد [1]) در محدوده دمایی نسبتاً پایین $300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، مکانیزم هسته زایی سطحی (برای این مواد در حال تبدیل که ساختاری مشابه تر دارند) را نیز داشته باشیم. انرژی فعال سازی بدست آمده برای هسته زایی سطحی و هسته زایی فصل مشترک $\sim 76\text{ kJ/mol}$ ، همچنین به انرژی فعال سازی برای رشد نانوذرات آناتاز، 69 kJ/mol [22]، نزدیک است. اخیراً با استفاده از آزمایشات و شبیه سازی های مختلف از همین نمونه تیتانیای آمورف، آشکار شده که ذرات نانوذرات TiO_2 ، دارای یک هسته ی بلوری شبه آناتاز فشرده با یک بُعد ~ 2 واحد سلولی می باشد. با توجه به این نتیجه، پس فرض پیشین ما (داشتن ساختاری شبه آناتاز) درست بوده و مدل سینتیکی 16 در باز تولید داده های تجربی به صورت منطقی، توانا می باشد.

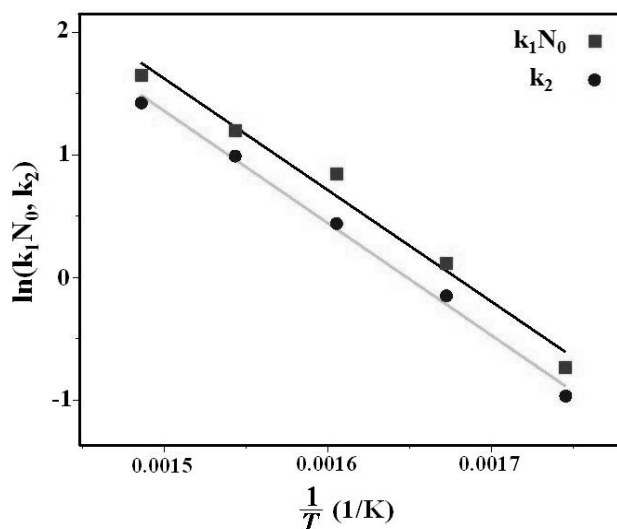


شکل 4: نقاط، داده های تجربی [35] تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط حرارت دهی خشک و خطوط، منحنی های مدل سینتیکی 16 می باشند. (الف) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (ب) $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (ج) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (د) $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (ه) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.



جدول 3: پارامترهای مدل سینتیکی 16 (با $m = 1$)، برای تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط حرارت دهی خشک.

ضریب رگرسیون (R^2)	k (nm/h)	k_2 (1/h)	k_1N_0 (1/h)	دما (°C)
0/98	0/213	0/38	0/48	300
0/97	0/4027	0/86	1/12	325
0/93	0/5028	1/55	2/32	350
0/98	0/666	2/69	3/31	375
0/93	1/032	4/15	5/21	400



شکل 5: رسم آرنیوس ثابت های هسته زاوی سطحی (k_2) و هسته زاوی فصل مشترک (k_1N_0)، کریستالیزاسیون آناتاز از تیتانیای آمورف در شرایط حرارت دهی خشک (جدول 3).

جدول 4: انرژی های فعال سازی، E_a ، و ضرایب پیش نمایی، A_0 ، در تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط حرارت دهی خشک (شکل 5).

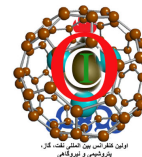
	E_a (kJ/mol)	A_0 (1/h)	R^2
k_1N_0	75/6	$4/195 \times 10^6$	0/983
k_2	76/3	$3/677 \times 10^6$	0/995

مادراس (Madras) و مک گی (McCoy) [36]، برای همین داده های تجربی، مدل سینتیکی مبتنی بر معادلات موازنه تجمع¹، پیشنهاد کرده اند، که اگر چه از داده های اشتباهی (مخصوصاً در دماهای 325 و 350 °C)، استفاده کرده اند، در حالت کلی مدل آنها نتوانسته تطبیق خوبی از داده ها ارائه بدهد و داده ها انحراف زیادی از گرایش خطی بودن مدل آنها نشان داده اند (نقاط دمایی 325 و 375 °C شکل 1 از منبع 36 را ببینید).

بنابراین از آنجایی که این داده های تجربی، رفتاری را نشان داده اند که بسیاری از مدل های سینتیکی معمول نیز قادر به تفسیر آنها نبوده [35]، و این مدل ساده ی ما تطبیق نسبتاً خوبی، مخصوصاً در دماهای پایین را ارائه داده، که حتی مدل سینتیکی پیچیده ی استخراج شده از رابطه ی انعقاد اسمُلچوسکی² [35]، نیز قادر به تطبیق و توصیف داده های تجربی در زمان های

¹. Population Balance Equations

². Smoluchowski Coagulation equation



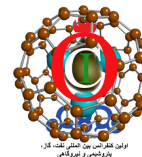
طولانی تر واکنش در این دماها نیست (مثلاً، شکل 5a از منبع 35 را ببینید)، پس مدل پیشنهادی در این مقاله، می تواند از مزیت ویژه ای برخوردار باشد.

4- نتیجه گیری

مشاهده شد که مدل های سینتیکی پیشنهادی در این مقاله، مبتنی بر ترکیب یک مکانیزم هسته زایی با یک رابطه ی رشد، قادر به تفسیر داده های تجربی کریستالیزاسیون آناتاز از TiO_2 آمورف در شرایط گوناگون حرارت دهی می باشند. مهمترین مزیت این مدل ها در مقایسه با مدل های مشابه، عدم نیاز به داده های تجربی اندازه ذرات در طی آزمایشات سینتیکی برای تفسیر تبدیلات فازی می باشد و همچنین با داشتن فرم ریاضی ساده تر، میزان تطبیق بهتری از داده های تجربی را ارائه می دهند. نتایج نشان می دهد که مکانیزم هسته زایی حاکم در تبدیل فازی در محلول، از نوع هسته زایی سطح (SN)، می باشد. همچنین در تبدیل تیتانیای آمورف به آناتاز در شرایط حرارت دهی خشک در محدوده دمایی نسبتاً پایین $300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، که توسط محققین فرض شده است که تنها با حضور هسته زایی فصل مشترک رخ می دهد، نتایج در این مقاله نشان می دهد، حضور هسته زایی سطحی (SN) علاوه بر هسته زایی فصل مشترک (IN) به سبب تفاوت ساختاری کمتر TiO_2 آمورف با نانوکریستال های آناتاز، دور از انتظار نیست و می تواند نقش مهمی در فرآیند کریستالیزاسیون ایفاء کند. پیشنهاد می شود برای بررسی بیشتر میزان قابلیت پیش بینی مدل های سینتیکی ارائه شده (روابط 13 تا 16)، از رفتار تبدیلات فازی حالت جامد، از داده های سینتیکی مختلف برای مواد پلی مورف دیگر، نظیر Al_2O_3 (فاز γ به فاز α) و ZnS (اسفالریت (Sphalerite) به ورتزیت (Wurtzite))، تست و بررسی شود.

مراجع

- [1] Banfield, J. F., Veblen, D. R., (1992), "Conversion of perovskite to anatase and TiO_2 (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO_2 minerals", American Mineralogist, 77, 545-557.
- [2] Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., Sakata, T., Yanagida, S., (2001), "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO_2 using amorphous phase TiO_2 " J. Mater. Chem., 11, 1694-1703.
- [3] Gao, L., Zhang, Q., (2001), "Effects of Amorphous contents and particle size on the photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles", Scripta mater., 44, 1195-1198.
- [4] Yin, S., Inoue, Y., Uchida, S., Fujishiro, Y., Sato, T., (1998), "Crystallization of titania in liquid media and photochemical properties of crystallized titania", J. Mater. Res., 13, 844-847.
- [5] Ohtani, B., Ogawa, Y., Nishimoto, S., (1997), "photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions", J. Phys. Chem. B., 101, 3746-3752.
- [6] Coronado, D. R., Gattorno, G. R., Pesqueira, M. E., Cab, C., Coss, R., Oskam, G., (2008), "Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile", Nanotechnology, 19, 145605-145615.
- [7] Jiang, B., Yin, H., Jiang, T., Jiang, Y., Feng, H., Chena, K., Zhou, W., Wada, Y., (2006), "Hydrothermal synthesis of rutile TiO_2 nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers", Materials Chemistry and Physics, 98, 231-235.
- [8] Yanagisawa, K., Ovenstone, J., (1999), "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature", J. Phys. Chem. B, 103, 7781-7787.
- [9] Yanagisawa, K., Yamamoto, Y., Feng, Q., Yamasaki, N., (1998), "Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions", J. Mater. Res., 13, 825-829.
- [10] Shivaraju, H. P., Byrappa, K., Vijay Kumar, T. M. S., Ranganathaiah, C., (2010), "Hydrothermal Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanosturctures on the Ceramic Support and their Photo-catalysis Performance", Bulletin of the Catalysis Society of India, 9, 37- 50.
- [11] Malinger, K. A., Maguer, A., Thorel, A., Gaunand, A., Hochepeid, J. F., (2011), "Crystallization of anatase nanoparticles from amorphous precipitate by a continuous hydrothermal process", Chemical Engineering Journal, 174, 445-451.
- [12] Xie, H., Xi, T., Zhang, Q., Wu, Q., (2003), "study on phase transformation behavior of nanosized amorphous TiO_2 ", J. Mater. Technol., 19, 463-466.



- [13] Zhang, H., Finnegan, M., Banfield, J. F., (2001), "Preparing Single-Phase Nanocrystalline Anatase from Amorphous Titania with Particle Sizes Tailored by Temperature", *Nano Lett.*, 1, 81-85.
- [14] Matthews, A., (1976), "The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal", *American Mineralogist*, 61, 419-424.
- [15] Finnegan, M. P., Zhang, H., Banfield, J. F., (2007), "Phase Stability and Transformation in Titania Nanoparticles in Aqueous Solutions Dominated by Surface Energy", *J. Phys. Chem. C*, 111, 1962-1968.
- [16] Ovenstone, J., Yanagisawa, K., (1999), "Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination", *Chem. Mater.*, 11, 2770-2774.
- [17] Ragai, J., Lotfi, W., (1991), "Effect of preparative pH and ageing media on the crystallographic transformation of amorphous TiO_2 to anatase and rutile", *Colloids and Surfaces*, 61, 97-109.
- [18] Zumeta, I., Diaz, D., Santiago, P., (2010), "Synthesis of TiO_2 Nanoparticles with Narrow Size Distribution and Their Evaluation in the Photocatalytic Oxidative Degradation of Bis(4-nitrophenyl) Phosphate", *J. Phys. Chem. C*, 114, 11381-11389.
- [19] Shannon, R. D., Pask, J. A., (1965), "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation", *Journal of The American Ceramic Society*, 48, 391-398.
- [20] Gennari, F. C., Pasquevich, D. M., (1998), "Kinetics of the anatase-rutile transformation in TiO_2 in the presence of Fe_2O_3 ", *J. of Materials Science*, 33, 1571-1578.
- [21] Gribb, A. A., Banfield, J. F., (1997), "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 ", *American Mineralogist*, 82, 717-728.
- [22] Zhang, H., Banfield, J. F., (1999), "New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles", *American Mineralogist*, 84, 528-535.
- [23] Zhang, H., Banfield, J. F., (2000), "Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation", *J. Mater. Res.*, 15, 437-448.
- [24] Madras, G., McCoy, B. J., (2003), "Distribution Kinetics of Ostwald Ripening at Large Volume Fraction and with Coalescence", *J. Colloid Interface Sci.*, 261, 423-33.
- [25] Madras, G., McCoy, B. J., (2002), "Denucleation rates during Ostwald ripening: Distribution kinetics of unstable clusters", *J. Chem. Phys.*, 117, 6607-6613.
- [26] Madras, G., McCoy, B. J., (2001), "Distribution kinetics theory of Ostwald ripening", *J. Chem. Phys.*, 115, 6699-6706.
- [27] Finnegan, M. P., Zhang, H., Banfield, J. F., (2008), "Anatase Coarsening Kinetics under Hydrothermal Conditions As a Function of Ph and Temperature", *Chem. Mater.*, 20, 3443-3449.
- [28] Zhang, J., Huang, F., Lin, Z., (2010), "Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment", *Nanoscale*, 2, 18-34.
- [29] Gilbert, B., Zhang, H., Huang, F., Finnegan, M. P., Waychunas, G. A., Banfield, J. F., (2003), "Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles", *Geochem. Trans.*, 4, 20-27.
- [30] Penn, R. L., Banfield, J. F., (1998), "Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO_2 ", *American Mineralogist*, 83, 1077-1082.
- [31] Huang, F., Zhang, H., Banfield, J. F., (2003), "Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS ", *Nano Lett.*, 3, 373-378.
- [32] Zhan, H., Yang, X., Wang, C., Liang, C., Wu, M., (2010), "Multiple Growth Stages and Their Kinetic Models of Anatase Nanoparticles under Hydrothermal Conditions", *J. Phys. Chem. C*, 114, 14461-14466.
- [33] Lu, K., (1996), "Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties", *Materials Science and Engineering*, 16, 161-221.
- [34] Inoue, Y., Yin, S., Uchida, S., Fujishiro, Y., Ishitsuka, M., Min, E., Sato, T., (1998), "Crystallization of titania in liquid media at high temperatures", *British Ceramic Transactions*, 97, 222-226.
- [35] Zhang, H., Banfield, J. F., (2002), "Kinetics of Crystallization and Crystal Growth of Nanocrystalline Anatase in Nanometer-Sized Amorphous Titania", *Chem. Mater.*, 14, 4145-4154.
- [36] Madras, G., McCoy, B. J., (2007), "Kinetic Model for Transformation from Nanosized Amorphous TiO_2 to Anatase", *Crystal Growth & Design*, 7, 250-253.