

سینتیک رشد نانوذرات در محیط های آبی و هوا: مطالبی راجع به TiO_2

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

چکیده

در این مقاله، مکانیزم های رشد مشاهده شده در سیستم های نانوذرات در هوا و نیز محیط های آبی همراه با روابط سینتیکی رشد ارائه شده برای پیش بینی فرآیند بزرگتر شدن ذرات در شرایط مختلف حرارت دهی، شرح داده می شوند. نانوذرات در محلول، توسط انحلال اتم-به-اتم و پیوستن مجدد (رشد اُستوالد (*Ostwald Ripening*)) یا توسط پیوستن کنترل شده ی ذرات جدا از هم به لحاظ بلورشناسی (پیوستن جهتدار (*Oriented Attachment*))، رشد می کنند. هر دو مکانیزم، ممکن است به طور هم زمان عمل کنند و خط سیر حاکم توسط شیمی محلول، شرایط سطح ذره و دما، تغییر می کند. مکانیزم رشد پیوستن جهتدار در شرایط حرارت دهی خشک نیز رخ می دهد. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به دلیل داشتن خواص نوری، الکترونیکی و کاتالیستی بسیار عالی، دارای کاربردهای بسیار مهمی در صنایع مختلف (نظیر صنایع رنگ، سرامیک، کاتالیست، الکترونیک، مواد آرایشی و بسیاری موارد دیگر) می باشند. کارایی دی اکسید تیتانیوم تحت تاثیر ساختار بلوری، اندازه ذره و شکل ذرات آن می باشد. بزرگتر شدن نانوذرات، انرژی سطح را تغییر می دهد و سبب تبدیل فاز می شود. فهمیدن سینتیک بزرگتر شدن، ممکن است کنترل بهتر خواص نانوذرات را مهیا سازد. در این مقاله سعی شده، درک بهتری از رفتار رشد نانوذرات (به ویژه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم) در شرایط مختلف حرارت دهی، فهمیده شود.

واژه های کلیدی: مکانیزم رشد- نانوذرات- پیوستن جهتدار- اُستوالد- TiO_2 آاناتاز.

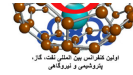
1- مقدمه

نانوذرات به دلیل داشتن خواص و کاربردهای ویژه، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. فهمیدن تاثیرات پارامترهای مختلف نظیر دما و pH محلول بر ساخت و سینتیک رشد، ممکن است کنترل اصلاح و بهبود خواص نانوذرات را مهیا سازد. بزرگتر شدن نانوذرات، میزان نقایص سطح، انرژی سطح و سطح ویژه را تغییر می دهد [1]. چنین تغییراتی می تواند به شدت بر روی نرخ و مکانیزم تبدیل نانوذرات، همچنین واکنش پذیری سطح و ظرفیت جذب سطحی نانوذرات، تاثیر بگذارد. بنابراین، بزرگتر شدن تصادفی نانوذرات ممکن است منجر به کاهش عمل کرد آنها در کاربردهای تکنولوژیکی شود. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم که نیمه رسانایی با انرژی باند شکافت وسیع ($\sim 3/2 \text{ eV}$) می باشد، ویژگی های منحصر بفردی از خود نشان داده است. خواص فتوشیمیایی و اُپتوالکترونیک (*Optoelectronic*) تیتانیا (TiO_2)، متأثر از ساختار فاز (برای مثال، آاناتاز (*Anatase*) در مقابل روتایل (*Rutile*)) و اندازه ذره ی آن می باشد [2]. برای مثال، اندازه ی نانوذرات آاناتاز بر روی توان خروجی از سلول های

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

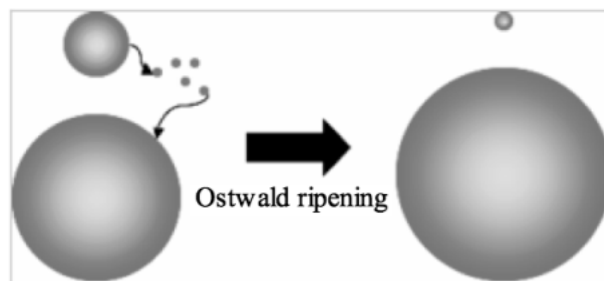


خورشیدی TiO_2 حساس-نوری توسط بزرگ شدن سطح موثر دیود، تاثیر می گذارد [3]. فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 آاناتاز، به طور معمول از روتایل بیشتر است و در روتایل با کاهش اندازه افزایش می یابد [4,5].
 در این مقاله سعی شده، مکانیزم های رشد نانوذرات در شرایط محیطی مختلف و مدل های پیشنهادی ارائه شده و توانایی کاربرد آنها در تفسیر رفتار رشد نانوذرات (به خصوص در مورد نانوذرات TiO_2) بیان شود.

2- رشد در محلول

2-1- فرآیند رشد استوالد

توصیف های کلاسیک رشد ذره، مبتنی بر مفهوم فرآیند سیر رشد استوالد¹ (OR)، است. رشد استوالد، آخرین مرحله از انتقال فاز درجه-اول برای تراکم یک فاز شبه پایدار می باشد [6-8]. اولین مرحله، هسته زایی می باشد که توسط رشد ذره به سبب ترسیب منومر بر فاز در حال متراکم شدن از منومر، دنبال می شود. تراکم می تواند تشکیل جامد در یک مایع یا تشکیل قطره ی مایع در بخار باشد. همچنانکه فوق اشباعیت به سبب رشد ذره (یا قطره) کاهش می یابد، سد هسته زایی و اندازه کلاستر پایدار، افزایش می یابد. نیرو محرکه برای رشد، یعنی اختلاف بین فوق اشباعیت و مقدار تعادلی آن، نیز کاهش می یابد. فرآیند رشد، یک توزیع اندازه ذره، با ذرات بزرگتر کم محلول تر در تقابل با ذرات کوچک محلول تر را نتیجه می دهد. ذرات کوچکتر به طور ترجیحی حل می شوند و منومرهایشان را به ذرات بزرگتر تسلیم می کنند، که بدین گونه رشد ادامه می یابد. این مرحله ی نهایی از انتقال، فرآیند سیر رشد استوالد یک فاز پراکنده شده در فاز دیگر، سرانجام یک ذره ی بزرگ واحد در تعادل با سیال احاطه کننده را باقی می گذارد (شکل 1).



شکل 1: شماتیکی از فرآیند رشد استوالد، [9].

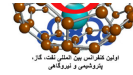
2-1-1- مدل سینتیکی

بیشتر تئوری های رشد استوالد مبتنی بر کار کلاسیک لیفشیتز (Lifshitz) و اِسلویزو (Slyozov) [10] و واگنر (Wagner) [11] می باشد، که به طور معمول، تئوری LSW نامیده می شود. تقریب مویینگی گیبس برای هسته زایی همگن مبتنی بر اضافه کردن انرژی سطح و انرژی آزاد تشکیل برای یک ذره ی کروی با شعاع r می باشد [6,7]:

$$W(r) = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{\rho_c}{x_m}\right) k_B T \ln(s) \quad (1)$$

γ انرژی بین وجهین و $-k_B T \ln(S)$ اختلاف پتانسیل شیمیایی بین دو فاز بر حسب فوق اشباعیت S ، می باشند. جرم ذره x ، به چگالی فاز متراکم شده ρ_c و شعاع ذره r توسط رابطه ی، $x = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_c$ ، برای یک ذره ی کروی وابسته است. غلظت تعادل -

¹. Ostwald Ripening



محلی در سطح ذره توسط رابطه ی گیبس- تامسون¹ بر حسب انحلال پذیری یک سطح صاف $m_{\infty}^{(0)}$ ، بیان می شود به صورت رابطه ی زیر:

$$m_{eq}^{(0)} = m_{\infty}^{(0)} \exp(\Omega) \quad (2)$$

که برای ذره ای با شعاع r ، نسبت انرژی بین وجهین به انرژی حرارتی $k_B T$ ، توسط رابطه ی:

$$\Omega = \frac{2\gamma x_m}{r \rho_c k_B T} \quad (3)$$

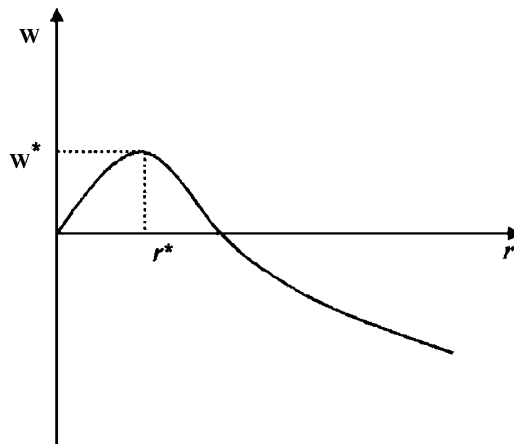
بر حسب حجم منومر $\frac{x_m}{\rho_c}$ ، ثابت بولتزمن k_B و دمای مطلق T داده می شود. پس ذرات کوچکتر نسبت به ذرات بزرگتر

انحلال پذیرترند.

تئوری هسته زایی کلاسیک، رشد کلاستر را بر حسب انرژی کلاستر W ، بیان می کند. برای یک سیستم فوق اشباع شده (نیمه پایدار)، انرژی یک کلاستر با شعاع r ، $W(r)$ ، می رسد به یک مقدار ماکزیمم در شعاع بحرانی کلاستر r^* :

$$r^* = \frac{2\gamma x_m}{\rho_c k_B T \ln(S)} \quad (4)$$

که برای $r < r^*$ انرژی W با اندازه افزایش می یابد (شکل 2)، که نشان می دهد کلاستر ناپایدار است و تابع نوساناتی که بیشتر کلاسترها را به منومر تفکیک می کند، است. برای $r > r^*$ انرژی با اندازه کاهش می یابد و ذره می تواند رشد کند.



شکل 2: انرژی کلاستر، W ، به صورت تابعی از شعاع r . [12].

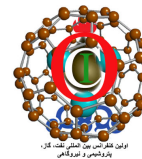
برای نمونه ای که $\frac{2\gamma x_m}{r \rho_c k_B T} < 1$ ، ترم نمایی در رابطه ی 2، می تواند خطی بشود و میانگین قطر ذره، D ، ذرات پراکنده شده

در یک مخلوط همگن می تواند توسط رابطه ی زیر بیان شود [1,10,11,13]:

$$D^n = D_0^n + k \cdot t \quad (5)$$

D_0 میانگین قطر اولیه، t زمان، k ثابت نرخ رشد برای مرحله ی محدود کننده می باشند و توان، n ، توسط طبیعت مرحله ی محدود کننده، تعیین می شود. نرخ رشد ممکن است توسط نفوذ در محلول ($n \approx 1$)، نفوذ در سطح ذره ($n \approx 2$)، مرحله ی بین انحلال/ترسیب ($n \approx 3$)، یا توسط سینتیک انحلال در فصل مشترک ذره - محلول ($n \approx 4$) کنترل بشود [1,13,14]. رشد

¹. Gibbs-Thomson



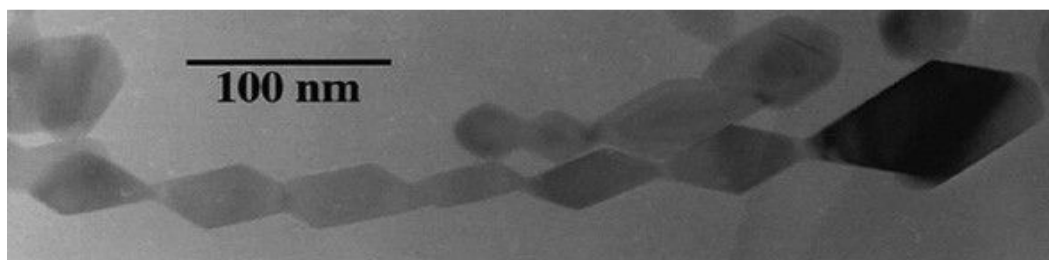
مبتنی بر نفوذ می تواند بدون یک محیط محلول (زینتر کردن¹)، نفوذ اتمی در محل تماس ذره از ذرات کوچکتر به ذرات بزرگتر، رخ دهد [14]. زمانی که $n=3$ ، عبارت k به صورت زیر است [13،14]:

$$k = \frac{8\gamma V_m^2 m_\infty^{(0)}}{54 \pi \eta a N_a} \quad (6)$$

که V_m حجم مولی ماده ی جامد، η ویسکوزیته ی محلول، a شعاع هیدرودینامیک یون فلزی و N_a عدد آووگادرو می باشند.

2-2- فرآیند رشد پیوست جهتدار

برای سیستم های نانوذرات، علاوه بر مکانیزم رشد استوالد (OR)، مشاهده شده نانوذرات خودشان می توانند به صورت بلوک های ساختمانی یا عناصر اصلی برای رشد بلور عمل کنند [14]. یک جفت نانوذره، می تواند به یکدیگر بپیوندند که با این فرآیند، سطوح آزاد آنها در حال پیوستن حذف می شوند و انرژی های سطح وابسته به سطوح آزاد، آزاد می شوند (شکل 3). در این فرآیند، بلورها قبل از حذف فصل مشترک، به لحاظ بلورشناسی جهتگیری های ویژه ای اتخاذ می کنند [14،15]. این مکانیزم جدید برای رشد نانوذرات از طریق پیوستن-جهتدار² (OA)، اولین بار در نمونه های نانوبلوری TiO_2 در عملیات هیدروترمال مشاهده شده است [16،17]. پیوستن جهتدار ناقص، می تواند نقص های [همچون، نقص های چینش، ماکل³ (Twin) و...] در بلور رشد کرده با مکانیزم OA تولید کند، که اغلب مرزهای اصلی بین نانوبلورهای در حال رشد توسط خط سیر OA را نشان می دهد (شکل 4).



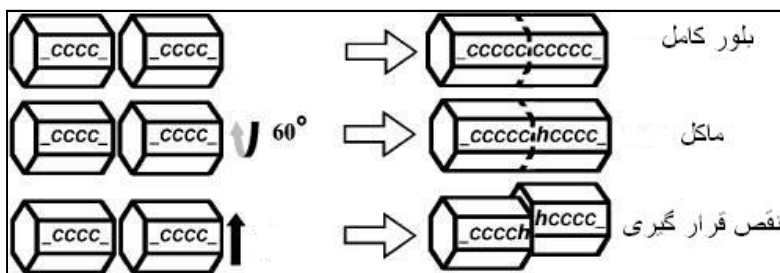
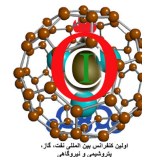
شکل 3: تصویر TEM، یک بلور زنجیر-مانند از آناتاز که به صورت هیدروترمال در HCl (0/001 M) توسط مکانیزم OA، رشد کرده است [18].

دلیل و مدرک برای رشد مبتنی بر OA، هم از تفسیر تصاویر ساختمان میکروسکوپی نانوذرات و هم انحراف مکانیزم رشد از مدل OR، می آید. در مدت عملیات هیدروترمال نانوذرات ZnS (~ 3 nm) بدون لایه ی پوششی [19]، TEM و سینتیک رشد نشان می دهد که OR در سراسر فرآیند رخ می دهد (شکل 5 الف))، اما مکانیزم رشد OA در مراحل اولیه حاکم می باشد. اگر نانوذرات توسط مرگپت⁴ [تانول (mercaptoethanol) پوشش داده شوند [20]، مرحله ی رشد اولیه به وضوح قابل مشاهده می شود (شکل 5 ب))، که OR موقوف شده و رشد خالص مبتنی بر OA رخ می دهد. لایه ی پوشش، یک سد برای حل شدن قبل از اینکه پوشش جذب شده توسط حرارت دفع شود، فراهم می کند. در مرحله ی رشد ثانویه، OA و OR هر دو در رشد نانوذرات ZnS شرکت دارند. شکل 6 یک تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) از نمونه ی ZnS رشد کرده در 225 برای $0/5$ h را نشان می دهد، که سه ذره ی کوچک پیوسته شده به یک ذره ی مرکزی قابل مشاهده می باشد.

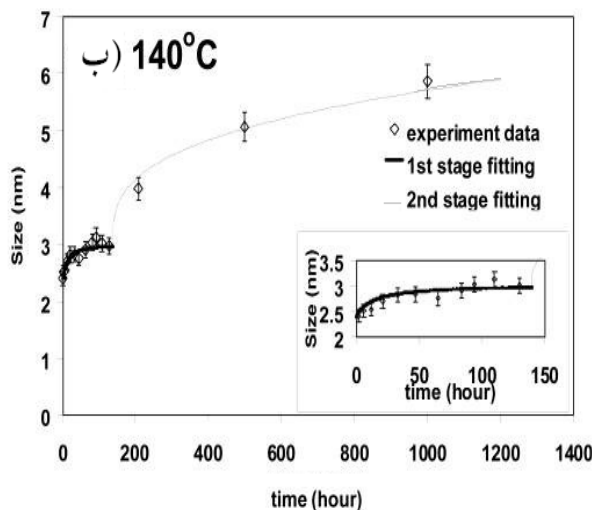
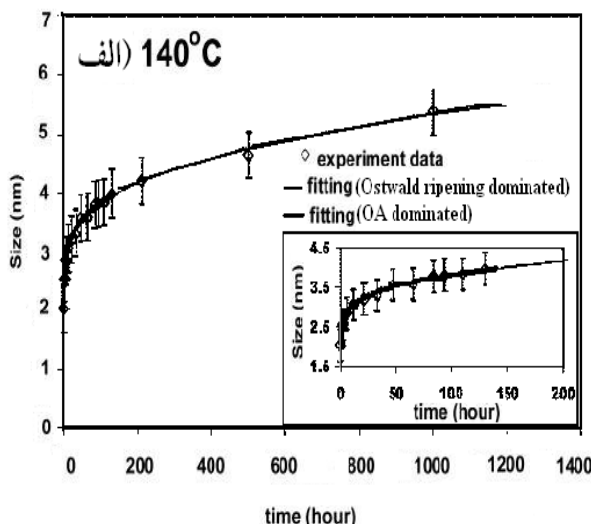
¹. Sintering

². Oriented Attachment

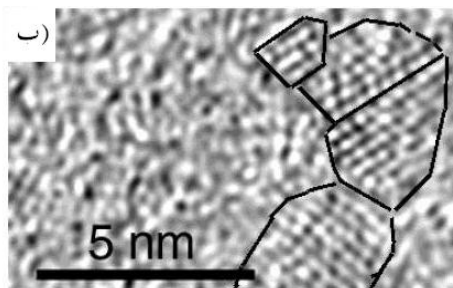
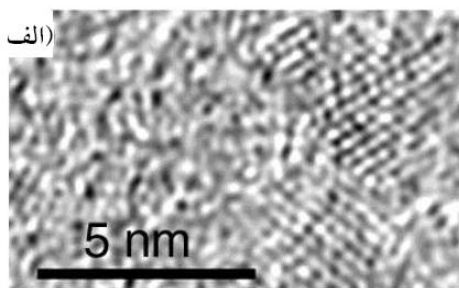
3- ماکل (یا دوقلویی) بلور، زمانی رخ می دهد که دو بلور جدا (که از نظر بلورشناسی جزء یک گروه می باشند) بعضی از نقاط مشابه شبکه ی بلور را در یک حالت متقارن شریک شوند، که منجر به رشد توأم دو بلور جدا می شود [9].



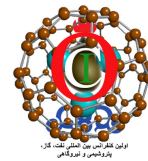
شکل 4: تصویر، همه ی ساختارهای تولید شده توسط رشد بلور مبتنی بر *OA* برای یک بلور شش گوش را نشان می دهد. دو ذره می توانند یک فصل مشترک چسبیده به یکی از این سه روش تشکیل دهند. اولی منجر به یک بلور کامل و بی نقص؛ دومی یک ماکل ایجاد کرده (...*cchcc*...)، یعنی ذرات با چرخش 60° در فصل مشترک روی هم قرار گرفته شده اند؛ سومی یک نقص چینش و قرار گرفتن را تولید می کند (...*cchcc*...)، یعنی ذره ی دوم نسبت به اولی کمی به بالا منتقل شده است). انواع تبدیلات دیگر یا چرخش ها در یک حالت متقارن معادل هستند؛ [19].



شکل 5: سینتیک رشد *ZnS* نانوبلوری (الف) بدون لایه ی پوششی و (ب) پوشش داده شده با مرگیت ایتانول تحت هیدروترمال. در شکل الف، سینتیک ها توسط ترکیب مکانیزم پیوستن جهتدار (*OA*) و رشد اُستوالد (*OR*) تشریح می شوند. در شکل ب، به وضوح دو رژیم رشد وجود دارد. آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (*TEM*) و سینتیکی نشان می دهد که مرحله ی اولیه، توسط پیوستن جهتدار کنترل می شود و سینتیک مرحله ی دوم، توسط ترکیب *OA* و *OR* تشریح می شود. (شکل الف از منبع [19] و شکل ب از منبع [20] آورده شده اند).



شکل 6: (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (*HRTEM*) از چهار ذره *ZnS* (در عملیات هیدروترمال در 225°C برای h 0/5). (ب) تصویر *HRTEM* در قسمت الف با خطوطی که شکل و موقعیت فصل مشترک ها را نشان می دهد؛ [20].



2-2-1- مدل سینتیکی

در رشد مبتنی بر OA ، دو نانوذره ی کوچک برای تشکیل یک ذره ی بزرگتر بدون حل شدن هیچ یک، ترکیب می شوند [20]. پس رشد توسط مکانیزم OA توسط احتمال تماس بین نانوذرات در جهنگیری های مناسب کنترل می شود، بنابراین رشد نانوذرات مبتنی بر OA ، وابسته به تعداد ذرات اولیه در یک حجم معین (یعنی "غلظت" نانوذرات) است. در مرحله ی رشد اولیه ی نانوذرات ZnS ، مشاهده شده، حجم متوسط ذره ی رشد کرده، V_2 ، تقریباً دو برابر میانگین حجم اولیه، V_0 ، می باشد [از 2/4 به 3 nm می رسند، شکل 5 (ب)]. با فرض کروی بودن ذرات، و اینکه میانگین اندازه و تعداد ذرات اولیه به ترتیب D_0 و N_0 در $t = 0$ باشند. بعد از رشد توسط پیوستن جهتدار برای یک دوره ی زمانی t ، تعداد ذرات اولیه $N(t)$ ، تعداد و میانگین اندازه ذرات رشد کرده به ترتیب $N_2(t)$ و D_2 خواهند شد. طبق اصل موازنه ی جرم داریم:

$$\frac{1}{6}\pi\rho D_0^3 N_0 = \frac{1}{6}\pi\rho D_0^3 N(t) + \frac{1}{6}\pi\rho D_2^3 N_2 \quad (7)$$

ρ دانسیته می باشد. از آنجایی که $V_2 = 2V_0$ بنابراین، $D_2 = \sqrt[3]{2}D_0$ و خواهیم داشت:

$$N_2(t) = \frac{N_0 - N(t)}{2} \quad (8)$$

نرخ پیوستن جهت دار، یعنی تعداد ذرات اولیه ای که در یک واحد زمانی تحت تاثیر این عمل واقع گرفته اند، می تواند به صورت زیر نوشته بشود:

$$-\frac{dN(t)}{dt} = kN(t)^2 \quad (9)$$

از انتگرال گیری رابطه ی 9، داریم:

$$\frac{1}{(N(t)/N_0)} = k't + 1 \quad (10)$$

$k' = kN_0$. طبق تعریف میانگین اندازه ذره وزنی-حجمی ($d_{apparent} = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$) [21,22]، که با میانگین اندازه ذره ی تعیین شده بوسیله XRD با استفاده از مدل شرر ($Scherrer$) سازگار است، میانگین اندازه ذره D در مرحله ی رشد OA ، می تواند وابسته باشد بر D_0 و D_2 توسط:

$$D = \frac{N(t)D_0^4 + N_2(t)D_2^4}{N(t)D_0^3 + N_2(t)D_2^3} \quad (11)$$

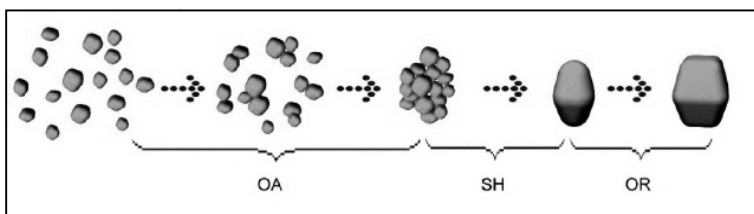
از ترکیب روابط 11، 10 و 8، می رسیم به رابطه ی 12:

$$D = \frac{D_0(\sqrt[3]{2}k't + 1)}{(k't + 1)} \quad (12)$$

مرحله ی اولیه از رشد نانوذرات ZnS در عملیات هیدروترمال (شکل 5 (ب))، مشاهده شده به خوبی می تواند توسط رابطه ی 12، تطبیق شود [20].

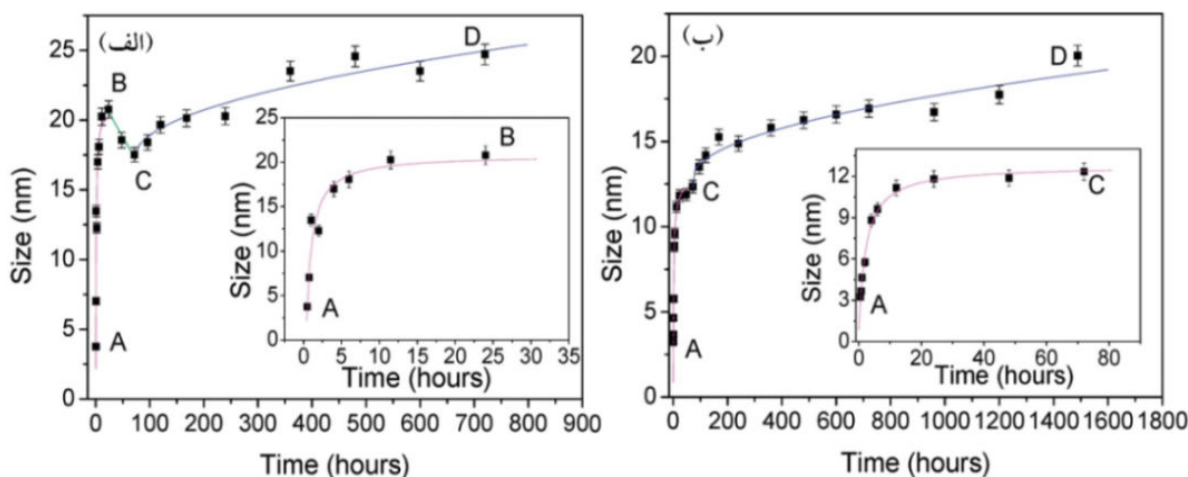
در یک بررسی [23] از سینتیک رشد نانوذرات TiO_2 آنازاز در محلول اسید سوکسینیک تحت شرایط هیدروترمال، توسط آنالیز ساختمان میکروسکوپی بلور زیر میکروسکوپ، یک مکانیزم رشد چند مرحله ای از نانوذرات TiO_2 بلورین دیده شده، که شامل (1) تشکیل شدن نانوآگریگیت¹ های TiO_2 بشکل-بلور-واحد توسط OA ، (2) منقبض شدن آنها و (3) فرآیند سیر رشد آستوالد به بلورهای واحد حقیقی، بوده است (شکل 7).

¹. Nanoaggregate



شکل 7: شماتیکی از سه مرحله مکانیزم رشد نانوذرات TiO_2 در حضور اسید سوکسینیک: پیوستن جهتدار (OA)، انقباض (SH) و تکامل استوالد (OR)؛ [23].

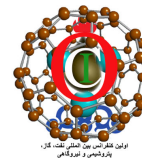
نتایج نشان داده در مدت مرحله اولیه ی عملیات هیدروترمال در $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، نانوذرات بلوری آناتاز به طور قابل ملاحظه ای سریع رشد می کنند (شکل 8)، که رشد سریع نانوذرات آناتاز به مکانیزم OA، نسبت داده شده است و با ادامه یافتن عملیات هیدروترمال، نانوذرات بیشتری تمایل به پیوستن و در نتیجه بزرگتر شدن دارند. مشاهده شده متوسط اندازه ذره در محدوده زمانی 12-24 h، تقریباً بدون تغییر در حدود 20 nm باقی می ماند (شکل 8، تصویر درونی). سپس به طور قابل توجه ای، با افزایش عملیات هیدروترمال تا 72 h، اندازه ذره ی بلور تمایل به کاهش یافتن داشته (از نقطه ی B تا C در شکل 8 الف)). از تصاویر TEM مشاهده شده که سطح این نانوذرات نسبت به مرحله ی قبل صاف تر شده که منقبض شدن نانوذرات آناتاز، در این مرحله را می رساند. انجام عملیات هیدروترمال در دمای پایین تر، $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، پدیده ی منقبض شدن کمتری را نشان داده است (شکل 8 ب)). با ادامه یافتن عملیات هیدروترمال در $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ تا 720 h، رشد بلور ادامه می یابد، اما به طور قابل توجه ای از مرحله اولیه (10 h ابتدای)، آهسته تر انجام می گیرد، که اشاره می کند مکانیزم رشد استوالد، یک نقش کلیدی در این مرحله ایفا می کند (از نقطه ی C به بعد در شکل 8).



شکل 8: اندازه بلورهای آناتاز بر حسب زمان واکنش در (الف) $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (ب) $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. تصاویر درونی یک رسم بزرگنمایی شده برای مرحله ی اولیه می باشد؛ [23].

بررسی ها [23]، نشان داده که داده های مرحله ی اولیه رشد نانوذرات TiO_2 (شکل 8)، نمی تواند به خوبی با رابطه ی 12 تطبیق شوند و با در نظر گرفتن $D_2 = aD_0$ ، رابطه ی 12 به صورت زیر اصلاح شده است:

$$D = D_0 \frac{1 + ak't}{1 + k't} \quad (13)$$



a به عنوان "ضریب اگریگیشن"¹، که درجه ی اگریگیشن ذرات را نشان می دهد، در نظر گرفته شده است. با بکارگیری رابطه ی 13، مرحله ی اولیه رشد نانوذرات TiO_2 (شکل 8)، به خوبی قابل تطبیق می باشد [23]. برای مرحله ی دوم که اندازه ذرات کاهش می یابند، یک رابطه ی خطی ساده به فرم زیر بکارگرفته شده است:

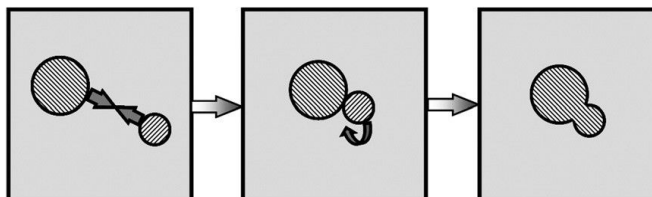
$$D = D_h - k_2(t - t_h) \quad (14)$$

که D_h ، اندازه ذره ی اولیه بلور در زمان شروع مرحله ی دوم، t_h ، می باشد. مرحله ی آخر نیز با رابطه ی رشد استوالد، تطبیق داده شده است (منحنی های تطبیق در شکل 8 را ببینید).

بررسی ها نشان داده که حاکمیت یک مکانیزم رشد در محیط آبی به pH محلول، بستگی دارد [1]. برای نانوذرات تیتانیا دانسته شده که در مقادیر pH بالاتر از 11، رشد آاناتاز اصولاً توسط مکانیزم OR رخ می دهد، که منجر به یک توزیع اندازه ی وسیع می شود. در محدوده pH ، 2 تا 11، آاناتاز توسط هر دو مکانیزم OA و OR رشد می کند، که در مقادیر نزدیک به pH نقطه بار صفر² (برای نانوبلورهای آاناتاز، $pH_{PZC} \approx 6$ [25,24])، که آاناتاز به شدت انحلال ناپذیر است و بار سطحی کمی دارد، پیوستن جهتدار (OA) اهمیت بیشتری دارد. در مقدار pH کوچکتر از 2، آاناتاز به طور همزمان هم توسط مکانیزم OA رشد می کند و هم حل می شود و به صورت روتایل رسوب می کند [1].

3- رشد در هوا یا خلاء

رشد مبتنی بر OA ، در مدت عملیات حرارتی نمونه های خشک، نیز مشاهده شده است [14]. برای نانوذرات سوسپانس³ شده در محلول، جنبش حرارتی همراه شده با فعل و انفعال های الکترواستاتیک درون ذره ای، ممکن است تماس ذره، تنظیم جهت و بنابراین رشد را بالا ببرند (شکل 9). در بعضی نمونه ها، اگر نانوذرات به صورت خشک یا محکم اگریگیت شده در محلول باشند، انرژی حرارتی برای کاوش وضعیت و موقعیت های زیاد، کافی نخواهد بود. با این وجود، زیر مجموعه ای از تعداد زیاد نقاط تماس، ممکن است بقدر کفایت برای اتصال و حذف فصل مشترک به خوبی تنظیم بشوند.



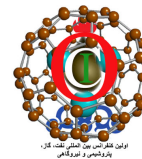
شکل 9: شماتیکی از چرخش ذره برای رسیدن به یک وضعیت مناسب از نقطه نظر ساختار نانوبلوری در مدت فرآیند OA [15].

برای مواد چند بلوری، رشد ذره به طور معمول تشریح می شود توسط رابطه ی [26]:

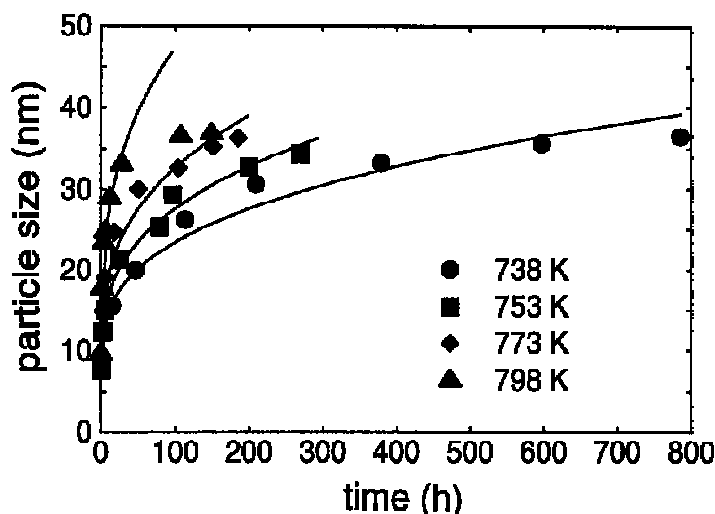
$$D = D_0 + k''t^m \quad (15)$$

که k'' یک ثابت و m توانی است که رفتار رشد ذره را نشان می دهد. برای تشریح رفتار بزرگتر شدن نانوذرات آاناتاز در شرایط حرارت دهی خشک در محدوده دمایی $465-525$ °C، از رابطه ی 15 استفاده شده است [27]. منحنی ها در شکل 10، تطبیق

¹. Aggregation Factor
². Point of zero charge
³. Suspend



داده های بزرگتر شدن آناتاز با $m = 3$ را نشان می دهد، که از رسم آرنیوس ثابت سرعت، k ، انرژی فعال سازی بزرگتر شدن ذرات آناتاز، $E_a(k) = 68/6 \text{ kJ/mol}$ تخمین زده شده است [27].



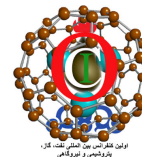
شکل 10: تطبیق داده های تجربی تغییر متوسط اندازه ذره آناتاز با بکارگیری رابطه ی $m = 3$ با 15 (دو نقطه ی آخر، از $525 \text{ }^\circ\text{C}$ (798 K) ظاهراً دارای خطا بوده و در تطبیق در نظر گرفته نشده اند)؛ [27].

4- نتیجه گیری

مدل های سینتیکی برای بزرگتر شدن نانوذرات در محیط های آبی مبتنی بر دو مکانیزم (1) خط سیر رشد استوالد (OR)، که شامل رشد ذرات بزرگتر به واسطه ی مصرف ذرات کوچکتر می باشد و همچنین (2) پیوستن جهتدار (OA)، که بیان می کند ذرات بزرگتر توسط اجتماع نانوذرات کوچکتر که به لحاظ بلورشناسی جهتدار شده اند تشکیل می شوند، می باشند. حاکمیت یک مکانیزم رشد در محیط آبی به pH محلول و دما، بستگی دارد. مشاهده شده است، موادی که توسط مکانیزم پیوستن جهتدار (OA) رشد می کنند، نسبتاً انحلال ناپذیراند و اهمیت نسبی OA، زمانی که انحلال محدود می شود، افزایش می یابد. حضور یک توزیع اندازه زیاد و بلورهای بزرگ با مورفولوژی یکسان، با مکانیزم استوالد (OR) سازگار است. بزرگ شدن سریع اندازه ذره در مرحله ابتدایی فرآیند رشد، به پیوستن جهتدار (OA) نانوذرات وابسته است. مکانیزم رشد پیوستن جهتدار (OA) در شرایط حرارت دهی خشک نیز رخ می دهد، با این حال آن پدیده ای معمول نیست.

مراجع

- [1] 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.
- [2] Zhang, H., Banfield, J. F., (2005), "Size Dependence of the Kinetic Rate Constant for Phase Transformation in TiO_2 Nanoparticles", Chem. Mater., 17, 3421-3425.
- [3] Park, N. G., Schlichterl, G., van de Lagemaat, J., Cheong, H. M., Mascarenhas, A., Frank, A. J., (1999), "Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cells: Structural and Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Electrodes Formed from the Hydrolysis of $TiCl_4$ ", J. Phys. Chem. B, 103 (17), 3308-3314.
- [4] 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.
- [5] 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.



- [6] 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.
- [7] Madras, G., McCoy, B. J., (2002), "Denucleation rates during Ostwald ripening: Distribution kinetics of unstable clusters", J. Chem. Phys., 117, No. 14.
- [8] Madras, G., McCoy, B. J., (2001), "Distribution kinetics theory of Ostwald ripening", J. Chem. Phys., 115, 6699.
- [9] www.wikipedia.com
- [10] Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V., (1961), "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions", J. Phys. Chem. Solids, 19, 35-50.
- [11] Wagner, C., (1961), "THEORIE DER ALTERUNG VON NIEDERSCHLAGEN DURCH UMLOSEN (OSTWALD-REIFUNG)", Z. Elektrochem. 65, 581-591.
- [12] Zhang, Q., Liu, S. J., Yu, S. H., (2009), "Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future", J. Mater. Chem., 19, 191-207.
- [13] Oskam, G., (2006), "Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application", J. Sol-Gel Sci. Techn, 37, 161-164.
- [14] 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(4), 20-27.
- [15] Zhang, J., Huang, F., Lin, Z., (2010), "Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment", Nanoscale, 2, 18-34.
- [16] Penn, R. L., Banfield, J. F., (1998), "Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂", American Mineralogist, 83, 1077-1082.
- [17] Penn, R. L., Banfield, J. F., (1999), "Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania", American Mineralogist, 84, 871-876.
- [18] Penn, R. L., Banfield, J. F., (1999), "Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania", Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 1549-1557.
- [19] Huang, F., Zhang, H., Banfield, J. F., (2003), "The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS", J. Phys. Chem. B, 107, 10470-10475.
- [20] Huang, F., Zhang, H., Banfield J. F., (2003), "Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS", Nano Lett., 3, No. 3.
- [21] Banfield, J. F., Bischoff, B. L., Anderson, M. A., (1993), "TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials", Chemical Geology, 110, 211-231.
- [22] Allen, T., (1997), "Particle Size Measurement", Chapman and Hall: New York, Vol. 1, p 53.
- [23] 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.
- [24] Sugimoto, T., Zhou, X., (2002), "Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by the gel-sol method. 2. Adsorption of OH ions on Ti(OH)₄ gel and TiO₂ particles", J. Colloid Interface Sci., 252, 347-353.
- [25] 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.
- [26] Lu, K., (1996), "Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties", Materials Science and Engineering, 16, 161-221.
- [27] 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.