

ساخت و بررسی خواص غشای کلوئیدی تیتانیای نانوساختار

علی عالم* و حسین سرپولکی

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۶/۸/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۶/۱۲/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۷/۵/۲۴

چکیده در این مقاله عوامل مؤثر بر ساخت و خواص غشای تیتانیایی بر روی زیرپایه آلومینا بررسی شده است. ابتدا زیرپایه با پرس تک‌محور ساخته و سپس سل کلوئیدی تیتانیا آماده شد. از افزودنی‌های پلی‌وینیل الکل (PVA) و هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) برای داشتن غشایی بدون ترک، در مقادیر خاصی در ساخت سل کلوئیدی تیتانیا استفاده شد. سپس، لایه‌نشانی تیتانیا بر روی زیرپایه آلومینا به روش غوطه‌وری انجام شد و لایه تهیه شده، خشک و کلسینه شد. میانگین اندازه ذرات موجود در سل کلوئیدی با استفاده از تکنیک تفرق پرتو لیزر، برابر ۵۵/۶nm اندازه‌گیری شد. به منظور ارزیابی دمای استحاله فازی در تیتانیا از پراش اشعه ایکس استفاده شد. تکنیک توزین حرارتی برای تعیین دمای خروج افزودنی‌های آلی و مواد فرار لایه به کار رفت. این نتایج به همراه نتایج آنالیز فازی تیتانیا، به انتخاب دمای بهینه کلسیناسیون لایه (۴۵۰°C) منجر شد. بررسی ریزساختاری غشایی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان می‌دهد ضخامت غشا برابر ۵۷۰ نانومتر است. بررسی‌های بیشتر در این ضخامت نشان‌دهنده غشایی بدون ترک با ریزساختاری همگن است. این امر نشان‌دهنده بهینه‌بودن شرایط ساخت غشا است.

کلمات کلیدی تیتانیا، غشا، خاصیت فوتوکاتالیستی.

Preparation and Characterization of Nanostructure Titania Colloidal Membranes

A. Alem* and H. Sarpoolaky

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Iran University of Science and Technology

Abstract In this investigation a nanostructure titania membrane on an alumina support was prepared. The support was made via a single axis press. The titania colloidal sol was then prepared. To have a crack free titania membrane, PVA and HPC additives were included in the sol in specific amounts. The support was dipped in the sol and the layer was dried and calcined in a proper manner. The average particle size of the titania sol was measured to be 55.6 nm. X-ray diffraction technique was utilized to determine the titania phase transformation temperature. The burn out temperature of the volatile materials and the organic additives were determined via the TGA technique. Utilizing the XRD and TGA techniques the optimum calcinations temperature was determined to be 450°C. Microstructure and the presence of any possible crack or defect were examined using Scanning Electron Microscopy. The final product was a crack-free titania membrane with no defect. Therefore, it can be concluded that the membrane preparation procedure is optimum.

Keywords Titania, Membrane, Photocatalytic Properties.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فنی مهندسی مواد.

تلفن: ۰۲۱-۸۸۷۱۳۱۰۷، پیام‌نگار: alialem59@gmail.com

۱- مقدمه

غشا یک سد نیمه تراواست که به یک یا چندگونه یا جزء از مخلوط‌های گازی یا مایع اجازه عبور می‌دهد. غشاهای آلی (پلیمری) و غیرآلی (سرامیکی) مدت‌هاست که به‌طور گسترده‌ای برای تصفیه آب‌ها و پساب‌ها در کشورهای صنعتی به‌کار می‌رود. غشاها براساس نیروی محرکه فشاری و اندازه حفره به ترتیب شامل اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون هستند. در ترتیب ذکرشده اندازه حفره غشا افزایش می‌یابد؛ یعنی کوچک‌ترین حفره‌ها در غشای اسمز معکوس وجود دارد و بزرگ‌ترین حفره‌ها در غشای میکروفیلتراسیون [۲،۱].

غشاهای سرامیکی به دلیل مزایای متعدد نسبت به انواع پلیمری برتری دارند این مزایا شامل پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالاتر آنهاست. اکسیدهای مهم برای ساخت غشاهای سرامیکی شامل Al_2O_3 ، TiO_2 ، ZrO_2 و SiO_2 هستند. در این میان، به غشاهای تیتانیایی توجه کرده‌اند که دلیل آن شار یا فلاکس بالای فاز مایع، نیمه هادی بودن، مقاومت شیمیایی بسیار بالای تیتانیا در محیط‌های آبی و خاصیت فوتوکاتالیستی مطلوب آن درمقایسه با بقیه است [۳].

تیتانیا یک نیمه‌هادی از نوع n و عنوان یکی از مهم‌ترین مواد نانو نیمه هادی محسوب می‌شود که در دو دهه گذشته درنقش یک کاتالیست مطلوب برای تصفیه آب و هوا به‌کار رفته است. درحال حاضر روش‌های تهیه TiO_2 شامل رسوب از فاز بخار، سل‌ژل، الکتروشیمی، تبخیر و کندوپاش است. در این میان مهم‌ترین و معمول‌ترین روش برای سنتز پوشش TiO_2 ، تکنیک سل‌ژل است. فرآیند سل‌ژل دو روش مختلف دارد که یکی از این دو، روش سل‌ژل کلوئیدی است که امکان ساخت مواد نانو ساختار و مزوپور (اندازه حفره بین ۲ تا ۵۰nm) را فراهم می‌سازد. در روش سل‌ژل کلوئیدی، می‌توان با به‌کارگیری

آلکوکسیدهای فلزی، سوسپانسیون‌هایی برپایه آب ساخت تا محصول نهایی با خواص مطلوب تهیه شود [۴،۵]. تهیه تیتانیا به روش سل‌ژل هم به صورت نانوذرات و هم به صورت لایه امکان‌پذیر است که هر محصول مزایا و معایب خود را دارد. از مهم‌ترین مشکلات نانوذرات عدم پایداری آنها در درازمدت است که باعث بروز مشکلاتی می‌شود. لازم به ذکر است که برخلاف نانوذرات، لایه‌های نازک تولیدشده به روش سل‌ژل، از پایداری بالایی برخوردارند. از مهم‌ترین مشکلات لایه‌های نشانداده بر روی زیرپایه‌ها نیز می‌توان به کاهش سطح مخصوص آنها اشاره کرد [۶-۸].

۲- نحوه انجام آزمایش

۱-۲ ساخت غشا

۱-۱-۲ ساخت زیرپایه

ساخت زیرپایه‌ها با پرس پودر آلومینای گرانوله KMS-92 محصول شرکت مارتینزورک^۱ انجام گرفت. مشخصات این پودر در جدول ۱ آمده است. نمونه‌ها تحت فشار ۳۱MPa پرس شدند. قطر نمونه‌ها در حدود ۱/۵cm و ضخامت آنها در حدود ۲mm بود. زیرپایه‌های خام در محدوده دمایی ۱۱۰۰°C تا ۱۴۰۰°C به مدت ۱ ساعت زینتر شدند.

۲-۱-۲ ساخت لایه تیتانیا

مواد اولیه مصرفی در ساخت سل کلوئیدی تیتانیا عبارت‌اند از: تترا ایزوپروپیل اورتوتیتانات (Merck، ۸۲۱۸۹۵) درنقش آلکوکسید فلزی تیتانیا، ایزوپروپانول (Merck، ۱۰۹۶۳۴) درنقش حلال، هیدروکسی پروپیل سلولز^۲ (Aldrich، ۴۳۵۰۰۷) و

1. Martinswerk.

2. HPC.

جدول ۱. مشخصات پودر گرانوله KMS-92.

درصد	مواد تشکیل دهنده
۹۲	Al ₂ O ₃
۲/۵	CaO
۳/۶	SiO ₂
۱/۵	MgO

پیرسازی شد. پس از تهیه سل مناسب، عملیات پوشش دهی به روش غوطه‌وری بر روی زیرپایه‌ها انجام شد. به این منظور تنها یک طرف زیرپایه با سل تماس داده شد و پس از طی زمان موردنظر، نمونه از سل خارج شد. پس از پوشش دهی، لایه به همراه زیرپایه به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط پیرسازی شد. فرآیند خشک کردن لایه به مدت ۱ ساعت در دمای ۳۰°C و ۳ ساعت در دمای ۴۰°C انجام شد و سپس لایه‌ها با نرخ ۱۰°C/hr در دمای ۴۵۰°C به مدت ۱ ساعت زینتر شدند. لازم به ذکر است که در این فرآیند از کوره آذر ۱۵۰۰ استفاده شد و کل سیکل گرمایش، ۴۶ ساعت طول کشید.

۲-۲- تعیین خواص

۲-۲-۱- تعیین خواص زیرپایه آلومینا

اندازه گیری تخلخل زیرپایه های زینتر شده در دماهای مختلف به روش ارشمیدس و طبق استاندارد ASTM 373-88 انجام گرفت. استحکام خمشی زیرپایه ها نیز با دستگاه SANTAM STM-400 انجام شد. برای اندازه گیری استحکام مکانیکی، نمونه‌های مکعب مستطیلی با ابعاد تقریبی ۵mm×۱۴mm×۵mm تهیه شد و آزمایش به روش سه نقطه‌ای انجام شد. لازم به ذکر است که در تعیین دانسیته و استحکام خمشی زیرپایه‌ها هر آزمایش سه بار انجام شد و مقادیر میانگین به عنوان نتیجه ارائه شدند.

۲-۲-۲- تعیین خواص لایه کلونیدی تیتانیا

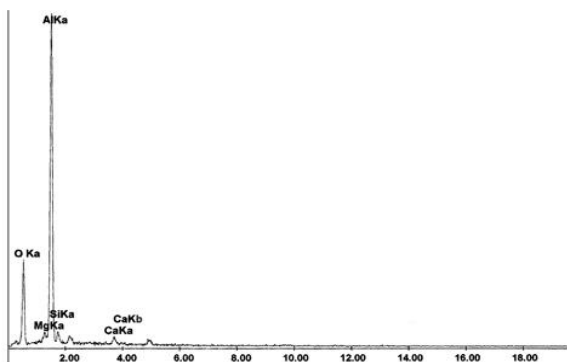
اندازه ذرات سل کلونیدی با تکنیک تفرق پرتو لیزر (ZetaSizer, Malvern UK, 3000HSA) تعیین شد. رفتار حرارتی تیتانیا با آنالیز توزین حرارتی^۴ (Shimadzu-449C) بررسی شد. آنالیز فازی تیتانیا با XRD (Jeol8000diffractometer) انجام گرفت و سپس براساس رابطه دمای شرر (رابطه ۱) اندازه

پلی وینیل الکل^۳ (Merck، ۸۲۱۰۳۸)، درنقش افزودنی آلی، اسید نیتریک (Merck، ۱۰۰۴۴۳)، درنقش ممانعت کننده و آب مقطر.

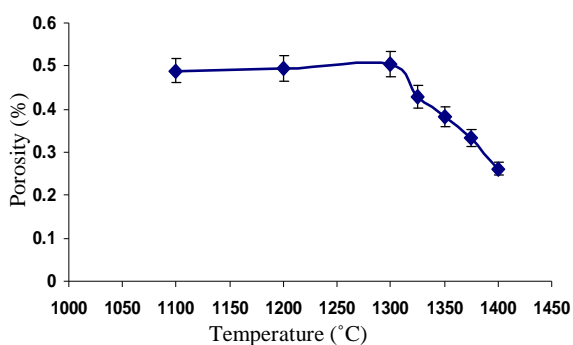
ابتدا محلول آلکوکسید فلزی در ایزوپروپانول با غلظت ۰/۴ مول بر دسی مترمکعب تهیه و ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول دوم شامل آب در ایزوپروپانول با غلظت ۴/۵ مول بر دسی مترمکعب تهیه شد. سپس با افزودن محلول اول (حاوی آلکوکسید) به محلول دوم (حاوی آب) و انجام فرآیند هیدرولیز، سوسپانسیون Ti(OH)₄ تهیه شد. رسوب موجود در سوسپانسیون ابتدا با کاغذ صافی جمع آوری و سپس با آب مقطر شست و شو شد. سپس رسوب Ti(OH)₄ حاصل با آب مقطر برای رسیدن به سل با غلظت ۰/۱ مول بر دسی مترمکعب رقیق شد. پس از آن سل توسط اسید نیتریک با نسبت مولی H⁺/Ti=۰/۵ لخته زدایی شد و برای تکمیل فرآیند لخته زدایی ۷۵ دقیقه در دمای ۴۵°C تا ۵۰°C درحین به هم خوردن حرارت داده شد. پس از قراردادن سل به مدت ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک، افزودنی‌های هیدروکسی پروپیل سلولوز و پلی وینیل الکل (به ترتیب با غلظت‌های ۰/۳۵gr/100cm³ و ۰/۱gr/100cm³) به ترتیب با نسبت‌های یک سوم و دو سوم حجم سل، به آن افزوده شد. در نهایت نیز سل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط

3. PVA.

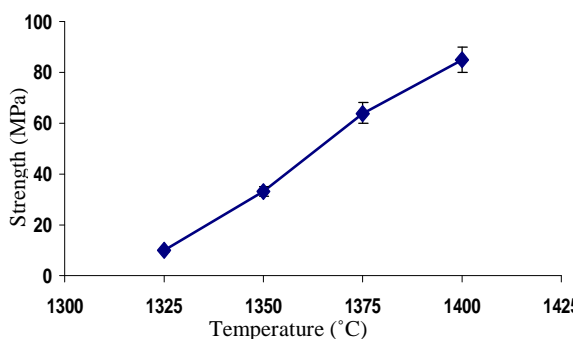
4. Thermal Gravimetric Analysis.



شکل ۱. آنالیز EDS از زیرپایه آلومینا زیتترشده به مدت ۱ ساعت در دمای 1350°C .



شکل ۲. منحنی تغییرات تخلخل زیرپایه‌ها برحسب دمای زیتترینگ.



شکل ۳. استحکام خمشی سه نقطه‌ای زیرپایه‌ها برحسب دمای زیتترینگ.

کریستالیت تیتانیا محاسبه شد. برای بررسی های مورفولوژی سطح و سطح مقطع لایه های ایجادشده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (PhillipsXL30) و (Cambridge S-360) استفاده شد.

$$B = \frac{0.9 \lambda}{t \cos \theta} \quad \text{رابطه (۱)}$$

B در این رابطه میزان پهن شدن پیک در نصف شدت ماکزیم ناشی از اثر اندازه کریستالیت (برحسب رادیان)، t قطر کریستالیت، λ طول موج پرتوی X به کار رفته و θ زاویه پراش است.

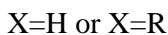
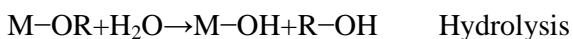
۳- نتیجه گیری

۱-۳- زیرپایه آلومینا

برای ساخت زیرپایه آلومینا از پودر KMS-92 استفاده شد؛ زیرا این پودر به صورت گرانوله و آماده برای پرس بود. به دلیل وجود افزودنی های مناسب در پودر و کاهش دمای زیتترینگ زیرپایه با این افزودنی ها، به کارگیری این پودر امکان ساخت زیرپایه در دماهای زیتترینگ پایین تر و همچنین ساخت زیرپایه متخلخل را فراهم کرد. لازم به ذکر است که یک زیرپایه مطلوب بایستی علاوه بر تأمین پایداری مکانیکی لایه یا لایه های نشانداده شده بر روی آن، حداکثر نفوذپذیری برای غشا را فراهم سازد [۵]. حصول این موارد با به کارگیری پودر KMS-92 امکان پذیر است. شکل ۱ آنالیز از زیرپایه زیتترشده به مدت ۱ ساعت در 1350°C را نشان می دهد.

همان طور که در منحنی میزان تخلخل زیرپایه ها برحسب دمای زیتترینگ (شکل ۲) مشاهده می شود، تا دمای 1300°C تقریباً میزان تخلخل ثابت و در حدود ۵۰٪ است. از دمای 1325°C کاهش در میزان تخلخل زیرپایه ها آغاز می شود.

ساخت سل کلئیدی، به کارگیری مقادیر مازاد آب است (بالتر از نسبت استوکیومتری لازم برای هیدرولیز کامل تیتانیا که برابر ۴ است) که به تولید سوسپانسیونی از ذرات نانومتری نسبتاً درشت منجر خواهد شد. در این نوع سل واکنش اصلی برای کندانس، Olation است [۹،۵].



Olation

انتخاب پیش ماده و حلال مصرفی در کیفیت سل و در نتیجه لایه ساخته شده اهمیت بالایی دارد. پیش ماده های فلزی از جمله $TiCl_4$ به شرایط ویژه کاری نیاز دارند و سرعت هیدرولیز آنها به گونه ای است که کارکردن با آنها را مشکل می سازد، به همین علت در این تحقیق از تترا ایزوپروپیل اورتوتیتانات در نقش پیش ماده استفاده شد. حلال مصرفی ایزوپروپانول است؛ زیرا بهترین حلال، حلالی است که تعداد یکسانی اتم کربن در گروه آلکیل خود در مقایسه با آلکوکسید مصرفی داشته باشد [۵].

در ساخت بهینه سل کلئیدی علاوه بر نوع پیش ماده و حلال مصرفی، عواملی چون pH سل، دمای لخته زدایی، زمان لخته زدایی، مقدار و نحوه به کارگیری افزودنی های آلی نیز بسیار اهمیت دارد. شرایط سل کلئیدی ساخته شده در جدول ۲ آمده است.

برای ساخت یک سل کلئیدی بهینه، انجام مطلوب فرآیند لخته زدایی ضروری است. برای این منظور pH باید در محدوده ۰/۵ تا ۱/۵ باشد. عدم تنظیم pH در این محدوده مانع از انجام فرآیند لخته زدایی خواهد شد [۵]. در فرآیند لخته زدایی، آگلومره های موجود دیسپرس می شوند و لایه ای از

داده های مربوط به استحکام زیرپایه ها در شکل ۳ آمده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دمای زیتترینگ زیرپایه ها، استحکام آنها افزایش می یابد.

یکی از عوامل مهم در تعیین راندمان و کارایی یک غشا، نفوذپذیری آن است [۵]. از آنجایی که نفوذپذیری غشا نیز خود به میزان تخلخل های زیرپایه وابسته است، دمای زیتترینگ زیرپایه باید به گونه ای انتخاب شود که در نهایت نفوذپذیری غشا در حد مطلوب و بهینه خود قرار گیرد. از طرف دیگر در انتخاب دمای زیتترینگ، به استحکام زیرپایه نیز باید شود؛ به روشی که غشای ساخته شده در نهایت استحکام بالایی داشته باشد و بتواند فلاکس بالای مایع ورودی به غشا، جریان معکوس مایع برای شست و شوی غشا و موارد مشابه را در حین کار تحمل کند [۱]. در نتیجه یک زیرپایه ایده آل، در عین داشتن نفوذپذیری بالا باید از استحکام مکانیکی بالایی نیز برخوردار باشد. با افزایش دمای زیتترینگ، دو عامل مذکور در جهت عکس یکدیگر عمل می کنند؛ یعنی کاهش تخلخل های زیرپایه و سپس کاهش نفوذپذیری و از طرفی دیگر افزایش استحکام ناشی از زیتترینگ زیرپایه. از آنجایی که اختلاف در میزان تخلخل که عاملی تعیین کننده در نفوذپذیری غشاست در زیرپایه های زیتتر شده در دماهای ۱۳۲۵ و ۱۳۵۰°C اندک است و علاوه بر آن استحکام زیرپایه زیتتر شده در دمای ۱۳۵۰°C خیلی بیشتر از استحکام در دمای ۱۳۲۵°C است، در این تحقیق دمای زیتترینگ زیرپایه ها ۱۳۵۰°C انتخاب شد؛ یعنی دمایی که در آن میزان نفوذپذیری غشا و استحکام آن در محدوده ای پذیرفتنی باشد و برآیند این دو خاصیت بهینه شود.

۲-۳. سل کلئیدی تیتانیا

همان طور که می دانید سل های کلئیدی در فرآیند سل ژل، سوسپانسیون هایی بر پایه آب هستند. روش متداول برای

جدول ۲. شرایط ساخت سل کلئیدی.

نوع سل	[H ₂ O]/[Ti]	[H ⁺]/[Ti]	pH	دمای لخته‌زدایی (°C)
کلئیدی	۲۰	۰/۵	۱	۵۰

در نتیجه فرآیند ساخت غشای دارای زیرپایه، همواره به ایجاد یک لایه پیوسته و بدون ترک منجر نخواهد شد. به طور خاص در غشاهای تیتانیایی، بخش زیادی از غشاهای دارای زیرپایه، پس از خشک کردن و کلسیناسیون، در لایه فوقانی خود ترک خواهند داشت. ترک‌های ایجاد شده ناشی از تنش‌های بزرگی است که در حین مراحل خشک کردن و کلسیناسیون لایه ایجاد می‌شود. این تنش‌ها از استحکام شکست شبکه ژل فراتر می‌روند و سبب ایجاد ترک می‌شوند. برای کاهش خطرات و مشکلات فرآیند به خصوص در حین مراحل خشک کردن و کلسیناسیون، قبل از لایه‌نشانی، باید از افزودنی‌های آلی استفاده کرد.

افزودنی‌های مصرفی در سل‌های کلئیدی می‌توانند از تجمع ذرات جلوگیری کنند و ویسکوزیته سل را تنظیم کنند و همچنین با افزایش استحکام بدنه خام از تشکیل ترک جلوگیری کنند [۱۲]. در مورد غشاهای تیتانیایی بهترین نتایج از افزودن پلی‌وینیل‌الکل (PVA) در ترکیب با هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) حاصل می‌شود [۷]. در این تحقیق مشاهده شد که افزودن PVA به سل تیتانیا، در مقادیر بالاتر از ۱ تا ۲٪ وزنی تیتانیا به عدم پایداری و فلوکولاسیون سل منجر می‌شود. این امر ناشی از هم‌کنش بین تیتانیا و PVA است. در حضور HPC این واکنش رخ نمی‌دهد و پایداری سل تیتانیا کاهش نخواهد یافت. در نتیجه ابتدا باید محلول آبی HPC به سل اضافه شود و سپس محلول آبی PVA اضافه شود. مکانیزم قطعی و دقیق عملکرد افزودنی‌های آلی هنوز شناخته نشده است. تئوری‌های

بار مثبت (H⁺) در اطراف هر ذره مجزا، (یا اطراف گروه کوچکی از ذرات)، تشکیل خواهد شد. با تنظیم pH، میزان نیروی دافعه ناشی از لایه مضاعف الکتریکی ذرات سل به مقدار بهینه خود می‌رسد. این امر سبب پایدار شدن سل خواهد شد و از رسوب ذرات و ته‌نشینی آنها جلوگیری خواهد کرد. لازم به ذکر است که pH سل با کاغذ pH مرک اندازه‌گیری شد.

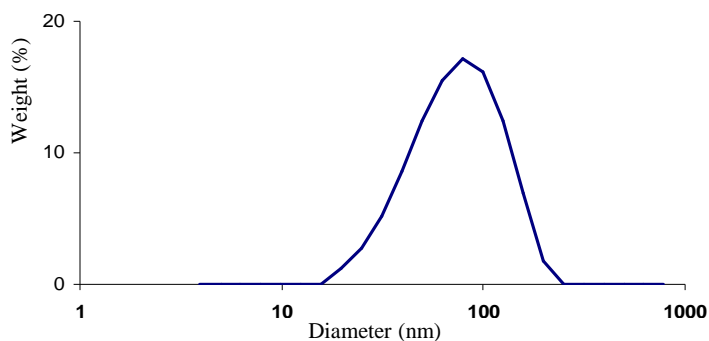
فرآیند لخته‌زدایی پس از استفاده از حمام اولتراسونیک تکمیل خواهد شد. این امواج پراثری بقیه آگلومره‌های نرم باقی‌مانده را شکسته و در نتیجه توزیع اندازه ذرات سل باریک‌تر خواهد شد. ذرات ریزتر و توزیع یکنواخت آنها در سل کلئیدی تیتانیا برای ساخت غشایی با خواص مطلوب ضروری است.

اندازه ذرات سل‌های به کاررفته شده برای لایه‌نشانی، عاملی مهم و کلیدی در ایجاد غشایی بدون ترک و دارای حفرات با اندازه مشخص است. اندازه ذرات سل پایدار تیتانیایی، تحت تأثیر غلظت یون هیدروژن یا همان pH سل است [۱۰]. همان‌طور که در شکل ۴ و جدول ۳ آمده است، اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات سل پس از پایداری، نشان داد که اندازه میانگین ذرات سل کلئیدی ۵۵/۶ نانومتر است.

مرحله خشک کردن یکی از مهم‌ترین و بحرانی‌ترین مراحل در ساخت غشاهای سرامیکی است؛ زیرا در این مرحله غشاها تمایل شدیدی به ترک خوردن نشان می‌دهند [۱۱].

ساختن و خارج شدن افزودنی‌های آلی به کاررفته در سل کلونیدی، از دیگر مواردی است که بسیار اهمیت دارد. در شکل ۵ نتیجه آنالیز توزین حرارتی برای لایه کلونیدی مشاهده می‌شود؛ همان‌طور که در شکل مشخص است، تا دمای 130°C - 140°C آب‌کنندگی شده در درون حفره‌ها و آب

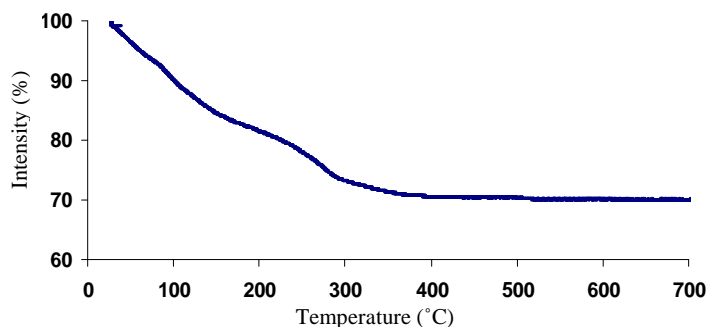
مختلفی را که وابسته به نقش این افزودنی‌هاست، زارزیکچی^۵ بررسی کرده است. مکانیزم ممکن می‌تواند مستحکم شدن شبکه زل از طریق رشد گردنه باشد. احتمال دیگر می‌تواند حذف تنش‌های تجمعی باشد؛ تنش‌هایی که از ساختارهای نامتقارن و غیریکنواخت حفره‌ها ناشی می‌شود [۵،۱۳].



شکل ۴. نمودار توزیع اندازه ذرات سل کلونیدی تیتانیا اندازه‌گیری شده با دستگاه زتاسایزر.

جدول ۳. نتایج اندازه‌گیری اندازه ذرات سل کلونیدی با دستگاه زتاسایزر.

نوع سل	اندازه میانگین ذرات سل (nm)
کلونیدی	۵۵/۶



شکل ۵. آنالیز توزین حرارتی از سل کلونیدی تیتانیا.

مختلف در شکل ۶ نشان دهنده عدم وقوع استحالته فازی آاناتاز به روتیل تا دمای 500°C است و در نتیجه، دمای کلسیناسیون لایه باید زیر 500°C انتخاب شود تا از تشکیل فاز روتیل در لایه جلوگیری شود. در دماهای پایین که استحالته آاناتاز به روتیل هنوز رخ نداده است، رشد کریستالیت های آاناتاز اندک خواهد بود. در دماهای بالا، که استحالته فازی مذکور رخ دهد، علاوه بر تحمیل ۸٪ تغییرات حجمی به سیستم، رشد شدید و سریع اندازه کریستالیت رخ می دهد که به کاهش شدید سطح مخصوص و حجم حفره منجر خواهد شد. لازم به ذکر است که این مقدار تغییر حجم ناشی از استحالته فازی تیتانیا، برای ایجاد عیوب (ترک) در لایه کافی است [۹].

دمای کلسیناسیون باید به نحوی انتخاب شود که علاوه بر خروج همه مواد فرار از لایه و ایجاد ساختاری کاملاً کریستالی، از وقوع استحالته فازی تیتانیا ممانعت شود و حداقل میزان اندازه کریستالیت و در نتیجه حداکثر میزان سطح مخصوص در غشای حاصل ایجاد گردد. تحت این شرایط دمای بهینه کلسیناسیون 450°C است. این دما حداقل دمایی است که در آن تیتانیا ساختاری کاملاً کریستالی دارد و مواد فرار لایه نیز به طور کامل خارج شده اند و تنها فاز موجود در لایه نیز آاناتاز است.

با استفاده از رابطه ۱، اندازه کریستالیت با استفاده از پیک (۱۰۱) آاناتاز (که به مدت ۱ ساعت در دمای 450°C زینتر شده) $8/3$ نانومتر است.

۴-۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از غشاهای کلئیدی ساخته شده

یکی از عوامل بسیار مؤثر در کیفیت و ضخامت غشای تشکیل شده، غلظت سل کلئیدی است. بررسی تصاویر میکروسکوپی نمونه ها نشان داد که برای ساخت لایه مطلوب و

جذب شده بر روی سطح آنها تبخیر می شود. از دمای 150 تا 400°C کریستالیزاسیون $\text{Ti}(\text{OH})_4$ به TiO_2 رخ خواهد داد. تجزیه و خروج PVA و HPC نیز حدوداً از دمای 250°C آغاز می شود و در دمای 400°C به پایان می رسد [۱۳]. بنابراین کل کاهش وزن نمونه تا دمای 400°C برابر 30% وزن اولیه نمونه است و قبل از دمای نهایی کلسیناسیون اتفاق می افتد.

از عواملی که سبب خروج مواد پلیمری بدون ایجاد عیب در غشا می شود، نرخ گرمایش در مرحله کلسیناسیون است که کنترل کننده نرخ خروج مواد آلی از لایه می باشد. این نرخ باید به حد کافی پایین باشد تا غشای حاصل ترک نخورد. کنترل نرخ گرمایش علاوه بر اثر مذکور، از ایجاد ترک ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی لایه و زیرپایه مانع می شود.

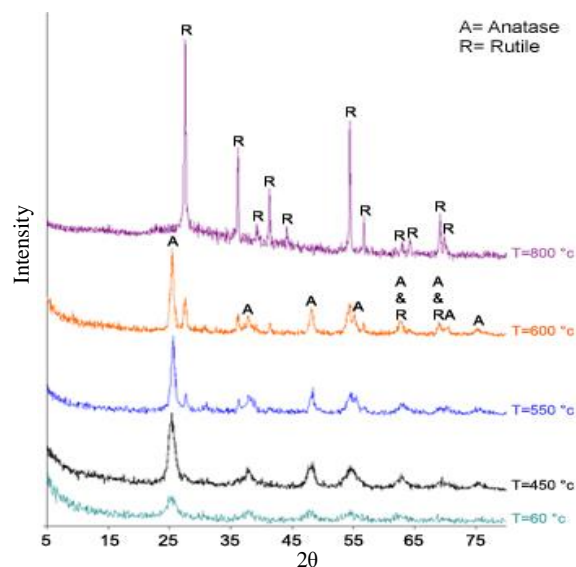
۳-۳. آنالیز فازی تیتانیای کلئیدی

استحالته پلی مورفیک تیتانیا پیچیده است که به دلیل وابستگی استحالته مذکور به اندازه کریستالیت، ناخالصی ها، ترکیب شیمیایی و غیره می باشد [۱۴]. در مورد رفتار حرارتی و محدوده استحالته فازی تیتانیا، گزارش های متعددی ارائه شده است. شکل ۶، آنالیز فازی پودرهای تهیه شده از سل کلئیدی تیتانیا و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف را نشان می دهد.

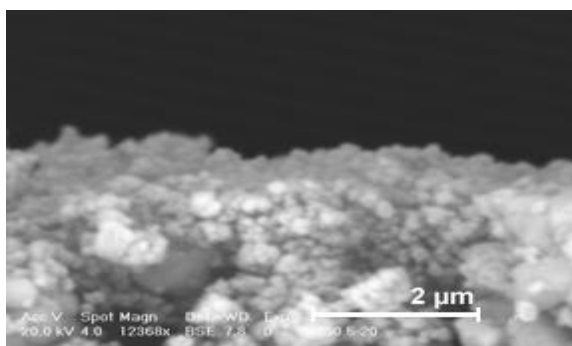
همان طور که در الگوهای پراش اشعه ایکس در شکل ۶ مشاهده می شود دمای استحالته آاناتاز به روتیل در تیتانیای کلئیدی، حدود 550°C است. آخرین مرحله در ساخت یک غشا، کلسیناسیون آن است. این مرحله تعیین کننده خواص نهایی ریزساختاری، مکانیکی و شیمیایی است؛ لذا انتخاب دمای کلسیناسیون مناسب بسیار اهمیت دارد. برای انتخاب این دما عواملی از جمله استحالته فازی تیتانیا و همچنین اندازه کریستالیت در فاز آاناتاز بسیار اهمیت دارد. تکنیک پراش اشعه ایکس و نتایج حاصل از آن می تواند در انتخاب دمای بهینه کلسیناسیون بسیار مؤثر باشد. الگوهای پراش در دماهای

ناشی از وجود کلسیم در زیرپایه است. کنترل ضخامت لایه در غشاهای بسیار اهمیت دارد. ضخامت لایه تأثیر چشمگیری بر روی نفوذپذیری غشا دارد؛ به نحوی که افزایش آن به کاهش نفوذپذیری منجر می شود. ضخامت لایه در غشای فوق حدود ۵۷۰ نانومتر است.

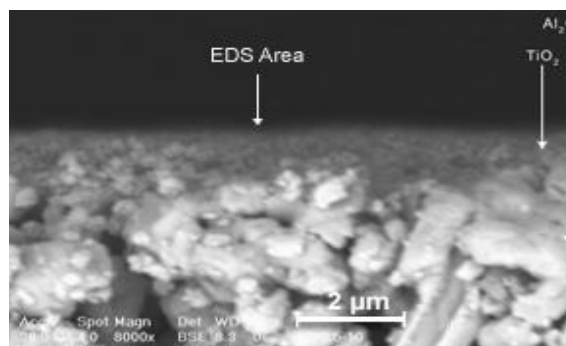
بدون ترک، غلظت سل ساخته شده اهمیت زیادی دارد. شکل ۷ تصاویر مربوط به لایه ۳ کلونیدی ساخته شده را نشان می دهد. نتیجه آنالیز EDS که از نمونه های شکل ۷ انجام گرفته است، در شکل ۸ آمده است. پیک شدید و بزرگ Ti مؤید لایه ای از جنس تیتانیاست. پیک کلسیم مشاهده شده در آنالیز EDS



شکل ۶. آنالیز فازی پودر تیتانیای ساخته شده از سل کلونیدی در دماهای ۶۰، ۴۵۰، ۵۵۰، ۶۰۰ و ۸۰۰°C.



(ب) تصویر با بزرگ‌نمایی بیشتر، ضخامت لایه در حدود ۵۷۰ nm است



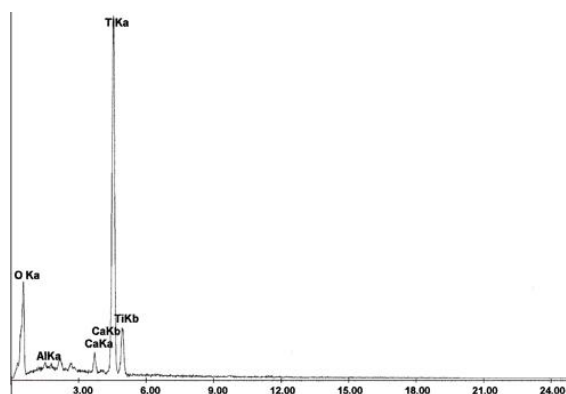
(الف) تصویر با بزرگ‌نمایی کمتر

شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی غشاهای حاصل از سل کلونیدی.

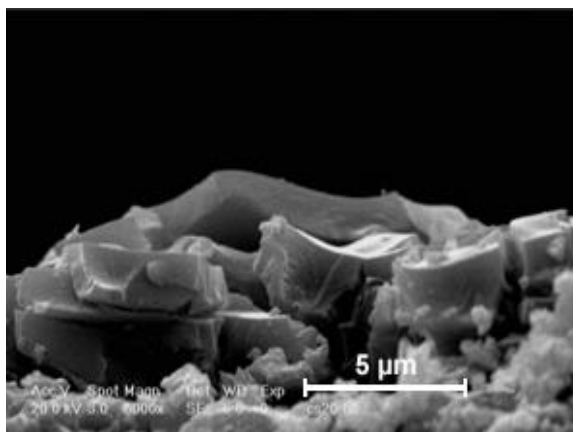
خواهد خورد، (منظور از مقدار بحرانی، حداکثر غلظت مجاز سل کلوئیدی است که پس از لایه نشانی، خشک کردن و کلسیناسیون لایه، ترکی در آن ایجاد نشود).

در شکل ۹ سه بار لایه نشانی توسط سل کلوئیدی با غلظت بالاتر از حد بحرانی انجام شده است. به دلیل تنش‌های

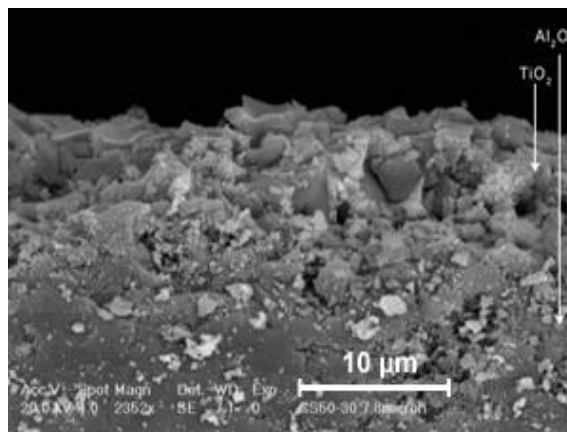
باید گفت غلظت سل دارای بهینه دارد و برای افزایش آن محدودیت وجود دارد. هنگامی که غلظت سل از مقدار بحرانی خود بالاتر باشد، به دلیل افزایش بیش از حد ضخامت لایه و سپس افزایش تنش‌های ایجاد شده در آن در حین فرآیندهای خشک کردن و کلسیناسیون، لایه حاصل ترک



شکل ۸. آنالیز EDS از لایه کلوئیدی تیتانیا نشانده شده بر روی زیرپایه آلومینا.



(ب) تصویر با بزرگ‌نمایی بیشتر



(الف) تصویر با بزرگ‌نمایی کمتر

شکل ۹. ترک‌ها در نمونه‌های سه بار لایه‌نشانی شده توسط سل کلوئیدی با غلظت بالاتر از حد بحرانی.

مراجع

1. "Application of Membrane Technologies for Liquid Radioactive Waste Processing", *International Atomic Energy Agency Vienna*, Technical Reports Series, No. 431 (2004)
2. Methods of Water Purification, GE Infrastructure Water and Process Technology.
3. Zaspalis, V. T., Praaq, W. V., Keizer, K., Ommen, J. G. V., Ross, J. and Burggraaf, A. J., "Reactor Studies using Vanadia Modified Titania and Alumina Catalytically Active Membranes for the Reduction of Nitrogen Oxide with Ammonia" *Journal Appl. Catal.*, Vol. 74 (1991) 249.
4. Rahaman, M. N., "Ceramic Processing and Sintering", Second Edition, Marceldekker (2003).
5. Sekulić-Kuzmanović, J., "Mesoporous and Micro porous Titania Membranes, Thesis", (2004) ISBN 90-365-2107-6.
6. Yordanova, V., Stabova, K., Hintz, W., Tomas, J. and Wendt, U., "Exciter Laser Induced Photo-Thermal Changes of Sol-gel TiO₂ Thin Films", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 7 No. 5 October (2005) 2601-2606
7. Hunter, J. R., "Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Application", Academic Press, (1981).
8. Li, W., Wang, S. M., Zhang, J. L. and Wang, B. G., "Synthesis of Titania Nan crystalline Film", School of Chemical Engineering, Tianjin 300072 China.
9. Gestel, T. V., Vandecasteele, C., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Luyten, J., Leysen, R., Bruggen, B. V. D. and Maes, G., "Alumina and Titania Multilayer Membranes for Nan Filtration. Presentation, Characterization and Chemical Stability", *Journal Membrane Science*, Vol. 207 (2002) 73-89.
10. Olphen, H. V., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry, for Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists", John Wiley and Sons (1977).
11. Kumar, K. P., Zaspalis, V. T., Keizer, K. and Burggraaf, A. J., "Drying Process in the Formation of Sol-Gel-Derived TiO₂ Ceramic Membrane", *Journal Non-Crystalline Solids*, Vol. 147-148 (1992) 375-381.
12. Larbot, A., Fabre, J. P., Guizard, C. and Cot, L., "Inorganic Membrane Obtained by Sol-Gel Techniques", *Journal Membrane Science*, Vol. 39 (1988) 203-212.
13. Zaspalis, V. T., Van Praag, W., Keizer, K., Ross, J. R. H. and Burggraaf, A. J., "Synthesis and Characterization of Primary Alumina, Titania and Binary Membranes", *Journal Materials Science and Catalysis* (1992) 1023-1035.
14. Schneider, M. and Baiker, A., "Aero Gels in Catalysis, Catalysis Reviews", *Science and Engineering*, Vol. 37 (1995) 515-556.
15. Fan, Q., Mcquillin, B., Ray, A. K., Turner, M. L. and Seddon, A. B., "High Density, Non-Porous Anatase

زیاد ایجاد شده در مراحل خشک کردن و زیتترینگ لایه که ناشی از ضخامت زیاد آن است، نمونه‌ها ترک دارند.

مهم ترین عوامل ایجاد ترک در لایه، استحاله فازی آاناتاز به روتیل و همچنین مقدار زیاد تنش ایجاد شده در مرحله کلسیناسیون است. به دلیل انتخاب مناسب دمای زیتتر در نمونه های فوق و ممانعت از وقوع استحاله فازی مذکور (مطابق با نتایج آنالیزهای فازی انجام شده) عامل اصلی تشکیل ترک در نمونه های فوق، تنش های بزرگ ایجاد شده در مرحله کلسیناسیون و ناشی از ضخامت زیاد لایه است. در صورت کاهش ضخامت لایه به مقدار بهینه خود، کاهش نرخ گرمایش در مرحله کلسیناسیون و به کارگیری افزودنی های آلی، امکان حذف این تنش ها و ساخت لایه ای بدون ترک ممکن می شود. گرمایش سریع از دو راه می تواند تنش را در لایه افزایش دهد؛ افزایش تنش ناشی از افزایش سرعت خروج مواد فرار لایه و همچنین ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین لایه و زیرپایه [۱۵،۵].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق غشای بدون ترک تیتانیا به طور مطلوبی بر روی زیرپایه آلومینا نشانده شد و شرایط بهینه ساخت بررسی شد. سل کلوئیدی ساخته شده پس از پایدارسازی ۵۵/۶ نانومتر بود. برای تثبیت کامل لایه، دمای زیتترینگ آن ۴۵۰°C انتخاب شد.

در این دما همه مواد فرار لایه خارج شده اند و استحاله فازی آاناتاز به روتیل هنوز رخ نداده است. ضخامت لایه در غشای فوق حدود ۵۷۰ نانومتر است که سبب افزایش نفوذپذیری غشا خواهد شد.

Appl. Phys., Vol. 33 (2000) 2683-2686.

Titania Thin Films for Device Applications", *Journal*