

تأثیر دمای سنتز بر نانو ذرات دی اکسید تیتانیم تهیه شده به روش سونوشیمیایی

امیر حسنجانی روشن^۱، محمدرضا واعظی*^۲، علی شکوه‌فر^۳ و سید محمد کاظم زاده^۱

^۱گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

^۲پژوهشگاه مواد و انرژی

^۳دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد

چکیده در این مقاله، برای بررسی تأثیر دمای سنتز بر نانو ذرات دی اکسید تیتانیم تولید شده به روش سونوشیمیایی از محلول تترا ایزو پروپیل‌اورتیتانات ($C_{12}H_{28}O_4Ti$)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و اتانول به عنوان حلال در سه دمای $20^\circ C$ ، $35^\circ C$ و $50^\circ C$ استفاده گردید. ابتدا محلول‌هایی با مولاریته مشخص از NaOH و $C_{12}H_{28}O_4Ti$ تهیه شد و در مدت زمان ۱/۵ ساعت تحت امواج مستقیم التراسونیک توسط دستگاه Sonicator قرار گرفت تا واکنش‌های شیمیایی بین محلول‌ها صورت گیرد. با انجام واکنش‌های شیمیایی تحت این امواج رسوباتی از نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در محلول حاصل گردید. سپس این رسوبات توسط صافی از محلول جداگشته و پس از شستشو با آب مقطر و متانول مخصوص شستشو در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت خشک گردیدند. ذرات تهیه شده در ابتدا جهت بررسی ساختار مواد توسط دستگاه‌های آنالیز پراش اشعه X (XRD) و سپس میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج به دست آمده از سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیم نشان می‌دهند که میانگین اندازه ذرات ۱۲nm-۲۵nm است.

کلمات کلیدی نانو ذرات، دی اکسید تیتانیم، سونوشیمیایی، امواج التراسونیک، حباب‌سازی.

The Effect of Synthesis Temperature on TiO_2 Nanoparticles Prepared by Sonochemical Method

A. Hassanjani-roshan¹, M.R. Vaezi*², A. Shokuhfar³ and S.M. Kazemzadeh¹

¹Department of Materials Engineering, Islamic Azad University, Branch Karaj, Karaj, Iran

²Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

³Group of Materials Engineering, Department of Mechanic Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

Abstract In this paper, titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles were synthesized by sonochemical method in temperature $20^\circ C$, $35^\circ C$ and $50^\circ C$. For examination of the effect of synthesis temperature on TiO_2 nanoparticles prepared this method, $C_{12}H_{28}O_4Ti$ (Tetraisopropyl titanate), sodium hydroxide (NaOH) and ethanol (C_2H_5OH) on ground solvent were used as initial materials. Appropriate solvents were applied to prepare of samples. The process parameters such as temperature device play the most important role in the size and morphology of the final products. Sonochemical process at different temperature was carried out at sonication power (9W) for 1.5h and then the obtained materials washed and dried at room temperature for 48h. For determining particle size and also evaluation of morphological properties, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were used. The thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA) for determining temperature and time of crystallization was used. From TEM observations the size of titanium dioxide nanoparticles is estimated to be significantly smaller than ~12 to ~25 nm.

Keywords Nanoparticles, Titanium Dioxide, Sonochemical, Cavitation.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: استان البرز، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۹، پیام‌نگار: vaezi9016@yahoo.com

۱- مقدمه

در سالهای اخیر معلوم شده است که نانو ذرات دی اکسید تیتانیم TiO_2 کاربردهای فراوانی در مهندسی پیدا کرده اند. سلولهای خورشیدی، حسگرهای شیمیایی و پوشش‌های اپتیکی از این قبیل هستند. همچنین دی اکسید تیتانیم به عنوان یک اکسید فلزی نیمه‌هادی در میان سایر نیمه‌هادی‌های مشابه به دلیل پایداری شیمیایی در دماهای بالا و همچنین به خاطر داشتن ثابت دی الکتریک بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. TiO_2 نیمه‌هادی نوع n بوده و شکاف انرژی آن در حدود ۳/۱eV و ضریب شکست آن ۲/۶ است [۱۵]. به دلیل سمی نبودن، نامحلول بودن، ارزان قیمت بودن و فعالیت‌های بالای نانو ذرات دی اکسید تیتانیم تحت تابش نور UV فرآیند تخریب فتوکاتالیتیکی TiO_2 برای اکسیداسیون پساب‌های رنگی نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶-۱۹].

۲- نحوه انجام آزمایش

در این تحقیق از محلول تترایزوپروپیلوراورتیتانات $[C_{12}H_{28}O_4Ti]$ و هیدروکسید سدیم $[NaOH]$ محصول MERK به عنوان مواد اولیه و از اتانول به عنوان حلال جهت تهیه محلول‌های مولاریته $NaOH$ و $C_{12}H_{28}O_4Ti$ استفاده شد. محلول‌های اولیه ای از $C_{12}H_{28}O_4Ti$ و $NaOH$ به ترتیب با غلظت‌های ۰/۲۵M و ۱M تهیه شدند. محلول هیدروکسید سدیم قطره قطره و به مدت ۳۰ دقیقه به محلول دیگر که تحت امواج التراسونیک توسط دستگاه Sonicator (مدل MisonixS3000) در سه دمای $20^{\circ}C$ ، $35^{\circ}C$ و $50^{\circ}C$ و با توان اولیه دستگاهی ۹W که توسط اپراتور تنظیم می‌شود قرار داشت اضافه شد. بعد از اضافه شدن کامل محلول هیدروکسید سدیم، محلول حاصله به مدت ۶۰ دقیقه با دستگاه Sonicator با همان توان و دماهای یادشده قرار گرفت. شرایط نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که در شکل

روش‌های مختلفی جهت سنتز نانو ذرات فوق ریز وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌های رسوب گذاری شیمیایی فاز بخار (CVD) [۱]، سل - ژل [۲]، تبخیر لیزر پالسی (Pulsed Laser Evaporation) [۳]، کندو پاش (Reactive Sputtering) [۴]، تکنیک‌های هیدروترمال [۵ و ۶]، تشعشعات پرتو الکترونی [۷] و روش شعله‌ای [۸] اشاره کرد. اما به علت آسان بودن، تکرارپذیر بودن و مقرون به صرفه تر بودن، بیشتر از روش‌های شیمیایی برای سنتز نانو ذرات استفاده می‌شود. در میان روش‌های شیمیایی نیز دو روش CBD [۹] و سونوشیمیایی [۱۰ و ۱۱]، ساده تر، کم هزینه تر و در نتیجه مطلوب تر می‌باشند. در نتیجه این پژوهش به بررسی تأثیر دمای سنتز در روش سونوشیمیایی جهت سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیم پرداخته است. پدیده فیزیکی مسئول فرآیند سونوشیمیایی، هم‌زدن مایع با استفاده از امواج مافوق صوت می‌باشد. اتفاق عمده و مهمی که در سونوشیمیایی می‌افتد، تشکیل، رشد و متلاشی شدن حبابی است که در اثر هم‌زدن صوتی در محلول شکل می‌گیرد. بر طبق مکانیزم گرم‌ترین نقطه در اثر متلاشی شدن حباب، دمای خیلی بالایی (۲۵۰۰K-۵۰۰۰K) به دست می‌آید و همچنین فشار هم تا چند صد اتمسفر افزایش می‌یابد که این شرایط باعث شکسته شدن پیوندهای شیمیایی می‌شود. از آنجایی که متلاشی شدن در کمتر از یک نانو ثانیه اتفاق می‌افتد، سرعت سرد شدن بالایی نیز در حدود $10^{11} K/s$ به دست می‌آید که این سرعت سرد شدن خیلی بیشتر از سرعت‌های متداول سرد کردن مذاب ($10^5-10^6 K/s$) می‌باشد و تشکیل و تبلور محصول را به تأخیر می‌اندازد و محصول به دست آمده به شکل آمورف خواهد بود. همچنین نتیجه واکنشهای سونوشیمیایی در همه موارد، محصولات با اندازه نانومتری می‌باشد [۱۲-۱۴].

جدول ۱. شرایط نمونه های سنتز شده.

شماره نمونه	توان اولیه (W)	دمای سنتز (°C)	شدت التراسونیک (W/cm ²)	زمان سنتز (h)
I	۹	۲۰	۵۵	۱/۵
II	۹	۳۵	۵۱	۱/۵
III	۹	۵۰	۴۸	۱/۵



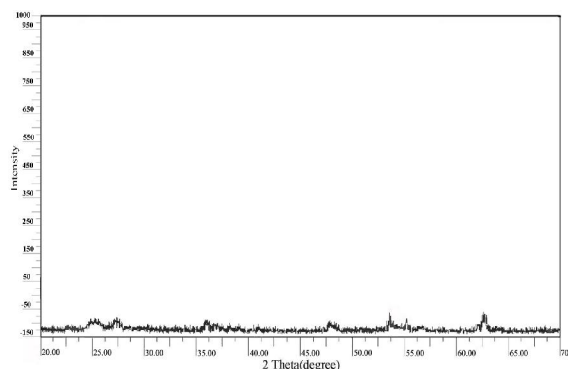
شکل ۱. تصویر محلول شیری رنگ حاصله، عبور محلول از صافی و شستشوی رسوبات توسط آب مقطر و متانول.

پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج $\lambda=0.154178\text{nm}$ ، ولتاژ 30kV ، شدت جریان 25mA و سرعت زاویه ای $2^\circ/\text{min}$ انجام شد. همانطور که در شکل ۲ دیده می شود، شدت پیکهای موجود در طیف پراش پرتو X کم بوده که بر اساس تحقیقات انجام شده توسط دیگران، دلیل این امر آمورف یا نیمه آمورف بودن ذرات سنتز شده به این روش است [۲۰]. لذا جهت بلوری کردن کامل نمونه های سنتز شده و به دست آوردن دمای کریستالیزاسیون، تست آنالیز حرارتی افتراقی (TG/DTA) از نمونه ها انجام گرفت. نتیجه حاصل از آنالیز TG/DTA تشکیل یک پیک کریستالیزاسیون که ماکزیمم آن در دمای حدود 500°C است خواهد بود که باتوجه به بررسی های صورت گرفته، این پیک مربوط به تشکیل فازهای

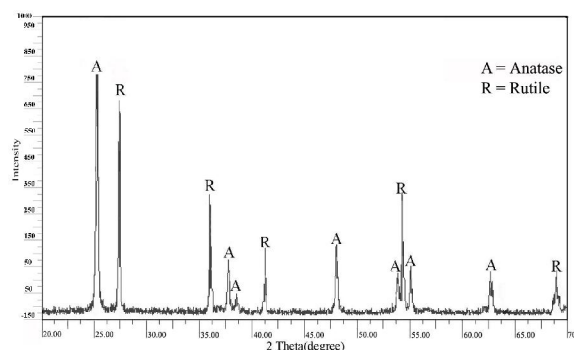
۱ دیده می شود، بعد از انجام واکنش ها بین مواد یاد شده و اثر امواج التراسونیک محلول شیری رنگ به دست آمده جهت جداسازی رسوبات سنتز شده از صافی عبور داده شد. رسوبات توسط آب مقطر و متانول مخصوص شستشو، شسته و در دمای اتاق و به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند و پودرهای به دست آمده جهت انجام آنالیز و تست های مختلف آماده گردید.

۳- نتایج و بحث

پس از سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیم ابتدا جهت تشخیص آمورف یا کریستالی بودن ساختار ذرات، آنالیز پراش



شکل ۲. طیف XRD نمونه های آمورف بعد از سنتز.



شکل ۳. طیف XRD نمونه های دی اکسید تیتانیم کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C به مدت یک ساعت.

برای محاسبه میانگین اندازه کریستالیت ها توسط رابطه

دبای-شرر در پهنای نصف پیک ماکزیمم (FWHM) از رابطه

۱ استفاده شد:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن D معرف اندازه میانگین کریستالیت ها در جهت عمود بر تابش اشعه X ، k ثابت شکل (برای ذرات کروی تقریباً برابر ۰/۹ است)، λ طول موج اشعه X تابیده شده (برای مس، $\lambda = 0.154178$) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع شدت

کریستالی نانو ذرات TiO_2 است که تا دمای حدود $450^\circ C$ فاز پایدار آناتاز و در بیشتر از آن فاز روتایل که با افزایش دما به سمت پایداری می رود تشکیل می شوند و فازهای کریستالی آناتاز به تدریج به روتایل تبدیل می شوند [۲۱]. لذا همان طور که در آنالیز XRD بعد از کریستاله کردن نمونه ها مشاهده می شود وجود هر دو فاز آناتاز و روتایل در دمای کلسینه کردن نمونه ها ($500^\circ C$) تأیید می گردد [۲۰].

با به دست آوردن دمای کریستاله شدن نمونه ها از دمای $25^\circ C$ تا $500^\circ C$ در کوره به مدت یک ساعت آنیل شد تا هم پودرهای به دست آمده کلسینه شوند و هم پیک های مورد نیاز جهت بررسی ساختاری و فازی مشخص شوند.

بعد از انجام عمل کلسیناسیون نمونه ها در کوره، نمونه ها دوباره تحت آنالیز پراش پرتو X قرار گرفت که نتایج در شکل ۳ دیده می شود.

باتوجه به الگوی XRD نمونه های کلسینه شده، رسوب حاصل از سنتز به روش سونوشیمیایی دارای دی اکسید تیتانیم با فازهای آناتاز و روتایل می باشد که پایدارترین فاز دی اکسید تیتانیم در این دما ($500^\circ C$) محسوب می شود. همچنین تعدادی از محققین [۲۰] نشان داده اند با افزایش دمای کلسینه کردن، محل پیکهای حاصل از پراش پرتو ایکس تغییری نمی کند اما شدت آنها افزایش می یابد و لذا اندازه ذرات درشت تر می شود [۲۰-۲۲].

الگوی XRD از نمونه کلسینه شده در دمای $500^\circ C$ نشان دهنده فرآیند کلسیناسیون در این دما می باشد. با افزایش دما از $25^\circ C$ تا $500^\circ C$ به دلیل کامل شدن ساختار کریستالی ارتفاع پیک های مربوط به فازهای کریستالی افزایش یافته و به طور همزمان به دلیل افزایش سرعت نفوذ اتمی که به رشد کریستالیت ها می انجامد، پهنای پیک کاهش می یابد.

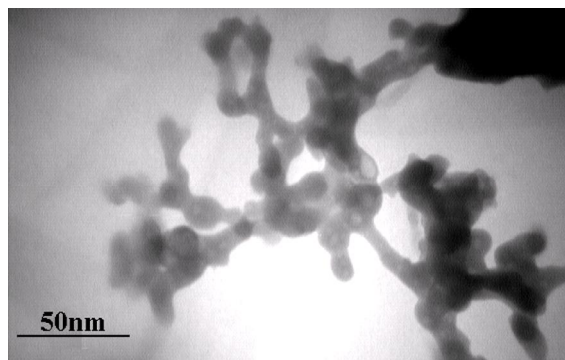
نتایج حاصل از بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات سنتز شده به این روش توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM که در شکل ۴ دیده می شود نشان از کروی و شبه کروی بودن مورفولوژی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم خواهد داشت.

همچنین با توجه به بزرگنمایی تصاویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری و استفاده از نرم افزار Image Soft جهت اندازه گیری اندازه ذرات، میانگین اندازه ذرات سنتز شده TiO_2 به روش سونوشیمیایی در دماهای 20°C ، 35°C و 50°C به ترتیب حدود ۱۲، ۱۷ و ۲۵nm خواهد بود.

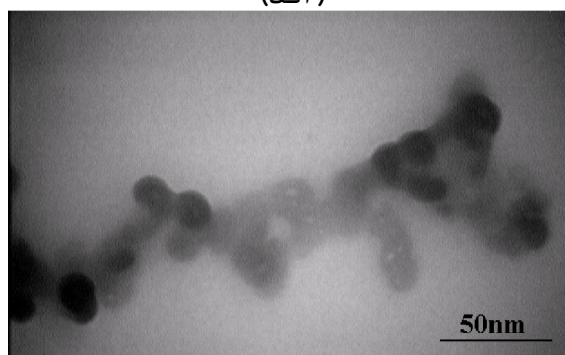
به طور کلی حد آستانه تشکیل حباب با کاهش دما افزایش می یابد. این ممکن است تا اندازه ای به علت افزایش کشش سطحی (σ) و یا ویسکوزیته (η) مایع بر اثر کاهش دما و یا به علت کاهش فشار بخار محلول (P_v) باشد.

وقتی دما افزایش می یابد حبابها راحت تر می توانند تشکیل شوند. به هر حال اثرات سونوشیمیایی چنین حبابهایی می تواند کاهش دما را کم کند؛ بدین صورت که حبابهای تشکیل شده دارای انرژی کمتر هستند و لذا اثرات سونوشیمیایی کمتری نیز بر روی محلول می گذارند [۲۴-۲۶]. در نتیجه با کاهش اثرات حبابها و کاهش انرژی آنها که با افزایش دمای سنتز نانوذرات به دست می آید، در دماهای بالاتر سنتز، اندازه ذرات درشت تر بوده که این نتایج از بررسی اندازه ذرات تولید شده در این مقاله توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری قابل مشاهده است.

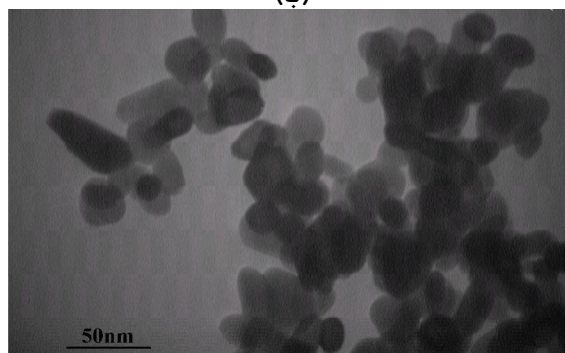
همان طور که از جدول ۱ و شکل ۵ مشاهده می شود در توان ثابت ۹ وات که توسط اپراتور تنظیم شده است، با افزایش دما از 20°C به 50°C شدت امواج التراسونیک به دست آمده از دستگاه از ۵۵ به $48\text{W}/\text{Cm}^2$ کاهش یافته است که علت این امر همان طور که ذکر شد می تواند کاهش ویسکوزیته (η)، کشش سطحی (σ) و یا کاهش فشار بخار محلول (P_v) باشد.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات TiO_2 سنتز شده در دمای (الف) 20°C (ب) 35°C و (ج) 50°C .

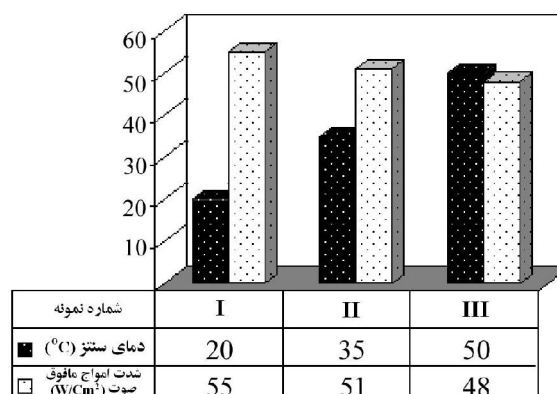
ماکزیمم است [۲۳]. بر اساس این رابطه، اندازه کریستالیت محاسبه شده نمونه II مربوط به دسته صفحه (۱۱۰) برای فاز روتایل حدود ۶nm و دسته صفحه (۱۰۱) برای فاز آناتاز حدود ۷nm است.

۴- نتیجه گیری

با توجه به سادگی روش سونوشیمیایی برای سنتز نانو

مراجع

1. Boyer, R., *Materials Properties Handbook: Ti Alloys*, ASM, ISBN 10:0-87170-481-1 (1994) 1009.
2. Yanqing, S., et. al., "Composition Control of a Tial During the Induction Skull Melting (ISM) Process", *J. of Alloys and Compounds*, Vol. 334 (2002) 261-266.
3. Szkliniarz, W., et. al., "The Chemical Composition and Properties of Gamma-Tial Intermetallic Phase Based Alloys Melted in Vacuum Induction Furnaces in Ceramic Crucibles", *Proceeding of the 10th World Conference on Titanium*, (2003) 2225.
4. Guthier, V., et. al., "Recent Improvements in Gamma Titanium Aluminide Ingot Metallurgy", *Proceeding of the Aeromat 2000 Conference and Exhibition*, Seattle, Wa, (2000).
5. Guo, J., et. al., "Evaporation Behavior of Aluminum During the Cold Crucible Induction Skull Melting of Titanium Aluminium Alloys", *Metallurgical And Materials Transactions B.*, Vol. 31 No. 4 (2000) 837-844.
6. Blum, M., et. al., *Method for Producing Alloy Ingots*, Us. Patent No. 230871 (2006).
7. Westbrook, J.H. and Fliecher, R.L., *Structural Application of Intermetallic Compounds*, John Wiley and Sons Ltd, (1995) 75.
8. Westbrook, J.H. and Fliecher, R.L., *Intermetallic Compounds-Principle and Practice*, John Wiley and Sons Ltd, Vol. 3 (2002) 592
9. Liu X.B., et. al., "Modification of Tribology and High-Temperature Behavior of Ti-48al-2cr-2nb Intermetallic Alloy by Laser Cladding", *Applied Surface Science*, Vol. 252 (2006) 5735-5744.
10. Lamirand, M et. al., "Relative Effects of Chromium and Niobium on Microstructure and Mechanical Properties as a Function of Oxygen Content in Tial Alloys", *Scripta Materialia*, Vol. 56 (2007) 325.
11. Li, Z.X. And Cao, C.C., "Effects of Minor Boron Addition on Phase Transformation and Properties of Ti-47.5al-2cr-2nb Alloy", *Intermetallics*, Vol. 13 (2005) 251.
12. Li, Z.X., Huang, X., Qi, L.C., Cao, C.X. "Beneficial Effects of Boron Addition into Gamma-Tial Alloys", *Materials Science Forum*, Vol. 539/543 (2007) 1451-1456.
13. Guthier, V. et. al., "Microstructure and Defects in Gamma Titanium Aluminide Based Vacuum Arc Remelted Ingot Materials", *Proceeding Of International Symposium on Structural Intermetallics*, (2001) 167.
14. Szkliniarz, W. et. al., "Effects of Boron, Carbon and Gadolinium Additions on the Microstructure and Grain Size of Ti-48al-2cr-2nb Alloy", *Proceeding of the 10th*



شکل ۵. تغییرات شدت امواج مافوق صوت با دما در توان ثابت ۹W.

مواد، این روش یکی از مطلوب ترین روش های سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیم است که در عین سادگی روش، بهترین و مطلوب ترین نتیجه را خواهد داشت. نتایج به دست آمده در این مقاله مربوط به اندازه، مورفولوژی، نوع فاز و ساختار مواد سنتز شده می باشد که اندازه کریستالیت در آن حدود ۶nm تا ۷nm و میانگین اندازه این ذرات در محدوده ۱۲-۲۵nm می باشد که آنها را در زمره ذرات دی اکسید تیتانیم فوق ریز که قطر ذرات در آنها کمتر از ۵۰nm است قرار می دهد. همچنین همان طور که دیده شد اندازه ذرات با افزایش دما افزایش می یابد. نوع فازهای به دست آمده از سنتز انجام شده به این روش، آناتاز و روتایل خواهد بود که این دو فاز از پرکاربردترین و مهم ترین فازهای دی اکسید تیتانیم هستند. به وجود آمدن این فازها به دلیل عملیات کلسینه کردن نمونه ها در دمای ۵۰۰°C است. مورفولوژی ذرات نیز به صورت کروی و شبه کروی است که یکی از ایده آل ترین و پرکاربردترین مورفولوژی ها در صنایع محسوب می شود.

Reed Educational and Professional Publishing Ltd,
(1992) 11-43.

World Conference on Titanium, (2003) 2347.
15. Brandes, E.A. et. al., *Smithells Metals Reference Book*,