

ارزشیابی روش‌های سنتز و کاربردهای نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم

عباس والی^۱، جعفر صادق سلطان محمدزاده^۲، علی اکبر بابالو^{۳*}، علی گودرزی^۱، ناروین عطاردی^۱

۱- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

۲- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات مواد نانوساختار

۳- کانادا، ساسکاتون، دانشگاه ساسکاچوان، دانشکده مهندسی شیمی

۴- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

پیام‌نگار : a.babaluo@sut.ac.ir

چکیده

نانولوله دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) یکی از مهمترین مواد نانومتری است که بخاطر خواص فیزیکی و شیمیایی خوب، مورد توجه محققان قرار گرفته است. از خواص مطلوب این ماده می‌توان به سطح ویژه بالا، پتانسیل خوب نورکاتالیزی و توانایی تعویض یونی بالای آن اشاره کرد. در این مقاله، ابتدا روشهای سنتز نانولوله دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) بررسی و شرح داده می‌شود و سپس اهمیت کاربرد آن در صنایع مختلف ارائه می‌گردد. با توجه به نوع کاربرد نانولوله TiO_2 ، مشخصات شیمیایی و مورفولوژیکی (ریخت‌شناختی) آن مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین با تعیین مشخصات نانولوله تولید شده، می‌توان موارد کاربرد آن را تعیین کرد. اصلی‌ترین آزمونهای مربوط به تعیین مشخصات نانولوله TiO_2 آنالیز پراش اشعه X (XRD)، گرفتن تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، اندازه‌گیری سطح ویژه، حجم تخلخل و اندازه حفرات با روش جذب گاز می‌باشند.

کلمات کلیدی: نانولوله، دی‌اکسید تیتانیم، تعیین مشخصات، کاربردها

۱- مقدمه

تولید مواد در ابعاد نانومتری، خواص متفاوتی نسبت به خواص توده‌ای از خود نشان می‌دهد. که زمینه تحقیقات بسیار زیادی را فراهم آورده است. یکی از زمینه‌های تحقیقاتی که بسیار مورد توجه قرار گرفته تولید TiO_2 در ابعاد نانومتری است. دلیل آن، خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب دی‌اکسید تیتانیم است که باعث شده است کاربرد بسیار وسیعی در زمینه‌های مختلف، از قبیل

نورکاتالیز [۱]، پایه‌های کاتالیزگری [۲]، حسگرهای گازی [۳] و غیره داشته باشد. بعد از کشف نانولوله‌های کربنی، محققان بر روی سنتز نانولوله‌های مواد غیرآلی، متمرکز شدند. کاروگا^۱ در سال ۱۹۹۸ موفق شد نانولوله TiO_2 را به روش ساده شیمیایی هیدروترمال سنتز کند [۴] سپس نانولوله TiO_2 روشهای دیگری از قبیل روش سل-ژل و روش اکسایش آندی الکتروشیمیایی نیز سنتز شد [۵و۶]

1. Kasuga

بالا) به عنوان پایه برای رشد لایه های نانولوله TiO_2 استفاده می‌شود که ضخامت فویلها معمولاً ۰/۱ میلی متر است. ابتدا این نمونه در محلول های استون یا ایزوپروپانول و یا متانول تحت امواج مافوق صوت قرار می‌گیرد و سپس توسط آب بدون یون، شسته شده و سپس در داخل جریانی از نیتروژن، خشک می‌شود. تا این مرحله یک پایه آماده شده است. با استفاده از یک سیستم تجزیه شیمیایی توسط جریان برق (الکترولیز)، تجزیه Ti در قطب مثبت صورت می‌گیرد. این سیستم شامل $Ag/AgCl(1M\ KCl)$ به عنوان الکترود مرجع و پلاتینیم گائوز^۲ به عنوان الکترود شمارنده^۳ و محلول یک مولار $[0/3\ wt\% HF + (NaH_2PO_4)]$ به عنوان الکترولیت است. با افزایش پتانسیل از پتانسیل مدار باز تا ۲۰ ولت در مدت ۲ ساعت، تجزیه Ti در قطب مثبت صورت می‌گیرد و رشد نانولوله TiO_2 بر روی پایه انجام می‌شود نانولوله حاصله توسط آب بدون یون، شسته شده در داخل جریانی از نیتروژن خشک می‌شود [۶].

۲-۳ روش سل-ژل

در این روش تیتانیم ایزوپروپوکساید با یک نسبت حجمی مشخص به محلول (۲- پروپانول) اضافه می‌شود و برای چند ساعت مخلوط می‌گردد. غشای آلومین به عنوان قالب^۴ به مدت چند دقیقه در داخل این محلول غوطه ور می‌شود سپس بیرون کشیده شده و محلول داخل غشاء توسط خلاء بیرون آورده می‌شود. غشاء در محیط هوا در دمای ۳۰۳ درجه کلون به مدت ۱ ساعت خشک می‌شود و در داخل کوره گذاشته می‌شود و با یک برنامه دمایی مشخص، تحت گرمایش قرار می‌گیرد تا دمای آن به ۸۷۳ درجه کلون برسد سپس با همین برنامه دمایی تا دمای ۳۰۳ درجه کلون سرد می‌شود. با انحلال قالب آلومین در داخل محلول سود به مدت چند دقیقه، نانولوله TiO_2 تشکیل می‌شود. نانولوله‌های حاصله توسط آب مقطر شستشو داده می‌شوند [۵]. در این روش، قطر نانولوله‌ها بر اساس اندازه حفرات غشاء شکل می‌گیرد و معمولاً قطر نانولوله‌های تولید شده با این روش بزرگتر از قطر نانولوله های تولید شده با روش هیدروترمال است. همچنین نانولوله های تولید شده با این روش دارای قطر و طول یکنواخت هستند که همین امر باعث می‌شود ریخت بسیار همگنی داشته باشند.

نانولوله‌های تولید شده با این روشها، هر کدام خواص منحصر بفردی دارند و هر کدام از این روشها دارای محاسن و معایبی هستند که در ادامه، این روشها با جزئیات بیشتر ارائه می‌شوند.

۲-۲ روشهای سنتز نانولوله‌های TiO_2

۱-۲ روش هیدروترمال

روش هیدروترمال یک روش بسیار ساده و متداول است. در این روش ابتدا پودر TiO_2 در داخل محلول سود و یا پتاس پخش شده و مخلوط می‌گردد پس محلول آماده شده در داخل اتوکلاو قرار داده می‌شود و واکنش در یک مدت معین در دمای ثابت انجام می‌گیرد. در این قسمت از فرایند (پخش و گرمایش) پارامترهایی بر روی خواص نانولوله تولید شده تاثیر می‌گذارند: اندازه دانه و ریخت پودر اولیه، مولاریته محلول سود (در محدوده ۱۵-۵ مولار)، نسبت گرم پودر TiO_2 به میلی لیتر محلول سود (در محدوده ۲۰-۰/۲۵ گرم در ۳۰۰ میلی لیتر)، دمای واکنش (در محدوده ۱۶۰-۱۱۰ درجه سلسیوس)، مدت انجام واکنش (در محدوده ۲۰ تا ۱۱۰ ساعت). اثر این پارامترها در مراجع مختلف مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است [۷و۸].

پس از اتمام واکنش اجازه داده می‌شود تا محلول تا دمای اتاق سرد شود و سپس رسوب سفید رنگ از محلول جدا می‌گردد و توسط آب مقطر شستشو می‌شود تا pH محلول به ۷ برسد بعد از این مرحله به ترتیب توسط اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار و آب مقطر شسته می‌شود. پودر مرطوب حاصله در دمای بین ۸۰-۵۰ درجه سلسیوس^۵ تحت خلأ خشک می‌شود. البته در برخی از مقالات، خشک کردن تحت اتمسفر هوا نیز صورت گرفته است [۹] که در این خصوص هنوز تاثیر اتمسفر خشک کردن بر روی مشخصات نانولوله تولید شده مورد بررسی قرار نگرفته است.

۲-۲ روش اکسایش آندی الکتروشیمیایی

برای اولین بار این روش توسط ویلینگ^۱ برای تولید نانولوله TiO_2 به کار برده شد [۱۰] در این روش Ti به عنوان قطب مثبت در الکترولیت حاوی فلوراید قرار می‌گیرد و آرایه هایی از نانولوله TiO_2 تشکیل می‌شوند. در این روش از فویل‌های تیتانیم (با درجه خلوص

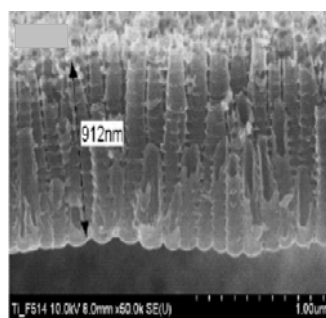
2. Platinum Gauze
3. Counter Electrode
4. Template

1. Willing

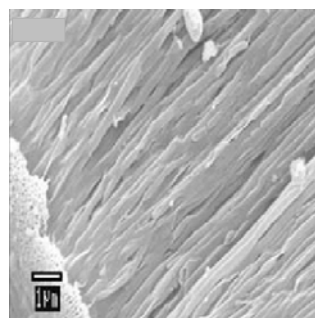
۲-۴ ارزیابی سه روش سنتز نانولوله های TiO_2

شکل (۱) تصویر SEM سه نوع نانولوله تولید شده توسط این سه روش را نشان می‌دهد. هر کدام از این سه روش دارای محاسن و معایبی هستند که در جدول (۱) ارائه شده‌اند. توسط روشهای سل-ژل و اکسایش آندی نانولوله های با قطر کوچک را نمی‌توان تولید کرد در صورتی که روش هیدروترمال توانائی تولید نانولوله های با قطر کوچک را دارد. همین امر باعث می‌شود سطح نانولوله های تولید شده با روش هیدروترمال بیشتر از روشهای دیگر باشد. در روش سل-ژل احتیاج به جداسازی محصول از قالب است و محصول باید در دمای بالا تکلیس شود که همین امر نیز باعث کاهش سطح

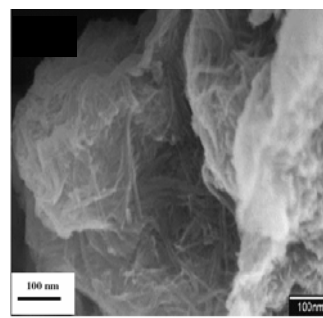
ویژه می‌گردد. روش های هیدروترمال و اکسایش آندی که از لحاظ اقتصادی مناسب‌اند، روش های آسانی هستند و همچنین نانولوله های تولید شده به این روشها، قابلیت کاربرد زیادی دارند. روشهای سل-ژل و اکسایش آندی برای تولید مقدار زیادی از نانولوله‌ها مناسب نیستند در صورتی که روش هیدروترمال مناسب است و همچنین نانولوله های تولید شده به این روش دارای آلودگی بسیار کمی هستند و درجه خلوص بالایی دارند. با توجه به مزیت‌های زیادی که روش هیدروترمال دارد استفاده از این روش متداول گردیده و بسیاری از تحقیقات در این زمینه صورت می‌پذیرد.



(ج)



(ب)



(الف)

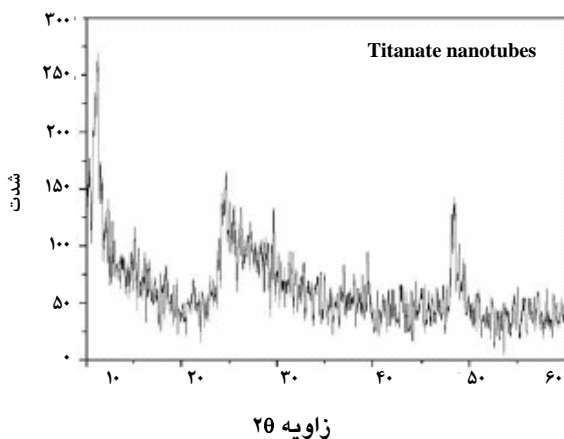
شکل ۱- تصاویر SEM نانولوله دی اکسید تیتانیم تولیدشده به

(الف) روش هیدروترمال (ب) روش اکسایش آندی الکتروشیمیائی و (ج) روش سل-ژل

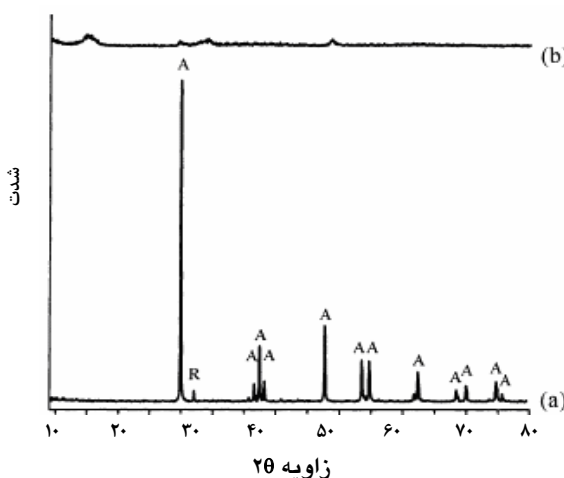
جدول ۱- مقایسه روشهای متداول سنتز نانولوله TiO_2

روش سنتز	محاسن	معایب	فرم نانولوله سنتز شده
سل-ژل	اندازه نانولوله‌ها توسط قالب قابل کنترل است	۱- فرایند سنتز پیچیده ۲- احتمال تخریب ریخت نانولوله در زمان انجام فرایند	آرایش و قرارگیری نانولوله‌ها منظم و به صورت پودر است.
اکسیداسیون آندی الکتروشیمیائی	۱- نانولوله‌های تولید شده آرایش جهت‌دار خوبی دارند. ۲- قابلیت استفاده در بسیاری از کاربردها را دارند	۱- مقدار تولید محدود است. ۲- لازمه داشتن سینتیک تشکیل سریع نانولوله‌ها استفاده از HF است ۳- بسیار گرانقیمت است.	آرایه های نانولوله‌ها بصورت جهت دار قرار گرفته اند و به صورت فیلم نازک می‌باشند.
هیدروترمال	۱- روش بسیار ساده ای است. ۲- نانولوله های تولیدی قابلیت اصلاح پذیری بالا دارند.	۱- زمان واکنش بالا ۲- استفاده از غلظت بالای NaOH ۳- دستیابی به ابعاد یکنواخت، مشکل است	آرایش نانولوله‌ها غیرمنظم است و به صورت پودر است.

شکل‌های (۲) و (۳) دو نمونه از الگوی XRD مربوط به نانولوله TiO_2 ارائه شده است [۳۴ و ۳۵].



شکل ۲- الگوی XRD مربوط به (a) پودر اولیه TiO_2



شکل ۳- الگوی XRD مربوط به نانولوله TiO_2 (b) نانولوله TiO_2

۳-۲ تعیین سطح ویژه، میزان تخلخل و اندازه حفره‌ها

یکی از اهداف اصلی تولید نانولوله TiO_2 ، افزایش سطح ویژه است. وقتی ریزساختار ماده تولید شده، نانولوله می‌شود، سطح ویژه آن افزایش می‌یابد که هر چقدر قطر نانولوله‌ها کوچکتر شود، سطح ویژه آن افزایش می‌یابد. به عنوان مثال با استفاده از پودر TiO_2 از نوع دگوسا^۴ P25 که دارای سطح ویژه $50 \text{ m}^2/\text{g}$ است، می‌توان نانولوله‌هایی با سطح ویژه بین $170-400 \text{ m}^2/\text{g}$ تولید کرد.

4. Degussa

۳- تعیین مشخصات نانولوله های TiO_2

پس از سنتز نانولوله TiO_2 باید مشخصات آن نیز تعیین گردد. اهم آزمونهایی که برای این منظور انجام می‌شود عبارتند از: آنالیز پراش اشعه X (XRD)، تعیین سطح ویژه به روش BET، اندازه گیری میزان تخلخل و اندازه حفرات، گرفتن تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روبشی (SEM).

۳-۱ آنالیز پراش اشعه X (XRD)

تقریباً در اکثر کارهای انجام شده، الگوهای XRD گرفته شده از نانولوله TiO_2 یکسان هستند. یک نتیجه گیری کلی از این الگوها نشان می‌دهد، بلورینگی نانولوله تولید شده بسیار ضعیف است و تقریباً یک ماده بی‌ریخت محسوب می‌شود. البته در برخی از کارهای انجام شده، با استفاده از عملیات حرارتی، بلورینگی نانولوله‌های تولید شده تغییر یافته و آنها به درجه بالایی از بلورینگی رسیده اند [۱۱]. در اکثر الگوهای گرفته شده چهار پیک متداول وجود دارد که اولین پیک تقریباً در $2\theta = 10^\circ$ ظاهر می‌شود که این پیک به فاصله بین لایه های نانولوله نسبت داده می‌شود که این فاصله در حدود 0.8 nm است. دو پیک پهن بین 25° تا 35° و یک پیک بین 45° تا 50° قرار دارد. نتیجه گیری کلی این است که نانولوله تولید شده به روش هیدروترمال دارای ساختار بی‌ریخت بوده از چند لایه تشکیل شده است. نکته قابل توجه این است که در مورد نوع ترکیب شیمیایی نانولوله تولید شده، اتفاق نظری وجود ندارد و ترکیبات شیمیایی زیر پیشنهاد شده است:

$$1. \quad TiO_2 \text{ با ساختار کریستالی آناتاس} [15-13 \text{ و } 12]$$

$$2. \quad \text{لیپودوکروسایت} \quad (H_x Ti_{((2-x)/4)} \square_{(x/4)} O_4) \quad (\square: \text{فضای خالی}, x \sim 0.7) [17 \text{ و } 16].$$

$$3. \quad (Na_x H_{2-x} Ti_y O_y / Na_7 Ti_7 O_{17} / H_7 Ti_7 O_{17}) [24-18].$$

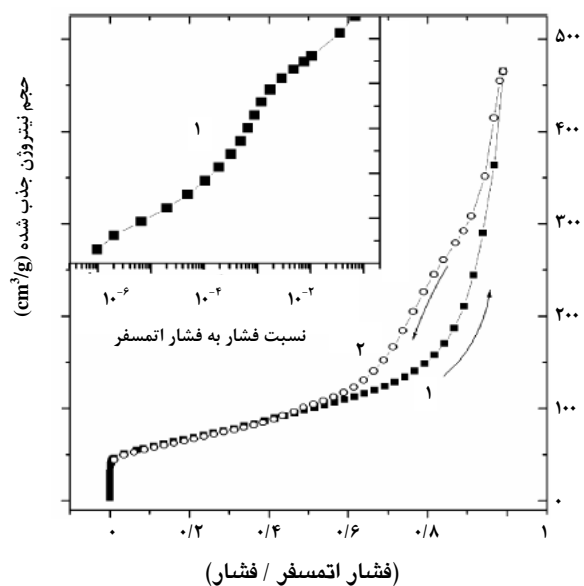
$$4. \quad (Na_x H_{2-x} Ti_5 (H_2O) / Na_7 Ti_7 O_{17} (OH)_7 / H_7 Ti_7 O_{17} (OH)_7) [22-25].$$

$$5. \quad (H_7 Ti_7 O_{17} (H_2)) [33].$$

با مراجعه به مراجع، می‌توان مکانیسم پیشنهادی برای تولید نانولوله‌ها با ترکیبات شیمیایی ذکر شده را مورد مطالعه قرار داد. در

1. Anatase
2. Lepidocrocite
3. Vacancy

کاهش می‌یابد. با افزایش دما تا ۱۵۰ درجه سلسیوس، قطر نانو لوله‌ها افزایش می‌یابد ولی در دماهای بالاتر نانوالیاف‌ها تشکیل می‌شوند. در شکل (۵) تصاویر TEM مربوط به نانولوله‌ها و نانوالیاف TiO_2 ارائه شده‌اند [۷].



شکل ۴- نمودار ((۱): جذب و (۲): دفع) نیتروژن بر روی سطح نانولوله

پارامترهای دیگری که بر روی کارکرد نانولوله تاثیر می‌گذارند میزان تخلخل و اندازه حفرات هستند که با نانولوله شدن دستخوش تغییر می‌شوند. با تغییر شرایط سنتز، میزان تخلخل و اندازه حفرات را می‌توان، بهینه کرد. در شکل (۴)، یک نمونه از نمودار جذب و دفع نیتروژن بر روی سطح نانولوله ارائه شده که سطح ویژه، میزان تخلخل و اندازه حفرات را تعیین می‌کند [۷]. لازم به ذکر است که تعیین سطح به روش BET صورت می‌گیرد.

۳-۳ تصاویر TEM

همانطور که گفته شد با تغییر در شرایط سنتز می‌توان ریخت و شکل هندسی نانولوله را تغییر داد. شکل هندسی نانولوله شامل قطر داخلی، قطر خارجی، ضخامت دیواره، فاصله بین لایه ای، طول نانولوله و بسته یا باز بودن انتهای نانولوله است. برای بررسی پارامترهای مربوط به شکل هندسی، احتیاج به تصویربرداری TEM و سپس تجزیه و تحلیل تصاویر TEM است. نتایج حاصل از تصاویر TEM مربوط به کارهای انجام شده، جمع‌بندی و در جدول (۲) ارائه شده است همه این کارها با استفاده از روش هیدروترمال انجام شده اند. با افزایش وزن پودر اولیه به یک حجم ثابت از محلول سود مشاهده شده است که قطر نانولوله‌ها افزایش و در نتیجه سطح ویژه

جدول ۲ - شکل هندسی و ابعاد نانولوله‌های TiO_2 سنتز شده در مراجع مختلف

مرجع	نوع لوله	انتهای لوله	قطر داخلی D_i (nm)	قطر خارجی D_o (nm)	ضخامت (nm)	طول (nm)
[۳۶]	چند لایه	باز	۸-۱۰	--	--	۵۰-۲۰۰
[۳۷]	چند لایه	بسته	۱۰۰-۲۰۰	--	۱۰-۲۰	۴۰۰-۱۰۰۰
[۳۸]	چند لایه	--	۶	۸-۱۰	۱-۲	۱۰-۱۰۰۰
[۳۹]	چند لایه	باز	۷	۱۰-۱۲	--	۲۰۰-۵۰۰
[۴۰]	چند لایه	بسته	۴	۱۰	--	۱۰۰
[۴۱]	--	--	۳-۵	۸-۲۰	--	۱۰۰-۲۰۰
[۴۲]	چند لایه	--	۸-۱۰	--	--	۱۰۰-۱۰۰۰
[۴۳]	چند لایه (۴ لایه)	--	۶,۴	۹,۳	--	--
[۴۳]	چند لایه (۴ لایه)	--	۶,۴	۱۸,۶	--	--

مواد نانومتری تک بعدی خاصیت فوتوکاتالیزگری متفاوتی نسبت به مواد توده‌ای از خود نشان می‌دهند [۴۴ و ۴۵].

۲-۴ پایه کاتالیزگری

نانولوله‌های TiO_2 به دلیل داشتن ظرفیت تعویض کاتیونی و سطح ویژه بالا، توانایی بالایی برای بارگذاری کاتالیزگری دارند بنابراین یکی دیگر از کاربردهای مهم نانولوله‌های TiO_2 ، استفاده از آنها به عنوان پایه کاتالیزگر است. نکته دیگری که باعث می‌شود استفاده از نانولوله‌های TiO_2 به عنوان پایه کاتالیزگر بیان شود ساختار متخلخل آن است که از نوع مزومتخلخل است و ساختار میکرومتخلخل در آن وجود ندارد که باعث می‌شود بر پدیده نفوذ تاثیر بگذارد. خاصیت نیمه هادی بودن نانولوله‌های TiO_2 باعث تبادل الکترونی بسیار خوب بین پایه و کاتالیزگری می‌شود و به کارکرد آن در واکنشهای کاهش، بهبود می‌بخشد [۱۱].

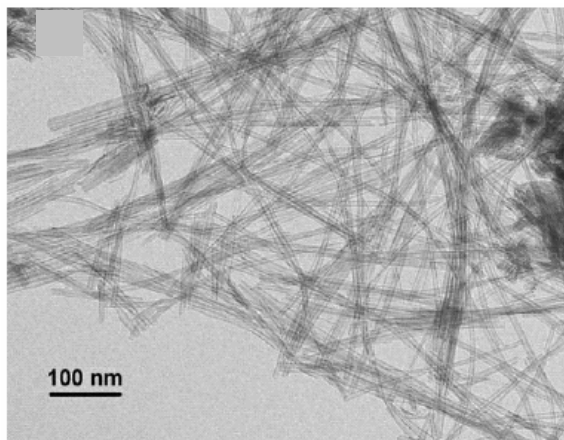
۳-۴ تبادلگر یونی

سان و لی^۱ برای اولین بار بر روی خاصیت تبادل یون مطالعه کرده و تحقیقاتی انجام دادند. نانولوله TiO_2 توانایی بسیار خوبی در عملیات تبادل یونهای فلزی واسطه دارد. این یونهای فلزی عبارتند از Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} . همچنین این نانولوله‌ها توانایی تبادل یونی خوبی برای یون NH_4^+ نیز دارند [۴۵].

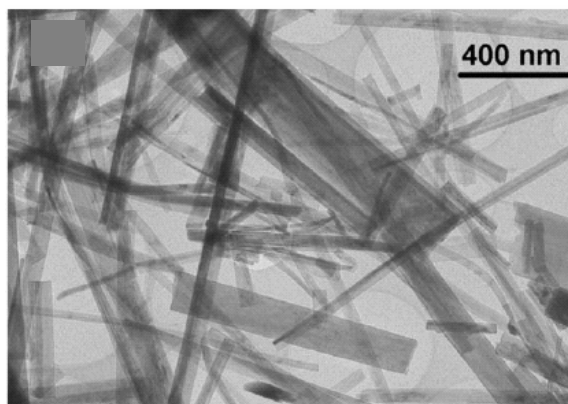
نانولوله‌های TiO_2 در پیل‌های خورشیدی [۴۶] و نیم‌رساناها [۴۷] نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین به عنوان جاذب [۶]، حسگر گازی [۳، ۴۸-۵۰]، رشد دهنده استخوان [۵۱ و ۵۲] و منعقد کننده خون [۵۳] مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، روش‌های سنتز نانولوله‌ی TiO_2 ، شامل روش‌های هیدروترمال، اکسایش آندی و سل-ژل ارائه شده است. این روش‌ها و مشخصات نانولوله‌های تولید شده به این روش‌ها مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند که نتایج حاصل نشان داد روش هیدروترمال برای تولید نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیم مناسب است. اصلی‌ترین آزمون‌های مربوط به تعیین مشخصات نانولوله‌های TiO_2 عبارتند از



(الف)



(ب)

شکل ۵- تصاویر TEM مربوط به

(a) نانولوله‌های TiO_2 و (b) نانوالیاف TiO_2

۴- کاربرد نانولوله‌های TiO_2

۱-۴ فوتوکاتالیزگر

دی‌اکسید تیتانیم به طور ذاتی خاصیت فوتوکاتالیزگری خوبی دارد که دلایل این امر عبارتند از قدرت اکسایش بالا، غیر سمی بودن، مقاومت بالا در مقابل خوردگی شیمیایی و نوری. بنابراین اولین کاربردی که به صورت عمده بر روی آن تحقیقات انجام گرفته است، کاربرد فوتوکاتالیزگری آن است. پارامترهایی که بر خاصیت فوتوکاتالیزگری TiO_2 تاثیر می‌گذارند عبارتند از: ریخت، بلورینگی، اندازه بلورینگی، سطح ویژه و میزان تخلخل. با تغییر در این پارامترها خواص الکترونی، نوری، مغناطیسی، کاتالیزی و مکانیکی دی‌اکسید تیتانیم نیز عوض می‌شود و در نتیجه خاصیت فوتوکاتالیزگری آن نیز تغییر می‌یابد. بنابراین نانولوله‌ها به عنوان یکی از

1. Sun and Li

- of nanotubular titanates", *J. Colloid Interface Sci.*, 316,562-569, (2007).
- [12] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, "Titania nanotubes prepared by chemical processing", *Adv. Mater.*, 1,1307-1311, (1999).
- [13] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, "Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, 365, 427-431,(2002).
- [14] X. Wu, Q.Z. Jiang, Z.F. Ma, M. Fu, W.F. Shangguan, "Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation", *Solid State Commun.*, 136, 513-517,(2005).
- [15] X.Wu, Q.Z. Jiang, Z.F. Ma,W.F. Shangguan, "Synthesis of titania nanotubes by microwave method", *Chin. J. Inorg. Chem.*, 22, 341-345, (2006).
- [16] R. Ma, Y. Banda, T. Sasaki, "Nanotubes of lepidocrocite titanates", *Chem. Phys. Lett.*, 380, 577-582, (2003).
- [17] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, "Structure features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations", *J. Phys. Chem. B.*, 109, 6210-6214, (2005).
- [18] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.M. Peng, "Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, 79, 3702-3704, (2001).
- [19] Q. Chen,W.Z. Zhou, G.H. Du, L.M. Peng, "Tritanate nanotubes made via a single alkali treatment", *Adv. Mater.*, 14, 1208-1211, (2002).
- [20] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.M. Peng, "The structure of tritinate nanotubes", *Acta Cryst. B*, 58, 587-593, (2002).
- [21] S. Zhang, L.M. Peng, Q. Chen, G.H. Du, G. Dawson,W.Z. Zhou, "Formation mechanism of $H_2Ti_3O_7$ nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, 91, 256103-1:4, (2003).
- [22] A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J.T.S. Irvine,W. Zhou, "Formation, structure, and stability of titanate nanotubes and their proton conductivity", *J. Phys. Chem. B.*, 109,5439-5444,(2005).
- [23] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, "Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes", *Chem. Mater.*, 18, 1124-1129, (2006).
- [24] N.Wang, H. Lin, J. Li, X.Yang, B. Chi, C. Lin, "Effect of annealing temperature on phase transition and optical property of titanate nanotubes prepared by ion exchange approach", *J. Alloys Compd.*, 472, 311-314, (2006).
- [25] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, "Study on composition, structure and formation process of nanotube $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ ", *Dalton Trans.*, 3898-3901, (2003).
- [26] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang, "Effect of annealing temperature on morphology, structure, and photocatalytic behavior of nanotubed $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ ", *J. Mol. Catal. A*, 217,203-210, (2004).
- آنالیز پراش اشعه‌ی X، آنالیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، اندازه‌گیری سطح ویژه، میزان تخلخل و اندازه حفرات که با تعیین مشخصات نانولوله‌های تولید شده می‌توان قابلیت کاربرد آنها را در موارد متعدد از قبیل فوتوکاتالیزورها، پایه‌های کاتالیزگری، تبادلگرهای یونی و غیره تعیین کرد.

مراجع

- [1] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results" *Chem. Rev.*, 95, 735-758, (1995).
- [2] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, "Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts", *Chem. Soc. Rev.*, 25, 61-69, (1996).
- [3] O.K. Varghese, D.W. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, "Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure", *Adv. Mater.*, 15, 624-627, (2003).
- [4] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, "Formation of Titanium Oxide Nanotube", *Langmuir*, 14, 3160-3163, (1998).
- [5] T. Maiyalagan, B. Viswanathan and U. V. Varadaraju, "Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol-gel template method", *Bull. Mater. Sci.*, 29 (7), 705-708, (2006).
- [6] B. Hokkanen, S. Funk, U. Burghaus, A. Ghicov, P. Schmuki, "Adsorption kinetics of alkanes on TiO₂ nanotubes array - structure-activity relationship", *Surface Science*, 601,4620-4628, (2007).
- [7] Dmitry V. Bavykin, Valentin N. Parmon, Alexei A. Lapkina and Frank C. Walsh, "The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes", *J.Mater.Chem.*, 14,3370-3377,(2004).
- [8] Z.Y. Yuan, B.L. Su, "Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires", *Colloids Surf. A*, 241, 173-183, (2004).
- [9] Baolin Zhu, Qi Guo, Xueliang Huang, Shurong Wang, Shoumin Zhang, Shihua Wu, Weiping Huang, "Characterization and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported gold and copper particles" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249, 211-217, (2006).
- [10] V. Zwillig, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy", *Surf. Interface Anal.*, 27, 629-637, (1999).
- [11] Chung-Kung Lee., Cheng-Cai Wang, Meng-Du Lyu, Lain-Chuen Juang, Shin-Shou Liu, Shui-Hung Hung, "Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity

- [27] C.C. Tsai, H. Teng, "Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment", *Chem. Mater.*, 16, 4352–4358, (2005).
- [28] C.C. Tsai, H. Teng, "Structure features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatment", *Chem. Mater.*, 18, 367-373, (2006).
- [29] J.N. Nian, H. Teng, "Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ nanorods with nanotubes as the precursor", *J. Phys. Chem. B*, 110, 4193-4198, (2006).
- [30] C.C. Tsai, J.N. Nian, H. Teng, "Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH", *Appl. Surf. Sci.*, 253, 1898-1902, (2006).
- [31] Z.Q. Song, H.Y. Xu, K.W. Li, H.W. Wang, H. Yan, "Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of titanium acid H₂Ti₂O₅(H₂O) nanosheets", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 239, 87-91, (2005).
- [32] W. Wang, J. Zhang, H. Huang, Z. Wu, Z. Zhang, "Investigation of monolayer dispersion of benzoic acid supported on the structure of H-titanate nanotubes", *Appl. Surf. Sci.*, 253, 5393–5399, (2007).
- [33] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, "Synthesis of nanotube from a layered H₂Ti₄O₉(H₂O) in a hydrothermal treatment using various titania sources", *J. Mater. Sci.*, 39, 4239–4245, (2004).
- [34] S.H. Chien, M.C. Kuo and Y.C. Liou, "Perapertion and characterization of nanosized Pt/Au particles on TiO₂ nanotubes", *J. Synthesis Metals*, 152, 333-336 (2005).
- [35] Jiaguo Yu, Huogen Yu, Bei Cheng, C. Trapalis, "Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249, 135–142, (2006).
- [36] Baolin Zhu, Qi Guo, Xueliang Huang, Shurong Wang, "Characterization and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported gold and copper particles", *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 249, 211-217, (2006).
- [37] Yasushi Sato, Makiko Koizumi, Toshihiro Miyao, Shuichi Naito, "The CO–H₂ and CO–H₂O reactions over TiO₂ nanotubes filled with Pt metal nanoparticles", *Journal of catalysis Today*, 111, 164-170, (2006).
- [38] V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, "Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction", *Applied Catalysis A: General*, 281, 149–155, (2005).
- [39] Tomoki Akita, Mitsutaka Okumura, Koji Tanaka, I Kayoko Ohkuma, Masanori Kohyama, Tsuguo Koyanagi, Masakazu Date, Susumu Tsubota and Masatake Haruta, "Transmission electron microscopy observation of the structure of TiO₂ nanotube and Au/TiO₂ nanotube catalyst", *Journal of Surface and Interface Analysis*, 37, 265-269, (2005).
- [40] Dmitry V. Bavykin, Alexei A. Lapkin, Pawel K. Plucinski, Jens M. Friedrich Frank C. Walsh, "TiO₂ nanotube-supported ruthenium (III) hydrated oxide: A highly active catalyst for selective oxidation of alcohols by oxygen", *Journal of Catalysis*, 235, 10-17, (2005).
- [41] D.V. Bavykin, E.V. Milsom, F. Marken, D.H. Kim c D.H. Marsh, D.J. Riley, F.C. Walsh, K.H. El-Abiary, A.A. Lapkin, "A novel cation-binding TiO₂ nanotube substrate for electro- and bioelectro-catalysis", *Journal of Electrochemistry Communications*, 7, 1050–1058, (2005).
- [42] Wenzhong Wang, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, and Craig A. Grimes, "A study on the growth and structure of titania nanotubes", *Journal of Materials Research Society*, 19, 417-422, (2004).
- [43] Jing Wei ZHANG, Xin Yong GUO, Zhen Sheng JIN, Shun Li ZHANG, Jing Fang ZHOU, Zhi Jun ZHANG, "TEM Study on the Formation Process of TiO₂ Nanotubes", *Chinese Chemical Letters*, 14 (4), 419 – 422, (2003).
- [44] V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, "Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction", *Applied Catalysis A: General*, 281, 149–155, (2005).
- [45] X. Sun, Y. Li, "Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes", *Chem. Eur. J.*, 9, 2229–2238, (2003).
- [46] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada and S. Yoshikawa, "Formation of Titania Nanotubes and Applications for Dye- Sensitized Solar Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 150(8), 488–493, (2003).
- [47] K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P.V. Kamat "Electrochemically assisted photocatalysis. TiO₂ particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol", *J. Phys. Chem.*, 97, 9040-9044, (1993).
- [48] Oomman K. Varghese, Gopal K. Mor, Maggie Paulose, and Craig A. Grimes, "A titania nanotube-array room-temperature sensor for Selective detection of low hydrogen concentrations" *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 835, A3.1.1-K4.1.1, (2005).
- [49] G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko, and C.A. Grimes, "A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination", *J. Mater. Res.*, 19, 628, (2004).
- [50] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, and C.A. Grimes, "Hydrogen sensing using titania nanotubes", *Sens. Actuators B*, 93, 338, (2003).
- [51] H. Tsuchiya, J.M. Macak, L. Mueller, J. Kunze, F. Mueller, P. Greil, S. Virtanen and P. Schmuki "Hydroxyapatite growth on anodic TiO₂ nanotubes", *J. Biomed. Mater. Res*, 77A, 534-541 (2006).
- [52] Seunghan Oh, Sungho Jin, "Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth", *Materials Science and Engineering C*, 26, 1301 – 1306, (2006).
- [53] Somnath C. Roy, Maggie Paulose, Craig A. Grimes, "The effect of TiO₂ nanotubes in the enhancement of blood clotting for the control of hemorrhage", *Biomaterials*, 28, 4667-4672, (2007).