

مروری بر روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات تیتانیم اکسید متخلخل

مریم ذکریا پور نائینی^۱، سارا حاجی‌زاده^۲، سعید خداپرست^۳، محمد شمسی^۴، سارا خادم‌پیر^۴، ایمان فرح‌بخش^{۵*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۲- کارشناس مهندسی شیمی، دانشگاه مهندسی فناوری نوین قوچان

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

۴- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه مهندسی فناوری نوین قوچان

۵- استادیار مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد قوچان

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۴/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۱/۲۸

پیام‌نگار: ifarahbakhsh@gmail.com

چکیده

هم‌اکنون تیتانیم دی‌اکسید در بسیاری زمینه‌های مختلف، از صنعت تا حوزه سلامت کاربرد یافته و این روند در حال گسترش است. این امر باعث شد که سنتز و ویژگی نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید متخلخل را که یکی از زمینه‌های نوین و رو به رشد است، مرور و بررسی کنیم. نانو ذرات متخلخل تیتانیم دی‌اکسید به روش‌های مختلفی سنتز می‌شود که از جمله آنها می‌توان روش‌هایی چون سل-ژل، ترسیب شیمیایی، استفاده از قالب و روشهای دیگر را برشمرد. همچنین مشخصه‌یابی این نانو ساختارها کاویده شده است.

کلیدواژه‌ها: سل-ژل، نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید متخلخل، نانو ذرات متخلخل، میان متخلخل، ریز متخلخل، بزرگ متخلخل

۱. مقدمه

فاز تیتانیم دی‌اکسید در فشار معمولی است و دو فاز دیگر، فازهای نیمه پایدار این سیستم به شمار می‌روند. واحدهای پایه بلوری در هر سه فاز، هشت وجهی‌های TiO_6 هستند. تفاوت این سه فاز در نحوه آرایش این هشت وجهی‌هاست. این ساختارها مربوط به TiO_2 توده‌ای است. به دلیل وجود نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانوذرات TiO_6 ، ممکن است نحوه آرایش سطح، کاملاً با توده تفاوت داشته باشد.

نانو تیتانیم اکسید فعالیت فتوکاتالیزوری پرمایه‌ای بروز می‌دهد. ظرفیت این ماده در حالت توده نوار ظرفیت $3/2$ الکترون ولت است و می‌تواند بیشتر مواد آلی تبخیر شوند^۱ و نیز آب را اکسید کند. تیتانیم دی‌اکسید از لحاظ ساختار بلوری دارای سه شکل آناتاز و روتایل و بروکیت است، از لحاظ ترمودینامیکی، روتایل پایدارترین

* گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران
1. VOC: Volatile Organic Compound

افزون بر روشهای سل- ژل اصلاح شده مانند قالب سازی با بسپار، اصلاح سطح ژل‌های مرطوب به کمک مواد آلی [۳-۱]، روش نوینی نیز برای سنتز نانو ذرات متخلخل بر مبنای فرایند متورم سازی قالب‌های بسپاری، از روش‌های سنتز این نانو ساختارهای متخلخل به‌شمار می‌آیند [۹-۴].

تیتانیم دی اکسید دارای خواص قابل توجهی است و کاربردهای متنوعی را می‌توان برای آن بر شمرد. از جمله این کاربردها، خاصیت فوتوکاتالیستی برای تصفیه فاضلابها [۱۱ و ۱۰]، تأثیر آن بر رفتار فراریت ترکیبات آلی [۱۲] در زمینه انرژی‌های نو، کاربردش به عنوان ترکیب حساس‌کننده رنگدانه سلول‌های خورشیدی [۱۴ و ۱۳]، کاربرد آن در رنگدانه‌های صنعتی، استفاده از آن به عنوان فوتوکاتالیست در پاکسازی محیط زیست، خاصیت ضد عفونی‌کنندگی، کاربرد در کرمهای ضد آفتاب برای محافظت از پوست، کاربردهای فوتولتاییکی برای سلول‌های خورشیدی، استفاده در اجزای دستگاههای الکترونیکی و بسیاری موارد دیگر از کاربردهای آن را می‌توان بر شمرد [۱۵ و ۱۶].

این ذرات در صنایع گوناگونی چون صنعت رنگ، پلاستیک، مواد آرایشی، جوهر کاغذ و حسگرها نیز کاربرد دارند [۱۷-۱۹]. باید گفت که خاصیت ضد مه‌گرفتگی و خود تمیزشوندگی که از نانو ذرات تیتانیم اکسید حاصل می‌شود، همواره مورد توجه بوده‌اند [۲۰].

در این مقاله روشهای مختلف سنتز نانوذرات متخلخل تیتانیم اکسید مرور می‌شوند، و قبل از وارد شدن به این بحث، لازم است با مواد نانو متخلخل به اجمال آشنا شویم:

مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند و حجم زیادی از ساختار آن‌ها را فضای خالی تشکیل می‌دهد. نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار زیاد، نفوذپذیری یا تراوایی زیاد، گزینش‌پذیری مطلوب و مقاومت گرمایی و صوتی، از خواص مهم آن‌ها به‌شمار می‌آید. با توجه به ویژگی‌های ساختاری، این مواد به عنوان تبادله‌گر یونی، جداساز، کاتالیزور، حسگر، غشاء، و مواد عایق مصرف می‌شوند [۲۰].

۱-۱- تعریف تخلخل

نسبت حجمی فضای خالی ماده متخلخل به حجم کل ماده را تخلخل می‌گویند. به موادی نیز که تخلخل آنها بین ۰/۲ تا ۰/۹۵

باشد مواد متخلخل می‌گویند.

به طور کلی، تخلخل بر اساس ابعاد حفره به سه دسته تقسیم می‌شود:

- ۱- ریزمتخلخل^۱: دارای حفره‌هایی با قطر کمتر از ۲ نانومتر
- ۲- میان‌متخلخل^۲: دارای حفره‌هایی با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر
- ۳- بزرگ‌متخلخل^۳: دارای حفره‌هایی با قطر بیشتر از ۵۰ نانومتر [۲۱]. این مواد کاربردهای بالقوه‌ای در زمینه کاتالیست [۲۴-۲۲]، مواد فوتوالکتریک [۲۶ و ۲۵]، حوزه کروماتوگرافی [۲۷] و مواد جاذب [۲۸]. ساختارهای متخلخل به دلیل برخورداری از تخلخل، در جرم مولکولی‌های بالا موجب بهبود شرایط انتقال جرم می‌شوند [۲۹].

بنابراین، با توجه به آنچه ذکر شده، مجهز شدن ذرات به خاصیت تخلخل، بهبود خواص آنها را بهبود و حساسیت ذرات را نسبت به عوامل خارجی شدت می‌بخشد.

۲. سنتز مزوپروس تیتانیم دی اکسید به روش سل- ژل و آنالیزهای مربوط به آن

۲-۱ آشنایی با فرایند سل- ژل

فرایند سل- ژل روش جدیدی نیست. در سال ۱۸۰۰ ابل من^۴ به طور اتفاقی مشاهده کرد که تتراکلرید سیلیکون- که در ظرف رها شده بود- ابتدا هیدرولیز (آبکافت) و سپس به ژل تبدیل شد. در سال ۱۹۵۰ باب مطالعات گسترده‌ای در سنتز سرامیک‌ها و ساختارهای شیشه‌ای با استفاده از این روش گشوده شد.

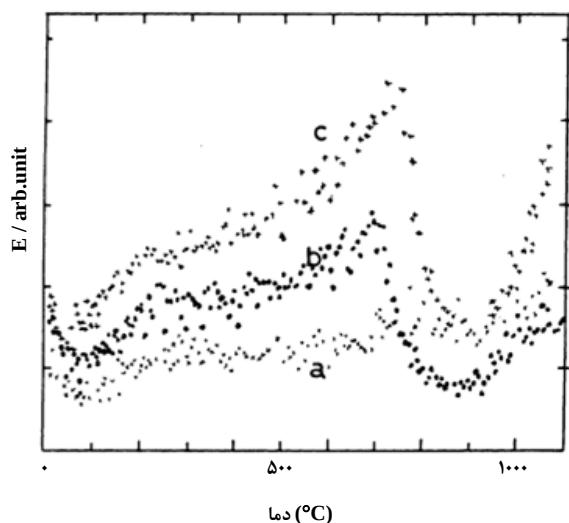
در این فرایند، با استفاده از مواد اولیه، ابتدا سل تشکیل می‌شود. سل محلولی کلئیدی، حاوی ذرات معلق است. بعد از این واکنش، ژل تشکیل می‌شود. ژل سوسپانسیونی است که شکل ظرف را به خود می‌گیرد و خواص کشسانی بروز می‌دهد. از مزایای این روش می‌توان موارد زیر را بر شمرد:

۱. ابزار انجام آن ساده‌اند؛
۲. سرمایه‌گذاری اولیه آن نازل، و در عین حال کیفیت محصول بالاست؛
۳. خلوص محصول به‌دست‌آمده بالاست؛

1. Microporous
2. Meso Porous
3. Macro Porous
4. Ebelman

کم است، زمان غوطه‌وری بر شعاع تخلخل تأثیر زیادی دارد ولی وقتی که غلظت زیاد باشد، چنین نیست. پس، این دو ویژگی را باید کنار هم بررسی کرد و تأثیر هریک را بر دیگری در نظر گرفت.

واضح است که با افزایش تخلخل، سطح مخصوص افزایش می‌یابد و فعالیت فوتوکاتالیست با افزایش سطحی که این عمل را انجام می‌دهد، بیشتر می‌شود. در (شکل ۱) نیز آنالیز ETA برای زروژل پیرسازی شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس را مشاهده می‌کنید. در آزمایشی دیگر، شین و همکاران، از طریق سل-ژل تترا بوتیل تیتانات به عنوان آغازگر و $\text{span } ۸۵$ و ۱۴×10^4 به عنوان فعال کننده سطحی این خاصیت را بررسی کردند. آنالیز SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی)^{۱۱} و TEM (میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی)^{۱۲} انجام گرفت. جذب N_2 شعاع و حجم تخلخل را مشخص می‌کند که به کمک مدل BJH تعیین می‌شود. نتایج به‌دست‌آمده در شکل (۲) نشان می‌دهد که شعاع تخلخل TiO_2 بدون فعال کننده سطحی از سایر نمونه‌ها بیشتر است.



شکل ۱. آنالیز ETA برای زروژل پیر شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس: (الف) زروژل، (ب) B1، و (پ) C3 [۳۱].

۴. امکان طراحی ترکیب شیمیایی و به‌دست آوردن ترکیب همگن وجود دارد؛

۵. فرایند را می‌توان در دمای کم نیز برقرار کرد.

از سوی دیگر، می‌توان مشاهده کرد که با تغییر شرایط، با استفاده از این روش ساختارهای متنوعی به دست می‌آیند. در این بخش با طرح یک مثال به بررسی روش سل-ژل برای تولید نانو ذرات متخلخل تیتانیم دی اکسید، و بهبود خواص این نانو ذرات با اضافه کردن فعال کننده‌های سطحی (روآورها)^۱ می‌پردازیم. ژل مزوپروس تیتانیم دی اکسید به دلیل دارابودن خاصیت فتوکاتالیستی، مورد توجه است. هیروشیما^۲ و همکاران، ژل مزومتخلخل تیتانیم دی اکسید را طی مراحل مشروح در زیر سنتز کرد:

ژل: شامل فرایند هیدرولیز در محلول اتانول/ اتیل استوات است. ژل مرطوب پس از غوطه‌وری در محلول اتانول خشک و از فعال کننده سطحی بنزن تری متیل آمونیوم کلراید و ستیل تری متیل آمونیوم کلراید^۴ استفاده شد. فعال کننده‌ها در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و به مدت زمان ۱ تا ۷۲ ساعت در غلظت‌های مختلف غوطه‌ور می‌شوند. پس از تکلیس محصول نهایی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، آنالیز حرارتی ETA^۵ و جذب N_2 انجام و مشاهده شد که مساحت سطح مخصوص، حجم تخلخل و ابعاد تخلخل با افزودن فعال کننده سطحی^۶ افزایش می‌یابد. در آنالیز ETA، مقادیری را درون ۲۲۰ آزاد می‌شود که در طول گرم کردن زروژل، این مقدار آزاد شده به ابعاد تخلخل بستگی دارد. در ساختار زروژل، این مقدار برای ستیل تری متیل آمونیوم کلراید بیشتر از بنزن تری متیل آمونیوم کلراید، و در هر دو بیشتر از زروژل بدون فعال کننده سطحی است. حجم و ابعاد تخلخل به کمک مدل BJH^۸ برآورد شده است [۳۰].

۲-۲ تأثیر مدت زمان غوطه‌وری، نوع و غلظت فعال کننده سطحی بر شعاع تخلخل ژل مزوپروس TiO_2

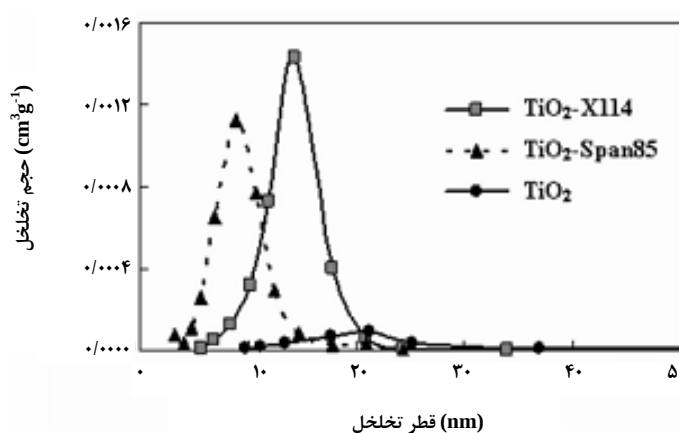
در جدول (۱) مشاهده می‌کنیم که وقتی غلظت فعال کننده سطحی

1. Surfactant
2. Hiroshima et al. at 2001
3. Mesoporous
4. Cethyltrimethyl Ammonium Chloride
5. Emanation Thermal Analysis
6. Surfactant
7. Rn^{220}
8. Model- Pore Size Distributions Calculated with the Barrett-Joyner-Halenda

9. C60H108O8
10. $t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$, $x = 7-8$
11. Scanning Electron Microscopy
12. Transmission Electron Microscopy

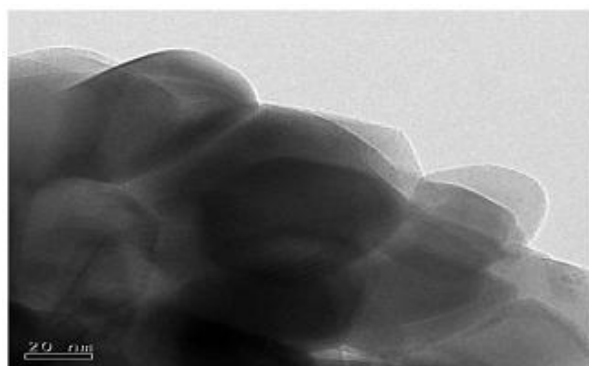
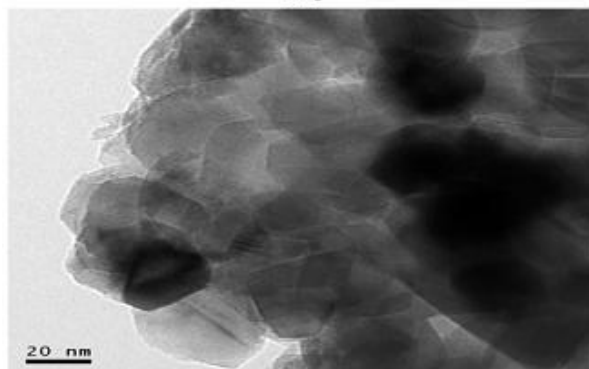
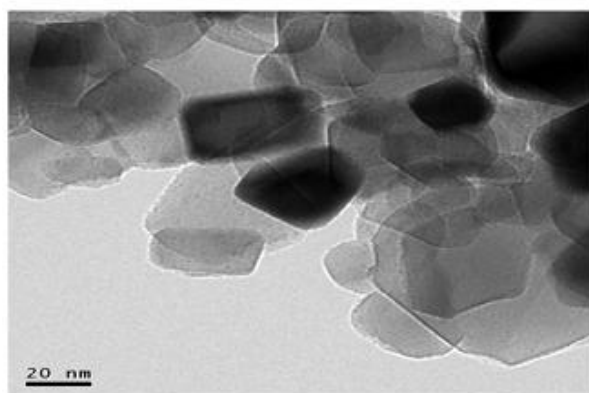
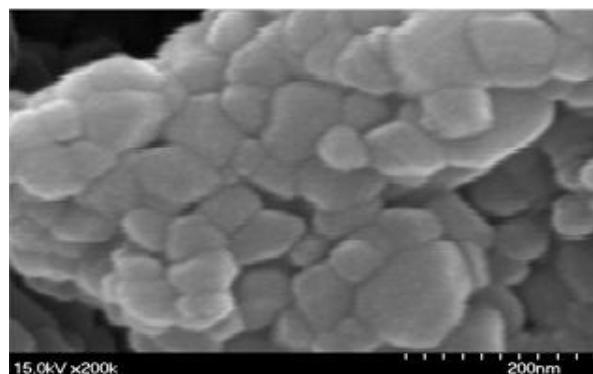
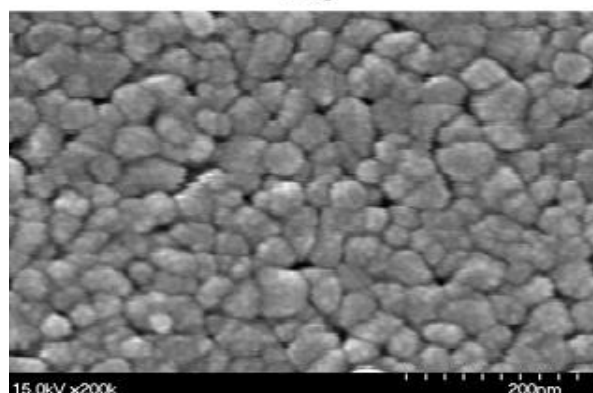
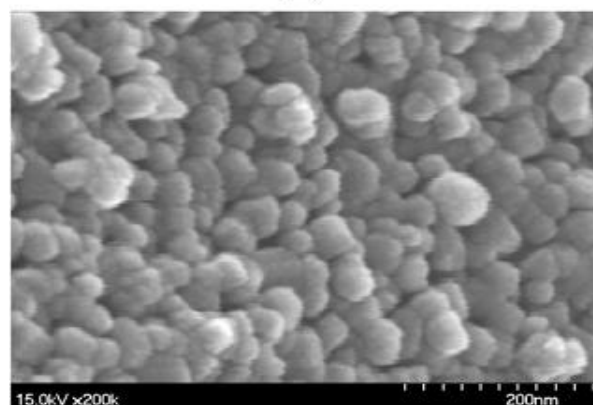
جدول ۱. آماده‌سازی و خصوصیات زروژل تیتانیم دی اکسید، خشک شده در دمای ۹۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت و پیرسازی تا دمای ۶۰۰ به مدت دو ساعت.

نمونه	فعال کننده سطحی (mol/L)	زمان غوطه‌وری (h)	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفره (cm ³ /g)	شعاع متوسط حفره R(nm)	حداکثر شعاع حفره در منحنی‌های توزیع ابعاد حفرات Rmax(nm)
زروژل	-	-	۳۴/۳	۰/۱۶۳	۲/۵	<۱/۰
زروژل بنزن تری متیل آمونیوم کلراید (B) B1	۰/۲۲	۱	۳۲/۳	۰/۰۹۳	۲/۸	۳/۰
زروژل ستیل تری متیل آمونیوم کلراید (C) C1	۰/۱۱	۱	۳۴/۱	۰/۱۰۱	۴/۱	۴/۲
C2	۰/۱۱	۷۲	۴۲/۷	۰/۳۱۷	۳/۷	۶/۰
C3	۰/۲۲	۱	۳۴/۶	۰/۱۰۷	۵/۰	۵/۱
C4	۰/۲۲	۷۲	۴۶/۷	۰/۳۱۴	۴/۰	۶/۰
C5	۰/۴۴	۱	۶۹/۳	۰/۱۸۲	۵/۰	-
C6	۰/۶۶	۱	۸۳/۳	۰/۱۹۷	۵/۲	۵/۱
C7	۰/۶۶	۷۲	۸۵/۳	۰/۲۱۲	۵/۳	۵/۵
C8	۱/۹۸	۱	۸۹/۳	۰/۲۹۸	۵/۷	۵/۸
مخلوط زروژل ستیل تری متیل امونیوم کلراید [CTMAC]/[TiO ₂]=0.1in/mol	-	-	۴۸/۶	۰/۰۷۵	۲/۱	<۲/۱



شکل ۲. توزیع ابعاد تخلخل در TiO₂-span ۸۵ و TiO₂-x۱۱۴ و TiO₂ از طریق آزمون جذب و دفع N₂ [۳۱].

ولی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی (شکل های (۳) و (۴) نشان می دهند که بافت نمونه با فعال کننده سطحی $X114$ شفاف تر می شود و ساختار بافته تری نسبت به بقیه دارد و در نتیجه تخلخل نمونه با فعال کننده $X114$ بیشتر از نمونه با فعال کننده Span85، و هر دو بیشتر از حالت بدون فعال کننده است [۳۱].

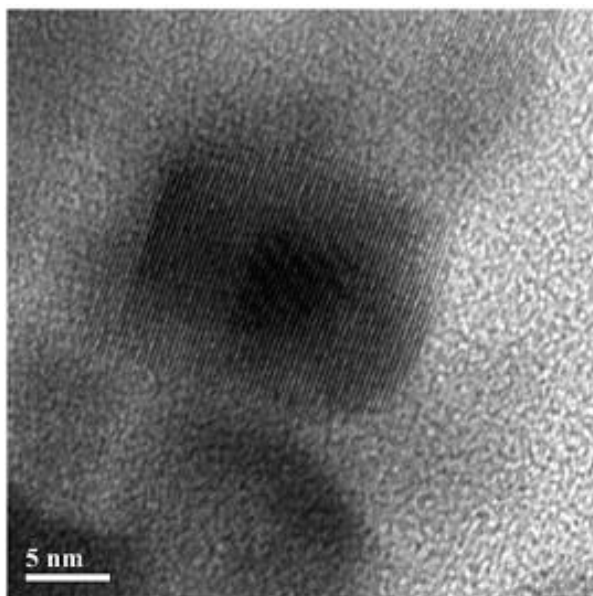
TiO₂TiO₂-Span85TiO₂-X114TiO₂TiO₂-Span85TiO₂-X114

شکل ۴. تصاویر TEM هر ۳ نمونه [۳۱].

در آزمایشی دیگر، اسریس وانگ و همکاران^۱ زروژل متخلخل را به کمک فعال کننده سطحی لاورآمین هیدرو کلراید سنتز کردند. در این آزمایش دو مورد قابل توجه قرار گرفت که یکی استفاده از فعال کننده سطحی لاورآمین هیدرو کلراید به عنوان عامل تشکیل مزو متخلخل، و دیگری به کارگیری جذب و واجذب نیتروژن و روش BJH برای تعیین اندازه حفره ها و توزیع اندازه حفره ها بود و در

شکل ۳. تصاویر SEM هر ۳ نمونه [۳۱].

1. Thammanoon Sreethawong et al. at 2011

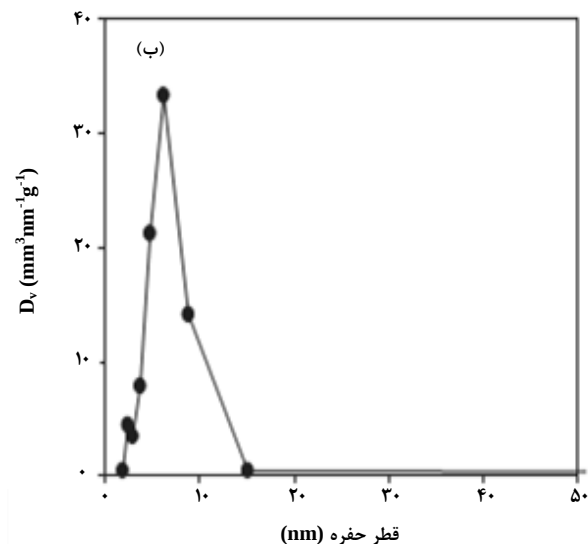
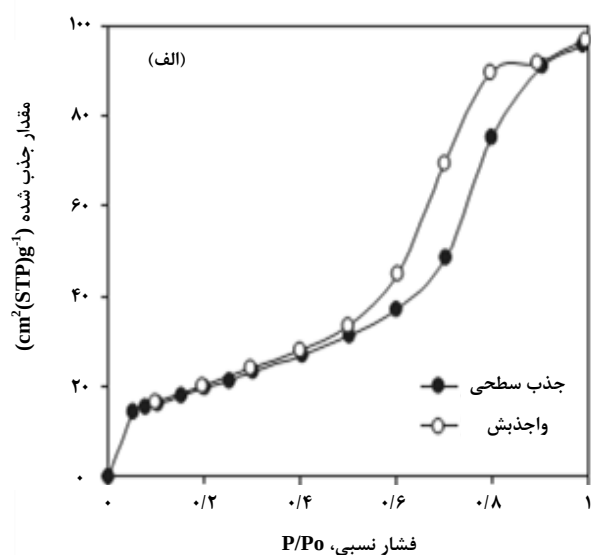


شکل ۶. تصویر TEM بزرگنمایی شده مزو متخلخل تیتانیم دی اکسید [۳۲].

۳. تأثیر دمای تکلیس بر روی میزان تخلخل نانو ذرات

یوپنگ گیو^۲ و همکاران، طی آزمایشی بین ۱/۱۶ گرم ولاتونایت با ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی تیتانیم سولفات در شرایط همزدن ثابت و در دمای محیط و با زمان ماند بیشتر از ۲۴ ساعت واکنش برقرار کردند. عملیات گرمایی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳ ساعت انجام شد و رسوبات را با آب یونیده شستند تا سولفات خارج شود، و ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس آن را خشک کردند. سپس، در دماهای ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس عمل تکلیس را انجام دادند. در نهایت، نتایج حاکی از آن بودند که توزیع ابعاد حفره در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس نسبت به نمونه تکلیسی در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس پهن‌تر است (شکل (۷)). این تغییرات را می‌توان به عوامل گوناگونی، از جمله اثر سینترینگ و رشد بلورها نسبت داد. فعالیت فوتوکاتالیستی با استفاده از تجزیه گرمایی و فوتواکسایش متیل اورانژ به عنوان واکنش شاخص بررسی شد. نتیجه از این قرار بود که نمونه تکلیس شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس اثر فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نمونه تکلیس شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس دارد (شکل (۸)). این عمل را می‌توان به درجه تبلوری نسبت داد که در نمونه

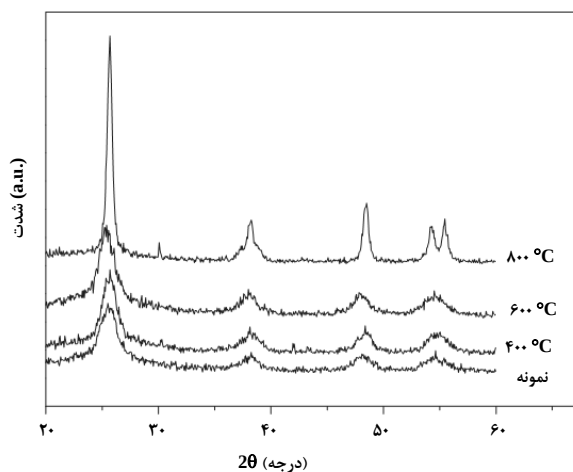
(شکل (۵) - الف و ب) آن را مشاهده می‌کنید. در (شکل (۵) - الف) جذب N_2 در بازه $(P/P_0 = 0.05 - 0.9)$ مشاهده می‌شود که به دلیل چگالش موئینی، نیتروژن^۱ درون حفره‌هاست که این یکی از خواص بارز مواد مزو متخلخل به‌شمار می‌آید. همچنین، میانگین ابعاد نانو ذرات تیتانیم دی اکسید تقریباً کمتر از ۱۰ تا ۱۵ نانومتر است. این نانو ذرات مزو متخلخل تیتانیم دی اکسید به طور واضحی در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قابل مشاهده است (شکل (۶) [۳۲]).



شکل ۵. نمودار جذب و واجذب نیتروژن (الف) و توزیع ابعاد حفره: (ب) برای TiO_2 مزو متخلخل سنتز شده [۳۲].

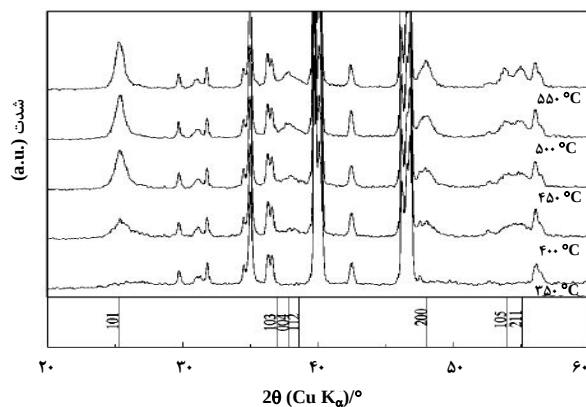
2. Yupeng Guo et al. at 2009

1. Capillary Condensation of N_2



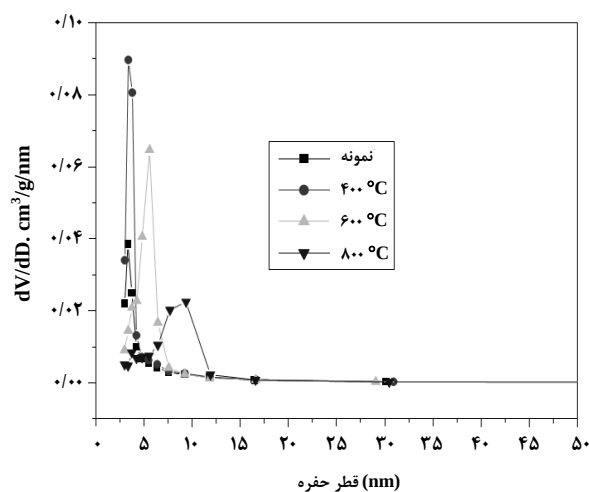
شکل ۹. آنالیز XRD نمونه‌های تکلیمی در دماهای مختلف.

در مورد با تأثیر تغییر دمای تکلیمی بر سایر پارامترها، سلز و همکاران، تحقیقاتی را در زمینه دمای تکلیمی فیلم TiO_2 متخلخل با روش رسوب الکتروشیمیایی به منظور استفاده در سلول‌های خورشیدی انجام دادند. ابتدا حمام رسوب‌گذاری الکتروشیمیایی 0.1 M هیدروکوئین، 0.25 M تترامیل آمونیوم هیدرواکساید و 0.5 M تیتانیم ایزوپروپرواکساید به کمک رسوب‌گذاری الکترونی در دمای 25°C درجه سلسیوس به مدت 2 دقیقه با چگالی جریان 0.85 mA/cm^2 انجام می‌شود. رفتار بلوری در طول فرایند تکلیم با جزئیات از طریق آنالیز پراش پرتو ایکس انجام گرفته است (شکل (۱۰)).

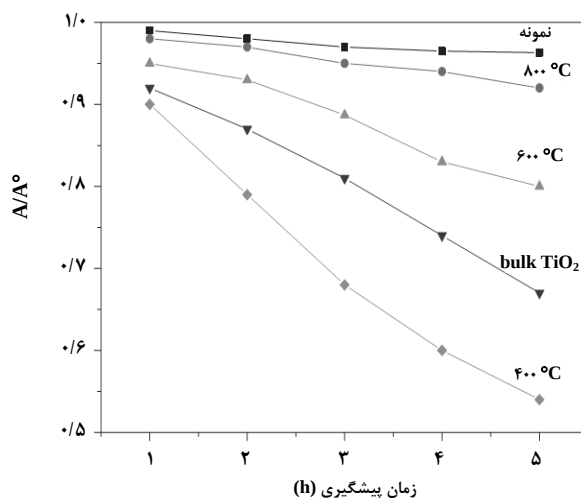


شکل ۱۰. آنالیز XRD پودر پوسته فیلم TiO_2 / بنزوکوئین هیبرید در روند افزایش دمای تکلیم 350 تا 550 درجه سلسیوس انجام می‌گیرد [۳۳].

تکلیم شده در دمای 400 درجه سلسیوس بیشتر شده است. اثر تخلخل با جذب و دفع گاز نیتروژن و تعیین سطح مقطع ویژه تعیین شد. عملیات حرارتی اثری بسیار قوی بر نمونه‌های کلسینه شده با سطح مقطع ویژه داشته است. همچنین، در آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ (شکل (۹)) مشاهده می‌شود که با افزایش دمای تکلیم، شدت قله‌ها افزایش می‌یابد و بیانگر افزایش فاز بلوری است [۳۳].



شکل ۷. پاسخ BJH و نمودار توزیع ابعاد سوراخ‌ها، دفع همدمای نیتروژن را به دست می‌دهد [۳۳].



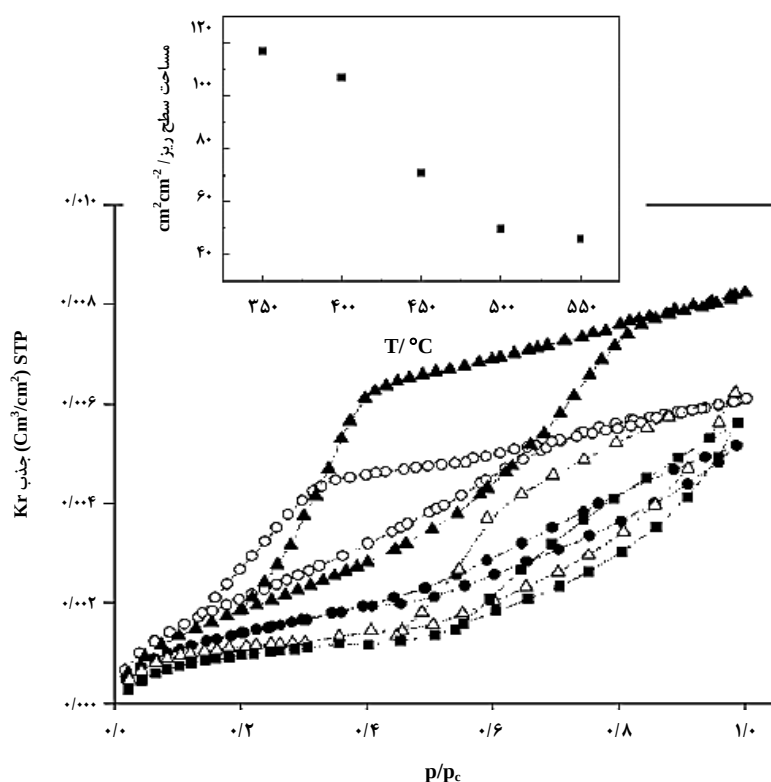
شکل ۸. تجزیه فوتوکاتالیستی متیل اورانژ با حضور نمونه‌های تکلیمی [۳۳].

مشخصه‌یابی تخلخل نمونه‌های تکلیس شده در دمای ۴۵۰ تا ۵۵۰ سلسیوس انجام می‌شد که کاهش سطح مقطع ویژه با افزایش دمای تکلیس شده را نشان داد و از (شکل ۱۱) این مفهوم برداشت می‌شود که تخلخل از روندی مشخص پیروی نمی‌کند. همان‌طور که در دمای ۵۰۰ درجه بیشترین میزان مزو پروس پیداست، منحنی تشدید نسبت به ۴۵۰ درجه سلسیوس، در ۵۵۰ درجه سلسیوس پهن‌تر است.

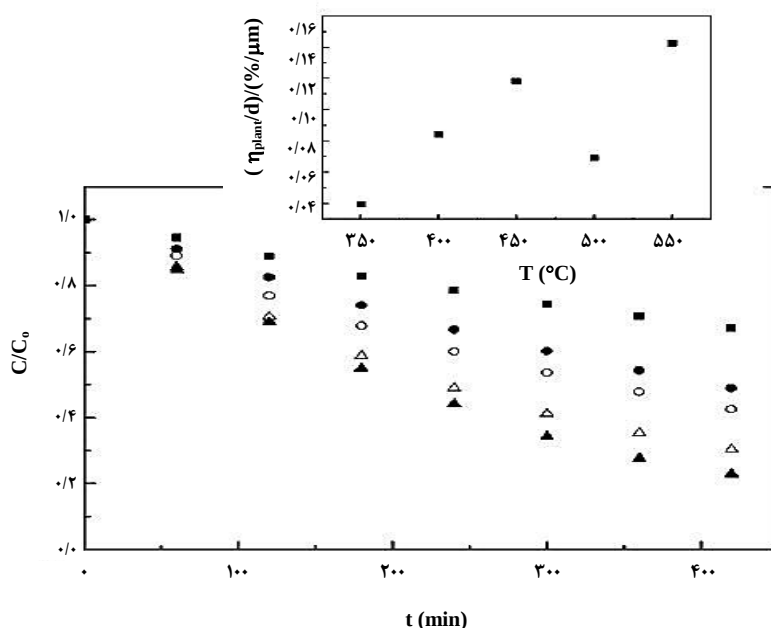
در بیان خاصیت فوتوکاتالیستی، با توجه به شکل (۱۲)، لایه بی‌شکل تکلیس شده در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس، کاملاً غیرفعال است. افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی همراه با افزایش دمای تکلیس، به استثنای دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بوده و مبنای این افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی با افزایش دما را می‌توان به خصوصیات فوتوالکتروشیمیایی، افزایش تبلور و حذف بنزوکوئین نسبت داد [۳۳].

الگوی پراش پرتو ایکس بیانگر آن است که تا افزایش دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس مواد بی‌شکل در ساختار فیلم وجود دارد. پراش فاز آناتاز در ۴۰۰ درجه سلسیوس شروع به بروز می‌کند و این اتفاق بیانگر فرایند تبلور بین ۳۵۰ تا ۴۰۰ درجه است. شدت پراش‌های آناتاز با افزایش دما بیشتر و باریک‌تر می‌شود.

با افزایش دمای تکلیس، حجم تبلور افزایش می‌یابد و به همراه آن سطح مقطع کاهش پیدا می‌کند. با توجه به ویژگی تخلخل، فیلم‌ها را به دو گروه تقسیم می‌کنند. فیلم‌های تکلیس شده بین ۳۵۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس که مشخصه‌یابی آنها از طریق حفره‌هایی ریز صورت می‌گیرد، و گروه دوم فیلم‌هایی که در دمای بالاتر تکلیس شدند. یک مورد خاص در نمونه تکلیس شده در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد که پایین‌ترین نقطه الحاقی همدم در p/p_0 کوچک‌تر از ۰/۱۳ است و معنی آن این است که تهی کردن حفره‌های نمونه از میان کانال‌های زیادی اتفاق می‌افتد که این امر نشانگر وجود ناخالصی (بنزوکوئین) در ساختار فیلم است.



شکل ۱۱. جذب هم دمای Kr در دمای ۷۷ کلون در دماهای تکلیس [۳۳].

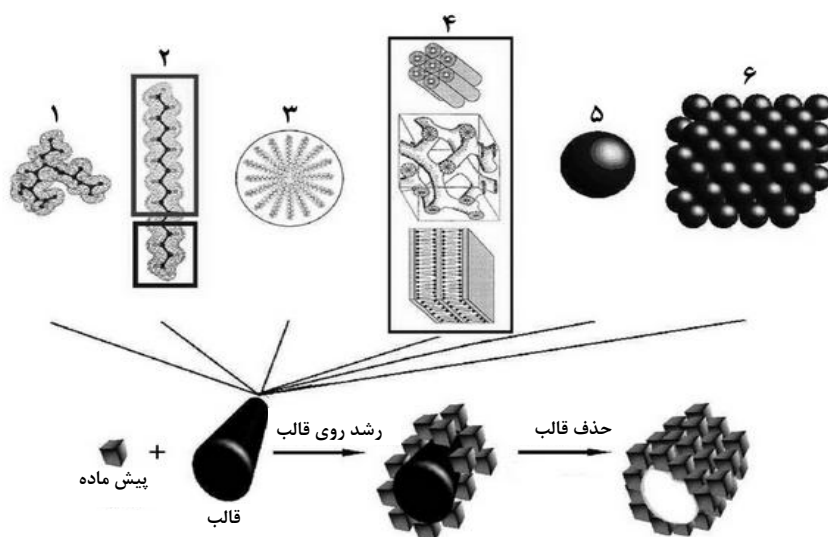


شکل ۱۲. تغییرات نسبی غلظت MB نسبت به زمان پراتو افکنی TiO_2 تکلیس شده در دماهای مختلف [۳۳].

و بعد از رشد دادن ماده روی آنها، قالب با روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف می‌شود. مزیت بارز سنتز قالبی، کنترل دقیق شکل و ابعاد حفره است.

۴. روش سنتز با استفاده از الگو^۱ برای ایجاد تخلخل

در این روش، مطابق شکل (۱۳)، برای ایجاد حفره‌ها از مولکول‌ها یا دسته‌ای از مولکول‌ها با شکل مشخص به عنوان قالب استفاده شده،



شکل ۱۳. روش سنتز قالبی و قالب‌های رایج در آن: ۱. تک مولکول، ۲. مولکول دوگانه دوست (دارای یک رشته آلی چربی دوست) (مستطیل بالایی) و یک سر آب دوست (مستطیل پایینی) و ۳. مایسل (خوشه‌ای از مولکول‌های دوگانه-دوست) و ۴. مواد پیچیده‌تر، ۵. یک ساختار کروی، ۶. دسته‌ای از ساختارهای کروی [۳۵].

داده شد. نتایج نشان دادند که نانو متخلخل TiO_2 نسبت به نمونه نانو ابعاد TiO_2 ، بازده تبدیل انرژی بهتری را بروز می‌دهد و اثر فوتو ولتاژیک را بهبود می‌بخشد، و به طور کلی الکترون‌های بیشتری از رو سطح نانو متخلخل TiO_2 نسبت به نانو سایز TiO_2 عبور می‌کند. همچنین، به کمک پراش پرتو ایکس و به دنبال آن با جایگذاری مقادیر لازم در رابطه شرر، ابعاد دانه‌ها برای نانو سایز و نانومتخلخل، TiO_2 ، به ترتیب ۱۱ و ۲۵ نانو متر برآورد شد، تصاویر به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان داد که نانو ابعاد TiO_2 ، شامل مخلوطی نسبتاً یکنواخت از ذرات کروی و چندوجهی با قاعده لوزی است، درحالی که نانو متخلخل TiO_2 ساختاری از یک شش وجهی منظم دارد [۳۶].

در آزمایشی دیگر، مخلوط اکسیدی نانو ذرات متخلخل MgO/TiO_2 به کمک قالب‌های پیوندی همبستگی سنتز، و توانایی جذب CO_2 توسط آنها به منظور دستیابی به راه حلی برای کاهش CO_2 جو، بررسی شد. در این آزمایش، مشاهده کردند که استفاده از همبستگی پیوندی pvc-g-poem به عنوان قالب، برای سنتز مخلوط نانوذرات اکسیدی به کمک روش سل-ژل مؤثر خواهد بود. نتایج نهایی نشان داد که توانایی جذب CO_2 با مخلوط‌های اکسیدی MgO/TiO_2 مزو متخلخل به طور چشمگیری بیشتر از توانایی جذب CO_2 توسط TiO_2 و MgO به تنهایی است [۳۷].

۵. سنتز نانو ذرات متخلخل تیتانیوم اکسید با روش میکروموجی و کاربرد آن بر سلول خورشیدی

یانگ لی و همکاران^۲ برای بررسی خاصیت نوری P-TiO_2 بر روی سلول خورشیدی، از سنتز آن با روش میکروموجی با سنتز اولیه نانو تیتانیوم گلیکول کروی سود جستند، که از اختلاط تیتانیوم ایزوپروکسید و اتیلن گلیکول در حمام استون به همراه مقداری کمی آب (۵/۱ ml) انجام و خشک شد. اتیلن گلیکول در حجم ۱۰ ml مساوی از اتانول و آب، تحت تابش میکروموج قرار گرفت و خشک شد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که ذرات نانو تیتانیوم گلیکول با افزایش مقدار آب در سنتز اولیه کاهش می‌یابد. بعد از انجام میکروموجی حرارتی، ذرات پشمی و کرکی نانو ذرات TiO_2 مشاهده شد که دارای ریخت سطح بسیار بالا و ابعاد منافذ ۳/۲ نانومتر هستند. در سلول

با توجه به آنچه پیشتر نیز گفته شد، استفاده از الگو نیز روشی بسیار مؤثر برای ایجاد ذرات نانو متخلخل به‌شمار می‌آید، به این ترتیب که نانو ذره مورد نظر بر روی قالبی که از پیش تهیه شده به صورت قطره قطره چکانده و نهایتاً به کمک تجزیه گرمایی، با استفاده از پودر و یا سایر روش‌ها این قالب از نانو ذره اولیه جدا می‌شود. قالب مورد نظر می‌تواند به صورت قالب‌های بسپاری، همبستگی، سیلیکای نانو متخلخل و قالب‌های دیگر باشد. این عمل به تشکیل نانوذرات متخلخل با توزیع ابعاد نسبتاً یکنواخت و منظمی منجر می‌شود. مثلاً، جین هونگ یو و همکاران، نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید متخلخل را به کمک ذرات قالبی پلی استرن سنتز کردند که قالب مورد استفاده در نهایت، از طریق تجزیه حرارتی قالب‌های بسپاری حذف شد و ذرات متخلخل TiO_2 بر جای ماندند. حذف قالب‌های بسپاری از نانو ذرات TiO_2 ناشی از اختلاف نقطه ذوب TiO_2 و قالب پلی استرن در دمای تکلیس است [۳۵]. عوامل بسیاری بر ایجاد نانو ذره متخلخل مورد نظر مؤثر است، که از آن جمله می‌توان به زمان و دمای مناسب تکلیس، نوع حلال مورد استفاده در طی واکنش، رعایت دقیق شرایط آزمایشگاهی و عوامل دیگر اشاره کرد. باید گفت که روش سنتز نانو ذرات به کمک قالب، روشی بسیار هزینه بر و در عین حال دقیق است و به دلیل این‌که این روش از سه مرحله کلی شامل سنتز قالب، سنتز نانو ذره و در نهایت سنتز نانو متخلخل مورد هدف تشکیل می‌شود، نسبت به سایر روش‌ها کمتر به کار گرفته می‌شود. آنتونیتی و همکاران، به تولید نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید مرجانی مانند با قالب آلومینیم دست زدند که طراحی آن با قالب ژل بسپاری که در طول تکلیس از بین خواهد رفت، درگیر است. این قالب نه‌تنها قطر ذرات را کنترل می‌کند، بلکه بر ساختار شبکه‌ای آن هم تأثیر می‌گذارد [۳۵].

در آزمایشی دیگر، خواص نوری ساختار متخلخل TiO_2 و اثر فوتوولتائیک (توان‌زایی نوری) آن بر DSSC (سلول‌های خورشیدی رنگی حساس شده)^۱ بررسی شد. در این آزمایش، از نانو ذرات سیلیکای متخلخل به عنوان قالب (که با روش مرسوم هیدروترمال آماده شده بود)، برای ایجاد تخلخل در نانو ذرات TiO_2 استفاده شد. در نهایت، پودر نهایی به‌دست‌آمده پس از تکلیس با سدیم هیدروکسید ۰/۱ M برای حذف اجزای سیلیکا شستشو

2. M. K. Yeji Lee et al. at 2010

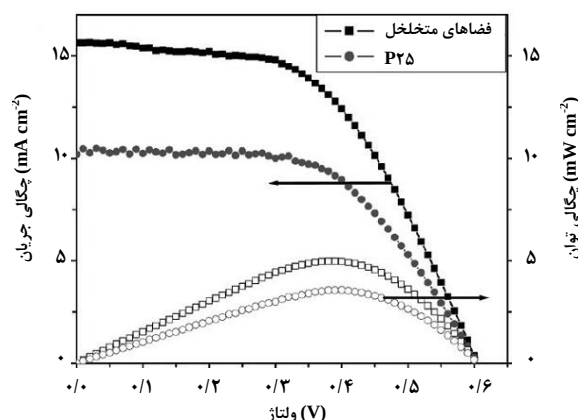
1. Dye-sensitized Solar Cells

روش‌های مورد بررسی برای حصول این امر مهم نسبت به سایر روش‌ها ساده‌تر و کم هزینه‌تر است.

مراجع

- [1] Nakanishi, K., "Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation, " *Porous Mater*, 127-149, (1997).
- [2] Haraeid, S., Dahle, M., Lima S., Balke, V., "Preparation of meso-porous TiO_2 gels and their characterization, " *Journal of non-crystalline solids*, 46-60, (2001).
- [3] Akiva, U., Margel, S., "Surface-modified hemispherical polystyrene/polybutyl methacrylate composite particles, " *Journal of colloid and interface science*, 713-720, (2005).
- [4] Shpaisman, N., Margel, S., "Synthesis and characterization of air-stable iron nanocrystalline particles based on a single-step swelling process of uniform polystyrene template microspheres, " *Chemistry of materials*, 542-560, (2006).
- [5] Sun, D., Zhang, R., Liu, Z., Huang, Y., Wang, Y., He, J., Han, B., Yang, G., "Polypropylene/silica nanocomposites prepared by in-situ sol-gel reaction with the aid of CO_2 , " *Macromolecules*, 303-318, (2005).
- [6] Brennan, D., Doble, A., Sideris, P., Oliver, S., "Swollen poly (dimethylsiloxane)(PDMS) as a template for inorganic morphologies, " *Langmuir*, 812-828, (2005).
- [7] Kedem, M., Marge, S., "Synthesis and characterization of micrometer-sized particles of narrow size distribution with chloromethyl functionality on the basis of single-step swelling of uniform polystyrene template microspheres, " *Journal of Polymer Science*, 1121-1137, (2002).
- [8] Boguslavsky, L., Margel, S., "Synthesis and characterization of micrometer-sized homo and composite polyacrylonitrile particles of narrow size distribution on the basis of single-step swelling of uniform polystyrene template microspheres, " *Journal of Polymer Science*, 968-987, (2004).
- [9] Strataki, N., Bekiari, V., Stathatos, E., Lianos, P., "Effect of aggregation of dyes adsorbed on nanocrystalline titania films on the efficiency of photodegradation, " *Journal of Photochemistry*, 423-439, (2007).
- [10] Mozia, S., Tomaszewska, M., Morawski, A., "Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO_2 bed, " *Dyes and Pigments*, 290-309, (2007).

خورشیدی که با ذرات نانو P-TiO_2 سنتز شد، تبدیل انرژی نسبت به TiO_2 بدون قالب تبدیل انرژی ۵٪ بیشتر است که ظرفیت این سلول را به مقدار ۴۰٪ افزایش داده است. (به دلیل افزایش سطح ویژه و ابعاد ذرات) (شکل (۱۴)) [۳۸].



شکل ۱۴. مقایسه صفحات خورشیدی سنتز شده با نانوذرات متخلخل تیتانیم دی اکسید و نانو ذرات تیتانیم دی اکسید [۳۸].

۶. نتیجه‌گیری کلی

بنابر آنچه که در این مقاله آمد، مشاهده شده که برخورداری از خاصیت تخلخل موجب بهبود خواص نانو ذرات تیتانیم اکسید می‌شود و این موضوع از چندین روش مختلف ایجاد تخلخل به اثبات رسید و عوامل آن بررسی شد. مثلاً، همان طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، می‌توان ابعاد حفره‌ها را به ابعاد مولکول روآور وابسته کرد. تبلور TiO_2 از دمای حدود ۴۰۰ درجه سلسیوس شروع می‌شود و در ابتدای فاز آنتاز شروع به بروز می‌کند؛ با افزایش دما، سطح مقطع کاهش می‌یابد. تخلخل با افزایش دما رابطه معکوس ندارد، یعنی به یک مقدار بهینه می‌رسد و گاهی کاهش می‌یابد. رابطه دمای تکلیس با خاصیت فوتوکاتالیزوری را می‌توان به افزایش تبلور نمونه‌ها نسبت داد و موضوع دیگر این‌که با افزایش دما، ناخالصی‌ها حذف و خاصیت فوتو الکترو شیمیایی افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش تخلخل می‌توان خواص نانو ذرات تیتانیم اکسید را از جنبه خواص فوتوکاتالیستی، سطح مخصوص و دیگر جنبه‌ها افزایش داد. همچنین، استفاده از روش سل-ژل در مقایسه با سایر

- [11] Strini, A., Cassese, S., Schiavi, L., "Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed incementitious materials using a mixed flow reactor, " *Applied Catalysis B: Environmental*, 732-759, (2005).
- [12] Fukushima, K., Yamada, I., "Electrical properties of TiO₂ films deposited by a reactive-ionized cluster beam, " *Journal of applied physics*, 752-763, (1989).
- [13] Dagan, G., Tomkiewicz, M., "Titanium dioxide aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments, " *The Journal of Physical Chemistry*, 301-312, (1993).
- [14] Carp, O., Huisman, C., Reller, A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide, " *Progress in solid state chemistry*, 405-419, (2004).
- [15] Kang, H., "Analysis of the California Nanoindustry Focused on Carbon Nanotubes and TiO₂ Nanomaterials", Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology, 671-685, (2010).
- [16] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., "TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, 932-945, (2005).
- [17] Mori, K., "Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis", *KONA Powder and Particle Journal*, 278-295, (2005).
- [18] Sánchez, B., Muñoz-Vicente, M., Sánchez-Muñoz, M., Portela, R., Suárez, S., Hernández-Alonso, M., Canela, M., "Indoor Environment Improvement and Energy Conservation by Using a Safer Photocatalytic System", in *The Second internacional Conference on Building Energy and Environment*, Colorado, 721-740, (2012).
- [19] Lu, G. Q., Zhao, X. S., "Nanoporous Materials: Science and Engineering", *Engineering*, 429-443, (2004).
- [20] Polarz, S., Smarsly, B., "Nanoporous materials", *Journal of nanoscience and Nanotechnology*, 722-739, (2002).
- [21] Diaz, J., Balkus, K., Bedioui F., Kurshev, V., "Synthesis and characterization of cobalt-complex functionalized MCM-41", *Chem. Mater*, 490-512, (1997).
- [22] Sayari, "Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves", *Chem. Mater*.
- [23] Neumann, R., Khenkin, A., "Vanadium-substituted MCM-41 zeolites as catalysts for oxidation of alkanes with peroxides", *Chem. Commun*, 628-647, (1996).
- [24] Tsang, S. C., Davis, J. J., Green, M. L. H., Hill, O., Allen, H., Leung, Y. C., Sadler, P. J., "Immobilization of small proteins in carbon nanotubes: high-resolution transmission electron microscopy study and catalytic activity", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 912-932, (1995).
- [25] Abe, T., Tachibana, Y., Uematsu, T., Iwamoto, M., "Preparation and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles in mesoporous silica", *Chem. Commun*, 567- 589, (1995).
- [26] Ma, Y., Qi, L., Ma, J., Wu, Y., Liu, O., Cheng, H., "Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 115-139, (2003).
- [27] Feng, X., Fryxell, G., Wang, L., Kim, A., Liu, J. "Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports", *Liu*, 1124-1141, (1990).
- [28] You, J., Hsu, K., "Preparation of submicron-sized porous titanium oxide particles by the swelling process", *Chemical Engineering Research and Design*, 411-432, (2010).
- [29] Hirashima, H., Imai, H., Balek, V., "Preparation of meso-porous TiO₂ gels and their characterization", *Journal of non-crystalline solids*, 1075-1093, (2001).
- [30] Guo, B., Shen, H., Shu, K., Zeng, Y., Ning, W., "The study of the relationship between pore structure and photocatalysis of mesoporous TiO₂", *Journal of chemical sciences*, 556-573, (2009).
- [31] Wongkalasin, P., Chavadej, S., Sreethawong, T., "Photocatalytic degradation of mixed azo dyes in aqueous wastewater using mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystal synthesized by a modified sol-gel process", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1032-1061, (2011).
- [32] Ren, S., Zhao, S., Zhao, L., Yuan, M., Yu, Y., Guo, Y., "Preparation of porous TiO₂/silica composites without any surfactants", *Journal of Solid State Chemistry*, 653-671, (2009).
- [33] Wessels, K., Minnermann, M., Rathousky, J., Wark, M., Oekermann, T., "Influence of calcination temperature on the photoelectrochemical and photocatalytic properties of porous TiO₂ films electrodeposited from Ti (IV)-alkoxide solution", *The Journal of Physical Chemistry*, 684-702, (2008).
- [34] You, J., Hsu, K. "Preparation of submicron-sized porous titanium oxide particles by the swelling process", *Chemical Engineering Research and Design*, 675- 791, (2010).
- [35] Caruso, R., Giersig, M., Willig, F., Antonietti, M., "Porous "coral-like" TiO₂ structures produced by templating polymer gels", *Langmuir*, 424-448, (1998).
- [36] Lee, Y., Kang, M., "The optical properties of nanoporous structured titanium dioxide and the photovoltaic efficiency on DSSC", *Materials Chemistry and Physics*, 734- 761, (2010).
- [37] Jeon, H., Min, Y., Ahn, S., Shin, J. S., Hak Kim, J., Lee, K., "Graft copolymer templated synthesis of mesoporous MgO/TiO₂ mixed oxide nanoparticles and their CO₂ adsorption capacities", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1027-1053, (2012).
- [38] Wang, H., Zheng, L., Liu, C., Liu, Y., Luan, C., Cheng, H., Li, Y., Martinu, L., Zapien, J., Bello, I., "Rapid microwave synthesis of porous TiO₂ spheres and their applications in dye-sensitized solar cells", *Journal of Physical Chemistry*, 728- 751, (2011).