



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## بررسی عوامل مؤثر در تولید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در فاز مایع

ناهید رئوفی<sup>۱</sup>، افشین ابراهیمی<sup>۲</sup>

۱. عضو هیئت علمی دانشکده فنی دانشگاه آزاد اسلامی تهران جنوب

۲. پژوهشکده جهاد کشاورزی، ک ۱۶ جاده قدیم کرج، پرداخت سولیران

*Nraoufi@Azad.ac.ir*

### چکیده

دی اکسید تیتانیوم که دو پلی مورف عمده آن آناتاز و روتایل است کاربردهای بسیار زیادی در صنایع مختلف از جمله صنایع رنگ سازی، آرایشی، فوتوکاتالیستها، پوشش های محافظ در مقابل اشعه ماورا، بنفش و ..... دارد. در مقاله حاضر دو روش تهیه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در فاز مایع مورد بررسی و مقایسه قرار می گیرند. یکی روش میکروامولسیون که قطرات میسل موجود در فاز روغن مانند میکرو راکتور عمل کرده و منجر به تولید نانوذره می شود و دیگری استفاده از راکتور لوله ای ایجینگ است. یکی از پارامترهای مهم در هر دو روش که به شدت در اندازه ذرات حاصل تأثیرگذار است حجم واکنش است که با کوچک کردن آن می توان ذرات ریزتری بدست آورد. هر دو روش در دمای پایین ( $30 - 45^{\circ}\text{C}$ ) صورت می گیرد بطوریکه با کلسیناسیون در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  - ۷۰ می توان محصول مطلوب بدست آورد. این در حالی است که کلیه فرآیندهای تولید نانو ذرات در دماهای بالا ( $150^{\circ}\text{C}$  به بالا) انجام میگیرد و با دمای کلسیناسیون بیشتر از  $200^{\circ}\text{C}$  نانوذرات در حد قابل قبولی می دهند.

**کلمات کلیدی:** راکتور لوله ای ایجینگ، میکروامولسیون، نانوذره، دی اکسید تیتانیوم

## مقدمه

ذرات بسیار ریز با دانه بندی در حد نانومتر به عنوان نانو ساختار<sup>۱</sup> شناخته می شود و هر ماده ای که از دانه ها و یا دسته های مولکولی و یا لایه ها و تارهایی به اندازه ۱۰۰ نانومتر و یا کوچکتر ساخته شده باشد را میتوان در این گروه از مواد قرار داد کوچکی بیش از حد در ساختار این مواد و بالا بودن نسبت سطح به حجم آنها سبب گردیده تا این ترکیبات خواص مکانیکی، نوری، الکترونیکی و مغناطیسی منحصر به فردی از خود نشان دهند. به عنوان مثال فلزات و سرامیکهای نانو ساختار نسبت به نمونه های متداول و معمولی شان خواص مکانیکی کاملاً متفاوت و برجسته ای دارند. سختی بالا و مقاومت در مقابل خوردگی و شکستگی نانوذرات را برای پوشش های صنعتی مناسب گردانیده و سطح تماس بالا برای اکسیداسیون واحیاء با محیط باعث توجه به کاربردهای کاتالیستی آنها شده و سطح مخصوص بالا که سبب پیشرفت سریع اثر متقابل مواد بر یکدیگر می شود. خواص این مواد به چهار عامل زیر بستگی دارد:

۱ - اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات

۲ - ترکیب و ساختمان مولکولی

۳ - سطح مخصوص ذرات

۴ - تاثیر متقابل اجزاء

بر این اساس طی ده سال گذشته محققین زیادی روی روشهای تولید نانو ذرات متمرکز شده اند و سعی بر آن شده تا روشهای تولید بهینه ای ارائه گردد. از آنجا که دامنه استفاده از نانو ذرات مرتباً رو به افزایش است متناسب با نوع کاربرد این مواد، دانه بندی و درصد فاز و شکل ذرات نیز اهمیت دارد که این موارد نیز خود به روش تولید بستگی دارد [۱۳].

مثلاً نانو ذره دی اکسید تیتانیوم که از دو فرم عمده آناتاز و روتایل تشکیل گردیده اگر به منظور فوتوکاتالیست بکار رود نمونه ای از آن که از فاز آناتاز که محتوی مقدار کمی روتایل باشد تشکیل گردیده فوتوکاتیویته بالاتری نسبت به آناتاز خالص و یا درصد بالای روتایل دارد. همچنین است تأثیر اندازه ذره به گونه ای که ذرات کوچکتر در حد ۱۰ - ۲۰ نانومتر فوتوکاتیویته بالاتری نسبت به ذرات بزرگتر دارند [۸]. از این روست که می بایست به فرآیندهای تولید نانو ذرات توجه خاص مبذول داشت و با توجه به نوع کاربرد، فرآیند مورد نظر را انتخاب کرد. مضافاً بر اینکه با تغییر پارامترهای مهم در هر فرآیند نیز می توان نانو مواد با مشخصات متفاوت بدست آورد. برخی از این فرآیندها عبارتند از: هیدرولیز گرمایی، فرآیند کردن سل-ژل، رسوب دادن بالک، خشک کردن پاششی<sup>۲</sup>، خشک کردن انجمادی<sup>۳</sup>، داغ کردن پاششی، تبخیر لیزری و میعان کنترل شده، میکرومولسیون، آئروسول [۱۱]. برخی از این روشها در فاز مایع و برخی دیگر در فاز گاز انجام می شود.

<sup>1</sup> Nanostructure

<sup>2</sup> Spray Drying

<sup>3</sup> Freeze-Drying

دی اکسید تیتانیوم که دو پلی مورف عمده آن آاناتاز و روتایل است کاربردهای بسیار زیادی در صنایع مختلف از جمله صنایع رنگ سازی، آرایشی، فوتوکاتالیستها، پوشش های محافظ در مقابل اشعه ماورا، بنفش و..... دارد. در مقاله حاضر دو روش تولید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در فاز مایع مورد بررسی قرار می گیرند.

## روش میکروامولسیون

موادی که برای تشکیل محلول امولسیونی لازم است عبارتند از:

### الف- فعال کننده سطح (Surfactant):

- ۱- پلی اتیلن گلیکول اکتیل فنیل اتر (تریتون X-100 یا TX-100 که فعال کننده غیر یونی است که با نام پلی اکسی اتیلن (۱۰) اکتیل فنیل اتر نیز شناخته می شود)
- ۲- پلی اکسی اتیلن (۲) لوریل اتر (BL-2) (غیر یونی)
- ۳- پلی اکسی اتیلن (۴/۲) لوریل اتر (BL-4.2) (غیر یونی)
- ۴- بیز (۲- اتیل هگزیل) سدیم سولفوساکسینات (AOT) (آنیونی)
- ۵- TX-45

فعال کننده باید به آرامی هیدراته و ژلاتینه شود. بنابراین فعال کننده هایی که سر قطبی آنها پلی اتیلن اکساید باشد ارجح هستند زیرا به شدت هیدراته می شوند و در عمل هیدرولیز با آلکاکسایدها در رقابتند. به همین دلیل شدت هیدرولیز آلکساید کم شده و واکنش در جهت پلیمریزاسیون معدنی و تشکیل اکسید پیش می رود [۱۱].

### ب- کمک فعال کننده (Co-Surfactant):

مثال نرمال هگزیل الکل (هگزانول)، ۲- پروپانول

برای برخی فعال کننده ها مثل TX-100 وجود یک کمک فعال کننده ضروری است.

### ج- فاز روغن:

مثال سیکلو هگزان، اکتان، ایزوکتان، نرمال هپتان

### د- پریکرسر (ماده اولیه):

مثال تترا ایزو پروپوکساید تیتانیوم (TTIP)، تترا کلرید تیتانیوم ( $TiCl_4$ ),

$TiOCl_2$ ، تیتانیوم نرمال بوتکساید (TBOT)

### ه- رسوب دهنده:

مثال  $NH_3$ ،  $NH_4OH$ ، اتانول

## روش تهیه محلول امولسیونی

محلول میکروامولسیون: محلول روغنی با محلول فعال کننده با غلظت های معین و نسبت وزنی معلوم با یکدیگر مخلوط گردیده و مرتباً هم زده می شود. در اینحال آب یا محول آبی نمک ها قطره قطره به محلول فوق اضافه می شود و در دمای مشخص ( $30 - 45^\circ C$ ) برای مدت معینی هم زده می شود تا هیدرولیز انجام شده و سیستم به تعادل برسد بدین ترتیب محلول امولسیون آماده شده و برای چند ماه به شکل پایدار (stable) باقی می ماند. این محلول محتوی ذرات بسیار ریز دی اکسید تیتانیوم است که می بایست توسط فرآیندهای بعدی جدا شوند. در این مرحله با افزودن یک ترکیب شیمیایی به عنوان رسوب دهنده، محلول به

دو فاز مجزا تبدیل می‌شود که فاز پایین‌تر سوسپانسیونی از ذرات است. این ذرات پس از چند بار بازیافت توسط سانتریفوژ دور بالا یا فیلتر غشایی، شسته و سپس خشک می‌شوند<sup>۴</sup> که معمولاً این عمل در دمای بالا انجام می‌شود. یا از پراکنده‌ساز مافوق صوت<sup>۵</sup> جهت بازیافت ذرات استفاده می‌شود. در این روش قطرات آب در میکروامولسیون مثل یک میکرو راکتور عمل می‌کند که هر چه کوچک‌تر باشد ذرات کوچک‌تری تولید می‌کند. اندازه متوسط قطرات آب تشکیل شده در امولسیون به نوع فعال‌کننده، نسبت آب به فعال‌کننده، ..... بستگی دارد. [۹، ۱۰، ۱۱، ۷].

### مکانیزم عمل

همانطور که قبلاً اشاره شد قطرات میکروامولسیونی مانند یک میکرو راکتور عمل می‌کنند که هر چه کوچک‌تر باشند ذرات کوچک‌تری تولید می‌کنند و همانگونه که از آزمایشات مختلف انجام شده مشخص است عوامل متعددی مثل نوع فعال‌کننده، غلظت فعال‌کننده، نوع کمک فعال‌کننده و غلظت آن و از همه مهم‌تر نسبت آب به فعال‌کننده (W) در اندازه قطرات میسل نقش دارند و در بیشتر موارد با افزایش W شعاع قطرات امولسیونی افزایش می‌یابد. مقدار W را می‌توان از معادله زیر به دست آورد [۵، ۹]:

$$W = \frac{1}{m} \frac{VR_w^3}{\sqrt{3R_w^2L + 3R_wL^2 + L^3}} - F$$

$$L = (mL_c + L_s)/(1+m)$$

$$F = mF_c + F_s$$

که در آن:

$$R_w = \text{شعاع قطره مایع قطبی (شعاع میسل)}$$

$$V_w = \text{حجم مولکول آب}$$

$$m = \text{نسبت غلظت کمک فعال‌کننده به فعال‌کننده در فصل مشترک}$$

$$V_c = \text{حجم قسمت غیر قطبی مولکول‌های کمک فعال‌کننده}$$

$$V_s = \text{حجم قسمت غیر قطبی مولکول‌های فعال‌کننده}$$

$$L_c = \text{طول زنجیره آلکیلی کمک فعال‌کننده}$$

$$L_s = \text{طول زنجیره آلکیلی فعال‌کننده}$$

$$F_c = \text{حجم گروه قطبی کمک فعال‌کننده}$$

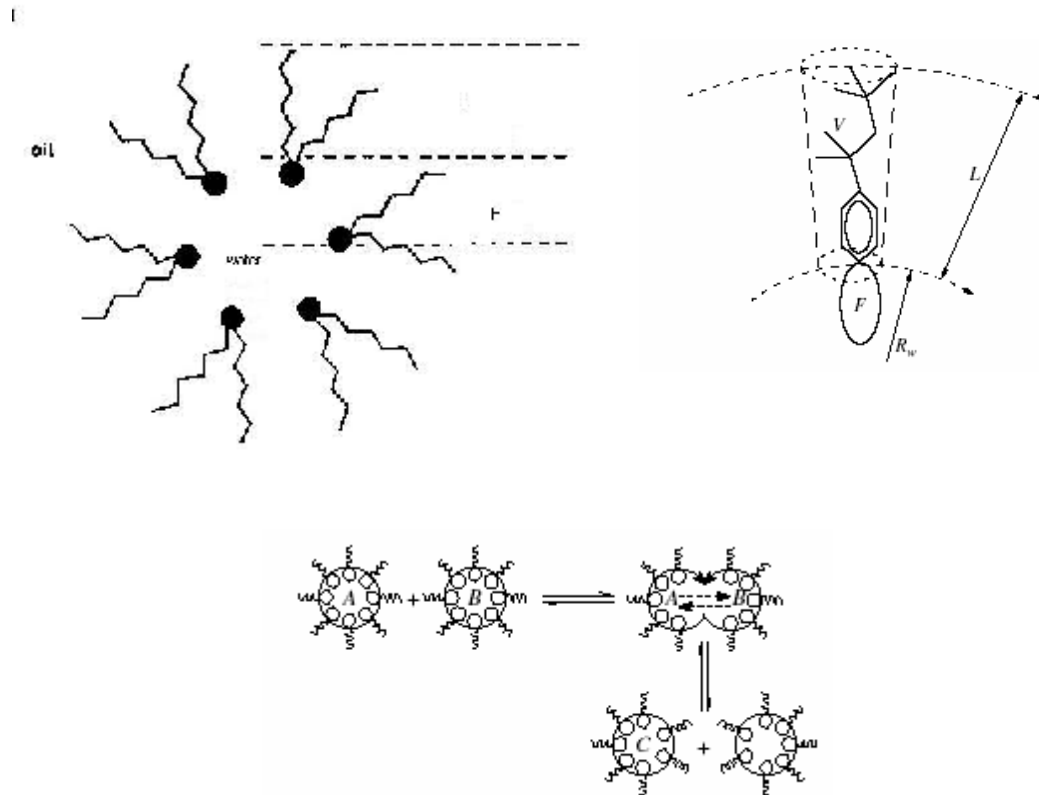
$$F_s = \text{حجم گروه قطبی فعال‌کننده}$$

وقتی قطرات آب به صورت پراکنده و با شکل و اندازه مشخص وجود داشته باشد سیستم از نوع میسل معکوس (reversed Micelle) یا (RM) و وقتی قطرات آب در اندازه‌های مختلف وجود داشته باشد (توزیع

<sup>4</sup> Calcinate

<sup>5</sup> ultrasonic disperser

اندازه قطرات داشته باشیم) سیستم از نوع میسل متورم (swelling reversed micelle) یا (SM) است. ذرات حاصله از SM درشت‌تر از ذرات حاصله از RM است.



شکل ۱ - ساختار میکروسکوپی قطرات میسل و چگونگی

### انجام واکنش بین ذرات محبوس شده در این قطرات

اندازه ذرات حاصله از نمونه‌های مختلف پس از عمل بازیافت حدود ده برابر بزرگ‌تر از اندازه ذرات تولید شده در میکروامولسیون است زیرا در طی عمل بازیافت و عملیات حرارتی ذرات به هم چسبیده و انباشته می‌گردند و ذرات بزرگ‌تری تولید می‌کنند [۷،۱۲،۴].

### تأثیر پارامترهای مختلف بر نانوذرات حاصل

- ۱ - نوع فعال کننده: در غلظت برابر از AOT, TX-100, BL-4.2, BL-2 در فاز روغنی اکتان به ترتیب اندازه قطرات کوچکتر شده و سیستم از SM به RM پیش می‌رود.
- ۲ - نوع فاز روغن: اندازه قطرات در حلال سیکلوهگزان حدود ۳ - ۲ بار کوچکتر از حلال اکتان است.
- ۳ - غلظت کمک فعال کننده: با افزایش غلظت کمک فعال کننده (در صورت نیاز) سیستم از SM به RM پیش می‌رود.

- ۴ - نسبت آب به فعال کننده: با افزایش این نسبت شعاع قطرات میسل افزایش می یابد.
- ۵ - غلظت پریکرسر: افزایش غلظت پریکرسر افزایش اندازه ذرات حاصله را در پی دارد.
- ۶ - نوع پریکرسر: پریکسرهای آلی توانایی تشکیل کریستال بیشتری نسبت به پریکسرهای معدنی دارند.
- ۷ - اگر به محلول امولسیون کلرور سدیم اضافه شود نتایج متفاوتی بدست می آید و با افزایش غلظت نمک اندازه قطرات میسل و در نتیجه ذرات حاصله کوچکتر می شود.
- ۸ - Y.Mori و همکارانش [۱۰] در بهترین شرایط توانستند ذراتی به قطر ۳۰nm تولید کنند. همچنین Krathong - O'Rear [۱۲] با افزودن نمک کلرورسدیم در بهترین حالت توانستند ذراتی با قطر ۱۴/۷۸nm بدست آورند.

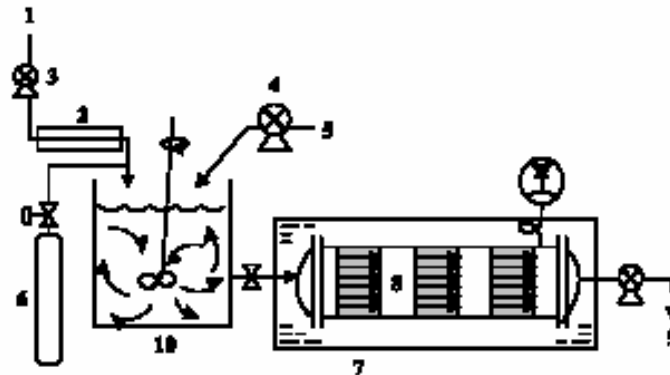
### استفاده از میکروراکتور پیوسته

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را می توان از هیدرولیز و چگالش تترااتیل ارتوتیتان (TEOT) و بخار آب با استفاده از راکتور لوله ای ایجینگ پیوسته نیز تهیه کرد. با در نظر گرفتن یک راکتور کوچک برای کنترل شدت هیدرولیز و یک لوله ایجینگ برای کاهش اندازه ذرات می توان محصولی مطلوب بدست آورد. بدین ترتیب که محلول آبی TEOT به عنوان پریکسر و محلول آب و اتانول تبخیر شده به عنوان حلال در نظر گرفته شده و این دو جریان بطور پیوسته به راکتوری کوچک خورانده می شود. هسته های ابتدایی دی اکسید تیتانیوم توسط پلیمریزاسیون محصول هیدرولیز شده ضمن عبور از راکتوری کوچک تولید می شود و بخشی از آنها در حالیکه از لوله ایجینگ عبور می کنند رشد کرده و به ذرات بسیار ریزی تبدیل می شوند دمای راکتور نیز بین  $20 - 70^{\circ}\text{C}$  کنترل می شود نانوذرات تولیدی توسط سانتریفیوژ ( $3000\text{ rpm}$ ) در  $5$  دقیقه) چندین بار با اتانول شسته شده و سپس به مدت  $12$  ساعت در  $70^{\circ}\text{C}$  خشک می شوند. شکل ۲ شمایی از این سیستم را نشان می دهد [۳، ۲، ۶].

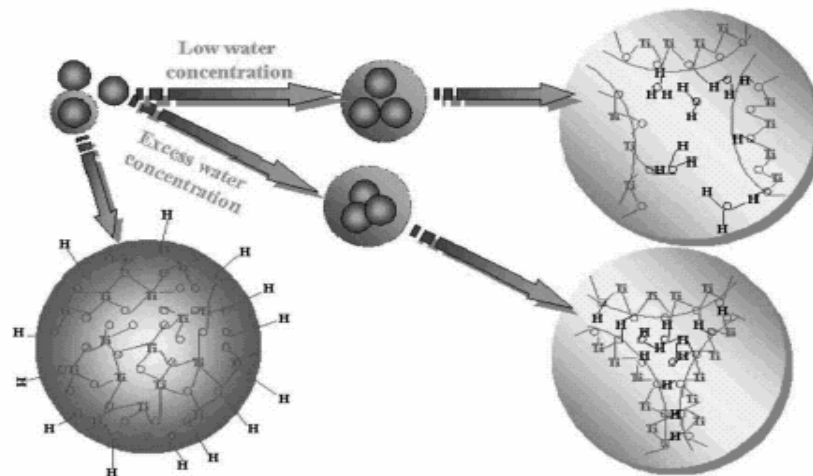
### تأثیر مقدار آب

در این روش نیز همانند روش قبل مقدار آب بسیار مهم است. اگر نسبت آب به TEOT با R نشان داده شود، با افزایش مقدار R تا  $R = 80$  اندازه ذرات کاهش می یابد و بعد از آن با افزایش R ذرات بزرگتر می شوند زیرا همانگونه که در شکل ۳ مشخص است پیوند هیدروژنی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در مقادیر بالای R قوی تر است بنابراین انبوه سازی به شدت اتفاق می افتد و دامنه توزیع اندازه ذرات خیلی پهناور شده و اندازه ذرات افزایش می یابد.

به طور کلی غلظت آب روی ۱- درجه پیوند هیدروژنی بین ذرات و ۲- سرعت هیدرولیز و کندانس اثر می گذارد.



شکل ۲ - شمایی از سیستم آزمایشگاهی راکتور لوله ای ایجینگ (۱) محلول آب/اتانول (۲) نوار گرم کننده (۳) یک پمپ سرنگی جهت تولیدبخار (۴) پمپ میکروتیوب (۵) محلول (TEOT/ET(OH) ۶) گاز نیتروژن (۷) حمام آب (۸) راکتور لوله ای ایجینگ (۹) محصول (۱۰) راکتور

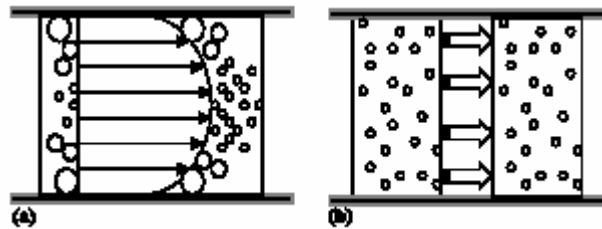


شکل ۳ - اثر غلظت آب بر اندازه و توزیع ذرات

در راکتور لوله ای ایجینگ زمان واکنش را می توان با تغییر طول لوله و شدت جریان تغییر داد. اندازه ذرات با زمان واکنش کاهش می یابد زیرا وقتی زمان واکنش کم باشد به علت وجود مواد واکنش نشده ذرات ناپایدارترند و امکان توده سازی وجود ندارد. در این سیستم اندازه ذرات در حالتی که جریان متناوب است خیلی کمتر از حالتی است که جریان پیوسته است. دامنه توزیع اندازه ذرات در راکتور متناوب کم و در راکتور پیوسته وسیع تر است. زیرا ذراتی که در ناحیه میانی لوله (مرکز لوله) جریان دارند زمان اقامت کوتاه تری دارند و برای آنها زمان واکنش کوتاه تر و ذرات ریزتر تولید می شود، از طرف دیگر ذراتی که در مجاورت دیواره لوله

رشد می‌کنند به علت زمان اقامت بیشتر اندازه بزرگ‌تری دارند. با کنترل شیر ورودی به لوله ایجینگ خوراک مایع ورودی به بخش‌های کوچک و مجزا تقسیم می‌شود (شکل ۴) به این ترتیب با برقراری جریان‌های متناوب مسیر جریان به چندین راکتور ناپیوسته کوچک تقسیم می‌شود که جریان با سرعت ثابت از هر کدام می‌گذرد و در این حال زمان اقامت سوسپانسیون مایع در لوله ایجینگ به سمت زمان واکنش برای هر ذره پیش می‌رود.

با آزمایشات متعددی که توسط Kim-Kim انجام شد شرایط بهینه برای این روش: دمای واکنش  $42/5^{\circ}\text{C}$ ، قطر راکتور ایجینگ  $1/5\text{mm}$ ، شدت مولی  $80(R)$ ، نوع جریان متناوب، زمان اقامت در راکتور کوچک (زمان هسته زایی)  $440$  ثانیه و زمان اقامت در راکتور لوله ای (زمان رشد ذرات)  $60$  دقیقه که در این شرایط ذراتی به اندازه  $34\text{nm}$  حاصل می‌شود بدست آمد.



شکل ۴ - مقایسه رشد ذرات در دو راکتور با (a) جریان پیوسته و (b) جریان متناوب

در عمل هیدرولیز استفاده از HPC (هیدروکسی پروپیل سلولز) به عنوان یک پراکنده ساز<sup>۶</sup> در کاهش اندازه ذرات، هسته سازی و انبوه سازی<sup>۷</sup> می‌تواند مؤثر باشد و افزایش شدت تشکیل ذرات را منجر شود و از تشکیل توده جلوگیری کند. با آزمایشاتی که Kim - Lee - Kim انجام دادند مشخص شد که تولید نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در میکروراکتور ناپیوسته در حضور HPC منجر به تولید ذراتی به قطر  $10/6\text{nm}$  گردید [۱].

## بحث و نتیجه گیری

آنچه از مقایسه دوروش فوق مشخص می‌شود این است که حجم واکنش تأثیر بسزایی در اندازه ذرات حاصل می‌گذارد و کفایت شرایطی فراهم شود تا حجم واکنش حتی الامکان کاهش پیدا کند که این عمل در روش میکرومولسیون با کنترل قطر قطرات میسل و در روش هیدرولیز در راکتور لوله ای با کنترل قطر راکتور انجام می‌شود. وجود HPC که با احاطه کردن ذرات تیتانیا مانع از تشکیل توده می‌شود نیز نقشی مشابه دارد.

<sup>6</sup> dispersant

<sup>7</sup> agglomeration



## منابع و مراجع

1. K.D.Kim, T.J.Lee,H.T.Kim, "Optimal Conditions For Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Semi-batch Reactor", Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 224(2003)1-9.
2. K.D.Kim, H.T.Kim, "Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles using a Continuous Reaction Method", Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 207(2002) 263-269.
3. K.D.Kim, H.T.Kim,"Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Hydrolysis of TEOT and Decrease of Particle Size Using a Two-Stages Mixed Method", Powder technology 119(2001) 164-172.
4. X.Fu,S.Qutubuddin, "Synthesis of Titania-coated Silica Nanoparticles Using a Nonionic Water-in-oil microemulsion", Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 179(2001) 65-70.
5. D.Oakenfull, "Constraints of Molecular Packing on the Size and Stability of Microemulsion Droplets", J.C.S. Faraday I , 76(1980) 1875-1886.
6. K.D.Kim, H.T.Kim, "Formation of Titanium Dioxide Nanoparticles Generated Without Dispersant in Continuous Aging Tube Reactor", (2002)Paper#441,PDF file.
7. C.H.Cho, D.K.Kim, D.H.Kim, "Photocatalytic Activity of Monodispersed Spherical TiO<sub>2</sub> Particles With Different Crystallization Routes", J.Am. Ceram. Soc.86(2003) 1138-1145.
8. H.D.Jang, S.K.Kim, S.J.Kim, "Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties", J.Nanoparticle Research 3(2001)141-147.
9. N.I.Ivanova, D.S.Rudelev,B.D.Summ,A.A.Chalykh,"Synthesis of Barium Sulfate Nanoparticles in Water-in-oil Microemulsion Systems",Colloid Journal 63(2001)783-786
10. Y.Mori, Y.Okastu, Y.Tsujimoto, "Titanium Dioxide Nanoparticles Produced in Water-in-oil Emulsion", J. Nanoparticle Research 3(2001) 219-225.
11. A.V.Jadhav, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Mesoporous Films for Reverse micelles and Application of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as photocatalysts"(2003), DOC file.
12. S.Krathong, C.Saiwan, P.Ouraipryvan, E.A.O'Rear, "Nano-Titanium Dioxide Synthesis in AOT Microemulsion System With Salinity Scan", (2002),Paper#444,PDF file.
13. H.S.Nalwa, "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology", vol.1, Academic Press Pub., 2000.
14. Y.Bessekhoud, D.Robert, J.V.Weber, "Synthesis of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Optimization of the Preparation Conditions"J. Photochem. Photobio. A:Chem. 157(2003)47-53.
15. W.A.Daoud, J.H.Xin,"Low Temperature Sol-Gel Processed photocatalytic Titania Coating", J.Sol-Gel Sci. Tech. 29(2004) 25-29.