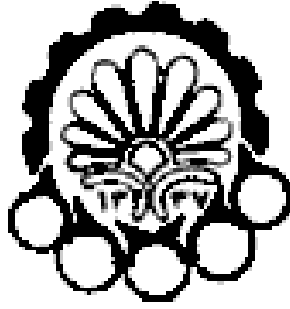


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت

رساله جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در رشته شناسایی و انتخاب مواد فلزی

تولید نانوپودر دی اکسید تیتانیوم به روش مکانوشیمیایی

نگارش:

مریم سالاری

اساتید راهنما:

آقای دکتر محمد موسوی خویی

خانم مهندس زهرا مصحفی

استاد مشاور:

آقای دکتر پیروز مرعشی

شهریور ۱۳۸۶

بسمه تعالی

شماره:

تاریخ:



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

فرم اطلاعات پایان نامه
کارشناسی ارشد و دکترا

معاونت پژوهشی
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

۱- مشخصات دانشجو:

نام خانوادگی: مریم سالاری

دانشجوی آزاد بورس معادل

شماره دانشجویی: ۸۴۱۲۷۰۶۱ دانشکده: مهندسی معدن و متالورژی رشته تحصیلی: مهندسی مواد - شناسایی و انتخاب مواد

نام و نام خانوادگی استاد راهنما: دکتر سید محمد موسوی خوئی

عنوان به فارسی: سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به روش سنتز مکانوشیمیایی

Title: Mechanochemical Synthesis of TiO₂ Nanoparticles

نوع پروژه:

کاربردی بنیادی توسعه ای نظری

تاریخ شروع: اول مهر ۱۳۸۵ تاریخ خاتمه: ۳۱ شهریور ۱۳۸۶ تعداد واحد: ۶

سازمان تامین کننده اعتبار:

واژه های کلیدی به فارسی: دی اکسید تیتانیوم، نانوذرات، واکنش مکانوشیمیایی، سولفات تیتانیل

واژه های کلیدی به انگلیسی: titanium dioxide, nanoparticles, mechanochemical reaction, titanyl sulphate

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت های پژوهشی دانشگاه:

استاد راهنما: سید محمد موسوی خوئی

دانشجو: مریم سالاری

امضاء استاد راهنما: تاریخ:

نسخه ۱: معاونت پژوهشی

نسخه ۲: کتابخانه و به انضمام دو جلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز اسناد و مدارک علمی

تقدیم به

مادر مهربانم که دریای محبت را در دلم جاری ساخته است

و

پدر فداکار که همواره تکیه گاه محکمی برای من بوده

و

یار همیشگی زندگی ام

مسیح

سپاس ایزد منان را که عطا فرمود استعداد آموختن را

بر خود لازم می‌دانم در این مجال، عمیق‌ترین سپاس را از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر محمد موسوی و خانم مهندس مصحفی به خاطر راهنمایی‌ها و حمایت‌های ایشان در طول انجام این تحقیق به عمل آورم. همچنین از مشاوره‌ی استاد گرامی جناب آقای دکتر پیروز مرعشی صمیمانه تشکر می‌نمایم. نیز از آقایان دکتر نادر پروین و دکتر علی اصغر سرابی جهت بازخوانی پایان‌نامه کمال تشکر و قدردانی را ابراز می‌نمایم.

شایسته است از جناب آقای دکتر علیرضا ذوالفقاری به دلیل مساعدت‌ها و راهنمایی‌های شایان علمی صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم.

همچنین از آقایان دکتر مضطرزاده، مهندس وارطان، مهندس حافظی، مهندس تیرداد نیک‌نژاد و مهندس عبدالحمید رضایی و نیز مهندس حامد ابوطالبی که بنده را در انجام هر چه بهتر این پژوهش یاری نموده‌اند، تشکر می‌نمایم.

با سپاس از همسرم مسیح رضائی، که همراه و مشوقی پایدار در طی مراحل علمی و پژوهشی بوده‌اند.

در پایان سپاس باد مادر دلسوز، پدر مهربان و برادران عزیز که در تمام مدت انجام این پژوهش با صبر و شکیبایی بسیار یار و یاور من بوده‌اند.

چکیده

در سال‌های اخیر، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، به علت داشتن خواص منحصر به فرد و کاربردهای نشأت گرفته از این خواص، به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. تاکنون از روش‌های مختلفی برای سنتز این ذرات استفاده شده است که بیشتر شامل واکنش‌های شیمیایی هستند. روش مکانوشیمیایی یک روش نسبتاً جدید در سنتز نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به شمار می‌رود که در سال‌های اخیر توسط تعدادی از محققان تجربه شده است.

در پژوهش حاضر، تهیه نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به روش احیای مکانوشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. پودر سولفات تیتانیل ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) به عنوان ماده اولیه واکنش و پودر کلرید سدیم (NaCl) به عنوان فاز رقیق کننده استفاده شد. به منظور به دست آوردن رفتار حرارتی ماده اولیه، پودر سولفات تیتانیل تحت آزمایش آنالیز حرارتی TGA/DTG قرار گرفت. مخلوط دو ماده با نسبت‌های وزنی مختلف کلرید سدیم به سولفات تیتانیل، پس از خشک شدن درون آسیاب سیاره‌ای پرانرژی تحت اتمسفر گاز محافظ آرگون برای مدت زمان‌های مختلف آسیاب و در دماهای مختلف در هوا به مدت ۳۰ دقیقه آنیل شد. جهت حذف فاز رقیق کننده، چندین مرتبه پودرهای حاصل به روش گریز از مرکز و با آب مقطر شسته شده و در دمای 100°C در هوا خشک شدند. نمونه‌های پودری تحت آزمایش‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) قرار گرفتند. برای بررسی ناخالصی در پودرها از طیف‌نگاری جذب اتمی (AAS) استفاده شد. همچنین برای تعیین مکانیزم واکنش مکانوشیمیایی، از طیف‌نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده شد.

نتایج به دست آمده نشان داد که تهیه مکانوشیمیایی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم از پودر سولفات تیتانیل به روش پیشنهاد شده امکان‌پذیر است. همچنین بسته به شرایط مختلف استفاده شده در آسیاب، از جمله تغییر نسبت وزنی ماده اولیه به فاز رقیق کننده، تغییر زمان آسیاب در نسبت‌های پودری متفاوت، تغییر نسبت وزنی گلوله به پودر و نیز تغییر دمای آنیل، فازهای بلوری به دست آمده و مقدار نسبی آن‌ها متفاوت بوده و اندازه متوسط ذرات بلوری پودرهای ایجاد شده در محدوده‌ی $15-50\text{nm}$ قرار دارد. اندازه‌گیری مستقیم اندازه متوسط ذرات با توجه به تصاویر SEM و TEM، سازگاری مناسبی با اندازه ذرات محاسبه شده از روی پیک‌های XRD و بر اساس معادله شرر دارد و در اغلب نمونه‌ها، ذرات تقریباً کروی شکل هستند. همچنین تصاویر SEM در بزرگ‌نمایی بالا حاکی از توزیع نسبتاً یکنواخت ذرات تولید شده در اکثر نمونه‌ها بود. طیف‌های FTIR تهیه شده از پودرهای قبل از آسیاب و پس از آسیاب نشان دادند که آسیاب مکانیکی سبب تبدیل سولفات تیتانیل به ذرات آمورف دی‌اکسیدتیتانیوم آب‌دار شده و آنیل کردن باعث بلوری شدن ذرات می‌گردد. نتایج AAS ذرات، نشان از عدم حضور ناخالصی در آن‌ها داشت.

کلمات کلیدی: دی‌اکسیدتیتانیوم، نانوذرات، واکنش مکانوشیمیایی، سولفات تیتانیل

Keywords: titanium dioxide, nanoparticles, mechanochemical reaction, titanyl sulphate

فهرست عناوین

- ۱-۱-۱- مقدمه ۲
- ۱-۲-۱- دی اکسید تیتانیوم ۶
- ۱-۱-۲- ساختار بلوری ۶
- ۲-۱-۲- استحاله‌ی فازی آناز به روتایل ۷
- ۳-۱-۲- خواص و کاربردهای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۸
- ۲-۲-۱- روش‌های مختلف سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۱۰
- ۱-۲-۲- روش سل - ژل ۱۰
- ۲-۲-۲- روش هیدروترمال ۱۳
- ۳-۲-۲- روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی ۱۵
- ۴-۲-۲- روش چگالش از بخار شیمیایی (CVC) ۱۶
- ۵-۲-۲- روش میکرواختلاط ۱۸
- ۶-۲-۲- روش میکرومولسیون ۱۹
- ۷-۲-۲- روش میکروویو ۲۱
- ۸-۲-۲- روش مکانوشیمیایی ۲۲
- ۱-۸-۲-۲- مکانیزم انجام واکنش‌های مکانوشیمیایی ۲۴
- ۲-۸-۲-۲- پارامترهای موثر بر فرآیند مکانوشیمیایی ۲۵

- الف) دمای آسیاب..... ۲۶
- ب) نسبت وزنی گلوله به پودر..... ۲۶
- پ) عامل کنترل کننده ی واکنش (PCA)..... ۲۶
- ت) کسر نسبی مواد واکنش دهنده..... ۲۷
- ث) ابعاد و نحوه ی توزیع گلوله ها..... ۲۷
- ۲-۲-۸-۳- سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) مکانوشیمیایی..... ۲۸
- ۳-۱-مواد اولیه..... ۳۷
- ۳-۱-۱- پودرهای مورد استفاده..... ۳۷
- ۳-۲- انجام آزمایش ها و تهیه نمونه ها..... ۳۸
- ۳-۲-۱- آماده سازی پودرها..... ۳۸
- ۳-۲-۲- اختلاط مواد اولیه..... ۳۸
- ۳-۲-۳- فرایند آسیاب کردن..... ۳۸
- ۳-۲-۳-۱- نوع آسیاب مورد استفاده قرار گرفته..... ۳۸
- ۳-۲-۳-۲- پارامترهای مورد بررسی در فرایند آسیاب کردن..... ۳۹
- ۳-۲-۳-۴- مراحل پایانی..... ۳۹
- ۳-۲-۳-۱- عملیات حرارتی..... ۳۹

۳۹ فرآیند شستشو ۲-۴-۲-۳
۳۹ خشک کردن ۳-۴-۲-۳
۳۹ بررسی پودرهای تهیه شده ۳-۳-۳
۴۰ آنالیز حرارتی (TGA/DTG) ۱-۳-۳
۴۰ پراش پرتو X (XRD) ۲-۳-۳
۴۰ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳-۳-۳
۴۱ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۴-۳-۳
۴۱ آنالیز اندازه ذره (PSA) ۵-۳-۳
۴۱ طیف‌نگاری مادون قرمز (IRS) ۶-۳-۳
۴۱ طیف‌نگاری تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIRS) ۷-۳-۳
۴۲ طیف‌نگاری جذب اتمی (AAS) ۸-۳-۳
۴۴ شناسایی مواد اولیه مورد استفاده ۱-۴
۴۵ بررسی پارامترهای موثر در فرآیند احیای مکانوشیمیایی ۲-۴
۴۵ بررسی تغییر نسبت وزنی $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ ۱-۲-۴
۴۵ آنالیز XRD ۱-۱-۲-۴
۵۰ آنالیز SEM ۲-۱-۲-۴

- ۵۱..... ۲-۲-۴- بررسی اثر زمان آسیاب بر فرآیند در نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰.....
- ۵۲..... ۱-۲-۲-۴- نسبت وزنی $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ برابر ۵:۱.....
- ۵۲..... ۱-۱-۲-۲-۴- آنالیز XRD.....
- ۵۴..... ۲-۱-۲-۲-۴- آنالیز SEM.....
- ۵۶..... ۲-۲-۲-۴- نسبت وزنی $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ برابر ۹:۱.....
- ۵۶..... ۱-۲-۲-۲-۴- آنالیز XRD.....
- ۵۹..... ۲-۲-۲-۲-۴- آنالیز SEM.....
- ۶۰..... ۳-۲-۴- بررسی تغییر نسبت گلوله به پودر (BPR).....
- ۶۰..... ۱-۳-۲-۴- آنالیز XRD.....
- ۶۲..... ۲-۳-۲-۴- آنالیز SEM.....
- ۶۳..... ۴-۲-۴- بررسی تغییر دمای آنیل بر استحاله فازی آنتاز به روتایل.....
- ۶۳..... ۱-۴-۲-۴- آنالیز XRD.....
- ۶۵..... ۱-۴-۲-۴- آنالیز SEM.....
- ۶۶..... ۵-۲-۴- آنالیز TEM.....
- ۷۰..... ۳-۴- آنالیز لیزری اندازه ذرات.....
- ۷۱..... ۴-۴- تعیین مکانیزم انجام واکنش حین فرآیند آسیاب.....

۷۴ ۴-۵- تعیین ناخالصی

۷۸ ۵-۱- نتیجه گیری

۸۰ ۵-۲- پیشنهادها

۸۲ ۶-۱- منابع و مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲: نحوه آرایش هشت وجهی های TiO_6 در سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت ۶
- شکل ۲-۲: منحنی های انرژی آزاد فازهای مختلف TiO_2 بر حسب اندازه ی ذرات ۸
- شکل ۳-۲: الگوهای XRD پودرهای TiO_2 نانوکریستالی تهیه شده و تکلیس شده در دماهای متفاوت ۱۱
- شکل ۴-۲: تصویر TEM نانوذرات TiO_2 آناتاز تکلیس شده در دمای $200^\circ C$ ۱۲
- شکل ۵-۲: الگوهای XRD نمونه ی TiO_2 ۴ ساعت تکلیس شده در دمای $400^\circ C$ ۱۲
- شکل ۶-۲: تصویر TEM نمونه TiO_2 ۴ ساعت تکلیس شده در دمای $400^\circ C$ ۱۲
- شکل ۷-۲: تصویر HRTEM نانوپودرهای تیتانیا که به مدت ۱۲ ساعت در $100^\circ C$ پیر شده اند ۱۳
- شکل ۸-۲: الگوهای پراش پرتو X پودرهای TiO_2 که به مدت ۳ دقیقه تحت عملیات میکروویوهیدروترمال قرار گرفته اند ۱۴
- شکل ۹-۲: تصاویر TEM از پودرهای آناتاز ۱۴
- شکل ۱۰-۲: تصاویر TEM پودرهای TiO_2 تهیه شده (a) به کمک امواج فراصوتی و (b) معمولی ۱۵
- شکل ۱۱-۲: الگوهای پراش پرتو X پودرهای TiO_2 تهیه شده به روش اکسیداسیون پلاسمای حرارتی ۱۶
- شکل ۱۲-۲: الگوهای XRD پودرهای سنتز شده تحت سرعت جریان اکسیژن $2.5 L/min$ (a) پودر دانه درشت و (b) پودر دانه ریز ۱۶
- شکل ۱۳-۲: شماتیکي از محل های جمع آوری ذرات داخل راکتور ۱۷
- شکل ۱۴-۲: الگوهای پراش پرتو X پودرهای تیتانیای جمع آوری شده در هر موقعیت ۱۷
- شکل ۱۵-۲: میکروگراف TEM نانوپودر TiO_2 سنتز شده به روش CF-CVC ۱۷

- شکل ۲-۱۶: طرح‌های پراش نانوپودرهای سنتز شده به روش CF-CVC..... ۱۸
- شکل ۲-۱۷: اثر غلظت NH_4HCO_3 روی ریزساختار ذرات TiO_2 ، C_e غلظت فاز پیوسته NH_4HCO_3 ، C_d غلظت فاز متراکم $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ، U_c جریان فاز پیوسته NH_4HCO_3 (mL/s)، U_d جریان فاز متراکم $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ۱۹
- شکل ۲-۱۸: تصاویر TEM نانوذرات TiO_2 (a) $C_e=0.1 \text{ mol/L}$ و (b) $C_e=0.15 \text{ mol/L}$ ۱۹
- شکل ۲-۱۹: تصویر TEM ذرات TiO_2 ۲۰
- شکل ۲-۲۰: توزیع اندازه ذرات محصول خام..... ۲۱
- شکل ۲-۲۱: تصاویر TEM نمونه‌های ۲ ساعت تکلیس شده در دماهای (a) 500°C و (b) 800°C ۲۱
- شکل ۲-۲۲: شمایی از حرکت گلوله در داخل محفظه آسیاب..... ۲۳
- شکل ۲-۲۳: تغییرات دمای محفظه آسیاب حین انجام واکنش احتراقی..... ۲۴
- شکل ۲-۲۴: شماتیک تغییرات دمای بحرانی واکنش (T_c) و حداکثر دمای موضعی (T_{ig}) با زمان آسیاب..... ۲۵
- شکل ۲-۲۵: الگوهای XRD مخلوط‌های $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ و Na_2CO_3 آسیاب شده در زمان‌های مختلف..... ۲۹
- شکل ۲-۲۶: الگوهای XRD مخلوط‌های $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ و Na_2CO_3 آنیل شده در دماهای مختلف که به مدت ۵ دقیقه آسیاب شده‌اند..... ۳۰
- شکل ۲-۲۷: الگوهای XRD گرفته شده پس از شستشوی TiOSO_4 و Na_2CO_3 : ۶۰ دقیقه آسیاب شامل روتایل و ۵ دقیقه آسیاب و آنیل در دماهای مختلف شامل آناتاز است..... ۳۱
- شکل ۲-۲۸: تصویر TEM پودر ۵ دقیقه آسیاب و آنیل شده در دمای 600°C حاوی فاز آناتاز پس از شستشو..... ۳۲

- شکل ۲-۲۹: الگوهای XRD آناتاز آسیاب شده در محفظه کراندومی پس از آنیل در دماهای مختلف و شستن محصولات جانبی..... ۳۳
- شکل ۲-۳۰: تصویر TEM TiO_2 تهیه شده با آسیاب در محفظه‌های کراندومی الف) آنیل شده در $400^\circ C$ (با بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰ برابر) و ب) آنیل شده در $700^\circ C$ (با بزرگ‌نمایی ۱۲۰۰۰۰ برابر)..... ۳۴
- شکل ۲-۳۱: الگوهای XRD نمونه‌های به دست آمده با ۵ دقیقه آسیاب مخلوط $TiCl_4$ و $(NH_4)_2CO_3$ پس از آنیل در دماهای مختلف (■) آناتاز (●) NH_4Cl و (○) روتایل..... ۳۵
- شکل ۳-۱: آسیاب سیاره‌ای مورد استفاده برای تهیه نمونه‌ها..... ۳۸
- شکل ۳-۲ فلوجارت مراحل انجام پروژه..... ۴۲
- شکل ۴-۱: آنالیز حرارتی TGA/DTG پودر سولفات تیتانیل ($TiOSO_4 \cdot xH_2SO_4 \cdot yH_2O$)..... ۴۵
- شکل ۴-۲: الگوهای XRD نمونه‌های ۴ ساعت آسیاب و آنیل شده در دمای $700^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه با تغییر نسبت وزنی $NaCl: TiOSO_4 \cdot xH_2SO_4$ الف) ۳:۱، ب) ۵:۱ و ج) ۹:۱ پس از شستشو..... ۴۶
- شکل ۴-۳: اندازه ذرات بلوری محاسبه شده برای فازهای آناتاز و روتایل در زمان آسیاب برابر و نسبت‌های پودری مختلف..... ۴۷
- شکل ۴-۴: مقدار نسبی محاسبه شده برای فازهای آناتاز و روتایل در زمان آسیاب برابر و نسبت‌های پودری مختلف..... ۴۸
- شکل ۴-۵-الف: تصویر SEM نمونه ۴ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای $700^\circ C$ با نسبت وزنی $NaCl: TiOSO_4 \cdot xH_2SO_4$ ۳:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر..... ۵۰

شکل ۴-۵-ب: تصویر SEM نمونه ۴ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای ۷۰۰ °C با نسبت وزنی

۵۱..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ ۵:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۶: الگوهای XRD نمونه‌های آسیاب شده در زمان‌های ۴ ساعت، ۵ ساعت و ۶ ساعت در نسبت وزنی

۵۲..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ برابر ۵:۱ و آنیل شده در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه پس از شستشو

شکل ۴-۷: اندازه ذرات بلوری فاز آاناتاز برای زمان‌های آسیاب مختلف در نسبت وزنی $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$

برابر ۵:۱..... ۵۳.....

شکل ۴-۸: مقدار نسبی فاز روتایل در زمان‌های آسیاب مختلف و نسبت پودری $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4$ برابر ۵:۱..... ۵۴.....

شکل ۴-۹-الف: تصویر SEM نمونه ۴ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای ۷۰۰ °C با نسبت پودری

۵۵..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4$ برابر ۵:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۹-ب: تصویر SEM نمونه ۶ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای ۷۰۰ °C با نسبت پودری

۵۵..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4$ برابر ۵:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۱۰: الگوهای XRD نمونه‌های آسیاب شده در زمان‌های ۴ ساعت، ۵ ساعت و ۶ ساعت در نسبت وزنی

۵۶..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ برابر ۹:۱ و آنیل شده در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه پس از شستشو

شکل ۴-۱۱: اندازه متوسط ذرات فاز آاناتاز و روتایل برای زمان‌های آسیاب مختلف در نسبت وزنی $\text{NaCl}:$

۵۷..... $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ برابر ۹:۱

شکل ۴-۱۲: مقدار نسبی فازهای آاناتاز و روتایل برای زمان‌های آسیاب مختلف و نسبت وزنی $\text{NaCl}:$

۵۸..... $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ برابر ۹:۱

شکل ۴-۱۳-الف: تصویر SEM نمونه ۵ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای 700°C با نسبت پودری

۵۹..... NaCl:TiOSO_4 برابر ۹:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۱۳-ب: تصویر SEM نمونه ۶ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای 700°C با نسبت پودری

۵۹..... NaCl:TiOSO_4 برابر ۹:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۱۴: الگوهای XRD نمونه‌های آسیاب شده به مدت ۴ ساعت در نسبت‌های وزنی گلوله به پودر ۱:۱ و

۲۰:۱، در نسبت وزنی $\text{NaCl: TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ برابر ۵:۱ و آنیل شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 700°C پس از

۶۱..... شستشو

شکل ۴-۱۵-الف: تصویر SEM نمونه ۴ ساعت آسیاب شده با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱ و آنیل شده در دمای

۶۲..... 700°C با نسبت پودری NaCl:TiOSO_4 برابر ۵:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۱۵-ب: تصویر SEM نمونه ۴ ساعت آسیاب شده با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ و آنیل شده در دمای

۶۳..... 700°C با نسبت پودری NaCl:TiOSO_4 برابر ۵:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۱۶: الگوهای XRD نمونه ۵ ساعت آسیاب شده در نسبت وزنی $\text{NaCl: TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ برابر ۵:۱ و آنیل

۶۴..... شده در دماهای مختلف به مدت ۳۰ دقیقه پس از شستشو

شکل ۴-۱۷: تغییرات مقدار نسبی فاز روتایل با تغییر دمای آنیل..... ۶۵

شکل ۴-۱۸: تصویر SEM نمونه ۵ ساعت آسیاب شده با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱ و آنیل شده در دمای

۶۶..... 800°C با نسبت پودری NaCl:TiOSO_4 برابر ۵:۱ پس از شستشو با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۱۹: تصویر TEM نمونه ۴ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای 700°C با نسبت پودری

۶۷..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4$ برابر ۵:۱ پس از شستشو در بزرگ‌نمایی ۸۷۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۲۰: تصویر TEM نمونه ۴ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای 700°C با نسبت پودری

۶۸..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4$ برابر ۵:۱ پس از شستشو در بزرگ‌نمایی ۲۱۰۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۲۱: تصویر TEM نمونه ۶ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای 700°C با نسبت پودری

۶۹..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4$ برابر ۹:۱ پس از شستشو در بزرگ‌نمایی ۸۰۰۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۲۲: تصویر TEM نمونه ۶ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای 700°C با نسبت پودری

۷۰..... $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4$ برابر ۹:۱ پس از شستشو در بزرگ‌نمایی ۱۶۰۰۰۰۰۰ برابر

شکل ۴-۲۳: طیف‌نگاری FTIR پودر $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ بدون انجام عملیات حرارتی..... ۷۱

شکل ۴-۲۴: طیف‌نگاری FTIR پودر $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ که به مدت یک ساعت در دمای 350°C نگهداری

۷۲..... شده است

شکل ۴-۲۵: طیف‌نگاری FTIR پودر ۴ ساعت آسیاب شده با نسبت وزنی $\text{NaCl}:\text{TiOSO}_4$ برابر ۹:۱ قبل از آنیل..... ۷۳

شکل ۴-۲۶: نمودار EDX نمونه ۶ ساعت آسیاب شده با نسبت پودری ۹:۱..... ۷۵

شکل ۴-۲۷: نمودار EDX نمونه ۴ ساعت آسیاب شده با نسبت پودری ۵:۱..... ۷۶

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: ویژگی‌های عمومی فازهای مختلف TiO_2 ۹
- جدول ۲-۲: اثر دمای آنیل بر ترکیب فازی و اندازه ذره ۳۱
- جدول ۳-۲: ترکیبات فازی و اندازه متوسط دانه‌ها در پودرهایی که در محفظه‌هایی از جنس متفاوت آسیاب شده و در دماهای متفاوت آنیل شده‌اند ۳۲
- جدول ۴-۲: اثر دمای آنیل بر اندازه ذرات محاسبه شده از فرمول شرر و ترکیبات فازی محصول نهایی ۳۵
- جدول ۱-۴: اندازه متوسط ذرات بلوری و درصد فازهای بلوری تشکیل در نمونه‌های ۴ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای 700°C و در نسبت‌های مختلف $\text{NaCl: TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ ۴۷
- جدول ۲-۴: فازهای بلوری پس از آنیل در 700°C برای نمونه‌های آسیاب شده در زمان‌های مختلف ۵۲
- جدول ۳-۴: اندازه متوسط ذرات بلوری و درصد فازهای بلوری تشکیل در نمونه‌های ۴ ساعت آسیاب شده و آنیل شده در دمای 700°C با نسبت گلوله به پودر متفاوت ۶۱
- جدول ۴-۴: اندازه متوسط ذرات بلوری و فازهای بلوری تشکیل در نمونه‌های ۵ ساعت آسیاب شده در نسبت گلوله به پودر ۵:۱ و آنیل شده در دمای‌های متفاوت ۶۴
- جدول ۵-۴: مشخصات نمونه‌های انتخاب شده برای تعیین ناخالصی ۷۴
- جدول ۶-۴: نتایج آنالیز AAS و آزمایش‌های شیمیایی تعیین ناخالصی ۷۵

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، سنتز و تهیه ذرات سرامیکی ریز با قطر ذره کمتر از 100nm به علت خواص نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش بهتر به شدت مورد توجه قرار گرفته است. در میان این ذرات سرامیکی، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) خواص الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان داده است [۱]. کاربرد و کارایی این ذرات به شدت تحت تاثیر شکل، ساختار و اندازه کریستالی می‌باشد [۲]. بنابراین تلاش‌های بسیار زیادی برای تولید ذراتی با اندازه، شکل و تخلخل کنترل شده جهت مصرف در فیلم‌های نازک، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها و کاتالیست‌ها صورت گرفته است [۱].

دی‌اکسیدتیتانیوم ماده‌ای است که در زمینه‌های گوناگونی چون رنگ‌ها، پلاستیک‌ها، مواد آرایشی، جوهرها، کاغذها، فیبرهای شیمیایی و حسگرها کاربرد دارد [۳، ۴]. افزایش کاربردهای این ماده در زمینه‌های کاتالیستی، فوتوکاتالیستی و حسگرها، نیاز به استفاده از تجهیزات دقیق برای سنتز آن را به امری ضروری تبدیل نموده است [۳].

در بسیاری موارد، TiO_2 با استفاده از فرآیند سولفاتی و یا کلریدی تولید می‌شود. ولی ذرات تولید شده به وسیله این فرآیندها نسبتاً درشت بوده (بیش از مقیاس میکرون) و درجه خلوص پایینی دارند. با افزایش نیاز به ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم نانوسایز، تحقیقات زیادی در این زمینه انجام گرفته است. با این وجود به علت گران بودن که ناشی از فرآیند پیچیده تولید آن می‌باشد، به طور وسیع مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. برای حل این مشکل باید فرآیندی ایجاد شود که با افزایش بازدهی تولید در یک فرآیند ساده، قیمت محصول تولید شده کمتر شود [۴، ۵].