اول دفتر به نام ایزد دانا
صانع پروردگار حی توانا

اکبر و اعظم خدای عالم و آدم
صورت خوب آفرید و سیرت زیبا

از در بخشندگی و بنده نوازی
مرغ هوا را نصیب و ماهی دریا

اعضای هیأت داوران نسخه نهایی پایان‌نامه آقای/ خانم تحت عنوان:

را از نظر شکل(فرم) و محتوی بررسی نموده و پذیرش آن را برای دریافت درجه کارشناسی‌ارشد پیشنهاد می‌کنند.

ردیف	اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
۱	استاد راهنما			
۲	استاد مشاور			
۳	نماینده تحصیلات تکمیلی			
۴	استاد ناظر			
۵	استاد ناظر			

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه

تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب و یا نرم افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد فیزیک (اتمی- مولکولی)

عنوان:

بررسی طیف‌سنجی پراکندگی لیزری رامان نانوکامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با نانوذرات فلزی

نگارش:

مریم یوسف‌پور

استاد راهنما:

دکتر رسول ملک فر

بهمن ۱۳۸۸

تقدیم به:

روان پاک پدر و دل مهربان مادرم

تقدیر و سپاسگزاری:

سپاس و ستایش معبود یگانه را که پرتو الطاف بی‌شمارش بر لحظه لحظه زندگی‌ام ساطع و آشکار است، حمد و ثنا می‌گذارم او را که فکرت و اندیشه را در بستر روحم روان ساخت و بهره‌گیری از خوان گسترده-ی دانش اساتیدم را نصیب و روزی‌ام گردانید.

«آموزش باید به گونه‌ای باشد که آنچه ارائه می‌شود به عنوان یک هدیه ارزشمند تلقی شود نه یک وظیفه سخت و دشوار.»

آلبرت انشتین

سپاس و تشکر من تقدیم تمامی اساتید گرانمایه‌ای که با حمّیت و جدّیت مرا به دقت، اندیشه، درک و تعمق وا داشته‌اندو دوستان خوبم که در این مسیر دشوار همراهیم کردند.

چکیده:

در این پژوهش ابتدا سه نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانوذرات فلزی ساخته شده و مشخصه یابی شدند نانوکامپوزیت آلاییده شده عبارتند از:

۱. نانوکامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با نانوذرات پلاتین،
۲. نانوکامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با نانوذرات نقره،
۳. نانوکامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با نانوذرات سولفید روی.

نانوکامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ از روش سل-ژل استفاده شده است. برای آلایش با نانوذرات سولفید روی از روش سل-ژل و نانوذرات پلاتین از روش Polyol و برای آلایش نانوذرات نقره از روش کاهشی استفاده شده است. برای اطمینان از حضور عناصر تشکیل دهنده نانوکامپوزیت‌ها از تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس(XRD) و آنالیز EDX استفاده شده است و به کمک عکسبرداری میکروسکوپی الکترونی روبشی SEM از سطح نمونه‌ها، اندازه نانوکامپوزیت تعیین و مشخص شده است با استفاده از طیف‌سنجی UV/Vis خواص نوری و گاف نواری نانوکامپوزیت‌ها بررسی شده، علاوه بر آن از همه نمونه‌های فوق طیف رامان گرفته شده که حضور نانوذرات فلزی را نشان می‌دهند که این حضور، باعث جابجایی و نوعی لختی در طیف‌ها شده است.

کلمات کلیدی: ۱- نانوذرات TiO_2 ۲- نانوکامپوزیت ۳- طیف سنجی رامان.

فهرست مطالب

فصل۱ معرفی ساختارهای دی اکسید تیتانیوم، نانولوله های کربنی، نانوکامپوزیت ها و کاربردهای آنها ۱

۱.۱ مقدمه ۲

۱.۲ آشنایی با TiO_2 و کاربردهای آن ۲

۱.۳ ساختارهای مختلف دی اکسید تیتانیوم ۴

۱.۴ خاصیت آبدوستی TiO_2 ..... ۵

۱.۵ خاصیت فوتوکاتالیستی ۸

۱.۶ ارتباط بین خاصیت فوتوکاتالیستی و خاصیت آبدوستی دی اکسید تیتانیوم ۸

۱.۷ آشنایی با نانولوله های کربنی و کاربردهای آن ۹

۱.۷.۱ پیوند بین اتم های کربن ۹

۱.۸ ساختارهای کربنی ۱۰

۱.۹ آشنایی با نانوکامپوزیت ها، خواص و کاربردهای آنها ۱۴

۱.۹.۱ نانوکامپوزیت ها ۱۴

۱.۱۰ طبقه بندی نانوکامپوزیت ها ۱۶

۱.۱۰.۱ نانوکامپوزیت های پایه پلیمری ۱۷

۱.۱۰.۱.۲ فرایند الکتروریسی ۱۸

۱.۱۰.۲ نانوکامپوزیت های پایه سرامیکی ۱۹

۱.۱۰.۳ سایر نانو کامپوزیت ها ۲۰

۱.۱۰.۴ معرفی چند کاربرد نانوکامپوزیت ها ۲۴

۱.۱۰.۵ مزایا و معایب نانوکامپوزیت ها ۲۶

فصل۲ روش های ساخت نانوکامپوزیت $MWCNT-TiO_2$ ۲۸
۲.۱ مقدمه ۲۹
۲.۲ روش های ساخت ۲۹
۲.۲.۱ روشCVD ۲۹
۲.۲.۲ روش محلولی- ژلهای ۳۰
۲.۳ تعاریف ۳۳
۲.۴ انواع کلوئید ها ۳۳
۲.۴.۱ ژل ۳۴
۲.۴.۲ مروری بر سازوکار تهیه ی سل ۳۵
۲.۵ آلایش فلزی نانوکامپوزیت ۳۷
فصل۳ روش های ساخت و مشخصه یابی نمونه ها ۴۰
۳.۱ مقدمه ۴۱
۳.۲ روش ساخت نانو کامپوزیت و نانوذرات ۴۱
۳.۲.۱ تهیه کلویید نقره به روش لی و میسل ۴۳
۳.۲.۲ تهیه نانو ذرات پلاتین با استفاده از فرایند Polyol ۴۴
۳.۳ تهیه نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانوذرات فلزی ۴۴
۳.۳.۱ نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانوذرات پلاتین ۴۴
۳.۴ طبقه بندی روش های تعیین مشخصات مواد بر اساس نحوه ی عملکرد ۴۶
۳.۴.۱ روش های میکروسکوپی ۴۶
۳.۴.۲ آنالیز شیمیایی درمیکروسکوپ الکترونی، EDX ۵۰
۳.۵ روشهای طیف سنجی ۵۲
۳.۵.۱ طیف سنجی پراکندگی لیزری رامان ۵۲
۳.۶ پراش اشعه ایکس (XRD) ۶۶

۳.۶.۱ پراش اشعه ی X نانولوله های کربنی ۷۱
۳.۶.۲ پراش اشعه یX نانوذرات TiO_2 ۷۱
۳.۷ طیف سنجی جذبی UV/Vis ۷۲
فصل۴ نتایج مشخصه یابی های نمونه ها ۷۴
۴.۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونیSEM ۷۵
۴.۲ بررسی تصاویر EDX نمونه ها ۸۱
۴.۳ بررسی طیف XRD نمونه ها ۸۵
۴.۳.۱ معرفی قله های اصلی نانوکامپوزیت $MWCNT-TiO_2$ ۸۶
۴.۳.۲ بررسی قله های اصلی مربوط به نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات فلزی ۸۹
۴.۴ بررسی طیف رامان نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات فلزی ۹۱
۴.۴.۱ بررسی طیف رامان نانو لوله های کربنی و TiO_2 ۹۱
۴.۴.۲ بررسی طیف رامان نانو کامپوزیت $MWCNT-TiO_2$ ۹۱
۴.۴.۳ بررسی طیف رامان نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین ۹۳
۴.۴.۴ بررسی طیف رامان نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات نقره ۹۶
۴.۵ بررسی طیف رامان نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذراتZnS ۹۸
۴.۶ بررسی طیف UV ۱۰۱
فصل۵ جمع بندی و نتیجه گیری ۱۱۰
۵.۱ نتایج حاصل از بررسی طیف Raman نمونهها ۱۱۱
۵.۲ نتایج حاصل از بررسی طیف UV نمونه ها ۱۱۳
۵.۳ نتایج حاصل از بررسی طیف XRD نمونه ها ۱۱۳
۵.۴ نتایج حاصل از بررسی طیف SEM و EDX نمونه ها ۱۱۴
۵.۵ پیشنهادها ۱۱۴
مراجع ۱۱۵

فهرست جدول ها

جدول ۱-۱ مشخصات عمومی سه فاز بلوری طبیعی دی‌اکسید تیتانیوم.....٦

جدول ۴-۱ گاف نواری نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ و نانو کامپوزیت آلاییده شده با مقادیر مختلف نانو ذرات پلاتین ..١٠٤

جدول ۴-۲ گاف نواری نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ و نانو کامپوزیت آلاییده شده با مقادیر مختلف نانو ذرات نقره ١٠٦

فهرست شکل ها

شکل ۱-۱ ساختار شبه پایدار دی اکسید تیتانیوم(آناتاز(1)) ۵
شکل ۱-۲ هیبریداسیون‌های اتم کربن و شکل‌های وابسته آنها(2) ۱۱
شکل ۱-۳ ساختار لایهای گرافیت ۱۲
شکل ۱-٤ ساختار فولرینC_{60} ۱۳
شکل ۲-۱ ذخیره سازی هیدروژن در نانوکامپوزیت CNT-TiO_2(21) ۳۰
شکل ۳-۱ محلول کلوئید نقره سیتراتی ٤٤
شکل ۳-۲ میکروسکوپ الکترونیکی ٤۹
شکل ۳-۳ شماتیکی از انواع پراکندگی(21) ۵۳
شکل ۳-۴ تصویر دستگاه رامان ۵٦
شکل ۳-۵ قله های مربوط به طیف رامان نانولوله های کربنی(2) ٦۳
شکل ۳-۶ تصویر شماتیکی از ارتعاش‌های اتمی در MWCNT ٦٤
شکل ۳-۷ تصویر دستگاه XRD ۷۰
شکل ۳-۸ پهنای پیک در نصف ارتفاع ۷۱
شکل ۳-۹ دستگاه طیف سنجی UV/Vis ۷۳
شکل ۴-۱ تصویر SEM نانولوله های چند دیواره ی کربنی با مقیاس 1μM ۷۵
شکل ٤-۲ تصویر SEM نانو کامپوزیت MWCNT-TiO_2نمونه ی با نسبت X= ۲۰ و با مقیاس NM ۵۰۰ ..... ۷٦
شکل ۴-۳ تصویر SEM در مقیاس ۱میکرو متراز نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین ۷۷
شکل ۴-۴ تصویر SEM در مقیاس ۵۰۰ نانومتر از نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین ۷۸
شکل ۴-۵ تصویر SEM در مقیاس ۵۰۰ نانومتر از نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات نقره ۷۸
شکل ۴-۶ تصویر SEM در مقیاس ۵۰۰ نانومتر از نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات نقره ۷۹
شکل ۴-۷ تصویر SEM در مقیاس ۵۰۰ نانومتر از نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات سولفید روی با pH=۵ ..... ۸۰
شکل ۴-۸ تصویر SEM در مقیاس ۵۰۰ نانومتر از نانوکامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات سولفید روی با pH=۸ ..... ۸۰
شکل ۴-۹ تصویرآنالیزی EDX از نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین ۸۲
شکل ۴-۱۰ تصویرآنالیزی EDX از نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذزات نقره ۸۳
شکل ٤-۱۱ تصویرآنالیزی EDX از نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذزات نقره ۸٤
شکل ۴-۱۲ طیف XRD نانولوله ی چند دیواره ۸۸

شکل ۴-۱۳ طیف XRD نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ ۸۸
شکل ۴-۱۵ طیف مربوط به XRD نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین ۸۹
شکل ۴-۱۵ طیف مربوط به XRD نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین ۹۰
شکل ۴-۱۶ طیف مربوط به XRD نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با نانو ذرات ZnS ۹۱
شکل ۴-۱۷ طیف رامان مربوط به نانو لوله های کربن ۹۲
شکل ۴-۱۸ طیف رامان مربوط به فاز آناتاز نانو ذرات TiO_2 ..... ۹۲
شکل ۴-۱۹ طیف مربوط به نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ ۹۳
شکل ۴-۲۰ طیف رامان مربوط به نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین با مقدار ۱ میلی لیتر ۹۵
شکل ۴-۲۱ طیف رامان مربوط به نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین با مقدار ۲ میلی لیتر ۹۵
شکل ۴-۲۳ طیف رامان مربوط به نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات پلاتین با مقدار ۴ میلی لیتر ۹۶
شکل ۴-۲۳ طیف رامان مربوط به نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات نقره با مقدار ۱میلی لیتر ۹۷
شکل ۴-۲۴ طیف رامان مربوط به نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات نقره با مقدار ۲میلی لیتر ۹۸
شکل ۴-۲۵ طیف رامان مربوط به نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات نقره با مقدار ۳میلی لیتر ۹۸
شکل ۴-۲۶ طیف رامان نانو کامپوزیت $MWCNT\backslash TiO_2\backslash ZnS$ با pH=۵ و نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ ۱۰۰
شکل ۴-۲۷ طیف رامان نانو کامپوزیت $MWCNT\backslash TiO_2\backslash ZnS$ با pH=۸ و نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ ۱۰۰
شکل ۴-۲۸ طیف UVجذبی مربوط به نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ در ناحیه UV/Vis./NIR ۱۰۱
شکل ۴-۲۹ طیف UVجذبی مربوط به نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با ۱ میلی لیتر نانو ذرات پلاتین ۱۰۲
شکل ۴-۳۰ طیف UVجذبی مربوط به نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با ۲ میلی لیتر نانو ذرات پلاتین ۱۰۳
شکل ۴-۳۱ طیف UV جذبی مربوط به نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با ۴ میلی لیتر نانو ذرات پلاتین ... ۱۰۳
شکل ۴-۳۲ طیف UV جذبی مربوط به نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با ۱ میلی لیتر نانو ذرات نقره ۱۰۵
شکل ۴-۳۳ طیف UV جذبی مربوط به نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با ۲ میلی لیتر نانو ذرات نقره ۱۰۵
شکل ۴-۳۴ طیف UV جذبی مربوط به نانو کامپوزیت $MWCNT\text{-}TiO_2$ آلاییده شده با ۳ میلی لیتر نانو ذرات نقره ۱۰۶
شکل ۴-۳۵ طیف UV جذبی مربوط به نانو ذرات ZnS در ناحیه UV/Vis./NIR ۱۰۸
شکل ۴-۳۶ طیف جذبی UV-Vis نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات ZnS با pH=۵ ..... ۱۰۹
شکل ۴-۳۷ طیف جذبی UV-Vis نانو کامپوزیت آلاییده شده با نانو ذرات ZnS با pH=۸ ..... ۱۰۹

فصل۱ معرفی ساختارهای دی اکسید تیتانیوم، نانولوله های کربنی، نانوکامپوزیت ها و کاربردهای آنها

۱.۱ مقدمه

در قرن بیست و یکم نانوذرات نقش مهمی در بسیاری از زمینه‌ها مثل فیزیک، شیمی و سایر علوم تجربی پیدا کرده‌اند. علم نانو شامل موادی با بعضی ویژگی‌های خاص می‌شود که مربوط به ساختار درونی این مواد است که حداقل از یک بعد به ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر محدود شده‌اند.

نانوذرات می‌توانند به دلیل محدودیت اندازه، خواص شیمیایی یکسان و به دلیل شکل، نسبت سطح به حجم بسیار بالا، تشدید الکترون پلاسمون و اثر محدودیت کوانتومی‌شان، خواص اپتیکی یکسانی را از خود نشان دهند.

ما برای ایجاد تغییر و بهینه کردن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد، آن‌ها را ترکیب یا کامپوزیت می کنیم. نانوکامپوزیت نیز همان کامپوزیت است که یک یا چند جزء از آن، ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد. در پایان نامه‌ی حاضر به ساخت و مشخصه یابی نانوکامپوزیتی متشکل از نانوذرات TiO_2 به عنوان ماده‌ی پایه یا همان ماتریس و نانولوله‌های چند لایه به عنوان فاز تقویت کننده و نانو ذرات فلزی برای بهبود برخی خواص این نانوکامپوزیت پرداخته شده است.

۱.۲ آشنایی با TiO_2 و کاربردهای آن

تیتانیوم یکی از عناصر شیمیایی گروه چهار جدول تناوبی است. علامت اختصاری آن Ti و عدد اتمی آن ۲۲ است. رنگ آن سفید متالیک بوده و از آن در آلیاژهای بسیار محکم و سبک (به همراه آهن و آلومینیوم) استفاده می‌شود زیرا از لحاظ استحکام مانند فولاد است، اما از لحاظ وزنی ۴۵ درصد از آن سبکتر است. در مقایسه با آلومینیوم ۶۰ درصد سنگینتر است. دیگر ویژگی مهم تیتانیوم پایداری خوب آن در مقابل خوردگی[1] و زنگ زدگی است که از این لحاظ می‌توان آن را با فلز پلاتین مقایسه کرد. آرایش الکترونی تیتانیوم در لایه‌ی آخر بصورت $3d^2 4s^2$ است. انرژی لازم برای برداشتن این چهار الکترون لایه‌ی

[1] Crrosion

ظرفیت زیاد است به همین دلیل یون TiO_2وجود ندارد. ترکیبات تیتانیوم (IV) کووالانسی هستند. بین یونهایTi^{IV} وSn^{I} شباهت‌هایی وجود دارد و شعاع یونی آنها برابر است. مثلاً TiO_2 (روتایل) با SnO_2 (کاستریت[1]) هم ساختار است. پودر هر دو کانی نامبرده سفید رنگ بوده بطور مشابه در گرما زردرنگ می-شوند [1].

تتراکلریدتیتانیم، نظیر $SnCl_4$، مایعی قابل تقطیر است که به سهولت به وسیله‌ی آب هیدرولیز می‌گردد. برومید و یدید تیتانیوم، شبکه‌های بلوری مولکولی تشکیل می‌دهند. این ترکیبات با هالیدهای نظیر از گروه IVB هم ساختار هستند [2]. تیتانیوم در قشر زمین نسبتاً فراوان است (۶ درصد). کانی-های عمده‌ی آن ایلمنیت$FeTiO_3$ و روتایل هستند. تیتانیوم را نمی‌توان به وسیله‌ی احیاء TiO_2با کربن به دست آورد، زیرا طی این عمل یک کاربید بسیار پایدار (TiC) تولید می‌شود. برای تهیه آن از روش نسبتاً گران کرول استفاده می‌شود. در این روش ایلمنیت یا روتایل را در دمای بالا با کلر ترکیب می‌کنند تا $TiCl_4$ بدست آید. سپس به روش تقطیر $TiCl_4$ از ناخالصیهایی نظیر$FeCl_3$ عاری می‌گردد. $TiCl_4$خالص شده، توسط منیزیم در دمای 800^oC در فضای آرگون احیا شده تیتانیوم به صورت توده-های اسفنجی حاصل می‌شود. ناخالصیهایی مثل منیزیم و یا کلرید منیزیم با تبخیر در 1000^oC جدا می-شوند و توده اسفنجی حاصل در کوره‌ی قوسی، ذوب و به شمش Ti تبدیل می‌شود. مرحله اخیر در فضای آرگون یا هلیم اجرا می‌شود زیرا تیتانیوم در دمای ذوب به سهولت با اکسیژن و نیتروژن ترکیب می‌شود [2].

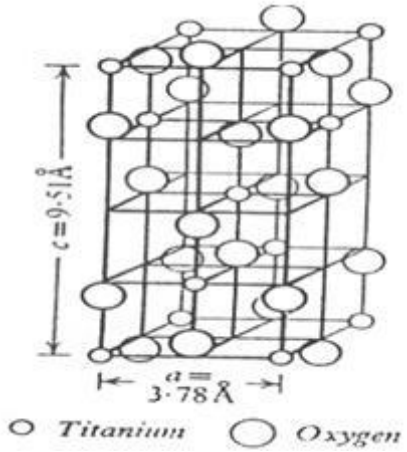
[1] Cassiterite

۱.۳ ساختارهای مختلف دی اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم که نام‌های دیگر آن، «تیتانیا[1]» و یا اکسید تیتانیوم (IV) است، صورت طبیعی اکسید فلز تیتانیوم با فرمول شیمیایی TiO_2می‌باشد. دی اکسید تیتانیوم به صورت خالص در طبیعت یافت نمی‌شود بلکه باید به صورت سنگ معدن استخراج شود. کانی‌های تیتان‌دار، روتایل[2]، بروکایت[3]، گایکیلایت[4]، پیروفانایت[5] و ایلمنایت[6] می‌باشد (Fujishima, 1999) [3]. ولی دو سنگ معدنی مهم، روتایل و ایلمنیت بوده، دی‌اکسید تیتانیوم از آنها استخراج می‌شود. ایلمنیت در حقیقت تیتانات آهن (II) می‌باشد که در بسیاری از نقاط جهان مثل هندوستان، نروژ، آمریکا، کانادا و سوئد یافت می‌شود. روتایل، دی‌اکسید طبیعی تیتانیوم است که برای جداسازی آن از سایر مواد از روش کلرینه کردن استفاده می‌شود. معمولاً حالت طبیعی آن، به علت وجود ناخالصیهایی مثل آهن، رنگی و گاهی اوقات حتی سیاه رنگ است. خالص‌ترین فرم TiO_2را می‌توان در ماسه ساحلی روتایل[7] یافت[2] . دی‌اکسید تیتانیوم آلوتروپ است و اشکال بلوری گوناگونی دارد که مهمترین آنها عبارتند از: روتایل، آناتاز[8] و بروکایت که در زیر تنها فاز آناتاز از میان ساختارهای آن شرح داده شده است [3]. آناتاز، دارای ساختار چهار وجهی است و سلول واحد اولیه‌ی آن شامل شش اتم می‌باشد. ساختار این فاز شبه پایدار دی‌اکسید تیتانیوم در **شکل ۱-۱** ارائه شده است. پارامتر های شبکه برای آناتاز عبارتند از: $a = b = 3.7710\mathring{A}$ ،$c = 9.430\mathring{A}$ و گاف ممنوعه‌ی آناتاز E_g =3.05eVمی‌باشد [4]. در دمای بالاتر از ۷۰۰°C آناتاز به روتایل تبدیل می‌شود [5]. دمایی که در آن تغییر فاز صورت می‌گیرد به عوامل متعددی بستگی دارد. یکی از عوامل موثر در فرآیند تغییر فاز از

[1] Titania
[2] Rutile
[3] Brookite z
[4] Geikielithe
[5] Pyrophanite
[6] Ilmenite
[7] Rutile Beach Sand
[8] Anatase

آناتاز به روتایل، اندازه‌ی ذرات می‌باشد. در یک کار پژوهشی، س.شاه[1] و همکارانش با بررسی سه لایه‌ی نازک آناتاز با اندازه‌ی ذرات متفاوت ۱۲، ۱۷ و ۲۳ نانومتر مشاهده کردند که با افزایش دما لایه‌ای که اندازه‌ی ذرات آن کوچکتر است سریعتر و آسانتر برسد انرژی لازم برای تغییر فاز غلبه می‌کند و انرژی فعال سازی کوچکتری دارد. همچنین نشان داده شد که تغییر فاز از لایه‌های داخلی شروع می‌شود و جهت فرآیند تغییر فاز از درون به سمت بیرون لایه‌ی نازک آناتاز است [5]. مقایسه‌ای از خواص فیزیکی



شکل ۱-۱ ساختار شبه پایدار دی
اکسید تیتانیوم(آناتاز) **[1]**

سه فاز نامبرده شده برای تیتانیوم در **جدول ۱-۱** آورده شده است.

۱.۴ خاصیت آبدوستی TiO_2

در سال ۱۹۹۵ یک پدیده جدید در موسسه تحقیقاتی Toto کشف گردید. وقتی که شیشه با دی‌اکسیدتیتانیم پوشش داده شد و در معرض نور قرارگرفت، قطره‌های آب روی سطح شکل کروی خود را

[1] S. Shah

حفظ نکرده و در روی سطح کاملاً به شکل هموار و صاف قرارگرفتند. سطح یک رفتار ابرآبدوستی از خود نشان داد که این را پروفسور فوجی‌شیما و گروه او توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مشاهده کردند که به طور جزئی نیز تابش نور ماوراء بنفش (UV) باعث جدا کردن اتم‌های اکسیژن از سطح دی‌اکسیدتیتانیم شده بود. ناحیه‌ای که اتم‌های اکسیژن جداشده بودند، آبدوست بود در حالی که ناحیه‌ای که هیچ اتم اکسیژنی از سطح جدا نبود آبگریز بود. قطره‌های آب شکل کروی خود را ازدست‌داده و به صورت کاملاً مسطح در آمده و یک فیلم آب را تشکیل می‌دهند و به این پدیده ابرآبدوستی گویند [6].

جدول ۱-۱ مشخصات عمومی سه فاز بلوری طبیعی دی‌اکسید تیتانیوم

Crystal Name	Rutile	Anatase	Brookite
Molecular Weight(gr)	79.88	79.88	79.88
Density(gr/cc)	4.25	3.9	4.11
Structure	Tetragonal	Body Centered Tetragonal	Orthorhombic
Cleavage	[110] Distinct	[101]Perfect, [001]Distinct	[120]Indistinct
$E_g(eV)$	3.29	3.05	-