

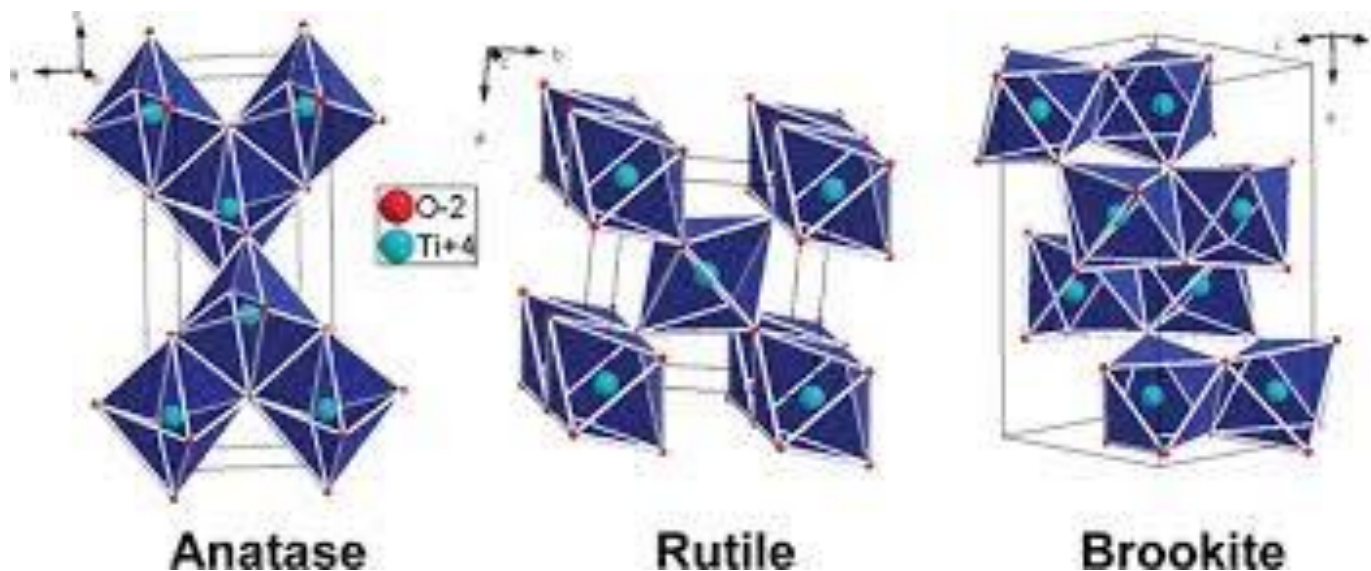


جلسه چهارم
نانوذرات اکسیدی
تیتانیم
روی

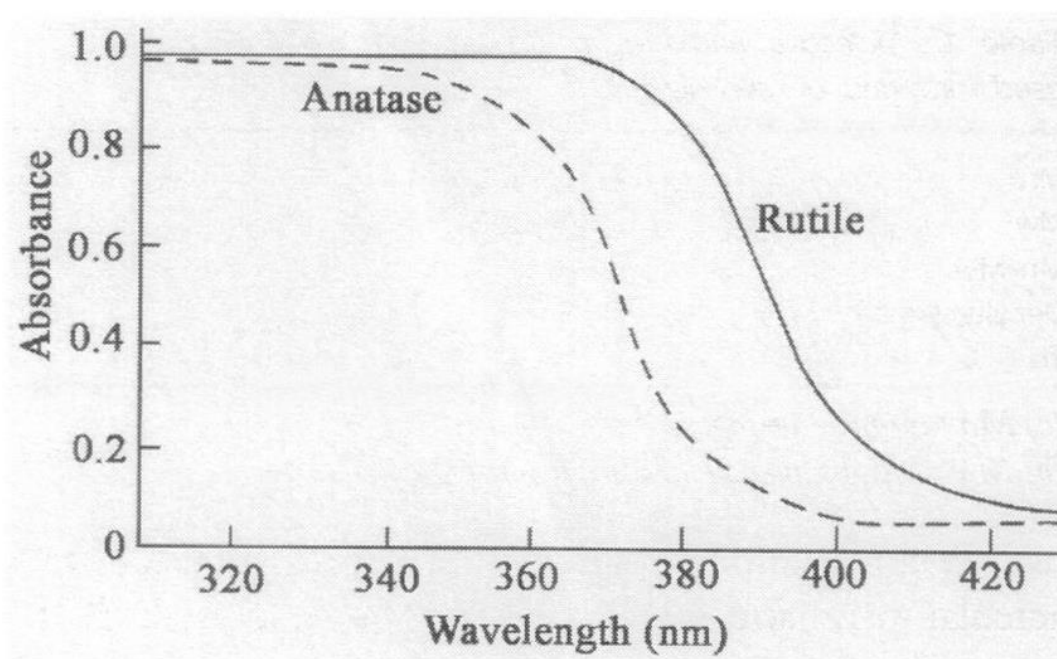


مقدمه ای بر اکسید تیتانیم

- اکسید تیتانیم دارای وزن مخصوص $2/4 - 3/9$ گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه ذوب 1854 درجه سانتی گراد و سختی $5/5 - 6/5$ موس را دارد.
- TiO_2 در سه شکل ساختمانی **آنازاز (تتراگونال)**، **روتیل (مکعبی)** و **بروکیت (ارتورمبیک)** قابل متبلور شدن می باشد.



- دی اکسید تیتانیم یک نیمه هادی سبک است، و تابش الکترومغناطیسی دار در ناحیه نزدیک UV جذب می کند.
- تفاوت انرژی بین نوارهای ظرفیت و هدایت در حالت جامد برای روتیل $3/05$ الکترون ولت و برای آناتاز $3/29$ الکترون ولت است که مطابق بایک باند جذبی در طول موج کمتر از 415 نانومتر برای روتیل و طول موج کمتر از 385 نانومتر برای آناتاز می باشد.



خواص مهم نانوذرات اکسید تیتانیم

- این ماده خواص آنتی باکتریال و فتوکاتالیستی و فوق آبدوستی دارد.
- این خواص باعث میشود که نانوذرات تیتانیوم را از دیگر مواد نانو آنتی باکتریال تمیز می دهد.

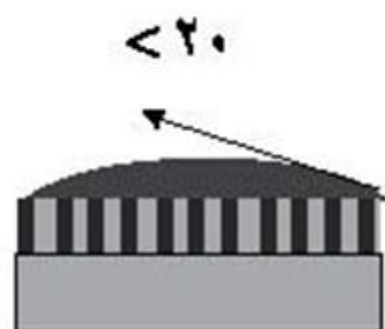
خاصیت فوتوکاتالیستی نانو ذره اکسید تیتانیم

- خاصیت فوتوکاتالیستی (ماده ای که در اثر تابش نور واکنش شیمیایی در سطح یا محیط بدهد) یکی از مهم ترین خواص نانوذرات دی اکسید تیتانیوم است.
- در اثر این واکنش ها زوج الکترون- حفره در سطح نانو مواد دی اکسید تیتانیوم به وجود آمده و مولکول های اکسیژن در اثر برخورد با سطح، این الکترون ها را می ربایند.
- همین امر باعث فعال شدن سطح ماده و آماده اکسید کردن مولکول های الوده کننده هوا و باکتری های سطح شده و خاصیت خود تمیز شوندگی و تمیز کننده محیط و سطح را، از باکتری یا بو را در این ماده فعال میکند.

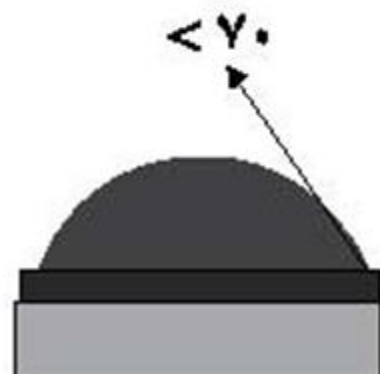
فوق آبدوستی نانو ذره اکسید تیتانیم

- از یک دیدگاه مواد به دو دسته آبدوست و آب‌گریز تقسیم می‌شوند. مواد آبدوست معمولاً دارای پیوندهای قطبی بوده و می‌توانند در تماس با مولکول آب آن را جذب کنند؛ اما مواد آب‌گریز برخلاف دسته قبل دارای پیوندهای غیر قطبی هستند. **اتم‌های این مواد از طریق نیروی واندروالس یکدیگر را جذب می‌نمایند و می‌توانند با مولکول‌های آلی پیوند خوبی برقرار کنند، اما با آب و مواد قطبی پیوند برقرار نکرده و آب از سطح آن دور می‌شود.**
- سطح پوشیده شده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم وقتی در معرض تابش UV قرار گیرد، خاصیت فوق آبدوستی پیدا می‌کند. در این حالت آب به محض تماس با سطح به صورت یک ورقه روی سطح پخش می‌شود. پس از انجام واکنش‌های اکسایش و یا کاهش، آلودگی‌های آلی، غیرآلی، باکتری‌ها و یا ویروس‌ها **تخریب می‌گردند، سپس آب موجود بر روی سطح، مواد حاصل از تخریب را به راحتی می‌زدامی‌یابد.**

زاویه سطح تماس



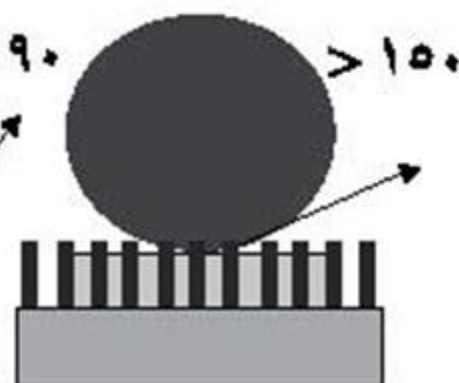
سطح فراآبدوست



سطح آبدوست



سطح آبگریز



سطح فراآبگریز

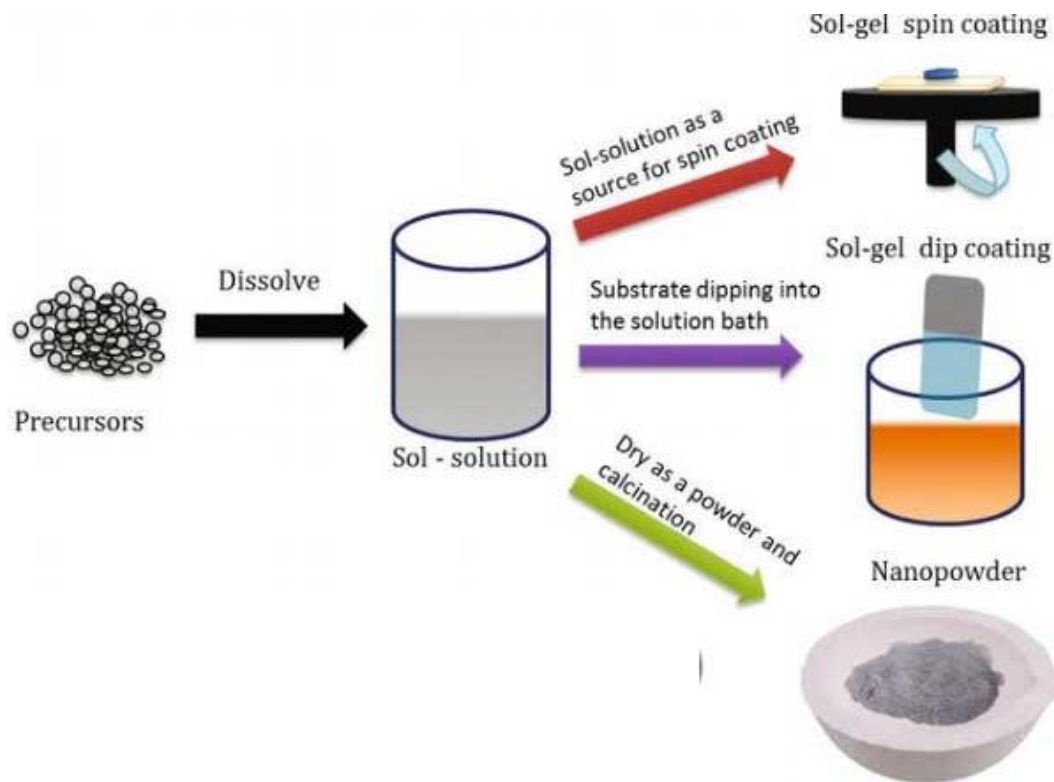
ارتباط اندازه زاویه سطح تماس با خاصیت آبگریزی و آبدوستی

روش های مهم سنتز نانو ذره اکسید تیتانیم

- سنتز به روش سل- ژل
- سنتز به روش چگالش از بخار شیمیایی
- روش مکانوشیمیایی

سنتز نانو ذره اکسید تیتانیوم به روش سل - ژل

• سل ژل روشی عمومی برای سنتز ریز فلز ها می باشد. افراد متعددی این روش را با فرایندهای مختلفی انجام داده اند. گروهی با اضافه کردن بوتیل تیتانات به آب یونیزه و همینطور با اضافه کردن اسید هیدروکلریک و یا آمونیاک ژلی تهیه کرده که پس از خشک شدن و آسیاب کردن در دماهای مختلف تکلیس کرده و در نتیجه این امر نانو ذرات تیتانیوم به شکل پودر حاصل میشود.



سنتز نانو ذره اکسید تیتانیم به روش چگالش بخار شیمیایی

- در این فرایند نانو ذرات با رسوب دهی شیمیایی در حالت بخار، در فشار پایین یا اتمسفری سنتز میشوند.
- این روش برای کاربردهای خاص و خلوص بالای نانو ذرات استفاده میشود.
- تتراایزوپروپاکسیدتیتانیوم TTIP را با سرعت به داخل لوله ی راکتوری با دیوارهی داغ تغذیه کرده و طی واکنش ذرات اکسید تیتانیم از فاز گازی روی سطح میله ای کوارتزی که به شکل افقی در مرکز لوله راکتور قرار گرفته، رسوب میکنند. و در نهایت نانوذرات تولید شده از روی میله جمع آوری میشود.

سنتز نانو ذره اکسید تیتانیم به روش مکانوشیمیایی

در این روش، انرژی مکانیکی سبب فعال شدن واکنش شیمیایی می‌شود. این واکنش شامل احیای شیمیایی ترکیبات فلزی توسط یک احیا کننده در حین آسیاب است

Plesch و Billik از روش مکانوشیمیایی برای سنتز نانوذرات TiO_2 از TiCl_4 مایع و پودر $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ استفاده کردند. آن‌ها از محفظه و گلوله‌هایی از جنس آلومینا برای آسیاب استفاده نمودند. مشاهده گردید که واکنش بین TiCl_4 و $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ پس از ۵ دقیقه آسیاب کردن کامل شد

پس از آنیل کردن این ذرات در دماهای مختلف ($230-750^\circ\text{C}$)، ذرات نانوبلوری تقریباً کروی شکل با میانگین اندازه‌ی $10-50\text{nm}$ حاصل شد. محصول جانبی واکنش (NH_4Cl) با شسته شدن پودر حذف گردید. البته با آنیل کردن در دماهای بالاتر از 250°C این فاز تبخیر شده و از محصول خارج شد و دیگر نیازی به شستشوی پودرها وجود نداشت.

کاربردهای مهم نانو اکسید تیتانیم

۱. استفاده در صنایع خوردگی

- نانو تیتانیوم دی اکسید به علت مقاومت بالا در برابر خوردگی و اکسیداسیون، مورد استفاده قرار می گیرد. این ماده به عنوان پوشش دهی مقاوم در برابر اثرات مخرب محیط های خوردنی، تعمیر و رنگ آمیزی سطوح فلزی، و همچنین بهبود عمر مفید اجزای فلزی استفاده می شود.

۲. کاتالیزور

- نانو تیتانیوم دی اکسید به علت خاصیت کاتالیستی برتر، به عنوان کاتالیزورهایی در صنایع مختلف به کار می رود. این کاتالیزورها در فرآیندهای نفتی، تولید پلاستیک، تولید مواد شیمیایی و... استفاده میشوند.

۳. کاربرد در صنایع نانوالکترونیک

- نانو تیتانیوم دی اکسید به علت هدایت الکتریکی مناسب و ویژگی های نیمه هادی خود، در ساخت انواع ترانزیستورها و مدارهای الکترونیکی استفاده می شود.

۴. کاربرد در صنایع آرایشی و بهداشتی

- نانو تیتانیوم دی اکسید به عنوان یک فیلتر ضدآفتاب مؤثر در صنایع آرایشی و بهداشتی استفاده می شود. این نانوذرات به خوبی اشعه های مضر افتراقی خورشید را جذب می کنند و پوست را از آسیب های ناشی از اشعه های ماوراء بنفش حفظ می کنند.

۵. کاربرد در صنعت خودروسازی

- در صنعت خودروسازی، نانو تیتانیوم دی اکسید به عنوان پوشش دهی محافظ بر روی قطعات خودرو مورد استفاده قرار می گیرد. این پوشش ها از خوردگی قطعات جلوگیری می کنند و در نتیجه عمر مفید خودرو را افزایش می دهند.

۶- کاربرد نانو ذرات در تصفیه آب

- نانو تیتانیوم دی اکسید با جذب انرژی از اشعه های ماوراء بنفش و تشکیل جفت الکترون و پوزیترون، رادیکال های اکسیژن و هیدروکسیل را ایجاد می کند. این رادیکال ها قادر به اکسیداسیون و تجزیه مواد آلی و مضر موجود در فاضلاب هستند. با استفاده از این روش، آلاینده های آلی، میکروب ها و مواد رنگزا به شکل کامل از فاضلاب حذف می شوند.

مقدمه

- اکسید روی یک ترکیب معدنی با فرمول شیمیایی ZnO است که در حالت خالص به صورت پودری سفید رنگ وجود داشته و منشأ طبیعی آن نیز کانی زنسیت می باشد. این ترکیب در آب محلول بوده و در دنیای تجاری از نوع سنتز شده و مصنوعی آن استفاده می شود.



- این ماده شیمیایی به عنوان ماده افزودنی در تهیه مواد و محصولات زیادی همچون مکمل های غذایی، سرامیک، شیشه، لاستیک، پلاستیک، مواد آرایشی، رنگ، انواع چسب، روغن و روان کننده ها، رنگدانه های تجاری، باتری، آهنرباهای فریت، بازدارنده های آتش و... مورد استفاده قرار می گیرد..

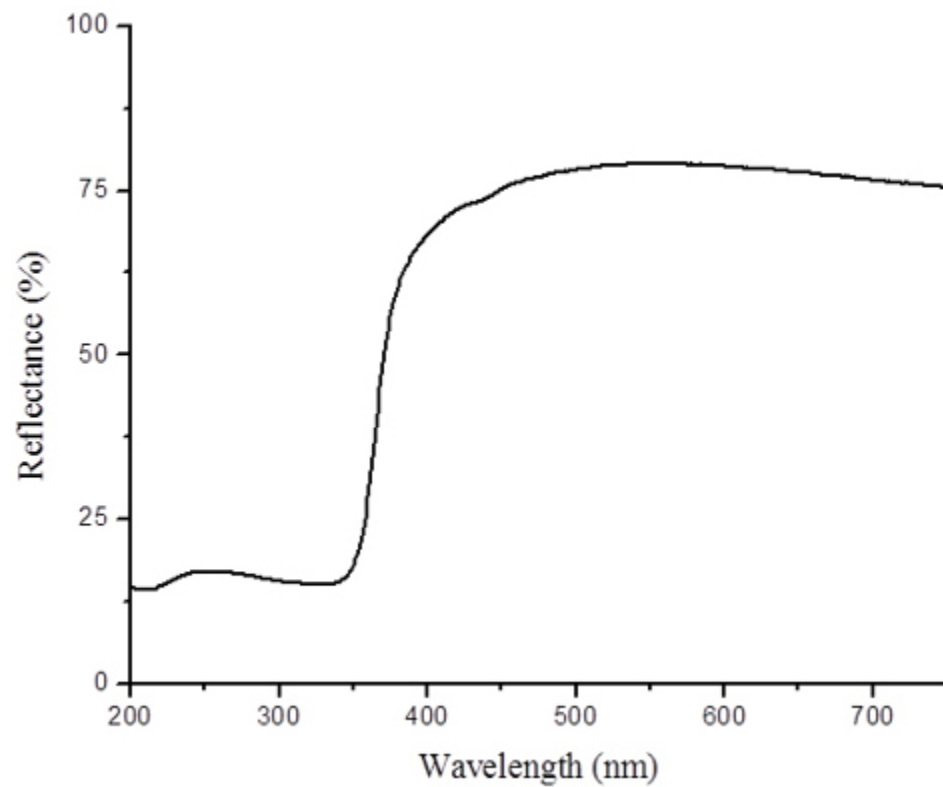


خصوصیات فیزیکی

- اکسید روی سفید رنگ است.
- در طول موج های زیر ۳۶۶ نانومتر، نور UV را جذب می کند.
- مقادیر اندک از عناصر تک یا سه ظرفیتی وقتی وارد شبکه بلوری شود به آن خصوصیات نیمه هادی می بخشد.
- ویژگی های جالب و ارزشمند اکسید روی چون شفافیت بالا، محدوده شکاف انرژی وسیع، تحرک بالای الکترون ها و تابندگی نور زیاد به هنگام برانگیختگی الکترون ها موجب شده است تا از این ترکیب در ساخت الکتروود نمایشگر ها، ترانزیستور ها و چراغ های LED نیز استفاده شود.



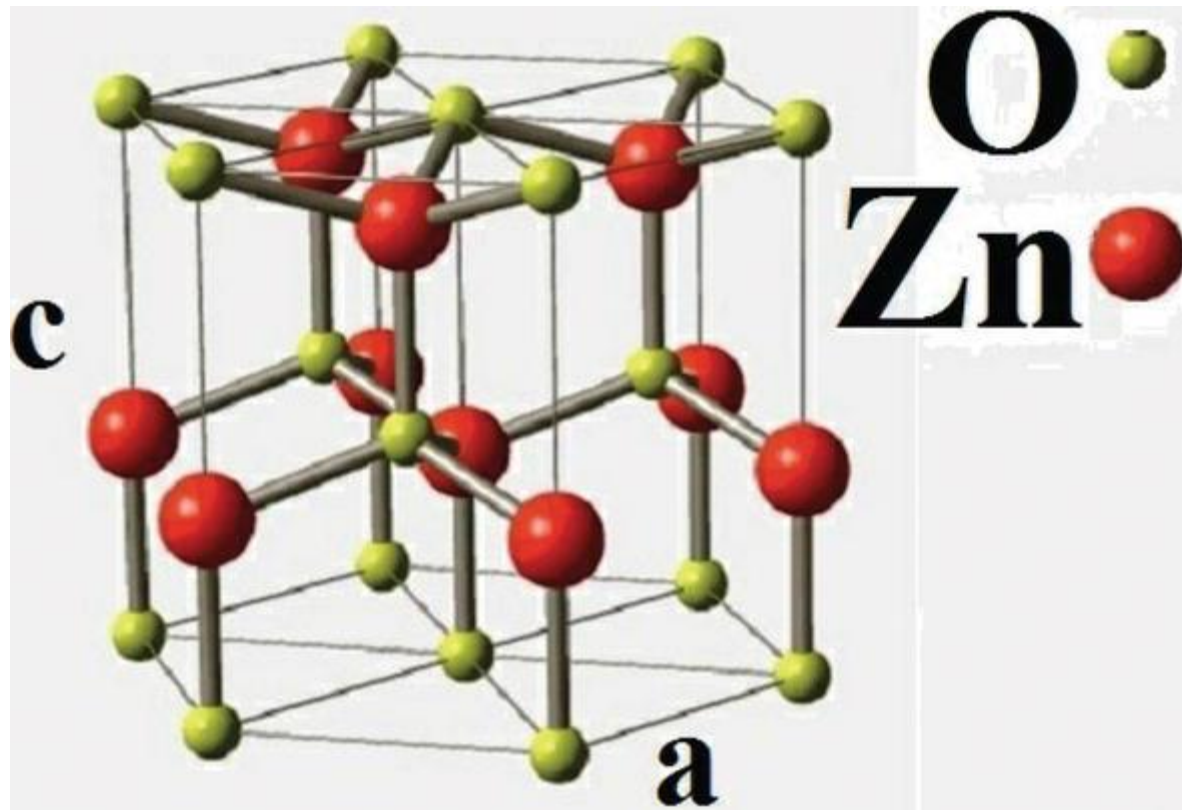
طیف انعکاسی پودر اکسید روی



برخی خصوصیات فیزیکی دیگر

$5/65-5/68 \text{ g.cm}^{-3}$	چگالی
$1/95-2/1$	ضریب شکست
$1975 \text{ }^{\circ}\text{C}$	نقطه ذوب
$40/26 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$	ظرفیت گرمایی $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
$43/37 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$	ظرفیت گرمایی $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$
$54/95 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$	ظرفیت گرمایی $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$
$25/2 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$	هدایت گرمایی
شش وجهی، وورتزیت	ساختار بلوری





نانو ذرات اکسید روی

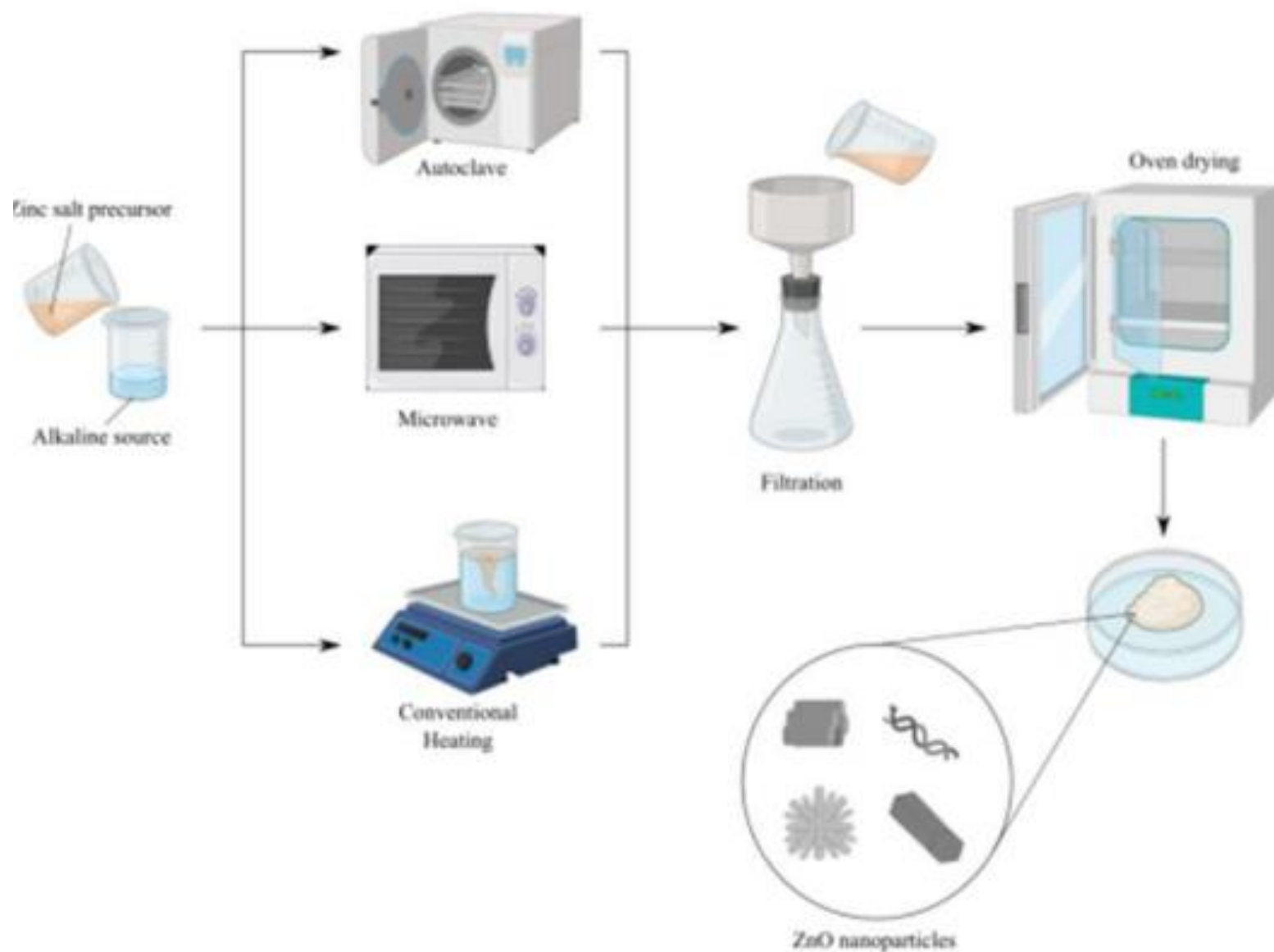
- ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات اکسید روی به دلیل ابعاد کوچک آن‌ها است. زمانی که ابعاد یک ماده به سطح نانومتری می‌رسد، خواص آن می‌تواند تغییر کند و خواص جدیدی بروز دهد. به عنوان مثال، نانوذرات اکسید روی به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، خواص آنتی باکتریالی، نوری و الکترونیکی بسیار جذابی را از خود نشان می‌دهند.

روش های مهم سنتز نانو اکسید روی

- سنتز نانو ذره اکسید روی به روش هیدروترمال
- سنتز نانو ذره اکسید روی به روش سولوترمال
- سنتز نانو ذره اکسید روی به روش سل - ژل

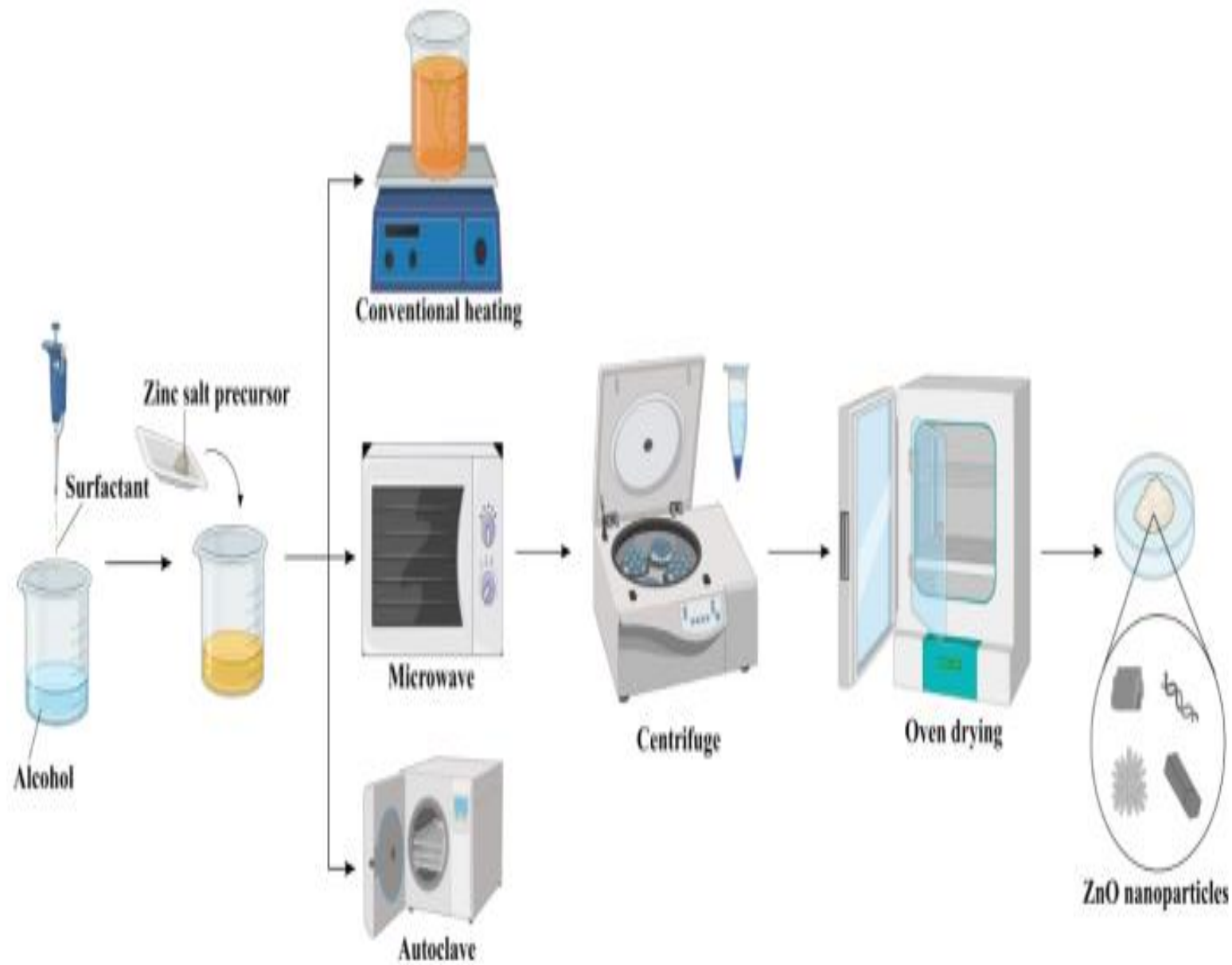
سنتز نانو ذره اکسید روی به روش هیدروترمال

- در این روش، سنتز در حرارت و فشار بالا (۱۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و ۱-۱۰۰۰ اتمسفر) انجام شده و از آب به عنوان حلال استفاده می‌شود. حرارت‌دهی می‌تواند به سه طریق حرارت‌دهی به کمک اتوکلاو، حرارت‌دهی به کمک مایکروویو و حرارت‌دهی به کمک میدان مغناطیسی انجام شود که استفاده از مایکروویو به عنوان منبع حرارت با ایجاد حرارت‌دهی یکنواخت، سنتز نانوذرات خالص را تضمین می‌کند و مناسب‌تر است.
- در روش هیدروترمال با تغییر در نوع عامل رسوب‌دهنده، نوع سورفکتانت و مقدار pH موفولوژی نانوذرات اکسید روی قابل تغییر است.
- به عنوان مثال با تغییر غلظت عامل رسوب‌دهنده LiOH از ۰/۱ مولار تا ۰/۲ مولار، مورفولوژی ساختار از ساختارهای ستونی شش ضلعی به ساختار صفحه‌ای شش ضلعی تغییر می‌کند. همچنین تغییر نوع عامل رسوب‌دهنده از LiOH به NaOH در شرایط یکسان، سبب ایجاد ساختارهای میله‌ای می‌شود



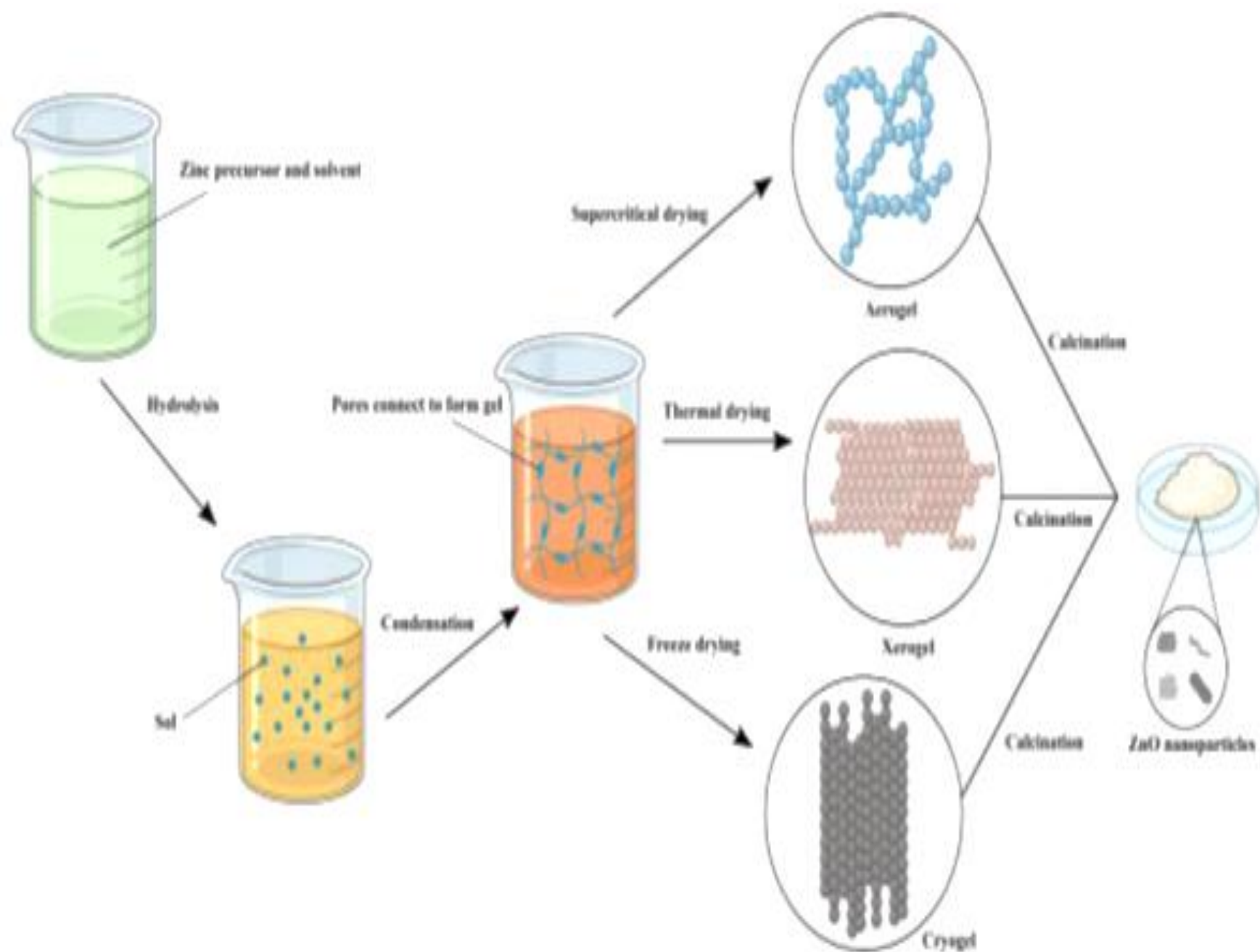
سنتز نانو ذره اکسید روی به روش سولوترمال

- روش سولوترمال روشی پرکاربرد است که معمولاً از حلال‌های غیر آبی تحت دما و فشار کنترل شده بالاتر از فشار اتمسفر استفاده می‌شود. در این روش نیز نوع سورفکتانت، نمک‌های روی و نوع حلال و ... مورفولوژی نانو ذرات اکسیدی را تحت تاثیر قرار می‌دهد.
- به عنوان مثال سورفکتانت‌های پلی‌اتیلن گلیکول **PEG** و پلی‌وینیل‌پیرولیدون **PVP** ساختارهای میله‌مانند و پلی‌وینیل‌الکل **PVA** ساختارهای صفحه‌ای ایجاد می‌کنند.



سنتزنانو ذره اکسید روی به روش سل ژل

- این روش به دو دسته سل ژل آبی و غیر آبی تقسیم می شود .
- در سل ژل آبی، پیش ساز به واسطه مولکول های آب به جامد معدنی تبدیل می شود
- در شیمی سل ژل غیر آبی، پیش ساز از طریق تجزیه حرارتی به جامد معدنی تبدیل می شود.
- در این روش نوع فرآیند خشک کردن، کلسیناسیون، زمان واکنش و نوع سورفکتانت بر مورفولوژی ذرات موثر است.



کاربردهای مهم نانو ذرات اکسید روی

- مصارف دارویی و بهداشتی نانو ذرات اکسید روی
- نقش نانو ذرات اکسید روی در صنعت

مصارف دارویی نانوذرات اکسید روی

- در پزشکی و بهداشت این ترکیب با نام زینک اکساید در پودر بچه، پمادهای پوستی، کرم ضد آفتاب، شامپو ضدشوره و... استفاده می‌شود.
- پماد زینک اکساید در درمان ضایعات پوستی مستعد عفونت مانند سوختگی، اگزما، سوختگی پای نوزادان، خراشیدگی و گزش حشرات. ضد التهاب خفیف پوستی و همچنین در ترکیب کالامین به عنوان ضد خارش کاربرد دارد

مصارف بهداشتی نانوذرات اکسید روی

- اکسید روی مصارف فراوانی در صنایع آرایشی دارد. این ترکیب می تواند اشعه UV خورشید را جذب کرده و از پوست در مقابل آفتاب سوختگی و سایر خسارات اشعه UV محافظت نماید.
- اکسید روی یکی از مهمترین ترکیبات مواد آرایشی معدنی است. از آنجا که اکسید روی توسط پوست قابل جذب نیست بنابراین باعث هیچ گونه حساسیت پوستی نمی شود و غیر حساسیت زا و غیر جوش زا می باشد.

نقش نانو ذرات اکسید روی در صنعت

- از کاربردهای دیگر این نانو مواد در صنعت الکترونیک و ادوات نوری میتوان به سلول های خورشیدی، حسگر ها، سنسور های گاز و... اشاره کرده.
- همچنین نانوذرات اکسید روی در صنایع بسیاری از جمله صنعت کاشی و سرامیک، صنعت بسته بندی، صنایع تصفیه آب، تولید لواز خانگی، صنعت نساجی (تولید فرش و موکت؛ لباس زیر؛ حوله و ...) صنعت لاستیک و پلاستیک ، صنعت پلیمر و.. کاربرد دارند.