

بررسی مراحل تولید نانوپودر با استفاده از روش sol-gel

هادی باصری^۲، علی حقیقی اصل^{۱*}، محمد نادر لطف اللهی^۲

۱- دانشگاه علوم پایه دامغان، دانشکده شیمی

۲- دانشگاه سمنان، دانشکده ی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده

در این مقاله مراحل تولید نانو ذرات با روش sol-gel بررسی شده و سازوکارهای های پیشنهادی برای این فرایند، ارائه شده است. هم چنین شرایط عملیاتی و نوع حلال ها و مواد به کار رفته در این فرایند ها، برای تولید نانو پودر های مورد نیاز در صنعت آورده شده است. اثرات این حلال ها بر خصوصیات محصولات تولیدی نیز بررسی شده است. مراحل مختلف مورد نیاز برای تولید نانو متال فلوراید های MgF_2 و AlF_3 ، نانو کامپوزیت $Al_2O_3-ZrO_2$ ، نانو متال اکساید TiO_2 و TiO_2 متصل شده به منیزیم و باریم، مختصراً توضیح داده شده است.

واژگان کلیدی: نانو متال فلوراید، نانو کامپوزیت، روش sol-gel نانو تکنولوژی.

مقدمه

امروزه در بسیاری از صنایع، سعی بر این است که با کاهش ابعاد محصولات تولیدی، کارایی آن‌ها را افزایش داده و با این عمل موجب بالارفتن بهره‌وری در واحد مربوطه شوند. نانو تکنولوژی علمی است که در راستای دست‌یابی به این هدف بنا نهاده شده و هدف آن تولید محصولاتی با کمترین ابعاد ممکن و بالاترین راندمان می‌باشد. در ابعاد نانومتری، قطر محصولات تولیدی با قطر اتم یا مولکول قابل مقایسه است (۱ آنگستروم = ۰/۱ نانومتر). برای ایجاد تصویری روشن از این مقیاس، توجه به این موضوع مفید است که اندازه‌ی ویروس آنفلوآنزا در حدود ۰/۱ میکرومتر و یا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. و به هم این دلیل است که مقیاس نانومتر در علوم مختلف به عنوان یک مقیاس مهم و کلیدی به حساب می‌آید.

خصوصیات ظاهری مواد در واقع مربوط است به 10^{23} ذره‌ی به هم پیوسته از کوچک‌ترین واحد ممکن از آن ماده (اتم، مولکول، یون و غیره) و با خواص یک اتم تنها بسیار متفاوت است. برای نمونه یک قطعه آهن در حضور میدان الکتریکی خاصیت مغناطیسی می‌یابد و با قطع میدان این خاصیت از بین می‌رود ولی تنها با یک اتم آهن نمی‌توان چنین خاصیتی را تجربه کرد. طبق تعریف اندازه‌ی یک نانو ذره باید کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد و این مقدار میانگینی است از اندازه‌ی یک اتم و اندازه‌ی های ماکروسکوپی. وقتی اندازه‌ی ذرات از یک مقدار کوچکتر شود خواص آن با حالت ماکروسکوپی بسیار متفاوت خواهد بود و این تابعیت خواص با اندازه‌ی ذرات به دو دلیل مهم است: (الف) اثرات سطحی، (ب) اثرات حجمی.

الف- اثر مربوط به سطح ذرات به طور عمومی بر روی سطح اتم هر ماده صورت می‌گیرد و به سطح اتم‌ها بستگی دارد. برای مثال در مورد فلزات، به طور معمول عدد همسایگی برای یک اتم در بالک، برابر ۱۲ می‌باشد. یعنی به طور معمول یک اتم در ساختار فلزی با ۱۲ اتم دیگر همسایه است و با آن‌ها بر همکنش مستقیم دارد. ولی اتم‌های موجود در سطح فلز، عدد همسایگی پایین‌تری داشته و به اصطلاح از این نظر غیر اشباع‌اند و به دلیل پیوند‌های غیر اشباع این اتم‌ها سطح انرژی بالاتری از سایر اتم‌ها داشته و نسبت به اتم‌های دیگر فعال‌تر می‌باشند. در مورد مواد با اندازه‌ی های ماکروسکوپی نسبت این اتم‌های غیر اشباع به کل اتم‌ها بسیار کوچک است و بنا بر این اثرات غیر اشباع سطحی قابل لمس نیست. ولی در مورد ذرات با اندازه‌ی های نانومتری این نسبت اتم‌های سطحی به اتم‌های موجود در بالک بسیار افزایش یافته و در نتیجه، خصوصیات اتم‌های غیر اشباع سطحی بسیار محسوس بوده و در بسیاری موارد باعث تغییر در خصوصیات کلی ماده‌ی مورد نظرمی‌شوند و در نتیجه‌ی این خاصیت سطحی، چنین نانو ذراتی خاصیت جذب‌کنندگی بالایی دارند، در انتقال حرارت کاربرد ویژه‌ای داشته و به عنوان حسگر، کاربرد‌های زیادی در صنعت دارند.

ب- اثرات حجمی به سطح انرژی الکترون‌های پیوندی مربوط می‌شوند. برای مثال سطح انرژی الکترون‌های پیوندی در یک مولکول دو اتمی، به سادگی بر مبنای تئوری اوربیتال مولکولی توصیف می‌شود. (با تعریف اوربیتال‌های مولکولی پیوندی

و غیر پیوندی) ولی برای توصیف سطح انرژی در حالت سه بعدی و ماکروسکوپی، نظریه نوارهای انرژی مفیدتر و کاربردی تر از تئوری قبل است. بر طبق این نظریه سطح انرژی خاصی برای یک الکترون تنها درون مولکول وجود ندارد و یک الکترون درون اتم می تواند در یک میدان متغیر انرژی واقع شود. حال اگر از یک جامد که با چنین مدلی تعریف می شود، شروع کنیم و اندازه ی ذرات جامد را مرحله به مرحله کوچک کنیم، نهایتاً به نقطه ای می رسیم که اندازه ی ذرات جامد به حدود اندازه ی نوارهای انرژی بیان شده می رسد. (مثلاً برای سیلیسیم این مقدار برابر ۴۱/۵ نانومتر می باشد) و از این نقطه به بعد خواص الکتریکی یک ماده کاملاً با حالت ماکروسکوپی آن متفاوت خواهد بود (اگرچه ممکن است بسیاری از خواص شیمیایی ثابت بمانند). به طور تجربی مشاهده شده است که با کاهش اندازه ی ذرات فعالیت آن ها افزایش می یابد و این نشان دهنده ی صحت دو پدیده ی بیان شده است. باید توجه داشت که ساخت نانو ذرات کار ساده ای نیست زیرا از لحاظ ترمودینامیکی پایداری ذرات و کریستال های بزرگ تر بسیار بیشتر از نانوذرات و نانوکریستال ها است. روش های مختلفی برای ساخت نانو پودرها و از جمله نانو فلوراید های فلزی، نانو کامپوزیت ها و ... ارائه شده است که می توان آن ها را به دو گروه فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی کرد. از جمله روش های فیزیکی می توان به موارد زیر اشاره کرد:

✓ میعان نانو مواد از یک فاز بخار مناسب مانند PbF_2 [۱].

✓ خرد کردن مکانیکی مانند GaF_3 و FeF_3 [۲].

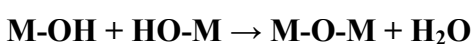
✓ استفاده از لیزر برای جداسازی و خرد کردن (پراکنش لیزری) مانند NaF [۳].

✓ استفاده از molecular- beam epitaxy برای پوشش ها [۴].

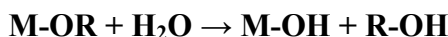
اما از روش های شیمیایی (که در طول ۵ سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند) می توان به مواردی چون پیرولیز شیمیایی و روش موسوم به ژل (gel) - مایع (sol) اشاره کرد. روش sol-gel یکی از روش های بسیار مهم در تولید مواد با اندازه های نانو می باشد این روش برای ساخت کامپوزیت های با پایه ی سرامیکی و نانو متال اکسیدها و متال فلوراید ها، با اندازه ی ذرات مناسب ارائه شده است. در این مقاله به شکلی مختصر به بررسی چگونگی انجام این فرایند پرداخته و ضمن ارائه ی سازوکاری برای انجام آن، مثال هایی نیز از نحوه ی ساخت چند نانو پودر مهم (انواع نانو فلوراید های فلزی و نانو کامپوزیت ها) ارائه شده است.

سازوکار کلی روش sol-gel

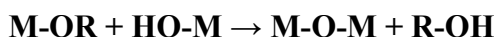
به طور کلی تولید نانوذرات با روش sol-gel را می توان با واکنش دو گروه متال هیدرواکسید به شکل زیر توصیف کرد [۵]:



برای کنترل سرعت این واکنش و هم چنین جلوگیری از ایجاد مولکول های واکنش نداده در محصول و جلوگیری از واکنش های نامطلوب، بهتر است به جای استفاده از متال هیدرواکسید از گروه های متال آلیک اکسید استفاده شود. با این روش با کنترل سرعت واکنش ابتدایی یعنی:



(با استفاده از PH، نوع آلیک اکسید، دما و غلظت) می توان سرعت واکنش اصلی را کنترل کرد. به صورت کلی واکنش در این حالت به شکل زیر نوشته می شود:

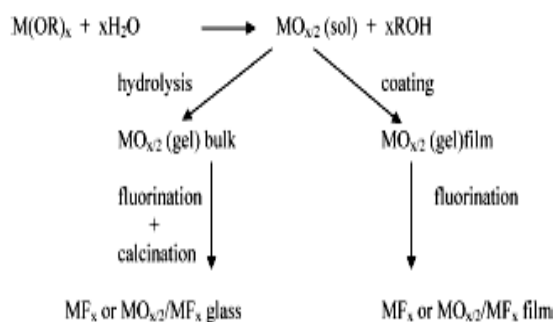


با استفاده از این روش با شروع از مواد اولیه و حلال های کاملاً مایع، محصول نهایی به شکل ژل به دست می آید که به طور متوسط از ۰.۸۵٪ حلال و ۰.۱۵٪ جامد تشکیل می شود.

واکنش های شیمیایی تولید نانو فلوراید های فلزی

۱- واکنش post-fluorination: این واکنش که از طریق روش sol-gel انجام می گیرد برای تولید نانو اکسیدهای فلزی به کار می رود و روش کلی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. محدوده وسیعی از نانو فلوراید های فلزی چه به شکل خالص و چه به شکل اکسو فلوراید ها (فلوراید های فلزی متصل شده به اتم های دیگر) با این روش قابل تولید هستند و به ویژه خصوصیات نوری محصولات در این روش مورد توجه قرار می گیرد [۶، ۷، ۸]. ولی بزرگترین مشکل این روش تولید گاز HF و سایر گاز های سمی در حین فرایند کلسینه شدن است.

۲- تولید تری فلوئورو استات های فلزی: در این روش، آلیک اکسید فلزی حل شده در یک الکل با محلول تری فلوئورو استیک اسید واکنش داده و نتیجه ی این واکنش تولید تری فلوئورو استات های فلزی خواهد بود. این ماده در موارد مختلفی کاربرد دارد، از جمله برای پوشش ها (همراه با خشک کردن و تجزیه حرارتی^۲)، تولید اکسو فلوراید ها، تولید متال فلوراید ها و در بسیاری موارد تولید مخلوطی از اکسید ها و فلوراید ها. شکل ۲ شمای کلی این فرایند را نشان می دهد. این روش نیز مانند روش قبل قابلیت تولید بسیاری از نانو متال فلوراید ها را دارد. مهم ترین مشکل این روش



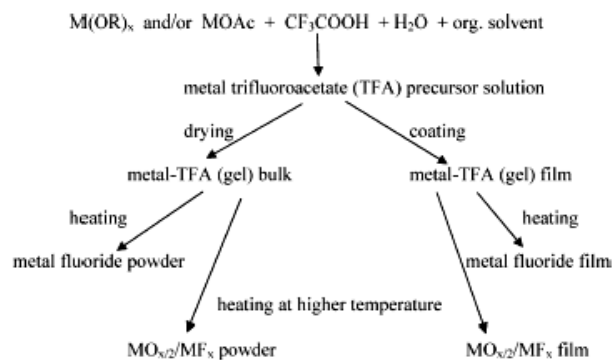
شکل ۱، تولید متال فلوراید و یا متال اکسید ها با واکنش Post-fluorination و از روش Sol-gel.

برای تولید نانو فلزات، تشکیل ناخواسته ی سیستم های چند فازی است. همچنین امکان افزایش اندازه ی نانو ذرات تری فلوئورو استات به خاطر دمای بالا در مرحله ی تجزیه ی حرارتی، وجود دارد. این روش در سال های اخیر توسط فوجیهارا و گروهی دیگر از محققین، بسیار توسعه یافته است [۹].

روش تولید نانو پودر با سازوکار sol-gel غیر آبی

تولید نانو پودر های مختلف با استفاده از سازوکار sol-gel، در مقالات گوناگون بررسی شده است [۱۰-۱۸]. سازوکار کلی این روش که با یک آلک اکسید فلزی شروع می شود در شکل ۳ آورده شده است. البته این واکنش با ترکیبات دیگری نیز می تواند شروع شود [۱۱-۱۳] که در ادامه به آن خواهیم پرداخت. در این روش ابتدا آلک اکسید را در الکل یا یک محلول غیر آبی دیگر حل کرده و سپس مقادیر مشخصی از HF را در الکل و یا دی اتیل اتر حل کرده و این دو را به هم می افزاییم، بسته به نوع فلز به کار رفته و غلظت محلول های مورد استفاده، فاز ژلاتینی (gel) تشکیل می شود. حال می توان از این ماده ی ژلاتینی به عنوان پوشش ها استفاده کرد (با انجام مراحل اضافی) و یا برای تولید پودر جامد متال فلوراید آن را خشک کرد. در حالتی که از یون های فلزی با خاصیت اسیدی (لوئیس) بالا استفاده شود، مانند Al^{3+} ، برای رسیدن به خلوص مورد نظر و جزء سطحی بالا، مواد و پودر خشک شده نیاز به یک مرحله ی پالایش اضافه دارند و آن تصفیه با گازی با عامل فلوئوره کننده در دماهای نه چندان بالا می باشد [۱۰، ۱۴، ۱۸].

غلظت آلک اکسید فلزی به کاررفته تاثیر زیادی بر روی خصوصیات محصول نهایی ندارد و فقط ژل به دست آمده با افزایش غلظت اولیه سفت تر و غلیظ تر می شود. برای مثال در تولید AlF_3 اگر نسبت Al^{3+} به HF را از ۱:۲ به مقدار ۱:۴ برسانیم $HS-AlF_3$ بی شکل به دست می آید.



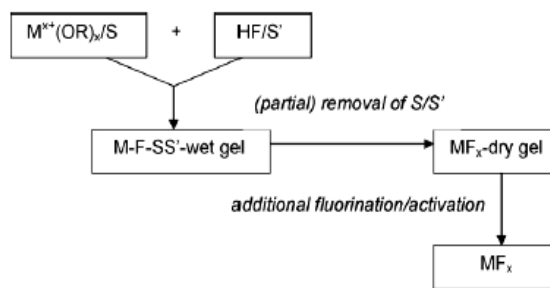
شکل ۲، تولید متال فلوراید ها از متال فلوئورو استات با روش Sol-gel و به همراه فرایند شکست حرارتی [۵].

نوع گروه آلک اکسید و نوع حلال به کار رفته تاثیر بیشتری را بر روی واکنش مورد نظر داشته و هر چه گروه آلک اکسید سنگین تر شود سطح ویژه ی محصول افزایش یافته ولی اسیدیته تغییر زیادی نمی کند مثلاً اگر واکنش به جای شروع با $(Al-)$ $Al-methoxide$ $(MeOH)$ یا $Al-isopropoxide$ $(Al-iPrOH)$ و یا $(Al-nBuOH)$ شروع شود، سطح ویژه ی محصول از (200) متر مربع بر گرم) تا حدود (320) متر مربع بر گرم) افزایش می یابد ولی میزان خاصیت اسیدی در AlF_3 به دست آمده از نمونه های مختلف تقریباً مشابه خواهد بود. در صورتی که از متانول به عنوان محیط واکنش استفاده شود محصول نهایی بیشتر حالت مایع دارد تا اینکه حالت ژلاتینی داشته باشد. برای خشک کردن و به دست آوردن محصول نهایی باید ژل مرطوب را در دماهای معمولی، حدود $70^\circ C$ ، با استفاده از خلاء خشک کرده و یا از خشک کردن انجمادی استفاده شود [۱۵].

بازیابی مکان های فعال

برای بازیابی مکان های فعال نانوپودر و در واقع جداسازی آلودگی های آلی از سطح ذرات، حرارت دادن پودر مربوطه درون یک گاز معمولی خنثی چندان مفید نیست. بلکه باید پودر درون جریان گازی با عامل فلئوئوره کننده حرارت داده شود [۱۸، ۱۴، ۱۰].

این فرآیند در واقع نوعی فعال سازی می باشد زیرا مثلاً ژل غیر فعال شده ی $Al-F$ خشک، در اثر این فرآیند به یک کاتالیست بسیار فعال تبدیل می شود.



شکل ۳، مکانیزم تولید متال فلوراید با روش sol-gel غیر آبی [۵].

مشخصات و شرایط عملیاتی بهینه برای این فرآیند، در مرجع [۱۸] آورده شده است. علاوه بر گاز HF که یکی از مهم ترین عوامل فلئوئوره کننده است، تحقیقات نشان داده که از فلئوئوروکربن هایی چون $CHClF_2$ ، CCl_2F_2 و ... نیز می توان در این زمینه استفاده کرد. در صورت استفاده از گاز هایی چون CH_2F_2 و CH_2FCF_3 به عنوان عامل فلئوئوره کننده، مقدار کمی کربن بر روی سطح نانو ذرات مشاهده شده است و لازم به یاد آوری است که برای انجام این فرآیند عواملی چون دما و غلظت گاز باید بهینه شوند.

گاز HF یکی از ساده ترین و مهم ترین عوامل فلوتوره کننده است که به دلیل فعالیت بالای HF در دماهای به نسبت پایین امکان دست یابی به سطح ویژه ی بسیار بالا را در پودر خشک شده فراهم می آورد. به عنوان نمونه برای فلوتوره کردن AlF_3 با HF بهتر است از غلظت پایین HF در دمای 120°C استفاده کرد که در این شرایط HS- AlF_3 /HF با سطح ویژه ی بسیار بالا و میزان بسیار کم کربن به دست می آید. در صورتی که برای استفاده از CCl_2F_2 باید دما در حدود 300°C بوده و در این شرایط سطح ویژه ی محصولات به حدود (۲۰۰-۳۰۰ مترمربع بر گرم) خواهد رسید.

سازوکار تولید AlF_3

اگر چه تلاش برای درک کامل سازوکار تولید نانوذرات از جمله AlF_3 با روش sol-gel ادامه دارد، اما تئوری هایی نیز برای توصیف این واکنش ارائه شده است. برای نمونه طبق نظر گروهی از محققین [۱۴]، واکنش کلی آلومینیوم آلک اکسید با HF حل شده درون ایزو پروپانول، HO^iPr ، را می توان به شکلی ساده به صورت یک واکنش جایگزینی هسته دوست فرض کرده که در این واکنش F جایگزین OR می شود. صورت کلی این واکنش را می توان به شکل زیر نمایش داد:



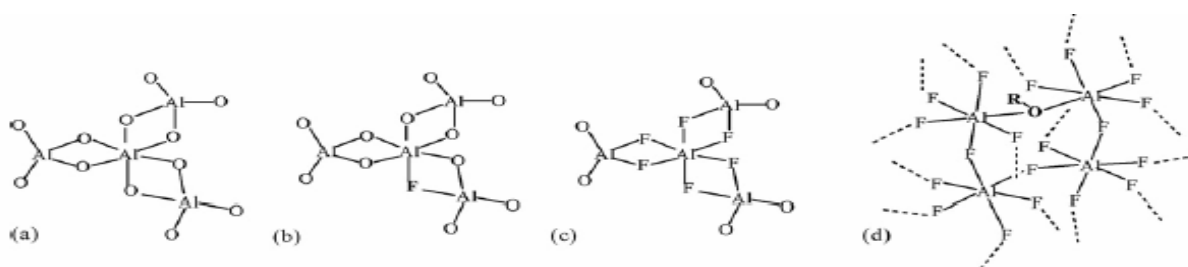
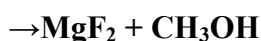
نانو ذرات AlF_3 ، خود از چندین مولکول AlF_3 تشکیل شده اند که در مجموع یک شبکه ی کریستالی را تشکیل می دهند. شکل ۴ به صورت نمادین، تبدیل مولکول های چهارتایی (tetrameric) آلومینیوم ایزو پرواکسید به ساختار پلیمری آلومینیوم فلوراید را نشان می دهد. برای اطلاع بیشتر از ساختار های این مولکولها و نحوه ی انجام این واکنش زنجیره ای به مرجع [۱۴] مراجعه شود.

تولید Mg-F_2 با روش sol-gel غیر آبی

کریشنا مورتی و همکارانش [۱۵] نانوپودر MgF_2 را با روش sol-gel تولید کرده اند. طبق نظر این محققین روش فوق برای تولید این نانوپودر که کاربرد های صنعتی زیادی به عنوان کاتالیست دارد، بسیار مناسب است و با این روش می توان به سطح ویژه ای در حدود (۱۵۰-۳۵۰ مترمربع بر گرم) رسید. این محققین $\text{Mg}(\text{OMe})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ را در دمای پایین (با استفاده از راکتور همراه با وسایل سرمازا) به همراه هم زدن مداوم و با اضافه کردن مقادیر استوکیومتری HF درون MeOH با خلوص بالا، حل کرده اند تا محلولی زلال به دست آید که ویسکوزیته ی آن به غلظت پودر حل شده بستگی دارد. این محلول با غلظت پایین و ویسکوزیته ی کم برای مواردی چون پوشش ها کاربرد دارد. برای دست یابی به نانو پودر جامد، با خشک کردن ژل ویسکوز و مرطوب تحت خلاء و دماهای بالاتر از 70°C جامد سفید رنگی که شامل بعضی مواد آلی نیز هست، به دست می آید که برای به دست آوردن محصول نهایی درست به مانند AlF_3 باید این جامد سفید رنگ را فلوتوره کرد. برای این کار از جریان گاز N_2 با

غلظت کم HF و یا CCl_2F_2 و یا CHClF_2 استفاده شده است. در دماهای حدود 250°C و در یک راکتور لوله ای، محصول HS-MgF_2 به شکل یک پودر جامد سفید رنگ به دست آمده است.

در مورد سازکار تولید این نانو پودر نیز می توان گفت که مرحله ی کنترل کننده ی سرعت، پروتون دار شدن اکسیژن آلک اکسید به وسیله ی آنیون فعال $\text{H}_2\text{O}^+ \text{CH}_3$ می باشد. که این آنیون خود از واکنش HF و متانول موجود در محیط به وجود می آید. صورت کلی این واکنش را می توان به شکل زیر نوشت:



شکل ۴. مدل ساختاری مولکول های (a): $\text{Al}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}$ ، (b): حالت نیمه فلوئوره شده ی a، (c): حالت واسطه ی $\text{Al}(\text{OR},\text{F})_6$ ، (d): آلک اکسید کاملاً فلوئوره شده [۱۴].

تولید $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ با روش sol-gel

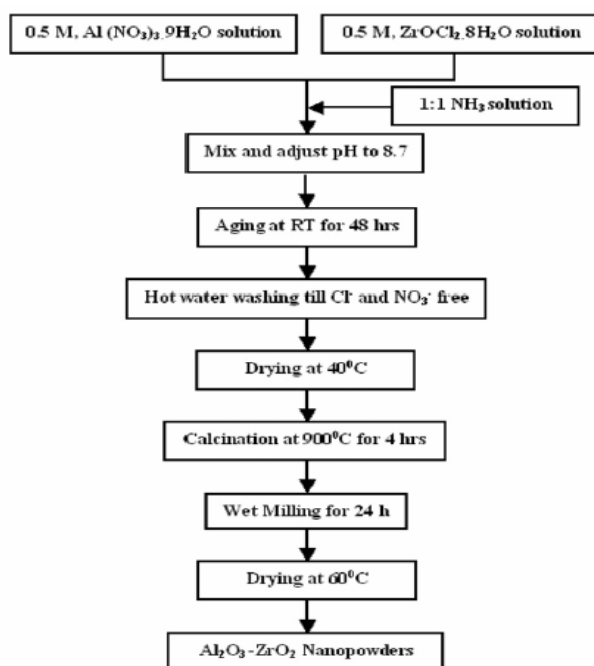
سرامیک زیرکونیا متصل شده به آلومینا ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_3$) یک کامپوزیت ارزشمند است که با توجه به استحکام بالا و مقاومت پوششی مناسب در دمای معمولی، کاربرد های زیادی در صنعت پیدا کرده است. سارکار و همکارانش [۱۹]، این نانوکامپوزیت سرامیکی را با روش sol-gel تولید کرده و خواص مختلف آن را بررسی کرده اند. برای تولید این نانو کامپوزیت ارزشمند از محلول های آبی $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. برای ساخت مخلوط ژلاتینی مرطوب، محلول NH_3 را با نسبت ۱:۱ به مخلوط قبلی اضافه کرده و در دمای ثابت 25°C به صورت مداوم نمونه را به هم زده اند. در این شرایط ویسکوزیته ی محلول آرام آرام افزایش یافته و در نهایت به جایی می رسیم که روند رشد ویسکوزیته بسیار کند شده و PH محلول به حدود ۸/۷ می رسد. سپس ژل به دست آمده را به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق گذاشته و بعد برای جدا کردن ناخالصی ها آن را با آب مقطر شسته و فیلتر کرده و یک فیلتر شده را در دمای 40°C و به مدت ۴۸ ساعت خشک کرده اند.

در مرحله ی بعد ژل خشک شده در یک کوره ی بسته در دمای 900°C و به مدت ۴ ساعت درون هوا کلسینه شده و سپس در بالک استن آسیاب شده است (درون یک بطری از جنس پلی اتیلن سنگین با توپ های زیرکونیا با خلوص بالا و به مدت ۲۴ ساعت). پودر به دست آمده از این مرحله دوباره در دمای 400°C خشک شده است. شکل ۵ روندنمای^۳ ساخت این نانو پودر را نشان می دهد. (پودر به دست آمده با این روش از $95\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZrO}_2$ (%mol) تشکیل شده است)

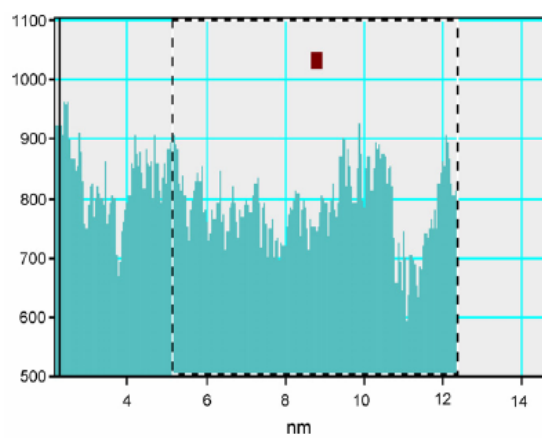
تولید TiO_2 خالص و TiO_2 متصل شده به Mg^{2+} و Ba^{2+} :

N.Venkatachalam و همکارانش [۲۰] با کمک روش sol-gel، نانو ذرات TiO_2 متصل شده به منیزیم و برم را ساختند و خصوصیات این ذرات تولید شده را با کمک تست های مختلف بررسی کردند. این محققین برای ساخت نانوذرات بیان شده، ابتدا (۱۸/۶ میلی لیتر) تیتانیوم ۴ ایزوپرواکسید را با کمک (۳۵/۸ میلی لیتر) اسید استیک بدون آب و در دمای صفر درجه ی سانتی گراد هیدرولیز کرده و سپس (۳۹۵ میلی لیتر) آب را به محلول حاصل افزوده و به مدت یک ساعت آن را هم زده اند تا محلولی زلال از نانو کریستال های TiO_2 حاصل شود. محلول حاصل برای مدت ۱۲ ساعت در جایی تاریک نگه داری شده تا در اثر پدیده ی هسته زایی، هسته های مورد نیاز برای تولید نانو پودر در آن تشکیل شوند. پس از آن محلول را به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای 70°C نگهداری کرده تا حالت ژلاتینی ایجاد شود. ژل به دست آمده را در دمای 100°C خشک کرده و به این ترتیب پودر مورد نیاز به دست می آید. برای کلسینه کردن این پودر، آن را به مدت ۵ ساعت و در کوره ای با دمای 500°C نگه داری کرده اند. به این ترتیب نانو ذرات TiO_2 به دست آمده است. برای متصل نمودن یون های Mg^{2+} و Ba^{2+} به نانوپودر TiO_2 ، فرایند مشابهی انجام گرفته است، با این تفاوت که نیترات منگنز و یا نیترات باریم را با غلظت های (۰/۳ تا ۳/۰ درصد مولی) به ۳۹۵ میلی لیتر آب اولیه اضافه کرده اند.

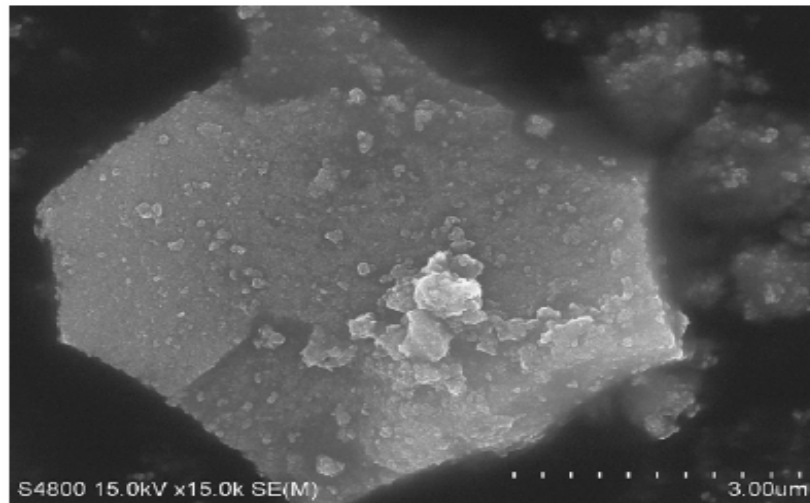
شکل ۶ هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ی ذرات برای نانوپودر TiO_2 متصل شده به Mg^{2+} با غلظت ۰/۱ مولی و کلسینه شده در دمای 500°C را نشان می دهد. هم چنین شکل ۷ تصویری از نانوپودر TiO_2 متصل شده به Ba^{2+} با غلظت ۰/۱ مولی و کلسینه شده در دمای 500°C را نشان می دهد که با میکروسکوپ الکترونی گرفته شده است.



شکل ۵، روندنمای فرآیند تولید نانو کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [۱۹].



شکل ۶، هیستوگرام توزیع اندازه ی ذرات برای نانو TiO_2 متصل شده به Mg^{2+} با غلظت ۱٪ مولی و کلسینه شده در دمای 500°C [۲۰].



شکل ۷، نانو TiO_2 متصل شده به Ba^{2+} با غلظت ۱٪ مولی و کلسینه شده در دمای 500°C [۲۰].

مراجع:

- [1] P. Thangadurai, S. Ramasamy, R. Kesavamoorthy, J. Phys.: Condens. Mater. 17 (2005) 863–874.
- [2] H. Gue´rault, J.M. Greneche, J. Phys.: Condens. Mater. 12 (2000) 311–322.
- [3] T.S. Korolyova, M.M. Kidibaev, B.K. Dzhholdshov, J. Phys. Stat. Sol. 47 (2005) 1417–1419.
- [4] G.G. Condorelli, S. Gennaro, I.L. Fragata, Chem. Vapour Depos. 7 (2001) 151–156.
- [5] S. Ru¨diger, U. Gro, E. Kemnitz Journal of Fluorine Chemistry 128 (2007) 353–368.
- [6] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L. Sun, L.P. You, C.-H. Yan, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 6426–6436.
- [7] J. Labeguerie, P. Gredin, J. Marot, A. De Kozak, J. Solid State Chem. 178 (2005) 3197–3205.
- [8] H. Naito, S. Fujihara, T. Kimura, J. Sol-Gel Sci. Technol. 26 (2003) 997–1000.
- [9] S. Fujihara, Recent Res. Dev. Mater. Sci. 3 (2002) 619–631.
- [10] E. Kemnitz, U. Gro, St. Ru¨diger, S.C. Shekar, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 4251–4254.
- [11] J.K. Murthy, U. Gro, St. Ru¨diger, E. U¨nveren, E. Kemnitz, J. Fluorine Chem. 125 (2004) 937–949.
- [12] J.K. Murthy, U. Gro, St. Ru¨diger, E. Kemnitz, Appl. Catal. A 278 (2004) 133–138.
- [13] J.K. Murthy, U. Gro, St. Ru¨diger, E. U¨nveren, W. Unger, E. Kemnitz, Appl. Catal. A 282 (2005) 85–91.
- [14] St. Ru¨diger, U. Gro, M. Feist, H.A. Prescott, S.C. Shekar, S.I. Troyanov, E. Kemnitz, J. Mater. Chem. 15 (2005) 588–597.
- [15] J.K. Murthy, U. Gro, St. Ru¨diger, E. Kemnitz, J.M. Winfield, J. Solid State Chem. 179 (2006) 739–746.
- [16] H. A. Prescott, Z. J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch, H. Lieske, J. Mater. Chem. 15 (2005) 4616–4628.

- [17] M. Ahrens, G. Scholz, M. Feist, E. Kemnitz, *Solid State Sci.* 8 (2006) 798–806.
- [18] St. Rüdiger, G. Eltanany, U. Groß, E. Kemnitz, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 41 (2007) 299–311.
- [19] D. Sarkar, S. Adak, N.K. Mitra, *Composites: Part A* 38 (2007) 124-131.
- [20] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273 (2007) 177–185.