

## روش تهیه، مکانیسم رشد و کاربرد نانولوله‌های تیتانیا/تیتاناتی

مریم صفائی\*<sup>+</sup>

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت

**چکیده:** روش‌های تهیه نانولوله تیتانیا/تیتاناتی به دو گروه "با استفاده از الگو" و "بدون استفاده از الگو" دسته‌بندی می‌شوند. در تهیه نانولوله‌های تیتانیا/تیتاناتی می‌توان از الگوی نوع مثبت یا منفی (شامل ژل کننده‌های آلی، غشاهای نانومتخلخل آلومینایی، نانولوله‌های کربنی، فعال کننده سطحی) به منظور دستیابی به شکل نانولوله به‌عنوان شابلون، قطرهای بزرگ ( $>50\text{nm}$ ) را تهیه کرد. روش‌های بدون استفاده از الگو شامل رشد نانولوله‌ها بر ذره‌های کلوتیدی، فرایند هیدروترمال قلیایی و آندکاری تیتانیم در حمام‌های دارای فلورید است. کلید توسعه و بهره‌برداری مواد جدید نانوساختار در افزایش درک چگونگی اثر شرایط تهیه بر روی ویژگی‌های مواد نانوساختار به منظور تهیه مواد مناسب برای کاربردهای ویژه است. در این راستا شناخت مکانیسم تشکیل نانوساختار از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مقاله روش‌های تهیه، بررسی ریزساختاری این نانولوله‌ها و مکانیسم تشکیل و رشد آن‌ها و برتری‌ها و عیب‌های هر یک از روش‌ها که توسط پژوهشگران گزارش شده، بیان می‌شود. افزایش چشمگیر سطح ویژه و حجم حفره به‌دست آمده به‌دلیل مورفولوژی نانولوله است که منجر به افزایش پتانسیل کاربردی این مواد در زمینه‌های گوناگون تبدیل و ذخیره سازی انرژی، کاتالیست‌ها، الکتروکاتالیست‌ها، کاتالیست‌های نوری، مواد مغناطیسی، رهاسازی دارو، کاربردهای زیستی، کامپوزیت‌ها، تکمیل سطح، پوشش‌های تریبولوژیکی و ... می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله‌ها؛ تهیه؛ تیتانیا؛ تیتانات؛ مکانیسم تشکیل؛ کاربرد.

**KEY WORDS:** Nanotubes; Synthesis; Titania; Titanate; Mechanism of formation; Application.

### مقدمه

قابلیت تعویض یونی و قابلیت کاتالیستی نوری برای کاربردهای گوناگون مؤثر هستند [۲]. بسته به روش تهیه، قطر لوله‌ها از زیر نانومتر تا ده‌ها نانومتر می‌تواند تغییر کند [۳]. کشف نانولوله‌های کربنی توسط Iijima [۴]، به پژوهش‌های گسترده‌ای در تهیه نانولوله‌ها از موادی به غیر از کربن منجر شده است. مواد نانولوله نسبت به شکل‌های توده‌ای خود به دلیل ویژگی‌های شیمیایی، مکانیکی و الکترونیکی استثنایی مورد توجه بسیاری هستند.

تهیه نانولوله‌ها یکی از مهم‌ترین موضوع‌های پژوهش در فناوری می‌باشد. مواد گوناگونی به شکل نانولوله در طول دهه‌های اخیر تولید شده‌اند [۱]. چند منظوره بودن ذاتی نانولوله‌ها به دلیل ناحیه‌های گوناگون سطح‌های تماس است. این سطوح در دهانه لوله، سطح داخلی، سطح خارجی و در ناحیه‌های بین لایه‌ها که دیواره‌های نانولوله را تشکیل می‌دهند، ایجاد می‌شود. این سطوح در افزایش مساحت سطح فعال نانولوله‌ها،

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: safaeim@ripi.ir

از عیب‌های این روش، خروج ماده الگو پس از تهیه نانولوله است که به افزایش هزینه و زمان منجر می‌شود. الگوها بر اساس شکل هندسی لایه رسوبی به دو دسته مثبت و منفی تقسیم می‌شوند. اگر پیش ماده روی سطح خارجی الگو رسوب‌گذاری شود، نوع مثبت و اگر داخل حفره‌های داخلی الگو رسوب نماید، نوع منفی است. به‌طور کلی چهار نوع الگو در تهیه این نانولوله‌ها توسط پژوهشگران گزارش شده است. این چهار نوع الگو شامل ژل کننده‌های آلی<sup>(۲)</sup>، غشاهای نانومتخلخل آلومینایی<sup>(۳)</sup>، نانولوله‌های کربنی، فعال کننده سطحی<sup>(۴)</sup> است.

### ژل کننده‌های آلی

یکی از روش‌های تهیه نانولوله‌ها و نوارهای مارپیچی<sup>(۵)</sup> تیتانیوم اکسید استفاده از الگوی ژل آلی می‌باشد [۱۵]. این نوع الگو از نوع مثبت ماکرو متخلخل است. ژل کننده‌های آلی ترکیب‌هایی با وزن مولکولی پایین می‌باشند که در غلظت پایین سیال‌های آلی را ژل می‌کنند [۱۶]. به عنوان نمونه ژل کننده کلسترول<sup>(۶)</sup> با ساختار مولکولی نشان داده شده در شکل ۱ می‌تواند حلال‌های آلی مانند استیک اسید، استرونیتریل، استون، اتانول، ۱- بوتانول، ۱- هگزانول، DMSO، DMF را به آسانی در غلظت‌های پایین خود (زیر ۱٪) به ژل تبدیل کند. شکل ۲ تصویرهای SEM و TEM از ژل آلی استیک اسید به وسیله ترکیب ۱ را نشان می‌دهد. ترکیب ۱ به عنوان یک ژل کننده فراگیر<sup>(۷)</sup> برای حلال‌های آلی می‌باشد.

در حقیقت ژل کننده‌های آلی عامل‌های جهت دهنده ساختار می‌باشند و گروه‌های عاملی مانند بخش کراون<sup>(۸)</sup> که در ساختار این ترکیب‌ها وجود دارند افزون بر کنترل حلالیت حلال آلی، برای آماده سازی ساختار لوله‌ای دو لایه‌ای یک الگو در واکنش سل - ژل مهم می‌باشند. بررسی نانولوله‌های تهیه شده با این روش نشان می‌دهد که هر دو انتهای لوله‌ها باز هستند و از یک دیواره و یک هسته داخلی سوراخدار تشکیل شده‌اند [۱۷ و ۱۸].

*J. H. Jung* و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۰۲ میلادی برای ساخت نانولوله‌ها و نوارهای مارپیچ تیتانیوم اکسید با استفاده از الگوی ژل آلی روشی را ارائه نمودند: ترکیب ژل کننده ۱ (۲ تا ۵ میلی‌گرم)

مطابق با منبع تشکیل اتمی این مواد، نانولوله‌ها می‌توانند به دو دسته تقسیم‌بندی شوند:

دسته اول نانولوله‌هایی که از پیچش مواد با ساختار لایه‌ای مانند گرافیت و بُر نیتريد در امتداد یک محور تشکیل شده‌اند [۵]. دسته دوم، نانولوله‌هایی که بر پایه اکسیدهای فلز با اربیتال d مانند  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$  تشکیل می‌شوند [۹-۶]. تاکنون از بین نانولوله‌های تهیه شده در دسته دوم، نانولوله‌های تیتانیوم اکسید به دلیل خواص ویژه و پتانسیل کاربردی بالا بیش‌تر از بقیه مورد توجه بوده‌اند [۱۴-۱۰]. تیتانیوم اکسید ماده‌ای با حوزه کاربرد گسترده است. با توجه به اینکه امروزه فازهای آتاز و روتایل سطح ویژه محدودی دارند. بنابراین کاربردهایشان به‌ویژه در جایی که پدیده‌های جذب همانند کاتالیست نوری، حسگر گاز، پیل‌های خورشیدی و ... لازم است، محدود می‌شود. در حال حاضر تلاش بسیاری برای توسعه و بهبود جامدها بر پایه تیتانات و تیتانیا در اندازه‌های نانو و مورفولوژی ویژه همچون نانوفیبر، نانوصفحه، نانولوله به دلیل پتانسیل شناخته شده در کاربردهای گوناگون متمرکز شده است [۱۴-۱۰].

### تهیه نانولوله‌های تیتانیا/تیتاناتی

پژوهشگران نانولوله‌های تیتانیا/ تیتاناتی را با روش‌های متنوعی تهیه کرده‌اند. به طور کلی تهیه این نانولوله‌ها را می‌توان به دو گروه شامل روش‌هایی با استفاده از الگو<sup>(۱)</sup> و بدون الگو دسته بندی کرد. در این مقاله روش‌های ساخت و بررسی ریزساختاری این نانولوله‌ها و نیز مکانیسم تشکیل و رشد آن‌ها و برتری‌ها و عیب‌های هر یک از روش‌ها که توسط پژوهشگران گزارش شده است، بیان می‌شود.

### استفاده از الگو

یکی از روش‌های مرسوم از پایین به بالا، استفاده از الگو است. در تهیه نانولوله‌های تیتانیا/ تیتاناتی از الگو به‌عنوان شابلون به‌منظور دستیابی به شکل نانولوله می‌توان استفاده نمود. انواع الگو می‌توانند بر اساس اندازه مشخصه نانو ساختاری به سه گروه ماکرو متخلخل، مزو متخلخل و میکرو متخلخل دسته بندی شوند.

(۱) Template

(۲) Organogelator

(۳) Nanoporous alumina membranes

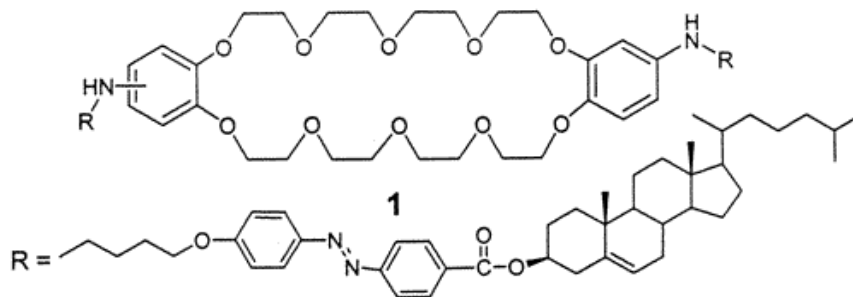
(۴) Surfactant

(۵) Helical ribbons

(۶) Cholestrol

(۷) Versatile

(۸) Crown

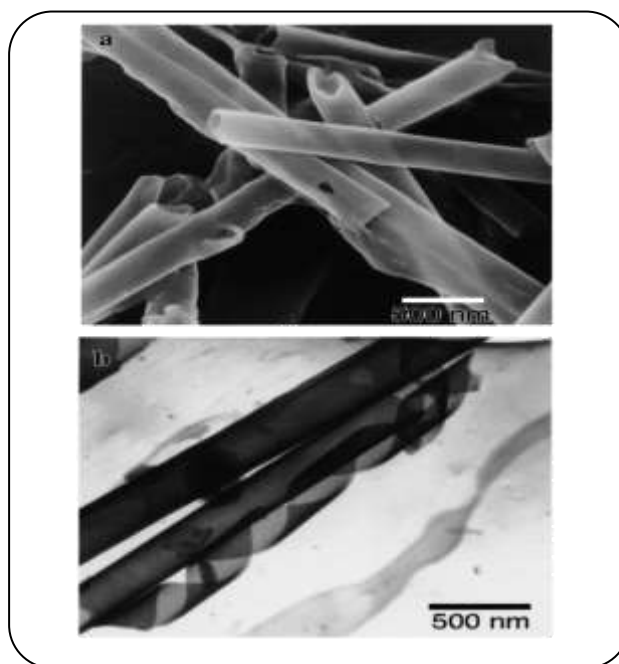


شکل ۱- ساختار مولکولی زل‌کننده کلسترول.

تمام نتیجه‌ها، الگوبرداری موفقیت آمیز ساختارهای تیتانیم اکسید از ساختارهای نوار ماریچی و نانولوله ژل آلی از ترکیب ۱ را تأیید می‌کنند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری با بزرگنمایی بالا از لوله‌های تیتانیم اکسید ثابت می‌کنند که این لوله‌ها از دولایه تیتانیم اکسید با نانوفضای خالی بین لایه‌ها به اندازه ۹ - ۸ nm تشکیل شده‌اند و با جذب مولکول  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  در دو طرف لایه ژل آلی به ضخامت ۹ - ۸ nm ایجاد شده‌اند. ساختار تیتانیم اکسید با سوراخ داخلی که قطر آن به‌طور کامل بر قطر الگوی ژل آلی منطبق می‌باشد، تشکیل شده است. بنابراین نانولوله‌های تیتانیم اکسید دارای فضای باز میکرو و یک حفره ماکرو می‌باشد که به ترتیب قطری به اندازه ۸-۹ nm و ۵۰۰ nm دارند. آن‌ها مکانیسمی برای تشکیل ساختارهای تیتانیم اکسید به صورت نوار ماریچی و نانولوله مطابق شکل ۵ پیشنهاد دادند: در این مدل نمونه‌های اولیگومر تیتانیم اکسید در دو سوی سطح داخلی و خارجی ساختارهای نوار ماریچی و لوله‌ای در ژل آلی جذب می‌شود و پلیمریزاسیون بعدی در راستای نانولوله و نوار ماریچی پیشرفت می‌کند. سپس نانولوله تیتانیم اکسید با پلیمریزاسیون سل - ژل در هر دو سوی سطح شکل ۵C ادامه پیدا می‌کند که به احتمال قوی از طریق اندرکنش‌های پیوند هیدروژنی بین بخش آمید و پیش ماده با بار منفی تیتانیم اکسید می‌باشد. در حقیقت این نتیجه‌ها بیانگر فراگیر بودن روش الگو برای ایجاد ساختارهای گوناگون معدنی می‌باشد.

#### غشاهای نانومتخلخل آلومینایی

به‌کارگیری این نوع الگو مثبت نسبت به الگوهای دیگر برای تهیه نانولوله‌های تیتانیا توسط پژوهشگران بیش‌تر مورد بررسی قرار گرفته است [۱۹-۲۲]. استفاده از این نوع غشاءها برای ساخت ساختارهای در مقیاس نانومتری به‌دلیل نظم بالای

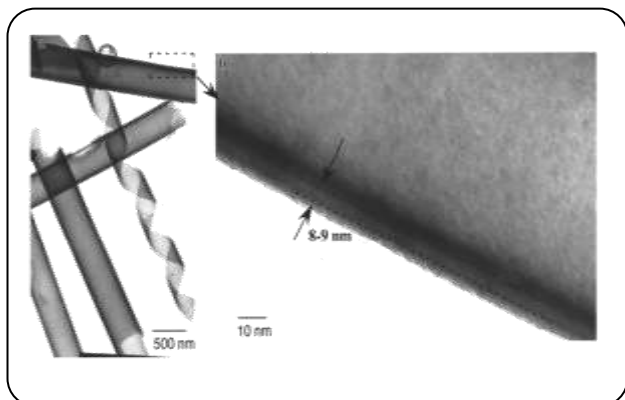


شکل ۲- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری ژل آلی استیک اسید از ترکیب ۱.

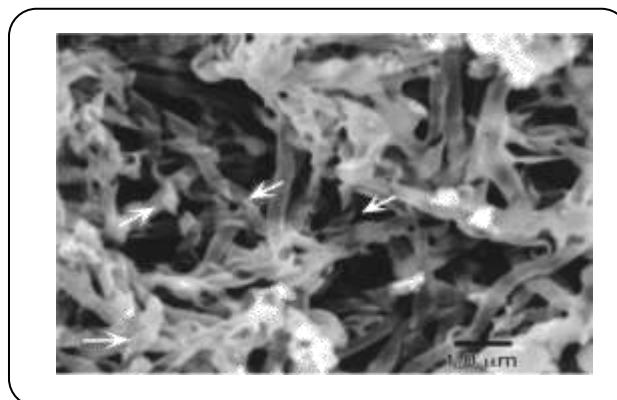
در ۱- بوتانول (۲۰۰ میلی‌گرم) حل شده و سپس  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  به مقدار ۲۰ میلی‌گرم افزوده می‌شود و سرانجام بنزیل‌آمین (۶ میلی‌گرم) به عنوان کاتالیست برای پلیمریزاسیون سل - ژل افزوده می‌شود. نمونه در یک ظرف باز در دمای محیط به مدت ۱۴ روز به‌صورت ساکن قرار گرفته و سپس در دمای  $200^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت و در دمای  $500^\circ\text{C}$  در شرایط هوادهی به مدت ۴ ساعت نگهداری می‌شود. بعد از تکلیس، مورفولوژی فراورده‌ی تیتانیم اکسید با میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>(۱)</sup> و میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>(۲)</sup> (شکل‌های ۳ و ۴) بررسی شده است.

(۱) Scanning Electron Microscope (SEM)

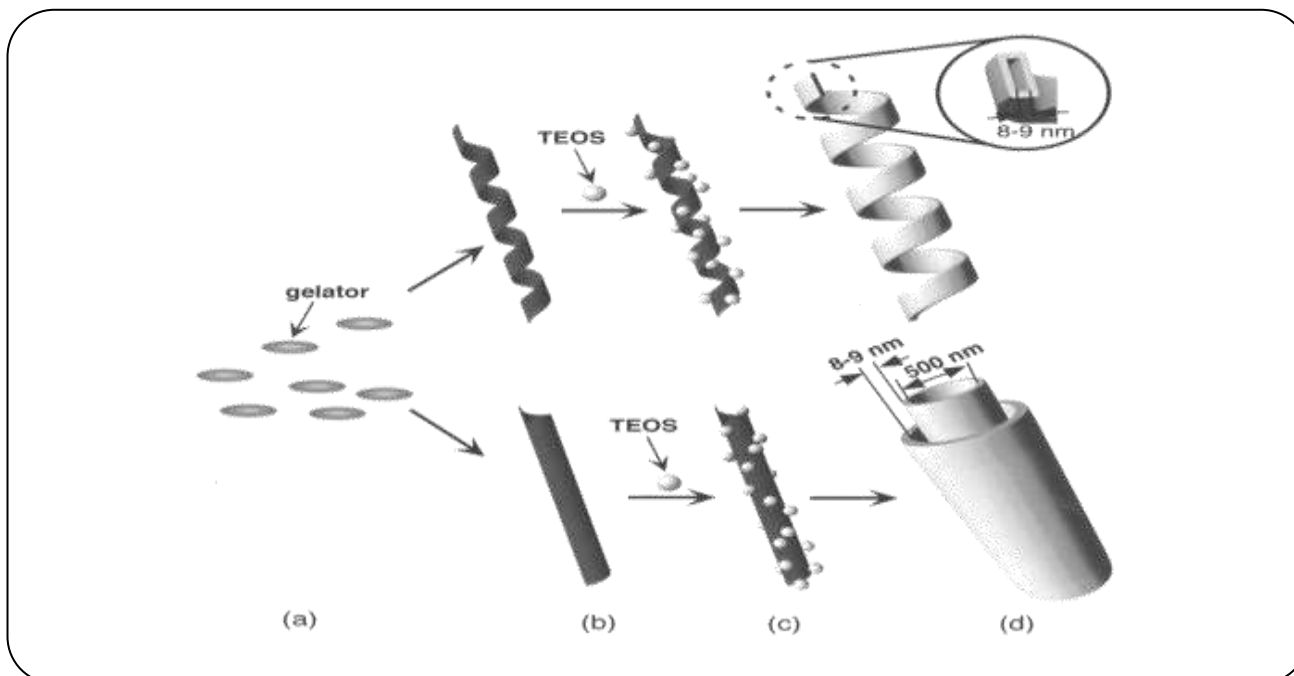
(۲) Transmission Electron Microscope (TEM)



شکل ۴- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری از نوار ماریبیج و نانولوله تیتانیوم اکسید (پس از کلسیناسیون) به روش الگوبرداری از ژل ۱- بوتانول ترکیب ۱ (a) بزرگنمایی پائین (b) بزرگنمایی پائین.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوارهای ماریبیج و نانولوله‌های با لایه دوگانه تیتانیوم اکسید (بعد از کلسیناسیون) به روش الگوبرداری از ژل ۱- بوتانول ترکیب ۱.



شکل ۵- مکانیسم فرض شده برای پلیمریزاسیون سل- ژل  $Ti(OiPr)_4$  با استفاده از ژل آلی ۱ به عنوان یک تمپلیت (a) ژل کننده (b) ژله‌ای شدن (c) پلیمریزاسیون سل- ژل TEOS و جذب روی ژل آلی (d) نوار ماریبیج سوراخدار (بالائی) و نانولوله دوگانه سوراخدار (پائینی) تیتانیوم اکسید که پس از کلسینه کردن تشکیل شده.

یلم‌های PAO با رسوب‌کاری الکتریکی<sup>(۲)</sup> بر روی آلومینیوم تهیه می‌شوند. بدین ترتیب که صفحه نازک آلومینیوم در یک محلول پرکلریک اسید (۷۰٪ حجمی) و اتانول (۹۶٪ حجمی) به نسبت ۱:۴ در دمای صفر درجه سلسیوس و ۲۵۷ پردهخت الکترولیتی شده، سپس یک طرف آن در اکسالیک اسید (۰/۳M) در  $15^{\circ}C$  و

ریزساختار متخلخل درون غشاهای آلومینایی می‌باشد. الگوهای PAO<sup>(۱)</sup> با استفاده از فرایند آندکاری دو مرحله‌ای در شرایط شیمیایی و الکتروشیمیایی که به آرایش حفره‌ها به شکل هگزاگونال فشرده و متراکم منجر می‌شود، ساخته می‌شود. شکل ۶ تصویر میکروسکوپی از یک نمونه الگو PAO را نشان می‌دهد.

(۱) Porous anodic alumina

(۲) Electrodeposition

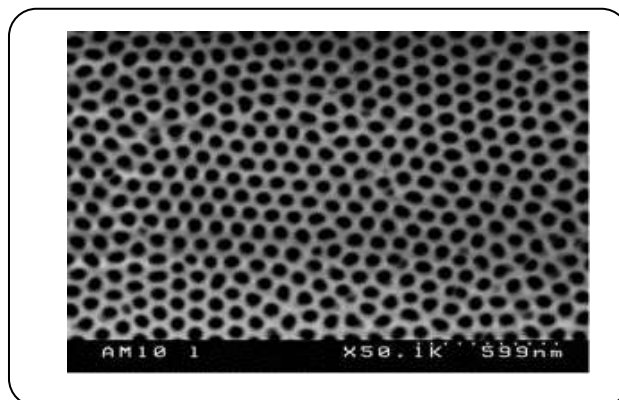
ضخامت و اندازه تخلخل الگوهای PAO، قطر و طول نانولوله‌های تیتانیا را مشخص می‌کند [۲۴].

*A. Michailowski* و همکاران [۲۵] در سال ۲۰۰۰ میلادی نانولوله‌های آنتازا یکنواخت، پیوسته و فشرده‌ای را با بازه‌ی قطر ۷۰-۵۰ nm درون نانوالگوهای PAO تولید کردند. در این روش تیتانیم ایزوپروپوکسید با تلقیح فشاری وارد حفره‌های PAO شد. سپس تجزیه اکسیداسیونی واکنشگرها در  $500^{\circ}\text{C}$  انجام شد. تمیزی سطح الگو و تکرار فرایند، نانولوله‌های تیتانیمی را با ضخامت دیواره ۳ nm در هر تلقیح ایجاد کرد. شکل ۷ تصویرهای ریزساختار متخلخل از نانولوله‌های تهیه شده پس از سه دوره تلقیح/تجزیه با  $\text{Ti}(\text{IV})$  و به دنبال آن جدایش کامل الگوی آلومینیوم اکسید و زیر لایه آلومینیوم می‌باشد. انتهای نانولوله‌های ساخته شده با این روش دارای قطر داخلی به تقریب ۵۰ nm و ضخامت دیواره ۱۰ nm می‌باشند. تصویربرداری از سمت لبه الگوها نشان می‌دهد که لوله‌ها در کل طول الگو گسترش یافته‌اند. *Hoyer* و همکاران [۲۶] در سال ۱۹۹۶ میلادی ساخت نانولوله‌های تیتانیم دی‌اکسید بدون پایه را با استفاده از یک الگوی پلیمری تهیه شده از PAO گزارش نمودند. شکل ۸ فرایند آماده‌سازی را به صورت شمایی نشان می‌دهد

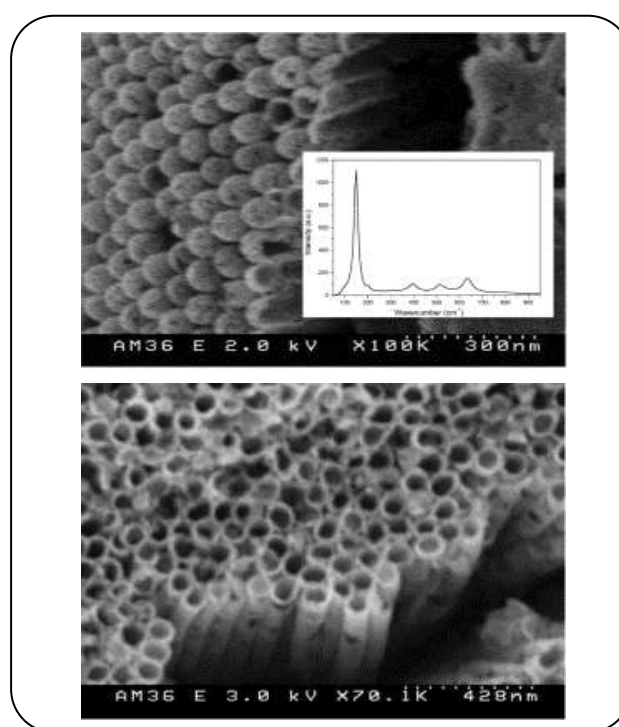
PAO به عنوان ماده اولیه استفاده شده و متیل‌متاکریلات درون حفره‌های PAO پلیمری شد. بدین صورت الگوی پلیمری برای ساخت نانولوله‌های تیتانیا مطابق شکل ۹ به دست آمد. این نانولوله‌ها قطر داخلی ۷۰-۵۰ nm و ضخامت دیواره ۲۵ nm با طول‌های متفاوت را داشتند. این روش برای دیگر مواد نیمه‌هادی نیز پیشنهاد شده است [۲۶، ۲۷]. به طوری کلی استفاده از غشای نانومتخلخل آلومینایی برای آماده‌سازی نانولوله با قطرهای کوچک‌تر به دلیل وابستگی‌اش به اندازه حفره قالب آماده شده از آلومینای متخلخل مناسب نیست [۲۸]. سطح ویژه برای لوله‌های بسیار پهن خیلی زیاد نمی‌باشد. به جز در موردی که ساختار دیوار لوله میکرونی دارای کانال‌های کوچک باشد.

#### نانولوله‌های کربنی

*Eder* و همکاران [۲۹] در سال ۲۰۰۷ میلادی نانولوله‌های کربنی چند دیواره را به عنوان الگو برای ساخت نانولوله تیتانیایی به کار بردند. این نوع الگو از نوع مثبت مزو متخلخل بود. آن‌ها نانولوله‌های کربنی



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از تمپلیت آلومینای متخلخل آندی.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از انتهای باز نانولوله‌های تیتانیا.

۴۰V به مدت ۱ ساعت آندایز می‌شود. لایه آلومینا با استفاده از محلول فسفریک اسید (۶ wt%) و کرومیک اسید (۱/۵ wt%) در  $60^{\circ}\text{C}$  جدا شده و صفحه آلومینیوم اچ<sup>(۱)</sup> شده دوباره با همان شرایط بالا به مدت دو ساعت آندی می‌شود. حفره‌ها با اندازه متوسط ۳۰ nm ایجاد می‌شوند که در محلول فسفریک اسید (۵ wt%) در  $30^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه عریض می‌شوند. سرانجام یک لایه آلومینای متخلخل با نظم بالا به ضخامت ۱۰ تا ۱۲ میکرون با حفره‌های موازی و قطر متوسط ۷۰ nm به دست می‌آید [۲۳].

(۱) Etch

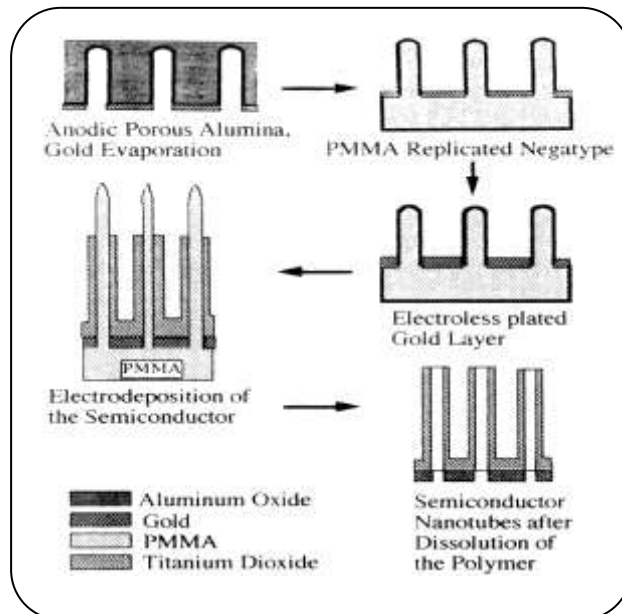
(۲) Titanium (IV) Isopropoxide

و شستشو در هوا در دمای اتاق خشک و سرانجام تا دمای  $550^{\circ}\text{C}$  کلسینه شدند تا الگوی کربنی اکسید شده و خارج شود شکل ۱۰ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های تیتانیایی تهیه شده از این نوع الگو را نشان می‌دهد.

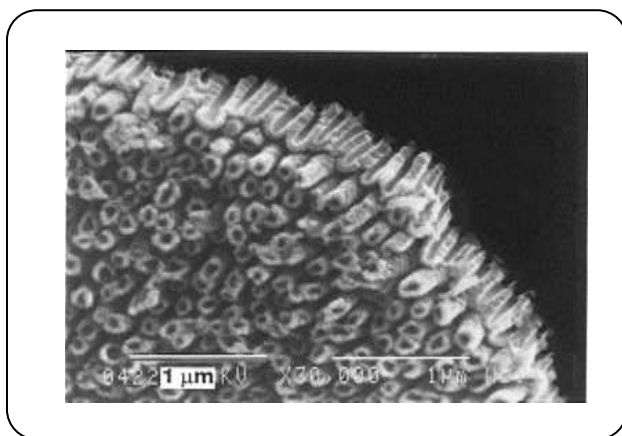
*Eder* این نانولوله‌ها را به‌عنوان پایه برای نانوذره‌های پلاتین به‌کار برد و ویژگی‌های آن را با بررسی‌های ریزساختاری و XRD مورد بررسی قرار داد. شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های تیتانیایی دارای ذره‌های پلاتین در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت را نشان می‌دهد. بلورهای پلاتین به‌طور یکنواخت بر روی سطح نانولوله‌های آناتاز پراکنده می‌شوند.

### فعال کننده سطحی

*Adachi* و همکاران [۳۰] در سال ۲۰۰۰ میلادی ساخت نانولوله‌های سیلیسی را به‌وسیله مکانیسم الگوبرداری در سامانه  $\text{TEOS}^{(۳)}/\text{LAHC}^{(۲)}$  گزارش کردند. در همان سال سامانه همانندی را به‌منظور تهیه نانولوله‌های تیتانیا معرفی کردند. در این سامانه از  $\text{TIPT}^{(۱)}$  به‌عنوان منبع تیتانیوم استفاده کردند. این ماده را که نسبت به  $\text{TEOS}$  در واکنش‌های هیدرولیز و تراکم<sup>(۴)</sup> سرعت‌های بسیار بالاتری دارد با  $\text{ACA}^{(۵)}$  تعدیل نمودند. این تعدیل موجب تغییر در عدد کئوردیناسیون تیتانیوم از ۴ به ۵ شده و محلول به رنگ زرد تغییر پیدا کرد. بدین ترتیب تعداد مول مساوی از  $\text{TIPT}$  و  $\text{ACA}$  را مخلوط کردند و به محلول آبی  $\text{LAHC}(0.1\text{M})$  با  $\text{pH}=4-4.5$  تا ایجاد محلول به طور کامل یکنواخت زرد رنگ ادامه دادند. سپس محلول را در دمای  $313\text{ K}$  در خشک‌کن گذاشتند پس از آن به‌منظور جداسازی فعال کننده سطحی  $\text{LAHC}$  نمونه خشک شده را با ۲- پروپانول شستشو دادند و در پایان در مدت زمان و دمای مشخصی کلسینه نمودند [۳۱]. شکل ۱۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری و الگوهای پراش الکترونی از نانولوله‌های تیتانیا را نشان می‌دهد [۳۲]. آن‌ها فعالیت کاتالیستی نوری نانولوله‌های تیتانیا با ساختار کریستالی آناتاز با این روش را مورد بررسی قرار دادند و فعالیت آن را حدود سه برابر بیش‌تر از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید تجاری گزارش نمودند [۳۰].



شکل ۸ - شمایی از فرایند هم‌تاسازی.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع فیلم تیتانیا بعد از ۲۰ دقیقه رسوب.

با قطر متوسط خارجی  $70\text{ nm}$  و طول  $20-30\text{ nm}$  را با روش CVD و از خوراک تولوئن و پیش ماده کاتالیستی فروسن تهیه کردند. سپس سل تیتانیایی آماده شده از پیش ماده‌های تیتانیومی مثل  $\text{TIPT}^{(۱)}$  را قطره قطره بر روی سوسپانسیون نانولوله‌های کربنی چند دیواره ریختند و بدین ترتیب پوشش‌دهی بر روی نانولوله کربنی انجام دادند. پس از واکنش‌های هیدرولیز و تراکم، شبکه  $\text{Ti-O-Ti}$  ژل مانند ساخته شد که پس از تصفیه

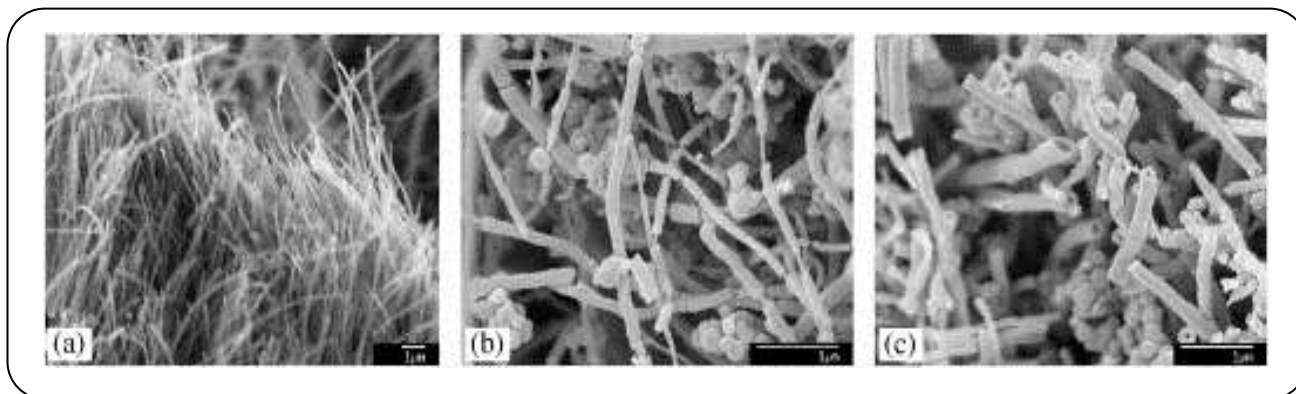
(۱) Tetraisopropyl orthotitanate

(۲) Laurylamine hydrochloride

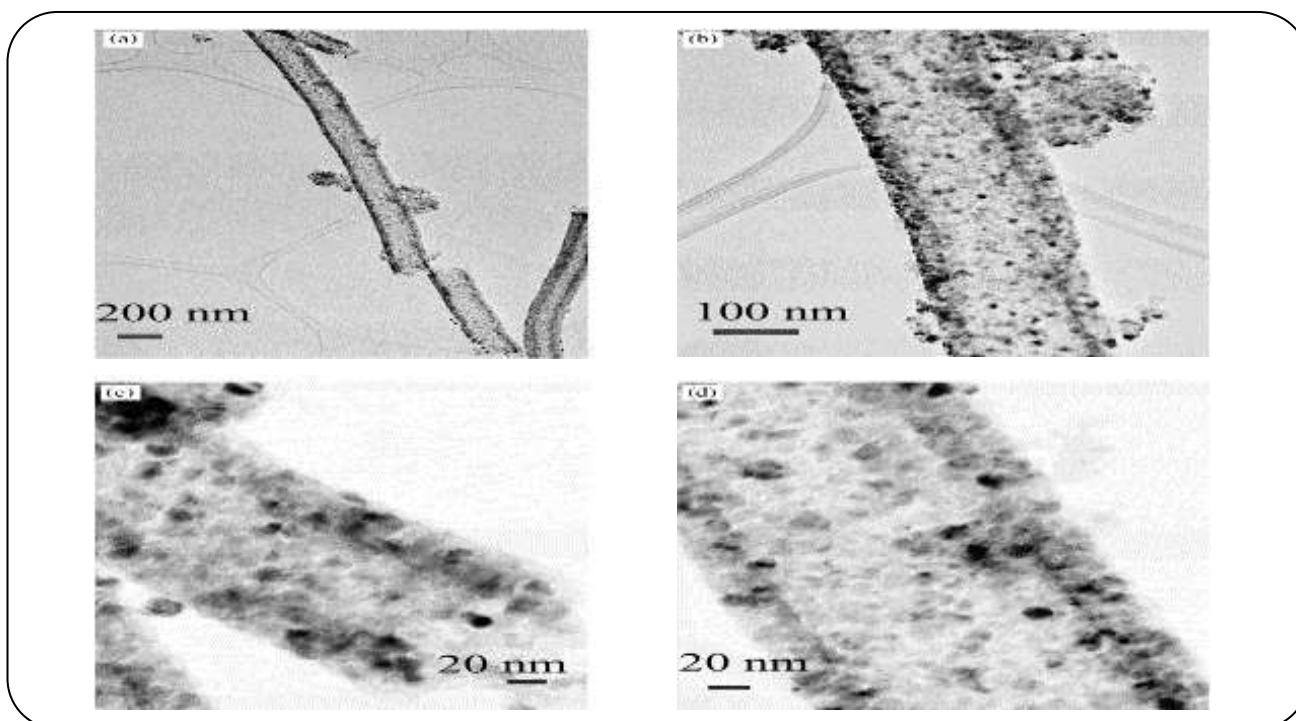
(۳) Tetraethoxysilane

(۴) Condensation

(۵) Acetylacetone



شکل ۱۰- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از (a) نانولوله‌های کربنی (b) نانولوله‌های کربنی پوشیده شده با آناتاز بعد از عملیات گرمایی در ۴۰۰ °C (c) نانولوله‌های آناتاز پس از خروج تمپلیت در دمای ۵۵۰ °C.



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های تیتانیمی دارای ذره‌های پلاتین (۴wt%).

در راستای کنترل سرعت هیدرولیز و فرایند تبلور پیش ماده تیتانیم در طول رشد ذره به وجود می‌آید. پودر  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  تهیه شده از آلکوکسیدها به دلیل گران بودن آلکوکسیدها نمی‌تواند صنعتی شوند. همچنین جدا کردن  $\text{SiO}_2$  مشکل است و فعالیت پودر به دلیل  $\text{SiO}_2$  افزوده شده که حامل‌هایی بدون ویژگی‌های نیمه‌رساناها می‌باشند، کاهش می‌یابد [۲۸]. بنابراین استفاده از پیش ماده‌های گران و نیز پرزحمت و زمان بر بودن فرایند مانع از گسترش چنین فرایندی برای ساخت نانولوله‌های تیتانیا می‌باشد [۳۴].

*Yoshikawa* [۳۳] که با گروه *Adachi* همکاری می‌کرد در سال ۲۰۰۴ میلادی از نانولوله‌های تهیه شده به روش بالا (استفاده از ماده فعال سطحی LAHC) الکترودهای پیل خورشیدی را با روش ساخت و بررسی بازده تبدیل انرژی خورشیدی را با این الکترودها گزارش نمود. در حقیقت فعال کننده سطحی مورد استفاده جهت دهنده ساختار مزو می‌باشد. پژوهشگران بر روی ساختار  $\text{TiO}_2$  با این گونه تخلخل در مقایسه با ساختارهای سیلیس با تخلخل‌های مزو کمتر متمرکز شده‌اند که به دلیل مشکل‌های بزرگی می‌باشد که

نانولوله‌ها بر روی ذره‌های کلئیدی<sup>(۱)</sup>، فرایند هیدروترمال قلیایی و آندکاری تیتانیوم<sup>(۲)</sup> در حمام‌های دارای فلورید است.

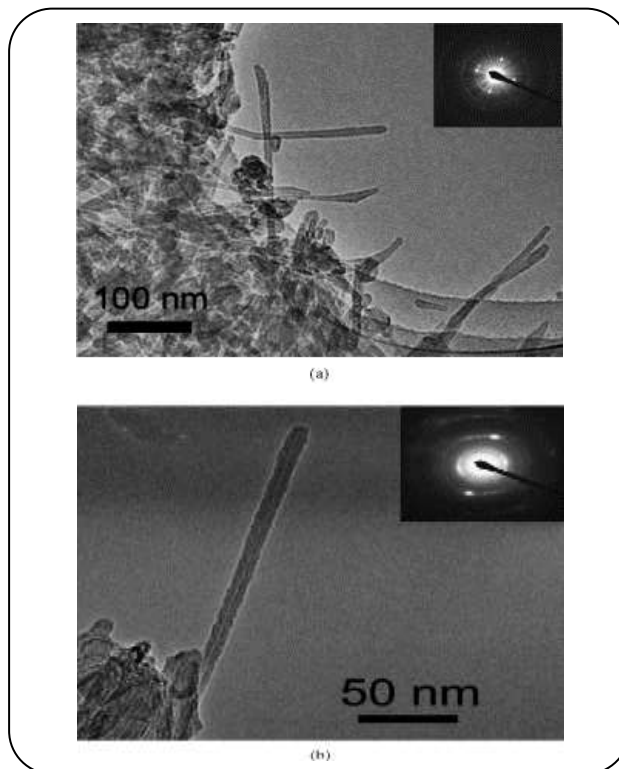
### رشد نانولوله‌های تیتانیومی بر روی ذره‌های کلئیدی

*Lin-Yue* و همکاران در سال ۲۰۰۶ میلادی به تولید نانولوله‌های تیتانیا در محلول در شرایط محیطی و ملایم با فرایند تشکیل رسوب بر روی ذره‌های کلئیدی دست پیدا کردند که نانوذره‌های سریا با اندازه ذره‌های تقریبی ۵۰nm به عنوان کاتالیست و یون‌های اکسوپلی‌تیتانیوم<sup>(۳)</sup> به عنوان منابع رشد استفاده شدند. نانولوله‌های تیتانیومی با شکل دلخواه و طول قابل کنترل همانند با فرایند VLS<sup>(۴)</sup> تولید شدند. شکل ۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های تیتانیا با دانه‌های سریا در زمان طولانی واکنش را نشان می‌دهد. قطرهای نانولوله منطبق با اندازه‌های ذره‌های سریا می‌باشد و دیواره‌های نانولوله‌ها حدود ۱۰nm است. در یک انتهای نانولوله‌ها، نانوذره‌های مترکم سیاه سریا دیده می‌شود. همه نانوذره‌ها با داشتن یک کلاهک نازک در ضخامت ۱۰nm همانند با ضخامت دیواره‌های نانولوله ظاهر می‌شود.

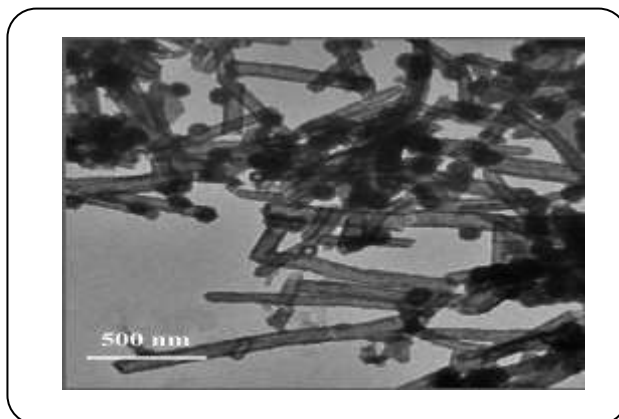
برای به دست آوردن اطلاعات بیشتر از درون فراورده‌ی نانو ساختار، ترکیب فراورده در نقاط گوناگون یک نانولوله مجزا با EDXS همانگونه که در شکل ۱۴ نشان داده شده مشخص شدند. نتیجه‌ها به روشنی نشان می‌دهد که نانولوله تیتانیوم اکسید می‌باشد. قسمت وسط نانولوله دارای تیتانیوم و اکسیژن است در صورتی که بخش‌های انتهایی دارای تیتانیوم و سریم می‌باشد. سر نانولوله ساختار هسته/لایه از سریا پوشیده شده با تیتانیا است.

آن‌ها به منظور درک بهتر از فرایند تشکیل نانولوله‌ها و مکانیسم رشد آن‌ها، مطالعه ارزیابی مورفولوژی وابسته به زمان از چند ساعت تا چند روز را در ۲۹۰K ادامه دادند. مطابق تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل ۱۵، یک مکانیسم محتمل پیشنهادی که در شکل‌های ۱۵e و ۱۵h نشان داده شده است.

تیتانیای تازه تولید شده به طور قوی  $\text{SO}_4^{2-}$  را جذب می‌کند و یک سوپر اسید جامد تشکیل می‌دهد. یون‌های  $\text{SO}_4^{2-}$  جذب شده، خوشه‌های تیتانیوم با بار منفی ایجاد می‌کند و سل‌های تیتانیا پایدار می‌شود. اما در شرایط اعمال شده (pH=۱/۶-۲/۱) نانوذره‌های سریا به صورت مثبت باردار می‌شوند. خوشه‌های تیتانیا بر روی سطح نانوذره‌های سریا با اندرکنش‌های الکتروستاتیکی



شکل ۱۲- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری و الگوهای پراش الکترونی (الف) نانولوله‌های تیتانیا (ب) نانولوله تیتانیا منفرد کلسینه شده در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت.



شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های تیتانیا رشد یافته از طریق نانوذره‌های سریا.

### بدون استفاده از الگو

پژوهشگران نانولوله‌های تیتانیا/ تیتاناتی را با سه روش بدون استفاده از الگو تهیه نموده‌اند. این روش‌ها شامل رشد

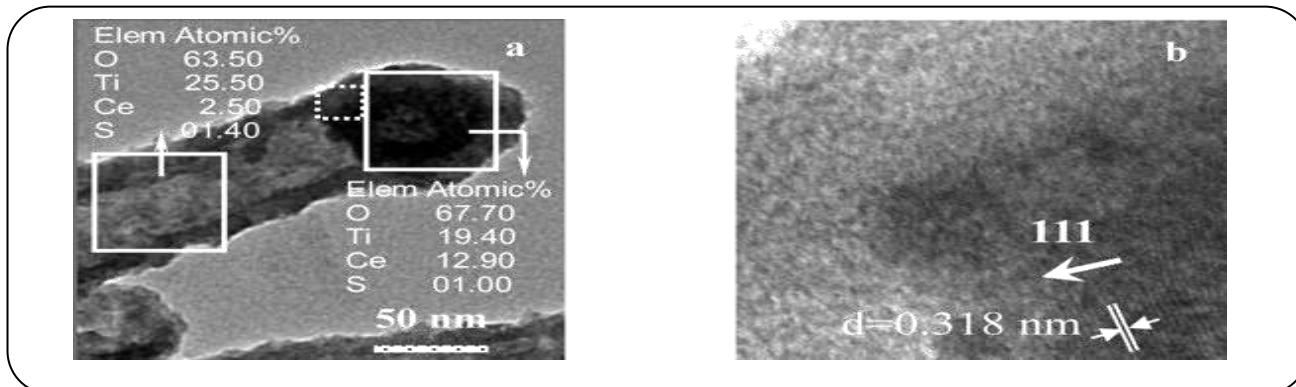
(۱) Seeded growth

(۲) Anodization of titanium

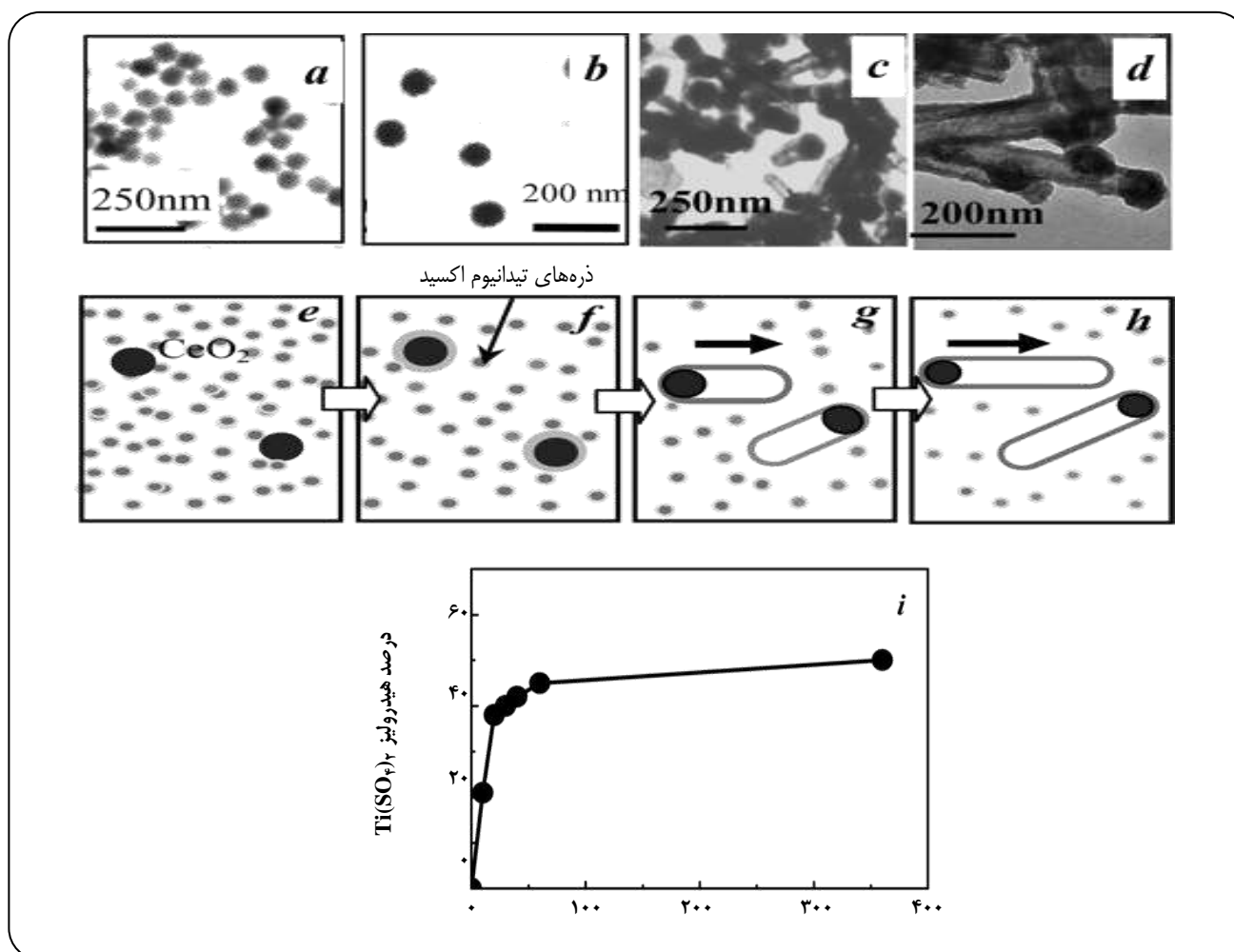
(۳) Oxopoly titanium

(۴) Vapor-Liquid-Solid





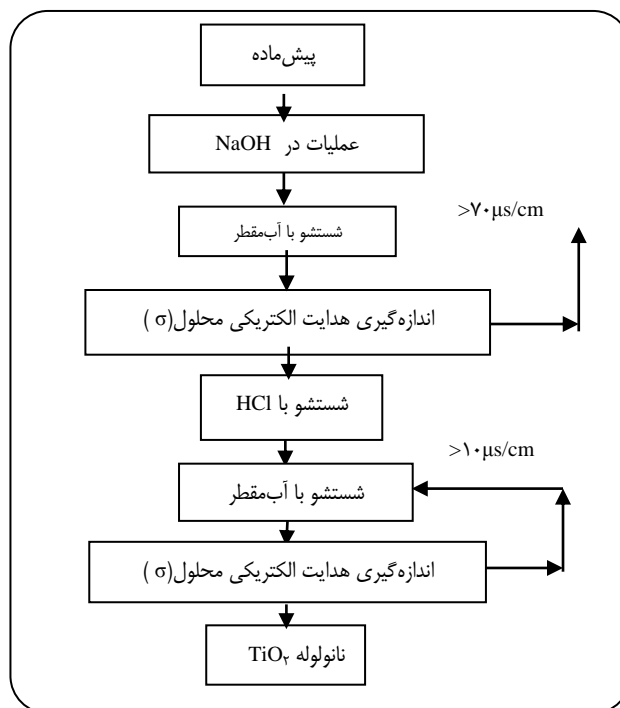
شکل ۱۴- (a) نتیجه‌های EDX در ناحیه‌های گوناگون یک نانولوله تیتانیا (b) مشاهده HRTEM در فصل مشترک تیتانیا در موضع نشان داده شده با مربع نقطه‌چین در شکل (a).



شکل ۱۵ - نمودار شمایی فرایند رشد نانولوله‌های تیتانیا (a) تصویر TEM از نانوذره‌های سریا (b) تصویر TEM از نانوذره‌های سریا (c) تصویر TEM از نانوذره‌های سریا (d) تصویر TEM از نانوذره‌های سریا (e-h) مدل نشان داده شده از فرایند رسوب کاتالیستی کلئیدی (i) درصد هیدرولیز  $Ti(SO_4)_2$  بر حسب زمان در  $303 K$  مشخص شده به وسیله تغییر در pH محلول.

در محلول NaOH فازی نامنظم با ساختار لایه‌ای تشکیل شده و متشکل از  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  با سلول واحد اورتورمبیک است و پس از شستشو با HCl، فاز نامنظم به نانولوله‌های تیتانات با جانشینی جزئی  $\text{Na}^+$  با  $\text{H}^+$  تغییر شکل می‌دهد. غیر از ساختار بلورین نانولوله  $\text{A}_x\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (H یا Na) و ساختار  $\text{TiO}_2$  تأیید شده توسط *Akita* [۴۱] در سال ۲۰۰۵ میلادی و *Huang* [۴۲] در سال ۲۰۰۶ میلادی، تعداد دیگری از ساختارهای تیتاناتی مانند تیتانات‌های  $\text{A}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  (توسط *Du* [۴۳] در سال ۲۰۰۱ میلادی، *Chen* [۴۴-۴۵] در سال ۲۰۰۲ میلادی، *Tian* [۳۵]، *Zhang* [۴۶]، *Sun* [۴۷] در سال ۲۰۰۳ میلادی، *Yuan* [۴۸] در سال ۲۰۰۴ میلادی و *Thorne* [۴۹] در سال ۲۰۰۵ میلادی)،  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*Nakahira* [۵۰] در سال ۲۰۰۴ میلادی) یا تیتانات‌های لپیدوکراسیت<sup>(۱)</sup> (توسط *Ma* و همکاران [۵۱، ۵۲] در سال ۲۰۰۳ و ۲۰۰۵ میلادی) به‌عنوان اجزای تشکیل‌دهنده نانولوله‌ها نسبت داده شده‌اند. *Akita* در سال ۲۰۰۵ میلادی گزارش داد که ساختار بلورین نانولوله  $\text{TiO}_2$  از ساختار روتایل و آتاز متفاوت می‌باشد.

عملیات در NaOH (به طور معمول محلول آبی ۱۰N) به‌صورت شیمیایی (در فشار اتمسفری) یا به صورت شرایط هیدروترمال (در یک اتوکلاو بدون نشتی) در دمای  $100-180^\circ\text{C}$  انجام می‌گیرد. فشار اشباع محلول آبی (۱۰N) NaOH در دمای  $100^\circ\text{C}$  برابر ۰٫۶ بار است و این فشار به  $1/2$  بار در دمای  $120^\circ\text{C}$  و  $1/4$  بار در دمای  $160^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد. فرض‌ها نشان می‌دهند که اثر اختلاف فشار روی فرآورده‌ها برای عملیات‌های انجام گرفته در دماهای پایین‌تر از  $150^\circ\text{C}$  تأثیر چندانی ندارد [۵۵]. افزون بر بحث‌های متفاوت بیان شده در ترکیب و ساختار نانولوله، تناقضاتی در شرح مکانیسم تشکیل نانولوله‌ها نیز وجود دارد. تعدادی از مطالعه‌ها نشان می‌دهد که نانولوله‌ها در طول عملیات NaOH تشکیل می‌شوند و عملیات بعدی در تشکیل نانولوله ضروری نمی‌باشد (توسط *Du* [۴۳] در سال ۲۰۰۱ میلادی، *Chen* [۴۵] در سال ۲۰۰۲ میلادی و *Yang* [۳۸] در سال ۲۰۰۳ میلادی). در مقابل، برخی از پژوهشگران بررسی نمودند که فازهای واسطه‌ای از عملیات NaOH تشکیل شدند و مرحله بحرانی برای تشکیل نانولوله، عملیات بعدی می‌باشد. شرایط عملیات بعدی شستشو به تشکیل فرآورده‌های نهایی نانولوله منجر می‌شود. *Huang* [۴۲] در سال

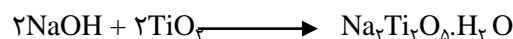


شکل ۱۶- فرایند آماده‌سازی هیدروترمال نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$ .

به صورت لایه کلاهی رسوب می‌کنند. این رسوب‌گذاری در مواضع ویژه فصل مشترک سریا/تیتانیا با انرژی فصل مشترک بالاتر انجام می‌گیرد [۳۵].

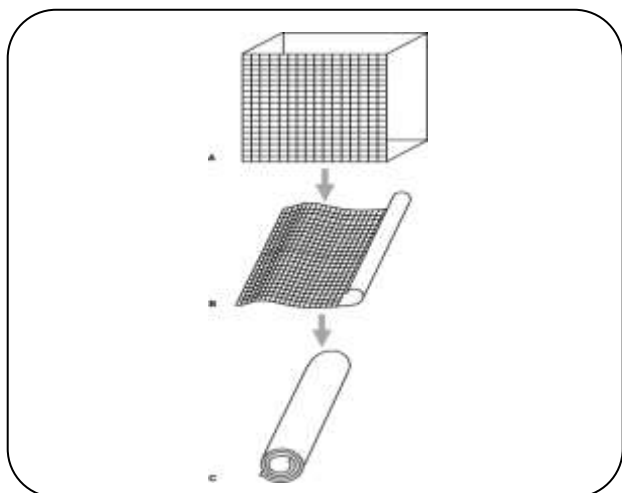
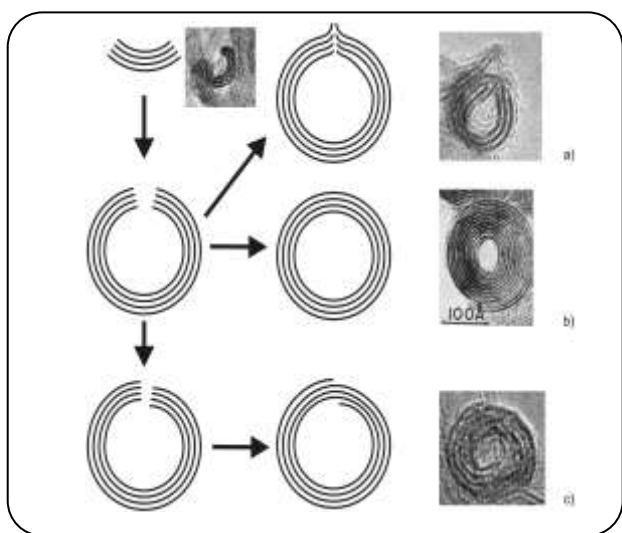
#### فرایندهای هیدروترمال

*Kasuga* و همکاران [۳۶] اولین بار در سال ۱۹۹۸ میلادی گزارش دادند که عملیات گرمایی ذره‌های  $\text{TiO}_2$  در محلول آبی NaOH منجر به تشکیل نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  آتاز به قطر ۸ nm و طول ۱۰۰ nm با سطح ویژه بالا می‌شود. شکل ۱۶ مرحله‌های ساخت نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  را توسط *Kasuga* نشان می‌دهد. ترکیب، ساختار و فرایند تشکیل این نانولوله‌ها به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند. *Jin* و همکاران گزارش دادند که فرآورده مطابق با واکنش زیر نانولوله سدیم تیتانات ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) است [۳۷]:



این فرآورده می‌تواند در محلول HCl با  $\text{pH}=1$  به یک سامانه اورتورمبیک تعلق دارد. این نتیجه‌ها را *Yang* [۳۸] در سال ۲۰۰۳ میلادی و *Zhang* [۳۹] در سال ۲۰۰۴ میلادی تأیید کردند. *Tsai* [۴۰] گزارش داد که هنگام عملیات هیدروترمال بر روی  $\text{TiO}_2$

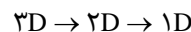
(۱) Lepidocrocite

شکل ۱۷- مدل تشکیل نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$ .

شکل ۱۸- روش‌های بستن حلقه (a) پیازی (b) متمرکز (c) ماری.

امکان پذیر است. گاهی بسته شدن انتهای نانوصفحه‌ها نمی‌تواند کامل شود به دلیل استریک محدود می‌کند، در نتیجه تشکیل ساختارهای نوع پیازی<sup>(۳)</sup> مطابق شکل ۱۸a که رگه‌های پیوسته در امتداد طول نانولوله دیده می‌شوند. *Li* و همکاران [۵۶] در سال ۲۰۰۷ میلادی پیشنهاد دادند که تشکیل نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  در طی سه مرحله انجام می‌گیرد. این مرحله‌ها متشکل از ساختار نانودرخت - ساختار لایه‌ای - ساختار لوله‌ای است که می‌تواند توجیهی برای تشکیل ساختار لایه‌ای  $\text{TiO}_2$  از پودر آن باشد.

۲۰۰۶ میلادی و *Tsai* [۴۰] در سال ۲۰۰۴ میلادی گزارش نمودند که نانولوله‌ها در فرایند اسیدشویی تشکیل می‌شوند. اسیدیته در عملیات شستشو نقش کلیدی را در مشخص کردن ساختار نانولوله‌ها دارد. نانولوله‌ها با تخلخل بالا ( $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ) طی یک عملیات اسیدی در  $\text{pH}=1-2$  می‌تواند تهیه شود که الگوی پراش اشعه X همانند با فاز آنتاز دارد. توده‌های با تخلخل کمتر با شستشو در  $\text{pH}$  بالاتر به دست می‌آیند [۵۴]. ساختار این توده‌ها، تیتانات می‌باشد که دارای سطح ویژه کمتری ( $<200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) هستند. قطر خارجی این نانولوله‌ها حدود  $8 \text{ nm}$  و ضخامت دیواره  $1 \text{ nm}$  است. بنابراین ترکیب فرآورده‌ها با مقدارهای  $\text{pH}$  محلول شستشو مشخص می‌شود [۵۰ و ۴۵]. ساختار مواد  $\text{MnO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{Co}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiO}_2$  لایه‌ای نیست و اتصال‌های قوی یونی، کاتیون‌های فلزی و آنیون‌های اکسیژن را به یکدیگر نگه می‌دارند که به طور معمول تمایل زیادی به کریستالیزاسیون در دماهای معین در طول تشکیل شبکه دارند. بنابراین، در حال حاضر درک روشنی از چگونگی ایجاد ساختارهای ورقه‌ای از ذره‌های  $\text{TiO}_2$  اصلی وجود ندارد. در ادامه به مدل‌های متفاوت ارایه شده توسط پژوهشگران گوناگون اشاره می‌شود. یکی از مدل‌های تشکیل نانولوله‌ها را *Wang* و همکاران [۵۳] در سال ۲۰۰۲ میلادی به صورت زیر گزارش دادند:



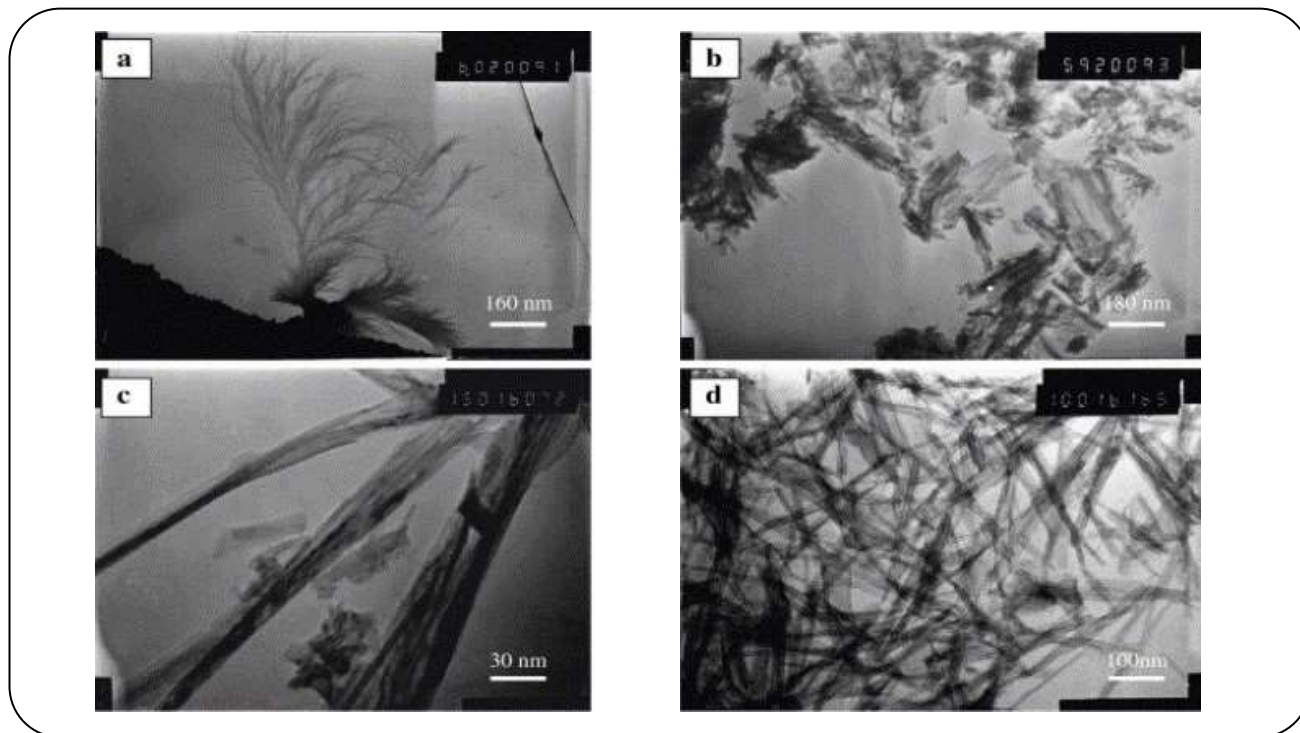
شکل ۱۷ مدل تشکیل نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  را نشان می‌دهد. ابتدا  $\text{TiO}_2$  اولیه با بلورهای سه بعدی به صورت فرآورده‌های صفحه‌ای تغییر شکل می‌دهند و سپس خم و لوله‌ای شده و شکل نانولوله‌ها را می‌گیرند. بنابراین  $\text{TiO}_2$  لایه‌ای دو بعدی برای تشکیل نانولوله‌ها ضروری است.

مکانیسم خم شدن نانوصفحه‌های چند لایه نمی‌تواند به صورت نانوصفحه‌های تک لایه اعمال شود. خم شدن نانوصفحه‌های چند لایه بستگی به روش بستن حلقه<sup>(۱)</sup> مطابق شکل ۱۸ دارد. بستن ایده‌آل انتهای لایه‌های جفت و جور شده در لوله‌ای شدن نانوصفحه‌های چند لایه منجر به تشکیل ساختار با سطح مقطع عرضی بدون درز متشکل از دایره‌های هم مرکز مطابق شکل ۱۸b می‌شود. بستن لایه‌ها بدون جفت و جور شدن منجر به تشکیل لوله‌ای از نوع حلزونی<sup>(۲)</sup> مطابق شکل ۱۸c می‌شود که این نوع به وسیله لوله‌ای شدن نانوصفحه تک لایه نیز

(۱) Loop

(۲) snail

(۳) Onion



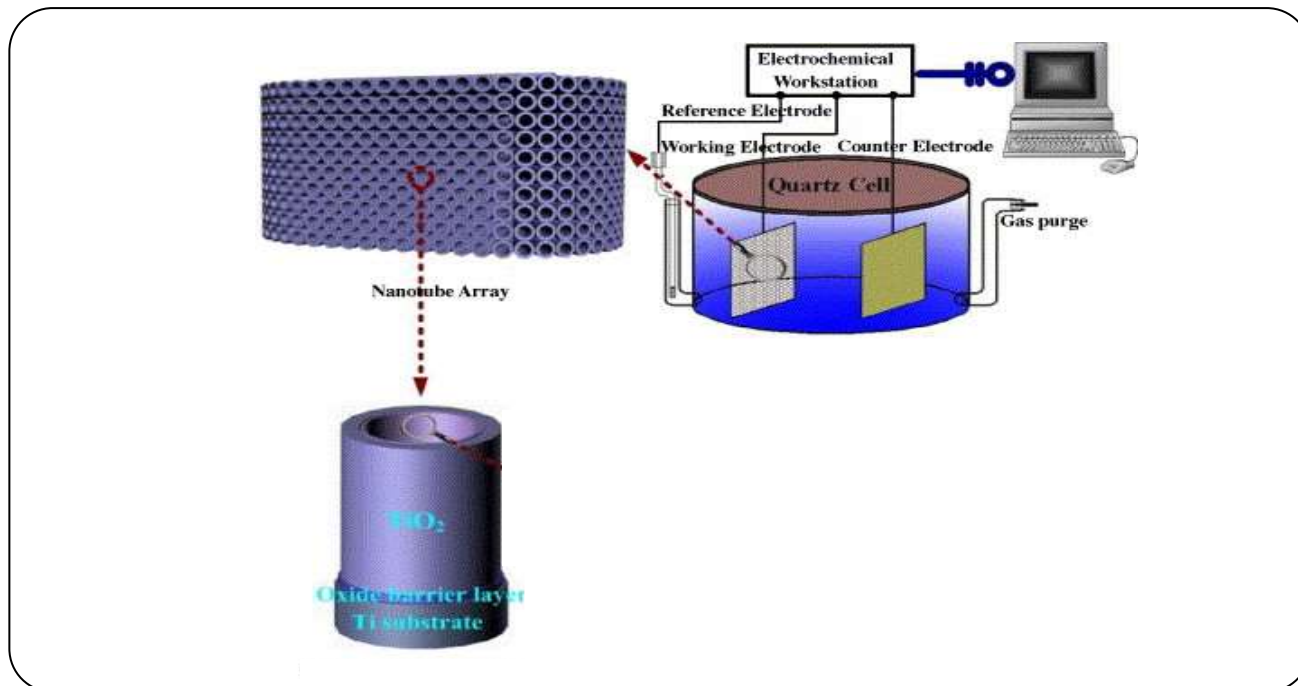
شکل ۱۹- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه  $\text{TiO}_2$  پس از عملیات گرمایی در  $130^\circ\text{C}$  در  $8\text{ M NaOH}$  برای (a)  $12\text{h}$  (b)  $24\text{h}$  (c)  $24\text{h}$  و شستشو کوتاه (d)  $24\text{h}$  شستشو با آب و نیتریک اسید.

#### آندکاری تیتانیوم در حمام‌های فلورید

آندکاری، فرایند الکتروشیمیایی برای ضخیم‌تر کردن لایه‌های اکسیدی موجود بر روی فلزهای فعال مانند Al, Zr و ... است. عملیات آندکاری مانند سایر روش‌های پوشش دادن شامل مرحله‌های گوناگون آماده‌سازی سطح می‌باشد. [۶۴]. اولین بار Grimes و همکاران [۶۵] در سال ۲۰۰۱ میلادی ساخت آرایه‌های<sup>(۱)</sup> نانولوله تیتانیا را به روش اکسیداسیون آندی فویل تیتانیوم در محلول دارای فلورید گزارش دادند. آندکاری فویل‌ها و لایه‌های نازک تیتانیوم با استفاده از پیل الکتروشیمیایی دو الکترودی با یک فویل پلاتین به‌عنوان کاتد در پتانسیل ثابت مطابق شکل ۲۰ انجام می‌شود. متغیرهای ساخت شامل دما، ولتاژ، pH و ترکیب الکترولیت است [۶۶]. به‌طور معمول آندکاری با هم‌زدن مغناطیسی الکترولیت انجام می‌شود. این عمل ضخامت لایه دوگانه را در فصل مشترک بین فلز و الکترولیت کاهش می‌دهد که دانسیته جریان و دمای موضعی یکنواختی را بر روی سطح الکترود Ti ایجاد می‌کند [۶۷]. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲۱ سطح مقطع عرضی مجموعه‌ای از نانولوله‌های تیتانیا است که از طریق اکسیداسیون آندی فویل تیتانیوم

این مرحله‌ها با تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری تأیید شدند. شکل ۱۹ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری مرحله‌های تشکیل نانولوله‌ها را در زمان‌های گوناگون تهیه هیدروترمال نشان می‌دهد. Safaei و همکاران [۵۷-۶۳] در سال ۲۰۱۰ میلادی با استفاده از طراحی آزمایش پارامترهای مؤثر و شرایط بهینه تهیه نانولوله را به‌دست آوردند. پارامترهای مؤثر بر روی سطح ویژه به ترتیب اهمیت شامل فاکتور پرشوندگی، دمای هیدروترمال، سرعت هم‌زدن، سطح ویژه ماده اولیه و زمان هیدروترمال هستند. پارامترهایی که بر روی اندازه حفره به ترتیب اهمیت شامل ضریب پرشوندگی، سرعت هم‌زدن هستند. اثرهای کلیه پارامترها بر روی حجم حفره ناچیز است. اثر اندرکنش بین دو پارامتر هم‌زدن و ذره‌های ماده اولیه تأثیر به‌سزایی بر روی ویژگی‌ها و ریزساختار نمونه تهیه شده در شرایط هیدروترمال دارد. در ماده اولیه P25 با اندازه ذره‌های  $21\text{ nm}$  تبلور بر اساس شرایط جوانه‌زنی همگن و ذره‌ها به‌صورت نانوکره تشکیل شده، در صورتی که در ماده اولیه RH با اندازه ذره‌های اولیه  $150\text{ nm}$  تبلور بر اساس شرایط جوانه‌زنی ناهمگن و نانولوله‌ها تشکیل شده است [۶۴-۵۸].

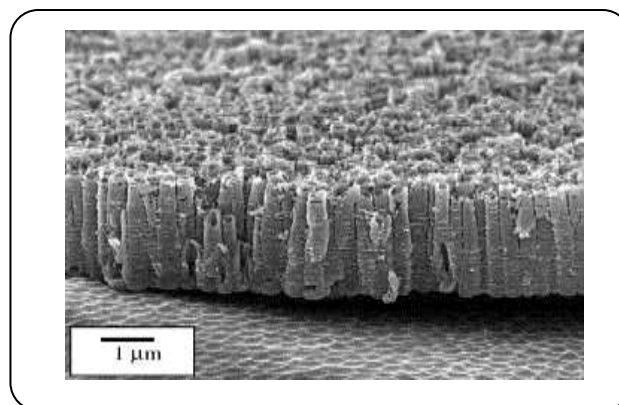
(۱) Arrays



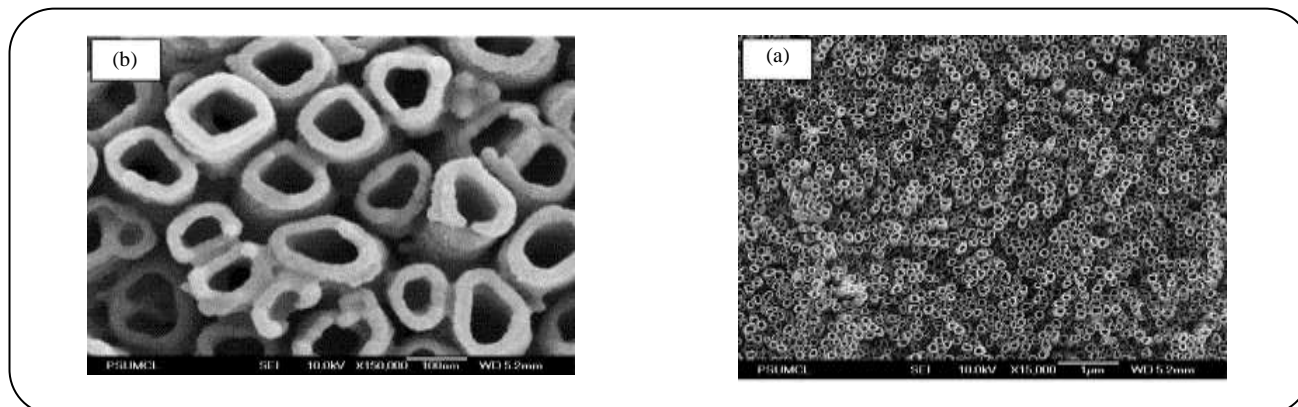
شکل ۲۰- پیل الکتروشیمیایی برای آندکاری نمونه‌های Ti.

در این زمینه بر روی کنترل دقیق و گسترش مورفولوژی طول، اندازه حفره و ضخامت دیواره ادامه یافته است [۶۹]. به منظور کاهش شکاف انرژی در مجموعه منظمی از نانولوله‌های تیتانیوم به طوری که این نانولوله‌ها پاسخ کامل‌تری به همه پرتوهای نور خورشید دهند. استراتژی افزودنی دنبال شده است که شامل استفاده از حمام آندکاری آلی و ترکیب نمونه‌های آنیونی در طول فرایند آندکاری می‌باشد [۷۰ و ۶۹]. Grimes [۶۵]، فویل‌ها را در ولتاژهای آندکاری متفاوت ۲۰V، ۱۰، ۵ و ۳ در محلول آبی (۵wt.%) HF در دمای اتاق آنداز کرد. در ولتاژ پایین آندکاری، مورفولوژی فیلم متخلخل همانند با مورفولوژی آلومینای متخلخل (اسفنج مانند) با اندازه حفره ۳۰-۱۵ nm به دست آمد [۷۱].

زمانی که ولتاژ تا ۱۰V افزایش پیدا می‌کند. لوله‌های استوانه‌ای سوراخ‌دار و مجزا ظاهر می‌شوند. نمونه‌های نانولوله در ولتاژهای آندکاری متفاوت ۲۰V و ۱۴ و ۱۰ تهیه شده، به ترتیب قطرهای داخلی (SD = ۱۵ nm) و ۷۶ nm (SD = ۱۰ nm) و ۵۳ nm (SD = ۵ nm) ۲۲ nm، ضخامت دیواره (SD = ۶ nm) ۲۷ nm و (SD = ۵ nm) ۱۷ nm، (SD = ۲ nm) ۱۳ nm و طول‌های ۴۰۰ nm، ۲۶۰ و ۲۰۰ دارند. این نمونه‌های تیتانیومی به مدت ۴۵ دقیقه آنداز شدند. سرانجام مجموعه منظمی از نانولوله در بالای

شکل ۲۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با قدرت تفکیک بالا سطح مقطع عرضی از نانولوله TiO<sub>2</sub>.

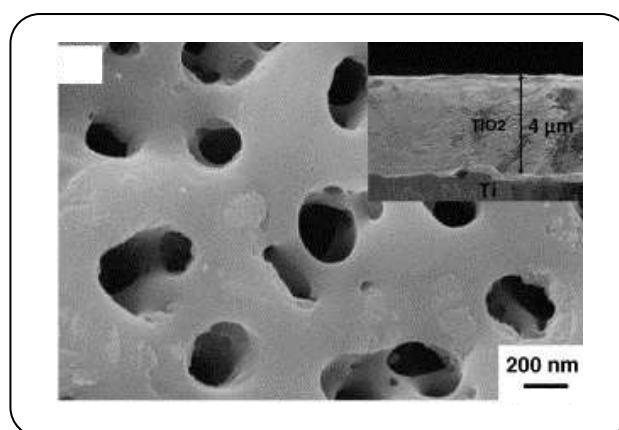
در محیط الکترولیتی با pH= ۴ در مدت ۱۷ ساعت رشد کرده‌اند. شکل ۲۲ توپولوژی سطح مجموعه‌ای از نانولوله‌های تیتانیومی ساخته شده به روش آندکاری را در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهد. نمونه به منظور بررسی بهتر از قسمت پایین به صورت مکانیکی شکسته شده است. به روشی دیده می‌شود که نانولوله‌ها در انتهای بالایی باز هستند. در صورتی که در انتهای قسمت پایین بسته‌اند. نانولوله‌ها دارای طول متوسط ۲/۸ μm، قطر داخلی ۱۱۰nm و ضخامت دیواره ۲۰nm هستند [۶۸]. تمرکز پژوهش‌ها



شکل ۲۲- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی با قدرت تفکیک بالا در دو بزرگنمایی متفاوت از قسمت بالای نانولوله.

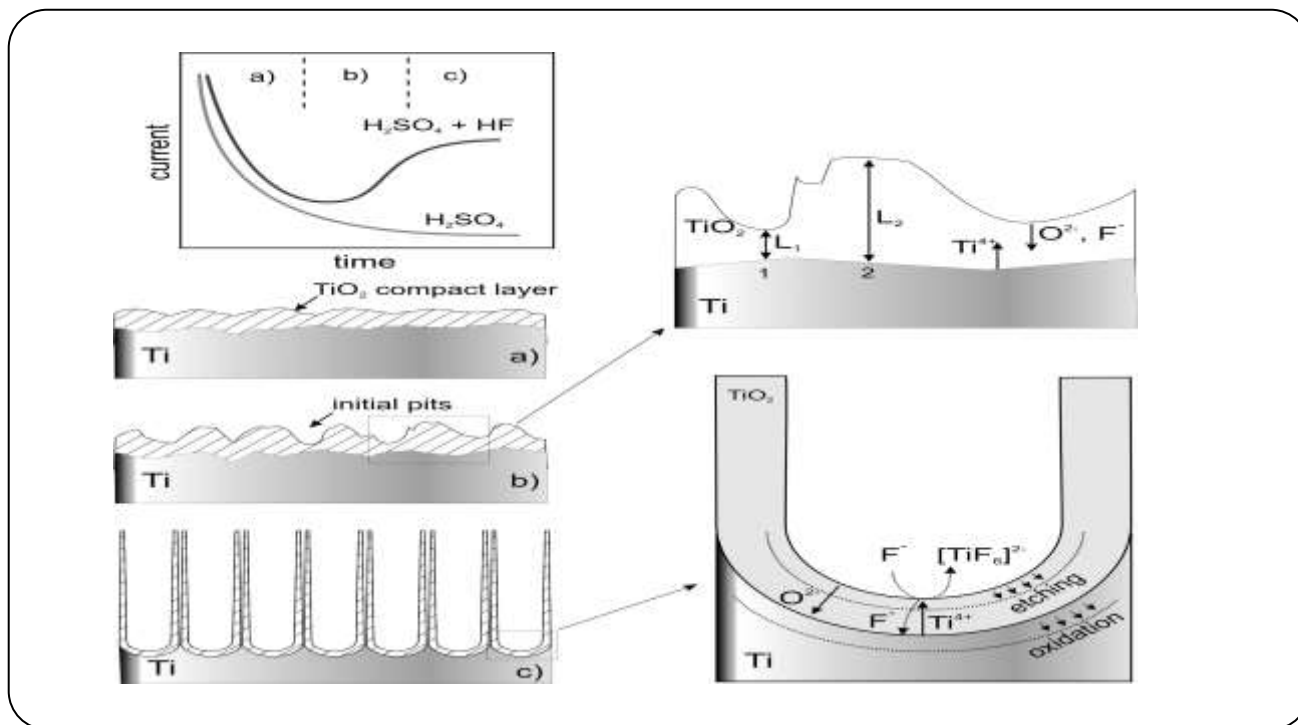
به منظور کنترل بهتر مورفولوژی و میزان نظم در نانولوله‌ها، درک اصول زیربنایی و مکانیسم تشکیل نانولوله‌های آرایش یافته (مطابق شکل ۲۴) در شرایط آندی ضروری است. باید توجه داشت که ریز ساختار لایه  $TiO_2$  به شرایط الکتروشیمیایی بسیار حساس است. در الکترولیز اکسیداسیون فلز Ti به صورت پیوسته تیتانیم اکسید ( $Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$ ) ایجاد می‌کند. از سویی حل شیمیایی  $TiO_2$  در محلول اسیدی HF ( $TiO_2 + HF \rightarrow [TiF_6]^{-2} + 2H^+ + 2H_2O$ ) همراه با حل میدانی آن ( $TiO_2 + H_2O + H^+ \rightarrow [Ti(OH)_3]^+$ ) لایه  $TiO_2$  را از بین می‌برد.

آندکاری در ولتاژ پایین، سرعت حل شیمیایی را به صورت موضعی در محیط تقویت شده با اسید افزایش می‌دهد که حرکت داخلی مرز اکسید را به سمت پایه Ti همراه با تشکیل حفره‌های بین تخلخل پیش می‌برد و سرانجام لایه نازک تیتانیم اکسید نانولوله تشکیل می‌شود. اما در ولتاژ آندکاری بالا مقدار تشکیل اکسید در فصل مشترک اکسید - فلز در مقایسه با حل اکسید در انتهای فصل مشترک الکترولیت - اکسید بیش تر است. در نتیجه تنها لایه متخلخلی از تیتانیم اکسید ایجاد می‌شود. در ولتاژهای پایین آندکاری ساختار لایه نازک  $TiO_2$  آمورف است. فرایند تکلیس در دمای ۷۲۳ K به مدت ۲ ساعت لازم است تا فیلم  $TiO_2$  آمورف را به فاز بلورین آاناتاز تبدیل کند، ولی در مورد آندکاری با ولتاژ بالا چنین مسئله‌ای وجود ندارد و فاز آاناتاز در زمان فرایند آندکاری ایجاد می‌شود. گرمای مورد نیاز برای فرایند تبلور از اعمال ولتاژ بالای آندکاری تأمین می‌شود زیرا این ولتاژ اعمالی از ولتاژ شکست تیتانیم اکسید (۱۰۰V) بیش تر است و تخلیه شدید الکتریکی باعث ایجاد گرمای موضعی می‌شود [۷۲].



شکل ۲۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترودهای متخلخل  $TiO_2/Ti$ .

فویل‌های فلزی تیتانیم تشکیل می‌شود. همچنین یک لایه عایق الکتریکی که جداکننده نانولوله از فویل‌های تیتانیمی است، وجود دارد. ضخامت لایه سدی به تقریب برابر با شعاع حفره می‌باشد. در شرایطی که Grimes [۶۹] مطالعه نمود، ساختار نانولوله در ولتاژهای آندکاری بیش تر از ۲۳ ولت از بین می‌رود. در زمان آندکاری رنگ لایه تیتانیم اکسید به طور معمول از بنفش تا آبی، سبز روشن و سرانجام قرمز روشن تغییر پیدا می‌کند. شکل ۲۳ ساختار متخلخل از فیلم  $TiO_2$  تهیه شده با ولتاژ آندکاری بالا (۱۸۰V) را نشان می‌دهد. در این ساختار متوسط قطر تخلخل‌ها ۲۶۰ nm و متوسط فضای بین حفره‌ها حدود ۴ μm است. مجموعه بسیار منظم از نانولوله‌های ساختاری از فیلم  $TiO_2$  ساخته شده با آندکاری ولتاژ پایین (۲۰V) تشکیل می‌شود. قطر متوسط نانولوله ۶۰ nm، ضخامت متوسط دیواره ۱۵ nm و طول آن به تقریب ۵۴۰ nm است.



شکل ۲۴- مکانیسم تشکیل نانولوله‌های  $\text{TiO}_2$  به روش آندکاری، سمت راست جزئیات انتقال یون در فازهای b و c.

#### کاتالیست‌ها، الکتروکاتالیست‌ها و کاتالیست‌های نوری

چنین ساختارهایی به طور گسترده در فرایندهای ناهمگن کاتالیستی به عنوان پایه استفاده می‌شود. سطح ویژه بالای پایه در این نانولوله‌ها، پراکندگی و توزیع بالای کاتالیست را سادگی می‌بخشد. با وجود یک ساختار مزوپور باز و فقدان حفره‌ها میکرو، یک انتقال مؤثر از واکنش‌گرها و فراورده فراهم می‌شود. همچنین ظرفیت بالای تعویض کاتیونی امکان دستیابی به یک بارگذاری بالا از کاتالیست فعال را نیز فراهم می‌کند. ویژگی‌های نیمه‌هادی نانولوله‌های تیتانیم اکسید منجر به میان‌کنش الکترونی قوی بین پایه و کاتالیست می‌شود که عملکرد کاتالیستی را در واکنش‌های احیا/اکسیداسیون بهبود می‌دهد [۷۴]. هدایت الکترونی متوسط نانولوله‌ها، استفاده از این مواد را در فرایندهای الکتروکاتالیستی فراهم می‌کند. الکترودهای کامپوزیتی دارای نانولوله‌های تیتاناتی بر پایه نانوذره‌های فلزهای گرانبها مانند کامپوزیت  $\text{RuO}_2/\text{TNT}$  برای فرایندهای الکتروکاتالیستی بررسی شده‌اند. اکسیدهای فلزهای انتقالی با چندین تراز ظرفیتی می‌توانند موادی برای ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی در خازن‌های الکتروشیمیایی باشند. پراکندگی مؤثر این اکسیدها روی سطح الکتروود برای دستیابی به بازده بالای خازنی بحرانی است که می‌تواند با استفاده از نانولوله‌های تیتاناتی به عنوان یک پایه برای اکسید فلزی مانند  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  به دست آید [۷۵].

#### کاربردها

فعالیت‌های پژوهشی اولیه بر روی نانولوله‌های تیتانیا/تیتاناتی نتیجه کاربردهای گسترده تیتانیم اکسید است. مهم‌ترین پتانسیل‌های کاربردی برای نانولوله‌های تیتانیا/تیتاناتی در حوزه‌های شیمی، فیزیک، مهندسی، مکانیک و پزشکی را می‌توان به موارد زیر تقسیم نمود.

#### تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی

کمبود سوخت‌های فسیلی در آینده، پژوهشگران را برای یافتن منابع انرژی تجدیدپذیر ترغیب نموده است. نانولوله‌های تیتانیا/تیتاناتی را می‌توان در تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی به کار برد. این نانوساختارها به عنوان الکتروود در پیل‌های خورشیدی، به عنوان پایه در باتری‌های لیتیومی قابل شارژ و نیز برای بهبود عملکرد غشای هادی پروتونی در باتری‌ها و پیل‌های سوختی می‌توانند استفاده شوند. هیدروژن یک انرژی پاک و آینده‌دار است. با این وجود ذخیره‌سازی هیدروژن از مشکل‌های اصلی است. توانایی نانولوله‌ها برای تجمع برگشت پذیر مولکول‌های هیدروژن با یک جذب به نسبت بالا بر روی یک بازه‌ی گسترده دمایی (از  $196^\circ\text{C}$  تا  $125^\circ\text{C}$ ) امکان استفاده آن‌ها را در کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن فراهم می‌کند [۷۳].

افزایش می‌یابد. به تازگی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری مانند پلی استایرن و پلی یوراتان - نانولوله تیتاناتی گزارش شده است که منجر به افزایش مقاومت سایشی و کاهش ضریب اصطکاک در مقایسه با پلیمر خالص می‌باشد. یک الزام مهم فرآوری برای بسیاری از کاربردهای مهندسی سطح تعبیه نانولوله تیتاناتی بر روی سطح بستر به روش تشکیل فیلم و یا استفاده از یک پوشش است. با استفاده از روش دکتر *Blade* از یک مخلوط دوغاب، آندکاری تیتانیم در حضور یون‌های فلورید، رشد روی سطح تیتانیم با روش هیدروترمال و ... می‌توان فیلم‌های کامپوزیتی با ضخامت، دانسیته و ترکیب تیتانات قابل کنترل با یک درجه خودآرایی تولید نمود [۸۰-۸۱].

### کاربردهای دیگر

نانولوله‌های تیتاناتی/تیتانیا سطح ویژه بالا به‌عنوان جاذب‌های کم هزینه برای کروماتوگرافی، حذف رنگ از دورریزهای تولید شده در صنعت نساجی یا برای حذف یون‌های رادیواکتیو از آب صنعتی، و نیز این نانو ساختارها با نسبت طول به قطر بالا می‌توانند در سوسپانسیون‌های مایع به‌عنوان نانوسیال مورد استفاده قرار گیرند [۸۲-۸۳].

### نتیجه‌گیری

روش‌های تهیه نانولوله تیتانیا/تیتاناتی به دو گروه "با استفاده از الگو" و "بدون الگو" دسته بندی می‌شوند. در تهیه نانولوله‌های تیتانیا/تیتاناتی می‌توان از الگوی نوع مثبت یا منفی (شامل ژل کننده‌های آلی، غشاهای نانومتخلخل آلومینایی، نانولوله‌های کربنی، فعال کننده سطحی) به‌منظور دستیابی به شکل نانولوله به‌عنوان شابلون قطره‌های بزرگ ( $>50\text{nm}$ ) را تهیه نمود. روش‌های بدون استفاده از الگو شامل رشد نانولوله‌ها بر ذره‌های کلونیدی، فرایند هیدروترمال قلیایی و آندکاری تیتانیم در حمام‌های دارای فلورید است. تهیه نانولوله‌ها با قطره‌های کوچک‌تر به‌وسیله الگو به‌دلیل محدودیت روی اندازه حفره الگو امکان‌پذیر نمی‌باشد و نیز استفاده از پیش ماده‌های گران‌قیمت، پرزحمت و زمان‌بر بودن فرایند و مشکل‌های مربوط به جدایش الگو مانع از گسترش چنین فرایندی برای ساخت نانولوله‌هاست از بین روش‌های ساخت، دو روش هیدروترمال و اکسیداسیون آندی الکتروشیمی بیش‌تر مورد توجه‌اند که به‌دلیل دستیابی نانولوله با روشی ساده، مقرون به‌صرفه و قابلیت/امکان کاربردهای گسترده می‌باشد.

همچنین در فرایندهای کاتالیستی نوری شامل اکسیداسیون آلودگی‌های آلی در آب و هوا، تجزیه آب و تولید هیدروژن با استفاده از تله‌های پروتونی استفاده می‌شوند. تماس الکترونیکی خوب بین نانوذره‌ها و نانولوله‌های تیتاناتی می‌تواند یک ناحیه مشترک انتقال بار مؤثر فراهم کند. این سامانه دوتایی را مناسب برای کاتالیست نوری می‌سازد. در فرایندهای کاتالیستی نوری، حساسیت فوتونی می‌تواند از باند گپ پهن نانولوله‌های تیتاناتی یا باند گپ باریک نانوذره‌های نیمه هادی باشد [۷۶-۷۷].

### مواد مغناطیسی

توجه به نانومواد مغناطیسی و نیمه هادی‌های فرومغناطیس با نسبت بالای طول به قطر، در سال‌های اخیر انگیزه پژوهش در تهیه و شناسایی مواد مغناطیسی تیتانیا و تیتانات طول است. نانولوله‌های تیتاناتی خالص دارای ویژگی‌های پارامغناطیس هستند که با نشانند ذره‌های Ni و Co روی نانولوله‌ها ویژگی‌های فرومغناطیس پیدا می‌کنند.

### آزادسازی دارو و کاربردهای زیستی

این نانولوله‌ها به‌دلیل هدایت الکترونی متوسط، سطح ویژه بالا و تمایل به سمت یون‌های بار مثبت در محلول‌های نانو ساختارهای تیتاناتی طولی به‌عنوان عناصر حسگرهای زیستی آمپرومتریک مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. توانایی به فعال‌سازی تبلور هیدروکسی آپاتیت روی سطوح تیتانات‌ها می‌تواند به دلیل ویژگی‌های تعویض یونی باشد بنابراین سطوح پوشیده شده با تیتانات‌های طولی پتانسیلی مفید برای قابلیت چسبندگی خوب لایه‌های سطحی فعال زیستی روی زیر پایه‌های تیتانیمی در ارتوپدی و ایمپلنت‌های دندان هستند. بهبود در روش‌های پر کردن حفره‌های نانولوله با مولکول‌های فعال زیستی دارویی، مرحله مهمی را به سمت کنترل گسترده سامانه‌های آزادسازی دارو فراهم می‌نماید. استفاده از نانولوله‌های تیتاناتی به‌عنوان کپسول برای آزادسازی و رهایش کنترل شده دارو می‌تواند بر پایه یک ترکیب از چندین ویژگی نانولوله گسترش یابد. یک سطح ویژه و حجم حفره بالای نانولوله‌ها با یک ظرفیت بالای بارگذاری برای ذخیره‌سازی دارو را فراهم می‌کند. مورفولوژی نانولوله‌ای می‌تواند پتانسیلی در آزادسازی دارو به بافت مورد نظر باشد [۷۸-۷۹].

### کامپوزیت‌ها، تمام کاری سطح و پوشش‌های تریبولوژیکی

مواد کامپوزیتی بر پایه نانو ساختارهای طولی موجب تقویت‌کنندگی ساختاری و عاملی بیش‌تر می‌شود و تعداد کاربردهای چنین موادی



گوناگون تبدیل و ذخیره سازی انرژی، کاتالیست‌ها، الکتروکاتالیست‌ها و کاتالیست‌های نوری، مواد مغناطیسی، آزادسازی دارو و کاربردهای زیستی، کامپوزیت‌ها، تمام کاری سطح و پوشش‌های تریبولوژیکی و ... است.

نانولوله‌های تیتانیا با یک روش هیدروترمال به نسبت ساده تهیه می‌شوند. در این روش می‌توان به نانولوله‌هایی با قطرهای کوچک‌تر دست یافت. در روش الکتروشیمیایی، لایه نازکی از آرایه‌های منظم نانولوله‌ها تهیه نمود. درحقیقت تغییر شکل به نانولوله‌ها موادی با سطح ویژه بالا می‌سازد. افزایش چشمگیری سطح ویژه و حجم حفره به‌دست آمده به‌دلیل مورفولوژی نانولوله است که منجر به افزایش پتانسیل کاربردی این مواد در زمینه‌های

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۳/۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۶

## مراجع

- [1] Li Y.D., Li X.L., He R.R., Zhu J., Deng, Z.X., [Artificial Lamellar Mesostructures to WS<sub>2</sub> Nanotubes](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 11411- 1416 (2002).
- [2] Muhr H.J., Krumeich F., Schönholzer U.P., Bieri F., Niederberger M., Gauckler L.J., Nesper, R., [Vanadium Oxide Nanotubes - A New Flexible Vanadate Nanophase](#), *Adv. Mater.*, **12**: 231- 234 (2000).
- [3] Liu Z., Zhang Q., Qin L.C., [Reduction in the Electronic Band Gap of Titanium Oxide Nanotubes](#), *Solid State Communications*, **141**: 168-171 (2007).
- [4] Iijima S., [Helical Microtubules of Graphitic Carbon](#), *Nat.*, **354**: 56-58 (1991).
- [5] Chopra N.G., Luyken R.J., Cherrey K., [Boron Nitride Nanotubes](#), *Science*, **269**: 966-967 (1995).
- [6] Tenne R., [Inorganic Nanoclusters with Fullerene-Like Structure and Nanotubes](#), *Prog. Inorg. Chem.*, **50**: 269-315 (2001).
- [7] Nath M., Rao. C.N.R., [New Metal Disulfide Nanotubes](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 4841-4842 (2001).
- [8] Rao C.N.R., Nath M., [Inorganic Nanotubes](#), *Dalton Transactions*, **1**: 1-24 (2003).
- [9] Krumeich F., Muhr H.J., Niederberger M., Bieri F., Schnyder B., Nesper R., [Morphology and Topochemical Reactions of Novel Vanadium Oxide Nanotubes](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **121**: 8324-8331 (1999).
- [10] Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., [Titanium Dioxide Photocatalysis](#), *J. Photochem. Photobio. C*, **1**: 1- 21(2000).
- [11] Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A.J., [Electronic and Optical Properties of Anatase TiO<sub>2</sub>](#), *Phys. Rev. B*, **61**: 7459-7465 (2000).
- [12] Adachi M., Murata Y., Okada I., Yoshikawa S., [Formation of Titania Nanotubes and Applications for Dye-Sensitized Solar Cells](#), *J. Electrochem. Soc.*, **150**: G488- G 493 (2003).
- [13] Oh S.H., Finões R.R., Daraio C., Chen L.H., Jin S., [Growth of Nano-Scale Hydroxyapatite Using Chemically Treated Titanium Oxide Nanotubes](#), *Biomaterials*, **26**:4938- 4943 (2005).
- [14] Liu S., Chen A., [Coadsorption of Horseradish Peroxidase with Thionine on TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Biosensing](#), *Langmuir*, **21**: 8409- 8413 (2005).

- [15] Jung J.H., Kobayashi H., Van Bommel K.J.C., Shinkai S., Shimizu T., [Creation of Novel Helical Ribbon and Double-Layered Nanotube TiO<sub>2</sub> Structures Using an Organogel Template](#), *Chem. Mater.*, **14**:1445-1447 (2002).
- [16] Kobayashi S., Hamasaki N., Suzuki M., Kimura M., Shirai H., Hanabusa K., [Preparation of Helical Transition-Metal Oxide Tubes Using Organogelators as Structure-Directing Agents](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 6550-6551 (2002).
- [17] Jung J.H., Kobayashi H., Masuda M., Shimizu T., Shinkai, S., [Helical Ribbon Aggregate Composed of a Crown-Appended Cholesterol Derivative Which Acts as an Amphiphilic Gelator of Organic Solvents and as a Template for Chiral Silica Transcription](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 8785-8789 (2001).
- [18] Kobayashi S., Hanabusa K., Hamasaki N., Kimura M., Shirai H., Shinkai S., [Preparation of TiO<sub>2</sub> Hollow-Fibers Using Supramolecular Assemblies](#), *Chem. Mater.*, **12**: 1523-1525 (2000).
- [19] Liu S.M., Gan L.M., Liu L.H., Zhang W.D., Zeng H.C., ["Synthesis of Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanotubes](#), *Chem. Mater.*, **14**: 1391-1397 (2002).
- [20] Lakshmi B.B., Dorhout P.K., Martin C.R., [Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures](#), *Chem. Mater.*, **9**: 857-862 (1997).
- [21] Sander M.S., Côté M.J., Gu W., Kile B.M., Tripp C.P., [Template-Assisted Fabrication of Dense, Aligned Arrays of Titania Nanotubes with Well-Controlled Dimensions on Substrates](#), *Adv. Mater.*, **16**: 2052-2057 (2004).
- [22] Cochran R.E., Shyue J.J., Padture N.P., [Template-Based, Near-Ambient Synthesis of Crystalline Metal-Oxide Nanotubes, Nanowires and Coaxial Nanotubes](#), *Acta Materialia*, **55**: 3007-3014 (2007).
- [23] Masuda H., Satoh M., [Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask](#), *J. Appl. Phys.*, **35**: 126- 129 (1996).
- [24] Li X.H., Liu W.M., Li H.L., [Template Synthesis of Well-Aligned Titanium Dioxide Nanotubes](#), *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **80**: 317- 320 (2005).
- [25] Michailowski A., Almawlawi D., Cheng G., Moskovits M., [Highly Regular Anatase Nanotubule Arrays Fabricated in Porous Anodic Templates](#), *Chem. Phys. Lett.*, **349**: 1-5 (2001).
- [26] Hoyer P., [Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array](#), *Langmuir*, **12**:1411-1413 (1996).
- [27] Hoyer P., [Semiconductor Nanotube Formation by a Two-Step Template Process](#), *Langmuir*, **8**: 857-859 (1996).
- [28] Seo D.S., Lee J.K., Kim H., [Preparation of nanotube-shaped TiO<sub>2</sub> Powder](#), *Journal of Cryst. Growth*, **229**: 428- 432 (2001).
- [29] Eder D., Motta M.S., Kinloch I.A., Windle A.H., [Anatase Nanotubes as Support for Platinum Nanocrystals](#), *Phys. E: Low-dimens. Syst. and Nanostruct.*, **37**: 245-249 (2007).
- [30] Harada M., Adachi M., [Surfactant-Mediated Fabrication of Silica Nanotubes](#), *Adv. Mater.*, **12**: 839-841 (2000).

- [31] Adachi M., Murata Y., Harada M., Yoshikawa S., [Formation of Titania Nanotubes with High Photo-Catalytic Activity](#), *Chemistry letters*, **8**:942- 943 (2000).
- [32] Ngamsinlapasathian S., Sakulkaemaruethai S., Pavasupree S., Kitiyanan A., Sreethawong T., Suzuki Y., Yoshikawa S., [Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cell Using Nanocrystalline Titania Containing Nanotube Structure](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **164**: 145-151 (2004).
- [33] Gao L.D., Le Y., Wang J.X., Chen J.F., [Preparation and Characterization of Titania Nanotubes with Mesostructured Walls](#), *Materials Letters*, **60**: 3882-3886 (2006).
- [34] Ma Y., Lin Y., Xiao X., Zhou X., Li X., [Sonication-Hydrothermal Combination Technique for the Synthesis of Titanate Nanotubes from Commercially Available Precursors](#), *Mater. Res. Bull.*, **41**: 237-243 (2006).
- [35] Tian Z.R., Voigt J.A., Liu J., Mckenzie B., Xu H., [Large Oriented Arrays and Continuous Films of TiO<sub>2</sub>-Based Nanotubes](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 12384-12385 (2003).
- [36] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., [Formation of Titanium Oxide Nanotube](#), *Langmuir*, **14**: 3160-3163 (1998).
- [37] Zhang M., Jin Z., Zhang J., Guo X., Yang J., Li W., Wang X., Zhang Z., [Effect of Fe/Ir Ratio on the Surface and Catalytic Properties in Citral Hydrogenation on Fe-Ir/TiO<sub>2</sub> Catalysts](#), *J. Mol. Catal. A Chem.*, **217**: 203-211 (2003).
- [38] Yang J., Jin Z., Wang X., Li W., Zhang J., Zhang S., Guo X., Zhang, Z., [Study on Composition, Structure and Formation Process of Nanotube Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\(OH\)<sub>2</sub>](#), *Dalton Trans.*, **20**: 3898 -3901 (2003).
- [39] Zhang S., Li W., Jin Z., Yang J., Zhang J., Du Z., Zhang Z., [Study on ESR and Inter-Related Properties of Vacuum-Dehydrated Nanotube Titanic Acid](#), *J. Solid State Chem.*, **177**: 1365-1371 (2004).
- [40] Tsai C.C., Teng H., [Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO<sub>2</sub> with Different Post-Treatments](#), *Chem. Mater.*, **18**: 367-373 (2006).
- [41] Akita T., Okumura M., Tanaka K., Ohkuma K., Kohyama M., Koyanagi T., Tsubota S., Haruta M., [Transmission Electron Microscopy Observation of the Structure of TiO<sub>2</sub> Nanotube and Au/TiO<sub>2</sub> Nanotube Catalyst](#), *Surf. Interface Anal.*, **37**: 265- 269 (2005).
- [42] Huang C., Zhang K.J., Zhi D., Li X.J., [Preparation of Trititanate Nanotube and TEM Observation](#), *J. Inorg. Mater.*, **21**: 547-552 (2006).
- [43] Du G.H., Chen Q., Che R.C., Yan Z.Y., Peng L.M., [Preparation and Structure Analysis of Titanium Oxide Nanotubes](#), *Appl. Phys. Lett.*, **79**: 3702-3704 (2001).
- [44] Chen Q., Du G.H., Zhang S., Peng L.M., [The structure of Trititanate Nanotubes](#), *Acta Cryst. B*, **58**: 587-593 (2002).
- [45] Chen Q., Zhou W.Z., Du G.H., Peng L.M., [Trititanate Nanotubes Made Via a Single Alkali Treatment](#), *Adv. Mater.*, **14**: 1208- 12011 (2002).

- [46] Zhang S., Peng L.M., Chen Q., Du G.H., Dawson G., Zhou W.Z., [Formation Mechanism of  \$H\_2Ti\_3O\_7\$  Nanotubes](#), *Phys. Rev. Lett.* **91**: 256103-1:4 (2003).
- [47] Sun X., Li Y., [Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes](#), *Chem. Eur. J.*, **9**:2229-2238 (2003).
- [48] Yuan Z.Y., Su B.L., [Titanium Oxide Nanotubes, Nanofibers and Nanowires](#), *Colloid and Surf. A*, **241**: 173-83 (2004).
- [49] Thorne A., Kruth A., Tunstall D., Irvine J.T.S., Zhou W., [Formation, Structure, and Stability of Titanate Nanotubes and Their Proton Conductivity](#), *J. Phys. Chem. B*, **109**: 5439 (2005).
- [50] Nakahira A., Kato W., Isshiki M., Nishio K., Aritani H., [Synthesis of Nanotube from a Layered  \$H\_2Ti\_4O\_9 \cdot H\_2O\$  in a Hydrothermal Treatment Using Various Titania Sources](#), *J. Mater. Sci.*, **39**: 4239-4245 (2004).
- [51] Ma R., Banda Y., Sasaki T., [Nanotubes of Lepidocrocite Titanates](#), *Chem. Phys. Lett.*, **380**:577-582 (2003).
- [52] Ma R., Fukuda K., Sasaki T., Osada M., Bando Y., [Structure Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X-Ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations](#), *J. Phys. Chem. B*, **109**: 6210-6214 (2005).
- [53] Wang Y.Q., Hu G.Q., Duan X.F., Sun H.L., Xue Q.K., [Microstructure and Formation Mechanism of Titanium Dioxide Nanotubes](#), *Chem. Phys. Lett.*, **365**: 427-431 (2002).
- [54] Tsai C.C., Teng H., [Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment](#), *Chem. Mater.*, **16**: 4352-4358 (2004).
- [55] Perry R., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, (1997).
- [56] Li W., Fu T., Xie F., Yu S., He S., [The Multi-Staged Formation Process of Titanium Oxide Nanotubes and Its Thermal Stability](#), *J. Mater. Lett.* **61**:730-735 (2007).
- [57] Safaei M., Sarraf-Mamoory R., Rashidzadeh M., [The Interactive Effect of Agitation Condition and Titania Particle Size in Hydrothermal Synthesis of Titanate Nanostructures](#), *J. of Nanoparticle Res.*, **12**: 2723-2728 (2010).
- [58] Safaei M., Sarraf-Mamoory R., Rashidzadeh M., Manteghian M., [A Plackett-Burman Design in Hydrothermal Synthesis of  \$TiO\_2\$ -Derived Nanotubes](#), *J. of Porous Mater.*, **17**:719-726 (2010).
- [59] Safaei M., Sarraf-Mamoory R., Rashidzadeh M., Manteghian, M., [Synthesis and Characterization of One Dimensional Titanate Nanostructures Via an Alkaline Hydrothermal Method of a Low Surface Area  \$TiO\_2\$ -Anatase](#), *J. of Ceram. Processing Res.*, **11**: 277-280 (2010).
- [60] Safaei M., Sarraf-Mamoory R., Rashidzadeh M., Manteghian M., [Experimental Design for Determination of Effective Parameters in Hydrothermal Synthesis of  \$TiO\_2\$ -Derived Nanotubes](#), *Physica Status Solidi (C)*, **7**: 2727-2730 (2010).

- [61] Safaei M., Sarraf-Mamoory R., Rashidzadeh M., Manteghian M., [Experimental Design for Determination of Effective Parameters in Hydrothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub>-Derived Nanotubes](#), "Trends in Nanotechnology", Barcelona, Spain (2009).
- [62] Safaei M., Sarraf-Mamoory R., Rashidzadeh M., Manteghian M., [Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>-Derived Nanotubes Via a Hydrothermal Method](#), *The 6th "International Chemical Engineering Congress & Exhibition"*, Kish Island, I.R. Iran (2009).
- [63] Safaei M., Sarraf-Mamoory R., Rashidzadeh M., [Parameters Modeling for Hydrothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub>-Derived Nanotubes Using Response Surface Methodology](#), "International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications", Ottawa, Canada.
- [64] Bockris J.O.M., "An Introduction to Electrochemical Science", London, Wykeham, (1974).
- [65] Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K., Chen Z., Hu W., Dickey E.C., [Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation](#), *J. Mater. Res.*, **16**: 3331-3334 (2001).
- [66] Xie Y., Zhou L., Huang H., [Bioelectrocatalytic Application of Titania Nanotube Array for Molecule Detection](#), *Biosensors & Bioelectronics*, **22**: 2812-2818 (2007).
- [67] Patermarakis G., Moussoutzanis K., [Mathematical Models for the Anodization Conditions and Structural Features of Porous Anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on Aluminum](#), *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 737-743 (1995).
- [68] Paulose M., Mor G.K., Varghese O.K., Shanka, K., Grimes C.A., [Visible Light Photoelectrochemical and Water-Photoelectrolysis Properties of Titania Nanotube Arrays](#), *J. of Photo Chemistry and Photobiology A*, **128**: 8-15 (2006).
- [69] Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., Shankar K., Grimes C.A., [A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications](#), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**: 2011- 2075 (2006).
- [70] Ruan C., Paulose M., Varghese O.K., Mor G.K., Grimes C.A., [Fabrication of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte](#), *J. phys. Chem. B*, **109**: 15757-15759 (2005).
- [71] Thompson G.E., Furnaceaux R.C., Wood G.C., Richardson J.A., AND Goode J.S., [Nucleation and Growth of Porous Anodic Films on Aluminium](#), *Nature*, **272**: 433-435 (1978).
- [72] Xie Y., Zhou L.M., Huang H., [Enhanced Photoelectrochemical Current Response of Titania Nanotube Array](#), *Mater. Lett.* **60**: 3558-3560 (2006).
- [73] Cheng F., Tao Z., Liang J., Chen, [Template-Directed Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries](#), *J. Chem. Mater.*, **20**: 667-681 (2008).
- [74] Sato Y., Koizumi M., Miyao T., Naito S., [The CO-H<sub>2</sub> and CO-H<sub>2</sub>O Reactions Over TiO<sub>2</sub> Nanotubes Filled with Pt Metal Nanoparticles](#), *Catal. Today*, **111**: 164-170 (2006).
- [75] Qu J., Zhang X., Wang Y., Xie C., [Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanotubes Composite Modified Pt Electrode](#), *Electrochim. Acta*, **50**: 3576-3580 (2005).

- [76] Huang C., Liu X., Kong L., Lan W., Su Q., Wang Y., [The Structural and Magnetic Properties of Co-Doped Titanate Nanotubes Synthesized under Hydrothermal Conditions](#), *Appl. Phys. A*, **87**:781-786 (2007).
- [77] Wu D., Chen Y., Liu J., Zhao X., Li A., Ming N., [Co-Doped Titanate Nanotubes](#), *Appl. Phys. Lett.*, **87**:112501- 112503 (2005).
- [78] Byrne M.T., McCarthy J.E., Bent M., Blake R., Gun'ko Y.K., Horvath E., Konya Z., Coleman J.N., [Chemical Functionalisation of Titania Nanotubes and Their Utilisation for the Fabrication of Reinforced Polystyrene Composites](#), *J. Mater. Chem.*, **17**: 2351-2358 (2007).
- [79] Song H.J., Zhang Z.Z., Men X.H., [Tribological Behavior of Polyurethane-Based Composite Coating Reinforced with TiO<sub>2</sub> Nanotubes](#), *Eur. Polym. J.*, **44**: 1012- 1022 (2008).
- [80] Moghimi S.M., Hunter A.C., Murray J.C., [Long-Circulating and Target-Specific Nanoparticles: Theory to Practice](#), *Pharmacol. Rev.*, **53**: 283-318 (2001).
- [81] Parak W.J., Gerion D., Pellegrino T., Zanchet D., Micheel C., Williams S.C., Boudreau R., Le Gros M.A., Larabell C.A., Alivisatos A.P., [Biological Applications of Colloidal Nanocrystals](#), *Nanotechnology*, **14**:R15-R27 (2003).
- [82] Niu H., Cai Y., Shi Y., Wei F., Mou S., Jiang G., [Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Titanate Nanotubes for Solid-Phase Extraction of Phthalate Esters from Natural Waters Prior to High-Performance Liquid Chromatography Analysis](#), *J. Chromatogr., A*, **1172**: 113-120 (2007).
- [83] Zhou Q., Ding Y., Xiao J., Liu G., Guo X., [Investigation of the Feasibility of TiO<sub>2</sub> Nanotubes for the Enrichment of DDT and Its Metabolites at Trace Levels in Environmental Water Samples](#), *J. Chromatogr., A*, **1147**: 10-16 (2007).