نانو تیتانیوم دی اکسید و کاربردهای آن

نگارنده

**بهمن 1400**

فهرست مطالب

[فصل 1 مقدمه 1](#_Toc153471223)

[1-1 پیشینه تحقیق و اهمیت موضوع 1](#_Toc153471224)

[فصل 2 مروری بر تحقیقات 3](#_Toc153471225)

[2-1 مقدمه 3](#_Toc153471226)

[2-1-1 یافته های نانو در صنعت 4](#_Toc153471227)

[2-1-2 کاربرد نانوذرات در تشخیص بیماری ها 5](#_Toc153471228)

[2-1-3 کاربرد نانو دارو در درمان سرطان 5](#_Toc153471229)

[2-1-4 عوارض احتمالی کاربرد نانومواد 6](#_Toc153471230)

[2-2 تیتانیوم دی اکسید 7](#_Toc153471231)

[2-3 برخی از خواص تیتانیوم دی اکسید 7](#_Toc153471232)

[2-4 روش های سنتز نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید 8](#_Toc153471233)

[2-4-1 ساختار بلوری 8](#_Toc153471234)

[2-4-2 استحاله ی فازی آناتاز به روتیل 9](#_Toc153471235)

[2-4-3 روش سل- ژل 9](#_Toc153471236)

[2-4-4 روش هیدروترمال 12](#_Toc153471237)

[2-4-5 روش مکانوشیمیایی 14](#_Toc153471238)

[2-4-6 روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی 14](#_Toc153471239)

[2-4-7 روش چگالش از بخار شیمیایی (CVC) 15](#_Toc153471240)

فهرست جداول

[جدول ‏2\_1 فراورده های دارویی لیپوزومال مورد تایید سازمان غذا و داروی امریکا **(FDA)** و کاربرد درمانی آنها [6] 7](#_Toc95730113)

[جدول ‏2\_2 دسته بندی انواع پوشش های مرسوم و نانو پوشش های سخت و مقاوم 35](#_Toc95730114)

فهرست اشکال

[شکل ‏2\_1 نحوه ی آرایش هشت وجهی های TiO2 در سه فاز روتیل،آناتاز و بروکیت [7] 10](#_Toc95730123)

[شکل ‏2\_2 تصویر TEM نانو ذرات TiO2 آناتاز تکلیس شده در دمای C° 200 [7]. 11](#_Toc95730124)

[شکل ‏2\_3 الگوی XRD نانو ذرات TiO2 الف) آناتاز و ب) روتیل [7]. 11](#_Toc95730125)

[شکل ‏2\_4 الگوی XRD نمونه ی TiO2 که به مدت 4 ساعت در دمای C° 400 تکلیس شده است [7]. 12](#_Toc95730126)

[شکل ‏2\_5 تصویر TEM نمونه ی TiO2 که بمدت 4 ساعت در دمای C° 400 تکلیس شده است [7]. 12](#_Toc95730127)

[شکل ‏2\_6 تصویر HR-TEM نانو پودر TiO2 که بمدت 12 ساعت در دمای C° 100 پیر شده است [7]. 13](#_Toc95730128)

[شکل ‏2\_7 تصاویر TEM پودرهای TiO2  تهیه شده به روش هیدروترمال الف) به کمک امواچ فراصوت و ب) معمولی [10]. 15](#_Toc95730129)

[شکل ‏2\_8 شماتیکی از محل های جمع آوری ذرات داخل راکتور CVC [13]. 17](#_Toc95730130)

[شکل ‏2\_9 میکروگراف TEM نانو پودر TiO2 سنتز شده به روش CF\_CVC [13]. 17](#_Toc95730131)

[شکل ‏2\_10 الگوی XRD نانو ذرات TiO2 در غلظت های مختلف مواد واکنش دهنده [13]. 17](#_Toc95730132)

[شکل ‏2\_11 عملکرد فوتوشیمیایی ذرات برانگیخته [14]. 19](#_Toc95730133)

[شکل ‏2\_12 منحنی FTIR نمونه های Fe3O4- TiO2 و نانوکامپوزیت T88F6G6 [19]. 24](#_Toc95730134)

[شکل ‏2\_13 تصویر شماتیک از فرایند تخریب دیواره سلولی باکتری E. Col توسط مس موجود بر روی فیلم نازک Cu/ TiO2 تحت تابش نور ضعیف[UV4]. 28](#_Toc95730135)

[شکل ‏2\_14 زاویه تماس و میزان آبدوستی [22]. 32](#_Toc95730136)

[شکل ‏2\_15 الف) اثر لوتوس ب) عکس گرافیکی از سطح برگ نیلوفر آبی [22]. 33](#_Toc95730137)

[شکل ‏2\_16 سیستم تصفیه خاک آلوده با استفاده از انرژی خورشیدی و فوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید [22]. 37](#_Toc95730138)

چکیده

امروزه نانوذرات به دلیل خواص ویژه و کاربردهای تکنولوژیکی فراوان، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. تیتانیوم دی اکسید از اکسیدهای فلزی نیمه هادی و پرکاربرد است. این ماده، پودر سفید رنگی است که دارای سه فاز کریستالی آناتاز، روتیل و بروکیت است. پودر این ماده به عنوان رنگدانه سفید در صنعت استفاده می شود. شکاف انرژی (Band Gap) این ماده حدود ۳/۲ الكترون ولت است. نوع آناتاز می تواند تابش فرابنفش را جذب کند. از این خاصیت می توان به عنوان جاذب تابش فرابنفش در کرم های ضد آفتاب استفاده کرد. در مجموع، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید به دلیل خواص نوری، الکتریکی، کاتالیستی و فتوکاتالیستی بسیار عالی، دارای کاربردهای بسیاری مهمی در صنایع مختلف می باشند. از جمله ی این کاربردها می توان به استفاده در رنگدانه های صنعتی، به عنوان فتوکاتالیست در تخریب فاضلاب های آلی و پاکسازی محیط زیست، در کرمهای ضد آفتاب برای محافظت از پوست، در کاربردهای فتوولتاییک برای سلولهای خورشیدی، پیل های سوختی، سنسورها، کشاورزی، پزشکی، تصفیه آب و ... اشاره نمود. دو خاصیت مهم این ماده عبارتند از: خواص فتوکاتالیستی و فوق آب دوستی. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان ها، تسریع واکنشهای فتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن، ساخت سطوح و لایه های ضدمه و شیشه های خود تمیزشونده استفاده می شود. خواص نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، وابستگی شدیدی به اندازه ی ذرات، عناصر یا ترکیبات دوپ شده و اصلاحات سطحی انجام شده بر روی آنها دارد که به نوبه ی خود تحت تاثیر روش سنتز نانوذرات می باشد. به همین دلیل، امروزه روشهای سنتز نانوذرات تیتانیوم دی اکسید بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. از جمله روش های سنتز این نانوذرات می توان به روش های سل-ژل، هیدروترمال، مکانوشیمیایی، پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی، و چگالش از بخار شیمیایی اشاره کرد.

در این پژوهش، بر اساس مطالعه ی منابع و مقالات، اطلاعاتی در زمینه نانو مواد، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، خواص، برخی روش های سنتز و کاربردهای آن ارائه شده است.

**واژگان کلیدی فارسی**: نانو ذرات، تیتانیوم دی اکسید، روش های سنتز، کاربردها

# مقدمه

## پیشینه تحقیق و اهمیت موضوع

علم ﺷﯿﻤﯽ ﻧﻘﺶ ﺑﻨﯿﺎدي در ﭘﯿﺸﺮﻓﺖ ﺗﻤﺪن آدﻣـﯽ داﺷـﺘﻪ و ﺟﺎﯾﮕﺎه آن در اﻗﺘﺼﺎد، ﺳﯿﺎﺳﺖ و زﻧﺪﮔﯽ روز ﺑﻪ روز ﭘﺮرﻧﮓ ﺗﺮ ﺷﺪه اﺳﺖ. ﺑﺎ اﯾﻦ ﻫﻤﻪ، ﺷﯿﻤﯽ ﻃﯽ روﻧﺪ ﭘﯿﺸﺮﻓﺖ ﺧﻮد،ﮐﻪ ﻫﻤﻮاره ﺑﺎ ﺳﻮد رﺳﺎﻧﺪن ﻫﻤﺮاه ﺑﻮده، آﺳﯿﺐ ﻫﺎي ﭼﺸﻢ ﮔﯿـﺮي ﻧﯿــﺰ ﺑــﻪ ﺳــﻼﻣﺖ آدﻣــﯽ و ﻣﺤــﯿﻂ زﯾﺴــﺖ وارد ﮐــﺮده اﺳــﺖ. ﺷﯿﻤﯿﺪانﻫﺎ در ﻃﯽ ﺳﺎلﻫﺎ ﮐﻮﺷﺶ و ﭘﮋوﻫﺶ، ﻣﻮاد ﺧﺎﺻﯽ از ﻃﺒﯿﻌﺖﺑﺮداﺷﺖ ﮐﺮده اﻧﺪ و آنﻫﺎ را ﺑﻪ ﻣﻮادي ﺗﺒﺪﯾﻞ ﮐﺮده اﻧﺪ ﮐﻪ ﺳﻼﻣﺖ آدﻣﯽ و ﻣﺤﯿﻂ زﯾﺴﺖ را ﺑـﻪ ﭼـﺎﻟﺶ ﮐﺸـﯿﺪه اﻧـﺪ. اﯾﻦ ﻣﻮاد ﺑﻪ ﺳﺎدﮔﯽ ﺑﻪ ﭼﺮﺧﻪي ﻃﺒﯿﻌﯽ ﻣﻮاد ﺑﺎز ﻧﻤﯽﮔﺮدﻧـﺪ و ﺳﺎلﻫﺎي زﯾﺎدي ﺑﻪ ﺻﻮرت زﺑﺎﻟﻪﻫﺎي آﺳﯿﺐرﺳﺎن و ﻫﻤﯿﺸﮕﯽ در ﻃﺒﯿﻌﺖ ﻣﯽﻣﺎﻧﻨﺪ. در ﻋﻠﻢ ﺷﯿﻤﯽ اﻧﻘﻼﺑﯽ ﺳﺒﺰ در ﺣﺎلﺷﮑﻞ ﮔﯿﺮي اﺳﺖ ﮐﻪ ﻧﻪ ﺗﻨﻬﺎ ﭘﺎﯾﺪاري ﻣﺤـﯿﻂ و ﺳـﻮد ﺑﺨﺸـﯽ را ﺑـﻪ ارﻣﻐﺎن ﻣﯽآورد ﺑﻠﮑﻪ از ﺧﻄﺮات ﻓﺎﺟﻌﻪﻫـﺎي ﺻـﻨﻌﺘﯽ ﻧﯿـﺰ ﻣـﯽﮐﺎﻫﺪ. ﺷﯿﻤﯽ ﺳﺒﺰ ﻋﺒـﺎرت اﺳـﺖ از ﺳـﺎﺧﺖ ﺗﻮﻟﯿـﺪ ﻣﺤﺼـﻮﻻت ﺟﺪﯾﺪ ﺑﺎ اﺳﺘﻔﺎده از روشﻫﺎي ﺟﺪﯾﺪي ﮐﻪ ﺑﺎ اﻫﺪاف ﺳﻪ ﮔﺎﻧـﻪ و ﺟﺎﻣﻌﻪ ﭘﺎﯾـﺪار-اﻗﺘﺼﺎد ﭘﺎﯾﺪار- ﻣﺤﯿﻂ ﯾﻌﻨﯽ زﯾﺴﺖ ﭘﺎﯾﺪار ﻣﺘﻨﺎﺳﺐ ﺑﺎﺷﺪ [1].

ﻧﺎﻧﻮﺗﮑﻨﻮﻟﻮژي ﺑﻪ ﺳﺎﺧﺘﻦ ﻣﻮاد در ﺳﻄﺢ اﺗﻤﯽ، ﺑﺮاي ﺑﺪﺳﺖ آوردن ﺧﺼﻮﺻﯿﺎت ﻣﻨﺤﺼﺮﺑﻪ ﻓﺮد آنﻫﺎ ﻣﯽ ﭘﺮدازد ﮐﻪ اﯾﻦ ﺧﺼﻮﺻﯿﺎت ﻣﯽﺗﻮاﻧﻨﺪ ﺑﺮاي ﮐﺎرﺑﺮدﻫﺎي ﻣﻄﻠﻮب،ﻣﻨﺎﺳﺐ ﺑﺎﺷﺪ. ﻧﺎﻧﻮﺗﮑﻨﻮﻟﻮژي ﻣﯽ ﺗﻮاﻧﺪ ﺑﺴﯿﺎري از ﻣﺸﮑﻼت زﯾﺴﺖ ﭘﺰﺷﮑﯽ را ﺣﻞ ﮐﺮده و ﺳﺒﺐ ﺗﺤﻮل در زﻣﯿﻨﻪ ﺳﻼﻣﺖ و داروﺳﺎزي ﺷﻮد. اﻓﺰاﯾﺶ ﺑﯿﻤﺎري ﻫﺎي ﻏﺬاﯾﯽ، ﻫﻤﺮاه ﺑﺎ ﻣﺸﮑﻼت اﺟﺘﻤﺎﻋﯽ و اﻗﺘﺼﺎدي ﺣﺎﺻﻞ و ﭘﯿﺸﺮﻓﺖ ﻣﻘﺎوﻣﺖ آنﻫﺎ ﺑﻪ آﻧﺘﯽﺑﯿﻮﺗﯿﮏﻫﺎي ﻣﺨﺘﻠﻒ، ﻣﺤﻘﻘﺎن و داروﺳﺎزان را ﺑﻪ ﺳﻤﺖ اﺳﺘﻔﺎده از ﻧﺎﻧﻮﺗﮑﻨﻮﻟﻮژي ﺳﻮق داده اﺳﺖ. ﻧﺎﻧﻮذرات ﺧﻮاص ﺿﺪﻣﯿﮑﺮوﺑﯽ ﺧﻮﺑﯽ از ﺧﻮد ﻧﺸﺎن ﻣﯿ ﺪﻫﻨﺪ ﮐﻪ ﺑﻪ دﻟﯿﻞ دارا ﺑﻮدن ﻧﺴﺒﺖ ﺳﻄﺢ ﺑﻪ ﺣﺠﻢ ﺑﺎﻻي آنﻫﺎﺳﺖ [1].

از ﻣﻮادي ﮐﻪ در ﭘﺎك ﺳﺎزي ﻣﺤﯿﻂ زﯾﺴـﺖ ﮐـﺎر ﺑـﺮد دارﻧـﺪ ﻣﯽﺗﻮان تیتانیوم دی اکسید ﯾﺎ ﺗﯿﺘﺎﻧﯿﺎ (TiO2) را ﻧـﺎم ﺑـﺮد ﮐـﻪ ﯾﮏ ﻣـﺎده ﻣﻌـﺪﻧﯽ ارزان ﻗﯿﻤـﺖ و ﺑـﯽ ﺿـﺮرﺑﻮده و ﻣﺼـﺎرف ﺗﺠﺎري و ﺻﻨﻌﺘﯽ ﮔﺴﺘﺮده اي از ﺟﻤﻠـﻪ مواد رﻧﮕـﯽ، ﻣـﺎده ﺿﺪ آﻓﺘﺎب در ﻣـﻮاد آراﯾﺸـﯽ و ﻏﯿـﺮه دارد [1].

تیتانیوم دی اکسید از اﮐﺴﯿﺪﻫﺎي ﻓﻠﺰي اﺳﺖ ﮐﻪ ﺑﺎ دارا ﺑﻮدن ﻗﺎﺑﻠﯿﺖ ﻫﺎي ﻣﺨﺘﻠﻔﯽ ﻣﺎﻧﻨﺪ اﮐﺴﯿﺪاﺳﯿﻮن ﻗﻮي، زﯾﺴﺖ ﺳﺎزﮔﺎري و وﯾﮋﮔﯽ ﻫﺎي ﻣﻮرد ﻗﺒﻮل ﻣﮑﺎﻧﯿﮑﯽ و ﺧﻮاص ﺿﺪﻣﯿﮑﺮوﺑﯽ ﯾﮑﯽ از ﻧﺎﻧﻮذراﺗﯽ اﺳﺖ ﮐﻪ در ﮔﺴﺘﺮه وﺳﯿﻌﯽ از ﻋﻠﻮم ﮐﺎرﺑﺮد ﻓﺮاوان ﯾﺎﻓﺘﻪ اﺳﺖ. TiO2 را به ﺻﻮرت اﻓﺰودﻧﯽ در ﺑﺴﺘﻪ ﺑﻨﺪيﻫﺎي ﻣﻮاد ﻏﺬاﯾﯽ اﺳﺘﻔﺎده ﻣﯽﮐﻨﻨد. ﺑﯿﺸﺘﺮﯾﻦ داﻣﻨﻪ ﻣﺠﺎز آن از ﻃﺮف ﺳﺎزﻣﺎن FDA1% ﻣﯽﺑﺎﺷﺪ [1].

# مروری بر تحقیقات

## مقدمه

فناوری نانو به مجموعه ای بیش از یک فناوری اطلاق می شود که از طریق آن می توان ماده و خصوصیات آن را در سطوح مولکولی و اتمی تغییر داد. با کمک این فناوری، خصوصیات کمی و کیفی ماده در مقیاس یک نانومتر آرایش می یابد. نانواتم ها ساختارهای مولکولی با ابعاد ببین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر را در برمی گیرند . نانومواداز خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه ای برخوردارند و به دلیل اثرات سطحی و اثرات مکانیک کوانتوم به طور متفاوتی از سایر مواد عمل می کنند. این فناوری در دامنه وسیعی از جنبه های زندگی بشر از قبیل: پزشکی، محیط زیست، فناوری ارتباطات کشاورزی، صنایع غذایی، صنایع رنگ و دارو، تصفیه آب و ... تأثیرگذار است. بشر پیوسته در معرض نانوذراتی ناشی از فرایندهای طبیعی یا فعالیت های انسانی قرار دارد. با هر تنفس آنها استنشاق می شوند یا با نوشیدن مایعات وارد بدن می شوند. این ذرات شامل ویروس ها، نانوذرات تولید شده از طریق فرایندهای طبیعی یا فعالیت های انسانی هستند. در حقیقت، فناوری نانو با بدن انسان ناسازگاری ندارد زیرا سازوکارهای بدن انسان و فرایندهای سلولی در سطح و مقیاس نانو عمل می کنند. کاربرد این فناوری در تحقیقات پزشکی، انتقال داروها به سلول های هدف در زمان های معین، تشخیص و درمان بیماری ها، ترمیم بافت ها و ساخت ابزارها رو به گسترش است. این مواد به طور معمول در هنگام ورود به خون با پروتئین های خون ترکیب شده و پاسخ دستگاه ایمنی را بر می انگیزند و اپسونیزه می شوند [2].

در حال حاضر بیش از ۸۰۰ محصول مورد استفاده در زندگی روزمره انسان ها از قبیل راکت تنیس، چمدان، تایر، عینک، شامپو، کرم و لوازم آرایشی از مواد تاتو ساخته شده اند و هنوز آثار سوء تماس با آنها به طور دقیق روشن نیست. این ابهامات چالش هایی در خصوص فناوری نانو مطرح می سازد، میزان سازش پذیری زیستی، نحوه توزیع زیست محیطی و معیارهای تولید نانوذرات برای حفاظت از محیط بزرگترین نگرانی را در وضع معیار و آیین نامه های تولید ذرات تاتو ایجاد کرده است. طیف وسیعی از نانومواد بر پایه ترکیبات آلی، غیرآلی، لیپیدی گلیکان و پلیمرهای مصنوعی برای ساخت و توسعه درمان های جدید ضد سرطان به کار گرفته شده اند و حوزه جدیدی برای ساخت نانو داروها، گسترش درمان و تشخیص برخی از بیماری ها پدید آورده است. هرچند فناوری نانو فرصتی را برای پیشرفت های پزشکی فراهم کرده است اما مشابه هر ذره طبیعی یا ساختگی دیگر، مواد تاتو هم ممکن است قابلیت آلوده سازی هوا، آب و خاک را داشته باشند و برای اکوسیستم های زنده ایجاد سمیت نمایند [2].

خواص جدید موادی که در مقیاس نانو تهیه می شوند باید از نظرسمیت، قابلیت آسیب زایی و ایجاد خطر مورد توجه قرار گیرند زیرا غربال گری های ایمنی مشخصی در این زمینه وجود ندارد. هر چند گزارش تأیید شده ای درباره مرگ یا آسیب های بزرگ همراه با استفاده از فناوری نانونیز وجود ندارد. با توجه به تأثیرگذاری این فناوری بسیار نوپا و بالقوه خطرناک در زندگی فردی و اجتماعی و نگرانی های عمده پدید آمده در خصوص محصولات مشتق از فناوری نانو و خطرات ناشی از آنها، بویژه اثرات سوء احتمالی بر انسان، حیوان یا محيط، ضرورت دارد جنبه های اخلاقی کاربرد این علم مورد مطالعه عمیق و دقیق قرار گیرد [3].

### یافته های نانو در صنعت

عمده پژوهش های انجام شده در زمینه علم نانو بیانگر این است که فناوری نانو نقش حیاتی در زمینه علوم و صنایع غذایی از قبيل: تهیه، بسته بندی و نگهداری مواد غذایی ایفامی کند و تولید غذاهای سالم که یکی از نگرانی های جامعه امروزی است با استفاده از فناوری نانو در صنعت غذایی رونق گرفته است مثلاً در فرایندی جهت قرار دادن نانومواد در پوشش های کپسولی از نانو کپسول هایی استفاده شد که می توانند تأمين کننده ثبات، محافظت در برابر اکسیداسیون، مزه سازی، آزاد سازی کنترل شده مواد مغذی از طریق رطوبت و یا pH مواد غذایی باشند. نانومواد به عنوان حسگر در بررسی سمیت آب آشامیدنی، آلودگی های شیمیایی، زیست شناختی یا عوامل باکتریایی موجود در آن و نیز احیای خاک و بهبود محصولات کشاورزی در مراحل تولید وهمچنین به عنوان رادیکال های آزاد در پاکسازی محیط زیست مورد استفاده قرار گرفته اند. در صنعت دارویی نانو ليبوزوم ها با داشتن اجزایی مانند مواد مغذی، آنزیم ها، ویتامین ها، مواد ضدمیکروبی و مواد افزودنی به عنوان یکی از حمل کننده های نانوکپسولی در کنترل و تحویل مقدار مشخصی از مواد دارویی به داخل بافت ها نقش دارند [4].

### کاربرد نانوذرات در تشخیص بیماری ها

به منظور تشخیص دقیق و زودرس بیماری ها، نانوذرات مد نظر قرار گرفته اند. سازوکار روش های تشخیصی نانو بر این اصل استوار است که نانوذرات نشان دار شده یا پروب ها به مولکول های زیستی هدف از قبیل: دی.ان.آ (DNA) و آر.ان.آ (RNA)، پروتئین ها و آنتی ژن ها به صورت انتخابی اتصال می یابند و متعاقب اتصال به مولکول هدف، مشخصه مولکول زیستی هدف سنجيده می شود. همچنین نانو چیپس ها برای تشخیص اولیه اختلالات و هشدار به بیماران در هنگام احتمال وقوع یک وضعیت تهدید کننده به کار گرفته شده اند. انتظار می رود روش های تشخیصی با پایه نانو بر میزان حساسیت تشخیصی، اعتبار، اعتماد و ارزانی آنها بیفزاید. این روش ها می توانند دی.ان.ا و پروتئین های سطحی سلول های سرطانی را در مقادیر بسیار اندک و حتی در حد یک سلول در خون شناسایی کنند [5].

### کاربرد نانو دارو در درمان سرطان

در حال حاضر تاتو داروهای لیبوزومی (جدول 2-1) جهت درمان انواع سرطان ها، مجوز ایمنی و بی خطری دریافت کرده اند و به صورت گسترده ای در درمان سرطان های پستان، تخمدان دستگاه عصبی مرکزی و سرطان های کودکان و بسیاری از موارد دیگر به کار می روند. نخستین مرحله از کاربرد بالینی نانودارو در میدگاس با مجوز رسمی کاربرد دو داروی کپسول شده لیپوزومی در اروپا و آمریکا اتفاق افتاد. این داروها شامل: داروی ضد سرطانی دکسوروبیسین و داروی ضد قارچی آمفوتریسین بی است که به طور گسترده در بخش های سرطان شناسی کاربرد دارند. با تزریق این داروها به داخل جریان خون، آنها در توده های سرطانی خاصی تجمع یافته و با افزایش اثر موضعی بر روی بافت سرطانی عمل می کنند و باعث کاهش عوارض جانبی ناخواسته ناشی از تأثیر و تجمع دارو در بافت های سالم می شوند. در حال حاضر نانو ترکیبات اکسید آهن مگنتیک با گواهی تأیید در سال ۲۰۱۰ از کشور آلمان و بعضی از کشورهای اروپایی، در درمان سرطان مغزی کننده ای به نام گلیوبلاستومای چند شکلی به کار می روند [5].

جدول ‏2\_1 فراورده های دارویی لیپوزومال مورد تایید سازمان غذا و داروی امریکا **(FDA)** و کاربرد درمانی آنها [6]



### عوارض احتمالی کاربرد نانومواد

در تحقیقی کاربرد نانومواد با اندازه های مختلف بر روی رت بررسی شد. یک گروه از رت ها به مدت ۹۰ روز در معرض استنشاق نانوذرات کبالت ۶۰ (C60) با اندازه ۵۰ نانومتر با غلظت های 0.5 و ۲ میلی گرم بر مترمکعب و گروه دیگر طی همین مدت در معرض استنشاق ذرات C60 با اندازه یک میکرومتر (ذرات میکرو) با غلظت ۲ و ۱۵ و ۳۰ میلی گرم بر متر مکعب قرار گرفتند. سپس بافت های ریوی و سایر قسمت های بدن آنها بررسی شدند. در مجموع، تراكم ریوی نانوذرات کبالت ۶۰ نسبت به ذرات میکرو در غلظت متداول ۲ میلی گرم بر متر مکعب در هر دو گونه بیشتر بود [2].

## تیتانیوم دی اکسید

تیتانیوم دی اکسید از اکسیدهای فلزی است که در زندگی روزمره کاربرد فراوانی دارد. این ماده پودر سفید رنگی است که دارای سه فاز کریستالی آناتاز، روتیل و بروکیت است. پودر این ماده به عنوان رنگدانه سفید در صنعت استفاده می شود. شکاف انرژی (Band Gap) این ماده حدود۳/۲ الكترون ولت است. نوع آناتاز می تواند تابش فرابنفش را جذب کند. از این خاصیت می توان به عنوان جاذب تابش فرابنفش در کرم های ضد آفتاب استفاده کرد. دو خاصیت مهم این ماده که آن را در زندگی بسیار کارا و مفید می سازد، خواص فوتوکاتالیستی و فوق آب دوستی آن است. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان ها، تسريع واکنش های فتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن، ساخت سطوح و لایه های ضد مه و شیشه های خود تمیزشونده استفاد می شود [6].........................................................................................................................................................

## برخی از خواص تیتانیوم دی اکسید

1. خاصیت فوتوکاتالیستی

در این حالت، ماده در برخورد با مولکول های آلوده کننده آب، هوا و خاک که عموماً مولکول های آلی کربنی هستند، آنها را تجزیه کرده و به مواد غیرآلی،CO2  و آب و آنیون های معدنی بی ضرر تبدیل می کند [6].

1. خاصیت فوق آب دوستی

خاصیت دیگری که این ماده از خود نشان می دهد خاصیت فوق آب دوستی آن است. این خاصیت که با خاصیت فوتوکاتالیستی رابطه تنگاتنگی دارد باعث پدیده خودتمیزشوندگی می شود. به همین دلیل لایه ای نازک از این ماده را روی سطح شیشه، کاشی و بعضی ظروف می نشانند تا مانع از کثیف شدن آنها شوند [6].

## روش های سنتز نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید

در سالهای اخیر، سنتز نانوذرات سرامیکی به علت خواص نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش بهتر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این میان نانوذرات تیتانیوم دی اکسید خواص الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیستی خوبی از خود نشان داده اند. کاربرد و کارآیی TiO2 به شدت تحت تاثیر ساختار بلوری، شکل و اندازه ی ذرات آن است. بنابراین تلاش های بسیار زیادی برای تولید نانوذرات TiO2 با اندازه، شکل و تخلخل کنترل شده جهت استفاده در لایه های نازک، سرامیک های کامپوزیتی و کاتالیست ها صورت گرفته است. TiO2 ماده ای است که در زمینه های گوناگونی چون رنگ ها، پلاستیک ها، مواد آرایشی، جوهرها، کاغذها و سنسورها کاربرد دارد. افزایش کاربرد نانوذرات TiO2 در زمینه های کاتالیستی، فوتوکاتالیستی و سنسورها، نیاز به استفاده از تجهیزات دقیق برای سنتز آنها را تشدید نموده است. در بسیاری موارد، TiO2 با استفاده از فرآیند سولفاتی و یا کلریدی تولید می شود، ولی ذرات تولید شده نسبتا درشت بوده (در محدوده ی میکرونی) و از درجه خلوص پایینی برخوردار هستند.

با افزایش نیاز به استفاده از نانوذرات TiO2، تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است. البته گران بودن نانو ذرات TiO2 که ناشی از فرآیندهای پیچیده ی سنتز آنها است، تا حدی کاربرد این مواد را محدود کرده است. برای رفع این مشکل، باید فرآیندهای ساده ای توسعه یابد که با افزایش بازدهی تولید، قیمت نانوذرات را کاهش دهند. تاکنون، روش های متعددی برای سنتز نانوذرات TiO2 مورد استفاده قرار گرفته است که در ادامه به برخی از آنها اشاره شده است [7].

### ساختار بلوری

تیتانیوم دی اکسید (TiO2) دارای سه شکل بلوری شامل آناتاز، روتیل و بروکیت می باشد. به لحاظ ترمودینامیکی، روتیل پایدارترین فاز TiO2 در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر فازهای نیمه پایدار این سیستم به شمار می روند. واحدهای پایداری بلوری در هر سه فاز، هشت وجهی های TiO2 می باشند. تفاوت این سه فاز در نحوه ی آرایش این هشت وجهی ها است (شکل 2-1). این ساختارها مربوط به TiO2 توده ای می باشد. به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانوذرات TiO2، ممکن است نحوه ی آرایش سطح، کاملا با توده تفاوت داشته باشد [8] .

### استحاله ی فازی آناتاز به روتیل

معمولاً در دماهای پایین، TiO2 به شکل فاز آناتاز متبلور می شود. با بالا رفتن دما، فاز نیمه پایدار آناتاز در یک استحاله به فاز پایدار روتیل تغییر حالت می دهد. برای TiO2 توده ای، این استحاله معمولا در دمای بالاتر از C° 800 رخ می دهد. وقتی اندازه ی ذرات تا محدوده ی نانومتری کاهش می یابد، دمای شروع استحاله نسبت به حالت توده ای کاهش و محدوده ی دمایی انجام استحاله گسترش می یابد [7].



شکل ‏2\_1 نحوه ی آرایش هشت وجهی های TiO2 در سه فاز روتیل،آناتاز و بروکیت [7]

### روش سل- ژل

سل-ژل که شامل واکنش های هیدرولیز و تراکم پیش ماده های آلکوکسیدی است، روشی مطمئن برای سنتز اکسیدهای فلزی بسیار ریز می باشد. محققان مختلف روش سل- ژل را به صورت های مختلفی مورد استفاده قرار داده اند. Li و همکارانش، تتراn-بوتیل تیتانات را به آب دیونیزه افزوده و با افزودن اسید هیدروکلریک یا آمونیاک، ژلی تهیه کردند که پس از خشک کردن، آسیاب کردن و تکلیس در دماهای مختلف، نانوپودر TiO2 حاصل شد. مشاهده شد که استحاله ی آناتاز به روتیل، در دمای C ° ۶۰۰ شروع و در دمای حدود C ° ۸۰۰ کامل شده و با افزایش دمای تکلیس از C° ۳۵۰ بهC ° 600 ، اندازه ذرات از nm ۶ به nm ۳۶ افزایش یافته است. Zhang و همکارانش از روش میکروامولوسیون سل-ژل استفاده نمودند. آنها با هیدرولیز تترا ایزوپروپتیتانیوم دی اکسید در میکروامولوسیون حاوی 80 Span-Tween ، نانوذرات TiO2 را سنتز و سپس آن ها را در دماهای مختلف تكليس نمودند. با توجه به تصویر TEM (شکل 2-2)، مشاهده شد که ذرات به شکل کروی بوده و دارای توزیع اندازه ی نسبتاً مناسبی هستند. همچنین پیک های XRD (شكل 3) نشان دادند که استحاله ی فازی آناتاز به روتیل در دمای C° ۲۰۰ شروع و در دمای C° ۳۵۰ تکمیل می شود. اندازه ی متوسط ذرات در دمای بالای C° ۳۰۰ کمتر از nm ۳۰ محاسبه شده است [9].



شکل ‏2\_2 تصویر TEM نانو ذرات TiO2 آناتاز تکلیس شده در دمای C° 200 [7].



شکل ‏2\_3 الگوی XRD نانو ذرات TiO2 الف) آناتاز و ب) روتیل [7].

در برخی موارد از یک فعال کننده ی سطحی در فرآیند سل- ژل استفاده می شود. Pavasupree و همکارانش [7] با افزودن هیدروکلریدلاوریل آمین (LAHC) به عنوان ماده ی فعال کننده ی سطحی به محلول پیش ماده و هم زدن و خشک کردن محلول، نانوذرات نیمه متخلخل TiO2 را سنتز نمودند. پودرهای حاصله به مدت ۳ ساعت در دمای C° ۴۰۰ تکلیس شدند، پیک های XRD (شکل 2\_4)، صرفا حضور فاز آناتاز را نشان دادند. اندازه ی ذرات با توجه به تصویر TEM (شكل 2-5) در محدوده یnm ۷-۱۵ به دست آمده است. Colon و همکارانش [۸] در روشی مشابه، با افزودن کربن فعال شده به محلول، سطح ویژه ذرات را ازm2/g ۱۳به m2/g ۱۱۰ افزایش دادند. نتایج XRD فقط حضور فاز آناتاز را در پودرها نشان دادند [7].



شکل ‏2\_4 الگوی XRD نمونه ی TiO2 که به مدت 4 ساعت در دمای C° 400 تکلیس شده است [7].



شکل ‏2\_5 تصویر TEM نمونه ی TiO2 که بمدت 4 ساعت در دمای C° 400 تکلیس شده است [7].

از آن جایی که تولید ترکیبات کاتالیستی، الکترودها و دیگر تجهیزات از جنس TiO2، بر روی بسترهای پلیمری و برخی فلزات خاص، در دماهای بالا امکان پذیر نمی باشد، سنتز نانوذرات TiO2 در دماهای پایین از اهمیت ویژه ای برخوردار است. Li و همکارانش [7] پس از تهیه ی ژل خشک، آن را به مدت ۱۲ ساعت در C ° ۱۰۰ در محیط هوا پیر کردند. مشاهده شد که نه تنها پیرسازی به حذف ترکیبات آلی کمک می کند، بلکه باعث نفوذ اتمی و تبلور آناتاز می شود. تصویر HR-TEM (شکل 2-6) تهیه شده از پودرهای پیر شده، نشان داد که اندازه ی ذرات در محدوده ی nm ۶-۱۰ می باشد. مشاهده شد که پودرهای پیر شده کاملاً به صورت فاز آناتاز بوده و با افزایش دمای تکلیس تا C° 500 ، استحاله ی آناتاز به روتیل شروع می شود.



شکل ‏2\_6 تصویر HR-TEM نانو پودر TiO2 که بمدت 12 ساعت در دمای C° 100 پیر شده است [7].

### روش هیدروترمال

روش هیدروترمال فقط برای سنتز پودرهای اکسیدی ساده و مخلوط با مورفولوژی کنترل شده، در دمای نسبتاً پایین ( C° 1000-350) به کار می رود. عموماً در فرآیندهای هیدروترمال، پس از تهیه ی سل از یک محلول، با حرارت دادن آن در اتوکلاو، نانوذرات اکسیدی سنتز می شوند. با توجه به این که پارامترهای زیادی مانند دما، فشار، غلظت واکنش دهنده و pH محلول در فرآیند هیدروترمال مؤثر می باشند، و همچنین این فرآیند شامل یک مرحله حرارت دهی است، از این رو پژوهشگران از مدل های ترکیبی مختلفی از این پارامترها، در روش های مختلف هیدروترمال برای سنتز نانوذرات TiO2 استفاده کرده اند. Yang و همکارانش، حین مرحله ی حرارت دهی، از اعمال فشار استفاده کرده و دمای کاری را کاهش دادند. در این روش رسوبات TiO2 با افزودن محلول M 0.5 ایزوپروپانول بوتوکسید تیتانیوم به صورت قطره قطره به داخل آب دیونیزه (150=[ H2O]/[Ti]) تهیه شد. رسوبات سفید رنگ با آب دیونیزه و با کمک نیروی گریز از مرکز شسته شده و پس از خنثی سازی توسط HNO3 به مدت 1 ساعت در دمای C° ۷۰ خشک شدند. مشاهده گردید که بسته به مقادیر مختلف ماده ی خنثی کننده، نانوذرات تهیه شده دارای اشکال مختلف و اندازه ی متوسط بین nm۱۵-۵۰بوده و کاملاً به صورت فاز آناتاز یا روتیل می باشند. Murugan و همکارانش [۹] از روش مایکروویو هیدروترمال، برای سنتز نانوذرات TiO2 استفاده کردند. در این روش TiCl4 توسط آب یخ مقطر رقیق گردید تا محلول TiCl2 0.2 M) ) تشکیل شود. در محلول به دست آمده، مقدار مشخصی اوره (نسبت Ti به اوره ۱:۵ می باشد) حل شده و مخلوط حاصله درون ظروف شفاف قرار گرفتند تا امکان تابش مایکروویو فراهم گردد. بعد از تابش مایکروویو، محصول جامد فیلتر شده و دو مرتبه با آب مقطر شسته شد. سپس پودر بلوری رسوب داده شده، فیلتر شده و در خشک کن خشک گردید. سرعت تولید بسیار زیاد و حرارت دهی بسیار سریع تا دمای عملیات، از مزایای این روش می باشند. الگوهای XRD نشان دادند که بیشتر نانوذرات تولید شده به این روش از نوع فاز آناتاز هستند. همچنین مقدار اندازه ی متوسط ذرات با توجه به نتایج XRD و تصاویر TEM، به ترتیب برابر nm 2۰ و nm 10 محاسبه شد. Aymonier و همکارانش از فرآیند هیدروترمال با امواج فراصوت برای سنتز نانوذرات TiO2 استفاده نمودند. ژل های آمورف TiO2.nH2O، با مخلوط کردن محلول هاTiCl4 در اسید هیدروکلریک غلیظ (نسبت مولی1:2) با محلول آبکی آمونیاک (M ۵)، تحت هم زدن پیوسته تهیه گردید. رسوبات به دست آمده با استفاده از قیفی مجهز به صافی، از مایع جدا شده و کاملا با آب مقطر شستشو داده شدند. امواج فراصوت در محلول های هیدروترمال، منجر به افزایش قابل ملاحظه سرعت تجزیه ی مواد آلى زاید گردید. در این روش نانو ذرات کلوخه شده در اثر امواج صوتی می شکنند. بر طبق تصاویر TEM (شکل 2-7)، هر دو پودر به دست آمده به روش هیدروترمال معمولی و روش هیدروترمال با امواج فراصوت، دارای اندازه ی متوسط بینnm ۲۵-۳۰ و تقریبا بی شکل هستند. امواج فراصوت صوتی سبب افزایش شدید سرعت تبلور شده و به این ترتیب منجر به کاهش دما و زمان سنتز گردیده است [10].



شکل ‏2\_7 تصاویر TEM پودرهای TiO2  تهیه شده به روش هیدروترمال الف) به کمک امواچ فراصوت و ب) معمولی [10].

### روش مکانوشیمیایی

در این روش، انرژی مکانیکی سبب فعال شدن واکنش شیمیایی می شود. این واکنش شامل احیای شیمیایی ترکیبات فلزی توسط یک احیا کننده در حین آسیاب است [۱۱].

Billik و Plesch از روش مکانوشیمیایی برای سنتز نانوذرات TiO2 از TiCl4 مایع و پودر NH4)2CO3) استفاده کردند. آنها از محفظه و گلوله هایی از جنس آلومینا برای آسیاب استفاده نمودند. مشاهده گردید که واکنش بین TiCl4 و NH4)2CO3) پس از ۵ دقیقه آسیاب کردن، کامل شده و فقط پیک های مربوط به محصول جانبی واکنش (NH4Cl) ظاهر شده است. پس از آنيل کردن این ذرات در دماهای مختلف (°C ۳۳۰-۷۵۰ )، نانوذرات بلوری تقریباً کروی شکل با میانگین اندازه ی nm ۱۰-۵۰ حاصل شد. محصول جانبی واکنش (NH4Cl) با شسته شدن پودر حذف گردید. البته با آنيل کردن در دماهای بالاتر ازC ° ۲۵۰ این فاز تبخیر شده و از محصول خارج شد و دیگر نیازی به شستشوی پودرها وجود نداشت [۱۱].

### روش پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی

در این روش، پیش ماده ی مورد استفاده، به وسیله ی پلاسمای حرارتی با فرکانس رادیویی، تبخیر شده و با انجام یک واکنش شیمیایی، نانوذرات از فاز بخار تهیه می شوند. این نوع پلاسما، برای سنتز نانوذرات از بسیاری از مواد معدنی (مثل تیتانیوم نیترید) و آلي (مثل تیتانیوم بوتوکسید ) قابل استفاده است. سرعت بسیار بالای سرد کردن و غلظت بالای رادیکال های واکنش دهنده در محیط پلاسما، این روش را به فرآیندی منحصربفرد برای سنتز نانوذرات تبدیل نموده است. Li و همکارانش از این روش برای سنتز نانوذرات TiO2 از یک پیش ماده ی آلی استفاده نمودند. نتایج XRD نشان داد که نانوذرات بین % wt ۷۱ -۷۸ از فاز آناتاز تشکیل شده اند و اندازه ی متوسط آنها در حدود nm ۵۰می باشد. Oh و همکارانش نیز از این روش برای سنتز نانوذرات TiO2 از یک پیش ماده ی معدنی استفاده کردند. الگوهای XRD نشان داد که نانو ذرات شامل هر دو فاز آناتاز (به مقدار بیشتر) و روتیل (به مقدار کمتر) با اندازه ی متوسط nm۵۰ می باشند [12].

### روش چگالش از بخار شیمیایی (CVC)

در این روش، نانوذرات با رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار، در فشار پایین یا فشار اتمسفری سنتز می شوند. این روش برای سنتز نانوذرات بسیار ریز کلوخه نشده با خلوص بالا و خواص کاربردی عالی، بسیار مناسب است. همچنین این فرآیند، پتانسیل لازم برای صنعتی شدن در مقایسه با دیگر روش های سنتز بخاری را دارد . Yu و همکارانش، با استفاده از فرآیند CVC، تترا ایزوپروپتیتانیوم دی اکسید (TTIP) را با سرعت به داخل لوله ی راکتوری با دیوارهای داغ تغذیه کردند. طی واکنش، ذرات TiO2 از فاز گازی روی سطح میله ی کوارتزی که به طور افقی در مرکز لوله ی راکتور قرار گرفته است، رسوب می کنند. ذرات تولید شده از ۴ منطقه ی مختلف روی میله جمع آوری شدند (شکل 2-8). با توجه به الگوهای XRD مشخص گردید که پودرهای موقعیت های A، B و C شامل فاز روتیل بوده و پودرهای موقعیت D بیشتر از فاز آنان از تشکیل شده اند. محاسبات نشان دادند که اندازه ی متوسط ذرات در منطقه ی A-C بالای nm۴۰ و در منطقه ی D کمتر از nm ۲۰می باشد. Skandan و همکارانش از روش CVC با شعله ی احتراقی (CF-CVC) برای سنتز نانوذرات TiO2 از تیتانیوم اتوکسید ((Ti(OC2H5) در دمای پایین استفاده نمودند. به این ترتیب محدوده ی دمای تجزیه ی پیش ماده کمتر شد. با توجه به تصویر TEM (شکل2-9) اندازه ی متوسط ذرات تقریباً کروی، nm ۱۵به دست آمد. همچنین طرح های XRD نشان داد که پودرها شامل حدود ۳۰% فاز روتیل و ۷۰٪ فاز آناتاز می باشند [13].



شکل ‏2\_8 شماتیکی از محل های جمع آوری ذرات داخل راکتور CVC [13].



شکل ‏2\_9 میکروگراف TEM نانو پودر TiO2 سنتز شده به روش CF\_CVC [13].



شکل ‏2\_10 الگوی XRD نانو ذرات TiO2 در غلظت های مختلف مواد واکنش دهنده [13].

مراجع

[1] پرستو بهرام کلهری، اکبر حاجی زاده مقدم، محبوبه زارع، "رضا صيرفي،اثر سیلی مارین بر اختلالات حافظه و یادگیری القا شده با نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید"، ماهنامه دانشگاه شاهد سال بیست و پنجم شماره132 ،1396 .

**[2] محمد اسمعیلی آبدر، دکتر علی احسان حیدری،"اخلاق و فناوری نانو"،فصلنامه اخلاق در فناوری نانو سال سیزدهم شماره دو،1396**

[3] Hall RM, Sun T, Ferrari M. "A portrait of Nano-medicine and its bioethical implications". The Journal of Law, Medicine & Ethics; 40(4): 763-79,2012.

[4] Pradhan N, Singh S, Ojha N, Shrivastava A, Barla A, Rai V, Bose S. "Facets of Nanotechnology as seen in food processing, packaging, and preservation industry". Bio Med Research International; 2015: 1-17,2015.

[5] Sweeney AE. "Nano-medicine concepts in the general medical curriculum; initiating a discussion". International Journal of Nano-Medicine; 10: 7319- 7331,2015.

[6] مهديه هوایی، مجید کاظمی، داود کاظمی،"پایان نامه های فناوری نانو مرتبط با تیتانیوم دی اکسید"،ماهنامه فناوری نانو سال نهم، 1389.

[7] مریم سالاری، مسیح رضائی، سید محمد موسوی خویی، پیروز مرعشی، زهرا مصحفی،"روش های سنتز نانوذرات تیتانیوم دی اکسید"، فصلنامه سرامیک ایران شماره 10، 1386.

[8] Campos‐Martin, J.M., Capel‐Sanchez, M.C., Perez‐Presas, P. and Fierro, J.L.G. "Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels". Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 85(7), pp.879-890,2010.

[9] R. Zhang, L. Gao, "Preparation of Nanosized Titania by Hydrolysis of Alkoxide Titanium in Micelles", Mater. Res. Bull., Vol.37, p.p.1659-1666, 2002.

[10] P.E. Meskin V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov, B.R. Churagulov and Y.D. Tretyakov, "Ultrasonically Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline ZrO2-TiO2-NiFe2O4 and NiO.5ZnO.5Fe2O4 Powders", Ultrason. Sonochem., vol.13, p.p.47–53, 2006.

[11] P. Billik and G. Plesch, "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline TiO2 from liquid TiCl4", Scrip. Mater.PP 979-982,2007.

[12] S.M. Oh, T. Ishigaki "Preparation of Pure Rutile and Anatase TiO2 Nanopowders Using RF Thermal Plasma", Thin Solid Films, vol.457, p.p.186–191, 2004.

[13] J.H. Yu, S.Y. Kim, J.S. Lee, K.H. Ahn, "In-Situ Observation of Formation of Nanosized TiO2 Powder in Chemical Vapor Condensation", NanoStmc. Mater., vol.12, p.p.199202, 1999.

[14] نادر بهشتی،سید جواد محمدی بایگی ،" فتوکاتالیست ها ,تخریب و واکنش و آنالیز فتوکاتالیستی برای تصفیه هوا "،سومین کنفرانسپژوهش د مهندسی،1395.

[15] M.Stamate, G. Lazar, Romanian technical sciences academy, Vol. 3, (2007).

[16] A. Linsebigler, L. Guangquan, J. Yates, Jr., Chem. Rev. Vol.95, (1995).

[17] Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C., Bajpai, P. & Singh, V."Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO2 in a shallow pond slurry reactor". Dyes and Pigments,68,53-60,2006.

[18] Mehrjouei, M., Müller, S. & Möller, D. " A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater". Chemical Engineering Journal, 263, 209-219,2015.

[19] لیلا زادمهر، شیوا سالم،"بررسی تأثیر استفاده از آهن و گرافن اکسید بر فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیم دی اکسید به منظور تخریب ماده رنگزای متیلن آبی،دانشگاه ارومیه،1398

[20] پرستو رضایی، روحاکسری کرمانشاهی، بررسی تأثیر خواص ضد میکروبی نانو ذرات نقره، تیتانیوم دی اکسید بر دو گونه باکتری بیماری زا با منشا غذایی"،زیست فناوری دانشگاه تربیت مدرس-دوره 6-شماره 2 ،1394

[21] Clara S., Donatella D., Sossio C. " Food packaging based on polymer nanomaterials". Journal of Progress in Polymer Science. 2: 1-17,2011.

[22] عطیه شفقتیان،"مروری بر کاربردهای ویژه نانوذرات دی تیتانیوم دی اکسید"،1398.

[23] امیر جابرزاده، پیام معاونی، حمید رضا توحیدی مقدم و امید مرادی،"بررسی اثر محلول پاشی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید بر روی برخی خصوصیات زراعی در گندم تحت شرایط تنش خشکی"، فصلنامه علمی-پژوهشی اکوفیزیولوژی گیاهان زراعی ،1389

[24] علیرضا پورخباز، امیر زیدی، فرزاد مهرجو،"بررسی روش حذف نیترات از محلول های آبی با استفاده از نانوفتوکاتالیست دی اکسید تیتانیم"، نشریه مدیریت سلامت ،1398.

[25] K. Hashimoto,H. Irie, A. Fujishima, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, (2005).