



پژوهشگاه مواد و انرژی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد – نانو مواد

موضوع

سنتز نانو کامپوزیت اکسید سربیم-نانو لوله کربنی و بررسی خواص فتوکاتالیستی آن

استادان راهنما:

محمد علی بهره ور – امیر علی یوزباشی

استاد مشاور:

علی خانلرخانی

نگارنده:

محمود ایرجی بروجنی

کد شناسه پروژه:

۴۷۱۳۹۰۰۵۶

سال تحصیلی: ۹۲-۱۳۹۱

اللَّهُمَّ اللَّهُمَّ اللَّهُمَّ

تأییدیه هیات داوران

(برای پایان نامه)

اعضای هیئت داوران، نسخه نهائی پایان نامه آقای: محمود ایرجی بروجنی

را با عنوان: سنتز نانوکامپوزیت اکسید سریم-نانو لوله کربنی و بررسی خواص فتوکاتالیستی آن

از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آن را برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد تأیید می کند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیئت داوران
	دانشیار	محمد علی بهره ور	۱- استاد راهنما
	استادیار	امیر علی یوزباشی	۲- استاد راهنما
	استادیار	علی خانلرخانی	۳- استاد مشاور
	استادیار	مهدی قهاری	۴- استاد ممتحن
	استادیار	آذر میدخت حسین نیا	۵- استاد ممتحن
	استادیار	مسعود علیزاده	۶- نماینده تحصیلات تکمیلی

تقدیم به روح پاک پدرم

او که عالمانه به من آموخت

درس ایستادگی، مردانگی، بخشندگی و علم آموزی را

و اینک این کمترین، تقدیم به تو ای مادرم

دریای بیکران فداکاری، عشق و عطف

سپاس فراوان ایندوکترا که در پرتو لطف و عنایت میکران او انجام این تحقیق میسر گردید

و طیفه خود می دانم از همه عزیزانی که در انجام این تحقیق مرایاری نمودند شکر و قدر دانی نمایم. به ویژه از اساتید بزرگوار و ارجمند جناب آقای دکتر بهره ور و جناب آقای دکتر یوزباشی که علاوه بر راهنمایی هایشان، با شخصیت والای خویش به اینجانب درس اخلاق و انسانیت بخشیدند کمال قدر دانی و شکر را دارم.

بچنین بر خود لازم می دانم از جناب آقای دکتر خانلرخانی که در موقعیت های حساس بسیاری اینجانب را یاری کردند قدر دانی نمایم. از سرکار خانم دکتر سنگ پور که با در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاه نانو مواد کمک شایانی به انجام این پروژه نمودند کمال شکر را دارم. بچنین از مسولین محترم آزمایشگاه آاقیان حسن زاده، دین محمدی، نورانی، کاووسی و خانم ها شجاعی، جالی نیک، زمانی و انخوان شکر می نمایم.

و در پایان از همه دوستان در پژوهشگاه مواد و انرژی شکر و قدر دانی می نمایم.

حق نالیف / گردآوری و تحقیق

این پروژه تحقیقاتی به شماره شناسه در پژوهشگاه مواد و انرژی به ثبت رسیده است و کلیه دستاوردهای تحقیقاتی شامل نتایج نظری، نتایج علمی و عملی، دانش فنی و سایر موارد مربوط به این پروژه متعلق به پژوهشگاه مواد و انرژی می باشد. بهره برداری از نتایج پروژه برای موسسات دولتی و غیر دولتی با مجوز پژوهشگاه مواد و انرژی و درج نام پژوهشگاه مواد و انرژی امکان پذیر است.

چکیده

نانوکامپوزیت های نانو لوله کربنی-اکسید فلزی به خاطر ارائه خواص قابل توجه کاتالیستی و فتوکاتالیستی مورد توجه محققان بسیاری می باشد. برهمکنش بین نانو لوله کربنی با ماده پوشش داده شده بر روی آن سبب می شود که ویژگی های منحصر به فردی ناشی از خواص مرکب از نانو لوله کربنی و نانو ذرات اکسید فلزی حاصل شود. این مواد کاربرد های مختلفی در زمینه الکترونیک، انرژی، دارورسانی، کاتالیزوری، فتوکاتالیست و محیط زیست دارند. تحقیقات مختلف حاکی از آن است که فعالیت فتوکاتالیستی کامپوزیت $TiO_2/CNTs$ بیشتر از TiO_2 می باشد. این در حالی است که محققان در مواردی از CeO_2 به عنوان جایگزینی برای TiO_2 در کاربرد های فتوکاتالیستی یاد کرده اند. از آن جا که تحقیقات برای دستیابی به مواد فتوکاتالیست جدید ادامه دارد و از آن گذشته تاکنون بررسی در مورد خاصیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت $CeO_2/CNTs$ صورت نگرفته بود، در این تحقیق به سنتز و بررسی خاصیت فتوکاتالیستی این ماده پرداخته شد. بدین منظور ابتدا MWCNTs با استفاده از عوامل اکسنده مختلف به شیوه ملایم عامل دار شد. سپس HNO_3 به عنوان عامل اکسنده مناسب انتخاب و نانو لوله به شیوه سخت با استفاده از آن عامل دار شد. تاثیر شرایط مختلف فرایند از جمله غلظت اسید، دما و زمان رفلاکس بر روی گروه های عاملی بررسی شد. سپس با استفاده از پارامتر های بهینه نانو لوله عامل دار شده تهیه و از آن در ساخت نانوکامپوزیت $CeO_2/MWCNTs$ استفاده شد. با استفاده از دو روش رسوب شیمیایی و هیدروترمال این نانوکامپوزیت سنتز شد و با استفاده از روش های آنالیزی مختلف مانند XRD، FTIR، FESEM، TG-DTA و UV-Vis مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج آنالیزها حاکی از تشکیل نانوکامپوزیت مورد نظر با استفاده از هر دو روش بود؛ با این تفاوت که در کامپوزیت سنتز شده به روش هیدروترمال، بر اساس نتایج آنالیز FTIR، اتصال از نوع شیمیایی مشاهده شد. در مرحله بعد خاصیت فتوکاتالیستی کامپوزیت های $CeO_2/MWCNTs$ در تجزیه رنگ آلی نیتروژن دار متیل اورنژ برای اولین بار، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده به روش هیدروترمال به دلیل برقراری اتصال شیمیایی بین CeO_2 و MWCNTs، فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری دارد. همچنین در بررسی به عمل آمده بر روی تاثیر pH مشخص شد که با افزایش pH میزان تجزیه فتوکاتالیستی رنگ افزایش می یابد.

کلید واژه: اکسید سریم، نانو لوله کربنی، نانوکامپوزیت، فتوکاتالیست

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ج	فهرست جدول‌ها.....
د	فهرست شکل‌ها.....
۲	فصل ۱- مقدمه.....
۵	فصل ۲- مروری بر منابع مطالعاتی.....
۵	۱-۲- ویژگی‌ها و کاربرد های اکسید سریم.....
۸	۲-۲- نانو لوله های کربنی.....
۸	۱-۲-۲- اتم کربن و هیبریداسیون های مختلف آن.....
۱۰	۲-۲-۲- ساختار هندسی نانو لوله های کربنی.....
۱۲	۳-۲-۲- خواص الکتریکی نانو لوله های کربنی.....
۱۳	۴-۲-۲- روش های تولید نانو لوله های کربنی.....
۱۶	۵-۲-۲- خالص سازی نانو لوله.....
۱۶	۶-۲-۲- واکنش پذیری نانو لوله های کربنی.....
۱۸	۳-۲- کامپوزیت اکسید فلزی-نانو لوله کربنی.....
۲۰	۱-۳-۲- عامل دار کردن نانو لوله کربنی.....
۲۴	۲-۳-۲- استراتژی سنتز کامپوزیت CNTs/MO.....
۳۱	۳-۳-۲- تاثیر شرایط آزمایش بر روی سنتز $CeO_2/CNTs$
۳۲	۴-۲- واکنش فتوکاتالیستی.....
۳۳	۱-۴-۲- تجزیه فتوکاتالیستی آب.....
۳۷	۲-۴-۲- تجزیه فتوکاتالیستی مواد آلاینده (واکنش تجزیه فتوکاتالیستی).....
۴۶	۳-۴-۲- طراحی پارامتر ها به منظور انجام بهتر واکنش فتوکاتالیستی.....
۴۸	۴-۴-۲- تئوری تجزیه فتوکاتالیستی رنگ.....
۵۱	فصل ۳- روش تحقیق.....
۵۱	۱-۳- مقدمه (سخنی با محققان تازه کار).....
۵۲	۲-۳- مواد و تجهیزات.....
۵۲	۱-۲-۳- مواد اولیه.....
۵۲	۲-۲-۳- آماده سازی محلول ها.....

۵۳	محافظه انجام واکنش ها	۳-۲-۳
۵۴	چگونگی انجام واکنش ها	۳-۳-۳
۵۴	چگونگی عامل دار کردن نانو لوله کربنی	۳-۳-۱
۵۷	چگونگی سنتز نانوکامپوزیت $CeO_2/MWCNTs$	۳-۳-۲
۶۱	چگونگی انجام واکنش فتوکاتالیستی	۳-۳-۳
۶۲	بررسی و مشخصه یابی نمونه ها	۳-۴-۴
۶۲	آنالیز پراش پرتوی X	۳-۴-۱
۶۳	طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)	۳-۴-۲
۶۴	آنالیز حرارتی (TGA-DTA)	۳-۴-۳
۶۴	میکروسکوپ الکترونی روبشی	۳-۴-۴
۶۴	آنالیز اسپکتروسکوپی UV-Vis	۳-۴-۵
۶۷	فصل ۴ - نتایج و بحث	
۶۷	عامل دار کردن نانو لوله کربنی	۴-۱-۱
۶۷	بررسی اثر عوامل اکسند بر روی گروه های عاملی	۴-۱-۱-۱
۶۹	اکسیداسیون نانو لوله کربنی تحت شرایط سخت	۴-۱-۲
۷۷	سنتز نانوکامپوزیت اکسید سریم-نانو لوله کربنی	۴-۲-۲
۷۷	سنتز به روش رسوب شیمیایی	۴-۲-۱-۱
۸۲	سنتز به روش هیدروترمال	۴-۲-۲
۹۰	بررسی خاصیت فتوکاتالیستی کامپوزیت $CeO_2/MWCNTs$	۴-۳-۳
۹۰	مقایسه بین خاصیت فتوکاتالیستی پودر های کامپوزیتی	۴-۳-۱-۱
۹۱	مقایسه خاصیت فتوکاتالیستی نمونه CMH با سیستم های مختلف	۴-۳-۲
۹۲	بررسی تاثیر شرایط مختلف در فعالیت فتوکاتالیستی CMH	۴-۳-۳
۹۴	مکانیزم و علل افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در اثر تشکیل کامپوزیت	۴-۳-۴
۹۷	فصل ۵ - نتیجه گیری و پیشنهادات	
۹۷	نتیجه گیری	۵-۱-۱
۹۸	پیشنهادات	۵-۲-۱
۹۹	فهرست مراجع	

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: تغییرات آنتالپی، انرژی آزاد و آنتروپی استاندارد در واکنش سریم با اکسیژن	۵
جدول ۲-۲: ویژگی‌ها و ثوابت فیزیکی اکسید سریم	۷
جدول ۱-۳: مواد اولیه استفاده شده در تحقیق	۵۲
جدول ۲-۳: پارامترهای لازم برای محلول سازی از چند ترکیب	۵۳
جدول ۱-۴: کد نمونه‌ها به همراه نوع عامل اکسنده	۶۷
جدول ۲-۴: کد نمونه‌ها و شرایط حاکم بر هر کدام در بررسی تاثیر دمای رفلاکس	۷۰
جدول ۳-۴: کد نمونه‌ها و شرایط حاکم بر هر کدام در بررسی تاثیر زمان رفلاکس	۷۴

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲: ساختار کریستالی CeO_2 (a) ساختار فولریتی با برجسته کردن همسایگی تتراهدرال کاتیون ها اطراف آنیون (b) و (c) همان ساختار با برجسته کردن همسایگی اکتاهدرال آنیون ها اطراف کاتیون... ۶	۱۰
شکل ۲-۲: برش عرضی از ساختار پیوند هیبریدی تغییر شکل یافته sp^2 در دیواره جانبی یک نانو لوله کربنی.....	۱۰
شکل ۳-۲: (a) نانو لوله کربنی تک دیواره (b) نانو لوله کربنی چند دیواره.....	۱۰
شکل ۴-۲: یک نانو لوله (n,m) از طریق رل کردن یک ورقه گرافیتی در امتداد بردار کایرال C شکل می گیرد. a_1 و a_2 بردار های شبکه گرافیت هستند. نانو لوله را می توان با قطر D و زاویه کایرال θ نیز مشخص کرد. θ زاویه بین بردار کایرال و زاویه زیگزایی $\theta=0^\circ$ است.....	۱۱
شکل ۵-۲: سه نوع نانو لوله صندلی، زیگزگ و کایرال حاصل از رل کردن یک ورقه گرافیتی در جهت های مختلف.....	۱۲
شکل ۶-۲: طرحی از مکانیسم احتمالی رشد نانو لوله های کربنی.....	۱۵
شکل ۷-۲: زاویه هرمی شدن در نانو لوله کربنی و فولرن.....	۱۷
شکل ۸-۲: ساختار گروه های عاملی اکسیژن دار مختلف که ممکن است بر روی سطح نانو لوله ایجاد گردند. (a) کربوکسیل، (b) هیدروکسیل، (c) کربونیل، (d) زانتن یا کتون، (e) کربوکسیل بدون آب، (f) لاکتون (g) لاکتوز، (h) کونیون.....	۲۱
شکل ۹-۲: پایداری.....	۲۳
شکل ۱۰-۲: طیف FTIR نانو لوله های عامل دار شده با عوامل اکسنده مختلف.....	۲۳
شکل ۱۱-۲: طیف FTIR نانو لوله عامل دار شده در مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک.....	۲۴
شکل ۱۲-۲: طرحی از نحوه سنتز نانوکامپوزیت $Al_2O_3/MWCNTs$ و ارائه ساختار کامپوزیت حاصله.....	۲۵
شکل ۱۳-۲: (a) تصویر SEM و (b) طیف FTIR کامپوزیت $MWCNTs/WO_3$	۲۶
شکل ۱۴-۲: تصویر TEM از کامپوزیت $CeO_2/CNTs$ با نسبت های مختلف نیترات سریم به CNTs (a) 1:1 (b) و (c) 2:1 (d) 3:1.....	۲۷
شکل ۱۵-۲: CeO_2 (A-C) در درون نانو لوله کربنی و (D) CeO_2 بر روی نانو لوله کربنی.....	۲۸
شکل ۱۶-۲: (a) تصویر SEM و (b) تصویر TEM نانو لوله های اکسید سریم.....	۲۹
شکل ۱۷-۲: تصویر TEM از مخلوط CNTs عامل دار نشده و نانو ذرات CeO_2	۲۹

شکل ۲-۱۸: تصویر TEM کامپوزیت $CeO_2/CNTs$ تولید شده در حلال های مختلف (a) اتیلن گلیکول (b) DMF (c) آب (d) اتانول ۳۰

شکل ۲-۱۹: طیف FTIR اکسید سریم و کامپوزیت $CeO_2/CNTs$ ۳۰

شکل ۲-۲۰: تصویر TEM از کامپوزیت سنتز شده با نسبت های مولی Ce^{3+} به CNTs متفاوت (a) ۰,۴، (b) ۰,۸، (c) ۱,۲، (d) ۶، (e) ۱۲ ۳۲

شکل ۲-۲۱: تولید هیدروژن خورشیدی با استفاده از سیستم فتوکاتالیستی پودری ۳۳

شکل ۲-۲۲: فتوسنتز توسط گیاهان در مقایسه با تجزیه فتوکاتالیستی آب ۳۴

شکل ۲-۲۳: فرآیند های اصلی در تجزیه فتوکاتالیستی آب ۳۵

شکل ۲-۲۴: اصول اولیه تجزیه فتوکاتالیستی آب را نشان می دهد. محور عمودی پتانسیل را بر حسب NHE نشان می دهد ۳۵

شکل ۲-۲۵: اثر اندازه ذره و مرز دانه بر اکتیویته فتوکاتالیست ۳۶

شکل ۲-۲۶: نحوه تشکیل الکترون و حفره در اثر جذب پرتو UV ۳۹

شکل ۲-۲۷: موقعیت نوار های انرژی نیم رسانا های مختلف و پتانسیل اکسایش کاهش برای تجزیه آب و تولید عوامل اکسنده ۴۰

شکل ۲-۲۸: فرآیند های انجام شده در یک ماده فتوکاتالیست پس از جذب پرتو UV ۴۲

شکل ۲-۲۹: ساختار یک نیم رسانا (a) قبل و (b) بعد از دوپ کردن. فلزات انتقالی، عیوب بینشین یا جانشین ایجاد کرده و باعث ایجاد تراز هایی در گاف انرژی می گردند. ۴۳

شکل ۲-۳۰: طیف UV-Vis نانو ذرات CeO_2 دوپ شده با (a) Ce-NP، (b) Ti، (c) Mn، (d) Fe و (e) Co ۴۳

شکل ۲-۳۱: ثابت سرعت برای تجزیه متیلن بلو بر روی کاتالیست های مختلف و در دمای اتاق ۴۴

شکل ۲-۳۲: اتصال یک نیم رسانا با $E_g=3.2\text{eV}$ با یک فلز با $\Phi_m=5\text{eV}$ (تابع کار بزرگتر از نیم رسانا) (a) قبل از اتصال و (b) بعد از اتصال که موجب ممانعت از برگشت الکترون از فلز به نیم رسانا می شود. E_f^{int} تراز فرمی برای حالتی است که نیم رسانا ذاتی باشد و E_f تراز فرمی برای حالتی است که نیم رسانا کمبود اکسیژن داشته (از نوع n) باشد ۴۵

شکل ۲-۳۳: طرحی از اتصال بین آناتاز (α) و روتایل (r) که در آن $E_{g\alpha}=3.2\text{eV}$ و $E_{gr}=3.0\text{eV}$ (a) قبل از اتصال و (b) بعد از اتصال. سد ایجاد شده از حرکت الکترون ها از آناتاز به سمت روتایل جلوگیری می کند. ولی حفره های ایجاد شده در آناتاز می توانند به سمت روتایل حرکت کنند. در نتیجه جدایش بار اتفاق می افتد ۴۶

شکل ۲-۳۴: مقایسه بین حل عددی معادله Langmuir-Hinshelwood و تقریب آن. خطوط قرمز نشان دهنده تقریب و خطوط سیاه نشان دهنده حل عددی معادله است. خطوط پر نشان دهنده غلظت رنگ و

خط چین ها نشان دهنده سرعت واکنش $ddtCCO$ می باشد. شکل (a) برای غلظت های زیاد	
($k=0.1, K=1, C_0=10$) و شکل (b) برای غلظت های کم ($k=0.1, K=1, C_0=0.1$) می باشد.	۴۹
شکل ۱-۳: شماتیکی از فتوراکتور استفاده شده در این تحقیق.	۵۴
شکل ۲-۳: مراحل انجام شده برای عامل دار کردن CNTs به شیوه ملایم.	۵۵
شکل ۳-۳: مراحل انجام شده برای عامل دار کردن CNTs به شیوه سخت.	۵۶
شکل ۴-۳: مراحل سنتز نانوکامپوزیت $CeO_2/MWCNTs$ به روش رسوب شیمیایی.	۵۹
شکل ۵-۳: مراحل سنتز نانوکامپوزیت $CeO_2/MWCNTs$ به روش هیدروترمال.	۶۰
شکل ۶-۳: (a) طیف UV-Vis نمونه های استاندارد (b) نمودار غلظت-شدت آن.	۶۵
شکل ۱-۴: طیف FTIR (a) نانو لوله کربنی غیر عامل دار (b) نمونه MF1 (c) نمونه MF2 (d) نمونه MF3	
.....	۶۸
شکل ۲-۴: نتیجه آزمون پایداری برای نمونه های $MWCNTs$, MF1, MF2, MF3 و MF3.	۶۹
شکل ۳-۴: طیف FTIR نمونه های (a) HF1, (b) HF2, (c) HF3 و (d) HF4.	۷۱
شکل ۴-۴: طیف FTIR نمونه (a) HF3 و (b) نمونه HF6.	۷۳
شکل ۵-۴: مقایسه بین پایداری (a) نمونه HF3 با (b) نمونه HF6.	۷۳
شکل ۶-۴: طیف FTIR (a) نمونه HF5 (b) نمونه HF6 (c) نمونه HF7 (d) نمونه HF8.	۷۵
شکل ۷-۴: تصویر SEM (a) نانو لوله کربنی اولیه (b) نانو لوله کربنی عامل دار شده نمونه HF7.	۷۶
شکل ۸-۴: طیف XRD $MWCNTs$ اکسید شده با HNO_3 در $120^\circ C$	۷۷
شکل ۹-۴: تصویر SEM (a),(b),(c),(d) از نمونه CMP10 و (e),(f) از نمونه CMP20.	۷۸
شکل ۱۰-۴: آنالیز EDX نمونه های (a) CMP10 و (b) CMP20.	۷۹
شکل ۱۱-۴: منحنی های TG-DTA (a) نمونه CMP10 و (b) نمونه CMP20.	۸۰
شکل ۱۲-۴: طیف XRD CeO_2 خالص (a) کامپوزیت CMP10 (b) کامپوزیت CMP20.	۸۱
شکل ۱۳-۴: تصویر FESEM (a), (b), (c), (d) نمونه CMH و (e), (f) نمونه CMP10 در بزرگنمایی های	
مختلف.	۸۲
شکل ۱۴-۴: آنالیز EDX مربوط به نمونه CMH سنتز شده به روش هیدروترمال.	۸۳
شکل ۱۵-۴: الگوی پراش پرتو X (a) نمونه CMH (b) نمونه CMP.	۸۴
شکل ۱۶-۴: Map کربن، اکسیژن و سریم از نمونه های CMH و CMP10.	۸۵
شکل ۱۷-۴: طیف FTIR نمونه های (a) CMH, (b) CMP10, (c) CMP20 و (d) CeO_2	۸۶
شکل ۱۸-۴: نحوه یونیزاسیون نانو لوله عامل دار شده در آب.	۸۷
شکل ۱۹-۴: طیف UV-Vis (a) نمونه CMH, (b) نمونه CMP10 و شکاف انرژی محاسبه شده (c) CMH	
..... (d) CMP10.	۸۹

- شکل ۴-۲۰: میزان تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورنژ بر روی سه کامپوزیت CMP20، CMP10 و CMH. ۹۰
- شکل ۴-۲۱: تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورنژ در سیستم های مختلف ۹۱
- شکل ۴-۲۲: تجزیه متیل اورنژ بر روی مقدار های متفاوت از کامپوزیت CMH ۹۲
- شکل ۴-۲۳: تجزیه فتوکاتالیستی متیل اورنژ در pH های مختلف ۹۳
- شکل ۴-۲۴: تغییرات شدت طیف UV-Vis با افزایش زمان تابش ۹۳
- شکل ۴-۲۵: مکانیزم پیشنهاد شده برای عملکرد CNTs در افزایش فعالیت فتوکاتالیستی MO (a) به عنوان یک جاروب کننده الکترون و جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره (b) به عنوان یک تزریق کننده الکترون و حفره ۹۵

مقدمه

فصل ۱- مقدمه

از سال ۱۹۹۱ که ایجیما نانو لوله کربنی را کشف کرد، این ماده جدید موضوع تحقیق بسیاری از مقالات بوده است. این ماده دارای ساختارهای متنوعی است و به دو نوع تک دیواره و چند دیواره طبقه بندی می شود. نانو لوله کربنی به ویژه نوع چند دیواره آن از آجر بناهای معروف ساخت گروهی از نانوکامپوزیت ها به حساب می آید. نانوکامپوزیت ها دسته ای از کامپوزیت ها بوده و از جمله مواد جدیدی هستند که امروزه تحقیقات زیادی بر روی آن ها انجام می شود. از این میان کامپوزیت های نانو لوله کربنی-اکسید فلزی از نظر کاربردی و تکنولوژیکی مورد علاقه بسیاری از محققان می باشد. برهمکنش بین نانو لوله کربنی با ماده پوشش داده شده بر روی آن سبب می شود که ویژگی های منحصر به فردی حاصل شود و کامپوزیت حاصله خواصی مرکب از نانو لوله کربنی و نانو ذرات اکسید فلزی را دارا باشد. فایده مهم CNTs به عنوان پایه در نانوکامپوزیت ها، نسبت سطح به حجم بالا، خواص مکانیکی الکتریکی و نوری عالی، هدایت حرارتی و الکتریکی خوب آن می باشد. این مواد کاربرد های مختلفی در زمینه الکترونیک، انرژی، دارورسانی، کاتالیزوری و محیط زیست دارند. یکی از کاربرد های مهم کامپوزیت $MO^1/CNTs$ که بر روی آن تحقیقات بسیاری شده است، کاربرد های زیست محیطی همچون جذب آلاینده ها و تجزیه فتوکاتالیستی می باشد. در مورد کامپوزیت های مورد استفاده در کاتالیست های هتروژن به منظور دست یافتن به یک ماده با کارایی بالا، برهمکنش بین فاز فعال، پایه^۲ و تقویت کننده^۳ از عوامل تعیین کننده می باشد [۱]، [۲]، [۳]، [۴].

در فرایند های فتوکاتالیستی با جذب نور توسط کاتالیست یک واکنش شیمی فیزیکی در محیط رخ می دهد. این واکنش می تواند تجزیه آلاینده ها و تبدیل آن ها به H_2O ، CO_2 یا مواد کم خطر دیگر باشد و یا تجزیه آب به منظور تولید هیدروژن و ذخیره انرژی، که این مورد دوم بسیار شبیه به فرایند فتوسنتز در گیاهان می باشد.

سربیم و اکسید آن کاربرد های زیادی در کاتالیست، شیشه، سرامیک و متالورژی دارند [۵]، [۶]، [۷]. همچنین اکسید سربیم یک نیم رسانای نوع n بوده و پایداری حرارتی بالایی دارد. این اکسید قابلیت زیادی در ذخیره سازی اکسیژن دارد و به همین دلیل در آند پیل های سوختی اکسید جامد استفاده می شود. همچنین گزارش شده است که این اکسید قدرت جذب زیادی برای گاز هایی مثل CO و CO_2 و

¹ Metal Oxide

² Supprot

³ Promoter

اکسید های نیتروژن دارد. این اکسید در آگروز خودرو ها برای جلوگیری از نشر گاز های ناشی از احتراق ناقص سوخت استفاده می شود. همچنین محققان گزارش کرده اند نانو ذرات CeO_2 خواص فتوکاتالیتیک داشته و اخیرا در مقالات متعددی اکسید سریم به عنوان جایگزینی برای اکسید تیتانیم در کاربرد های فتوکاتالیستی پیشنهاد شده است [۸]، [۹]، [۱۰]، [۱۱].

محققان مختلفی کامپوزیت $CeO_2/CNTs$ را به روش هایی همچون رسوب شیمیایی، هیدروترمال، رفلکس در دمای بالا، رسوب گیری در محیط سیال فوق بحرانی و ... سنتز کرده و استفاده از آن را در کاربرد هایی همچون جاذب، کاتالیست، سنسور و آند باتری های لیتیومی بررسی کرده اند [۱۲]، [۱۳]، [۱۴]، [۱۵]، [۱۶]، [۱۷]، [۱۸]، [۱۹]، [۲۰]، [۲۱]. ولی با این وجود مطالعات کمی بر روی ساخت این کامپوزیت شده است. علاوه بر این در جستجو های به عمل آمده تحقیقی در مورد کاربرد کامپوزیت $CeO_2/CNTs$ به عنوان فتوکاتالیست در پایگاه های داده ای یافت نشد. با توجه به این که تحقیقات مختلف حاکی از بهبود خاصیت فتوکاتالیستی نیم رسانا های اکسیدی همچون TiO_2 و WO_3 در اثر کامپوزیت شدن با $CNTs$ بوده است. و همچنین در مواردی مثل تجزیه اسید اورنژ ۷ فعالیت فتوکاتالیستی CeO_2 بهتر از TiO_2 گزارش شده است؛ بررسی خاصیت فتوکاتالیستی کامپوزیت $CeO_2/CNTs$ به امید یافتن کاربردی جدید برای این ماده نتیجه بخش و مفید به نظر رسیده و موضوع تحقیق حاضر قرار داده شد.

در فصل ۲ نتایج حاصل از مطالعه و مرور تحقیقات انجام شده توسط محققین مختلف بر روی خواص اکسید سریم و نانو لوله کربنی و نحوه عامل دار کردن آن آورده شده است. در ادامه به کارهای انجام شده و اصول سنتز کامپوزیت $MO/CNTs$ به طور عام و $CeO_2/MWCNTs$ به طور خاص پرداخته شده است. همچنین اصول واکنش های فتوکاتالیستی در تجزیه آب و تجزیه آلاینده آلی به تفصیل توضیح داده شده است. در فصل ۳ روش انجام تحقیقات توضیح داده شده است و در آن به چگونگی انجام واکنش ها و مراحل مختلف آزمایش از جمله نحوه عامل دار کردن، نحوه سنتز کامپوزیت، نحوه انجام آزمون فتوکاتالیستی و نحوه مشخصه یابی نمونه ها پرداخته شده است. در فصل ۴ نتایج آزمایش ها و آنالیز های انجام شده آورده شده است. و بحث و بررسی جامعی بر روی عامل دار کردن نانو لوله کربنی و پارامتر های موثر در آن، سنتز کامپوزیت به دو روش رسوب شیمیایی و هیدروترمال، اندازه گیری فعالیت فتوکاتالیستی نمونه ها و تاثیر شرایط مختلف آزمون از جمله pH بر روی این خاصیت صورت گرفته است. در پایان پس از جمع بندی نتایج، پیشنهاد هایی نیز برای تحقیقات دیگر ارائه شده است.

مروری بر منابع مطالعاتی

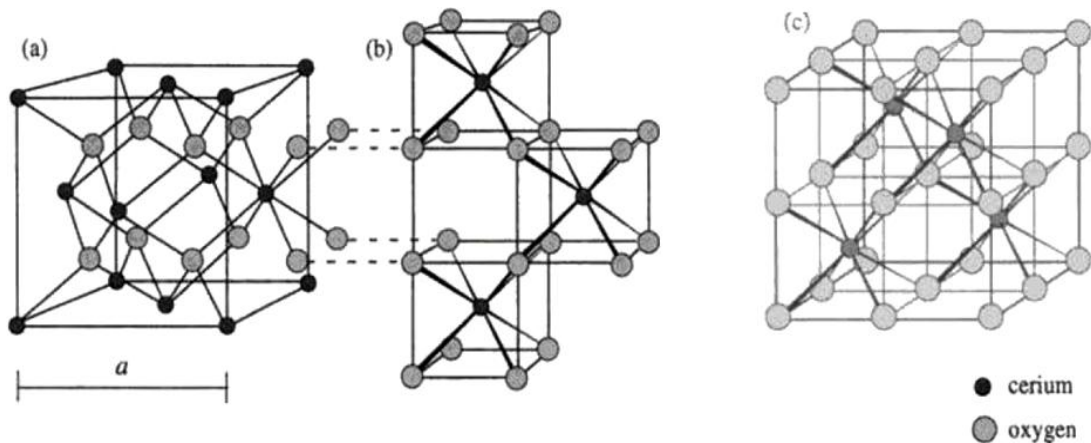
فصل ۲- مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- ویژگی ها و کاربرد های اکسید سریم

فلزات کمیاب خاکی شامل ۱۵ عنصر در محدوده اتمی ۷۱-۵۷ (لانتانیوم تا لوتسیوم) هستند. عناصر سریم تا لوتسیوم به دلیل پر شدن زیر تراز 4f عناصر 4f خوانده می شوند و به سری لانتانید ها معروف هستند. سریم فراوان ترین عنصر سری لانتانید ها است. این عنصر با عدد اتمی ۵۸ دارای ساختار الکترونی $4f^2 5d^0 6s^2$ است و می تواند هر دو حالت اکسیداسیون +3 و +4 را همزمان داشته باشد. و به همین دلیل یک سری اکسید های میانی که ترکیب شان بین CeO_2 - Ce_2O_3 است تشکیل می دهد. در جدول ۱-۲ پاره ای از اطلاعات ترمودینامیکی اکسید سریم آورده شده است. از داده های ترمودینامیکی می توان دریافت که فلز سریم در حضور اکسیژن بسیار ناپایدار است و CeO_2 یا Ce_2O_3 به سرعت تشکیل می شود. استوکیومتری نهایی به شدت به دما و فشار اکسیژن بستگی دارد. برای مثال در فشار 10^{-93}atm و دمای 573K، Ce_2O_3 شکل می گیرد. ولی در مقابل اکسیژن ناپایدار است و با افزایش فشار اکسیژن تا 10^{-40}atm ترکیبات سری $Ce_n O_{2n-2m}$ ایجاد می گردند. از این فشار بالاتر، CeO_2 تشکیل می شود [۵]. همان طور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، CeO_2 ساختار فولریتی دارد که یک شبکه مکعبی مرکز وجوه پر با ساختار فضایی $Fm 3m$ و ثابت شبکه ($a = 0.5411 \text{ nm}$) می باشد. در این ساختار هر کاتیون سریم با هشت آنیون اکسیژن همسایه است. و هر آنیون نیز با ۴ کاتیون همسایه می باشد. برای تجسم بهتر می توان شبکه FCC را در نظر گرفت که کاتیون های Ce^{4+} در نقاط شبکه واقع شده اند و آنیون های O^{2-} در فضاهای تتراهدرال قرار گرفته اند. شکل ۱-۲ (a) ساختار فولریتی اکسید سریم با برجسته کردن همسایگی تتراهدرال کاتیون ها نشان می دهد و شکل ۱-۲ (b) و (c) همان ساختار را با برجسته کردن همسایگی اکتاهدرال آنیون ها اطراف کاتیون ها نشان می دهد. با توجه به شکل می توان گفت شبکه دارای فضا های اکتاهدرال خالی زیادی است [۵].

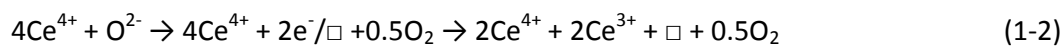
جدول ۱-۲: تغییرات آنتالپی، انرژی آزاد و آنتروپی استاندارد در واکنش سریم با اکسیژن

reaction	$\Delta H^\circ_{298}(\text{kJ/mol})$	$\Delta G^\circ_{298}(\text{kJ/mol})$	$S^\circ_{298}(\text{J/Kmol})$
$Ce + O_2 = CeO_2$	-1089	-1025	61.5
$2Ce + 1.5O_2 = Ce_2O_3$	-1796	-1708	152
$CeO_{1.5} + 0.25O_2 = CeO_2$	-191	-172	-



شکل ۲-۱: ساختار کریستالی CeO_2 (a) ساختار فولریتی با برجسته کردن همسایگی تتراهدرال کاتیون ها اطراف آنیون (b) و (c) همان ساختار با برجسته کردن همسایگی اکتاهدرال آنیون ها اطراف کاتیون

اوایل دانشمندان فکر می کردند که اکسید سریم در محدوده $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ دارای عیوب نقطه ای از نوع جای خالی اکسیژن است. که این عیوب بر اساس قوانین ترمودینامیک آماری به طور تصادفی در شبکه پخش شده اند (مدل غیر استوکیومتری). از دهه ۶۰ به بعد دانشمندان به شواهدی دست یافتند مبنی بر تشکیل دما پایین فازهای استوکیومتری با ساختار فولریتی که از خارج شدن یون ها از شبکه و منظم شدن جاهای خالی اکسیژن شکل می گرفت [۵]. کاهش سریم موجب خروج O^{2-} از شبکه CeO_2 می گردد. که یک جای خالی آنیون مطابق معادله زیر ایجاد می گردد.



در اینجا (Ce_4O) یک موقعیت تتراهدرال را نشان می دهد و \square جای خالی اکسیژن می باشد. تعادل الکترواستاتیکی با کاهش ۲ کاتیون سریم (IV) به سریم (III) ثابت باقی می ماند. اکسید سریم در دمای بالا و فشار اکسیژن پایین کاهش پیدا می کند و به ظاهر یک سری از اکسید های غیر استوکیومتری را تشکیل می دهد که درحین سرد کردن، این عیوب منظم می شوند و ساختار فولریتی بسیار منظمی حاصل می گردد که اغلب استوکیومتری پیچیده ای دارد. در بررسی های زیادی که محققان انجام دادند مشخص شد که این سری از اکسید ها در بالای 685°C به شکل CeO_x هستند که در آن $1.74 < x < 2$ می باشد. این فاز غیراستوکیومتری فولریتی که در دمای بالا پایدار است، فاز α نامیده می شود. توجه شود که با کاهش x پارامتر شبکه (a) افزایش می یابد ($r(\text{Ce}^{4+})=0.97\text{\AA}$, $r(\text{Ce}^{3+})=1.74\text{\AA}$). در دماهای پایین فاز α در طی فرآیند منظم-نامنظم به یک سری از فاز های فولریتی منظم تبدیل می شود. که فرمول کلی آن ها $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2m}$ می باشد. این ترکیب چند ظرفیتی ترکیبی بین CeO_2 و $\text{CeO}_{1.74}$ دارد. ظاهرا این سری از انحرافات از x به دلیل وجود هر دو فاز در دمای پایین با استوکیومتری های متفاوت است. در همه این استحال ها ساختار close packed باقی می ماند هر چند که تقارن FCC از بین می رود. مطالعات پراش اشعه X و پراش نوترون نشان داده است که کاتیون های سریم با تغییر دما و فشار اکسیژن