



دانشکده شیمی  
گروه شیمی معدنی

پایاننامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

تهیه نانوفتوکاتالیست‌های با ساختار هیبرید کامپوزیت معدنی - آلی  
(زنولیت -  $\text{TiO}_2$  - پلی تیوفن)

استاد راهنما

دکتر معصومه خاتمیان

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خانداندار

پژوهشگر

آذین یآوری

شهریور 89

نام خانوادگی دانشجو: یاوری	نام: آذین
عنوان پایان نامه: تهیه نانوفتوکاتالیست‌های با ساختار هیبرید کامپوزیت معدنی - آلی (زنولیت - $TiO_2$ - پلی - تیوفن)	
استاد راهنما: دکتر معصومه خاتمیان استاد مشاور: دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور 89	تعداد صفحه: 119
کلید واژه ها: کامپوزیت‌های معدنی - آلی، نانو $TiO_2$ ، پلی تیوفن، زنولیت، تخریب فتوکاتالیتیکی.	
<p><b>چکیده:</b></p> <p>در سال‌های اخیر، مواد هیبرید معدنی - آلی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. علت عمده‌ی آن، تلاش برای ترکیب کردن ویژگی‌های اجزای سازنده است. مواد کامپوزیت حاصل می‌توانند کاربردهایی در زمینه‌های گوناگون پیدا کنند.</p> <p>در این پروژه، کامپوزیت‌های هیبرید دوتایی و سه تایی مختلفی از پلی تیوفن (PTh)، <math>TiO_2</math> و زنولیت کلینوپتیلولیت (CLN) یا ZSM-5 تهیه شدند. کامپوزیت‌های دوتایی از طریق پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی تیوفن در حضور هر کدام از زنولیت‌ها سنتز شدند.</p> <p><math>TiO_2</math> بارگذاری شده با یون‌های لانتانیدی و ساپورت شده بر روی CLN و ZSM-5 به روش هیدروترمال تهیه شد. کامپوزیت‌های هیبرید سه تایی از پلیمریزاسیون تیوفن در حضور این فتوکاتالیست‌های بارگذاری شده و ساپورت شده بدست آمدند. کامپوزیت‌های حاصل توسط تکنیک‌های FT-IR، XRD، SEM و TEM شناسایی شدند.</p> <p>فعالیت فتوکاتالیتیکی کامپوزیت‌ها بوسیله‌ی تخریب فتوکاتالیتیکی محلول آبی 4- نیتروفلن تحت تابش نور مرئی ارزیابی شد.</p> <p>راندمان تخریب فتوکاتالیتیکی توسط کامپوزیت‌های CLN می‌تواند به صورت <math>La-TiO_2/CLN-PTh &gt; TiO_2/CLN-PTh \approx Ce-TiO_2/CLN-PTh &gt; CLN-PTh</math> مرتب شود.</p> <p>بدلیل ویژگی جذب سطحی بالای زنولیت ZSM-5، کامپوزیت‌های تهیه شده با این زنولیت فعالیت فتوکاتالیتیکی بهتری نسبت به کامپوزیت‌های CLN نشان دادند. کامپوزیت <math>TiO_2/ZSM-5-PTh</math> بالاترین راندمان تخریب فتوکاتالیتیکی را نشان داد که به انتقال الکترون از PTh به نوار هدایت <math>TiO_2</math> و جدایی مؤثر حاملین بار نسبت داده می‌شود.</p>	

## فهرست مطالب

### فصل اول: بررسی منابع

- 1- مقدمه.....1
- 1-1- کامپوزیت‌های معدنی - آلی.....1
- 2-1- کامپوزیت‌های معدنی - آلی بر پایه‌ی پلیمرهای هادی.....3
- 1-2-1- پلیمرهای هادی.....3
- 1-1-2-1- پلی تیوفن.....4
- 2-2-1- زئولیت‌ها.....6
- 1-2-2-1- انواع زئولیت‌ها.....7
- 2-2-2-1- کلینوپتیلولیت.....10
- 3-2-2-1- زئولیت ZSM-5.....11
- 3-2-1- کامپوزیت‌های زئولیت - پلیمر هادی.....11
- 1-3-2-1- سنتز کامپوزیت‌های زئولیت - پلیمر هادی.....12
- 2-3-2-1- خواص و کاربردهای کامپوزیت‌های زئولیت - پلیمر هادی.....13
- 4-2-1- نیم‌رساناهای معدنی.....15
- 1-4-2-1- تیتانیم دی اکسید.....15
- 1-1-4-2-1- روش‌های بهبود عملکرد فتوکاتالیتیکی  $TiO_2$ .....17
- 2-1-4-2-1- ساپورت کردن  $TiO_2$  بر روی زئولیت‌ها.....19
- 5-2-1- کامپوزیت‌های نیم‌رسانای معدنی - پلیمر هادی.....20
- 1-5-2-1- سنتز کامپوزیت‌های نیم‌رسانای معدنی - پلیمر هادی.....20
- 2-5-2-1- خواص و کاربردهای کامپوزیت‌های نیم‌رسانای معدنی - پلیمر هادی.....21
- 3-1- هیبریدهای سه‌تایی.....23

- 4-1- تخریب فتوکاتالیتیکی و مکانیسم آن.....24
- 5-1- انواع آلاینده‌های زیست‌محیطی.....26
- 6-1- اهداف پروژه‌ی حاضر.....28

## فصل دوم: مواد و روش‌ها

- 2- بخش تجربی.....29
- 2-1- مواد مورد استفاده.....29
- 2-2- تجهیزات مورد استفاده.....30
- 2-3- آماده‌سازی پیش‌ماده‌ها.....31
- 2-3-1- تقطیر تیوفن.....31
- 2-3-2- آماده‌سازی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت.....31
- 2-3-3- سنتز زئولیت ZSM-5.....31
- 2-3-4- تهیه‌ی ژل پیش‌ماده‌ی سنتز نانو  $TiO_2$ .....32
- 2-3-5- آماده‌سازی آلاینده‌ها.....32
- 2-4- تهیه‌ی کامپوزیت‌های هیبرید دوتایی کلینوپتیلولیت - پلی‌تیوفن (CLN-PTh).....33
- 2-4-1- یافتن شرایط بهینه برای سنتز کامپوزیت‌های CLN-PTh.....33
- 2-4-1-1- بررسی تأثیر مقدار اکسید کننده در راندمان سنتز کامپوزیت CLN-PTh.....33
- 2-4-1-2- بررسی تأثیر مدت زمان واکنش پلیمریزاسیون در راندمان سنتز کامپوزیت CLN-PTh.....34
- 2-4-2- سنتز کامپوزیت‌های CLN-PTh.....34
- 2-4-3- بررسی عملکرد فتوکاتالیتیکی کامپوزیت‌های CLN-PTh.....35
- 2-5- تهیه‌ی کامپوزیت‌های هیبرید سه تایی  $TiO_2$  - کلینوپتیلولیت - پلی‌تیوفن ( $TiO_2/CLN$ -).....36
- .....(PTh).....36

- 36..... $TiO_2/CLN-PTh$  کامپوزیت های ستنز فاز معدنی 1-5-2
- 36..... $(TiO_2/CLN)$  کلینوپتیلولیت ستنز نانو  $TiO_2$  ساپورت شده بر روی 1-1-5-2
- 36..... کلینوپتیلولیت ستنز نانو  $TiO_2$  بارگذاری شده با یون های  $La^{3+}$  و  $Ce^{4+}$  بر روی 2-1-5-2
- 36..... کلینوپتیلولیت ستنز کامپوزیت های هیبرید سه تایی  $TiO_2/CLN-PTh$  2-5-2
- 37..... بررسی عملکرد فتوکاتالیتیکی کامپوزیت های  $TiO_2/CLN-PTh$  3-5-2
- 38..... تهیه کامپوزیت های هیبرید دو تایی و سه تایی با زئولیت ZSM-5 6-2
- 38..... ستنز نانو  $TiO_2$  ساپورت شده بر روی ZSM-5 1-6-2
- 38..... ستنز کامپوزیت های هیبرید دو تایی و سه تایی  $TiO_2/ZSM-5-PTh$  و ZSM-5-PTh 2-6-2
- 39..... بررسی عملکرد فتوکاتالیتیکی کامپوزیت های  $TiO_2/ZSM-5-PTh$  و ZSM-5-PTh 3-6-2
- 39..... بررسی میزان پایداری کامپوزیت های استفاده شده در تخریب فتوکاتالیتیکی 1-3-6-2
- 39..... تأثیر مقدار کاتالیست استفاده شده در راندمان تخریب فتوکاتالیتیکی 2-3-6-2

### فصل سوم: نتایج و بحث

- 40..... نتایج و بحث 3-
- 40..... شناسایی زئولیت کلینوپتیلولیت 1-3
- 40..... بررسی طیف FT-IR کلینوپتیلولیت 1-1-3
- 41..... بررسی الگوی XRD کلینوپتیلولیت 2-1-3
- 45..... شناسایی زئولیت ZSM-5 2-3
- 45..... بررسی طیف FT-IR زئولیت ZSM-5 1-2-3
- 47..... بررسی الگوی XRD زئولیت ZSM-5 2-2-3
- 49..... بررسی کامپوزیت های هیبرید دو تایی CLN-PTh 3-3
- 49..... بررسی تأثیر مقدار اکسیدکننده در راندمان ستنز کامپوزیت CLN-PTh 1-3-3

- 51-2-3-3- بررسی تأثیر مدت زمان واکنش پلیمریزاسیون در راندمان سنتز کامپوزیت CLN-PTh.
- 51-3-3-3- شناسایی کامپوزیت‌های CLN-PTh.....
- 52-1-3-3-3- بررسی طیف FT-IR و الگوی XRD پلی تیوفن.....
- 55-2-3-3-3- بررسی طیف FT-IR و الگوی XRD کامپوزیت‌های CLN-PTh.....
- 58-4-3-3- نتایج عملکرد فتوکاتالیتیکی کامپوزیت‌های CLN-PTh.....
- 58-1-4-3-3- تخریب فتوکاتالیتیکی 4- نیتروفلن.....
- 63-2-4-3-3- تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ زرد GX.....
- 64-4-3- بررسی کامپوزیت‌های هیبرید سه تایی  $TiO_2/CLN-PTh$ .....
- 64-1-4-3- شناسایی پیش ماده‌های تهیه‌ی کامپوزیت‌های هیبرید سه تایی  $TiO_2/CLN-PTh$  و  $(M-TiO_2/CLN$  و  $TiO_2/CLN)$ .....
- 68-2-4-3- نتایج عملکرد فتوکاتالیتیکی  $M-TiO_2/CLN$  و  $TiO_2/CLN$ .....
- 71-3-4-3- شناسایی کامپوزیت‌های هیبرید سه تایی  $TiO_2/CLN-PTh$ .....
- 71-1-3-4-3- بررسی طیف FT-IR کامپوزیت‌های  $TiO_2/CLN-PTh$ .....
- 73-2-3-4-3- بررسی الگوی XRD کامپوزیت‌های  $TiO_2/CLN-PTh$ .....
- 74-3-3-4-3- بررسی مورفولوژی کامپوزیت  $TiO_2/CLN-PTh$ .....
- 77-4-4-3- نتایج عملکرد فتوکاتالیتیکی کامپوزیت‌های  $TiO_2/CLN-PTh$ .....
- 77-1-4-4-3- تخریب فتوکاتالیتیکی 4- نیتروفلن تحت تابش نور مرئی.....
- 81-2-4-4-3- تخریب فتوکاتالیتیکی 4- نیتروفلن تحت تابش نور UV.....
- 83-3-4-4-3- تخریب فتوکاتالیتیکی رنگ زرد GX.....
- 84-5-3- بررسی کامپوزیت‌های هیبرید دوتایی و سه تایی تهیه شده با زئولیت ZSM-5.....
- 84-1-5-3- شناسایی نانوفتوکاتالیست‌های  $TiO_2/ZSM-5$  و  $La-TiO_2/ZSM-5$ .....
- 88-2-5-3- نتایج عملکرد فتوکاتالیتیکی  $TiO_2/ZSM-5$  و  $La-TiO_2/ZSM-5$ .....
- 90-3-5-3- شناسایی کامپوزیت‌های ZSM-5-PTh و  $TiO_2/ZSM-5-PTh$ .....
- 90-1-3-5-3- بررسی طیف FT-IR کامپوزیت‌های ZSM-5-PTh و  $TiO_2/ZSM-5-PTh$ .....

91.....	TiO <sub>2</sub> /ZSM-5-PTh و ZSM-5-PTh کامپوزیت‌های XRD بررسی الگوی
93.....	TiO <sub>2</sub> /ZSM-5-PTh و ZSM-5-PTh کامپوزیت‌های مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات
95.....	TiO <sub>2</sub> /ZSM-5-PTh و ZSM-5-PTh کامپوزیت‌های فتوکاتالیتیکی
98.....	1-4-5-3- بررسی میزان پایداری کامپوزیت‌های استفاده شده در تخریب فتوکاتالیتیک
100.....	2-4-5-3- تأثیر مقدار کاتالیست استفاده شده در راندمان تخریب فتوکاتالیتیکی
102.....	نتیجه‌گیری
105.....	پیشنهادات
106.....	منابع
114.....	پیوست‌ها

## فهرست جداول

- جدول 2-1- مواد مورد استفاده..... 29
- جدول 2-2- تجهیزات مورد استفاده..... 30
- جدول 2-3- نسبت وزنی اجزای سازنده‌ی کامپوزیت‌های CLN-PTh..... 35
- جدول 3-1- اطلاعات مربوط به الگوی XRD کلینوپتیلولیت اسید شویی شده..... 43
- جدول 3-2- اطلاعات مربوط به الگوی XRD ژئولیت ZSM-5 سنتز شده..... 48
- جدول 3-3- راندمان تبدیل منومر تیوفن به پلی‌تیوفن توسط نسبت‌های مولی مختلف اکسیدکننده..... 50
- جدول 3-4- راندمان تبدیل منومر تیوفن به پلی‌تیوفن در زمان‌های مختلف..... 51
- جدول 3-5- اطلاعات مربوط به الگوی XRD کامپوزیت‌های CLN و CLN-PTh..... 57
- جدول 3-6- کسر تبدیل 4- نیتروفنل توسط PTh در فواصل زمانی مختلف..... 59
- جدول 3-7- نمودار کسر تبدیل 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت‌های CLN-PTh در فواصل زمانی مختلف..... 61
- جدول 3-8- اطلاعات مربوط به الگوی XRD نمونه‌های S<sub>1</sub>، S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub>..... 67
- جدول 3-9- کسر تبدیل 4- نیترو فنل توسط نمونه‌های S<sub>1</sub>، S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub> تحت تابش نور UV..... 69
- جدول 3-10- اطلاعات مربوط به الگوی XRD کامپوزیت‌های C<sub>5</sub>، C<sub>6</sub> و C<sub>7</sub>..... 74
- جدول 3-11- کسر تبدیل 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت C<sub>5</sub> تحت تابش نور مرئی..... 77
- جدول 3-12- کسر تبدیل 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت‌های C<sub>6</sub> و C<sub>7</sub> تحت تابش نور مرئی..... 79
- جدول 3-13- کسر تبدیل 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت‌های C<sub>5</sub>، C<sub>6</sub> و C<sub>7</sub> تحت تابش نور UV..... 81
- جدول 3-14- کسر تبدیل رنگ زرد GX توسط کامپوزیت C<sub>7</sub> تحت تابش نور مرئی..... 83
- جدول 3-15- مقادیر 2θ مربوط به الگوی XRD نمونه‌های S<sub>4</sub> و S<sub>5</sub>..... 86
- جدول 3-16- کسر تبدیل 4- نیتروفنل توسط نمونه‌های S<sub>4</sub> و S<sub>5</sub> تحت تابش نور مرئی..... 89



جدول 3-17- مقادیر  $2\theta$  مربوط به الگوی XRD کامپوزیت‌های  $C_8$ ،  $C_9$  و  $C_{10}$ .....92

جدول 3-18- کسر تبدیل 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت‌های  $C_8$ ،  $C_9$  و  $C_{10}$  تحت تابش نور

مرئی.....96

## فهرست اشکال

- شکل 1-1- پلیمرهای هادی متداول..... 3
- شکل 2-1- مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای پلیمریزاسیون تیوفن..... 6
- شکل 3-1- سنتز هیدروترمال زئولیت‌ها..... 9
- شکل 4-1- ساختار کلینوپتیلولیت..... 10
- شکل 5-1- ساختار زئولیت ZSM-5 و کانال‌های سه‌بعدی آن..... 11
- شکل 6-1- مکانیسم فعالیت فتوکاتالیتیکی کامپوزیت  $\text{TiO}_2$ - پلی‌آنیلین تحت تابش نور مرئی (a) و نور UV (b)..... 23
- شکل 7-1- ساختار شیمیایی رنگ زرد GX (a) و 4- نیتروفنل (b)..... 28
- شکل 1-2- منحنی کالیبراسیون آلاینده‌ها: رنگ زرد GX (a) و 4- نیتروفنل (b)..... 33
- شکل 1-3- طیف FT-IR کلینوپتیلولیت..... 41
- شکل 2-3- الگوی XRD کلینوپتیلولیت..... 42
- شکل 3-3- طیف FT-IR زئولیت ZSM-5 سنتز شده..... 46
- شکل 4-3- الگوی XRD زئولیت ZSM-5 سنتز شده..... 47
- شکل 5-3- تبدیل پلی‌تیوفن اکسیده به فرم کاهیده توسط متانول..... 52
- شکل 6-3- طیف FT-IR پلی‌تیوفن..... 53
- شکل 7-3- الگوی XRD پلی‌تیوفن..... 54
- شکل 8-3- طیف FT-IR کامپوزیت‌های CLN-PTh: نمونه‌های  $C_1$ ،  $C_2$ ،  $C_3$  و  $C_4$ ..... 55
- شکل 9-3- الگوی XRD کامپوزیت‌های CLN-PTh: نمونه‌های  $C_1$ ،  $C_2$ ،  $C_3$  و  $C_4$ ..... 57

- شکل 3-10- طیف UV-Vis انعکاسی پاشیده‌ی (DRS) پلی تیوفن.....60
- شکل 3-11- راندمان حذف 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت‌های CLN-PTh در مدت زمان 120 دقیقه.....62
- شکل 3-12- راندمان حذف رنگ زرد GX توسط کامپوزیت‌های CLN-PTh.....63
- شکل 3-13- طیف FT-IR نمونه‌های S<sub>1</sub>، S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub>.....65
- شکل 3-14- الگوی XRD نمونه‌های S<sub>1</sub>، S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub>.....66
- شکل 3-15- راندمان حذف 4- نیتروفنل توسط نمونه‌های S<sub>1</sub>، S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub> تحت تابش نور UV.....70
- شکل 3-16- طیف FT-IR کامپوزیت C<sub>5</sub>، C<sub>6</sub> و C<sub>7</sub>.....72
- شکل 3-17- الگوی XRD کامپوزیت‌های C<sub>5</sub>، C<sub>6</sub> و C<sub>7</sub>.....73
- شکل 3-18- تصویر SEM کلینوپتیلولیت (a)، تصویر FE-SEM پلی تیوفن (b)، تصویر FE-SEM کامپوزیت C<sub>5</sub> در بزرگنمایی‌های (c) 30000 و (d) 50000.....75
- شکل 3-19- راندمان حذف 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت‌های C<sub>5</sub>، C<sub>6</sub> و C<sub>7</sub> تحت تابش نور مرئی.....79
- شکل 3-20- راندمان حذف 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت‌های C<sub>5</sub>، C<sub>6</sub> و C<sub>7</sub> تحت تابش نور UV.....82
- شکل 3-21- طیف FT-IR نمونه‌های S<sub>4</sub> و S<sub>5</sub>.....84
- شکل 3-22- الگوی XRD نمونه‌های S<sub>4</sub> و S<sub>5</sub>.....85
- شکل 3-23- تصویر FE-SEM نمونه‌ی S<sub>5</sub> در بزرگنمایی‌های (a) 5000، (b) 20000 و (c) 40000.....87
- شکل 3-24- راندمان حذف 4- نیتروفنل توسط نمونه‌های S<sub>4</sub> و S<sub>5</sub> تحت تابش نور مرئی.....89
- شکل 3-25- طیف FT-IR کامپوزیت‌های C<sub>8</sub>، C<sub>9</sub> و C<sub>10</sub>.....91

- شکل 3-26- الگوی XRD کامپوزیت‌های C<sub>8</sub>، C<sub>9</sub> و C<sub>10</sub>.....92
- شکل 3-27- تصویر FE-SEM کامپوزیت C<sub>10</sub> با بزرگنمایی‌های (a) 10000، (b) 30000 و (c) 50000.....94
- شکل 3-28- تصویر TEM کامپوزیت C<sub>9</sub> (a) و نانوذرات موجود در بخشی از سطح زئولیت ZSM-5 در این کامپوزیت (b).....95
- شکل 3-29- راندمان حذف 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت‌های C<sub>8</sub>، C<sub>9</sub> و C<sub>10</sub> تحت تابش نور مرئی.....97
- شکل 3-30- طیف FT-IR کامپوزیت C<sub>10</sub> نو (a) و بازیافت شده (b).....99
- شکل 3-31- راندمان حذف 4- نیتروفنل توسط کامپوزیت C<sub>10</sub> نو (a) و بازیافت شده (b).....100
- شکل 3-32- راندمان حذف 4- نیتروفنل توسط مقادیر مختلف کامپوزیت C<sub>9</sub>.....100

## 1- مقدمه

مواد کامپوزیت به موادی اطلاق می‌شود که از ترکیب دو یا چند ماده‌ی مجزا با ویژگی‌های متمایز تشکیل شده و مرز مشترک مشخصی بین اجزای سازنده وجود دارد. در چنین موادی یکی از اجزا، تشکیل فاز پیوسته را می‌دهد و سایر فازها در درون این فاز پیوسته پراکنده می‌شوند. فاز پیوسته در مواد کامپوزیت ممکن است پلیمری، سرامیکی، فلزی و یا بیولوژیکی باشد [1 و 2]. زمانی که حداقل یکی از ابعاد (طول، عرض و یا ضخامت) اجزای سازنده در مقیاس نانومتری (1-100nm) باشد، کامپوزیت حاصل یک نانوکامپوزیت خواهد بود [1].

وقتی دو یا چند ماده به صورت کامپوزیت با هم ترکیب می‌شوند، ماده‌ی حاصل ویژگی‌های جالب و مفیدی خواهد داشت که به تنهایی توسط اجزای سازنده، قابل حصول نیست [1 و 3]. تنوع اجزای سازنده، امکان تهیه‌ی کامپوزیت‌هایی با خواص قابل کنترل را فراهم می‌آورد. این امر سبب استفاده‌ی گسترده از مواد کامپوزیت در زمینه‌های گوناگون شده است.

## 1-1- کامپوزیت‌های معدنی - آلی<sup>1</sup>

کامپوزیت‌های معدنی - آلی مواد هیبریدی هستند که از برهمکنش اجزای معدنی (سنتزی و طبیعی) با ترکیبات آلی حاصل می‌شوند. پوشش صدف، مرجان، عاج فیل و استخوان ماهی مرکب، مثال‌هایی از ترکیبات هیبریدی موجود در طبیعت هستند که از ترکیب کانی‌های معدنی با پلیمرهای آلی تشکیل شده‌اند [4].

در سال‌های اخیر، سنتز، شناسایی و بررسی کاربرد مواد کامپوزیت معدنی - آلی، به یک زمینه‌ی تحقیقاتی جالب و در حال رشد در علم مواد تبدیل شده است. چندین عامل در این میان نقش دارند که از آن جمله می‌توان به ترکیب خواص فازهای آلی و معدنی در کامپوزیت حاصل، حفظ و بهبود خواص مفید، کاهش معایب، پیدایش خواص جدید و بهبود عملکرد مواد کامپوزیتی در نتیجه‌ی برهمکنش اجزای آلی و معدنی اشاره کرد. علاوه بر این، ویژگی‌های بهبود یافته‌ی مواد هیبرید، زمانی

<sup>1</sup>Inorganic-organic composites

بهرتر نمایان می‌شود که حداقل یکی از اجزای سازنده در مقیاس نانومتری باشد. بنابراین با انتخاب فازهای معدنی و آلی مناسب با رفتار مکمل، می‌توان کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های هیبریدی بدست آورد که کاربردهای متعددی در زمینه‌های گوناگون داشته باشند. کاربردهایی نظیر اپتیک، فتونیک، سنسورهای شیمیایی و بیوشیمیایی، لیزرهای حالت جامد و کاربردهای دیگری که مواد غیر کامپوزیت و حتی اغلب کامپوزیت‌های رایج، جوابگوی نیاز آنها نیست [6 و 5].

بدلیل تنوع ترکیبات آلی و معدنی، تعداد کامپوزیت‌های معدنی - آلی تهیه شده بسیار زیاد است. همین امر طبقه‌بندی سیستماتیک این گروه از کامپوزیت‌ها را مشکل می‌سازد. یک طبقه‌بندی رایج بر اساس نوع برهمکنش فازهای معدنی و آلی در کامپوزیت حاصل، صورت می‌گیرد. در این نوع طبقه‌بندی، مواد کامپوزیت معدنی - آلی به دو گروه تقسیم می‌شوند. در دسته‌ی اول کامپوزیت‌هایی قرار می‌گیرند که در آنها برهمکنش بین فازهای آلی و معدنی تنها از نوع پیوندهای هیدروژنی و نیروهای ضعیف و اندروالسی است. دسته‌ی دوم کامپوزیت‌هایی را شامل می‌شود که اجزای سازنده‌ی آنها از طریق پیوندهای قوی یونی یا کووالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند [2].

گذشته از نوع برهمکنش فازهای آلی و معدنی، کامپوزیت‌های پلیمری یک دسته‌ی مهم از کامپوزیت‌های معدنی - آلی را تشکیل می‌دهند و در این میان کامپوزیت‌های تشکیل شده از پلیمرهای هادی<sup>1</sup> با ترکیبات معدنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در این کامپوزیت‌ها، مقاومت مکانیکی، پایداری حرارتی و پایداری پلیمر هادی در برابر نور ماوراء بنفش (UV) افزایش می‌یابد و کامپوزیت‌های حاصل، انعطاف‌پذیری بالا، وزن سبک و هدایت الکتریکی مناسبی برای اغلب کاربردها دارند. هرچند ترکیبات معدنی مختلفی می‌توانند در این کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار بگیرند، اما با توجه به اهداف پروژه‌ی حاضر، در اینجا فقط کامپوزیت‌هایی بررسی می‌شوند که از ترکیب پلیمرهای هادی با آلومینوسیلیکات‌ها (زئولیت‌ها<sup>2</sup>) و نیم‌رساناهای معدنی<sup>3</sup> تهیه شده‌اند. در ادامه، ابتدا اجزای سازنده‌ی این کامپوزیت‌ها به طور مختصر معرفی می‌شود و سپس به خواص و کاربردهای کامپوزیت‌های حاصل اشاره می‌شود.

<sup>1</sup>Conducting polymers

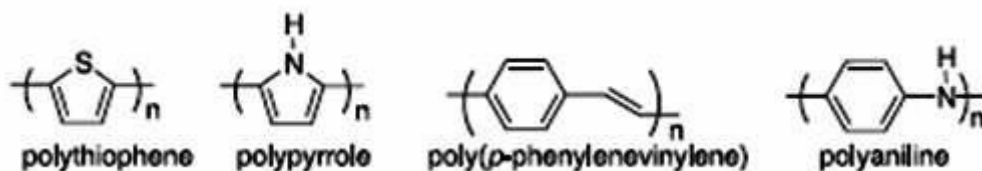
<sup>2</sup>Zeolites

<sup>3</sup>Inorganic semiconductors

## 2-1- کامپوزیت‌های معدنی - آلی بر پایه‌ی پلیمرهای هادی

### 1-2-1- پلیمرهای هادی

پلیمرهای هادی یا پلیمرهای مزدوج، گروهی از پلیمرهای آلی هستند که اسکلت پلیمری آن‌ها متشکل از پیوندهای  $\pi$ - مزدوج است. اولین پلیمرهای تهیه شده از این گروه، هدایت الکتریکی بالایی نداشتند و رسانایی اغلب آن‌ها در حد نیم‌رساناها بود. بعلاوه نداشتن ویژگی‌های مطلوب در مقایسه با پلیمرهای معمولی موجود، باعث شده بود که این پلیمرها تا اواسط دهه 1970، چندان مورد توجه قرار نگیرند و ساختار الکترونی و مولکولی آن‌ها همچنان ناشناخته باقی مانده بود تا اینکه در سال 1976، هیگر<sup>1</sup>، مک دیارمید<sup>2</sup> و شیراکاوا<sup>3</sup> نشان دادند که اکسیداسیون پلی‌استیلن (ساده‌ترین پلیمر مزدوج) توسط  $I_2$  منجر به افزایش قابل ملاحظه‌ی هدایت الکتریکی آن می‌شود. این کشف مهم موجب شد که جایزه‌ی نوبل شیمی در سال 2000، به این دانشمندان تعلق گیرد. از آن پس تلاش‌های تحقیقاتی فراوانی به منظور سنتز پلیمرهای هادی، بهبود خواص و مطالعه‌ی کاربردهای آن‌ها صورت گرفته است [7]. شکل (1-1) تعدادی از مهمترین پلیمرهای هادی را نشان می‌دهد.



شکل 1-1- پلیمرهای هادی متداول.

پلیمرهای نشان داده شده در شکل (1-1)، اغلب رنگی هستند و پیک جذبی قوی در ناحیه‌ی مرئی طیف الکترومغناطیسی نشان می‌دهند که به گذار  $\pi$ - $\pi^*$  نسبت داده می‌شود. علاوه بر ضریب جذب بالا در ناحیه‌ی مرئی، این پلیمرها از ویژگی‌هایی چون وزن سبک، فرایندپذیری، انعطاف‌پذیری و پایداری بالا برخوردارند، اما مهمترین ویژگی پلیمرهای هادی، قابلیت تغییر میزان هدایت الکتریکی

<sup>1</sup>Heeger

<sup>2</sup>MacDiarmid

<sup>3</sup>Shirakawa

آن‌ها توسط فرایند دوپه کردن است. بسته به سطح دوپه‌شدگی، می‌توان هدایت الکتریکی این پلیمرها را تا حد رساناهای فلزی افزایش داد. علت افزایش هدایت الکتریکی، افزایش تعداد حاملین بار در نتیجه‌ی فرایند دوپه کردن است.

فرایند دوپه کردن پلیمرهای هادی به دو روش عمده می‌تواند صورت بگیرد. این دو روش عبارتند از دوپینگ اکسایش - کاهش و دوپینگ اسید - باز. دوپینگ اکسایش - کاهش که هم به روش شیمیایی و هم به روش الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد، با اکسایش زنجیر پلیمری و تولید پلی‌کاتیون (دوپینگ نوع p) و یا احیاء زنجیر پلیمری و ایجاد پلی‌آنیون (دوپینگ نوع n) همراه است. دوپینگ نوع n بدلیل فعالیت بالای پلیمر حاصل، کمتر متداول است.

دوپینگ اسید - باز در مورد پلیمرهایی استفاده می‌شود که دارای سایت‌های بازی قوی در اسکلت پلیمری هستند. در این نوع دوپینگ، برخلاف دوپینگ اکسایش - کاهش، تعداد الکترون‌ها در زنجیر پلیمری ثابت باقی می‌ماند و بار مثبت توسط پروتون‌دار شدن در زنجیر پلیمری ایجاد می‌شود [7].

پلیمرهای هادی در هر دو حالت (خنثی و دوپه شده)، کاربردهای مختلفی در زمینه‌های گوناگون دارند که از آن جمله می‌توان به پوشش‌های ضد الکتریسیته‌ی ساکن، پوشش‌های ضد خوردگی، سنسورها، لیزرهای پلیمری و پیل‌های فتوولتایی اشاره کرد [7 و 1].

### 1-1-2-1- پلی تیوفن<sup>1</sup>

پلی تیوفن و مشتقات آن، دسته‌ی مهمی از پلیمرهای هادی هستند که علاوه بر پایداری بالا در برابر نور، مقاومت زیادی نیز نسبت به رطوبت نشان می‌دهند [8]. مهم‌ترین عضو این خانواده یعنی پلی تیوفن از پلیمریزاسیون تیوفن (هتروسیکل گوگرددار) بدست می‌آید. علی‌رغم سنتز بی‌تیوفن در سال 1894، پلیمریزاسیون تیوفن تا سال 1980 انجام نشده بود. در این سال دو گروه به طور جداگانه سنتز پلی تیوفن از 2 و 5-دی‌برموتیوفن را با استفاده از منیزیم در حلال THF گزارش کردند [9 و 10].

<sup>1</sup>Polythiophene



با توجه به تأثیر شرایط سنتز بر روی خواص، مورفولوژی و عملکرد مواد حاصل، تلاش‌های تحقیقاتی گسترده‌ای از آن زمان تاکنون بر روی طراحی روش‌های سنتز پلی‌تیوفن‌ها انجام گرفته است. در حال حاضر دو روش عمده برای سنتز پلی‌تیوفن بدون استخلاف وجود دارد که عبارتند از پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی<sup>1</sup> و پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی<sup>2</sup>.

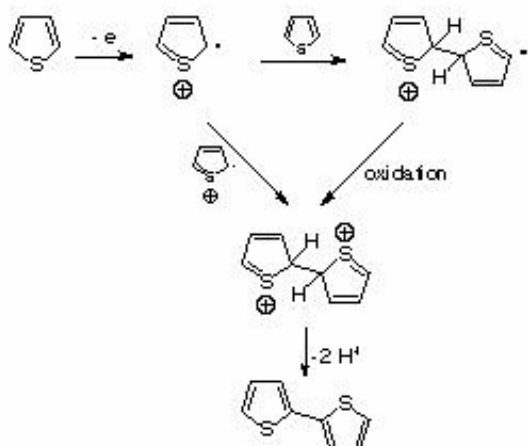
پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی که یک روش متداول برای تهیه پلیمرهای هتروسیکلی است، اولین بار در سال 1982 برای سنتز پلی‌تیوفن استفاده شد. در این روش با اعمال پتانسیل ثابت و یا جریان ثابت، منومر موجود در محلول الکترولیت به صورت یک لایه‌ی فیلم پلیمری بر روی الکتروکد کار رسوب می‌کند. پلیمریزاسیون با اکسیداسیون منومر به یک کاتیون رادیکال آغاز می‌شود. در مرحله‌ی بعد دو کاتیون رادیکال با یکدیگر کوپل شده و ضمن از دست دادن دو پروتون به یک دایمر تبدیل می‌شوند. پتانسیل اکسیداسیون دایمر حاصل، کمتر از منومر اولیه است و در نتیجه، زنجیر پلیمری می‌تواند به سهولت توسعه یابد.

مکانیسم دیگر، شامل افزایش الکتروندوستی منومر خنثی به کاتیون رادیکال اولیه است. به نظر می‌رسد این مکانیسم محتمل‌تر از مکانیسم اول باشد، زیرا نیروی دافعه بین دو کاتیون رادیکال ممکن است از نزدیک شدن آن‌ها به یکدیگر جلوگیری کند. در هر حال پلیمر تهیه شده به روش الکتروشیمیایی، به فرم اکسیده (دوپه شده) است [7و8]. این دو مکانیسم به طور شماتیک در شکل (2-1) نشان داده شده است.

---

<sup>1</sup>Electrochemical polymerization

<sup>2</sup>Chemical oxidative polymerization



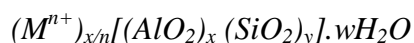
شکل 1-2- مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای پلیمریزاسیون تیوفن.

در پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی، به منظور اکسیداسیون منومر به کاتیون رادیکال از یک اکسیدکننده شیمیایی استفاده می‌شود. متداولترین اکسیدکننده‌ی استفاده شده، کلرید آهن (III) است. پلیمریزاسیون بر روی سطح  $FeCl_3$  نامحلول انجام شده و از یک مکانیسم کاتیون رادیکالی مشابه با پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پیروی می‌کند [9 و 10].

### 1-2-2- زئولیت‌ها

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های کریستالی، متشکل از واحدهای ساختاری  $SiO_4$  و  $AlO_4$  چهاروجهی هستند. این چهاروجهی‌ها توسط اتم‌های اکسیژن پل به یکدیگر متصل شده و شبکه‌ای از کانال‌ها و حفرات با اندازه‌ها و شکل‌های گوناگون پدید می‌آورند. زئولیت‌ها در واقع از استخلاف تعدادی از یون‌های  $Si^{4+}$  توسط  $Al^{3+}$  در سیلیکات‌ها بوجود می‌آیند. قرار گرفتن  $Al^{3+}$  به جای  $Si^{4+}$  تولید بار منفی در شبکه‌ی زئولیت می‌نماید که این بار منفی بوسیله‌ی کاتیون‌های فلزی موازنه می‌شود. این کاتیون‌های فلزی، متحرک بوده و می‌توانند در تماس با محلول‌های حاوی سایر کاتیون‌ها توسط آن‌ها جایگزین شوند (تبادل یون<sup>1</sup>). به طور کلی فرمول ساختاری یک زئولیت بر اساس سلول واحد کریستالوگرافی به صورت زیر بیان می‌شود:

<sup>1</sup>Ion exchange



M کاتیونی با ظرفیت n (معمولاً کاتیون فلزات قلیایی و قلیایی خاکی) و w تعداد مولکول‌های آبی است که در کانال‌ها و حفرات زئولیت قرار گرفته‌اند. آب موجود در شبکه‌ی زئولیت می‌تواند به سهولت و بدون تخریب شبکه‌ی زئولیت توسط حرارت خارج شود. مجموع (x+y)، تعداد چهاروجهی‌ها را در سلول واحد نشان می‌دهد و نسبت y/x که بیانگر نسبت سیلیسیم به آلومینیوم است، بین 1 تا 5 و حتی بسیار بیشتر از آن می‌باشد. این نسبت بسیاری از ویژگی‌های زئولیت نظیر ظرفیت مبادله‌ی کاتیون، تعداد و قدرت سایت‌های اسید برونستد، پایداری حرارتی و میزان آبدوستی و آبگریزی سطح زئولیت را تحت تأثیر قرار می‌دهد [11-13].

زئولیت‌ها بدلیل دارا بودن خاصیت تبادل یون، در کاهش سختی آب، حذف کاتیون‌های فلزات سنگین و نیز رنگینه‌های کاتیونی از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. زئولیت‌های تبادل یون شده با کاتیون‌های فلزی نظیر  $Ag^+$  می‌توانند کاربردهایی در جذب آنیون‌های معدنی داشته باشند [14]. پس از حادثه چرنوبیل، به منظور جذب مواد رادیواکتیو از بدن حیوانات و انسان، زئولیت طبیعی تا مدت‌ها به عنوان یک افزودنی در غذای حیوانات و نیز آرد استفاده می‌شد. زئولیت‌ها همچنین می‌توانند به عنوان غربالهای مولکولی<sup>1</sup> در جداسازی ایزومرها و جداسازی مخلوط گازها مورد استفاده قرار بگیرند. مهم‌ترین کاربرد زئولیت‌ها در صنعت، استفاده از آن‌ها به عنوان کاتالیست‌های اسیدی است. این کاتالیست‌ها می‌توانند واکنش‌هایی نظیر کراکینگ، آلکیلاسیون و ایزومریزاسیون هیدروکربن‌ها را انجام دهند [15].

### 1-2-2-1- انواع زئولیت‌ها

زئولیت‌ها به دو گروه زئولیت‌های طبیعی و سنتزی تقسیم می‌شوند. تاکنون 48 نوع زئولیت طبیعی مختلف شناسایی شده است، در حالی که تعداد زئولیت‌های سنتز شده بیش از 150 مورد

<sup>1</sup>Molecular sieves

می‌باشد. از زئولیت‌های طبیعی می‌توان چاپازیت<sup>1</sup>، فوجاسیت<sup>2</sup>، موردنیت<sup>3</sup> و آنالسیم<sup>4</sup> را نام برد. زئولیت A، X، Y و ZSM-5 تعدادی از زئولیت‌های سنتزی مهم هستند.

زئولیت‌های طبیعی نتیجه‌ی غیر مستقیم فعالیت‌های آتشفشانی هستند و از دگرگونی سنگ‌ها و خاکسترهای آتشفشانی در نتیجه‌ی واکنش با دریاچه‌های نمکی و قلیایی و آب‌های زیرزمینی تشکیل می‌شوند. این زئولیت‌ها اغلب در مناطق کوهستانی و رسوبات اقیانوسی یافت می‌شوند. ویژگی‌های یک زئولیت طبیعی به محل و شرایط تشکیل آن بستگی دارد. عواملی نظیر دمای تشکیل، عمق محل تشکیل و نوع خاکستر یا سنگ آتشفشانی، موجب تغییر در ترکیب شیمیایی و در نتیجه تغییر خواص زئولیت حاصل می‌شود [11 و 15]. زئولیت‌های طبیعی معمولاً به صورت خالص یافت نمی‌شوند و اغلب با ناخالصی‌هایی نظیر فلزات، کوارتز و یا سایر زئولیت‌ها همراه هستند. به همین علت این گروه از زئولیت‌ها برای اغلب کاربردهای صنعتی مناسب نیستند و قبل از استفاده باید با روش‌هایی نظیر تیمار اسیدی، تبادل یون و سایر روش‌ها اصلاح شوند. از طرف دیگر این زئولیت‌ها به علت هزینه‌ی کم، برای کاربردهای زیست محیطی مناسب‌تر از انواع سنتزی هستند [13-15].

اولین موارد سنتز زئولیت‌ها، تحت شرایطی مشابه با شرایط تشکیل زئولیت‌های طبیعی و با استفاده از محلول‌های نمکی و دماهای نسبتاً بالا (170-270°C) انجام می‌گرفت. استفاده از مواد آغازگر فعال، امکان سنتز زئولیت‌ها را در شرایط ملایم‌تر فراهم آورد. در این واکنش‌ها، تنها از واکنشگرهای معدنی به منظور سنتز زئولیت‌ها استفاده می‌شد، اما بتدریج با افزایش دامنه‌ی واکنشگرها به مواد آلی، پیشرفت‌های زیادی در سنتز و شناسایی زئولیت‌های جدید حاصل شد [16].

امروزه سنتز آزمایشگاهی زئولیت‌ها عموماً تحت شرایط هیدروترمال<sup>5</sup> صورت می‌گیرد. مخلوط واکنش شامل منابع آلومینیوم و سیلیسیم نظیر آلومینا و سیلیکا، یک تمپلت<sup>6</sup> (معمولاً آمین یا نمک آمونیوم)، یک منبع کاتیون و مقدار مازاد آب است. واکنش در محیط بازی صورت می‌گیرد و یون‌های OH<sup>-</sup> موجود در محیط، فرایندهای انحلال و تراکم را در طول کریستالیزاسیون تنظیم می‌کنند.

<sup>1</sup>Chabazite

<sup>2</sup>Faujasite

<sup>3</sup>Mordenite

<sup>4</sup>Analcime

<sup>5</sup>Hydrothermal

<sup>6</sup>Template