



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



و جعلنا من الماء كل شئ حي

و از آب همه چیز را زنده گردانیدیم

سوره انبیاء، آیه ۳۰



دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

تحت عنوان:

بررسی جذب یون‌های فلزی بر روی آلومینای نانو ساختار

توسط:

اکرم رحمانی

استاد راهنما:

دکتر مصطفی فضلی

استاد مشاور:

دکتر سید حسن زوار موسوی

مهر ۱۳۸۸

تقدیم به:

پیشگاه حق،

که تمام هستی‌ام از اوست و در سایه‌ی رحمت بی‌پایان اوست که زندگی برایم میسر است.

محضر مبارک ائمه‌ی معصومین بالاخص جواد الائمه (ع)،

و

یگانه منجی عالم بشریت، حضرت مهدی (عج)،

که هر چه دارم از دعای خیر ایشان است و بی‌صبرانه منتظر لحظه‌ی ظهور و دیدار ایشانم.

پدر عزیزم،

که تکیه‌گاه و پناهگاهم از تمام دردهای زمانه است و هر چه دارم در سایه‌ی تلاش‌های بی‌منت اوست.

مادر مهربانم،

که در سایه‌ی قلب پاک و محبت بی‌دریغش چگونه زیستن را آموختم و همیشه به وجودشان افتخار می‌کنم.

برادرها و خواهرهای خوبم،

مهدی، غلامرضا، اعظم و الهام که همیشه در قلبم جای دارند و وجودشان گرمی‌بخش زندگی‌ام است.

و دوستان پر محبتم،

رویا و سهیلا به خاطر پشتیبانی‌ها، دلسوزی‌ها و فداکاری‌هایشان.



تقدیر و تشکر:

خدای مهربان را حمد و سپاس می‌گوییم که فرصتی را برای کسب علوم و تجارب جدید در اختیارم قرار داد و شکری مضاعف به جای می‌آورم که مهلت و توان داد و یاریم کرد تا راهی را که با امید و توکل به او شروع کرده بودم با استعانت از درگاه ربوبیتش به پایان برسانم.

من لم یسکر الخلق لم یسکر الخالق

بر خود لازم می‌دانم از تمامی عزیزانی که در تمام دوره‌ی تحصیلم در این مقطع مرا به نوعی یاری نمودند تقدیر و تشکر نمایم:

✎ از خانواده‌ی گرامی‌ام، به‌خصوص از پدر و مادر عزیزم که لحظه به لحظه با مهر و محبت و فداکاری بی‌شمارشان همراهم بوده و یاریم نمودند.

✎ از اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر فضلی و جناب آقای دکتر موسوی به خاطر راهنمایی‌ها، زحمات و محبت‌های دلسوزانه و ارزشمندشان سپاسگزارم.

✎ از آقای دکتر آیباقی اصفهانی و آقای دکتر اصغری که تقبل زحمت فرمودند و برای داوری این پایان‌نامه تشریف آوردند.

✎ از مدیر محترم گروه شیمی، جناب آقای دکتر اصغری که در طول این دوره مرا یاری نمودند.

✎ از مدیران و عزیزان امور تحصیلات تکمیلی، به‌خصوص آقای دکتر عموزاده، آقای دکتر بهزاد، خانم وحدتی و خانم نیرومند.

✎ از مسئولین آزمایشگاه شیمی دانشکده، خانم کرکه آبادی و آقای محمدی.

✎ از کارکنان محترم دانشکده‌ی علوم پایه و گروه شیمی که در طی این دوره با اینجانب همکاری نمودند.

✎ از آقایان خرمی و شاهی که در آنالیز نمونه‌های آزمایشی، مرا یاری نمودند.

✎ از دوستان عزیزم، خانم‌ها: داوری، علی‌پور، سیدی، افشاری و معصومی و هم‌چنین هم‌کلاسی‌های خوبم به خاطر محبت‌ها و کمک‌هایشان.



بررسی جذب یون‌های فلزی بر روی آلومینای نانوساختار

چکیده

در این مطالعه، ابتدا آلومینای نانوساختار با استفاده از روش سنتز احتراقی محلول ساخته شد. سه سوخت مختلف جهت تهیه نانوالومینا مورد استفاده قرار گرفت. هر سه نمونه‌ی آلومینای نانوساختار تهیه شده مورد آنالیزهای مختلفی از جمله SEM، XRD، IR و BET قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعدی، آلومینای نانوساختار به عنوان جاذبی برای جذب فلزات سنگین Ni، Zn، Cd، Cu، Pb، به صورت سیستم ناپیوسته به کار رفت. پارامترهای متعددی از جمله تأثیر زمان تماس، pH، مقدار جاذب و دما بر جذب یون‌های فلزی بررسی شدند. همچنین مدل‌های مختلف ایزوترم‌های جذب تعادلی از جمله لانگمویر، فروندلیچ، تمپکین، دوینین-راداشکویچ و مدل ایزوترم تعمیم‌یافته مورد مطالعه قرار گرفته و ثابت‌های مربوطه تعیین شدند. این مطالعات نشان دادند که مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت خوبی با داده‌های جذبی دارد. مطالعات سینتیکی روی مدل‌های مختلفی مانند مدل شبه-درجه اول، شبه-درجه دوم، الویچ و نفوذ درون‌ذره‌ای انجام گرفت. مدل سینتیکی شبه-درجه دوم با داده‌های تجربی مطابقت بسیار خوبی داشت. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان دادند که فرآیند جذب خودبه‌خودی و گرمازا می‌باشد؛ همچنین آنتروپی طی عمل جذب کاهش یافت. بنابراین، آلومینای نانوساختار یک جاذب مؤثر و توانا برای جذب فلزات سنگین در محلول‌های آبی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آلومینای نانوساختار، سنتز احتراقی محلول، جذب سطحی، فلزات سنگین، ایزوترم جذب، سینتیک، ترمودینامیک.

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
	فصل اول: آلومینا، خواص و کاربردها
۷	۱-۱ آلومینا و طبقه‌بندی انواع آن.....
۹	۲-۱ خواص سطح آلومینا.....
۱۱	۱-۲-۱ جذب سطحی روی آلومینا.....
۱۱	۱-۲-۱-۱ جذب کاتیون‌های فلزی.....
۱۳	۳-۱ نانوالومینا و برخی از روش‌های ساخت آن.....
۱۳	۱-۳-۱ روش‌های ساخت نانو آلومینا.....
۱۴	۱-۳-۱-۱ سنتز با انواع روش‌های رسوب‌گیری و بلورینه‌کردن.....
۱۴	۱-۳-۱-۱-۱ رسوب‌گیری از محلول فوق اشباع آلومینات سدیم.....
۱۴	۲-۳-۱-۱ رسوب‌گیری کنترل‌شده.....
۱۵	۳-۳-۱-۱ روش سولوترمال و هیدروترمال.....
۱۵	۳-۳-۱-۱ روش هیدرولیز فسفید آلومینیوم.....
۱۶	۲-۳-۱-۱ سنتز با انواع روش‌های پیرولیز.....
۱۶	۱-۲-۳-۱ روش پیرولیز شعله‌ای افشانه‌ای.....
۱۶	۲-۲-۳-۱ روش پیرولیز شعله‌ای ماوراءصوت.....
۱۷	۳-۲-۳-۱ روش پیرولیز افشانه‌ای احتراقی.....
۱۷	۳-۱-۳-۱ سنتز با روش فلاکس.....
۱۷	۴-۱-۳-۱ سنتز با روش سل-ژل.....

۱۹۵-۱-۳-۱ سنتز با انواع روش‌های احتراق
۱۹۱-۵-۱-۳-۱ روش احتراقی حالت جامد
۲۰۲-۵-۱-۳-۱ روش احتراقی محلول
۲۱۳-۵-۱-۳-۱ روش سنتز احتراقی دماپایین
۲۱۴-۵-۱-۳-۱ روش احتراقی ژلی
۲۱۴-۱ کاربردهای آلومینا و نانوالومینا
۲۲۱-۴-۱ کاربردهای کاتالیستی آلومینا
۲۳۱-۱-۴-۱ اوزوناسیون کاتالیستی
۲۳۲-۱-۴-۱ اکسیداسیون کاتالیستی هوای مرطوب
۲۴۲-۴-۱ تصفیه‌ی آب با آلومینا
۲۵۵-۱ برخی از روش‌های بررسی نانومواد
۲۵۱-۵-۱ بررسی ساختار و ترکیب شیمیایی
۲۶۱-۱-۵-۱ طیف‌سنجی مادون قرمز
۲۶۲-۱-۵-۱ پراش پرتو ایکس
۲۷۲-۵-۱ تعیین اندازه، شکل و مساحت سطح
۲۷۱-۲-۵-۱ میکروسکوپ‌های الکترونی
۲۷۱-۱-۲-۵-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۲۷۲-۱-۲-۵-۱ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۲۸۲-۲-۵-۱ تعیین سطح ویژه‌ی ذرات با BET

فصل دوم: آب، آلاینده‌ها و فرآیندهای تصفیه

۳۴۱-۲ آب و انواع آلودگی‌های آن
۳۴۱-۱-۲ آلاینده‌های آب
۳۵۱-۱-۱-۲ فلزات سنگین و محیط زیست
۳۵۲-۱-۱-۲ نقش بیولوژیکی فلزات سنگین و خطرات سلامتی انسان
۳۵۱-۲-۱-۱-۲ کادمیوم
۳۶۲-۲-۱-۱-۲ نیکل
۳۷۳-۲-۱-۱-۲ سرب

- ۳۷..... ۴-۲-۱-۱-۲ جیوه
- ۳۸..... ۵-۲-۱-۱-۲ روی
- ۳۸..... ۶-۲-۱-۱-۲ مس
- ۳۹..... ۷-۲-۱-۱-۲ کروم
- ۴۰..... ۲-۲ تصفیه‌ی آب و پساب
- ۴۱..... ۱-۲-۲ کاربرد فن‌آوری نانو در تصفیه‌ی آب
- ۴۱..... ۱-۱-۲-۲ فن‌آوری نانولوله‌های کربنی
- ۴۱..... ۱-۱-۲-۲ غشاهای نانولوله‌ای
- ۴۱..... ۲-۱-۱-۲-۲ نانوغریال
- ۴۲..... ۲-۱-۲-۲ روش‌های دیگر نانو فیلتراسیون
- ۴۲..... ۱-۲-۱-۲-۲ فیلتر آلومینای نانولیفی
- ۴۲..... ۲-۲-۱-۲-۲ ابزارهای جریان-ثقل نانولیفی
- ۴۲..... ۳-۲-۱-۲-۲ سرامیک‌های نانوحفره‌ای، کلی‌ها، و دیگر جاذب‌ها
- ۴۲..... ۱-۳-۲-۱-۲-۲ غشای سرامیکی نانوحفره‌ای
- ۴۳..... ۲-۳-۲-۱-۲-۲ تک‌لایه‌های خودآرا روی پایه‌های مزوپروس
- ۴۳..... ۳-۳-۲-۱-۲-۲ آرسن ایکس
- ۴۳..... ۴-۳-۲-۱-۲-۲ پلیمر حفره‌ای سیکلو دکسترین
- ۴۴..... ۵-۳-۲-۱-۲-۲ نانو کامپوزیت پلی پیرول-نانولوله‌ی کربنی
- ۴۴..... ۳-۱-۲-۲ فن‌آوری‌های مبتنی بر نانوکاتالیست‌ها
- ۴۴..... ۱-۳-۱-۲-۲ آهن-بارصفر نانومقیاس
- ۴۵..... ۲-۳-۱-۲-۲ فوتوکاتالیست‌های نانومقیاس دی‌اکسید تیتانیوم
- ۴۵..... ۳-۳-۱-۲-۲ جاذب نانوساختار اکسید آهن
- ۴۶..... ۴-۳-۱-۲-۲ نانوذرات مغناطیسی
- ۴۶..... ۳-۲ جذب سطحی
- ۴۷..... ۱-۳-۲ مهم‌ترین عوامل مؤثر بر جذب سطحی
- ۴۷..... ۱-۱-۳-۲ مساحت سطح جاذب
- ۴۷..... ۲-۱-۳-۲ ماهیت ماده‌ی جذب‌شونده
- ۴۷..... ۳-۱-۳-۲ pH

۴۸ ۲-۳-۱-۴ دما
۴۸ ۲-۳-۱-۵ ماهیت جاذب
۴۸ ۲-۳-۱-۶ مقدار مصرفی جاذب
۴۹ ۲-۳-۲ مکانیسم جاذب
۴۹ ۲-۳-۱-۱ جاذب تعادلی
۴۹ ۲-۳-۲-۲ جاذب فیزیکی
۴۹ ۲-۳-۲-۳ جاذب شیمیایی
۵۰ ۲-۳-۳ تعادل‌های جاذب
۵۰ ۲-۳-۱-۱ تئوری‌های جذبی تعادلی
۵۰ ۲-۳-۱-۱-۱ ایزوترم‌های جاذب
۵۱ ۲-۳-۳-۲ معادلات ایزوترم‌های جاذب
۵۱ ۲-۳-۳-۱-۲ ایزوترم جاذب لانگمویر
۵۲ ۲-۳-۴-۲-۲ ایزوترم جاذب فروندلیچ
۵۳ ۲-۳-۴-۳-۲ ایزوترم جذبی تمپکین
۵۴ ۲-۳-۴-۴-۲ ایزوترم دوبینین-راداشکویچ
۵۴ ۲-۳-۴-۵-۲ مدل ایزوترم تعمیم یافته
۵۵ ۲-۳-۴-۶-۲ ایزوترم BET
۵۵ ۲-۳-۵ مرحله‌ی محدودکننده‌ی سرعت
۵۶ ۲-۳-۶ مدل‌های سینتیکی
۵۶ ۲-۳-۱-۶ مدل نفوذ درون‌ذره‌ای
۵۶ ۲-۳-۶-۲ مدل شبه-درجه اول
۵۶ ۲-۳-۶-۳ مدل شبه-درجه دوم
۵۷ ۲-۳-۶-۴ مدل الویچ
۵۷ ۲-۳-۷ ترمودینامیک جاذب
۵۸ ۲-۳-۸ انواع جاذب‌های مورد استفاده در جاذب‌سطحی
۵۸ ۲-۴-۴ مروری بر مقالات و مطالعات صورت گرفته در مورد جاذب‌سطحی
۵۸ ۲-۴-۱ مطالعات انجام شده در مورد جاذب‌سطحی با جاذب‌های نانو
۶۳ ۲-۴-۲ مطالعات انجام شده در مورد جاذب‌سطحی با سایر جاذب‌ها

۵-۲ اهداف این پروژه..... ۶۷

فصل سوم: بخش تجربی

۱-۳ مواد و تجهیزات لازم..... ۶۸

۲-۳ تهیهی آلومینای نانوساختار به روش احتراقی محلول..... ۶۹

۱-۲-۳ سوخت اوره..... ۶۹

۲-۲-۳ سوخت آمونیوم نیترات..... ۷۰

۳-۲-۳ سوخت آمونیوم استات..... ۷۰

۳-۳ آنالیزهای انجام شده روی آلومینای نانوساختار تولید شده با هر سه سوخت..... ۷۲

۱-۳-۳ BET آنالیز..... ۷۲

۲-۳-۳ آنالیز طیفسنجی مادون قرمز..... ۷۲

۳-۳-۳ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۷۲

۴-۳-۳ آنالیز پراش گر پرتو ایکس (XRD)..... ۷۲

۴-۳ بررسی جذب فلزات سنگین روی آلومینای نانوساختار..... ۷۳

۱-۴-۳ تهیهی محلولها..... ۷۳

۲-۴-۳ طرز محاسبهی درصد جذب..... ۷۳

۳-۴-۳ انتخاب جاذب مناسب..... ۷۳

۴-۴-۳ تعیین pH بهینه..... ۷۴

۵-۴-۳ تعیین زمان تماس بهینه..... ۷۴

۶-۴-۳ تعیین مقدار بهینهی جاذب..... ۷۴

۷-۴-۳ تعیین دمای بهینه..... ۷۴

۸-۴-۳ بررسی میزان بازیافت جاذب..... ۷۵

فصل چهارم: نتایج و بحث

۱-۴ نتایج حاصل از آنالیزهای آلومینای نانوساختار تهیه شده..... ۷۶

۱-۱-۴ نتایج آنالیز BET..... ۷۶

۲-۱-۴ نتایج طیفسنجی IR..... ۸۰

۳-۱-۴ نتایج آنالیز XRD..... ۸۱

۸۳	۴-۱-۴ نتایج آنالیز با SEM.....
۸۴	۲-۴ نتایج بررسی جذب فلزات بر آلومینای نانوساختار.....
۸۴	۱-۲-۴ نتایج بررسی اثر سوخت‌های مختلف بر جذب فلزات توسط آلومینای نانوساختار.....
۸۵	۲-۲-۴ تعیین pH بهینه.....
۸۷	۳-۲-۴ تعیین زمان تماس بهینه.....
۹۲	۴-۲-۴ تعیین مقدار بهینه‌ی جاذب.....
۹۸	۵-۲-۴ بررسی تأثیر دما بر جذب فلزات.....
۱۰۲	۶-۲-۴ بررسی ایزوترم‌های جذبی.....
۱۰۹	۷-۲-۴ بررسی سینتیک جذب.....
۱۱۷	۸-۲-۴ بررسی ترمودینامیک جذب.....
۱۲۵	۹-۲-۴ بررسی نتایج حاصل از قابلیت بازیافت جاذب.....
۱۲۵	۳-۴ نتیجه‌گیری کلی.....
۱۲۷	۴-۴ پیشنهاداتی برای ادامه‌ی این موضوع.....
۱۲۸	مراجع

فصل اول

آلومینا^۱، خواص و کاربردها

۱-۱ آلومینا و طبقه‌بندی انواع آن

آلومینا یا اکسید آلومینیوم، Al_2O_3 ، ترکیب شیمیایی با نقطه‌ی ذوبی حدود $2000^\circ C$ و چگالی ویژه‌ای حدود ۴ است. آلومینا در آب و مایعات آلی نامحلول بوده و در بازها و اسیدهای قوی به طور بسیار جزئی حل می‌شود. آلومینا در طبیعت به وفور یافت می‌شود. در ترکیب با سیلیکا و مواد معدنی دیگر تشکیل کلی^۲‌ها، فلدسپار^۳‌ها و میکا^۴‌ها را می‌دهد. ترکیب اصلی سنگ بوکسیت^۵، آلومینا است و اغلب به فرم خالص کوراندوم^۶ موجود است [۱]. کوراندوم ($\alpha-Al_2O_3$) به طور طبیعی به صورت مواد معدنی تغییر یافته و آتش‌فشانی یافت می‌شود و انواع مصنوعی آن با روش‌های مختلف دمابالا ساخته می‌شوند. ساختار کریستالی کوراندوم به صورت یک شش‌وجهی انباشته از یون‌های اکسیژن با یون‌های Al^{3+} که دو سوم فضای هشت‌وجهی را اشغال کرده‌اند، توصیف شده است [۲]. آلومینا دو فرم بلوری دارد. آلفا-آلومینا از بلورهای شش‌وجهی تشکیل یافته است و گاما-آلومینا از بلورهای مکعبی تشکیل یافته که در دماهای بالا به فرم آلفا تبدیل می‌شود. پودر آلومینا با خرد کردن بلورهای آلومینا به دست می‌آید و در حالت خالص سفیدرنگ است

¹ Alumina

² Clay

³ Feldspar

⁴ Mica

⁵ Bauxite

⁶ Corundum

[۱]. معمولاً آلومینا بر اساس ساختار آن به چندین نوع طبقه‌بندی می‌شود. طبق طبقه‌بندی هابر^۱ (۱۹۲۵) آلومیناها می‌توانند به قرار زیر طبقه‌بندی شوند:

جدول ۱-۱: طبقه‌بندی آلومینا بر اساس دسته‌بندی هابر [۳].

گروه γ -	گروه α -	
گیبسیت ^۲	وجود ندارد	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
بوهمیت ^۳ (بوکسیت)	دیاسپور ^۴	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
اکسید گاما	کوراندوم	Al_2O_3

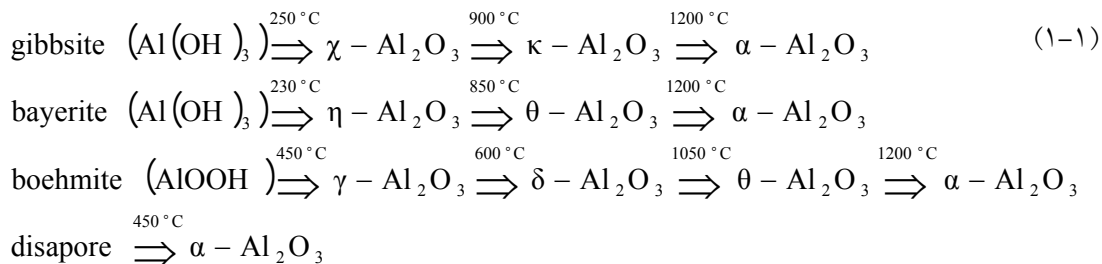
بایریت-تری هیدروکسید، که در ۱۹۲۵ شناخته نشده بود، از این رو در طبقه‌بندی هابر قرار نگرفته است، باید در گروه γ و بعد از گیبسیت قرار گیرد. طبقه‌بندی مذکور در فوق توسط نویسندگان اروپایی استفاده می‌شود.

در ایالات متحده آمریکا، طبقه‌بندی زیر (جدول ۱-۲) به کار می‌رود:

جدول ۲-۱: طبقه‌بندی آلومینا در ایالات متحده آمریکا [۳].

گروه γ -	گروه β -	گروه α -	
نورداستراندیت ^۵	بایریت	گیبسیت	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
-	دیاسپور	بوهمیت	$Al_2O_3 \cdot H_2O$

در سال ۱۹۵۰، استامف^۶ و همکارانش گزارش کردند که به غیر از $\alpha-Al_2O_3$ (کوراندوم)، شش ساختار بلوری دیگر از آلومینا نیز وجود دارد: γ ، δ ، κ ، η ، ϵ و $\chi-Al_2O_3$. به این ترتیب انواع خاصی از گیبسیت، بایریت، بوهمیت و دیاسپور تحت فرآیند حرارتی به صورت زیر شکل می‌گیرند:



¹ Haber

² Gibbsite

³ Boehmite

⁴ Diaspore

⁵ nordstrandite

⁶ Stumpf

در سال ۱۹۵۷ مونستر^۱ طبقه‌بندی دیگری را پیشنهاد کرد، که بعداً به وسیله‌ی لپنس^۲ اصلاح شد (۱۹۶۱). دمای شکل‌گیری هیدروکسید آلومینیوم مبنای این سیستم از طبقه‌بندی است. دو گروه آلومینا عبارت است از: آلومیناهای دمایی: $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n > 6$) که از آب‌گیری در دماهای حدود $600^\circ C$ (گروه γ) به دست می‌آید. این گروه تعلق به: ρ , χ , η و $\gamma-Al_2O_3$ دارد. آلومیناهای دمابالا: Al_2O_3 تقریباً بی‌آب است که در درجات حرارت بین ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ حاصل می‌شود (گروه δ). این گروه متعلق به: κ , θ و $\delta-Al_2O_3$ می‌باشد [۳].

همه‌ی این ساختارها مبنی بر فشردگی (تنگ‌چین) بودن یا نبودن شبکه‌ی اکسیژن با شبکه‌ی یون‌های آلومینیوم در حفره‌های اکتاهدرال و تتراهدرال می‌باشند. آلومیناهای دمایی با شبکه‌های اکسیژن مکعبی تنگ‌چین مشخص می‌شوند؛ همین‌طور، آلومیناهای دمابالا به وسیله‌ی شبکه‌های تنگ‌چین هگزاگونال تشخیص داده می‌شوند.

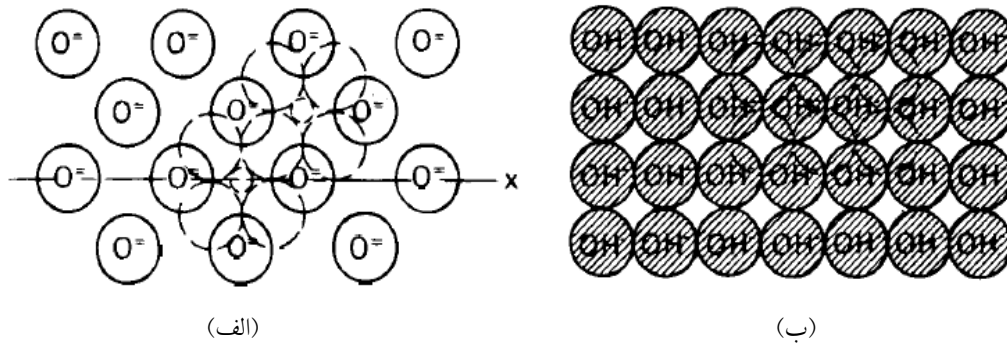
از دیدگاه فعالیت کاتالیستی، آلومیناهای دمابالا کم‌اثرتر از آلومیناهای دمایی هستند. این مسئله نه تنها از پایین‌تر بودن مساحت سطح (مرتبه‌ی بالاتر و اندازه‌ی ذره‌ی بزرگ‌تر) بلکه از تفاوت میزان محل‌های فعال سطحی آلومیناهای دمابالا در مقایسه با دمایی ناشی می‌شود. آلومیناهای دمایی حدواسط (فازهای شبه پایدار با تبلور پایین به وسیله‌ی مساحت سطح زیاد و تخلخل‌های باز مشخص می‌شوند) به دلیل امکان استفاده هم‌به‌عنوان کاتالیست و هم جاذب در تکنولوژی تصفیه‌ی آب بیش‌تر مورد توجه‌اند [۳].

۱-۲ خواص سطح آلومینا

هیدروکسیدها و اکسیدهای آلومینیوم کاملاً خشک، هنگامی که در معرض رطوبت در هوای اتاق قرار می‌گیرند، حداقل یک لایه آب را به صورت شیمیایی جذب می‌کنند. شکل ۱-۱ ساختار سطح $\gamma-Al_2O_3$ را وقتی که خشک است و وقتی که در معرض آب قرار گرفته نشان می‌دهد. هنگامی که سطح آلومینا خشک است، لایه‌ی بالایی فقط حاوی یون‌های اکسیدی است که به طور منظم روی یون‌های آلومینیوم در محل‌های هشت‌وجهی در لایه‌ی پایین‌تر قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۱-الف). وقتی که سطح آلومینا آب را به طور شیمیایی جذب کرده و هیدراته می‌شود، لایه‌ی بالایی یون‌های اکسیدی به شبکه‌ی مربعی پرشده‌ای از یون‌های هیدروکسیل تبدیل می‌گردد (شکل ۱-۱-ب). در این حالت فرض شده است که هر یون هیدروکسیل مستقیماً روی یک یون آلومینیوم در لایه‌ی پایین‌تر قرار دارد [۲]. در درجات حرارت بالاتر، گروه‌های هیدروکسیل روی سطح آلومینا تشکیل شده و با یک افزایش دما، به تدریج به صورت آب دفع می‌شوند. هم‌چنین هم در $800-1000^\circ C$ و هم در خلأ، هنوز چند دهم درصد از آب در آلومینا حفظ می‌شود [۳].

¹ Münster

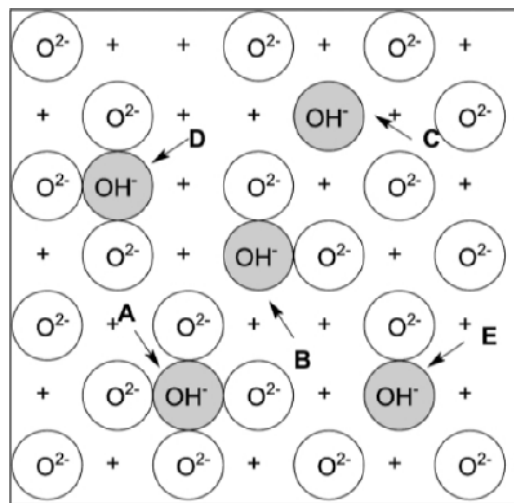
² Lippens



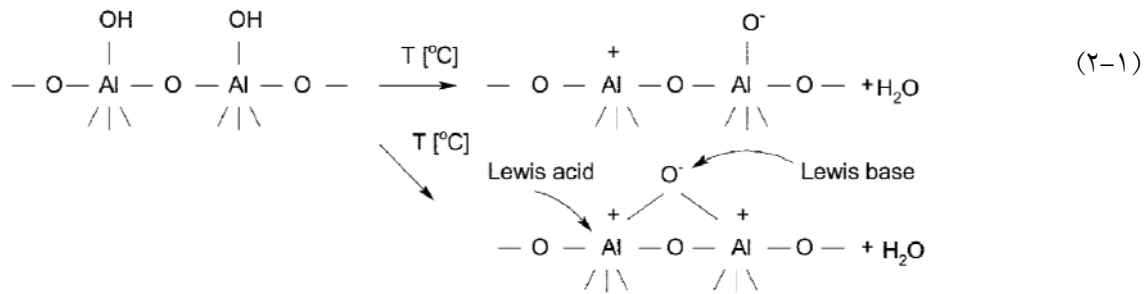
شکل ۱-۱: (الف) سطح خشک: سطح شبکه‌ی یون‌های اکسیدی بعد از حذف آب، (ب) سطح آب‌دار (هیدراته): لایه‌ی سطحی گروه‌های آلومینا [۲].

دو عامل اصلی اسیدیته و بازیسیته، تعیین‌کننده‌ی خواص کاتالیستی آلومینا هستند. خاصیت اسیدی-بازی برونشده به صورت توانایی جذب و واجذب پروتون تعریف می‌شود. خاصیت اسیدی و بازی لوئیس توانایی جذب و واجذب الکترون است. جذب شیمیایی آب روی سطح آلومینا به علت برهم‌کنش بین یون Al^{3+} به عنوان پذیرنده‌ی جفت الکترون (اسید لوئیس)، و یون هیدروکسیل، در نقش دهنده‌ی جفت الکترون (باز لوئیس)، اتفاق می‌افتد.

گروه‌های هیدروکسیل تشکیل شده در سطح آلومینا محل‌های اسیدی برونشده هستند. با این وجود، آب‌گیری دو یون OH^- مجاور از سطح آلومینا که منجر به شکل‌گیری پل اکسیژنی تحت فشار می‌شود، محل‌های اسیدی فعال لوویس هستند [۳].



شکل ۱-۲: انواع یون‌های هیدروکسیل احاطه شده (+ مشخص‌کننده‌ی Al^{3+} در لایه‌های پایین‌تر است) [۳].



۱-۲-۱ جذب سطحی روی آلومینا

به طور کلی، جذب سطحی فرآیندی است که وقتی ماده در یک محلول پخش می‌شود، روی سطح مشترک سطح جاذب جمع می‌شود. سینتیک جذب می‌تواند برای هر ماده‌ای (برای مثال مولکول کوچک، یک یون، یک ذره، یک پلیمر یا یک کلویید) موجود باشد، بنابراین با مرحله‌های مشابه شرح داده می‌شود. یک مدل سینتیک کلی پذیرفته شده، که توسط بارت پیشنهاد شد، از دو مرحله‌ی اصلی تشکیل شده است. قدم اول انتقال ذرات از توده‌ی محلول به نزدیکی جاذب است، که می‌تواند به خاطر یک یا چند عامل از قبیل جابجایی^۱ و یا نفوذ انجام شود. در مرحله‌ی دوم (مرحله اتصال) پیوندهای بین ماده‌ی جذب شده و جاذب شکل می‌گیرد. هم‌چنین سد انرژی فعال‌سازی عامل اصلی تعیین‌کننده‌ی سرعت جذب، مثلاً کاهش سرعت اتصال، می‌باشد.

فرآیند واجدبی نیز شامل یک واکنش دو مرحله‌ای می‌باشد: تفکیک و انتقال. هر دو مرحله‌ی انتقال و اتصال-تفکیک به طور هم‌زمان پیش می‌روند. بسته به سرعت فرآیند، دو عامل محدودکننده باید در نظر گرفته شود. اگر مرحله‌ی انتقال خیلی آهسته‌تر از مرحله‌ی اتصال-تفکیک باشد، فرآیند جذب سطحی توسط مرحله‌ی انتقال کنترل می‌شود. اگر مرحله‌ی اتصال-تفکیک خیلی آهسته‌تر از مرحله‌ی انتقال باشد، فرآیند جذب سطحی توسط مرحله‌ی اتصال-تفکیک کنترل می‌شود. اگر سرعت هر دو مرحله یکسان باشد، فرآیند جذب سطحی توسط هر دو مکانیسم کنترل می‌شود [۳].

۱-۲-۱-۱ جذب کاتیون‌های فلزی

مطالعات مختلفی روی جذب یون‌های فلزی بر اکسیدهای آلومینیوم صورت گرفته است. مشاهده شده که اغلب مکانیسم تجمع یون‌های فلزی روی سطوح اکسیدهای آب‌دار، یک فرآیند تعویض یونی است به طوری که یون‌های فلزی جذب شده جایگزین پروتون‌های پیوندی می‌شوند. جذب یون‌های فلزی از محلول رقیق درون سطوح آلومینا به شدت به pH وابسته است [۲]. در هر صورت قدرت یونی می‌تواند تأثیر قابل توجهی

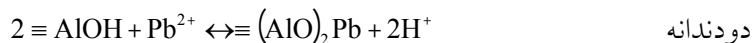
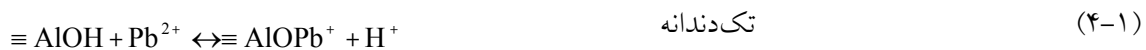
^۱ Convection

روی رفتار جذبی کاتیون‌های قلیایی‌خاکی دوظرفیتی مانند Mg^{2+} ، Ca^{2+} و Ba^{2+} بگذارد که از قدرت و نوع پیوند متفاوت ناشی می‌شود. تأثیر زیاد قدرت یونی روی فرآیند جذب کاتیون‌ها روی آلومینا نشان می‌دهد که کمپلکس فضای خارجی شکل می‌گیرد. عدم تأثیر قدرت یونی بیان‌گر پیوند قوی، جذب سطحی ویژه و تشکیل کمپلکس فضای داخلی است. تشکیل کمپلکس‌های فضای داخلی برای یون‌های فلزی خاص از قبیل کبالت و مس جذب‌شده‌ی روی سطح آلومینا گزارش شده است [۳]. این واکنش‌ها بسیار پیچیده می‌باشند در نتیجه تعیین دقیق ظرفیت جذب حداکثر آلومینا برای یون‌های فلزی مقدور نمی‌باشد [۲].

هنگامی که یون‌های فلزی جذب می‌شوند، پروتون‌ها آزاد می‌شوند (معادله ۱-۳):

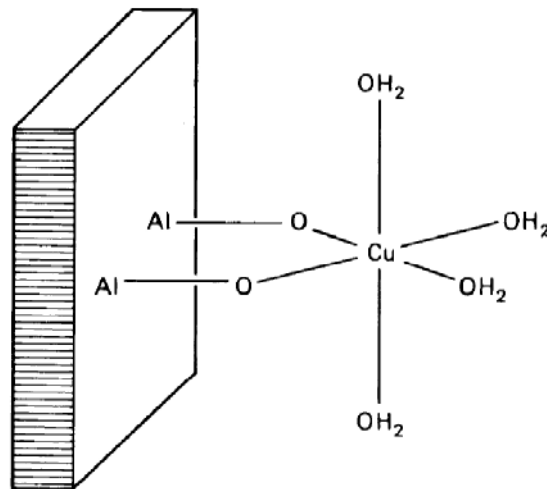


بیش‌تر پروتون‌ها دوباره از طریق تشکیل جفت یون یا پروتوناسیون گروه‌های آلومینول جذب می‌شوند، اما برخی در محلول باقی می‌مانند. میزان پروتون‌های آزادشده طی جذب فلز را می‌توان با تیتراسیون معکوس در pH ثابت یا توسط اندازه‌گیری جابه‌جایی منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری تعیین نمود [۲]. در مورد مکانیسم و نوع کمپلکس‌های تشکیل شده بین یون‌های فلزی و سطح آلومینا گزارشات مختلفی شده است.



برخی از پژوهشگران در مورد نوع کمپلکس‌های تشکیل شده بین یون‌های فلزی و سطح آلومینا، به این نتیجه رسیده‌اند که در مورد یون سرب (Pb^{2+}) (معادله‌ی ۱-۴) کمپلکس دودندانه‌ای یون سرب شکل گرفته با سطح $\gamma-Al_2O_3$ در مقایسه با کمپلکس‌های تک‌دندانه‌ای، ناچیز است. از طرف دیگر مطالعات اسپکتروسکوپی نشان دادند که سطح آلومینا به عنوان یک لیگاند دودندانه‌ای با Cu^{2+} (شکل ۱-۳) عمل می‌کند.

نتایج حاصل از مطالعات نشان دادند که کمپلکس سطحی یون‌های فلزی Cu^{2+} ، VO^{2+} ، Cr^{3+} با سطح آلومینا از نوع کمپلکس‌های فضای داخلی است در صورتی که Mn^{2+} با سطح آلومینا، تشکیل کمپلکس فضای خارجی می‌دهد [۲]. برهم‌کنش بین کاتیون و سطح اکسید فلزی در $pH < 6$ به وسیله‌ی جانشینی پروتون با کاتیون‌های هیدرولیز نشده مانند Pb^{2+} انجام می‌گیرد. جذب فرضی ویژه‌ی PbO^+ هیدرولیز شده یا $Pb(OH)_2$ در pH اسیدی غیرممکن به نظر می‌رسد چون یک انرژی آزاد زیاد غیرمعقولانه برای جذب موردنیاز است [۳].



شکل ۱-۳: ساختار پیشنهاد شده برای کمپلکس تشکیل شده بین Cu^{2+} و دو گروه آلومینول در سطح γ -آلومینا [۲].

۳-۱ نانوالومینا و برخی از روش‌های ساخت آن

همان‌طور که می‌دانیم موادی را که یکی از ابعاد آن‌ها در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰۰ nm است، نانومواد می‌نامند [۵]. پس نانوالومینا نیز از لحاظ خواص مانند آلومینا است با این تفاوت که اندازه‌ی ذرات آن به ابعاد نانو کاهش یافته است. مقایسه‌ی ذرات آلومینای میکروسایز و نانسایز نیز مزایای بسیاری دارد. چرا که نشان‌دهنده‌ی این مطلب است که نانوالومینا به دلیل داشتن اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر، مساحت سطح بزرگ‌تری را برای برخوردهای مولکولی فراهم می‌کند [۶]. در نتیجه بسیاری از صنایع از جمله الکترونیک، متالورژی، سرامیک، صنایع شیمیایی، کاتالیزورها و غیره، نیز از این خواص آن بهره‌مند خواهند شد [۶، ۷]. برای به‌کارگیری نانوالومینا در این صنایع نیز، نیاز به تولید بیش‌تر آن می‌باشد که بدین‌منظور روش‌های مختلفی توسط پژوهشگران ارائه شده است که برخی از این روش‌ها در این بخش آورده شده است.

۱-۳-۱ روش‌های ساخت نانوالومینا

دو فرآیند معمول برای تهیه‌ی نانومواد، عبارت از روش‌های شکستن روبه‌پایین (روش‌های فیزیکی) و ساختن روبه‌بالا (روش‌های شیمیایی) می‌باشد [۸، ۹]. یکی از طبقه‌بندی‌های روش‌های ساخت نانوالومینا بر همین اساس می‌باشد. روش‌های فیزیکی مانند آسیاب مکانیکی، قطعه‌قطعه کردن لیزری^۱، تخریب حرارتی در پلاسما و شعله‌ی افشانه‌ای است و روش‌های شیمیایی مانند سل-ژل، احتراقی و رسوب‌گیری فاز بخار می‌باشند. روش دیگر دسته‌بندی روش‌های ساخت آلومینا عبارت از روش‌های صنعتی و غیرصنعتی است

^۱ Laser ablation

[۶]. آلومینا معمولاً به طور صنعتی به روش بایر^۱ تولید می‌شود. در این روش ابتدا سنگ معدن بوکسیت هضم می‌گردد و پس از رسوب‌گیری و تخلیص آن، مرحله‌ی بلورگیری و کلسینه کردن انجام می‌گیرد. مرحله‌ی اساسی در روش بایر بلورینه کردن می‌باشد [۷]. می‌توان جهت تهیه‌ی نانوالومینا از روش آسیاب نمودن بلورهای حاصل از روش بایر استفاده نمود. چند نوع از روش‌های تهیه‌ی نانوالومینا نیز که معمولاً در مقیاس آزمایشگاهی و توسط پژوهشگران صورت پذیرفته به قرار زیر است.

۱-۱-۳-۱ سنتز با انواع روش‌های رسوب‌گیری و بلورینه کردن

۱-۱-۳-۱-۱ رسوب‌گیری از محلول فوق اشباع آلومینات سدیم

از بین روش‌های تولید آلومینا، کیفیت نانوذرات حاصل از روش رسوب‌گیری بالا بوده و این روش ارزان می‌باشد. در این روش ابتدا از یک محلول فوق‌اشباع رسوب‌گیری نموده و سپس آن را بلورینه می‌کنند. برای تولید نانوذرات آلومینا از محلول فوق‌اشباع آلومینات سدیم استفاده می‌شود. بلورینه کردن میزان قابل قبولی از محلول فوق‌اشباع آلومینات سدیم (SA) معمولاً ۲-۳ روز به طول می‌انجامد. برای حل این مشکل، می‌توان از مقادیر بهینه‌ی پارامترها و همچنین مایع متصل شده به آلومینیوم هیدروکسید و نانوپودر α -آلومینا به عنوان هسته‌زا و مقادیر مناسبی از PEG 2000 به عنوان سورفکتانت، استفاده نمود. اندازه‌ی نانوذرات α -آلومینای تولید شده با این روش بین ۳۰ تا ۴۰ nm می‌باشد. در این روش ابتدا محلول آلومینیوم نیترات فوق‌اشباع با افزودن قطره به قطره‌ی سود به محلول نیترات آلومینیوم تهیه می‌شود. سپس ۵٪ مایع متصل شده به آلومینیوم نیترات و نانو α -آلومینا و ۲٪ PEG 2000 به محلول آلومینیوم نیترات اضافه می‌گردد. بعد از این که محلول به اندازه‌ی کافی تا حصول توزیع کامل هم زده شد، در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت کهنه‌سازی (پیرسازی)^۲ می‌شود. ترکیب حاصل چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شده و برای دست‌یابی به رسوب به مدت ۳۶ ساعت در آون 80°C خشک می‌گردد. سپس رسوب حاصل در دمای 1150°C کلسینه می‌گردد تا نانوذرات α -آلومینا حاصل شوند [۷].

۱-۱-۳-۱-۲ رسوب‌گیری کنترل‌شده^۳

جهت تهیه‌ی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با این روش از رسوب‌دهنده‌های مختلفی مانند NaOH ، Na_2CO_3 ، $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ، آمونیوم بی‌کربنات $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ و سدیم بی‌کربنات (NaHCO_3) استفاده می‌شود. در این روش ابتدا محلول آلومینیوم نیترات و محلول یکی از نمک‌های ترسیب‌دهنده مانند آمونیوم بی‌کربنات با انحلال مقادیر لازم از این نمک‌ها در آب دیونیزه تهیه می‌گردد. سپس هر کدام از این محلول‌ها در یک بورت جداگانه ریخته شده و قطره‌قطره به یک بالن ته‌گرد محتوی آب دیونیزه که در حال هم خوردن است اضافه می‌گردد. این عمل تا

^۱ Bayer

^۲ Aging

^۳ Control precipitation method

هنگام ترسیب کاتیون‌های Al^{3+} به هیدروکسید ادامه می‌یابد. pH و دمای محلول باید حین آزمایش بهینه شده و ثابت نگه داشته شود. رسوب تهیه شده باید به مدت ۳ ساعت در دمای بهینه پیرسازی شود و سپس صاف شده و سپس دوباره در آب دیونیزه گرم توزیع و پخش می‌شود. نهایتاً رسوب دوباره صاف شده و با آب گرم و در مراحل بعد با اتانول و استون شستشو داده می‌شود. رسوب شستشو داده شده در دمای اتاق خشک شده و سپس در کوره‌ی $550^{\circ}C$ به مدت ۵ ساعت کلسینه می‌شود تا پودر آلومینا حاصل گردد. نانوذرات آلومینای تهیه شده با این روش اندازه‌ی بلوری برابر با $4/7$ تا $5/7$ نانومتر و مساحت سطح $190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و حجم تخلخل حدود $0/467 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ دارند. گاهی در این روش از پیش‌ماده‌های بوهمیت و بایریت نیز استفاده می‌شود [۱۰].

۱-۳-۱-۱-۳ روش سولووترمال^۱ و هیدروترمال^۲

یکی از معمول‌ترین روش‌های تولید آلومینا، تکنیک هیدروترمال است که واکنش در واسطه‌ی (حلال) آب انجام می‌گیرد. فرآیند سولووترمال نیز شامل استفاده از حلال آلی به جای آب بوده و نتیجه‌ی آن تشکیل آلومینایی با خواصی متفاوت از روش هیدروترمال است. به عنوان مثال در این روش از حلال پروپانول به جای سدیم هیدروکسید یا آمونیاک به عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده می‌شود. در این روش ابتدا محلول آلومینیوم سولفات با انحلال آلومینیوم سولفات در آب مقطر تهیه می‌شود. سپس مقداری پروپانول در ظرفی ریخته و محلول سولفات آلومینیوم آهسته به آن اضافه می‌شود. رسوب سفید رنگی شکل خواهد گرفت که با استفاده از قیف بوخنر جداسازی می‌شود. رسوب متحمل یک مرحله رسوب‌گیری جزء به جزء شده و با انحلال و ترسیب دوباره رسوب سفید تشکیل می‌شود. رسوب حاصل در آن کوره‌ی $70-80^{\circ}C$ به مدت ۶ تا ۸ ساعت خشک می‌شود. پودر آلومینیوم هیدروکسید حاصل در کوره با دمای $800^{\circ}C$ به مدت ۳ ساعت کلسینه می‌شود تا پودر آلومینا حاصل شود [۴].

۱-۳-۱-۱-۳ روش هیدرولیز فسفید آلومینیوم

اساس این روش یعنی هیدرولیز فسفید آلومینیوم (AIP) به صورت زیر است:



آب دیونیزه به آرامی به پودر فسفید آلومینیوم داخل یک راکتور افزوده می‌شود. دمای واکنش تنظیم می‌شود. بعد از اینکه واکنش کامل شد و تا دمای اتاق خنک گردید، سوسپانسیون آلومینیوم هیدروکسید حاصل می‌شود. سوسپانسیون صاف شده و با آب دیونیزه دوبار شستشو داده می‌شود. نمونه‌ی PAIOH با خشک کردن صافی به مدت ۱۲ ساعت آماده می‌شود. PAI با کلسیناسیون PAIOH در 773 کلوین به مدت ۳ ساعت

¹ Solvothermal method

² Hydrothermal method