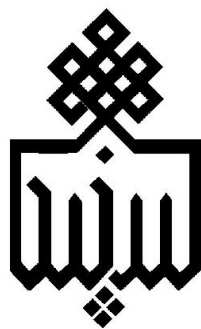


سلا الاضلاع



دانشگاه بیرجند  
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

عنوان:

ساخت و بررسی مقایسه ای کاربرد آنتیموان اکسید نانوساختاری و  
نانوکامپوزیت آنتیموان اکسید- سولفید در سلولهای خورشیدی

استاد راهنما:

دکتر حسین فرسی

نگارش:

زهرا افتاده

مهر ۱۳۹۲

تقدیم بہ:

مادرم،

دریای بی کران فداکاری و عشق

کہ وجودم برایش ہمہ رنج بود

و

وجودش برایم ہمہ مہر

پاس خدای را که سخوران، دستود او بماند و شمارندگان، شمرن نعمت های او ندانند و کوشدگان، حق او را کزاردن نتوانند. و سلام و درود بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان و مدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز... بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، بازبان قاصود دست ناتوان، چیزی بنجایم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، پاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تا این می کند و سلامت امانتباری را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزوجل":

از مادر عزیزم که همواره دکوتاهی و دشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته و در تمام عرصه های زندگی یار و یاروی بی چشم داشت برای من بوده است؛

از استاد با کالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر حسین فرسی که در کمال سع صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ گلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهمباری این رساله را بر عهده گرفتند؛

و از اساتید فرزاد و دلوز؛ جناب آقای دکتر حیدر رئیس و جناب آقای دکتر علی نیک اختر که زحمت داوروی این رساله را متقبل شدند؛ کمال شکر و قدردانی را دارم.

همچنین از بگلاسی های با محبت و بزرگوایم آقای سید امیر حسین حسینی و خانم سلووفه متیمی نیا، زهرابزرگری، سارا سلیمان زادگان، الهه دهقان تنها، مریم صفرزاده کمال تقیر و شکر را دارم و از خداوند منان برای یکایک این عزیزان طول عمر با عزت را خواستارم باشد که مورد قبول در که حق قرار گیرد.

## چکیده

رشد مصرف جهانی انرژی در قرن اخیر و همراه با آن افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای، با آلودگی بیش از پیش محیط زیست و خسارات جبران ناپذیر برای منابع حیاتی همراه بوده است. به منظور کاهش اتکا جهانی به منابع طبیعی پایان پذیر و سوخت‌های مخرب محیط زیست، تلاش‌های علمی فراوانی برای کاهش هزینه‌های تولید انرژی از منابع تجدید پذیر صورت گرفته است. از جمله، تلاش برای تولید انرژی الکتریکی با استفاده از نور خورشید، که با استفاده از خاصیت ذاتی نیمه رساناها انجام شده است. نخستین سلول‌های خورشیدی بر پایه نیمه رساناها، که بازده آن‌ها به بیش از ۱۰٪ می‌رسید در سال‌های ۱۹۶۰-۱۹۵۰ ساخته شدند. هم اکنون ۹۰-۸۵٪ قطعات فوتوولتایی خورشیدی در سراسر جهان بر پایه قرص‌های نازک بلوری سیلیکون ساخته می‌شوند. امروزه استفاده از نیمه رساناها تحول عظیمی در صنایع اپتیکی و الکترونیکی بوجود آورده است. شناخت خواص نیمه رساناها برای درک نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی و راه‌های بهبود عملکرد و افزایش بازده تبدیل سلول‌ها، مورد نیاز است.

این پژوهش با هدف ساخت ناساختارهای اکسید آنتیموان، سولفید آنتیموان و کامپوزیت اکسید - سولفید آنتیموان و همچنین به منظور مطالعه و مقایسه خواص فوتوکاتالیستی، خواص نوری و رفتار الکتروشیمی این سه نمونه و کاربرد آن‌ها در سلول‌های خورشیدی انجام گرفته است. ساخت این نمونه‌ها به یک روش ساده و با استفاده از رفلکس انجام شده که ماده اولیه استفاده شده برای تهیه هر سه نمونه آنتیموان تری کلراید است. شکل ساختاری و خواص کریستالی این ناساختارها با تصاویر میکروسکوپ الکترونی و طیف سنجی پراش اشعه ایکس مطالعه شد. خاصیت فوتوکاتالیستی این نمونه‌ها به وسیله رنگ زدایی از محلول متیل اورانژ بررسی شده و رفتار الکتروشیمی نمونه‌ها با تهیه الکتروکد خمر کربن در دو محلول سدیم سولفات و تولوئیدن بلو مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی کاربرد این نمونه‌ها در سلول‌های خورشیدی از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک برای نشان دادن نمونه‌ها بر روی قطعات FTO استفاده شده است. به طور عمده در سلول‌های خورشیدی از نیمه هادی تیتانیوم اکسید که دارای فاصله تراز انرژی بزرگی است استفاده می‌شود، اما در این پژوهش اثر اکسید آنتیموان و سولفید آنتیموان به عنوان یک نیمه هادی با فاصله تراز انرژی ۳ الکترون ولت و ۱/۶ الکترون ولت (به ترتیب) در سلول‌های خورشیدی بررسی و مقایسه شده است.

## فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

### فصل اول: بررسی منابع

- ۱-۱ شیمی اکسید آنتیموان..... ۱
- ۲-۱ روش های تهیه اکسید آنتیموان..... ۲
- ۱-۲-۱ روش میکرومولسیون..... ۲
- ۲-۲-۱ روش کاهش فاز محلول..... ۳
- ۳-۲-۱ روش آب گرمایی..... ۴
- ۴-۲-۱ روش اکسایش به وسیله پرتو گاما..... ۵
- ۵-۲-۱ روش حرارت دهی ترکیبی القایی- لیزری..... ۶
- ۶-۲-۱ اکسایش حرارتی..... ۶
- ۷-۲-۱ روش تبخیر خلأ..... ۷
- ۳-۱ کاربردهای مختلف اکسید آنتیموان..... ۸
- ۱-۳-۱ کاربرد اکسید آنتیموان به عنوان کاتالیست..... ۹
- ۲-۳-۱ کاربرد آنتیموان تری اکسید به عنوان به تأخیر اندازنده شعله..... ۱۰
- ۴-۱ مطالعات الکتروشیمی..... ۱۰
- ۵-۱ شیمی سولفید آنتیموان..... ۱۱
- ۶-۱ ساخت سولفید آنتیموان نانوساختاری..... ۱۲
- ۱-۶-۱ سنتز به روش شیمی تر..... ۱۲
- ۲-۶-۱ سنتز به روش آب گرمایی..... ۱۴
- ۳-۶-۱ سنتز به روش تجزیه حلال گرمایی کمپلکس تیواوره- آنتیموان..... ۱۵
- ۷-۱ کاربردهای سولفید آنتیموان..... ۱۶
- ۱-۶-۱ کاربرد به عنوان فوتوکاتالیست..... ۱۷
- ۸-۱ وسایل ذخیره سازی انرژی..... ۱۷

۱۸	۱-۸-۱ سلول های خورشیدی .....
۲۰	۲-۸-۱ مواد نیمه رسانا .....
۲۳	۳-۸-۱ دستگاه های فوتولتایی .....
۲۴	۴-۸-۱ سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتوم .....
۲۴	۱-۴-۸-۱ نقاط کوانتومی .....
۲۵	۲-۴-۸-۱ ساختار سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی .....
۲۶	۳-۴-۸-۱ فرایند انتقال بار و خصوصیات نقاط کوانتومی .....
۲۷	۴-۴-۸-۱ مزایای استفاده از QDs برای حساس سازی .....
۲۸	۵-۴-۸-۱ پارامترهای تعیین کننده بازده سلول خورشیدی .....
۲۹	۵-۸-۱ مزایا و معایب سلول های خورشیدی .....
۲۹	۹-۱ روش های مطالعه .....
۲۹	۱-۹-۱ مطالعات مات - شاتکی .....

## فصل دوم: دستگاه ها و عملیات آزمایشگاهی

۳۵	۱-۲ ساخت اکسید آنتیموان و سولفید آنتیموان نانو ساختاری و کامپوزیت اکسید- سولفید آنتیموان .....
۳۵	۱-۱-۲ ساخت اکسید آنتیموان .....
۳۵	۲-۱-۲ ساخت سولفید آنتیموان .....
۳۶	۳-۱-۲ ساخت کامپوزیت اکسید - سولفید آنتیموان .....
۳۶	۲-۲ مطالعات پراش اشعه X .....
۳۶	۳-۲ مطالعات TEM .....
۳۶	۴-۲ اندازه گیری سطح ویژه نانو ذرات تهیه شده با استفاده از ایزوترم BET .....
۳۷	۵-۲ تعیین فاصله نوار .....
۳۷	۶-۲ مطالعه خواص ظرفیتی مخلوط اکسید آنتیموان و سولفید آنتیموان و کامپوزیت اکسید - سولفید آنتیموان .....

- ۳۸ ..... ۲-۶-۱ آماده سازی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده
- ۳۸ ..... ۲-۶-۲ سل الکتروشیمیایی
- ۳۸ ..... ۲-۶-۳ انجام آزمایشات الکتروشیمیایی
- ۳۹ ..... ۲-۷-۱ مطالعه خواص ظرفیتی اکسید آنتیموان/تولوئیدن بلو، سولفید آنتیموان/تولوئیدن بلو و کامپوزیت اکسید- سولفید آنتیموان/تولوئیدن بلو
- ۳۹ ..... ۲-۷-۲ نشاندن تولوئیدن بلو بر روی اکسید آنتیموان و سولفید آنتیموان و کامپوزیت اکسید- سولفید آنتیموان
- ۳۹ ..... ۲-۷-۳ آماده سازی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده
- ۳۹ ..... ۲-۷-۴ سل الکتروشیمیایی
- ۴۰ ..... ۲-۷-۴ انجام آزمایشات الکتروشیمیایی
- ۴۰ ..... ۲-۸-۱ آنالیز الکتروشیمی نمودار مات - شاتکی
- ۴۰ ..... ۲-۸-۱ آماده سازی الکتروود
- ۴۱ ..... ۲-۸-۲ تهیه محلول الکتروفورتيك
- ۴۱ ..... ۲-۸-۳ لایه نشانی الکتروفورتيك
- ۴۱ ..... ۲-۸-۴ انجام آزمایشات
- ۴۱ ..... ۲-۹-۱ آزمون های سلول های خورشیدی
- ۴۲ ..... ۲-۹-۱ تهیه محلول الکتروفورتيك
- ۴۲ ..... ۲-۹-۲ تهیه آند
- ۴۲ ..... ۲-۹-۳ لایه نشانی نمونه بر روی سطح FTO به روش الکتروفورتيك
- ۴۲ ..... ۲-۹-۴ آماده سازی سل خورشیدی
- ۴۳ ..... ۲-۱۰-۱ بررسی اثر فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده در تجزیه متیل اورانژ
- ۴۴ ..... ۲-۱۰-۱ انجام آزمایشات فوتوکاتالیستی
- ۴۴ ..... ۲-۱۰-۲ مطالعات طیف سنجی جذب UV-Vis



## فصل سوم: نتایج و تفسیر داده‌ها

- ۱-۳ ساخت اکسید آنتیموان ..... ۴۶
- ۲-۳ ساخت سولفید آنتیموان ..... ۴۶
- ۳-۳ ساخت کامپوزیت اکسید آنتیموان-سولفید آنتیموان ..... ۴۶
- ۴-۳ مطالعات پراش اشعه X ..... ۴۷
- ۵-۳ نتایج مطالعات میکروسکوپ الکترونی عبوری ..... ۵۱
- ۶-۳ نتایج اندازه گیری سطح و پخش نانوذرات تهیه شده با استفاده از ایزوترم BET ..... ۵۲
- ۷-۳ نتایج آزمون‌های تعیین فاصله نوار ..... ۵۵
- ۸-۳ آنالیز داده‌های مات-شاتکی ..... ۵۸
- ۹-۳ مطالعات ولتامتری چرخه‌ای اکسید آنتیموان، سولفید آنتیموان و کامپوزیت اکسید-سولفید آنتیموان ..... ۶۲
- ۱۰-۳ مطالعات ولتامتری چرخه‌ای مخلوط اکسید آنتیموان/تولوئیدن بلو، سولفید آنتیموان/تولوئیدن بلو و کامپوزیت اکسید-سولفید آنتیموان/تولوئیدن بلو ..... ۶۸
- ۱۱-۳ نتایج بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی ..... ۷۶
- ۱۲-۳ نتایج سلول‌های خورشیدی ..... ۸۰

## فهرست شکل‌ها

- عنوان ..... صفحه
- شکل ۱-۱ ساختار  $Sb_2O_3$  (a) سنارمونتیت (b) والنیتینیت (c) سروانتیت ..... ۲
- شکل ۱-۲ تصویر TEM نانوذرات اکسید  $Sb_2O_3$  ..... ۳
- شکل ۱-۳ الگوی XRD نانوذرات  $Sb_2O_3$  سنتز شده با استفاده از CTAB ..... ۴
- شکل ۱-۴ تصویر TEM نانوذرات  $Sb_2O_3$  سنتز شده با استفاده از حلال تولوئن-آب ..... ۴
- شکل ۱-۵ تصویر TEM نانوذرات  $Sb_2O_3$  سنتز شده با استفاده از حلال اتیلن گلیکول-آب ..... ۵
- شکل ۱-۶ تصویر TEM نانوذرات  $Sb_2O_3$  سنتز شده به روش اکسایش به وسیله پرتو گاما ..... ۵
- شکل ۱-۷ تصویر TEM نانوذرات  $Sb_2O_3$  در فشارهای مختلف (a)  $10^3$  Pa و (b)  $10^4$  Pa ..... ۶
- شکل ۱-۸ تصویر TEM،  $Sb_2O_3$  بر روی بستر Al-foil (a) اندازه ذرات ۱۰-۱۰۰ nm بعد از ۴ ساعت (b) اندازه ذرات ۱۵۰-۲۵۰ nm بعد از ۲۰ ساعت ..... ۷
- شکل ۱-۹ الگوی XRD نانوذرات  $Sb_2O_3$  سنتز شده به روش تبخیر خلاء ..... ۸
- شکل ۱-۱۰ تصویر SEM نانوذرات  $Sb_2O_3$  سنتز شده به روش تبخیر خلاء ..... ۸
- شکل ۱-۱۱ منحنی الکتروشیمی (a) الکتروود طلا پوشیده شده با  $SbO^+$  در محلول اسید نیتریک ۱ مولار (b) الکتروود طلا در محلول اسید نیتریک ۱ مولار اشباع شده با  $Sb_2O_3$  ..... ۱۱
- شکل ۱-۱۲ ساختار  $Sb_2S_3$  ..... ۱۲
- شکل ۱-۱۳ (a) تصویر TEM سولفید آنتیموان (b) تصویر HRTEM سولفید آنتیموان ..... ۱۳
- شکل ۱-۱۴ الگوی XRD  $Sb_2S_3$  (a) قبل از واکنش فوتوکاتالیستی (b) بعد از واکنش فوتوکاتالیستی ..... ۱۴
- شکل ۱-۱۵ الگوی XRD،  $Sb_2S_3$  سنتز شده به روش حلال گرمایی ..... ۱۴
- شکل ۱-۱۶ الگوی TEM،  $Sb_2S_3$  سنتز به روش حلال گرمایی ..... ۱۵
- شکل ۱-۱۷ الگوی XRD محصولات به دست آمده از روش تجزیه حلال گرمایی (a) کمپلکس تیواوره - آنتیموان (b)  $Sb_2S_3$  سنتز شده در ۲ h (c)  $Sb_2S_3$  سنتز شده در ۳ h (d)  $Sb_2S_3$  سنتز شده در ۶ h (e) الگوی استاندارد  $Sb_2S_3$  ..... ۱۶

- شکل ۱-۱۸ UV-Vis متیل اورانژ در حضور کاتالیست سولفید آنتیموان. .... ۱۷
- شکل ۱-۱۹ شماتیکی از نوارهای الکترونی در الف) مواد نیمه رسانا، ب) مواد عایق، ج) فلزات... ۲۱
- شکل ۱-۲۰ شمایی از فرایند جذب و نشر فوتون در نیمه رسانا. .... ۲۱
- شکل ۱-۲۱ شمایی از الف) شکاف انرژی غیرمستقیم و ب) شکاف انرژی مستقیم در مواد نیمه رسانا. .... ۲۰
- شکل ۱-۲۲ وابستگی دمایی مقاومت الکتریکی در الف) مواد نیمه رسانا و ب) فلزات. .... ۲۳
- شکل ۱-۲۳ عملکرد سل فتوولتایی. .... ۲۴
- شکل ۱-۲۴ تصویری از نقاط کوانتومی با اندازه‌های مختلف و رنگ‌های مختلف. .... ۲۵
- شکل ۱-۲۵ ساختار کلی یک QDSSC. .... ۲۶
- شکل ۱-۲۶ شمایی از دیاگرام انرژی QDSSC و فرایندهایی که منجر به ایجاد جریان می‌شود. . ۲۷
- شکل ۱-۲۷ نمودار جریان/ولتاژ سلول خورشیدی. .... ۲۹
- شکل ۱-۲۸ نمایه لایه‌های مختلف تشکیل شده در فصل مشترک نیمه رسانا-الکترولیت. .... ۳۰
- شکل ۱-۲۹ سطح انرژی نیمه رسانا در تماس با الکترولیت الف) قبل از تعادل و ب) پس از رسیدن به تعادل. .... ۳۱
- شکل ۱-۳۰ پتانسیل داخلی ایجاد شده در فصل مشترک نیمه رسانا/الکترولیت. .... ۳۲
- شکل ۲-۱ نحوه برش زدن اسپیسر. .... ۴۳
- شکل ۳-۱ الگوی پراش اشعه X اکسید آنتیموان نانوساختاری. .... ۴۸
- شکل ۳-۲ الگوی پراش اشعه X سولفید آنتیموان نانوساختاری. .... ۴۹
- شکل ۳-۳ الگوی پراش اشعه X نانوکامپوزیت اکسید-سولفید آنتیموان. .... ۵۰
- شکل ۳-۴ تصاویر TEM مربوط به اکسید آنتیموان نانوساختاری. .... ۵۱
- شکل ۳-۵ تصاویر TEM مربوط به سولفید آنتیموان نانوساختاری. .... ۵۲
- شکل ۳-۶ تصاویر TEM مربوط به نانوکامپوزیت اکسید-سولفید آنتیموان. .... ۵۲
- شکل ۳-۷ ایزوترم‌های جذبی. .... ۵۳
- شکل ۳-۸ ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن برای نمونه اکسید آنتیموان. .... ۵۴

- شکل ۳-۹ ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن برای نمونه سولفید آنتیموان..... ۵۴
- شکل ۳-۱۰ طیف جذبی نفوذی UV-Vis نمونه های نانوساختاری تهیه شده..... ۵۶
- شکل ۳-۱۱ منحنی آنالیز کوبلکا-مانک برای انتقالات مستقیم و غیر مستقیم اکسید آنتیموان  
نانوساختاری..... ۵۶
- شکل ۳-۱۲ منحنی آنالیز کوبلکا-مانک برای انتقالات مستقیم و غیر مستقیم سولفید آنتیموان  
نانوساختاری..... ۵۶
- شکل ۳-۱۳ منحنی آنالیز کوبلکا-مانک برای انتقالات مستقیم و غیر مستقیم نانوکامپوزیت ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۴ چگالی حالت های الکترونی برای (a) سولفید آنتیموان و (b) اکسید آنتیموان . ..... ۵۸
- شکل ۳-۱۵ منحنی مات-شاتکی برای اکسید آنتیموان..... ۵۹
- شکل ۳-۱۶ منحنی مات-شاتکی برای سولفید آنتیموان..... ۶۰
- شکل ۳-۱۷ منحنی مات-شاتکی برای کامپوزیت اکسید- سولفید آنتیموان..... ۶۰
- شکل ۳-۱۸ شمایی از سطوح انرژی  $Sb_2O_3$  و  $Sb_2S_3$ ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۹ شمایی از سطوح انرژی نانوکامپوزیت ..... ۶۲
- شکل ۳-۲۰ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه ای  $Sb_2O_3$  در محلول ۰/۲ مولار  $Na_2SO_4$ .  
..... ۶۳
- شکل ۳-۲۱ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه ای  $Sb_2S_3$  در محلول ۰/۲ مولار  
 $Na_2SO_4$ ..... ۶۴
- شکل ۳-۲۲ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه ای  $Sb_2S_3-Sb_2O_3$  در محلول ۰/۲ مولار  
 $Na_2SO_4$ ..... ۶۴
- شکل ۳-۲۳ مکانیسم پیشنهادی اکسایش تولوئیدن بلو..... ۶۵
- شکل ۳-۲۴ اثر تغییر سرعت روبش پتانسیل بر ولتاموگرام چرخه ای  $Sb_2S_3$  در محلول ۰/۲ مولار  
نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $2 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به تولوئیدن بلو ..... ۶۶
- شکل ۳-۲۵ اثر تغییر سرعت روبش پتانسیل بر ولتاموگرام چرخه ای  $Sb_2O_3$  در محلول ۰/۲ مولار  
نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $2 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به تولوئیدن بلو ..... ۶۶

شکل ۳-۲۶ اثر تغییر سرعت روبش پتانسیل بر ولتاموگرام چرخه‌ای  $Sb_2S_3-Sb_2O_3$  در محلول ۰/۲ مولار نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $2 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به تولوئیدین بلو..... ۶۷

شکل ۳-۲۷ برازش خطی جریان های پیک بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل. .... ۶۸

شکل ۳-۲۸ مقایسه ولتاموگرامهای چرخه ای تولوئیدین بلو بر روی سه ترکیب در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه. .... ۶۸

شکل ۳-۲۹ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه‌ای  $Sb_2O_3/Tl$  در محلول ۰/۲ مولار  $Na_2SO_4$ ..... ۶۹

شکل ۳-۳۰ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه‌ای  $Sb_2S_3/Tl$  در محلول ۰/۲ مولار  $Na_2SO_4$ ..... ۷۰

شکل ۳-۳۱ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه‌ای  $Sb_2S_3-Sb_2O_3/Tl$  در محلول ۰/۲ مولار  $Na_2SO_4$ ..... ۷۰

شکل ۳-۳۲ مقایسه ولتاموگرامهای چرخه ای تولوئیدین بلو بر روی سه ترکیب در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول سدیم سولفات. .... ۷۱

شکل ۳-۳۳ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه‌ای  $Sb_2O_3/Tl$  در محلول ۰/۲ مولار نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $2 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به تولوئیدین بلو. .... ۷۱

شکل ۳-۳۴ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه‌ای  $Sb_2S_3/Tl$  در محلول ۰/۲ مولار نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $2 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به تولوئیدین بلو. .... ۷۲

شکل ۳-۳۵ اثر تغییر سرعت اسکن بر ولتاموگرام چرخه‌ای  $Tl/Sb_2S_3-Sb_2O_3$  در محلول ۰/۲ مولار نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $2 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به تولوئیدین بلو. .... ۷۲

شکل ۳-۳۶ مقایسه ولتاموگرامهای چرخه ای تولوئیدین بلو بر روی  $Sb_2O_3$  در حضور و عدم حضور فیلم جذب سطحی در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول ۰/۲ مولار نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $2 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به تولوئیدین بلو. .... ۷۳

شکل ۳-۳۷ ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکدکسیمی کربن با و بدون  $NiWO_4$  نانوساختاری در محلولی حاوی متیلن بلو و  $KCl$  و الکتروکدکسیمی کربن حاوی  $NiWO_4$  در محلول  $KCl$  ..... ۷۳

شکل ۳-۳۸ مقایسه ولتاموگرامهای چرخه ای تولوئیدین بلو جذب شده بر روی سه ترکیب در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول ۰/۲ مولار نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $2 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به تولوئیدین بلو. .... ۷۴

- شکل ۳-۳۹ مقایسه ولتاموگرامهای چرخه ای تولوئیدین بلو بر روی  $Sb_2S_3$  در حضور و عدم حضور فیلم جذب سطحی در سرعت رویش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول ۰/۲ مولار نسبت به  $Na_2SO_4$  و  $10^{-4} \times 2$  مولار نسبت به تولوئیدین بلو ..... ۷۵
- شکل ۳-۴۰ برازش خطی جریان های پیک بر حسب جذر سرعت رویش پتانسیل ..... ۷۵
- شکل ۳-۴۱ طیف جذبی UV-Vis محلول آبی متیل اورانژ ..... ۷۶
- شکل ۳-۴۲ طیف جذبی متیل اورانژ برای الف) اکسید آنتیموان، ب) سولفید آنتیموان و ج) کامپوزیت اکسید سولفید آنتیموان ..... ۷۷
- شکل ۳-۴۳ تاثیر فوتوکاتالیست های اکسید آنتیموان، سولفید آنتیموان و کامپوزیت اکسید - سولفید آنتیموان بر قدرت کاتالیست متیل اورانژ ..... ۷۸
- شکل ۳-۴۴ سینتیک تخریب فوتوکاتالیستی متیل اورانژ با فوتوکاتالیست های مختلف ..... ۷۸
- شکل ۳-۴۵ نمودار I بر حسب V برای نمونه های سنتز شده ..... ۷۸

## فهرست جداول

عنوان.....	صفحه.....
جدول ۱-۱ مقادیر انرژی فعالسازی برای واکنش تراکم زنجیره ای PET با غلظت های مختلف آنتیموان.....	۹.....
جدول ۱-۳ اندازه بلورهای محاسبه شده توسط معادله شرر با توجه به الگوی XRD.....	۵۰.....
جدول ۲-۳ داده های به دست آمده برای مساحت ویژه با استفاده از BET.....	۵۵.....
جدول ۳-۳ داده های به دست به روش DRS.....	۵۷.....
جدول ۳-۴ نتایج به دست آمده از آنالیز مات - شاتکی.....	۶۰.....
جدول ۳-۵ مقادیر شدت جریان پیک آندی نمونه ها در سرعت های روبش پتانسیل مختلف.....	۶۷.....
جدول ۳-۶ مقادیر شدت جریان پیک آندی نمونه ها در سرعت های روبش پتانسیل مختلف.....	۷۵.....
جدول ۳-۷ غلظت باقی مانده از تولوئیدن بلو در حین فوتوکاتالیست در حضور کاتالیست های مختلف.....	۷۸.....
جدول ۳-۸ نتایج حاصل از آزمون سلول های خورشیدی.....	۸۰.....

## فصل اول

### بررسی منابع



## بررسی منابع

### ۱-۱ شیمی اکسید آنتیموان

آنتیموان که در کانی استینیت<sup>۱</sup> یا سنگ سرمه یافت می‌شود که در گذشته در داروهای پزشکی و آرایشی زنان (سرمه) به کار می‌رفت. آنتیموان در طبیعت به صورت سولفیدها و سولفات‌ها در کانی استینیت و هم چنین به صورت اکسیدی در کانی والنتینیت<sup>۲</sup> و غیره یافت می‌شود. آنتیموان خالص به رنگ سفید - نقره‌ای و براق است و هم چنین یک فلز شکننده است که اگر به آرامی متبلور شود دارای ساختار ورقه‌ای خواهد بود و اگر به سرعت سرد شود دارای ساختار گرانولی خواهد بود.

مهم ترین سنگ معدن آنتیموان، آنتیموان خاکستری ( $Sb_2S_3$ ) است. سنگ معدن‌های دیگر شامل اکسید آنتیموان ( $Sb_2O_3$ ) والنتینیت با ساختار رومبوهدرال<sup>۳</sup>،  $Sb_2O_3$  سنارمونیت<sup>۴</sup> با ساختار مکعبی<sup>۵</sup> و  $Sb_2O_4$  سروانتیت<sup>۶</sup> با ساختار ارتورومبیک<sup>۷</sup>، هیدروکسیدهای آنتیموان (استیبیکونایت<sup>۸</sup>،  $Sb_2O_4 \cdot H_2O$ ) و اکسید - سولفیدهای آنتیموان ( $2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$ ) آنتیموان قرمز<sup>۹</sup>، پیرو-استینیت<sup>۱۰</sup>، کرماستیت<sup>۱۱</sup>) است [۱].

اکسید آنتیموان به مقدار بسیار کمی در آب سرد و کمی در آب داغ و اسید سولفوریک رقیق و اسید نیتریک محلول است. در هیدروکسیدهای قلیایی مثل پتاسیم هیدروکسید و سولفیدها، اسید هیدروکلریک، اسید تارتاریک و اسید استیک نیز محلول است [۲].

در شکل ۱-۱ ساختارهای مختلف اکسید آنتیموان نشان داده شده است.

### ۱-۲ روش های تهیه ی اکسید آنتیموان

برای سنتز نانوذرات آنتیموان اکسید روشهای مختلفی وجود دارد مثل روشهای شیمیایی و بیوسنتز، که براساس ماده اولیه برای شروع سنتز به سه دسته تقسیم می‌شوند [۴]:

<sup>1</sup> Stibnite

<sup>2</sup> Valentinite

<sup>3</sup> Rhombohedral

<sup>4</sup> Senarmontite

<sup>5</sup> Cubic

<sup>6</sup> Cervantite

<sup>7</sup> Orthorhombic

<sup>8</sup> Stibiconite

<sup>9</sup> Red Antimony

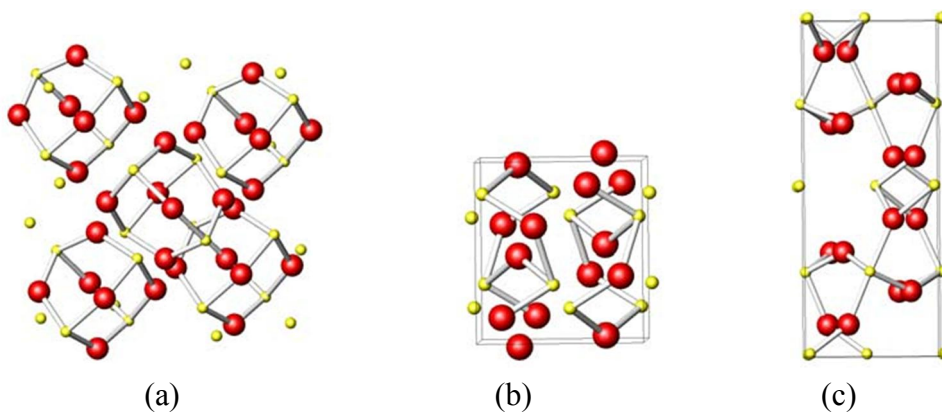
<sup>10</sup> Pyrostibnite

<sup>11</sup> Kermastite

۱- دسته‌ای از روشهای سنتز که ماده اولیه‌ی آن برای شروع واکنش  $SbCl_3$  است شامل روش میکروامولسیون<sup>۱</sup>، روش کاهش فاز محلول<sup>۲</sup>، روش آب گرمایی<sup>۳</sup> و روش اکسایش به وسیله پرتو گاما<sup>۴</sup> است.

۲- دسته‌ای از واکنش‌ها که ماده اولیه برای شروع واکنش Sb است شامل روش حرارت دهی ترکیبی القایی- لیزری<sup>۵</sup> و روش اکسایش حرارتی<sup>۶</sup> می باشد.

۳- دسته‌ای از واکنش‌ها که ماده اولیه برای شروع واکنش خاکستر<sup>۷</sup> است شامل روش تبخیر خلا<sup>۸</sup> است.



شکل ۱-۱ ساختار  $Sb_2O_3$  (a) سنارمونتیت (b) والنیتینیت (c) سروانتیت [۳]

## ۱-۲-۱ روش میکرو امولسیون

در این روش تری کلرید آنتیموان در محلول هیدروکلرید اسید ۱ M حل شده و به آن پلی وینیل الکل اضافه می‌گردد و سپس حجم مشخصی از محلول سود به صورت قطره قطره به آن اضافه گشته تا رنگ محلول به زرد کم‌رنگ تبدیل شود. سپس محلول به مدت یک ساعت رفلاکس شده که در طول رفلاکس حلال در دمای  $80^{\circ}C$  تبخیر شده و با گرم کردن حلال تا دمای  $^{\circ}C$  ۳۵۰، محصول نهایی به صورت پودر به دست می‌آید. آنالیز میکروسکوپ انتقال الکترونی<sup>۹</sup> TEM

<sup>1</sup> Microemulsion

<sup>2</sup> Solution Phase Reduction

<sup>3</sup> Hydrothermal

<sup>4</sup>  $\gamma$ -Ray Radiation-Oxidization

<sup>5</sup> Hybrid Induction and Laser Heating

<sup>6</sup> Thermal Oxidation

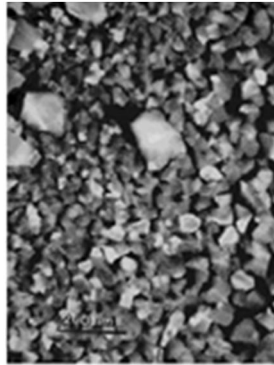
<sup>7</sup> Slag

<sup>8</sup> Vacuum Evaporation

<sup>9</sup> Transmission electron microscope

(شکل ۲-۱) نشان می‌دهد که ذرات به صورت چند وجهی با اندازه‌های متغیر از ۱۰ تا ۸۰ نانومتر هستند.

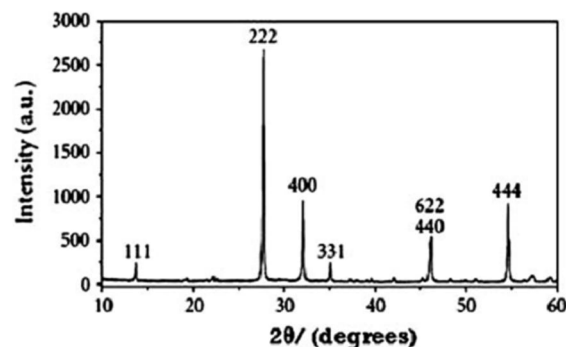
تفاوت در شکل و اندازه ذرات عمدتاً به این دلیل است که ذرات در مراحل مختلف شروع به رشد می‌کنند [۵].



شکل ۲-۱ تصویر TEM نانوذرات اکسید [۵] Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### ۲-۲-۱ روش کاهش فاز محلول

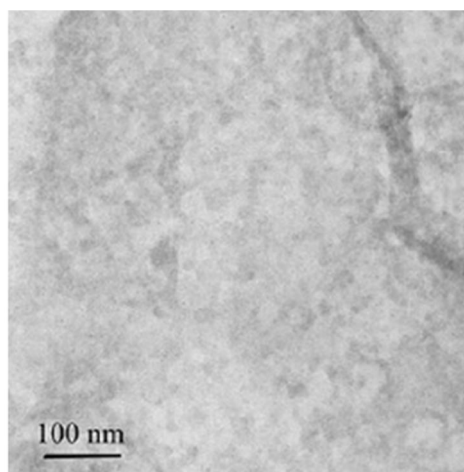
در این روش مقداری کتیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) به محلول ۰/۱ M SbCl<sub>3</sub> در حالی که محلول در حال هم خوردن است اضافه شده و محلول هم زده شده تا CTAB به طور کامل حل شود. برای رساندن pH محلول به ۱۴ از محلول سود ۱ مولار استفاده شده است و سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شده و در اون با دمای ۶۰ °C قرار گرفته است. نتیجه این کار به این صورت است که در غلظت های پایین از CTAB نانوذرات کره‌ای و در غلظت های بالا نانو سیم‌ها و نانو ریبون‌ها تشکیل می‌شوند. آنالیز XRD (شکل ۳-۱) نیز برای تعیین ساختار بلور انجام شده است که نشان می‌دهد ساختار ذرات مکعبی است. ذرات سنتز شده به این روش دارای قطر ۱۷±۱ نانومتر هستند. مزیت استفاده از این روش استفاد آسان و کم هزینه بودن و تولید در مقیاس‌های بزرگ است [۶].



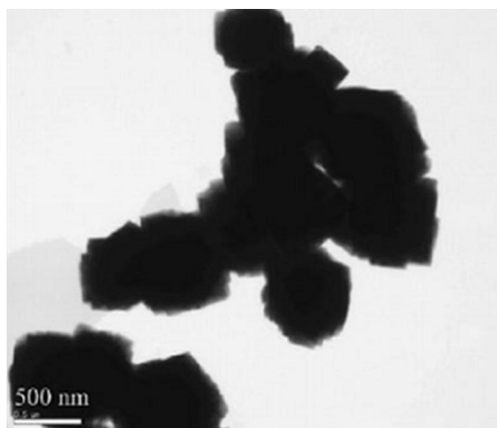
شکل ۳-۱ الگوی XRD نانوذرات Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتز شده با استفاده از CTAB [۶]

## ۳-۲-۱ روش آب گرمایی

سنتز نانوذرات آنتیموان اکسید در هر دو فاز مکعبی و ارتورومبیک به روش هیدروترمال انجام شده است [۷]. سنتز فازهای مختلف با استفاده از تغییر ترکیب حلال مانند اتیلن گلیکول-آب و تولوئن-آب انجام شده است. در این روش کنترل مقدار pH یکی از پارامترهای مهم در تعیین مورفولوژی نانوذرات است. ابتدا مقدار مشخصی  $SbCl_3$  در اتیلن گلیکول حل شده تا یک محلول شفاف به دست آید و با اضافه کردن مقداری آب مقطر به آن محلول کلونیدی حاصل شده که برای تنظیم pH آن از سود ۶ مولار استفاده شده است. به منظور بررسی تاثیر حلال بر ساختار نانوذرات سنتز شده همین آزمایش با حلال تولوئن و آب انجام شده است. آنالیز TEM جهت مشخص شدن ساختار و خلوص نمونه صورت گرفته است (شکل ۴-۱ و ۵-۱). طیف به دست آمده نشان می‌دهد که با تغییر ترکیب حلال دو ساختار مختلف مکعبی و ارتورومبیک به صورت خالص سنتز شده اند [۷].



شکل ۴-۱ تصویر TEM نانوذرات  $Sb_2O_3$  سنتز شده با استفاده از حلال تولوئن-آب [۷]



شکل ۵-۱ تصویر TEM نانوذرات  $Sb_2O_3$  سنتز شده با استفاده از حلال اتیلن گلیکول-آب [۷]