

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه بین‌المللی امام خمینی



IMAM KHOMENI
INTERNATIONAL UNIVERSITY

وزارت علوم ، تحقیقات و فناوری
دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)
دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی، گرایش معدنی

عنوان:

تهیه سیلیکا مزوپور با گروه های عاملدار شده آلی و کاربرد های آنها

استاد راهنما :

دکتر وحید محمدی

استاد مشاور:

دکتر مسعود رجبی

تهیه و تنظیم:

مرجان محمدخان

زمستان ۸۷

بسمه تعالی



دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)
معاونت آموزشی دانشگاه - مدیریت تحصیلات تکمیلی
(فرم شماره ۲۶)

تعهد نامه اصالت پایان نامه

اینجانب رویان میرزا دانشجوی رشته روانشناسی مقطع تحصیلی دکتری
بدین وسیله اصالت کلیه مطالب موجود در مباحث مطروحه در پایان نامه اتر تحصیلی خود، با
عنوان کلیه سمندها، جزو یادداشتها، اسرار و اسرارهای علمی، کتابخانه شخصی، جزو اسرار علمی را تأیید
کرده، اعلام می نمایم که تمامی محتوی آن حاصل مطالعه، پژوهش و تدوین خودم بوده و به
هیچ وجه رونویسی از پایان نامه و یا هیچ اثر یا منبع دیگری، اعم از داخلی، خارجی و یا بین
المللی، نبوده و تعهد می نمایم در صورت اثبات عدم اصالت آن و یا احراز عدم صحت مفاد و یا
لوازم این تعهد نامه در هر مرحله از مراحل منتهی به فارغ التحصیلی و یا پس از آن و یا تحصیل
در مقاطع دیگر و یا اشتغال و ... دانشگاه حق دارد ضمن رد پایان نامه نسبت به لغو و ابطال
مدرك تحصیلی مربوطه اقدام نماید. مضافاً اینکه کلیه مسئولیت ها و پیامدهای قانونی و یا
خسارت وارده از هر حیث متوجه اینجانب می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو
امضاء و تاریخ

۱۱، ۱۲، ۱۳

بسمه تعالی

صورتجلسه دفاعیه پایان نامه کارشناسی ارشد

بدینوسیله گواهی می شود جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مرجان محمدخان دانشجوی رشته شیمی معدنی تحت عنوان "تهیه سیلیکا مزوپور با گروههای عاملدار شده آلی و کاربردهای آنها" در تاریخ ۸۷/۱۲/۱۱ در دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) برگزار گردید و این پایان نامه مورد تایید نهایی اعضا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد قرار گرفت.

اعضای هیات داوران

استاد راهنما:
دکتر وحید محمدی

استاد مشاور:

دکتر مسعود رجبی

داور داخلی:

دکتر شهریار غمامی

داور خارجی:

دکتر علیرضا محبوب

نماینده تحصیلات تکمیلی:

دکتر غلامرضا رضایی

تقدیم به

پدر و مادر بزرگوارم که همیشه مدیون مهربانیها و زحمات این دو عزیز
هستم و زبانم ناتوان از قدردانی است.

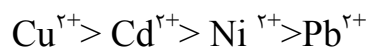
سر تعظیم در مقابل فداکاریهایشان فرود می آورم.

تقدیم به همسر عزیزم به پاس همراهیها و دلگرمیهایش.

و تقدیم به برادران خوبم که همیشه همراه من بوده اند.

چکیده:

در این تحقیق ترکیبات سیلیکا مزوپور از واکنش تترا اتوکسی سیلان با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در حضور دودسیل آمین به عنوان تمپلت (جهت دهنده ساختار) با نسبت مولی ۹ به ۱ (TEOS) به (APTES) سنتز شد. نسبت حلالها در محدوده (۲۵ گرم اتانول : ۲۵ گرم آب و ۳۷/۵ گرم اتانول : ۱۲/۵ گرم آب و ۳۷/۵ گرم آب : ۱۲/۵ گرم اتانول) تغییر پیدا کرد. با اندازه گیری میزان جذب پروتون و جذب فلز مس نسبت بهینه (نسبت ۳۷/۵ گرم اتانول و ۱۲/۵ گرم آب) از بین این سه ترکیب انتخاب گردید. در مرحله بعدی خصوصیات و ساختار فیزیکی این سیلیکا مزوپور توسط آنالیز میکروسکوپ پیمایش الکترونی و آنالیز BET (ایزوترم جذب N_2) مورد شناسائی قرار گرفت. میزان جذب Cu^{2+} ، Ni^{2+} ، Pb^{2+} ، Cd^{2+} با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی و تیتراسیون کمپلکسومتری انجام شد. جذب کاتیونها در زمانهای مختلف و در pH های مختلف اندازه گیری گردید، بیشترین جذب فلز در $pH = 6,7$ صورت گرفت و همچنین جذب فلز در غلظت های مختلف محلول فلز اندازه گیری شد و غلظت بهینه ۰/۱ مولار انتخاب شد. در مرحله بعد پلی (۳-آمینو پروپیل)سیلوکسان جهت مقایسه جذب توسط این ترکیب و سیلیکا مزوپور تهیه شده در روش قبل سنتز شد و جذب فلز مس در مدت زمانهای مختلف اندازه گیری گردید که نتایج حاصله نشان می دهد که جذب فلز مس توسط پلی سیلوکسان از ترکیب سیلیکا مزوپور بیشتر می باشد. همچنین ترتیب میزان یون فلزی جذب شده توسط سیلیکا مزوپور به صورت زیر است:



تقدیر و تشکر

پروردگار یگانه عالم را سپاس می گویم که لطف و مرحمتش همواره شامل حالم بوده و هرچه دارم از وجود بی انتهای اوست.

از استاد بزرگوارم آقای دکتر وحید محمدی که از اولین مراحل این راه تا پایان راه مرا از راهنمایی های هوشمندانه خویش بهره مند ساخته اند صمیمانه تشکر می نمایم و همواره افتخار شاگردی ایشان را خواهم داشت.

از آقای دکتر مسعود رجبی، استاد مشاوره این رساله که قبول زحمت فرمودند و مرا از رهنمودهای خویش آگاه کردند سپاسگزارم.

از اساتید محترم آقای دکتر شهریار غمامی، آقای دکتر علیرضا محجوب و آقای دکتر غلامرضا رضایی که داوری رساله و شرکت در جلسه دفاع را تقبل فرمودند سپاسگزاری می نمایم.

از تمامی دوستانی که هر یک به نوعی مرا در اتمام پایان نامه یاری نموده اند تشکر می نمایم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه

- ۱-۱- مقدمه..... ۱
- ۱-۲- انواع ترکیبات جامد متخلخل..... ۳
- ۱-۲-۱- ساختار مواد مزوپور..... ۸
- ۱-۳- فرآیند سل - ژل..... ۱۰
- ۱-۳-۱- تاریخچه..... ۱۰
- ۱-۳-۲- فرآیند سل - ژل مواد سیلیکاتی..... ۱۱
- ۱-۳-۳- واکنشهای هیدرولیز و تراکم..... ۱۲
- ۱-۴-۳-۱- اساس روش سل - ژل..... ۱۳
- ۱-۴-۱- سنتز ومکانیسم تشکیل مواد مزوپور..... ۱۴
- ۱-۴-۱- مکانیسم تمپلت شدن کریستال مایع..... ۱۴
- ۱-۴-۲- تجمع میله سیلیکاتی..... ۱۵
- ۱-۴-۳- توازن دانسیته بار و ورقه های تاشده..... ۱۶

- ۱-۴-۴- کریستالهای مایع سیلیکا تروپیک.....۱۷
- ۱-۴-۵- خارج سازی تمپلت۱۸
- ۱-۵- شرایط ونحوه تهیه مواد مزوپور۱۹
- ۱-۵-۱- بر هم کنش های الکترواستاتیکی.....۲۲
- ۱-۵-۲- برهم کنش های پیوند هیدروژنی.....۲۲
- ۱-۵-۳- برهم کنش های کووالانسی.....۲۳
- ۱-۶- اصلاح سیلیکا مزوپور.....۲۳
- ۱-۶-۱- جایگزینی فلز در الک های مولکولی سیلیکا مزوپور.....۲۳
- ۱-۶-۲- سیلیکا مزوپورهای اصلاح شده با کمپلکس های فلزی.....۲۴
- ۱-۶-۳- عامل دار کردن سیلیکا مزوپورها۲۵
- ۱-۶-۳-۱- روش تهیه سیلیکا مزوپورهای عاملدار.....۲۶
- ۱-۶-۴- سیلیکا مزوپورهای عامل دار شده.....۲۷
- ۱-۶-۴-۱- روش های سنتز در طی تهیه مزوپور.....۲۷
- ۱-۶-۴-۲- روش های سنتز بعد از تهیه مزوپور.....۲۸
- ۱-۷- روش های بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی.....۲۸

- ۱-۷-۱- پراش پرتو ایکس ۲۹
- ۱-۷-۲- اندازه گیری ها از طریق جذب نیتروژن ۳۰
- ۱-۷-۳- اسپکتروسکوپی مادون قرمز ۳۱
- ۱-۷-۴- اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش انعکاسی نفوذی ۳۱
- ۱-۷-۵- اسپکتروسکوپی رزونانسی مغناطیسی هسته ۳۲
- ۱-۷-۶- اسپکتروسکوپی رزونانس پارامغناطیسی الکترون ۳۲
- ۱-۷-۷- میکروسکوپ پیمایش الکترونی ۳۳
- ۱-۷-۸- میکروسکوپ الکترونی عبوری ۳۳
- ۱-۷-۹- تجزیه حرارتی ۳۴
- ۱-۸-۱- سیلیکا مزوپور هگزاگونال اصلاح شده با گروههای عاملی آلی ۳۴
- ۱-۸-۱-۱- فعالیت کاتالیستی سیلیکا مزوپور هگزاگونال اصلاح شده با گروههای عاملی آلی ۳۶
- ۱-۹-۱- کاربردهای مواد مزوپور ۳۷
- ۱-۹-۱-۱- کاربرد ترکیبات مزوپور در کاتالیست ها ۳۸
- ۱-۱۰-۱- کاربرد سیلیکا مزوپورها در جداسازی و جذب فلزات سنگین ۳۹
- ۱-۱۱-۱- فلزات و اثرات جانبی آنها ۴۲

۴۲.....۱-۱۱-۱- نیکل

۴۳.....۲-۱۱-۱- سرب

۴۳.....۳-۱۱-۱- مس

۴۴.....۴-۱۱-۱- کادمیم

فصل دوم : تجربی

۴۵.....۱- دستگاههای مورد استفاده

۴۸.....۲- مواد شیمیایی مورد نیاز

۴۹.....۳- تهیه سیلیکا مزوپور عاملدار شده با گروه آلی (۳- آمینوپروپیل سیلان)

۴۹.....۳-۱- تهیه سیلیکا مزوپور با نسبت ۳۷/۵ گرم اتانول و ۱۲/۵ گرم آب

۵۰.....۳-۲- تهیه سیلیکا مزوپور با نسبت ۱۲/۵ گرم اتانول و ۳۷/۵ گرم آب

۵۰.....۴- اندازه گیری جذب پروتون

۵۱.....۴-۱- اندازه گیری پروتون جذب شده در زمانهای مختلف برای جامد سیلیکا مزوپور

۵۱.....۴-۲- اندازه گیری پروتون جذب شده در غلظتهای مختلف اسیدی برای جامد سیلیکا مزوپور

- ۵- اندازه گیری مقدار فلز جذب شده..... ۵۱
- ۵-۱- اندازه گیری فلز جذب شده در غلظت‌های مختلف محلول فلزی برای جامد سیلیکا مزوپور..... ۵۲
- ۵-۲- اندازه گیری مقدار فلز جذب شده در زمان های مختلف برای جامد سیلیکا مزوپور..... ۵۲
- ۶- اندازه گیری جذب فلز با استفاده از تیتراسیون کمپلکسومتری EDTA..... ۵۲
- ۶-۱- اندازه گیری جذب Cu^{2+} ۵۲
- ۶-۲- اندازه گیری جذب Cd^{2+} ، Pb^{2+} ۵۴
- ۶-۳- اندازه گیری جذب Ni^{2+} ۵۴
- ۷- اندازه گیری جذب فلز به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی ۵۴
- ۸- میکروسکوپ پیمایش الکترونی..... ۵۵
- ۹- اندازه گیری مساحت سطح براساس روش BET ۵۶
- ۱۰ - سنتز پلی (۳-آمینوپروپیل سیلوکسان)..... ۵۶

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۱ - سنتز سیلیکا مزوپور عاملدار شده با گروه آلی (۳-آمینو پروپیل سیلان) ۵۸

- ۲- خارج سازی تمپلت ۶۳
- ۳- میکروسکوپ پیمایش الکترونی..... ۶۵
- ۴- اندازه گیری مساحت سطح بر اساس BET ۶۷
- ۵- اندازه گیری جذب پروتون ۷۰
- ۵-۱- اندازه گیری جذب پروتون در غلظت‌های مختلف محلول اسیدی ۷۰
- ۵-۲- اندازه گیری جذب پروتون در مدت زمان‌های مختلف ۷۱
- ۶- ظرفیت..... ۷۲
- ۷- جذب فلز توسط سیلیکا مزوپور عامل‌دار شده..... ۷۳
- ۷-۱- جذب فلز در مدت زمان‌های مختلف ۷۳
- ۷-۲- جذب فلز در غلظت های مختلف محلول فلزی ۷۴
- ۷-۳- جذب فلز در pH های مختلف ۷۶
- ۷-۴- جذب فلز در دانه بندی های مختلف روی سیلیکا مزوپور ۷۸
- ۷-۵- بازیافت لیگاند سیلیکا مزوپور از کمپلکس فلزی ۷۹
- ۷-۶- روش‌های مختلف اندازه گیری جذب..... ۸۰
- ۷-۷- سنتز پلی (۳-آمینو پروپیل سیلوکسان)..... ۸۱

۸- طیف سنجی ۸۲

۹- وزن سنجی حرارتی ۸۳

نتیجه گیری..... ۸۶

منابع ۸۸

پیوست

فهرست جداو ل

صفحه	عنوان
۳.....	۱-۱- طبقه بندی ترکیبات جامد متخلخل براساس اندازه حفره
۲۰.....	۱-۲- طبقه بندی الک های مولکولی مزوپور.....
۲۱.....	۱-۳- روش های سنتز الک های مولکولی مزوپور.....
۳۶.....	۱-۴- C H N نسبت های مختلف آب واتانول سیلیکا مزوپور هگزاگونال عاملدار شده با گروه آلی.....
	۱-۵- غلظت یون فلزی در محلول فاضلاب قبل وبعداز تماس با نمونه های مزوپور عاملدار شده با گروههای آمینی.....
۴۲.....	۱-۶- آنالیز عنصری نمونه های سیلیکا مزوپور SBA-۱۵ عاملدار شده با گروههای آمینی.....
۵۰.....	۲-۱- مقادیر لازم برای تهیه سه نسبت مختلف سیلیکا مزوپور عاملدار شده.....
۵۹.....	۳-۱- اندازه گیری جذب پروتون برای نسبت های مختلف آب واتانول.....
۷۲.....	۳-۲- اندازه گیری جذب پروتون توسط سیلیکا مزوپور در زمانهای مختلف.....
۷۳.....	۳-۳- آنالیز عنصری C H N ترکیب سیلیکا مزوپور.....
۷۴.....	۳-۴- جذب یون فلزی Cu^{2+} در مدت زمانهای مختلف.....

- ۷۵-۳-۵ جذب یونهای Cu^{2+} Ni^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+} در غلظتهای مختلف محلول فلزی.....
- ۷۷-۳-۶ جذب یونهای Cu^{2+} Ni^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+} در pH های مختلف.....
- ۷۹-۳-۷ جذب Cu^{2+} روی سیلیکا مزوپور در دانه بندی های مختلف.....
- ۸۰-۳-۸ جذب یونهای فلزی لیگاند اولیه ولیگاند بازیافت شده.....
- ۸۰-۳-۹ روش های مختلف جذب کاتیونهای Cu^{2+} Ni^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+}
- ۸۱-۳-۱۰ جذب یون فلزی Cu^{2+} توسط سیلوکسان در مدت زمانهای مختلف.....

فهرست شکلها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- تشکیل الک های مولکولی میکروپور و مزوپور.....	۶
شکل ۱-۲- سه فاز متفاوت از مواد M41S.....	۷
شکل ۱-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM نمونه های MCM-۴۱.....	۹
شکل ۱-۴- طیف NMR سیلیسیم یک نمونه MCM-۴۱.....	۱۰
شکل ۱-۵- مراحل ساخت بستر به روش سل - ژل.....	۱۳
شکل ۱-۶- مکانیسم تمپلت شدن کریستال مایع پیشنهاد شده برای تشکیل MCM-۴۱.....	۱۵

شکل ۷-۱- تجمع میل سیلیکاتی پیشنهاد شده برای تشکیل MCM-۴۱..... ۱۶

شکل ۸-۱- مکانیسم پیشنهاد شده برای تبدیل سیستم های سورفکتانت- سیلیکات از مزو فاز لایه

ای به هگزاگونال..... ۱۷

شکل ۹-۱- مدل تشکیل فاز کریستال مایع سیلیکا تروپیک ۱۸

شکل ۱۰-۱- فازهای تشکیل شده از مخلوط $C_{16}TMA/SiO_2/H_2O$ با نسبت های متفاوت..... ۲۰

شکل ۱۱-۱- الگوهای پراش پرتو ایکس MCM-۵۰ و MCM-۴۸ و MCM-۴۱..... ۲۹

شکل ۱۲-۱- طبقه بندی ایزوترم های جذب گاز و لوپ های هیستریس جذب- واجذب..... ۳۰

شکل ۱۳-۱- تصویر SEM از نمونه MCM-۴۱..... ۳۳

شکل ۱۴-۱- تصاویر SEM مربوط به سیلیکا مزوپور هگزاگونال عاملدار شده..... ۳۵

شکل ۱-۳- طیف IR دودسیل آمین مورد استفاده در سنتز و دودسیل آمین خارج شده از سوکسله..... ۶۴

شکل ۲-۳- تصاویر SEM مربوط به سیلیکا مزوپور با بزرگنمایی ۱۰۰۰، ۵۰۰۰، ۷۵۰۰، ۱۵۰۰۰،

۳۰۰۰۰..... ۶۶

شکل ۳-۳- منحنی TGA ترکیب سیلیکا مزوپور..... ۸۵

نمودار ۱-۳- BET plot ۶۸

نمودار ۲-۳- ایزوترم جذب N_2 سیلیکا مزوپور عاملدار شده با گروه ۳-آمینو پروپیل سیلان..... ۶۹

نمودار ۳-۳- اندازه گیری جذب پروتون در غلظت های مختلف محلول اسیدی توسط سیلیکا مزوپور .. ۷۰

نمودار ۳-۴- اندازه گیری جذب پروتون توسط سیلیکا مزوپور در زمانهای مختلف.....۷۱

نمودار ۳-۵- اندازه گیری جذب فلز مس در زمانهای مختلف توسط سیلیکا مزوپور.....۷۴

نمودار ۳-۶- روند تغییرات جذب کاتیونها در غلظت های مختلف محلول فلزات.....۷۵

نمودار ۳-۷- روند تغییرات جذب یونهای فلزی Ni^{2+} , Cu^{2+} در pH های مختلف.....۷۷

نمودار ۳-۸- روند تغییرات جذب یونهای فلزی Pb^{2+} , Cd^{2+} در pH های مختلف.....۷۸

نمودار ۳-۹- اندازه گیری جذب فلز مس توسط سیلوکسان در مدت زمانهای مختلف.....۸۲

مقدمه و تئوری

۱-۱ مقدمه

در طبیعت بسیاری از مواد از جمله چوب، چوب پنبه، اسفنج، استخوان و یا حتی ساختار اسکلت ساده ترین ارگانیزم ها نظیر دیاتومه ها متخلخل هستند. اکثر مواد سنتزی تا حدودی متخلخل هستند. اگر چه سیر تکامل تدریجی ساختارهای متخلخل طبیعی پیچیده است، اما مصرف حداقل ماده و جرم برای رسیدن به بهترین پایداری ساختار کلی، بر فرآیند شکل گیری به عنوان یک اصل حاکم است. بسیاری از خواص فیزیکی مثل چگالی، رسانایی گرمایی، استحکام و غیره به میزان تخلخل و ساختار روزن یک جامد بستگی دارد.

مخصوصاً برای کاربردهای صنعتی کنترل سنجیده خلل و فرج دارای اهمیت فراوانی می باشد برای مثال در طراحی کاتالیزورها و جاذبهای صنعتی و پوسته ها و غشاء مواد، صنعت سرامیک سازی و غیره. یک جامد را زمانی متخلخل می نامیم که روزن دار باشد یعنی حاوی روزن ها، کانال ها یا شکاف هایی باشد که عمق آنها بیش از پهنای آنهاست.

اولین بار در سال ۱۹۹۰ میلادی کuroda^۱ و همکارانش تهیه جامدات متخلخل سیلیکاتی با اندازه حفرات در حدود ۲۰-۲ Å با توزیع اندازه حفرات یکسان از کانیمت^۲ پلی سیلیکاتی لایه (FSM-16)^۳ را گزارش کردند (۲۰۱). در سال ۱۹۹۲ میلادی محققان شرکت توسعه و تحقیقات موبیل^۴، سنتز خانواده جدیدی (M41S) از جامدات متخلخل با ساختار حفره ای یک شکل و با اندازه حفرات قابل توجه بزرگ را گزارش کردند (۴۰۳).

۱- Kuroda

۲ - Kanemite

۳ - Folded sheet Material

۴ - Mobile Research and Development Corporation