٢٠١٣٧٤٥ - ١٣٥٨٩٤

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

سنتز نانو اکسید آنتیموان و مطالعه گونه های دوپه شده آن با برخی از کاتیونهای لانتانیدی بروش هیدرروترمال

استاد راهنما

آقای دکتر عبدالعلی عالمی

استاد مشاور

آقای دکتر علی اکبر خاندار

پژوهشگر:

الهام قویدل

۱۳۸۹/۲/۲۸

حوزه اطلاعات و مدارک علمی یزد

تهیه مدارک

اسفند ۸۸

۱۳۵۸۹۴

تقدیم

تقدیم به بهترینهای وجودم :

نمونه راستی ، ایثار ،گذشت

پدرم

نمونه نظم ، پاکی ، دلسوزی

مادرم

به اینان که صادقانه زیستن را به من آموختند

وجودم برایشان رنج بود ، وجودشان برایم مهر

باشد که این تلاش ، مرهم ناچیزی باشد به

فرسودگی آنها که صمیمانه دوستشان دارم.

تقدیم به همسر عزیزم

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس خداوند یکتا را که هر چه هست از لطف اوست. حال که با فضل و عنایت خداوند، انجام این پژوهش به اتمام رسید، بر خود واجب می دانم مراتب قدردانی و تشکر صمیمانه خود را از تمام کسانی که بی شک بدون کمک و مساعدتشان انجام این کار از عهده ام خارج بود، ابراز دارم.

بر دستان پدر و مادر عزیزم بوسه می زنم و نهایت سپاسگزاری را به ایشان ابراز می دارم.

از همسر عزیزم که در طول این مدت صبورانه یاریم نمودند، سپاسگزارم.

از خانواده همسرم که مشوق بنده در امر تحصیل بوده اند سپاسگزارم.

از استاد راهنمای گرانقدر و بزرگوارم جناب آقای دکتر عالمی که در طول این دورهٔ تحصیلی با صبر و حوصله و با گشاده رویی یاریم نموده و همواره از رهنمودهای ایشان بهره مند بوده ام، بی نهایت سپاسگزارم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر خاندار که زحمت مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند و در طی این دوره با صبر و حوصله به طور مستمر یاریم نمودند سپاسگزارم.

از استاد محترم جناب آقای دکتر شعبانی که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل نمودند کمال تشکر را دارم.

همچنین از زحمات اساتید عزیزم سرکار خانم دکتر خاتمیان و آقای دکتر حسینی یزدی کمال تشکر را دارم.

از آقای مهندس بهرامی مسئول آزمایشگاه اشعه ی X نهایت تشکر را دارم.

از همه ی هم آزمایشگاهی های عزیزم خانمها: دولتیاری، کافی احمدی، ابراهیمی، حاجی بابایی، صدقی نیا، حسینی پور و آقایان: حنیفه پور و خادمینیا که به نحوی مرا در پیش برد این کار پژوهشی یاری نمودند سپاسگزارم.

نام خانوادگی دانشجو :قویدل اقدم نام : الهام

عنوان پایان نامه : سنتز نانو اکسید آنتیموان و مطالعه گونه های دوپه شده آن با برخی از کاتیونهای لانتانیدی بروش هیدرروترمال

استاد راهنما : آقای دکتر عبدالعلی عالمی
استاد مشاور : آقای دکتر علی اکبر خاندار

مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد رشته : شیمی گرایش : معدنی دانشگاه : تبریز
دانشکده : شیمی تاریخ فارغ التحصیلی : ۱۳۸۸

کلید واژه ها : اکسید آنتیموان ، نانو کریستال ، لوتسیم ، اربیم ، هیدروترمال

چکیده :اکسید آنتیموان (Sb_6O_{13}) با ساختار مکعبی یک پیروکلر نقص دار بوده،این اکسید دارای فعالیت کاتالیتیکی برای اکسیداسیون جزئی انتخابی است و واکنش های مربوط به آن از قبیل واکنش های تراکمی اکسیدی را بهبود می بخشد. اکسید آنتیموان به عنوان کاتالیست،بازدارنده و مواد نوری مورد استفاده قرار می گیرد.روش هیدروترمال به علت مزایای انجام واکنش در دماهای پایین و دستیابی به ذرات ریز نمونه های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت.
ساختار، اندازه ومورفولوژی نانو کریستالهای سنتز شده بوسیله روشهای اسپکتروسکوپی(FTIR)، پراش اشعه x (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شده و مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این ابعاد سلولی اکسید آنتیموان با استفاده از نرم افزار CELLREF Version 3 تعیین گردید.خصوصیات نوری اکسیدهای سنتز شده با بهره گیری از اسپکتروسکوپی جذبی (UV-Vis) و آنالیز فلئوریمتری (PL)بررسی شده است.
سپس سعی شد عناصر لانتانیدی Pr^{+3},Lu^{+3}در نانو کریستالهای سنتزی دوپه شده و خواص جدید ایجاد شده مورد مطالعه قرار گرفت.

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فصل اول: بررسی منابع

۱-۱-مقدمه.....۱

۱-۱-۱-نانو ذرات.....۱

۱-۲-۱- سرامیک.....۲

۱-۲-۲- کاربردسرامیکها.....٤

۱-۳-تکنیکهای نوین تهیه پودر.....٥

۱-۳-۱-تکنیکهای محلول.....٥

۱-۳-۱-۱-تبخیر حلال.....٦

۱-۳-۱-۲-روش ایجاد رسوب.....٦

۱-۳-۱-۳-فرایند سل-ژل.....۸

۱-۳-۱-٤-سنتزالکتروشیمیایی.....۹

۱-۳-۱-۵-فرایند قوسی با الکترود واکنشی غوطه ور.....۹
۱-۳-۲-تکنیکهای واکنش در فاز بخار.....۱۰
۱-۳-۳-تهیه پودر از واکنش حالت جامد.....۱۱
۱-۳-٤-واکنشهای گاز –جامد.....۱۱
۱-٤-ساختار جامدات.....۱۱
۱-۵-پیروکلرها.....۱۲
۱-۵-۱-مقدمه ای بر پیروکلرها.....۱۲
۱-۵-۲-ساختار پیروکلرهای نقص دار.....۱٤
۱-۵-۳-کاربردهای اکسیدهای پیروکلر.....۱٦
۱-۵-۳-۱-مواد الکترونیکی و سرامیکها.....۱٦
۱-۵-۳-۲-پیروکلر در کاتالیست ها.....۱۷
۱-۵-۳-۳-سایر کاربردها.....۱۸
۱-٦- اکسید آنتیموان.....۱۹
۱-٦-۱-انواع اکسیدهای آنتیموان.....۱۹

۱-٦-۱-۱-تری اکسید آنتیموان(Sb_2O_3).....۱۹

۱-٦-۱-۲-تتر اکسید آنتیموان(Sb_2O_4).....۲۱

۱-٦-۱-۳-پنتا اکسید آنتیموان(Sb_2O_5).....۲۲

۱-٦-۱-٤-اکسید آنتیموان(Sb_6O_{13}).....۲۳

۱-٦-۲-روشهای سنتز اکسیدهای آنتیموان.....۲٤

۱-٦-۳-کاربردهای اکسید آنتیموان.....۲٦

۱-۷- هدف.....۲۷

فصل دوم:مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده.....۲۸

۲-۲- دستگاهها و وسایل مورد استفاده.....۲۹

۲-۳- روش تهیه.....۳۰

۲-۳-۱- روش تهیه اکسید آنتیموان(Sb_6O_{13}).....۳۰

۲-۳-۱-۱- مطالعه اثر غلظت نیترات سریم در تشکیل(Sb_6O_{13}).....۳۱

۲-۳-۱-۲- مطالعه اثرزمان در خصوصیات نوری.....۳۱

۲-۳-۲- روش تهیه اکسید آنتیموان دوپه شده بالوتتیم (III) ؛($Lu_xSb_{6-x}O_{13}$).....۳۲

۲-۳-۳- روش تهیه اکسید آنتیموان دوپه شده بااربیم (III) ؛($Er_xSb_{6-x}O_{13}$).....۳٤

۲-٤-آنالیز عنصری با پلاسمای کوپل القایی(ICP).....۳۵

فصل سوم : بحث و نتایج

۳-۱- سنتزاکسیدآنتیموان(Sb_6O_{13}).....۳٦

۳-۱-۱-بررسی طیفXRD اکسید آنتیموان سنتز شده(Sb_6O_{13}).....۳۷

۳-۱-۲-محاسبه اندازه ذرات نمونه سنتز شده.....٤۰

۳-۲-بررسی تاثیر غلظتهای مختلف اکسید سریم در سنتز Sb_6O_{13} ٤۱

۳-۲-۱-محاسبه ابعاد سلولی با استفاده از نرم افزارCellref.....٤۵

۳-۳-سنتز و بررسیSb_6O_{13} دوپه شده با Lu^{+3} ٤٦

۳-۳-۱-سنتز و بررسی طیفهای XRD نمونه های $Lu_xSb_{6-x}O_{13}$ ٤٦

۳-٤-سنتز و بررسی طیفهای XRD نمونه های $Er_xSb_{6-x}O_{13}$ ۵۳

۳-۵-بررسی طیف FT-IR نمونه های سنتز شده.....٦۰

۳-۵-۱-بررسی طیفFT-IR نمونه Sb_6O_{13} ٦۰

۳-۵-۲- بررسی طیف FT-IR نمونه های Sb_6O_{13} دوپه شده با Lu^{+3} ٦١

۳-۵-۳- بررسی طیف FT-IR نمونه های Sb_6O_{13} دوپه شده با Er^{+3} ٦٢

۳-٦-بررسی مورفولوژی نمونه های سنتزی..... ٦٤

۳-٦-۱-تصاویر SEM نمونه Sb_6O_{13} ٦٤

۳-٦-۲-تصاویر SEM نمونه Sb_6O_{13} دوپه شده با Lu^{+3}..... ٦٦

۳-٦-۳- تصاویر SEM نمونه Sb_6O_{13} دوپه شده با Er^{+3}..... ٦٧

۳-۷-آنالیز فلئوریمتری..... ٦٨

۳-۸-بررسی طیف جذبی نمونه Sb_6O_{13} ۷۱

۳-۹-بررسی امکان سنتز اکسید آنتیموان(Sb_6O_{13}) در حضور یون لانتانیدی Pr^{+3} ۷۲

نتیجه‌گیری..... ۷۳

پیشنهادات..... ۷٤

ضمیمه..... ۷٥

منابع..... ۸۱

فهرست اشکال

شکل (۱-۱)ساختار پیروکلر $Cd_2Re_2O_7$ و الکترونهای $5d^2$ ۱۶

شکل (۱-۲)فرمهای ساختاری Sb_2O_3 در طبیعت ۲۱

شکل (۱-۳)ساختار کریستالی تتراکسید آنتیموان ۲۲

شکل (۱-٤)مراحل تهیه اکسیدهای مختلف آنتیموان ۲٤

شکل (۳-۱) طیف XRD حاصل تحت شرایط: $180^{\circ}C$,48h, غلظت ۱ مولار $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ۳۷

شکل (۳-۲)الگوی EDX نمونه Sb_6O_{13} ۳۹

شکل (۳-۳) طیف XRD حاصل تحت شرایط: $180^{\circ}C$,48h, غلظت ۲ مولار $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ٤۱

شکل (۳-٤) طیف XRD حاصل تحت شرایط: $180^{\circ}C$,48h, غلظت ۳ مولار $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ٤۳

شکل (۳-۵) طیف XRD حاصل تحت شرایط: $180^{\circ}C$,48h, غلظت ٤ مولار $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ٤٤

شکل (۳-٦) طیف XRD نمونه قابل انتظار $Lu_{0.01}Sb_{5.99}O_{13}$ ٤٦

شکل (۳-۷) طیف XRD نمونه قابل انتظار $Lu_{0.015}Sb_{5.985}O_{13}$ ٤۸

شکل (۳-۸) طیف XRD نمونه قابل انتظار $Lu_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$ ٤۹

شکل (۳-۹) طیف XRD نمونه قابل انتظار $Lu_{0.025}Sb_{5.975}O_{13}$ ۵۰

شکل (۳-۱۰) طیف XRD نمونه قابل انتظار $Lu_{0.05}Sb_{5.95}O_{13}$ ۵۰

شکل (۳-۱۱) طیف XRD نمونه قابل انتظار $Lu_{0.07}Sb_{5.93}O_{13}$ ۵۱

شکل (۳-۱۲) طیف XRD نمونه قابل انتظار $Lu_{0.1}Sb_{5.9}O_{13}$ ۵۱

شکل (۳-۱۳)الگوی EDX نمونه $Lu_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$ ۵۲

شکل (۳-۱٤)طیف XRD نمونه قابل انتظار $Er_{0.01}Sb_{5.99}O_{13}$ ۵۳

شکل (۳-۱۵)طیف XRD نمونه قابل انتظار $Er_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$ ۵٤

شکل (۳-۱٦)طیف XRD نمونه قابل انتظار $Er_{0.03}Sb_{5.97}O_{13}$ ۵٦

شکل (۳-۱۷)طیف XRD نمونه قابل انتظار $Er_{0.035}Sb_{5.965}O_{13}$ ۵۷

شکل (۳-۱۸)طیف XRD نمونه قابل انتظار $Er_{0.04}Sb_{5.96}O_{13}$ ۵۸

شکل (۳-۱۹)طیف XRD نمونه قابل انتظار $Er_{0.05}Sb_{5.95}O_{13}$ ۵۸

شکل (۳-۲۰) الگوی EDX نمونه $Er_{0.03}Sb_{5.97}O_{13}$ ۵۹

شکل (۳-۲۱) طیف FT-IR مربوط به نمونه سنتز شده Sb_6O_{13} ٦۰

شکل (۳-۲۲) طیف FT-IR نمونه قابل انتظار $Lu_{0.01}Sb_{5.99}O_{13}$ ٦۱

شکل (۳-۲۳) طیف FT-IR نمونه قابل انتظار $Lu_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$ ٦١

شکل (۳-۲٤) طیف FT-IR نمونه قابل انتظار $Er_{0.01}Sb_{5.99}O_{13}$ ٦٢

شکل (۳-۲۵)طیف FT-IR نمونه قابل انتظار $Er_{0.03}Sb_{5.97}O_{13}$ ٦٣

شکل (۳-۲٦) تصویر SEM نمونه Sb_6O_{13} با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰x ٦٤

شکل (۳-۲۷) تصویر SEM نمونه Sb_6O_{13} با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰x ٦٥

شکل (۳-۲۸) تصویر SEM نمونه $Lu_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$ با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ x ٦٦

شکل (۳-۲۹) تصویر SEM نمونه $Lu_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$ با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ x ٦٦

شکل (۳-۳۰) تصویر SEM نمونه $Er_{0.03}Sb_{5.97}O_{13}$ با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰x ٦٧

شکل (۳-۳۱) تصویر SEM نمونه $Er_{0.03}Sb_{5.97}O_{13}$ با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰x ٦٧

شکل (۳-۳۲).a : طیف نشری Sb_6O_{13} تهیه شده در ٤٨h (λ_{ex}=274nm) b: طیف نشری Sb_6O_{13} تهیه شده در ٢٤h (λ_{ex}=274nm) ٦٩

شکل (۳-۳۳) طیف نشری نمونه $Er_{0.03}Sb_{5.97}O_{13}$ ٧٠

شکل (۳-۳٤)طیف نشری نمونه $Lu_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$ ٧٠

شکل (۳-۳۵) طیف جذبی نمونه Sb_6O_{13} ٧١

فهرست جداول

جدول (۲-۱) مواد مورد استفاده..... ۲۸

جدول (۲-۲) نمونه‌های سنتز شده جهت مطالعه اثر غلظت نیترات سریم در تهیه Sb_6O_{13}..... ۳۱

جدول (۲-۳)مقدار مواد استفاده شده جهت سنتز $Lu_xSb_{6-x}O_{13}$..... ۳۳

جدول (۲-٤)مقدار مواد استفاده شده جهت سنتز $Er_xSb_{6-x}O_{13}$..... ۳٤

جدول (۳-۱) مقادیر d, I, 2Θ نمونه Sb_6O_{13} با غلظت ۱مولار $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ۳۸

جدول (۳-۲)) مقادیر d, I, 2Θ نمونه Sb_6O_{13} با غلظت ۲مولار $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ٤۲

جدول(۳-۳) مقادیر d, I, 2Θ نمونه Sb_6O_{13} با غلظت ۳مولار $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ٤۳

جدول(۳-٤) مقادیر d, I, 2Θ نمونه Sb_6O_{13} با غلظت ٤مولار $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ٤٤

جدول(۳-٥) مقادیر d, I, 2Θ نمونه قابل انتظار $Lu_{0.01}Sb_{5.99}O_{13}$..... ٤۷

جدول(۳-٦) مقادیر d, I, 2Θ نمونه قابل انتظار $Lu_{0.015}Sb_{5.985}O_{13}$..... ٤۸

جدول(۳-۷) مقادیر d, I, 2Θ نمونه قابل انتظار $Lu_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$..... ٤۹

جدول(۳-۸) مقادیر d, I, 2Θ نمونه قابل انتظار $Er_{0.01}Sb_{5.99}O_{13}$..... ٥٤

جدول(۳-۹) مقادیر d, I, 2Θ نمونه قابل انتظار $Er_{0.02}Sb_{5.98}O_{13}$..... ٥٥

جدول(۳-۱۰) مقادیر d, I, 2Θ نمونه قابل انتظار $Er_{0.03}Sb_{5.97}O_{13}$ ٥٦

جدول(۳-۱۱) مقادیر d, I, 2Θ نمونه قابل انتظار $Er_{0.035}Sb_{5.965}O_{13}$ ٥٧

فهرست نمودار

نمودار (۳-۱))بررسی پارامترسلولیa بر حسب غلظتهای مختلف$Ce(NO_3)_3.6H_2O$.....۴۵

فصل اول

فهرست منابع

۱-۱- مقدمه:

۱-۱-۱- نانو ذرات

با توجه به هدف کار پژوهشی حاضر سعی میگردد با مقدمه ای در مورد نانو ذرات و ساختار پیروکلر و اکسید آنتیموان، نتایج بدست آمده ارائه گردد.

نانو ذرات یا نانو کریستالها[1]موادی همچون فلزات، نیمه هادیها واکسیدهاو گونه هایی هستند که از نظر مکانیکی، الکتریکی، مغناطیستی، نوری و شیمیایی نسبت به گونه های بزرگتر دارای خصوصیات ویژه ای می باشند[۱].

یکی از علل تمایل دانشمندان به سنتز نانو ذرات این است که این مواد پلی بین مواد حجیم و ساختارهای اتمی و مولکولی هستند. یک ماده حجیم دارای خصوصیات فیزیکی مستقل از اندازه آنها می باشد، در حالیکه دارای خصوصیاتی وابسته به اندازه آنها هستند، که از جمله این خصوصیات وابسته به اندازه میتوان به محدودکننده های کوانتومی در نیمه هادیها، عامل رزونانس سطح در برخی فلزات و سوپر مغناطیسم در مواد مغناطیسی اشاره کرد.

نانو ذرات تعدادی از خصوصیات خاص مربوط به مواد حجیم را بروز می دهند. برای مثال خم شدن مس حجیم با حرکت اتمهای مس در حدود ۵۰nm اتفاق می افتد. نانو ذرات مس کوچکتر از ۵۰nm به عنوان مواد خیلی سخت در نظر گرفته می شوند که چکش خواری و نرمی مس حجیم را ندارند.

[1] nanocrystals

نانو ذرات دارای برخی خصوصیات غیر قابل تصورند و دلیل آن این است که به اندازه کافی کوچک بوده و می توانند الکترونها و اثرات کوانتومی خود را محبوس کنند، برای مثال نانو ذرات طلا در محلول به رنگ قرمز مایل به سیاه ظاهر میشوند. به علت بالا بودن ناحیه سطح نانو ذرات به حجم آنها، نیروی محرک بسیار بالایی برای انتشار بویژه در دماهای بالا ایجاد می کنند[۳-۲].

در سالهای اخیر موادی که در مقیاس نانو نسبت بزرگتری از s/v نسبت به مواد حجیم تر نشان می دهند، و دارای کاربردهای مفیدی درساخت کاتالیست ها و سنسورها هستند، مورد توجه قرار گرفته اند. یک بخش مهم دیگر از پیشرفت این مواد تهیه کاتالیست های نانو ساختار می باشد. برای مثال kawi et al نانو میله هایی از اکسیدهای Zn-Al تهیه کرده و فعالیت کاتالیتیکی بالایی برای کاهش اکسیدهای نیتروژن NO_x در مقایسه با مواد حجیم گزارش دادند. Zhang et al نانو میله های β-MnO_2 را تهیه و فعالیت کاتالیتیکی بالای آنها را در تجزیه رنگهای آلی گزارش دادند[٤].

۱-۲- ۱- سرامیک

کلمه سرامیک از لغت یونانی keramikos به معنی اشیا و از لغت هندی– اروپاییker به معنی گرما مشتق شده است.

سرامیک یک ماده معدنی است که تحت عملیات گرمایی سنتز می شوند. این مواد ممکن است دارای ساختار کریستالی یا آمورف باشند. به علت اینکه بیشتر سرامیکهای معمول دارای ساختار کریستالی هستند، تعریف سرامیک بیشتر به مواد کریستالی معدنی در مقابل شیشه های غیر کریستالی محدود می شود. مواد سرامیکی قوی، سخت، شکننده در انقباض و ضعیف در انبساط هستند. سرامیکها به

محیط اسیدی، عاملهای محیطی و دماهای خیلی بالا مثل محدوده ۱۰۰۰°c تا ۱۶۰۰°c مقاوم هستند. شیشه بخاطر ساختار غیر کریستالی آن به عنوان سرامیک شناخته نمی شود، هر چند فرایند ساخت شیشه شامل چند مرحله از فرایند تولید سرامیک است و خصوصیات مکانیکی آن مشابه مواد سرامیکی می باشد[۵].

سرامیک ها به چهار گروه زیر تقسیم می شوند:

۱- ساختاری که شامل آجرها، لوله ها، کاشی های کف اتاق و سقف می باشند.

۲- ترکیبات دیر گداز مانند آسترهای کوره، پرتو افکن های آتش گاز، بوته های شیشه ای و فولادی

۳- فنی، مهندسی که به سه گروه طبقه بندی می شوند:

۳-۱ – اکسیدها: آلومینا، زیرکونیا

۳-۲- غیر اکسیدها: کاربیدها، بوریدها، نیتریدها، سیلیکاتها

۳-۳- ترکیبی: ترکیب اکسیدها و غیر اکسیدها

تمامی این گروهها به دلیل تمایل شدید سرامیکها به کریستاله شدن خصوصیات فلزی جالبی از خود نشان میدهند.

مواد خام سرامیک های سنتی شامل خاک رس مثل کائولینیت، سرامیک های جدید شامل اکسید آلومینیوم (آلومینا)، مواد خام سرامیک های معدنی (پیشرفته) شامل کاربید سیلیکون و کاربید تنگستن می باشد. سرامیک های پیشرفته در صنایع دارویی، الکتریکی و الکترونیکی مورد استفاده قرار می گیرند[۵].