



دانشگاه قم دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد فیزیک

گرایش حالت جامد

عنوان:

ساخت و بررسی شکاف انرژی نانو ساختارهای پوسته - هسته ای اکسید تیتانیوم - نقره

استاد راهنما:

دکتر عباس آذریان

استاد مشاور:

دکتر فریدون بابائی

نگارنده:

ابوالفضل نوری

بهمن ماه ۱۳۹۲

تقدیم بہ:

تقدیم بہ، مہم سر مہ پناہ خستگیم و امید بود نم

کہ با صبر و تحمل، مشکلات مسیر را برایم تسہیل نمود.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که توفیق کسب دانش و معرفت را به ما عطا فرمود.
تشکر و قدردانی فراوان خدمت پدر و مادر عزیزم به خاطر تمامی زحماتی که در دوران پر فراز و نشیب زندگی ام متحمل شدند.
در اینجا بر خود لازم می دانم از تمامی اساتید بزرگوار، به ویژه اساتید دوره کارشناسی ارشد که در طول سالیان گذشته مرا در تحصیل علم و معرفت و فضائل اخلاقی یاری نموده اند تقدیر و تشکر کنم.
از استاد گرامی و بزرگوار آقای دکتر عباس آذریان که راهنمایی اینجانب را در انجام تحقیق، پژوهش و نگارش این پایان نامه تقبل نموده اند نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم.
از جناب آقای دکتر فریدون بابایی به عنوان مشاور که با راهنمایی خود مرا مورد لطف قرار دادند کمال تشکر را دارم.

چکیده

ساخت نانو ذرات نقره و اکسید تیتانیوم بخاطر کاربردهای فراوان در صنعت و فناوری از زمینه های جالب توجه در فیزیک حالت جامد می باشند. در این میان ساخت نانو ذرات پوسته - هسته ای با پوسته اکسید تیتانیوم و هسته نقره بخاطر کاربردهای زیادی که در زمینه هایی مانند سلول خورشیدی، الکترونیک، خود تمیزشوندگی و ... دارد مورد توجه خیلی از محققان قرار گرفته است. در این تحقیق، از روش شیمیای برای ساخت نانو ذرات پوسته - هسته ای با پوسته نقره و هسته اکسید تیتانیوم بهره گرفته شده است. نانو ذرات $Ag@TiO_2$ از پیش مادهی نیترات نقره و نانو ذرات اکسید تیتانیوم در حضور اتیلن گلیکول و پلی وینیل پیرولیدون استخراج شده است. با توجه به اینکه اندازه و شکل نانو ذرات روی کاربردهای آنها تاثیر مستقیمی دارد بدین منظور تاثیرات نیترات نقره، اکسید تیتانیوم و PVP مورد بررسی قرار گرفته شده است. همچنین تاثیرات نرخ تزریق و PVP بعنوان یک ماده بسیار مهم روی اندازه و شکل نانو ذرات برای رسیدن به بهترین حالت بلوری نیز مورد بررسی قرار گرفته شد. نانو ذرات $Ag@TiO_2$ حاصل شده توسط میکروسکوپ الکترون روبشی SEM، پراش اشعه X و طیف های جذب نوری UV-VIS بررسی شد. نمودار XRD تاییدی بر بلوری بودن نانوذرات و ساختار FCC نانو ذرات نقره و تتراگونال اکسید تیتانیوم می باشد. حضور قله پلاسمونی در حوالی 400 nm نشان دهندهی شکل گیری نانو ذرات کروی نقره و اندازه ذرات در حدود $20-70\text{ nm}$ می باشد. نتایج نشان می دهد که افزایش غلظت نیترات نقره و اکسید تیتانیوم باعث ساخت نانو ذرات $Ag@TiO_2$ با شکاف انرژی کوچکتر می شود، و با افزایش غلظت PVP سبب ایجاد نانو ذرات با اندازه های کوچکتر و هسته بندی همگن (کروی) می شود. همچنین می توان با افزایش نرخ تزریق به تعداد بیشتری از نانو ذرات با اندازه های حدود 30 nm دست یافت.

کلمات کلیدی: نانو ذرات اکسید تیتانیوم و نقره، شکاف انرژی نانو ساختار های هسته

- پوسته ای

فهرست مطالب

۱	خواص فیزیکی و شیمیایی نقره، اکسید تیتانیوم و برخی از کاربردهای آنها	۱
۱	۱.۱ دلایل استفاده از نانو ساختارها	۱
۳	۲.۱ دلیل استفاده از نانو ذرات فلزات نجیب	۳
۳	۳.۱ نقره و خواص آن	۳
۳	۱.۳.۱ دلیل استفاده از نانو ذرات نقره	۳
۴	۲.۳.۱ کاربرد های نانو ذرات نقره	۴
۵	۴.۱ اکسید تیتانیوم و خواص آن	۵
۵	۵.۱ اکسید تیتانیوم	۵
۶	۶.۱ مقایسه‌ی ساختارهای بلوری اکسید تیتانیوم	۶
۷	۷.۱ فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم	۷
۷	۸.۱ کاربرد اکسید تیتانیوم	۷
۸	۹.۱ کاربرد اکسید تیتانیوم در فرایند کاهش و اکسایش برای شکافت H_2 و CO_2	۸
۱۰	۱۰.۱ علت ناخالص سازی	۱۰
۱۰	۱۱.۱ تاثیر افزودن نانو ذرات نقره به شبکه‌ی اکسید تیتانیوم	۱۰
۱۲	۱۲.۱ تاثیر ضد باکتریایی افزودن نقره به اکسید تیتانیوم	۱۲
۱۳	۱۳.۱ دلیل استفاده از رشد پوسته - هسته ای بلور	۱۳

۱۵	مفاهیم و نظریه های ساخت نانو مواد	۲
۱۵	مقدمه	۱.۲
۱۶	اساس فیزیک پراکندگی	۲.۲
۱۶	۱.۲.۲ فیزیک پراکندگی از یک ذره	
۱۷	معرفی نوسانات پلاسمونی توده	۳.۲
۲۰	نوسانات پلاسمونی سطحی	۴.۲
۲۳	مگنتو پلاسمون	۵.۲
۲۴	خصوصیات تشدید پلاسمونی	۶.۲
۲۴	عمق پوسته	۷.۲
۲۵	اساس هسته بندی و رشد نانو ذرات فلزی	۸.۲
۲۵	۱.۸.۲ اساس هسته بندی همگن نانو ذرات فلزی	
۳۱	اساس هسته بندی ناهمگن نانو ذرات فلزی	۹.۲
۳۳	کنترل رشد با پراکندگی	۱۰.۲
۳۴	کنترل رشد با فرآیند سطح	۱۱.۲
۳۶	انباشتگی و کلوخه شدن ذرات	۱۲.۲
۳۸	کلوئیدها	۱۳.۲
۴۰	ابزارشناسی و تکنیکهای مورد استفاده در مطالعه‌ی نانو ذرات	۳
۴۰	مقدمه	۱.۳
۴۱	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۲.۳
۴۳	آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)	۳.۳
۴۴	تاثیر پایدار ساز پلیمری	۴.۳
۴۶	دلایل استفاده از PVP	۵.۳
۴۶	۱.۵.۳ نقش PVP در آماده سازی نانو ذرات	
۴۷	۲.۵.۳ اثر محافظتی	

۴۸	۳.۵.۳	اثر غلظت
۴۸	۴.۵.۳	اثر طول زنجیره
۴۹	۶.۳	نقش اتیلن گلیکول (EG) در شکل گیری نانو ذرات
۵۰			۴ روش تحقیق
۵۰	۱.۴	مقدمه
۵۰	۲.۴	محاسبه مقدار مصرفی و نرخ تزریق مواد افزوده شده به حلال
۵۱	۳.۴	روش ساخت نانو ذرات
۵۱	۱.۳.۴	روش ساخت نانو ذرات نقره
۵۴	۲.۳.۴	ساخت نانو ذرات $Ag@TiO_2$
۶۱	۴.۴	اثر غلظت TiO_2
۶۴	۵.۴	اثر غلظت $AgNO_3$
۶۵	۶.۴	اثر غلظت PVP
۶۹	۷.۴	تاثیر نرخ تزریق
۷۳	۸.۴	استفاده از آنالیز XRD برای تعیین میانگین اندازه ذرات
۷۵	۹.۴	نتایج
۷۶	۱۰.۴	پیشنهادات

فهرست تصاویر

- ۱.۱ ساختار آناتاس و روتایل اکسید تیتانیوم (a آناتاس b) روتایل [۷۸]. ۶
- ۲.۱ مکانیزم فوتوکاتالیست تولید هیدروژن و کاهش CO_2 با آب روی نیمه رسانای اکسید تیتانیوم و پتانسیل کاهش در PH_7 بر حسب NHE [۱۲۰]. ۹
- ۱.۲ میدان پراکندگی کل در مکان P که مجموع تمام امواج پراکنده شده از مناطقی است که ذره به آنها تقسیم شده است [۱۸۳]. ۱۸
- ۲.۲ الف) نور فرودی بر روی سطح یک ذره فلزی می‌تواند تشدید پلاسمون جایگزیده و یا ب) امواج، پلاسمونی سطحی تولید کند. تحریک الکترونهاى رسانشی می‌تواند میدانهای الکترومغناطیسی جایگزیده ای را در نزدیکی سطح فلز تولید کند [۱۸۶]. ۲۰
- ۳.۲ سطح مقطع های پراکندگی، جذب و خاموشی محاسبه شده بر حسب طول موج برای نانو ذره نقره به شعاع 10 nm در خلاء [۹۰]. ۲۳
- ۴.۲ نمودار کاهش کل انرژی گیبس محلول اشباع شده. با شکل گیری فاز ی جامد، محلول را در غلظت تعادلی خود نگه می‌دارد [۱۹۲]. ۲۶
- ۵.۲ طرحی از تغییرات انرژی حجمی گیبس، $\Delta\mu_v$ انرژی سطحی گیبس، $\Delta\mu_s$ انرژی کل گیبس، بعنوان تابعی از شعاع هسته [۱۹۲]. ۲۸

۶.۲	تأثیر دما روی شعاع ها و انرژی های بحرانی برای سه هسته کروی. ضریب
	فوق اشباع با کاهش دما، افزایش می یابد و انرژی سطح نیز با دما
	تغییر می کند $T_E > T_1 > T_2 > T_3$ که T_E دمای تعادلی است
۲۸	[۱۹۲].
۷.۲	طرحی از هسته بندی و رشد بعدی [۱۹۲].
۸.۲	شمایی از رابطه بین هسته بندی و رشد بعدی و غلظت و نرخ رشد
۳۰	[۱۹۲].
۹.۲	فرایند هسته بندی ناهمگن در حالت تعادل [۱۹۲].
۱۰.۲	نمودار غلظت یک مولفه آلودگی یا توزیع ناخالصی در میان فصل
	مشترک جامد - مایع ، شکل یک لایه مرزی خالی را در فاز مایع
۳۶	نشان می دهد [۱۹۲].
۱۱.۲	تفاوت نسبی شعاع بر حسب زمان رشد برای سه سازوکار رشد [۱۹۲].
۱۲.۲	تفاوت نسبی شعاع بر حسب شعاع برای سه سازوکار رشد [۱۹۲].
۱۳.۲	طرحی از تجمع و انباشتگی نانو ذرات [۱۹۵].
۱.۳	اندرکنش پرتو فرودی با نمونه [۱۹۹].
۲.۳	بازتاب باریکه پرتو X که تحت زاویه θ بر دو صفحه موازی به فاصله d
	از هم فرود آمده است . اختلاف طول مسیر $2d \sin \theta$ برای دو صفحه
۴۵	مشخص شده است [۱۹۶].
۳.۳	فرایند واکنش PVP و یون Ag^+ [۱۹۱].
۴.۳	فرایند احتمالی تجمع نانو ذرات نقره [۲۰۰].
۵.۳	عملکرد PVP در کنترل رشد نانو ساختارها [۱۹۳].
۶.۳	واکنش احیاء پلی اتیلن گلیکول با یون نقره [۱۹۵].

۱۰۴	طیف UV-VIS از محلول نانو ذرات نقره . اختلاف دو طیف ناشی از غلظت های متفاوت می باشد که قله های متفاوتی از نمونه را ایجاد کرده است.	۵۲
۲۰۴	نمودار UV-VIS از نانو ذرات اکسید تیتانیوم.	۵۳
۳۰۴	طیف UV-VIS از نمونه Ag@TiO_2 (0.25 M AgNO_3 , 1 mM TiO_2)	۵۵
۴۰۴	نمایی از شکاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم $[\lambda_{0.3}]$	۵۶
۵۰۴	شکاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم TiO_2 و Ag@TiO_2 $[\lambda_{0.3}]$	۵۹
۶۰۴	شکاف انرژی نانو ذرات اکسید تیتانیوم.	۵۹
۷۰۴	طیف UV-VIS نمونه نانو ذرات 0.25 M AgNO_3 , 1 mM TiO_2 , 0.375 M PVP (a) 0.25 M AgNO_3 , b) 1 mM TiO_2 , c) 0.375 M PVP , d) 0.25 M AgNO_3 , 1 mM TiO_2 , 0.375 M PVP	۶۰
۸۰۴	طیف تصویر SEM از نانو ذرات Ag@TiO_2	۶۱
۹۰۴	طیف جذب نمونه های با 0.25 M AgNO_3 , 0.375 M PVP , 1 mM TiO_2	۶۳
۱۰۰۴	نمایی از شکاف انرژی نمونه هایی که با ثابت نگه داشتن تمام پارامتر، غلظت اکسید تیتانیوم تغییر کرده است، 0.25 M AgNO_3 , 0.375 M PVP , $\Gamma = 0.1875 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, TiO_2 : a) 1 mM , b) 2 mM , c) 3 mM , d) 4 mM	۶۳
۱۱۰۴	شکاف انرژی نانو ذرات AgTiO_2 بر حسب غلظت اکسید تیتانیوم.	۶۴
۱۲۰۴	طیف جذب نانو ذرات Ag@TiO_2 با غلظت 0.15 M AgNO_3 , 0.25 M PVP , 1 mM TiO_2 , a) 0.15 M AgNO_3 , b) 0.25 M PVP , c) 0.3 M PVP	۶۵

- ۱۳.۴ شکاف انرژی نانو ذرات Ag@TiO_2 با غلظت
 1 mM TiO_2 , 0.375 M PVP , AgNO_3 , a) 0.15 M , b) 0.25
 ۶۶ M, c) 0.3 M
- ۱۴.۴ طیف جذب نانو ذرات Ag@TiO_2 با غلظت های متفاوت: PVP
 ۶۷ a) 0.4 M , b) 0.35 M
- ۱۵.۴ نمودار شکاف انرژی شامل: 1 mM TiO_2 , 0.25 M AgNO_3 ,
 ۶۷ PVP: a) 0.4 M , b) 0.35 M
- ۱۶.۴ تصویر SEM از نانو ذرات با اندازه های $30 - 100$ نانومتری. . .
 ۱۷.۴ تصویر SEM از نانو ذرات Ag@TiO_2 ساخته شده با غلظت های متفاوت PVP.
 ذرات به شکل هرمی و مکعبی شکل هستند. نقاط روشن تر مربوط
 ۶۹ به اتم های نقره می باشد.
- ۱۸.۴ طیف جذب اپتیکی نانو ذرات Ag@TiO_2 با نرخ تزریق مختلف (a)
 ۷۰ . $0.1875 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, (b) $0.125 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, (c) $0.33 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, (d) $0.4 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, (e) $0.5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$
- ۱۹.۴ شکاف انرژی نانو ذرات Ag@TiO_2 با آهنگ تزریق مختلف
 ۷۱ . (a) $0.09 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, (b) $0.1875 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, (c) $0.33 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, (d) $0.4 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$, (e) $0.5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$
- ۲۰.۴ شکاف انرژی بر حسب نرخ تزریق نانو ذرات Ag@TiO_2 . . .
 ۲۱.۴ تصویر SEM از تاثیر آهنگ تزریق بر رشد نانو ذرات. نرخ تزریق
 $0.24 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ و $0.20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ و نرخ تزریق تصویر سمت راست $0.24 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$
 ۷۲ می باشد.
- ۲۲.۴ نتایج بدست آمده از آنالیز XRD
 ۲۳.۴ آنالیز XRD از نانو ذرات Ag@TiO_2 شامل
 ۷۴ . 1 mM TiO_2 , 0.2 M AgNO_3 , 0.375 M pvp , $\Gamma = 0.24 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$
- ۲۴.۴ آنالیز XRD از نانو ذرات Ag@TiO_2 شامل
 ۷۵ . 1 mM TiO_2 , 0.2 M AgNO_3 , 0.375 M pvp , $\Gamma = 0.24 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$

فصل ۱

خواص فیزیکی و شیمیایی نقره، اکسید تیتانیوم و برخی از کاربردهای آنها

نانو تکنولوژی یکی از زمینه هایی علمی است که روی طراحی، ساخت، مشخصه یابی و کاربرد مواد و وسایل در مقیاس نانو کار می کند. این شاخه از دانش شامل دسته بندی تکنولوژی در علم کلوییدها، زیست، فیزیک، شیمی و دیگر زمینه های علوم است و شامل مطالعات روی پدیده ها و دستکاری مواد در مقیاس نانو می باشد [۵-۱]. امروزه مشخص شده است که ماهیت مواد وقتی که اندازه آنها به محدوده ی نانو کاهش می یابد کاملاً عوض می شود. بنابراین، نانو تکنولوژی جهشی در تحقیقات روی کشف و ابداع تکنولوژی نانو ساختارهای غیر طبیعی برای کنترل بهتر ساختار، اندازه و ابعاد مواد در محدوده ی نانو ایجاد کرده است [۶].

۱.۱ دلایل استفاده از نانو ساختارها

در چند دهه ی گذشته روی مواد با اندازه و مقیاس نانو بخاطر بهبود فیزیکی، شیمیایی و ماهیت بیولوژیکی پدیده ها و کاربردهایی که دارند، مطالعات زیادی صورت گرفته است. با توجه به اهمیت ساختار سطح نانو ذرات در ماهیت مواد، تلاشهای زیادی برای بهبود

ساختار مواد صورت گرفته است، یکی از فعالیت های اخیر، گسترش فرایند لایه نشانی ذرات می باشد [۷،۸]. تا کنون، تعداد زیادی از مواد در مقیاس نانو با روشهایی مانند، ۱. لایه نشانی نیمه رسانا با نیمه رسانای دیگر [۹] یا با فلز [۱۰]، ۲. لایه نشانی یک فلز با فلز دیگر [۱۱] یا با نیمه رسانای دیگر ساخته شده است [۱۲]. کاربرد های نانو ذرات در زمینه های زیادی از نانو تکنولوژی، مانند فیلتر کردن آلودگی از محیط های آبی و محیط های گازی و غیره پدیدار می شود. بعنوان مثال از نانو ذرات نقره برای تصفیه آب و نانو ذرات اکسید تیتانیوم برای کشتن میکروب، قارچ، و جلبک ها در هوا استفاده می شود [۱۳]. در سالهای اخیر مطالعات زیادی بر روی ساخت و مشخصه یابی نانو ذرات $Ag-TiO_2$ به منظور استفاده از خاصیت ضد باکتریایی این نانو ساختارها صورت گرفته است [۱۴-۱۸]. نانو ساختارها کاربردهای وسیعی در تمام علوم مانند علم مواد، مکانیک، الکترونیک، اپتیک، دارو، هوا فضا و غیره دارد. بعنوان نانو ساختارها کاربردهای زیادی در تحقیقات و صنعت نساجی و پلیمر دارد. تحقیقات نانو تکنولوژی در زمینه ی نساجی اساسا روی خواص منحصر بفرد آنها بعنوان خود تیمز شوندگی، دفع کننده گی آب و روغن (آبدوستی و آبگریزی)، لکه بری، خاصیت ضد باکتریایی، محافظت از اشعه ی فرابنفش، رفع رطوبت و استفاده آسان در صنعت نساجی بدون عامل اضافی (بدون واسطه یا بدون کاتالیزور)، و همچنین پایداری ساخت می باشد. همچنین نوید گسترش مواد نساجی بعنوان نانو ترکیبهای فیبری، نانو فیبرها و دیگر نانو مواد ثبت شده در نساجی به منظور استفاده در پزشکی، پدافند، هوا فضا و ساخت منسوجات هوشمند نیز داده می شود [۹].

۲.۱ دلیل استفاده از نانو ذرات فلزات نجیب

استفاده از نیمه رسانا در کنار فلزات نجیب در اندازه های نانو استفاده های زیادی در زمینه های زیستی و زیست دارویی [۲۰]، فوتو ولتائیک [۲۱]، فوتوکاتالیست^۱ [۲۲-۲۶] می باشد. نانو ذرات فلزات نجیب بخاطر پلاسمونهای سطحی^۲، فوتونهای بیشتری را جذب می کنند [۲۷، ۲۸] که در نتیجه آن باعث افزایش برانگیختگی در نیمه رسانا ها می شود. در کنار این، معمولا فلزات نجیب جدا شدگی بارهای برانگیخته در نیمه رسانا را تسریع می کنند [۲۹]، که در مورد خواص فوتوولتائیک و فوتوکاتالیست مهم است. تشدید پلاسمون سطحی نانو ذرات فلزهای نجیب به اندازه [۳۰]، شکل [۳۱] و فاصله بین ذرات [۳۱] وابستگی دارد. امروزه علاقه زیاد روی طراحی و ساخت نانو ساختارهای فلزات نجیب - نیمه رسانا ها و تحقیق در مورد فعالیت فوتوکاتالیست آنها وجود دارد [۳۳].

۳.۱ نقره و خواص آن

۱.۳.۱ دلیل استفاده از نانو ذرات نقره

سه فلز (مس، طلا، نقره) دارای باند تشدید پلاسمون در ناحیه ی طیف مرئی هستند، نقره بازده بالایی از پلاسمونهای برانگیخته شده را در این ناحیه نشان می دهد [۳۴]. واکنش یک نانو ذره نقره با نور بیشتر از هر ماده ی رنگی آلی یا غیر آلی با همان ابعاد می باشد. سطح مقطع جذب برای نقره می تواند حدود ده بار از سطح مقطع هندسی آن بیشتر باشد [۳۵]. همچنین نقره تنها ماده ای است که تشدید پلاسمونی آن می تواند به سمت هر طول موجی در ناحیه ی مرئی میل کند.

^۱ Photo catalyst

^۲ SPR

۲.۳.۱ کاربرد های نانو ذرات نقره

کاربرد نانو ذرات نقره در تصویر برداری از DNA

در سالهای اخیر روی نانو ذرات فلزات نجیب مطالعات وسیعی صورت گرفته است [۳۶-۴۱]. در میان نانو ذرات فلزات نجیب، استفاده از نانو ذرات نقره بیشتر است [۴۲-۴۸] از امتیازات نقره می‌توان به استفاده از آن در مطالعات حسگر های نوری^۳ [۴۹] کاتالیست ها [۵۰-۵۲]، وبعنوان زیر لایه به منظور افزایش طیف سنجی سطحی رامان^۴ اشاره کرد [۵۳-۵۵]. آنالیز کمی DNA در کارها و تحقیقات پزشکی و زیستی اهمیت زیادی دارد [۵۵-۵۸] امروزه ct-DNA را با استفاده از مشخصه‌یابی نانو ذرات نقره سریعاً مشخصه‌یابی می‌کنند. بدین صورت که سیگنالهای قوی فلوری سنس که از محلول نانو ذرات نقره تولید می‌شوند وقتی که محلول ct-DNA به محلول نانو نقره اضافه می‌شود، خاموش می‌شوند. از این خاصیت می‌توان به منظور تصویر برداری بهتر از ct-DNA استفاده کرد [۵۹].

کاربرد نانو ذرات نقره در گند زدایی

با ظهور و افزایش مقاومتهای های ارگانسیم میکروبی در مقابل آنتی بیوتیک ها ، تلاش های زیادی برای گسترش واکنشگر های ضد میکروبیایی مقاوم و کم هزینه شده است. این مسئله منجر به استفاده از خاصیت گند زدایی نقره شد، بخاطر اینکه استفاده از این نانو مواد باعث کاهش تمایل به استفاده از آنتی بیوتیک ها می‌شود [۶۰]. تاثیر ضد باکتریایی نمکهای نقره از زمان باستان مورد استفاده قرار گرفته است [۶۱]، و از نقره اخیراً برای کنترل رشد باکتریها در دندانپزشکی ، میل جراحی ، و سوزاندن زخمها استفاده می‌شود [۶۲،۶۳]. امروزه مشخص شده است که یون و مولفه های نقره مسمومیت بالایی

^۳Photo Sensor

^۴Raman

برای میکرو ارگانیسم ها^۵ دارند که از جمله آن می توان به باکتری ایکولی^۶ اشاره کرد [۶۴].

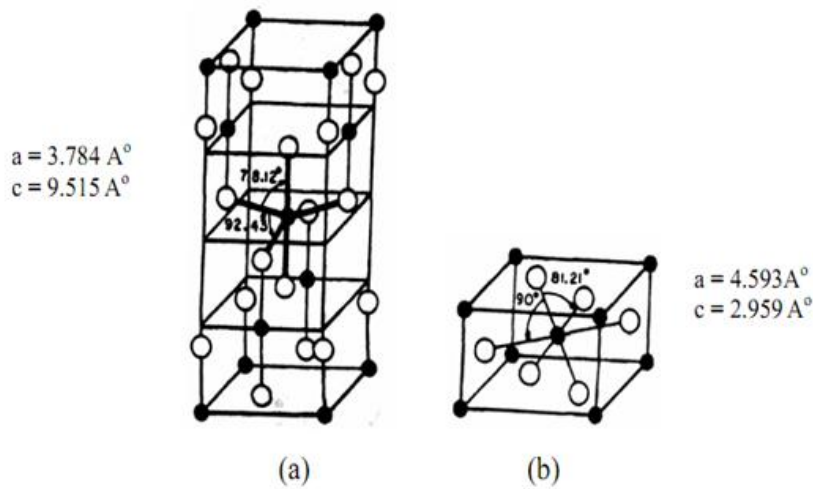
۴.۱ اکسید تیتانیوم و خواص آن

۵.۱ اکسید تیتانیوم

نانو بلور نیمه رسانای اکسید تیتانیوم بخاطر ماهیت منحصر بفرد و پتانسیل کاری بالایی که دارند کاربردهای زیادی در حسگرها، سلول های خورشیدی، و وسایل حافظه دارد [۶۵-۶۸]. اکسید تیتانیوم در چهار فاز: آناتاس (تراگونال=چگالی $\frac{gr}{cm^3}$ ۴/۲۵)، روتایل (تراگونال=چگالی $\frac{gr}{cm^3}$ ۳/۸۹۴)، بروکیل (ارتوگونال=چگالی $\frac{gr}{cm^3}$ ۴/۱۲) یافت می شود. آناتاس و روتایل دارای ساختار تراگونال هستند اما در دو گروه متفاوت جای می گیرند. اکسید تیتانیوم در فاز روتایل دارای چگالی و پایداری کم و متحمل گذار می شود که این تغییر شکل در فرایند گرما دهی و در دمای بین ۴۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه ی سلسیوس بیشتر محسوس است، و به پارامترهایی مانند اندازه ی اولیه ذرات، فاز اولیه و غلظت ماده اضافه شده بستگی دارد [۶۹-۷۲]. فاز روتایل و آمورف اکسید تیتانیوم دارای قابلیت انتشار کم، ذخیره ی انرژی و ضد خوردگی روی سطح لایه نشانی شده را دارا می باشد [۷۳-۷۴]. لایه نازک آناتاس اکسید تیتانیوم، با ضریب شکست بالا، پایداری بالایی در دماهای پایین دارد [۷۵]. هر فاز ماهیت متفاوتی از لحاظ ضریب شکست، واکنش شیمیایی و پایداری را دارا می باشد. در میان این سه فاز (سه ریخت) از اکسید تیتانیوم، روی فاز آناتاس مطالعات وسیعی بخاطر کاربردهای فوتوکاتالیست صورت گرفته است. هر چند فاز روتایل اکسید تیتانیوم پایدارترین فاز است، ولی بطور مقایسه ای، در کارهای فوتوکاتالیستی استفاده کمی از آن می شود [۷۶-۷۷].

^۵Micro organism

^۶E.coli



شکل ۱.۱: ساختار آناتاس و روتایل اکسید تیتانیوم (a) آناتاس (b) روتایل [۷۸].

فاز روتایل اکسید تیتانیوم بخاطر توانایی پراکندگی بالا، غیر سمی بودن، کدری و ضریب شکست بالا برای کاربردهای ذکر شده در بالا مناسب است [۷۸-۸۱]. لازم به ذکر است که فاز آناتاس در دمای زیر 800° درجه‌ی سلسیوس پایدار است، و در دماهای بالا فاز روتایل پایداری بیشتری دارد [۸۲].

۶.۱ مقایسه‌ی ساختارهای بلوری اکسید تیتانیوم

در میان ساختارهای بلوری ذکر شده برای اکسید تیتانیوم، آناتاس برای فعالیت فوتوکاتالیستی مناسب است. این فعالیت فوتوکاتالیستی بالا وابسته به ساختار بلوری است. هر اتم تیتانیوم با شش اتم اکسیژن در سلول واحد تتراگونال آناتاس مجاور می‌باشد. در شکل (۱-۱) ساختار بلور آناتاس و روتایل نمایش داده شده است. اتمهای تیتانیوم و اکسیژن در شکل روتایل فشردگی بیشتری دارند. هر دو ساختار با زنجیره‌ی اکتا هیدرون توصیف می‌شوند. هر Ti^{+4} با شش یون O_2 اکتا هیدرون احاطه شده است. فاصله‌ی $\text{Ti} - \text{Ti}$ در آناتاس بزرگتر است در حالی که فاصله $\text{Ti} - \text{O}$ در روتایل کوچکتر است. در ساختار روتایل اکتا هیدرون، محتوایی شامل 10° اکتا هیدرون همسایه (دو جفت اکسیژن در کناره

و هشت اتم اکسیژن گوشه ها به اشتراک گذاشته شده است) در حالی که در ساختار آناتاس هر اکتا هیدرون یک محتوایی شامل هشت همسایه (چهار تا در گوشه ها و چهار تا در کناره ها به اشتراک گذاشته شده است). این تفاوت در ساختار شبکه باعث اختلاف در چگالی جرمی و ساختار شکاف نوارهای بین دو فرم اکسید تیتانیوم که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است می شود.

۷.۱ فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم

فوتوکاتالیست های نیمه رسانا، جهت شکستن ساختار مواد شیمیایی تحت تابش نور آفتاب استفاده می شوند. اصول فوتوکاتالیست این است که اگر فوتونی متناسب با شکاف انرژی (اختلاف انرژی بین نوار رسانش و ظرفیت) روی نیمه رسانا فرود آید، یک حفره و یک الکترون خلق می کند، که الکترون در فرایند کاهش و حفره در فرایند اکسایش در سطح کاتالیست ها مورد استفاده قرار می گیرند. با تابش نور خورشید (فوتون) و گرما (فونون)، حفره ها که بار مثبت و الکترونها که بار منفی دارند از هم جدا می شوند. ذرات با ساختار نانو (۲۰ - ۳۰ نانو متری) بعلا دارا بودن نسبت بزرگی از سطح به حجم در فرآیند های فوتوکاتالیستی منجر به افزایش راندمان می شوند [۸۳، ۸۴].

۸.۱ کاربرد اکسید تیتانیوم

اکسید تیتانیوم یکی از رایج ترین مواد است که بعنوان مادهی فوتوکاتالیست در تغییر شکل دادن مولکولهای آلی سمی به H_2O , CO_2 و دیگر مولکولهای کم ضرر مورد استفاده قرار می گیرد. این خاصیت در حذف باکتریها و مواد ارگانیک مضر، از آب و هوا، همچنین برای خود تمیز شوندگی یا خود لکه بری سطوح استفاده می شود [۹۲-۸۵]. در سال

۱۹۸۵ اولین گزارش از ماهیت ضد باکتریایی فاز آناتاس اکسید تیتانیوم حاصل شده از اکسیداسیون باکتریها ارائه شد [۹۳]. بعد از آن آناتاس اکسید تیتانیوم برای فعالیت فوتو کاتالیست در زمینه هایی مانند کاربردهای ضد باکتریایی، کپک ها، ویروس ها، و حتی سلولهای سرطانی بکار برده شد [۹۴-۱۰۰]. همچنین لایه نازک آناتاس اکسید تیتانیوم در تحقیقات زیادی بخاطر ماهیت فوتوکاتالیستی، در شکافت آب [۱۰۱]، تصفیه محیط [۱۰۲-۱۰۳]، ضد ماتی و خود تمیز شوندگی شیشه ها [۱۰۴]، و سلولهای خورشیدی استفاده می شود [۸۴-۸۵].

۹.۱ کاربرد اکسید تیتانیوم در فرایند کاهش و اکسایش برای شکافت H_2 و CO_2

با استفاده از فوتوکاتالیست می توان هیدروژن را از آب بدست آورد که انرژی تمیز و تجدید پذیری است [۱۰۵، ۱۰۶]. برای بهره وری شکافت آب جهت تولید H_2 ، سطح نوار رسانش نیمه رسانا باید منفی تر از سطح کاهش آب باشد این درحالی است که برای تولید O_2 نوار ظرفیت باید مقدار مثبت تری نسبت به سطح کاهش آب باشد. که در شکل (۲.۱) نشان داده شده است. در میان مواد فوتوکاتالیستی گزارش شده، روی اکسید تیتانیوم بخاطر موقعیت مناسب نوار آن، پایداری شیمیایی بالا، غیر سمی بودن، هزینه ی کم و کاربرد آسان مطالعات زیادی صورت گرفته است [۱۰۷-۱۱۰]. با وجود این، بازده تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن با استفاده از اکسید تیتانیوم برای شکافتن آب کم است، که می تواند بخاطر، ۱- احتمال جفت شدگی بالای الکترون - حفره، ۲- برگشت سریع واکنش هیدروژن و اکسیژن به فرم آب و ۳- ناکارآمدی در محدوده ی نور مرئی باشد [۱۰۶]. از اینرو تلاشهای زیادی برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم صورت گرفته است که از آنجمله می توان به اضافه کردن بخشنده های الکترون (گیرنده های حفره) [۱۱۱، ۱۱۲]، بارگذاری فلزات نجیب [۱۱۳-۱۱۵]، یون فلزات لایه نشانی