بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده‌ی علوم

گروه فیزیک

پایان نامه‌ی دکتری

عنوان:

تولید نانوساختارهای هسته-پوسته با پایه اکسیدروی و بررسی اثر پوسته بر گاف انرژی و خواص اپتیکی و فوتوکاتالیستی آن‌ها

نگارش:

آذر سعداله‌خانی

استاد راهنما:

دکتر ایرج کاظمی‌نژاد

استاد مشاور:

دکتر محمد صبائیان

آذر ۱۳۹۳

تقدیم به

پدر و مادرم

آن دو یگانه که این واژگان کهنه و پوسیده

از وصف خوبیشان ناتوان است

و

عاطفه، مهدی و مجید

عزیزم

تقدیر و تشکر

پس از حمد و سپاس خدای متعال که توفیق کسب دانش و معرفت را به ما عطا فرمود، از راهنمایی‌ها و هدایت‌های مشفقانه استاد راهنمای بزرگوارم دکتر ایرج کاظمی‌نژاد صمیمانه سپاسگذارم.

بلبل از فیض گل آموخت سخن ورنه نبود این همه قول و غزل تعبیه در منقارش

از استاد مشاور گرانقدرم دکتر محمد صبائیان به خاطر راهنمایی‌های روشنگرانه، کمال تشکر را دارم.

از اساتید گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز که در این چهار سال افتخار شاگردیشان را داشتم سپاسگذارم.

هم‌چنین از حمایت ستاد توسعه فناوری نانو کمال تشکر را دارم.

از پدر، مادر، خواهر و برادرانم به خاطر حمایت‌ها و دعای خیرشان صمیمانه قدردانی می‌کنم.

در نهایت از همه دوستانم در مقطع کارشناسی ارشد و دکتری دانشگاه شهید چمران اهواز به‌خاطر دوستی‌هایشان متشکرم.

آذر سعداله‌خانی

آذر ماه ۱۳۹۳

چکیده پایان‌نامه

نام خانوادگی دانشجو: سعداله‌خانی **نام:** آذر

عنوان پایان نامه: تولید نانوساختارهای هسته-پوسته با پایه اکسیدروی و بررسی اثر پوسته بر گاف انرژی و خواص اپتیکی و فوتوکاتالیستی آن‌ها

استاد راهنما: دکتر ایرج کاظمی نژاد **استاد مشاور:** دکتر محمد صبائیان

درجه‌ی تحصیلی: دکتری **رشته:** فیزیک **گرایش:** حالت جامد

محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز **دانشکده:** علوم

تاریخ فارغ التحصیلی: **تعداد صفحات:** ۱۸۰

کلید واژه‌ها: اکسید روی، نانوذرات هسته-پوسته، فعالیت فوتوکاتالیستی، حسگر کاغذی.

Zinc oxide, Core-shell nanoparticles, Photocatalytic activity, Paper sensor.

چکیده فارسی: در این تحقیق ابتدا نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش رسوب‌دهی شیمیایی تولید شدند. سپس نانوذرات اکسید روی تولید شده، جهت رشد نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS و $ZnO@Ag_2S$ مورد استفاده قرار گرفتند. به‌منظور رشد پوسته سولفید روی، محلول سولفید سدیم به‌عنوان منبع گوگرد مورد استفاده قرار گرفت و آزمایش با سه غلظت متفاوت محلول سولفید سدیم (۰٫۰۲۵ M، ۰٫۰۵ M و ۰٫۱ M) تکرار شد. به‌منظور رشد نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$، نیترات نقره به‌عنوان منبع یون نقره به‌کار گرفته شد و این آزمایش در سه غلظت متفاوت محلول نیترات نقره (۰٫۰۰۵ M، ۰٫۰۱ M و ۰٫۰۲ M) تکرار شد.

خواص ساختاری نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS و $ZnO@Ag_2S$ با استفاده از دستگاه‌های XRD، XPS و FTIR بررسی شد و نتایج حضور ترکیب پوسته در محصولات را تأیید کرد. هم‌چنین بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات هسته-پوسته و اطمینان از تشکیل ساختار هسته-پوسته با استفاده از SEM و HRTEM صورت گرفت که نتایج تشکیل ساختار هسته-پوسته را نشان می‌دهد. ویژگی‌های نوری این نانوذرات هسته-پوسته با استفاده از طیف‌سنج‌های UV-visible و PL مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج تأیید می‌کنند که هر دو ساختار هسته-پوسته یک سیستم نوع دوم را تشکیل می‌دهند. گاف اپتیکی محصولات هسته-پوسته، کوچک‌تر از گاف اپتیکی نانوذرات اکسید روی تعیین گردید.

تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو و رز بنگال با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS مورد مطالعه قرار گرفت. تحلیل نمودارهای C/Co نشان داد که بیشترین تجزیه‌ی رنگ قرمز کنگو توسط نانوذرات هسته پوسته ZnO@ZnS تهیه شده با غلظت ۰٫۰۵ M، پس از ۲ ساعت تابش پرتو فرابنفش و در ۷ و pH=۴ به‌ترتیب به میزان ۷۱٪ و ۸۹٪ ، صورت می‌پذیرد. در pH=۱۰ نیز بیشترین تجزیه‌ی رنگ قرمز کنگو با استفاده از نانوذرات اکسید روی خالص و به میزان ۵۷٪ صورت گرفت. بیشترین تجزیه‌ی رنگ رز بنگال در pH=۴ توسط

نانوذرات هسته پوسته تهیه شده با غلظت ۰/۰۵ M صورت می‌پذیرد، درحالی‌که در pH=۷ نانوذرات اکسید روی کاتالیست‌های بهتری بوده و در pH=۱۰ نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS تهیه‌شده با غلظت ۰/۰۵ M و نانوذرات اکسید روی بازده فوتوکاتالیستی یکسانی در تجزیه‌ی رنگ رز بنگال نشان دادند.

در ادامه با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS، حسگر کاغذی جهت شناسایی یون مس در محیط آبی نیز، تهیه شد. زمان واکنش بهینه برای این حسگر کاغذی ۲۰ دقیقه تعیین شد. هم‌چنین pH بهینه و حجم بافر بهینه به‌ترتیب برابر با ۴ و ۱۰ mM به‌دست آمدند. سپس محلول‌هایی حاوی یون مس با غلظت‌های متفاوت تهیه شد و از هر کدام مقدار ۲۰ µL بر روی حسگر کاغذی چکانده شد. پس از ۲۰ دقیقه، از آن‌ها عکس‌برداری شد و تصاویر به کامپیوتر منتقل شدند تا با استفاده از نرم‌افزار ImageJ میزان شدت هر کدام تعیین شود. پس از تعیین شدت هر نمونه و رسم منحنی کالیبراسیون مشخص شد که شدت رنگ به‌صورت خطی با کاهش غلظت یون مس کاهش می‌یابد. در انتها انتخاب‌گری حسگر کاغذی با بررسی پاسخ آن به حضور دیگر کاتیون‌ها و آنیون-ها مورد مطالعه قرار گرفت. هم‌چنین به‌منظور امتحان حسگر کاغذی در محیطی با آلاینده‌های ناشناخته، آب رودخانه موتالا سوئد به‌عنوان محیط واکنش مورد استفاده قرار گرفت.

به‌منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$، دو رنگ اریوکرم بلک و رز بنگال به‌عنوان آلاینده مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که پس از ۲ ساعت تابش پرتو فرابنفش در pH=۴ و pH=۱۰ نانوذرات هسته پوسته $ZnO@Ag_2S$ تهیه شده با غلظت ۰/۰۱ M بیشترین بازده را در تجزیه رنگ اریوکرم بلک نشان دادند، این مقادیر به‌ترتیب برابر با ۴۴٪ و ۶۹٪ تعیین گردیدند. هم‌چنین مقایسه نمودارهای C/Co نشان داد که بیشترین تجزیه رنگ رز بنگال پس از ۲ ساعت تابش پرتو فرابنفش در pH=۴ توسط نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ تهیه شده با غلظت ۰/۰۰۵ M صورت می‌گیرد. این درحالی است که نانوذرات اکسید روی به‌عنوان فوتوکاتالیست در محیط خنثی، بازده بالاتری را نشان دادند. هم‌چنین بیشینه تجزیه رنگ رز بنگال در pH=۷ برای نمونه‌های مختلف هسته-پوسته و نانوذرات اکسید روی تقریباً مشابه به‌دست آمد.

فهرست

فصل اول: مقدمه و اهداف تحقیق ۱

۱-۱ مقدمه‌ای بر فنآوری‌نانو ۲

۱-۲ هدف از انجام این تحقیق ۴

فصل دوم: مقدمه‌ای بر خواص ZnO، ZnS و Ag_2S و ویژگی‌های نانوساختارهای هسته-پوسته ۷

۲-۱ مقدمه ۸

۲-۲ اکسید روی ۹

۲-۲-۱ ساختار بلوری اکسید روی ۹

۲-۲-۲ خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید روی ۱۱

۲-۳ سولفید روی ۱۴

۲-۳-۱ ساختار بلوری سولفید روی ۱۵

۲-۳-۲ ویژگی‌های بنیادی سولفید روی ۱۶

۲-۴ سولفید نقره ۱۷

۲-۴-۱ ساختار بلوری سولفید نقره ۱۷

۲-۴-۲ ویژگی‌های بنیادی سولفید نقره ۱۹

۲-۵ ساختارهای هسته-پوسته ۲۰

۲-۵-۱ طبقه‌بندی سیستم‌های هسته-پوسته ۲۱

۲-۵-۲ ملاحظات و نکات کلی درباره سیستم‌های هسته-پوسته ۲۳

۲-۶ روش رسوب‌دهی شیمیایی ۲۶

۲-۷ تعیین نحوه‌ی چیدمان نواری نانوساختارهای هسته-پوسته ۲۹

۲-۸ تعیین چیدمان نواری نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS و $ZnO@Ag_2S$ با استفاده از مدل اندرسن ... ۳۴

۲-۹ مشخصه‌یابی سیستم‌های هسته-پوسته ۳۸

۲-۹-۱ تجهیزات مورد استفاده در آنالیز ساختاری نمونه‌ها ۳۹

۲-۹-۱-۱ پراش پرتو ایکس (XRD) ۳۹

۲-۹-۱-۲ طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ۴۰

۲-۹-۱-۳ طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) ۴۱
۲-۹-۲ تجهیزات مورد استفاده در بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها ۴۳
۲-۹-۲-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۴۴
۲-۹-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۴۵
۲-۹-۳ تجهیزات مورد استفاده در بررسی خواص نوری نمونه‌ها ۴۵
۲-۹-۳-۱ طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-visible) ۴۶
۲-۹-۳-۲ طیف‌سنج فوتولومینسانس (PL) ۴۷
۲-۱۰ جمع‌بندی ۴۸
فصل سوم: ساخت نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS و $ZnO@Ag_2S$ و بررسی سازوکار رشد آنها ۴۹
۳-۱ مقدمه ۵۰
۳-۲ ساخت نانوذرات ZnO ۵۱
۳-۲-۱ پیش ماده‌های مورد استفاده جهت تولید نانوذرات ZnO ۵۱
۳-۲-۲ آماده‌سازی محلول‌ها ۵۱
۳-۲-۳ فرآیند رسوب‌دهی ۵۲
۳-۳ ساخت نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۵۲
۳-۳-۱ پیش ماده‌های مورد استفاده جهت تولید نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۵۳
۳-۳-۲ آماده‌سازی محلول‌ها ۵۳
۳-۳-۳ رشد پوسته سولفید روی بر هسته اکسید روی ۵۴
۳-۳-۳ سازوکار رشد نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۵۵
۳-۴ ساخت نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۵۸
۳-۴-۱ پیش ماده‌های مورد استفاده جهت تولید نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۵۹
۳-۴-۲ آماده‌سازی محلول‌ها ۵۹
۳-۴-۳ رشد پوسته سولفید نقره بر هسته اکسید روی ۵۹
۳-۴-۴ سازوکار رشد نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۶۰
۳-۵ جمع‌بندی ۶۳

فصل چهارم: مشخصه‌یابی نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS و بررسی خواص فوتوکاتالیستی و حسگری آن‌ها ۶۴

۴-۱ مقدمه ۶۵

۴-۲ بررسی خواص ساختاری نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۶۶

۴-۲-۱ نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس ۶۷

۴-۲-۲ نتایج حاصل از مطالعه‌ی طیف FTIR نمونه‌ها ۶۸

۴-۲-۳ مطالعه‌ی طیف XPS نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۶۹

۴-۳ بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۷۱

۴-۳-۱ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۷۲

۴-۳-۲ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM) ۷۴

۴-۴ بررسی خواص نوری نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۷۶

۴-۴-۱ بررسی نتایج حاصل از طیف‌سنج فرابنفش-مرئی ۷۶

۴-۴-۲ بررسی نتایج حاصل از طیف‌سنج فوتولومینسانس ۷۹

۴-۵ خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۸۳

۴-۵-۱ فرآیند فوتوکاتالیستی ۸۴

۴-۵-۲ آزمایش فوتولیز ۸۵

۴-۵-۳ حذف رنگ قرمز کنگو با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۸۷

۴-۵-۴ بررسی بازیابی نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS برای تجزیه مجدد رنگ قرمز کنگو ۹۸

۴-۵-۵ حذف رنگ رز بنگال با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۹۹

۴-۵-۶ بررسی بازیابی نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS برای تجزیه مجدد رنگ رز بنگال ۱۰۷

۴-۶ کاربرد نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS به‌عنوان حسگر یون مس در محیط آبی ۱۰۸

۴-۶-۱ مراحل ساخت حسگر کاغذی ۱۰۹

۴-۶-۲ تعیین زمان بهینه پاسخ حسگر ۱۱۱

۴-۶-۳ تعیین pH بهینه ۱۱۲

۴-۶-۴ تعیین غلظت بافر ۱۱۳

۴-۶-۵ بررسی پاسخ حسگر کاغذی و رسم منحنی کالیبراسیون ۱۱۴

۴-۶-۶ بررسی پاسخ حسگر کاغذی به دیگر کاتیون‌ها و آنیون‌ها ۱۱۷
۴-۶-۷ بررسی پاسخ حسگر کاغذی به یک نمونه واقعی ۱۱۸
۴-۶-۸ مقایسه عملکرد نانوذرات سولفید روی و نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS به‌عنوان حسگر یون مس ۱۱۹
۴-۶-۹ بررسی سازوکار فرآیند حسگری ۱۲۰
۴-۷ جمع‌بندی ۱۲۳
فصل پنجم: مشخصه‌یابی نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ و بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی آن-ها ۱۲۵
۵-۱ مقدمه ۱۲۶
۵-۲ بررسی خواص ساختاری نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۱۲۷
۵-۲-۱ نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس ۱۲۷
۵-۲-۲ مطالعه‌ی طیف XPS نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۱۲۸
۵-۳ بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۱۳۰
۵-۳-۱ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۱۳۰
۵-۳-۲ نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری با توان تفکیک بالا (HRTEM) ۱۳۱
۵-۴ بررسی خواص نوری نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۱۳۳
۵-۴-۱ بررسی نتایج حاصل از طیف‌سنج فرابنفش-مرئی ۱۳۳
۵-۴-۲ بررسی نتایج حاصل از طیف‌سنج فوتولومینسانس ۱۳۶
۵-۵ خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۱۳۹
۵-۵-۱ آزمایش فوتولیز ۱۳۹
۵-۵-۲ حذف رنگ اریوکرم بلک با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۱۴۰
۵-۵-۳ بررسی بازیابی نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ برای تجزیه مجدد رنگ اریوکرم بلک ۱۴۸
۵-۵-۴ حذف رنگ رز بنگال با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۱۴۹
۵-۵-۵ بررسی بازیابی نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ برای تجزیه مجدد رنگ رز بنگال ۱۵۷
۵-۶ جمع‌بندی ۱۵۸
فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات ۱۵۹

۶-۱ نتیجه‌گیری ۱۶۰
۶-۲ پیشنهادات ۱۶۵
پیوست ۱۶۷
مرجع‌ها ۱۶۸
واژه‌نامه ۱۷۵
علائم اختصاری ۱۷۸
چکیده لاتین ۱۷۹

فهرست شکل‌ها

شکل۲-۱: ساختارهای بلوری اکسید روی. کره‌های بزرگ‌تر اتم‌های اکسیژن و ... ۱۰
شکل۲-۲: نمودار تغییرات ضریب انبساط گرمایی به‌صورت تابعی از دما ۱۲
شکل ۲-۳: ساختار بلند روی و ورتسایت سولفید روی ۱۵
شکل ۲-۴: فاز α سولفید نقره ۱۸
شکل ۲- ۵: وابستگی دمایی رسانندگی سولفید نقره ۱۹
شکل ۲-۶: چیدمان‌های نواری ممکن برای ساختارهای هسته-پوسته متفاوت ۲۲
شکل ۲-۷: چیدمان نواری دیود p-n Ge بدون اعمال ولتاژ بایاس (سمت چپ) و... ۲۹
شکل ۲-۸: چیدمان نواری اتصال ناهمسان n-GaAs و p-Ge بدون اعمال ولتاژ بایاس (سمت چپ) و... ۳۰
شکل ۲-۹: چیدمان نواری گالیوم آرسناید (نوع n) و ژرمانیوم (نوع p) ۳۲
شکل ۲-۱۰: چیدمان نواری اتصال ناهمسان گالیوم آرسناید (نوع n) و ژرمانیوم (نوع p) ۳۳
شکل ۲-۱۱: چیدمان نواری اتصال ناهمسان گالیوم آرسناید (نوع p) و ژرمانیوم (نوع n) ۳۴
شکل ۲-۱۲: چیدمان نواری ZnO و ZnS بدون در نظر گرفتن اثر متقابل آن‌ها ۳۵
شکل ۲-۱۳: چیدمان نواری نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS. ۳۶
شکل ۲-۱۴: چیدمان نواری ZnO و Ag_2S بدون در نظر گرفتن اثر آن‌ها بر هم. ۳۷
شکل ۲-۱۵: چیدمان نواری نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$. ۳۷
شکل ۲-۱۶: تولید فوتوالکترون در اثر تابش پرتو ایکس ۴۲
شکل ۳-۱: طرحواره‌ای از چیدمان مورد استفاده برای تولید نانوذرات اکسید روی. ۵۲
شکل ۳-۲: طرحواره‌ای از چیدمان مورد استفاده برای تولید نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS. ۵۵
شکل ۳-۳: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS (B) با اضافه کردن کلرید روی و... ۵۶
شکل ۳-۴: طیف FTIR نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS (B) با اضافه کردن کلرید روی و... ۵۷
شکل ۳-۵: طرحواره‌ای از سازوکار رشد پوسته ZnS بر هسته ZnO. ۵۸
شکل ۳-۶: طرحواره‌ای از چیدمان مورد استفاده برای تولید نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۶۰
شکل ۳-۷: طرحواره‌ای از سازوکار رشد نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۶۲
شکل ۳-۸: مقایسه طیف FTIR نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS تهیه شده با غلظت ۰/۱... ۶۲

شکل۴-۱: (الف) الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS و... .....۶۷
شکل ۴-۲: طیف FTIR نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS تهیه شده با... .....۶۹
شکل ۴-۳: طیف XPS مربوط به مدارهای داخلی الف) Zn 2p، ب) O 1s و ج) S 2p ۷۱
شکل۴-۴: تصاویر SEM نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS ۷۳
شکل ۴-۵: (الف) تصویر STEM و (ب) آنالیز طرح‌وار EDX نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS... .....۷۵
شکل ۴-۶: (الف) تصویر STEM و (ب) آنالیز طرح‌وار EDX نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS... .....۷۵
شکل ۴-۷: (الف) تصویر STEM و (ب) آنالیز طرح‌وار EDX نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS... .....۷۶
شکل ۴-۸: طیف‌های فرابنفش-مرئی نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS تهیه شده با... ۷۷.
شکل ۴-۹: نمودار $(\alpha h\nu)2$ بر حسب hν برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS... .....۷۸
شکل ۴-۱۰: طیف‌های فوتولومینسانس نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS... .....۸۱
شکل ۴-۱۱: فوتولیز دو رنگ الف) قرمز کنگو و ب) رز بنگال در سه pH مختلف ۴، ۷ و ۱۰.....۸۶
شکل ۴-۱۲: فوتوراکتور به‌کار گرفته شده جهت انجام آزمایش‌های فوتوکاتالیستی.....۸۷
شکل ۴-۱۳: (الف) نمودار ستونی میزان جذب رنگ قرمز کنگو بر سطح نانوذرات اکسید روی و.....۸۹
شکل ۴-۱۴: ساختار شیمیایی مولکول رنگ قرمز کنگو ۸۹
شکل ۴-۱۵: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ قرمز کنگو برای نانوذرات اکسید روی و... .....۹۰
شکل ۴-۱۶: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ قرمز کنگو برای نانوذرات اکسید روی و... .....۹۱
شکل ۴-۱۷: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ قرمز کنگو برای نانوذرات اکسید روی و... .....۹۲
شکل ۴-۱۸: نمودارهای C/Co بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش برای رنگ قرمز کنگو.....۹۳
شکل ۴-۱۹: نمودارهای ln(C/Co) بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش برای رنگ قرمز کنگو... .....۹۷
شکل ۴-۲۰: نمودار ستونی میزان حذف رنگ قرمز کنگو با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS... .....۹۸
شکل ۴-۲۱: نمودار ستونی میزان جذب سطحی رنگ رز بنگال بر سطح نانوذرات اکسید روی و... .....۱۰۰
شکل ۴-۲۲: ساختار شیمیایی مولکول رنگ رز بنگال ۱۰۰
شکل ۴-۲۳: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ رز بنگال برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته...۱۰۱
شکل ۴-۲۴: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ رز بنگال برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته...۱۰۲
شکل ۴-۲۵: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ رز بنگال برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته...۱۰۳
شکل ۴-۲۶: نمودارهای C/Co بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش مربوط برای رنگ رز بنگال در سه pH ۱۰۵

شکل ۴-۲۷: نمودارهای ln(C/Co) بر حسب زمان تابش پرتو فرابنفش برای رنگ رز بنگال در سه pH... ۱۰۶
شکل ۴-۲۸: نمودار ستونی میزان حذف رنگ رز بنگال با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS... ۱۰۷
شکل ۴-۲۹: طرح‌واره‌ای از فرآیند تهیه حسگر کاغذی و نحوه کار و استحراج اطلاعات. ۱۱۰
شکل ۴-۳۰: الف) نمودار ستونی شدت رنگ بر حسب زمان، ب) تصاویر تهیه شده در فاصله زمانی هر 5min. ۱۱۱
شکل ۴-۳۱: نمودار ستونی شدت رنگ برای سه pH مختلف ۴، ۷ و ۱۱ ۱۱۳
شکل ۴-۳۲: نمودار ستونی تغییر شدت رنگ برای غلظت‌های مختلف بافر. ۱۱۴
شکل ۴-۳۳: (الف) نمودار کیفی شدت برای غلظت‌های مختلف یون مس، (ب) نمودار ستونی مقادیر کمی ۱۱۶
شکل ۴-۳۴ پاسخ حسگر کاغذی به حضور دیگر کاتیون‌ها و آنیون‌ها. ۱۱۸
شکل ۴-۳۵: نمودار ستونی تغییر شدت رنگ بر حسب غلظت یون مس، برای نمونه‌های آزمایشگاهی و... ۱۱۹
شکل ۴-۳۶: پاسخ حسگر ساخته شده با استفاده از نانوذرات سولفید روی، به غلظت‌های مختلف یون مس ۱۲۰
شکل ۴-۳۷: ، الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به کاغذ (قبل از اضافه کردن نانوذرات هسته-پوسته... ۱۲۱
شکل ۴-۳۸: طرح‌واره‌ای از سازوکار فرآیند پاسخ حسگر کاغذی. ۱۲۲
شکل ۴-۳۹: تصاویر SEM مربوط به کاغذ (قبل از اضافه کردن نانوذرات هسته-پوسته ZnO@ZnS) و... ۱۲۳
شکل۵-۱: الگوهای XRD نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ تهیه شده با... ۱۲۸
شکل ۵-۲ طیف XPS مربوط به مدارهای داخلی الف) Zn 2p، ب) Ag 3d، ج) O 1s و د) S 2p نانوذرات... ۱۳۰
شکل ۵-۳: تصاویر SEM نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ ۱۳۱
شکلهای ۵-۴: آنالیز طرح‌وار EDX نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ تهیه شده با ۰/۰۰۵M ۱۳۲
شکلهای ۵-۵: آنالیز طرح‌وار EDX نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ تهیه شده با ۰/۰۱M ۱۳۳
شکلهای ۵-۶: آنالیز طرح‌وار EDX نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ تهیه شده با ۰/۰۲M ۱۳۳
شکل ۵-۷: طیف‌های فرابنفش-مرئی نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ تهیه شده با غلظت‌های... ۱۳۴
شکل ۵-۸: نمودار $(\alpha h\nu)2$ بر حسب hν برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$... ۱۳۵
شکل ۵-۹: طیف‌های فوتولومینسانس نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$... ۱۳۸
شکل ۵-۱۰: آزمایش فوتولیز رنگ اریوکرم بلک در سه pH مختلف ۴، ۷ و ۱۰ ۱۴۰
شکل ۵-۱۱: نمودار ستونی میزان جذب رنگ اریوکرم بلک بر سطح نانوذرات اکسید روی و نانوذرات... ۱۴۲
شکل ۵-۱۲: ساختار شیمیایی مولکول رنگ اریوکرم بلک ۱۴۲
شکل ۵-۱۳: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ اریوکرم بلک برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات... ۱۴۳

شکل ۵-۱۴: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ اریوکرم بلک برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات... .....۱۴۴
شکل ۵-۱۵: نمودارهای C/Co بر حسب زمان تابش نور برای رنگ اریوکرم بلک در دو pH الف) ۴ و ب) ۱۰...۱۴۵
شکل ۵-۱۶ نمودارهای ln(C/Co) بر حسب زمان تابش نور برای رنگ اریوکرم بلک در دو pH الف) ۴، ب) ۱۰ ۱۴۷
شکل ۵-۱۷: نمودار ستونی میزان حذف رنگ اریوکرم بلک با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته... .....۱۴۸
شکل ۵-۱۸: نمودار ستونی میزان جذب سطحی رنگ رز بنگال بر سطح نانوذرات اکسید روی و... .....۱۵۰
شکل ۵-۱۹: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ رز بنگال برای نانوذرات اکسید روی و... .....۱۵۱
شکل ۵-۲۰: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ رز بنگال برای نانوذرات اکسید روی و... .....۱۵۲
شکل ۵-۲۱: طیف‌های جذبی محلول‌های رنگ رز بنگال برای نانوذرات اکسید روی و ... .۱۵۳
شکل ۵-۲۲: نمودارهای C/Co بر حسب زمان تابش نور برای رنگ رز بنگال در سه pH.....۱۵۵
شکل ۵-۲۳: نمودارهای ln(C/Co) بر حسب زمان تابش نور برای رنگ رز بنگال در سه pH.....۱۵۶
شکل ۵-۲۴: نمودار ستونی میزان حذف رنگ رز بنگال با استفاده از نانوذرات هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$... ...۱۵۷

فهرست جدول‌ها

جدول۲-۱: مقادیر ثابت‌های پیزوالکتریک سولفید روی برای دو ساختار ورتسایت و بلند روی ۱۷
جدول ۲-۲: ثابت‌های شبکه برای سه فاز مختلف سولفید نقره ۱۸
جدول ۲-۳: گاف انرژی، پارامتر شبکه و چگالی برای چند نیم‌رسانای خاص.....۲۴
جدول ۲-۴: برخی ویژگی‌های دو نیم‌رسانای گالیوم آرسناید و ژرمانیوم ۳۱
جدول ۴-۳: بستگی الکترونی و گاف نواری ZnO Ag_2S و ZnS.....۳۵
جدول ۳-۱: مقایسه ثابت انحلال‌پذیری چند سولفید مختلف ۶۱
جدول ۴-۱: گاف نواری اپتیکی محاسبه شده برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته... .....۷۹
جدول ۴-۲: مقادیر اندازه‌گیری شده مربوط به نسبت شدت‌های NBE به DLE برای نانوذرات... .....۸۰
جدول ۵-۱: گاف نواری اپتیکی محاسبه شده برای نانوذرات اکسید روی و نانوذرات هسته-پوسته... .....۱۳۶
جدول ۵-۲: مقادیر محاسبه شده مربوط به نسبت NBE به DLE برای نانوذرات اکسید روی و... .....۱۳۹

فصل اول

مقدمه و اهداف تحقیق

۱-۱ مقدمه‌ای بر فنآوری‌نانو

بیش از پنجاه سال از نظریه‌پردازی ریچارد فاینمن[۱] می‌گذرد:"آن پایین فضای بسیاری وجود دارد"[۲]. گرچه تفکر فاینمن بازتاب چندانی توسط دانشمندان آن زمان نداشت، هم‌اکنون بسیاری از فرضیات او به واقعیت پیوسته‌اند. از اوایل دهه‌ی نود میلادی نظریه‌ی فاینمن، گستره‌ی فنآوری-نانو[۳] را در پیش روی بشر قرار داد تا به‌عنوان یکی از معدود فنآوری‌های جدید و نوین، بشر را وارد یک عرصه نوظهور رقابتی نماید. فنآوری‌نانو که خود شالوده‌ای از چندین حوزه‌ی علمی دیگر از جمله فیزیک، شیمی، مواد و زیست شناسی به‌حساب می‌آید، امروزه راه خود را به سراسر عرصه‌های علمی گشوده و نویدبخش آینده‌ای پربار برای تولیدات ارزان‌تر، فراوان‌تر، با کیفیت بالاتر و ایمن‌تر می‌باشد [۱].

---

[1] Richard Feynman
[2] There is plenty of room at the bottem
[3] Nanotechnology

نقطه شروع و توسعه‌ی اولیه‌ی فنآوری‌نانو به‌طور دقیق مشخص نیست. مشهور است که در قرن چهارم بعد از میلاد، شیشه‌سازان رومی شیشه‌هایی حاوی فلزات نانومقیاس می‌ساختند. البته این شیشه‌گران نمی‌دانستند که چرا با اضافه‌کردن طلا به شیشه رنگ آن تغییر می‌کند. تنوع فوق-العاده رنگ‌های زیبا در پنجره‌های کلیساهای جامع قرون وسطی نیز به‌دلیل وجود نانوذرات فلزی در آن‌ها بوده است [۲]. یک محصول مصنوعی ساخته‌شده در این دوره جام لیکورگوس[1] نام دارد که در موزه بریتانیا در لندن نگهداری می‌شود. این جام که منقش به تصویر مرگ پادشاه لیکورگوس است، از شیشه آهکی کربنات سدیم ساخته شده و حاوی نانوذرات طلا و نقره می‌باشد [۳].

امروزه کمتر شاخه‌ای از علم را می‌توان نام برد که از خدمات و راه‌کارهای فنآوری‌نانو محروم مانده و جلوه‌ای از سوغات شگفت‌انگیز نانوساختارها را در اختیار نداشته باشد. تولید پیل-های خورشیدی، نانوکامپوزیت‌ها، سطوح آب‌گریز و خودتمیزشونده، حافظه‌های نانولوله‌ای و ابداع اندام‌های مصنوعی با بهره‌گیری از فنآوری‌نانو، بشر را به تحقق بخشی از آرزوهایش امیدوارتر کرده است، گرچه این تنها بخش کوچکی از آن چیزی است که فنآوری‌نانو برای دنیای امروز به ارمغان آورده است. به‌جرأت می‌توان ادعا کرد که دیر یا زود نانومواد و سایر تولیدات حاصل از آن‌ها آن-چنان در زندگی بشر امروزی رسوخ کنند که تصور دنیای بدون آن‌ها جزء محالات باشد و همه‌ی اقشار جامعه بشری پی به ارزش فراوانی که نانومواد به کالای مصرفی روزمره‌ی آنان بخشیده، خواهند برد [۱].

[1] Lycurgus

۱-۲ هدف از انجام این تحقیق

اکسید روی به‌دلیل پتانسیل بالقوه برای کاربرد در حوزه‌های مختلفی از جمله حسگرهای زیستی [۴]، حسگرهای شیمیایی [۵]، وریستورها [۶] و فوتوکاتالیست [۷] توجه محققین زیادی را به‌خود جلب کرده است. تحقیقات و پژوهش‌های اخیر نشان داده است که، پوشاندن سطح نانوساختارهای اکسیدروی توسط نیم‌رسانای دیگر، به‌طور قابل ملاحظه‌ای ویژگی‌های اکسید روی را دست‌خوش تغییر قرار داده است [۸]. در این ساختارها که به ساختارهای هسته-پوسته مشهور هستند، پوسته با ایجاد یک سد فیزیکی مابین هسته و محیط اطراف، منجر به تولید نانوبلورهایی می‌شود که نسبت به تغییرات محیط، شیمی سطح و اکسیدشدن نوری، حساسیت کمتری از خود نشان می‌دهند [۹]. از میان نیم‌رساناهای مختلف، سولفید روی با گاف نواری ۳٫۷۲eV [۱۰] و سولفید نقره با گاف نواری ۱eV [۱۱]، با داشتن پتانسیل بالقوه در کاربردهای مختلف، به‌عنوان ماده‌ی پوسته در این تحقیق انتخاب شدند.

تاکنون نانوساختارهای هسته-پوسته ZnO@ZnS به‌روش‌های مختلفی تولید و به‌کار گرفته شده‌اند[۱۲]. نتایج تحقیقات صورت گرفته بر روی نانوساختارهای هسته-پوسته ZnO@ZnS نشان می‌دهد که، این مواد در بعضی کاربردها مؤثرتر از مواد هسته و پوسته تنها عمل می‌کنند و همین امر اهمیت یک تحقیق جامع درباره‌ی روشی آسان و مقرون به‌صرفه جهت تولید نانوساختارهای ZnO@ZnS را بیش از پیش نشان می‌دهد [۱۳].

اگرچه بعضی از نانوساختارهای هسته-پوسته با پایه‌ی اکسید روی در پژوهش‌های مختلفی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند [۱۴,۱۵] اما هم‌چنان می‌توان از ترکیباتی نام برد که تاکنون مطالعات چندانی روی آن‌ها صورت نگرفته است. نانوساختارهای هسته-پوسته $ZnO@Ag_2S$ از جمله‌ی این ترکیبات می‌باشند که نه تنها کاربرد آن‌ها در جنبه‌های مختلف مورد