بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه الزهرا(س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته فیزیک گرایش ماده چگال

عنوان

ساخت نانوساختارهای TiO_2 و بررسی خواص فتوکاتالیستی آن در تجزیه ترکیبات آلی

اساتید راهنما

دکتر مرتضی علی

دکتر شفیع خانی

اساتید مشاور

دکتر طالب پور

دکتر محمدی

دانشجو

فاطمه محسنی

اسفند ۱۳۹۲

"کلیه دستاوردهای این تحقیق متعلق به دانشگاه الزهرا است."

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور داشتن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنهاست.

تقدیم به پدر، مادر و برادر عزیزم

تقدیر و تشکر:

در ابتدا از خداوند منان که همیشه با من است بسیار ممنونم و از خانواده عزیزم که در انجام این پروژه همیشه یار و همراه من بودند سپاسگزارم. از اساتید گرامیم جناب آقای دکتر مرتضی علی و دکتر شفیع خانی بسیار سپاسگزارم چرا که بدون راهنماییهای این عزیزان تامین این پایان‌نامه برایم بسیار دشوار بود.

از سرکار خانم دکتر طالب‌پور و خانم دکتر محمدی به دلیل راهنماییهای بی‌چشمداشتشان که بسیاری از سختیها را برایم آسان نمود سپاسگزارم.

و در پایان از کلیه کارمندان و دوستان در دانشگاه الزهرا(س)، دانشگاه علم و صنعت و دانشگاه خواجه نصیر جهت همکاری بیدریغشان جهت پیشبرد این پایان‌نامه نهایت تشکر را دارم.

چکیده

هدف از این پژوهش، پس از ساخت نانوساختارهای TiO_2، بررسی خاصیت فتوکاتالیستی آن است. نانوساختارهای TiO_2 با دو روش: اسپری که محلول نمک TiO_2 روی زیرلایه‌ای از جنس آلومینیوم و Al_2O_3 و نیز به روش سل-ژل (غوطه‌وری) لایه نشانی شده است. ساخت نانوساختارهای TiO_2 به صورت گروهی انجام شده است که هردانشجو با استفاده از راکتوری که توسط خودشان ساخته شده نانو ساختار TiO_2 را برای اهداف خاص فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار داده‌اند. این پروژه جهت بررسی خاصیت فتوکاتالیستی در تخریب ترکیبات آلی از قبیل متیل اورانژ و فنول صورت گرفت که نتایج آن می‌تواند در فرآیند تصفیه آب مفید باشد. نوع شبکه، فاز بلوری، مورفولوژی نانوساختارهای TiO_2 و درصد عناصر تشکیل دهنده آن به ترتیب توسط پراش اشعه X (XRD) – میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف پاشندگی الکترون (EDS) تعیین و شناسایی شده است.

برای تعیین راندمان تخریب متیل اورانژ، پارامتر PH محلول را متغیر قرار دادیم و نتایج ما نشان می‌دهد که هرچه محیط اسیدی باشد راندمان تخریب بالاتر می‌رود و برای تخریب فنول، غلظت محلول را به عنوان پارامتر متغیر قرار دادیم، سه مقدار غلظت را بررسی کردیم که از بین این غلظت‌های بررسی شده غلظت بهینه را بدست آوردیم.

کلمات کلیدی:

اسپری، سل-ژل (غوطه‌وری)، خاصیت فتوکاتالیستی، متیل اورانژ، فنول

فهرست مطالب

عنوان: ساخت نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم و بررسی خواص فتوکاتالیستی آن در تجزیه ترکیبات آلی

فصل اول: روش‌های متعارف، روش‌های مدرن در تصفیه آب ۱

مقدمه ۲- ۳

۱-۱ روش‌های متعارف..... ۴

۱-۱-۱ آشغالگیری ۵

۱-۱-۱-۱ مشخصات و نحوه عملکرد دستگاه ۷

۱-۱-۲ ته‌نشینی مقدماتی ۷

۱-۱-۳ هوادهی ۷

۱-۱-۳-۱ انواع هوادهی ۸

۱-۱-۴ انعقاد و لخته‌سازی سازی ۹

۱-۲روش‌های مدرن تصفیه آب ۱۰

۱-۲-۱ فرآیند H_2O_2/UV ۱۳

۱-۲-۲ تجزیه شیمیایی آب بر اثر تابش نور VUV ۱۵

۱-۳-۲ فتوکاتالیست‌های همگن ۱۶

۱-۴-۲ ازن ۱۷

۱-۳ فتوکاتالیست‌های ناهمگن ۱۹

فصل دوم: نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم: روش‌های ساخت، روش‌های مشخصه یابی و خواص فتوکاتالیستی ۲۰

۲-۱ نانوذرات چیست؟ ۲۱

۲-۲ نانوکاتالیزورها ۲۱

۲-۳ مشخصات و تاریخچه Ti ۲۲

۲-۴ دی‌اکسید تیتانیوم ۲۳

۲-۵ ساختار بلوری TiO_2 ..... ۲۳

۲-۵-۱ آناتاز ۲۳

۲-۵-۲ روتیل ۲۴

۲-۵-۳ بروکیت ۲۴

۲-۶ فتوکاتالیست‌ها ۲۵

۲-۷ انواع راکتورهای فتوکاتالیستی در تصفیه آب‌های آلوده و مایعات ۳۰

۲-۷-۱ حالت معلق ۳۱

۲-۷-۲ حالت تثبیت شده ۳۱

۲-۸ روش‌های سنتز نانوساختارهای TiO_2 ..... ۳۱

۲-۸-۱ روش sol-gel ۳۱
۲-۸-۱-۱ مزایای روش sol-gel ۳۳
۲-۸-۲ روش هیدروترمال ۳۳
۲-۸-۳ روش سولوترمال ۳۴
۲-۸-۴ روش رسوب بخار شیمیایی ۳۵
۲-۸-۵ روش رسوب بخار فیزیکی ۳۵
۲-۸-۶ روش لایه نشانی از طریق اسپری ۳۶
۲-۸-۶-۱ مزایای روش اسپری ۳۷
۲-۹ روش‌هایی که برای مشخصه‌یابی نانو ساختار بکار می‌رود..... ۳۷
۲-۱۰ خواص فتوکاتالیستی TiO_2 در تصفیه آب ۳۹

فصل سوم: روش‌های ساخت راکتور توسط لایه نشانی ساختار TiO_2..... ۴۶
۳-۱ مراحل لایه نشانی به روش افشانه داغ ۴۷
۳-۲ مراحل لایه نشانی به روش غوطه‌وری ۴۸
۳-۲-۱ بررسی واکنش‌های انجام شده در محلول برای ساخت نانو ذرات..... ۴۹
۳-۳مراحل ساخت ۵۰
۳-۳-۱ شستشوی زیرلایه..... ۵۰

۳-۳-۲ تهیه‌ی محلول و مراحل لایه نشانی به روش اسپری ۵۱
۳-۳-۳ تهیه‌ی سل مناسب و مراحل غوطه‌وری ۵۲
۳-۳-۳-۱ سل اول ۵۲
۳-۳-۳-۲ سل دوم ۵۳
۳-۳-۳-۳ سل سوم ۵۴
۳-۳-۴-۳ سل چهارم ۵۵
۳-۳-۳-۵ سل پنجم ۵۶
۳-۴ آماده سازی راکتور..... ۵۷
۳-۵ بررسی خاصیت فتوکاتالیستی ۵۸
۳-۵-۱ متیل اورانژ ۵۸
۳-۵-۲ تخریب متیل اورانژ توسط نانوذرات سنتز شده به روش اسپری..... ۶۰
۳-۳-۵ تخریب متیل اورانژ توسط نانوذرات سنتز شده به روش سل-ژل ۶۱
۳-۴-۵ فنول ۶۱
۳-۵-۵ تخریب فنول توسط نانوذرات سنتز شده به رو سل-ژل ۶۲

فصل چهارم: بررسی نتایج و پیشنهادات ۶۴
۴-۱ آنالیز نمونه لایه نشانی شده به روش اسپری ۶۵

۴-۱-۱ بررسی مورفولوژی نانوساختار TiO_2..... ۶۵

۴-۱-۲ بررسی ساختار بلوری و فاز نانوساختار TiO_2..... ۶۷

۴-۱-۳ محاسبه گاف انرژی نمونه‌ها ۶۸

۴-۱-۴ بررسی اثر فتوکاتالیست TiO_2 ..... ۷۰

۴-۲ آنالیز نمونه لایه نشانی شده به روش سل-ژل ۷۲

۴-۲-۱ سل اول ۷۲

۴-۲-۲ سل دوم ۷۴

۴-۲-۳ سل سوم ۷۵

۴-۲-۴ سل چهارم ۷۶

۴-۲-۵ سل پنجم ۷۸

۴-۳ آنالیز تخریب متیل اورانژ توسط نمونه‌های لایه نشانی شده به روش غوطه‌وری ۸۳

۴-۴ آنالیز تخریب فنول توسط نمونه‌های لایه نشانی شده به روش غوطه‌وری ۸۸

پیشنهادات ۹۲

مراجع ۹۴- ۱۰۲

فهرست جداول

جدول ۲-۱ مشخصات عنصر Ti ۲۳

جدول ۲-۲ انرژی شکاف نواری و طول موج تعدادی عناصر ۲۶

جدول ۲-۳ فهرستی از آلاینده‌های موجود در آب ۳۰

جدول ۳-۱ نسبت مولار عناصر تشکیل دهنده سل چهارم ۵۵

جدول ۴-۱ درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه ۷۸

جدول ۴-۲ درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده ۸۲

فهرست اشکال

شکل (۱-۱) ساختار رزونانسی ازن ۱۷

شکل (۲-۱) فازهای کریستالی TiO_2 ..... ۲۵

شکل (۲-۲) تصویری از عملکرد فتوکاتالیستی ۲۹

شکل (۲-۳) طیف XRD ۴۰

شکل (۲-۴) میزان تخریب متیل اورانژ در PHهای مختلف ۴۱

شکل (۲-۵) تاثیر نوع فاز در تخریب متیل اورانژ ۴۲

شکل (۲-۶) تصاویر SEM نانو فیلم‌های آماده شده ۴۳

شکل (۲-۷) طیف جذب متیل اورانژ در مدت زمان‌های مختلف ۴۴

شکل (۳-۱) تصویری از روش اسپری ۴۷

شکل (۳-۲) تصویری از روش غوطه‌وری ۴۹

شکل (۳-۳) تصویری از راکتور ۵۸

شکل (۳-۴) ساختار مولکولی متیل اورانژ ۵۹

شکل (۳-۵) ساختار شیمیایی فنول ۶۲

شکل (۴-۱) تصویر SEM لایه نشانی شده به روش اسپری با بزرگنمایی مختلف ۶۵

شکل (۴-۲) تعیین ضخامت لایه پوشش داده شده ۶۶

شکل (۴-۳) طیف XRD از نمونه لایه نشانی شده به روش اسپری..... ۶۷

شکل (۴-۴) نمودار تعیین گاف انرژی..... ۶۹

شکل (۴-۵) نمودار تخریب متیل اورانژ توسط نانوساختارهای TiO_2 لایه نشانی شده به روش اسپری ۷۱

شکل (۴-۶) تصویر SEM از نمونه لایه نشانی شده به روش سل-ژل با بزرگنمایی مختلف ۷۳

تصویر (۴-۷) تصویر SEM از نمونه لایه نشانی شده به روش سل-ژل با بزرگنمایی مختلف ۷۳

شکل (۴-۸) تصویر SEM از سل دوم با بزرگنمایی مختلف ۷۴

شکل (۴-۹) تصویر SEM از سل سوم ۷۶

شکل (۴-۱۰) تصویر SEM از سل چهارم با بزرگنمایی مختلف ۷۷

شکل (۴-۱۱) طیف پاشندگی الکترون از سل چهارم ۷۸

شکل (۴-۱۲) تصویر FE-SEM از نمونه سل پنجم با بزرگنمایی مختلف ۷۹

شکل (۴-۱۳) تصویر SEM از نمونه شیشه لایه نشانی شده ۸۰

شکل (۴-۱۴) طیف XRD از نمونه لایه نشانی شده از سل پنجم ۸۱

شکل (۴-۱۵) طیف EDS از نمونه لایه نشانی شده از سل پنجم ۸۲

شکل (۴-۱۶) نمودار محاسبه گاف نواری نمونه لایه نشانی شده از سل پنجم.....۸۳

شکل (۴-۱۷) نمودار جذب متیل اورانژ در PH های مختلف ۸۴

شکل (۴-۱۸) نمودار تغییرات غلظت متیل اورانژ در PH های مختلف ۸۵

شکل (۴-۱۹) مراحل تخریب متیل اورانژ ۸۷

شکل (۴-۲۰) نمودار تغییرات غلظت برای فنول ۸۹

شکل (۴-۲۱) درصد تخریب فنول در غلظت‌های مختلف ۸۹

شکل (۴-۲۲) نمودار تغییرات غلظت تخریب فنول برحسب زمان تحت تابش UV.....۹۱

شکل (۴-۲۳) نمودار مراحل تخریب فنول ۹۱

فصل ۱

روش‌های متعارف، روش‌های مدرن درتصفیه آب

مقدمه

زندگی بر روی زمین وابسته به آب است. زندگی همه‌ی موجودات زنده‌ی زمینی به آب تمیز و بهداشتی بستگی دارد، با این حال بیش از ۹۷٪ از آب جهان، آب دریاها است که برای آشامیدن مناسب نیست. ۳/۴ آب شیرین در یخچال‌های طبیعی[۱] و یخ‌ها قرار دارند. دریاچه‌ها و رودخانه‌ها دو منبع اصلی آب آشامیدنی را تشکیل می‌دهند که کمتر از ۰.۰۱ درصد از منبع کلی آب آشامیدنی را تامین می‌کنند. [۱]

در ادامه، رشد نمایی در جمعیت انسانی باعث افزایش تقاضا بر عرضه آب شیرین محدود در زمین شده است، و در همین زمان، توسعه سریع در صنعت و بی‌تفاوتی انسان‌ها منجربه آلودگی جدی آبهای سطحی با آلاینده‌های آلی و معدنی شده است.

حفاظت از منابع آب یکی از ضروری‌ترین مسائل زیست محیطی در قرن ۲۱ بوده است. در دهه‌های اخیر نگرانی خانواده‌ها به دلیل تولید، استفاده و دفع مواد شیمیایی متعدد و مضر که دلیل بر بهبود در صنعت و کشاورزی شده، بیشتر شده است. تحقیقات نشان داده که بسیاری از این ترکیبات می‌توانند وارد محیط زیست و منتشر شوند و با طول عمر بیشتری در طبیعت باقی بمانند.

محصولات مختلف صنعتی می‌توانند بطور مستقیم و یا غیرمستقیم در آب و هوا انتشار پیدا کنند. انتشار برخی از مواد منجربه افزایش خطر زیست محیطی می‌شود، و هدف بشر در این است که آنها را از محیط زیست استخراج کند ویا حداقل به مجموعه‌ای از مواد کم‌ضررتر ویا بی‌ضررتر تبدیل کند. از اینرو تحقیقات وسیعی در این زمینه صورت گرفته است، به عنوان مثال فنآوری فاضلاب که به تصفیه آب می‌پردازد.

---

[۱] Glaciers

ترکیبی از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی به منظور تصفیه آب طراحی شده‌اند که در فصل ۱ هرکدام از این فرآیندها را به اختصار توضیح می‌دهیم.

اما هرکدام از این روش‌ها دارای معایبی هستند که به عنوان یک روش مناسب برای تصفیه فاضلاب و آبهای آلوده نیستند. بدیهی است که پیدا کردن یک روش مناسب برای ازبین بردن همه‌ی آلاینده‌ها بطور همزمان غیرممکن است. تنها یک روش کارآمد وجود دارد که آن هم اثر خاصیت فتوکاتالیستی گروهی از عناصر نیمه‌هادیست و بلاخص TiO_2 که منجربه تخریب و تجزیه گروهی از آلاینده‌های آلی می‌شوند، که در فصل ۲ بطور کامل توضیح داده شده است.در فصل ۳ ساخت نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم که در این پروژه بکاررفته است را بیان می‌کنیم و در فصل ۴ نتایج و پیشنهادات را شرح می‌دهیم.

یک روش کارآمد و ارزان که برای حذف اکثریت آلاینده‌هایی که در گروه آلاینده‌های آلی مقاوم[۲] (POPs) قرار دارند، درنظرگرفته شود، یک موفقیت بزرگ خواهد بود با این حال ارزیابی و تجارتی کردن یک روش تصفیه جدید کار آسانی نیست. ابتدا باید ارزیابی کنیم که آیا سیستم درمقیاس آزمایشگاهی با آلاینده‌های مطلوب برهمکنش می‌کند. به عنوان مثال اگر این تکنیک برای جداکردن POPs ازآب آشامیدنی در نظر گرفته شده باشد، مولکول‌هایی که معمولا" درآب آشامیدنی یافت می‌شوند از جمله آفتکش‌ها، سورفکتانتها و رنگ‌ها انتخاب خوبی برای این تکنیک جدید است یا خیر.

[۲] Persistent Organic Pollutants

۱-۱ روش‌های متعارف

آبهای سطحی غالبا" دارای تنوع بیشتری از آلاینده‌ها نسبت به آبهای زیر زمینی هستند و به همین دلیل فرایند های تصفیه ممکن است برای این قبیل آبها پیچیده تر باشند. بیشتر آبهای سطحی دارای کدورتی بیش از مقدار تعیین شده توسط استانداردهای آب آشامیدنی که حد مطلوب میزان کدورت آب، کمتر یا مساوی ۱N.T.U[۳] و حد مجاز آن ۵N.T.U می‌باشند. [۲] هر چند جریانهای آبی که با سرعت زیاد در حرکتند ممکن است دارای موادی به حالت معلق باشند. اما بیشتر جامدات در اندازه کلوئیدی که در محدوده ابعاد یک میکرون تا یک هزارم میکرون است، بوده و برای جداسازی آنها استفاده از فرایندهای تصفیه مورد نیاز است.سیستم های تصفیه‌ای که به طور معمول مورد استفاده قرار می گیرد عبارتند از: [۳]

۱- آشغالگیری

۲- ته نشینی مقدماتی

۳- هوادهی

۴- انعقاد و لخته سازی

[۳] Nephelometric Turbidity Unit

۱-۱-۱ آشغالگیری

با توجه به ورود مواد جامد و شناور با قطرهایی بیش از 5cm در آب ورودی به تصفیه خانه ها موجب آسیب دیدگی یا گرفتگی پمپها, شیرآلات, خطوط لوله و سایر متعلقات می گردد. لذا به منظور جلوگیری از ورود این گونه مواد به واحدهای تصفیه خانه می بایست از سیستم آشغالگیری مناسب[۴] استفاده گردد.

در حال حاضر آشغالگیرهای مورد استفاده از صفحه‌ی مشبک[۵] و یا صفحه میله ای ساخته شده و با زاویه نصب ۴۵ الی ۶۰ درجه در مسیرکانال انتقال آب یا فاضلاب قرار می گیرند. در برخی موارد نیز این آشغالگیرها از نوع مکانیکی و مجهز به قاب و چنگک جمع آوری آشغال می باشد.

لذا با توجه به اینکه در اکثر مواقع حجم زیادی از مواد جامدی که در آب ورودی به تصفیه خانه وجود دارند، عدم جمع آوری مداوم آنها موجب مسدود شدن سریع آنها گردیده و می بایست به طور مداوم تمیز گردند. علاوه بر این بسیاری از ذرات ریز با عبور از این گونه آشغالگیرها, وارد سیستم تصفیه خانه می گردد. لذا به منظور رفع این مشکلات و با استفاده از فن آوری روز دنیا می‌توان از سیستمهای آشغالگیری مدرنتر استفاده نمود که علاوه بر راندمان بالا در جداسازی آشغالهای ریـــز، دارای قابلیت تمیـــز شدن خودکار[۶] می‌باشند. لذا از این گونه سیستمـها می‌توان به آشغالگیـــــرهای پلکانی[۷] اشاره نمود.

---

[٤] Screening
[٥] Perforated plate
[٦] Self Cleaning
[٧] Screening Step