

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی اثر دما، حلال و نوع پیش ماده در تهیه نانو ذرات کلسیم زیرکونات و باریم زیرکونات به

روش سل-ژل هیدروترمال و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن

محسن مهدوی نیا

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزائی

دی ۱۳۹۴

منت خدای را عزوجل که طاعتش موجب قرنتت و به شکر اندرش مزید نعمت هر نفسی که فرو می رود مدحیاست و چون بر می
آید مفرح ذات پس در هر نفسی دو نعمت موجودست و بر هر نعمت شکر می واجب

از دست و زبان که بر آید کز عمده شکرش به در آید

بنده جهان به که ز تقصیر خویش عذر به درگاه خدای آورد

ورنه سزاوار خداوندیش کس تواند که به جای آورد

تقدیم به

مقدسترین واژه ها در لغت نامه دلم، مادر مهربانم که زندگیم را می یون مهر و عطفوت آن می

دانم.

پدر، مهربانی مشفق، بردبار و حامی.

برادر و خواهر انم، همراهان، همیشگی و پشتوانه های زندگیم

تقدیر و شکر:

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی‌شائبه‌ی او، بازبان قاصر و دست

ناتوان، چیزی بنگاریم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، پاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تا این می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به

دستش سپرده‌اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزوجل": از پدر و مادر

عزیزم... این دو معلم بزرگوارم... که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عشو کشیده و گریانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند و در تمام

عرصه‌های زندگی یار و یاور بی‌چشم داشت برای من بوده‌اند؛ از استاد با کجالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر مهدی میرزایی

که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ‌کلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهبانی این رساله را بر عهده

گرفتند؛ و از استاد فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ و همچنین از

تک تک عزیزانی که در این مسیر همراه و یاور من بودند کمال شکر و قدردانی را دارم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید.

تعهد نامه

اینجانب محسن مهدوی نیا دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی اثر دما، حلال و پیش ماده در تهیه نانو ذرات کلسیم زیرکونات و باریم زیرکونات به روش سل-ژل هیدروترمال و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزائی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پژوهش، نانو بلور باریم زیرکونات و کلسیم زیرکونات با روش سل-ژل هیدروترمال و پیش ماده‌های آلکوکسیدی تهیه گردید. همچنین اثر پارامترهای دما، حلال و نوع پیش ماده، بر روی ریخت شناسی، فاز بلور، اندازه ذره و خلوص فاز مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز FT-IR، XRD، DTA/TG و FE-SEM برای رسیدن به این هدف به کار برده شد. بررسی‌ها نشان داد که پیش ماده باریم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول منجر به تهیه فاز خالص باریم زیرکونات با اندازه ذره حدود ۱۷ نانومتر می‌شود. همچنین بررسی XRD نمونه‌های کلسیم زیرکونات نیز نشان داد که نمونه‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده‌های کلسیم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال مخلوط اتوکسی اتانول/تولون در دمای 50°C منجر به تهیه فاز خالص کلسیم زیرکونات با درجه تبلور بالا می‌شود. گاف نواری نمونه‌های باریم زیرکونات به کمک روش تاوس اندازه‌گیری شد که مقدار آن تقریباً یکسان و در محدوده‌ی بین $4/7\text{eV}$ و $5/08$ می‌باشد. جذب سطحی متیلن بلو بر روی نمونه‌های باریم زیرکونات بررسی شد و مشخص گردید نمونه B1 با $19/5\%$ دارای بیشترین میزان جذب سطحی می‌باشد. در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی این نمونه (به دلیل اندازه ذره ریزتر و جذب سطحی بالاتر) در تخریب متیلن بلو زیر نور UV مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد بعد از یک ساعت تابش نور UV، 40% از متیلن بلو تخریب می‌گردد. بدین ترتیب بعد از ۷۵ دقیقه هم‌زدن در تاریکی و ۶۰ دقیقه تابش نور 60% متیلن بلو رنگبری شد.

کلمات کلیدی: سل-ژل، آلکوکسید، هیدروترمال، متیلن بلو، گاف نواری

M. Mirzaee, M.Madavinia, “Investigation of temperature, solvent and precursor on preparation of BaZrO₃ nano-particle by hydrothermal-assisted sol-gel processing” , 18th Iranian Chemistry Congress, Semnan University, Semnan, Iran, August 30 – September 1, 2015.

M. Mirzaee, M.Madavinia, “ Investigation of temperature, solvent and precursor on preparation of CaZrO₃ nano-particle by hydrothermal-assisted sol-gel processing” , 18th Iranian Chemistry Congress, Semnan University, Semnan, Iran, August 30 – September 1, 2015.

فهرست مطالب

۱-مقدمه	۲
۱-۱-۱-۱ نانو ذرات اکسیدهای فلزی مختلط	۲
۱-۱-۱-۱-۱ باریم زیرکونات	۵
۱-۱-۱-۱-۱ کاربرد	۵
الف) نشر فوتولومینسانس	۶
ب) هیدروژن زدایی از هیدروکربن‌ها	۷
۱-۱-۱-۱-۱-۱ مروری بر روش‌های تهیه‌ی باریم زیرکونات و بررسی عوامل موثر بر ویژگی‌های فیزیکی آن	۸
۱-۱-۱-۲-۱-۱ کلسیم زیرکونات	۱۳
۱-۲-۱-۱-۱ کاربرد	۱۵
الف) تولید سوخت بیودیزل	۱۵
ب) سنسور رطوبت	۱۷
۱-۲-۱-۱-۱-۱ مروری بر روش‌های تهیه‌ی کلسیم زیرکونات و بررسی عوامل موثر بر ویژگی‌های فیزیکی آن	۱۸
۲-۱-۲-۱-۱ فرایند هیدروترمال	۲۱
۳-۱-۳-۱ فوتوکاتالیزور	۲۶
۱-۳-۱-۱ گاف نواری	۲۷
۲-۳-۱-۱ تخریب رنگ	۲۷
۴-۱-۴-۱ هدف	۲۹
۲-تجربی	۳۲

- ۱-۲ دستگاه‌ها..... ۳۲
- ۱-۱-۲ دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ..... ۳۲
- ۲-۱-۲ دستگاه طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-VIS)..... ۳۲
- ۳-۱-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس..... ۳۲
- ۴-۱-۲ دستگاه تجزیه حرارتی..... ۳۲
- ۵-۱-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۳۲
- ۶-۱-۲ کوره الکتریکی 1200°C ۳۳
- ۷-۱-۲ فوتو راکتور..... ۳۳
- ۲-۲ مواد اولیه..... ۳۳
- ۳-۲ خشک کردن تولوئن..... ۳۳
- ۴-۲ تهیه آلکوکسید زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید..... ۳۳
- ۵-۲ تهیه پروسکایت باریم زیرکونات..... ۳۴
- ۱-۵-۲ تهیه باریم زیرکونیوم بوتوکسید از باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول..... ۳۶
- ۲-۵-۲ تهیه باریم زیرکونیوم بوتوکسید از باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در مخلوط Π -بوتانول /تولوئن..... ۳۶
- ۳-۵-۲ تهیه باریم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید از باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در اتوکسی اتانول..... ۳۶

- ۴-۵-۲ تهیه باریم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید از باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم
 اتوکسی اتوکسید در مخلوط اتوکسی اتانول/تولوئن ۳۷
- ۵-۵-۲ آبکافت آلکوکسید دو فلزی باریم و زیرکونیوم به شیوه‌ی هیدروترمال ۳۷
- ۶-۵-۲ خشک کردن و تکلیس ژل به دست آمده از آبکافت ۳۸
- ۶-۲ تهیه پروسکایت کلسیم زیرکونات ۴۰
- ۱-۶-۲ تهیه کلسیم زیرکونیوم بوتوکسید از کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در
 بوتانول ۴۲
- ۲-۶-۲ تهیه کلسیم زیرکونیوم بوتوکسید از کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در
 مخلوط n-بوتانول/تولوئن ۴۲
- ۳-۶-۲ تهیه کلسیم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید از کلسیم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم
 اتوکسی اتوکسید در اتوکسی اتانول ۴۲
- ۴-۶-۲ تهیه کلسیم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید از کلسیم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم
 اتوکسی اتوکسید در مخلوط اتوکسی اتانول/تولوئن ۴۳
- ۵-۶-۲ آبکافت آلکوکسید دوفلزی کلسیم و زیرکونیوم به شیوه‌ی هیدروترمال ۴۳
- ۶-۶-۲ خشک کردن و تکلیس ژل به دست آمده از آبکافت ۴۴
- ۷-۲ بررسی عملکرد فوتوکاتالیزوری باریم زیرکونات ۴۶
- ۱-۷-۲ اندازه‌گیری گاف نواری با اسپکتروسکوپی UV-Vis ۴۶
- ۲-۷-۲ بررسی جذب سطحی متیلن بلو بر روی باریم زیرکونات ۴۶
- ۳-۷-۲ بررسی تخریب متیلن بلو بر روی باریم زیرکونات ۴۶
- ۵۰ بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳	تهیه باریم زیرکونات	۵۰
۱-۱-۳	طیف سنجی FT-IR نمونه‌ها قبل از تکلیس	۵۰
۲-۱-۳	تجزیه حرارتی TG/DTA نمونه B9 قبل از تکلیس	۵۲
۳-۱-۳	طیف سنجی FT-IR نمونه‌های تکلیس شده	۵۳
۴-۱-۳	پراش پرتو ایکس از نمونه پودر	۵۴
۱-۴-۱-۳	بررسی اثر دمای هیدروترمال	۵۵
۲-۴-۱-۳	بررسی اثر پیش ماده	۵۹
۳-۴-۱-۳	بررسی اثر حلال	۵۹
۵-۱-۳	بررسی ریخت شناسی نمونه باریم زیرکونات با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM	۶۱
۶-۱-۳	جمع‌بندی نتایج تهیه باریم زیرکونات	۶۴
۲-۳	تهیه کلسیم زیرکونات	۶۷
۱-۲-۳	طیف FT-IR نمونه‌ها قبل از تکلیس	۶۷
۲-۲-۳	تجزیه حرارتی TG/DTA نمونه C1 قبل از تکلیس	۶۹
۳-۲-۳	طیف سنجی IR نمونه‌های تکلیس شده	۷۰
۴-۲-۳	پراش پرتو ایکس از نمونه پودر	۷۳
۵-۲-۳	بررسی ریخت شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM	۷۶
۶-۲-۳	جمع‌بندی نتایج تهیه کلسیم زیرکونات	۷۶
۳-۳	بررسی عملکرد فتوکاتالیزوری باریم زیرکونات	۷۷
۱-۳-۳	اندازه‌گیری گاف نواری با اسپکتروسکوپی UV-Vis	۷۸

- ۲-۳-۳ بررسی جذب سطحی متیلن بلو بر روی باریم زیرکونات ۸۲
- ۳-۳-۳ بررسی تخریب متیلن بلو بر روی باریم زیرکونات ۹۳
- ۴-۳-۳ نتیجه گیری ۹۵
- ۴-۳-۴ نتیجه گیری کلی ۹۶
- ۵-۳-۴ آینده نگری ۹۶

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار مکعبی پروسکایت ABO_3 [۲]. ۳
- شکل ۲-۱: شبکه پروسکایت [۳]. ۴
- شکل ۳-۱: ساختار مکعبی باریم زیرکونات [۳]. ۵
- شکل ۴-۱: فرایند نشر فوتولومینسانس [۸]. ۶
- شکل ۵-۱: ساختار مولکولی پیش ماده آلکوکسیدی به کار گرفته شده در باریم زیرکونات [۱۱]. ۱۰
- شکل ۶-۱: تصویر SEM باریم زیرکونات با شکل ذره (A,B) مکعبی و (C,D) کروی [۶]. ۱۱
- شکل ۷-۱: نمایش کلی سلول واحد بلور $BaZrO_3$ و کلاستر ZrO_6 و BaO_{12} [۱۵]. ۱۳
- شکل ۸-۱: نمونه خازن سرامیکی [۱۸]. ۱۵
- شکل ۹-۱: واکنش کلی ترانس استریفیکاسیون [۲۰]. ۱۶
- شکل ۱۰-۱: مکانیسم ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی [۲۰]. ۱۶

- شکل ۱-۱۱: طرح شماتیک تهیه کلسیم زیرکونات به روش نمک مذاب [۱۷]. ۱۹
- شکل ۱-۱۲: (الف) تصویر SEM رشته (ب) رشته جهت کاربرد صنعتی [۱۶]. ۲۱
- شکل ۱-۱۳: رابطه رسانا، نیمه رسانا و عایق در گاف نواری [۲۸]. ۲۷
- شکل ۱-۱۴: نمودار تخریب متیلن بلو در مدت ۱۰ ساعت زیر: الف) نور UV ب) نور مستقیم خورشید [۳۴]. ۲۹
- شکل ۲-۱: تصویر راکتور به کار گرفته شده برای آبکافت به شیوه‌ی هیدروترمال. ۳۸
- شکل ۲-۲: فرایند تهیه باریم زیرکونات به صورت شماتیک ۳۹
- شکل ۲-۳: فرایند تولید کلسیم زیرکونات به صورت شماتیک ۴۵
- شکل ۳-۱: طیف FT-IR نمونه B4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای 200°C ۵۱
- شکل ۳-۲: طیف FT-IR نمونه B8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولوئن در دمای 200°C ۵۱
- شکل ۳-۳: نمودار TG/DTA نمونه حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در اتانول در دمای 50°C ۵۲
- شکل ۳-۴: طیف FT-IR نمونه B4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای 200°C پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت. ۵۴
- شکل ۳-۵: طیف FT-IR نمونه B8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولوئن در دمای 200°C پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت. ۵۴

شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B1 تا B4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۵۷.....

شکل ۳-۷: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B5 تا B8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۵۷.....

شکل ۳-۸: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B9 تا B12 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم اتوکسی و زیرکونیوم اتوکسی بوتوکسید در اتانول در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۵۸.....

شکل ۳-۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B13 تا B16 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم اتوکسی بوتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی بوتوکسید در اتوکسی اتانول/تولون در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۵۸.....

شکل ۳-۱۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B1، B2، B5 و B6 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون و بوتانول در دماهای 50°C و 100°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۶۰.....

شکل ۳-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B9، B10، B13 و B14 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم اتوکسی بوتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی بوتوکسید در اتوکسی اتانول/تولون و اتوکسی اتانول در دماهای 50°C و 100°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۶۱.....

شکل ۳-۱۲: تصویر SEM نمونه‌های الف (B1 ب) B9 پ) B10 ت) B11 ث) B12 ج) B13 پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۶۳.....

شکل ۳-۱۳: طیف FT-IR نمونه C4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای 200°C ۶۸

شکل ۳-۱۴: طیف FT-IR نمونه C8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون در دمای 200°C ۶۸

شکل ۳-۱۵: نمودار TG/DTA نمونه حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای 50°C ۶۹

شکل ۳-۱۶: طیف IR نمونه C4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای 200°C پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت. ۶۹

شکل ۳-۱۷: طیف IR نمونه C8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون در دمای 200°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۷۱

شکل ۳-۱۸: طیف IR نمونه‌های C9 تا C16 حاصل از آبکافت هیدروترمال کلسیم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال‌های اتوکسی اتانول و اتوکسی اتانول/تولون در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۷۱

شکل ۳-۱۹: پراش پرتوی ایکس نمونه‌های C1، C2، C3، C4، C8، C9 و C13 پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۷۵

شکل ۳-۲۰: تصویر FE-SEM نمونه C13 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های کلسیم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول/تولون در دمای 50°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت. ۷۶

شکل ۳-۲۱: طیف UV-Vis نمونه‌های باریم زیرکونات. ۷۸

شکل ۳-۲۲: نمودارهای محاسبه گاف نواری نمونه‌های باریم زیرکونات. ۸۰

شکل ۳-۲۳: ساختار شیمیایی و طیف UV-Vis متیلن بلو. ۸۲.....

شکل ۳-۲۴: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ بدون حضور فوتوکاتالیزور و هم‌زدن در تاریکی به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۳.....

شکل ۳-۲۵: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B1 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۴.....

شکل ۳-۲۶: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B2 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۴.....

شکل ۳-۲۷: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B3 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۵.....

شکل ۳-۲۸: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B4 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۵.....

شکل ۳-۲۹: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B5 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۶.....

شکل ۳-۳۰: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B6 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۶.....

شکل ۳-۳۱: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B7 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۷.....

شکل ۳-۳۲: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B8 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۷.....

شکل ۳-۳۳: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B9 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۸.....

شکل ۳-۳۴: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH=۷/۴ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B10 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۸

شکل ۳-۳۵: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH=۷/۴ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B11 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۹

شکل ۳-۳۶: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH=۷/۴ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B12 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۸۹

شکل ۳-۳۷: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH=۷/۴ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B13 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۹۰

شکل ۳-۳۸: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH=۷/۴ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B14 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۹۰

شکل ۳-۳۹: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH=۷/۴ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B15 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۹۱

شکل ۳-۴۰: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH=۷/۴ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B16 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه. ۹۱

شکل ۳-۴۱: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH= ۷/۴ در غیاب فوتوکاتالیزور و همزدن به مدت یک ساعت زیر نور UV. ۹۳

شکل ۳-۴۲: تغییرات طیف UV-Vis و درصد تخریب ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با PH=۷/۴ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B1 به مدت یک ساعت زیر نور UV. ۹۴

شکل ۳-۴۳: نمودار تغییرات جذب با زمان در طول موج ۶۶۴ نانومتر با شرایط: ۵۰ میلی گرم نمونه B1، ۵۰ میلی لیتر متیلن بلو ۵ppm. ۹۵

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: اطلاعات ذرات سنتزی به روش هیدروترمال دستهای [۲۷]. ۲۴
- جدول ۲-۱: اطلاعات ذرات سنتزی به روش هیدروترمال جریان‌ی [۲۷]. ۲۵
- جدول ۱-۲: ویژگی‌های فرایند تهیه باریم زیرکونات ۳۵
- جدول ۲-۲: ویژگی‌های فرایند تولید کلسیم زیرکونات ۴۱
- جدول ۱-۳: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های B9 تا B12 حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده باریم/زیرکونیوم اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول در دماهای °C ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در °C ۸۰۰ به مدت ۳ ساعت با نمونه پروسکایت باریم زیرکونات مکعبی. ۶۴
- جدول ۲-۳: ویژگی‌ها و شرایط تهیه باریم زیرکونات ۶۶
- جدول ۳-۳: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های C1 تا C4 حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده کلسیم/زیرکونیوم بوتوکسید در حلال بوتانول در دماهای °C ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در °C ۸۰۰ به مدت ۳ ساعت با نمونه پروسکایت کلسیم زیرکونات مکعبی. ۷۷
- جدول ۴-۳: مقدار گاف نواری نمونه‌های باریم زیرکونات. ۸۱
- جدول ۵-۳: درصد جذب متیلن بلو بر روی نمونه‌های باریم زیرکونات پس از ۷۵ دقیقه ۹۲
- جدول ۶-۳: داده‌های XRD نمونه‌های باریم زیرکونات جهت محاسبه اندازه ذرات با رابطه شرر. ۹۸

فصل اول

مقدمه

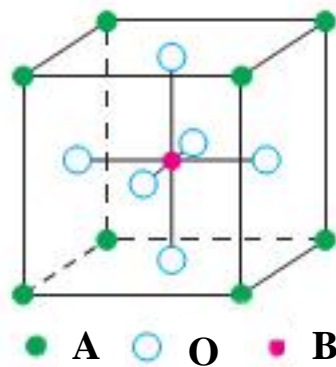
۱ مقدمه

۱-۱ نانو ذرات اکسیدهای فلزی مختلط

اکسیدهای فلزی نقش بسیار گسترده و مهمی در زمینه‌های علم شیمی، فیزیک و مواد دارد. عناصر فلزی قابلیت تهیه اکسیدهای متنوعی دارند. این اکسیدها با ساختار هندسی و الکترونی گوناگون، دارای ویژگی‌های فلزی، نیمه رسانا و عایق هستند. از کاربردهای فناوری اکسیدهای فلزی می‌توان ساخت مدارهای میکروالکترونیک، سنسورها، تجهیزات پیزوالکتریک، پیل سوختی و کاتالیزور را نام برد.

نانو ذرات اکسید فلزی به سبب کاهش اندازه، دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی هستند. اندازه ذره بر سه ویژگی مهم تاثیرگذار است. اولین ویژگی ساختار، تقارن شبکه و پارامترهای سلول است. اکسیدهای توده‌ای معمولاً سیستم ناپایدار با ساختار بلوری معین دارند. با این وجود با کاهش اندازه ذره، افزایش سطح آزاد انرژی و بار را باید در نظر گرفت. نانو ذرات دارای سطح انرژی پایین و پایداری مکانیکی و ساختاری هستند. در نتیجه مواد توده‌ای که دارای فاز ناپایدار هستند، به نانو ساختارهای پایدارتری تبدیل می‌شوند. دومین ویژگی، نوع پیوند در اکسیدها است. درجه یونی یا کوالانسی در پیوند فلز-اکسیژن بستگی به اندازه سیستم یونی یا کوالانسی دارد. به طوری که با کاهش اندازه ذره، به طور همزمان افزایش قسمت یونی در پیوند فلز-اکسیژن پیشنهاد داده شده است. ویژگی الکترونی سومین ویژگی متاثر از اندازه ذره است. در حالت توده‌ای، اکثر اکسیدها دارای گاف نواری وسیع و واکنش‌پذیری پایین هستند. کاهش میانگین اندازه ذرات اکسید فلزی منجر به تغییر مقدار گاف نواری، با تاثیر شدید بر روی هدایت پذیری و واکنش‌پذیری شیمیایی می‌شود. چراکه اتم کوئوردینه شده یا حفره اکسیژن در نانو ذرات، منجر به چیدمان هندسی ویژه‌ای می‌شود [۱].

پروسکایت‌ها یک دسته از اکسیدهای فلزی مختلط هستند. برای اولین بار پروسکایت معدنی (CaTiO_3) توسط گوستاوروس^۱ در سال ۱۸۳۹ کشف شد، و توسط کانی شناس روسی کنت لوالکسویچ ون پروسکایت^۲ نام‌گذاری شد. فرمول شیمیایی عمومی برای ترکیبات پروسکایت ABO_3 می‌باشد. A و B دو کاتیون با اندازه‌های متفاوت هستند، و اکسیژن آنیونی است که با هر دو پیوند دارد، و در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

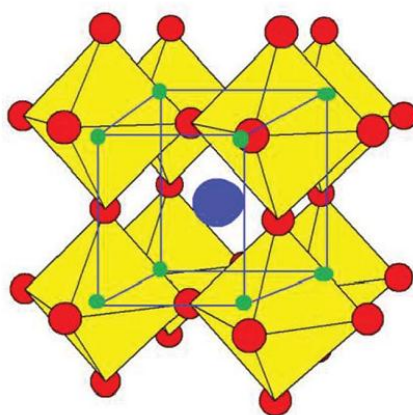


شکل ۱-۱: ساختار مکعبی پروسکایت ABO_3 [۲].

A فلزات کمیاب (La, Ce, Pr)، قلیایی و قلیایی خاکی (Ca, Ba, Sr, Cs) با شعاع یونی $(r_{A \sim 0.9 \text{ \AA}})$ هستند که بزرگتر از فلزات اصلی یا واسطه B (Co, Fe, Cu, Ni, Mn, Cr, Al) با شعاع یونی $(r_{B \sim 0.5 \text{ \AA}})$ می‌باشند. در سلول واحد مکعبی، اتم نوع A در گوشه مکعب $(0, 0, 0)$ ، نوع B در مرکز مکعب $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ و اتم اکسیژن در مرکز وجه $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ قرار دارد. یون A که به وسیله‌ی دوازده اتم اکسیژن کوئوردینه شده است، در مکان دوازده وجهی شبکه قرار دارد (شکل ۱-۲) و یون B که به وسیله‌ی شش اتم اکسیژن کوئوردینه شده است، در حفره هشت وجهی قرار دارد [۳].

^۱ Gustave Rose

^۲ Count Lev Aleksevich Von pervoskite



شکل ۱-۲: شبکه پروسکایت [۳].

ویژگی کاتالیزوری اکسیدهای فلزی، به طور اساسی به ماهیت یون B و ظرفیت آن بستگی دارد. همچنین یون A در پایداری فاز پروسکایت تاثیر دارد.

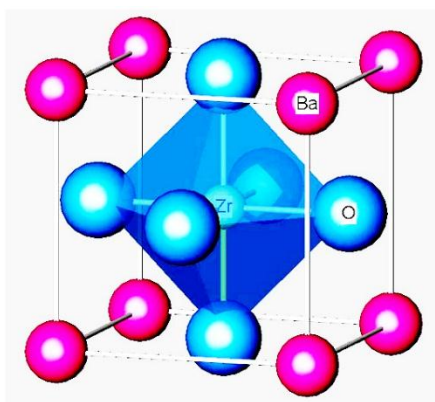
در ساختارهایی که دارای کاتیون A دو ظرفیتی هستند، جانشینی کاتیون A با کاتیون‌هایی که دارای ظرفیت پایین‌تری هستند، منجر به نقص ساختاری می‌شود. این نقص سبب ایجاد حفره آنیونی و یا تغییر حالت اکسایش یون فلز مرکزی می‌شود، تا همچنان ترکیب خنثی باشد. در هر دو حالت یعنی زمانی که عدد اکسایش تغییر می‌کند و یا حفره اکسیژن ایجاد می‌شود، فرایند اکسایش و کاهش آسان‌تر می‌شود چرا که این فرایند در پروسکایت‌ها به هدایت یونی و تحرک اکسیژن در داخل شبکه بستگی دارد.

فعالیت کاتالیزوری بالا، انتخاب پذیری و پایداری پروسکایت‌ها دلیلی برای به کارگیری آن‌ها در انواع واکنش‌های محیطی، تجاری و دیگر واکنش‌های مهم است. واکنش‌های مهم محیطی شامل اکسیداسیون CO و هیدروکربن‌ها، کاهش NO، واکنش فتوکاتالیستی تخریب ترکیبات آلی و ... است. واکنش‌های تجاری مهم نیز شامل تولید هیدروژن با انواع فرایندها، اکسیداسیون جزئی

متانول و ... است. علاوه بر این انواع کاتالیزورهای پروسکایتی برای اکسیداسیون انواع سوخت‌ها در سلول‌های سوختی به کار برده می‌شوند [۲].

۱-۱-۱ باریم زیرکونات

باریم زیرکونات با فرمول $BaZrO_3$ ، اکسید دو فلزی با ساختار پروسکایت است، که به دلیل کاربردهای فراوان، در صنعت و تحقیقات علمی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. باریم زیرکونات دارای ویژگی‌هایی از قبیل دمای ذوب و ضریب انبساط گرمایی بالا، گاف انرژی وسیع و ثابت دی‌الکتریک بزرگ است. پروسکایت باریم زیرکونات با ساختار سلول واحد مکعبی (شکل ۱-۳) در محدوده‌ی ۴ تا ۱۶۰۰ K انتقال فاز ندارد. این ترکیب دارای ثابت دی‌الکتریک حدود ۳۰، گاف نواری ۵/۳ eV و دمای ذوب حدود $2600^\circ C$ است، در نتیجه دارای پایداری حرارتی، دوام شیمیایی و پایداری ساختاری بالایی است [۴، ۵].



شکل ۱-۳: ساختار مکعبی باریم زیرکونات [۳].

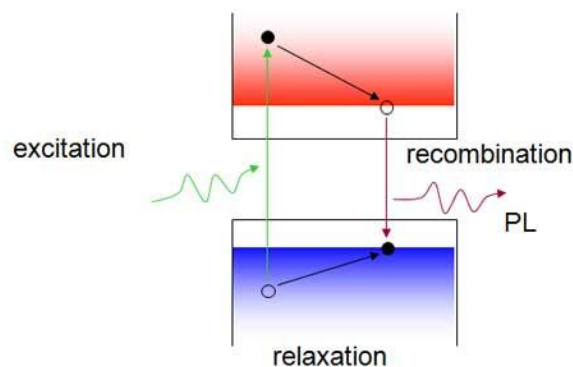
۱-۱-۱-۱ کاربرد

باریم زیرکونات با توجه به ویژگی‌هایی که پیش از این ذکر شد، در زمینه الکترونیک، نوری و شیمیایی کاربرد وسیعی دارد. در زمینه الکترونیکی می‌توان ویژگی پیروالکتریک، پیزوالکتریک، فروالکتریک و دی‌الکتریک آن را نام برد، که در سنسورها، پیل‌های سوختی، نمایشگرها، مبدل‌ها

و ارتباط‌های بی‌سیم کاربرد دارد. در زمینه‌ی نوری نیز می‌توان ویژگی فوتولومینسانس^۱ و نیمه هادی آن، با داپ کردن فلزات قلیایی در باریم زیرکونات را نام برد. در زمینه شیمیایی نیز می‌توان به کاربرد آن به عنوان کاتالیزور در واکنش هیدروژن‌زدایی هیدروکربن‌ها اشاره نمود. همچنین با داپ کردن عناصر دیگر در باریم زیرکونات، می‌توان آن را به عنوان فوتوکاتالیزور در تولید هیدروژن از آب و تخریب متیلن بلو^۲ به کار گرفت. ویژگی حرارتی آن نیز موجب به کارگیری آن در پوشش‌های حرارتی جت‌های مافوق صوت شده است [۶، ۷]. در ادامه دو کاربرد مهم باریم زیرکونات به طور کامل توضیح داده شده است:

الف) نشر فوتولومینسانس

فوتولومینسانس فرایندی است که طی آن ماده فوتون را جذب کرده و سپس نور منتشر می‌کند. در این روش نحوه‌ی تحریک بلور جامد از طریق جذب فوتون است. در تجربه دیده شده است طول موج جذب و انتشار کمی فرق دارد و انرژی انتشار به مراتب کمتر است (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴: فرایند نشر فوتولومینسانس [۸].

^۱ Photoluminescence

^۲ Methylene blue

توجه تعدادی از پژوهشگران جهان بر روی پژوهش در فسفرهای جدید با ویژگی نوری فوتولومینسانس جلب شده است. این نوع مواد در دستگاه‌های نوری برای کاربردهایی مانند صفحه نمایش گر، روشنایی حالت جامد، آغازگر و ... استفاده می‌شوند.

نشر فوتولومینسانس قرمز، آبی و سبز به طور معمول از داپ کردن Eu^{3+} ، Tb^{3+} و Tm^{3+} بر روی ترکیباتی مانند LaF ، LaPO_4 ، ZrO_2 ، Y_2SiO_5 ، Y_2O_3 و ... به دست می‌آید. در سال‌های اخیر مطالعات تئوری و آزمایشگاهی بر روی پروسکایت‌های نوع فسفر مانند $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ ($\text{A}^{2+}=\text{Ba}, \text{Sr}$)، Ca ؛ $\text{B}^{4+}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ متمرکز شده است، به دلیل این که رسانایی کافی برای آزادسازی بار الکتریکی ذخیره شده بر روی سطح ذره فسفر را دارد. به دلیل این ویژگی‌ها، این نوع فسفر در نمایشگر نشر میدان، صفحه نمایشگر پلاسما، سلول سوختی اکسید جامد، سنسور هیدروژن و کاتالیزور به کار گرفته می‌شود.

بیشتر پژوهش‌ها در زمینه پروسکایت نوع فسفر بر روی تیتانات صورت گرفته است. در صورتی که مطالعات کمی نیز بر روی ویژگی فوتولومینسانس زیرکونات با نشر فوتولومینسانس مرئی صورت گرفته، که از این بین لانتانید داپ شده در کلسیم زیرکونات و باریم زیرکونات بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است. به طوری که علاقه پژوهشگران در سال‌های اخیر بر روی باریم زیرکونات به صورت خالص یا داپ شده با لانتانید است. در مقالات نشر فوتولومینسانس آبی ($\sim 436 \text{ nm}$) و سبز ($\sim 535 \text{ nm}$) برای باریم زیرکونات خالص گزارش شده است. این نشر به دلیل نقص در ساختار مکعبی و حضور حفره اکسیژن است، که به صورت آزمایشگاهی و تئوری نشان داده شده است. همچنین شدت و ساختار نشر مرئی به فرایند سنتز بستگی دارد [۸].

(ب) هیدروژن زدایی از هیدروکربن‌ها

اکسیدهای فلزی مختلط از جمله پروسکایت‌های زیرکونیوم، دارای تحرک اکسیژن بیشتری نسبت به اکسیدهای فلزی ساده هستند و به همین دلیل در واکنش اکسایش و کاهش کاربرد بیشتری

دارند. همچنین با تغییر عناصر در اکسیدهای مختلط، قابلیت کنترل اکسایش و کاهش نیز وجود دارد. از طرفی پایداری حرارتی پروسکایت‌ها از اکسیدهای ساده بیشتر است.

مطالعاتی در مورد فعالیت کاتالیزوری پروسکایت آهن و منگنز بر روی هیدروژن‌زدایی اتیل بنزن (EBDH)^۱ و تولید استایرن^۲ (واکنش ۱) انجام شده است:



مشخص شده است که کاتالیزور $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (LBFMO) دارای کارایی و فعالیت بالایی در دمای پایین است. اما لانتانید فلزی گران قیمت است و به همین دلیل بهتر است عناصر دیگر را مورد بررسی قرار داد. هنگامی که یون‌هایی مانند کلسیم، باریوم و استرانسیم در جایگاه A در ساختار پروسکایت داپ شوند، منجر به ایجاد حفره اکسیژن (با δ نشان داده شده است) و الکترون برای جبران بار می‌شود. از طرف دیگر جانشینی یون‌هایی با شعاع یونی بیشتر، پروسکایت‌هایی با حجم شبکه بیشتر ایجاد می‌کند، که انرژی فعال‌سازی جابه‌جایی اکسیژن را کاهش می‌دهد. این فرایند به افزایش سرعت آزادسازی اکسیژن شبکه کمک می‌کند و کارایی EBDH را افزایش می‌دهد [۹].

۱-۱-۲-۱ مروری بر روش‌های تهیه‌ی باریوم زیرکونات و بررسی عوامل موثر بر ویژگی-

های فیزیکی آن

در سال ۱۹۹۹ سو^۳ و چوی^۴ فیلم باریوم زیرکونات را با روش رسوب‌گیری آئرسل-ژل الکترواستاتیک (EAAD)^۵ تهیه کردند. آن‌ها پیش ماده باریوم را از واکنش باریوم در ۲-متوکسی اتانول تهیه کردند، و سپس با زیرکونیوم n-پروپوکسید در حلال ۲-متوکسی اتانول مخلوط کردند

^۱ Dehydrogenation of ethylbenzene

^۲ Styrene

^۳ Su

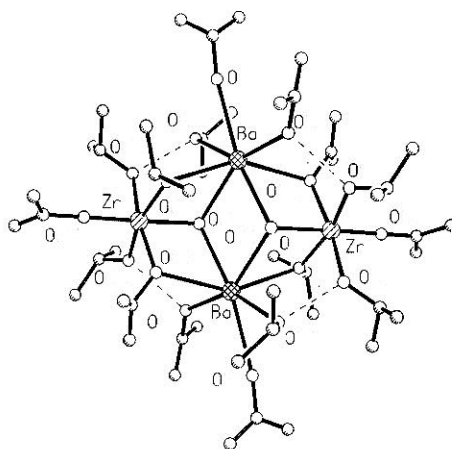
^۴ Choy

^۵ Electrostatic assisted aerosol-gel deposition

تا بتوانند آئرسل را با رسوب‌گیری الکترواستاتیک تهیه نمایند. نتایج نشان داد که آئرسل یک کمپلکس آلکوکسیدی است، که در دمای بالای 800°C به باریم زیرکونات تبدیل می‌شود. البته همراه آن حد واسط باریم کربنات نیز تولید می‌شود. آن‌ها فیلم بی‌شکل آئرسل-ژل را در دمای بهینه 400°C به‌دست آوردند و در نهایت فیلم باریم زیرکونات را با تکرار رسوب‌گیری، در دمای 800°C بلور کردند [۱۰].

در سال ۱۹۹۹ ویت^۱ و همکارانش نانو ذرات BaZrO_3 ، BaTiO_3 و $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ را به روش سل-ژل با پیش ماده آلکوکسیدی و نیمه آلکوکسیدی تهیه کردند. آن‌ها پروسکایت به‌دست آمده را نسبت به دمای بلوری شدن، اندازه بلور و درجه خلوص مورد بررسی قرار دادند. در روش آلکوکسید، آن‌ها آلکوکسید فلزی با دو (BaZrO_3 ، BaTiO_3) و سه ($\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$) فلز مختلف را به عنوان پیش ماده تک بلور به کار گرفتند. در حالی که در روش با پیش ماده نیمه آلکوکسیدی، از واکنش باریم هیدروکسید یا استات با آلکوکسید زیرکونیوم و یا تیتانیوم پیش ماده نیمه آلکوکسیدی را به‌دست آورده و در دمای بالای 1000°C اکسید با فاز خالص را تهیه نمودند. اگر دما کمتر از 1000°C باشد، مقداری باریم کربنات و فاز ناخواسته دیگر مانند (BaTi_2O_4) نیز تشکیل می‌شود. مطالعه TG/DTA نشان داد که تجزیه گرمایی در سه مرحله اتفاق می‌افتد، و به روش سنتز بستگی دارد. این بررسی نشان داد که $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ در دمای 400°C و BaMO_3 در دمای حدود 600°C بلور می‌شوند و در دمای کمتر از 800°C تبدیل فاز، از مکعبی به تتراگونال، در باریم تیتانات مشاهده می‌شود. آن‌ها یکنواختی فاز و استوکیومتری را نیز با پراش پرتو ایکس بررسی نمودند و با تصویرهای SEM و TEM میکروساختارهای یکنواخت را نشان دادند [۱۱].

^۱ Veith



شکل ۱-۵: ساختار مولکولی پیش ماده آلکوکسیدی به کار گرفته شده در باریم زیرکونات [۱۱].

در سال ۲۰۰۴ ژوانجونگ لو^۱ و همکارانش میکروبلور باریم زیرکونات را با روش هیدروترمال اصلاح شده با شکل دوازده وجهی لوزی ناقص و کروی تهیه کردند. تغییر قطبیت حلال مانند اتانول نقش اساسی در تعیین شکل هندسی پودر محصول داشت. آن‌ها با داپ کردن اروپیم در باریم زیرکونات ویژگی فوتولومینسانس در باریم زیرکونات مشاهده نمودند که به شکل آن وابسته بود [۱۲].

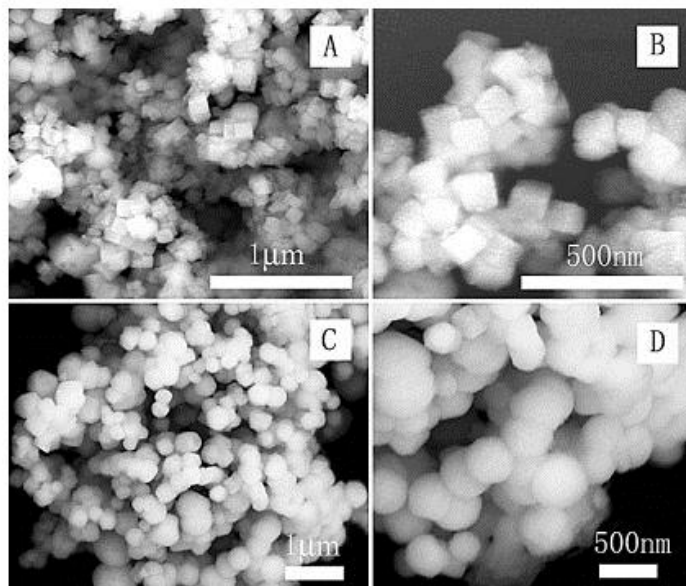
در سال ۲۰۰۷ ایمابل^۲ و همکارش نانو بلورهای باریم زیرکونات را با روش هیدروترمال در شرایط آب بحرانی و پیوسته تهیه کردند. آن‌ها در این روش نانوپودر را در شرایط پیوسته و با سرعت، تهیه نمودند. در این پژوهش سه نوع پیش ماده باریم از قبیل باریم هیدروکسید، باریم استات و باریم نترات به کار گرفته شده است. باریم نترات و باریم استات منجر به تشکیل فاز خالص

^۱ Zhouguang Lu

^۲ Aimable

پروسکایت گردیده است. آن‌ها همچنین آزمایشی را طراحی کردند که اثر شرایطی مانند دما، فشار، PH و زمان را بر درجه بلورینگی و اندازه ذره بررسی کنند [۱۳].

در سال ۲۰۰۷ هونگ جون ژو^۱ و همکارانش ذرات تک بلور باریم زیرکونات را از روش نمک مذاب تهیه کردند، که نسبت به روش‌های دیگر، ذرات بزرگتری تولید می‌کند. همچنین کنترل منطقی شکل پروسکایت را نیز مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که افزایش زمان بازپخت با شرایط یکسان دیگر، منجر به تغییر شکل ذره از مکعبی به مخلوط مکعبی و کروی، و در نهایت فقط کروی می‌شود (شکل ۱-۶). آن‌ها متوجه شدند شکل ذره کروی نسبت به مکعبی سیگنال فوتولومینسانس بهتری دارد و داپ کردن فلزات خاک‌های کمیاب و اندازه ذره کوچک‌تر، بازده فوتولومینسانس را افزایش می‌دهد [۶].



شکل ۱-۶: تصویر SEM باریم زیرکونات با شکل ذره مکعبی (A,B) و کروی (C,D) [۶].

^۱ Hongjon Zhou

در سال ۲۰۰۹ بوسچینی^۱ و همکارانش پودر بلور باریم زیرکونات خالص را با روش رسوب‌گیری در محلول آبی تهیه کردند و اثر تعدادی از پارامترها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که در غلظت بالای OH^- ($[\text{NaOH}] = 20 \text{ mol/l}$) فاز پروسکایت با بلورینگی خوب تشکیل می‌شود. این نتایج در دمای کم ($\sim 80^\circ\text{C}$)، زمان واکنش کم (۱۵ min) و بدون توجه به حضور CO_2 به دست آمد. در این روش ذرات کروی تشکیل شد، که اندازه آن‌ها به وسیله تغییر غلظت Ba+Zr قابل کنترل است و نیاز به تکلیس برای تشکیل بلور نیست. شرایط مناسب برای این روش، غلظت NaOH ۲۰ مولار، غلظت Ba+Zr ۱ مولار و زمان واکنش ۱۵ دقیقه گزارش شده است [۱۴].

در سال ۲۰۱۰ ماکاریو^۲ و همکارانش اثر شرایط مختلف (قالب و غلظت پیش ماده کلرید) را بر میکرو بلورهای باریم زیرکونات به صورت اصولی مورد بررسی قرار دادند. سه قالب مختلف پلی-اتیلن گلیکول (PEG)، ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAP) و سدیم دو دسیل سولفات (SDS)، و دو غلظت مختلف باریم کلرید در این آزمایش به کار گرفته شد. میکرو بلورهای باریم زیرکونات با روش میکروویو هیدروترمال در دمای 140°C در زمان ۴۰ دقیقه تهیه شدند. برای شناسایی میکرو ساختار باریم زیرکونات آنالیزهای XRD، FT-Raman، FE-SEM و PL به کار گرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد که بلور باریم زیرکونات با شکل دکااوکتاهدرون^۳ رشد کرده است. آن‌ها همچنین رابطه بین مورفولوژی و ویژگی فوتولومینسانس را نیز پیشنهاد نمودند [۵].

در سال ۲۰۱۱ پاریدا^۴ و همکارانش، سرامیک باریم زیرکونات را به روش واکنش حالت جامد در دمای 1670°C تهیه کردند و به وسیله‌ی پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی (FTIR) شناسایی نمودند. نتایج نشان داد که باریم زیرکونات، پروسکایتی با ساختار مکعبی است. ویژگی نوری را نیز با طیف سنجی UV-Vis و فوتولومینسانس (PL) بررسی کردند. طیف جذبی UV-

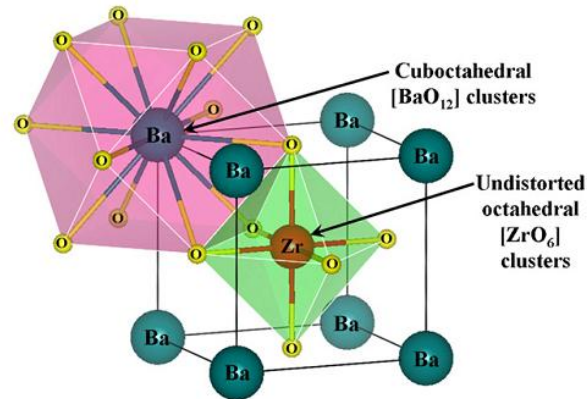
^۱ Boschini

^۲ Macario

^۳ Dcaoctahedron

^۴ Parida

Vis، انتقال غیر مستقیم سطح انرژی واسطه در گاف نواری را نشان داد و نشر PL سبز رنگ در محدوده‌ی طول موج ۳۵۰ nm برای این سرامیک مشاهده گردید. این رفتار به نقص عمیق در گاف نواری و نقص تقارن کلاستر هشت وجهی ZrO_6 در شبکه نسبت داده شد (شکل ۱-۷) [۱۵].



شکل ۱-۷: نمایش کلی سلول واحد بلور BaZrO₃ و کلاستر ZrO_6 و BaO_{12} [۱۵].

در سال ۲۰۱۴ کیوشی کانی^۱ و همکارانش ذرات ریز باریوم زیرکونات را با بلورینگی بالا به کمک روش هیدروترمال تهیه کردند. آن‌ها پیش ماده‌های باریوم هیدروکسید و کمپلکس زیرکونیوم تری اتانول آمین را به کار گرفتند. شکل ذرات تهیه شده به غلظت اولیه Ba^{2+} و Zr^{4+} وابسته بود و ذرات ریز باریوم زیرکونات را به شکل کروی، دوازده وجهی لوزی و گل مانند به دست آمد. همچنین اندازه ذرات را با افزودن NaOH به محلول پیش ماده کنترل نمودند. سپس اثر اندازه و شکل ذره را بر ویژگی فوتولومینسانس مورد بررسی قرار دادند [۷].

^۱ Kiyoshi Kanie

۱-۱-۲ کلسیم زیرکونات

کلسیم زیرکونات (CaZrO_3) با ساختار پروسکایت، به سبب ویژگی دمایی و الکتریکی مطلوب همچون دمای ذوب بالا (2340°C)، ثابت دی الکتریک بالا و فاکتور پراکندگی پایین به عنوان یک سرامیک پیشرفته در نظر گرفته می‌شود.

کلسیم زیرکونات ترکیبی از CaO-ZrO_2 با دو ساختار مختلف است. تا دمای حدود 1900°C ساختار ارتورومبیک^۱ و در دمای بالاتر ساختار مکعبی برای آن پایدار است و در دمای پایین، ساختار هشت‌وجهی ZrO_6 ، کمی نقص پیدا می‌کند [۱۶].

روش‌های گوناگون برای تهیه کلسیم زیرکونات وجود دارد. این ترکیب معمولاً از واکنش دمایی بالای جامد-جامد (1300°C) بین پودرهای CaO (یا CaCO_3) و زیرکونیا (ZrO_2) (که به روش سنتی اختلاط اکسیدی مشهور است)، تهیه می‌شود. چون واکنش‌های حالت جامد با مکانیزم‌های کند نفوذ، کنترل می‌شوند، برای کامل شدن واکنش‌ها باید پودرهای اولیه بسیار فعال باشند و واکنش در دمای بالا و زمان طولانی انجام می‌گیرد. محصول به دست آمده نیز یک توده سخت است که اغلب برای دستیابی به اندازه ذره مورد نظر و مطلوب، نیاز به شکسته و خرد شدن دارد. روش‌های دیگری همچون شیمیایی تر، احتراقی و آلیاژ سازی نیز برای تهیه این ماده گزارش شده است. اما تمام روش‌ها در دمای بالا انجام می‌گیرند و برای انجام آن‌ها انرژی گرمایی بالایی نیاز است که از نظر اقتصادی چندان مقرون به صرفه به نظر نمی‌رسد. علاوه بر این، زمان زیادی نیز برای این روش‌ها نیاز است. بنابراین همواره سعی می‌شود روش‌هایی ابداع شوند که دما و زمان واکنش را کاهش دهند. در کنار این روش‌ها، روش دما پایین، یعنی نمک مذاب، برای تهیه این ماده پیشنهاد شده است. اگرچه این روش در حال حاضر بیشتر برای الکتروسرامیک‌های با دمای ذوب پایین کاربرد دارد، اما روز به روز توجه بیشتری را به خود جلب

^۱ Orthorhombic

می‌کند. در سال‌های اخیر ترکیبات اکسیدی با دمای ذوب بالا، مثل اسپینل منیزیم آلومینات و کلسیم زیرکونات نیز با این روش تهیه شده‌اند. در این روش چون حد واسط فعال (نمک مذاب) به کار گرفته می‌شود، واکنش سریع‌تر بوده و فرایند در دمایی پایین‌تر و زمانی کوتاه‌تر انجام می‌شود [۱۷].

۱-۱-۲-۱ کاربرد

کلسیم زیرکونات ویژگی‌های فیزیکی منحصر به فردی همچون دمای ذوب بالا، ضریب انبساط گرمایی پایین، استحکام بالا و مقاومت در برابر خوردگی با اکسیدهای قلیایی دارد. این ترکیب دارای مقاومت شیمیایی بالایی نیز می‌باشد و به عنوان سنسور اندازه‌گیری فعالیت اکسیژن در فولاد مذاب به کار گرفته می‌شود. همچنین به سبب ثابت دی الکتریک بالا و ضریب دمایی پایین، به عنوان تشدید کننده دی الکتریک و خازن سرامیکی چند لایه به کار گرفته می‌شود. هیبریدهای کلسیم زیرکونات نیز به عنوان کاتالیزور و فیلتر کاربرد دارند [۱۸]. دو نمونه از کاربردها را در ادامه بیشتر توضیح می‌دهیم:

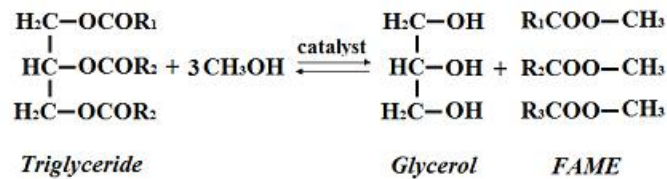


شکل ۱-۸: نمونه خازن سرامیکی [۱۸].

الف) تولید سوخت بیودیزل

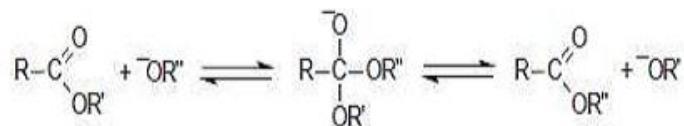
در سال‌های اخیر توجه دانشمندان به منابع انرژی تجدیدپذیر افزایش یافته است، که به دلیل کاهش منابع سوخت فسیلی و افزایش تقاضای جهانی انرژی می‌باشد. بیودیزل معمولاً اسید چرب

متیل استر (FAME)^۱ می‌باشد که به‌وسیله‌ی ترانس استریفیکاسیون روغن گیاهی یا چربی حیوانی با متانول در حضور کاتالیزور مناسب تولید می‌شود (شکل ۹-۱). بیودیزل به دلیل ویژگی تجدیدپذیری، سازگار با محیط زیست و کارایی بالا در طول سوختن، جانشین مطلوبی برای سوخت فسیلی است [۱۹].



شکل ۹-۱: واکنش کلی ترانس استریفیکاسیون [۲۰].

دو نوع کاتالیزور همگن و ناهمگن در واکنش ترانس استریفیکاسیون به کار گرفته می‌شود. کاتالیزور همگن در مدت زمان کمتری واکنش را انجام می‌دهد ولی ناتوانی در جداسازی و بازده پایین منجر به تولید پسماند می‌شود، که باعث آلودگی محیط زیست و افزایش هزینه می‌شود. بنابراین تحقیقات به پیشرفت در زمینه کاتالیزورهای ناهمگن معطوف شده است. دیمیان و همکارانش تعدادی کاتالیزور اسیدی تهیه کرده و آن‌ها را در واکنش استریفیکاسیون اسید چرب به کار گرفتند. با این وجود کاتالیزور اسیدی نسبت به کاتالیزور بازی در واکنش ترانس استریفیکاسیون کارایی کمتری دارد. شکل ۱۰-۱ مکانیسم تولید بیودیزل با کاتالیزور بازی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰-۱: مکانیسم ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور بازی [۲۰].

^۱ Fatty acid methyl ester

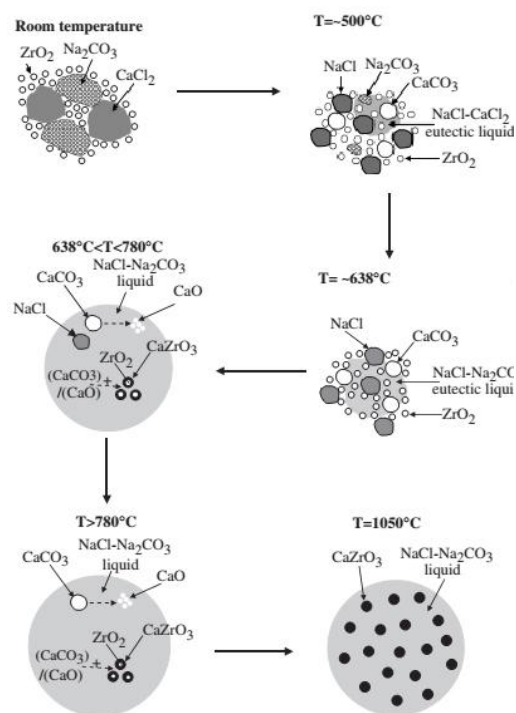
از بین کاتالیزورهای بازی، CaO به دلیل قیمت پایین تر و واکنش پذیری بالاتر، بیش تر مورد بررسی قرار گرفته است. با این وجود نتایج نشان می دهد که CaO خالص به CO₂ موجود در هوا حساس است و در فرایند استریفیکاسیون در متانول حل می شود. به علاوه مقاومت مکانیکی کم CaO منجر به فروپاشی کاتالیزور در راکتور می شود و در نتیجه برای کاربرد صنعتی مناسب نیست. اخیرا مخلوط Ca و Zr برای واکنش ترانس استریفیکاسیون به کار گرفته شده است که کارایی بالایی نشان می دهد. در مقالات گزارش شده است که کاتالیزور کلسیم زیرکونات برای تولید بیودیزل از روغن کلزا موثر است. این کاتالیزور با مساحت سطح ۱/۸ m²/g دارای ماکزیمم بازده ۹۱٪ می باشد [۲۱].

(ب) سنسور رطوبت

سنسورهای رطوبت در سال های اخیر به دلیل کاربرد در صنایع مختلف، پزشکی و کشاورزی بسیار مورد بررسی قرار گرفته اند. مواد مختلفی در تهیه سنسورها به کار گرفته می شوند که از بین آنها اکسیدهای فلزی، سرامیک ها و مواد پلیمری را می توان نام برد. این سنسورها به شکل فیلم نازک، فیلم ضخیم و یا توده ای به کار گرفته می شوند. به علاوه ویژگی خازنی، مقاومتی و هدایت گرمایی نیز در سنسورهای رطوبت اهمیت دارد.

از میان موادی که در سنسورهای رطوبت به کار گرفته شده است، سرامیک ها به دلیل مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی و فیزیکی و مقاومت در دمای بالا، در خشک کن های صنعتی، موتورهای احتراق (600°C) و ... کاربرد دارند. مکانیسم شناسایی رطوبت در سنسور به این صورت است که آب روی سطح مواد به صورت فیزیکی جذب می شود یا در حفره مواد متخلخل مایع می شود و مقاومت ظاهری سنسور کاهش می یابد. در نتیجه مواد متخلخل و موادی با سطح منفذدار، برای ساخت سنسورها مناسب هستند. کلسیم زیرکونات خالص، نیم رسانای ضعیفی

واکنش می‌دهد و سدیم کلرید و کلسیم کربنات تولید می‌کند. نمک مذاب $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ شرایط واکنش مایع را ایجاد می‌کند که با واکنش CaCO_3 (یا CaO) با ZrO_2 کلسیم زیرکونات تهیه می‌شود. در دمای 700°C کلسیم زیرکونات شروع به تشکیل شدن می‌کند. بعد از شستن با آب مقطر داغ، نمونه در دمای 1050°C به مدت ۵ ساعت حرارت داده می‌شود تا فاز خالص کلسیم زیرکونات با اندازه ذره $0/5$ تا 1 میکرومتر بدست آید. شکل ۱-۱۱ به صورت شماتیک مراحل تهیه کلسیم زیرکونات را در دماهای مختلف نشان می‌دهد [۱۷].



شکل ۱-۱۱: طرح شماتیک تهیه کلسیم زیرکونات به روش نمک مذاب [۱۷].

در سال ۲۰۰۷ هونگوا ژانگ^۱ و همکارانش نانو بلورهای AZrO_3 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) داپ شده با اروپیم را با روش سل-ژل تهیه کردند. نتایج XRD و SEM نشان داد که موادی خالص و همگن

^۱ Hongwu Zhang

تولید شده است که دارای شدت لومینسانس قوی بوده و رنگ قرمز خالص از خود نشان می‌دهد. در نتیجه برای کاربرد در نمایشگرها کاربرد دارد [۲۴].

در ۲۰۱۱ استوچ^۱ و همکارانش کلسیم زیرکونات را با روش ذوب قوس الکتریکی تهیه کردند. این روش جهت برطرف کردن نقص‌های روش حالت جامد توسط این گروه پیشنهاد شد. در این پژوهش ساختار بلوری کلسیم زیرکونات تهیه شده با روش ذوب با روش‌های دیگر مقایسه شد و همچنین استوکیومتری فرایند با SEM و EDS مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات نشان داد که گاف نواری کلسیم زیرکونات در حدود $4/1 \text{ eV}$ بوده و پیوند Ca-O ویژگی یونی، و Zr-O ویژگی کوالانسی دارند [۱۸].

در سال ۲۰۱۴ بنزو لیو^۲ و همکارانش اکسید پلی کریستال رشته‌ای کلسیم زیرکونات را با روش سل-ژل بدون پیش ماده آلکوکسیدی از پلی استیل استوناتو زیرکونیوم، کلسیم نترات و سیتریک اسید تهیه کردند. سیرتکاملی تبدیل پیش ماده‌ی رشته‌ای به بلور رشته‌ای با آنالیزهای XRD، FT-IR، SEM و TG/DTA مورد بررسی قرار گرفت. شناسایی نوار مربوط به فاز کلسیم زیرکونات در دمای 700°C صورت گرفت که با افزایش دما این نوار تیزتر می‌شود. کارایی دمایی بالای رشته نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که پایداری حرارتی بالایی دارد. شکل ۱-۱۲ (الف) تصویر SEM کلسیم زیرکونات رشته‌ای که در دمای 900°C حرارت داده شده است را نشان می‌دهد. همچنین شکل ۱-۱۲ (ب)، تصویر توده‌ای از رشته را بدون بزرگنمایی نشان می‌دهد که هر یک اندازه ۱ تا ۲ سانتی متر دارند [۱۶].

در سال ۲۰۱۴ هیروکی کوماگاتا^۳ $\text{AZrO}_3:\text{RE}$ (A=Ca, Sr, Ba; RE=Eu, Tb) را به روش کمپلکس پلیمره شده تهیه کردند. این ترکیبات با ساختار پروسکایت به عنوان تجهیزات

^۱ Stoch

^۲ Benxue Liu

^۳ Hiroki Komagata

الکترو لومینسانس به کار گرفته شدند. $AZrO_3:Eu$ نثر نارنجی یا قرمز و $SrZrO_3:Eu$ نثر آبی- سبز یا آبی به دلیل ساختار بلوری نشان می‌دهند. در صورتی که منیزیم در ترکیب داپ شود یا آلیاژی با این عنصر تهیه شود، شدت نثر افزایش می‌یابد [۲۵].



شکل ۱-۱۲: (الف) تصویر SEM رشته (ب) رشته جهت کاربرد صنعتی [۱۶].

۲-۱ فرایند هیدروترمال

“هیدروترمال” یک فناوری پیشرفته و کاربردی برای گستره‌ی وسیعی از صنایع شیمیایی است. این فرآیند دارای ریشه زمین‌شناختی است و شرایط حاکم بر سطوح درونی پوسته زمین را جهت اهداف صنعتی شبیه‌سازی و کنترل می‌نماید. فناوری هیدروترمال می‌تواند در زمینه سنتز، رشد، دگرگونی و تبدیل مواد شیمیایی کاربرد داشته باشد. همچنین بسیاری از فرایندها همچون هیدروژن زدایی، تخریب شیمیایی، استخراج و فرایندهای سونوشیمیایی، مکانوشیمیایی و الکتروشیمیایی و ... می‌توانند با این روش صورت بگیرند. امروزه بیش از ۹۰ میلیون تن سنگ معدن بوکسیت (حاوی نمک‌های آلومینیوم) با بهره‌گیری از این فناوری استخراج می‌گردد.

تقریباً تمامی ترکیبات معدنی اکسید، سیلیکات، ژرمانات، فسفات، نیتريد، کربنات و ... می‌توانند با روش‌های هیدروترمال تهیه شوند. در زمینه تهیه مواد پیشرفته، بزرگ‌ترین ترکیبات تک

بلوری کوارتز و زئولیت^۱ تاکنون بصورت مصنوعی با تکنولوژی هیدروترمال ساخته شده‌اند. همچنین می‌توان روش هیدروترمال را برای سنتز مواد کاربردی نظیر مواد مغناطیسی، اپتیکی، پیزوالکتریک، سرامیک و ... در مقیاس بالا (تجاری) به کار گرفت. تک بلورهای ایجاد شده با این روش بسیار خالص، بزرگ و فاقد نقص‌های بلوری (خصوصاً نقص‌های جابه‌جایی) هستند. پودرهای تهیه شده با فرآیند هیدروترمال، دارای ذرات مجزا، خلوص بسیار بالا (فاقد آلودگی)، غیرکلوخه‌ای و با ریخت‌شناسی و ترکیب بلوری مشخص (معمولاً تک بلوری) و یکنواخت می‌باشند و به راحتی در حلال بازپخش می‌شوند.

فرآیند هیدروترمال می‌تواند به صورت سازگار با محیط زیست در زمینه تخریب ضایعات و همچنین مونومریزاسیون بسیاری از ترکیبات پایدار و آلاینده طبیعت، جایگزین روش‌های ناکارآمد حاضر باشد. تمامی این کاربردها فناوری هیدروترمال را به یک رویکرد اساسی و کارا در زمینه‌های آزمایشگاهی، صنایع شیمیایی نوین و تولید مواد پیشرفته مبدل ساخته‌اند. از مزایای این روش می‌توان به تولید مواد پیشرفته با خلوص بالا، تجهیزات نسبتاً ارزان قیمت، دمای پایین فرایند، مصرف پایین انرژی و سازگاری کامل با محیط زیست اشاره نمود.

در کل واژه هیدروترمال به واکنش‌های همگن یا غیرهمگن اطلاق می‌شود که در یک راکتور بسته حاوی آب و در فشار و دمای بالا (HPHT)^۲ صورت می‌پذیرد. در فرایند هیدروترمال، مواد نامحلول در شرایط ویژه حل شده و در نهایت بازتبلور (بازیابی) می‌شوند. در طول این مراحل، واکنش‌هایی نظیر تهیه یا پایدارسازی یک فاز جدید، رسوب کردن نانو و میکروبلورها با ریخت‌شناسی و ساختار کنترل شده (دارای کاربری ویژه)، استخراج مواد، تخریب، دگرگونی، خوردگی و ... صورت می‌پذیرد.

^۱ Zeolite

^۲ High temperature and high pressure

بهره‌گیری از حلال‌های مختلف و عوامل فعال سطحی متفاوت، با اعمال شرایط فیزیکی (دما، فشار) متناسب می‌تواند در تغییر ریخت‌شناسی، ترکیب و در نتیجه کارایی محصول نهایی نقشی اساسی ایفا نماید [۲۶].

دما و فشار بحرانی آب به ترتیب 347°C و $22/1\text{ Pa}$ می‌باشد. سنتز هیدروترمال در آب بحرانی برای اکسید فلزی مختلط مناسب است؛ زیرا سرعت واکنش بیش از هزار برابر می‌شود و محصولی با بلورینگی بالا تولید می‌گردد.

روش هیدروترمال برای تهیه اکسید فلزی خالص در زیرنقطه بحرانی و نقطه بحرانی پیشرفت‌های زیادی کرده است و به دو بخش کلی واکنش دسته‌ای^۱ و واکنش جریان^۲ تقسیم می‌شود.

در واکنش دسته‌ای، بلور اکسید فلزی در آب بحرانی با کاهش غلظت فلز قلیایی رشد می‌کند. در این روش اکسید فلزی با مساحت سطح بالا تولید می‌شود، که برای واکنش‌های فوتوکاتالیزوری با اهمیت است. جدول ۱-۱ اثر مواد اولیه و شرایط سنتز بر روی فاز و اندازه ذره، در موادی که به روش هیدروترمال دسته‌ای تهیه شده‌اند را نشان می‌دهد.

در سیستم واکنش جریان^۲، آب با دانسیته‌های مختلف در دما و فشار شرایط بحرانی به کار گرفته می‌شود. با تغییرات دانسیته آب، فاز بلور قابل کنترل است. جدول ۱-۲ اثر مواد اولیه و شرایط سنتز را بر فاز و اندازه ذره، در موادی که به روش هیدروترمال جریان^۲ تهیه شده‌اند، نشان می‌دهد. اگرچه واکنش دسته‌ای برای تهیه پودر با درجه بلورینگی بالا و تک بلور بزرگ روش مناسبی است، ولی زمان زیادی برای گرم و سرد کردن محفظه راکتور اتلاف می‌شود. در مقابل، این عمل با فرایند جریان^۲ با سرعت بیشتر و در زمان کوتاه‌تر انجام می‌شود [۲۷].

^۱ Batch reaction

^۲ Flow reaction

جدول ۱-۱: اطلاعات ذرات سنتزی به روش هیدروترمال دسته‌ای [۲۷].

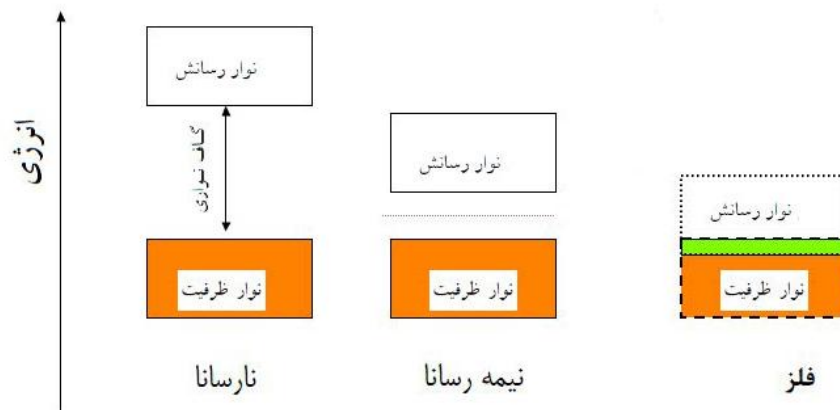
Starting Materials	Conditions	Products	Particle size (nm)
Ti(OC ₃ H ₇) ₄	100–400 °C, 24 h	TiO ₂	20–115
Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , KOH	350–450 °C, 14–44 MPa, 2–25 h	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	12.5–20.1
Nb ₂ O ₅ , KOH	200–400 °C, 2–72 h	K ₄ Nb ₆ O ₁₉ , KNbO ₃	7–19
Nb ₂ O ₅ , KOH	400 °C, 24 MPa, 2–24 h	KNbO ₃	15.2–42.1
Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , Nb ₂ O ₅ , KOH	300–400 °C, 3–25 MPa, 2–24 h	KTiNbO ₅	1000–3000
Ta ₂ O ₅ , KOH	400 °C, 25 MPa, 2–48 h	KTaO ₃	1000–10000
Zn(NO ₃) ₂ , Mn(NO ₃) ₂ SiO ₂ , KOH	400 °C, 29 MPa, 0.5–1.5 h	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	Several μm in length (rod-like)
Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O, In(NO ₃) ₃ 5H ₂ O	400 °C, 30 MPa, 4 h	-(Fe _{1-x} In _x) ₂ O ₃ c-(Fe _{1-x} In _x) ₂ O ₃	30–40
FeSO ₄ 7H ₂ O, LiOH	121–388 °C, <33.5 MPa, 10 min–1 h	LiFePO ₄	1000–2000
Ce(NO ₃) ₃ , lignosulfate	250 °C, 10 min	CeO ₂	5–20
V ₂ O ₅ , Y(NO ₃) ₃ , KOH	200–380 °C, 1–10 h	YVO ₄	50–200
Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O, Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O, (Li, Na, K)OH	390 °C, pH 12 <6 h	CoFe ₂ O ₄	5
Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	394 °C, 5–30 d	Fe ₂ O ₃	16–36
Y(NO ₃) ₃ 6H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O, Eu(NO ₃) ₃ 6H ₂ O, KOH	400 °C, 30 MPa, 2 h, pH 7–11	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG):Eu	<3000 in length(rod-like)
Ce(NO ₃) ₃ 6H ₂ O, NaOH	390 °C, pH 7–9 2 h	CeO ₂	3–8
Er ₂ O ₃ , NaOH	300 °C, 25 MPa 2–22 h	ErOOH, Er ₂ OCO ₃ (OH) ₂	6000–12000 (rod-like)
MgCl ₂ 6H ₂ O, K ₄ P ₂ O ₇ , HCl	400–450 °C, 25–32 MPa, 5–120 min	Mg _{3.5} H ₂ (PO ₄) ₃	20–500
Cu(NO ₃) ₂ 3H ₂ O, Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O, HCOOH, NaOH	400 °C, 30 MPa, 10–30 min	CuAlO ₂	2000–5000

جدول ۲-۱: اطلاعات ذرات سنتزی به روش هیدروترمال جریان‌ی [۲۷].

Starting Materials	Conditions	Products	Particle size (nm)
TiO ₂ sol, KOH	350–420 °C, 30 MPa, 2–3 s	K ₂ Ti ₆ O ₁₃ , TiO ₂	10 (width), 500–1000 (length)
ZrO(NO ₃) ₂ , ZrO(Ac) ₂	400 °C, 30 MPa, 1.8 s	ZrO ₂	6.8–7
Al(NO ₃) ₃	350–400 °C, 25–40 MPa, 2–64 s	γ-AlOOH	63–473
Al(NO ₃) ₃	400–500 °C, 25–35 MPa, 0.063–3 s	γ-AlOOH, γ-Al ₂ O ₃	3.9–6.4
Ba(OH) ₂ , TiO ₂ sol	300–420 °C, 30 MPa, 0.1–40 s	BaTiO ₃	13–48.4
Ba(OH) ₂ , TiO ₂ sol	300–420 °C, 20–40 MPa, 0.7–5.1 s	Tetragonal/ Cubic BaTiO ₃	10–100
Ba(OH) ₂ , TiO ₂ sol	400 °C, 30 MPa, 7 ms–2 s	Tetragonal/ Cubic BaTiO ₃	9–32
Ca(NO ₃) ₂ , Sr(NO ₃) ₂ , Fe(NO ₃) ₃ , TiO ₂ sol	300–400 °C, 30 MPa, 10 s	Ca _{0.8} Sr _{0.2} Ti _{1-x} Fe _x O ₃ -	20–27
ZrO(NO ₃) ₂ , Y(NO ₃) ₃	300–400 °C, 30 MPa, 0.17–0.35 s	YSZ	4–6
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ , H ₂ O ₂	400 °C, 245atm, 8.9–16.3 s	ZnO	39–320
Fe(NO ₃) ₃ , Co(NO ₃) ₂ , NaOH	475–675K, 25 MPa, 11–23 s	CoFe ₂ O ₄	13–23
Al(NO ₃) ₃ Y(NO ₃) ₃ Tb(NO ₃) ₃ , KOH	400 °C, 30 MPa, 2.5 s	(Y _{2.7} Tb _{0.3})Al ₅ O ₁₂	14–152
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	390 °C, 30MPa, 22 s	ZnO	<10000 (whisker)
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, LiOH	390 °C, 30MPa, 0.7 s	ZnO	16–57
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, LiOH	400 °C, 30MPa, 0.03 s	ZnO(nanorod)	38 (width), 230 (length)
Ba(OiPr) ₂ , Ti(OiPr) ₄ , EtOH	330–380 °C, 16 MPa, 119–166 s	Cubic BaTiO ₃	15–36
(Ba,Sr)(OiPr) ₂ , Ti(OiPr), EtOH	380 °C, 26 MPa, 119–166 s	Cubic BaTiO ₃	<50
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, LiOH, LiNO ₃	400–420 °C, 30 MPa, 10–40 s	LiMn ₂ O ₄	<100

۳-۱ فوتوکاتالیزور

فوتوکاتالیزور ترکیبی از دو کلمه‌ی فوتو به معنی نور و کاتالیزور است و به طور کلی به نیمه- رساناهایی که با تابش نور خاصیت فوتوکاتالیزوری پیدا می‌کنند اشاره دارد. تفاوتی که بین فوتوکاتالیزور و کاتالیزور وجود دارد در این است که کاتالیزور با تشکیل یک حدواسط باعث پیشرفت واکنش می‌گردد، در حالی که فوتوکاتالیزور در اثر تابش نور با تشکیل زوج الکترون-حفره و شرکت آن‌ها در واکنش باعث تسریع واکنش می‌گردد. ترکیباتی مانند ZnS ، ZnO ، TiO_2 و CdS به طور گسترده به عنوان فوتوکاتالیزور در واکنش شیمیایی به کار گرفته می‌شوند. برای فعال کردن ویژگی فوتوکاتالیزوری باید نوری با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی گاف نواری به فوتوکاتالیزور تابانده شود (شکل ۱-۱۳) [۲۸].



شکل ۱-۱۳: رابطه رسانا، نیمه رسانا و عایق در گاف نواری [۲۸].

۱-۳-۱ گاف نواری

گاف نواری (E_g) یکی از ویژگی‌های مهم نیمه‌رساناها است که کاربرد نوری-الکترونی آن‌ها را تعیین می‌کند. اسپکتروسکوپی جذبی UV-Vis بارها برای شناسایی فیلم نازک نیمه‌هادی‌ها به کار گرفته شده است. لایه‌ی جامد به دلیل ضخامت کم، دارای پراکندگی کمی می‌باشد و بنابراین به راحتی مقدار دقیق گاف نواری قابل محاسبه است. اما در نمونه‌ی پودری می‌توان با پراکنده کردن نمونه در آب، اتانول یا متانول، اسپکتروسکوپی جذبی UV-Vis انجام داد و از آن به جای لایه نازک استفاده نمود. به علاوه اگر اندازه ذرات به مقدار کافی کوچک نباشد رسوب کرده و در نتیجه طیف به‌سختی قابل تفسیر است. برای از بین بردن این پیچیدگی کوبلکا و مونک^۱ نظریه‌ای پیشنهاد کردند که در آن با استفاده از اسپکتروسکوپی انعکاس^۲ DRS گاف نواری این ترکیبات قابل محاسبه شد [۲۹]. DRS روشی ساده، غیرمخرب و مناسب جهت مواد نانو کریستال، متخلخل و ژل می‌باشد. ولی این روش برای مواد براق به دلیل انعکاس تابش مناسب نیست [۳۰].

۱-۳-۲ تخریب رنگ

آلودگی آب با ترکیبات آلی یکی از مشکلات کیفیت آب و سلامت عمومی است، حتی غلظت کم آن‌ها ممکن است موجب مسمومیت شود. امروزه چندین روش از قبیل حذف منابع آلودگی، جداسازی با غشای زیستی، جذب بر روی کربن فعال و دیگر نانو ذرات برای حذف این آلودگی‌ها در حال پیشرفت است. یکی دیگر از روش‌های حذف این آلودگی‌ها، فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری می‌باشد که روش مناسبی برای تخریب ترکیبات آلی، و تبدیل آن به آب و دی اکسید کربن است. چندین نوع نیمه‌رسانا با گاف نواری مناسب برای تخریب ترکیبات آلی به عنوان کاتالیزور به کار گرفته شده است، که TiO_2 کاتالیزور پایه در نظر گرفته می‌شود. این کاتالیزور با نور UV فعال می‌شود. لامپ بخار جیوه فشار بالا و پایین، منبع نور معمول در فرایند

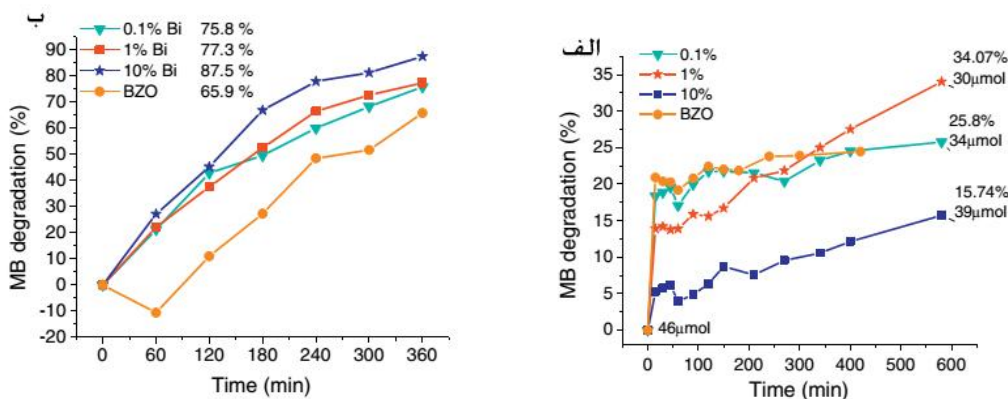
^۱ Kubelka and Munk

^۲ Diffuse reflectance spectroscopy

فوتوکاتالیزوری با نور UV است. باریم زیرکونات در فرایند فوتوکاتالیزوری کاربرد دارد. تعدادی از پژوهش‌ها در زمینه فرایند تخریب متیلن‌بلو در ادامه بررسی شده است [۳۱-۳۳].

در سال ۲۰۱۱ بورجا اوربی^۱ و همکارانش نانوبلورهای باریم زیرکونات داپ شده با بیسموت را به روش هیدروترمال در دمای ۱۰۰ °C تهیه کردند. گاف نواری این ترکیب در حدود ۲/۴ تا ۴/۹ eV می‌باشد که به غلظت بیسموت بستگی دارد. نانوبلورهای BaZrO₃:Bi فوتوکاتالیزور مفیدی در محدوده‌ی مرئی (طول موج کمتر از ۸۰۰ nm) می‌باشند. همچنین فعالیت فوتوکاتالیزوری BaZrO₃:Bi در تخریب متیلن‌بلو زیر نور UV و مرئی مورد بررسی قرار گرفت. راکتور UV که در این آزمایش به کار گرفته شده است، دارای سه لامپ UV ۴W است.

نتایج نشان می‌دهد که بازده فوتوکاتالیزوری بستگی به بیسموت و القای نقص‌ها دارد. شکل ۱-۱۴ تخریب متیلن‌بلو در مدت ۱۰ ساعت با کاتالیزور باریم زیرکونات را نشان می‌دهد که با مقدار بیسموت متفاوت داپ شده است. با توجه به این شکل زیر نور UV باریم زیرکونات با ۱٪ بیسموت داپ شده دارای بیشترین مقدار تخریب در حدود ۳۴٪ است. اما در نور مستقیم خورشید بیشترین مقدار تخریب مربوط به باریم زیرکونات با ۱۰٪ بیسموت داپ شده و در حدود ۸۷٪ است [۳۴].



شکل ۱-۱۴: نمودار تخریب متیلن‌بلو در مدت ۱۰ ساعت زیر: الف) نور UV ب) نور مستقیم خورشید [۳۴].

^۱ R. Borja-Urby

در سال ۲۰۱۳ زینلونگ^۱ و همکارانش باریم زیرکونات داپ شده با منیزیم با ساختار پروسکایت مکعبی را به روش حالت جامد تهیه کردند و ویژگی فوتوکاتالیزوری آن را مورد بررسی قرار دادند. همچنین TiO_2 و باریم زیرکونات داپ شده با منیزیم را به صورت هیبریدی با روش سل-ژل تهیه نمودند که فعالیت فوتوکاتالیزوری را بهبود بخشید. مقایسه فعالیت فوتوکاتالیزوری ترکیبات $\text{BaZrO}_3:\text{Mg}$ ، TiO_2 و هیبرید $\text{BaZrO}_3:\text{Mg}/\text{TiO}_2$ در تخریب متیلن بلو زیر نور ۵۰۰ W بخار جیوه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که $\text{BaZrO}_3:\text{Bi}$ زیر این منبع نور متیلن بلو را تخریب نمی‌کند، ولی هیبرید TiO_2 در مدت ۳ ساعت تقریباً به طور کامل آن را تخریب می‌کنند. مزیت مهم هیبرید در این است که مقدار کمتری از TiO_2 تجاری به کار گرفته می‌شود [۳۵].

۴-۱ هدف

در دهه گذشته مطالعات زیادی بر روی اندازه و شکل پروسکایت‌ها همچون نانولوله، چندوجهی، نانومکعب و نانوسیم انجام شده است. کنترل اندازه و شکل، ویژگی نوری این ترکیبات را بهبود می‌دهد. همچنین با افزایش درجه بلوری نانو ذرات یکسان باریم زیرکونات، کارایی فوتوکاتالیزوری آن بهبود می‌یابد. برای تهیه سرامیک‌ها معمولاً روش‌های حالت جامد به کار برده می‌شود. در مقابل روش پودر، فرایند فاز مایع (سل-ژل) سطح مخلوط مولکولی را فراهم می‌کند که مسیر نفوذ را در مقیاس نانومتر کاهش می‌دهد. در این روش بلور در دمای پایین‌تر از روش حالت جامد تشکیل می‌شود. از این‌رو، در این پژوهش تهیه نانو بلور باریم زیرکونات و کلسیم زیرکونات از روش سل-ژل هیدروترمال با پیش ماده آلکوکسیدی بررسی شد. افزون بر آن، پارامترهایی همچون دما، حلال و نوع پیش ماده، بر روی ریخت شناسی، فاز کریستال، سایز ذره و خلوص فاز، مورد بررسی قرار گرفت.

^۱ Xinlong Ma

فصل دوم

بخش تمرین

۲ تجربی

۱-۲ دستگاه‌ها

دستگاه‌های به کارگرفته در این پژوهش عبارتند از:

۱-۱-۲ دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^۱

طیف FT-IR به وسیله دستگاه فروسرخ مدل Rayleigh WQF-500 FT-IR با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شدند.

۲-۱-۲ دستگاه طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-VIS)^۲

برای ثبت طیف‌های جذبی UV-Vis در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه شیمادزو مدل UV-160 و سل کوارتز استفاده شد.

۳-۱-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس^۳

برای شناسایی نمونه جامد، دستگاه XRD با ویژگی‌های زیر به کار گرفته شد.

X-Ray powder diffraction

Diffraction type: D8 avance broker

$\lambda=1.5406 \text{ \AA}$

۴-۱-۲ دستگاه تجزیه حرارتی

آنالیز حرارتی نمونه‌ها با دستگاه تجزیه حرارتی با ویژگی‌های زیر انجام شد.

Model: STA 409 PC Luxx

Rate: 10 deg/min

Atmosphere: Air

Temperature program: 10-1000 °C

^۱ Fourier Transform Infrared (FT-IR)

^۲ Ultraviolet-visible (UV-VIS)

^۳ X-Ray diffraction (XRD)

۲-۱-۵ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای بررسی ریخت شناسی و تعیین اندازه ذرات، دستگاه FE-SEM مدل Mira 3-XMU به کار گرفته شد.

۲-۱-۶ کوره الکتریکی 1200°C

جهت تکلیس پودرهای به دست آمده کوره الکتریکی با ویژگی‌های زیر به کار گرفته شده است.

Electric furnace raypa HM-9

۲-۱-۷ فوتوراکتور

آزمایش تخریب و رنگبری فوتوکاتالیزوری رنگ‌دانه متیلن بلو در یک فوتوراکتور با لامپ 400W بخار جیوه که در آزمایشگاه شیمی معدنی طراحی و ساخته شد، انجام گرفت.

۲-۲ مواد اولیه

باریم، کلسیم، زیرکونیوم بوتوکسید، تولوئن، n-بوتانول، اتوکسی اتانول، سدیم، متیلن بلو، اتانول، بنزوفنون و ید از شرکت مرک خریداری گردید و بدون خالص‌سازی به کار گرفته شد.

۲-۳ خشک کردن تولوئن

برای خشک کردن این حلال سدیم و بنزوفنون به همراه تولوئن، رفلاکس شد تا رنگ آبی ظاهر گردد. سپس حلال جمع‌آوری و در فرایندها به کار گرفته شد.

۲-۴ تهیه آلکوکسید زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید

این آلکوکسید از روش جابه‌جایی الکل تهیه شد. در این روش زیرکونیوم بوتوکسید به اتوکسی اتانول با نسبت مولی ۴:۱ افزوده و به مدت ۱۲ ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا اتوکسی اتانول با بوتوکسید جابه‌جا گردد (واکنش ۱-۲). سپس در فشار کاهش یافته حلال خارج گردید و جهت اطمینان از جابه‌جایی همه بوتوکسیدها با اتوکسی اتانول، این کار سه بار تکرار شد.

آلکوکسید تهیه شده در ظرف در بسته دور از رطوبت نگهداری گردید تا به عنوان پیش ماده در تهیه باریم زیرکونات به کار گرفته شود.



۵-۲ تهیه پروسکایت باریم زیرکونات

آزمایش در چهار دسته جداگانه بررسی شد.

- (۱) پیش ماده‌های باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در حلال n-بوتانول
- (۲) پیش ماده‌های باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در حلال مخلوط ۱:۱ تولوئن/n - بوتانول
- (۳) پیش ماده‌های باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول
- (۴) پیش ماده‌های باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال مخلوط ۱:۱ تولوئن/ اتوکسی اتانول

هر دسته در ۴ دمای مختلف (50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C) در داخل راکتور استیل آبکافت شد و ژل بدست آمده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد.

به دلیل واکنش پذیری بالای آلکوکسید فلزی با بخار آب و آبکافت آن، همه فرایندها در اتمسفر نیتروژن خشک انجام شد.

در این آزمایش‌ها تلاش شد، اثر پارامترهای گوناگون مانند حلال، دمای هیدروترمال و پیش ماده بر محصولات این فرایندها که باریم زیرکونات می‌باشد، بررسی شود. ویژگی‌های فرایند تهیه باریم زیرکونات در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول ۱-۲: ویژگی‌های فرایند تهیه باریم زیرکونات

نمونه	پیش ماده	حلال	دمای آبکافت (°C)
B1	$\text{Ba(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول	۵۰
B2	$\text{Ba(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول	۱۰۰
B3	$\text{Ba(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول	۱۵۰
B4	$\text{Ba(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول	۲۰۰
B5	$\text{Ba(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول/تولوئن	۵۰
B6	$\text{Ba(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول/تولوئن	۱۰۰
B7	$\text{Ba(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول/تولوئن	۱۵۰
B8	$\text{Ba(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول/تولوئن	۲۰۰
B9	$\text{Ba(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول	۵۰
B10	$\text{Ba(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول	۱۰۰
B11	$\text{Ba(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول	۱۵۰
B12	$\text{Ba(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول	۲۰۰
B13	$\text{Ba(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول/تولوئن	۵۰
B14	$\text{Ba(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول/تولوئن	۱۰۰
B15	$\text{Ba(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول/تولوئن	۱۵۰
B16	$\text{Ba(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول/تولوئن	۲۰۰

۲-۵-۱ تهیه باریم زیرکونیوم بوتوکسید از باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در

بوتانول

در این آزمایش ۴ میلی مول باریم در بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و سپس ۸ میلی لیتر بوتانول به عنوان حلال و واکنش دهنده اضافه شد. بعد از ۱۲ ساعت رفلاکس در نیتروژن خشک، Ba(OBu)_2 با غلظت ۰/۵ مولار تهیه گردید. سپس ۰/۵ میلی لیتر Zr(OBu)_4 به محلول قبلی اضافه شد. در انتها ۶/۵ میلی لیتر بوتانول اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت دیگر در نیتروژن خشک رفلاکس گردید تا محلول کدر و زرد رنگ باریم زیرکونیوم بوتوکسید BaZr(OBu)_6 با غلظت ۰/۲۵ مولار در حلال بوتانول به دست آید (واکنش ۲-۲).



۲-۵-۲ تهیه باریم زیرکونیوم بوتوکسید از باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در

مخلوط n-بوتانول / تولوئن

در این آزمایش ۴ میلی مول باریم را در بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و سپس ۸ میلی لیتر بوتانول به عنوان حلال و واکنش دهنده اضافه شد. بعد از ۱۲ ساعت رفلاکس در نیتروژن خشک، Ba(OBu)_2 با غلظت ۰/۵ مولار تهیه گردید. سپس ۰/۵ میلی لیتر Zr(OBu)_4 به محلول قبلی اضافه شد. در انتها ۶/۵ میلی لیتر تولوئن اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت دیگر در نیتروژن خشک رفلاکس گردید تا محلول کدر و زرد رنگ باریم زیرکونیوم بوتوکسید BaZr(OBu)_6 با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط حلال بوتانول/تولوئن به دست آید (واکنش ۲-۲).

۲-۵-۳ تهیه باریم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید از باریم اتوکسی اتوکسید و

زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در اتوکسی اتانول

در این آزمایش ۴ میلی مول باریم را در بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و سپس ۸ میلی لیتر اتوکسی اتانول به عنوان حلال و واکنش دهنده اضافه شد. بعد از ۱۲ ساعت رفلاکس در نیتروژن خشک،

$Ba(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_2$ با غلظت ۰/۵ مولار تهیه گردید. سپس ۰/۵ میلی‌لیتر $Zr(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_4$ و ۶/۵ میلی‌لیتر اتوکسی اتانول اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت دیگر در نیتروژن خشک رفلاکس گردید تا محلول قرمز رنگ باریم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید $BaZr(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_6$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در حلال اتوکسی اتانول به دست آید (واکنش ۲-۳).

واکنش ۲-۳:

۲-۵-۴ تهیه باریم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید از باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم

اتوکسی اتوکسید در مخلوط اتوکسی اتانول/تولوئن

در این آزمایش ۴ میلی‌مول را در بالن ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد و سپس ۸ میلی‌لیتر اتوکسی اتانول به عنوان حلال و واکنش دهنده اضافه شد. بعد از ۱۲ ساعت رفلاکس در نیتروژن خشک، $Ba(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_2$ با غلظت ۰/۵ مولار تهیه گردید. سپس ۰/۵ میلی‌لیتر $Zr(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_4$ و ۶/۵ میلی‌لیتر تولوئن اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت دیگر در نیتروژن خشک رفلاکس گردید تا محلول قرمز رنگ باریم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید $BaZr(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_6$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط حلال اتوکسی اتانول/تولوئن به دست آید (واکنش ۲-۳).

۲-۵-۵ آبکافت آلکوکسید دو فلزی باریم و زیرکونیوم به شیوه‌ی هیدروترمال

آلکوکسیدهای به دست آمده از شیوه‌های ۲-۵-۱ تا ۲-۵-۴ به روش هیدروترمال در راکتور استیل (شکل ۲-۱) آبکافت شدند. به این شکل که ۱۵ میلی‌لیتر از این آلکوکسیدها در یک بشر ۲۵ میلی‌لیتر ریخته شد و درون راکتور استیل حاوی ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور استیل در دمای $100^\circ C$ ، $150^\circ C$ ، $200^\circ C$ به مدت ۵ ساعت و در دمای $50^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت

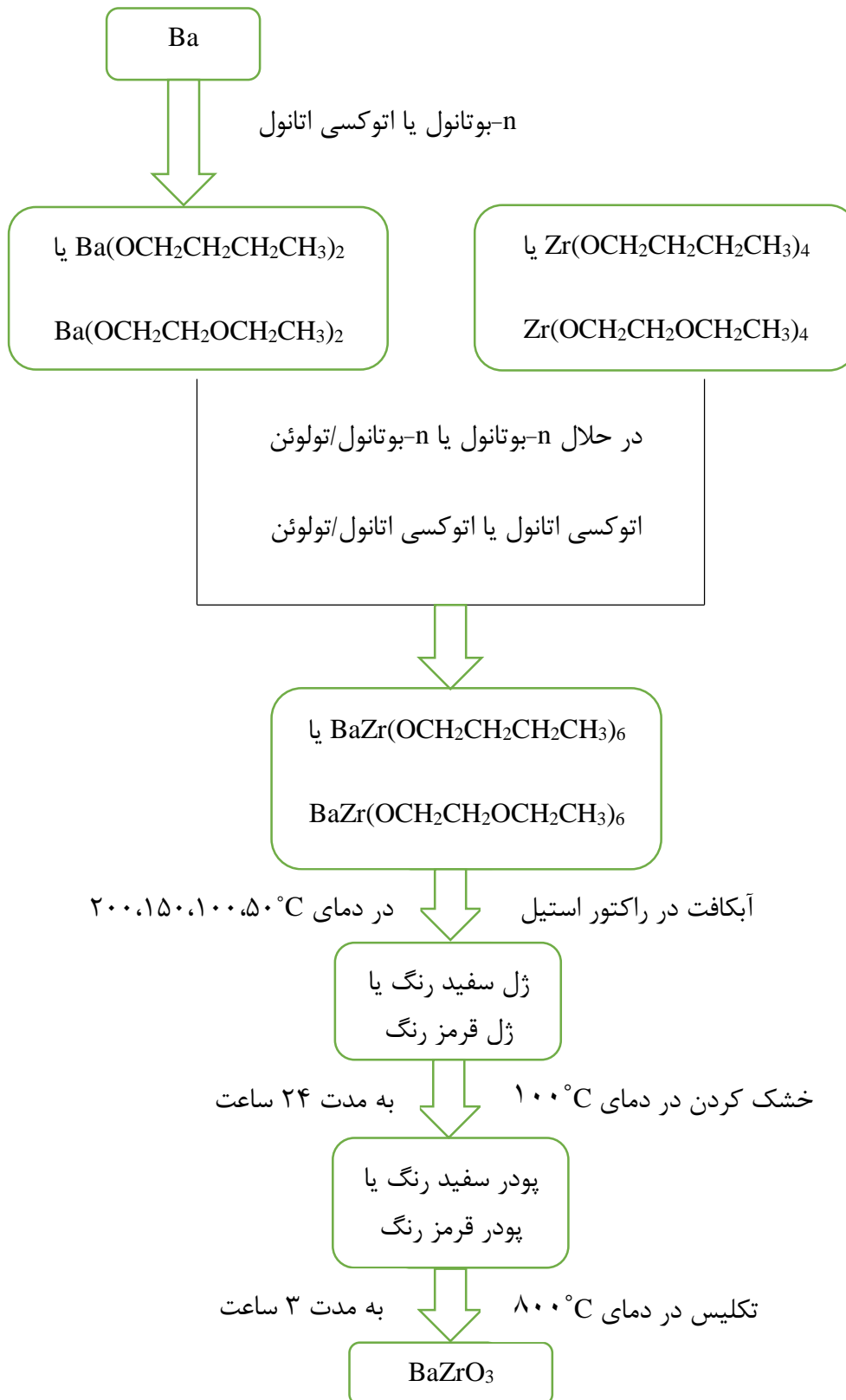
حرارت داده شد. فرایند هیدروترمال با نفوذ بخار آب و آبکافت آلکوکسید دوفلزی باریم و زیرکونیوم انجام شد تا ژل فراورده به دست آید.

۲-۵-۶ خشک کردن و تکلیس ژل به دست آمده از آبکافت

ژل‌های به دست آمده از آبکافت آلکوکسیدها در روش ۲-۵-۵ به مدت ۲۴ ساعت در دمای 100°C خشک شدند. سپس پودرهای به دست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای 800°C تکلیس شدند. فرایند تولید باریم زیرکونات در شکل ۲-۲ به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۲-۱: تصویر راکتور به کار گرفته شده برای آبکافت به شیوه‌ی هیدروترمال.



شکل ۲-۲: فرایند تهیه باریم زیرکونات به صورت شماتیک

۲-۶ تهیه پروسکایت کلسیم زیرکونات

آزمایش در چهار دسته جداگانه بررسی شد.

(۵) پیش ماده‌های کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در حلال n-بوتانول

(۶) پیش ماده‌های کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در حلال مخلوط ۱:۱ تولوئن /

n-بوتانول

(۷) پیش ماده‌های کلسیم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی

اتانول

(۸) پیش ماده‌های کلسیم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال مخلوط

۱:۱ تولوئن / اتوکسی اتانول

هر دسته در ۴ دمای مختلف (50°C ، 100° ، 150° و 200°) در داخل راکتور استیل آبکافت شد و

ژل بدست آمده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد.

به دلیل واکنش پذیری بالای آلکوکسید فلزی با بخار آب و آبکافت آن، همه فرایندها در اتمسفر

نیتروژن خشک انجام شد.

در این آزمایش‌ها تلاش شد، اثر پارامترهای گوناگون مانند حلال، دمای هیدروترومال و پیش ماده

بر محصولات این فرایندها که کلسیم زیرکونات می‌باشد، بررسی شود. ویژگی‌های فرایند تهیه

کلسیم زیرکونات در جدول ۲-۲ نشان داده شده است.

جدول ۲-۲: ویژگی‌های فرایند تولید کلسیم زیرکونات

نمونه	پیش ماده	حلال	دمای آبکافت (°C)
C1	$\text{Ca(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول	۵۰
C2	$\text{Ca(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول	۱۰۰
C3	$\text{Ca(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول	۱۵۰
C4	$\text{Ca(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول	۲۰۰
C5	$\text{Ca(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول/تولوئن	۵۰
C6	$\text{Ca(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول/تولوئن	۱۰۰
C7	$\text{Ca(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول/تولوئن	۱۵۰
C8	$\text{Ca(OBu)}_2 + \text{Zr(OBu)}_4$	n-بوتانول/تولوئن	۲۰۰
C9	$\text{Ca(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول	۵۰
C10	$\text{Ca(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول	۱۰۰
C11	$\text{Ca(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول	۱۵۰
C12	$\text{Ca(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول	۲۰۰
C13	$\text{Ca(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول/تولوئن	۵۰
C14	$\text{Ca(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول/تولوئن	۱۰۰
C15	$\text{Ca(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول/تولوئن	۱۵۰
C16	$\text{Ca(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	اتوکسی اتانول/تولوئن	۲۰۰

۲-۶-۱ تهیه کلسیم زیر کونیوم بوتوکسید از کلسیم بوتوکسید و زیر کونیوم بوتوکسید

در بوتانول

در این آزمایش ۴ میلی مول کلسیم و مقدار کمی ید در بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و سپس ۸ میلی لیتر بوتانول به عنوان حلال و واکنش دهنده اضافه شد. بعد از ۳۶ ساعت رفلاکس در نیتروژن خشک، Ca(OBu)_2 با غلظت ۰/۵ مولار تهیه شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر Zr(OBu)_4 و ۶/۵ میلی لیتر بوتانول اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت دیگر رفلاکس در نیتروژن خشک ادامه یافت تا محلول کدر و خاکستری رنگ کلسیم زیر کونیوم بوتوکسید CaZr(OBu)_6 با غلظت ۰/۲۵ مولار در حلال بوتانول به دست آید (واکنش ۲-۴).



۲-۶-۲ تهیه کلسیم زیر کونیوم بوتوکسید از کلسیم بوتوکسید و زیر کونیوم بوتوکسید

در مخلوط n-بوتانول/تولون

در این آزمایش ۴ میلی مول کلسیم و مقدار کمی ید در بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و سپس ۸ میلی لیتر بوتانول به عنوان حلال و واکنش دهنده اضافه شد. بعد از ۳۶ ساعت رفلاکس در نیتروژن خشک، Ca(OBu)_2 با غلظت ۰/۵ مولار تهیه شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر Zr(OBu)_4 و ۶/۵ میلی لیتر تولون اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت دیگر رفلاکس در نیتروژن خشک ادامه یافت تا محلول کدر و خاکستری رنگ کلسیم زیر کونیوم بوتوکسید CaZr(OBu)_6 با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط حلال بوتانول/تولون به دست آید (واکنش ۲-۴).

۲-۶-۳ تهیه کلسیم زیر کونیوم اتوکسی اتوکسید از کلسیم اتوکسی اتوکسید و

زیر کونیم اتوکسی اتوکسید در اتانول

در این آزمایش ۴ میلی مول کلسیم و مقدار کمی ید در بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و سپس ۸ میلی لیتر اتوکسی اتانول به عنوان حلال و واکنش دهنده اضافه شد. بعد از ۱۲ ساعت رفلاکس

در نیتروژن خشک، $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ با غلظت ۰/۵ مولار تهیه شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ و ۶/۵ میلی لیتر اتوکسی اتانول اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت دیگر رفلاکس در نیتروژن خشک ادامه یافت تا محلول قرمز رنگ کلسیم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید $\text{CaZr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در حلال اتوکسی اتانول به دست آید (واکنش ۲-۵).

واکنش ۲-۵:

۲-۶-۴ تهیه کلسیم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید از کلسیم اتوکسی اتوکسید و

زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در مخلوط اتوکسی اتانول/تولوئن

در این آزمایش ۴ میلی مول کلسیم و مقدار کمی ید در بالن ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و سپس ۸ میلی لیتر اتوکسی اتانول به عنوان حلال و واکنش دهنده اضافه شد. بعد از ۱۲ ساعت رفلاکس در نیتروژن خشک، $\text{Ca}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ با غلظت ۰/۵ مولار تهیه شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ و ۶/۵ میلی لیتر تولوئن اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت دیگر رفلاکس در نیتروژن خشک ادامه یافت تا محلول قرمز که کلسیم زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید $\text{CaZr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در حلال مخلوط اتوکسی اتانول/تولوئن به دست آید (واکنش ۲-۵).

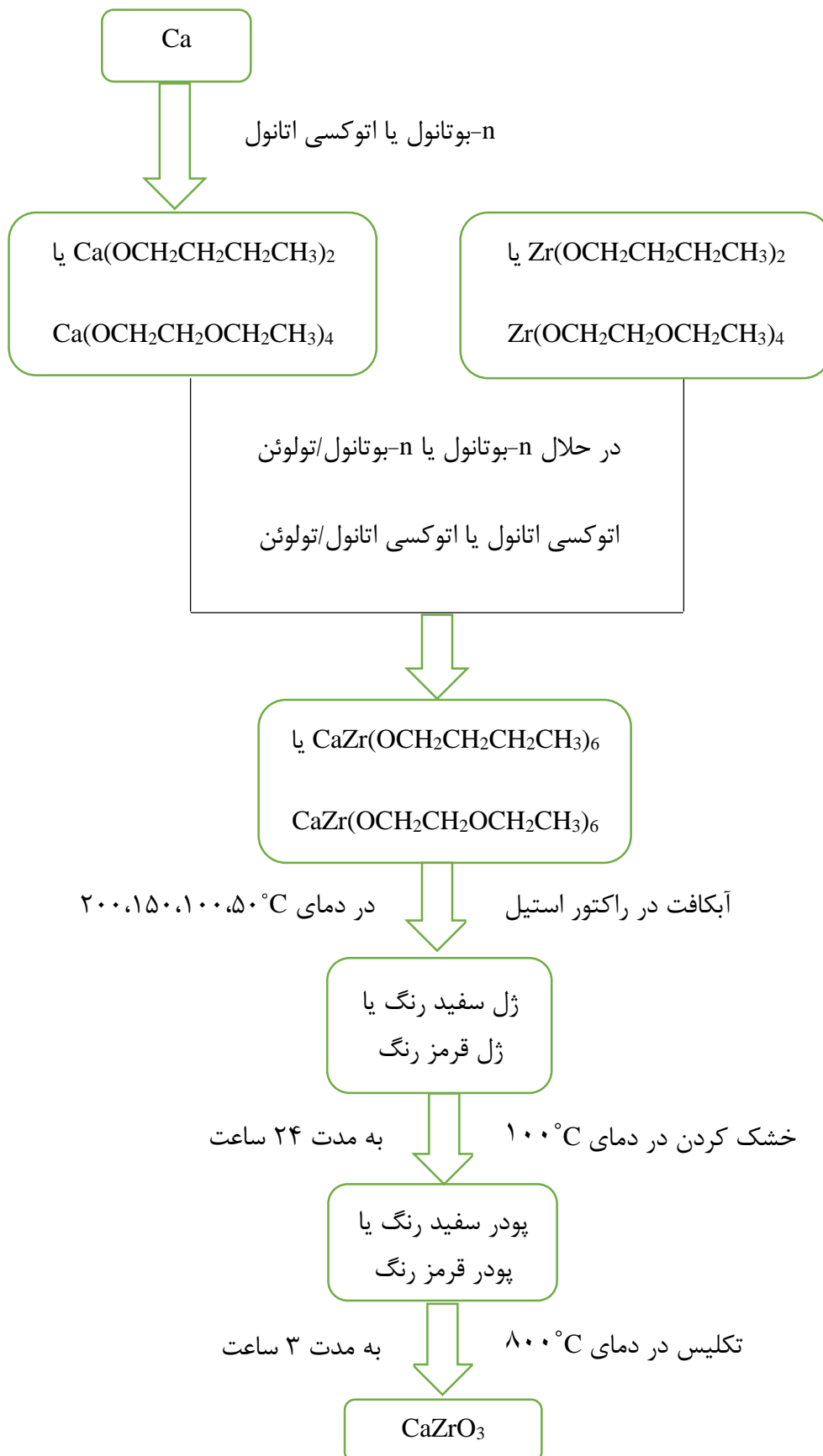
۲-۶-۵ آبکافت آلکوکسید دوفلزی کلسیم و زیرکونیوم به شیوه‌ی هیدروترمال

آلکوکسیدهای به دست آمده از شیوه‌های ۲-۶-۱ تا ۲-۶-۴ به روش هیدروترمال در راکتور استیل (شکل ۲-۱) آبکافت شدند. به این شکل که ۱۵ میلی لیتر از این آلکوکسیدها در یک بشر ۲۵ میلی لیتر ریخته شد و درون راکتور استیل حاوی ۴۰ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور استیل را در دمای 100°C ، 150°C ، 200°C به مدت ۵ ساعت و در دمای 50°C به مدت ۱۲

ساعت حرارت داده شد. فرایند هیدروترمال با نفوذ بخار آب و آبکافت آلکوکسید دوفلزی کلسیم و زیرکونیوم انجام شد تا ژل فراورده به دست آید.

۶-۶-۲ خشک کردن و تکلیس ژل به دست آمده از آبکافت

ژل‌های به دست آمده از آبکافت آلکوکسیدها در روش ۶-۶-۲ به مدت ۲۴ ساعت در دمای 100°C خشک شدند. سپس پودرهای به دست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای 800°C تکلیس شدند. فرایند تولید کلسیم زیرکونات در شکل ۲-۳ به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: فرایند تولید کلسیم زیرکونات به صورت شماتیک

۷-۲ بررسی عملکرد فوتوکاتالیزوری باریم زیرکونات

۱-۷-۲ اندازه‌گیری گاف نواری با اسپکتروسکوپی UV-Vis

۵ میلی‌گرم از نمونه باریم زیرکونات به ۲۰ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک پراکنده شد تا محلول شفاف به دست آمد. طیف UV-Vis محلول با سل کوارتز در ناحیه ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر ثبت شد.

۲-۷-۲ بررسی جذب سطحی متیلن بلو بر روی باریم زیرکونات

در ابتدا محلول ۵ppm متیلن بلو با آب چندبار تقطیر تهیه شد و ۵۰ میلی‌لیتر از این محلول به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل گردید. سپس مقدار ۵۰ میلی‌گرم از فوتوکاتالیزور باریم زیرکونات به دقت توزین شده و به محلول متیلن بلو افزوده شد. برای انجام جذب سطحی محلول به مدت ۱۵ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی در تاریکی هم‌زده شد. ۵ میلی‌لیتر از محلول به داخل یک لوله آزمایش منتقل شد و به مدت ۵ دقیقه در سرعت ۳۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید تا ذرات معلق فوتوکاتالیزور ته‌نشین شود. سپس محلول به منظور ثبت طیف جذبی، به سل دستگاه اسپکتروفتومتر سرریز شد و طیف جذبی محلول در محدوده طول موج ۲۰۰-۷۰۰ نانومتر ثبت گردید. پس از ثبت طیف جذبی، محلول به مخلوط اصلی برگردانده شد. این عمل در مدت ۹۰ دقیقه هر ۱۵ دقیقه یک‌بار تکرار و طیف ثبت گردید.

۳-۷-۲ بررسی تخریب متیلن بلو بر روی باریم زیرکونات

پس از تعیین زمان جذب سطحی بهینه، محلولی مشابه قسمت ۲-۷-۲ تهیه شد و پس از هم‌زدن به مدت ۷۵ دقیقه در تاریکی، طیف جذبی نمونه ثبت گردید و سپس محلول به مخلوط اصلی برگردانده شد و مخلوط واکنش در داخل راکتور قرار گرفت و لامپ ۴۰۰W بخار جیوه روشن گردید. در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه‌ای پس از روشن شدن لامپ UV و شروع واکنش فوتوشیمیایی، حجم ۵ میلی‌لیتر از مخلوط واکنش به داخل لوله سانتریفیوژ منتقل شده و مطابق قبل، پس از

جداسازی فوتوکاتالیزور، طیف جذبی محلول در ناحیه ۲۰۰-۶۰۰ نانومتر ثبت گردید. به این ترتیب ۶ طیف جذبی متوالی ثبت گردید. برای ثبت طیف جذبی محلول شاهد نیز به همین صورت عمل شد با این تفاوت که فوتوکاتالیزور به محلول اضافه نگردید.

فصل سوم

بہت و نتیجہ گیری

۳ بحث و نتیجه‌گیری

سل-ژل فرایندی است که به دلیل گذر از یک مرحله محلول مشکلات روش‌های حالت جامد مانند اختلاط مولکولی را ندارد به همین دلیل برای اکسیدهای فلزی ساده و مرکب مناسب است. روش هیدروترمال برای تهیه اکسیدهای فلزی در دمای پایین‌تر از روش‌های معمول مناسب است. علاوه بر این به‌کارگیری پیش ماده‌های آلکوکسیدی برای تهیه فاز خالص نیز مناسب است. در این تحقیق نانو ذرات باریم زیرکونات و کلسیم زیرکونات از تلفیق روش سل-ژل و هیدروترمال تهیه شدند که پیش ماده‌های آلکوکسیدی در آن به‌کارگرفته شده است. اثر دمای آبکافت هیدروترمال (50°C ، 100°C ، 150°C ، 200°C)، دو نوع پیش ماده و دو حلال مختلف بر روی ریخت‌شناسی، فاز بلور، اندازه ذرات و خلوص فاز مورد بررسی قرار گرفت. برای رسیدن به این هدف آنالیزهای FT-IR، XRD، DTA/TG و SEM به کار گرفته شد.

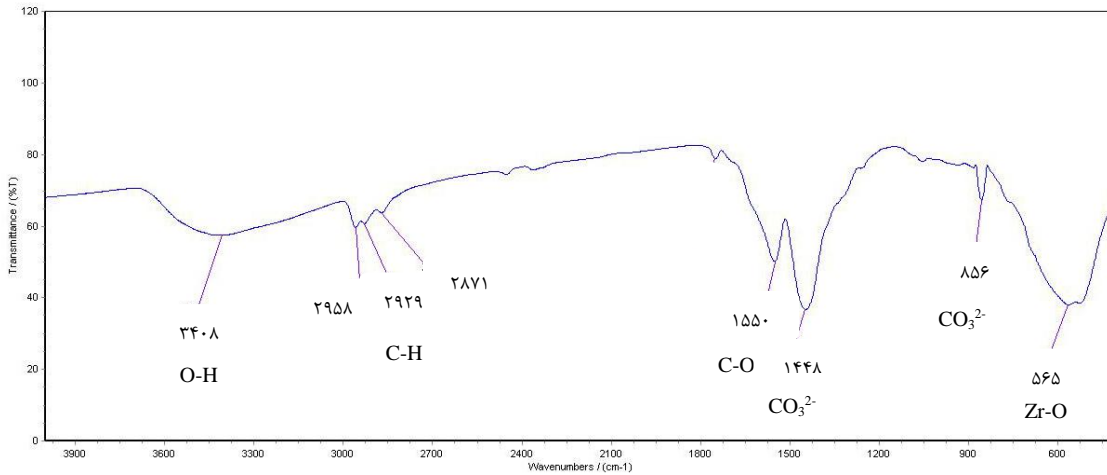
۳-۱ تهیه باریم زیرکونات

نمونه‌های باریم زیرکونات تهیه شده در بخش ۲-۵-۵ قبل از تکلیس به‌وسیله‌ی FT-IR و آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. این نمونه‌ها بعد از تکلیس به مدت ۳ ساعت در دمای 800°C نیز با آنالیزهای FT-IR، XRD و FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت.

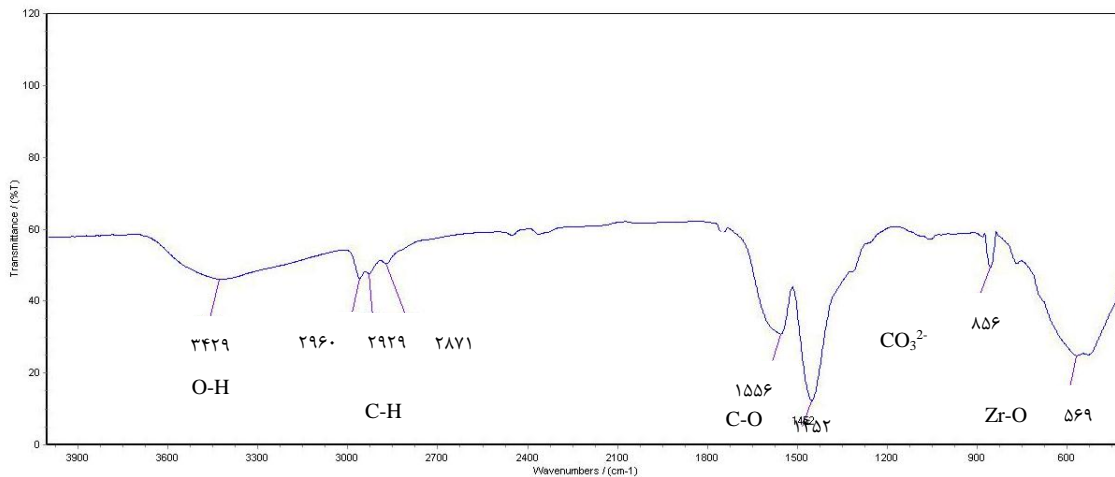
۳-۱-۱ طیف سنجی FT-IR نمونه‌ها قبل از تکلیس

شکل ۳-۱ و ۳-۲ طیف FT-IR نمونه‌های B4 و B8، حاصل از آبکافت هیدروترمال باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در دمای 200°C ، به‌ترتیب در دو حلال بوتانول و مخلوط بوتانول-تولون را نشان می‌دهد. نوارهای ناحیه 530 و 570 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Zr-O می‌باشد. نوارهای محدوده‌ی 3400 - 3500 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل نسبت داده می‌شود که مربوط به بوتانول، آب و گروه‌های هیدروکسیل سطحی موجود در نمونه است. نوار ضعیف 1753 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی آب می‌باشد. نوارهای 2871 ، 2929 و 2960 cm^{-1} مربوط

به C-H آلیفاتیک و همچنین نوار 1556 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-O می باشد و تایید کننده باقی ماندن بوتانول در نمونه‌ها ست. به علاوه نوار 1452 cm^{-1} مربوط به یون کربنات می‌شود که نشان دهنده تولید باریم کربنات در طی فرایند سنتز و آبکافت می‌باشد [۱۵، ۳۶].



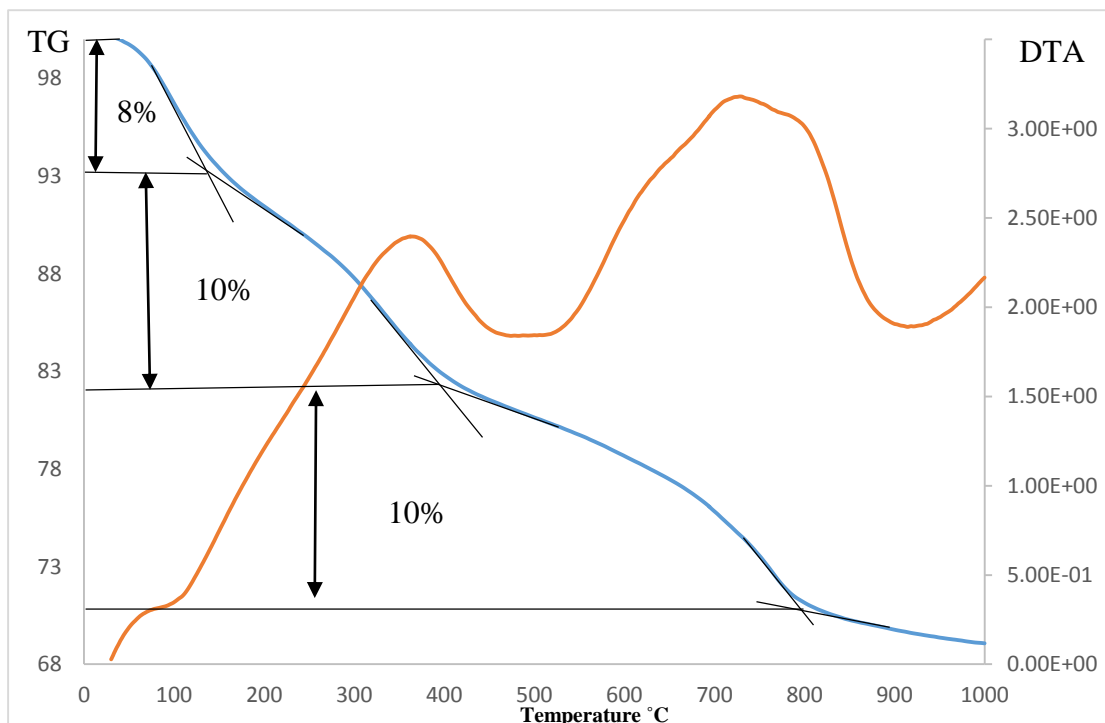
شکل ۳-۱: طیف FT-IR نمونه B4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای 200°C .



شکل ۳-۲: طیف FT-IR نمونه B8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون در دمای 200°C .

۲-۱-۳ تجزیه حرارتی TG/DTA نمونه B9 قبل از تکلیس

شکل ۳-۳ نمودار TG/DTA نمونه تهیه شده از آبکافت مخلوط پیش ماده‌های باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول در دمای 50°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود تجزیه حرارتی در سه مرحله رخ می‌دهد. اولین مرحله، افت 8% وزنی در حدود 100°C در نمودار TG است که با یک نوار گرماگیر در نمودار DTA همراه است و به احتمال زیاد مربوط به خروج آب جذب شده در خلل و فرج‌های ژل می‌باشد. دو مرحله بعدی در نمودار TG هر یک افت 10% وزنی دارند که اولی در حدود 350°C و دومی در حدود 750°C دیده می‌شود. این دو مرحله افت وزنی که با نوارهای گرمازا در نمودار DTA همراه می‌باشند، به احتمال زیاد مربوط به سوختن ترکیبات آلی هستند. این که سوختن ترکیبات آلی در دو مرحله رخ داده است می‌تواند به این دلیل باشد که ویسکوزیته ژل حاصل از هیدرولیز پیش ماده‌های این ترکیب زیاد بوده و قسمت دوم افت وزن مربوط به سوختن باقی مانده ترکیبات آلی



شکل ۳-۳: نمودار TG/DTA نمونه حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در اتانول در دمای 50°C .

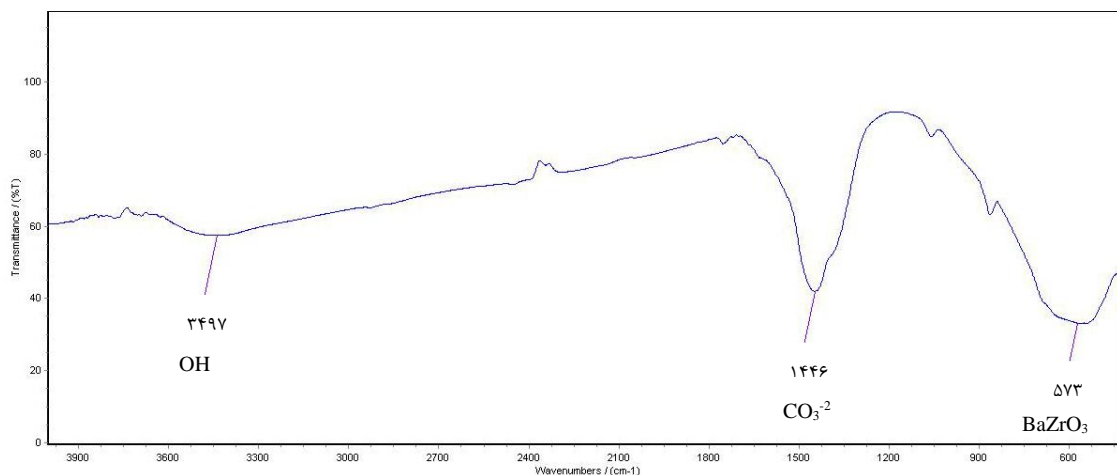
هیدرولیز نشده یا به دام افتاده در خلل فرج‌های ژل می‌باشد [۱۱].

این موضوع نشان می‌دهد که احتمال دارد هیدرولیز نمونه به طور کامل صورت نگرفته باشد چراکه ژل و پودر حاصل از فرایند هیدرولیز هیدروترمال این نمونه نیز قرمز رنگ (شکل ۲-۲) می‌باشد. بدین ترتیب مشخص گردید که جهت تبلور باریم زیرکونات دمای بالای 750°C لازم است بنابراین برای تکلیس نمونه‌ها دمای 800°C انتخاب گردید.

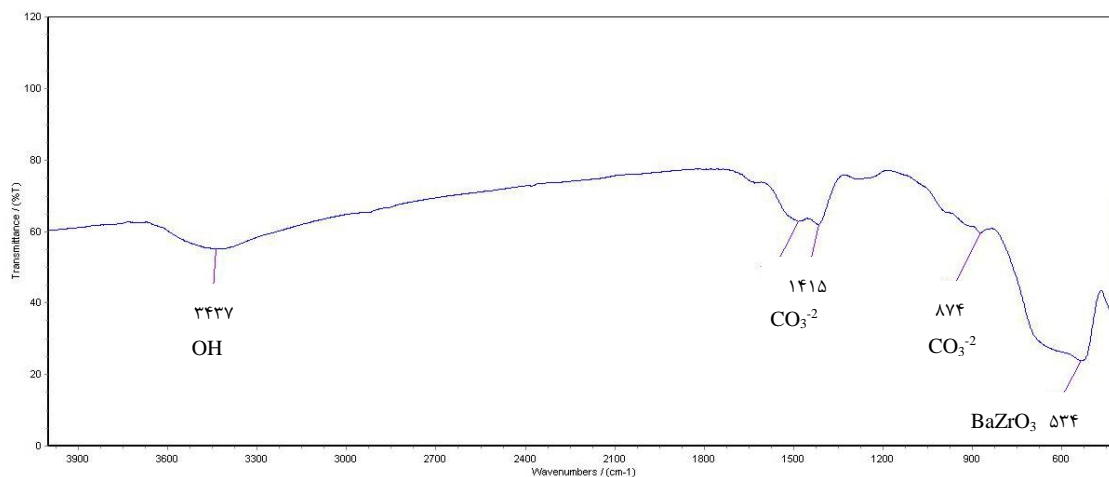
۳-۱-۳ طیف سنجی FT-IR نمونه‌های تکلیس شده

طیف FT-IR نمونه‌های B4 و B8 پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت در شکل ۳-۴ و ۳-۵ نشان داده شده است. نوارهای محدوده 400cm^{-1} تا 750cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند فلز-اکسیژن (M-O) در شبکه باریم زیرکونات می‌باشد. کومار و همکارانش نشان دادند که فرکانس ارتعاشی پیوند فلز-اکسیژن در شبکه پروسکایت (BaZrO_3) در ناحیه 404cm^{-1} تا 750cm^{-1} مشاهده می‌شود و مربوط به مکان B در شبکه است. یعنی در شبکه مکعبی باریم زیرکونات نوارهای این ناحیه می‌بایست مربوط به کشش نامتقارن ZrO_6 باشد. نوار پهن در محدوده 3400cm^{-1} - 3500 نیز به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل سطحی یا آب مربوط می‌شود. البته نوار ضعیف 1753cm^{-1} که می‌بایست مربوط به ارتعاش خمشی آب باشد حضور آب را تایید می‌کند. نوار 1452cm^{-1} نیز می‌بایست مربوط به یون کربنات باشد که نشان دهنده باقی ماندن باریم کربنات حتی پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت است [۱۵, ۳۶].

مقایسه طیف‌های FT-IR نمونه‌ها قبل و بعد از تکلیس (شکل ۳-۱ تا ۳-۵)، نشان می‌دهد که نوارهای مربوط به ترکیبات آلی کاملاً حذف شده است و نوارهای مربوط به گروه کربنات نیز ضعیف‌تر شده است. افزون بر آن مقایسه طیف‌های FT-IR نمونه‌های B4 و B8 پس از تکلیس نشان می‌دهد که با تغییرات حلال از بوتانول به مخلوط بوتانول/تولون، مقدار کربنات کمتر شده است.



شکل ۳-۴: طیف FT-IR نمونه B4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای 200°C پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت.



شکل ۳-۵: طیف FT-IR نمونه B8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون در دمای 200°C پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت.

۳-۱-۴ پراش پرتو ایکس از نمونه پودر

الگوی پراش پرتو ایکس برای ۱۶ نمونه B1 تا B16 پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت ثبت گردید و اثر دمای هیدروترمال، نوع پیش ماده و حلال بر روی خلوص فاز، بلورینگی و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت. الگوی XRD، ناخالصی باریوم کربنات را نیز در برخی نمونه‌ها نشان داد که دارای دو پراش در زاویه 2θ حدود ۲۴ و ۳۴ درجه می‌باشند [۵].

۳-۱-۴-۱ بررسی اثر دمای هیدروترمال

برای بررسی اثر دمای هیدروترمال، به طور جداگانه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده در چهار دسته مختلف (B1 تا B4)، (B5 تا B8)، (B9 تا B12) و (B13 تا B16) دسته بندی گردید. هر دسته با پیش ماده و در حلال متفاوتی تهیه شده و در چهار دمای 50°C ، 100 ، 150 و 200 آبکافت شده است.

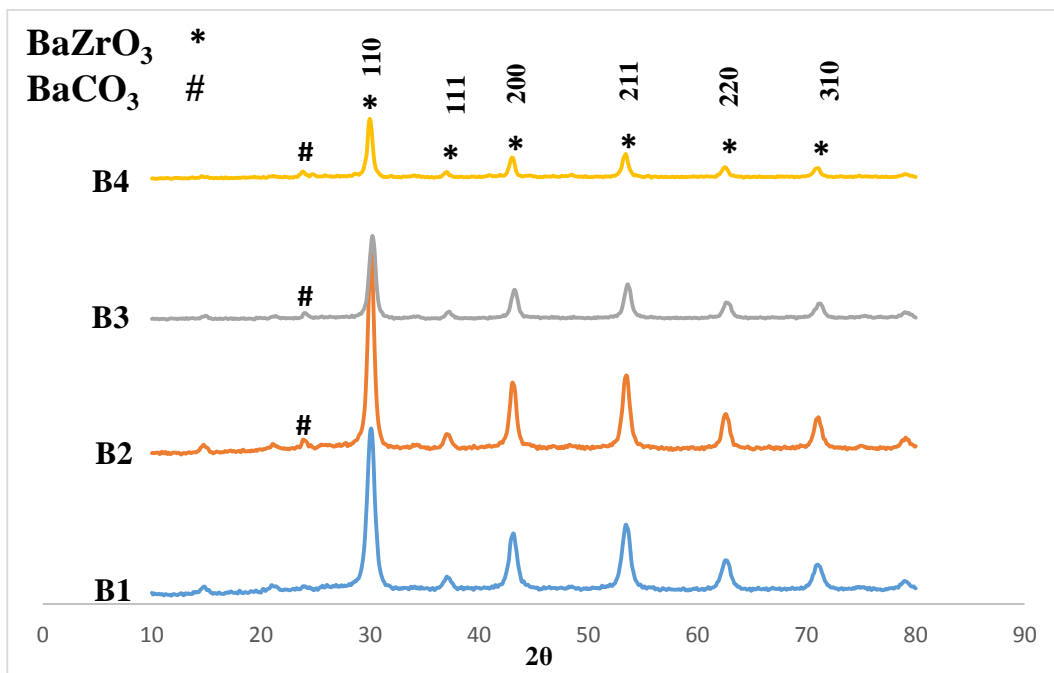
شکل ۳-۶ مربوط به پراش پرتو ایکس نمونه‌های B1 تا B4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در حلال بوتانول در دماهای 50°C ، 100 ، 150 و 200 می‌باشند که ۳ ساعت در دمای 800°C کلسینه شده‌اند. بررسی آن‌ها نشان می‌دهد که افزایش دمای آبکافت منجر به تولید و افزایش مقدار باریوم کربنات می‌شود. به طوری که فقط در دمای 50°C فاز خالص باریوم زیرکونات به دست می‌آید ولی در دمای 100°C ، 150 و 200 به ترتیب مقدار باریوم کربنات افزایش می‌یابد. همچنین بیشترین درجه بلورینگی نیز در دماهای 100°C و 50 مشاهده می‌شود و با افزایش دمای آبکافت از درجه تبلور کاسته می‌شود. اما از طرفی، افزایش دمای آبکافت از 50°C تا 200 موجب افزایش اندازه بلورک‌ها (به ترتیب 15 nm ، 19 ، 20 و 24) می‌شود.

شکل ۳-۷ مربوط به پراش پرتو ایکس نمونه‌های B5 تا B8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در مخلوط حلال تولوئن/بوتانول در دماهای 50°C ، 100 ، 150 و 200 می‌باشند که ۳ ساعت در دمای 800°C کلسینه شده‌اند. بررسی آن‌ها نشان می‌دهد که در این حالت افزایش دمای آبکافت منجر به کاهش مقدار باریوم کربنات می‌شود اما در هیچ دمایی فاز خالص باریوم زیرکونات به دست نمی‌آید. همچنین بیشترین درجه بلورینگی در دمای 150°C مشاهده گردید. به علاوه در این مجموعه نیز همچون دسته اول، افزایش دمای آبکافت از 50°C تا 200 موجب افزایش اندازه بلورک‌ها (به ترتیب 15 nm ، 18 ، 19

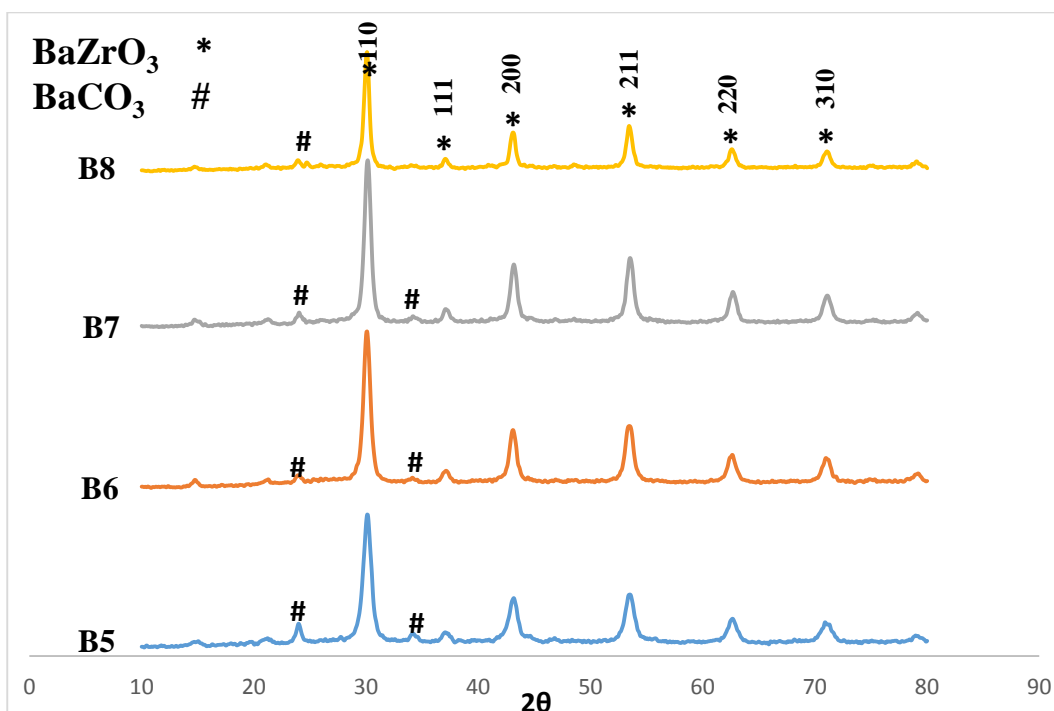
و ۲۵) می‌شود. به این ترتیب هنگامی که مخلوط حلال‌ها به کار گرفته می‌شود روند تغییرات درجه بلورینگی و تولید ناخالصی با دمای آبکافت عکس می‌شود، اما روند تغییرات اندازه بلورک‌ها مشابه دسته اول است.

شکل ۳-۸ مربوط به پراش پرتو ایکس نمونه‌های B9 تا B12 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول در دماهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ می‌باشند که ۳ ساعت در دمای ۸۰۰ °C کلسینه شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که در این دسته همه نمونه‌ها خالص می‌باشند. تغییرات دما بر روی درجه بلورینگی، تاثیر مشخصی ندارد و با افزایش دمای آبکافت از ۵۰ °C تا ۲۰۰ اندازه بلورک‌ها به ترتیب ۲۵، ۱۷، ۲۱ و ۲۲ می‌باشد.

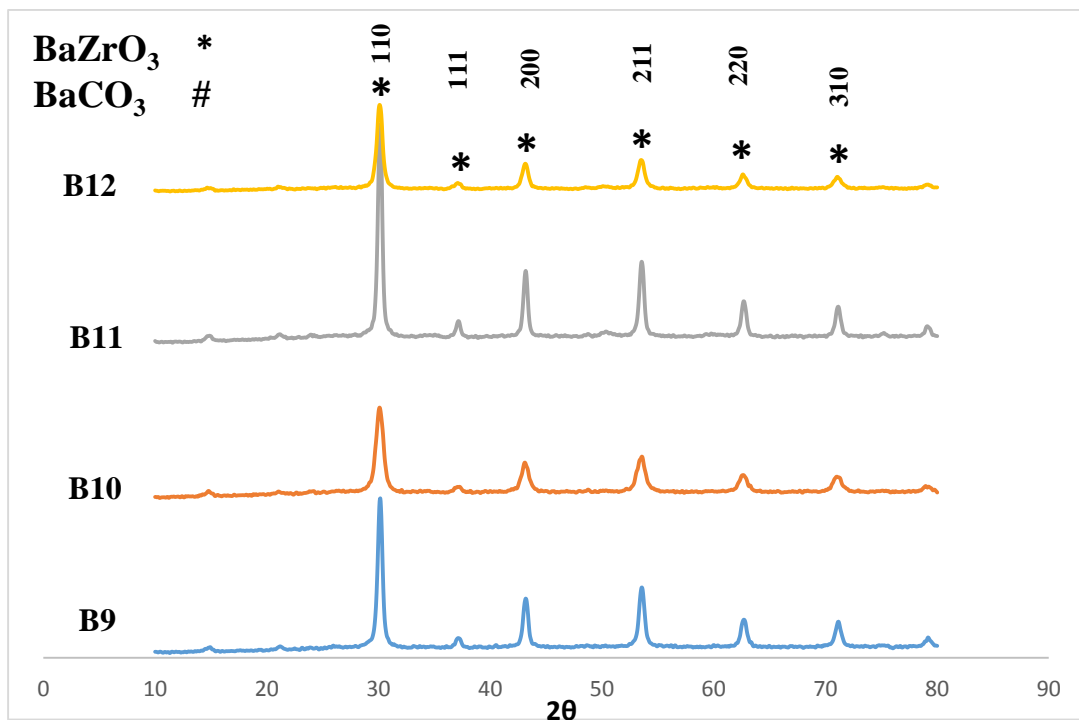
شکل ۳-۹ مربوط به پراش پرتو ایکس نمونه‌های B13 تا B16 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در مخلوط حلال‌های تولون/ اتوکسی اتانول در دماهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ می‌باشند که ۳ ساعت در دمای ۸۰۰ °C کلسینه شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که همانند دسته اول افزایش دمای آبکافت در این دسته نیز منجر به تولید مقدار کمی باریم کربنات می‌شود. به طوری که در دمای ۵۰ °C فاز خالص باریم زیرکونات به دست می‌آید ولی در دمای ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ به ترتیب مقدار باریم کربنات افزایش می‌یابد. همچنین بیشترین درجه بلورینگی در دمای ۵۰ °C مشاهده می‌شود و با افزایش دمای آبکافت از درجه تبلور کاسته می‌شود. اما اندازه بلورک‌ها با افزایش دما از ۵۰ °C تا ۲۰۰ به ترتیب ۲۳، ۱۸، ۲۳ و ۲۰ می‌باشد. در نتیجه افزایش دمای آبکافت بر روی اندازه بلورک‌ها اثر مشخصی ندارد اما در دمای ۱۰۰ °C اندازه بلورک ۱۸nm می‌باشد که کم‌ترین اندازه بلورک در این دسته می‌باشد.



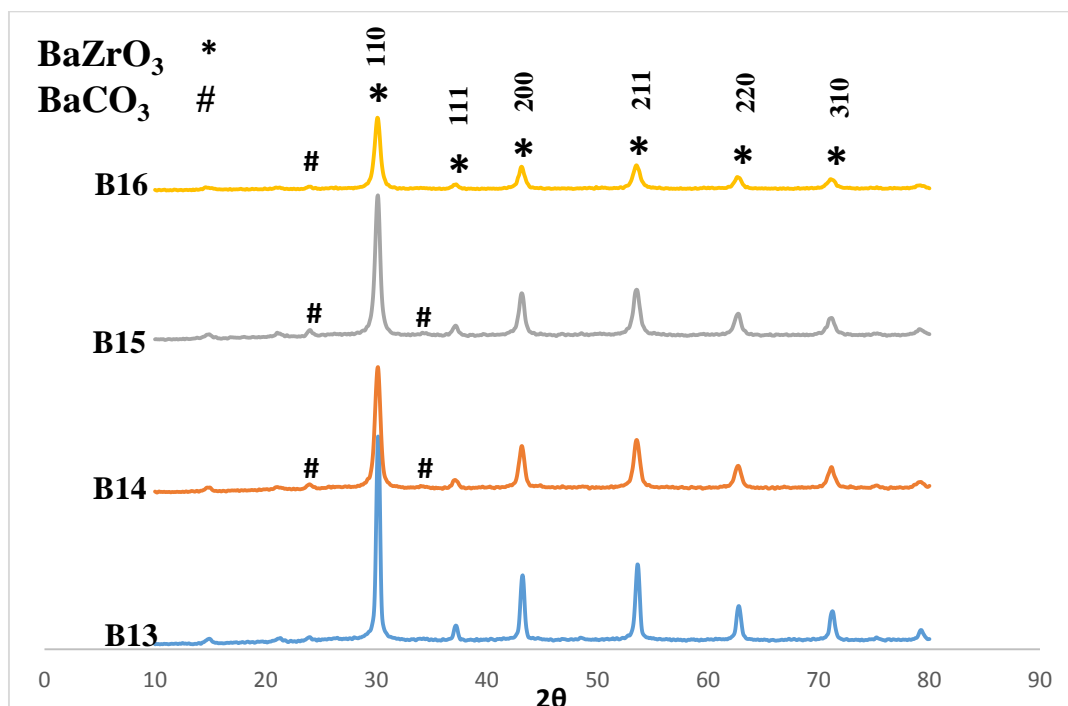
شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B1 تا B4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دماهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت.



شکل ۳-۷: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B5 تا B8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون در دماهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت.



شکل ۳-۸: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B9 تا B12 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم اتوکسی و زیرکونیوم اتوکسی در اتانول در دماهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ °C پس از تکلیس در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت.



شکل ۳-۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B13 تا B16 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم اتوکسی و زیرکونیوم اتوکسی در اتانول/تولون در دماهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ °C پس از تکلیس در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت.

۳-۱-۴-۲ بررسی اثر پیش ماده

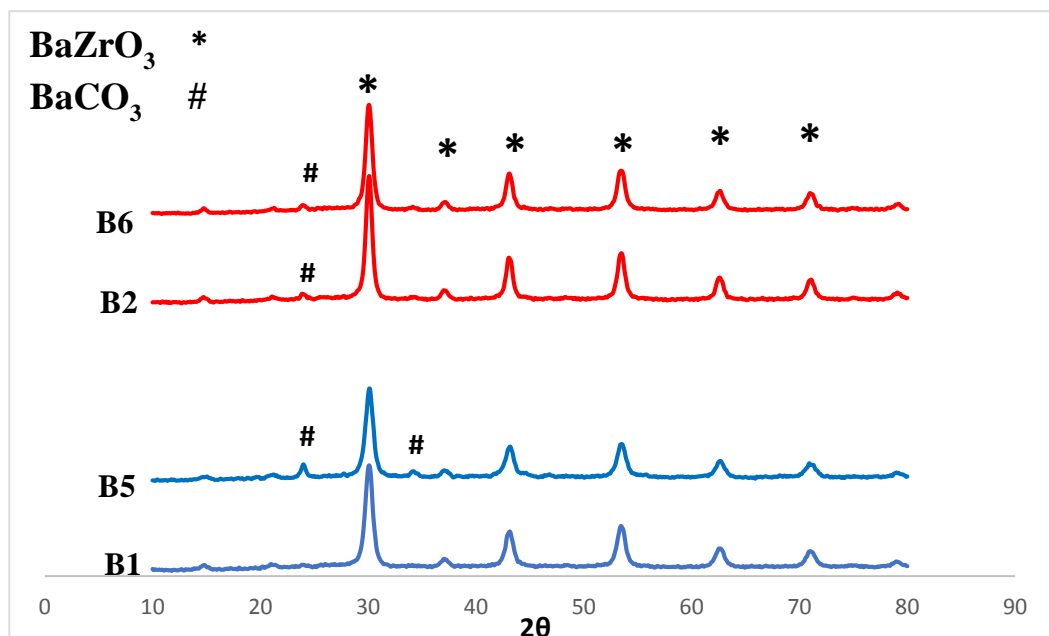
در این پژوهش دو نوع پیش ماده مختلف به کار گرفته شد: باریم/زیرکونیوم بوتوکسید و باریم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید. بررسی نتایج (شکل های ۳-۶ تا ۳-۹) نشان می دهد که فرآورده به دست آمده از پیش ماده باریم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید دارای ناخالصی کمتری می باشند به طوری که از ۸ نمونه ای که با این پیش ماده تهیه شده، ۵ نمونه خالص است. ولی پیش ماده باریم/زیرکونیوم بوتوکسید فقط یک نمونه خالص دارد و در ۷ نمونه دیگر مقداری ناخالصی باریم کربنات نیز تشکیل شده است. در نمودار TG/DTA (شکل ۳-۳) نشان می دهد که هیدرولیز به طور کامل انجام نشده پس می توان گفت که سرعت هیدرولیز در پیش ماده های باریم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید کمتر است، به همین دلیل باریم زیرکونات با فاز خالص تهیه می شود. به علاوه، پیش ماده تاثیر بسیار زیادی نیز بر درجه تبلور دارد و فرآورده های به دست آمده از پیش ماده باریم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید دارای درجه تبلور بالاتری نسبت به پیش ماده باریم/زیرکونیوم بوتوکسید هستند. همچنین بررسی اندازه بلورکها با رابطه شرر نشان می دهد که فرآورده به دست آمده از باریم/زیرکونیوم بوتوکسید دارای بلورک های ریزتری می باشند. در نتیجه از نظر درجه تبلور و خلوص فرآورده، پیش ماده باریم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید مناسب تر است.

۳-۱-۴-۳ بررسی اثر حلال

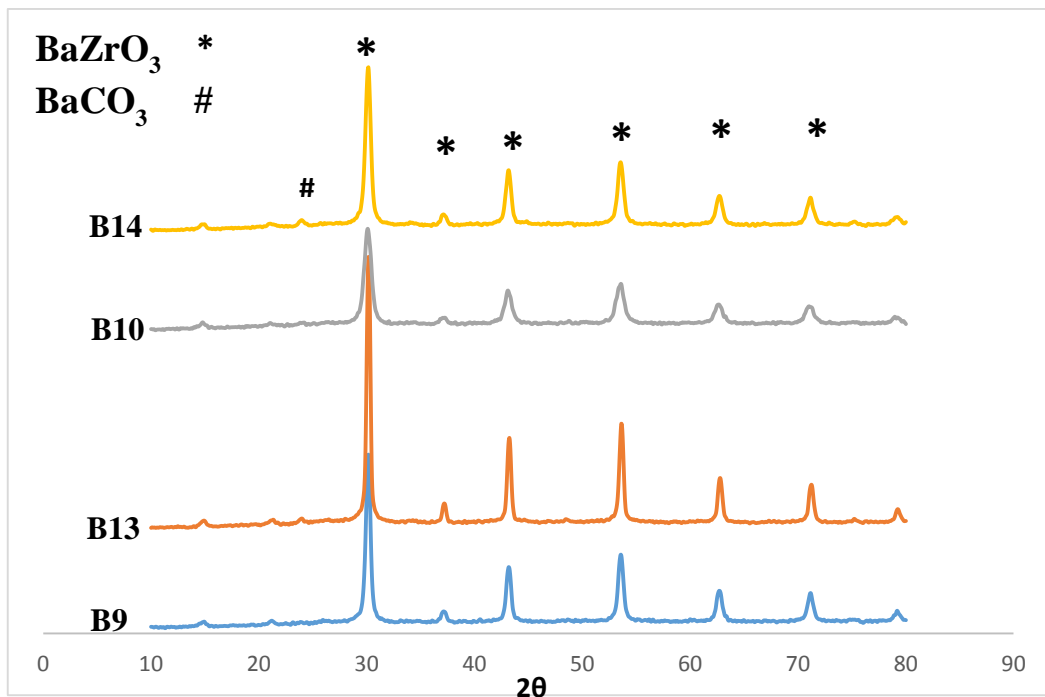
اثر حلال در پیش ماده های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و دو نوع حلال برای هر پیش ماده به کار گرفته شد. هنگامی که پیش ماده باریم/زیرکونیوم بوتوکسید به کار گرفته می شود، حلال بوتانول و مخلوط ۱:۱ بوتانول/تولوئن می باشد. شکل ۳-۱۰ اثر این دو نوع حلال را در این پیش ماده و دمای آبکافت 50°C و 100 نشان می دهد. همان طور که دیده می شود حلال بوتانول (نمونه B1 تا B4) برای تهیه باریم زیرکونات خالص مناسب تر است به طوری که در این حلال یک نمونه

خالص (B1) تهیه شده است. در حالی که در حلال مخلوط ۱:۱ بوتانول/تولوئن (نمونه B5 تا B8) هیچ نمونه خالصی تهیه نشده است.

شکل ۳-۱۱ اثر حلال اتوکسی اتانول و مخلوط ۱:۱ تولوئن/اتوکسی اتانول را برای پیش ماده باریم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در دمای آبکافت 50°C و 100°C نشان می‌دهد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که حلال اتوکسی اتانول (نمونه B9 تا B12) برای تهیه باریم زیرکونات خالص مناسب‌تر است به طوری که هر چهار نمونه خالص می‌باشد (شکل ۳-۸). در حالی که از مخلوط ۱:۱ اتوکسی اتانول/تولوئن (نمونه‌های B13 تا B16) فقط یک نمونه خالص (نمونه B13) تهیه شده است. هنگامی که از حلال مخلوط با تولوئن استفاده می‌شود به دلیل این که سرعت نفوذ آب در حلال غیر قطبی کمتر است در نتیجه هیدرولیز با سرعت کمتری انجام می‌شود و نمونه‌ها خالص‌تر هستند.



شکل ۳-۱۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B1، B2، B5 و B6 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولوئن و بوتانول در دماهای 50°C و 100°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت.



شکل ۳-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های B9، B10، B13 و B14 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریوم اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسید در اتوکسید در اتانول/تولون و اتوکسی اتانول در دماهای 50°C و 100°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت.

۳-۱-۵ بررسی ریخت شناسی نمونه باریوم زیرکونات با میکروسکوپ الکترونی روبشی

SEM

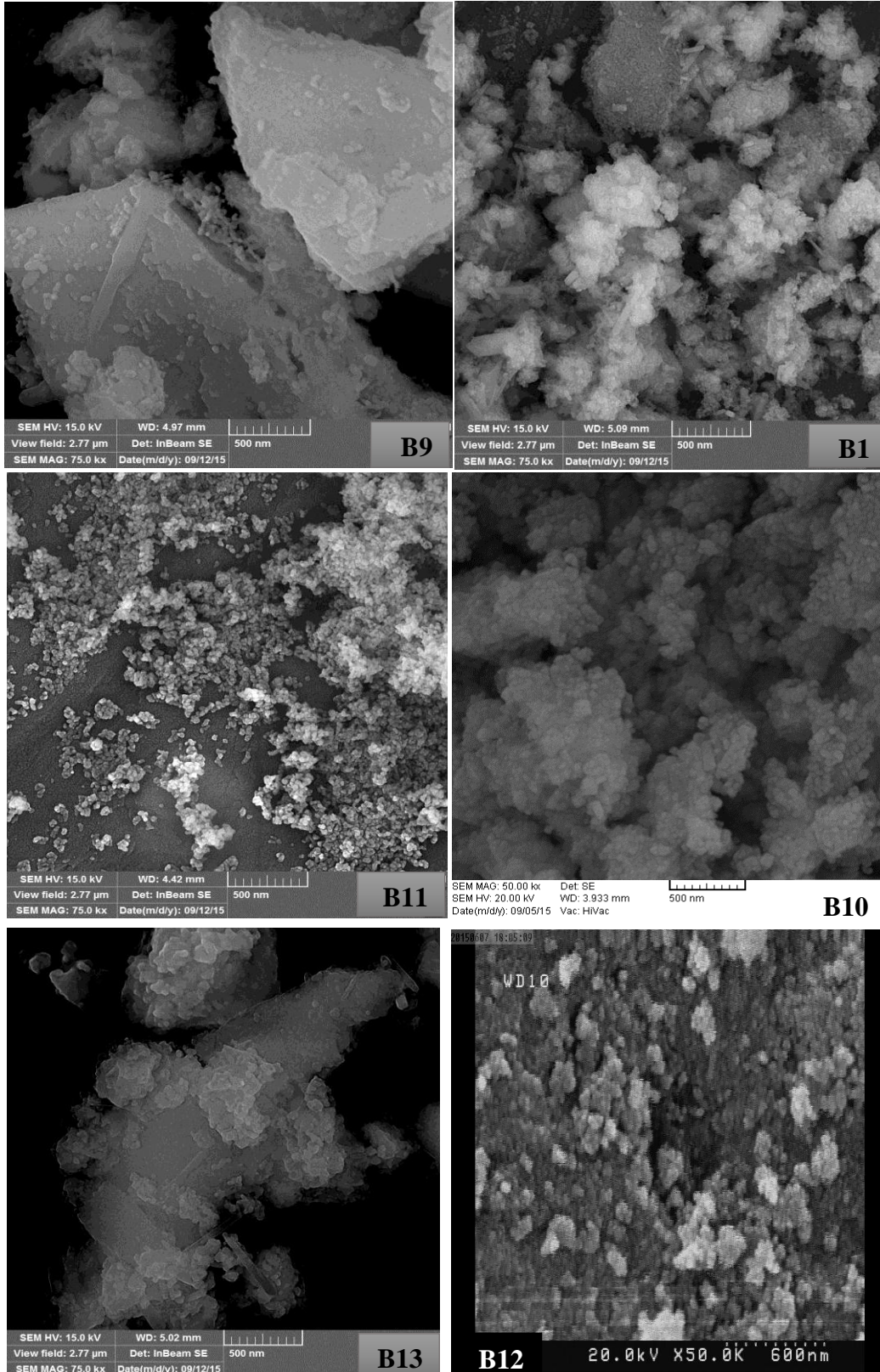
اثر دمای هیدروترمال بر روی ریخت شناسی نمونه‌های B9 تا B12 (شکل‌های ۳-۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. این نمونه‌ها حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده باریوم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C می‌باشند که ۳ ساعت در دمای 800°C تکلیس شده‌اند. شکل ۳-۱۲ تصویر FE-SEM نمونه B9، که در دمای 50°C آبکافت شده، نشان می‌دهد که ذراتی هم‌شکل در حدود 20nm تا 25nm به دست آمده است که به هم چسبیده و کلوخه‌ای هستند. شکل ۳-۱۲ تصویر SEM نمونه B10، که در دمای 100°C آبکافت شده، نشان می‌دهد که اندازه ذرات این نمونه در حدود 15nm تا 50nm است و در این دما نیز ذرات به هم چسبیده و کلوخه‌ای هستند. شکل ۳-۱۲ تصویر FE-SEM نمونه B11، که در

دمای °C ۱۵۰ آبکافت شده، نشان می‌دهد که ذراتی هم‌شکل با اندازه‌ای در حدود ۵۰ nm تشکیل شده که کمتر به هم چسبیده و یکنواخت پراکنده شده اند. شکل ۳-۱۲ تصویر SEM نمونه B12، که در دمای °C ۲۰۰ آبکافت شده، نشان می‌دهد که اندازه ذرات این نمونه در حدود ۴۰ nm تا ۶۰ و به صورت کلوخه‌ای می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دما اندازه ذرات بزرگتر می‌شود. در دمای °C ۵۰ به علت زمان بیشتر آبکافت (۱۲ ساعت) و در دمای °C ۲۰۰ به علت دمای بالاتر آبکافت شرایط برای کلوخه‌ای شدن مناسب است. در نتیجه از نظر ریخت شناسی نمونه‌ای که در دمای °C ۱۵۰ تهیه شده است به دلیل تولید ذرات جدا شده و یکنواخت‌تر مناسب‌تر است.

اثر حلال بر روی ریخت شناسی، با مقایسه نمونه‌های B9 و B13 (شکل ۳-۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه B9 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید و باریم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول در دمای °C ۵۰ می‌باشد که ۳ ساعت در دمای °C ۸۰۰ تکلیس شده است و نمونه B13 در شرایط یکسان با حلال اتوکسی اتانول/تولون است. شکل ۳-۱۲ تصویر FE-SEM نمونه B13 را نشان می‌دهد که دارای ذراتی با اندازه ۳۰ nm تا ۴۰ است و از ذرات نمونه B9 که در حلال اتوکسی اتانول (۲۰-۲۵ nm) تهیه شده است اندازه بزرگتری دارد.

اثر پیش ماده بر روی ریخت شناسی، با مقایسه نمونه‌های B1 و B9 (شکل ۳-۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه B1 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های باریم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در حلال بوتانول در دمای °C ۵۰ می‌باشد که ۳ ساعت در دمای °C ۸۰۰ تکلیس شده است و نمونه B9 در دمای یکسان اما با پیش ماده‌ها و در حلال متفاوت به دست آمده است. شکل ۳-۱۲ تصویر FE-SEM نمونه B1 را نشان می‌دهد که دارای ذراتی با اندازه‌ی

۱۰nm و به صورت به هم چسبیده و کلوخه‌ای می‌باشد. مقایسه این دو نمونه نشان می‌دهد که پیش ماده زیرکونیوم/باریم بوتوکسید دارای ذرات ریزتری می‌باشد.



شکل ۳-۱۲: تصویر SEM نمونه‌های B1, B9, B10, B11, B12 و B13 پس از تکلیس در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت.

۳-۱-۶ جمع‌بندی نتایج تهیه‌ی باریم زیرکونات

داده‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های B9 تا B12 در جدول ۳-۱ با داده‌های نمونه استاندارد پروسکایت مکعبی باریم زیرکونات مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که پارامترهای سنتز بر روی پارامترهای شبکه تاثیر محسوسی نداشته‌اند.

جدول ۳-۱: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های B9 تا B12 حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده باریم/زیرکونیوم اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول در دماهای 50°C ، 100°C و 200°C پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت با نمونه پروسکایت باریم زیرکونات مکعبی.

JCPDS card No. 00-006-0399 Barium Zirconium oxide			B9	B10	B11	B12
Hkl	d($^{\circ}\text{A}$)	2 θ (deg)	d($^{\circ}\text{A}$)	d($^{\circ}\text{A}$)	d($^{\circ}\text{A}$)	d($^{\circ}\text{A}$)
100	۴/۱۹۴	۲۱	۴/۱۹۵	۴/۲۰۱	۴/۱۸۶	۴/۲۰۱
110	۲/۹۶۵	۳۰	۲/۹۶۵	۲/۹۶۸	۲/۹۶۵	۲/۹۶۷
111	۲/۴۲۱	۳۷	۲/۴۲۱	۲/۴۲۱	۲/۴۲۰	۲/۴۱۸
200	۲/۰۹۷	۴۳	۲/۰۹۵	۲/۰۹۹	۲/۰۹۵	۲/۰۹۶
211	۱/۷۱۱	۵۳	۱/۷۱۰	۱/۷۱۲	۱/۷۱۱	۱/۷۱۲
220	۱/۴۸۲	۶۲	۱/۴۸۱	۱/۴۸۳	۱/۴۸۱	۱/۴۸۲
310	۱/۳۲۵	۷۱	۱/۳۲۵	۱/۳۲۷	۱/۳۲۵	۱/۳۲۶

جدول ۳-۲ به طور خلاصه شرایط تهیه باریم زیرکونات و تاثیر آن بر فرآورده و اندازه ذرات را نشان می‌دهد. با بررسی XRD نمونه‌های باریم زیرکونات می‌توان نتیجه گرفت که به کارگیری پیش ماده باریم/زیرکونیوم اتوکسید منجر به کاهش مقدار باریم کربنات و تهیه باریم

زیرکونات خالص می‌شود. همچنین نوع حلال بر درجه تبلور تاثیر دارد به طوری که حلال مخلوط با تولوئن دارای درجه تبلور بهتری است. علاوه بر این دمای آبکافت بر اندازه ذرات و مقدار ناخالصی باریم کربنات تاثیر دارد و در دمای آبکافت 100°C کوچک‌ترین اندازه ذرات و نمونه خالص باریم زیرکونات تهیه می‌شود. محاسبه اندازه ذرات نمونه‌های باریم زیرکونات به دو روش XRD و SEM صورت گرفت. XRD اندازه ذرات ریزتری را نشان داد چراکه به کمک XRD و رابطه شرر اندازه متوسط بلورک‌ها محاسبه می‌شود ولی با تصاویر SEM اندازه ذره ثانویه (بلورک-های به هم چسبیده) به دست می‌آید.

جدول ۳-۳: ویژگی‌ها و شرایط تهیه باریم زیرکونات

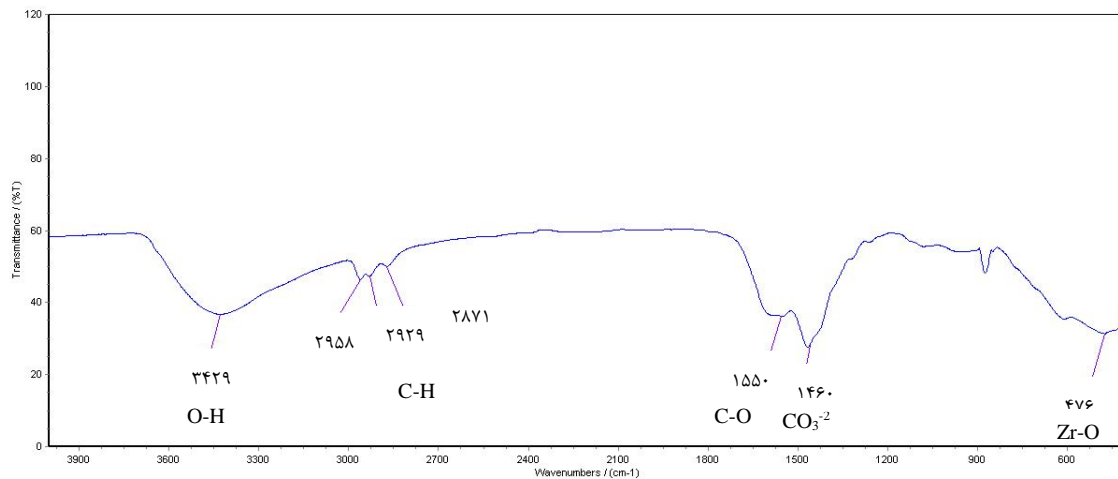
XRD	اندازه ذرات (nm)	فراورده	آنالیز	زمان	دمای	حلال	نوع آلکوکسید	نام نمونه
۱۵	۱۰	BaZrO ₃	SEM, XRD	۱۲	۵۰	یوتانول	BaZr(OBu) ₆	B1
۱۹	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD	۵	۱۰۰	یوتانول	BaZr(OBu) ₆	B2
۲۰	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD	۵	۱۵۰	یوتانول	BaZr(OBu) ₆	B3
۲۴	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD, IR	۵	۲۰۰	یوتانول	BaZr(OBu) ₆	B4
۱۶	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD, IR	۱۲	۵۰	یوتانول/تولون	BaZr(OBu) ₆	B5
۱۸	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD	۵	۱۰۰	یوتانول/تولون	BaZr(OBu) ₆	B6
۲۰	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD	۵	۱۵۰	یوتانول/تولون	BaZr(OBu) ₆	B7
۲۵	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD	۵	۲۰۰	یوتانول/تولون	BaZr(OBu) ₆	B8
۲۵	۲۰-۲۵	BaZrO ₃	SEM, XRD, TG/DTA	۱۲	۵۰	اتوکسی اتانول	BaZr(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₆	B9
۱۷	۱۵-۵۰	BaZrO ₃	SEM, XRD	۵	۱۰۰	اتوکسی اتانول	BaZr(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₆	B10
۲۱	۵۰	BaZrO ₃	SEM, XRD	۵	۱۵۰	اتوکسی اتانول	BaZr(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₆	B11
۲۲	۴۰-۶۰	BaZrO ₃	SEM, XRD	۵	۲۰۰	اتوکسی اتانول	BaZr(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₆	B12
۲۳	۳۰-۴۰	BaZrO ₃	SEM, XRD	۱۲	۵۰	اتوکسی اتانول/تولون	BaZr(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₆	B13
۱۹	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD	۵	۱۰۰	اتوکسی اتانول/تولون	BaZr(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₆	B14
۲۳	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD	۵	۱۵۰	اتوکسی اتانول/تولون	BaZr(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₆	B15
۲۱	-	BaZrO ₃ +BaC	XRD	۵	۲۰۰	اتوکسی اتانول/تولون	BaZr(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₆	B16

۲-۳ تهیه کلسیم زیرکونات

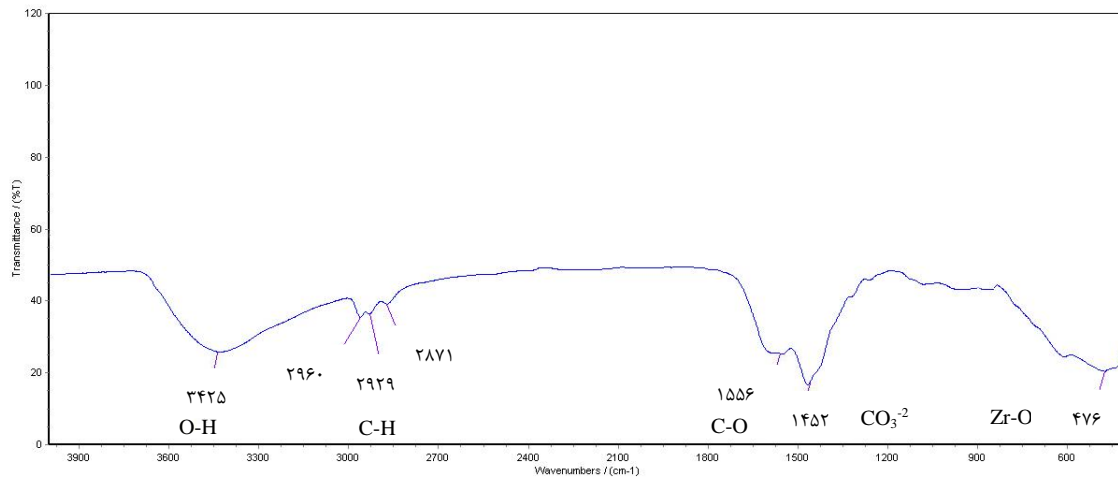
نمونه‌های کلسیم زیرکونات قبل از تکلیس (تهیه شده در بخش ۲-۶-۵) به وسیله‌ی FT-IR و آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. این نمونه‌ها بعد از تکلیس به مدت ۳ ساعت در دمای 800°C نیز با آنالیزهای FT-IR، XRD و FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۲-۳ طیف FT-IR نمونه‌ها قبل از تکلیس

شکل ۳-۱۳ و ۳-۱۴ طیف FT-IR نمونه‌های C4 و C8، حاصل از آبکافت هیدروترمال کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در دمای 200°C ، به ترتیب در دو حلال بوتانول و مخلوط بوتانول/تولون را نشان می‌دهد. نوارهای محدوده‌ی 530 و 570 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Zr-O می‌باشد. نوارهای محدوده‌ی 3400 - 3500 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل نسبت داده می‌شود که مربوط به بوتانول، آب و گروه هیدروکسیل سطحی موجود در نمونه است. نوارهای 2871 ، 2929 و 2960 cm^{-1} مربوط به C-H آلیفاتیک و همچنین نوار 1556 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-O می‌باشد و باقی ماندن بوتانول در نمونه‌ها را تایید می‌کند. به علاوه نوار 1452 cm^{-1} مربوط به یون کربنات می‌شود که نشان دهنده تولید کلسیم کربنات در طی فرایند سنتز و آبکافت می‌باشد [۱۶، ۳۷].



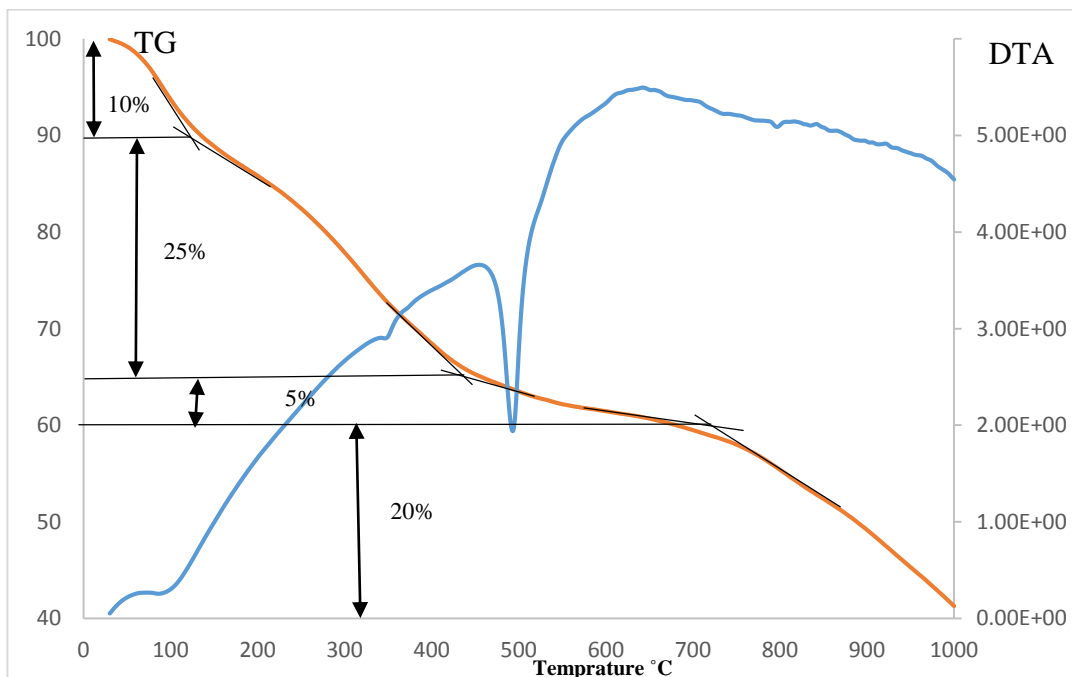
شکل ۳-۱۳: طیف FT-IR نمونه C4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای ۲۰۰°C.



شکل ۳-۱۴: طیف FT-IR نمونه C8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون در دمای ۲۰۰°C.

۳-۲-۲ تجزیه حرارتی TG/DTA نمونه C1 قبل از تکلیس

شکل ۳-۱۵ نمودار TG/DTA نمونه تهیه شده از آبکافت پیش ماده‌های کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در حلال بوتانول در دمای 50°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود تجزیه حرارتی در ۴ مرحله رخ می‌دهد. اولین مرحله، افت 10% وزنی در حدود 100°C در نمودار TG است که با یک نوار گرماگیر در نمودار DTA همراه است و به احتمال زیاد مربوط به خروج آب جذب شده در خلل و فرج‌های ژل می‌باشد. دو مرحله بعدی که در مجموع افت وزن 30% وزنی در نمودار TG را باعث می‌شود با نوارهای گرماگیر حدود 350°C و 500°C در نمودار DTA همراه بوده و به احتمال زیاد مربوط به دهیدروکسیلاسیون و خروج آب از نمونه هیدرولیز شده به صورت کامل می‌باشد. مرحله چهارم که در حدود 800°C دیده می‌شود می‌بایست مربوط به تجزیه کلسیم کربنات باشد که در الگوی پراش نمونه تکلیس شده در 800°C (شکل ۳-۱۹) نیز وجود آن تایید شده است. این مرحله که با خروج CO_2 ، افت وزن بیشتری را ایجاد می‌کند با یک



شکل ۳-۱۵: نمودار TG/DTA نمونه حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای 50°C .

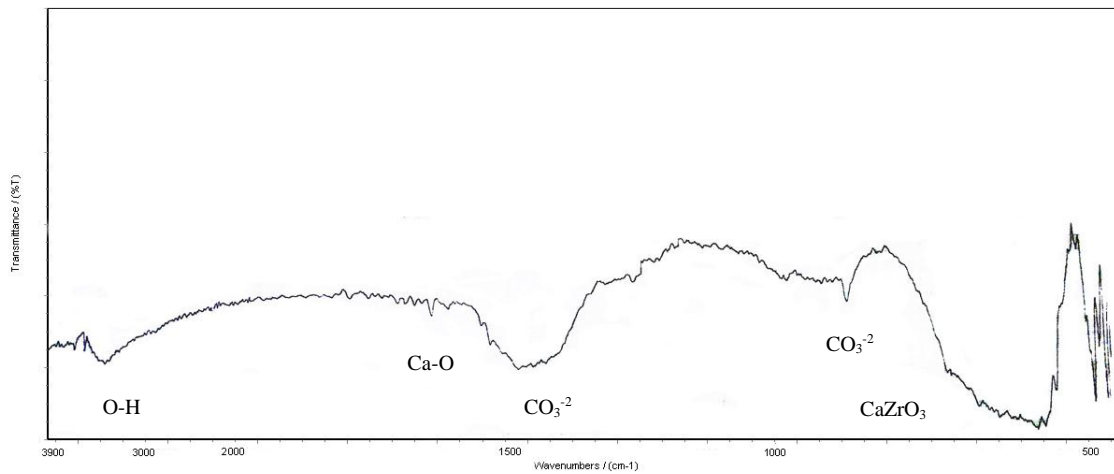
نوار گرماگیر دیگر حدود 800°C در نمودار DTA همراه می‌باشد. این فرایند به آرامی انجام شده و تا 1000°C افت وزنی معادل ۲۰٪ را ایجاد نموده است. جهت تعیین افت وزن کامل این مرحله نیاز به ادامه آنالیز حرارتی تا دمای بالاتر از 1000°C می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود، در نمودار آنالیز حرارتی این نمونه، سوختن باقی مانده ترکیبات آلی مشاهده نمی‌گردد. این پدیده می‌تواند به هیدرولیز کامل نمونه در شرایط هیدروترمال مربوط باشد که با خروج کامل گروه‌های آلی، ژل و پودر سفید رنگی از فراورده هیدرولیز شده (شکل ۲-۳) تشکیل می‌دهد.

۳-۲-۳ طیف سنجی IR نمونه‌های تکلیس شده

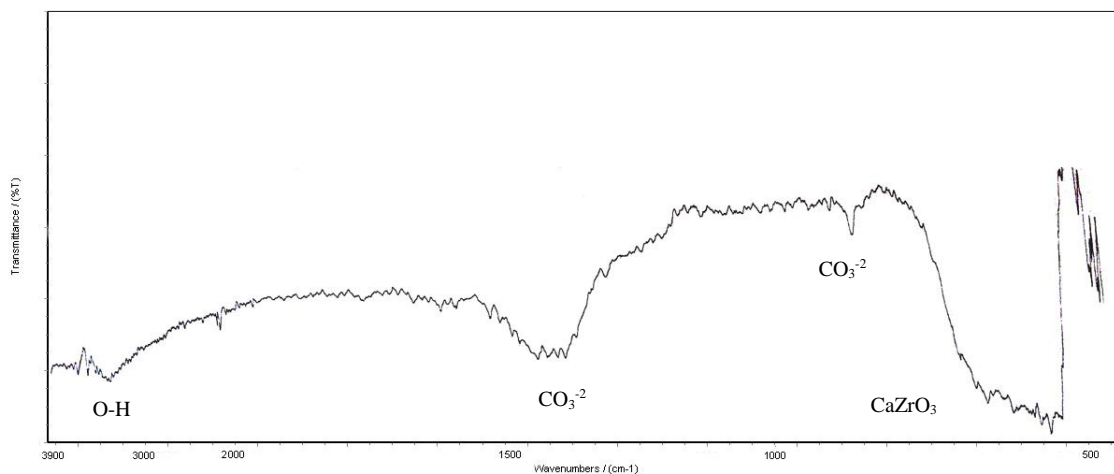
طیف IR نمونه‌های C4 و C8 پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت در شکل ۳-۱۶ و ۳-۱۷ نشان داده شده است. نوارهای محدوده 400 تا 750 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند فلز-اکسیژن (M-O) در شبکه کلسیم زیرکونات می‌باشد. کومار و همکارانش نشان دادند که فرکانس ارتعاشی پیوند فلز-اکسیژن در شبکه پروسکایت در ناحیه 404 تا 750 cm^{-1} مشاهده می‌شود و مربوط به مکان B در شبکه است. یعنی در شبکه مکعبی کلسیم زیرکونات نوارهای این ناحیه مربوط به کشش نامتقارن ZrO_6 می‌باشد. نوار پهن در محدوده 3400 - 3500 cm^{-1} نیز به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل سطحی یا آب مربوط می‌شود. نوار 1400 تا 1550 cm^{-1} مربوط به یون کربنات می‌شود. همچنین نوار ضعیف مربوط 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش Ca-O می‌باشد که نشان دهنده باقی ماندن کلسیم کربنات حتی پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت است. نتایج بررسی طیف قبل و بعد از تکلیس (شکل‌های ۳-۱۳ تا ۳-۱۷) نشان می‌دهد که نوارهای مربوط به ترکیبات آلی کاملاً حذف شده است و نوارهای مربوط به گروه کربنات نیز ضعیف‌تر شده است.

شکل ۳-۱۸ طیف IR نمونه‌های C9 تا C16 پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت را نشان می‌دهد. با بررسی طیف IR متوجه می‌شویم که به کارگیری پیش ماده کلسیم اتوکسی

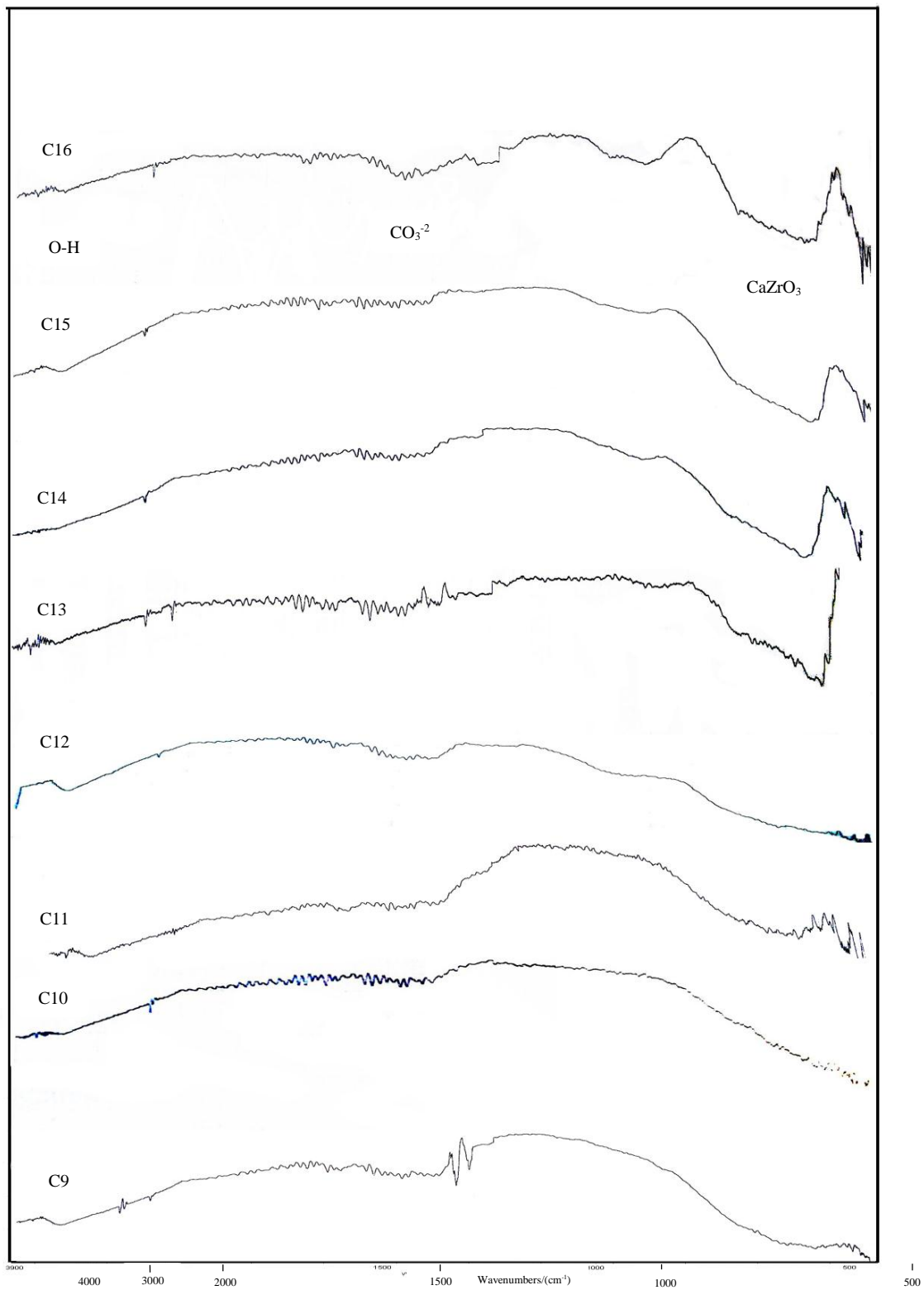
اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی منجر به حذف یون کربنات می‌شود. به طوری که فقط نوار کلسیم زیرکونات مشاهده می‌شود [۳۷].



شکل ۳-۱۶: طیف IR نمونه C4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول در دمای ۲۰۰°C پس از تکلیس در ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت.



شکل ۳-۱۷: طیف IR نمونه C8 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در بوتانول/تولون در دمای ۲۰۰°C پس از تکلیس در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت.



شکل ۳-۱۸: طیف IR نمونه‌های C9 تا C16 حاصل از آبکافت هیدروترمال کلسیم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال‌های اتوکسی اتانول و اتوکسی اتانول/تولوئن در دماهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ °C پس از تکلیس در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت.

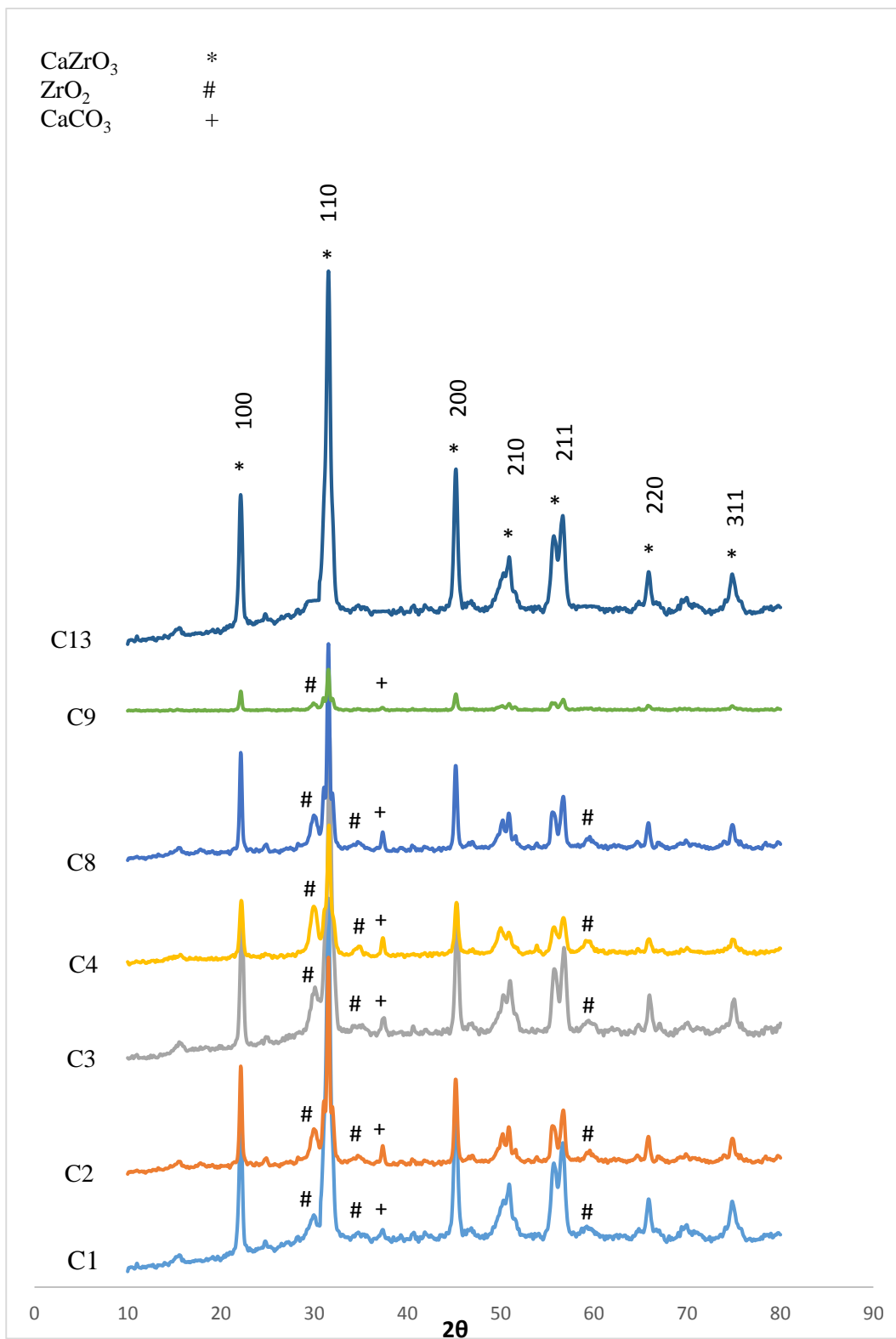
۳-۲-۴ پراش پرتو ایکس از نمونه پودر

الگوی پراش پرتو ایکس برای ۷ نمونه C1، C2، C3، C4، C8، C9 و C13 پس از تکلیس در 800°C به مدت ۳ ساعت (شکل ۳-۱۹) ثبت گردید و اثر دمای هیدروترمال، نوع پیش ماده و حلال بر روی خلوص فاز، بلورینگی و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت. الگوی XRD ناخالصی-های کلسیم کربنات که دارای پراشی در 2θ حدود 37° درجه می باشد و زیرکونیوم اکسید که دارای پراش هایی در 2θ حدود 29° ، 34° و 59° درجه می باشد را نیز نشان می دهد [۱۷].

برای بررسی اثر دمای هیدروترمال پراش پرتو ایکس نمونه های C1 تا C4 ثبت گردید که در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است. نمونه های C1 تا C4 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده های کلسیم بوتوکسید و زیرکونیوم بوتوکسید در حلال بوتانول در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C می باشند که ۳ ساعت در دمای 800°C کلسینه شده اند. بررسی آن ها نشان می دهد که در این حالت افزایش دمای آبکافت منجر به افزایش تولید کلسیم کربنات و ZrO_2 می شود. به طوری که در هیچ دمایی فاز خالص کلسیم زیرکونات به دست نمی آید. همچنین بیشترین درجه بلورینگی نیز در دمای 50°C مشاهده می شود و با افزایش دمای آبکافت از درجه تبلور کاسته می شود. تغییرات دمای آبکافت بر روی اندازه بلورک ها تاثیر محسوسی ندارد. به طوری که در این دسته اندازه بلورک ها بین 15nm - 18nm می باشد. علاوه بر این در شکل ۳-۱۸ طیف IR نمونه های C13 تا C16 حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده های کلسیم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول/تولون در دمای 50°C تا 200°C می باشند که ۳ ساعت در 800°C کلسینه شده اند نشان داده شده است. بررسی آن ها نشان می دهد که در دمای آبکافت 200°C (نمونه C13) نوار کربنات ایجاد می شود. در نتیجه با افزایش دمای آبکافت مقداری کلسیم کربنات در فرآورده تولید می شود.

نمونه C13 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های کلسیم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول/تولوئن در دمای 50°C می‌باشد که به مدت ۳ ساعت در دمای 800°C تکلیس شده است. شکل ۳-۱۹ نشان می‌دهد که پراش مربوط به ZrO_2 و کلسیم کربنات در نمونه C13 حذف شده، همچنین در طیف IR نمونه C13 شکل ۳-۱۸ حذف پیک مربوط به کربنات نیز نشان داده شده که تاییدی بر تهیه کلسیم زیرکونات خالص می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که به کارگیری پیش ماده کلسیم اتوکسی اتوکسید منجر به تهیه کلسیم زیرکونات با فاز خالص و درجه بلورینگی بالاتری می‌شود.

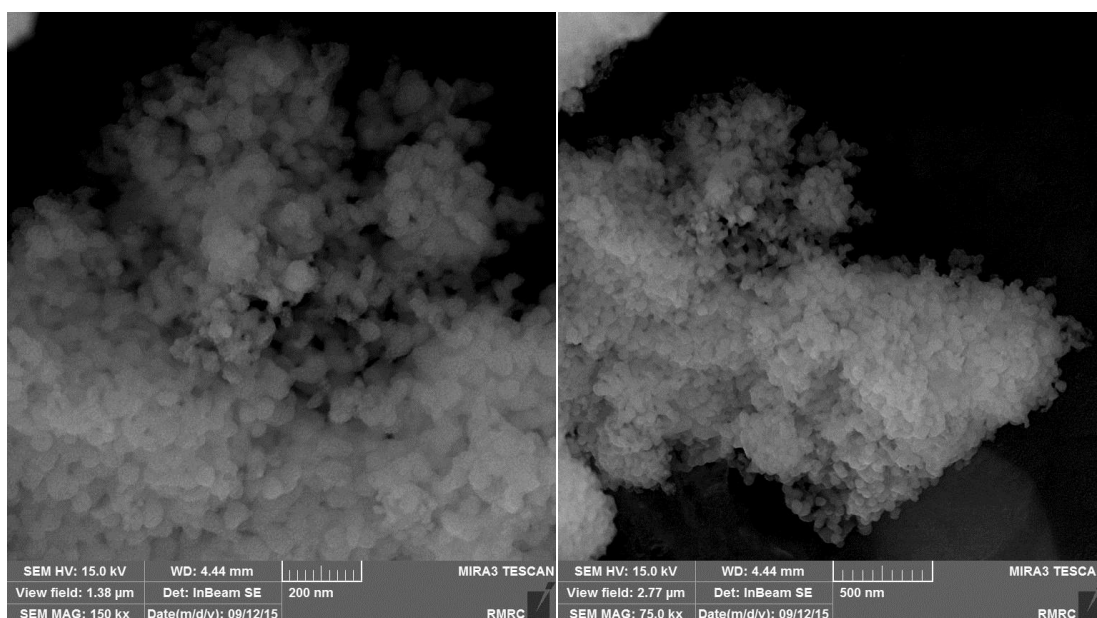
نمونه‌های C8 و C4 حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده‌های کلسیم/زیرکونیوم بوتوکسید در حلال‌های بوتانول/تولوئن و بوتانول در دمای 200°C می‌باشند که ۳ ساعت در دمای 800°C تکلیس شده اند. پراش پرتو ایکس نمونه C8 (شکل ۳-۱۹) نشان می‌دهد که مقداری کلسیم کربنات و ZrO_2 در فرآورده وجود دارد و همچنین طیف IR (شکل ۳-۱۷) نیز پیک کربنات را نشان می‌دهد. مقایسه‌ی پراش پرتو ایکس نمونه‌های C4 و C8 نتیجه می‌دهد که حلال مخلوط تولوئن/بوتانول دارای درجه تبلور بهتری است اما تاثیری بر خلوص فرآورده ندارد. نمونه‌های C9 و C13 حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده‌های کلسیم/زیرکونیوم اتوکسی اتانول در حلال اتوکسی اتانول و اتوکسی اتانول/تولوئن در دمای 50°C می‌باشند که ۳ ساعت در دمای 800°C تکلیس شده اند. پراش پرتو ایکس نمونه C9 (شکل ۳-۱۹) نشان می‌دهد که همچنان مقداری کلسیم کربنات و ZrO_2 در فرآورده با درجه تبلور پایین تولید شده است. مقایسه‌ی پراش پرتو ایکس نمونه‌های C9 و C13 نتیجه می‌دهد که نمونه‌ی تولید شده با حلال مخلوط تولوئن/اتوکسی اتانول دارای فاز خالص و درجه تبلور بهتری است.



شکل ۳-۱۹: پراش پرتوی ایکس نمونه‌های C1, C2, C3, C4, C8, C9 و C13 پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت.

۵-۲-۳ بررسی ریخت شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

شکل ۳-۲۰ تصویر FE-SEM نمونه C13 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های کلسیم اتوکسی و زیرکونیوم اتوکسی در حلال اتوکسی اتانول در دمای 50°C می‌باشد که به مدت ۳ ساعت در دمای 800°C تکلیس شد. این تصویر نشان می‌دهد که ذرات هم‌شکل و یکنواخت با اندازه ۱۰ nm تا ۲۰ nm هستند ولی به هم چسبیده و کلوخه‌ای شده‌اند.



شکل ۳-۲۰: تصویر FE-SEM نمونه C13 حاصل از آبکافت هیدروترمال مخلوط پیش ماده‌های کلسیم اتوکسی اتوکسید و زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول/تولون در دمای 50°C پس از تکلیس در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت.

۶-۲-۳ جمع‌بندی نتایج تهیه کلسیم زیرکونات

داده‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های C1 تا C4 در جدول ۳-۳ با داده‌های نمونه استاندارد پروسکایت مکعبی کلسیم زیرکونات مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که پارامترهای سنتز بر روی پارامترهای شبکه تاثیر محسوسی نداشته‌اند.

جدول ۳-۳: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های C1 تا C4 حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده کلسیم/زیرکونیوم بوتوکسید در حلال بوتانول در دماهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ °C پس از تکلیس در ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت با نمونه پروسکایت کلسیم زیرکونات مکعبی.

JCPDS card No. 00-003-0716 Calcium Zirconium oxide			C1	C2	C3	C4
Hkl	d(Å)	2θ(deg)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)
100	۴/۰۱	۲۲	۴/۰۰	۴/۰۰	۳/۹۹	۳/۹۹
110	۲/۸۴۰	۳۱	۲/۸۲	۲/۸۲	۲/۸۲	۲/۸۲
200	۲/۰۱	۴۵	۲/۰۰	۲/۰۰	۱/۹۹	۱/۹۹
210	۱/۸۰	۵۰	۱/۷۹	۲/۷۸	۱/۷۸	۱/۷۸
211	۱/۶۶	۵۵	۱/۶۲	۱/۶۲	۱/۶۱	۱/۶۱
220	۱/۴۱	۶۶	۱/۳۹	۱/۳۹	۱/۴۱	۱/۴۱
310	۱/۲۷	۷۴	۱/۲۶	۱/۲۶	۱/۲۶	۱/۲۶

نمونه‌ی C13 حاصل از آبکافت هیدروترمال پیش ماده‌های کلسیم/زیرکونیوم اتوکسی اتوکسید در حلال اتوکسی اتانول/تولون در دمای ۵۰ °C می‌باشد که به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰۰ °C تکلیس شده است. بررسی پراش پرتو ایکس و طیف IR این نمونه نشان می‌دهد که کلسیم زیرکونات خالص با درجه تبلور بالا تهیه شده است. همچنین تصویر SEM این نمونه ذراتی هم‌شکل و یکنواخت با اندازه‌ی ۱۰ تا ۲۰ nm، ولی به هم چسبیده و کلوخه‌ای نشان می‌دهد.

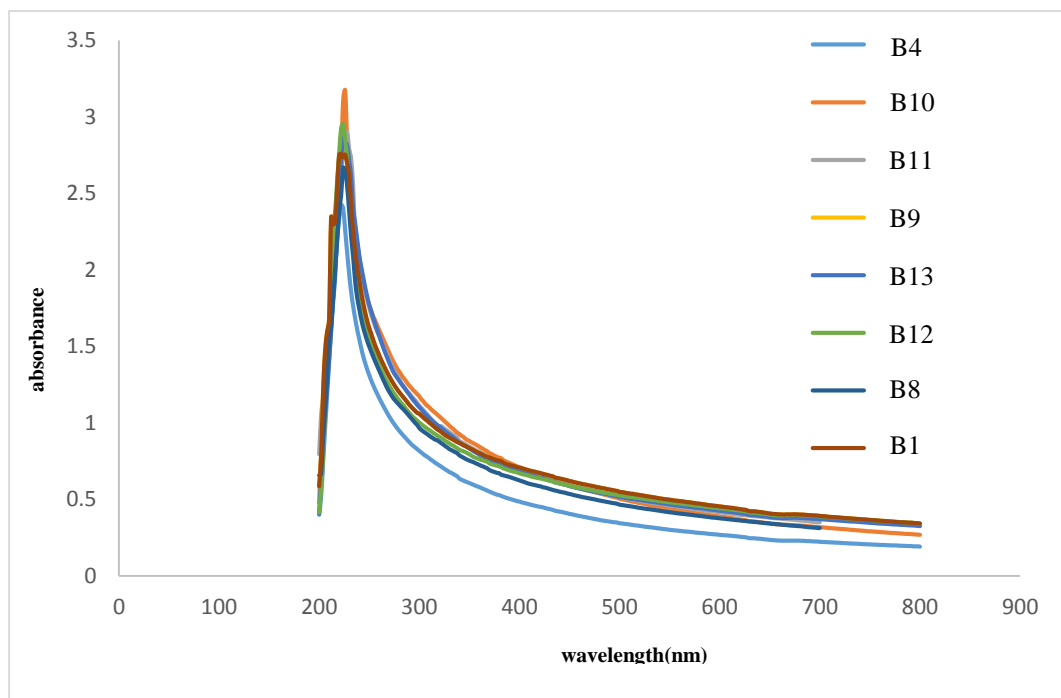
۳-۳ بررسی عملکرد فتوکاتالیزوری باریم زیرکونات

در این پژوهش گاف نواری باریم زیرکونات به کمک رابطه تاوس محاسبه گردید و اثر پارامترهای سنتز بر اندازه‌ی گاف نواری بررسی شد. سپس جذب سطحی متیلن بلو بر روی نمونه‌ها به کمک طیف سنجی UV-Vis دنبال شد و اثر پارامترهای سنتز بر جذب سطحی بررسی شد. افزون بر

آن، پس از انتخاب نمونه دارای بالاترین میزان جذب سطحی، تخریب متیلن بلو زیر نور UV در حضور این نمونه، بررسی شد.

۳-۱-۳ اندازه‌گیری گاف نواری با اسپکتروسکوپی UV-Vis

طیف UV-Vis نمونه‌های باریم زیرکونات (B13, B12, B11, B10, B9, B8, B4, B1) در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است. طیف جذبی تمام نمونه‌ها یکسان است فقط در لبه نوار جذب مقداری با هم متفاوت هستند. رد شیفت یا جابه‌جایی لبه جذب به سمت انرژی‌های کمتر منجر به کاهش گاف نواری می‌شود.

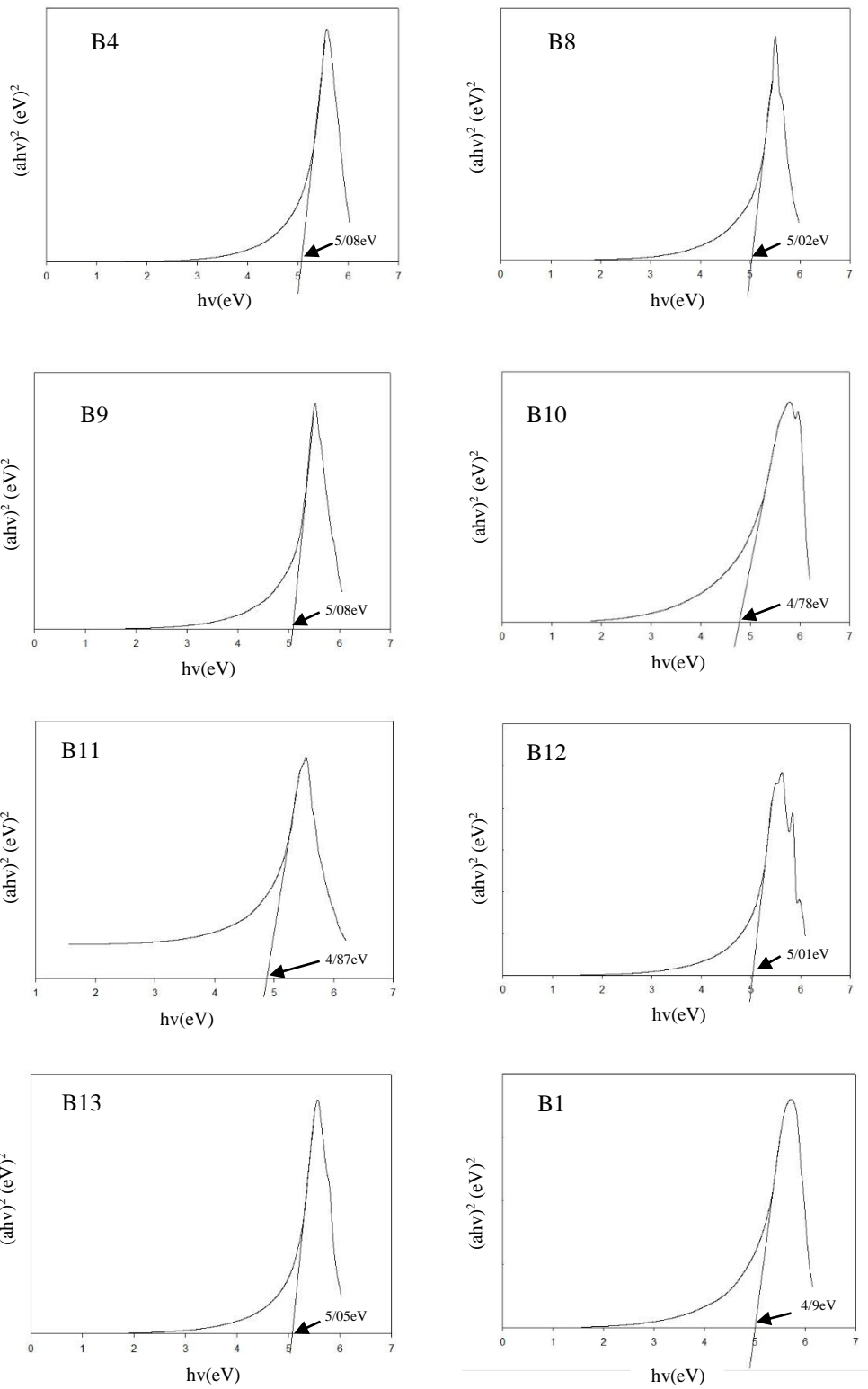


شکل ۳-۲۱: طیف UV-Vis نمونه‌های باریم زیرکونات.

مقدار گاف نواری نمونه‌ها به کمک رابطه تاوس (رابطه ۱) محاسبه شد.

$$ahv \propto (hv - E)^n \quad \text{رابطه ۱:}$$

a : جذب نمونه‌ها، h : ثابت پلانک، v : فرکانس، E : مقدار گاف نواری و n ثابتی است که نشان دهنده‌ی انواع انتقالات الکترونی می‌باشد. n با توجه به نوع انتقال الکترونی می‌تواند مقدارهای ۰/۵، ۲، ۱/۵ و ۳ باشد که به ترتیب نشان دهنده‌ی انتقالات الکترونی مجاز مستقیم، مجاز غیر مستقیم، غیرمجاز مستقیم و غیر مجاز غیر مستقیم می‌باشد. با توجه به مقالات گزارش شده باریم زیرکونات دارای انتقالات الکترونی مجاز غیر مستقیم است بنابراین برای محاسبه گاف نواری نمونه های باریم زیرکونات در معادله کوبلا-مونک $n = 2$ قرار گرفت [۳۸]. داده‌های جذب نمونه-های باریم زیرکونات به نرم افزار Sigmaplot منتقل گردید، با توجه به دستورهای داده شده به نرم‌افزار، نمودار $(ahv)^2$ با محور افقی $hv(eV)$ رسم شد سپس با برون‌یابی قسمت خطی نمودار و قطع قسمت افقی نمودار، مقدار گاف نواری به دست آمد [۳۹]. مقدار گاف نواری در محدوده‌ی بین $4/78eV$ و $5/08eV$ می‌باشد که در نمودارهای شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۲: نمودارهای محاسبه گاف نواری نمونه‌های باریم زیرکونات.

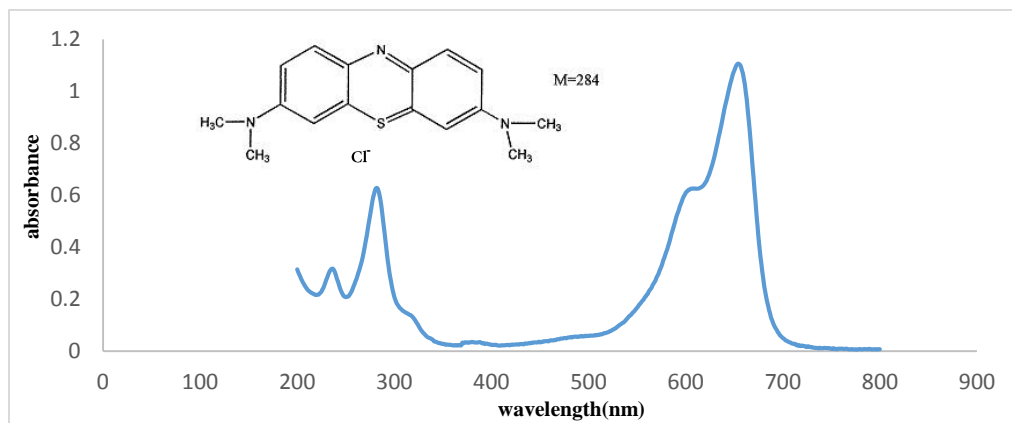
عواملی همچون حفره اکسیژن، نقص شبکه و به کارگیری نانوذرات به جای مواد توده‌ای منجر به کاهش مقدار گاف نواری می‌شوند. با توجه به این که اندازه ذرات نمونه‌های باریم زیرکونات تغییرات کمی دارند، در نتیجه گاف نواری نمونه‌ها نیز تغییرات محسوسی ندارند و مقدار آن‌ها در محدوده‌ی بین $4/7\text{eV}$ و $5/0\text{eV}$ می‌باشند. در جدول ۳-۴ رابطه‌ی بین اندازه ذرات و گاف نواری نشان داده شده است [۳۸].

جدول ۳-۴: مقدار گاف نواری نمونه‌های باریم زیرکونات.

نمونه	اندازه بلورک (nm)	گاف نواری (eV)
B1	۱۵	۴/۹
B4	۲۴	۵/۰۲
B8	۲۵	۵/۰۸
B9	۲۵	۵/۰۸
B10	۱۷	۴/۷۸
B11	۲۱	۴/۸۷
B12	۲۲	۵/۰۵
B13	۲۳	۵/۰۱

۲-۳-۳ بررسی جذب سطحی متیلن بلو بر روی باریم زیرکونات

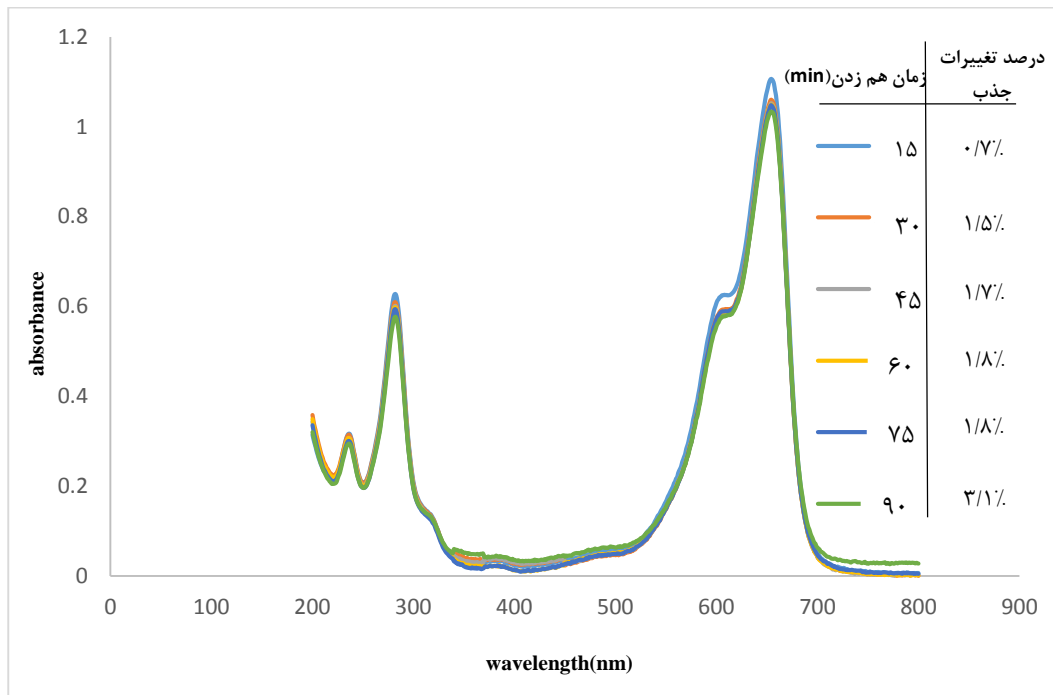
متیلن بلو یک رنگدانه آلی با فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}N_3S$ است که در گروه ترکیبات آروماتیک هتروسیکلی قرار می‌گیرد. ساختار شیمیایی و طیف UV-Vis این ترکیب در شکل ۲۳-۳ نشان داده شده است. طول موج 664nm دارای بیشترین جذب برای متیلن بلو است به همین دلیل تغییرات جذب و تخریب آن، در این ناحیه بررسی می‌شود.



شکل ۲۳-۳: ساختار شیمیایی و طیف UV-Vis متیلن بلو.

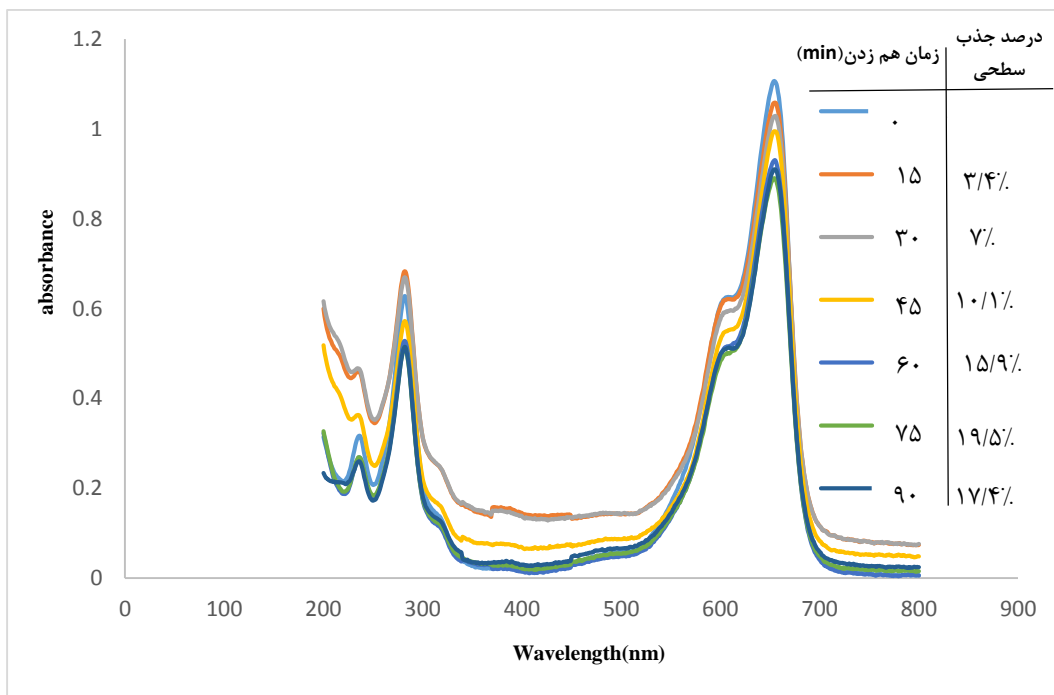
در ابتدا لازم است درصد تغییرات جذب متیلن بلو در تاریکی، بدون حضور فوتوکاتالیزور محاسبه شود. بدین ترتیب ۵۰ میلی لیتر از محلول متیلن بلو 5ppm با $\text{PH}=7/4$ به مدت ۹۰ دقیقه در تاریکی هم‌زده شد و هر ۱۵ دقیقه طیف UV-Vis آن گرفته شد. شکل ۲۴-۳ طیف UV-Vis و درصد تغییرات جذب متیلن بلو بدون حضور فوتوکاتالیزور و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، درصد خطا در محاسبه جذب سطحی را باید در نظر گرفت. شکل ۲۵-۳ تا ۴۰-۳ تغییرات طیف UV-Vis و درصد جذب سطحی متیلن بلو 5ppm با $\text{PH}=7/4$ بر روی ۵۰ میلی گرم نمونه‌های باریم زیرکونات (B1 تا B16) را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل‌ها می‌توان نتیجه گرفت که بهترین مدت زمان هم‌زدن ۷۵ دقیقه می‌باشد. به همین دلیل

جدول ۳-۵ درصد جذب سطحی متیلن بلو بر روی نمونه‌های باریم زیرکونات پس از ۷۵ دقیقه هم‌زدن را نشان می‌دهد.

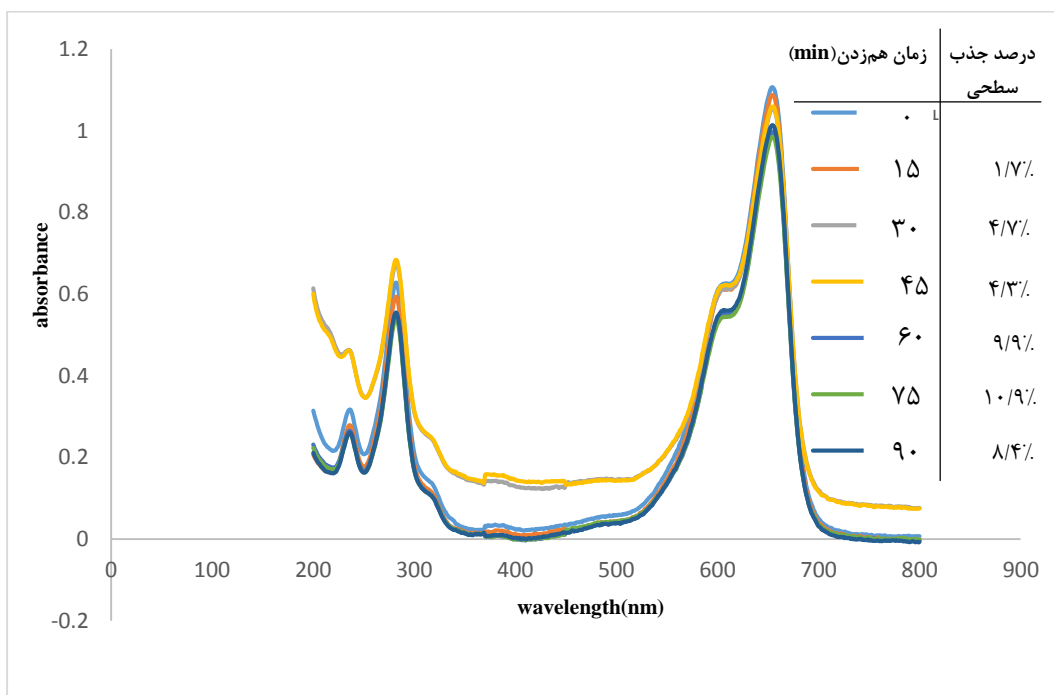


شکل ۳-۲۴: تغییرات طیف UV-Vis محلول متیلن بلو با 5 ppm با $\text{PH}=7/4$ بدون حضور فوتوکاتالیزور و هم‌زدن در تاریکی به مدت ۹۰ دقیقه.

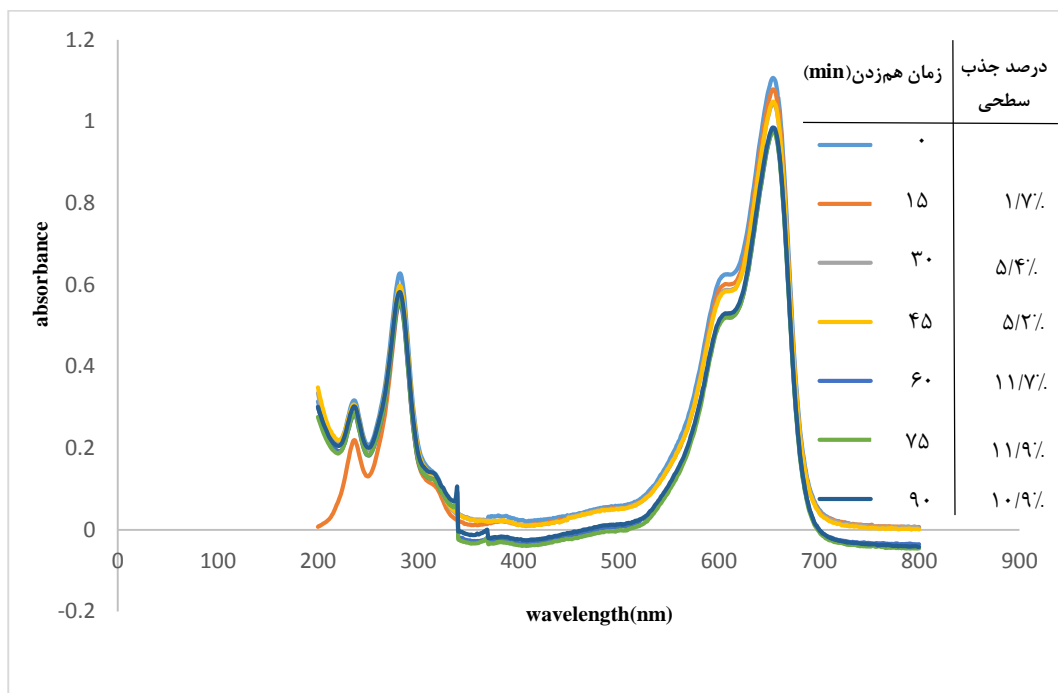
نمونه B1 با ۱۹/۵ درصد جذب سطحی متیلن بلو بعد از ۷۵ دقیقه هم‌زدن، بیشترین جذب سطحی را دارد. علاوه بر B1، نمونه‌های B5، B6، B13 و B16 با درصد جذب سطحی بالای ۱۵٪ مناسب برای تخریب فوتوکاتالیزوری زیر نور UV با بازده بالا می‌باشند. جذب سطحی بالای نمونه‌های B1، B5، B6، B8، B13 و B16 را می‌توان به اندازه ذره در این نمونه‌ها نسبت داد، چراکه در جدول ۳-۵ نشان داده شده است این نمونه‌ها دارای اندازه ذره کوچک‌تری می‌باشند [۴۰].



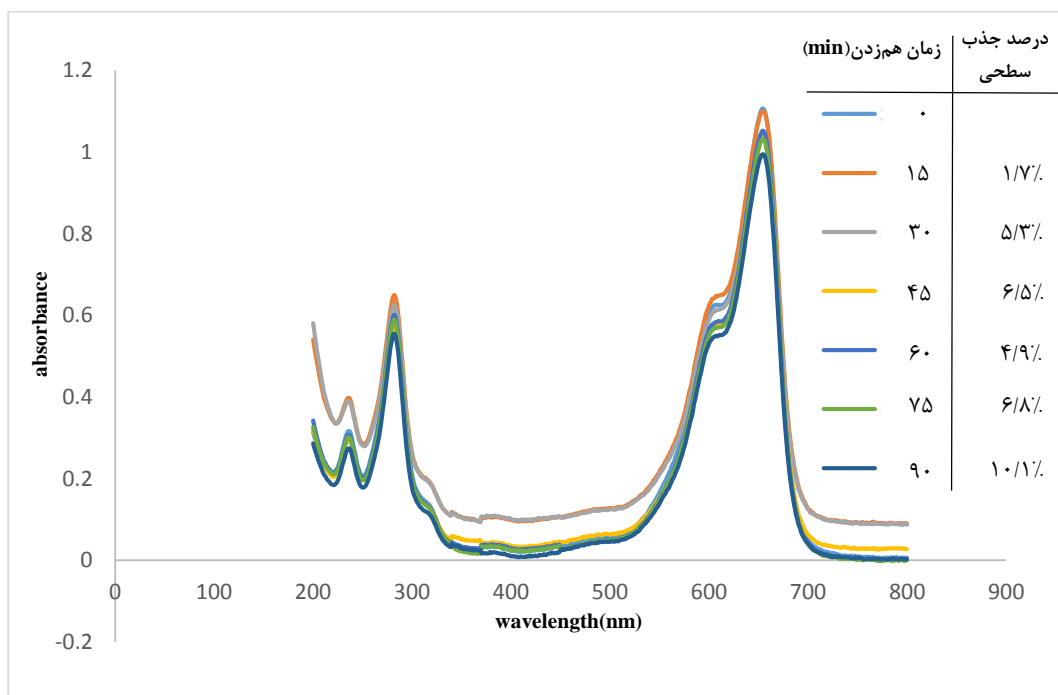
شکل ۳-۲۵: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B1 و هم زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



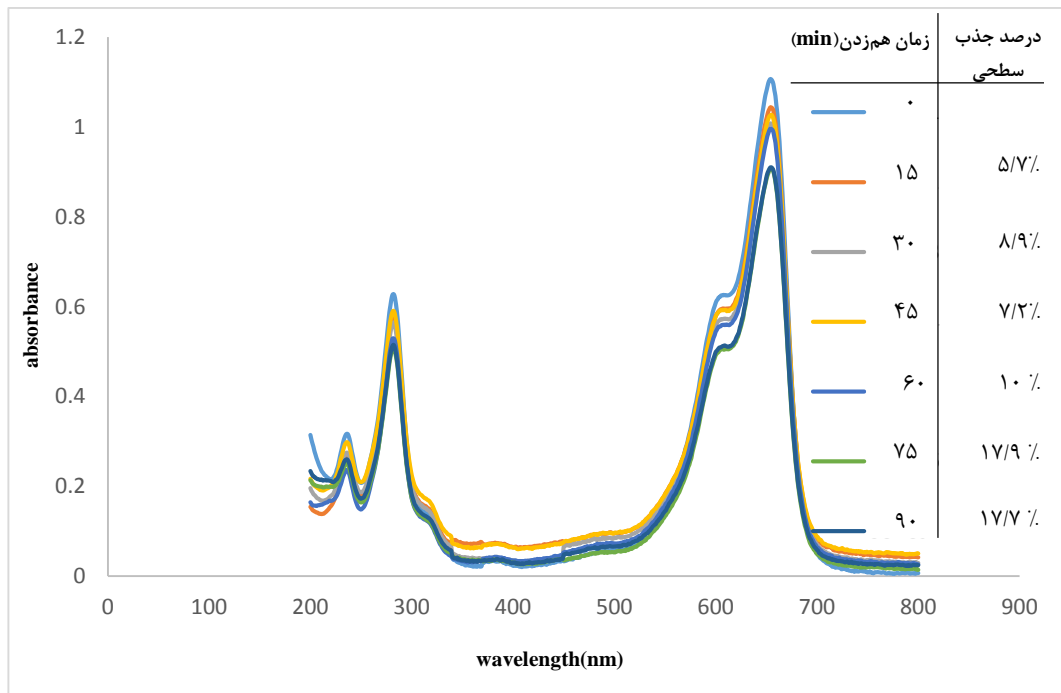
شکل ۳-۲۶: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B2 و هم زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



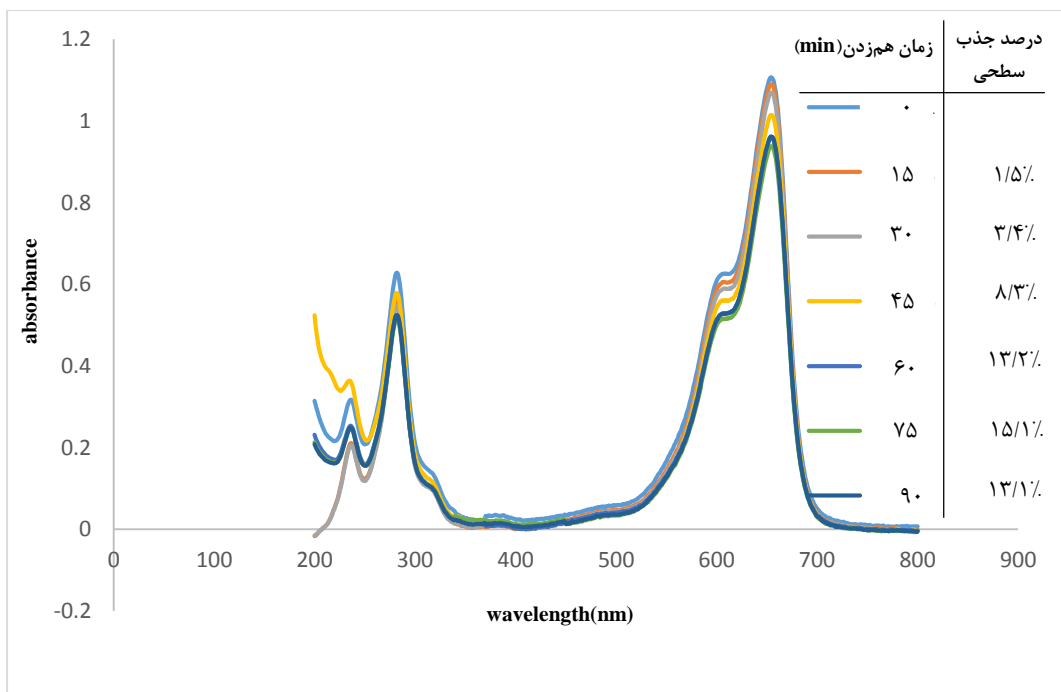
شکل ۳-۲۷: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B3 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه.



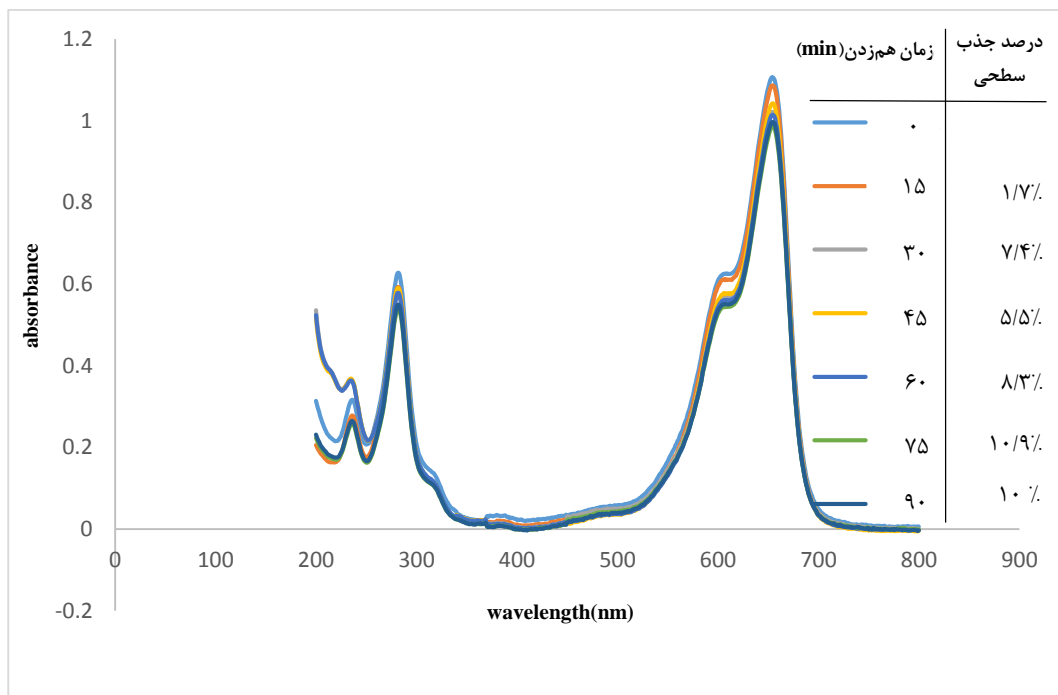
شکل ۳-۲۸: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B4 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه.



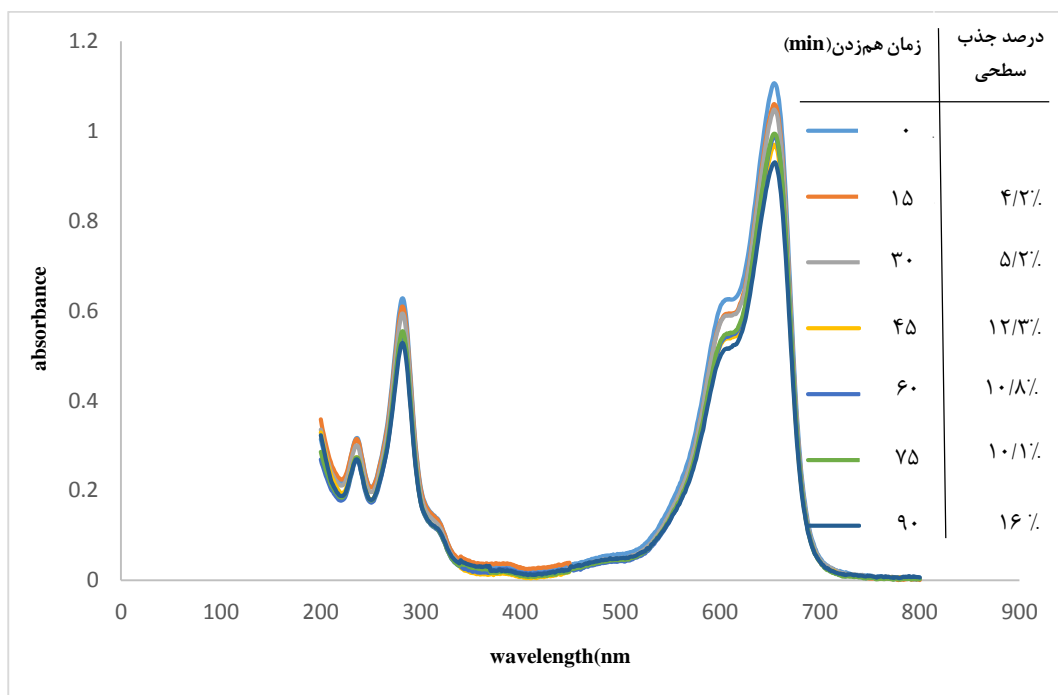
شکل ۳-۲۹: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B5 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



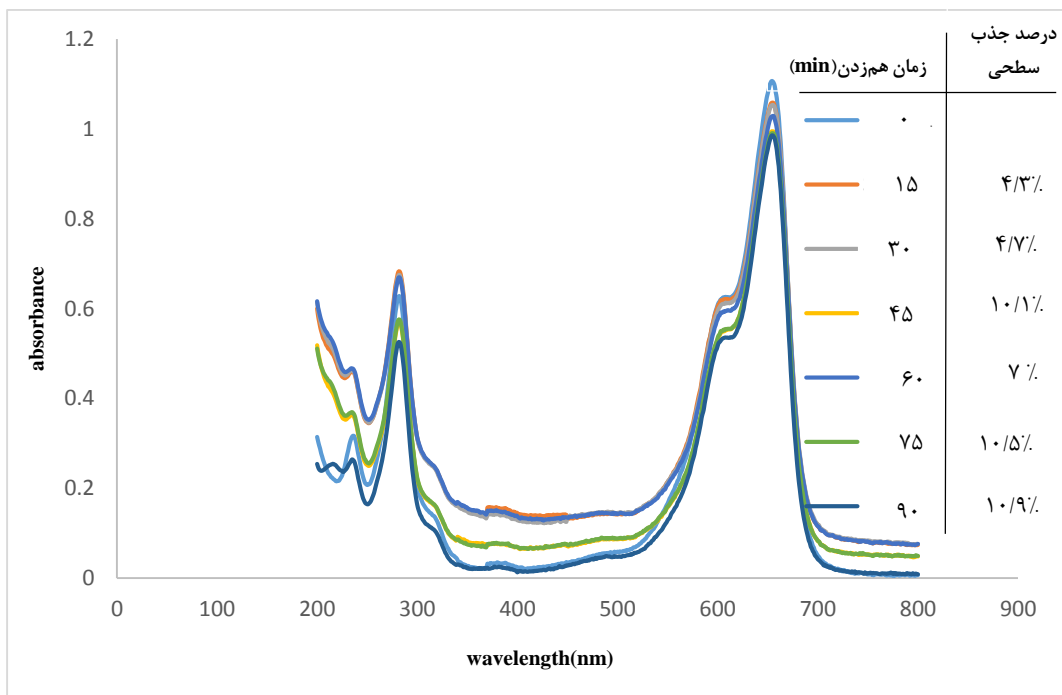
شکل ۳-۳۰: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B6 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



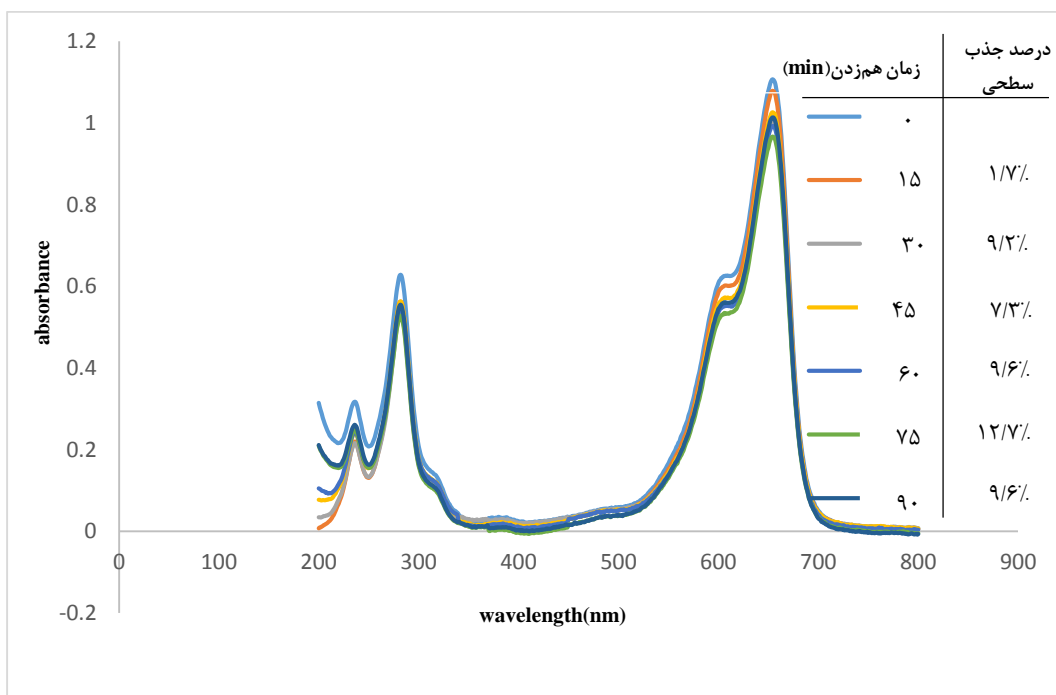
شکل ۳-۳۱: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B7 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



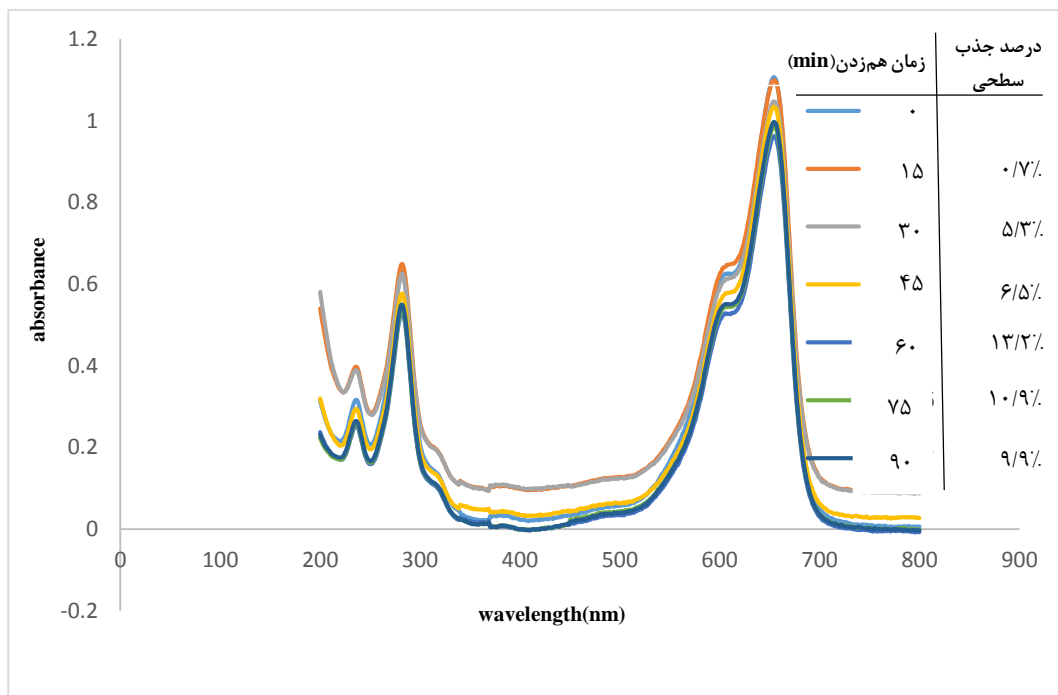
شکل ۳-۳۲: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B8 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



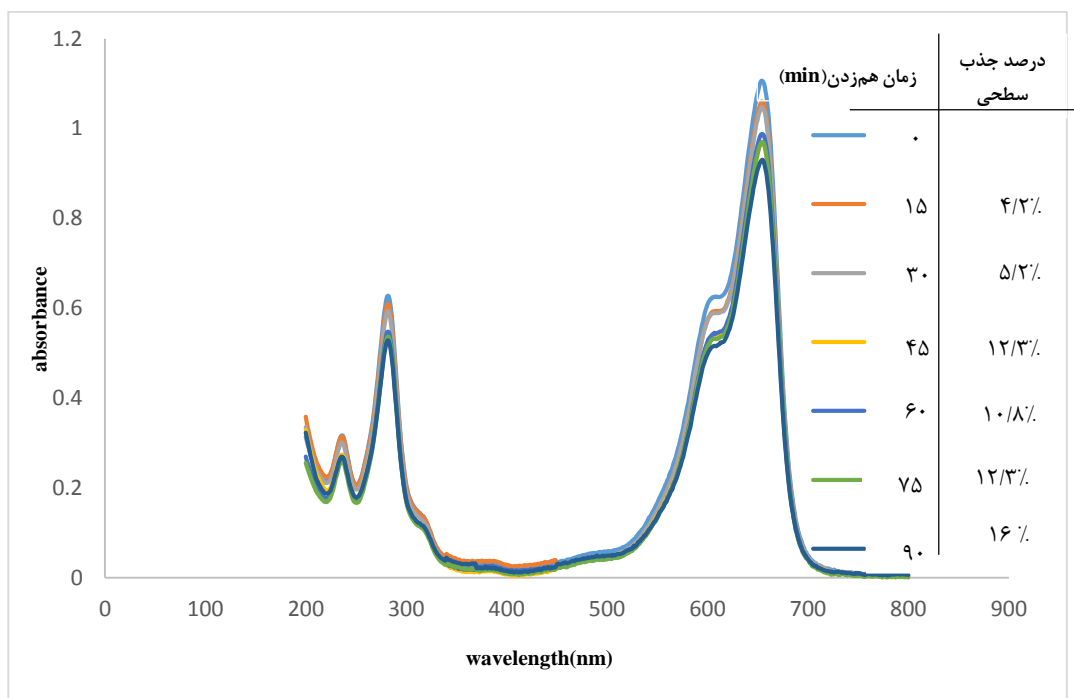
شکل ۳-۳: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B9 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



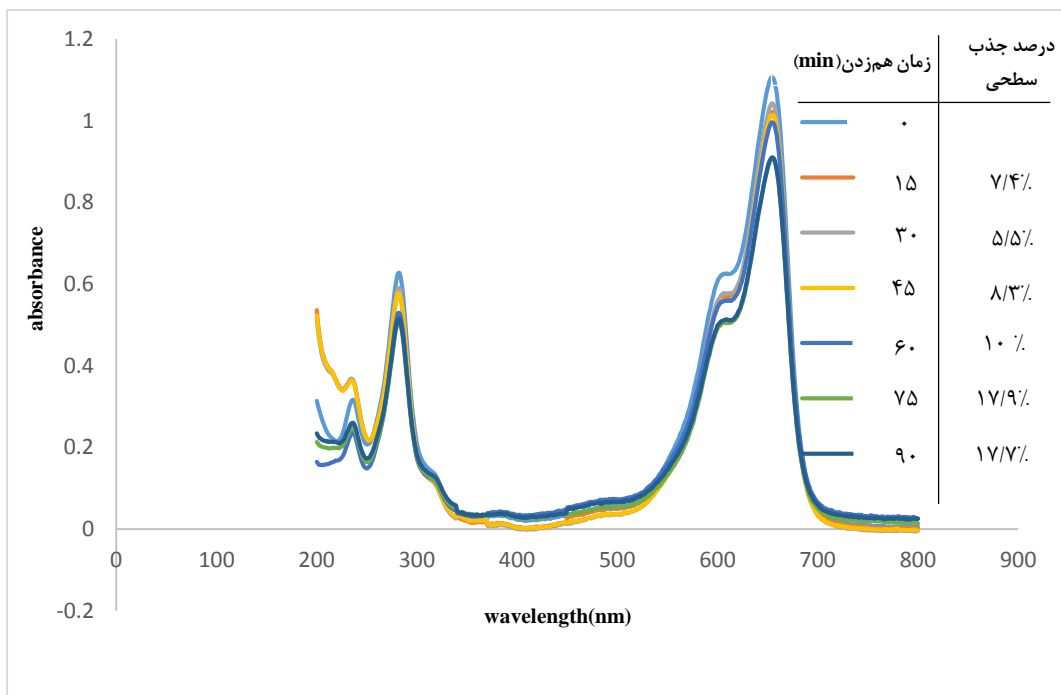
شکل ۳-۴: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B10 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



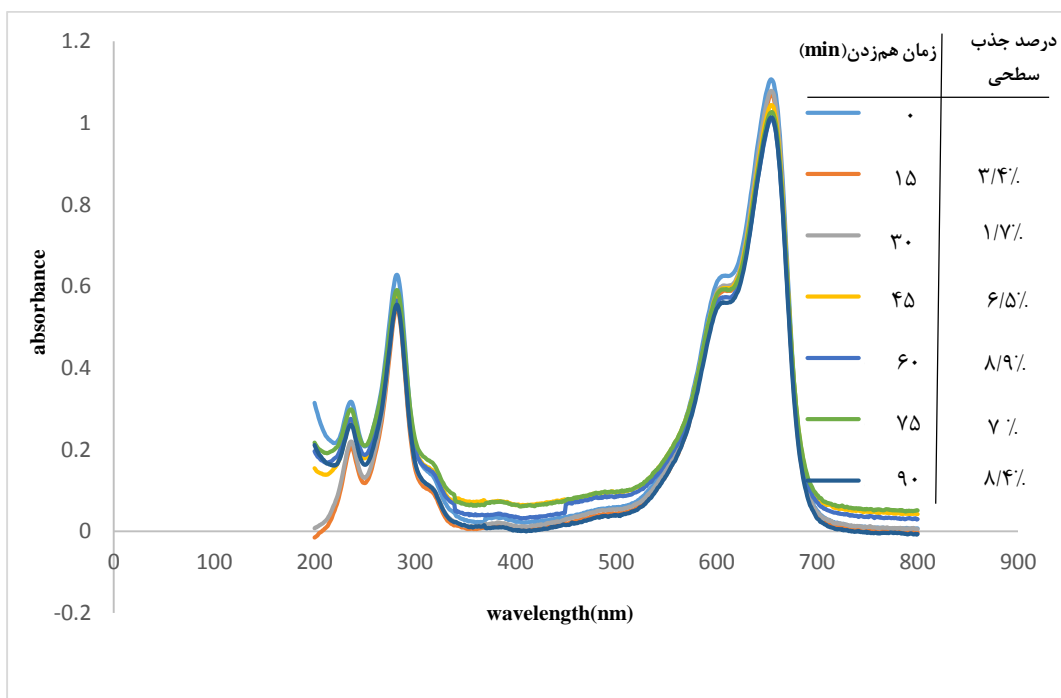
شکل ۳-۳۵: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B11 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه.



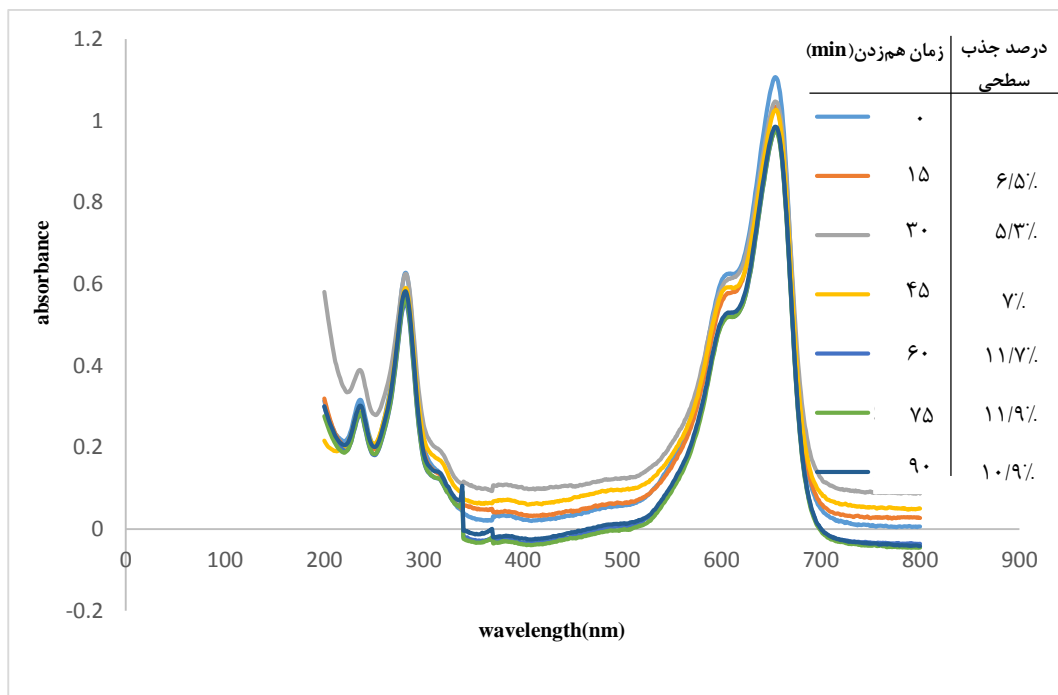
شکل ۳-۳۶: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B12 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه.



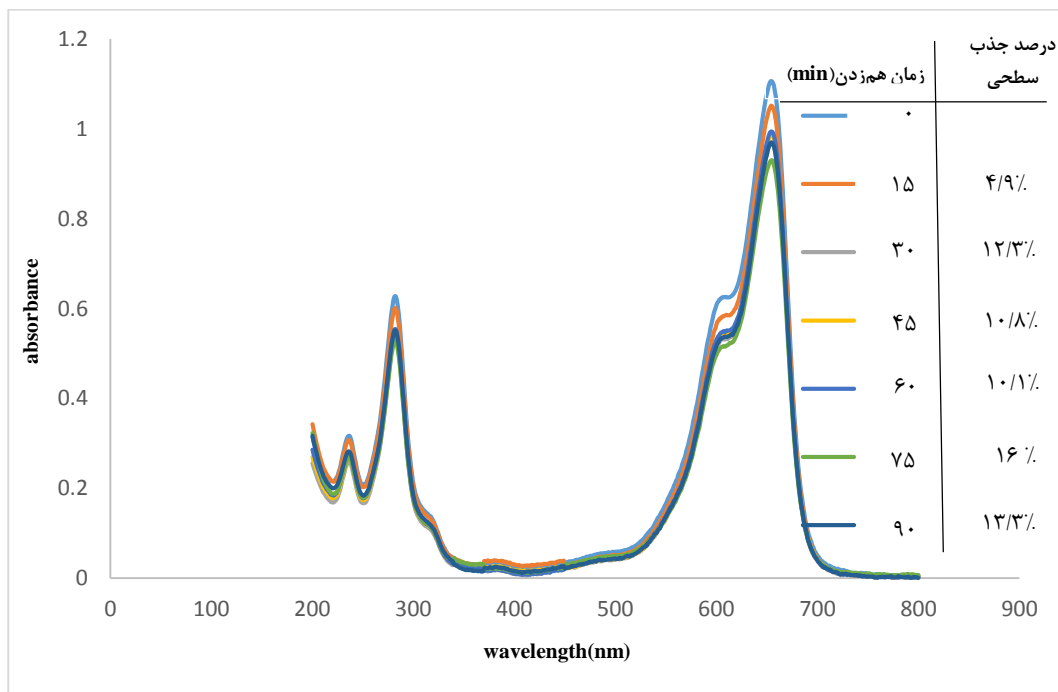
شکل ۳-۳۷: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B13 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



شکل ۳-۳۸: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B14 و هم‌زدن به مدت ۹۰ دقیقه.



شکل ۳-۳۹: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B15 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه.



شکل ۳-۴۰: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B16 و همزدن به مدت ۹۰ دقیقه.

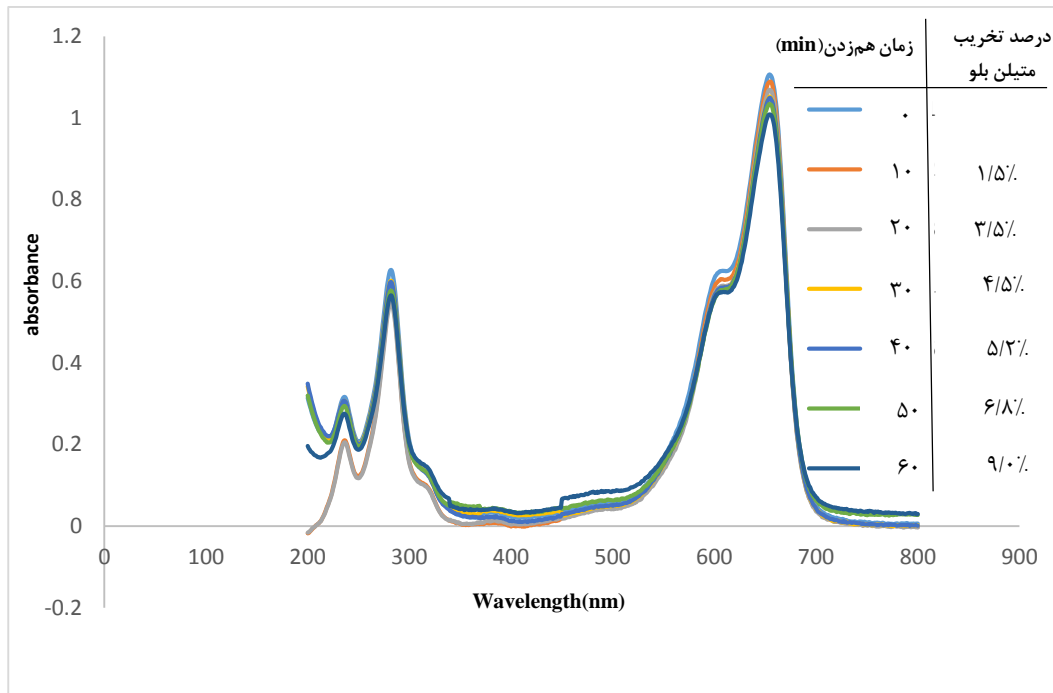
جدول ۳-۵: درصد جذب متیلن بلو بر روی نمونه‌های باریم زیرکونات پس از ۷۵ دقیقه.

نمونه	درصد جذب سطحی	اندازه ذره (nm)
B1	۱۹/۵٪	۱۵
B2	۱۰/۹٪	۱۹
B3	۱۱/۹٪	۲۰
B4	۶/۸٪	۲۴
B5	۱۷/۹٪	۱۶
B6	۱۵/۱٪	۱۸
B7	۱۰/۹٪	۲۰
B8	۱۰/۱٪	۲۵
B9	۱۰/۵٪	۲۵
B10	۱۲/۷٪	۱۷
B11	۱۰/۹٪	۲۱
B12	۱۲/۳٪	۲۲
B13	۱۷/۹٪	۲۳
B14	۷٪	۱۹
B15	۱۱/۹٪	۲۳
B16	۱۶/۰٪	۲۱

۳-۳-۳ بررسی تخریب متیلن بلو بر روی باریم زیرکونات

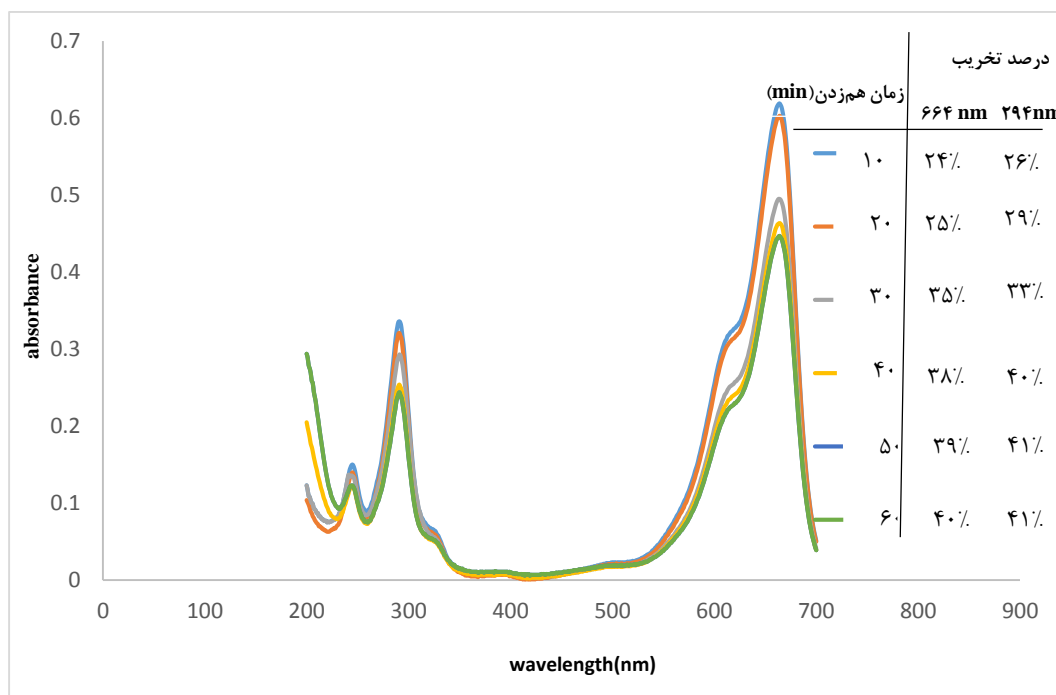
شکل ۳-۴۱ تغییرات طیف UV-Vis محلول متیلن بلو با $\text{PH}=7/4$ زیر نور UV در غیاب فوتوکاتالیزور را نشان می‌دهد به طوری که هر ۱۰ دقیقه طیف UV-Vis محلول متیلن بلو ثبت

شد و درصد تخریب متیلن بلو نیز محاسبه شد. نتایج نشان داد که محلول متیلن بلو به مدت ۱ ساعت زیر نور UV در غیاب فوتوکاتالیزور فقط ۹٪ متیلن بلو تخریب شد.



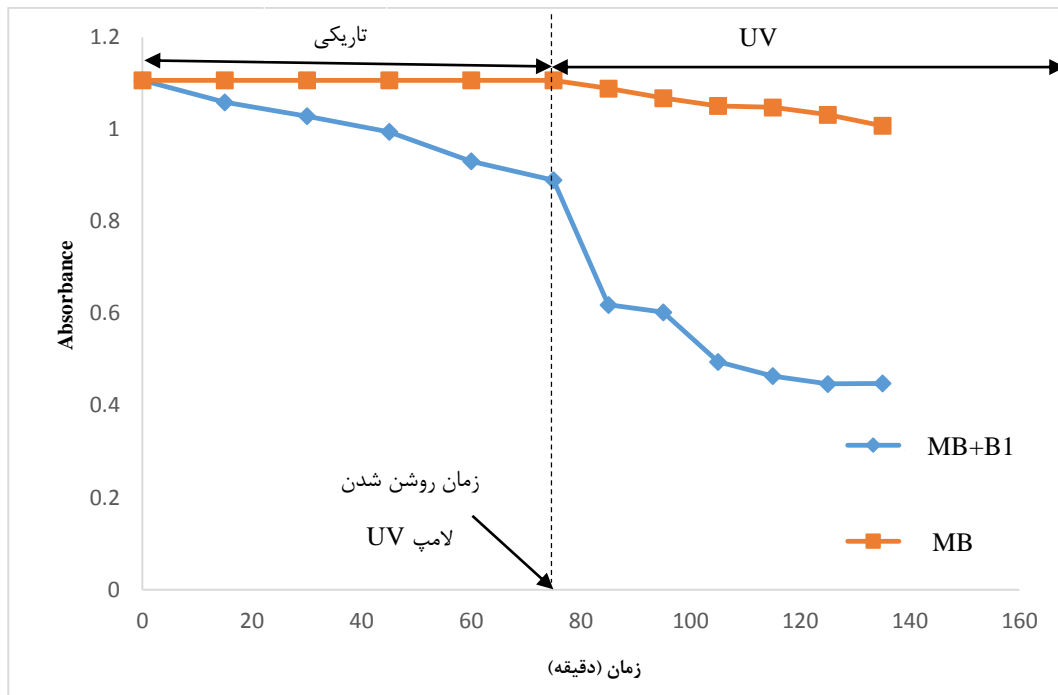
شکل ۳-۴۱: تغییرات طیف UV-Vis ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در غیاب فوتوکاتالیزور و هم‌زدن به مدت یک ساعت زیر نور UV.

نمونه B1 به دلیل جذب سطحی بالا انتخاب شد و در تخریب متیلن بلو زیر نور UV به کار گرفته شد. محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B1 در تاریکی به مدت ۷۵ دقیقه هم‌زده شد که ۱۹/۵٪ متیلن بلو جذب سطحی شد، سپس (مطابق بخش ۲-۷-۳) محلول زیر نور UV قرار گرفت و هر ۱۰ دقیقه طیف UV-Vis آن ثبت گردید.



شکل ۳-۴۲: تغییرات طیف UV-Vis و درصد تخریب ۵۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو ۵ppm با $\text{PH}=7/4$ در حضور ۵۰ میلی گرم نمونه B1 به مدت یک ساعت زیر نور UV.

شکل ۳-۴۲ تغییرات طیف UV-Vis محلول متیلن بلو با $\text{PH}=7/4$ و درصد تخریب آن در حضور فتوکاتالیزور B1 زیر نور UV نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که در همان ۱۰ دقیقه اول حدود ۲۴٪ از متیلن بلو تخریب شد و بعد از ۳۰ دقیقه سرعت تخریب به شدت کاهش یافت. شکل ۳-۴۳ نمودار تغییرات جذب با زمان در طول موج ۶۶۴ نانومتر می‌باشد با شرایط: ۵۰ میلی گرم فتوکاتالیست B1، ۵۰ میلی لیتر محلول ۵ppm متیلن بلو. بررسی نمودار نشان می‌دهد که بعد از ۷۵ دقیقه هم‌زدن محلول متیلن بلو در حضور فتوکاتالیزور B1، حدود ۲۰٪ جذب سطحی صورت گرفت سپس محلول زیر نور UV قرار گرفت و در ۱۰ دقیقه اول ۲۴٪ متیلن بلو تخریب شد. بعد از ۶۰ دقیقه زیر نور UV حدود ۴۰٪ متیلن بلو تخریب شد همچنین در ۳۰ دقیقه آخر فقط ۵٪ متیلن بلو تخریب شد که کاهش سرعت تخریب را نشان می‌دهد. بدین ترتیب بعد از ۷۵ دقیقه هم‌زدن در تاریکی و ۶۰ دقیقه تابش نور UV ۶۰٪ رنگبری صورت گرفت.



شکل ۳-۴: نمودار تغییرات جذب با زمان در طول موج ۶۶۴ نانومتر با شرایط: ۵۰ میلی گرم نمونه B1، ۵۰ میلی لیتر متیلن بلو ppm. Δ

۳-۳-۴ نتیجه گیری

در این پژوهش فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه‌های باریم زیرکونات در ۳ بخش بررسی شد که ابتدا گاف نواری آن به کمک روش تاوس محاسبه گردید، نتایج نشان داد که گاف نواری نمونه‌ها تقریباً یکسان و در حدود ۴/۷۸ eV و ۵/۰۸ است. در بخش بعدی جذب سطحی نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج نشان داد نمونه‌های B1، B5، B6، B13 و B16 به دلیل اندازه ذرات ریز دارای جذب سطحی بالای ۱۵٪ می‌باشند. نمونه B1 با ۱۹/۵٪ بیشترین جذب سطحی را دارد و برای تخریب متیلن بلو زیر نور UV به کار گرفته شد. و در بخش آخر تخریب متیلن بلو در حضور نمونه B1 زیر نور UV بررسی شد که بعد از یک ساعت ۴۰٪ متیلن بلو تخریب شد. بدین ترتیب بعد از ۷۵ دقیقه هم‌زدن در تاریکی و ۶۰ دقیقه تابش نور UV ۶۰٪ متیلن بلو رنگبری شد.

۴-۳ نتیجه‌گیری کلی

فرایند سل ژل-هیدروترمال یک روش جدید برای تهیه باریم زیرکونات از پیش ماده‌های آلکوکسیدی در دمای پایین می‌باشد. روش‌های تهیه باریم زیرکونات در بخش ۱-۱-۱-۲ به طور کامل بررسی شد. روش حاضر نسبت به روش‌های قبلی دارای ۲ مزیت می‌باشد. مزیت اول دمای تکلیس پایین آن است به طوری که در روش حاضر باریم زیرکونات با فاز خالص در دمای تکلیس 800°C به دست آمد اما در روش‌های دیگر مقداری باریم کربنات نیز تولید شده به همین دلیل دمای تکلیس بالاتری به کار برده شده است. به کارگیری پیش ماده‌های آلکوکسیدی و تولید حدواسط آلکوکسیدی، دلیل تولید باریم زیرکونات خالص در دمای تکلیس 800°C می‌تواند باشد. مزیت دوم جذب سطحی بالای متیلن بلو به وسیله‌ی تعدادی از نمونه‌های باریم زیرکونات است که حاصل از اندازه ذرات کوچک آن‌ها می‌تواند باشد.

۵-۳ آینده نگری

- تهیه نانو اکسیدهای فلزی مختلط دیگر همچون باریم تیتانات و کلسیم تیتانات با روش سل-ژل هیدروترمال
- به کارگیری پیش ماده‌های نمکی همچون باریم کلرید و آلکوکسیدی همچون باریم پروپوکسید به عنوان پیش ماده
- به دلیل گاف نواری بزرگ باریم زیرکونات بهتر است:
 - منبع نور UV با طول موج کوتاه‌تری را به کار گرفت
 - با داپ کردن La با غلظت‌های مختلف به جای Ba در شبکه پروسکایت گاف نواری را کاهش داد
- بررسی اثر پارامترهایی همچون اکسنده، PH، غلظت متیلن بلو، مدت زمان تابش نور UV و مقدار کاتالیزور بر تخریب متیلن بلو و بهینه سازی فرایند

- بررسی تخریب متیلن بلو توسط همه‌ی نمونه‌های باریم زیرکونات به دلیل تاثیر ریخت شناسی بر روی تخریب رنگدانه
- بررسی تخریب رنگدانه‌هایی همچون متیل اورانژ در حضور فوتوکاتالیزور باریم زیرکونات زیر نور UV
- بررسی فعالیت کلسیم زیرکونات در تولید سوخت بیودیزل و اثر افزایش مساحت سطح بر روی آن

محاسبات

محاسبه اندازه ذره به کمک معادله شرر:

$$D = k\lambda / (B_M - B_S) \cos \theta$$

D: اندازه متوسط بلورک (نانومتر)، k: ضریب شکل بلور (۰/۸۹)، λ : طول موج تولید کننده پرتو ایکس (نانومتر) (اگر از پرتو k_{α} مس استفاده شده باشد، ۰/۱۵۴ نانومتر)، پهنای نوار در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM)، θ : زاویه پراش (برحسب درجه) می‌باشد. در رابطه شرر k و $\cos \theta$ بدون دیمانسیون هستند و دیمانسیون B، λ و D نیز باید از یک جنس (واحد طول) باشد. برای تبدیل دیمانسیون B از درجه به واحد طول از فرمول زیر استفاده می‌شود:

$$\frac{B \times 2 \times 3.1416}{360}$$

محاسبه اندازه نمونه B1:

$$2\theta = 30.06 \quad B_M = 0.0117 \quad B_S = 0.0023$$

$$\frac{0.89 \times 0.154}{0.0094 \times \cos 15.03} = 15.2 \text{ nm}$$

داده‌های XRD نمونه‌های باریم زیرکونات جهت محاسبه اندازه ذرات با رابطه شرر در جدول ۳-

۶ نشان داده شده است.

جدول ۳-۶: داده‌های XRD نمونه‌های باریم زیرکونات جهت محاسبه اندازه ذرات با رابطه شرر.

نمونه	B _M	B _s	2θ	اندازه ذره (nm)
B1	۰/۰۱۱۷	۰/۰۰۲۳	۳۰/۰۶	۱۵
B2	۰/۰۰۹۶	۰/۰۰۲۳	۳۰/۱۲	۱۹
B3	۰/۰۰۹۴	۰/۰۰۲۳	۳۰/۲۳	۲۰
B4	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۲۳	۲۹/۹۳	۲۴
B5	۰/۰۱۱۳	۰/۰۰۲۳	۳۰/۱۲	۱۶
B6	۰/۰۱۰۱	۰/۰۰۲۳	۳۰/۰۶	۱۸
B7	۰/۰۰۹۴	۰/۰۰۲۳	۳۰/۱۲	۲۰
B8	۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۲۳	۳۰/۰۸	۲۵
B9	۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۲۳	۳۰/۱۰	۲۵
B10	۰/۰۱۰۶	۰/۰۰۲۳	۳۰/۰۶	۱۷
B11	۰/۰۰۹۰	۰/۰۰۲۳	۳۰/۱۶	۲۱
B12	۰/۰۰۸۷	۰/۰۰۲۳	۳۰/۰۸	۲۲
B13	۰/۰۰۸۵	۰/۰۰۲۳	۳۰/۲۰	۲۳
B14	۰/۰۰۹۹	۰/۰۰۲۳	۳۰/۱۵	۱۹
B15	۰/۰۰۸۳	۰/۰۰۲۳	۳۰/۱۵	۲۳
B16	۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۲۳	۳۰/۱۲	۲۱

- [١] M. Fernández-García, and J. A. Rodriguez, “Metal oxide nanoparticles”, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2011.
- [٢] A. Mishra, and R. Prasad, “Preparation and application of perovskite catalysts for diesel soot emissions control: an overview”, *Catalysis Reviews*, vol. 56, no. 1, pp. 57-81, 2014.
- [٣] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*: John Wiley & Sons, 2007.
- [٤] B. Guillaume, F. Boschini, I. Garcia-Cano, A. Rulmont, R. Cloots, and M. Ausloos, “Optimization of BaZrO₃ sintering by control of the initial powder size distribution; a factorial design statistical analysis”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 16, pp. 3593-3604, 2005.
- [٥] L. R. Macario, M. L. Moreira, J. Andrés, and E. Longo, “An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaZrO₃ microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions”, *CrystEngComm*, vol. 12, no. 11, pp. 3612-3619, 2010.
- [٦] H. Zhou, Y. Mao, and S. S. Wong, “Shape control and spectroscopy of crystalline BaZrO₃ perovskite particles”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 17, pp. 1707-1713, 2007.
- [٧] K. Kanie, Y. Seino, M. Matsubara, M. Nakaya, and A. Muramatsu, “Hydrothermal synthesis of BaZrO₃ fine particles controlled in size and shape and fluorescence behavior by europium doping”, *New Journal of Chemistry*, vol. 38, no. 8, pp. 3548-3555, 2014.
- [٨] V. Romero, E. De la Rosa, P. Salas, and J. Velazquez-Salazar, “Strong blue and white photoluminescence emission of BaZrO₃ undoped and lanthanide doped phosphor for light emitting diodes application,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 196, pp. 243-248, 2012.
- [٩] R. Watanabe, Y. Saito, and C. Fukuhara, “Dehydrogenation of ethylbenzene over zirconium-based perovskite-type catalysts of AZrO₃ (A: Ca, Sr, Ba)”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 482, pp. 344-351, 2014.
- [١٠] B. Su, and K. Choy, “Structure and growth characteristics of BaZrO₃ films produced using an electrostatic assisted aerosol-gel deposition method”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, no. 7, pp. 1629-1633, 1999.
- [١١] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser, and R. Haberkorn, “Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 17, no. 2, pp. 145-158, 2000.
- [١٢] Z. Lu, Y. Tang, L. Chen, and Y. Li, “Shape-controlled synthesis and characterization of BaZrO₃ microcrystals”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 266 ,no. 4, pp. 539-544, 2004.

- [13] A. Aimable, B. Xin, N. Millot, and D. Aymes, “Continuous hydrothermal synthesis of nanometric BaZrO₃ in supercritical water”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 1, pp. 183-189, 2008.
- [14] F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots, and B. Vertruyen, “Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO₃ by precipitation in aqueous basic solution below 100 C” , *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 8, pp. 1457-1462, 2009.
- [15] S. Parida, S. Rout, L. Cavalcante, E. Sinha, M. S. Li, V. Subramanian, N. Gupta, V. Gupta, J. A. Varela, and E. Longo, “Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO₃”, *Ceramics International*, vol. 38, no. 3, pp. 2129-2138, 2012.
- [16] B. Liu, X. Lin, L. Zhu, X. Wang, and D. Xu, “Fabrication of calcium zirconate fibers by the sol–gel method”, *Ceramics International*, vol. 40, no. 8, pp. 12525-12531, 2014.
- [17] Z. Li, W. E. Lee, and S. Zhang, “Low-Temperature Synthesis of CaZrO₃ Powder from Molten Salts”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 2, pp. 364-368, 2007.
- [18] P. Stoch, J. Szczerba, J. Lis, D. Madej, and Z. Pędzich, “Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO₃”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 3, pp. 665-670, 2012.
- [19] A. Kawashima, K. Matsubara, and K. Honda, “Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production”, *Bioresource technology*, vol. 99, no. 9, pp. 3439-3443, 2008.
- [20] T. Venkateswarulu, C. V. Raviteja, K. V. Prabhaker, D. J. Babu, A. Reddy, M. Indira, and A. Venkatanarayana, “A Review on Methods of Transesterification of Oils and Fats in Bio-diesel Formation”, *International Journal of ChemTech Research*, vol. 6, no. 4, pp. 2568-2576, 2014.
- [21] S. Xia, X. Guo, D. Mao, Z. Shi, G. Wu, and G. Lu, “Biodiesel synthesis over the CaO–ZrO₂ solid base catalyst prepared by a urea–nitrate combustion method”, *RSC Advances*, vol. 4, no. 93, pp. 51688-51695, 2014.
- [22] M. Zhou, and A. Ahmad, “Sol–gel processing of In-doped CaZrO₃ solid electrolyte and the impedimetric sensing characteristics of humidity and hydrogen”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 129, no. 1, pp. 285-291, 2008.
- [23] T. Yu, W. Zhu, C. Chen, X. Chen, and R. G. Krishnan, “Preparation and characterization of sol–gel derived CaZrO₃ dielectric thin films for high-k applications”, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 348, no. 1, pp. 440-445, 2004.
- [24] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, and Q. Xin, “Synthesis and photoluminescence properties of Eu³⁺-doped AZrO₃ (A= Ca, Sr, Ba) perovskite”, *Journal of alloys and compounds*, vol. 459, no. 1, pp. 103-106, 2008.
- [25] H. Komagata, R. Kato, and A. Kato, “Synthesis of Zr-based perovskite-type alloy phosphors by polymerized complex method”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 2S, pp. 02BC08, 2014.

- [۲۶] B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, and U. O. Méndez, *Microwave hydrothermal and solvothermal processing of materials and compounds*: INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [۲۷] H. Hayashi, and Y. Hakuta, “Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water”, *Materials*, vol. 3, no. 7, pp. 3794-3817, 2010.
- [۲۸] T.-N. Ye, M. Xu, W. Fu, Y.-Y. Cai, X. Wei, K.-X. Wang, Y.-N. Zhao, X.-H. Li, and J.-S. Chen, “The crystallinity effect of mesocrystalline BaZrO₃ hollow nanospheres on charge separation for photocatalysis”, *Chemical Communications*, vol. 50, no. 23, pp. 3021-3023, 2014.
- [۲۹] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures”, *Revista Mexicana de Fisica S*, vol. 53, no. 5, pp. 18, 2007.
- [۳۰] M. Nowak, B. Kauch, and P. Szperlich, “Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy”, *The Review of scientific instruments*, vol. 80, no. 4, pp. 046107-046107, 2009.
- [۳۱] K. Dai, L. Lu, and G. Dawson, “Development of UV-LED/TiO₂ device and their application for photocatalytic degradation of methylene blue”, *Journal of materials engineering and performance*, vol. 22, no. 4, pp. 1035-1040, 2013.
- [۳۲] S. S. Arbuji, R. R. Hawaldar, U. P. Mulik, B. N. Wani, D. P. Amalnerkar, and S. B. Waghmode, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ towards methylene blue degradation”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 168, no. 1, pp. 90-94, 2010.
- [۳۳] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.-M. Herrmann, “Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, no. 2, pp. 157-145, 2001.
- [۳۴] R. Borja-Urby, L. Díaz-Torres, P. Salas, E. Moctezuma, M. Vega, and C. Ángeles-Chávez, “Structural study, photoluminescence, and photocatalytic activity of semiconducting BaZrO₃: Bi nanocrystals”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, no. 17, pp. 1382-1387, 2011.
- [۳۵] X. Ma, J. Zhang, H. Li, B. Duan, L. Guo, M. Que, and Y. Wang, “Violet blue long-lasting phosphorescence properties of Mg-doped BaZrO₃ and its ability to assist photocatalysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, pp. 564-569, 2013.
- [۳۶] H. P. Kumar, C. Vijayakumar, C. N. George, S. Solomon, R. Jose, J. Thomas, and J. Koshy, “Characterization and sintering of BaZrO₃ nanoparticles synthesized through a single-step combustion process”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 458, no. 1, pp. 528-531, 2008.
- [۳۷] L. van Rij, L. Winnubst, L. Jun, and J. Schoonman, “Analysis of the preparation of In-doped CaZrO₃ using a peroxo-oxalate complexation method”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 11, pp. 2521-15 2000.

- [३८] A. Bisen, A. Satapathy, S. Parida, E. Sinha, S. Rout, and M. Kar, “Structural, optical band gap, microwave dielectric properties and dielectric resonant antenna studies of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{La}_{(2x/3)}\text{ZrO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615, pp. 1006-1012, 2014.
- [३९] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures”, *Revista Mexicana de Fisica S*, vol. 53, no. 5, pp. 18, 2007.
- [४०] N. Prastomo, N. H. binti Zakaria, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai, and A. Matsuda, “High surface area BaZrO_3 photocatalyst prepared by base-hot-water treatment”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 14, pp. 2699-2705, 2011.

Abstract

In this research, we have been used hydrothermal-assisted sol-gel processing for the preparation of nano-sized BaZrO₃ and CaZrO₃ ceramics using alkoxide precursors. The influence of several synthesis parameters such as temperature, solvent and precursor have been investigated on the morphology, crystalline size and purity of the produced powders. Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, TG/DTA analysis and scanning electron microscopy have been used for this purpose. The results showed that the single phase BaZrO₃ with 10 nm particle size, has been prepared by hydrothermal hydrolysis of barium ethoxyethoxid and zirconium ethoxyethoxide precursors in ethoxyethanol at 100 °C. In addition, XRD and IR showed that highly crystalline single phase CaZrO₃ has been prepared by hydrothermal hydrolysis of calsium ethoxyethoxid and zirconium ethoxyethoxide precursors in the 1:1 mixture of ethoxyethanol and toluene at 50 °C. The band gap of the produced barium zirconate powders have been determined by the method proposed by Wood and Tauc in the rang of 4.78 and 5.08 eV. The B1 samle (single phase barium zirconate with the smallest particle size according to the scherrer equation) has been tested in the photocatalytic degradation of methylene blue. The UV-Vis spectroscopic results showed that the maximum adsorption (19.5%) of this pigment was obtained after 75 minutes in the 5 ppm solution in dark. The irradiation of this solution under the UV-light has been degraded up to 40% of the methylene blue pigment after 60 min.

Keywords: sol-gel, alkoxide, hydrothermal, methylene blue, band gap



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

**Investigation of temperature, solvent and precursor on
preparation of $AZrO_3(A:Ca,Ba)$ nano-particle by hydrothermal-
Assisted sol-gel processing and investigation of their catalytic
application**

Mohsen Mahdavinia

Supervisor:

Dr. Mahdi Mirzaee

January 2016