

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

ساخت و شناسایی نانورنگدانه سرب کرومات

مرضیه وفایی

پایان نامه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

استاد راهنما: خانم دکتر تجردی

بهمن ۱۳۸۵

الهی! همه شادیها بی یاد تو غرور است و همه غمها با یاد تو سرور.

الهی! بنیاد توحید مرا خراب نکن و باغ امیدم را بی آب مکن.

الهی! می بینی و می دانی و برآوردن می توانی.

الهی! دانی که بی تو هیچ کسم ، دستم گیر که در تو رسم.

الهی! با تو آشنا شدم، از خلأق جدا شدم، در جهان شیدا شدم، نهان بودم، پیدا شدم.

الهی! دانایی ده که از راه نیفتم و بینایی ده که در چاه نیفتم.

الهی! آفریدی رایگان، روزی دادی رایگان، پس بیامرز رایگان، که تو خدایی نه بازرگان.

تقدیم به

وجود ارزشمند پدر و مادرم

به پاس تمام زحمات خالصانه شان

چکیده

رنگدانه سرب کرومات یک رنگدانه مهم است که به عنوان فوتوحسگر به کار می رود. به علت تاثیر اندازه و مورفولوژی نانو مواد بر خواص نوری، الکترونیکی و مغناطیسی شان، ساخت انتخابی با کنترل مورفولوژی و اندازه مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، تاثیر سورفکتانت های مختلف بر شکل و اندازه محصول سرب کرومات بررسی شده است. همچنین محصولات، با دستگاههای XRD، UV، IR و SEM مورد شناسایی قرار گرفته اند.

نوع سورفکتانت بر اندازه و مورفولوژی محصول تاثیر بسزایی دارد. در حضور سورفکتانت تری سدیم سترات، نانوبلورهای سرب کرومات با ساختار مونوکلینیک حاصل شد. در حضور سورفکتانت های پلی وینیل پیرولیدون، سدیم دودسیل سولفونات و پلی سدیم ۴-استایرن سولفونات مورفولوژی محصول، میله ای بود. سرب کرومات تولید شده در حضور پلی اکریلیک اسید سدیم به مدت چهار ماه نیز کلوئید پایدار بود. همچنین محصول تولید شده در حضور پلی دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید، نانوذرات آگلومره بود.



فصل اول: مطالعات نظری

۱	۱-۱ مقدمه
۱	۲-۱- رنگ
۲	۳-۱- طبقه بندی مواد رنگی
۲	۱-۳-۱- پیگمان ها
۵	۴-۱- تفاوت پیگمان های طبیعی و مصنوعی
۵	۵-۱- تفاوت پیگمان های آلی و معدنی
۶	۶-۱- پیگمان های کرومی
۶	۱-۶-۱- پیگمان های رنگی کرومات براساس سرب کرومات
۸	۷-۱- تکنولوژی نانو
۱۰	۸-۱- نانو رنگدانه ها
۱۰	۹-۱- روش های تهیه نانو $PbCrO_4$
۱۶	۱۰-۱- تشخیص فاز و پلی مورف سرب کرومات
۱۷	۱۱-۱- فاکتورهای مؤثر بر تولید کرومات ها
۱۷	۱-۱۱-۱- تأثیر pH روی ساخت سرب کرومات ها
۱۹	۲-۱۱-۱- تأثیر سورفکتانتها بر تولید نانو رنگدانه سرب کرومات

فصل دوم: بخش تجربی

۲۲	۱-۲- مقدمه
۲۲	۲-۲- مواد و دستگاه ها
۲۳	۳-۲- روشهای سنتز نانورنگدانه سرب کرومات
۲۳	۱-۳-۲- روش متداول ساخت نانورنگدانه سرب کرومات

۲۵	۲-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور تری سدیم سیترات
۲۷	۳-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور سدیم دودسیل سولفونات
۲۹	۴-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور پلی وینیل پیرولیدون (PVP)
۳۱	۵-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور PVP به روش میکروویو
۳۲	۶-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور PVP با پیش ماده دی کرومات
۳۴	۷-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور تری سدیم سیترات به روش میکروویو
۳۶	۸-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور SDS به روش میکروویو
۳۸	۹-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور پلی (سدیم ۴- استایرن سولفونات)
۴۰	۱۰-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور پلی اکریلیک اسید سدیم
۴۰	۱۱-۳-۲- تهیه سرب کرومات در حضور پلی دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۴	۱-۳- مقدمه
۴۴	۲-۳- بررسی داده های حاصل از پراش پرتو ایکس
۴۵	۳-۳- بررسی داده های حاصل از طیف سنجی زیر قرمز
۴۶	۴-۳- بررسی داده های حاصل از طیف سنجی فرا بنفش - مرئی
۴۹	۵-۳- بررسی تصاویر SEM
۵۳	۶-۳- پیشنهادات
۵۵	پیوست
	مراجع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱	شکل (۱-۱) محدوده طیف مرئی
۶	شکل (۲-۱) ساختار بلور سرب کرومات
۱۱	شکل (۳-۱) تصویر SEM سرب کرومات کلونیدی در الف (w=۲ ب) w=۱۵ (ج) w=۳۰
۱۲	شکل (۴-۱) تصویر SEM نانومپله ها ی سرب کرومات تولید شده در حضور PVP
۱۲	شکل (۵-۱) تصاویر SEM سرب کرومات تولید شده در الف) غیاب سورفکتانت، در حضور ب) CTAB و ج) DBSS
۱۲	شکل (۶-۱) تشکیل جفت یون CrO_4^{2-} و $CTAB^+$ و فرآیند رشد نانومپله ها
۱۳	شکل (۷-۱) تشکیل جفت یون DBS^{2-} و Pb^{2+} و فرآیند رشد نانوذرات
۱۵	شکل (۸-۱) مقایسه محصولات واکنش نمک سرب با نمک کرومات با غلظت‌های مختلف در دمای اتاق
۱۷	شکل (۹-۱) الگوی پراش پرتو X سرب کرومات سنتز شده در الف) pH=1 ب) pH=4 ج) pH=7 د) pH=9 ه) pH=14
۱۷	شکل (۱۰-۱) تصویر TEM سرب کرومات ساخته شده در عدم حضور سورفکتانت در الف) pH=1 ب) pH=4 ج) pH=7 د) pH=9 ه) pH=14
۲۲	شکل (۱-۲) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۱)
۲۲	شکل (۲-۲) طیف زیر قرمز سرب کرومات (نمونه ۱) به صورت قرص KBr
۲۳	شکل (۳-۲) طیف UV-Vis جامد (نمونه)
۲۴	شکل (۴-۲) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۲)
۲۴	شکل (۵-۲) طیف زیر قرمز (نمونه ۲) به صورت قرص KBr
۲۵	شکل (۶-۲) طیف UV-Vis جامد (نمونه ۲)
۲۶	شکل (۷-۲) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۳)
۲۶	شکل (۸-۲) طیف زیر قرمز (نمونه ۳) به صورت قرص KBr
۲۷	شکل (۹-۲) طیف UV-Vis سرب کرومات تهیه شده در حضور SDS (نمونه ۳)
۲۸	شکل (۱۰-۲) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۴)
۲۸	شکل (۱۳-۲) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۵)

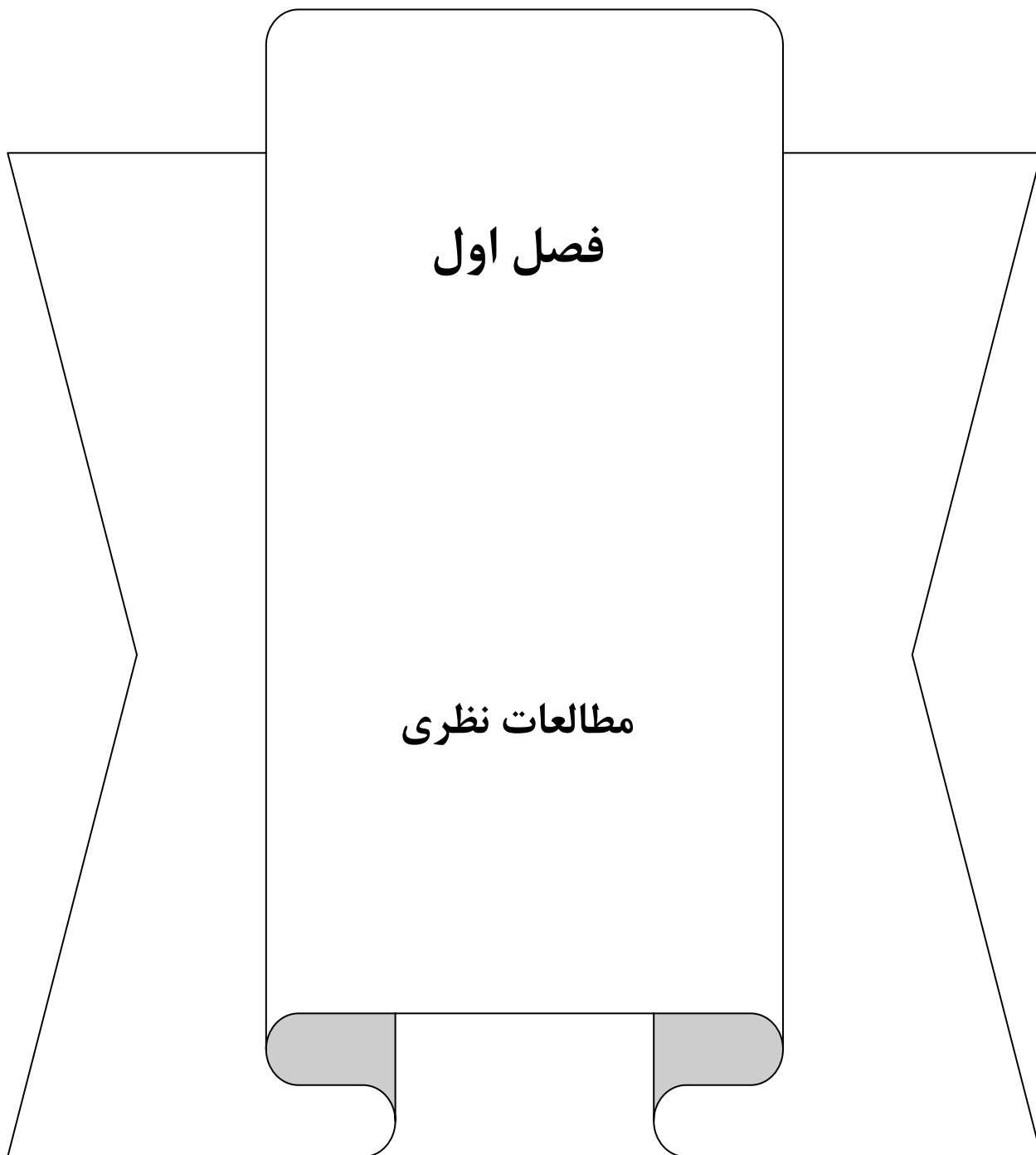
۳۰	شکل (۲-۱۴) طیف زیر قرمز (نمونه ۵) به صورت قرص KBr
۳۱	شکل (۲-۱۵) طیف UV-Vis جامد (نمونه ۵)
۳۲	شکل (۲-۱۶) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۶)
۳۲	شکل (۲-۱۷) طیف زیر قرمز (نمونه ۶)
۳۳	شکل (۲-۱۸) طیف UV-Vis (نمونه ۶)
۳۴	شکل (۲-۱۹) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۷)
۳۴	شکل (۲-۲۰) طیف زیر قرمز (نمونه ۷)
۳۵	شکل (۲-۲۱) طیف UV-Vis (نمونه ۷)
۳۵	شکل (۲-۲۳) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۸)
۳۶	شکل (۲-۲۳) طیف زیر قرمز (نمونه ۸) به صورت قرص KBr
۳۶	شکل (۲-۲۴) طیف UV-Vis جامد (نمونه ۸)
۳۷	شکل (۲-۲۵) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۹)
۳۸	شکل (۲-۲۶) طیف زیر قرمز (نمونه ۹) به صورت قرص KBr
۳۸	شکل (۲-۲۷) طیف UV-Vis (نمونه ۹)
۳۹	شکل (۲-۲۸) طیف UV-Vis جامد (نمونه ۱۰)
۴۰	شکل (۲-۲۹) الگوی پراش پرتو ایکس (نمونه ۱۱)
۴۰	شکل (۲-۳۰) طیف زیر قرمز (نمونه ۱۱) به صورت قرص KBr
۴۱	شکل (۲-۳۱) طیف UV-Vis (نمونه ۱۰)
۴۶	شکل (۳-۱) ترازهای انرژی الکترونی
۴۷	شکل (۳-۲) اوربیتال ملکولی CrO_4
۴۸	شکل (۳-۲) تصویر SEM (نمونه ۶)
۴۹	شکل (۳-۴) تصویر SEM (نمونه ۷)
۴۹	شکل (۳-۵) تصویر SEM (نمونه ۸)
۴۹	شکل (۳-۶) تصویر SEM (نمونه ۹)
۵۰	شکل (۳-۷) تصویر SEM (نمونه ۱۱)

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۰	جدول (۱-۲) مواد مورد استفاده در این پژوهش
۲۰	جدول (۲-۲) دستگاههای مورد استفاده
۴۴	جدول (۱-۳) داده های حاصل از پراش پرتو ایکس
۴۸	جدول (۲-۳) ارتباط میان رنگ نور جذب شده توسط یک ترکیب و رنگ مشاهده شده آن

فصل اول

مطالعات نظری



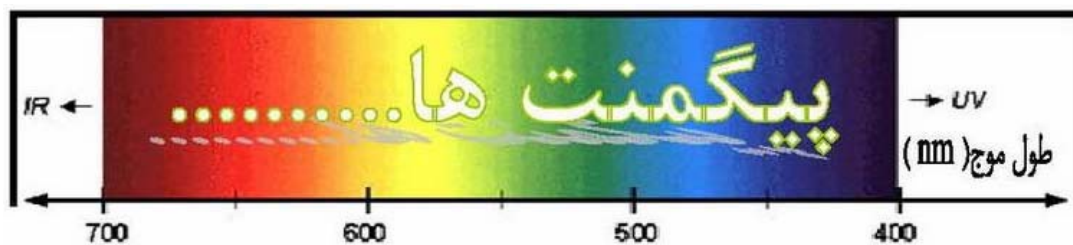
۱-۱ مقدمه

نور عبارت از امواج الکترومغناطیسی است که به صورت بسته‌های انرژی (فوتون) در طول موج معین به چشم یا شیء می‌رسد. رنگ پدیده‌ای واقعی-روانی است و حاصل تفسیر مغز از تصویری که روی پرده شبکیه چشم افتاده است. بنابراین، برای مشاهده اشياء، سه عامل نور، شیء و چشم دخالت دارند.

۲-۱ رنگ

طیف نور مرئی بخش کوچکی از طیف وسیع الکترومغناطیس را تشکیل می‌دهد و بر تشعشعات با طول موج ۳۸۰ تا ۷۸۰ میلی میکرون انطباق دارد.

همان طور که در شکل (۱-۱) مشاهده می‌شود، طیف مرئی شامل نواحی است که توسط سیستم بینایی انسان قابل تشخیص می‌باشد. اشعه پایین تر از ۴۰۰۰ آنگستروم نامرئی و به نام فرا بنفش و بالاتر از ۸۰۰۰ آنگستروم نیز نامرئی بوده و زیر قرمز نامیده می‌شود.



شکل (۱-۱) محدوده طیف نور مرئی



رنگ سفید بین طول موج ۴۰۰۰ تا ۸۰۰۰ آنگستروم قرار دارد که پس از عبور از منشور می تواند به طیفی که شامل هفت رنگ: بنفش، نیلی، آبی، سبز، زرد، نارنجی و قرمز است، تجزیه گردد. بررسی مواد رنگی از نظر شیمیایی، بخش جالبی از شیمی کاربردی را تشکیل می دهد که به شیمی رنگ معروف است. در این قسمت به انواع طبقه بندی مواد رنگی پرداخته می شود.

۱-۳ طبقه بندی مواد رنگی

علاوه بر تقسیم بندی های قدیمی که این مواد را به مصنوعی و طبیعی، گیاهی و غیر گیاهی، معدنی، آلی و ... طبقه بندی می کرده اند، در تقسیم بندی جدید که بر اساس کاربرد رنگها متکی است این مواد به طور کلی به دو بخش عمده زیر تقسیم شده اند:

الف) پیگمان ها (رنگدانه ها) یا پیگمنت ها

ب) رنگها

اغلب رنگها از نظر موارد استفاده شان در صنایع رنگرزی نساجی اهمیت دارند، در صورتی که پیگمان ها در موارد غیر رنگرزی نساجی کاربرد بیشتری دارند. هر چند که بعضی مواقع، چنان مرز مشخصی بین این دو بخش رنگ نمی توان ترسیم نمود.

۱-۳-۱ پیگمان ها

پلاستیکها و پوشش ها و به طور کلی مواد، به دلایل مختلفی رنگ می شوند:

- جهت افزایش جذابیت محصول
- تغییر و بهبود بخشیدن خواص محصول
- متمایز نمودن محصولات

برای این منظور، اصولاً از پیگمنت و دای^۱ (رنگ های آلی محلول) استفاده می شود.

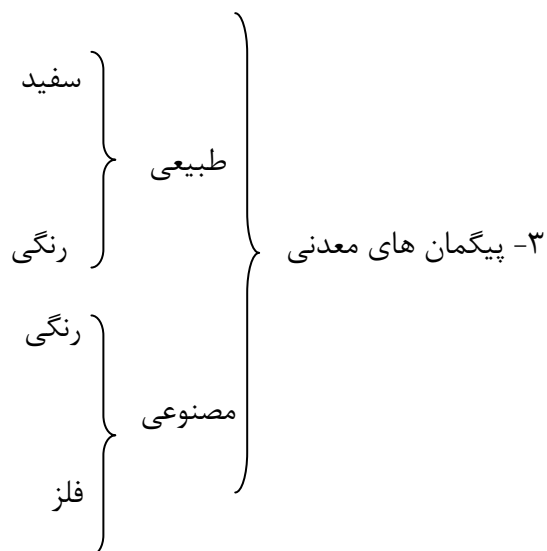
همچنین، پیگمان ها سهم قابل ملاحظه ای در خواص محافظتی و تزئینی- پوششی رنگ دارند و افزودن رنگدانه به رنگ پایه، خاصیت پوشاندن سطح زیرین، سختی و عمر آن رنگ و همچنین، مقاومت در برابر گرما و گاهی در برابر خوردگی را نیز افزایش می دهند. رنگدانه ها، مقاومت در برابر نور را افزایش داده و نفوذ پذیری رنگ در برابر گازهای مضر و رطوبت را باعث می گردد. این مواد جامد تزئینی، در شکل و اندازه های مختلف، در حلال های مربوطه به حالت معلق تهیه می شوند و به کار می روند. پیگمان ها مشتمل بر مواد سفید، سیاه و رنگی بوده که موارد استعمال زیادی از جمله رویه زدن یا پوشش دادن و رنگرزی انبوه را دارند. برای رویه زدن از محلولهای آبی حاوی مواد سفت کننده مثل چسب و سایر رزین ها، روغن های خشک کننده (معمولاً همراه یک یا چند حلال آلی) ترکیب های نرم کننده و غیره استفاده می شود.

در رنگرزی انبوه، پیگمان ها به صورت دیسپرس مصرف می شوند، لذا شکل و ابعاد ذرات آنها حائز اهمیت است. اغلب پیگمان ها به صورت پلی مورفیک (یعنی گذشتن از مراحل مختلف برای ساخت و ظهور آنها) بوده و شرایط تهیه شان باید طوری انتخاب گردند که شکل های بلوری با اندازه ذرات کوچک حاصل شوند. در غیر این صورت اشکالاتی در فرایند رنگ زدن به وجود خواهد آمد.

اغلب پیگمان های اولیه و قدیمی از ترکیب های معدنی با منشأ طبیعی بودند که به دلیل نشان ندادن کیفیت و خواص جالب از خود، به مرور زمان جای خود را به پیگمان های آلی و مصنوعی دادند. پیگمان ها به صورت زیر طبقه بندی می گردند:

۱- پیگمان های آلی (رنگی)

۲- پیگمان های غیر پوششی یا اکستندرها



- پیگمان های سفید معدنی (طبیعی) عبارت اند از: کربنات بازی سرب سفید، سولفات بازی سرب سفید، سیلیکات بازی سرب سفید، روی اکسید، روی سولفید، آنتیموان اکسید و تیتانیم دی اکسید (البته بعضی نیز تیتانیم اکسید را جزء پیگمان سفید معدنی نوع مصنوعی قرار داده اند) و ...
- پیگمان های رنگی معدنی طبیعی: اکسید زرد آهن، اکسید قرمز آهن، اکسید قهوه ای آهن، اکسید سیاه آهن و ...
- پیگمان های رنگی معدنی مصنوعی: اکسیدهای مصنوعی آهن، کروم زرد و نارنجی، کروم سبز، آهن آبی، مولیبدات نارنجی، سرب قرمز، روی زرد، اکسید کروم سبز، اکسید آبدار کروم آلترا فارین آبی، روی کرومات، مس اکسید، رنگهای کادمیمی و ...
- پیگمان های فلزی معدنی مصنوعی: پودر آلومینیومی، پودر نرم برنز، پودر فلز روی و ...
- پیگمان های آلی: عوامل آزوی نامحلول، آزو اسیدها، آنترا کوئینون ها، فتالوسیانین ها و پیگمانهای سیاه کربن.
- اکستندرها: کلسیم کربنات، باریم سولفات، منیزیم سیلیکات، آلومینیوم سیلیکات، سیلیکات مضاعف آلومینیوم و پتاسیم، سیلیس ها، پنبه نسوز، پشم شیشه و ...

۴-۱ تفاوت پیگمان های طبیعی و مصنوعی

۱- پیگمان های طبیعی به فرم طبیعی یا بلوری وجود دارند در صورتی که پیگمان های مصنوعی را می توان به فرم های دلخواه تولید کرد.

۲- پیگمان های طبیعی ممکن است ناخالصی هایی از قبیل سیلیکا داشته باشند که جدا کردن آنها از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. اما پیگمان های مصنوعی یا کاملاً خالص اند و یا ناخالصی بسیار ناچیزی دارند.

۳- اندازه ذرات طبیعی ممکن است درشت و غیریکنواخت باشد در صورتی که می توان تولید انواع مصنوعی را در اندازه ذرات یکنواخت کنترل کرد.

۵-۱ تفاوت پیگمان های آلی و معدنی

۱- یک فیلم براق و جذاب با فامهای گوناگون را می توان با پیگمان های آلی به دست آورد تا پیگمان های معدنی.

۲- خالص ترین پیگمان سفید، تیتانیم دی اکسید و سیاه ترین پیگمان، کربن بلک است که هر دو جزء پیگمان های معدنی به حساب می آیند و به این ترتیب، هیچ پیگمان آلی به صورت سیاه و سفید موجود نیست.

۳- پیوندهای غیر اشباع پیگمان های معدنی کمتر از پیگمان های آلی بوده و لذا در مقابل نور فرا بنفش از خود مقاومت بیشتری نشان می دهند.

۴- تعداد بسیار کمی از پیگمان های آلی در بالاتر از 300°C پایدارند که ممکن است تجزیه یا ذوب شوند، در حالی که پیگمان های معدنی حتی در درجه حرارت های بالاتر نیز مقاوم اند.

۶-۱ پیگمان های کرومی

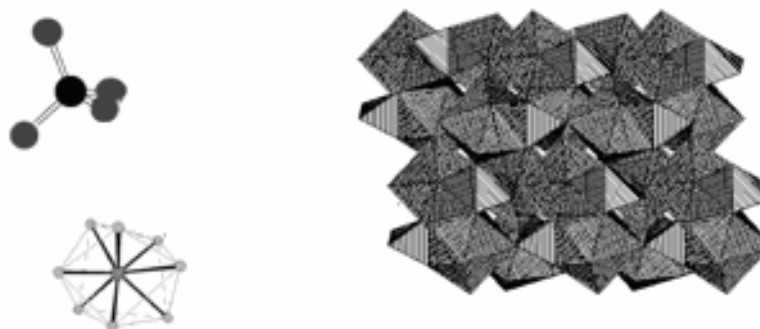
پیگمان های کرومی به دسته های ذیل تقسیم می شوند:

- پیگمان های رنگی کرومات براساس سرب کرومات
- اکسید کروم سبز و اکسید کروم سبز آبدار
- پیگمان های کرومی ضد زنگ [۱-۲].

۱-۶-۱ پیگمان های رنگی کرومات براساس سرب کرومات

کروماتهای فلزات واسطه، خانواده مهمی از مواد معدنی را تشکیل می دهند که به علت پایداری حرارتی و خواص الکتریکی و مغناطیسی شان، در بسیاری از زمینه ها همچون مواد دی الکتریک فتو هادی و فتوحساسها، روان سازها، پیل سوختی اکسیدهای جامد، لیزرها و کاتالیست های واکنش های آلی و مواد هادی یونی و ... کاربرد دارند [۳-۶].

سرب کرومات یک رنگدانه مهم است که به عنوان ماده حساس به نور به کار می رود. این ماده در ساختار بلوری $P2_1/n$ متبلور می شود و به کروکوئیت معروف است. در شکل (۱-۲)، ساختار بلوری سرب کرومات مشاهده می شود [۷].



شکل (۱-۲) ساختار بلور سرب کرومات

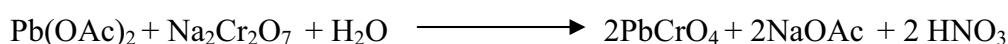
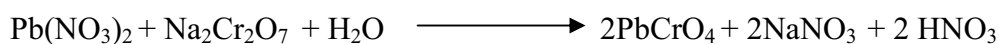
سرب کرومات در سیستم های دکوراسیون و حفاظتی، رنگ الیاف، پلاستیک، الاستومر، کاغذ و لاستیکها و همچنین به عنوان ماده میزبان درحسگرهای نوری و مقاومتهای حساس به رطوبت به کار می رود.

انواع تقسیم بندی رنگدانه سرب کرومات



- کروم زرد کمرنگ (پامچالی)
- کروم زرد روشن (لیمویی)
- کروم زرد متوسط
- کروم زرد اصلاح شده
- کروم زرد نارنجی روشن
- کروم زرد نارنجی متوسط

موارد فوق از واکنش رسوبی سرب استات و یا نیترات آن با نمک های کرومات یا دی کرومات به دست می آید.



از کرومهای زرد در مواقعی که رنگ روشن مد نظر است، استفاده می شود. کروم های زرد در مجموع، قدرت پوشش، رنگدندگی و مقاومت نوری متوسطی دارند، به سهولت پخش می گردند و مقاومت حرارتی آنها رضایتبخش است. مقاومت نوری کروم زرد متوسط از کروم زرد لیمویی بهتر است و اساساً کروم های زرد لیمویی و پامچالی قدرت پوشش و مقاومت نوری ضعیفی دارند و در صورت قرار گرفتن در معرض نور خورشید تیره می گردند. از کروم زرد متوسط بیشتر در ساخت رنگهای ترافیک استفاده می شود. از دیگر موارد مصرف خاص کرومها، استفاده از آنها به همراه آبی پروس و فتالوسیانین آبی را می توان نام برد که به ترتیب فامهای سبز کرومی و سبز روشن را ایجاد می نمایند. کروم زرد پامچالی و مولیبدات نارنجی از محدود پیگمانهای غیر آلی اند که در صنایع مرکب سازی به کار می روند.

رنگدانه کروم نارنجی در زمینه های بخصوصی با مولیبدات نارنجی مخلوط شده که این مخلوط دارای خواص ویژه ای بوده و قیمت مناسب تر و بهتری را ارائه می دهد. امروزه کروم نارنجی اغلب با مولیبدات نارنجی که در مجموع خواص بهتری دارد، جایگزین می شود.

سمی بودن و سیاه شدن در معرض گاز H_2S از عیوب کروم های زرد است، البته در حضور گاز SO_2 تمایل به سفید شدگی پیدا می کند.

خواص عمومی کروم های زرد به شرح ذیل است:

- به علت داشتن وزن مخصوص به نسبت زیاد و قدرت جذب روغن کم به سهولت پخش می شوند.
- قدرت پوشش و رنگدندگی خوبی دارند.
- رنگ خیلی روشن و درخشانی را ایجاد می کنند.
- در رنگ زرد با فامهای متنوع موجودند.
- در صورت قرار گرفتن در معرض نور تیره می گردند.
- به مواد قلیایی حساسیت زیادی دارند، لذا نایستی از آنها در ساخت رنگهای پلاستیک استفاده شود.
- در محیط آغشته به گاز H_2S به علت وجود سرب در ساختار شان، سیاه می گردند.
- به دلیل دارا بودن قیمت مناسب و وفور در صنایع رنگسازی، مرکب، لاستیک و کاغذ به کار می روند و به علت سمیت، مصرف شان در برخی زمینه ها محدود است [۱-۲].

۷-۱ تکنولوژی نانو

تکنولوژی نانو واژه ای است کلی که به تمام فناوری های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو اطلاق می شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو، ابعادی در حدود ۱ تا ۱۰۰ nm است (ریشه اصطلاح نانو به یک واژه یونانی معادل کوتوله و بسیار ریز و کوچک بر می گردد. اما در زبان علمی به معنی 10^{-9} است . پس