وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

تهیه و شناسایی نانوساختارهای اکسیدزیرکونیم با استفاده ازکمپلکس‌های فلزی به عنوان پیش‌ماده

توسط:
محبوبه لاهوتی

استادان راهنما:
دکتر مریم رنجبر
دکتر عظیم ملک‌زاده

استاد مشاور:
دکتر علی مرسلی

شهریور ماه ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

تهیه و شناسایی نانوساختارهای اکسیدزیرکونیم با استفاده ازکمپلکس‌های فلزی به عنوان پیش‌ماده

توسط:
محبوبه لاهوتی

استادان راهنما:
دکتر مریم رنجبر
دکتر عظیم ملک‌زاده

استاد مشاور:
دکتر علی مرسلی

شهریور ماه ۱۳۹۰

به نام خدا

تهیه و شناسایی نانوساختارهای اکسیدزیرکونیم با استفاده ازکمپلکس‌های فلزی به عنوان پیش‌ماده

به وسیله‌ی:

محبوبه لاهوتی

پایان‌نامه
ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان‌نامه با درجه(عالی، بسیار خوب، قابل قبول)

دکتر مریم رنجبر، استادیار شیمی معدنی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران (استاد راهنما).....

دکتر عظیم ملک زاده، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد راهنما).....

دکتر علی مرسلی، دانشیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه تربیت مدرس (استاد مشاور).....

دکتر سید جواد معافی، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر ربابه علیزاده، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر حسین بهنیافر، دانشیار شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی).....

شهریور ماه ۱۳۹۰

تقدیم به

سپاسگذاری

با.تقدیر و تشکر از اساتید گران‌قدر،
سرکار خانم دکتر مریم رنجبر، جناب آقای دکتر ملک‌زاده و جناب آقای دکتر مرسلی، که افتخار شاگردی ایشان را داشته‌ام و در گردآوری این پایان‌نامه، از راهنمایی‌های ایشان بسیار بهره‌مند شدم.

با تشکر ازعوامل محترم
آزمایشگاه تحقیقاتی معدنی دانشگاه دامغان و آزمایشگاه سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران که در بخش آزمایشگاهی این پایان‌نامه همکاری صمیمانه داشتند.

چکیده

تهیه و شناسایی نانوساختارهای اکسیدزیرکونیم با استفاده ازکمپلکس‌های فلزی به عنوان پیش‌ماده

به وسیله:

محبوبه لاهوتی

کاربردهای گسترده زیرکنیا در صنایع مختلف به واسطه خواص منحصربه‌فرد فیزیکی و شیمیایی، مقاومت مکانیکی بالا، استحکام، چقرمگی، سازگاری طبیعی، مقاومت دربرابر فرسایش و پایداری شیمیایی آن است. تاکنون روش‌های سنتز متنوعی برای تولید نانوساختارهای اکسیدزیرکونیم گزارش شده ولی تحقیقات بسیار کمی در مورد ساخت این نانوساختارها از پیش‌ماده‌های کمپلکسی انجام شده است. تهیه این مواد از طریق ساخت کمپلکس و شناسایی ساختار آن، این امکان را می‌دهد که ساختار درونی نانوذرات قابل پیش‌بینی باشد. در این پژوهش روشی نو و کارآمد برای ساخت اکسیدزیرکونیم با ساختار نانو گزارش شده است. در ابتدا با استفاده از دو محیط حلال مختلف، متانول و اتیلن‌گلیکول و نیز لیگاندهای آلی مانند ۲و۴-دی‌آمینو-۶-پی‌پیریدینو-پیریمیدین-۳-اکسید (Min)، ۲- هیدروکسی‌بنزوییک‌اسید (Sal Acid)، ۲-آمینو—۳-مرکاپتوپروپانوئیک‌اسید (Cys) و پیریدین- ۲، ۶- دی‌کربوکسیلیک‌اسید($PydcH_2$) و ....، که حاوی اتم‌های کوئوردینه شونده یا پل‌ساز هستند، کمپلکس‌های فلزی زیرکونیم، ساخته و ساختار، مورفولوژی و خواص فیزیکی و شیمیایی آن با استفاده از روش‌های دستگاهی متداول SEM، XRD، FT-IR، TG/DTA، ICP و CHN، تعیین شدند. سپس با استفاده از تکنیک‌های مناسبی چون روش هیدروترمال و کلسیناسیون، برخی از گروه‌های لیگاند حذف شده و نانوذره مورد نظر با ساختار مشخص به دست آمد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که استفاده از شرایط دمایی مشخص و نیز تغییر سایر شرایط حاکم بر محیط واکنش می‌تواند بر اندازه ذرات، مورفولوژی، شکل و میزان تراکم یا خلل و فرج ذرات تأثیر گذار باشد. ذرات تولید شده در متانول، اغلب درشت‌تر، متراکم‌تر و از نظرمورفولوژی نامشخص‌تر بودند در حالی‌که در محیط اتیلن‌گلیکول، ذرات ریزتر، دارای خلل و فرج بیشتر و شکل مشخص‌تری بودند. در روش کلسیناسیون همه پیش‌ماده‌ها تبدیل به نانوذرات زیرکنیا شدند ولی با اعمال روش هیدروترمال، به جز کمپلکس حاوی لیگاند پیریدین-۲و۶-دی‌کربوکسیلیک‌اسید، همگی به کمپلکس‌هایی با ساختارهای متفاوت تبدیل شدند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، زیرکنیا، کلسیناسیون، هیدروترمال، اکسید فلزی

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۱- فصل اول (مقدمه) ۱
۱-۱- فن‌آوری نانو ۲
۱-۲- کلیات ۲
۱-۳- تعریف مسأله و ضرورت تحقیق ۳
۱-۴- روش تحقیق ۴
۱-۵- هدف تحقیق ۴
۱-۶- معرفی عمومی زیرکونیم ۵
۱-۷- کاربردهای زیرکونیم ۶
۱-۸- خواص فیزیکی و شیمیایی عنصر زیرکونیم ۷
۱-۹- معرفی عمومی زیرکونیم دی‌اکسید ۸
۱-۱۰- معرفی نانوساختارها ۱۱
۱-۱۱- کاربردهای نانوتکنولوژی در زمینه‌های مختلف ۱۲
۱-۱۱-۱- کشاورزی ۱۲
۱-۱۱-۲- محیط زیست ۱۲
۱-۱۱-۳- پزشکی ۱۳
۱-۱۱-۴- صنعت نفت ۱۳
۱-۱۲- انواع شکل‌های نانوذرات زیرکونیم‌دی‌اکسید ۱۴
۱-۱۳- سنتز نانوساختارهای زیرکونیم‌دی‌اکسید ۱۶
۱-۱۴- انواع روش‌های سنتز نانوذرات زیرکونیم‌دی‌اکسید ۱۷
۱-۱۴-۱- روش تخریب‌حرارتی ۱۷
۱-۱۴-۲- روش سل- ژل ۱۹
۱-۱۴-۳- روش سونوشیمی ۲۲
۱-۱۵- روش‌های شناسایی مواد ۲۳
۱-۱۵-۱- روش‌های بررسی خواص حرارتی کمپلکس ۲۳

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۱-۱۵-۲- طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس (XRD) ۲۴
۱-۱۵-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۲۵
۲- بخش تجربی ۲۷
۲-۱- مقدمه ۲۸
۲-۲- بخش آزمایشگاهی ۲۸
۲-۲-۱- مواد آزمایشگاهی ۲۸
۲-۲-۲- دستگاه‌های آزمایشگاهی ۲۹
۲-۳- تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲- آمینو– ۳- مرکاپتوپروپانوئیک‌اسید ۳۰
۲-۳-۱- تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲- آمینو– ۳-مرکاپتوپروپانوئیک‌اسید، به روش سونوشیمی درحلال آب ۳۱
۲-۳-۲- تهیه کمپلکس Zr (IV) با استفاده از لیگاند ۲- آمینو– ۳- مرکاپتوپروپانوئیک‌اسید، به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول ۳۲
۲-۳-۳- تهیه نانو اکسیدزیرکونیم از پیش‌ماده Zr(IV) و لیگاند ۲- آمینو- ۳- مرکاپتوپروپانوئیک‌اسید، به روش کلسیناسیون ۳۲
۲-۴- تهیه کمپلکس Zr (IV) با استفاده از لیگاند ۲، ۹- دی‌متیل ۱، ۱۰- فنانترولین ۳۳
۲-۴-۱- تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲، ۹- دی‌متیل ۱، ۱۰- فنانترولین به روش سونوشیمی در حلال متانول ۳۴
۲-۴-۲- تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲، ۹- دی‌متیل ۱، ۱۰- فنانترولین به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول ۳۵
۲-۴-۳- تهیه نانو اکسیدزیرکونیم از پیش‌ماده Zr(IV) و لیگاند ۲، ۹- دی‌متیل ۱، ۱۰- فنانترولین، به روش کلسیناسیون ۳۵
۲-۴-۴- تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲، ۹- دی‌متیل ۱، ۱۰- فنانترولین به روش هیدروترمال ۳۶
۲-۵-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲- هیدروکسی‌بنزوییک‌اسید ۳۶

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۲-۵-۱-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲- هیدروکسی‌بنزوییک‌اسید، به روش سونوشیمی در حلال متانول.....۳۹
۲-۵-۲-تهیه کمپلکس Zr (IV) با لیگاند ۲- هیدروکسی‌بنزوییک‌اسید، به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول.....۴۰
۲-۵-۳-تهیه نانو اکسیدزیرکونیم از پیش‌ماده Zr(IV) و لیگاند ۲-هیدروکسی‌بنزوییک‌اسید، به روش کلسیناسیون.....۴۰
۲-۵-۴-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲-هیدروکسی‌بنزوییک‌اسید به روش هیدروترمال.....۴۱
۲-۵-۵-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲-هیدروکسی‌بنزوییک‌اسید به روش گرادیان حرارتی ۴۱
۲-۶-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲، ۴- دی‌آمینو- پی‌پیریدینو- پیریمیدین- ۳- اکسید.....۴۲
۲-۶-۱-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲، ۴- دی‌آمینو- پی‌پیریدینو- پیریمیدین- ۳- اکسید به روش سونوشیمی در حلال متانول.....۴۳
۲-۶-۲-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲و۴- دی‌آمینو-پی‌پیریدینو-پیریمیدین-۳- اکسید، به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول.....۴۴
۲-۶-۳-تهیه نانو اکسیدزیرکونیم از پیش‌ماده کمپلکس Zr(IV) و لیگاند ۲، ۴- دی‌آمینو- پی‌پیریدینو- پیریمیدین- ۳- اکسید، به روش کلسیناسیون.....۴۵
۲-۶-۴-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند ۲، ۴- دی‌آمینو- پی‌پیریدینو- پیریمیدین- ۳- اکسید به روش هیدروترمال.....۴۵
۲-۷-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند پیریدین- ۲، ۶- دی‌کربوکسیلیک‌اسید.....۴۶
۲-۷-۱-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند پیریدین- ۲، ۶- دی‌کربوکسیلیک‌اسید، به روش سونوشیمی در حلال متانول.....۴۷
۲-۷-۲-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند پیریدین- ۲، ۶- دی‌کربوکسیلیک‌اسید، به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول.....۴۸

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۲-۷-۳-تهیه نانو اکسیدزیرکونیم از پیش‌ماده Zr(IV) و لیگاند پیریدین- ۲، ۶- دی‌کربوکسیلیک‌اسید، به روش کلسیناسیون ۴۹
۲-۷-۴-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند پیریدین- ۲، ۶- دی‌کربوکسیلیک‌اسید، به روش هیدروترمال ۴۹
۲-۷-۵-تهیه کمپلکس Zr(IV) با لیگاند پیریدین- ۲، ۶- دی‌کربوکسیلیک‌اسید به روش گرادیان حرارتی ۵۰
۳- بحث و نتیجه‌گیری ۵۱
۳-۱- تهیه و شناسایی نانوذرات زیرکونیم‌دی‌اکسید با استفاده از کمپلکس Cys - Zr(IV) ۵۲
۳-۲- تهیه و شناسایی نانوذرات زیرکونیم‌دی‌اکسید با استفاده از کمپلکس Ncp - Zr(IV) ۶۴
۳-۳- تهیه و شناسایی نانوذرات زیرکونیم‌دی‌اکسید با استفاده از کمپلکس Sal - Zr(IV) ۷۶
۳-۴- تهیه و شناسایی نانوذرات زیرکونیم‌دی‌اکسید با استفاده از کمپلکس Min - Zr(IV) ۸۹
۳-۵- تهیه و شناسایی نانوذرات زیرکونیم‌دی‌اکسید با استفاده از کمپلکس $PydcH_2$ - Zr(IV) ۱۰۱
۳-۶- نتیجه‌گیری ۱۱۴
۳-۷- پیشنهادات ۱۱۴
فهرست منابع و مراجع ۱۱۶

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل ۱-۱. شبکه بلوری عنصر زیرکونی ۶
شکل ۱-۲. ساختار بلوری عنصر زیرکونیم ۶
شکل ۱-۳. نمایش عملکرد نانوروبات‌ه ۱۳
شکل ۱-۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانومیله‌های زیرکنیا ۱۴
شکل ۱-۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوکلاسترهای زیرکنیا ۱۴
شکل ۱-۶. (a-d) تصاویر TEM نانوکریستال‌های تولید شده در ۱۸۰درجه سانتیگراد و غلظت مونومر [Zr] در زمان‌های مختلف واکنش ۱۲(a)، ۲۴(b)، ۷۲(c)، ۱۲۰(d) ساعت. (e-h) تصاویر HRTEM مشاهده شده پس از زمان‌های مختلف واکنش ۱۲(e)، ۲۴(f)، ۷۲ (g)، ۱۲۰(h) ۱۶
شکل ۱-۷. مراحل مختلف آزمایشگاهی فرآیند سل-ژل برای سنتز نانومواد ۲۰
شکل ۱-۸. الگوی XRD نانوذرات زیرکنیای بادلیت و مونوکلینیک ۲۱
شکل ۱-۹. روند تهیه نانوذرات زیرکنیا با استفاده از پیش‌ماده‌های جدید ساکارز و پکتین ۲۲
شکل ۱-۱۰. سیستم پراش پرتو ایکس(XRD) ۲۵
شکل ۱-۱۱. میکروسکوپ الکترونیPhilips .XL30 ۲۶
شکل ۱-۱۲. دستگاه لایه‌نشانی طلا ۲۶
شکل ۲-۱. کمپلکس پلیمری$[Pd_2(\mu\text{-S-Cys})(\mu\text{-S-CysH})(dipy)_2(NO_3)_3]$ ۳۰
شکل ۲-۲. ساختار مولکولی سیستئین ۳۰
شکل ۲-۳. ساختار مولکولی نئوکوپرین ۳۳
شکل ۲-۴. ساختار مولکولی سالیسیلیک‌اسید ۳۷
شکل ۲-۵. ساختار مولکولی پلیمر کوئوردیناسیونی$\{[Dy(sal)_3(H_2O)]_2\ H_2O\}$ ۳۷
شکل ۲-۶. ساختار زنجیری پلیمر کوئوردیناسیونی$\{[Dy(Sal)_3(H_2O)]_2\ H_2O\}$ ۳۷
شکل ۲-۷. محیط کوئوردیناسیونی یون Dy^{3+} در$\{[Dy(Sal)_3(H_2O)]_2\ H_2O\}$ ۳۸
شکل ۲-۸. ساختار فشرده سلول واحد پلیمر کوئوردیناسیونی$\{[Dy(Sal)_3(H_2O)]_2\ H_2O\}$ ۳۸
شکل ۲-۹. حمام روغن حاوی لوله‌ای با شاخه جانبی برای تهیه کریستال مناسب بلور نگاری... ۴۲
شکل ۲-۱۰. فرمول گسترده ماینوکسیدیل$(C_9H_{15}N_5O)$ ۴۲
شکل ۲-۱۱. دیاگرام ORTEP کمپلکس پلیمر زنجیری یک بعدی $[Pb(C_9H_{15}N_5O)Br_2]_n$ ۴۳

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل ۲-۱۲. دیاگرام ORTEP کمپلکس $\{Na[Eu(2,6\text{-}PDA)_2(H_2O)_2]\ 3H_2O\}_n$ ۴۶
شکل ۲-۱۳. فرمول گسترده پیریدین-۲و۶-دی‌کربوکسیلیک‌اسید ۴۷
شکل ۳-۱. مراحل سنتز نانوساختارهای کمپلکس زیرکونیم(۴+) و زیرکونیم‌دی‌اکسید در حضور لیگاند Cys ۵۲
شکل۳-۲. طیف FT-IR لیگاند سیستئین ۵۳
شکل۳-۳. طیف FT-IR کمپلکسZr(IV) - Cys تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال آب ۵۴
شکل۳-۴. طیف FT-IR کمپلکسZr(IV) - Cys تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال اتیلن گلیکول ۵۴
شکل ۳-۵. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Cys درحلال آب ۵۵
شکل ۳-۶. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Cys در حلال اتیلن‌گلیکول ۵۶
شکل ۳-۷. تصاویر SEM کمپلکس Zr(IV) - Cys به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول. الف- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰، ب- ۱۵۰۰۰بزرگ‌نمایی و ج بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰ ..... ۵۶
شکل ۳-۸. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکسZr(IV) - Cys در حلال آب ۵۷
شکل ۳-۹. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکسZr(IV) - Cys در حلال اتیلن‌گلیکول ۵۸
شکل۳-۱۰. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 مونوکلینیک حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) Cys - در حلال آب ۶۰
شکل۳-۱۱. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 مونوکلینیک حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) Cys - در حلال اتیلن‌گلیکول ۶۰
شکل ۳-۱۲. طیف TG کمپلکس Zr(IV) - Cys به روش سونوشیمی در حلال آب ۶۲
شکل ۳-۱۳. طیف DTA کمپلکس Zr(IV) - Cys به روش سونوشیمی در حلال آب ۶۳

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل ۳-۱۴. طیف DTG کمپلکس Zr(IV) - Cys به روش سونوشیمی در حلال آب ۶۳
شکل ۳-۱۵. انطباق طیف‌های DTA, TG و DTG کمپلکس Zr(IV) - Cys به روش سونوشیمی درحلال آب ۶۳
شکل ۳-۱۶. مراحل سنتز نانوساختارهای کمپلکس زیرکونیم(۴+) و زیرکونیم‌دی‌اکسید در حضور لیگاند Ncp ۶۴
شکل ۳-۱۷. طیف FT-IR لیگاند نئوکوپرین ۶۵
شکل۳-۱۸. طیف FT-IR کمپلکسNcp - Zr(IV) تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول ۶۶
شکل۳-۱۹. طیف FT-IR کمپلکس Ncp - Zr(IV) تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول ۶۶
شکل۳-۲۰. طیف FT-IR کمپلکس Ncp - Zr(IV) تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول ۶۷
شکل ۳-۲۱. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Ncp - Zr(IV) در حلال متانول ۶۷
شکل ۳-۲۲. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Ncp - Zr(IV) در حلال اتیلن‌گلیکول ۶۸
شکل ۳-۲۳. تصاویر SEM کمپلکس Ncp - Zr(IV) به روش سونوشیمی در حلال متانول. الف- بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ و ج- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ ..... ۶۸
شکل ۳-۲۴. تصاویر SEM کمپلکس Ncp - Zr(IV) به روش هیدروترمال در حلال متانول. الف- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰ و ج- بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ ..... ۶۹
شکل ۳-۲۵. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Ncp - Zr(IV) در حلال متانول ۷۰
شکل ۳-۲۶. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Ncp - Zr(IV) در حلال اتیلن‌گلیکول. الف- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰، ج- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰ و د- بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ ..... ۷۰

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل۳-۲۷. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 مونوکلینیک حاصل از کلسیناسیون کمپلکس - Zr(IV) Ncp در حلال متانول ۷۱
شکل۳-۲۸. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 تتراگونال حاصل از کلسیناسیون کمپلکسNcp - Zr(IV) در حلال اتیلن‌گلیکول ۷۲
شکل۳-۲۹. طیف XRD کمپلکسZr(IV) - Ncp تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول ۷۳
شکل ۳-۳۰. طیف TG کمپلکس Zr(IV) - Ncp تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول ۷۴
شکل ۳-۳۱. طیف DTA کمپلکس Zr(IV) - Ncp تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول ۷۵
شکل ۳-۳۲. طیف DTG کمپلکس Zr(IV) - Ncp تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول ۷۵
شکل ۳-۳۳. انطباق طیف‌های DTA, TG و DTG کمپلکس Zr(IV) - Ncp تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول ۷۵
شکل ۳-۳۴. مراحل سنتز نانوساختارهای کمپلکس زیرکونیم(۴+) و زیرکونیم‌دی‌اکسید در حضور لیگاند Sal ۷۶
شکل ۳-۳۵. طیف FT-IR لیگاند سالیسیلیک‌اسید ۷۷
شکل۳-۳۶. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول ۷۸
شکل۳-۳۷. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول ۷۸
شکل۳-۳۸. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول ۷۹
شکل۳-۳۹. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش گرادیان حرارتی در حلال متانول ۷۹

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل ۳-۴۰. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Sal در حلال متانول ۸۰
شکل ۳-۴۱. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Sal در حلال اتیلن‌گلیکول ۸۰
شکل ۳-۴۲. تصاویر SEM کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول. الف- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰، ج- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ و د- بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰ ۸۱
شکل ۳-۴۳. تصاویر SEM کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول. الف- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰، ج- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰ و د- بزرگ نمایی ۳۰۰۰۰ ۸۲
شکل ۳-۴۵. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکسZr(IV) - Sal در حلال متانول ۸۳
شکل ۳-۴۵. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکسZr(IV) - Sal در حلال اتیلن‌گلیکول ۸۳
شکل۳-۴۶. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 تتراگونال حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Sal در حلال متانول ۸۴
شکل۳-۴۷. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 تتراگونال حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Sal در حلال اتیلن‌گلیکول ۸۵
شکل۳-۴۸. طیف XRD کمپلکس Zr(IV) - Sal بی‌شکل تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول ۸۵
شکل ۳-۴۹. نمودار TG کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول ۸۷
شکل ۳-۵۰. نمودار DTA کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول ۸۸
شکل ۳-۵۱. نمودار DTG کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

متانول.....۸۸
شکل ۳-۵۲. انطباق طیف‌های DTA, TG و DTG کمپلکس Zr(IV) - Sal تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول.....۸۸
شکل ۳-۵۴. مراحل سنتز نانوساختارهای کمپلکس زیرکونیم(۴+) و زیرکونیم‌دی‌اکسید در حضور لیگاند Min.....۸۹
شکل ۳-۵۵. طیف FT-IR لیگاند ماینوکسیدیل.....۹۰
شکل۳-۵۶. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول.....۹۰
شکل۳-۵۷. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول.....۹۱
شکل۳-۵۸. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول.....۹۱
شکل ۳-۵۹. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Min در حلال متانول.....۹۲
شکل ۳-۶۰. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Min در حلال اتیلن‌گلیکول.....۹۲
شکل ۳-۶۱. تصاویر SEM کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول. الف- بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰، ج- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ و د- بزرگ‌نمایی ۲۵۰۰۰.....۹۳
شکل ۳-۶۲. تصاویر SEM کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول.....۹۴
شکل ۳-۶۳. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Min در حلال متانول.....۹۵
شکل ۳-۶۴. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Min در حلال اتیلن‌گلیکول.....۹۵

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل۳-۶۵. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 مونوکلینیک حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Min در حلال متانول..... ۹۶
شکل۳-۶۶. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 مونوکلینیک حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - Min در حلال اتیلن‌گلیکول..... ۹۷
شکل۳-۶۷. نمودار TG کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول..... ۹۹
شکل۳-۶۸. نمودار DTA کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول..... ۹۹
شکل۳-۶۹. نمودار DTG کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول..... ۱۰۰
شکل ۳-۷۰. انطباق طیف‌های DTA, TG و DTG کمپلکس Zr(IV) - Min تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول..... ۱۰۰
شکل ۳-۷۱. مراحل سنتز نانوساختارهای کمپلکس زیرکونیم(۴+) و زیرکونیم‌دی‌اکسید در حضور لیگاند $PydcH_2$..... ۱۰۱
شکل ۳-۷۲. طیف FT-IR لیگاند پیریدین-۲و۶-دی‌کربوکسیلیک‌اسید..... ۱۰۲
شکل۳-۷۳. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - $PydcH_2$ تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول..... ۱۰۲
شکل۳-۷۴. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - $PydcH_2$ تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول..... ۱۰۳
شکل۳-۷۵. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - $PydcH_2$ تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول..... ۱۰۳
شکل۳-۷۶. طیف FT-IR کمپلکس Zr(IV) - $PydcH_2$ تهیه شده به روش گرادیان حرارتی در حلال متانول..... ۱۰۴
شکل ۳-۷۷. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس Zr(IV) - $PydcH_2$ در حلال متانول..... ۱۰۴

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

شکل ۳-۷۸. طیف FT-IR نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس $Zr(IV)$ - $PydcH_2$ در حلال اتیلن‌گلیکول ۱۰۵
شکل ۳-۷۹. تصاویر SEM کمپلکس $Zr(IV)$ - $PydcH_2$ به روش سونوشیمی در حلال متانول. الف- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰ و ج- بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰..... ۱۰۵
شکل ۳-۸۰. تصاویر SEM کمپلکس $Zr(IV)$ - $PydcH_2$ به روش سونوشیمی در حلال اتیلن‌گلیکول. الف- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ و ج- بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰... ۱۰۶
شکل ۳-۸۱. تصاویر SEM نانوزیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس $Zr(IV)$ - $PydcH_2$ در حلال متانول. الف و ب- بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰۰، ج و د- بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰۰..... ۱۰۷
شکل ۳-۸۲. تصاویر SEM نانومیله‌های زیرکنیا، حاصل از کلسیناسیون کمپلکس $Zr(IV)$ - $PydcH_2$ در حلال اتیلن‌گلیکول..... ۱۰۷
شکل ۳-۸۳. تصاویر SEM کمپلکس $Zr(IV)$ - $PydcH_2$ تهیه شده به روش هیدروترمال در حلال متانول. الف- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰، ب- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰، ج- بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰۰ و د- بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰۰..... ۱۰۸
شکل۳-۸۴. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 مونوکلینیک حاصل از کلسیناسیون کمپلکس- $Zr(IV)$ $PydcH_2$ در حلال متانول..... ۱۰۹
شکل۳-۸۵. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 تتراگونال حاصل از کلسیناسیون کمپلکس - $Zr(IV)$ $PydcH_2$ در حلال اتیلن‌گلیکول..... ۱۱۰
شکل۳-۸۶. طیف XRD کریستال‌های ZrO_2 مونوکلینیک حاصل از هیدروترمال کمپلکس - $Zr(IV)$ $PydcH_2$ در حلال متانول..... ۱۱۱
شکل ۳-۸۷. نمودار TG کمپلکس$Zr(IV)$ - $PydcH_2$ تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول..... ۱۱۲
شکل ۳-۸۸. نمودار DTA کمپلکس $Zr(IV)$ - $PydcH_2$ تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول..... ۱۱۳
شکل ۳-۸۹. نمودار DTG کمپلکس $Zr(IV)$ - $PydcH_2$ تهیه شده به روش سونوشیمی در حلال متانول..... ۱۱۳