دانشگاه کاشان

دانشکده شیمی
گروه شیمی معدنی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

عنوان:

تهیه وشناسایی نانو ذرات مس به روش احیای شیمیایی کمپلکس های مس (II) به وسیله هیدرازین

استاد راهنما:

دکتر سید ابوالقاسم کاهانی

به وسیله:

مریم شکوری آرانی

دی ماه ۱۳۸۹

چکیده

فناوری نانو عموما به استفاده از مواد و ساختارها در حد نانو اطلاق می‌گردد. این ابعاد محدوده‌ای بین 1 تا 100 نانومتر را شامل می‌شود. این قبیل ذرات به صورت اتم به اتم خلق می شوند. لذا اندازه و گاهی شکل یک ذره در شرایط آزمایشگاهی قابل کنترل است. سنتز نانو ذرات مس در طی سال‌های گذشته افزایش چشمگیری داشته است. زیرا مس خواص ویژه و مهمی از قبیل هدایت الکتریکی بالا، نقطه ذوب بالا، توانایی اتصال و لحیم شدن عالی و خاصیت ضد باکتریایی و قارچ دارد. در این پژوهش کمپلکس‌های دو ظرفیتی مس به کمک لیگاندهای دهنده نیتروژن تهیه شدند. نانو ذرات مس با احیای شیمیایی این کمپلکس‌ها و با استفاده از عامل کاهنده هیدرازین در محیط قلیایی و در دمای 80 درجه سانتیگراد تهیه گردید. لیگاندهای دهنده نیتروژن در این پژوهش شامل آمونیاک، اتیلن دی آمین، بوتیل آمین، دی اتیل آمین، پی پیریدین، پی پیرازین، پیریدین، اکتیل آمین و پنتیل آمین بودند.

در این تحقیق اثر دما، PH و غلظت N_2H_4/Cu^{2+} روی اندازه ذرات بررسی شد. در نهایت محصول هر واکنش بعد از به دست آوردن شرایط بهینه، با استفاده از دستگاه‌های IR، XRD، UV- Vis و SEM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با تغییر لیگاندهای اطراف فلز، اندازه و مورفولوژی نانو ذرات تغییر یافت. برای نمونه مورفولوژی نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس پی پیرازین به شکل سوزنی و ورقه ای می‌باشد؛ در حالی که نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس های دیگر به صورت کروی هستند. همچنین با افزایش دمای واکنش و افزایش نسبت مولی N_2H_4/Cu^{2+} تا حد مشخص، اندازه نانو ذرات مس کوچکتر شده است.

کلمات کلیدی: نانو ذرات مس، واکنش احیای شیمیایی، هیدرازین، کمپلکس های مس (II)

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه و مباحث نظری

۱-۱ مقدمه ۱

۱-۲ تاریخچه مس ۲

۱-۳ چگونگی پیدایش فلز مس ۴

۱-۴ شیمی فلز مس ۶

۱-۵ ترکیبات مس ۱۲

۱-۵-۱ حالت اکسایش مس (I)، d^{10} ۱۲

۱-۵-۱-۱ ترکیبات دوتایی مس یک ظرفیتی ۱۶

۱-۵-۱-۲ کمپلکس های Cu^{I} ۱۶

۱-۵-۲ حالت اکسایش مس (II)، d^{9} ۱۷

۱-۵-۲-۱ خواص طیفی و مغناطیسی ترکیبات مس (II) ۱۸

۱-۵-۲-۲ یون مس (II) در محیط آبی ۲۱

۱-۵-۳ ترکیبات مس (III)، d^{8} ۲۳

۱-۶ روش های تهیه نانو ذرات ۲۴

۱-۷ سنتز نانو ذرات مس ۲۵

۱-۷-۱ کاهش به وسیله سدیم بور هیدرید ۲۶

۱-۷-۲ کاهش به وسیله ایزو پروپیل الکل-CTAB ۲۷

۱-۷-۳ کاهش به وسیله گلوکز ۲۷

۱-۷-۴ کاهش به وسیله هیدرازین ۲۷

۱-۸ مکانیسم تشکیل ذره ۳۱

۱-۹ کاربرد نانو ذرات مس ۳۲

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱ دستگاه های مورد استفاده ۳۷

۲-۲ مواد شیمیایی به کار رفته ۳۸

۲-۳. تهیه انواع کمپلکس های مس (II) ۳۹

۲-۳-۱ تهیه کمپلکس تتراآمین مس(II)کلرید ۳۸

۲-۳-۲ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تتراآمین مس(II)کلرید ۴۱

۲-۳-۳ تهیه کمپلکس بیس (اتیلن دی آمین)مس(II)کلرید ۴۲

۲-۳-۴ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس بیس (اتیلن دی آمین)مس(II)کلرید ۴۳

۲-۳-۵ تهیه کمپلکس تترا کیس (بوتیل آمین)مس(II)کلرید ۴۴

۲-۳-۶ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تترا کیس(بوتیل آمین)مس(II)کلرید ۴۵

۲-۳-۷ تهیه کمپلکس تترا کیس (دی اتیل آمین)مس(II)کلرید ۴۶

۲-۳-۸ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تترا کیس (دی اتیل آمین) مس (II)کلرید ۴۷

۳-۳-۹ تهیه کمپلکس تترا کیس (پی پیریدین)مس(II)کلرید ۴۸

۲-۳-۱۰ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تترا کیس(پی پیریدین)مس(II)کلرید ۴۹

۲-۳-۱۱ تهیه کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II) ۵۰

۲-۳-۱۲ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II) ۵۱

۲-۳-۱۳ تهیه کمپلکس تترا کیس(پیریدین)مس(II)کلرید ۵۲

۲-۳-۱۴ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تتراکیس(پیریدین)مس(II)کلرید ۵۴

۲-۳-۱۵ تهیه تترا کیس(پنتیل آمین)مس(II)کلرید ۵۵

۲-۳-۱۶ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تتراکیس(پنتیل آمین)مس(II)کلرید ۵۶

۲-۳-۱۷ تهیه کمپلکس تتراکیس (اکتیل آمین) مس (II) کلرید ۵۷

۲-۳-۱۸ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تتراکیس(اکتیل آمین)مس (II)کلرید ۵۷

۲-۴ تهیه نانو ذرات مس با تغییر نسبت مولی N_2H_4/Cu^{2+} ۵۸

۲-۵ تهیه نانوذرات مس در دمای اتاق..... ۶۰
۲-۵-۱ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تترا پیریدین مس (II)کلرید در دمای اتاق..... ۶۰
۲-۶ تهیه نانوذرات مس بدون استفاده از محلول NaOH..... ۶۱
۲-۶-۱ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس بیس (اتیلن دی آمین)مس(II)کلرید بدون استفاده از محلول NaOH..... ۶۱
۲-۶-۲ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس تتراکیس (اکتیل آمین)مس(II)کلرید بدون استفاده از محلول NaOH..... ۶۲
۲-۶-۳ تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II) بدون استفاده از محلول NaOH..... ۶۳

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

کلیات..... ۶۵
۳-۱ بررسی طیف های IR کمپلکس های مس (II)..... ۶۷
۳-۱-۱ طیف های IR..... ۶۷
۳-۲ الگوهای پراش اشعه ایکس(XRD)..... ۷۰
۳-۲ -۱ الگوی پراش XRD نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس ها..... ۷۱
۳-۲-۱-۱ الگوی پراش XRD نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا آمین مس (II)کلرید ۷۲
۳-۲-۱-۲ الگوی پراش XRD نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس بیس(اتیلن دی آمین) مس(II) کلرید..... ۷۳
۳-۲-۱-۳ الگوی پراش XRD نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II)..... ۷۵
۳-۳ تعیین اندازه بلور نمونه های مختلف با استفاده از داده های XRD..... ۷۶
۳-۴ اندازه گیری رسانایی الکتریکی نانو ذرات مس..... ۷۷
۴-۳-۱ هدایت ویژه الکتریکی نمونه های مس..... ۷۸

۳-۵ بررسی نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ۷۹
۳-۵-۱ بررسی تصاویر SEM ذرات مس..... ۸۰
۳-۶ بررسی طیف های الکترونی UV-ViS برای نانو ذرات مس..... ۸۴
۳-۶-۱ باند جذب پلاسمون سطح (SPAB) نانو ذرات مس..... ۸۴
۳-۶-۲- طیف UV-ViS نانو ذرات مس سنتز شده از کمپلکس های مس(II)..... ۸۶
۳-۷ بررسی اثر غلظت N_2H_4/Cu^{2+} در تهیه نانو ذرات مس..... ۸۷
۳-۸ اثر pH..... ۸۹
۳-۹ اثر دما..... ۹۱
۳-۱۰ نتیجه گیری..... ۹۲
پیوست..... ۹۶
منابع..... ۱۱۰

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱: کانیهای اکسیده.....۴

جدول ۱-۲: کانیهای سولفوره.....۵

جدول ۱-۳: عمده ی مواد معدنی محتوی فلز مس.....۶

جدول ۱-۴: مشخصات طیف NMR ایزوتوپ های فلز مس.....۱۱

جدول ۱-۵: حالات اکسیداسیون و استرئوشیمی ترکیبات مس.....۱۴

جدول ۱-۶: راهنمای انتخاب عوامل کاهنده و شرایط کاهش برای تولید نانو ذرات مس ، طلا و نقره.....۲۵

جدول۱-۷: پتانسیل اکسایشی واکنش های هیدرازین در دو pH متفاوت.....۳۰

جدول۲-۱: داده های الگوی پراش اشعه ایکس کمپلکس تترا آمین مس (II)کلرید.....۳۹

جدول ۲-۲: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا آمین مس (II)کلرید.....۴۱

جدول ۲-۳: داده های الگوی پراش اشعه ایکس کمپلکس بیس(اتیلن دی آمین)مس(II)کلرید.....۴۲

جدول ۲-۴: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس بیس (اتیلن دی آمین) مس (II)کلرید.....۴۴

جدول ۲-۵: داده های الگوی پراش اشعه ایکس کمپلکس تترا کیس (بوتیل آمین) مس (II) کلرید.....۴۵

جدول۲-۶: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا کیس بوتیل آمین مس (II)کلرید.....۴۶

جدول ۲-۷: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا کیس (دی اتیل آمین) مس (II)کلرید.....۴۷

جدول ۲-۸: داده های الگوی پراش اشعه ایکس کمپلکس تترا کیس (پی پیریدین) مس (II) کلرید.....۴۸

جدول ۲-۹: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا (پی پیریدین) مس (II)کلرید.....۴۹

جدول ۲-۱۰: داده های الگوی پراش اشعه ایکس کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II) ۵۰

جدول ۲-۱۱: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II) ۵۲

جدول ۲-۱۲: داده های الگوی پراش اشعه ایکس کمپلکس تترا کیس (پیریدین) مس (II) کلرید.....۵۳

جدول ۲-۱۳: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا کیس (پیریدین) مس (II)کلرید.....۵۵

جدول ۲-۱۴: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تتراکیس (پنتیل آمین) مس (II)کلرید.....۵۶

جدول ۲-۱۵: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا کیس (اکتیل آمین)مس (II)کلرید.....۵۸

جدول ۲-۱۶: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس با نسبت مولی N_2H_4/Cu^{2+}= ۲/۵.....۵۹

جدول ۲-۱۷: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس با نسبت مولی ۵ N_2H_4/Cu^{2+}=.....۵۹

جدول ۲-۱۸: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس با نسبت مولی N_2H_4/Cu^{2+}=۱۰.....۵۹

جدول۲-۱۹: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا پیریدین مس (II)کلرید در دمای اتاق.....۶۰

جدول ۲-۲۰: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس بیس (اتیلن دی آمین) مس (II)کلرید بدون استفاده از محلول NaOH: ۶۱

جدول ۲-۲۱: داده های الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تتراکیس (اکتیل آمین) مس (II)کلرید بدون استفاده از محلول NaOH ۶۲

جدول۲-۲۲: داده های الگوی پراش اشعه ایکس تهیه نانو ذرات مس از کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II) بدون استفاده از محلول NaOH: ۶۳

جدول ۳-۱: فرکانس کششی و خمشی کملپکس های ترا آمین مس (II) کلرید و ترا کیس (بوتیل آمین) مس (II) کلرید ۶۹

جدول ۳-۲ رسانندگی نمونه های مس ۷۷

جدول ۳-۳ ارتباط λ_{max} با اندازه نانو ذرات مس ۸۴

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱: جایگاه فلز مس در جدول تناوبی ۱

شکل ۱-۲: سنگ های مس و مس طبیعی: از راست به چپ: بورنیت (جلو و عقب)، مخلوط مالاکیت و آزوریت (جلو وعقب)، مس طبیعی (جلو)، کوولیت (جلو)، کالکوپیریت ، و کالکوسیت (عقب) ۵

شکل ۱-۳: a، سنگ معدن کالکوپیریت:شکل های کروی بزرگتر یون های سولفید و شکل های کروی خاکستری کوچک روشن و تیره به ترتیب مس و آهن می باشند. ۷

شکل ۱-۴: لایه های الکترونی فلز مس در مدل بوهر ۸

شکل ۱-۵: ساختار مکعب مرکز وجوه پر فلز مس ۱۰

شکل ۱-۶ ویژگی های فیزیکی و شیمیایی فلز مس ۱۳

شکل ۱-۷: ترکیب $Cu_4I_4L_4$ (L= PR_3، R_3As) ۱۷

شکل۱-۸ ساختمان چهاروجهی پهن شده مربوط به یون $[CuX_4]^{2-}$ در نمک های Cs_2CuX_4؛ A>B ۱۸

شکل ۱-۹: انتقالات الکترونی در دو نوع کمپلکس $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ و $Cu(DPM)_2$ ۱۹

شکل۱-۱۰: ساختار کمپلکس $Cu(DPM)_2$ ۱۹

شکل ۱-۱۱- دیاگرام های تراز انرژی اوربیتالی در مورد $Cu(DPM)_2$ و $Cu(NH_3)_4^{2+}$ که از روی طیف بلور پلاریزه نتیجه شده است. ۲۰

شکل ۱-۱۲: فرم های هیدرازین ۲۸

شکل۱-۱۳ :a) تصویر SEM نانو مکعب های مس تهیه شده به وسیله ی آسکوربیک اسید به عنوان عامل کاهنده و PVP به عنوان عامل انبوه سازی ۳۲

شکل ۳-۱ a : طیف IR لیگاند اتیلن دی آمین b :طیف IR کمپلکس بیس اتیلن دی آمین مس II ۶۸

شکل ۳-۲ a : طیف IR لیگاند پی پیرازین b :طیف IR کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II) ۶۹

شکل۳-۳ a: الگوی پراش XRD کمپلکس تترا آمین مس (II)کلراید b: نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس..... ۷۲

شکل ۳-۴ a: الگوی پراش XRD کمپلکس بیس اتیلن دی آمین مس (II)کلراید b: نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس ۷۳

شکل۳-۵ a: الگوی پراش XRD کمپلکس تترا کیس (پی پیرازین) مس (II)کلرید b: الگوی پراش XRD مس تهیه شده از کمپلکس ۷۵

شکل۳-۶ تصویر SEM نانو ذرات مس سنتز شده از کمپلکس تترا کیس (پیریدین) مس (II) کلرید..... ۷۹

شکل ۳-۸ ساختار کمپلکس بیس پی پیرازین دی هیدروکسو مس (II) ۸۰

شکل۳-۷ تصویر SEM نانو ذرات مس سنتز شده از کمپلکس بیس (پی پیرازین) دی هیدروکسو مس (II)..... ۸۱

شکل۳-۹ تصویر SEM نانو ذرات مس سنتز شده از کمپلکس تترادی اتیل آمین مس(II)کلرید۸۲

شکل۳-۱۰ تصویر SEM نانو ذرات مس سنتز شده از کمپلکس تترا دی اتیل آمین(II)سولفات ۸۳

شکل ۳-۱۱ : نانو ذرات نقره سنتز شده از کمپلکس های a) تتراآمین مس(II)کلرید b) تتراکیس(پیریدین)مس(II)کلرید ، c) تتراکیس(پی پیریدین)مس(II)کلرید..... ۸۵

شکل۳-۱۲ تصاویر SEM نانو ذرات مس ، با نسبت مولار $N2H4/Cu^{2+}$ برابر با (a) ۲/۵، (b) ۵، (c) ۱۰ و با ثابت نگه داشتن نسبت مولار $NaOH/Cu^{2+}$=۱۰ .....۸۶

شکل ۳-۱۳: ارتباط بین pH اولیه و pH نهایی با غلظت نانو ذرات مس نهایی ۸۷

شکل ۳-۱۴ : تصاویر SEM نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس تترا کیس (اکتیل آمین) مس (II) a) در حضور NaOH b) عدم حضور NaOH..... ۸۹

شکل ۳-۱۵ : تصاویر SEM نانو ذرات مس تهیه شده از کمپلکس بیس (اتیلن دی آمین) مس (II) a) در حضور NaOH b) عدم حضور NaOH..... ۸۹

فهرست علائم و اختصارات (Abreviations)

DPM: Dipivaloylmethanates

IR: طیف مادون قرمز

XRD: الگوی پراش پرتوی ایکس

SEM: تصویر میکروسکوپ الکترونی

NMR: رزونانس مغناطیس هسته

SPAB: باند جذب پلاسمون سطح

UV.vis: طیف مرئی

BM: بور مگنتون

λ : طول موج

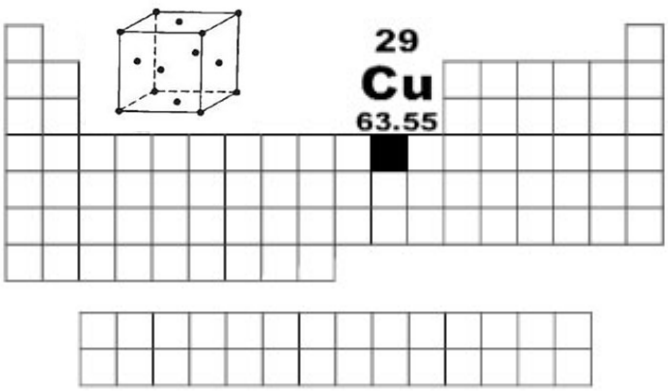
MCL: اندازه میانگین بلور

فصل اول

مقدمه ومباحث نظری

۱–۱ مقدمه

مس یکی از عناصر جدول تناوبی است (شکل ۱-۱) که در گروه IB قرار دارد. نشان آن Cu با عدد اتمی ۲۹ و آرایش الکترونی $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ می‌باشد. این فلز همراه با طلا و نقره برای تهیه انواع سکه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. به همین دلیل به عناصر گروه IB فلزات مسکوکه می‌گویند.



شکل ۱-۱: جایگاه فلز مس در جدول تناوبی

مس یکی از ۲۵ عنصر فراوان در پوسته زمین است که قشر زمین برای استخراج آن مناسبتر است و فراوانی آن در سنگ معدن بین ۱۰۰-۵۰ گرم در یک تن متغیر می‌باشد. مس فلزی قرمز رنگ، مقاوم، نرم و قابل مفتول شدن است و بعد از نقره دومین فلزی است که هدایت الکتریکی و حرارتی آن زیاد است. در واقع مس به عنوان یک استاندارد بین المللی (هدایت الکتریکی یک متر شمش مس با وزن یک گرم در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد به عنوان هادی ۱۰۰٪) تعریف شده است. همچنین مس یکی از عناصر ضروری در بدن انسان می باشد. با این حال مقادیر زیاد آن برای بدن انسان مضر است.

ترکیباتی از مس در حالتهای اکسایش (I)، (II)، (III)، (IV) شناخته شده است. حالت اکسایش معمول و پایدار برای ترکیبات مس حالت اکسایش (II) می باشد که از آن کمپلکس‌های زیادی شناخته شده است.

از کاربرد های قدیم و گسترده مس، استفاده در مقاصد تجاری بود. ترکیبات زیادی از فلز مس در صنایع، تهیه کاتالیزورهای همگن و نا همگن ، تهیه قارچ‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها و مواد نگهدارنده چوب، تهیه رنگدانه برای رنگ‌های نقاشی و شیشه‌های رنگی ، و همچنین استفاده از این فلز در ابر رساناها[1] در دمای بالا کاربردهای گسترده‌ای دارد [۱].

۱-۲ تاریخچه مس

مس فلزی است که از زمان‌های ما قبل تاریخ شناخته شده است. در گذشته فلز مس در زمینه‌های سلاح، ابزار و احتمالا ارز مورد استفاده قرار گرفته که این دوره به عنوان دوره تکامل تمدن و عصر مس شناخته شده بود [۱]. در حدود ۲۵۰۰ سال قبل از میلاد با پیشرفت متالوژی، برنز پا به عرصه وجود گذاشت که به آن دوره عصر مفرغ می گفتند. برنز آلیاژی از

[1] - superconductivity

مس و قلع است (آلیاژ، مخلوط همگنی از عنصر فلز به همراه یک یا بیشتر از عناصر دیگر است که معمولا با اضافه کردن عنصر آلیاژ به فلز مذاب تهیه می شود).

نکته قابل توجه این است که در اواسط قرن هجدهم مس در گیاهان و حیوانات شناسایی شد و نیز در اوایل قرن نوزدهم با کشف این فلز انقلابی در صنعت برق ایجاد شد و طی زمان کوتاهی این صنعت شروع به ترقی کرد. در اواخر سال ۱۹۸۶ و اوایل سال ۱۹۸۷ با کشف ابررسانای دمای بالا از مس در زمینه علم مواد به موفقیت بزرگی دست پیدا کردند. ابررساناها موادی هستند که در برابر جریان الکتریکی از خود هیچ مقاومتی نشان نمی دهند و جریانی که در یک حلقه پیوسته ایجاد شده است بدون از دست دادن انرژی به طور نامحدودی، ادامه خواهد یافت.

به نظر می‌رسد در ابررساناها، به جای اینکه همانند فلزات الکترون‌ها در داخل بلور تک تک حرکت کنند، جفت الکترون‌ها با سهولت شگفت آوری قادر به حرکت در بلور هستند. جفت‌های کوپر[1] از برهمکنش‌های ارتعاشی هسته‌های مثبت با الکترون حاصل می شوند. با حرکت این هسته‌ها به طرف الکترون، غلظت موضعی بار مثبت[2] ایجاد می‌شود که الکترون دیگر را جذب می‌کند. در دماهای پایین ارتعاش‌های حرارتی معمولی بلور به حدی کوچک است که در این اثر اختلال ایجاد نمی‌کند. وقتی الکترون‌ها تحت تاثیر میدان الکتریکی در داخل بلور حرکت می‌کنند، برهمکنش متقابل آنها باعث حرکت توأم می‌شود و از برخورد با اتم‌های ثابت و پخش شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. بیشتر ابر رساناهای متداول در دماهای پایین آلیاژهای نیوبیوم- قلع یا نیوبیوم- ژرمانیوم هستند. برای دمای بالا، ابررساناها معمولا اکسیدهایی از فلز مس نظیر $YBa_2Cu_3O_7$ می باشند [۲].

[1] - copper paires
[2] - local concentration of positive charge

۱-۳ چگونگی پیدایش فلز مس

ذخایر مس به طور گسترده در اکثر نقاط زمین توزیع شده است. مس به میزان ppm ۶۸ در پوسته زمین، ppm ۰/۰۰۰۳ در آب‌های دریا و ppm ۱ در بدن انسان وجود دارد [۳]. در حال حاضر منابع اصلی مس، سنگ‌های معدن از قبیل سنگ‌های اکسیده ، سنگ‌های سولفوره و مس طبیعی می‌باشند.

سنگ‌های اکسیده (جدول ۱-۱) بیشتر در قشر زمین وجود دارند و تغییرات جوی و فعل و انفعالات طبیعی، باعث تبدیل سنگ‌های سولفوره به سنگ‌های اکسیده می‌شود. سنگ‌های اکسیده مس بیشتر از کربنات‌ها، سولفات‌ها و بعضا سیلیکات‌ها تشکیل شده‌اند.

سنگ‌های سولفوره (جدول ۱-۲) برخلاف سنگ‌های اکسیده پایین‌تر و در عمق بیشتری از قشر زمین قرار دارند. سنگ‌های سولفوره قسمت اعظم سنگ‌های معدنی مس را تشکیل می‌دهند. در زمان‌های گذشته معمولا مس طبیعی به عنوان فلز استخراج می شد اما اکنون بندرت یافت می شود. مس طبیعی شامل مقدار زیادی ناخالصی از قبیل، نقره، بریلیم، جیوه، آرسنیک و انتیموان می باشد [۵].

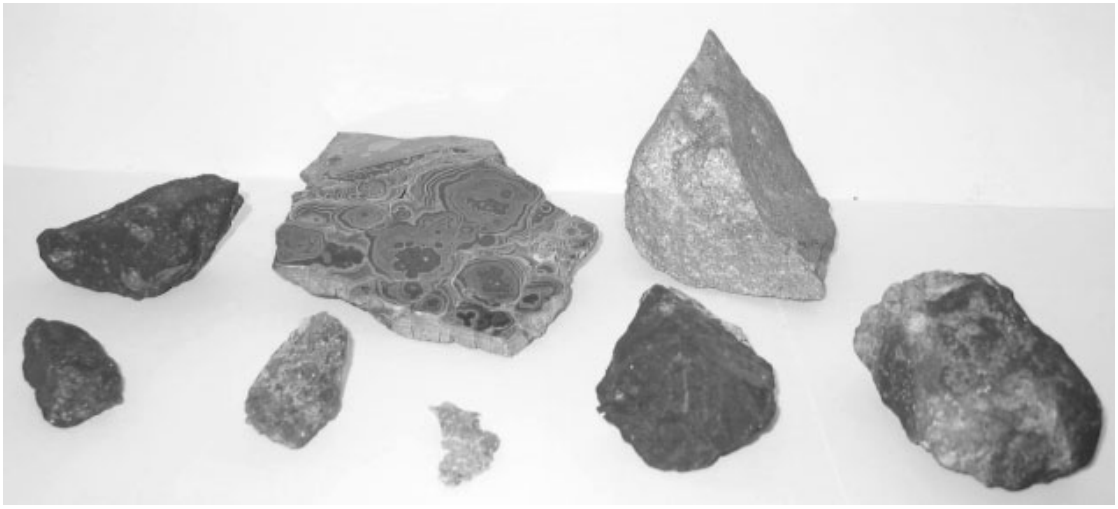
جدول ۱-۱: کانی‌های اکسیده

سنگ های اکسیده	فرمول شیمیایی	مقدار درصد مس	شبکه کریستالی	وزن مخصوص
کوپریت	Cu_2O	88.8	مکعب	6.1
تنوریت	CuO	79.9	مونوکلینیک	6.4
آزوریت	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55.3	مونوکلینیک	3.8
مالاکیت	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	55.7	مونوکلینیک	4
بروکانتیت	$CuO_4.CuCOH_2$	56.5	مونوکلینیک	4
کالکانیت	$CuSO_4.5H_2O$	25.5	تریکلینیک	2.2
کریزوکل	$CuSO_3.2H_2O$	30.26	بلور آمورف	1.9

جدول ۱-۲: کانی‌های سولفوره

سنگ های سولفوره	فرمول شیمیایی	مقدار درصد مس	شبکه کریستالی	وزن مخصوص
کالکوسیت	Cu_2S	79.9	ارتورومبیک	5.5
کولیت	CuS	66.5	هگزاگونال	4.7
کالکوپیریت	$CuFeS_2$	34.6	تتراگونال	4.3
بورنیت	Cu_5FeS_4	55.5	تتراگونال	5.3
آنارنریت	Cu_3ASS_4	48.4	ارتورومبیک	4.5

جدول (۱-۳) و شکل ۱-۲ ترکیبی از کاتیون‌های مس و یون‌های دیگر را نشان می دهد که فراوانترین آن‌ها سولفور، آهن و اکسیژن می باشد.



شکل ۱-۲: سنگ‌های مس و مس طبیعی: از راست به چپ: بورنیت (جلو و عقب)، مخلوط مالاکیت و آزوریت (جلو وعقب)، مس طبیعی (جلو)، کوولیت (جلو)، کالکوپیریت ، و کالکوسیت (عقب).

جدول ۱-۳: عمده ی مواد معدنی محتوی فلز مس

نام کانی	فرمول شیمیایی	Cu%	چگالی نسبی	رنگ
مس طبیعی	Cu	100	8.9	قرمز روشن
کالکوپیریت	$CuFeS_2$	34.5	4.2	زرد
کالکوسیت	Cu_2S	79.8	5.7	خاکستری
بورنیت	Cu_5FeS_4	63.3	5.1	قهوه ای
کولیت	CuS	66.5	4.7	آبی نیلی
تنانتیت	$Cu_{12}As_4S_{13}$	51.6	4.7	خاکتری
تتراهدریت	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	45.8	4.9	خاکستری
انارژیت	Cu_3AsS_4	48.4	4.4	بنفش مایل به خاکستری
کوپریت	Cu_2O	88.8	6.1	قرمز روشن
تنوریت	CuO	79.9	6	خاکستری مایل به سیاه
مالاکیت	$Cu_2CO_3(OH)_2$	57.3	4	سبز
آزوریت	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55.1	3.8	آبی آسمانی
کریسوکلا	$Cu_4H_4Si_4O_{10}(OH)_8$	36	2.2	سبز-آبی
بروکانتیت	$Cu_4SO_4(OH)_6$	56.2	3.9	سبز زمردی
آنتلیریت	$Cu_3SO_4(OH)_4$	54	3.9	سبز

اگر چه بیش از ۱۵۰ نوع ماده معدنی مس شناسایی شده است؛ (شکل ۱-۳) بسیاری از مس‌های استخراج شده از کانی کالکوپیریت و به دنبال آن کالکوسیت تهیه می شود [۲].

۱-۴ شیمی فلز مس

عناصر مس، نقره و طلا که عضو گروه IB هستند گاهی اوقات چنان بی نظمی‌هایی از خود نشان می دهند که به نظر می رسد از یک خانواده نیستند. در بین اعضای این گروه فلز طلا (Au) کمترین واکنش پذیری را دارد و معمولی ترین حالت اکسایش آن ۳+ می باشد و تنها عضوی است که در حالت‌های اکسایش ۱- و ۵+ (AuF_5) وجود دارد، در حالی که هم مس و هم نقره را می‌توان به حالت اکسایش ۴+ اکسید کرد.