به نام خداوند بخشنده مهربان

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

رساله دوره دکتری شیمی (معدنی)

عنوان رساله

سنتز سونوشیمیایی و بررسی خواص کاتالیستی نانوساختار های اکسید های فلزات گروه IIB، منگنز، آهن و کبالت

نگارش

آزاده عسکری نژاد

استاد راهنما

دکتر علی مرسلی

استاد مشاور

دکتر مجتبی باقرزاده

آذر ۱۳۸۸

تقدیم به

خانواده عزیزم،

اساتید دلسوزم،

دوستان مهربانم

و

همه کسانی که خالصانه در راه به‌کارگیری علم،

برای خدمت به انسان‌ها تلاش می‌کنند.

تقدیر و تشکر:

خدای مهربانم حضور با عظمت تو را هزاران بار شکر می‌گویم، اکنون که به لطفت این دوره از تحصیل را به پایان می‌برم سپاس بی‌پایان خود را تقدیم می‌دارم به:

- استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر علی مرسلی که از دانش فراوان، تجربه‌های ارزشمند، اخلاق نیکو و راهنمایی‌های مفید ایشان همواره بهره‌مند بودم، بسیاری از موفقیت‌های زندگیم را مدیون لطف ایشان هستم و حضور با ارزش ایشان را قدر می‌دانم.
- استاد مشاور عزیزم جناب آقای دکتر مجتبی باقرزاده که افتخار استفاده از دانش فراوان، راهنمایی‌های با ارزش و حضور پر از مهر ایشان را یافتم.
- استاد مهربانم جناب آقای دکتر علیرضا محجوب که همواره من را مورد لطف و عنایت خود قرار دادند و همواره از تجربیات و راهنمایی‌های با ارزش ایشان بهره‌مند بودم.
- استاد دلسوزم جناب آقای دکتر خدایار قلی‌وند که از تجربیات گرانبهاء خود مرا بهره‌مند ساختند.
- استاد گرانقدر جناب آقای دکتر مصطفی محمدپور امینی که با نهایت لطف، زحمت مطالعه، نظارت و تصحیح رساله مرا به عهده گرفتند.
- استاد گرانقدر جناب آقای دکتر داور محمدی بقاعی، استاد نمونه‌ای که افتخار آشنایی با ایشان را پیدا کردم و بسیار خرسندم از اینکه مطالعه، نظارت و تصحیح این رساله را به عهده گرفتند.
- آقای محمد امین علوی، آقای سعید حقدار، آقای کامران اخباری، آقای مجتبی امینی، خانم سعیده غزالی اصفهانی، خانم فردین‌دوست، آقای رضایی، خانم فراهانی، خانم رحمانی، آقای وحید عسکری‌نژاد، آقای دکتر سیامک ارزان‌پور و همه کسانی که به نحوی در به ثمر رسیدن این رساله با کمک‌ها و راهنمایی‌های با ارزش خود با من همراه بودند.

چکیده

نانوساختارهای مختلفی از ترکیبات روی اکسید ، کادمیم اکسید ، جیوه اکسید ، منگنز اکسید ، کبالت اکسید و آهن اکسید با روش سونوشیمی تهیه شدند. ترکیبات نانو ساختار مذکور از طریق واکنش مقادیر مشخصی از نمک‌های مختلفی از فلزات مربوطه با باز، تحت امواج فراصوت به طور مستقیم و در برخی موارد پس از انجام عملیات حرارتی تهیه شدند. در همه موارد، ترکیب شیمیایی، ساختار بلوری، رفتار حرارتی، ریخت شناسی (مورفولوژی) و اندازه ذرات حد واسط ها و محصولات نهایی توسط روشهای طیف سنجی زیر قرمز، پراش پرتو X پودری، تجزیه گرمایی وزنی، تجزیه گرمایی تفاضلی ، میکروسکوپی الکترونی روبشی و میکروسکوپی الکترونی عبوری تعیین شده و مورد بررسی قرار گرفتند. با تغییر شرایط واکنش ها، تأثیر عوامل گوناگون از قبیل غلظت مواد اولیه، زمان قرار گیری واکنش‌گرها تحت امواج فراصوت، قدرت امواج فراصوت، کلسینه کردن در دماهای بالا و افزودن پایدار کننده ها و یا نمک‌های قلیایی بر روی اندازه ذرات، مورفولوژی و میزان بلوری شدن ساختار ها مورد بررسی قرار گرفت و در هر مورد شرایط بهینه به دست آمد. با توجه به فعالیت کاتالیستی قابل توجه نانو ساختار های منگنز ، آهن و کبالت اکسید در بسیاری از واکنش‌های آلی، آزمایش‌های متعددی برای بررسی فعالیت کاتالیستی این نانو کاتالیست‌ها در واکنش های اپوکسایش استایرن و سیکلو اکتن و اکسایش متیل فنیل سولفید و مقایسه بازده واکنش‌ها با شرایط بدون حضور کاتالیست و همچنین در حضور این ترکیبات در مقیاس میکرومتری، صورت گرفت. در همه موارد، نتایج نشان دهنده افزایش قابل توجه بازده واکنش‌های انجام شده در حضور نانو کاتالیست نسبت به کاتالیست‌های با اندازه ذرات بزرگ‌تر بود.

کلیدواژه: سونوشیمی; روی اکسید; کادمیم اکسید; جیوه اکسید; منگنز اکسید; کبالت اکسید; آهن اکسید; نانوساختارها; خواص کاتالیستی

فهرست مطالب

عنوان **شماره صفحه**

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱- مقدمه ای بر علم و فناوری نانو ۱

۱-۲- طبقه‌بندی مواد نانوساختار ۶

۱-۳- نقش کاهش اندازه بر روی خواص ذرات ۸

۱-۳-۱- تغییر در انرژی سیستم ۸

۱-۳-۲- تغییر در ساختار سیستم ۹

۱-۳-۳- چگونه اندازه ذرات بر روی خواص ذرات مؤثر است: ۱۱

۱-۴- نانوساختارهای اکسید فلزی ۱۳

۱-۴-۱- روش‌های تولید نانوساختارهای اکسید فلزی ۱۳

۱-۴-۱-۱- روش‌های حالت بخار ۱۴

۱-۴-۱-۲- روش‌های حالت جامد ۱۷

۱-۴-۱-۳- روش‌های حالت مایع ۱۹

۱-۴-۱-۴- استفاده ازپایدار کننده ها (عوامل فعال سطحی) و نمک های قلیایی در تولید نانو ساختار های اکسید فلزی ۲۲

۱-۴-۲- خواص کاتالیستی نانوساختارهای اکسید فلزی ۲۳

۱-۵- روش سونوشیمی ۲۵

۱-۵-۱- تاریخچه ۲۵

۱-۵-۲- سنتز مواد معدنی با ساختار نانو با استفاده از فراصوت ۲۹

۱-۶- شناسایی مواد نانوساختار ۳۴

۱-۶-۱- پراش پرتوایکس (XRD) ۳۴

۱-۶-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM) ۳۵

۱-۶-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳۶

۱-۶-۴- طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS یا EDAX) ۳۷

۱-۶-۵- BET (آنالیز ساختارها و تخلخلها و اندازه‌گیری مساحت سطح توسط جذب سطحی گاز) ۳۸

۱-۷- معرفی نانوساختارهای اکسید های روی، کادمیم، جیوه، منگنز، آهن و کبالت ۳۸

۱-۷-۱- نانوذرات روی اکسید (ZnO) ۳۸

۱-۷-۲- نانوذرات کادمیم اکسید (CdO) ۳۹
۱-۷-۳- نانوساختار های جیوه اکسید (HgO) ۴۰
۱-۷-۴- نانوذرات منگنز اکسید (Mn_3O_4) ۴۰
۱-۷-۵- نانوساختار های آهن اکسید (Fe_2O_3) ۴۱
۱-۷-۶- نانوبلور های کبالت اکسید (Co_3O_4) ۴۳
۱-۸- اهمیت واکنش های اپوکسایش اولفین ها و اکسایش سولفیدها ۴۳
۱-۸-۱- اپوکسایش اولفین ها ۴۳
۱-۸-۲- اکسایش سولفیدها ۴۵

فصل دوم : بخش تجربی ۴۷

۲-۱- سنتز نانوساختارهای اکسیدهای فلزی به روش سونوشیمی ۴۷
۲-۱-۱- روش کلی انجام مراحل سنتز ۴۷
۲-۱-۲- مواد مورد استفاده ۴۸
۲-۱-۳- دستگاه های مورد استفاده ۴۸
۲-۱-۳-۱- دستگاه مولد امواج فراصوت ۴۸
۲-۱-۳-۲- کوره ۵۱
۲-۱-۳-۳- پمپ خلاء ۵۱
۲-۱-۳-۴- سانتریفیوژ ۵۱
۲-۱-۳-۵- دستگاه پراش پرتو ایکس پودر ۵۲
۲-۱-۳-۶- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ۵۲
۲-۱-۳-۷- دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری ۵۲
۲-۱-۳-۸- دستگاه STA ۵۲
۲-۱-۳-۹- طیف سنج IR ۵۳
۲-۱-۳-۱۰- طیف سنج FTIR ۵۳
۲-۱-۳-۱۱- دستگاه آنالیز کننده سطح (BET) ۵۳
۲-۱-۴- تهیه نانوساختارهای روی اکسید ۵۳
۲-۱-۵- تهیه نانوساختارهای کادمیم کربنات ، کادمیم هیدروکسید و کادمیم اکسید ۵۵
۲-۱-۶- تهیه نانوساختارهای جیوه اکسید ۵۶
۲-۱-۷- تهیه نانوساختارهای اسپینل منگنز اکسید ۵۷
۲-۱-۸- تهیه نانوساختارهای آهن اکسید هیدروکسید و آهن اکسید ۵۸
۲-۱-۹- تهیه نانوساختارهای اسپینل کبالت اکسید ۵۹

۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای منگنز اکسید ، آهن اکسید و کبالت اکسید ۶۰
۲-۲-۱- روش کلی انجام واکنش های کاتالیستی..... ۶۰
۲-۲-۲- مواد مورد استفاده..... ۶۱
۲-۲-۳- دستگاه های مورد استفاده ۶۱
۲-۲-۴- بررسی فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای منگنز اکسید و کبالت اکسید در واکنش های اپوکسایش استایرن و سیکلواکتن..... ۶۲
۲-۲-۵- بررسی فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای آهن اکسید در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید ۶۲
فصل سوم : نتایج و بحث ۶۴
۳-۱- نانوساختارهای روی اکسید ۶۴
۳-۲- نانوساختارهای کادمیم کربنات ، کادمیم هیدروکسید و کادمیم اکسید ۷۵
۳-۳- نانوساختارهای جیوه اکسید ۸۶
۳-۴- نانوساختارهای اسپینل منگنز اکسید..... ۹۵
۳-۵- نانوساختارهای آهن اکسید هیدروکسید و آهن اکسید ۱۰۳
۳-۶- نانوساختارهای اسپینل کبالت اکسید ۱۰۸
۳-۷- فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای منگنز اکسید و کبالت اکسید در واکنش های اپوکسایش استایرن و سیکلواکتن ۱۱۹
۳-۸- بررسی فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای آهن اکسید در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید ۱۲۷
۳-۹- نتیجه‌گیری..... ۱۳۲
منابع و مراجع ۱۳۵

فهرست جداول

عنوان **شماره صفحه**

جدول ۱-۱- مثالهایی از سیستم‌های با ابعاد کاهش یافته ۷

جدول ۱-۲- اثرات مواد نانو و کاربردهای آنها در نتیجه‌ی کاهش اندازه ذرات ۱۰

جدول ۲-۱- شرایط تجربی برای سنتز نانوساختارهای روی اکسید ۵۴

جدول ۲-۲- شرایط تجربی برای سنتز نانوساختارهای کادمیم کربنات و کادمیم هیدروکسید ۵۶

جدول ۲-۳- شرایط تجربی برای سنتز نانوساختارهای جیوه اکسید ۵۷

جدول ۲-۴- شرایط تجربی برای سنتز نانوساختارهای منگنز اکسید ۵۸

جدول ۲-۵- شرایط تجربی برای سنتز نانوساختارهای آهن اکسید ۵۹

جدول ۲-۶- شرایط تجربی برای سنتز نانوساختارهای کبالت اکسید ۶۰

جدول ۳-۱-مقادیر مساحت سطح ویژه به دست آمده از روش BET مربوط به ذرات Mn_3O_4 ..... ۱۰۲

جدول ۳-۲- مقادیر مساحت سطح ویژه به دست آمده از روش BET مربوط به ذرات Co_3O_4 ..... ۱۱۷

جدول ۳-۳- شرایط واکنش کاتالیستی اپوکسایش استایرن در دماهای مختلف ۱۲۰

جدول ۳-۴- شرایط واکنش کاتالیستی اپوکسایش استایرن در مقادیر مختلف کاتالیست ۱۲۱

جدول ۳-۵- شرایط واکنش کاتالیستی اپوکسایش استایرن در نسبت های مختلف اکسنده به سوبسترا ۱۲۲

جدول ۳-۶- شرایط واکنش کاتالیستی اپوکسایش استایرن در حضور نانوکاتالیست های متفاوت ۱۲۳

جدول ۳-۷- شرایط واکنش کاتالیستی اپوکسایش استایرن در حضور کاتالیست های با اندازه ذرات متفاوت ۱۲۴

جدول ۳-۸- شرایط واکنش کاتالیستی اپوکسایش سیکلواکتن ۱۲۵

جدول ۳-۹- اثر ربایندە رادیکال آزاد بر بازده اپوکسایش کاتالیستی استایرن ۱۲۶

جدول ۳-۱۰- شرایط واکنش کاتالیستی اکسایش متیل‌فنیل‌سولفید در دماهای مختلف ۱۲۸

جدول ۳-۱۱- شرایط واکنش کاتالیستی اکسایش سولفید در مقادیر مختلف کاتالیست ۱۲۹

جدول ۳-۱۲- شرایط واکنش کاتالیستی اکسایش سولفید در حضور کاتالیست های با اندازه ذرات متفاوت ۱۳۰

جدول ۳-۱۳- اثر ربایندە رادیکال آزاد بر بازده اکسایش کاتالیستی متیل‌فنیل‌سولفید ۱۳۱

فهرست شکل‌ها

عنوان **شماره صفحه**

شکل ۱-۱- نمودار تغییرات درصد اتم‌های موجود در حجم نسبت به سطح، با اندازه ذرات یک نانوبلور ۲۳

شکل ۱-۲- مدل های الف- نانوبلورها، ب- میکروبلورها و ج- محصول تجاری MgO ۲۴

شکل۱-۳- سنتز شیمیایی مواد با ساختار نانو..... ۲۹

شکل ۲-۱- نمایی از سیستم اولتراسونیک مورد استفاده جهت تولید امواج اولتراسونیک ۴۹

شکل ۲-۲- شمایی از سیستم استفاده شده جهت تولید نانوساختارهای اکسیدهای فلزی شامل ژنراتور، مبدل، سونوباکس
..... ۵۱

واکنش ۳-۱- سنتز نانوساختارهای ZnO..... ۶۴

شکل ۳-۱- طیف IR نانوساختارهای ZnO، الف) قبل از کلسینه کردن و ب) بعد از کلسینه کردن ۶۵

شکل ۳-۲- طرح ZnO XRD سنتز شده الف) قبل از کلسینه کردن و ب) بعد از کلسینه کردن ۶۷

شکل ۳-۳- تصاویر SEM نانوذرات ZnO الف- نمونه شماره ۱ و ب- نمونه شماره ۲ ..... ۶۸

شکل ۳-۴- تصاویر SEM نانوذرات ZnO الف- نمونه شماره ۲ و ب- نمونه شماره ۳ ..... ۶۹

شکل ۳-۵- تصاویر SEM نانوذرات ZnO الف- نمونه شماره ۲ و ب- نمونه شماره ۴ ..... ۶۹

شکل ۳-۶- تصاویر SEM نانوذرات ZnO نمونه شماره الف- ۶، ب- ۲ و ج- ۵..... ۷۰

شکل ۳-۷- تصاویر SEM نانوذرات ZnO نمونه شماره الف- ۲، ب- ۷ و ج- ۸..... ۷۱

شکل ۳-۸- تصاویر SEM نانوذرات ZnO نمونه شماره الف- ۲، ب- ۹ ..... ۷۲

شکل ۳-۹- تصاویر SEM نانوذرات ZnO نمونه الف- قبل از کلسینه کردن، ب- بعد از کلسینه کردن ۷۳

شکل ۳-۱۰- نمودار توزیع اندازه ذرات برای نمونه بهینه نانو ذرات ZnO ۷۳

شکل ۳-۱۱- نمودار EDAX نانوساختارهای ZnO ۷۴

شکل ۳-۱۲- نمودار TGA و DTA نمونه شماره ۲ (الف) قبل از کلسینه کردن و (ب) بعد از کلسینه کردن ۷۵

واکنش ۳-۲- سنتز نانوساختارهای $CdCO_3$ و CdO..... ۷۵

شکل ۳-۱۳- طیف FTIR نانوذرات $CdCO_3$ و CdO ۷۶
شکل ۳-۱۴- طرح XRD نانوذرات الف) $CdCO_3$ ب)CdO ۷۷
شکل ۳-۱۵- تصویر SEM نانوساختارهای CdO الف- نمونه شماره ۱و ب- نمونه شماره ۲ ..... ۷۹
شکل ۳-۱۶- تصویر SEM نانوساختارهای CdO نمونه الف- شماره ۱و ب- شماره ۳ و ج- شماره ۴ ..... ۸۰
شکل ۳-۱۷- تصویر SEM نانوساختارهای CdO نمونه الف- شماره ۴، ب- شماره ۵ و ج- شماره ۶ ..... ۸۱
شکل ۳-۱۸- تصویر SEM نانوساختارهای CdO الف- نمونه شماره ۴ و ب- نمونه شماره ۷ ..... ۸۲
شکل ۳-۱۹- تصویر SEM نانوساختارهای CdO نمونه شماره ۸ ..... ۸۲
شکل ۳-۲۰- نمودار TGA و DTA نانوساختارهای کادمیم کربنات ۸۳
واکنش ۳-۳- مکانیسم تولید نانوساختارهای کادمیم کربنات ۸۴
واکنش ۳-۴- مکانیسم تولید نانوساختارهای $CdCO_3$، $Cd(OH)_2$ و CdO ۸۵
شکل ۳-۲۱- طرح XRD نانوذرات $Cd(OH)_2$ ۸۵
شکل ۳-۲۲- تصویر SEM نانوساختارهای الف- $CdCO_3$ ب- $Cd(OH)_2$ ۸۶
شکل ۳-۲۳- طیف IR نانوساختارهای HgO ۸۷
شکل ۳-۲۴- طرح XRD نانوساختارهای HgO، الف- نمونه شماره ۲، ب- نمونه شماره ۴ ..... ۸۸
شکل ۳-۲۵- نمودار EDAX نانوساختارهای ZnO ۸۹
شکل ۳-۲۶- تصویر SEM نانوساختارهای HgO الف- نمونه شماره ۱و ب- نمونه شماره ۲ ..... ۹۰
شکل ۳-۲۷- تصویر SEM نانوساختارهای HgO الف- نمونه شماره ۲و ب- نمونه شماره ۳ ..... ۹۰
شکل ۳-۲۸- تصویر SEM نانوساختارهای HgO (نمونه شماره ۴) ۹۱
شکل ۳-۲۹- تصویر SEM نانوساختارهای HgO نمونه شماره ۵ ..... ۹۲
شکل ۳-۳۰- تصویر SEM نانوساختارهای HgO نمونه شماره ۶ ..... ۹۳
شکل ۳-۳۱- تصویر SEM نانوساختارهای HgO نمونه شماره ۷ ..... ۹۳
شکل ۳-۳۲- نمودار TGA و DTA نانوساختارهای جیوه اکسید ۹۴
شکل ۳-۳۳- طیف FTIR نانوذرات Mn_3O_4 ..... ۹۵
شکل ۳-۳۴- طرح XRD نانوذرات Mn_3O_4 ..... ۹۶

شکل ۳-۳۵- نمودار EDAX نانوذرات Mn_3O_4 ..... ۹۷
شکل ۳-۳۶- تصویر SEM نانوساختارهای Mn_3O_4 الف- نمونه شماره ۱و ب- نمونه شماره ۲ ..... ۹۸
شکل ۳-۳۷- تصویر SEM نانوساختارهای Mn_3O_4 الف- نمونه شماره ۲ و ب- نمونه شماره ۳ ..... ۹۸
شکل ۳-۳۸- تصویر SEM نانوساختارهای Mn_3O_4 الف- نمونه شماره ۴ و ب- نمونه شماره ۵ ..... ۹۹
شکل ۳-۳۹- تصویر SEM نانوساختارهای Mn_3O_4 الف- نمونه شماره ۳ و ب- نمونه شماره ۶ ..... ۱۰۰
شکل ۳-۴۰- تصویر TEM و حلقه پراش الکترون نانوذرات Mn_3O_4 (نمونه شماره ۶) ۱۰۱
شکل ۳-۴۱- تصویر SEM Mn_3O_4 به دست آمده در عدم حضور امواج فراصوت ۱۰۲
شکل ۳-۴۲- نمودار TGA و DTA نانوساختارهای منگنز اکسید ۱۰۳
شکل ۳-۴۳- طیف IR نانوذرات الف- FeOOH و ب- Fe_2O_3 ..... ۱۰۴
شکل ۳-۴۴- طرح XRD نانوذرات الف- FeOOH و ب- Fe_2O_3 ..... ۱۰۶
شکل ۳-۴۵- تصویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نانوذرات FeOOH ۱۰۷
شکل ۳-۴۶- تصویر SEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نانوساختارهای Fe_2O_3 ..... ۱۰۷
شکل ۳-۴۷- تصویر SEM ساختارهای الف- FeOOH، ب- Fe_2O_3 به دست آمده در غیاب امواج فراصوت ۱۰۸
شکل ۳-۴۸- طیف FTIR نانوذراتCo_3O_4 ..... ۱۰۹
شکل ۳-۴۹- طرح XRD نانوذرات Co_3O_4 ..... ۱۱۰
شکل ۳-۵۰- نمودار EDAX نانوذرات Co_3O_4 ..... ۱۱۰
شکل ۳-۵۱- تصویر SEM نانوساختارهای Co_3O_4 الف- نمونه شماره ۱و ب- نمونه شماره ۲ ..... ۱۱۱
شکل ۳-۵۲- تصویر TEM نانوساختارهای Co_3O_4 نمونه شماره ۲ ..... ۱۱۲
شکل ۳-۵۳- تصویر SEM نانوساختارهای Co_3O_4 الف- نمونه شماره ۲ و ب- نمونه شماره ۳ ..... ۱۱۲
شکل ۳-۵۴- تصویر SEM نانوساختارهای Co_3O_4 نمونه الف- شماره ۵، ب- شماره ۳ و ج- شماره ۴ ..... ۱۱۳
شکل ۳-۵۵- تصویر SEM نانوساختارهای Co_3O_4 نمونه شماره ۶ ..... ۱۱۴
شکل ۳-۵۶- تصویر TEM نانوساختارهای Co_3O_4 نمونه شماره ۶ ..... ۱۱۴
شکل ۳-۵۷- تصویر SEM نانوساختارهای Co_3O_4 نمونه شماره ۷ ..... ۱۱۵
شکل ۳-۵۸- تصاویر TEM و حلقه پراش الکترون نانوذرات Co_3O_4 نمونه شماره ۷ ..... ۱۱۶

شکل ۳-۵۹- تصویر SEM Co_3O_4 به دست آمده در عدم حضور امواج فراصوت ۱۱۷
شکل ۳-۶۰- نمودار TGA و DTA نانوساختارهای کبالت اکسید ۱۱۸
واکنش ۳-۵- واکنش کاتالیستی اپوکسایش استایرن ۱۱۹
واکنش ۳-۶- واکنش کاتالیستی اپوکسایش سیکلواکتن..... ۱۲۵
واکنش ۳-۷- واکنش کاتالیستی اپوکسایش سیس استیلبن ۱۲۵
واکنش ۳-۸- واکنش کاتالیستی اکسایش متیل‌فنیل‌سولفید ۱۲۸

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه ای بر علم و فناوری نانو

علم و فناوری نانو ساختار ها در سال های اخیر به یک زمینه تحقیقاتی بسیار وسیع با کاربرد های فراوان تبدیل شده است. مواد نانوساختار شامل کلاستر های اتمی، صفحات لایه ای، ساختار های رشته ای و مواد نانو ساختار توده ای می باشند. در همه این نانو ساختار ها حداقل یکی از ابعاد ساختار کمتر از ۱۰۰ نانو متر می‌باشد. در برخی موارد، فیزیک این مواد نسبت به خواص آنها در مقیاس ماکرو تفاوت بسیاری دارد. این تفاوت ها که معمولاً موجب برتری خواص مواد در مقیاس نانو می‌شوند، عامل ایجاد انگیزه بالا برای تحقیقات در زمینه این مواد شده اند. یکی از نخستین تحقیقات در زمینه نانو مواد توسط گلیتر[۱] و همکارانش در سال ۱۹۸۰ صورت گرفت. آنها موادی را با دانه هایی در مقیاس نانو با روش رسوب دادن خوشه های اتمی تولید کردند. بعد از آن، مطالعات بر روی کلاستر ها با محققان دیگر ادامه یافت. در طول سال های ۱۹۹۶ تا ۱۹۹۸ موسسه بین المللی تحقیقات فناوری[۲] حمایت از مطالعات و تحقیقات گسترده ای را در مورد نانو ذرات و مواد نانوساختار و نانو دستگاه ها به عهده گرفت. نتایج این تحقیقات و

[1] Gleiter
[2] The International Technology Research Institute

مطالعات نشان داد که پیشرفت در سه زمینه علمی و تکنولوژیکی، نانو را تبدیل به یک زمینه تحقیقاتی منسجم کرده است. این سه زمینه عبارتند از:

۱- روش های سنتز جدید و پیشرفته که امکان کنترل اندازه و دستکاری واحد های ساختاری نانو متری را ایجاد می کند.

۲- ابزار شناسایی جدید و پیشرفته که امکان مطالعه در مقیاس نانو را ایجاد می کند.

۳- بررسی و درک ارتباط بین نانو ساختار ها و خواص آنها و چگونگی مدیریت بر آن

عملکرد مواد بستگی به خواص آنها دارد و خواص مواد بستگی به ساختار اتمی، ترکیب شیمیایی، ساختار میکرو، نقص ها و سطوح مرزی آنها دارد که به‌وسیله ترمودینامیک و سینتیک سنتز آنها قابل کنترل می‌باشد. مواد نانوساختار که معمولاً با ابعاد فیزیکی ۱-۱۰۰ نانومتر، مقادیر بالای سطح و مرز دانه ها شناخته می‌شوند، به علت نشان دادن خواص منحصر به فرد در مقایسه با مواد معمولی بسیار مورد توجه هستند. مواد نانوساختار می توانند با شکستن و تخریب مواد ماکرو از طریق روش های بالا به پایین و یا برعکس، با تجمع اتم ها یا ذرات از طریق روش های پایین به بالا تولید شوند. واکنش های شیمیایی برای تولید این مواد می توانند در سه حالت جامد، مایع و گاز صورت گیرند[۱]. در ادامه این فصل به برخی از روش های تولید نانوساختار ها اشاره می‌شود.

چگونه نانو ساختار ها در صنایع و زندگی انسان ها انقلاب ایجاد می کنند؟

بهترین راه برای پاسخ به این پرسش عنوان کردن حوزه هایی است که نانوتکنولوژی بر آنها تأثیر می‌گذارد. این حوزه ها عبارت اند از:

داروسازی: امکان تولید مولکول های زیستی که عمل " داروسازی در سلول " را انجام دهند، ایجاد می‌شود. این مولکول های زیستی قادر به آزاد سازی نانو ذراتی از مواد شیمیایی ضد سرطان در پاسخ به علامتی خاص از سلول مبتلا می باشند.

داروها: هم اکنون امکان تهیه داروهای جدید در مقیاس نانو فراهم شده است. مساحت سطح بالای این ذرات کوچک به آنها امکان حل شدن در جریان خون را می‌دهد در حالی که ذرات میکرو معمولی و یا بزرگتر این توانایی را ندارند.

ردیابی DNA : با پوشاندن رشته های DNA با نانوذرات طلا می توان DNA را ردیابی کرد. هنگامی که رشته های DNA به هم متصل می‌شوند ذرات طلا بصورت کلوییدی تجمع می یابند و در نتیجه آن تغییر رنگ اتفاق می افتد.

ذخیره اطلاعات : ذرات رنگی خیلی ریز معمولاً از نظر رنگ، پوشش دهی و ثبات رنگ کیفیت بهتری دارند. همچنین قلم های نانو (نوک های میکروسکوپ نیروی اتمی[1]، AFM)، قادر به نوشتن نامه هایی به ریزی ۵ نانومتر می باشند. از آنجایی که تکنولوژی نوار های صوتی و تصویری و دیسک های مدرن به خواص نوری و مغناطیسی ذرات ریز بستگی دارد، نانوذرات در این تکنولوژی ها مورد استفاده قرار می گیرند.

یخچال ها : در استفاده از ذرات مغناطیسی در مقیاس نانو، آنتروپی در حین استفاده از میدان مغناطیسی تغییر می کند و اگر شرایط آدیاباتیک به وجود بیاید استفاده از میدان مغناطیسی باعث تغییر دما می‌شود. این اثرات الکترومغناطیسی در سطح وسیع باعث خنک شدن سیستم می‌شود. استفاده از یخچال های با نانو ذرات مغناطیسی ضرورت استفاده از سیالات خنک کننده مانند فریون ها و HFC و غیره را از بین می‌برد و این امر مزایای فراوانی برای محیط و جامعه خواهد داشت.

کامپیوتر های نوری/شیمیایی : تولید آرایه هایی از نانوذرات فلزات یا نیمه هادی ها خواص نوری و مغناطیسی خاصی را نشان می‌دهند. این مواد کاربرد های زیادی در صنایع الکترونیکی که شامل کامپیوتر های نوری می‌شوند، خواهد شد.

[1] Atomic Force Microscope

سرامیک ها و عایق های پیشرفته : ذرات سرامیکی نانو هنگامی که به هم می پیوندند به دلیل افزایش مرز دانه ها، اجسام انعطاف پذیری را تولید می کنند. این مواد می توانند در بسیاری از کاربرد ها جایگزین فلزات شوند.

فلزات سخت تر : فلزات نانو ساختار سختی بیشتری (گاهی تا ۵ برابر بیشتر) نسبت به فلزات با ساختار میکرو دارند.

پیش ساز فیلم ها : محلول های کلوئیدی فلزی می توانند به عنوان پیش ساز برای تولید فیلم های نازک فلزی به کار روند. برای مثال پوشاندن زیور آلات نقره با طلا با کلوئید های طلا- استون انجام می‌شود.

محیط زیست/شیمی سبز :

پیل های خورشیدی : نانوذرات نیمه هادی قابلیت استفاده در پیل های خورشیدی برای تولید برق و هیدروژن را دارند.

جلوگیری از آلودگی ها : برانگیختگی نوری ذرات ریز نیمه هادی ها منجر به ایجاد حفره های الکترونی می‌شود که برای اکسایش یا احیاء آلاینده ها قابل استفاده هستند.

تصفیه آب : پودر های ریز فلزات واکنش پذیر مثل Fe و Zn در محیط های آبی واکنش پذیری زیادی با کلروکربن ها دارند و برای رفع آلودگی از آب مورد استفاده قرار می گیرند.

مواد جذب سطحی شونده مخرب : اکسید های فلزی نانوساختار واکنش پذیری سطحی بالایی را نشان می‌دهند و گازهای اسیدی و مواد آلی قطبی را جذب شیمیایی می کنند، بنابراین در رفع آلودگی هوا می توانند به کار روند.

کاتالیست‌ها : مورد مهم در زمینه مواد نانوساختار در شیمی این است که فعالیت کاتالیستی ناهمگن وابسته به نانوذرات فلزی می‌باشد و تحقیق در مورد اثر اندازه ذرات یعنی در صد پخش اتم های فلزی در سطح و شکل ذرات که منجر به افزایش فعالیت‌های سطحی می‌شود، زمینه وسیعی می‌باشد.

حسگرها : تجمع‌های متخلخل از نانوذرات نیمه هادی مساحت سطح بالایی دارند و هنگامی که گازهای مختلف را جذب می‌کنند هدایت الکتریکی آنها تغییر می‌کند، بنابراین استفاده از این نانوذرات در تکنولوژی حسگرها بسیار سودمند است.

الکترودهای نانوساختار : فلزات مغناطیسی مانند آهن در مقیاس نانو می‌توانند جامدات مغناطیسی با خواص مغناطیس نرم را تشکیل دهند. این مواد در مبدل ها قابل استفاده هستند.

پلیمرهای اصلاح شده : با افزایش نانوپودرها به زمینه های پلیمری اثرات قابل توجهی به وجود می‌آید. در این حالت قدرت کامپوزیت افزایش می‌یابد. در نتیجه مواد قوی تر و سبک تر، لاستیک های مقاوم، پوشش های محکم تر، جایگزین‌هایی برای اندام های بدن، پلاستیک های ضد حریق، جایگزین‌هایی برای فلزات و غیره قابل تصور خواهند شد.

خود پاک کنندگی رنگ‌ها : هنگامی که رنگ ها با نانوذرات جاذب نور مانند TiO_2 دوپ[1] می‌شوند، قابلیت خود تمیز کنندگی پیدا می کنند. مکانیزم این عمل مربوط به اکسایش نوری آلاینده ها به‌وسیله TiO_2 در آب می‌باشد. اکسایش از طریق حفره الکترونی ایجاد شده در TiO_2 با جذب نور خورشید صورت می گیرد.

باتری های بهتر : مواد نانوساختار در باتری های لیتیومی بسیار سودمند هستند. برای مثال قرار دادن نانوبلور های قلع در یک فاز شیشه ای آمورف جزایری از قلع متصل شده به یک شبکه اکسیدی آمورف را تشکیل می‌دهد. درون چنین الکترودی هدایت الکتریکی ایجاد می‌شود. باز بودن ساختار شیشه ای باعث تعادل فشار ناشی از افزایش حجم ناشی از ورود و خروج لیتیوم به ساختار قلع می‌شود. توانایی تولید نانوبلور های فلزی که الکترودهای با سطح بالا ایجاد می کند در مجموع بسیار سودمند است.

[1] dope

کاملاً واضح است که فواید بی شماری برای جامعه و محیط وجود دارند، تعدادی از آنها به اختصار توضیح داده شدند اما فهرست کامل کاربردهای نانوتکنولوژی بسیار طولانی تر است[۲].

۱-۲- طبقه‌بندی مواد نانوساختار

هزاران ماده جامد وجود دارند که می توان آنها را به فلزات، سرامیک ها، نیمه هادی ها، کامپوزیت ها و پلیمرها تقسیم بندی کرد. این مواد می توانند مجدداً به مواد زیستی، مواد کاتالیستی، پوشش ها، شیشه ها و مواد الکترونیکی و مغناطیسی دسته بندی شوند. همه این مواد جامد با خواص مختلف، با تبدیل به نانوذرات خواص جدیدی پیدا می کنند. در زمینه مواد نانوساختار نام های جدیدی استفاده می‌شوند. توضیح مختصری در مورد برخی از این اسامی در زیر آمده است.

کلاستر : مجموعه ای از واحد ها (اتم ها یا مولکول های واکنش پذیر) که دارای حدود ۵۰ واحد ساختاری می باشند.

کلوئید : یک فاز مایع پایدار شامل ذراتی در حدود ۱-۱۰۰۰ نانومتر می باشند.

نانوذره : یک ذره جامد در حدود ۱-۱۰۰۰ نانومتر که می تواند نانوبلوری، تجمعی از دانه ها و یا یک تک بلور باشد.

نانوبلور : یک ذره جامد که یک تک بلور در محدوده نانومتری است.

ماده نانوساختار : هر ماده جامدی که ابعاد نانومتری دارد.

نقطه کوانتومی : ذره ای که حداقل در یکی از ابعاد خود اثر کوانتیزه کردن اندازه را نشان می‌دهد[۲].

کاهش در ابعاد ذرات و یا محدود نمودن ذرات در یک راستای بلوری خاص، عموماً منجر به تغییر در ویژگی‌های فیزیکی سیستم در آن جهت خاص می‌گردد. از این رو بهترین طبقه‌بندی مواد و سیستم‌های نانو ساختار بر اساس تعداد ابعادی است که در محدوده‌ی نانومتری قرار می‌گیرند (جدول ۱-۱):

(الف) سیستم‌هایی که محدود به ۳ بعد می‌گردند، (ب) سیستم‌هایی که محدود به ۲ بعد می‌گردند و (ج) سیستم‌هایی که محدود به ۱ بعد می‌گردند.

جدول ۱-۱- مثالهایی از سیستم‌های با ابعاد کاهش یافته

نانوساختارهای محدود شده در سه بعد
فولرین‌ها
ذرات کلوئیدی
نانوذرات سیلیکونی
کربن فعال
نقاط کوانتومی نیمه هادی
نانوساختارهای محدود شده در دو بعد
نانولوله‌های کربنی
نانوسیم‌های فلزی و مغناطیسی
نانومیله‌های اکسید و کربید
سیم‌های کوانتومی نیمه هادی
نانوساختارهای محدود شده در یک بعد
لایه‌های رسی
لایه‌های نازک
لایه‌های چند لایه مغناطیسی
لایه‌های لانگموییر بلادجت[1]

نانوذرات و نانوحفره‌ها شامل حدود سه بعدی می‌باشند. در ادبیات نیمه هادی‌ها، چنین سیستم‌هایی اغلب شبه صفر بعدی نامیده می‌شوند، بطوریکه ساختار، اجازه‌ی هرگونه حرکت آزاد به ذره را در هر بعد

[1] Langmuir-Blodgett films