بسم الله الرحمن الرحیم

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان‌نامه جهت اخذ درجه کارشناسی‌ارشد

در رشته شیمی معدنی

عنوان:

تهیه و شناسایی نانوذرات زیرکونیا با استفاده از روش تخریب حرارتی ترکیبات کئوردیناسیونی حاوی لیگاندهای دهنده‌ی اکسیژن

استاد راهنما:

دکتر مسعود صلواتی نیاسری

به وسیله:

مهناز دادخواه جزی

شهریور 1388

زبانم پر از سپاس و بند بند استخوانم تسبیح‌گوی تو باد،

به نعمت‌های بی‌کرانت، ای سلسله جنبان آفرینش و ای مهربان پروردگارم.

ای همه بخشایش،

توان بخش،

تو مرا مدد کن که در راهی که گام برداشته‌ام، استوار باشم و جز برای تـو و در راه تو گامی بر ندارم،

که بی مدد تو گامی نباید،

که بی فیض تو گامی نشاید،

و بی عنایت تو گامی نپاید.

تشکر و سپاس:

سپاس فراوان و بی‌پایان دارم از استاد عزیز و گران‌قدرم، جناب آقـای **دکتر مســعود صــلواتی نیاسری**، که اقیانوس بی انتهای صبر و بردباریشان، تکیه‌گاه ساقه‌های نازک نیلوفران باورم شـد تـا پیچک‌وار در سایه‌سار سخاوت بی‌دریغ‌شان تا اوج آسمان شکفتن به پرواز درآیم و پهنه‌ای از زیبایی دانش را لمس کنم و در پرتو راهنمایی‌های ارزنده و صمیمانه ایشان این پژوهش به ثمر رسید.

از اساتید ارجمند و فرزانه جناب آقایان، **دکتر سید ابولقاسم کاهانی** و **دکتر مجید ماستری فراهانی** که قبول زحمت نموده و داوری این پژوهش را عهده‌دار بودند، کمال تشکر و سپاس را دارم که رهنمودهای دقیق و ارزنده ایشان مرا در تکمیل این پژوهش یاری نمود. همچنین از **جناب آقای دکتر بامنیری** که به عنوان نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی در جلسه‌ی دفاع حضور به عمل رساندند کمال تشکر را دارم.

از **سرکار خانم دکتر داور** که همواره و تحت هر شرایطی کمک و راهنمای من بودند و صبورانه به پرسش‌هایم پاسخ می‌دادند نیز تشکر ویژه و فراوان دارم.

همچنین از تمامی **دوستان عزیزم** که در این پژوهش مرا یاری نموده و دلگرمی و انرژی مضاعفی به من هدیه دادند، بی‌نهایت سپاسگزارم.

تقدیم به...

-مادر مهربانم،

اوکه وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر،

توانش رفت تا به توانی برسم،

اوکه فروغ نگاهش، گرمی کلامش و روشنی رویش،

سرمایه‌های جاودانی زندگی من است،

اوکه راستی قامتم، در شکستگی قامتش تجلی یافت.

در برابر وجود گرامی ایشان زانوی ادب بر زمین می‌نهم و با دلی مملو از عشق و محبت و خضوع، بر دستانش بوسه می‌زنم.

سرو وجودش همواره استوار باد

-روح پاک پدر عزیز و بزرگوارم

او که یادش همواره در ذهنم جاری خواهد بود.

-خانواده محترم و دوست‌داشتنی‌ام

آنان که همواره حامی من در زندگی بوده‌اند و هیچ کمکی را از من دریغ نکرده اند.

چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از زیرکونیا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ذرات زیرکونیا و سرامیک‌های وابسته به آن به طور وسیعی در صنایع قابل استفاده می‌باشند. کاربردهای گسترده زیرکونیا در صنایع مختلف به واسطه خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی آن می‌باشد که از جمله آن‌ها می‌توان به مقاومت مکانیکی بالا، استحکام، چقرمگی، سازگاری طبیعی، مقاومت در برابر فرسایش و خوردگی و پایداری شیمیایی را نام برد.

در این پروژه، تهیه نانوذرات زیرکونیا را با استفاده از پیش‌ماده‌های جدید معدنی و استفاده از یک روش ساده، ارزان قیمت و تکرارپذیر گزارش کرده‌ایم. در این روش کمپلکس‌های معدنی زیرکونیوم، توسط حرارت تخریب شده و نانوساختارهای زیرکونیا شکل می‌گیرند. به منظور کاهش اندازه ذرات در این روش، از اولئیل آمین، تری‌فنیل‌فسفین و پلی‌اتیلن‌گلیکول استفاده کرده‌ایم. در آخر به منظور شناسایی محصولات یاد شده از تکنیک‌های مختلفی استفاده شد، که عبارتنداز: پراش اشعه‌ی X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی فوتوالکترون با اشعه‌ی X (XPS)، تجزیه‌ی وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، فوتولومینسانس (PL)، ماوراءبنفش-مرئی (UV-Vis) و دستگاه FT-IR.

فهرست مطالب ..... صفحه

فصل اول 1

مقدمه 1

1-1- نانو و نانوفناوری 1

2-1- تاریخچه نانوفناوری 5

3-1- قابلیت‌های نانوفناوری 7

4-1- طبقه بندی نانومواد 11

5-1- نانوذرات 12

6-1- خواص و کاربردهای نانوذرات 12

7-1- روش های ساخت نانوذرات 15

1-7-1- روش های حالت بخار 15

1-1-7-1- رسوب فیزیکی بخار 15

2-1-7-1- چگالش گاز خنثی 16

3-1-7-1- پاشش حرارتی 17

4-1-7-1- ذوب در محیط فوق سرد 18

5-1-7-1- رسوب شیمیایی بخار 18

2-7-1- روش های حالت مایع 18

1-2-7-1-سل-ژل 18

2-2-7-1- فرایندهای شیمیایی مرطوب 20

3-7-1- روش‌های حالت جامد 22

1-3-7-1- آلیاژسازی مکانیکی 22

2-3-7-1- فرایندهای شیمیایی-مکانیکی 23

8-1- شناسایی مواد نانو ساختار 24

1-8-1- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) 24

2-8-1- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) 26

3-8-1- طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) 30

4-8-1- طیف‌سنجی الکترونی برای آنالیز شیمیایی (XPS) 33

5-8-1- طیف سنجی ماوراء بنفش و مرئی (UV-vis) 34

6-8-1- طیف سنجی فتولومینسانس (PL) 34

7-8-1- اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) 35

8-8-1- توزین و آنالیز حرارتی (TGA) 36

9-1- آشنایی با زیرکونیا 36

1-9-1 خواص و کاربردهای زیرکونیا 37
1-9-2- روش های ساخت زیرکونیا 39
1-10- سنتز نانوذرات با استفاده از پیش‌ماده‌ی تک‌منبع (SSP) 47
1-11- روش تخریب حرارتی 49
1-11-1- تاریخچه روش تخریب حرارتی 50
فصل دوم 54
2-1-1- وسایل آزمایشگاهی 54
2-1-2- مواد شیمیایی 54
2-1-3- دستگاه‌های مورد استفاده 56
2-2- روش انجام آزمایش 57
2-2-1 سنتز پیش ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 58
2-2-1-1- تخریب حرارتی پیش‌ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ با استفاده از سورفکتانت اولئیل‌آمین 59
2-2-1-2- تخریب حرارتی پیش‌ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ با استفاده از سورفکتانت پلی اتیلن گلیکول 60
2-2-1 3- عملیات حرارتی بر روی پیش‌ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 61
2-2-2- سنتز و استفاده از پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 61
2-2-3- سنتز و استفاده از پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 62
فصل سوم 63
3-1- معرفی 63
3-2-شناسایی پیش‌ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 63
3-2-1- مطالعه طیف FT-IR مربوط به پیش‌ماده 64
3-2-2- مطالعه طیف آنالیز عنصری مربوط به پیش‌ماده 65
3-3- بررسی نانوذرات زیرکونیای حاصل از تخریب حرارتی پیش‌ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ واستفاده از اولئیل آمین به عنوان سورفکتانت 65
3-3-1- مطالعه XRD نانوذرات ZrO_2 66
3-3-2- مطالعه TEM نانوذرات ZrO_2 69
3-3-3- مطالعه SEM نانوذرات ZrO_2 70
3-3-4- مطالعه خواص نوری و طیف PL نانوذرات ZrO_2 72
3-3-5- مطالعه انتقالات الکترونی و طیف UV-vis نانوذرات ZrO_2 74
3-3-6- مطالعه XPS نانوذرات ZrO_2 75
3-3-7- مطالعه FT-IR نانوذرات ZrO_2 77

3-4- بررسی نانوذرات زیرکونیای حاصل از تخریب حرارتی پیش‌ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ واستفاده از PEG به عنوان سورفکتانت 78
3-4-1- مطالعه XRD نانوذرات ZrO_2 79
3-4-2- مطالعه TEM نانوذرات ZrO_2 80
3-4-3- مطالعه SEM نانوذرات ZrO_2 82
3-5- جمع بندی 83
3-6- بررسی نانوذرات زیرکونیای حاصل از عملیات حرارتی پیش‌ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 85
3-7- شناسایی پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 86
3-7-1- مطالعه طیف FT-IR مربوط به پیش‌ماده 87
3-7-2- مطالعه آنالیز عنصری مربوط به پیش‌ماده 87
3-7-3- مطالعه وزن سنجی گرمایی مربوط به پیش‌ماده 88
3-8- بررسی نانوذرات زیرکونیای حاصل از تخریب حرارتی پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 89
3-8-1- مطالعه XRD نانوذرات ZrO_2 89
3-8-2- مطالعه TEM نانوذرات ZrO_2 91
3-8-3- مطالعه SEM نانوذرات ZrO_2 92
3-8-4- مطالعه XPS نانوذرات ZrO_2 92
3-8-5- مطالعه PL نانوذرات ZrO_2 93
3-9- بررسی نانوذرات زیرکونیای حاصل از عملیات حرارتی پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 95
3-10- شناسایی پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 96
3-10-1- مطالعه طیف FT-IR مربوط به پیش‌ماده 96
3-10-2- مطالعه آنالیز عنصری مربوط به پیش‌ماده 97
3-11- بررسی نانوذرات زیرکونیای حاصل از تخریب حرارتی پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 98
3-11-1- مطالعه XRD نانوذرات ZrO_2 98
3-11-2- مطالعه TEM نانوذرات ZrO_2 99
3-11-3- مطالعه SEM نانوذرات ZrO_2 100
3-11-4- مطالعه XPS نانوذرات ZrO_2 100
3-11-5- مطالعه PL نانوذرات ZrO_2 101

3-12- بررسی نانوذرات زیرکونیای حاصل از عملیات حرارتی پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 103
3-13- بحث و نتیجه‌گیری 105
منابع و مآخذ 109

فهرست شکل‌ها و جداول

الف- فهرست شکل‌ها

شکل (1-1)، مقایسه طول های مختلف..... 2
شکل (1-2)، شماتیک دستگاه چگالش گاز خنثی 16
شکل (1-3)، پاشش حرارتی..... 17
شکل (1-4)، شکل ساده‌ای از فرآیند آسیاب مکانیکی 23
شکل (1-5)، تصویر یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... 27
شکل (1-6)، پهنای پیک در نصف ارتفاع 32
شکل (1-7)، نانومیله های زیرکونیا..... 39
شکل (1-8)، نانوکلاسترهای زیرکونیا..... 40
شکل (1-9)، الگوی XRD نانوکریستال های زیرکونیا تهیه شده توسط ترمل..... 42
شکل (1-10)، تصاویر TEM نانوکریستال های تهیه شده توسط ماکسیموف و همکارانش..... 43
شکل (1-11)، تصویر SEM میله‌های زیرکونیا..... 44
شکل (1-12)، تصویر SEM کره‌های زیرکونیا 45
شکل (1-13)، تصویر SEM نانوساختارهای زیرکونیا 46
شکل (1-14)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) نانوساختارهای زیرکونیا..... 47
شکل (1-15)، a) تصویر SEM و c،b) تصاویر TEM مربوط به نانوخوشه های NiO 53
شکل (2-1)، لیگاندهای مورد استفاده در پژوهش حاضر 56
شکل (3-1)، طیف FT-IR مربوط به پیش ماده تهیه شده از لیگاند استیل استون..... 64
شکل (3-2)، الگوی پراکندگی اشعه X (XRD) از نانو کریستال های تازه تهیه شده ی ZrO_2 سنتز شده توسط اولئیل امین a) قبل از کلسینه کردن b) بعد از کلسینه کردن 68
شکل (3-3)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانو کریستال های ZrO2 سنتز شده توسط اولئیل‌امین 70
شکل (3-4)، تصاویرSEM زیرکونیا قبل از کلسینه کردن 71
شکل (3-5)، تصاویرSEM زیرکونیا بعد از کلسینه کردن 72
شکل (3-6)، طیف فتولومینسانس نانوذرات مکعبی شکل زیرکونیا 73
شکل (3-7)، طیف UV-vis مربوط به نانوذرات زیرکونیا 75
شکل (3-8)، طیف XPS نانو ذرات زیرکونیا 76
شکل (3-9)، طیف FT-IR نانوذرات زیرکونیا 77
شکل (3-10)، الگوی پراکندگی اشعه X (XRD) از نانو کریستال های تازه تهیه شده ی ZrO_2 سنتز شده توسط پلی اتیلن گلیکول قبل و بعد از کلسینه کردن 80

شکل (3-11)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانو کریستال های ZrO_2 سنتز شده توسط پلی‌اتیلن‌گلیکول 81
شکل (3-12)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات زیرکونیا قبل از کلسینه کردن ... 82
شکل (3-13)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات زیرکونیا بعد از کلسینه کردن 82
شکل (3-14)، الگوی XRD و جدول مربوط به موقعیت پیک ها 85
شکل (3-15)، تصاویر SEM نانو ذرات زیرکونیای حاصل از عملیات حرارتی پیش‌ماده $[Zr(acac)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 86
شکل (3-16)، طیف FT-IR پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 87
شکل (3-17)، منحنی TGA پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 89
شکل (3-18)، الگوی XRD نانوکریستال های زیرکونیا قبل و بعداز کلسینه کردن 90
شکل (3-19)، تصویر TEM نانوذرات زیرکونیای حاصل از پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 91
شکل (3-20)، تصاویر SEM زیرکونیای حاصل از پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 92
شکل (3-21)، طیف XPS نانو ذرات زیرکونیای حاصل از پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 93
شکل (3-22)، طیف فتولومینسانس نمونه زیرکونیا ی حاصل از پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 94
شکل (3-23)، تصویر TEM نانوذرات زیرکونیای حاصل از عملیات حرارتی بر روی پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 96
شکل (3-24)، طیف FT-IR پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 97
شکل (3-25)، الگوی XRD زیرکونیای حاصل از پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 98
شکل (3-26)، تصویر TEM نانوذرات زیرکونیای به‌دست آمده از پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 99
شکل (3-27)، تصاویر SEM نانوذرات زیرکونیای به‌دست آمده از پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 100
شکل (3-28)، طیف Zr 3d XPS و O 1s نانوذرات زیرکونیای به دست آمده از پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 101
شکل (3-29)، طیف PL نانوذرات زیرکونیای به دست آمده از پیش‌ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 102
شکل (3-30) تصاویر TEM نمونه های سنتزی 1و2 104

ب-فهرست جداول

جدول (1-1). طبقه بندی نانومواد 12
جدول (1-2). مقایسه TEM وSEM 29
جدول (1-3). برخی از نانوذرات اکسیدی تهیه شده به توسط گروه صلواتی نیاسری 52
جدول (2-1). انواع مواد شیمیایی مورد استفاده 55
جدول (2-2). دستگاه های مورد استفاده 57
جدول (3-1). جدول مقایسه ای اندازه ذرات 83
جدول (3-2). تهیه نانوذرات زیرکونیا تحت شرایط مختلف با پیش‌ماده $[Zr(HAP)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 95
جدول (3-3). تهیه نانوذرات زیرکونیا تحت شرایط مختلف با پیش ماده $[Zr(sal)_3(H_2O)_2](NO_3)$ 103

ج-فهرست طرح‌ها

طرح (1-1). مکانیسم پیشنهادی تشکیل نانوخوشه‌های NiO 52
طرح (3-1). شماتیک واکنش انجام شده با لیگاند استیل استون و دو نوع سورفکتانت مختلف. 84
طرح (3-2). شماتیک واکنش انجام شده با لیگاند 2-هیدروکسی استوفنون 94
طرح (3-3). شماتیک واکنش انجام شده با لیگاند سالیسیل آلدئید 102

فصل اول

مقدمه

فصل دوم

بخش تجربی

فصل سوم

بحث و نتیجه‌گیری

منابع ومآخذ

مقدمه

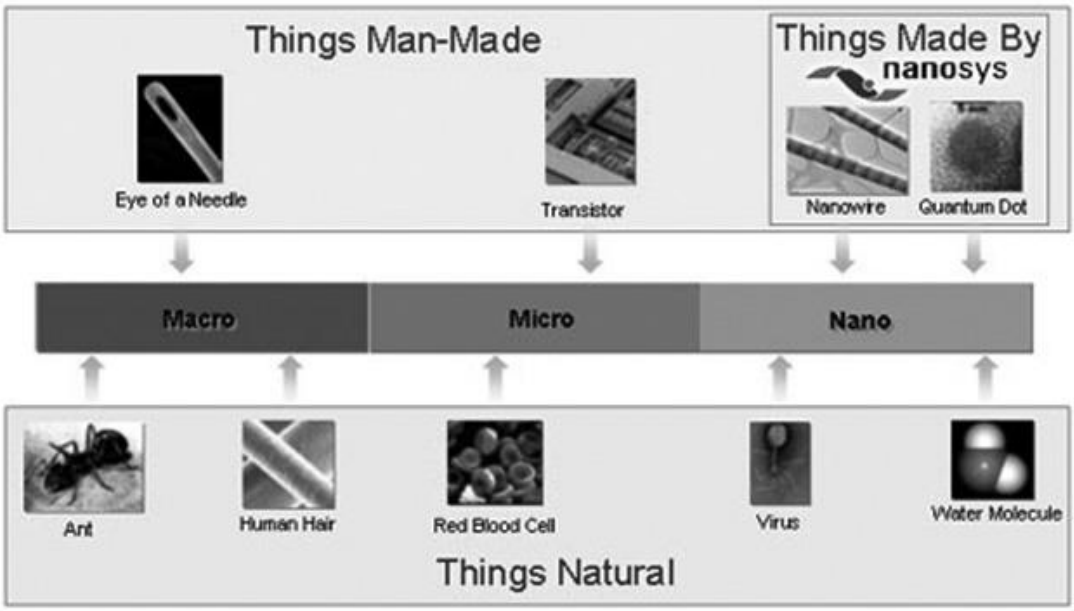
1 - 1 - نانو و نانوفناوری

پیشوند نانو در اصل یک کلمه یونانی است. معادل لاتین این کلمه، Dwarf است که به معنی کوتوله و قد کوتاه است. این پیشوند در علم مقیاس‌ها به معنی یک میلیاردم است. بنابراین یک نانومتر، یک میلیاردم متر است. این مقیاس را با ذکر مثال هایی عینی، بهتر می توان حس کرد.یک تار موی انسان به طور متوسط قطری حدود 50000 نانومتر دارد. یک سلول باکتری، قطری معادل چند صد نانومتر دارد. کوچک‌ترین اشیای قابل دید توسط چشم غیر مسطح اندازه ای حدود 10000 نانومتر دارند. فقط حدود 10 اتم هیدروژن در یک خط، یک نانومتر را می سازند. یک مولکول آب دارای قطری در حد 1 نانومتر است. قطر یک نانو لوله‌ی تک لایه 1/20 نانومتر است، کوچک‌ترین ترانزیستورها به اندازه‌ی 20 نانومتر هستند، مولکول DNA در حدود 2/5 نانومتر پهنا دارد و پروتئین‌ها بین 1 تا 20 نانومتر می‌باشند، قطر ATP حدود 10 نانومتر است.

رفتار مواد در ابعاد نانومتر (10^{-9} m) در مقایسه با رفتار ساختارهای حجیم بسیار تفاوت دارد. برای درک بیشتر این مقیاس در شکل (1-1) مقایسه ای بین مقیاس های طـولی گونـاگون، نشـان داده است.

نانوتکنولوژی، فناوری جدیدی است که تمام دنیا را فرا گرفته است و به تعبیر دقیقتر "نانوتکنولوژی بخشی از آینده نیست بلکه همه آینده است".

علم نانو، مطالعه پدیده‌ها و دست‌کاری مواد در مقیاس اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی که خصوصیات آن‌ها در این مقیاس کوچک با خصوصیاتشان در مقیاس بزرگ متفاوت است.



شکل (1-1). مقایسه طول های مختلف