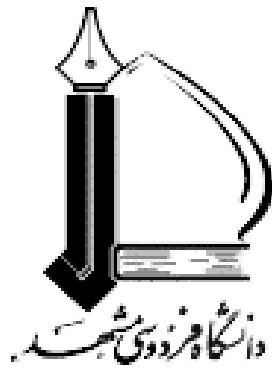


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

## سنتز نانوذرات اکسید کبالت به کمک مایعات یونی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش فرایندهای جداسازی و پدیده های انتقال

شیما دباغی

اساتید راهنما

دکتر علی احمدپور

دکتر فاطمه فراش بامحرم

استاد مشاور

دکتر مجید ممهد هروی

## تشکر و قدردانی

خدای متعال را به عظمت کبریایی اش می ستایم. همو که خالق و یگانه راهنمای من در سخت ترین لحظات زندگی ام بوده است. گذر از این مسیر دشوار به اراده و یاری او انجام شده و بدون لطف و عنایت حضرتش میسر نبود.

همچنین از جناب آقای دکتر احمدپور استاد راهنمای بزرگووارم و سرکار خانم دکتر فراش بامحرم و آقای دکتر ممهد هروی اساتید مشاور گرامی ام به دلیل زحمات بی دریغ، راهنمایی‌ها، تلاش‌ها و نظارت‌های مستمرشان کمال تشکر را داشته و امیدوارم کاستی‌های اینجانب را در طول دوره تلاش مشترکمان ببخشایند.

اینجانب **شیمادباغی** دوره کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده پایان نامه: **سنتز نانوذرات اکسید کبالت به کمک مایعات یونی**، تحت راهنمایی آقای **دکتر علی احمدپور و خانم دکتر فاطمه فراش باحرم** متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از این نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه فردوسی مشهد» و یا «Ferdowsi University of Mashhad» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده است، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شده است.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

- متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه‌های تکثیر شده وجود داشته باشد

## تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر توانشان رفت تا به توانایی برسم و  
مویشان سپید گشت تا رویم سپید بماند.

آنان که فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه‌های جاودانی زندگی من است.

آنان که راستی قامت، در شکستگی قامتشان تجلی یافت.

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

## فهرست مطالب

۱	چکیده
۲	فصل اول
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- شرح مختصر پروژه و اهمیت آن
۴	فصل دوم
۴	۱-۲- نانو فناوری
۴	۱-۲-۱- مقدمه
۶	۲-۱-۲- نانوذرات و روش های سنتز آن
۹	۲-۲- معرفی مایعات یونی
۹	۲-۲-۱- مقدمه
۱۰	۲-۲-۲- کاتیون های متداول مایع یونی
۱۱	۲-۲-۳- آنیون های مایع یونی
۱۱	۲-۲-۴- خواص مایعات یونی
۱۶	۳-۲- روش های سنتز نانو ذرات و نانو ساختارها به کمک مایعات یونی
۱۷	۲-۳-۱- سنتز توسط رسوب دهی الکتریکی
۱۸	۲-۳-۲- سنتز حرارتی
۲۰	۲-۳-۳- حلال-قالب-واکنش دهنده
۲۱	۲-۳-۴- سنتز توسط حرارت دهی با مایکروویو
۲۲	۲-۳-۵- سنتز به روش سل-ژل
۲۳	۲-۳-۶- پلیمریزاسیون بین سطحی (IP)
۲۴	فصل سوم
۲۴	۱-۳- مقدمه
۲۵	۲-۳- معرفی طراحی آزمایش

۲۵	۳-۲-۱-تاریخچه ی طراحی آزمایش
۲۵	۳-۲-۲- طراحی آزمایش و دستاوردهای آن
۲۷	۳-۲-۳-آشنائی با تعاریف و اصطلاحات DOE
۲۷	۳-۲-۴- مراحل انجام طراحی آزمایشها
۲۸	۳-۳- طراحی آزمایش به روش فاکتوریل
۲۹	۳-۴- بهینه سازی به روش سطح پاسخ
۳۰	۳-۵- پارامترهای مهم برای ارزیابی مدل ارائه شده
۳۲	فصل چهارم
۳۲	۴-۱-مقدمه
۳۲	۴-۲-مواد شیمیایی و واکنشگرها
۳۲	۴-۲-۱- مایع یونی ۱- هگزیل- ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروکساید ([HMIM]OH)
۳۳	۴-۳-تجهیزات و وسایل
۳۴	۴-۴- سنتز نانوذرات اکسید کبالت
۳۴	۴-۴-۱-تئوری هم رسوبی
۳۴	۴-۴-۲-مراحل سنتز نانوذرات
۳۵	۴-۵- طراحی آزمایش ها
۳۶	۴-۵-۱- اهداف آزمایش
۳۶	۴-۵-۲-انتخاب متغیرهای فرایند
۳۶	۴-۵-۳-تعیین شرایط عملیاتی
۳۷	۴-۶-تجزیه فتوکاتالیستی برموفنل بلو با استفاده از نانوذرات اکسید کبالت
۴۰	فصل پنجم
۴۰	۵-۱-مقدمه
۴۰	۵-۲-تعیین مشخصات محصول تولیدی

۴۰	.....	۵-۲-۱-آنالیز پراش اشعه ی ایکس (XRD)
۴۱	.....	۵-۲-۲- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)
۴۲	.....	۵-۲-۳-آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)
۴۲	.....	۵-۳-نتایج بررسی های ساختاری نانوذرات اکسید کبالت در شرایط عملیاتی متفاوت
۴۲	.....	۵-۳-۱-نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ی ایکس (XRD)
۴۲	.....	۵-۳-۲-نتایج حاصل از تصاویر SEM تهیه شده از ذرات
۵۳	.....	۵-۳-۳-تصویر TEM نمونه ی A <sub>15</sub>
۵۴	.....	۵-۴-بهبهینه سازی آزمایشات با روش سطح پاسخ
۵۴	.....	۵-۴-۱-بررسی پارامترهای جدول ANOVA
۵۷	.....	۵-۴-۲-ویژگی یابی مدل ارائه شده توسط نمودار
۵۹	.....	۵-۴-۳-تاثیر متغیرهای عملیاتی بر روی اندازه ی کریستال ها
۶۴	.....	۵-۵-بهبهینه سازی آزمایشات تجزیه فتوکاتالیستی برموفنل بلو با استفاده از نانوذرات اکسید کبالت با روش سطح پاسخ
۶۴	.....	۵-۵-۱-بررسی پارامترهای جدول ANOVA
۶۶	.....	۵-۵-۲-ویژگی یابی مدل ارائه شده توسط نمودار
۶۸	.....	۵-۵-۳-تاثیر متغیرهای عملیاتی بر روی درصد تجزیه ی رنگ
۷۰	.....	فصل ششم
۷۰	.....	۶-۱-نتیجه گیری
۷۱	.....	۶-۲-پیشنهادات
۷۲	.....	مراجع



## فهرست اشکال

- شکل ۱-۲: ساختار یک مایع یونی در دمای اتاق با پایه ی متیل ایمیدازول [۹] ..... ۱۱
- شکل ۲-۲: میکروساختار پلاتین سنتز شده به روش رسوب دهی الکتریکی ..... ۱۸
- شکل ۳-۲: نانوذرات گل مانند اکسید روی تولید شده به روش ایونوترمال ..... ۱۹
- شکل ۵-۲: نانوذرات اکسید مس با دو مورفولوژی متفاوت تولید شده به کمک ماکروویو ..... ۲۲
- شکل ۶-۲: نانوذرات زیر کونیا با مورفولوژی متفاوت، تولید شده به روش سل ژل با استفاده از دو نوع مایع یونی ..... ۲۳
- شکل ۱-۳: طرح آزمایش به روش فاکتوریل در دو سطح ( $2^k$ ) ..... ۲۸
- شکل ۲-۳: طرح آزمایش به روش فاکتوریل در سه سطح ( $3^k$ ) ..... ۲۸
- شکل ۱-۴: ساختار مایع یونی ۱- هگزیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروکساید ..... ۳۳
- شکل ۲-۴: ساختار رنگ برموفنل بلو ..... ۳۸
- شکل ۱-۵: طیف پراش اشعه ی ایکس محصول تولید شده در شرایط زمان واکنش ۲ ساعت، دمای کلسیناسیون  $500^\circ\text{C}$  و مقدار مایع یونی ۱ گرم ..... ۴۱
- شکل ۲-۵: طیف مادون قرمز نانوذرات اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) سنتز شده ..... ۴۱
- شکل ۳-۵: طیف حاصل از آنالیز وزن سنجی حرارتی نانوذرات اکسید کبالت ..... ۴۲
- شکل ۴-۵: الگوی XRD محصولات آزمایش های ارائه شده در جدول ۲-۴ ..... ۴۳
- شکل ۵-۵: تعیین FWHM بر روی الگوی XRD ..... ۴۶
- شکل ۶-۵: تصاویر SEM نمونه ی  $A_1$  ..... ۴۸
- شکل ۷-۵: تصاویر SEM نمونه ی  $A_2$  ..... ۴۸
- شکل ۸-۵: تصاویر SEM نمونه ی  $A_3$  ..... ۴۹
- شکل ۹-۵: تصاویر SEM نمونه ی  $A_4$  ..... ۴۹
- شکل ۱۰-۵: تصاویر SEM نمونه ی  $A_5$  ..... ۵۰
- شکل ۱۱-۵: تصاویر SEM نمونه ی  $A_{14}$  ..... ۵۰
- شکل ۱۲-۵: تصاویر SEM نمونه ی  $A_{15}$  ..... ۵۱
- شکل ۱۳-۵: تصاویر SEM نمونه ی  $A_{16}$  ..... ۵۱

- شکل ۵-۱۴: تصاویر TEM مربوط به محصول تولید شده در آزمایش A<sub>15</sub> ..... ۵۳
- شکل ۵-۱۵: نمودار احتمال نرمال برای اندازه ی کریستال ها در روش نقطه مرکزی ..... ۵۷
- شکل ۵-۱۶: مقادیر پیش بینی شده اندازه کریستال ها بر حسب مقادیر واقعی ..... ۵۷
- شکل ۵-۱۷: نمودار باقی مانده ها بر حسب مقادیر پیش بینی شده ..... ۵۸
- شکل ۵-۱۸: نمودار باقی مانده بر حسب مرتبه ی آزمایش ..... ۵۸
- شکل ۵-۱۹: نمودار Box-Cox در روش نقطه ی مرکزی ..... ۵۹
- شکل ۵-۲۰: نمودار سه بعدی مربوط به رابطه بین دو پارامتر زمان واکنش و مقدار مایع یونی در دمای ۴۵۰°C ..... ۶۰
- شکل ۵-۲۱: نمودار Contour مربوط به رابطه بین دو پارامتر زمان ماند و مقدار مایع یونی در دمای ۴۵۰°C ..... ۶۰
- شکل ۵-۲۲: نمودار سه بعدی مربوط به رابطه بین دو پارامتر مقدار مایع یونی و دمای کلسیناسیون در زمان ماند ۳/۵ ساعت . ۶۱
- شکل ۵-۲۳: نمودار Contour مربوط به رابطه بین دو پارامتر مقدار مایع یونی و دمای کلسیناسیون در زمان ماند ۳/۵ ساعت ..... ۶۱
- شکل ۵-۲۴: نمودار سه بعدی مربوط به رابطه بین دو پارامتر زمان ماند و دمای کلسیناسیون در مقدار مایع یونی برابر ۰/۶۵ گرم ..... ۶۲
- شکل ۵-۲۵: نمودار Contour مربوط به رابطه بین دو پارامتر زمان ماند و دمای کلسیناسیون در مقدار مایع یونی برابر ۰/۶۵ گرم ..... ۶۲
- شکل ۵-۲۶: نمودار احتمال نرمال برای میزان حذف رنگ در روش نقطه مرکزی ..... ۶۶
- شکل ۵-۲۷: مقادیر پیش بینی شده درصد حذف رنگ بر حسب مقادیر واقعی ..... ۶۷
- شکل ۵-۲۸: نمودار باقی مانده ها بر حسب مقادیر پیش بینی شده درصد حذف ..... ۶۷
- شکل ۵-۲۹: نمودار Box-Cox میزان حذف رنگ در روش نقطه ی مرکزی ..... ۶۸
- شکل ۵-۳۰: نمودار برهم کنش دو پارامتر مقدار کاتالیست اکسید کبالت و دمای کلسیناسیون ..... ۶۸
- شکل ۵-۳۱: نمودار سه بعدی مربوط به رابطه ی دو پارامتر مقدار کاتالیست اکسید کبالت و دمای کلسیناسیون ..... ۶۹

## چکیده

نانوذرات اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) با موفقیت و با استفاده از یک روش ساده و سریع، با استفاده از مایع یونی ۱- هگزیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروکساید ([HMIM]OH) به عنوان محیط واکنش و همچنین هدایت کننده ی الکتریکی سنتز شدند. با توجه به نتایج طیف پراش اشعه ایکس، هیچ گونه ناخالصی در محصول بدست آمده مشاهده نمی شود و اندازه متوسط کریستال های اکسید کبالت با استفاده از رابطه شرر، در حدود ۱۵ nm محاسبه شده است. تصویر TEM تهیه شده از محصول نیز این نتیجه را، تایید می کند. تصاویر SEM نشان می دهد که ذرات در هر آزمایش، دارای شکل و اندازه تقریباً یکنواخت می باشند. کاهش سطحی کم مایع یونی باعث تولید ذراتی یکنواخت و ریز شده است. فاکتورهای مورد بررسی در این پژوهش عبارتند از: دمای کلسیناسیون، زمان انجام واکنش و مقدار مایع یونی. به منظور بررسی اثر این پارامترها بر روی خصوصیات محصول نهایی از جمله اندازه و بررسی اثر بر همکنش پارامترها، از بهینه سازی با نرم افزار طراحی آزمایش و روش پاسخ سطح استفاده شد. مدل ارائه شده توسط نرم افزار یک مدل درجه دوم نسبت به ترم های مقدار مایع یونی و زمان انجام واکنش می باشد. در مدت زمان ۵ ساعت، با افزایش مقدار مایع یونی اندازه کریستال ها ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد. افزایش دمای کلسیناسیون نیز باعث افزایش اندازه کریستال ها شده است. در محدوده ی ۰/۵-۰/۶ گرم مایع یونی، کم ترین سایز کریستال ها را می توان در محدوده ی زمانی ۳/۸-۳/۲ ساعت مشاهده کرد. در ادامه اثر نانوذرات اکسید کبالت بر روی تجزیه فتوکاتالیستی برموفنل بلو بررسی شد. همچنین اثر همزمان دو پارامتر دمای کلسیناسیون و مقدار کاتالیست در میزان تجزیه برموفنل بلو، به کمک طراحی آزمایش مورد مطالعه قرار گرفت. افزایش اندازه ذرات با افزایش دمای کلسیناسیون، باعث کاهش فعالیت کاتالیستی نانوذرات می گردد.

کلمات کلیدی: مایعات یونی، نانوذرات اکسید کبالت، بهینه سازی، فرایند فتوکاتالیستی

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- مقدمه

نانومواد بدلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد در مقایسه با جامدات توده ای توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. بدلیل وابستگی خواص به اندازه و شکل نانومواد دانشمندان برای آماده سازی نانومواد با اندازه و ساختار قابل کنترل تلاش می کنند. ساخت نانومواد که خواص مورد نظر را دارا باشند، یک چالش بزرگ بشمار می آید. معمولاً آب یا حلال های آلی قدیمی برای سنتز نانو ذرات به کار می روند. هر کدام از روش های سنتز با این حلال ها مزایا و معایبی را دارا می باشد و گسترش روش های سنتز جدید با حلال های دیگر ضروری می باشد. مایعات یونی دسته ای از حلال های نوظهورند که به عنوان واسطه برای سنتز سبز<sup>۱</sup> بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. مایعات یونی در دمای اتاق نمک های آلی هستند که از یون ها تشکیل شده اند و دارای نقطه ذوب کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  می باشند. پژوهش حاضر به بررسی فرآیند تولید نانوذرات اکسید کبالت در حضور مایع یونی ۱- هگزیل- ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروکساید ([HMIM]OH) می پردازد.

---

<sup>1</sup> -Green Synthesis

## ۱-۲- شرح مختصر پروژه و اهمیت آن

در سال های اخیر نانو ساختارهای اکسید فلزی به دلیل کاربردهای وسیع و خواص برجسته بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱]. خواص مختلف این مواد مانند خواص مغناطیسی، اپتیکی و کاتالیستی بسیار تحت تاثیر اندازه، ساختار و شکل این مواد قرار دارد. در این میان، نانوذرات اکسید کبالت به دلیل داشتن خواص منحصر بفرد کاربرد های گسترده ای در صنایع مختلف پیدا کرده اند که کاربرد در ابزارهای الکترونیکی، سنسورهای گاز، مواد مغناطیسی، سیستم های الکتروشیمیایی و جاذب های انتخابی خورشیدی از جمله این کاربردها هستند [۲]. همچنین این ذرات کاتالیست های موثری برای بسیاری از فرایندهای شیمیایی می باشند. علاوه بر این موارد، مواد مذکور در باطری های لیتیومی با قابلیت شارژ مجدد نیز کاربرد دارند [۳].

به دلیل تاثیر شکل و اندازه ی ذرات بر خواص مواد، آماده سازی ذراتی با اندازه و مورفولوژی قابل کنترل به عنوان یک هدف برای محققان مطرح می باشد. روش های متفاوتی برای سنتز اکسید کبالت از قبیل تجزیه حرارتی پیش ماده کبالت تحت شرایط اکسیدی، پیرولیز شیمیایی، رسوب شیمیایی بخار (CVD) و روش قدیمی سل-ژل وجود دارد. در روش های ذکر شده به ابزار های مخصوص، شرایط سخت و دماهای فرایندی نسبتا بالا نیاز داریم. علاوه بر این، محدودیت دیگر این روش ها بازده پایین محصولات می باشد. بنابراین، ضرورت تلاش برای دست یافتن به روش های جدید برای تولید نانوکریستال های اکسید کبالت مطرح می گردد [۴].

همانطور که ذکر شد مایعات یونی نمک های آلی هستند که دارای نقطه ذوب کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  می باشند [۵]. مایعات یونی در رنج وسیعی از دما (در برخی موارد بیشتر از  $400^{\circ}\text{C}$ ) مایع هستند و حلال های خوبی برای بسیاری از مواد آلی، غیر آلی و پلیمری می باشند [۷]. خواص غیر معمول مایعات یونی مانند قطبیت بالا، فشار بخار ناچیز، هدایت یونی بالا و پایداری حرارتی، آن ها را به عنوان حلال برای بسیاری از واکنش های آلی، سنتز پلیمرها، جداسازی ها و کاربرد های الکتروشیمیایی مورد توجه قرار داده است [۸-۱۰].

این مایعات می توانند به صورت همزمان به عنوان حلال برای واکنش دهنده ها و قالب مورفولوژی برای محصولات عمل کنند. این رفتار، سنتز مواد غیر آلی با خواص جدید یا بهبود یافته را ممکن می سازد. مایعات یونی می توانند پس از استفاده، دوباره بازیابی شوند، در نتیجه برای تولید مواد غیر آلی رویکرد اقتصادی مناسبی دارند. اگرچه این مایعات قطبی اند، می توانند کشش سطحی کمی داشته باشند. کشش سطحی کم منجر به سرعت هسته سازی بالا می گردد، در نتیجه ذرات بسیار ریز می توانند تولید شوند [۱۱]. در سال های اخیر، مزایای مایعات یونی در سنتز نانومواد بیشتر درک شده است. نکته بسیار مورد توجه آن است که آن ها نه تنها می توانند نانو مواد معمولی را تولید کنند، بلکه راهی را به سوی تولید نانومواد جدید با خواصی که توسط روش های معمولی ایجاد نمی شود، فراهم می آورند [۱۲].

پژوهشگران به منظور دستیابی به روش های جدید برای تولید نانوذرات اکسید کبالت تاکنون از دو مایع یونی ۱- بوتیل - ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروکساید و ۱- بوتیل - ۳- متیل ایمیدازولیوم تترا فلئوروبورات استفاده کرده اند [۱۳]. پژوهش حاضر به منظور سنتز نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  با استفاده از یک روش ساده در دمای اتاق که می تواند مشکلات روش های بکار برده شده پیشین را برطرف نماید، صورت گرفته است. در این

پژوهش، برای نخستین بار از مایع یونی ۱- هگزیل- ۳- متیل ایمیدازولیوم هیدروکساید برای تولید نانوذرات اکسید کبالت استفاده و تاثیر پارامترهای مختلف عملیاتی مانند مقدار مایع یونی بر روی شکل و اندازه نانوذرات بررسی شده است.

پژوهش حاضر مشتمل بر شش فصل می باشد. فصل اول به بررسی اهمیت موضوع این پروژه و شرح مختصر آن می پردازد. فصل دوم شامل معرفی روش های مرسوم تولید نانوذرات، معرفی مایعات یونی و روش های مختلف سنتز نانوذرات به کمک مایعات یونی می باشد. در فصل سوم، به بررسی اهمیت طراحی آزمایش و معرفی دو روش از روش های طراحی آزمایش پرداخته شده است. فصل چهارم شامل معرفی مواد مورد استفاده و تجهیزات بکار رفته و روش های انجام آزمایشات برای سنتز نانوذرات اکسید کبالت و استفاده از این نانوذرات در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ بر موفنل می باشد. نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده، در فصل پنجم مورد بررسی قرار گرفته و توسط نرم افزار Design Expert تحلیل و ارزیابی می شوند. در پایان، به منظور جمع بندی مطالب، خلاصه ای از نتایج بدست آمده و پیشنهادات لازم برای مطالعات جامع تر در آینده، در فصل ششم ارائه می شود.

## فصل دوم

### مروری بر تحقیقات گذشته

#### ۲-۱-۱- نانو فناوری

##### ۲-۱-۱-۱- مقدمه

عبارت نانو فناوری برای اولین بار در سال ۱۹۷۴ توسط دانشمند ژاپنی، نوریوتانیگوجی<sup>۱</sup>، به کار رفت. برای بیان تعریفی کوتاه و کامل از این فناوری به عبارت ارائه شده توسط انجمن ملی علم و فناوری آمریکا رجوع می کنیم. بر اساس این تعریف: "ماهیت نانو فناوری توانایی کار کردن در مقیاس مولکولی، اتم به اتم، برای ایجاد ساختارهای بزرگی با آرایش مولکولی جدید است." "نانو فناوری در ارتباط با مواد و سیستم هایی است که ساختار و اجزاء آن ها به دلیل اندازه نانویی خود، خصوصیات جدید و بهبود یافته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی دارند. هدف این فناوری بهره برداری از این خصوصیات از طریق دستیابی به کنترل ساختارها و تجهیزات در مقیاس های اتمی، مولکولی و فرامولکولی و فراگیری روش های تولید و استفاده کارآمد از این تجهیزات می باشد [۱۴]."

ماهیت اصلی علم و فناوری نانو بر این حقیقت استوار است که مواد در مقیاس نانو خصوصیتی کاملاً متفاوت از حالت توده ای دارند. برخی از این خصوصیات که می توانند منشا شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، نوری و ... داشته باشند، حد فاصل بین خصوصیات کوچک ترین عوامل سازنده (اتم ها و مولکول ها) و اجزاء ماکروسکوپی هستند. در مقایسه با مواد توده ای، مشخص شده است که نانو ذرات در کاربردهای مشابه عملکرد بهتری دارند.

---

<sup>1</sup> - N. Taniguchi

اجزایی با مقیاس نانو دارای نسبت سطح به حجم بسیار بالایی هستند که آن‌ها را برای استفاده در مواد مرکب، سیستم‌های واکنش دهنده، تزریق دارو و ذخیره سازی انرژی شیمیایی ایده آل می‌کند. مواد با سطح مقطع بالا، خواص شیمیایی، مکانیکی، نوری و مغناطیسی بهتری را از خود نشان می‌دهند. نانومواد به لحاظ شیمیایی، بسیار فعال می‌باشند زیرا تعداد مولکول‌های موجود در توده‌ی نمونه بسیار زیاد است. در بعضی از مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانومواد، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدار کننده را بایستی به آن‌ها اضافه کرد که آن‌ها را قادر می‌سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند. اما این مقاومت از طریق بعضی از انواع مکانیزم‌های حفاظت عملی می‌گردد.

سیستم‌های ماکروسکوپی که ساخته شده از نانو ساختارها می‌توانند چگالی بسیار بالاتری در مقایسه با سیستم‌های ساخته شده از میکرو ساختارها داشته و رساناهای بهتری برای الکتروسیسته باشند. این موضوع دستیابی به وسایل الکترونیکی جدیدتر، مدارهای کوچکتر و سریع‌تر، کارکرد های پیچیده تر و مصرف انرژی بسیار کمتر را از طریق کنترل فعل و انفعالات و پیچیدگی های نانو ساختار تسهیل می‌کند [۱۵].

#### ۲-۱-۲- نانوذرات و روش‌های سنتز آن

مواد نانو موادی هستند که حداقل در یک بعد دارای ابعادی در حد چند نانو متر باشند. این مواد به دودسته کلی تقسیم می‌شوند: نانو ذرات و موادنانو ساختار. طبق تعریف جوامع علمی، یک نانو ذره به ذره ای گفته می‌شود که ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. نانوذرات از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند. متداول ترین و پرکاربردترین آن‌ها نانوذرات سرامیکی هستند. با توجه به تعریف نانو ذرات ممکن است این ذهنیت بوجود آید که این ذرات با چنین ابعادی در هوا معلق خواهد ماند. اما در واقع چنین نیست و نیروهای الکتروستاتیکی بین این ذرات، آن‌ها را در کنار هم قرار می‌دهد.

برای تولید نانو ذرات، دو مسیر کاملاً متفاوت وجود دارد: "بالا به پایین" و "پایین به بالا". در مسیر بالا به پایین، نانو ذرات از طریق تفکیک ساختارهای بزرگ تر به اجزاء کوچک تری در مقیاس نانو تولید می‌شوند. آسیاب کردن، اتمیزاسیون مایع، لیتوگرافی و قلم زنی از جمله روش‌هایی هستند که از این مسیر پیروی می‌کنند. عمده ترین مشکل استفاده از این روش‌ها، ایجاد عیوب ناخواسته بر روی سطح ذرات و عدم خلوص بالای محصول است. در مسیر پایین به بالا، ساختارهای مولکولی، اجزاء اولیه‌ی سازنده ذرات هستند. این ساختارهای ریز از طریق واکنش‌های شیمیایی، فرآیندهای هسته‌زایی و رشد به یکدیگر متصل شده و خوشه‌های بزرگ تری را ایجاد می‌کنند. این روش‌ها منجر به تولید ذراتی با عیوب کمتر و ترکیب شیمیایی یکنواخت تر می‌شود [۱۶-۱۷].

در ادامه مطالب این بخش، مطالعه مختصری بر روی متداول ترین روش‌های تولید نانو ذرات، شامل روش‌های قوس پلاسما<sup>۱</sup>، رسوب شیمیایی بخار<sup>۲</sup>، سل-ژل<sup>۳</sup> و آسیاب گلوله‌ای<sup>۴</sup> انجام می‌شود.

<sup>۱</sup>- Plasma arcing

<sup>۲</sup>-Chemical Vapor Deposition

<sup>۳</sup>-Sol-gel

<sup>۴</sup>-Ball milling



### ● قوس پلاسما

پلاسما گازی است که به یون تبدیل شده است. با اعمال یک اختلاف پتانسیل الکتریکی میان دو الکترود در محیطی که گاز در آن جریان دارد، گازها، الکترون هایشان را از دست داده و یونیزه می شوند و در نتیجه امکان هدایت الکتریکی گاز از این طریق فراهم می گردد.

در یک خلاء یا در محیطی که یک گاز بی اثر در آن جریان دارد، الکترودها را می توان طوری ساخت که فرار باشند. در اثر گرمای تولید شده، الکترودها و یا حتی سایر مواد را می توان تبخیر یا یونیزه کرد. قوس پلاسما در تشکیل نانولوله های کربنی تکنیک بسیار مهمی است. نوعی از دستگاه قوس پلاسما شامل دو الکترود می باشد. قوس الکتریکی از یک الکترود به سوی الکترود دیگر عبور می کند. نخستین الکترود (آند)، به دلیل جدا شدن الکترون ها در اثر اختلاف پتانسیل اعمال شده، تبخیر می گردد. برای ساختن نانولوله های کربنی، از الکترودهای کربن استفاده می شود. کاتیون های کربن اتمی تولید می شوند و این یونها دارای بار مثبت، به طرف الکترود دیگر حرکت می نمایند، الکترون ها را می گیرند و بر روی سطح، رسوب گذاری نموده و ته نشین می شوند و بدین ترتیب نانولوله ها را پدید می آورند [۱۸].

### ● رسوب گذاری شیمیایی فاز بخار

این روش با رسوب گذاری مواد ریز و نانویی از فاز گاز همراه است. ماده آنقدر گرم می شود تا به صورت گاز در آید و سپس به صورت یک ماده ی جامد بر روی یک سطح، معمولاً تحت خلاء رسوب گذاری می گردد. ممکن است رسوب گذاری مستقیم یا رسوب گذاری از طریق واکنش شیمیایی محصول تازه ای را به وجود آورد که با ماده ی تبخیر شده تفاوت زیادی داشته باشد. این فرآیند به آسانی نانوپودرهایی از اکسیدها و کاربیدهای فلزات را پدید می آورد، مشروط بر اینکه بخارات کربن یا اکسیژن همراه با فلز در محیط وجود داشته باشند.

تولید پودرهای فلزی خالص، مبارزه ی علمی جدی تری را می طلبد اما با استفاده از امواج میکروویو به آن دست یافته اند. در این روش امواج میکروویو که با فرکانس های برانگیختگی فلزات هماهنگ گردیده است، به منظور ذوب و تبخیر واکنش دهنده ها به کار می روند تا پلاسمایی را در درجه حرارت های بالاتر از  $^{\circ}\text{C}$  ۱۵۰۰ تولید نماید. سپس پلاسما وارد یک ستون واکنش، که با آب خنک می شود، می گردد و تشکیل ذرات با اندازه ی نانو را تسهیل می کند. زمان اقامت<sup>۱</sup> واکنش دهنده ها در پلاسما را می توان طوری کنترل کرد که از تبدیل کامل آنها به محصولات واکنش مطمئن گردیم. غلظت فلزات در فاز گازی (با فشارهای جزئی متناسب است) سرعت جریان بخارات فلزی و درجه حرارت مرز دانه های ذرات و توزیع آن ها را تغییر می دهد. پس از سرد کردن محیط پلاسما تا  $^{\circ}\text{C}$  ۷۰۰ یا درجه حرارت مناسب دیگر این نانوذرات از جریان گاز خروجی تحت تأثیر درجه حرارت های بالا، از صافی می گذرد. بسته به نوع ماده، وارد کردن آهسته یک پایدار کننده از طریق تشکیل یک پوشش محافظ نازک به کاهش فعالیت نانوذرات، کمک شایانی می کند.

<sup>۱</sup>-Residence time

این روش می‌تواند برای رشد سطوح نیز استفاده شود. در این حالت جسم مورد نظر برای پوشش دادن در معرض بخار شیمیایی قرار گرفته و لایه‌هایی از اتم‌ها و یا مولکول‌ها بر روی سطح آن رسوب می‌کنند. این کار زمانی مفیدتر خواهد بود که ابتدا محل‌های مناسبی برای قرارگیری مواد بر روی سطح ایجاد شده و سپس ماده پوشش دهنده در این محل‌ها قرار گیرد. ایجاد این محل‌ها با استفاده از لیتوگرافی الکترونی یا قلم زنی انجام می‌شود. در این حالت پس از پوشاندن سطح با ماده مورد نظر، بخش‌هایی از پوشش با استفاده از یک پرتو الکترونی قوی یا مواد شیمیایی تبخیر می‌شود [۱۸].

#### • سل-ژل

سل-ژل یک فرآیند خود سامان دهنده مناسب برای تولید نانو مواد است. سل مایعی است که حاوی ذرات معلق یک کلئید باشد. کلئیدها سوسپانسیون‌هایی از مولکول‌هایی با اندازه‌ای در محدوده ۲۰ تا ۱۰۰  $\mu\text{m}$  در یک حلال هستند. سوسپانسیونی که شکل خود را حفظ می‌کند، ژل نامیده می‌شود. بنابر این سل-ژل‌ها، سوسپانسیون‌هایی از کلئیدها در مایعات هستند که شکل خود را حفظ می‌کنند [۱۸].

فرآیند سل-ژل شامل ایجاد شبکه‌هایی در میان سوسپانسیون کلئیدی (سل) و انعقاد سل برای تشکیل یک شبکه در مایع پیوسته (ژل) است. مواد اولیه برای تولید این کلئیدها معمولاً شامل یون‌های یک فلز و گاهی اوقات عوامل دیگری است که به وسیله اجزاء واکنش پذیر مختلفی به نام لیگاندها احاطه شده‌اند. استفاده از آلکوکساید‌های فلزی و آلکوکسی سیلان‌ها به دلیل واکنش سریع با آب مرسوم تر است. پرکاربردترین آلکوکسی سیلان‌ها، تترا متوکسی سیلان (TMOS) و تترا اتوکسی سیلان (TEOS) هستند که برای تشکیل سیلیکاژل‌ها به کار می‌روند. آلکوکساید‌هایی نظیر آلومینات‌ها، تیتانات‌ها و بورات‌ها که معمولاً در فرآیند سل-ژل استفاده می‌شوند نیز اغلب با TMOS یا TEOS مخلوط می‌شوند. به علاوه، به دلیل اینکه آب و آلکوکساید‌ها امتزاج ناپذیر هستند، از یک حلال مناسب مانند یک الکل برای تسهیل در امتزاج پذیری استفاده می‌شود. تشکیل ژل در چهار مرحله اتفاق می‌افتد [۱۸]:

- هیدرولیز
  - چگالش و پلیمریزاسیون منومرها برای تشکیل ذرات
  - رشد ذرات
  - انباشتگی ذرات و تشکیل شبکه‌ی گسترش یافته در سراسر محیط مایع (تشکیل ژل)
- شدت هیدرولیز و چگالش مراحل مهمی هستند که بر خصوصیات محصولات نهایی تاثیر گذار خواهند بود. اندازه نهایی ذرات با کنترل این مراحل و از طریق تنظیم عواملی نظیر ترکیب درصد محلول، pH و دما تعیین می‌شود [۱۹].

#### • آسیاب گلوله‌ای

در روش آسیاب گلوله‌ای یا خردایش مکانیکی، گلوله‌های کوچکی از جنس‌های معین همراه با ماده مورد نظر درون استوانه گردان قرار می‌گیرند. چرخش استوانه باعث سقوط گلوله‌ها در اثر نیروی جاذبه بر

روی مواد جامد می شود. این فرآیند تا خرد شدن کامل ماده و دست یابی به نانوبلور ها ادامه می یابد. مزیت عمده این روش راه اندازی آسان آن برای استفاده تجاری است.

روش آسیاب گلوله ای روشی مطلوب برای تولید اکسیدهای فلزی است. این اکسید ها دامنه کاربرد وسیعی از رنگ دانه ها تا خازن ها، پوشش ها و مواد مرکب دارند. تمام این کاربردها به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن ها است که خصوصیات شیمیایی اکسید های فلزی را تغییر می دهد. برای تولید موفقیت آمیز اکسید های فلزی، جلوگیری از وقوع واکنش های ناخواسته و آگاهی از میزان انرژی سینتیکی انتقال یافته در طول فرآیند خریدایش اهمیت دارد. این روش می تواند با کسب دانش بیشتر در مورد انرژی های درگیر در فرآیند، محاسبه میزان دقیق انرژی انتقال یافته به هر دانه بلور و اطمینان از رسیدن انرژی یکسان به دانه ها، بهبود یابد [۱۸].

## ۲-۲- معرفی مایعات یونی

۲-۲-۱- مقدمه

مایعات یونی (RTIL)<sup>۱</sup>، نمک های مذابی هستند که دمای ذوب آن ها کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  می باشد. اکنون مایعات یونی می توانند تولید شوند که در دمای اتاق مایع باقی می مانند. آن ها از کاتیون های آلی حجیم و آنیون های چند اتمی آلی یا معدنی ( غیر آلی) تشکیل شده اند [۲۰-۲۱].

مایعات یونی خواص منحصر به فرد زیادی دارند که باعث شده آن ها برای کاربردهای بسیار وسیعی مورد توجه قرار گیرند. مایعات یونی فشار بخار ناچیزی دارند و بنابراین غیر فرار و اشتعال ناپذیرند و به مقدار زیادی احتمال انتشار در محیط را کاهش می دهند، بنابراین مشکلات زیست محیطی را ندارند [۲۲].

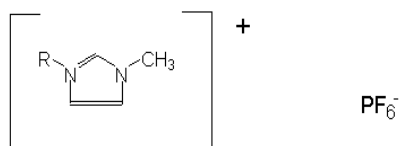
بسیاری از این سیستم ها، حلال ها و کاتالیست های بسیار خوبی برای واکنش های آلی و بعضی فرآیندهای ساده مانند گالوانیزه کردن<sup>۲</sup> هستند. استفاده از مایعات یونی به عنوان کاتالیست، شرایط تولید محصولات مطلوب از واکنشگرها را فراهم می کند و وقوع واکنش های جانبی را کنترل کرده و به حداقل می رساند.

همچنین دماهای پایین این سیستم ها، انجام واکنش های تفکیک و تخریب را محدود می کند [۲۳-۲۴].

مایعات یونی تولید نسبتاً ساده ای دارند. مثالی از یک مایع یونی بر پایه ی ایمیدازولیوم در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. آنیون نشان داده شده در اینجا هگزا فلئوئورو فسفات است، اما آنیون های مناسب دیگری هم شناخته شده اند (مثل تترا فلئوئورو بورات). تغییرپذیری آنیون و گروه R کاتیون می تواند برای میزان سازی دقیق خواص مایعات یونی استفاده شود [۲۵].

<sup>۱</sup>-Room Temperature Ionic Liquids

<sup>۲</sup>-Electrodeposition

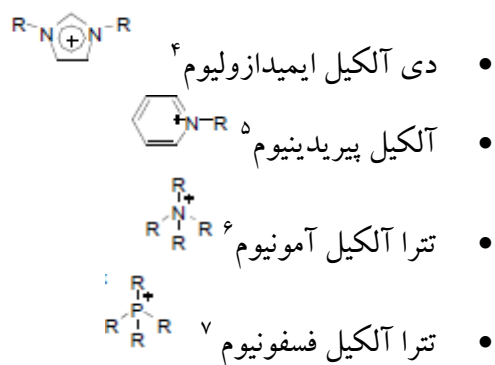


شکل ۲-۱: ساختار یک مایع یونی در دمای اتاق با پایه ی متیل ایمیدازول<sup>۱</sup> [۹]

مایعات یونی به عنوان حلال های قابل طراحی مطرح شده اند و به این معنی است که خواص آن ها می تواند به گونه ای تنظیم شود که برای نیاز موجود در یک فرایند خاص مناسب باشد. ترکیب مایع یونی قابل تنظیم است، به طوری که می توان قدرت اسیدی یا بازی آن ها را کنترل کرد [۲۶]. خواصی مانند نقطه ی ذوب، ویسکوزیته، دانسیته و آب گریزی، به وسیله ی تغییر در ساختار یون ها به آسانی قابل تغییر است. برای مثال نقاط ذوب ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلئوروبورات و هگزا فلئوروفسفات ها<sup>۲</sup> تابعی از طول گروه ۱-آلکیل است و تشکیل فاز مایع بلورین، برای حلقه ی آلکیل با طول بیش از ۱۲ اتم کربن امکان پذیر است. خاصیت مهم دیگری که با ساختار تغییر می کند، امتزاج پذیری<sup>۳</sup> آب در این مایعات یونی است. برای مثال نمک های ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلئوروبورات که طول حلقه ی آلکیل آن ها کمتر از ۶ است، در دمای ۲۵°C در آب حل پذیر هستند. این رفتار در زمان استخراج حلال یا جداسازی محصولات، استفاده ی قابل توجهی دارد. به طوری که قابلیت انحلال نسبی یونی و فاز استخراج می تواند به گونه ای تنظیم گردد که جداسازی به آسانی انجام شود [۲۲].

#### ۲-۲-۲- کاتیون های متداول مایع یونی

کاتیون های تشکیل دهنده ی مایع یونی، از نظر تعداد مشخص و محدود می باشند و معمول ترین آن ها عبارتند از:



این کاتیون ها می توانند برای خواص مورد نیاز تنظیم شوند و برای مایعات در دمای اتاق باید نامتقارن باشند. زنجیر جانبی روی کاتیون، می تواند نقطه ذوب خانواده راست زنجیر را تغییر دهد [۲۷].

<sup>۱</sup>-Methyl Imidazole

<sup>۲</sup>-1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates&hexafluorophosphates

<sup>۳</sup>-Miscibility

<sup>۴</sup>-Dialkylimidazolium

<sup>۵</sup>-Alkylpyridinium

<sup>۶</sup>-Tetraalkylammonium

<sup>۷</sup>-Tetraalkylphosphonium