بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

خانم الهه معتمدی سده دانشجوی دکتری شیمی آلی رساله واحدی خود را باعنوان سنتز نانو اکسید فلزات وکاربرد آنها در سنتز سلنید ها ونانو کامپوزیتها ی پلیمری در تاریخ ۹۱/۶/۲۶ ارائه کردند.اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر محمدزمان کسایی	دانشیار	
۲- استاد مشاور	دکتر برهمن موئق	استاد	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر عیسی یاوری	استاد	
٤-استاد ناظر داخلی	دکتر علی مرسلی	استاد	
٥- استاد ناظرخارجی	دکتر سعید بلالایی	استاد	
٦- استاد ناظرخارجی	دکتر فیروز مطلوبی مقدم	استاد	
۷- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر عیسی یاوری	استاد	

آیین‌نامه حق مالکیت مادي و معنوي در مورد نتایج پژوهشهاي علمي دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

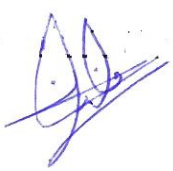
ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ٤- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ٥- این آیین‌نامه در ٥ ماده و یک تبصره در تاریخ۸۷/٤/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/٤/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب. **الهه معتمدی** .دانشجوی رشته **شیمی آلی** ورودی سال تحصیلی .**۱۳۸۷** مقطع .**دکتری**.. دانشکده **علوم پایه** متعهد می شوم کلِیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

تاریخ: **۹۱/۷/۱۵**



آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

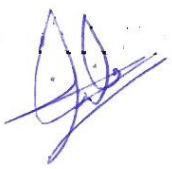
«کتاب حاضر، حاصل رساله دکتری نگارنده در رشته **شیمی آلی** است که در سال **۱۳۹۱** در دانشکده **علوم پایه** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر **محمدزمان کسایی**، مشاوره جناب آقای دکتر **برهمن موثق** از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **الهه معتمدی** دانشجوی رشته **شیمی آلی** مقطع **دکتری** تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.



نام و نام خانوادگی: الهه معتمدی تاریخ و امضا: ۹۱/۷/۱۵

دانشکده علوم پایه

رساله دکتری شیمی (آلی)

عنوان

سنتز نانواکسید فلزات و کاربرد آنها در سنتز سلنیدها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری

نگارش:

الهه معتمدی

استاد راهنما:

دکتر محمدزمان کسایی

استاد مشاور:

دکتر برهمن موثق

شهریورماه ۱۳۹۱

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

تقدیر و تشکر

چنین فضل از سوی یکتا خداست که دانایی‌ش بس همه خلق راست

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند، و سلام و درود بر محمّد (ص) و خاندان پاک او.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجّل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزّ و جلّ: "از استاد فرزانه و بزرگوارم **جناب آقای دکتر محمد زمان کسایی** که همواره با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و بی شک بدون مساعدت ایشان، این رساله به نتیجه مطلوب نمی رسید کمال تشکر و قدردانی را دارم باشد که این خرد ترین، بخشی از زحمات ایشان را سپاس گوید. از استاد بزرگوارم **جناب آقای دکتر برهمن موثق** که مسئولیت مشاوره این رساله را بر عهده داشتند، و از راهنمایی های ارزشمندشان بسیار استفاده کردم صمیمانه سپاسگزارم. از اساتید گرانقدرم **جناب آقای دکتر یاوری**، **جناب آقای دکتر علیزاده** و **جناب آقای دکتر حیدری** که از تجارب ایشان بهره مند گردیدم، نهایت سپاس و امتنان را دارم.

از **برادر و خواهران عزیزم**، بهانه های زیبا و اسطوره های زندگیم که همواره مشوق راهم بوده اند تشکر و قدردانی می کنم و بهترین ها را برایشان آرزومندم.

از تمامی **دوستان مهربانم خانمها دکتر اکرم محمدپوری**، **دکتر معصومه میرزایی**، **دکتر مینو کامرانی**، **دکتر مرضیه صفری**، **دکتر سامره سیفی**، **دکتر منیره قوامی** و **دکتر منیژه نعمت پور** که بودن در کنارشان برایم افتخاری بس بزرگ است، سپاسگزارم.

همتم بدرقه ی راه کن ای طایر قدس که دراز است ره مقصد و من نو سفرم

چکیده:

در بخش اول این رساله، تکنیک نشاندن نانوذرات مغناطیسی بر بسترگرافن و ساخت نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO انجام شده است. کارایی نانوکامپوزیت‌های سنتزشده، برای اولین بار، به منظور حذف نیترات از آب بررسی شده است. نتایج نشان داد که حضور بستر گرافن، کارایی نانوذرات آهن را در حذف نیترات، به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. همچنین علی‌رغم کمتر بودن پتانسیل احیاء نیکل و کبالت نسبت به آهن، نشاندن آنها بر بستر گرافن باعث می‌شود که کارایی بسیار بالا و تقریباً مشابه با نانوذرات آهن برای حذف نیترات داشته‌باشند. ساختار و خواص این نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از تکنیک‌های SEM، AFM، FT-IR، UV-Vis، XRD، RAMAN و VSM مطالعه شد.

در بخش دوم این تحقیق، یک نانوکامپوزیت پلیمری جدید از اکسیدگرافن و پلی‌استایرن ($NanoFe_3O_4@GO/PS$) سنتز شده است. ابتدا نانوهیبرید $Fe_3O_4@GO$ به‌روش هم‌رسوبی یون‌های آهن(II) و (III) در حضور اکسیدگرافن سنتز شده و سپس نانوکامپوزیت این ذرات با پلی‌استایرن از طریق پلیمریزاسیون امولسیونی سنتز شد. ساخت محصولات با استفاده از تکنیک‌های مشخصه‌یابی نظیر SEM، XRD، UV-Vis، TEM و FT-IR مورد ارزیابی قرارگرفت. آنالیز TGA بهبود پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلیمری را نشان داد و با استفاده از تکنیک ICP میزان بارگزاری نانوذرات بر بستر GO در حدود ۷۲-۵۲w% تعیین شد. تأثیر این نانوذرات بر بهبود خواص مکانیکی و مغناطیسی پلیمر با تکنیک‌های DMTA و VSM تأیید شد.

درآخرین بخش این تحقیق میزان کارایی و اثر کاتالیستی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن Fe_3O_4 خالص با نانوذراتی که بر روی بستر GO قرارگرفته‌اند $Fe_3O_4@GO$، در واکنش سنتز ترکیبات آریل‌دی‌سلنید و آریل دی‌تلورید با هم مقایسه شد، تا اثر و اهمیت اصلاح کردن این نانوذرات با گرافن بررسی شود. نتایج نشان داد، که GO می‌تواند به‌عنوان یک بستر مناسب برای این نانوذرات عمل کند، به طوری‌که واکنش نمونه با استفاده از $Fe_3O_4@GO$ با بازده بالاتر و در بازه زمانی بسیار کوتاهتری نسبت به Fe_3O_4 بدون بستر انجام شد.

کلید واژه‌ها: گرافن، نانوذرات مغناطیسی، پلی‌استایرن، حذف نیترات، اورگانودی‌سلنید

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه ای بر گرافن

۱-۱ مقدمه ۱

۱-۲ معرفی گرافن ۲

۱-۳ روش‌های تولید گرافن ۴

۱-۴ اکسیدگرافن ۵

۱-۵ کامپوزیت‌های نانوذرات با اکسیدگرافن ۱۰

۱-۶ کاربردهای گرافن ۱۵

فصل دوم: سنتز نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO ، Ni@r-GO و Co@r-GO و بررسی کارایی آن‌ها در حذف یون‌های نیترات آب

۲-۱ مقدمه ۱۸

۲-۲ روش‌های رایج برای حذف یون نیترات ۱۹

۲-۳ حذف یون نیترات توسط نانوذرات آهن ۲۰

۲-۴ نانوذرات مغناطیسی ۲۲

۲-۴-۱ معرفی ۲۲

۲-۴-۲ انواع نانوذرات مغناطیسی ۲۴

۲-۴-۳ کاربردها ۲۵

۲-۵ روش‌کار ۲۸

۲-۵-۱ تهیه اکسیدگرافن (GO)..... ۲۸
۲-۵-۲ تهیه نانوکامپوزیت آهن، کبالت و نیکل بر بستر اکسید گرافن..... ۲۹
۲-۵-۳ آزمایشات تعادلی حذف نیترات و بررسی زمان تعادل..... ۳۰
۲-۶ بحث و نتیجه‌گیری..... ۳۱

فصل سوم: سنتز و بررسی خواص نانوکامپوزیت پلیمری Fe_3O_4 Nps@GO/PS

۳-۱ مقدمه..... ۴۸
۳-۲ انواع نانوکامپوزیت‌ها..... ۵۰
۳-۳ کاربردهای نانوکامپوزیت‌ها..... ۵۰
۳-۴ نانوکامپوزیت‌های پلیمری..... ۵۱
۳-۵ روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری..... ۵۲
۳-۶ پلیمریزاسیون آمولسیونی..... ۵۵
۳-۷ روش‌کار..... ۵۸
۳-۷-۱ تهیه اکسید گرافن (GO)..... ۵۸
۳-۷-۲ تهیه هیبرید نانواکسید آهن بر بستر اکسید گرافن (Fe_3O_4 Nps@GO)..... ۵۹
۳-۷-۳ تهیه نانوکامپوززیت پلی‌استایرن/اکسیدآهن-اکسیدگرافن (Fe_3O_4 Nps@GO/PS). ۵۹
۳-۸ بحث و نتیجه‌گیری..... ۶۲

فصل چهارم: کاربرد نانوکاتالیست Fe_3O_4@GO در سنتز ترکیبات اورگانو سلنید و تلورید

۴-۱ مقدمه ۸۰

۴-۲ نانوکاتالیست‌ها ۸۱

۴-۳ کاربرد ذرات‌مغناطیسی Fe_3O_4 به‌عنوان نانوکاتالیست در واکنش‌های‌آلی ۸۳

۴-۴ ترکیبات اورگانو دی‌سلنید و دی‌تلورید ۸۶

۴-۵ روش‌کار ۸۹

۴-۵-۱ سنتز مشتقات دی‌آریل‌دی‌سلنید ۸۹

۴-۵-۲ تکنیک‌های شناسایی و مشخصه‌یابی ۹۰

۴-۶ بحث و نتیجه‌گیری ۹۱

۴-۷ داده‌های طیفی ۱۰۰

منابع ۱۰۴

فهرست جدول‌ها

عنوان صفحه

۱-۳ میزان جایگذاری Fe_3O_4 NPs در نمونه‌های هیبریدی S1-S4..... ۷۴

۱-۴ مقایسه فعالیت کاتالیستی نانوذرات Fe_3O_4 و Fe_3O_4 @GO ۹۷

۲-۴ تعیین میزان بهینه کاتالیست و حلال مناسب..... ۹۸

۳-۴ سنتز انواع مشتقات دی آریل سلنید و تلورید با استفاده از نانوکاتالیست Fe_3O_4 @GO... ۹۹

۴-۴ بازیابی و استفاده مجدد از نانوکاتالیست Fe_3O_4 @GO..... ۱۰۰

فهرست شکل‌ها

عنوان		صفحه
۱-۱	نانوصفحات گرافن.....	۳
۲-۱	ساختار شیمیایی اکسیدگرافن.....	۶
۳-۱	تصویر AFM از تک‌لایه‌های گرافن با ضخامت ۲ nm.....	۷
۴-۱	شمایی ازمیزان پخش‌شدن GO در حلال‌های مختلف.....	۷
۵-۱	واکنش تولید ورقه‌های اکسیدگرافن عامل‌دارشده با ایزوسیانات.....	۸
۶-۱	احیای اکسیدگرافن توسط هیدرازین، و تغییر شیمیایی آن با نمک آریل‌دی‌آزونیوم.....	۹
۷-۱	اتصال بین نانوذرات و GO با برقراری پیوند کووالانسی.....	۱۲
۸-۱	استفاده‌از پیش‌ماده کبالت فتالوسیانین (CoPc) برای ساخت نانوکامپوزیت GO.....	۱۳
۹-۱	تابش امواج مافوق‌صوت، به مخلوط GO، $Fe(CO)_5$ و دی‌فنیل‌متان	۱۴
۱-۲	شمایی از مراحل سنتز نانوکامپوزیت‌هایFe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO	۳۰
۲-۲	تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO وCo@r-GO در دو بزرگنمایی..	۳۲
۳-۲	آنالیز EDX نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO	۳۳
۴-۲	طیف XRD نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO	۳۵
۵-۲	طیف Uv-vis مربوط به GO و نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO .	۳۶
۶-۲	طیف FT-IR مربوط به GO و نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO .	۳۷
۷-۲	تصاویر AFM مربوط به GO (بالا) و نانوکامپوزیت Ni@r-GO (پایین).....	۳۹

۸-۲ شمای کلی از منحنی هیسترزیس یک ماده فرومغناطیس..... ۴۱

۹-۲ منحنی هیسترزیس یک ماده دیامغناطیس(الف)پارامغناطیس(ب) و سوپرپارامغناطیس(ج). ۴۱

۱۰-۲ منحنی‌های هیسترزیس نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO ۴۲

۱۱-۲ طیف Raman مربوط به GO و نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO ۴۴

۱۲-۲ مقایسه میزان حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت‌ها و نانوذرات آهن بدون بستر گرافنی..... ۴۶

۱۳-۲ سینتیک حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت‌های Fe@r-GO، Ni@r-GO و Co@r-GO .. ۴۷

۱-۳ شمایی از پلیمریزاسیون آمولسیونی..... ۵۶

۲-۳ مراحل چندگانه تولید فیلم نانوکامپوزیت..... ۶۱

۳-۳ پلیمریزاسیون آمولسیونی درجای منومرها در حضور نانوذرات..... ۶۲

۴-۳ تصاویر SEM نمونه GO (الف)، چهار نمونه هیبریدی S1-S4 (ب-ه) ۶۳

۵-۳ مقایسه تصاویر SEM نمونه GO (الف) و نمونه‌های هیبریدی S1-S3 (ب-د)..... ۶۴

۶-۳ الگوی XRD مربوط به G (الف) GO (ب) و نمونه‌های هیبریدی S1-S4 (ج-ی)..... ۶۶

۷-۳ طیف Uv-vis مربوط به GO و نمونه‌های هیبریدی S1-S3..... ۶۷

۸-۳ طیف FT-IR مربوط به GO و نمونه‌های هیبریدی S1-S3..... ۶۹

۹-۳ طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت و پلیمر خالص..... ۶۹

۱۰-۳ طیف FT-IR مربوط به بررسی احتمال احیا و تغییر ساختار GO در محیط بازی و دما..... ۷۰

۱۱-۳ طیف FT-IR مربوط به مقایسه ساختار GO، SDS و GO در محیط SDS (GO-SDS)..... ۷۱

۱۲-۳ تصاویر TEM نمونه هیبریدی S3، هیستوگرام ذرات S3 و تصویر TEM نانوکامپوزیت..... ۷۲

۱۳-۳ تصویر SEM نمونه هیبریدی S3 نشان‌دهنده نانوذرات Fe_3O_4 در صفحات و لبه‌های GO ۷۳

۱۴-۳ نمودار TGA نمونه‌های هیبریدی S1-S3 و GO ۷۵

۱۵-۳ نمودار TGA پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت Fe_3O_4 Nps@GO/PS ۷۶

۱۶-۳ نمودار DMTA نمونه‌های هیبریدی S1-S3 و GO پلی‌استایرن خالص و نانوکامپوزیت ۷۷

۱۷-۳ منحنی VSM نانوکامپوزیت Fe_3O_4 Nps@GO/PS ۷۸

۱۸-۳ خواص مغناطیسی نمونه S3 ، انطاف پذیری، شفافیت و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت ۷۹

۱-۴ کاربرد کاتالیستی نانوذرات اکسیدآهن در واکنش کوپل شدن‌آلدهید، آلکین و آمید ۸۴

۲-۴ کاربرد نانوذرات اکسیدآهن برای سنتز کاتالیستی مشتقات کینوکسالین ۸۴

۳-۴ کاربرد کاتالیستی نانوذرات اکسیدآهن در سنتز مشتقات دی‌ایندولیل‌متان ۸۵

۴-۴ کاربرد کاتالیستی نانوذرات اکسیدآهن در واکنش تراکمی ۱،۲-فنیلن‌دی‌آمین با اورتواستر ۸۵

۵-۴ کاربرد کاتالیستی نانوذرات اکسیدآهن برای اکسیداسیون انتخابی الکل‌های‌بنزیلی ۸۶

۶-۴ کاربرد کاتالیستی نانوذرات اکسیدآهن در واکنش کوپل‌شدن آریل‌یدید با آلکین ۸۶

۷-۴ سنتز دی‌آریل‌دی‌سلنید با استفاده از نانوذرات اکسید مس (II) ۸۸

۸-۴ شمایی از تهیه نانوکاتالیست Fe_3O_4@GO و مقایسه فعالیت کاتالیستی ۹۱

۹-۴ طیف FT-IR مربوط به GO (الف) نانوذرات ساده Fe_3O_4 (ب) و نمونه Fe_3O_4@GO (ج) ۹۳

۱۰-۴ الگوی XRD مربوط به نانوذرات ساده Fe_3O_4 (الف) و نمونه Fe_3O_4@GO (ب) ۹۴

۱۱-۴ تصاویر TEM مربوط به نانوذرات ساده Fe_3O_4 (الف) و نمونه Fe_3O_4@GO (ب) ۹۵

۱۲-۴ منحنی VSM مربوط به نانوذرات ساده Fe_3O_4 و نمونه Fe_3O_4@GO ۹۶

۱۳-۴ طیف ^{1}H-NMR مربوط به مشتق 1,2-Bis(3-methoxyphenyl)diselenide..... ۱۰۲

۱۴-۴ طیف ^{13}C-NMR مربوط به مشتق 1,2-Bis(3-methoxyphenyl)diselenide..... ۱۰۳

فصل اول:

مقدمه‌ای بر گرافن

۱-۱- مقدمه

رساله حاضر بر مبنای سنتز نانوذرات مغناطیسی و کاربرد آن‌ها در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری (به‌عنوان تقویت‌کننده پلیمر)، حذف آلاینده‌های آب (به‌عنوان احیاکننده یون نیترات)، و همچنین انجام واکنش‌های آلی و ساخت ترکیبات اورگانوسلنیوم (به عنوان کاتالیست) است. نقطه مشترک در تمامی مراحل تحقیقات این رساله، کاربرد یک بستر برای ساخت نانوذرات است، که بدین منظور از ماده اکسیدگرافن (GO)، برای تهیه نانوهیبریدهای مغناطیسی شامل Fe_3O_4@GO، Fe@GO، Ni@GO و Co@GO استفاده‌شد. به همین دلیل ابتدا در این فصل در مورد گرافن و مشتقات آن که برخی آنرا ماده جادویی قرن ۲۱ می‌نامند، توضیحاتی آمده است.

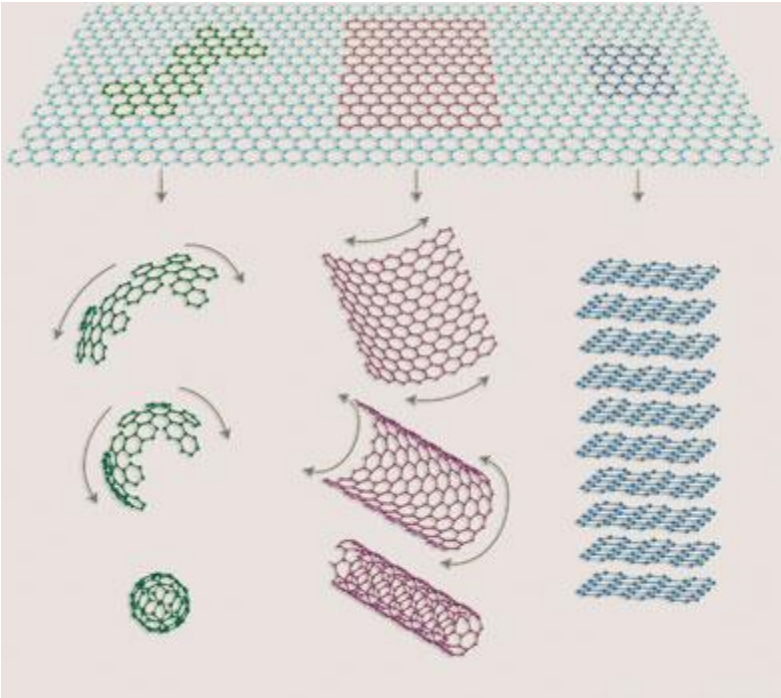
گرافن ماده‌ای منحصربه فرد با پایه کربنی و دانسیته‌ی اتمی بالاست که گفته می‌شود محکم‌ترین ماده‌ای است که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته و جایگزینی برای سیلیکون است. خواص بی نظیر و غیر عادی گرافن نظیر سختی و استحکام مکانیکی بسیار بالا، رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا و قابل تنظیم، خصوصیات عالی نوری وسطحی، و قابلیت عامل‌دار کردن شیمیایی سبب شده تا این ماده موردتوجه خاص محققان قراربگیرد. کاربردهای فراوان گرافن در نانوالکترونیک، پیل‌های خورشیدی و ابزارهای ذخیره انرژی مثل باطری‌ها

و ابرخازن‌ها و ... تا جاییست که جایزه نوبل فیزیک در سال ۲۰۱۰ به دو دانشمند[1]، به دلیل تحقیقات بنیادی در زمینه ساخت و بررسی خواص این ماده تعلق گرفت. ویژگی‌های برجسته گرافن که تاکنون گزارش شده‌اند عبارتند از: مدول یانگ بالا (حدود ۱۱۰۰ گیگاپاسکال)، مقاومت بالا دربرابر شکست (۱۲۵ گیگاپاسکال)، رسانایی حرارتی خوب (حدود W/mK ۵۰۰۰)، تحرک‌پذیری بالای حاملان بار یا به عبارت دیگر رسانایی الکتریکی بالا (۲۰۰۰۰۰Vs/cm)، مساحت سطحی ویژه بالا (مقدار محاسبه‌شده: ۲۶۳۰ متر مربع بر گرم)، و پدیده‌های انتقالی شگفت‌انگیزی همچون اثرکوانتومی هال. گرافن ومشتقات شیمیایی گرافن گزینه‌های بسیار مناسبی برای کاربردهای مختلفی همچون مواد ذخیره‌کننده انرژی، مواد شبه‌کاغذ، کامپوزیت‌های پلیمری، ابزارهای بلور مایع، و نوسانگرهای مکانیکی به شمار می‌روند [۱، ۲].

۱-۲- معرفی گرافن

در جدیدترین تعریفی که برای گرافن ارائه شده، گرافن ماده‌ای تخت و تک‌لایه متشکل از اتم‌های کربن معرفی شده است که این اتم‌ها در یک شبکه دوبعدی و کندو مانند به هم متصلند و این ساختاری است که همه مواد گرافنی در ابعاد دیگر نیز از آن تبعیت می‌کنند. این ماده دارای ضخامت یک اتم با ویژگی‌های منحصربه‌فرد است و به‌دلیل ضخامت کم، آنرا به‌عنوان باریک‌ترین ماده جهان نیز می‌شناسند. درواقع گرافن اصطلاحی است که به نوارهای بسیار نازکی از تک لایه‌های گرافیت (یکی از آلوتروپ های کربن) گفته می‌شود. برای مثال، اگر گرافیت را یک دفترچه از صفحات موازی در نظر بگیریم، هر ورق آن گرافن نامیده می‌شود. بنابراین یکی از راه‌های تولید گرافن این است که اینقدر لایه‌های گرافیت را از هم دور کنیم (ورقه ورقه کردن[2] گرافیت) تا به گرافن تبدیل شود. یک لایه گرافنی می‌تواند بهم پیچانده شده و فولرین‌های صفر بعدی را به‌وجود آورد، یا لوله شده و نانوتیوب‌های یک بعدی را تولید کند، و در نهایت به‌صورت لایه‌های روی‌هم انباشته گرافیت سه بعدی درآید (شکل ۱-۱) [۳].

[1] Andre Geim and Konstantin Novoselov
[2] Exfoliation



شکل ۱-۱- نانوصفحات گرافن

همان‌طور که گفته‌شد، صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده‌است. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با $^{\circ}$۱۲۰ است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منتظم را ایجاد می‌کنند. البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه گرافنی است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به‌گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج‌ضلعی‌ها و هفت‌ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌شود. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک پیوند آزاد در خارج از صفحه دارد. این پیوند مکان مناسبی برای قرارگیری برخی گروه‌های عاملی و هم چنین اتم‌های هیدروژن است. پیوند بین اتم‌های کربن در اینجا کوالانسی بوده و بسیار محکم است و بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد. گرافیت نیز که یک ماده کربنی پر مصرف و شناخته شده‌است، از روی هم قرارگرفتن لایه‌های گرافن و تشکیل یک ساختار منظم تشکیل می‌شود. اما برخلاف آن، گرافیت بسیار نرم است، زیرا آنچه لایه‌های گرافیت را روی یکدیگر نگه می‌دارد، پیوندهای