

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

پایان نامه‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی معدنی است که در بهمن ماه سال ۱۳۹۲ در دانشکده‌ی علوم پایه دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر سید جعفر حسینی و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر غلامرضا کریمی پور از آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.



دانشگاه یسوج

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

سنتز نانو ساختارهای پلاتین-قلع با استفاده از کمپلکس

آلی - فلزی پلاتین و قلع در مرز مشترک تولوئن - آب

استاد راهنما:

دکتر سید جعفر حسینی

پژوهشگر:

زهرا برزگر

بهمن ۱۳۹۲



سنتز نانو ساختارهای پلاتین-قلع با استفاده از کمپلکس
آلی - فلزی پلاتین و قلع در مرز مشترک تولوئن - آب

به وسیله‌ی:

زهرا برزگر

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ
درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی معدنی

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۲۰ به وسیله‌ی هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

- | | | | |
|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------|
| ۱- استاد راهنما: | دکتر سید جعفر حسینی | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |
| ۲- استاد مشاور: | دکتر غلامرضا کریمی پور | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |
| ۳- استاد داور اول: | دکتر مرتضی منتظر ظهوری | با مرتبه‌ی علمی دانشیار | امضاء |
| ۴- استاد داور دوم: | دکتر زهرا رفیعی | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |
| ۵- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه: | دکتر روح الله پروینیان زاده | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |

بهمن ۱۳۹۲

تقدیرم به :

پشمه‌های بوشان مثبت

بلوه‌های مهر و عطوفت الهی

لبفندهای پر مهر زندگیم

پدر و مادر عزیزم

که در تمام مراحل زندگی، راه و رسم درست زیستن را به من آموختند،

همسرم که نشانه لطف الهی در زندگی من است،

و فوهران و برادرانم، همراهان همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم.

سپاسگزاری

سپاس خدایی را که اگر بندگانش را از شناختن آیین سپاسگزاری بر عطایای پیاپی که به ایشان داده و نعمت‌های پیوسته که بر ایشان کامل نموده محروم می‌ساخت، در نعمت‌هایش تصرف می‌کردند و سپاس نمی‌گزاردند و در روزیش دست می‌گشودند و شکر نمی‌کردند. سپاس خدایی را که نعمت وجود پیامبرش محمد صلی الله علیه و آله را به ما ارزانی داشت نه بر امم گذشته و قرن‌های درنوشته و ما را خاتم همه آفریدگان از امم قرار داد و در پرتو لطف خود بر سایر امم فزونی بخشید.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگارم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تأمین می‌کند، صمیمانه‌ترین مراتب سپاس خود را تقدیم به استاد عزیزم جناب آقای دکتر سید جعفر حسینی می‌نمایم. از استاتید فرزانه و دلسوز گروه شیمی دانشگاه یاسوج، جناب آقای دکتر کریمی‌پور به عنوان استاد مشاور و جناب آقای دکتر منتظر ظهوری و سرکار خانم دکتر زهرا رفیعی که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از کلیه‌ی اعضای گروه به‌ویژه دوست عزیزم سرکار خانم مهرانگیز بهرامی بابت مساعدت‌هایشان سپاسگزارم. و در انتها از خانواده‌ی عزیزم به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این روزگاران بهترین پشتیبان است، قدردانی نموده و در وسع خود این پایان نامه را تقدیم می‌نمایم.

نام: زهرا

نام خانوادگی: برزگر

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

رشته و گرایش: شیمی معدنی

استاد راهنما: دکتر سید جعفر حسینی

تاریخ دفاع: ۹۲/۱۱/۲۰

سنتر نانو ساختارهای پلاتین-قلع با استفاده از کمپلکس آلی-فلزی پلاتین و قلع در مرز مشترک تولوئن-آب

چکیده

آلیاژ شدن فلزات غیر نجیب با پلاتین یک روش محبوب برای تولید کاتالیزورهای پلاتینی است که همراه با کاهش مصرف و افزایش فعالیت پلاتین است. این پژوهش، یک روش ساده و مؤثر جهت تهیه لایه نازک نانوذرات Pt/Sn، Pt₃/Sn/GO و Pd/Sn براساس کاهش کمپلکس [PtCl₂(COD)]، [PdCl₂(COD)] و ترکیب SnMe₄ در سطح مشترک تولوئن-آب و در غیاب پایدار کننده ارائه می‌دهد. استفاده از پیش ماده آلی-فلزی که قادر به تخریب به صورت خودبخودی و یا در حضور گاز کاهنده بود، به عنوان جایگزینی ارزشمند جهت سنتز نانوساختارها استفاده شد. در اغلب روش‌های گزارش شده، استفاده از ترکیبات عوامل فعال سطحی یا پایدار کننده به عنوان عامل گیراندازی جهت سنتز نانوساختارها ضروری است. همچنین استفاده از گازهای کاهنده‌ای نظیر هیدروژن نیاز به ابزارهای پیچیده‌ای دارد. از این‌رو، در این پژوهش روشی ساده و جدید جهت سنتز نانولوله‌های Pt/Sn، نانوذرات کروی Pt₃/Sn/GO و نانوذرات Pd/Sn از کمپلکس‌های [PtCl₂(COD)]، [PdCl₂(COD)] و ترکیب SnMe₄ در غیاب عامل گیراندازی را بررسی کردیم. تفاوت نسبت اجزای پیش ماده، باعث تفاوت ریخت شناسی در دو آلیاژ Pt/Sn و Pt₃/Sn/GO شده است. مسیر عدم استفاده از عوامل فعال سطحی جهت سنتز لایه نازک نانوذرات پلاتین-قلع به وسیله احیای شیمیایی ساده‌ی کمپلکس پلاتین (II) و ترکیب قلع در سطح مشترک تولوئن-آب با سدیم‌بوروهیدرید در دمای اتاق انجام گرفت. فیلم ایجاد شده به وسیله تکنیک‌های تفرق اشعه‌ی ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز تجزیه‌ی تفرق انرژی اشعه‌ی ایکس شناسایی شد. در نهایت فیلم نازک پلاتین-قلع بر روی الکتروود شیشه‌ای کربن نشانده شد و در واکنش اکسایش متانول مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش برای اولین بار نانولوله‌های Pt/Sn، نانوذرات کروی Pt₃/Sn/GO و نانوذرات Pd/Sn در سطح مشترک مایع-مایع تهیه شده است.

کلمات کلیدی:

مرز مشترک مایع-مایع، نانو ذرات پلاتین، نانوساختارهای پلاتین-قلع، نانوساختارهای پالادیم-قلع، اکسایش متانول، پیل سوختی.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه، تاریخچه، تئوری
۱-۱-۱	۱- مقدمه
۲-۱-۱	۲- اهمیت ابعاد نانو
۳-۱-۱	۳- طبقه بندی‌های مختلف نانو مواد
۴-۱-۱	۴- سنتز نانوذرات
۴-۱-۱-۱	۴-۱- روش‌های فیزیکی
۴-۱-۱-۱-۱	۴-۱-۱- تراکم گاز بی اثر
۴-۱-۱-۲	۴-۱-۲- قوس الکتریکی
۴-۱-۳	۴-۱-۳- با شتاب پراندن یون‌ها
۴-۱-۴	۴-۱-۴- کنده کاری با لیزر
۴-۱-۲	۴-۲- روش‌های شیمیایی
۵-۱-۱	۵- سایر روش‌های ساخت نانوذرات
۶-۱-۱	۶- سنتز نانوبلورهای فلزی به وسیله کاهش
۶-۱-۱-۱	۶-۱- احیا به وسیله بوروهیدرید
۶-۱-۲	۶-۲- احیا به وسیله الکل
۶-۱-۳	۶-۳- احیا به وسیله سیترات
۷-۱-۱	۷- سطح مشترک مایع- مایع
۸-۱-۱	۸- پلاتین
۸-۱-۱-۱	۸-۱- نانوذرات پلاتین
۸-۱-۲	۸-۲- کاربردهای نانوذرات پلاتین
۸-۱-۳	۸-۳- تشکیل نانوذرات کوچک پلاتین
۸-۱-۳-۱	۸-۳-۱- روش‌های آبی-حرارتی و حلالی-حرارتی
۸-۱-۳-۲	۸-۳-۲- روش سُل-ژل
۸-۱-۳-۳	۸-۳-۳- روش‌های سنتزی فیزیکی
۸-۱-۳-۴	۸-۳-۴- ته نشینی الکتروشیمیایی
۸-۱-۳-۵	۸-۳-۵- ته نشینی بدون استفاده از جریان برق
۹-۱-۱	۹- پالادیم
۹-۱-۱-۱	۹-۱- نانوذرات پالادیم
۹-۱-۲	۹-۲- کاربردهای نانوذرات پالادیم
۱۰-۱-۱	۱۰- نانوذرات فلزی دوتایی
۱۰-۱-۱-۱	۱۰-۱- نانوذرات فلزی دوتایی پلاتین-قلع
۱۰-۱-۲	۱۰-۲- نانوذرات فلزی دوتایی پالادیم-قلع
۱۱-۱-۱	۱۱-۱- گرافن چیست؟

۱۴-۱	روشهای سنتز گرافن	۱۴
۱۳-۱	عامل دار کردن و حلالیت گرافن	۱۴
۱۴-۱	عامل دار شدن گرافن با نانوذرات فلزات	۱۵
۱۵-۱	خطرها و نگرانی‌های استفاده از نانوذرات	۱۵
۱۶-۱	شیمی ترکیبات آلی فلزی	۱۶
۱۷-۱	پیشینه‌ی ترکیبات آلی فلزی	۱۶
۱۸-۱	واکنش‌های آلی فلزی	۱۷
۱-۱۸-۱	واکنش‌های افزایش اکسایشی	۱۷
۱۹-۱	ترکیبات آلی فلزی پلاتین	۱۸
۲۰-۱	ترکیبات آلی فلزی پلاتین-قلع	۱۸
۲۱-۱	سینتیک، قانون سرعت و مکانیسم	۱۹
۱-۲۱-۱	واکنش‌های درجه اول	۲۰
۲-۲۱-۱	واکنش‌های درجه دوم	۲۰
۳-۲۱-۱	واکنش‌های درجه سوم	۲۰
۲۲-۱	پیل سوختی	۲۱
۱-۲۲-۱	تاریخچه‌ی پیل‌های سوختی	۲۱
۲-۲۲-۱	انواع پیل سوختی	۲۲
۳-۲۲-۱	مزایای پیل‌های سوختی	۲۲
۴-۲۲-۱	تعریف پیل سوختی	۲۳
۵-۲۲-۱	پیل‌های سوختی هیدروژنی (HFCs)	۲۳
۶-۲۲-۱	پیل‌های سوختی متانولی مستقیم (DMFC)	۲۳
۷-۲۲-۱	الکتروکاتالیزور	۲۵
۸-۲۲-۱	کاربردهای پیل سوختی	۲۶
۲۳-۱	ولتامتری چرخه‌ای	۷۲۷
۲۴-۱	احیای کاتالیزوری پارانیتروفنول	۸۲۷
۲۵-۱	شناسایی نانومواد	۲۹
۱-۲۵-۱	تفرق اشعه‌ی ایکس	۲۹
۲-۲۵-۱	میکروسکوپ‌های الکترونی	۳۱
۱-۲-۲۵-۱	میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	۳۱
فصل دوم: مواد، روش‌ها و آزمایش‌ها		
۱-۲	ملاحظات عمومی	۳۳
۲-۲	مواد استفاده شده در این پژوهش	۳۳
۳-۲	دستگاه‌های به کار رفته در این پژوهش	۳۳
۱-۳-۲	طیف سنج تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD)	۳۳
۲-۳-۲	میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	۳۳
۳-۳-۲	اولتراسونیک	۳۴
۴-۳-۲	طیف سنجی رزونانس مغناطیسی پروتون	۳۴
۵-۳-۲	اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی	۳۴
۴-۲	تکنیک گاز بی اثر	۳۴
۵-۲	تهیه‌ی اتر خشک	۳۴
۶-۲	تهیه‌ی نمک K_2PtCl_6 از ورقه‌ی پلاتینی	۳۵

۳۵	تهیه‌ی K_2PtCl_4 از K_2PtCl_6
۳۵	تهیه‌ی $[PtCl_2(COD)]$ از K_2PtCl_4
۳۵	تهیه‌ی $[PtCl_2(SMe)_2]$ از K_2PtCl_4
۳۶	تهیه‌ی $cis, cis-[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$
۳۶	تهیه‌ی $[PtMe_2(bpy)]$
۳۷	تهیه‌ی $[PdCl_2(COD)]$ از $PdCl_2$
۳۷	تهیه‌ی گرافن اکسید (GO).....
۳۷	تهیه‌ی لایه‌ی نازک نانوساختارهای پلاتین-قلع.....
۳۸	تهیه‌ی لایه‌ی نازک نانوساختارهای $Pt_3/Sn/RGO$
۳۸	تهیه‌ی لایه‌ی نازک نانوساختارهای پالادیم-قلع.....
۳۸	لایه نشانی کاتالیزور بر روی سطح الکتروود GC.....
۳۸	احیای کاتالیزوری پارا نیتروفنول به پارا آمینوفنول.....
۳۹	بررسی سینتیکی واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ با یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$
۳۹	بررسی سینتیکی واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ با دو اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$
۳۹	واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ با یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$
۳۹	واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ با دو اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$

فصل سوم: بحث و نتایج

۴۰	۱-۳- مقدمه.....
۴۱	۲-۳- تهیه‌ی لایه‌ی نازک نانوساختارهای Pt/Sn با استفاده از کمپلکس $[PtCl_2(COD)]$
۴۳	۳-۳- بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری لایه‌ی نازک نانوساختارهای Pt/Sn و ولتامتری چرخه‌ای مربوط به اکسایش متانول.....
۴۴	۴-۳- ولتامتری چرخه‌ای اکسایش متانول لایه‌ی نازک نانوساختارهای Pt/Sn در سرعت‌های اسکن متفاوت.....
۴۵	۵-۳- تهیه‌ی لایه‌ی نازک نانوساختارهای $Pt_3/Sn/RGO$
۴۷	۶-۳- بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری لایه‌ی نازک نانوساختارهای $Pt_3/Sn/RGO$ و ولتامتری چرخه‌ای مربوط به اکسایش متانول.....
۴۸	۷-۳- ولتامتری چرخه‌ای اکسایش متانول لایه‌ی نازک نانوساختارهای $Pt_3/Sn/RGO$ در سرعت‌های اسکن متفاوت.....
۴۹	۸-۳- تهیه‌ی لایه‌ی نازک نانوساختارهای Pd/Sn با استفاده از کمپلکس $[PdCl_2(COD)]$
۵۰	۹-۳- بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری لایه‌ی نازک نانوساختارهای Pd/Sn و ولتامتری چرخه‌ای مربوط به اکسایش متانول.....
۵۱	۱۰-۳- ولتامتری چرخه‌ای اکسایش متانول لایه‌ی نازک نانوساختارهای Pd/Sn در سرعت‌های اسکن متفاوت.....
۵۲	۱۱-۳- خواص کاتالیزوری نانوساختارهای تهیه شده در واکنش احیای پارا نیتروفنول.....
۵۵	۱۲-۳- دید کلی در مورد اسپکتروسکوپی NMR.....
۵۶	۱-۱۲-۳- طیف ^1H-NMR
۵۷	۱۳-۳- تهیه‌ی $[PtCl_2(COD)]$ از K_2PtCl_4
۵۷	۱۴-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس $[PtCl_2(SMe)_2]$
۵۸	۱۵-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$
۵۹	۱۶-۳- واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ با یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$
۶۱	۱۷-۳- بررسی سینتیک واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ و یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ به وسیله‌ی طیف سنجی مری-ماورای بنفش.....

۶۲	۳-۱۸- واکنش [PtMe ₂ (bpy)] با دو اکی‌والان SnCl ₂ .2H ₂ O
۶۴	۳-۱۹- بررسی سینتیک واکنش [PtMe ₂ (bpy)] و دو اکی‌والان SnCl ₂ .2H ₂ O به وسیله‌ی طیف سنجی مرئی-ماورای بنفش
۶۴	۳-۲۰- تهیه‌ی لایه‌ی نازک کمپلکس حاصل از واکنش [PtMe ₂ (bpy)] و دو اکی‌والان SnCl ₂ .2H ₂ O
۶۴	نتیجه گیری
۶۶	منابع

فهرست نگاره‌ها

عنوان و شماره	صفحه
نگاره‌ی ۱-۱- انواع روش‌های سنتز نانو مواد	۶
نگاره‌ی ۲-۱- شمای یک پیل سوختی متانولی	۲۴
نگاره‌ی ۳-۱- مکانیسم اکسایش متانول در حضور کاتالیزور پلاتین	۵۲۷
نگاره‌ی ۴-۱- نمودار پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای	۲۷
نگاره‌ی ۵-۱- نمودار ولتامتری چرخه‌ای پاسخ جریان شکل موج نشان داده شده در نگاره‌ی ۱-۳ برای یک سیستم برگشت پذیر	۲۸
نگاره‌ی ۶-۱- احیای کاتالیزوری پارا نیتروفنول به پارا آمینوفنول	۲۸
نگاره‌ی ۷-۱- شمای کلی دستگاه XRD	۳۰
نگاره‌ی ۸-۱- گرید دستگاه TEM	۳۱
نگاره‌ی ۹-۱- شمای کلی دستگاه TEM	۳۲
نگاره‌ی ۱-۳- الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس لایه‌ی نازک Pt/Sn قرار داده شده بر روی شیشه (در غیاب عامل پایدار کننده)	۲۴۶
نگاره‌ی ۲-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های Pt/Sn	۲۴۷
نگاره‌ی ۳-۳- طیف EDAX نانولوله‌های Pt/Sn	۳۴۷
نگاره‌ی ۴-۳- ولتامتری چرخه‌ای لایه‌ی نازک Pt/Sn در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 سرعت اسکن: 50 mV/s (a) در غیاب متانول، (b) در حضور متانول	۴۴
نگاره‌ی ۵-۳- ولتامتری چرخه‌ای لایه‌ی نازک Pt/Sn در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 در حضور متانول، سرعت اسکن: $20-100\text{ mV/s}$	۴۵
نگاره‌ی ۶-۳- نمودار دانسیته‌ی جریان برحسب ریشه‌ی دوم سرعت اسکن	۴۵
نگاره‌ی ۷-۳- الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس لایه‌ی نازک $Pt_3/Sn/RGO$ قرار داده شده بر روی شیشه (در غیاب عامل پایدار کننده)	۴۶
نگاره‌ی ۸-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات $Pt_3/Sn/RGO$	۴۷
نگاره‌ی ۹-۳- ولتامتری چرخه‌ای لایه‌ی نازک $Pt_3/Sn/RGO$ در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 سرعت اسکن: 50 mV/s (a) در غیاب متانول، (b) در حضور متانول	۴۸
نگاره‌ی ۱۰-۳- ولتامتری چرخه‌ای لایه‌ی نازک $Pt_3/Sn/RGO$ در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 در حضور متانول، سرعت اسکن: $20-100\text{ mV/s}$	۴۸
نگاره‌ی ۱۱-۳- نمودار دانسیته‌ی جریان برحسب ریشه‌ی دوم سرعت اسکن لایه‌ی نازک $Pt_3/Sn/RGO$	۴۹
نگاره‌ی ۱۲-۳- الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس لایه‌ی نازک Pd/Sn قرار داده شده بر روی شیشه (در غیاب عامل پایدار کننده)	۵۰
نگاره‌ی ۱۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات Pd/Sn	۵۰
نگاره‌ی ۱۴-۳- ولتامتری چرخه‌ای لایه‌ی نازک Pd/Sn در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 سرعت اسکن: 50 mV/s (a) در غیاب متانول، (b) در حضور متانول	۵۱

نگاره‌ی ۳-۱۵- ولتامتری چرخه‌ای لایه‌ی نازک Pd/Sn در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 در حضور متانول، سرعت اسکن: $20-100\text{ mV/s}$ ۵۱

نگاره‌ی ۳-۱۶- نمودار دانسیته‌ی جریان برحسب ریشه‌ی دوم سرعت اسکن ۵۲

نگاره‌ی ۳-۱۷- طیف مری- ماورای بنفش (a) پارا نیتروفنول در آب (b) پارا نیتروفنولات (بعد از افزودن $NaBH_4$) ۵۳

نگاره‌ی ۳-۱۸- طیف جذبی مری- ماورای بنفش احیای پارا نیتروفنول (۰/۲ میلی مولار) با $NaBH_4$ (۱۵ میلی مولار) در حضور لایه‌ی نازک Pt/Sn در دمای $25^\circ C$ (هر ۶۰ ثانیه) ۳۵۲

نگاره‌ی ۳-۱۹- مکانیسم واکنش احیای پارا نیتروفنول و تبدیل آن به پارا آمینوفنول بر روی سطح نانوساختارهای فلزی ۴۵۲

نگاره‌ی ۳-۲۰- نمودار $-\ln A$ بر حسب زمان جهت مطالعه‌ی سینتیکی احیای پارا نیتروفنول (۰/۲ میلی مولار) و سدیم بوروهیدرید (۱۵ میلی مولار) در حضور لایه‌ی نازک Pt/Sn در دمای $25^\circ C$ ۵۴

نگاره‌ی ۳-۲۱- الگوی ^1H-NMR برای لیگاند دی متیل سولفید (الف) پل ساز و (ب) انتهایی ۵۶

نگاره‌ی ۳-۲۲- طیف ^1H-NMR (۲۵۰ MHz) کمپلکس $PtCl_2(COD)$ در حلال $CDCl_3$ ۵۷

نگاره‌ی ۳-۲۳- طیف ^1H-NMR (۲۵۰ MHz) مخلوط سیس و ترانس $[PtCl_2(SMe_2)_2]$ در حلال $CDCl_3$ ۵۸

نگاره‌ی ۳-۲۴- طیف ^1H-NMR (۲۵۰ MHz) $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$ در حلال $CDCl_3$ ۵۹

نگاره‌ی ۳-۲۵- طیف EDAX کمپلکس حاصل از واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ و یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ۶۰

نگاره‌ی ۳-۲۶- طیف ^1H-NMR (۴۰۰ MHz) کمپلکس حاصل از واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ و یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ در حلال CD_2Cl_2 ۶۰

نگاره‌ی ۳-۲۷- تغییرات طیف مری-ماورای بنفش در طول واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ و یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (هر دو با غلظت $5 \times 10^{-4} M$) در حلال استون در دمای اتاق (a) $[PtMe_2(bpy)]$ خالص (b) - طیف بلافاصله بعد از آغاز واکنش (هر ۳۰ ثانیه) ۶۱

نگاره‌ی ۳-۲۸- نمودار جذب-زمان در طول موج ۴۷۵ نانومتر در طول واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ و یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (هر دو با غلظت $5 \times 10^{-4} M$) در حلال استون در دمای اتاق ۶۲

نگاره‌ی ۳-۲۹- نمودار جذب-زمان در طول موج ۴۲۷ نانومتر در طول واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ و یک اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (هر دو با غلظت $5 \times 10^{-4} M$) در حلال استون در دمای اتاق ۶۲

نگاره‌ی ۳-۳۰- طیف ^1H-NMR (۴۰۰ MHz) کمپلکس حاصل از واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ و دو اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ در حلال CD_2Cl_2 ۶۳

نگاره‌ی ۳-۳۱- طیف $^{119}Sn-NMR$ (۴۰۰ MHz) کمپلکس حاصل از واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ و دو اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ در حلال CD_2Cl_2 ۳۵۹

نگاره‌ی ۳-۳۲- تغییرات طیف مری-ماورای بنفش در طول واکنش $[PtMe_2(bpy)]$ ($5 \times 10^{-4} M$) و دو اکی‌والان $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ($1 \times 10^{-3} M$) در حلال استون در دمای اتاق (a) $[PtMe_2(bpy)]$ خالص (b) - طیف بلافاصله بعد از آغاز واکنش (هر ۳۰ ثانیه) ۶۴

نگاره‌ی ۳-۳۳- الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس لایه‌ی نازک قرار داده شده بر روی شیشه (در غیاب عامل پایدار کننده) ... ۵۶۴

نگاره‌ی ۳-۳۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ۶۵

فهرست جداول

عنوان و شماره	صفحه
جدول ۱-۱- طبقه بندی نانومواد بر اساس پارامترهای مختلف.....	۳
جدول ۱-۲- اثرات معمولی ناشی از کاهش اندازه ی ذرات.....	۴
جدول ۱-۳- مقایسه ی ثابت سرعت واکنش احیای ۴- نیترو فنول با سیستم های کاتالیزوری متفاوت	۵۵

فصل اول

مقدمه، تاریخچه، تئوری

۱-۱- مقدمه

انسان از دیرباز به طور غیر مستقیم تا حدودی به خاصیت ذرات ریز پی برده بود. به عنوان مثال، افزودن طلا و نقره به خمیر ظروف چینی یا سفالی و تاثیر آن در ایجاد خاصیت رنگ چندگانه در این ظروف، از حدود قرن چهارم میلادی برای انسان شناخته شده بوده است. در سال ۱۸۷۵، اولین نمونه از محلول طلای کلوییدی به وسیله‌ی دانشمند مشهور، مایکل فارادی^۱ ساخته شد. بدون شک این دانشمند در آن زمان نمی‌دانسته که در داخل این محلول، ذرات طلا دارای ابعاد نانومتری بوده و در آینده از این ذرات برای ساخت سامانه‌های مختلفی مانند سیستم‌های تشخیصی و نیز الکترونیکی استفاده خواهد شد. این بخش از اطلاعات و فعالیت‌ها را می‌توان فناوری نانوی کهن یا قدیم نامید. در فناوری نانوی کهن، انسان اگرچه به طور غیر مستقیم از فراورده‌ها و خواص ناشی از نانوذرات بهره‌مند بوده است، ولی هیچ‌گونه آگاهی قبلی نسبت به اصل موضوع نداشته و عملاً امکان کنترل، کندوکاو و در نهایت ساخت نانوذرات را نداشته است.

قرن بیست و یکم، قرن فناوری نانو مهم‌ترین دوران صنعت به شمار می‌رود. نانو نه یک ماده است، نه یک جسم، فقط یک مقیاس است، نانو یک میلیاردم متر است، به اندازه‌ای کوچک که دیده نمی‌شود [۱]، اما تاثیر بسیار بزرگی در زندگی انسان دارد. خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی ماده تبدیل شده به ابعاد نانو نسبت به خواص آن در ابعاد ماکروبی کاملاً متفاوت است [۲]، نانوذرات درچنین مقیاس و مشخصه‌های منحصر به فردی موجب پیدایش دستاوردهایی نوین در علوم پزشکی و مهندسی می‌شوند. نانومتر، به اندازه چیدن ۵ الی ۱۰ اتم در کنار یکدیگر است، مکعبی با ابعاد ۲/۵ نانومتر تقریباً ۱۰۰۰ اتم را شامل می‌شود. نانو در مولکول‌های ماده انرژی بالایی را ایجاد می‌کند به همین دلیل معجزه آسا نامیده می‌شود [۳].

¹Michael Faraday

اولین جرقه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۵۹ زده شد. در این سال ریچارد فایمن^۱ طی یک سخنرانی با عنوان «فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد» ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده‌ای نزدیک می‌توانیم مولکول‌ها و اتم‌ها را به صورت مسقیم دستکاری کنیم.

فناوری نانو عبارت است از انجام مهندسی مواد در مقیاس اتمی یا مولکولی و ساخت موادی با خواص کاملاً متفاوت در ابعاد نانو. از تعریف فوق برمی‌آید که نانوفناوری یک رشته نیست بلکه رویکرد جدیدی در تمام رشته‌هاست. نانوفناوری کاربردهای بسیاری در حوزه‌های مختلف دارد؛ از قبیل غذا، دارو، تشخیص پزشکی و بیوفناوری [۴-۶]، الکترونیک [۷]، کامپیوتر [۹،۸]، ارتباطات، حمل و نقل [۱۱،۱۰،۱]، انرژی [۱۳،۱۲]، محیط زیست [۱۵،۱۴]، مواد، هوا و فضا و امنیت ملی [۱۷،۱۶].

۱-۲- اهمیت ابعاد نانو

ترکیبات نانومتری دارای نسبت سطح به حجم بسیار زیادی هستند (حجم کمی دارند اما سطح زیادی را پوشش می‌دهند). سیستم‌های میکروسکوپییک ساخته شده از نانو ساختارها می‌توانند چگالی بیشتری نسبت به مواد ساخته شده از میکروساختارها داشته باشند و همچنین هدایت الکتریکی بهتری دارند. طراحی مواد نانومتری باعث تغییر در خصوصیات ذاتی ماده مانند رنگ، خواص مغناطیسی، دمای ذوب و... بدون تغییر ترکیبات شیمیایی آن می‌شود. از جمله خصوصیت مواد بیولوژیکی و زنده، سازماندهی منظم آنها در ابعاد نانومتری است و توسعه در زمینه نانو فناوری به ما اجازه خواهد داد که چیزهای نانو ابعادی ساخت بشر را در داخل سلول‌های زنده قرار دهیم.

۱-۳- طبقه بندی‌های مختلف نانو مواد

کلیه مواد رایج از قبیل فلزات، نیمه هادی‌ها، شیشه، سرامیک و پلیمرها توانایی رسیدن به ابعاد نانو را دارا می‌باشند. نانومواد طیف گسترده‌ای از مواد را در بر می‌گیرند که عبارتند از: مواد آلی و معدنی، ذرات بلوری یا بی‌شکل، پودر یا ذرات پخش شده در یک بستر به صورت ذرات منفرد و جدا از هم یا به صورت کلوخه‌ای، کلوئیدی، سوسپانسیون، محلول‌های امولسیون و غیره. به‌طور کلی نانومواد بر اساس پارامترهای مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند که در جدول ۱-۱ به اختصار آورده شده است.

¹Richard Feynman

جدول ۱-۱- طبقه بندی نانومواد بر اساس پارامترهای مختلف

ابعاد	۱۰۰ nm < ۳ بعدی ← ذرات، نقاط کوانتومی و...
	۱۰۰ nm < ۲ بعدی ← لوله‌ها، رشته‌ها، سیم‌ها و...
	۱۰۰ nm < ۱ بعدی ← فیلم‌ها، پوشش‌ها، چند لایه‌ها و...
ترکیب فازی	جامد تک فازی ← ذرات کریستالی، آمورف، لایه‌ها و...
	جامد چند فازی ← قالب کامپوزیت‌ها، ذرات پوشش داده شده و...
	سیستم‌های چند فازی ← کلئیدها، آئروسول‌ها، فروفلوئیدها و ...
فرآیندهای تولید	واکنش فاز گازی ← سنتز شعله‌ای، CVD و...
	واکنش فاز مایع ← سل‌ژل رسوب‌گیری، هیدروترمال و...
	پروسه مکانیکی ← آسیاب مکانیکی، تغییر شکل پلاستیکی و...

۱-۴- سنتز نانوذرات

در آینده‌ای نزدیک، نانومواد و پوشش‌های فوق‌نازک عامل‌دارشده، میزان سودمندی بسیاری از محصولات را مشخص خواهند نمود. مواد فوق سخت، کامپیوترهای فوق سریع، سطوح دفع کننده آلودگی، درمان‌های جدید برای سرطان، پوشش‌های ضدخس و پیل‌های سوختی با فعالیت کاتالیزوری بالا و مساعد برای محیط زیست به عنوان بخشی از دستاوردهای فناوری نانو، به صورت متداول مورد استفاده قرار خواهند گرفت. نانوذرات در قلب این فناوری قرار دارند. این ذرات در گستره بین ۱ میلیونیم تا ۱۰۰ میلیونیم میلی‌متر هستند که ۱۰۰۰ بار از قطر یک تار مو نازک‌تراند. در این مرتبه از اندازه، نه تنها ترکیب شیمیایی بلکه اندازه و شکل ذرات، خصوصیات آن‌ها را مشخص می‌نماید. خصوصیات نوری، الکتریکی و مغناطیسی، همچنین سختی، سفتی یا نقطه ذوب نانومواد با خصوصیات جامدات ماکروسکوپی متفاوت می‌باشد. جدول ۱-۱ اثرات مرتبط با کاهش اندازه ذرات را نشان می‌دهد.

دو رویکرد عمده جهت سنتز نانوذرات وجود دارد. از یک طرف، روش‌های از بالا به پایین^۱ هستند که بر پایه شکست پیوسته‌ی ماده‌ی توده‌ای استوارند و از طرف دیگر، روش‌های از پایین به بالا^۲ هستند که نانومواد را از اتم‌های تشکیل دهنده‌شان می‌سازند. همچنین، دو رویکرد از بالا به پایین و از پایین به بالا می‌توانند به ترتیب به عنوان روش‌های فیزیکی و شیمیایی مورد توجه قرار گیرند. روش‌های ترکیبی متنوعی نیز به وجود آمده‌اند [۱۸].

¹Top-Down methods

²Bottom-Up methods

جدول ۱-۲- اثرات معمولی ناشی از کاهش اندازهی ذرات

با کوچک تر شدن اندازه ذره خواهیم داشت:
<ul style="list-style-type: none"> • افزایش فعالیت کاتالیزوری ($Pt@Al_2O_3$) • افزایش استحکام مکانیکی (کربن سیاه در لاستیک‌ها) • افزایش قابلیت رسانایی در سرامیک‌ها (CeO_2) • کاهش قابلیت رسانایی در فلزات (Co, Fe, Ni, Cu) • افزایش سختی و استحکام فلزات و آلیاژها • افزایش تورق، سختی و شکل پذیری سرامیک‌ها؛ کاهش پخت و دمای تشکیل سوپرپلاستیک در سرامیک‌ها (TiO_2) • افزایش جابه‌جایی آبی در طیف نوری نقاط کوانتومی (Si) • افزایش لومینسانس نیمه‌رساناها (Mn^{2+}, ZnS, As, Ga, Si)

۱-۴-۱- روش‌های فیزیکی

بسیاری از روش‌های فیزیکی شامل تبخیر جسم جامد و تبدیل آن به فرم بخار فوق اشباع می باشند که در آن‌ها هسته‌زایی همگن نانوذرات اتفاق می‌افتد. در این روش‌ها، اندازهی ذرات با غیر فعال کردن موقت منبع تبخیر و یا کاهش سرعت به وسیلهی مولکول‌های گاز حامل جهت برخورد با ذرات، کنترل می‌شود. معمولاً رشد ذرات، سریع اتفاق می‌افتد و در اینجا احتیاج به کنترل دقیق پارامترهای آزمایش، از حد میلی ثانیه تا ثانیه می‌باشد. بعضی از روش‌های خاص، در چند دهه‌ی اخیر گسترش یافته‌اند و می‌توانند بر پایهی منبع انرژی و یا اینکه پیش ماده‌های جامد یا مایع (بخار) احتیاج دارند، طبقه بندی شوند [۱۹].

۱-۴-۱-۱- تراکم گاز بی اثر

این روش به طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار گرفته است و جهت تهیهی خوشه‌هایی با اندازهی نانو، مخصوصاً از فلزات، به کار می‌رود. ورقه‌ی نازک فلز یا شمش در کوره‌ی سرامیکی، در محفظه‌ای که با گاز بی اثر (که معمولاً گاز آرگون با فشار چند تور می‌باشد) پر شده، حرارت داده می‌شوند. بخار فلز سریع سرد می‌شود و انرژی‌اش را در برخورد با اتم‌های آرگون از دست می‌دهد. بدین طریق نانوذرات تولید می‌شوند. همچنین، نانوذرات آهن با قطر ۴۰-۵ نانومتر با تراکم در اتمسفر هلیوم یا آرگون تولید می‌شوند [۲۰-۲۲].

۱-۴-۱-۲- قوس الکتریکی

یکی دیگر از روش‌های تبخیر فلزات، روشن کردن قوس بین الکترودهای فلزی در حضور گاز بی اثر می‌باشد. گروه تحقیقاتی وبر^۱، از این روش جهت تهیهی نانوذرات نیکل استفاده کردند و خواص کاتالیزوری تولید این ذره در همان محیط واکنش، بدون دخالت پیش ماده، را مورد مطالعه قرار دادند.

¹Weber

نانوذرات اکسیدهای فلزی، کاربیدها و نیتريد‌ها می‌توانند با انجام تخلیه‌ی الکتریکی در محیط گازی و یا با پُر کردن الکترودها با پیش ماده‌ی مناسب، تهیه شوند [۲۳].

۱-۴-۳- با شتاب پراندن یون‌ها

در این روش، یون‌های شتاب گرفته مانند Ar^+ ، به سمت سطح هدف جهت جدا شدن اتم‌ها و خوشه‌های کوچک از سطحشان، راهنمایی می‌شوند. یون‌ها به سمت پیش ماده، تحت فشار نسبتاً بالایی از گاز بی‌اثر ($\sim 1m Torr$)، برده شده و باعث تجمع گونه‌ها می‌شوند. نانوذرات فلزات و آلیاژها و همچنین نیمه رساناها، با این روش تهیه می‌شوند [۱۸].

۱-۴-۴- کنده کاری با لیزر

کنده کاری با لیزر، نه تنها برای فلزات مناسب است، بلکه برای مواد سرسخت نیز کاربرد دارد. لیزر اکسایمر پالسی^۱ یا لیزر Nd:YAG به طور معمول استفاده می‌شود. گروهی در آزمایشگاه لورنس لیورمور^۲ از این روش جهت سنتز نانوذرات اکتینید- فلزات استفاده کردند [۲۴، ۲۵].

۱-۴-۲- روش‌های شیمیایی

روش‌های شیمیایی جهت سنتز نانوبلورهای فلزات مختلف، ضروری ظاهر شدند. این روش‌ها معمولاً تحت شرایط ملایم صورت می‌گیرند و روش‌هایی نسبتاً مستقیم هستند. همچنین موادی که دارای وجه نانو می‌باشند، در فرم‌های جایگزین شده، جامد، مایع و فوم (کف) با روش‌های شیمیایی تهیه می‌شوند و این مواد مدتی است که مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

شیمی تر^۳ رویکرد از پایین به بالای تهیه‌ی نانوذرات، به طور اساسی به احیای شیمیایی نمک‌های فلزی، مسبرهای الکتروشیمیایی یا تخریب کنترل شده‌ی ترکیبات آلی- فلزی شبه پایدار، بستگی دارد [۱۸].

۱-۵- سایر روش‌های ساخت نانوذرات

با توجه به گستردگی نانوذرات و نیز گستردگی موارد کاربرد آن‌ها، از روش‌های مختلفی برای تولید این ذرات استفاده می‌شود که انتخاب روش بستگی به نوع ماده و کاربرد آن دارد. سازندگان نانوذرات با توجه به موارد کاربرد نانوذرات از روش‌های مختلفی برای تولید این ترکیبات استفاده می‌کنند. بعضی از این روش‌ها سالیان سال مورد استفاده قرار گرفته‌اند و بعضی در سال‌های اخیر بوجود آمده‌اند. علاوه بر روش‌های اصلی و اساسی که در بالا به آن‌ها اشاره شد، در نگاره‌ی ۱-۱ به چندین روش دیگر تولید نانومواد می‌پردازیم. در حقیقت چهار روش اصلی برای ساخت نانوذرات وجود دارد که عبارتند از روش

¹Excimer

²Lawrence Livermore National Laboratory

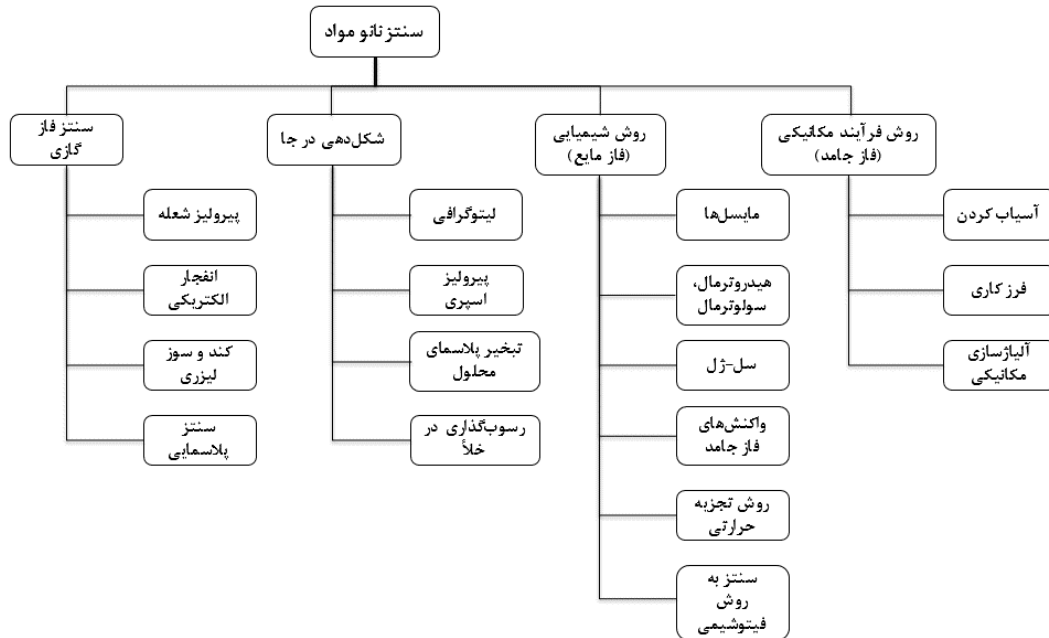
³Wet Chemistry

مکانیکی، ساخت فاز گازی، شیمی تر و تولید درجا. هریک از این روش‌ها ارزش و ویژگی خاص خود را دارند، زیرا متناسب با روشی که برای ساخت مواد انتخاب می‌شود، ویژگی محصول نهایی متفاوت خواهد بود. نکته دیگر اینکه بعضی روش‌ها برای ساخت دسته خاصی از مواد مناسباند [۲۶].

به‌طور کلی انتخاب هر یک از روش‌های ذکر شده در نگاره‌ی ۱-۱ مبتنی بر تأمین چندین شرط و متناسب با موارد زیر می‌باشد:

۱- اندازه ذرات مورد نظر، چگونگی توزیع اندازه‌ی ذرات، مورفولوژی ترکیب (تک جزئی، چند جزئی)، خلوص، استوکیومتری و راندمان تولید محصول.

۲- امکانات تولید ذرات یعنی میزان پیچیدگی امکانات مورد نظر، شرایط کاری (دما، فشار، سمی بودن و ...) و قیمت.



نگاره‌ی ۱-۱- انواع روش‌های سننژ نانو مواد

۱-۶- سننژ نانوبلورهای فلزی به وسیله‌ی کاهش

گونه‌های کاهنده‌ی متنوعی جهت احیای نمک‌های فلزی محلول برای به دست آوردن فلزات متناسب، مورد استفاده قرار می‌گیرند. با پایان دادن به رشد به وسیله‌ی عوامل فعال سطحی مناسب، نانوذرات فلزی تولید می‌شوند. بعضی از روش‌های قدیمی‌تر تهیه‌ی نانوذرات با گروه تحقیقاتی تورکوپیچ^۱ در سال ۱۹۵۱، مورد مطالعه‌ی مجدد قرار گرفتند [۲۷].

¹Turkevitch