

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی تهران

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش معدنی

### موضوع

سنتز و شناسایی نانو ساختار مس (II) تنگستات در محیط میکروامولسیون و ساختار بلوری و مولکولی کمپلکس مس (II)

استاد راهنما



پروفسور حسین آقابزرگ



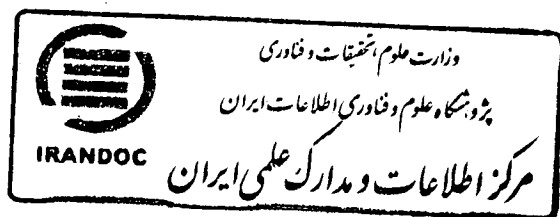
استاد مشاور

دکتر مجید ماستری فراهانی

نگارنده

علی اکبر آگاه

اسفند ۱۳۸۹



۱۵۷۰۵۱

۱۳۹۰/۲/۲۷



بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای علی اکبر آگاه دانشجوی شیمی گرایش شیمی معدنی

تحت عنوان: سنتز نانو ساختار مس (II) تنگستات در محیط میکروامولسیون و ساختار بلوری مس (II)

در ساعت 11 روز یکشنبه مورخ ۱۹/۱۲/۸ در محل سالن همایش های دانشکده شیمی با حضور امضاء کنندگان ذیل تشکیل شد.

آقای علی اکبر آگاه خلاصه کارهای تحقیقاتی خود را ارائه نمود و پس از پرسش و پاسخ هیأت داوران کار تحقیقاتی آقای علی اکبر آگاه را در سطح عالی ارزشیابی نموده و برای نامبرده نمره (۱۹,۵۰) نوزده و نیم به سهم را منظور نمودند.

۱- استاد راهنما: آقای دکتر حسین آقابزرگ

۲- استاد مشاور: آقای دکتر مجید ماستری فراهانی

۳- عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر مصطفی محمد پورامینی

۴- عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر محمد کاظم رفوئی

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده: آقای دکتر علیرضا حریفی

اسدا... بیرقنی

رئیس دانشکده شیمی

۱ ( ۸

تقدیم به:

دو کو عمر زندگی ام، پدر و مادر مهربانم

و خواهران و برادران عزیزم که همواره مرا یار بوده اند

و تقدیم به

روح استاد کرامتدین پروفیسور حسین آقا بزرگ

## تقدیر و تشکر:

الهی به سپاس و ستایش تو، من شکسته زبان را چه امکان زبان گشایی، و این آشفته حال را چه یلرلی سخن آراییی، اما، اما هم به زبان شکسته می گویم که سپاس من، همه این است که در تنگنای ظلمات خاک، هنوز شعله های افلاکی اشتیاق و انتظار در من نمرده است، و گاه گاه چون عطری ناگهان در سرسرای جانم می پیجد و نام تو را آواز می کند.

در ابتدا، نهایت سپاس را از جناب آقای **پروفسور حسین آقابزرگ** به عنوان استاد راهنما دارم، که افتخار شاگردی ایشان را در داشته ام. از جناب آقای **دکتر مجید ماستری فراهانی** استاد مشاور اینجانب، کمال تشکر و قدردانی را دارم، که همواره در طول این پروژه مرا راهنمایی و ارشاد نمودند.

از اساتید ارجمند آقای **دکتر محمد کاظم رفوئی** و آقای **دکتر مصطفی محمد پور**

**امینی** که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را به عهده داشتند بسیار سپاسگزارم.

از ریاست محترم دانشکده شیمی جناب آقای **دکتر بیرقی**، دوستان عزیزم در آزمایشگاه شیمی معدنی (حمیدرضا سعادت، مریم صائی، سبا مهدوی و زینب خزایی)، سرکار خانم یونسیان، آقای موسوی (مسئول آزمایشگاه و انباردار دانشکده شیمی)، آقای دکتر جعفر عطار قراملکی، خانم ها نورمحمد و فراهانی (کارشناسان دفتر دانشکده شیمی)، آقای دکتر نوتاش (دانشجوی دکتری، اپراتور آزمایشگاه اشعه X در دانشگاه شهید بهشتی)، آقایان جعفری و حسنی (اپراتورهای آزمایشگاههای NMR، FTIR و CHN)، دانشجویان گرایش های تجزیه و آلی، دانشجویان دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال و از هم اتافی های عزیزم در خوابگاه لاله زار، بویژه آقای ابراهیم جمشیدی به خاطر تمامی زحمات، راهنمایی ها و مساعدت هاشان، تشکر و قدردانی ویژه دارم.

برای تمامی عزیزانی که به هر گونه ای اینجانب را مسعدت نمودند، آرزوی موفقیت و

سربلندی را از خداوند منان خواستارم.

## فهرست

صفحه

عنوان

بخش اول: سنتز و شناسایی نانوساختار مس (II) تنگستات در محیط میکروامولسیون

### فصل اول: مقدمه ای بر فناوری نانو

- |    |       |   |
|----|-------|---|
| ۲  | ۱.۱   | مراحل برجسته تاریخی فناوری نانو                             |
| ۳  | ۲.۱   | فناوری نانو و شیمی  |
| ۵  | ۳.۱   | چرا فناوری نانو؟  |
| ۵  | ۴.۱   | روش های سنتز نانو ذره ها                                    |
| ۶  | ۱.۴.۱ | سنتز نانوذره ها به روش هم رسوبی                             |
| ۶  | ۲.۴.۱ | فرایند سل ژل  |
| ۸  | ۳.۴.۱ | اصول فرایند های آب گرمایی و حلال گرمایی                     |
| ۸  | ۴.۴.۱ | روش قالبی   |
| ۹  | ۵.۱   | بررسی ساختاری تنگستات ها                                    |
| ۱۱ | ۶.۱   | مس تنگستات و روش هایی که تاکنون مس تنگستات را سنتز کرده اند |
| ۱۴ | ۷.۱   | میکروامولسیون   |
| ۱۵ | ۱.۷.۱ | میسل های معکوس به عنوان نانو واکنشگر                        |
| ۱۶ | ۲.۷.۱ | میکروامولسیون های آب در روغن (W/O)                          |
| ۱۸ | ۳.۷.۱ | میکروامولسیون های روغن در آب (O/W)                          |
| ۱۹ | ۴.۷.۱ | میکروامولسیون های پیوستگی دوگانه                            |
| ۲۰ | ۵.۷.۱ | میکروامولسیون های فوق بحرانی CO <sub>2</sub>                |
| ۲۰ | ۸.۱   | عوامل موثر بر دینامیک میکروامولسیون ها                      |
| ۲۰ | ۱.۸.۱ | سورفکتانت ها و کوسورفکتانت های موجود در میکروامولسیون       |

۲۱	۲.۸.۱ مقدار آب
۲۲	۳.۸.۱ غلظت واکنشگر

فصل دوم: کار آزمایشگاهی (سنتز مس(II) تنگستات به روش میکروامولسیون)، بحث و

نتیجه

۲۴	۱.۲ مواد، تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده
۲۵	۲.۲ روش تهیه نانوساختار مس(II) تنگستات در محیط میکروامولسیون
۲۶	۳.۲ بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای FTIR، XRD، TGA و FESEM
۲۶	۱.۳.۲ طیف بینی IR
۲۷	۲.۳.۲ الگوی پراش پرتو X
۲۸	۳.۳.۲ تصویرهای FESEM
۳۰	۴.۳.۲ آنالیز TGA
۳۲	۴.۲ نتیجه گیری

۳۳	مراجع
----	-------

بخش دوم: ساختار بلوری و مولکولی کمپلکس  $(C_3H_{12}N_2)[Cu(C_7H_3NO_4)_2].4H_2O$

یا Propane-1,2-diammoniumbis(pyridine-2,6-dicarboxylato-

$k^3O,N,O'$ ) Copperate(II) tetrahydrate

فصل سوم: مقدمه ای بر بلورشناسی

۴۲	۱.۳ مهندسی بلور
۴۲	۲.۳ شیمی ابر مولکولی
۴۲	۱.۲.۳ شیمی ابرمولکولی چیست؟
۴۵	۳.۳ پیوندهای هیدروژنی

۴۸	۱.۳.۳ انرژی پیوندهای هیدروژنی
۵۰	۲.۳.۳ پیوند های هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی
۵۱	۳.۳.۳ اهمیت پیوند هیدروژنی
۵۱	۴.۳ اندازه گیری ابعاد مولکول ها و اتم ها
۵۴	۵.۳ روش های رشد بلور
۵۶	۱.۵.۳ تبخیر حلال
۵۶	۲.۵.۳ سردسازی
۵۷	۳.۵.۳ نفوذ مایع حلال
۵۸	۴.۵.۳ نفوذ بخار حلال
۵۹	۵.۵.۳ تصعید
۵۹	۶.۵.۳ رشد بلور از ماده ذوب شده
۶۰	۷.۵.۳ نفوذ آهسته واکنشگرها
۶۲	۸.۵.۳ رویکرد های دیگر در به دست آوردن بلورها ی مناسب
۶۳	۶.۳ واکنش پذیری فلز مرکزی و لیگاند
۶۴	۷.۳ عامل هایی که واکنش پذیری لیگاند را تحت تاثیر قرار می دهد
۶۴	۱.۷.۳ ویژگی های الکترون دهی و الکترون پذیری فلز مرکزی
۶۵	۲.۷.۳ ویژگی های الکترون دهی و الکترون پذیری لیگاند
۶۶	۳.۷.۳ اثرات کولیگاند ها

فصل چهارم: روش سنتز کمپلکس  $(p-(C_3H_{12}N_2)[Cu(C_7H_3NO_4)_2].4H_2O$

۶۷	$1,2-daH_2$ )-[Cu(pydc) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O و بحث و نتیجه گیری
۶۸	۱.۴ مواد و تجهیزات مورد نیاز
۶۹	۲.۴ روش سنتز کمپلکس $(C_3H_{12}N_2)[Cu(C_7H_3NO_4)_2].4H_2O$
۷۰	۳.۴ تفسیر طیف های FTIR, NMR و آنالیز CHN



۷۰	۱.۳.۴ بررسی طیف FTIR
۷۱	۲.۳.۴ بررسی طیف $^{13}\text{C}$ NMR و $^1\text{H}$ NMR
۷۴	۳.۳.۴ بررسی و مقایسه داده های نظری و تجربی حاصل از آنالیز CHN
۴.۴	بحث و نتیجه گیری با استفاده از داده های حاصل از پراش پرتو ایکس و بررسی برهم
۷۴	کنش های موجود در کمپلکس
۸۱	۵.۴ نتیجه گیری
۸۳	مراجع
۸۱	پیوست
۹۴	Abstract

## چکیده

در سال های اخیر ترکیب های فلز تنگستات به واسطه ویژگی های جالب و کاربردی آن ها، برای مثال در الکترونیک و کاتالیز مورد توجه خاصی بوده اند.

در اینجا سنتز مس(II) تنگستات به روش میکروامولسیون گزارش می شود، که در آن برای تشکیل سیستم میکروامولسیون ستیل تری متیل آمونیوم برمید(CTAB) به عنوان سورفکتانت، ایزواکتان به عنوان حلال و n-بوتانول به عنوان فاز آلی به کار گرفته شده اند. نانو ساختار  $\text{CuWO}_4$  به دست آمده به وسیله آنالیز های XRD، FTIR، FESEM و TGA شناسایی گردید. آنالیز های انجام شده نشان دادند که این ترکیب در سیستم بلوری تری کلینیک و گروه فضایی  $P\bar{1}$  متبلور شد و شباهت زیادی با مس تنگستات گزارش شده قبلی دارد.

در بخش دوم این پروژه، سنتز کمپلکس  $(p-1,2\text{-daH}_2)\text{-[Cu(pydc)}_2\text{)].4H}_2\text{O}$  به منظور بررسی برهم کنش های غیر کووالانسی انجام گرفت. شناسایی این کمپلکس با استفاده از آنالیزها و طیف بینی های SCX-RD (Single Crystal X-Ray Diffraction) و NMR و FTIR و CHN انجام شد. کمپلکس ذکر شده از واکنش بین مس(II) استات یک آبه، پیریدین-۲، ۶-دی کربوکسیلیک اسید و پروپان-۱، ۲-دی آمین در محیط آبی سنتز شد. این ترکیب در سیستم بلوری اورتورومبیک و با گروه فضایی  $Pna2_1$  متبلور شد و دارای پارامترهای سلول واحد  $a = 20.919 (4) \text{ \AA}$ ،  $b = 8.2015 (16) \text{ \AA}$ ،  $c = 12.739 (3) \text{ \AA}$ ،  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  بود. برهم کنش های موجود در این کمپلکس شامل:  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ،  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ،  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  و برهم کنش های  $\pi - \pi$  (بین دو حلقه آروماتیک گروه های دی کربوکسیلیک اسید با فاصله  $3.471 \text{ \AA}$ ) و دو نوع برهم کنش  $\text{O} - \pi$  (بین حلقه های آروماتیک گروه های دی کربوکسیلیک اسید و  $\text{O}8$  با فاصله  $3.150 \text{ \AA}$  و  $\text{O}4$  با فاصله  $3.223 \text{ \AA}$  نیز وجود داشت.

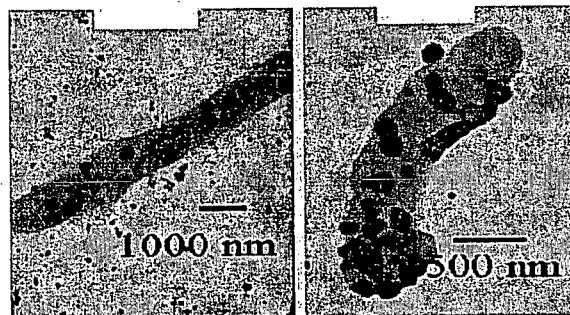
# بخش اول

## فصل اول

مقدمه ای بر فناوری نانو

## ۱.۱ مراحل برجسته تاریخی نانو

تعداد زیادی از اشکال نانو در اطراف ما وجود دارند. یکی از اولین چیزهایی که در مقیاس نانو برای ما شناخته شد، از طلا ساخته شده بود. فارادی<sup>۱</sup> طلای کلوئیدی را در سال ۱۸۵۶ تهیه کرد و آن را فلزهای تقسیم شده<sup>۲</sup> (۱۰-۵۰۰ nm) نامید. در دفتر خاطراتش، تاریخ آن روز که ذراتی را ساخته بود، دوم آپریل ۱۹۵۶ یادداشت کرده است که آن ذرات را حالت تقسیم شده طلا نامید [۱]. محلول هایی که او تهیه کرد در مؤسسه رویال حفاظت می شود. در سال ۱۸۹۰ باکتری شناس آلمانی رابرت کخ<sup>۳</sup> ترکیب هایی را کشف کرد که از طلا ساخته شده بودند و از رشد باکتری جلوگیری می کردند (شکل ۱.۱). او جایزه نوبل پزشکی را در سال ۱۹۰۵ از آن خود کرد. یک فنجان شیشه ای زمانی که نور به آن بتابد قرمز دیده می شود و زمانی که نور از آن خارج شود سبز دیده می شود. علت این تفاوت رنگ مربوط به مقدار خیلی کم (حدود چهار میلیونم طلا و سیصد میلیونم نقره) طلا و نقره است که در اندازه های نانو در این شیشه ها وجود دارند [۲].



شکل ۱.۱ این تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ذرات بزرگتر از ۲۰۰ nm را نشان می

دهد. ذرات کوچکتر نیز در اینجا قابل مشاهده است.

1. Faraday
2. Divided metals
3. Robbert Koch

استفاده از طلا در علم پزشکی تازه نیست، برای مثال حدود ۵ هزار سال پیش در مصر باستان از طلا در دندان سازی استفاده شده است. طبیعت نیز اشکال مختلفی از نانو ذره ها را به وجود می آورد. ذرات مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) در اندازه های نانو به وسیله باکتری ها تولید می شوند.

با وجود اینکه علم در مقیاس نانومتر تا مدت زیادی مورد بحث قرار نگرفت [۳]، در سال ۱۹۵۹ بزرگترین فیزیکدان آن دوره، یعنی پروفیسور ریچارد فینمن<sup>۱</sup> اولین بحث فناوری نانو را با عنوان «There is plenty of room at the bottom» مطرح کرد. فینمن در مورد شاخه هایی از توانایی معمول در دستکاری مستقیم<sup>۲</sup> مواد در مقیاس اتمی بحث کرد. او با آگاهی احتمال دستکاری مستقیم اتم های منفرد که شکل برجسته تری از شیمی سنتزی بود را توضیح داد. اگر چه فینمن مفهوم کامل فناوری نانو را توضیح نداد، اما درکسلر<sup>۳</sup> بود که نانوهمانند سازها را تصور کرد. مثل ربات های همانند ساز<sup>۴</sup> در مقیاس مولکولی در کتاب «: The coming era of nano technology Engines of creation» که یک کتاب ابتدایی در فناوری مولکولی نانو می باشد [۴]. البته اصطلاح فناوری نانو برای نخستین بار به وسیله مهندس ژاپنی بنام نوریو تانیگوچی<sup>۵</sup> در سال ۱۹۷۴ میلادی معرفی شد، اما معنای امروزی این واژه بسیار نزدیک به آن چیزی است که درکسلر بیان داشته است [۵].

## ۲.۱ فناوری نانو و شیمی

فناوری نانو یک فناوری پیشرفته می باشد که با سنتز نانو ذرات و فراوری نانو مواد و کاربرد آنها سروکار دارد [۴]. فناوری نانو مجموعه ای از شیمی و مهندسی است. شیمی دانان می

1. Professor Richard Feynman
2. Direct Manipulation
3. K.E.Drexler
4. Self-Replicating Robots
5. Norio Taniguchi

خواهند از پائین به بالا<sup>۱</sup> با کنار هم قرار دادن مولکول ها و اتم ها، ساختار های بزرگ بسازند و مهندسان از بالا به پائین<sup>۲</sup> با کوچک کردن سازه ها مایلند به اندازه هایی در حد نانو دست یابند. فناوری نانو، توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستم های جدید را با در دست گرفتن کنترل در سطوح مولکولی و اتمی و استفاده از ویژگی هایی است، که در آن سطوح ظاهر می شود [۶]. سنتز ساختارهای معدنی با ابعاد نانو و ریخت خاص، مهمترین و جذاب ترین بخش در علم مواد و فناوری نانو می باشد [۷ و ۸]. در سال های گذشته خود تجمعی سازمان یافته ابر ساختارها یا معماری های پیچیده بر اساس دسته های ساختاری نانو ذره ای به خاطر عوامل نوید بخش و دارا بودن پتانسیل کاربردهای بسیار در تولیدات جدید ابزارهای مدرن و پیشرفته بیشترین توجهات را به خود اختصاص داده است [۹ و ۱۰]. تلاش های بسیاری جهت ساخت ابرساختارهای دارای نظم بهتر یا ساختارهای ماکروسکوپی پیچیده بر مبنای نانو نقاط<sup>۳</sup>، نانو میله ها<sup>۴</sup>، نانو رشته ها<sup>۵</sup>، نانو سیم ها<sup>۶</sup> و نانو ورقه ها<sup>۷</sup> انجام گرفته است [۱۱-۱۶]. با وجود وجود این استفاده از نانو ذره ها مبنی بر تغییر شکل آنها به عنوان مسیری برای تشکیل خود به خودی ساختارهایی با معماری برجسته نیازمند تلاش علمی سخت و طاقت فرسات. به طور کلی ابرساختارهای سه بعدی، از طریق روش های نشانند بخار شیمیایی<sup>۸</sup> (CVD) [۱۷].

1. Bottom- Up
2. Top-Down
3. Nano Dots
4. Nano Rods
5. Nano Fibers
6. Nano Wires
7. Nano Sheets
8. Chemical Vapor Deposition

روش کمکی ریز موج<sup>۱</sup> [۱۸]، روش قالب های سخت<sup>۲</sup> [۱۹] و روش هیدروترمال و سولوترمال<sup>۳</sup> [۲۰ و ۱۵] سنتز شده اند.

### ۳.۱ چرا فناوری نانو؟

همانطور که گفتیم فناوری نانو یک فناوری مدرن و پیشرفته می باشد که با سنتز نانو ذرات و کاربردهای آنها سروکار دارد. به طور نرمال اگر اندازه های ذرات بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد آنها را نانو ذره یا نانو مواد می نامند. در دنیای مواد، به ویژه در سرامیک ها، همیشه میل به تولید پودرهای ریزتر به منظور پردازش و تفجوشی بهتر برای تولید مواد متراکم با دانه های ریز و خواص مفید برای انواع کاربردها می باشد. با ظرافت و دقت و بکارگیری تکنیک های پردازش ویژه می توان به تولید موادی با اندازه های ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دست یافت. بیشتر خلوص و سطح مقطع مواد است که واکنش پذیری مواد را افزایش می دهد. پس متراکم سازی و استحکام بخشیدن در دماهای پائین نسبت به سیستم های مرسوم سرامیکی خیلی خوب انجام می گیرد که از لحاظ هزینه به صرفه است و نیز خواصی مثل مقاومت در برابر سائیدگی، خوردگی، خواص مکانیکی الکتریکی، نوری، مغناطیسی و دیگر خواص که برای انواع کاربردها در زمینه های متفاوت مفید می باشند را بهبود می بخشد [۴].

### ۴.۱ روش های سنتز نانو ذره ها

برای تولید نانو ذره ها روش های گوناگونی مانند هم رسوبی<sup>۴</sup>، سل-ژل<sup>۵</sup>،

1. Microwave Assistant Method
2. Hard Templates Method
3. Hydro/Solvo Thermal
4. Coprecipitation
5. Sol-gel

میکروامولسیون<sup>۱</sup>، آب گرمایی<sup>۲</sup>، حلال گرمایی<sup>۳</sup>، قالبی<sup>۴</sup>، زیست تقلیدی<sup>۵</sup> و مشتق سازی سطحی<sup>۶</sup> وجود دارد [۲۱]. بعضی از این روش ها را به طور مختصر بررسی می کنیم و سپس روش میکروامولسیون را که در این پایان نامه بکار گرفته شده است به اختصار بررسی می کنیم.

#### ۱.۴.۱ سنتز نانوذره ها به روش هم رسوبی

یکی از معمول ترین روش ها در سنتز نانوذره ها، رسوب دادن آن ها از یک محلول است و برای یک جامد چند جزئی می توان از این روش استفاده کرد. از آنجایی که مواد متفاوت در شرایط یکسان رسوب نمی دهند پس واکنش ها را باید به دقت کنترل کرد. هنگامی که غلظت فرآورده ها در محلول ها به حالت فوق اشباع برسد، هسته زایی صورت می گیرد. فرایند رشد بستگی به عامل هایی همچون غلظت واکنش گر ها، دمای واکنش، pH و روش افزودن و هم زدن واکنش گر ها دارد. برای داشتن ذره های با پراکندگی یکنواخت، یعنی ذره های توده ای<sup>۷</sup> ای<sup>۷</sup> نشده لازم است که تمام هسته ها در زمان های نزدیک به هم تشکیل شوند. گرادیان غلظت، عامل غالب در تعیین سرعت رشد ذره هاست، به گونه ای که در طی واکنش، مواد جدید به وسیله انتقال جرم از فواصل طولانی خود را به سطح ذره ها می رسانند.

#### ۲.۴.۱ فرایند سل ژل

1. Microemulsion
2. Hydrothermal
3. solvothermal
4. Template
5. Biomimetic
6. Surface derivative
7. Agglomeration



فرایند سل ژل به فرایندی اطلاق می شود که مولکول های پیش ماده بر اثر هیدرولیز به صورت محلول های سوسپانسیونی ذرات کلوئیدی (سل) در می آیند. سپس این ذرات در اثر تراکم به فاز جامد(ژل) تبدیل می شوند. این پیش ماده ها می توانند آلکوکسیدهای فلزی یا نمک های معدنی باشند [۲۲]. بدون توجه به نوع مولکول های پیش ماده، فرایند سل ژل شامل مراحل زیر است:

۱. تشکیل سل: در این مرحله پیش ماده های فلزی و یا آلکوکسیدهای معلق(سل) محلول های پایدار را به وجود می آورند.
۲. ژله ای شدن: در این مرحله تراکم یا استری شدن که موجب ناروانی محلول می شود، شبکه های اکسیدی یا الکی پل دار(ژل) را به وجود می آورند. در این مرحله عمل قالب ریزی فراورده را نیز می توان انجام داد.
۳. ماند ژل: واکنش های متراکم شدن تا زمان تراکم ژل و خروج حلال از حفره های آن در این مرحله از کار انجام می گیرد. این مرحله ممکن است تا ۷ روز به طول بیانجامد، که به منظور جلوگیری از شکست ژل الزامی است.
۴. خشک کردن ژل: اگر خشک کردن تحت تبخیر حرارتی صورت گیرد، فراورده Xerogel نامیده می شود و اگر حلال تحت شرایط فوق بحرانی استخراج شود، Aerogel نامیده می شود.
۵. آبگیری: در این مرحله با حذف گروه های  $M - OH$  سطحی، فراورده را در برابر آبدار شدن مجدد مقاوم می کنند. این کار با کلسینه کردن فراورده تا دمای بالاتر از  $800^{\circ}C$  صورت می گیرد.

- 
1. Aging of gel
  2. Dehydration

۶. چگالش<sup>۱</sup> و تجزیه حرارتی ژل: در این مرحله حفره های شبکه ژل از بین رفته و مولکول های آلی باقی مانده تبخیر می شوند.

در فرایند سل ژل، انتقال سل به ژل اغلب به وسیله تغییر pH و یا تغییر غلظت محلول به دست می آید [۲۳].

### ۳.۴.۱ اصول فرایند های آب گرمایی و حلال گرمایی

در یک ظرف دربسته حلال ها را می توان دمای حلال را با افزایش فشار ناشی از حرارت دادن، تا دمایی بالاتر از دمای نقطه جوش آن رسانید. انجام واکنش های شیمیایی تحت این شرایط به عنوان فرایندهای حلال گرمایی و در مورد حلال آب، آب گرمایی نامیده می شود. نقطه بحرانی آب در دمای  $374^{\circ}\text{C}$  و فشار  $218 \text{ atm}$  قرار دارد. بالای این دما و فشار، آب فوق بحرانی نامیده می شود. مایع های فوق بحرانی فاقد کشش سطحی اند، ویسکوزیته بالا دارند و به راحتی ترکیب های شیمیایی را که در شرایط عادی حلالیت پایین دارند، حل می کنند.

### ۴.۴.۱ روش قالبی

در این روش از یک قالب که دارای خلل و فرج یا حفره هایی در مقیاس نانو است، استفاده می شود. این قالب ها به دو دسته قالب های سخت و نرم تقسیم می شوند. قالب های سخت شامل مواد معدنی نیمه متخلخل<sup>۲</sup> مانند زئولیت ها، غشاء اکسید آلومینیوم آندی و نانو لوله های کربنی است. بلور های مایع، میسل ها و ... در دسته قالب های نرم قرار می گیرند. منافذ به وسیله موادی که از نظر ریخت شناختی با آنها یکسان هستند، پر می شوند. سودمندی این

#### 1. Densification

روش تا حد زیادی به ویژگی های قالب، مانند پایداری شیمیایی، ویژگی های فیزیکی، قطر منافذ، یکنواختی و چگالی آن ها وابسته است [۲۴].

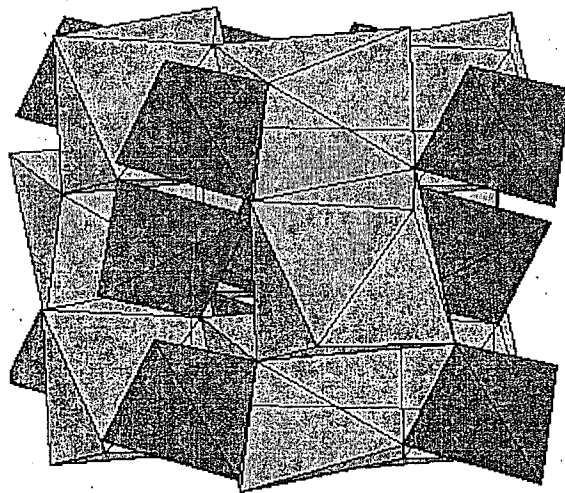
برای مثال، الک مولکولی نیمه متخلخل موسوم به MCM-41 به عنوان قالب کاربرد دارد. این ماده متخلخل دارای منافذی به قطر ۲-۱۰ nm است و به وسیله خودمجموعه‌ی مولکول های سورفکتانت به وجود می آیند. مولکول های سورفکتانت دارای یک سر آب دوست<sup>۱</sup> و یک دم آبگریز<sup>۲</sup> هستند. بخش آبگریز، هسته یک میسل را تشکیل می دهد در حالیکه مولکول های آب دوست به سمت مولکول های آب جهت گیری می کنند. ماده مورد نظر در حفره ساختار میسل جای می گیرد. به کارگیری یک حلال مناسب یا کلسینه کردن منجر به جداسازی نانو ساختار مورد نظر از مولکول های سورفکتانت می گردد [۲۵].

#### ۵.۱ بررسی ساختاری تنگستات ها

اکسیدهای فلزی پیچیده، در بسیاری از زمینه های فناوری مدرن نقش مهمی را ایفا می کنند. آنها به عنوان کاتالیست در بسیاری از فرایندهای تجاری مانند کراکینگ، هیدروژن دار کردن و هیدروژن زدایی در صنایع گوناگون شیمی و پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرد [۲۶]. برای مثال کلسیم تنگستات ها به خاطر ویژگی جاذب فوتولومینسانس خود، کاربرد تجاری در لیزرها و لامپ های فلوئورسنت [۲۷-۲۹]. در حالیکه تعدادی از تنگستات های انتقال فلز (TMT) به طور قابل ملاحظه ای به خاطر رسانایی الکتریکی [۳۰ و ۳۱] و ویژگی های مغناطیسی [۳۲] مورد توجه اند. این مواد همچنین به عنوان کاتالیست ها [۳۳] و حسگرهای رطوبتی [۳۴] کاربرد دارند.

- 
1. Mesoporous
  2. Hydrophylic
  3. Hydrophylic

تنگستن در حالت طبیعی تنها به صورت ترکیبهای شیمیایی با سایر عناصر وجود دارد. اگرچه بیش از ۲۰ ماده معدنی دارای تنگستن شناخته شده اند، اما فقط دوتای آنها یعنی اسکیلایت ها<sup>۱</sup> و ولفرامیت ها<sup>۲</sup> برای مصارف صنعتی مهم هستند. ساختار بلوری اسکیلایت ( $\text{CaWO}_4$ )، همان طور که در شکل ۲.۱ نشان داده شده است، دوهرمی چهارگوشه ای و گروه فضایی آن  $I4_1/m$  است که در آن  $\text{W(IV)}$  درون قفس هایی چهاروجهی از یون  $\text{O}^{2-}$  قرار گرفته و هر یون فلزی ( $\text{M}^{2+}$ ) به وسیله شش یون  $\text{O}^{2-}$  احاطه شده است [۳۵].



شکل ۲.۱ ساختار بلوری اسکیلایت

۱. ولفرامیت در واقع یک سری از تنگستات های منگنز و آهن است که نسبت آهن به منگنز در آن متغیر است. ماده معدنی با بیش از ۸۰٪  $\text{FeWO}_4$  را فربریت<sup>۳</sup> و ماده معدنی با بیش از ۸۰٪  $\text{MnWO}_4$  را هوبنریت<sup>۴</sup> نامیده اند. ساختار بلوری ولفرامیت مونوکلینیک و گروه

- 
1. Wolframite
  2. Scheelite
  3. Ferbrite
  4. Hubnerite