

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

عنوان:

بررسی خواص ذرات نانومتری اکسید روی، اکسید قلع،  
سولفید مس، سولفید روی، سولفید سرب و سولفید  
کادمیم تهیه شده در حضور یک مایع یونی به روش حلال  
گرمایی

استاد راهنما:

دکتر عزیز حبیبی ینگجه

استاد مشاور:

دکتر مهدی بهبودنیا

توسط:

وحیده تقوایی

دانشگاه محقق اردبیلی

شهریور 1388

<p align="center"><b>نام خانوادگی دانشجو: تقوایی</b></p> <p align="center"><b>نام: وحیده</b></p>
<p><b>عنوان پایان نامه:</b> بررسی خواص ذرات نانومتری اکسید روی، اکسید قلع، سولفید مس، سولفید روی، سولفید سرب و سولفید کادمیم تهیه شده در حضور یک مایع یونی به روش حلال گرمایی</p>
<p align="center"><b>استاد راهنما:</b> دکتر عزیز حبیبی ینگجه</p> <p align="center"><b>استاد مشاور:</b> دکتر مهدی بهبودنیا</p>
<p><b>مقطع تحصیلی:</b> کارشناسی ارشد <b>رشته:</b> شیمی <b>گرایش:</b> شیمی فیزیک <b>دانشگاه:</b> محقق اردبیلی</p> <p><b>دانشکده:</b> علوم <b>تاریخ فارغ التحصیلی:</b> 1388/6/4</p> <p align="center"><b>تعداد صفحه:</b> 136</p>
<p><b>کلید واژه ها:</b> اکسید روی، اکسید قلع، سولفید مس، سولفید روی، سولفید سرب، سولفید کادمیم، مایع یونی، فتوکاتالیزور، نانو ذرات.</p>
<p align="center"><b>چکیده:</b></p> <p>ذرات نیمه رسانا در مقیاس نانومتری خواص جدیدی را از خود نشان می دهند که تا حدودی متفاوت از خواص آنها در حالت توده ای می باشد. در ذرات نانو نسبت سطح به حجم بزرگتر است و اتم های سطحی به علت نداشتن همسایه با نیروهای ضعیف تری محدود می شوند که باعث بالا بردن واکنش پذیری سطح ذرات نانو می شود. در این پایان نامه دسته ای از این ترکیبات شامل اکسید روی، سولفید روی، اکسید قلع، سولفید کادمیم، سولفید مس و سولفید به روش حلال گرمایی و در حضور یک مایع یونی تهیه و با استفاده از تکنیک های پراش پرتو X به روش پودری (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراکنندگی انرژی پرتوهای X (EDX) و طیف سنجی UV-Visible مورد مطالعه قرار گرفتند. همچنین تخریب فتوکاتالیزوری و جذب سطحی متیلن بلو توسط این ذرات و اثر مایع یونی بر روی خواص آنها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشانگر آن است که در اغلب موارد ذرات نانومتری تهیه شده در مایع یونی دارای خواص فتوکاتالیزوری بیشتری نسبت به مواد تهیه شده در آب دارند.</p>

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول :</b>	
1-1) نانو فناوری	2
1-2) تاریخچه فناوری نانو	3
1-3) طبقه بندی مواد نانومتری	3
1-3-1) نانوذرات	4
1-3-2) خواص نانو ذرات	4
1-3-3) متداولترین نانوذرات	6
3-1-1-3) نانو ذرات نیمه رسانا ( نقاط کوانتومی )	6
1-3-3-2) نانو ذرات سرامیکی	6
1-3-3-3) نانو ذرات فلزی	6
1-4) روش های تولید نانو ذرات	7
1-4-1) فرایندهای حالت جامد	8
1-4-2) فرایندهای حالت بخار	8
1-4-2-1) رسوب فیزیکی بخار	8
2-1-4-2) چگالش گاز خنثی	9
3-1-4-2) پاشش حرارتی	10
1-4-2-4) رسوب شیمیایی بخار	11
1-4-2-5) چگالش بخار شیمیایی	11
1-4-3) فرایندهای حالت مایع	12
1-4-3-1) فرایند سل - ژل	12
2-1-4-3) مایسل معکوس	13
1-4-3-3) فرایندهای شیمیایی مرطوب	14
1-5) تکنیک های مورد استفاده در مطالعه خواص نانو ذرات	15
15	
1-5-1) پراش اشعه ایکس	15
1-5-2) میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM	16
1-5-3) میکروسکوپ الکترونی روبشی	17
1-5-4) آنالیز EDX	18
1-6) مایعات یونی	19
1-6-1) خواص فیزیکی مایعات یونی	20
1-1-6-1) نقطه ذوب	20
1-6-1-2) پایداری حرارتی	21

- 22 ..... ویسکوزیته (1-6-1-3)
- 23 ..... کشش سطحی (4-1-6-1)
- 23 ..... چگالی (1-6-1-5)
- 23 ..... امتزاج پذیری با آب (1-6-1-6)
- 25 ..... سمیت مایعات یونی (1-6-2)
- 26 ..... سنتز مایعات یونی (1-6-3)
- 27 ..... کاربرد مایعات یونی (1-6-4)
- 28 ..... فتوکاتالیزورها (1-7)
- 29 (1-1-7) چگونگی تشکیل نوارهای انرژی در نیمه رساناها
- 30 (1-7-2) مکانیسم فرایندهای فتوکاتالیزوری در نیمه رساناها
- 31 .....
- 33 ..... موقعیت لبه نوار (1-7-3)
- 34 ..... فرایند انتقال الکترون در سطح کاتالیزور (4-1-7)
- 36 ..... بهره کوانتومی در فرایندهای فتوکاتالیزوری (5-1-7)
- 37 (6-1-7) عوامل موثر بر سرعت واکنش های فتوکاتالیزوری
- 37 ..... اثرات  $H_2O, O_2$  (1-7-6-1)
- 38 ..... اثر جرم کاتالیزور (1-7-6-2)
- 39 ..... اثر غلظت ماده رنگی (1-7-6-3)
- 39 ..... اثر pH (1-7-6-4)
- 40 ..... اثر طول موج و شدت نور (1-7-6-5)
- 41 ..... اثر افزایش فلزات و یونها (1-7-6-6)
- 41 ..... اثر مورفولوژی ذرات (1-7-6-7)
- 42 ..... اثر بستر (8-1-7-6)

## فصل دوم :

- 44 ..... مواد شیمیایی مورد استفاده (2-1)
- 44 ..... دستگاه های مورد استفاده (2-2)
- 44 ..... تهیه مایع یونی (2-3)
- 45 ..... تهیه نانوذرات اکسید روی با استفاده از مایع یونی (2-4)
- 45 .....
- 46 ..... تهیه نانو ذرات سولفید روی با استفاده از مایع یونی (2-5)
- 46 .....
- 46 ..... تهیه نانوذرات اکسید قلع با استفاده از مایع یونی (2-6)
- 46 .....

- 2-7) تهیه سولفید کادمیم با استفاده از مایع یونی 47
- 2-8) تهیه نانو ذرات سولفید سرب با استفاده از مایع یونی 47
- 2-9) تهیه نانو ذرات سولفید مس با استفاده از مایع یونی 47
- 2-10) تهیه نانو ذرات ذکر شده با استفاده از آب . 48
- 2-11) شناسایی نانو ذرات 48
- 2-12) آزمایشات فتوکاتالیزوری 48

### فصل سوم :

- 3-1) نانو ذرات اکسید روی 50
- 3-1-1) بررسی الگوی پراش پرتو ایکس 50
- 3-1-2) بررسی تصاویر SEM 52
- 3-1-3) بررسی آنالیز عنصری EDX 55
- 3-1-4) بررسی طیف DRS 56
- 5-3-1) مکانیسم تشکیل نانو ذرات اکسید روی 57
- 6-3-1) بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات 58
- 3-1-7) جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات ZnO 59
- 3-2) نانو ذرات سولفید روی 61
- 3-2-1) بررسی پراش پرتو X 61
- 2-3-2) بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی 63
- 3-2-3) آنالیز عنصری EDX 70
- 3-2-4) بررسی طیفهای DRS 71
- 3-2-5) مکانیسم تشکیل نانو ذرات ZnS 72
- 3-2-6) بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات ZnS 73
- 7-3-2) جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از ZnS 74
- 3-3) اکسید قلع 75
- 3-3-1) نانو ذرات SnO<sub>2</sub> تهیه شده به روش امواج فراصوت 75
- 3-3-1-1) بررسی پراش پرتو X 75
- 1-2-3-3) بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی 77
- 3-3-1-3) آنالیز عنصری EDX 80
- 4-3-3-1) بررسی طیف DRS 81
- 1-5-3-3) بررسی مکانیسم تشکیل نانو ذرات SnO<sub>2</sub> 82

1-6-3-3	جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات	83
	SnO <sub>2</sub> .....	
3-3-2	نانو ذرات SnO <sub>2</sub> تهیه شده به روش حلال گرمایی	84
3-3-2-1	بررسی پراش پرتو X .....	84
3-3-2-2	بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی .	86
3-3-3-2	آنالیز عنصری EDX .....	89
4-3-3-2	بررسی طیف DRS .....	90
2-5-3-3	بررسی مکانیسم تشکیل نانو ذرات SnO <sub>2</sub> .....	91
3-4	نانو ذرات سولفید کادمیم .....	92
3-4-1	بررسی پراش پرتو X .....	92
3-4-2	بررسی آنالیز عنصری EDX .....	94
3-4-3	بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ..	95
3-4-4	بررسی طیف DRS .....	100
5-3-4	بررسی مکانیسم تشکیل نانو ذرات CdS .....	101
3-4-6	بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری .....	101
7-3-4	جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات CdS	
	104 .....	
3-5	نانو ذرات سولفید سرب .....	105
3-5-1	بررسی پراش پرتوهای ایکس .....	105
2-3-5	بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی .	107
3-3-5	بررسی پراکندگی انرژی پرتوهای ایکس .....	110
3-5-4	بررسی طیف DRS .....	111
3-5-5	مکانیسم تشکیل نانو کریستال PbS .....	112
3-5-6	بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری .....	112
7-3-5	جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات PbS	
	113 .....	
3-6	نانو ذرات سولفید مس .....	115
3-6-1	بررسی پراش پرتوهای X .....	115
3-6-2	بررسی تصاویر SEM .....	116
3-6-3	آنالیز عنصری EDX .....	119
3-6-4	بررسی طیف DRS .....	120
3-6-5	مکانیسم تشکیل نانو ذرات .....	121
3-6-6	بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری .....	123

3-6-7	جذب سطحی متیلن بلو بر روی نانو ذرات سولفید مس	123
3-7	مقایسه فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات مختلف	125
3-8	نتیجه گیری کلی	125
3-9	پیشنهادات	127
	مراجع	128

## فهرست تصاویر

عنوان	صفحه
شکل (1-1) بیان ساده ای از فرایند تولید پودر به روش بالا به پایین و پایین به بالا	6
شکل (1-2) شمایی فرایند چگالش گاز خنثی	9
شکل (1-3) شمایی روش پاشش حرارتی	9
شکل (1-4) بیان ساده از روش چگالش	11
شکل (5-1) شمایی فرایند سل-ژل برای تولید نانو مواد	12
شکل (6-1) نمایی ساده شده از مسیر پرتوها و بخش های مهم TEM	15
شکل (7-1) شمایی کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی	17
شکل (8-1) نمایش نمادین از یک طیف سنج EDX	18
شکل (9-1) برخی از آنیون ها و کاتیون های متداول در مایعات یونی	18
شکل (10-1) چگونگی تشکیل نوارهای انرژی در نیمه رساناها	29
شکل (11-1) ترازهای انرژی در انواع مواد	30
شکل (1-12) انواع مسیرهای الکترون - حفره	30
شکل (13-1) دیاگرام انرژی بحرانی نیمه هادی های مختلف	33
شکل (14-1) انواع واکنش های فتوکاتالیزوری	35
شکل (3-1) الگوی پراش پرتوهای x مربوط به نانو کریستال های ZnO	50
شکل (3-2) تصاویر SEM مربوط به نانو کریستال های تهیه شده در آب با بزرگ نمایی های مختلف	53
شکل (3-3) تصاویر SEM مربوط به نانوکریستال های ZnO تهیه شده در محلول آبی مایع	
یونی با بزرگ نمایی های مختلف	54
شکل (3-4) الگوی EDX نانو کریستال های ZnO تهیه شده در (a) آب و (b) محلول آبی مایع	
یونی	55



- شکل (3-5) طیف DRS نانو کریستال های ZnO تهیه شده در (a) آب و (b) محلول آبی مایع یونی..... 56
- شکل (3-6) تغییرات میزان جذب محلول متیلن بلو بر حسب مدت زمان تابش امواج ماوراء بنفش در حضور نانوکریستال های ZnO..... 58
- شکل (3-7) جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات ZnO..... 60
- شکل (3-8) الگوی پراش پرتوهای X نانو ذرات ZnS تهیه شده در آب محلول آبی مایع یونی با مدت زمان رفلکس متفاوت..... 62
- شکل (3-9) تصاویر SEM مربوط به نانو ذرات ZnS تهیه شده در آب با بزرگنمایی های مختلف..... 64
- شکل (3-10) تصاویر SEM مربوط به نانو ذرات ZnS تهیه شده در محلول آبی مایع یونی با زمان رفلکس 30 دقیقه..... 66
- شکل (3-11) تصاویر SEM مربوط به نانو ذرات ZnS تهیه شده در محلول آبی مایع یونی با زمان رفلکس 60 دقیقه..... 67
- شکل (3-12) تصاویر SEM مربوط به نانو ذرات ZnS تهیه شده در محلول آبی مایع یونی با زمان های رفلکس 120 دقیقه..... 69
- شکل (3-13) الگوی EDX نانو ذرات ZnS تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی با مدت زمان های رفلکس 30 ، 60 و 120 دقیقه..... 70
- شکل (3-14) طیف DRS نانو ذرات ZnS تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی با مدت زمان های رفلکس 30 ، 60 و 120 دقیقه..... 71
- شکل (3-15) تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو در حضور ZnS تجاری، تهیه شده در آب و نیز محلول آبی مایع یونی..... 73
- شکل (3-16) جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات ZnS..... 74

- شکل (3-17) الگویی پراش پرتو اشعه X نانو ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در آب و محلول آبی..... 76
- شکل (3-18) تصاویر SEM نانو ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در آب به روش تابش امواج فراصوت با بزرگ نمایی های مختلف..... 78
- شکل (3-19) تصاویر SEM نانو ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در محلول آبی مایع یونی به روش تابش امواج فراصوت با بزرگنمایی های مختلف..... 79
- شکل (3-20) الگویی پراکندگی انرژی پرتوهای X نانو ذرات  $\text{SnO}_2$ ..... 80
- شکل (3-21) طیف DRS نانو ذرات  $\text{SnO}_2$ ..... 81
- شکل (3-22) جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در آب و در محلول آبی مایع یونی به روش تابش امواج فراصوت..... 82
- شکل (3-23) الگویی پراش اشعه X نانو ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در آب و در محلول آبی مایع یونی..... 84
- شکل (3-24) تصاویر SEM نانو ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در آب به روش حلال گرمایی با بزرگنمایی های مختلف..... 86
- شکل (3-25) تصاویر SEM نانو ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در محلول آبی مایع یونی به روش حلال گرمایی با بزرگنمایی های مختلف..... 87
- شکل (3-26) الگویی پراکندگی انرژی پرتوهای X نانو ذرات  $\text{SnO}_2$ ..... 88
- شکل (3-27) طیف DRS نانو ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی به روش حلال گرمایی..... 89
- شکل (3-28) جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از ذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی به روش حلال گرمایی..... 90
- شکل (3-29) الگویی پراش پرتوهای ایکس ذرات نانومتری CdS تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی به روش حلال گرمایی..... 92

- شکل (3-30) الگوي طيف EDX نانو ذرات CdS تهيه شده در آب و محلول آبي مايع يوني
- و مايع يوني..... 93
- شکل (3-31) تصاویر SEM نانو ذرات CdS تهيه شده در آب با بزرگنمايي هاي مختلف..... 95
- شکل (3-32) تصاویر SEM نانو ذرات CdS تهيه شده در محلول آبي مايع يوني با بزرگنمايي هاي مختلف..... 97
- شکل (3-33) تصاویر SEM نانو ذرات CdS تهيه شده در مايع يوني خالص با بزرگنمايي هاي مختلف..... 98
- شکل (3-34) طيف DRS نانو ذرات CdS تهيه شده در آب ، محلول آبي مايع يوني و مايع يوني..... 99
- شکل (3-35) تخریب فتوکاتالیزوري متیلن بلو بر روی نانو ذرات CdS تهيه شده در محلول آبي مايع يوني با زمان هاي رفلاکس متفاوت و مايع يوني به کمک تابش نور مرئي..... 101
- شکل (3-36) تخریب فتوکاتالیزوري متیلن بلو بر روی نانو ذرات CdS تهيه شده در محلول آبي مايع يوني با زمان هاي رفلاکس متفاوت و مايع يوني به کمک تابش نور ماوراء بنفش..... 101
- شکل (3-37) جذب سطحي متیلن بلو با استفاده از ذرات CdS تهيه شده در آب ، محلول آبي مايع يوني و مايع يوني..... 103
- شکل (3-38) الگوي پراش پرتو ایکس نانو ذرات PbS تهيه شده در آب و محلول آبي مايع يوني..... 105
- شکل (3-39) تصاویر SEM نانو ذرات PbS تهيه شده در آب با بزرگنمايي هاي مختلف..... 107
- شکل (3-40) تصاویر SEM نانو ذرات PbS تهيه شده در محلول آبي مايع يوني با بزرگنمايي هاي مختلف..... 107
- شکل (3-41) الگوي EDX نانو کریستال هاي PbS تهيه شده در آب و محلول آبي مايع

- یونی ..... 109
- شکل (3-42) طیف DRS نانوکریستال های PbS تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی ..... 110
- شکل (3-43) بررسی تخریب متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات PbS تهیه شده در محلول ..... 112
- شکل (3-44) جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از ذرات PbS تهیه شده در آب و محلول
- آبی مایع یونی ..... 113
- شکل (3-45) الگوی پراش پرتوهای X نانو ذرات CuS .. 114
- شکل (3-46) تصاویر SEM نانو ذرات CuS تهیه شده در آب با بزرگنمایی مختلف ..... 116
- شکل (3-47) تصاویر SEM نانو ذرات CuS تهیه شده در محلول آبی مایع یونی با بزرگنمایی مختلف ..... 116
- شکل (3-48) الگوی EDX نانو ذرات CuS تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی ..... 119
- شکل (3-49) طیف DRS نانو ذرات CuS تهیه شده در آب و محلول آبی مایع یونی ..... 120
- شکل (3-50) بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات CuS 121
- شکل (3-51) جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از ذرات CuS تهیه شده در آب و محلول
- آبی مایع یونی ..... 122

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (1-1) دمایی ذوب تعدادی از مایعات یونی	20
جدول (2-1) دمایی پایداری حرارتی تعدادی از مایعات یونی	21
جدول (3-1) ویسکوزیته تعدادی از مایعات یونی در دمایی °C	25
جدول (4-1) کشش سطحی تعدادی از مایعات یونی بدون آب در دمایی °C 25	22
جدول (5-1) چگالی تعدادی از مایعات یونی بدون آب در دمایی °C 25	23
جدول (6-1) محتوای آب تعدادی از مایعات یونی در دمایی محیط	24
جدول (3-1) مقدار جذب سطحی توسط نانو ذرات ZnO	61
جدول (3-2) مقدار جذب سطحی توسط نانو ذرات ZnS	75
جدول (3-3) جذب سطحی توسط نانو ذرات SnO <sub>2</sub> تهیه شده به روش امواج فراصوت	83
جدول (3-4) جذب سطحی توسط نانو ذرات SnO <sub>2</sub> تهیه شده به روش حلال گرمایی	91
جدول (5-3) ثابت های سرعت های تخریب متیلن بلو توسط نانو ذرات CdS	102
جدول (3-6) جذب سطحی توسط نانو ذرات CdS	104
جدول (3-7) جذب سطحی توسط نانو ذرات PbS	113
جدول (3-8) جذب سطحی توسط نانو ذرات CuS	122

# فصل اول

## 1) مقدمه

### 1-1) نانوفناوري

در چندین سال گذشته، تحقیقات نانو فناوري به سرعت در کشورهای مختلف گسترش یافته و انتظار می‌رود این فناوري تأثیر چشمگیری در حوزه های مختلف علمي داشته باشد. در حال حاضر نانوفناوري به عنوان یکی از فناوري‌های برتر در زمینه های مختلف علوم شامل: شیمی، فیزیک، زیست‌شناسی و نیز علوم کاربردی از جمله: مهندسی مکانیک، مهندسی الکترونیک، مهندسی مواد، مهندسی پزشکی و مهندسی محیط زیست جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است.

توجه به پیشرفت‌های شگرفی که در زمینه نانوفناوري در سال‌های اخیر صورت گرفته و تصور نقش این فناوري در آینده جهان بی‌شک تداعی کننده يك انقلاب فناوري نوین در دنیای صنعتی می‌باشد. این فناوري نوظهور یکی از اجزای کلیدی پیشرفت‌های فنی قرن حاضر است. بهبود، توسعه و بکارگیری ساختارها و ادواتی با اندازه يك تا يك صد نانومتر که در آنها خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جدیدی در مقایسه با مواد میکروساختار پدیدار می‌گردد، مفهوم پایه نانوفناوري است.

ذرات نانومتری به عنوان مواد پیش سازنده برای تولید ساختارها و ادوات پیچیده به شمار می‌روند و استفاده از آنها سبب بهبود و تغییر خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی گردیده و باعث بروز خواص جدیدی می‌شود که این خواص نیروی محرکه‌ای را به وجود می‌آورند که سبب پیگیری و انگیزه بیشتر برای ادامه تحقیقات می‌گردند. به دست آوردن یا رسیدن به قدرت و توانایی کنترل در سطح مولکولی در سرتاسر ساختار ماده تنوع گسترده‌ای از کاربردهای مثبت را به ارمغان خواهد آورد. زمینه‌هایی که

نانوفناوري در آنها به كار رفته است عبارتند از: پزشكي و دارويي، توليد و توزيع انرژي، نساجي، مخابرات و ارتباطات، علوم و مهندسي مواد، محيط زيست، فناوري اطلاعات، صنايع دفاعي، خودرو سازي و هوا و فضا.

## 1-2) تاريخچه فناوري نانو

استفاده از فناوري نانو توسط انسان بر خلاف تصور عمومي داراي سابقه تاريخي طولاني مي‌باشد. شايد اولين استفاده آنها در لعاب چيني بوده است. پس از آن رومي‌ها از اين مواد در ساخت جام‌ها استفاده مي‌کردند به اين صورت كه آنها از نانو ذرات طلا براي رنگ‌آميزي اين جام‌ها بهره مي‌گرفتند. نمونه‌اي از اين جام‌ها كه براي اولين بار كشف شد، جام ليكورگوس<sup>1</sup> مي‌باشد كه متعلق به قرن چهارم قبل از ميلاد بوده و داراي ذرات نانومتری طلا و نقره است كه بسته به جهت نور تابيده به آن رنگ‌هاي متفاوتي به خود مي‌گيرد [5]. بعدها در قرون وسطي از اين روش براي ساخت شيشه كليساها استفاده گرديد. در واقع مي‌توان چنين گفت كه علم ذرات فلزي، با آزمایش مايكل فاراده<sup>2</sup> در سال 1857 آغاز شد. فاراده به روش احيا نانو ذرات طلا با ابعاد 3 تا 30 نانومتر را از محلول  $AuCl_4$  ايجاد كرد. وي در اين روش از فسفر به عنوان كاهنده استفاده كرد. شايد بتوان بزرگ‌ترين تحول در تاريخ نانوفناوري را سخنراني فيزيكداني بنام ريچارد فيمن<sup>3</sup> در كنفرانس انجمن فيزيك آمريكا در سال 1959 دانست. در اين كنفرانس ايشان با ارائه مقاله‌اي به نام «فضاي زيادي در سطوح پايين وجود دارد» در باره دستكاري مواد در ابعاد اتمي صحبت نمود [6].

---

<sup>1</sup> - Lycurgus

<sup>2</sup> - Michael Faraday

<sup>3</sup> - Richard Feynman



### 1-3) طبقه‌بندی مواد نانومتری

به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر 100 نانومتر) باشد ماده نانو ساختار اطلاق می‌شود. این تعریف به وضوح انواع بسیاری از ساختارها، اعم از ساخته دست بشر یا طبیعت را شامل می‌شود. در یک تقسیم‌بندی عمومی، نانو مواد را می‌توان به صورت‌های زیر دسته‌بندی کرد:

- |  |                 |           |
|--|-----------------|-----------|
| مثل: نانوذرات و...                               | $<100\text{nm}$ | (1) 3 بعد |
| مثل: نانولوله‌ها ، نانو الیاف ، نانو سیم‌ها و... | $<100\text{nm}$ | (2) 1 بعد |
| مثل: نانولایه‌ها ، پوشش‌ها                       | $<100\text{nm}$ | (3) 2 بعد |

### 1-3-1) نانو ذرات

یک نانو ذره به ذره‌ای گفته می‌شود که ابعادی بین 1 تا 100 نانومتر داشته باشد. نانوذرات در طیف وسیعی از مواد دیده می‌شوند. با توجه به تعریف نانو ذرات ممکن است این ذهنیت بوجود بیاید که این ذرات با چنین ابعادی در هوا معلق خواهند ماند اما در واقع چنین نیست و نیروهای الکتروستاتیکی بین این ذرات آنها را در کنار هم قرار می‌دهد.

### 1-3-2) خواص نانوذرات

با گذر از میکروذرات به نانو ذرات با تغییر تعدادی از خواص فیزیکی روبرو می‌شویم که ناشی از دو اثر مهم افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی می‌باشد. افزایش نسبت مساحت به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد. این ویژگی واکنش‌پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می‌دهد. با استفاده از این خاصیت می‌توان کارایی کاتالیزورهای

شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید و یا در تولید کامپوزیت‌ها با استفاده از این ذرات، پیوندهای شیمیایی مستحکم تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار نموده و استحکام کامپوزیت را به شدت افزایش داد.

علاوه بر این، افزایش سطح ذرات فشار سطحی را تغییر داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می‌شود. تغییر در فاصله بین اتم‌های ذرات و نسبت سطح به حجم زیاد در نانو ذرات تأثیر متقابلی در خواص ماده دارد. همچنین تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می‌دهد. این امر در خواص فیزیکی ماده (مثل نقطه ذوب) تأثیرگذار است. تغییر در فاصله بین اتم‌های ذرات و هندسه ذرات روی خواص الکترونیکی ماده هم تأثیرگذار است. وقتی اندازه ذرات کاهش می‌یابد، پیوندهای الکتریکی در فلزات ضعیف تر می‌شود. کمیت الکترونیکی که راحت تر در دسترس می‌باشد، پتانسیل یونیزاسیون است. مطالعات نشان داده که پتانسیل یونیزاسیون در اندازه دانه‌های کوچک (ذرات ریزتر)، بیشتر است، یعنی با افزایش اندازه ذرات، پتانسیل یونیزاسیون آنها کاهش می‌یابد [7].

پیچیده‌ترین تأثیر اندازه ذرات تأثیر بر خواص مغناطیسی ماده است. یک ماده توده‌ای فرو مغناطیس با حوزه‌های مغناطیسی که هر کدام حاوی هزاران اتم هستند، شناخته می‌شود. در یک حوزه مغناطیسی جهت چرخش الکترونها یکسان است، اما حوزه‌های مغناطیسی متفاوت جهات چرخش متفاوتی دارند. تغییر فاز مغناطیسی وقتی رخ می‌دهد که یکی میدان مغناطیسی بزرگ، تمام حوزه‌های مغناطیسی را یک جهت کند. ممکن است اینطور بنظر آید که وقتی به اندازه‌های کوچک، نظیر نانو ذرات، می‌رسیم حوزه‌های مغناطیسی مشخصی دیده نمی‌شود، بنابراین تصور می‌شود که در این مواد سیستم‌های ساده‌تری وجود خواهند داشت. اما در حقیقت چیزی برعکس این موضوع وجود دارد. ذرات مغناطیسی کوچک و حتی جامدات غیرمغناطیسی با اندازه دانه کوچک، نوع جدیدی از خواص مغناطیسی را نشان می‌دهند. این خواص

متأثر از خاصیت کوانتومی اندازه ذرات است که فهمیدن آن نیاز به مطالعه بسیاری دارد [8].

### **1-3-3 متداولترین نانو ذرات**

#### **1-3-3-1 نانو ذرات نیمه رسانا (نقاط کوانتومی)**

نقطه کوانتومی يك ناحیه از بلور نیمه رسانا است که الکترون ها، حفره ها یا هر دو آنها را در سه بعد در برمیگیرد. این ناحیه از چند نانومتر تا چند صدنانومتر را شامل می‌شود. در نقاط کوانتومی الکترون ها نظیر وضعیت يك اتم موقعیت‌های گسسته‌ای از انرژی را اشتغال می‌کنند. به همین علت به آنها لفظ اتم های مصنوعی نیز اطلاق می‌شود. در مقایسه با سیم کوانتومی که در دو بعد و لایه‌های کوانتومی که در يك بعد نانو هستند، نقاط کوانتومی نانو ساختارهای سه بعدی هستند. همچنین این ترکیبات به دلیل بازده کوانتومی بالا برای مصارف اپتیکی کاربرد زیادی دارند.

#### **2-3-3-1 نانو ذرات سرامیکی**

معمولترین نانو ذرات، نانو ذرات سرامیکی هستند که به سرامیک‌های اکسید فلزی، نظیر اکسیدهای تیتانیوم، روی، آلومینیوم و آهن و نانو ذرات سیلیکاتی که عموماً به شکل ذرات نانو مقیاسی خاک رس تقسیم می‌شود. نانو ذرات سرامیکی فلزی یا اکسید فلزی تمایل به داشتن اندازه یکسانی در هر سه بعد از دو یا سه نانومتر تا 100 نانو متر دارند که به وسیله نیروهای الکتروستاتیک به یکدیگر چسبیده و به شکل پودر بسیار ریزی رسوب می‌کنند. وقتی اندازه نانو ذرات کاهش می‌یابد، نسبت سطح مؤثر به حجم ذرات افزایش یافته، اثرات سطحی قوی‌تر شده و خواص

کاتالیستی افزایش می‌یابد. به همین دلیل این نانو ذرات به عنوان کاتالیزور قابل استفاده هستند. بیشتر بودن سهم آنها در سطح نانو ذرات نیز خواص فیزیکی آنها را تغییر می‌دهد. مثلاً سرامیک‌هایی که به طور عادی شکنندند نرم‌تر می‌شوند. سرانجام این که افزایش سطح مؤثر حلالیت را افزایش داده و می‌تواند به عنوان مثال قدرت ترکیبات ضد باکتری را بهبود بخشد.

### 3-3-3-1) نانو ذرات فلزی

این نانو ذرات می‌توانند بدون اینکه ذوب شوند در دماهای پایین‌تر از دمای ذوب فلز، در یک جامد آمیخته شوند، این کار منجر به سهل‌تر شدن فرایند تولید روکش‌ها و بهبود کیفیت آنها خصوصاً در کاربردهای الکترونیکی نظیر خازن‌ها می‌گردد.

### 4-1) روش‌های تولید نانو ذرات

در نانوفناوری معمولاً بر روی دو رهیافت تأکید می‌شود [9]:  
 1- رهیافت بالا به پایین<sup>4</sup>: که در آن سعی می‌شود تا راهی از میکروفناوری به نانوفناوری ایجاد شود. در حقیقت در این روش یک ماده بزرگ را برداشته و با کاهش ابعاد و شکل‌دهی آن به یک محصول با ابعاد نانو می‌رسیم.  
 2- رهیافت پایین به بالا<sup>5</sup>: در این رهیافت سعی بر این است که با اجزای ریز اتمی ساختارهای نانوی دلخواه ساخته شود.



4- Top-down approach

5- Bottom-up approach

شکل (1-1) بیان ساده از فرایند تولید پودر به روش بالا به پایین و پایین به بالا

برای تولید نانو ذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد که شامل فرایندهای حالت بخار، مایع و جامد است [6].

### 1-4-1 فرایندهای حالت جامد

فرایندهای حالت جامد یا خرد کردن به روش مکانیکی یک روش مرسوم و مثال واضحی از تکنیک بالا به پایین در سنتز مواد نانو ساختار است که برخلاف روش پایین به بالا از خوشه‌های اتمی اولیه تشکیل نشده و تنها از طریق خرد شدن و تغییر فرم این مواد تهیه می‌شود [10]. عمده محدودیت‌های این روش، آلودگی ناشی از محیط و اتمسفر آسیاب و نیز متراکم شدن و تجمع یافتن ذرات در حین آسیاب است.

### 1-4-2 فرایندهای حالت بخار

این فرایند شامل: روش‌های رسوب فیزیکی بخار<sup>6</sup>، چگالش گاز خنثی<sup>7</sup>، پاشش حرارتی<sup>8</sup>، رسوب شیمیایی بخار<sup>9</sup> و چگالش بخار شیمیایی<sup>10</sup> می‌باشد.

### 1-2-4-1 رسوب فیزیکی بخار

این روش شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانو متری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. از روش‌های مختلفی می‌توان برای تبخیر فلز

<sup>6</sup> -Physical vapor deposition (PVD)

<sup>7</sup> -Inert gas condensation

<sup>8</sup> -Combustion flame spraying

<sup>9</sup> -Chemical vapor deposition (CVD)

<sup>10</sup> -Chemical vapor condensation

استفاده نمود. این روش‌ها شامل تبخیر معمولی<sup>11</sup>، کندوپاش<sup>12</sup>، سایش لیزری<sup>13</sup> و... می‌باشد. در روش تبخیر، اتم‌ها از سطح ماده مورد نظر توسط وسایل حرارتی یا الکتریکی کنده می‌شوند [11].

در روش کندوپاش اتم‌ها از ماده منبع مورد نظر توسط ضربه ناشی از برخورد یون‌های با انرژی بالا کنده می‌شوند [12]. بنابراین روش کندوپاش توانایی رسوب دادن مواد با نقطه ذوب بسیار بالا نظیر سرامیک‌ها که تولید بخار آن‌ها از روش تبخیر بسیار مشکل است را دارد. در روش سایش لیزری پرتو لیزر با شدت زیاد ماده هدف را درخشان کرده و موجب تبخیر اتم‌ها از ماده می‌شود [13]. بعد از تبخیر و کنده شدن اتم از سطح ماده، بخارات تشکیل شده را به شکل بسیار سریع چگال می‌نمایند. این امر سبب می‌شود که امکان رشد ذرات تولیدی بسیار محدود شده و اندازه آنها کاهش یابد.

#### **1-4-2) چگالش گاز خنثی**

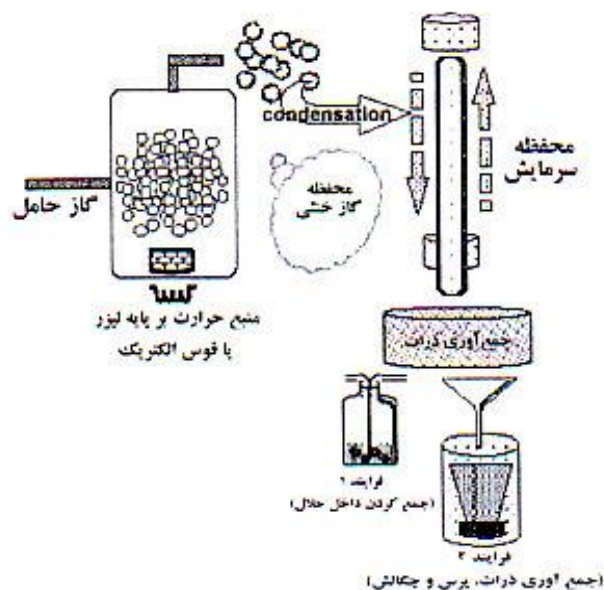
در روش چگالش گاز خنثی که معمولاً برای تولید پودرهای نانو فلزی و اکسیدهای فلزی بکار می‌رود، فلز در درون محفظه‌ای که پر از گاز خنثی نظیر هلیوم است، تبخیر می‌شود. بخارهای تولید شده به واسطه برخورد با مولکول‌های سرد هلیوم، انرژی خود را از دست می‌دهند. به خاطر همین برخوردها، محدودیتی در مسیر حرکت بخار ایجاد می‌شود و بنابراین یک منطقه فوق اشباع در منطقه بالای ماده مورد نظر بدست می‌آید. در فوق اشباع‌های بالا، بخارها سریعاً جمع شده و مقدار زیادی خوشه‌های اتمی تشکیل می‌شود. در اثر برخورد این بخارها به یک سطح که توسط نیتروژن مایع سرد شده است، خوشه‌ها سریعاً منجمد شده و تبدیل به ذرات نانومتری می‌شوند [14].

---

<sup>11</sup> - Evaporation

<sup>12</sup> - Sputtering

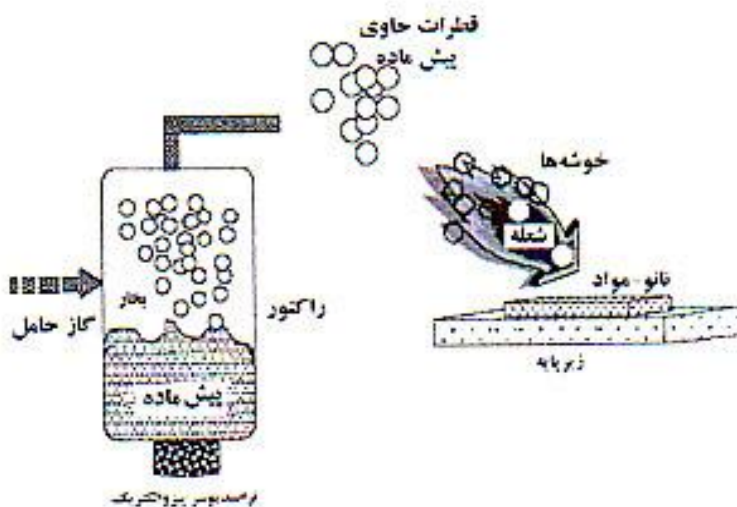
<sup>13</sup> - Laser ablation



شکل (2-1) شمایی از فرایند چگالش از گاز خنثی

### 1-4-2-3) پاشش حرارتی

از این روش هم برای تولید پودرهای نانومتری و هم تولید پوشش‌های نانومتری استفاده می‌شود. در این روش برای کنترل ترکیب نهایی و ساختار آن از پودر به عنوان ماده اولیه استفاده می‌کنند. پودر در این روش بوسیله یک گاز مانند نیتروژن حمل می‌شوند، سپس این پودرها در معرض شعله قرار گرفته و مواد زاید آنها سوخته و از بین می‌رود. در این راستا فعل و انفعالات بین شعله و قطرات، منجر به شکل‌گیری نانوذرات می‌شود [15].



شکل (3-1) شمایی از روش پاشش حرارتی

### 1-4-2-4) رسوب شیمیایی بخار

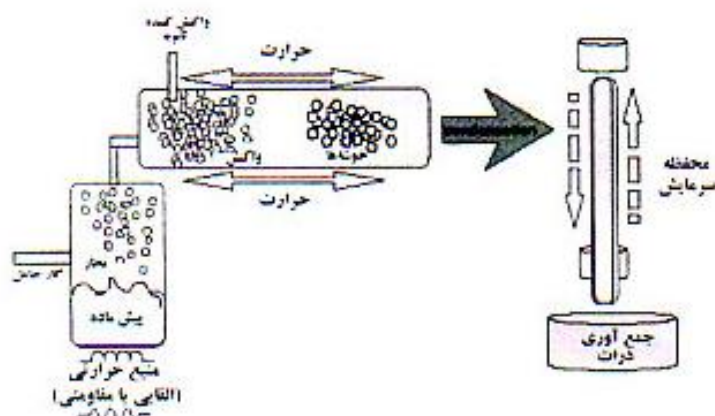
این روش عموماً برای تولید فیلم‌های نازک بکار می‌رود. رسوب شیمیایی بخار (CVD) روشی است که در آن یک یا چند نوع جذب سطحی گاز روی سطح داغ برای تولید ماده مورد نظر انجام می‌گیرد. مراحل این فرآیندها عبارتند از انتقال گاز واکنش دهنده به سطح مورد نظر، جذب سطحی گاز مورد نظر، واکنش سطحی ناهمگن، نفوذ سطحی نمونه برای گسترش و رشد، جوانه‌زنی و رشد لایه و دور شدن محصولات جانبی واکنش از سطح با توجه به منابع فعالساز برای واکنش‌های شیمیایی. این روش را می‌توان به سه دسته فعالساز حرارتی [16]، روش لیزر [17] و استفاده از روش پلاسما [18] تقسیم‌بندی نمود. این روش مزایایی از قبیل تولید فیلم‌های چگال با خلوص بالا، قابلیت تولید ذرات خالص و توانایی پوشش‌دهی یکنواخت ترکیبات چند جزئی را نسبت به روش‌های دیگر دارد [19].

#### **1-4-2-5) چگالش بخار شیمیایی**

در روش چگالش بخارات شیمیایی تلاش می‌شود که با بهینه کردن پارامترهای مؤثر، جوانه‌زنی همگن ذرات در جریان گاز را توسعه دهند. به طوری که مشخص شده است با تنظیم زمان ماندگاری در راکتور می‌توان به این مهم دست یافت. زمان ماندگاری را می‌توان با کنترل فشار گاز ورودی و نیز دمای دیواره داغ راکتور تغییر داد. در حقیقت با کنترل پارامترهای فوق می‌توان هم پودرهای نانومتری تولید کرد و هم لایه‌های نازک از مواد را بر روی زیر پایه قرار داد. این روش نسبت به روش‌های قبل امکان سنتز انواع کاربیدها، نیتريد‌ها و نیز سنتز پودرهای ترکیبی نظیر  $BaTiO_3$  را دارد. فرآیند این روش به این صورت می‌باشد که ابتدا ماده اولیه بصورت گاز در آمده و سپس بوسیله یک گاز حامل از محفظه تبخیر جدا شده و وارد راکتور می‌شود. راکتوری که در اینجا بکار می‌رود یک راکتور دیواره داغ است که در آن دیواره‌ها بوسیله حرارت دادن گرم می‌شود. مواد با ورود به این راکتور تجزیه شده و مواد با اندازه‌های نانومتری را تشکیل می‌دهند. سپس این ذرات نانومتری توسط یک لوله با



نیتروژن مایع خنک شده و جمع آوری می‌گردند. اندازه ذرات تولید شده در این روش بوسیله پارامترهای دما، فشار و زمان ماندن ذرات در راکتور تنظیم می‌شوند [20].



شکل (4-1) بیان ساده ای از روش چگالش بخارات شیمیایی

### 1-4-3 فرآیندهای حالت مایع

فرآیندهای حالت مایع شامل رشد نانو ذرات در یک واسطه مایع حاوی انواع واکنشگرها است. بطور کلی این فرآیندها برای کنترل شکل نهایی ذرات مفید می‌باشد. در فرآیندهای حالت مایع اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرآیند هنگامی که اندازه مطلوب بدست آمد کنترل نمود. این روشها معمولاً کم هزینه و پرحجم هستند. از روشهای حالت مایع می‌توان روش سل - ژل<sup>14</sup>، مایسل معکوس<sup>15</sup> و فرآیندهای شیمیایی مرطوب را نام برد.

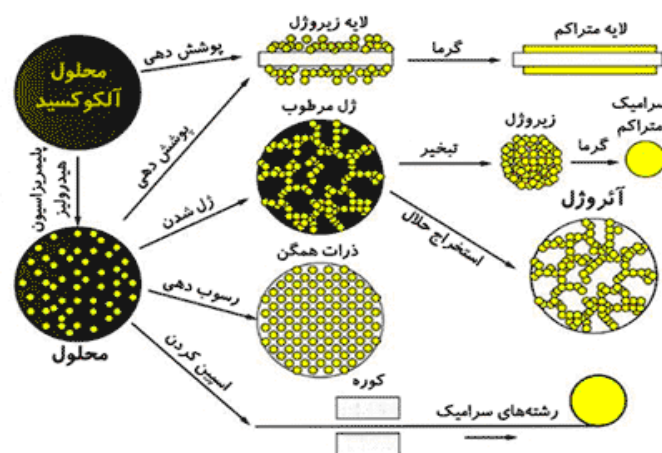
### 1-4-3-1 فرآیند سل - ژل

فرآیند سل - ژل شامل یک سری واکنش های شیمیایی است که در حقیقت این واکنشها باعث تبدیل مولکول های محلول هموژن اولیه به عنوان سل به یک مول کول نامحلول سنگین سه بعدی پلیمری به عنوان ژل می‌شوند. در فرآیند سل - ژل انتقال سل به حالت ژل اغلب به وسیله تغییر pH و یا تغییر غلظت محلول به دست می‌آید. مزیت اصلی فرآیند سل - ژل در تولید محصولی با خلوص بالا و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. مواد آغازین برای

<sup>14</sup> -Sol-Gel

<sup>15</sup> - Reverse micelle

تهیه سل معمولاً نمک های فلزات معدنی یا ترکیبات آلی فلزی مثل الکوکسیدهای فلزی میباشند. در یک فرآیند سل - ژل نوعی، ماده پیشساز در معرض یک سری از واکنشهای هیدرولیز و پلیمریزاسیون قرار میگیرد تا یک سوسپانسیون کلوییدی یا سل را تشکیل دهد [21]. فرآوری بیشتر سل امکان ساخت اشکال مختلفی از مواد سرامیکی را فراهم می کند. در شکل (5-1) خلاصه فرآیند سل - ژل نشان داده شده است.



شکل (5-1) شمایی از فرایند سل-ژل برای تولید نانو مواد

## 2-3-4-1) مایسل معکوس

در این فرآیند از دو ماده شیمیایی که یکی در فاز آبی و دیگری در فاز آبی حل می شود، استفاده می کنند. چنانچه دو فاز آبی و آلی با سرعت همزده شوند، قطرات یک فاز به صورت سوسپانسیون در دیگری حل می شود. اندازه این قطرات با افزایش ماده فعال سطحی<sup>16</sup> تا حد خیلی زیادی ریز می شود. مولکول های عامل فعال سطحی روی یک قطره آب جمع شده و آن را پایدار می کنند. چنین قطره ای مایسل نامیده می شود. از آنجایی که قطره حاصله خیلی کوچک است به عنوان یک محیط واکنش ایده آل برای تشکیل نانو ذره می باشد. مقادیر کمی از واکنش دهنده می تواند به داخل این قطره نفوذ کند و وقتی با واکنش گر دوم واکنش می دهد، ذره خیلی کوچکی حاصل می آید [22]. اندازه قطرات آب وابسته به نسبت آب/ ماده فعال سطحی است و ماده فعال سطحی بین قطره

<sup>16</sup>- Surfactant

آب و فازآلی قرار می‌گیرد. فرایند بدین صورت است که ماده شیمیایی که در آب قابل حل است، به محلول اضافه شده و همزده می‌شود. از آنجایی که این ترکیب در فاز آلی حل نمی‌شود، به صورت یکنواخت در فاز آب حل می‌گردد. سپس ترکیب شیمیایی دوم که در فاز آلی حل می‌شود به محلول اضافه می‌گردد. مقادیر خیلی کمی از آن وارد فاز آبی شده و با ترکیب قابل حل در آب واکنش می‌دهد و ذرات کوچک را حاصل می‌آورد.

### 3-3-4-1) فرآیندهای شیمیایی مرطوب

فرآیندهای تولید نانوذرات بر پایه محلول، شامل رسوبدهی از فاز مایع، احیاء شیمیایی فاز مایع و تجزیه مواد اولیه شیمیایی به کمک امواج فراصوتی<sup>17</sup> و ریزموج<sup>18</sup> است.

به هر فرآیندی که طی آن مواد در حالت مایع یا محلول از طریق تراکم یا واکنش به حالت جامد تبدیل می‌شوند، رسوبدهی از فاز مایع اطلاق می‌گردد. نظیر روش حلال گرمایی<sup>19</sup>[23] و احیاء نمک یکی از روش‌های مورد تأیید برای تولید ذرات کلوئیدی فلزی است. این فرآیند شامل تجزیه نمک‌های فلزی در محیط‌های آلی و غیر آبی و احیاء کاتیون‌های فلزی می‌باشند[24].

اثرات شیمیایی روش استفاده از امواج فراصوتی از حفره‌های صوتی حاصل می‌شود که شامل شکل‌گیری، رشد و فروپاشی انفجاری حباب‌ها در مایع می‌باشد[25]. فروپاشی انفجاری حباب‌ها، ناحیه‌هایی با دمای بسیار بالا ایجاد می‌کند که به خاطر تشکیل فشار بی‌درو یا موج شوکی در درون فاز گازی است. شرایط در این نقاط داغ به این صورت است که دمای ناپایدار حدود 5000K و فشار حدود 1800atm می‌باشد[26]. این شرایط که در حین فروپاشی حباب‌ها حاصل می‌شود، باعث شکستن پیوندهای مختلف شده و باعث تولید شدن

<sup>17</sup> -Ultrasonic irradiation

<sup>18</sup> -Microwave

<sup>19</sup> -Solvothelmal

فلزات، کربیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی و... می‌گردد.

با تابش ریز موج به ترکیبات شیمیایی مولکول‌ها شروع به چرخش کرده و بر اثر اصطکاک انرژی حرارتی در درون ماده ایجاد می‌شود. این انرژی حرارتی درونی باعث می‌شود که مواد نانومتری در زمان کوتاهی سنتز شوند [27].

## 1-5-1 تکنیک‌های مورد استفاده در مطالعه خواص نانوذرات

### 1-5-1-1 پراش اشعه ایکس<sup>20</sup>

از تکنیک پراش اشعه ایکس در تحلیل پارامترهایی نظیر اندازه ذرات، ترکیب شیمیایی، تعیین فازهای کریستالی، تعیین ساختار بلوری و... استفاده می‌شود. در تحلیل طیف پراش اشعه ایکس از رابطه براگ استفاده می‌شود (رابطه 1-1).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-1)$$

با داشتن این رابطه می‌توان از روی طیف پراش اشعه ایکس فاصله بین صفحات کریستالی را بدست آورد. در معادله (1-1)،  $d$  فاصله بین صفحات کریستالی،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $n$  ضریب شکست بلور و  $\theta$  زاویه پراش است. از دیگر پارامترهایی که با استفاده از طیف اشعه ایکس قابل اندازه‌گیری است، اندازه ذرات است. با استفاده از پهنای قله در نصف ارتفاع طیف می‌توان اندازه ذرات را محاسبه کرد. بدین منظور از رابطه شرر<sup>21</sup> استفاده می‌شود.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-1)$$

که  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $\theta$  زاویه تفرق پیک مربوط به قله مشاهده شده،  $\beta$  پهنای قله مربوطه در نصف ارتفاع و  $0/9$  ضریب تصحیحی است که در این رابطه وارد می‌شود و  $D$  اندازه محاسبه شده ذرات بر حسب نانومتر است [28].

### 1-5-2 میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>22</sup> (TEM)

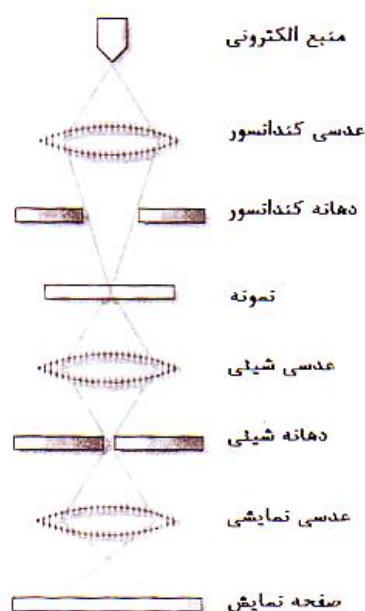
<sup>20</sup>- X-ray diffraction (XRD)

<sup>21</sup>-Scherrer

<sup>22</sup>-Transmission electron microscope

میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری نخستین نوع از میکروسکوپ‌های الکترونی بودند که اصول ساختمان آن مشابه با میکروسکوپ نوری است اما پرتوهای مورد استفاده به جای فوتون‌ها از الکترون‌ها که طول موجشان در حد انگستروم است تشکیل شده‌اند تا بوسیله آن ساختار داخلی ماده مورد مطالعه و تحلیل قرار گیرد. مراحل که در یک میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بدست آوردن اطلاعات طی می‌شود عبارتند از [1]:

- تولید یک جریان الکترونی از یک منبع الکترون و شتاب گرفتن آن بوسیله یک پتانسیل الکتریکی.
  - محدود شدن و متمرکز شدن پرتو الکترونی بوسیله عدسی‌های الکترومغناطیسی.
  - صورت گرفتن اندرکنش‌هایی در داخل نمونه پرتو دهی شده و تأثیرگذاری آنها بر پرتو الکترونی.
  - شناسایی اندرکنش‌های انجام گرفته بر روی پرتو الکترونی و تأثیرات آن و تبدیل آن به تصویر.
- در شکل (6-1) نمای کلی یک میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شده است.



شکل (6-1) نمای ساده شده از مسیر پرتوها و بخش‌های مهم TEM

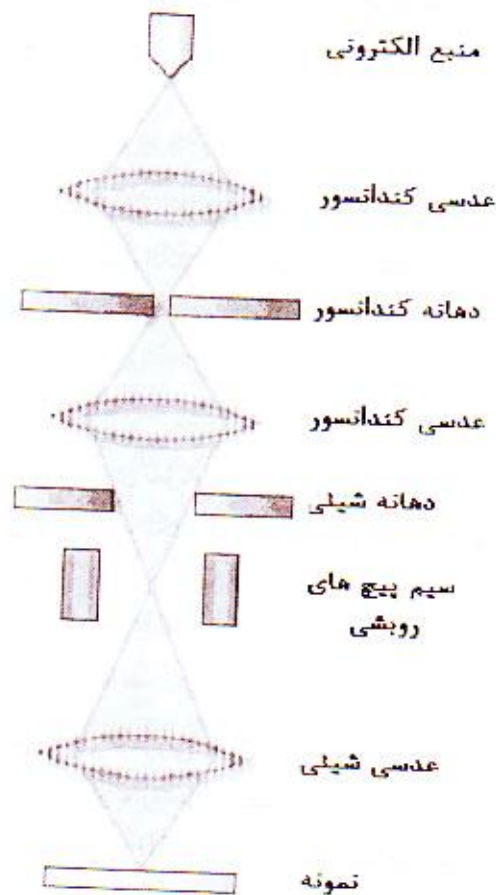
### 1-5-3) میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>23</sup> (SEM)

از میکروسکوپ های الکترونی روبشی عمدتاً جهت مطالعه ساختارهای سطحی یا نزدیک به سطح نمونه استفاده می شود. در این نوع میکروسکوپ باریکه الکترونی به سطح نمونه تابیده و منعکس می گردد. در ادامه این پرتوها توسط دکتورها جمع آوری می شود و به فوتون نوری تبدیل می گردد تا تصویر مرئی ایجاد گردد. این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی تصویر می دهد. سطح نمونه هایی که با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی می شوند باید دارای هدایت الکتریکی باشند در غیر این صورت الکترونی که به سطح نمونه تابیده می شود دفع نمی گردد و روی سطح باقی مانده و در نهایت ایجاد بار ساکن می کند. در نتیجه الکترون های بعدی با این بار ساکن با بار هم نام برخورد کرده و دفع یا منحرف می شوند و در نتیجه تصویر حاصله ناپایدار می گردد و پدیده ای به نام تأثیر بار<sup>24</sup> رخ می دهد که در بعضی جاهای سطح روشنایی تصویر با ایجاد بار ساکن زیاد می شود و دوباره با دفع ناقص آن تیره می شود. با نشان دادن لایه نازکی از طلا یا کربن روی سطح، نمونه های غیرهادی، هدایت الکترونی پیدا می کند و الکترون های سطحی دفع می شوند و مشکل فوق حل می شود و در نتیجه وضوح تصاویر نیز بهبود می یابد [2].

---

<sup>23</sup>- Scanning electron microscope

<sup>24</sup>-Charging effect

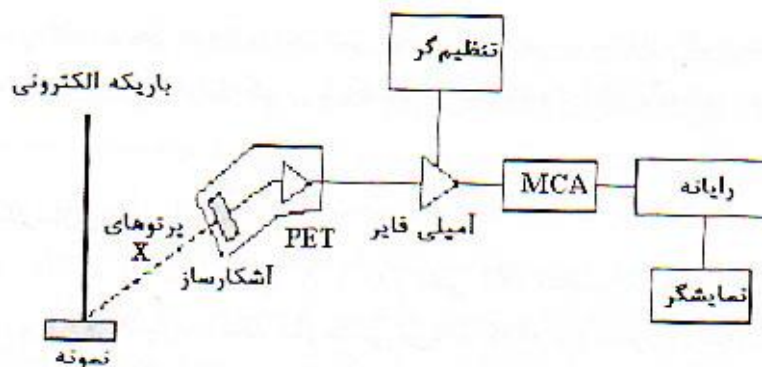


شکل (7-1) شمای کلی یک میکروسکوپ الکترونی رویشی

#### 4-5-1) آنالیز EDX

در طی بمباران الکترونی نمونه پرتوهای X با انرژی های متفاوت بوجود می آیند ( شکل 1-8) که با تفکیک آنها در روش EDX تشخیص ترکیب عنصری نمونه آنالیز شده امکان پذیر می گردد. باید توجه داشت که در هنگام بمباران الکترونی نمونه، الکترون هایی که از اتم های نمونه بیرون پرتاب می شوند به صورت سیگنال های مختلف قابل دریافت می باشند. هر سیگنال حاصل واکنش های خاص بین برهم کنش الکترون ها و نمونه می باشد و ممکن است اطلاعات خاصی در مورد نمونه را فراهم نماید. آشکار ساز پرتو X در سیستم EDX تعداد پرتوهای X ساطع شده را در مقابل انرژی آنها شمارش می نماید. انرژی هر پرتو X مربوط به عنصری است که پرتو X از آن ساطع شده است. با بدست آوردن طیفی از انرژی در مقابل پرتوهای X شمارش

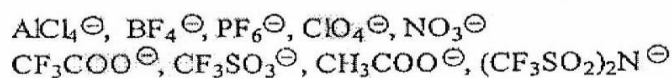
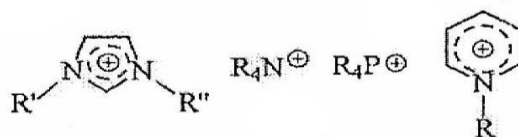
شده، برآوردهای کیفی و کمی عناصر موجود در حجمی از نمونه که آنالیز شده امکان پذیر می گردد [2].



شکل (1-8) نمایش نمادین از یک طیف سنج EDX

## 1-6 مایعات یونی 25

مایعات یونی در نگاهی ساده مایعاتی هستند که به طور کامل از یون ها تشکیل شده اند و شامل کاتیون های آلی نظیر تترا آلکیل آمونیوم، تترا آلکیل فسفونیوم، آلکیل پیریدینیوم، 1 و 3 دی آلکیل ایمیدازولیم و ... می باشند. این ترکیبات می توانند دارای آنیون های آلی و یا معدنی متنوعی باشند.



شکل (1-9) برخی از آنیون ها و کاتیون های متداول در مایعات یونی مایعات یونی ترکیبات جدیدی نیستند. اولین ترکیب از این خانواده اتیل آمونیوم نیترات بود که در سال 1914 با دمای



ذوب  $12^{\circ}\text{C}$  گزارش گردید [29]. در پایان دهه 1940 استفاده از - N آلکیل پیریدنیوم کلرو آلومینات ها به عنوان الکترولیت برای الکترودهای آلومینیوم مورد مطالعه قرار گرفت [31] و [30]. اولین مثال از مایعات یونی مبتنی بر کاتیون های دی آلکیل ایمیدازولیم در ابتدای دهه 1980 گزارش گردید [31]. این ترکیبات محتوی آنیون های کلرو آلومینات بودند که استفاده مفید آنها در نقش همزمان حلال و کاتالیزور در واکنش های آسیلاسیون فریدل-کرافت اثبات شده است [32]. اما یکی از محدودیت های استفاده از این نوع ترکیبات، واکنش پذیری آنیون کلرو آلومینات در مقابل آب است. اولین حلال یونی جدید با خصوصیات ویژه نظیر پایداری در محیط های مختلف و قابل استفاده در واکنش های کاتالیزوری هموژن به نام اتیل متیل ایمیدازولیم تترافلورو بورات ( $[\text{Emim}] \text{BF}_4$ ) در سال 1992 معرفی گردید [33]. به دنبال معرفی این مایع یونی، آنیون هگزا فلوروفسفات آن نیز گزارش گردید [34]. مایعات یونی در مقایسه با حلال های آلی مزایای زیادی دارند. از جمله اینکه حلال های یونی بسیاری از مواد آلی و معدنی و ترکیبات آلی فلزی را در خود حل می کنند، قطبیت بالایی دارند، فشار بخار ناچیزی داشته، اشتعال پذیر نیستند، با تغییر آنیون ها و کاتیون ها می توان خصوصیات این دسته از حلال ها را برای کاربرد خاص تغییر داد و به همین دلیل به این مواد حلال های طراح<sup>26</sup> گفته می شود [35-36].

## 1-6-1 خواص فیزیکی مایعات یونی

### 1-6-1-1 نقطه ذوب

پایین بودن نقطه ذوب این دسته از حلال ها به ترکیب شیمیایی آنها مربوط می شود. ترکیب کاتیون های بزرگ و نامتقارن آلی و آنیون های کوچک معدنی انرژی شبکه را کاهش می دهد. حضور شاخه های آلکیل بزرگ و نامتقارن بر روی کاتیون کاهش نقطه ذوب را به دنبال دارد [37]. در برخی

<sup>26</sup> - Designer Solvents

موارد بزرگ بودن آنیون ها نیز نقش مهمی در کاهش نقطه ذوب ایفا می کند.

جدول (1-1) دمایی ذوب تعدادی از مایعات یونی

مایع یونی	دمای ذوب (°C)
[C <sub>2</sub> mim]PF <sub>6</sub>	60-58
[C <sub>3</sub> mim]PF <sub>6</sub>	40
[C <sub>4</sub> mim]PF <sub>6</sub>	10
[C <sub>2</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	4
[C <sub>4</sub> mim]Cl	41
[C <sub>4</sub> mim]I	-72

## 1-6-1-2 پایداری حرارتی

بیشتر مایعات یونی پایداری حرارتی بالایی داشته و در دمایی حدود 400°C با حداقل فشار بخار تولید شده شروع به تجزیه می کنند. مطالعات تجزیه وزنی حرارتی<sup>27</sup> نشان داده است که دمایی تجزیه حرارتی به ساختار نمک و نوع کاتیون و آنیون وابسته می باشد، جدول (1-2) داده های پایداری حرارتی را برای تعدادی از مایعات یونی مبتنی بر کاتیون ایمیدازولیم نشان می دهد. بطوری که مایعات یونی حاوی آنیون های فلئوئوردار پایداری حرارتی بیش از 400°C ایجاد می کنند [38]. ولی آنیون های هالید بطور فزاینده ای پایداری حرارتی را کاهش می دهند. پایداری نسبی مایعات یونی با کاتیون مشابه به صورت  $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- \sim \text{BF}_4^- > \text{Halide}$  بوده و افزایش طول زنجیر کربنی کاتیون باعث کاهش پایداری حرارتی می شود [37].

جدول (1-2) دمایی پایداری حرارتی تعدادی از مایعات یونی

<sup>27</sup> -Thermal gravimetric analysis (TGA)

<b>Surname:</b> Taghvaei	<b>Name:</b> Vahideh
<b>Title of thesis:</b> Investigation on properties of ZnO, SnO <sub>2</sub> , CuS, ZnS, PbS and CdS nanoparticles prepared in presence of an ionic liquid using solvothermal method.	
<b>Supervisor:</b> Dr. Aziz Habibi –Yangjeh	
<b>Advisor:</b> Dr. Mehdi Behboudnia	
<b>Graduate Degree:</b> Master of Science (M.Sc.)	<b>Major:</b> Chemistry
<b>specialty:</b> Physical Chemistry	
<b>University:</b> Mohaghegh Ardabili	
<b>Faculty :</b> Department of Applied Chemistry	
<b>Graduation date:</b> 26/08/2009	<b>Number of pages:</b> 136
<b>Keywords:</b> Zinc oxide, Tin oxid, Copper sulfide, Zinc sulfide, Lead sulfide, Cadmium sulfide, Ionic liquid, Photocatalysis, Nanoparticle.	
<p><b>Abstract:</b></p> <p>Nanometric semiconductor particles exhibit novel properties significantly different from those of the bulk materials. In nanoparticles, due to large surface to volume ratio surface atoms represent a greater percentage of the total structure. These atoms on surfaces and edges are not fully coordinated. and therefore are more reactive. In this thesis ZnO, SnO<sub>2</sub>, CuS, ZnS, PbS and CdS nanoparticles were produced by the solvothermal method and in presence of an room temperature ionic liquid (RTIL). The prepared samples were characterized by powder X- ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) techniques. Photocatalytic activity and adsorption capacity of the nanoparticles in presence of the RTIL toward methylene blue (MB) were carried out. The results demonstrate that photocatalytic activity of the nanomaterials prepared in presence of the RTIL is higher than the prepared samples in water.</p>	



**Department of Applied Chemistry**

**Investigation on properties of ZnO, SnO<sub>2</sub>, CuS, ZnS, PbS and CdS nanoparticles prepared in presence of an ionic liquid using solvothermal method.**

**Supervisor:**

**Dr. Aziz Habibi -Yangjeh**

**Advisor:**

**Dr. Mehdi Behboudnia**

**By**

**Vahideh Taghvaei**

**University of Mohaghegh Ardabili**

**August 2009**