

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

اصلاح سطح نانو ذرات اکسید نیکل (II)

دانشجو: ام کلثوم یوسفی

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

شهریور ۹۲

پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

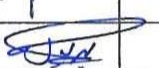
دانشکده : شیمی

گروه : معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم ام کلثوم یوسفی
تحت عنوان: اصلاح سطح نانو ذرات اکسید نیکل (II)

در تاریخ ۹۲/۶/۲۷ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد ^{شیمی معدنی} مورد ارزیابی و با درجه بسیار خوب مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	-		دکتر اسماعیل سلیمانی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر منصور عرب چم جنگلی		دکتر رضا طبیبی
			دکتر بهرام بهرامیان



ما حصل آموخته هایم را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادرم

آنان که مهر آسمانیشان آرام بخش آلام زمینیم است. که
هر چه آموخته‌ام در مکتب عشق آنان بوده و هر چه
بکوشم قطره‌ای از دریای بیکران مهربانیشان را سپاس
توانم گفت.

خواهر و برادرانم

همراهان همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم و نیایش
عزیزم.

مهربان فرشتگانی که

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت
خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای
زندگیم، مدیون حضور آنهاست.

تشکر و قدردانی

شکرو سپاس خدای را که با الطاف ربانی‌اش توفیق داد تا این پایان‌نامه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پویندگان و رهروان علم و دانش را خواهانم.

اینک که حاصل همه تلاش‌ها به ثمر رسید بر خود واجب می‌دانم تا در کمال ادب و احترام مراتب سپاس و قدردانی خالصانه و صمیمانه را از همه کسانی که من را در این پایان‌نامه یاری نموده‌اند ابراز داشته به ویژه از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که از مشاوره و راهنمایی‌های بی‌شائبه ایشان بهره بردم.

تعهد نامه

اینجانب **ام‌کلثوم یوسفی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **اصلاح سطح نانو ذرات اکسید نیکل (II)** تحت راهنمایی آقای دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می‌شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

سطح نانوذرات NiO به وسیله دو اسید چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) در کلروفرم و دمای اتاق اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده NiO به کمک طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری شناسایی و تأیید شدند. سپس درجه چربی دوستی نانوذرات نیز میزان پراکندگی آنها در محیط‌های آلی نظیر استون و پارافین مایع اندازه‌گیری شد.

سرانجام، از نانوذرات اصلاح شده و اصلاح نشده در نقش کاتالیزگر در رنگبری نوری رنگ متیل اورانژ استفاده گردید و با استفاده از طیف سنجی UV-Vis میزان جذب این محلول‌ها تعیین شد. نتایج جذب محلول نشان داد که فعالیت فتوکاتالیزوری بر روی متیل اورانژ با اصلاح سطح نانوذرات NiO به وسیله اسیدهای چرب کاهش می‌یابد.

از ویژگی‌های این روش اصلاح سطح نانوذره NiO به وسیله اسیدهای چرب، پراکندگی خوب نانوذرات، سوسپانسیون پایدار در حلال استون، سازگاری مناسب با محیط آلی، کاهش انباشتگی و کلوخه شدن است.

کلمات کلیدی: اصلاح سطح، نانوذرات اکسید نیکل، اسید استئاریک، اسید پالمیتیک، پراکندگی،

فعالیت فتوکاتالیزوری، متیل اورانژ

لیست مقاله‌های مستخرج از این پایان‌نامه:

(۱) اسماعیل سلیمانی، ام‌کلثوم یوسفی، رقیه طاهری، "اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل به وسیله‌ی اسید پالمیتیک". اولین کنفرانس ملی فناوری نانو از تئوری تا کاربرد- دانشگاه اصفهان - ۲۵ خرداد ۹۲.

2) Esmail Soleimani, Ome kolsoum Yousefi, Roghaye Taheri, "Surface modification of NiO nanoparticles by stearic acid" *The first national conference on new technologies in chemistry and chemical engineering*, International conference center of Abgineh Tehran, 16 May 2013.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: اصلاح سطح نانو ذرات و فعالیت فتوکاتالیزوری

۲-۱-۱- مقدمه	۲
۲-۲-۱- نانو و فناوری نانو	۲
۳-۱- تاریخچه فناوری نانو	۵
۴-۱- نانو ذرات	۷
۵-۱- خواص نانو ذرات	۷
۶-۱- روش‌های ساخت نانو ذرات	۹
۱-۶-۱- فرایندهای بر پایه فاز بخار	۹
۲-۶-۱- فرایندهای بر پایه فاز مایع	۱۰
۳-۶-۱- فرایندهای بر پایه حالت جامد	۱۰
۷-۱- تعیین مشخصات نانو ذرات	۱۰
۸-۱- کاربردهای نانو ذرات	۱۱
۹-۱- اهمیت فرایند اصلاح سطح	۱۲
۱۰-۱- اکسید نیکل (NiO)	۱۸
۱۱-۱- اسیدهای چرب	۱۹
۱۲-۱- رنگ آزو	۲۰
۱۳-۱- فتوکاتالیزور	۲۱
۱-۱۳-۱- مکانیسم تخریب فتوکاتالیزوری در حضور نور فرابنفش	۲۲

فصل دوم: بخش تجربی و آزمایشگاهی

- ۱-۲- مواد شیمیایی به کار گرفته شده..... ۲۶
- ۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده..... ۲۶
- ۳-۲- طراحی و ساخت فتوراکتور..... ۲۷
- ۴-۲- اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل..... ۲۸
- ۵-۲- اندازه‌گیری درجه چربی دوستی..... ۲۸
- ۶-۲- بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی ۲۹
- ۲-۶-۱- بررسی اثر مقدار اصلاح کننده..... ۲۹
- ۲-۶-۲- بررسی اثر زمان اختلاط در اصلاح سطح..... ۳۰
- ۳-۶-۲- بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح..... ۳۰
- ۷-۲- آزمایش پراکندگی نانو ذرات در محیط‌های آلی ۳۱
- ۸-۲- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات NiO ۳۱

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۱-۳- مشخصه‌یابی نانو ذرات اصلاح شده..... ۳۴
- ۳-۱-۱- بررسی طیف‌های FT- IR..... ۳۴
- ۳-۱-۲- بررسی طیف‌های XRD..... ۳۷
- ۳-۱-۳- بررسی تصاویر SEM..... ۳۹
- ۴-۱-۳- آنالیز عنصری CHN..... ۴۱
- ۲-۳- بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی..... ۴۲
- ۳-۲-۱- بررسی اثر مقدار اصلاح کننده..... ۴۲

۴۴.....	۳-۲-۲- بررسی اثر زمان واکنش اصلاح سطح نانو ذرات NiO
۴۶.....	۳-۲-۳- بررسی اثر دما در اصلاح سطح
۴۷.....	۳-۳- پراکندگی نانو ذرات NiO اصلاح شده
۴۸.....	۳-۴- خاصیت فتوکاتالیزوری
۵۱.....	۳-۵- نتیجه گیری
۵۱.....	۳-۶- آینده نگری
۵۲.....	مراجع

فصل اول

اصلاح سطح نانو ذرات و فعالیت فتوکاتالیزوری

۱-۱- مقدمه

امروزه گسترش فعالیت و کاربرد فناوری نانو توجه بسیاری از محققین و دانشمندان را به خود معطوف کرده است. ویژگی‌های ذرات بسیار ریز نسبت به ذرات توده‌ای باعث کاربرد متنوع در صنایع الکترونیکی در نقش ریز پردازنده‌ها، سنسورها، نیمه هادی‌ها و ... شده است. در پزشکی و بیوشیمی در نقش ذراتی که اندازه آن‌ها کوچک‌تر از ابعاد یک سلول زنده‌اند می‌توانند به درون سلول وارد و تغییرات مؤثری را بوجود آورند. در صنعت به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم، نانو ذرات می‌توانند کاربردهای زیادی مانند رفتار کاتالیزوری داشته باشند [۱].

جهت بهبود و کارایی در عملکرد این ذرات در محیط‌های مختلف آبی و آلی و همچنین برای کاهش اثرات سمی آن‌ها از ترکیبات پوشاننده‌ای در نقش عوامل پایدارکننده استفاده می‌شود. از جمله این عوامل می‌توان به اسیدهای چرب، فلوفنامیک اسید، گلوکز، پلیمرها، ترکیبات تیول‌دار و آمینو اسیدها اشاره کرد [۲].

با توجه به اینکه موضوع فناوری نانو از مباحث نوین بوده و تا حدودی برای همگان شناخته شده است در این فصل ابتدا تعاریف و مفاهیم اولیه ارائه و بررسی می‌شوند.

۱-۲- نانو و فناوری نانو

واژه نانو یک پیشوند یونانی به معنای کوتوله است. یک نانومتر معادل یک میلیارد متر (10^{-9}) می‌باشد که نسبت به قطر موی انسان که یک دهم میلی متر است، صدهزار بار کوچک‌تر است. مواد در مقیاس نانو، موادی را شامل می‌شوند که ابعادشان در سطح کم‌تر از یک میکرون است. این اندازه تقریباً پهنایی معادل ۳ تا ۴ اتم می‌باشد. خواص مواد با چنین ابعاد و اندازه‌هایی، با مواد

متعارف، اساساً متفاوت بوده و به همین لحاظ تحقیقات در حوزه‌ی نانومواد، روز به روز بیشتر می‌شود. از آن‌جا که خواص مواد قویاً به اندازه اجزای تشکیل دهنده و به عبارتی ریز دانه‌ها وابسته است، موادی که ریزدانه‌های آن‌ها در مقیاس نانو طراحی می‌شوند از کیفیت‌های خوبی برخوردارند که در مواد معمولی یافت نمی‌شوند. اهمیت این مقیاس از دیدگاه مکانیک کوانتومی، خاصیت موجی الکترون‌های داخل ماده و تقابل اتم‌ها با یکدیگر، از جابه‌جایی مواد در مقیاس نانو اثر می‌پذیرد [۳]. مقایسه ابعادی آنچه که به صورت طبیعی وجود دارد در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: مقایسه بین اندازه مواد مختلف بر اساس مقیاس نانو

فناوری نانو چیست؟ نخستین کسی که واژه‌ی فناوری نانو را مطرح کرد، نوریو تانیگوچی^۱، استاد دانشگاه علوم توکیو بود که در سال ۱۹۷۴ این واژه را برای توصیف ساخت مواد دقیق در ابعاد نانومتر به‌کاربرد. فناوری نانو عبارت از کاربرد ذرات در ابعاد نانو می‌باشد. به بیان دیگر ساخت مواد، قطعات و سامانه‌های مفید در مقیاس نانومتر و بهره‌برداری از خصوصیات و پدیده‌های جدید حاصل از آن است.

1. Norio Taniguchi

در حالی که تعاریف زیادی برای فناوری نانو وجود دارد، به نظر می‌رسد تعریف بنیاد نانو فناوری آمریکا یکی از جامع‌ترین تعاریف بوده که در بر گیرنده مفاهیم ذیل است [۴]:

➤ توسعه فناوری و تحقیقات در سطوح اتمی، مولکولی و یا ماکرومولکولی در مقیاس اندازه‌ای

یکتا ۱۰۰ نانومتر

➤ خلق و استفاده از ساختار، ابزار و سیستم‌های یکه به دلیل اندازه کوچک، خواص و عملکرد

نوینی ارائه می‌دهند.

➤ توانایی کنترل یا دست‌کاری در سطوح اتمی مواد

چنانچه از تعریف فوق بر می‌آید، نانو فناوری یک رشته نیست بلکه رویکردی جدید در تمام رشته‌هاست. برای نانو فناوری کاربردهایی را در حوزه‌های مختلف از جمله غذا، دارو، تشخیص پزشکی، الکترونیک، کامپیوتر، ارتباطات، حمل و نقل، محیط زیست، هوا و فضا و مواد در نظر گرفت. کاربردهای وسیع و پیامدهای اجتماعی سیاسی، این فناوری را به‌عنوان فرارشته‌ای مطرح نمود. به‌طوری که یکی از ویژگی‌های مهم آن، جنبه چند رشته‌ای آن است. مفهوم چند رشته‌ای در نانو فناوری بدان معناست که نیروی کاری نانو فناوری باید دارای بینش وسیعی از مفاهیم زیست شناسی، فیزیک، شیمی، اصول مهندسی طراحی، کنترل فرایند و محصولات باشد. برای درک مفاهیم پایه‌ای و تدوین قوانین در مقیاس نانو تقریباً به تمامی علوم نیاز است. مثلاً علم فیزیک نیاز است، زیرا دنیای نانو دنیای توابع موج، تونل زنی کوانتومی و کشف نیروهای اتمی ناشناخته است. علم شیمی نیاز است، زیرا روش‌های پیوند مولکول‌ها با یکدیگر و چگونگی ترکیب مواد را بیان می‌کند. اصول مهندسی نیاز است تا بتوان قابلیت‌تولید حیات اقتصادی را تضمین کرد، اصل چند رشته‌ای بودن نانو فناوری بیانگر این حقیقت است که این علم رشته جدیدی نیست بلکه رویکردی جدید در تمام رشته‌هاست و تمام عرصه‌های مختلف علم و فناوری را در بر می‌گیرد. استفاده از این فناوری در کلیه علوم باعث شده که تحقیقات در زمینه نانو به‌عنوان چالش اصلی علمی و صنعتی پیش روی جهانیان باشد [۵].

۱-۳- تاریخچه فناوری نانو

استفاده از این فناوری توسط انسان بر خلاف تصور عمومی دارای سابقه تاریخی طولانی می‌باشد. در این رابطه شواهدی مبنی بر نانو ساختاری بودن رنگ آبی به کار برده شده توسط قوم مایا وجود دارد. پس از آن رومی‌ها از این موادر ساخت جام‌هایی با رنگ‌های زنده استفاده کردند. گویا قدیمی‌ترین شیء به دست آمده که از این طریق ساخته شده، جام لیکرگوس^۱ باشد که متعلق به قرن چهارم میلادی است. بر روی این جام رومی تصویری به صورت برجسته از شاه افسانه‌ای لیکرگوس نقش بسته است. این جام بسته به جهت نوری که به آن تابیده به رنگ‌های متفاوتی دیده می‌شود، نور انعکاس یافته از آن سبز است، ولی با تاباندن نور به داخل جام، به رنگ قرمز دیده می‌شود (شکل ۱-۲). تجزیه‌ی این شیشه حکایت از وجود مقدار کمی بلورهای فلزی ریز ۷۰ نانومتری دارد، که حاوی نقره و طلا با نسبت مولی تقریباً ۱۳ به یک است.



شکل ۱-۲: رنگی شدن جام لیکرگوس در معرض نور

1. Lycurgus

شاید بتوان بزرگ‌ترین تحول تاریخ فناوری نانو را سخنرانی فیزیکدانی به نام ریچارد فیمن^۱ در کنفرانس انجمن فیزیک آمریکا در سال ۱۹۵۹ دانست. در این کنفرانس ایشان با ارائه مقاله‌ای به نام "فضای کافی در پایین وجود دارد"؛ درباره‌ی دستکاری مواد در ابعاد اتمی صحبت نمود و ایده فناوری نانو را برای مردم آشکار ساخت [۶]. برخی از رویدادهای مهم تاریخی در شکل‌گیری فناوری و علوم نانو به طور خلاصه در جدول ۱-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۱: تاریخچه فناوری نانو

تاریخ	رویدادهای مهم در زمینه فناوری نانو
۱۸۵۷	مایکل فارادی محلول کلئیدی طلا را کشف کرد
۱۹۰۵	تشریح رفتار محلول‌های کلئیدی توسط آلبرت انیشتین
۱۹۳۲	ایجاد لایه‌های اتمی به ضخامت یک مولکول توسط لنگمویر ^۲
۱۹۵۹	فیمن ایده "فضای زیاد در سطوح پایین" را برای کار با مواد در مقیاس نانو مطرح کرد
۱۹۷۴	برای اولین بار واژه فناوری نانو توسط نوریو تانیگوچی بر زبان‌ها جاری شد
۱۹۸۱	IBM ^۳ دستگاهی اختراع کرد که به کمک آن می‌توان اتم‌ها را تک تک جابه‌جا کرد
۱۹۸۵	کشف ساختار جدیدی از کربن C ₆₀
۱۹۹۰	شرکت IBM توانایی کنترل نحوه قرارگیری اتم‌ها را نمایش گذاشت
۱۹۹۱	کشف نانو لوله‌های کربنی
۱۹۹۳	تولید اولین نقاط کوانتومی با کیفیت بالا
۱۹۹۷	ساخت اولین نانو ترانزیستور
۲۰۰۰	ساخت اولین موتور DNA
۲۰۰۱	ساخت یک مدل آزمایشگاهی سلول سوخت با استفاده از نانو لوله
۲۰۰۲	شلوارهای ضدلک به بازار آمد
۲۰۰۳	تولید نمونه‌های آزمایشگاهی نانوسلول‌های خورشیدی
۲۰۰۴	تحقیق و توسعه برای پیشرفت در عرصه فناوری نانو ادامه دارد

1. Richard Feynman

2. Langmuir

3. International Business Machines Corporation

۱-۴- نانو ذرات

نانو ذره به ماده‌ای گفته می‌شود که حداقل در یک بعد بین یک تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. این ذرات متشکل از ده‌ها و هزاران اتم و مولکول می‌باشند که ساختارهای مختلفی مانند آمورف، کریستالی، کروی، سوزنی شکل و... دارند.

نانو ذرات در حال حاضر از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند؛ معمول‌ترین آن‌ها نانو ذرات سرامیکی هستند، که از فلز و اکسیدهای فلزی (نظیر اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO)، آلومینا (Al_2O_3) و اکسید آهن (Fe_2O_3)) و نانو ذرات سیلیکات تقسیم می‌شوند. نانو ذرات سرامیکی فلزی یا اکسید فلزی تمایل به داشتن اندازه یکسانی در هر سه بعد، از دو یا سه نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر دارند، ممکن است شما انتظار داشته باشید که چنین ذرات کوچکی در هوا معلق بمانند اما در واقع آن‌ها به وسیله نیروهای الکتروستاتیک به یکدیگر چسبیده و به شکل پودر بسیار ریزی رسوب می‌کنند [۷].

۱-۵- خواص نانو ذرات

با گذر از میکروذرات به نانو ذرات، برخی خواص فیزیکی تغییر می‌کنند که دو مورد مهم آن‌ها عبارتند از:

۱- افزایش نسبت مساحت سطح به حجم

۲- ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی

یکی از مهم‌ترین خواص نانو ذرات نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها می‌باشد، یعنی اتم‌های موجود در سطح، کسر بالایی از اتم‌های یک ذره را تشکیل می‌دهند. لذا این نسبت به همراه اندازه و شکل تقریباً یکنواخت، باعث ایجاد خواص کاملاً متفاوتی در مقایسه با ذرات درشت‌تر می‌گردند [۸].

همچنین به محض آن که ذرات به اندازه کافی کوچک شوند، رفتار مکانیک کوانتومی از خود نشان می‌دهند. خواص نقاط کوانتومی مثالی از این نوع می‌باشد.

همان‌طور که در بالا اشاره شد یکی از خواص مهم نانو ذرات نسبت سطح به حجم بالای آن‌هاست. با استفاده از این خاصیت می‌توان کاتالیزورهای قدرتمندی را در ابعاد نانومتری تولید کرد. این نانو کاتالیزورها راندمان واکنش‌های شیمیایی را به شدت افزایش داده و همچنین به میزان چشم‌گیری از تولید مواد زائد در واکنش‌ها جلوگیری می‌کنند.

به کارگیری نانو ذرات در تولید مواد دیگر باعث افزایش استحکام آن‌ها می‌شود و یا وزن آن‌ها را کم می‌کند. مقاومت شیمیایی و حرارتی آن‌ها را بالا می‌برد و واکنش پذیری آن‌ها را در برابر نور و پرتوهای دیگر تغییر می‌دهد. بنابراین یکی از کاربردهای آن‌ها، استفاده از این مواد در تهیه نانو کامپوزیت‌هاست. با استفاده از نانو ذرات نسبت استحکام به وزن مواد کامپوزیتی افزایش خواهد یافت. اخیراً در ساخت شیشه‌های ضد آفتاب از نانو ذرات ZnO استفاده شده است. استفاده از این ماده علاوه بر افزایش کارایی این نوع شیشه‌ها، عمر آن‌ها را چند برابر می‌کند. از نانو ذرات در ساخت انواع ساینده‌ها، رنگ‌ها، لایه‌های محافظتی جدید و مقاوم برای شیشه‌ها، عینک‌های ضدجوش و نشکن، کاشی‌ها و در حفاظت الکترومغناطیس شیشه‌های اتومبیل و در و پنجره استفاده کرد.

پوشش‌های ضد نوشته برای دیوارها و پوشش‌های سرامیکی برای افزایش استحکام باتری‌های خورشیدی نیز با استفاده از نانو ذرات ساخته شده‌اند [۹]. برخی از ویژگی‌های نانو ذرات در جدول ۱-۲ به طور خلاصه آمده است:

جدول ۱-۲: ویژگی‌های نانو ذرات [۲]

اثر کاتالیزوری بهتر، به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر	کاتالیزوری
افزایش هدایت الکتریکی در سرامیک‌ها با استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی، افزایش مقاومت الکتریکی در فلزات	الکتریکی
افزایش مغناطیسیته با اندازه بحرانی دانه‌ها، رفتار سوپر پارامغناطیسیته ذرات	مغناطیسی
خصوصیات فلئورسنسی، افزایش اثر کوانتومی کریستال‌های نیمه‌هادی	نوری
افزایش نفوذپذیری از بین حصارهای بیولوژیکی (غشاء و سد خونی-مغزی و غیره) و بهبود زیست سازگاری	بیولوژیکی

۱-۶- روش‌های ساخت نانو ذرات

برای تولید نانو ذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه گروه تقسیم می‌شوند که در ذیل به شرح هر یک از آن‌ها پرداخته می‌شود [۸].

۱-۶-۱- فرایندهای بر پایه فاز بخار

روش‌های بر پایه فاز بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس تصعید سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. مهم‌ترین مزیت این روش میزان آلودگی کم است. در نهایت اندازه ذره با تغییر عواملی نظیر دما، محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به رسوب‌دهی فیزیکی بخار^۱ و رسوب‌دهی شیمیایی بخار^۲ و پاشش حرارتی^۳ اشاره نمود.

1. Physical Vapor Deposition (PVD)
2. Chemical Vapor Deposition (CVD)
3. Thermal Spray

۱-۶-۲- فرایندهای برپایه فازمایع

استفاده از روش‌های برپایه فاز مایع شامل رشد نانو ذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. در این روش‌ها اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرایند، هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه و پر حجم هستند، اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد. روش سل- ژل و روش‌های شیمیایی تراز این دسته روش‌ها هستند.

۱-۶-۳- فرایندهای بر پایه حالت جامد

از روش فرایندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانو ذرات استفاده نمود. خواص نانو ذرات حاصل تحت تأثیر نوع ماده آسیاب کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد. از این روش می‌توان برای تولید نانو ذرات موادی استفاده نمود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند.

۱-۷- تعیین مشخصات نانو ذرات

پس از فرایند ساخت و تولید، به ابزارها و تکنیک‌هایی نیاز است تا ثابت شود مواد، ابزار و یا سیستم‌ها در مقیاس نانو ساخته شده‌اند.

مشخصه‌یابی مواد نانو در واقع، تعیین مشخصات متنوع نانو ساختارها اعم از اندازه و شکل ذرات، خواص نوری، مکانیکی، سطحی (زبری، یکنواختی و ...)، مغناطیسی و غیره می‌باشد. برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده از ابزار و تکنیک‌هایی استفاده می‌شود که اطلاعات دقیق و مفیدی را از

ابعاد نانو به ما بدهد. از آن جا که خواص منحصر به فرد نانو مواد به شدت وابسته به اندازه ذره، ساختار سطحی و برهمکنش‌های بین ذرات تشکیل دهنده‌ی آنهاست. بنابراین، مشخصه‌یابی آنها در توسعه و کاربردی کردن نانو مواد بسیار مهم است. برخی از روش‌هایی که جهت مشخصه‌یابی و آنالیز خواص نانو مواد استفاده می‌شوند عبارتند از: روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲، پراش اشعه ایکس^۳، طیف سنجی مادون قرمز، UV-Vis، آنالیز حرارتی و همچنین روش‌های تعیین اندازه و سطح ویژه ذرات [۱۰].

۸-۱- کاربردهای نانو ذرات

گوناگونی مواد نانوذره‌ای به اندازه تنوع کاربردهای آنها است، برخی از زمینه‌هایی که نانو ذرات کاربرد دارند، عبارتند از:

پزشکی: تشخیص، دارورسانی، ساخت اعضای مصنوعی.

شیمی و محیط زیست: کاتالیزورها، فیلترها، رنگ‌ها و پوشش‌ها، ساینده‌ها، روان کننده‌ها.

فناوری اطلاعات و ارتباطات: ساخت حافظه‌هایی با قدرت ذخیره اطلاعات بالا، ساخت وسایل نیمه-هادی جدید، ساخت وسایل الکترواپتیکی جدید، نمایشگرها، کامپیوترهای کوانتومی.

صنایع سنگین: صنایع هوا فضا و دفاعی، مواد ساختمانی، پالایشگاه‌ها، صنایع خودروسازی.

دیگر کاربردها: صنایع غذایی، لوازم خانگی، ابزارهای اپتیکی، نساجی، لوازم آرایشی و کشاورزی.

1.Scanning Electron Microcopy(SEM)
2.Transmission Electron Microscopy(TEM)
3. X- Ray Diffraction (XRD)

این‌ها تنها مواردی از کاربردهای بسیار زیادی هستند که برای نانو ذرات قابل تصور است [۱۱].

۹-۱- اهمیت فرایند اصلاح سطح

نانو مواد در سال‌های اخیر به علت کارایی بالایی که در حوزه‌های وسیعی از زمینه‌های مختلف دانش مانند الکترونیک، کاتالیزور، سرامیک، ذخیره داده‌های مغناطیسی پیدا کردند؛ گسترش قابل توجهی یافته‌اند. همچنین به دلیل نسبت سطح به حجم بالای نانو ذرات اتم‌های قرار گرفته شده در مناطق سطحی نقش عمده‌ای را در خواص الکتریکی، نوری و ترمودینامیکی دارند [۶].

با این حال استفاده از آن‌ها با چالش مواجه شده، زیرا بسیاری از نانو ساختارها به دلیل اندازه کوچک ذرات و واکنش‌پذیری بالای سطحی، بدون محافظت سطحی دستخوش تجمع و انباشتگی^۱ می‌شوند [۱۲].

از سوی دیگر سطح بیشتر نانو ذرات معدنی نظیر فلزها و اکسیدهای فلزی قطبی و آبدوست^۲ می‌باشند. بنابراین تمایل اندرکنش آن‌ها با محیط‌های آلی بسیار کم بوده به‌طوری که این امر موجب محدودیت در کارایی نانو ذرات در چنین محیط‌هایی می‌شود. بدین جهت پژوهش در این زمینه به منظور حل مشکلات و جلوگیری از محدودیت‌ها ضروری است. این مشکلات و محدودیت‌ها را می‌توان با استفاده از برخی از روش‌های آماده سازی خاص مانند اصلاح سطح نانو ذرات به‌وسیله مولکول‌های آلی برطرف کرد [۱۳].

کاربردهای موفقیت آمیز نانو ذرات علاوه بر سنتز آن‌ها به اصلاح سطح ذرات هم بستگی دارد. زیرا اصلاح سطح می‌تواند ویژگی‌های ذاتی نانو ذرات را بهبود بخشد و خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی در سطح آن‌ها ایجاد کند. پوشش‌دهی یا اصلاح سطح نانو ذرات شیوه‌ای رایج بوده و زمینه‌ای است که

1. Agglomeration
2. Hydrophilic

نوآوری‌های جدید و ارزشمندی را ارائه می‌کند. به این جهت بسیاری از مطالعات بر روی اصلاح سطح نانو ذرات انجام گرفته است [۱۴].

به طور کلی اصلاح سطح نانو ذرات از طریق جذب سطحی (فیزیکی) یا جذب شیمیایی (پیوند شیمیایی) براساس خواص سطحی نانو ذرات انجام می‌گیرد. این رفتار منجر به کاهش سطحی گروه‌های هیدروکسیلی مستقر در سطح نانو ذرات شده و در پی آن انباشتگی و تراکم در سطح کاهش می‌یابد [۱۵].

روش‌های فیزیکی یا شیمیایی برای تغییر خواص مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی و ساختاری سطح نانو ذرات مورد نیاز است که این امر موجب بهبود و یا تغییر پراکندگی^۱ نانو ذرات و سازگاری آن‌ها با محیط‌های آلی می‌شود.

ترکیب‌های پلیمری، سیلان، اسیدهای چرب، آمینواسیدها و برخی مولکول‌های آلی در فرایند اصلاح سطح نانو ذرات به کار می‌روند که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

نانوذره ZnO آب‌گریز در یک فرایند تک مرحله‌ای در محلول آبکی از NaOH ، Na_2CO_3 ، ZnSO_4 و اولئات سدیم ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) در نقش اصلاح کننده به‌طور موفقیت آمیزی تهیه شد. سدیم اولئات جهت کنترل اندازه و اصلاح خواص سطحی نانولوله استفاده شده است. نتایج نشان داد که خواص آبگریزی نانوذره از حضور لایه نازک اولئات سدیم متصل شده بر روی سطح نانوذره در طی فرایند واکنش ناشی شده است [۱۶].

در همین راستا وانگ^۲ و همکارانش نانو ذرات CaCO_3 را همزمان با اصلاح سطح آن‌ها در سیستم آلی برای ایجاد خصلت آب‌گریزی تهیه کردند. در این کار، محلول $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ، از واکنش $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ و NaOH تهیه و در نقش بستر آلی علاوه بر رشد ذرات باعث آب‌گریزی نانو

1. Dispersion
2. wang

ذرات CaCO_3 شد. بنابراین تهیه نانو ذرات CaCO_3 با خواص عالی می‌تواند از طریق اصلاح سطح تحقق یابد [۱۷].

همچنین وانگ و گروه تحقیقاتی‌اش نانو ذره CaCO_3 آب‌گریز را از واکنش کربناته کردن درجا $\text{Cu}(\text{OH})_2$ در حضور اسید اولئیک محلول در اتانول تهیه کردند. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش غلظت اسید اولئیک خصلت آب‌گریزی نیز زیاد شده و با درجه فعال‌سازی ۱۰۰٪ نانو ذره اصلاح شده زاویه تماس نانو ذره به 109° می‌رسد [۱۸].

اندازه‌گیری زاویه تماس یک روش خاص برای تعیین تغییرات در سطح، مثلاً در ارتباط با دگرگونی‌های شیمیایی است. آب، این شرایط را برآورده می‌سازد و یک مایع مناسب برای اندازه‌گیری تغییرات سطح است.

سطوح با چگالی بالا از گروه‌های هیدروکسیل یا حتی گروه‌های قویتر اسیدی مانند گروه‌های کربوکسیل یا سولفونیل، برهم‌کنش قوی با آب نشان می‌دهند و ترکندگی سطح نمونه منجر به زاویه‌ی تماس کوچک می‌شود. سطوح غیر یونی آپروتیک فقط برهم‌کنش ضعیفی با آب داشته که منجر به ترکندگی اندک و زاویه‌ی تماس بالا می‌شود.

زاویه‌ی تماس به تنهایی هیچ‌گونه اطلاعاتی در مورد ترکیب و چگونگی پیوندهای سطحی نمی‌دهد، اما می‌تواند اطلاعاتی مانند احتمال موفقیت یک فرایند سطحی را بدهد. زاویه تماس بالا نشان دهنده‌ی موفقیت فرایندهای سطحی از نوع شیمیایی است [۱۹].

کوچک‌ترین نانو ذره ساخته شده در مقایسه با ابعاد پروتئین (5nm) در یک سلول بیولوژیکی، نانو ذره را برای نشان‌دار (برچسب زدن) زیستی^۱ مناسب می‌سازد. برای چنین کارایی با هدف بیولوژیکی،

1. Bio- tagging (Labeling)

نانو ذرات نیاز به روابط بیومعدنی نظیر بیوپلیمر (کلاژن)^۱ با مولکول‌های کوچک تک لایه‌ای دارند. کاربردهای بیولوژیکی و دارویی نیاز به نانو ذرات محلول در آب دارند که مجبور باشند به‌طور یکنواخت در سیستم‌های به‌کار گرفته پخش شوند. برای جلوگیری از متراکم شدن نانو ذرات در آب باید سطح نانو ذرات غیر فعال (اثر ناپذیر) باشد تا پخش شدن کامل رخ دهد. برای کمپلکس بیومولکولی و برای پخش کامل در سیستم‌های آبی بایستی اصلاح سطح انجام گیرد. در این راستا چاولا^۲ و همکارانش ابتدا نانو ذرات ZnO دوپه شده با Cu را از طریق واکنش حالت جامد با استفاده از پیش ماده‌های استات روی و استات مس با نسبت مولی ۱ به ۵ تهیه کردند. در مرحله بعد این نانوذره (ZnO:Cu) را به محلول تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) در اتانول اضافه کردند. بعد از خارج کردن رسوب و کلسینه کردن در دمای ۹۰۰°C، نانو ذره ZnO:Cu/SiO₂ پوشیده با سیلیس بدست آمد. این نانو ذره خاصیت لومینسانس از خود نشان داده و با محیط بیولوژیکی سازگاری خوبی داشته است [۲۰].

آن‌ها همچنین سطح نانوذره ZnO:Cu را به‌وسیله پلی متیل متاکریلات (PMMA) هم اصلاح کردند. نتایج، پراکندگی خوب نانو ذره پوشیده با PMMA را نشان داد. هنگامی که پلیمر PMMA روی سطح نانو ذره ZnO:Cu پیوند یابد، فضای بین نانو ذره را پر کرده و مانع تجمع آن می‌گردد. پراکندگی یکنواخت و خوب این نانو ذره اصلاح شده آنرا جهت کارایی در سیستم‌های آبی نظیر ماتریکس (محیط) بیولوژیکی و دارویی مناسب می‌سازد.

اصلاح سطح موفقیت‌آمیز و رابط سطحی بیومعدنی، باعث کارایی مناسب نانو ذره ZnO:Cu در پروپ‌های فلورسنت در مقیاس نانو در کاربردهای بیولوژیکی و دارویی نظیر داروسازی هدف‌دار، تشخیص بیماران حساس به تابش و نشان‌دار کردن در سلول‌های بیولوژیکی می‌شود. جذب مؤثر تابش UV بوسیله نانو ذره ZnO:Cu باعث به کارگیری آن در کرم‌های ضد آفتاب گردید.

1. Collagen
2. Chawla Santa

یکی از مسیرهای بالا بردن پراکندگی نانو ذره در محیط پلیمری اصلاح آن‌ها با مواد آلی مخصوصاً پلیمرهاست. در این راستا هانگ^۱ و همکارانش سطح نانو ذره ZnO را از طریق اتصال پلی متیل متاکریلات (PMMA) اصلاح کردند. ابتدا نانو ذره ZnO با جفت کننده سیلان پوشانده شد که در آن پیوند دوگانه روی سطح نانو ذره ایجاد شد و در پی آن پلیمریزاسیون رادیکالی متیل متاکریلات در محیط آلی انجام گرفت. نتایج نشان داد که نانو کامپوزیت حاصل پراکندگی یکنواختی در حلال استن داشته است. علاوه بر این خصلت چربی دوستی نانو ذره ZnO نیز افزایش یافته و همچنین سوسپانسیون پایدار در n-هگزان ایجاد می‌کند. این رفتار نشان می‌دهد که سطح نانو ذره ZnO بعد از پیوند با پلی متیل کریلات از آب‌دوستی به آب‌گریزی تغییر یافته است [۲۱].

اتصال پلیمر روی سطح نانو ذره یک روش مؤثر اصلاح سطح می‌باشد که موجب پراکندگی خوب نانو ذره در محیط آلی و نیز سازگاری با محیط پلیمری می‌شود. در این راستا نیز گروه تحقیقاتی هانگ سطح نانوذره ZnO را توسط پلی استایرن پوشش دادند. این اصلاح موجب شد که متراکم شدن نانو ذرات کاهش یافته و سازگاری خوبی در محیط آلی داشته باشند [۲۲].

همچنین نانو ذرات هیدروکسید منیزیم با استفاده از پیوند پلی متیل متاکریلات (PMMA)، بر روی سطح نانو ذرات پس از اصلاح سطح آن‌ها به وسیله اولئیک اسید با اندازه ۱۰۰nm تهیه شد. سپس آزمایش ته‌نشینی برای تعیین سازگاری نانو ذرات اصلاح شده در محلول آلی انجام پذیرفت. نتایج نشان داد پلیمر PMMA به‌طور موفقیت آمیز بر روی سطح نانو ذرات هیدروکسید منیزیم اصلاح شده، پیوند یافته که نانو ذرات فوق پراکندگی یکنواخت قابل توجهی به مدت دو هفته در پارافین مایع، علاوه بر خصلت آب‌گریزی، از خود نشان دادند [۲۳].

همان‌طور که در بالا اشاره شد از اسیدهای چرب نیز در نقش اصلاحگر بر روی سطح نانو ذرات استفاده شده که در حال توسعه است. در این راستا وانگ و همکاران سطح نانو ذرات CaCO_3 و

Al_2O_3 را با استفاده از اسیدهای چرب استئاریک، پالمیتیک و لورئیک اصلاح کرده و درجه فعال- سازی نانو ذرات اصلاح شده و همچنین حجم ته‌نشینی آن‌ها را اندازه گرفتند. نتایج نشان داد با افزایش درجه فعال‌سازی، حجم ته‌نشینی کاهش یافته و ماهیت آب‌دوستی به آب‌گریزی تغییر یافته و رابطه‌ی بین محصول اصلاح شده و ماده آلی (پارافین مایع) بهبود یافته است [۱۴].

پوشاندن نانو ذرات خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی در سطح آن‌ها ایجاد می‌کند. مثلاً در برخی موارد فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات اصلاح شده پس از فرایند اصلاح سطحی کاهش می‌یابد و با کاربرد آن‌ها در پوشش‌های پلیمری، علاوه بر دستیابی به پراکندگی خوب (توزیع یکنواخت)، با خصلت کاتالیزوری ضعیف‌تر آسیب کم‌تری به ماتریس‌های پلیمری وارد می‌شود. مثلاً سطح نانو ذره ZnO که به‌وسیله اسیداولئیک از طریق پیوند کووالانسی ناشی از اندرکنش گروه‌های هیدروکسی روی سطح نانو ذره با گروه کربوکسیلیک اسید اصلاح شد موجب پایداری نانو ذره ZnO در ماتریکس آلی شده، به‌طوری که پراکندگی آن افزایش می‌یابد. فعالیت فتوکاتالیزوری این نانو ذره اصلاح شده بخاطر ایجاد لایه محافظ شدیداً کاهش یافته و به همین دلیل از آن می‌توان در تهیه کرم‌های ضد آفتاب استفاده کرد [۲۴].

در همین راستا کاو^۱ و همکارش سطح نانو ذرات ZnO را به‌وسیله سیلیکای حاصل از طریق فرایند سل- ژل با استفاده از پیش ماده‌های تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) و دی متیل دی اتوکسی سیلان (DEMS) اصلاح کردند [۲۵]. در این تحقیق تشکیل یک لایه‌ی پوشش یافته از مواد ترکیبی آلی و معدنی (سیلیکای اصلاح شده با ترکیب آلی) منجر به خاصیت آب‌گریزی، افزایش سازگاری با فاز آلی و کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری به‌طور قابل توجهی شده است به‌طوری که از نانو ذرات ZnO اصلاح شده علاوه بر کاربرد عملی در لوازم آرایشی، می‌توان در پوشش‌هایی که نیاز به محافظت در برابر UV دارند نیز استفاده کرد.

1. Cao

استتاریک اسید همچنین در اصلاح سطح نانو ذره TiO_2 توسط نام و همکارانش به کار گرفته شد و موجب خصلت آب‌گریزی نانو ذره TiO_2 با زاویه تماس 119° شده است [۲۶].

نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش هیدروترمال تهیه و درجا به‌وسیله آکرلیک اسید اصلاح سطح شد. این نانو کامپوزیت اصلاح شده به‌خوبی در یک روغن موتور پراکنده شده و سوسپانسیون پایدار بعد از چند هفته ایجاد کرده بود [۲۷].

نانو ذره Co_3O_4 آب‌گریز با خصلت خود پاک‌کنندگی عالی به‌وسیله اصلاح سطح با اسید استتاریک تهیه شد. نتایج نشان داد که بعد از اصلاح سطح، خصلت آب‌گریزی نانو ذره بسیار عالی و با زاویه تماس 155° بوده و در گستره PH بین ۳ الی ۱۴ پایدار باقی می‌ماند [۲۸].

نانو ذره مغناطیس Fe_3O_4 به‌وسیله اتصال پلی استایرن بر روی آن اصلاح شد. نتایج نشان داده که این اصلاح سطح نانو ذره موجب پراکندگی یکنواخت آن در حلال‌های آلی شده است [۲۹].

سطح نانو ذره Fe_3O_4 همچنین به‌وسیله چیتوسان هم اصلاح شد. اتصال چیتوسان باعث شده که نانو ذره سوپر مغناطیس Fe_3O_4 شدیداً سازگار بیولوژیکی و پراکندگی عالی در محیط آبی داشته باشد که در پی آن سوسپانسیون پایدار به‌وجود می‌آید [۳۰].

۱-۱۰- اکسید نیکل (NiO)

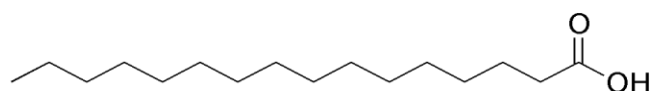
اکسید نیکل نیمه هادی مثبت نوع-P بوده که به‌عنوان دریافت کننده الکترون عمل می‌کند. این اکسید فلزی با ساختار شبکه مکعبی در سال‌های اخیر به دلیل خواص کاتالیزوری، الکترونیکی و مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است [۳۱].

نانو ذرات اکسید نیکل در ساخت فیلم‌های الکتروکرومیک، مواد مغناطیسی، باتری‌ها، پیل‌های

سوختی، کامپوزیت‌ها، حسگرهای گازی، پنجره‌های هوشمند به کار می‌رود. همچنین در نقش فتوکاتالیزور برای تجزیه آلاینده‌های آلی استفاده و فعالیت بالایی در تخریب فنل و مشتقات فنل از خود نشان می‌دهد. روش‌های بسیاری برای سنتز نانو ذرات NiO وجود دارد مانند سل-ژل، هیدروترمال، اسپری، تجزیه حرارتی، میکروویو، امولسیون، رسوب‌دهی فیزیکی بخار، رسوب‌دهی شیمیایی بخار و... گزارش شده است [۳۲].

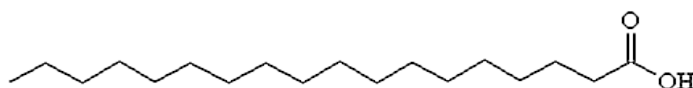
۱-۱- اسیدهای چرب

اسید چرب شامل یک گروه کربوکسیل (COOH) در یک انتهاست که به آن زنجیره خطی درازی از هیدروکربن‌های غیرقطبی متصل می‌شود. اگر همه‌ی اتم‌های کربن موجود در زنجیره هیدروکربنی با پیوند یگانه به یکدیگر متصل شده باشند، اسید چرب را اشباع و اگر یک یا چند پیوند دوگانه در زنجیره وجود داشته باشد، آن را غیراشباع می‌نامند. اسیدهای چرب غیراشباع دارای نقطه ذوب پایین‌تری نسبت به اسیدهای چرب اشباع هستند و هر چه تعداد کربن اسید چرب بیشتر شود، نقطه ذوب بالاتر می‌رود. فرمول کلی اسیدهای چرب $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ است که n از صفر تا ۳۰ الی ۴۰ تغییر می‌کند. اسیدهای چرب اشباع اکثراً اسید پالمیتیک و اسید استئاریک می‌باشند که ساختمان مولکولی آن‌ها به ترتیب در شکل‌های ۱-۳ و ۱-۴ آورده شده است.



شکل ۱-۳: ساختمان مولکولی اسید پالمیتیک

فرمول شیمیایی اسید پالمیتیک $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ و جرم مولکولی ۲۵۶/۴۲ گرم برمول می‌باشد. چگالی آن ۰/۸۵۳ گرم بر سانتی متر مکعب و دمای ذوب آن ۶۲/۹ درجه سانتی‌گراد است.

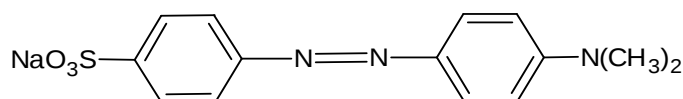


شکل ۱-۴: ساختمان مولکولی اسید استئاریک

این ترکیب جامد دارای فرمول شیمیایی $C_{18}H_{36}O_2$ و جرم مولکولی $284/48$ گرم بر مول می-باشد. چگالی اسید استئاریک $0/847$ گرم بر سانتی متر مکعب و دمای ذوب آن $69/6$ درجه سانتی گراد است [۳۳].

۱۲-۱- رنگ آزو

مواد رنگزای آزو از لحاظ تجاری مهم‌ترین طبقه مواد رنگزا هستند که تقریباً بیش از ۵۰ درصد کل مجموع مواد رنگزای تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند. گروه عاملی $-N=N-$ را آزو یا دی‌ایمید می‌نامند و به ترکیباتی که شکل مولکولی $R-N=N-R$ داشته، که در آن R و R' هر کدام می-توانند گروه‌های آلیفاتیک یا آروماتیک باشند، آزو گفته می‌شود. از مهم‌ترین رنگ‌های آزو می‌توان به متیل اورانژ اشاره کرد که در این پروژه از آن استفاده شده است. ماده رنگی متیل اورانژ از گروه مونو آزو و جزو رنگ‌های اسیدی محلول در آب می‌باشد که ساختار آن در شکل ۱-۵ آورده شده است.



شکل ۱-۵: ساختمان مولکولی متیل اورانژ در PH خنثی

فرمول شیمیایی متیل اورانژ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) و جرم مولکولی آن $327/33$ گرم بر مول می-باشد. چگالی متیل اورانژ $1/28$ گرم بر سانتی متر مکعب و نقطه ذوب آن $102/0$ درجه سانتی گراد است. متیل اورانژ در نقش شناساگر برای سنجش PH در تیتراسیون های اسید و باز استفاده می شود، زیرا در PH های اسیدی رنگ روشن آن تغییر می کند.

۱۳-۱- فتوکاتالیزور

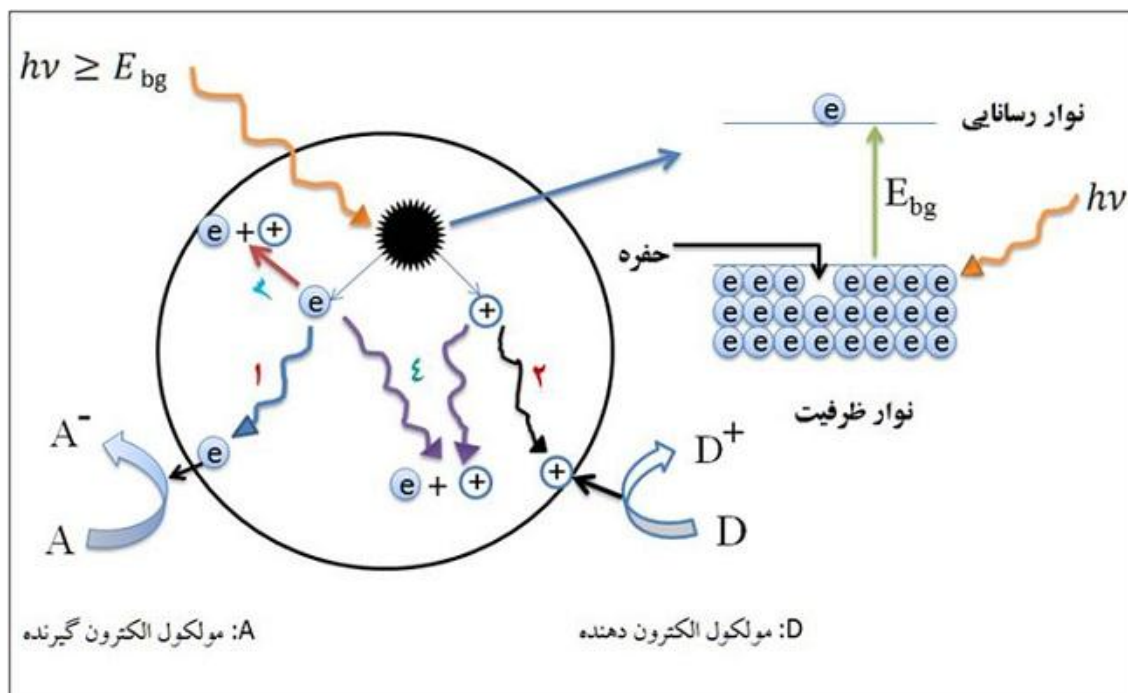
متداول ترین فتوکاتالیزورها، ترکیبات نیمه هادی هستند. نیمه رساناهای مختلفی از جمله Cu_2O ، Fe_2O_3 ، TiO_2 ، CdS ، ZnO و ... در نقش فتوکاتالیزور برای تجزیه آلاینده ها به کار گرفته شده اند. NiO نیز در نقش یک کاتالیزور مؤثر برای اکسایش طیف وسیعی از ترکیب های آلی استفاده شده است [۳۴]. ساختار الکترونی اتم های تشکیل دهنده نیمه رسانا مهم ترین دلیل استفاده از آن ها در فرایند فتوکاتالیزوری است، زیرا این عناصر نوار ظرفیت پر شده و نوار هدایت خالی از الکترون دارند. نوار ظرفیت و نوار هدایت توسط شکاف انرژی^۱ از هم جدا شده است. اساس یک تخریب فتوکاتالیزوری بر مبنای انتقال الکترون در نیمه رسانا و تولید الکترون (e^-) و حفره (h^+) می باشد. این اجزا با تولید رادیکال های هیدروکسیل باعث تخریب و معدنی شدن آلاینده های آلی می شوند. هنگامی که یک مولکول نیم رسانا فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف انرژی دریافت کند، فعال شده و در این حالت، یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت انتقال یافته و یک حفره (h^+) در نوار ظرفیت ایجاد می گردد. تشکیل زوج الکترون- حفره لازمه ی شروع واکنش تخریب فتوکاتالیزوری است [۳۵].

1. Band Gap

۱-۱۳-۱- مکانیسم تخریب فتوکاتالیزوری در حضور نور فرابنفش

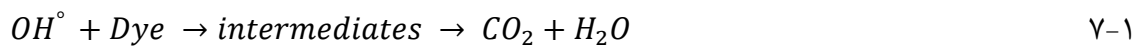
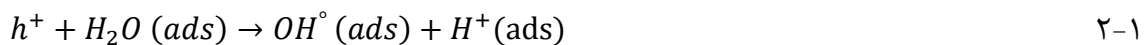
اولین مرحله فرایند تخریب فتوکاتالیزوری آلاینده به وسیله نیمه هادی‌ها، تشکیل جفت الکترون- حفره بر روی نیمه هادی است. قسمت بزرگ شده در شکل ۱-۴ برانگیخته شدن یک الکترون از لایه ظرفیت به لایه رسانایی توسط نور با انرژی برابر یا بزرگ‌تر از شکاف انرژی را نشان می‌دهد. بعد از مرحله برانگیخته شدن، الکترون و حفره‌های ایجاد شده می‌توانند چندین مسیر را طی کنند. شکل ۱-۶ مسیرهای مختلفی که الکترون‌ها و حفره‌ها در آن بازیابی می‌شوند را نشان می‌دهد.

در اثر مهاجرت الکترون‌ها و حفره‌ها به سطح نیمه هادی، الکترون توسط ذرات مواد آلی یا معدنی جذب شده و یا به حلال منتقل می‌شوند. بدین طریق بر روی سطح نیمه هادی، الکترون‌ها می‌توانند ذرات پذیرنده الکترون را احیا کنند (مسیر ۱). در مقابل حفره‌ها می‌توانند به سطح نیمه هادی مهاجرت کرده به طوریکه یک الکترون از ذرات الکترون دهنده مستقر روی سطح جذب کنند. (مسیر ۲). ترکیب الکترون و حفره در رقابت با انتقال بار به ذرات جذب شده می‌باشد. ترکیب الکترون و حفره جدا شده می‌تواند در داخل ذرات نیمه هادی (مسیر ۴) و یا بر روی سطح نیمه هادی (مسیر ۳) همراه با آزاد شدن گرما انجام شود [۳۵-۳۷].



شکل ۱-۶: مسیرهای مختلف بازیابی الکترون و حفره در یک نیمه هادی

یکی از کاربردهای مهم نیمه هادی‌ها تخریب مواد آلاینده رنگی طی فرایند فتوکاتالیزوری می‌باشد. معادله‌های ۱-۱ تا ۷-۱ فرایند تولید الکترون-حفره و رادیکال هیدروکسیل (OH°) و تخریب رنگ مورد نظر در محیط آبی را نشان می‌دهند [۳۸].



با توجه به موارد مطرح شده، در این پروژه سطح نانو ذرات NiO با استفاده از اسیدهای چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) اصلاح شد. سپس شرایط بهینه اصلاح سطح نظیر دما، زمان واکنش و مقدار اصلاح کننده با استفاده از خصلت چربی دوستی نانو ذره بررسی و تعیین شد. سرانجام رفتار پراکندگی نانوذرات اصلاح شده در محیط آلی و همچنین خاصیت فتوکاتالیزوری آن‌ها بررسی گردید. پس از اصلاح سطحی، جهت اثبات درستی در روش اصلاح و بررسی مورفولوژی سطوح، نمونه‌ها تحت آنالیزهای مختلفی قرار گرفتند که نتایج حاصل در فصل ۳ آمده است.

فصل دوم

بخش تجربی و آزمایشگاهی

۱-۲- مواد شیمیایی به کار گرفته شده

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول ۱-۲ آورده شده و به همان صورت خریداری شده؛ استفاده گردید و هیچ‌گونه عملیات خالص‌سازی بر روی آن‌ها انجام نگرفت. نانو ذره اکسید نیکل خریداری شده علاوه بر درجه خلوص ذکر شده دارای مساحت سطح ویژه $50 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه کوچک‌تر از ۳۰ نانومتر می‌باشد.

جدول ۱-۲: مواد شیمیایی استفاده شده

ردیف	نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	نام شرکت سازنده	درجه خلوص
۱	اکسید نیکل	NiO	نوترینو	۹۹/۵٪
۲	اسید استتاریک	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	مرک آلمان	۹۷٪
۳	اسید پالمیتیک	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	نوترینو	۹۹/۵٪
۴	کلروفرم	CHCl ₃	مرک آلمان	۹۹/۸٪
۵	متانول	CH ₃ OH	مرک آلمان	۹۹/۹٪
۶	پارافین مایع (صنعتی)	-	-	-
۷	استون	C ₃ H ₆ O	مرک آلمان	۹۹/۸٪
۸	متیل اورانژ	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	فلوکا	۹۹٪

۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده

* جهت ثبت طیف‌های مرئی- ماوراء بنفش از یک اسپکتروفتومتر مرئی-ماوراء بنفش شیمادزو مدل UV-160 با یک جفت سل کوارتز یک سانتی متری استفاده شد.

* آزمایش‌های تخریب و رنگبری فتوکاتالیزوری رنگدانه متیل اورانژ در یک فتوراکتور که در آزمایشگاه شیمی طراحی و ساخته شد؛ انجام گرفت.

* آنالیز عنصری توسط دستگاه Truspec CHNS شرکت Leco ساخت USA انجام گرفت.

* طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری به وسیله دستگاه D8- Bruker ثبت شدند.

* جهت بررسی مورفولوژی سطوح نانوذرات از دستگاه SEM شرکت Hitachi Gapan مدل S4160 استفاده گردید.

* از دستگاه FT- IR شرکت Rayleigh مدل WQF-510A جهت ثبت طیف‌های IR استفاده شد که برای گرفتن طیف، قرص KBr نمونه‌ها تهیه گردید.

۲-۳- طراحی و ساخت فتوراکتور

با توجه به این که خرید یک فتوراکتور کامل هزینه بالایی را دربرداشته بود؛ لذا فتوراکتور لازم برای آزمایش‌های فتوکاتالیزوری در آزمایشگاه طراحی و ساخته شد. به این منظور دستگاه فتوراکتور به ابعاد 60×60 سانتی متر با دیواره‌های چوبی طراحی گردید و به منظور جلوگیری از ورود تابش‌های هرز به داخل دستگاه و نیز خروج تابش مضر UV به خارج دستگاه تمام جداره‌های آن به خوبی پوشیده شد. یک همزن مغناطیسی برای همزدن محلول واکنش در داخل راکتور قرار گرفت. برای تابش UV از لامپ ۵۰ وات جیوه بر روی پایه با ارتفاع قابل تنظیم قرار گرفت به گونه‌ای که نور لامپ کاملاً به سطح محلول آزمایش بتابد.

۲-۴- اصلاح سطح نانوذرات اکسید نیکل

به این منظور ۰/۰۵ گرم از اسید چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) در ۱۰ میلی لیتر کلروفرم در دمای محیط حل شد. پس از افزودن ۰/۵ گرم نانوذره اکسید نیکل به محلول شفاف فوق، مخلوط واکنش طی ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. نانو ذرات اصلاح شده از سوسپانسیون حاصل به وسیله سانتریفیوژ جدا و پس از چند بار شستشو با کلروفرم در آون در دمای ۱۰۰ °C خشک شدند و به این ترتیب محصول اصلاح شده تهیه گردید. به روش مشابه بالا مقادیر مختلفی (۰/۲۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵، ۰/۴۵ گرم) از اسید استئاریک و نیز اسید پالمیتیک در ۱۰ میلی لیتر حلال کلروفرم حل شد و اصلاح سطح بر روی ۰/۵ گرم نانو ذره NiO انجام گرفت.

۲-۵- اندازه گیری درجه چربی دوستی

درجه چربی دوستی^۱ سطح نانو ذره به وسیله پراکنده کردن مقدار معینی از آن در آب و سپس تیتراسیون آن با حلال آلی تعیین شد [۲۴]. هنگامی که نانو ذرات اکسید نیکل بدون پوشش در آب قرار بگیرند؛ بلافاصله رسوب می کنند. در حالی که نانو ذرات NiO پوشش داده با اسید استئاریک و اسید پالمیتیک بر روی سطح آب شناور می مانند. با افزودن متانول به صورت قطره قطره از طریق بورت به بشر حاوی ۰/۱ گرم نانو ذرات اصلاح شده شناور در ۱۰ میلی لیتر آب، نانو ذرات اصلاح شده به تدریج رسوب می کنند. با توجه به حجم متانول مصرفی، درجه چربی دوستی با استفاده از رابطه ۱-۲ محاسبه می گردد. در این رابطه V حجم متانول مصرفی بر حسب میلی لیتر است. از اندازه گیری درجه چربی دوستی به عنوان معیاری برای بهینه سازی روش اصلاح سطح استفاده شد.

$$LD = \left(\frac{V}{V + 10} \right) \times 100 \quad (1-2)$$

^{1.} Lipophilic Degree (LD)

درجه چربی دوستی برای نانو ذرات اصلاح شده با مقادیر مختلفی از اسید استئاریک و نیز اسید پالمیتیک طبق روش فوق محاسبه شد.

۲-۶- بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی

عوامل مؤثر بر میزان چربی دوستی عبارتند از: مقدار اسید چرب، دمای واکنش و زمان واکنش. جهت بررسی، همه عوامل را ثابت قرار داده و یک پارامتر متغیر در نظر گرفته می‌شد.

۲-۶-۱- بررسی اثر مقدار اصلاح کننده

مقادیر مختلفی (۰/۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵ و ۰/۴۵ گرم) از اسیدهای چرب (اسید استئاریک، اسید پالمیتیک) در ۱۰ میلی لیتر کلروفرم حل شد. پس از افزودن ۰/۵ گرم نانوذره اکسید نیکل به محلول شفاف فوق مخلوط واکنش طی ۱۲۰ دقیقه در دمای ۲۵°C روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از جدا کردن نانو ذرات NiO اصلاح شده از سوسپانسیون حاصل به وسیله سانتریفیوژ، شستشوی سه باره آن‌ها با کلروفرم و خشک شدن در آون، آزمایش چربی دوستی سطح نانو ذرات به صورت زیر انجام می‌گرفت: ۰/۱ گرم نانو ذره اصلاح شده شناور در ۱۰ میلی لیتر آب با افزودن مقادیر متفاوتی از متانول از طریق بورت و ته نشین شدن ذرات انجام می‌گرفت. از حجم مصرفی متانول و رابطه ۱-۲ درجه چربی دوستی آن‌ها محاسبه و نتایج مربوطه در نمودارهای ۱-۳ و ۲-۳ آورده شده است.

۲-۶-۲- بررسی اثر زمان اختلاط در اصلاح سطح

۷ محلول از ۰/۰۵ گرم اسیدهای چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) در ۱۰ میلی لیتر کلروفرم با ۰/۵ گرم نانو ذره NiO مخلوط شده و جداگانه در زمان‌های مختلف ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه در دمای اتاق (25°C) توسط مگنت مغناطیسی همزده شدند. بعد از جدا کردن نانو ذرات NiO اصلاح شده از سوسپانسیون حاصل، شستشو با کلروفرم و خشک شدن در آون، درجه چربی‌دوستی آن‌ها به این صورت اندازه‌گیری شد:

در ظرف دیگری ۰/۱ گرم نانو ذرات اصلاح شده شناور در ۱۰ میلی لیتر آب با افزودن حجم معینی از متانول به‌صورت قطره قطره از طریق بورت ته‌نشینی انجام می‌گیرد. از حجم مصرفی متانول و رابطه ۱-۲ درجه چربی‌دوستی آن‌ها محاسبه که نتایج در نمودارهای ۳-۳ و ۳-۴ نشان داده شده است.

۲-۶-۳- بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح

۶ محلول از ۰/۰۵ گرم اسیدهای چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) در ۱۰ میلی لیتر کلروفرم با ۰/۵ گرم نانو ذرات NiO مخلوط شده و طی ۱۲۰ دقیقه جداگانه در دماهای ۱۵-، ۲۵، ۳۵، ۴۵ درجه سانتی‌گراد و تحت رفلکس (دمای 60°C) توسط مگنت مغناطیسی همزده شدند. بعد از جدا کردن نانو ذرات NiO اصلاح شده از سوسپانسیون حاصل و شستشو با کلروفرم و خشک شدن در آون، درجه چربی‌دوستی آن‌ها به این صورت اندازه‌گیری شد:

در ظرف دیگری ۰/۱ گرم نانو ذرات اصلاح شده شناور در ۱۰ میلی لیتر آب با افزودن حجم معینی از متانول به‌صورت قطره قطره از طریق بورت ته‌نشینی انجام می‌گیرد. از حجم مصرفی متانول

و رابطه ۱-۲ درجه چربی دوستی آن‌ها محاسبه شد. نمودار مقادیر درجه چربی دوستی بر حسب دما در نمودارهای ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده است.

۲-۷- آزمایش پراکندگی نانو ذرات در محیط‌های آلی

به این منظور ۰/۱ گرم نانو ذرات NiO اصلاح شده با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک به‌طور جداگانه در ۱۰ میلی لیتر استون و پارافین مایع تحت امواج صوتی به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از قرار دادن در محیطی آرام، مدت زمان ته‌نشین شدن نانو ذرات اصلاح شده اندازه‌گیری می‌شد.

۲-۸- بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات NiO

گزارشات و آزمایش‌های مختلف نشان داد که نانو ذرات NiO با داشتن خصلت نیم رسانا با اختلاف انرژی کم قابلیت تخریب رنگدانه‌های صنعتی مثل متیل اورانژ را دارند. بنابراین فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذره NiO بر روی متیل اورانژ به صورت زیر بررسی شد:

از حل کردن ۰/۰۵ گرم متیل اورانژ در بالن ۵۰ میلی لیتری و به حجم رساندن آن محلولی با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر (۱۰۰۰ ppm) حاصل گردید، سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر (۱۰ ppm) از رقیق‌سازی محلول استاندارد فوق در $\text{PH}=7$ تهیه و به یک بشر منتقل گردید. سپس ۰/۰۵ گرم نانو ذرات NiO به آن افزوده و مخلوط به کمک همزن مغناطیسی در یک راکتور فتوشیمیایی تحت تابش قرار می‌گرفت. ابتدا مخلوط واکنش طی ۳۰ دقیقه جهت تعادل جذب و واجذب در تاریکی و سپس تحت تابش UV قرار می‌گرفت. هر ۱۲۰ دقیقه ۴ میلی لیتر از مخلوط واکنش نمونه برداری شده و بعد از جداسازی ذرات معلق توسط سانتریفیوژ

(طی ده دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه) جذب محلول شفاف در طول موج ۴۶۴ nm اندازه‌گیری می‌شد. در نهایت با استفاده از رابطه ۲-۲ که در آن A_0 ، جذب اولیه (متیل اورانژ) و A_t جذب محلول در زمان t است؛ درصد تخریب فتوکاتالیزور^۱ محاسبه می‌شد.

$$PDP = (A_0 - A_t / A_0) \times 100(2-2)$$

به‌طور مشابه فرایند فتوکاتالیزوری نانو ذرات اصلاح شده NiO توسط اسید استئاریک با غلظت‌های متفاوت اصلاح کننده از ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵ گرم انجام یافته و مقادیر درصد تخریب بر حسب زمان در نمودار ۳-۷ نشان داده شده است.

1. Photocatalytic Degradation Percentage (PDP)

فصل سوم

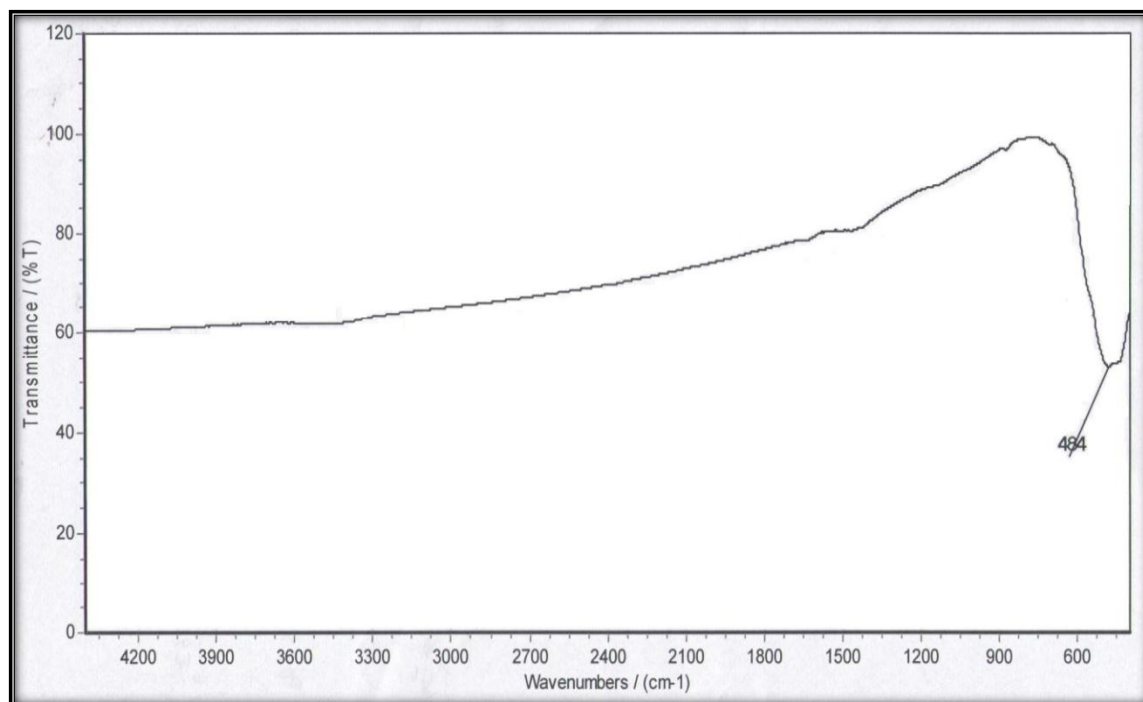
بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات اصلاح شده

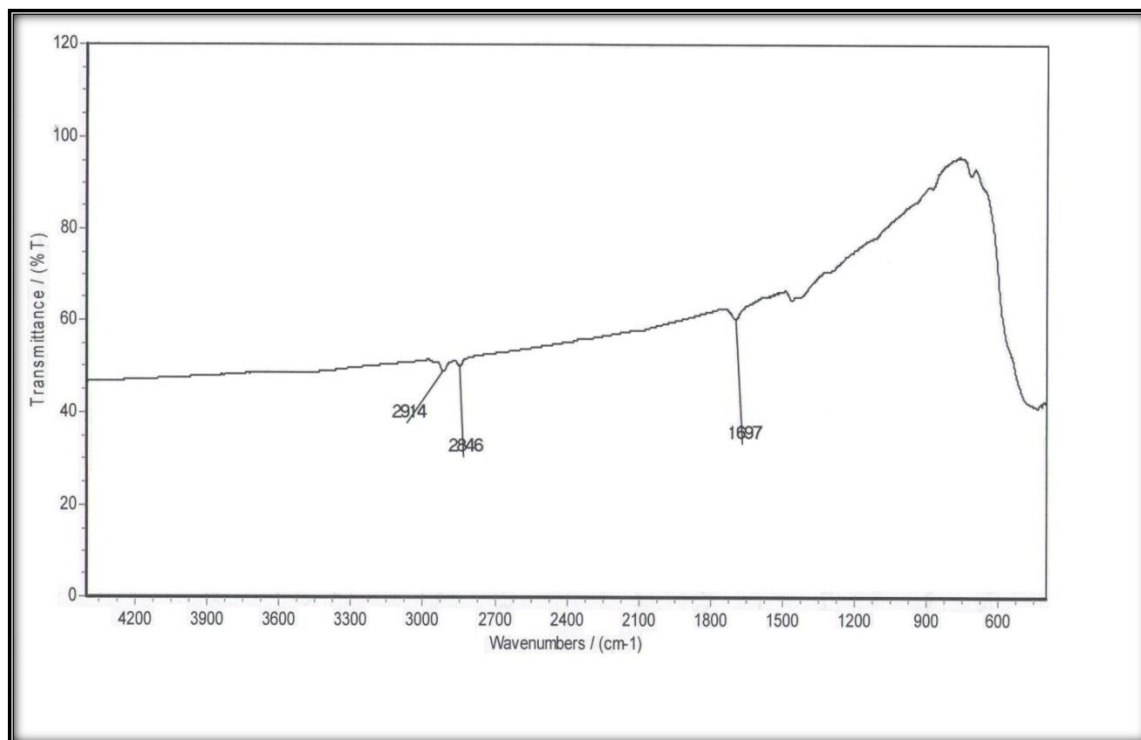
پس از اصلاح سطح نانو ذرات NiO به وسیله اسیدهای چرب مورد نظر (استئاریک، پالمیتیک) جهت اثبات درستی در روش اصلاح و بررسی مورفولوژی سطوح، نمونه‌ها تحت آنالیزهای مختلف قرار گرفتند.

۳-۱-۱- بررسی طیف‌های FT- IR

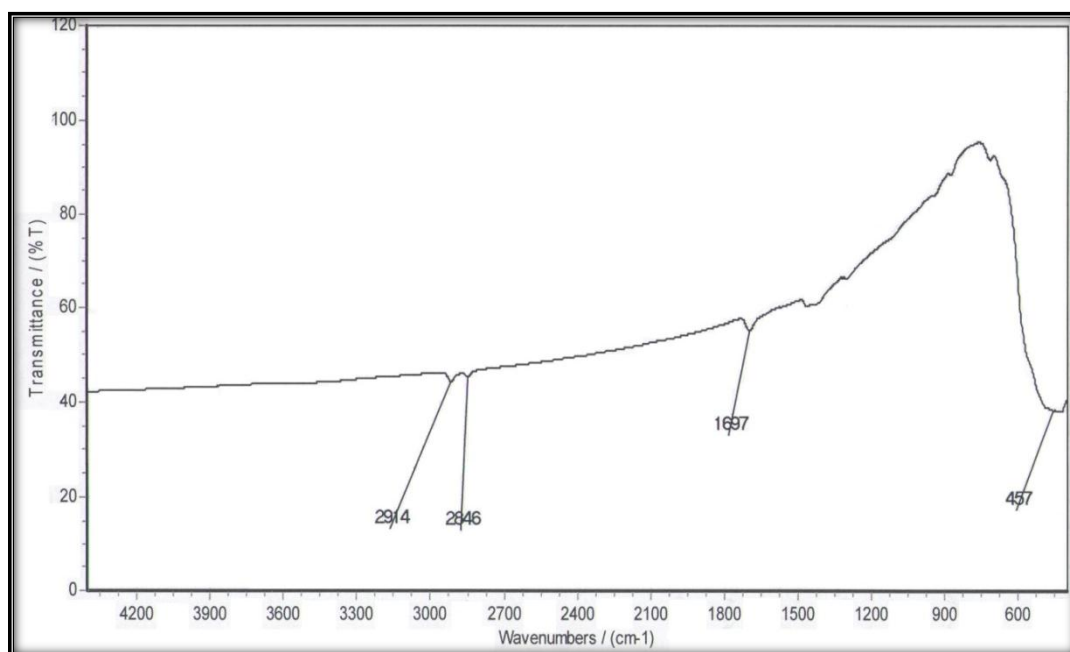
به منظور مطالعه و بررسی پیوندهای تشکیل شده، طیف FT- IR بر روی نمونه‌های نانو ذره قبل و بعد از اصلاح انجام پذیرفت که طیف‌های مربوطه در شکل‌های ۱-۳ تا ۳-۳ نشان داده شده است. طیف هر نمونه در محدوده بین $4000-400\text{ cm}^{-1}$ گرفته شده است. در شکل ۱-۳ مربوط به طیف FT- IR نانو ذرات اصلاح نشده، نوار جذبی در ناحیه 484 cm^{-1} متعلق به فرکانس ارتعاشی Ni- O در اکسید نیکل است [۳۹].



شکل ۳-۱: طیف FT-IR نانو ذرات NiO اصلاح نشده



شکل ۳-۲: طیف FT-IR نانو ذرات NiO اصلاح شده به وسیله اسید استتاریک



شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانو ذرات NiO اصلاح شده به وسیله اسید پالمیتیک

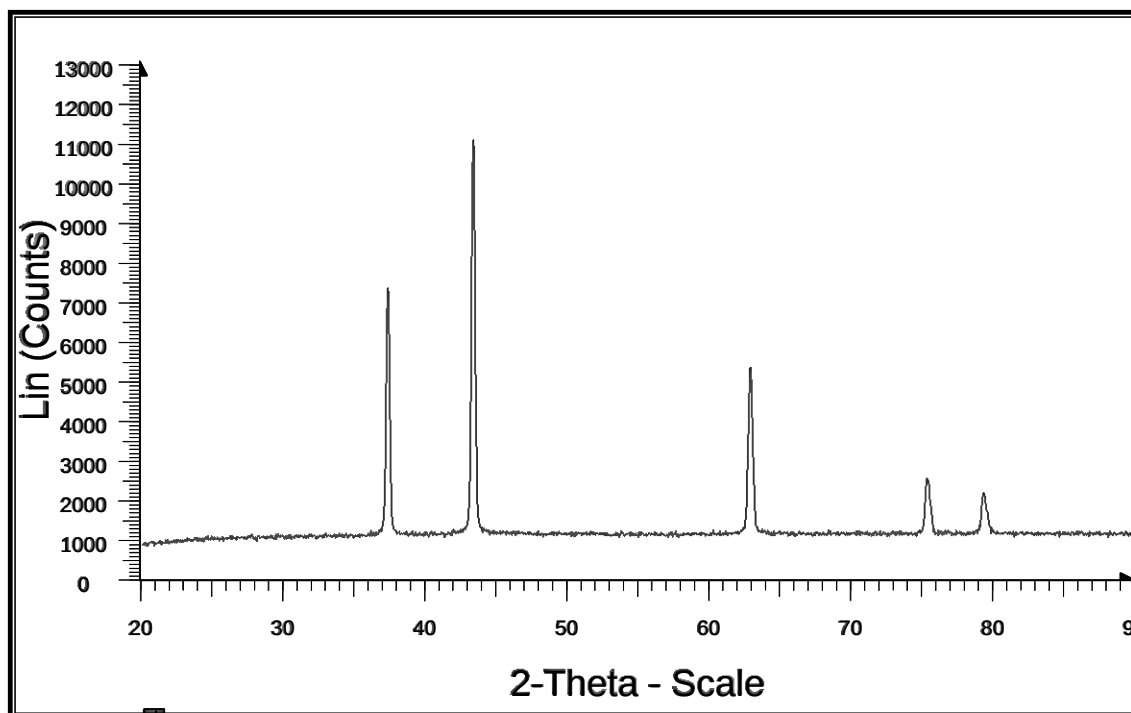
در طیف مادون قرمز نانو ذرات اصلاح شده با اسید استئاریک (شکل ۳-۲) و اسید پالمیتیک (شکل ۳-۳) علاوه بر نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی NiO، نوارهایی در نواحی ۲۹۱۴، ۲۸۴۶، ۱۶۹۷ و 1466 cm^{-1} هم مشاهده شدند. دو نوار جذبی در ۲۹۱۴ و 2846 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های متیل و متیلن موجود در اسکلت اسید چرب پوشانده شده بر سطح نانو ذرات است [۱۴]. دو نوار دیگر یعنی ۱۶۹۷ و 1466 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به فرکانس کششی ضد متقارن و متقارن کربونیل (C=O)، گروه کربوکسیلات اسید چرب متصل به سطح نانو ذرات NiO نسبت داد [۱۴]. وجود هر ۴ نوار جذبی نشان از اصلاح سطح نانو ذرات NiO توسط اسیدهای چرب اسید استئاریک و اسید پالمیتیک می‌باشد.

۳-۱-۲- بررسی طیف‌های XRD

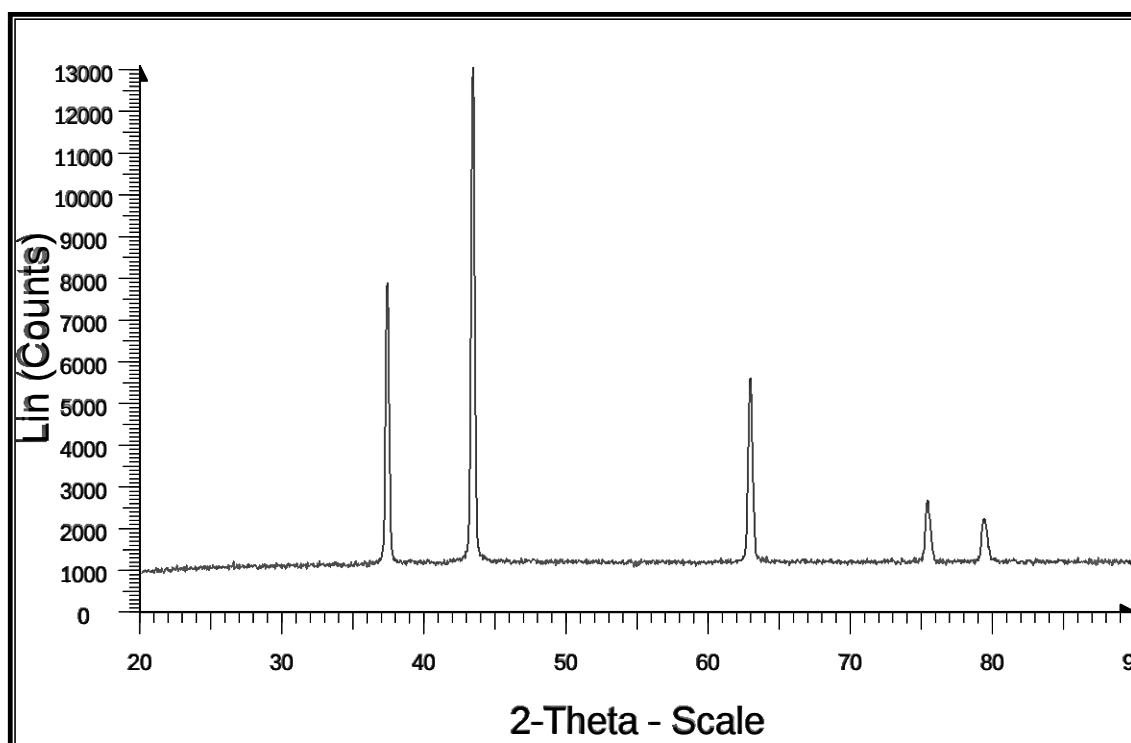
برای بررسی اثر اصلاح سطح روی ساختار بلوری نانو ذره، پراش پرتو X قبل و بعد از اصلاح روی نانو ذرات NiO ثبت گردید که نتایج در شکل‌های ۳-۴ تا ۳-۶ نشان داده شده است. پیک‌های مشخص شده از نمونه‌ها یعنی ۵ پیک با 2θ برابر $37/2^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $62/8^\circ$ ، $75/2^\circ$ ، $79/4^\circ$ درجه به خوبی با کارت استاندارد JCPDS با شماره ۰۴-۰۸۳۵ مطابقت دارند که نشان دهنده ساختار مکعبی از NiO است. این پیک‌ها به ترتیب با خطوط تفرق (پراش) صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲) فاز مکعبی NiO مطابقت می‌کنند [۳۲ و ۴۰]. شکل‌های ۳-۵ و ۳-۶ نشان می‌دهند که پس از اصلاح سطح توسط اسیدهای چرب مشخصات پیک‌ها همانند نانو ذرات اصلاح نشده با ساختار مکعبی از NiO بدون تغییر مانده است. با توجه به نتایج فوق می‌توان پیشنهاد داد که اصلاح سطح، ساختار بلوری نانو ذرات NiO را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. اندازه متوسط ذرات NiO و نانو ذرات اصلاح شده به وسیله اسیدهای پالمیتیک و استئاریک با توجه به رابطه دی‌بای-شرر (۳-۱) از طیف‌های XRD مربوطه به ترتیب برابر $28/96$ ، $29/08$ و $30/04$ نانومتر به دست آمد.

$$D = k\lambda/\beta \cos\theta \quad ۳-۱$$

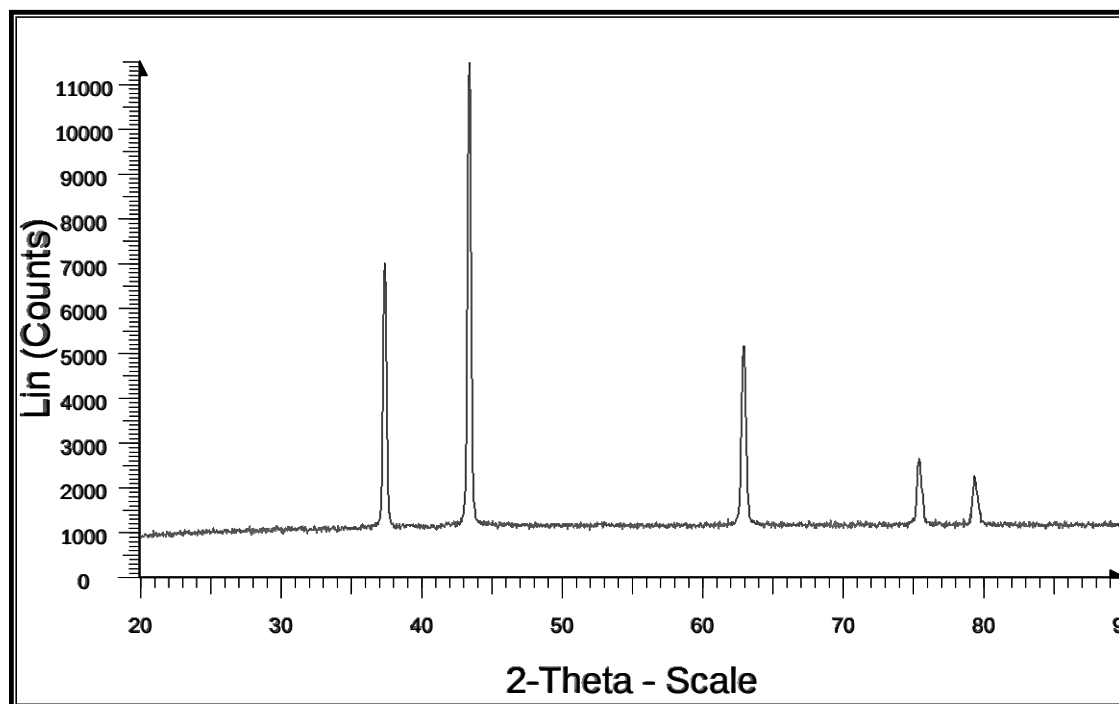
در این رابطه K مقدار ثابت که برابر $0/89$ ، λ طول موج تابش برابر $1/54^\circ A$ یا $0/154\text{nm}$ ، β پهنای نصف بلندترین پیک بر حسب رادیان برای نانو ذره NiO و نانو ذرات اصلاح شده به وسیله اسیدهای پالمیتیک و استئاریک به ترتیب برابر $5/09 \times 10^{-3}$ ، $5/07 \times 10^{-3}$ ، $4/91 \times 10^{-3}$ و θ برابر $21/65^\circ$ است.



شکل ۳-۴: طیف XRD نانو ذرات NiO اصلاح نشده



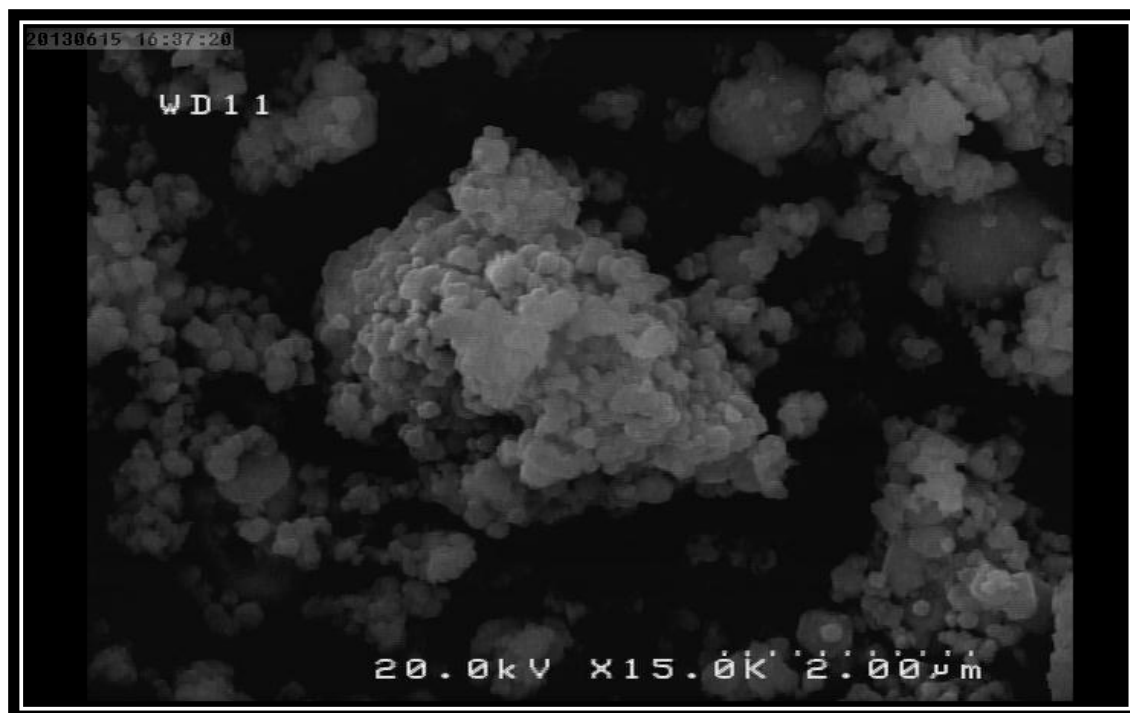
شکل ۳-۵: طیف XRD نانو ذرات NiO اصلاح شده به وسیله اسید استتاریک



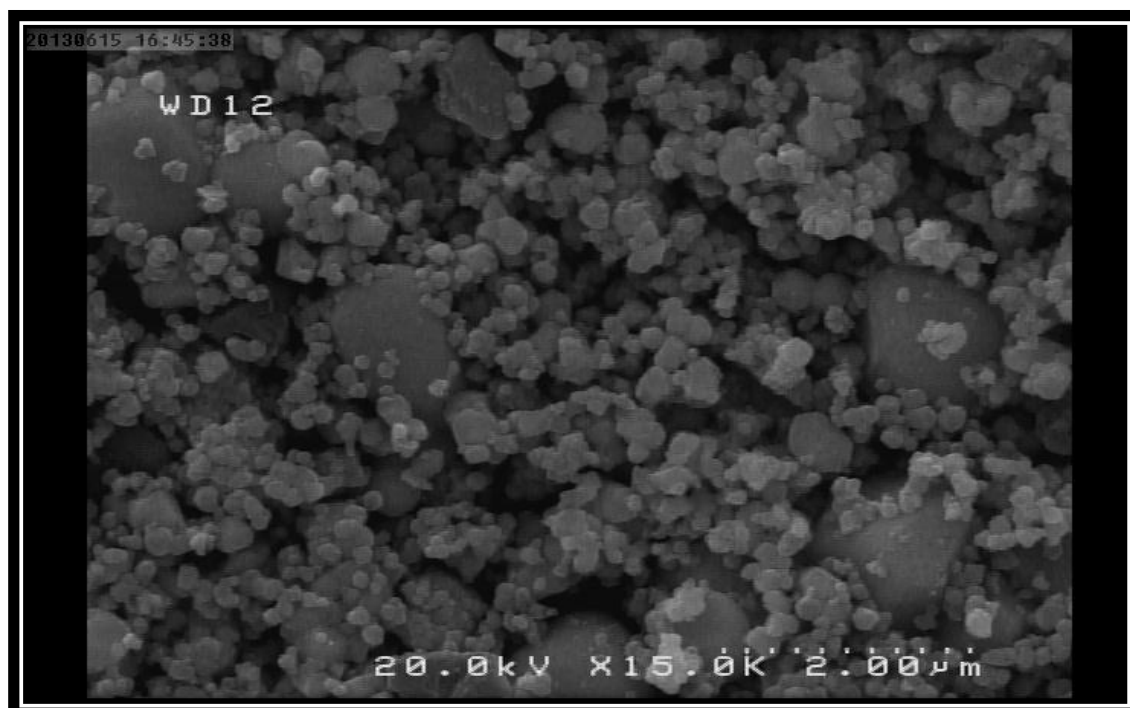
شکل ۳-۶: طیف XRD نانو ذرات NiO اصلاح‌شده به وسیله اسید پالمیتیک

۳-۱-۳- بررسی تصاویر SEM

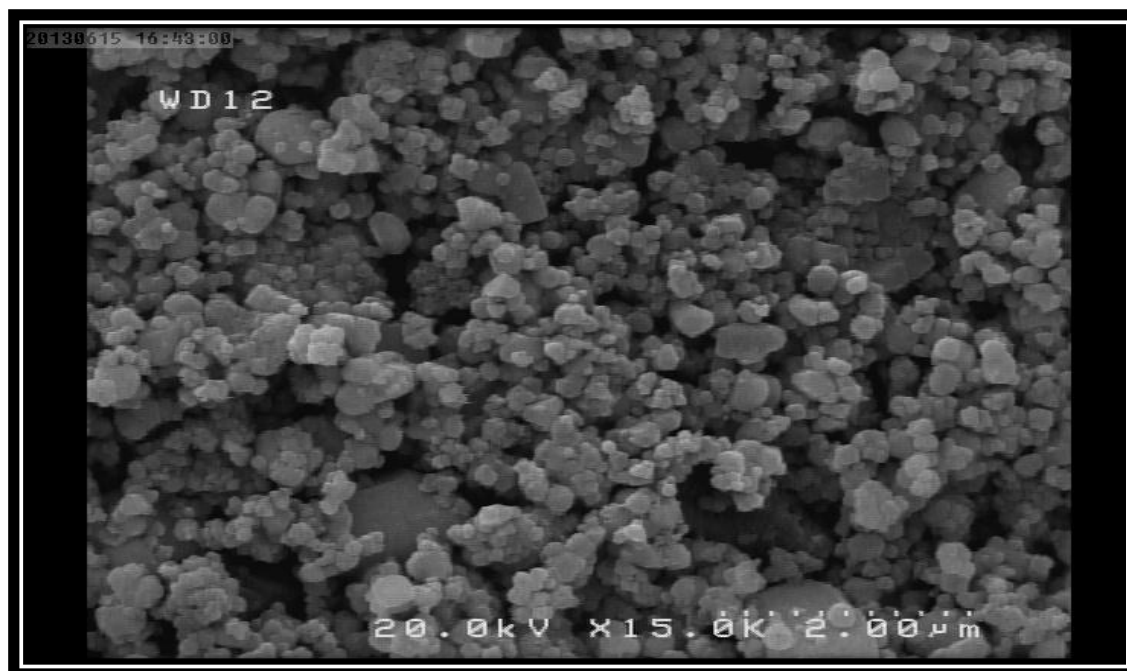
از آنجایی که نانو ذرات به دلیل انرژی سطح بالا تمایل فراوانی برای کلوخه شدن دارند، لذا انتظار می‌رود فرایند اصلاح سطحی بتواند موجب کاهش انباشتگی در سطح و بهبود پراکندگی نانو ذرات گردد. بنابراین به منظور بررسی تغییرات پراکندگی، تصاویر SEM از نانو ذرات NiO قبل و بعد از اصلاح توسط اسید استئاریک و پالمیتیک ثبت گردید که به ترتیب در شکل‌های ۳-۷ تا ۳-۹ نشان داده شده است.



شکل ۳-۷: تصویر SEM از نانو ذرات NiO



شکل ۳-۸: تصویر SEM از نانو ذرات NiO اصلاح شده با اسید استتاریک



شکل ۳-۹: تصویر SEM از نانو ذرات NiO اصلاح شده با اسید پالمیتیک

همان‌طور که در شکل ۳-۷ دیده می‌شود، نانو ذرات NiO بدون اصلاح به شدت تجمع یافته است که این رفتار ناشی از انرژی سطح بالای نانو ذره NiO می‌باشد. ولی در شکل‌های ۳-۸ و ۳-۹ به ترتیب مربوط به نانو ذره اصلاح شده به وسیله اسید پالمیتیک و اسید استئاریک مشاهده می‌شود که پراکندگی خوبی رخ داده است. این بهبود در پراکندگی نانو ذرات می‌تواند تأییدی بر اصلاح سطح نانو ذرات NiO توسط اسیدهای چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) باشد.

۳-۱-۴- آنالیز عنصری CHN

از آنجایی که نانو ذرات NiO از پیش ماده‌های حاوی ترکیبات آلی به دست آمدند، لذا اندکی کربن و هیدروژن آلوده به خود را همراه دارند. بر اساس آنالیز عنصری، درصد کربن و هیدروژن نانو ذرات NiO به ترتیب برابر با ۱/۴۱۴ و ۰/۱۶۳ به دست آمد.

درصد کربن و هیدروژن قرار گرفته به‌وسیله اسید استئاریک روی سطح نانو ذرات NiO به ترتیب ۳/۸۴۷ و ۰/۱۱۳۴ به‌دست آمد که این مقادیر معادل ۰/۱۷۸ میلی مول کربن و ۰/۰۳۱ میلی مول هیدروژن به ازای یک میلی مول NiO است. این نتیجه تأیید دیگری است بر این که اسید فوق بر روی سطح نانو ذرات NiO قرار گرفته است.

همچنین درصد کربن و هیدروژن قرار گرفته به‌وسیله اسید پالمیتیک روی سطح نانو ذرات NiO به ترتیب ۳/۳۴۵ و ۰/۱۱۰۶ به‌دست آمد که این مقادیر معادل ۰/۱۷۴ میلی مول کربن و ۰/۰۳۴ میلی مول هیدروژن به ازای یک میلی مول NiO است. این نتیجه تأیید دیگری است بر این که اسید فوق بر روی سطح نانو ذرات NiO قرار گرفته است.

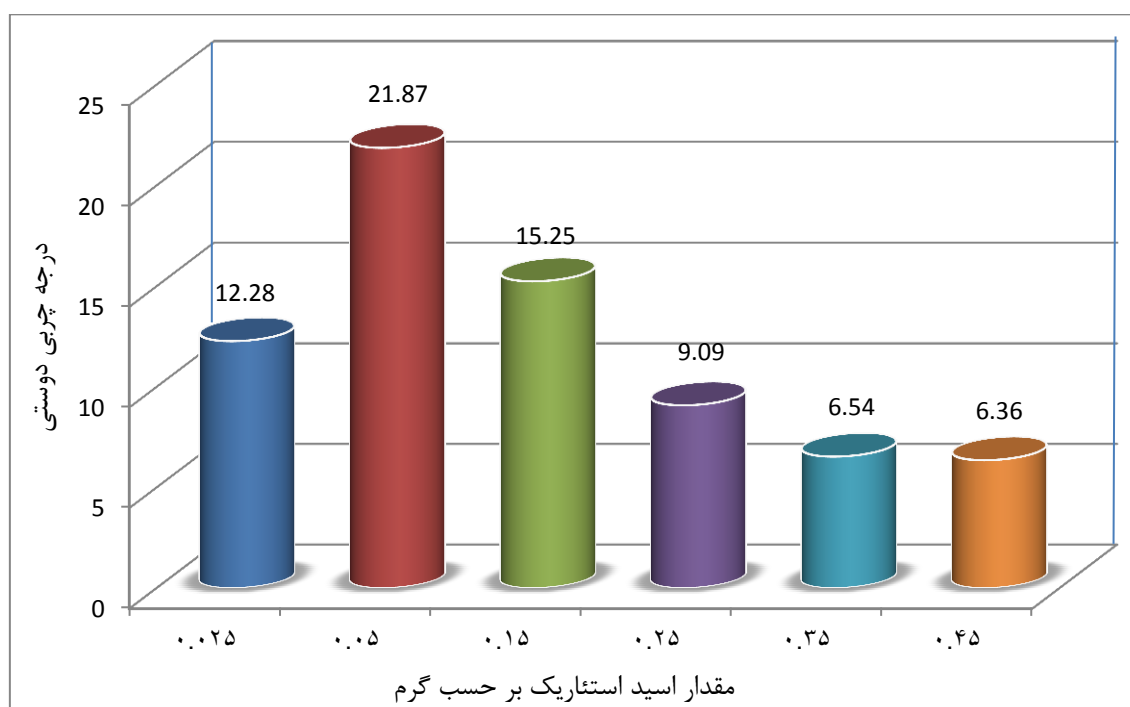
۳-۲- بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی‌دوستی

به منظور ایجاد شرایط مناسب برای اصلاح سطح نانو ذره NiO از عامل درجه چربی‌دوستی استفاده شد و عوامل مختلفی مانند مقدار اصلاح کننده، زمان و دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه بحث خواهد شد.

۳-۲-۱- بررسی اثر مقدار اصلاح کننده

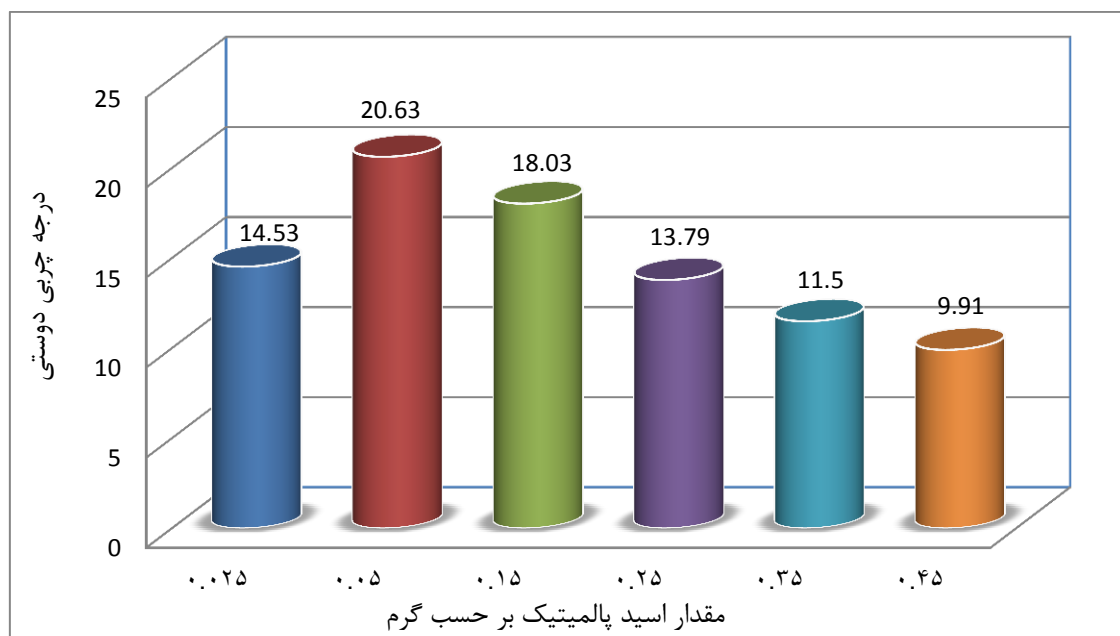
واکنش بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۶-۱ با مقادیر ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵ و ۰/۴۵ گرم از اصلاح کننده (اسید استئاریک، پالمیتیک) بر روی ۰/۵ گرم نانو ذره NiO انجام شد. داده‌های به‌دست آمده در نمودارهای ۱-۳ و ۲-۳ آورده شده است. داده‌ها نشان می‌دهند با افزایش مقدار اصلاح کننده (هر دو اسید چرب) تا ۰/۰۵ گرم درجه چربی‌دوستی افزایش، اما در مقادیر بالاتر از

آن درجه چربی‌دوستی کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار اصلاح کننده، زنجیره‌ی طولانی هیدروکربنی اصلاح کننده درگیر یکدیگر شده و مانع از واکنش گروه کربوکسیل (COOH) اسید چرب با گروه هیدروکسیل در سطح نانو ذرات NiO می‌شوند [۲۴]. بنابراین با توجه به داده‌های به دست آمده، مقدار 0.05 گرم از اصلاح کننده‌به‌عنوان مقدار بهینه واکنش اصلاح سطحی انتخاب شد.



نمودار ۱-۳: بررسی اثر مقدار اسید استئاریک در نقش اصلاح کننده سطح بر درجه چربی‌دوستی نانو ذرات NiO

شرایط: مقدار نانو ذره: 0.5 گرم، کلروفورم: 10 میلی لیتر، دما: 25°C ، زمان: 120 دقیقه.

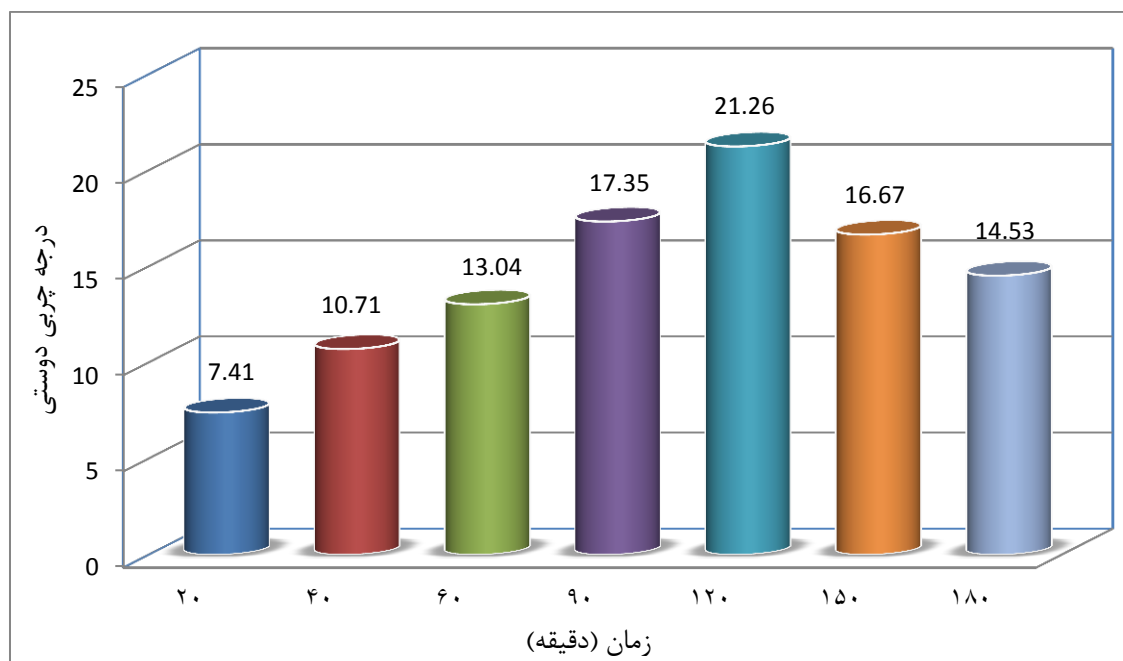


نمودار ۲-۳: بررسی اثر مقدار اسید پالمیتیک در نقش اصلاح کننده سطح بر درجه چربی دوستی نانو ذرات NiO

شرایط: مقدار نانو ذره: ۰/۵ گرم، کلروفورم: ۱۰ میلی لیتر، دما: ۲۵°C، زمان: ۱۲۰ دقیقه.

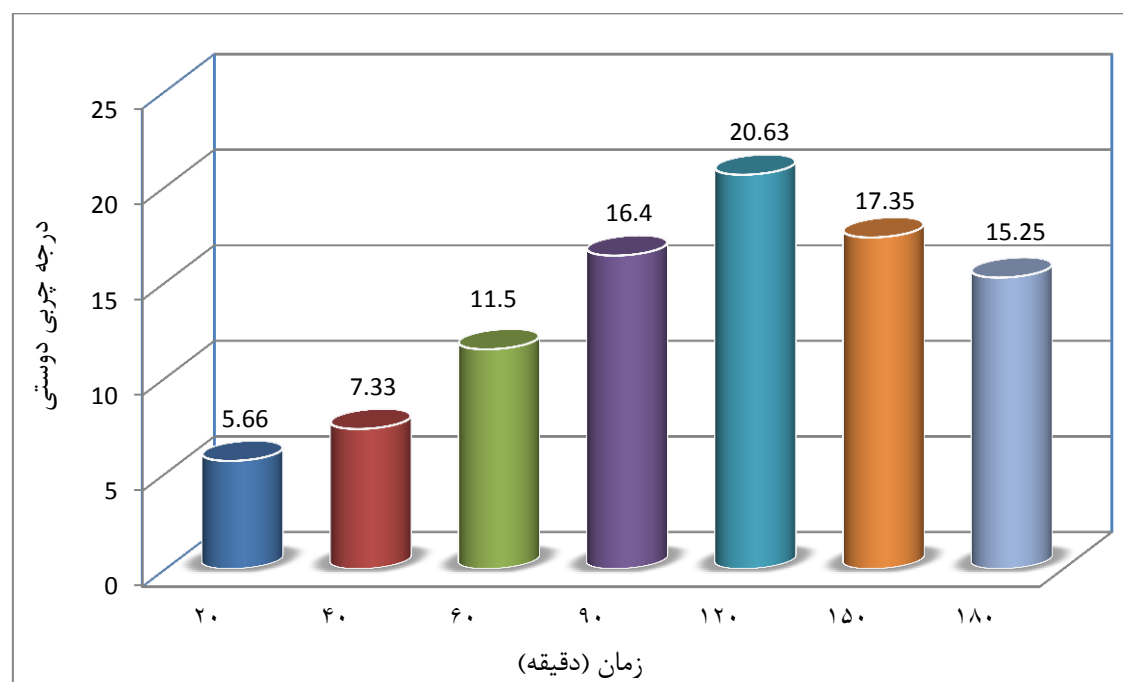
۲-۲-۳- بررسی اثر زمان واکنش اصلاح سطح نانو ذرات NiO

طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۶-۲ اثر زمان واکنش اصلاح سطح مورد بررسی قرار گرفت. درجه چربی دوستی بالا نشان از پیشرفت اصلاح سطح دارد. بر اساس نتایج ارائه شده در نمودارهای ۳-۳ و ۴-۳ مشاهده می‌شود که زمان واکنش در ۱۲۰ دقیقه بیشترین درجه چربی دوستی را برای هر دو اسید چرب در نقش اصلاح کننده دارا می‌باشد. لذا زمان بهینه اصلاح سطح برابر ۱۲۰ دقیقه بوده که در دیگر واکنش‌ها نیز به کار گرفته شد.



نمودار ۳-۳: بررسی اثر زمان واکنش اصلاح سطح توسط اسید استئاریک بر درجه چربی دوستی نانو ذرات NiO

شرایط: مقدار نانو ذره: ۰/۵ گرم، اسید استئاریک: ۰/۰۵ گرم، کلروفرم: ۱۰ میلی لیتر، دما: ۲۵°C.

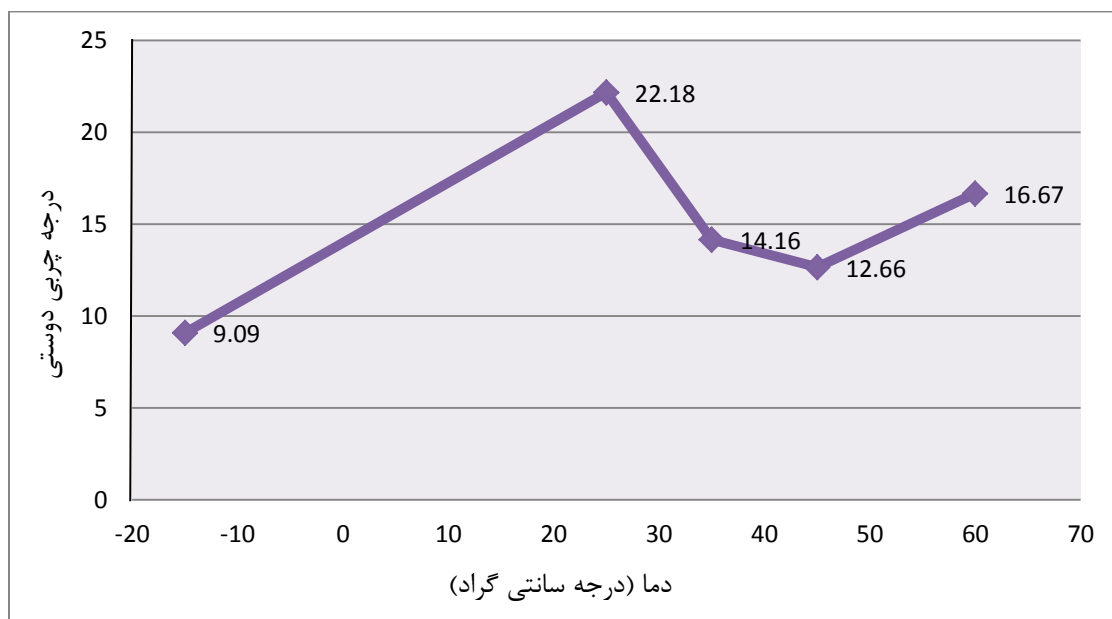


نمودار ۳-۴: بررسی اثر زمان واکنش اصلاح سطح توسط اسید پالمیتیک بر درجه چربی دوستی نانو ذرات NiO

شرایط: مقدار نانو ذره: ۰/۵ گرم، اسید پالمیتیک: ۰/۰۵ گرم، کلروفرم: ۱۰ میلی لیتر، دما: ۲۵ °C.

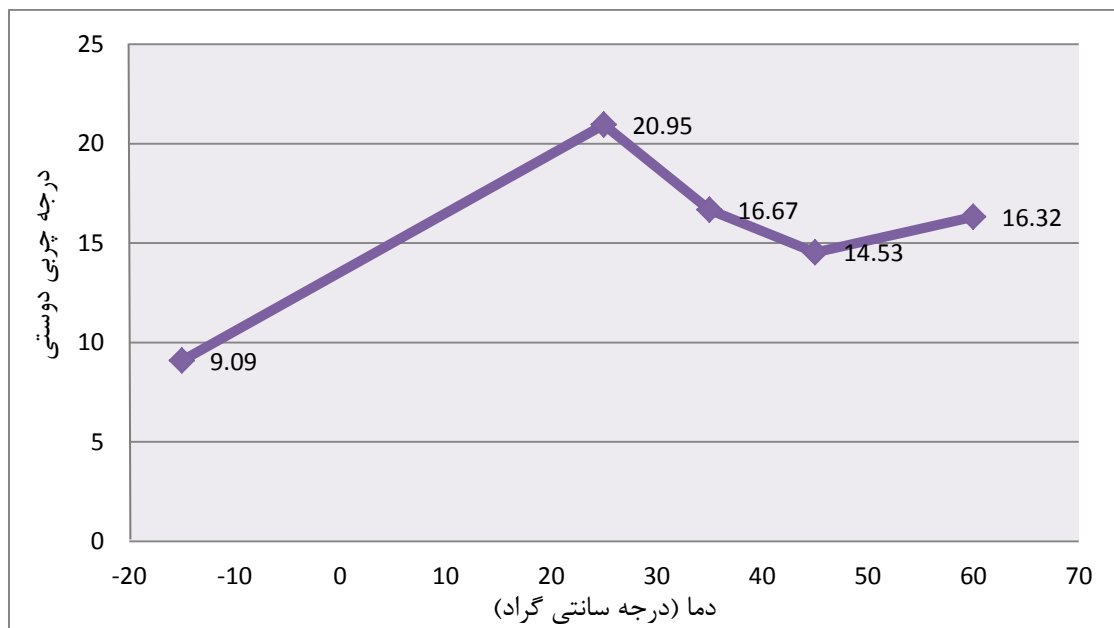
۳-۲-۳- بررسی اثر دما در اصلاح سطح

در این مورد نیز درجه چربی‌دوستی بالا نشان دهنده دمای مناسب واکنش اصلاح سطح است. داده‌های درجه چربی‌دوستی در دماهای مختلف برای اصلاح سطح نانو ذرات NiO توسط اسید استئاریک در نمودار ۳-۵ و به وسیله اسید پالمیتیک در نمودار ۳-۶ نشان داده شده است. براساس نتایج مشاهده می‌شود که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد یعنی دمای اتاق مقدار درجه چربی‌دوستی برای هردو اصلاح کننده یعنی (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) بیشترین مقدار را دارد. همچنین مشاهده می‌شود در دمای بالاتر از ۵۰ °C درجه چربی‌دوستی افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش غلظت است اما دمای بهینه واکنش اصلاح سطح نانو ذرات NiO توسط اسید چرب، برابر ۲۵ °C یا دمای اتاق است.



نمودار ۳-۵: بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح توسط اسید استئاریک بر درجه چربی‌دوستی نانو ذرات NiO

شرایط: مقدار نانو ذره: ۰/۵ گرم، اسید استئاریک: ۰/۰۵ گرم، کلروفرم: ۱۰ میلی لیتر، زمان: ۱۲۰ دقیقه.



نمودار ۳-۶: بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح توسط اسید پالمیتیک بر درجه چربی‌دوستی نانو ذرات NiO

شرایط: مقدار نانو ذره: ۰/۵ گرم، اسید پالمیتیک: ۰/۰۵ گرم، کلروفرم: ۱۰ میلی لیتر، زمان: ۱۲۰ دقیقه.

۳-۳- پراکندگی نانو ذرات NiO اصلاح شده

جهت استفاده نانو ذرات اصلاح شده در فرایندهای کاربردی لازم است که محیط مناسب آن‌ها معلوم باشد. لذا جهت انتخاب محیط مناسب برای آن‌ها لازم است که پراکندگی نانو ذرات اصلاح شده در حلال‌های متفاوت بررسی شود.

همان‌طور که در بخش ۲-۷ اشاره شد، با توجه به آزمایش ته نشینی نانو ذرات می‌توان از میزان پراکندگی و ایجاد سوسپانسیون پایدار آن‌ها مطلع و محیط مناسب را انتخاب کرد.

اثر اصلاح سطح بر پراکندگی نانو ذره NiO پیوند یافته با اسید استئاریک و اسید پالمیتیک در استون و پارافین مایع در مقایسه با نانو ذرات بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد نانو ذره بدون پوشش در استون و پارافین مایع سریعاً رسوب می‌کند در حالی که نانو ذره اصلاح

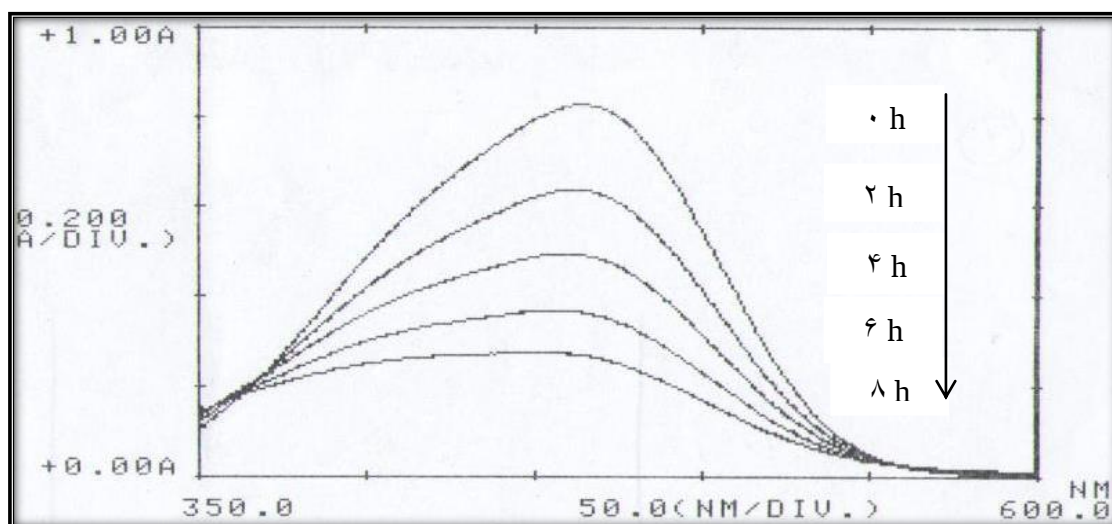
شده با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک در محیط‌های آلی فوق به‌صورت پراکنده بوده که در پارافین مایع پراکندگی پایداری از خود نشان می‌دهد. این رفتار توجیه می‌کند اصلاح سطح، موجب افزایش سازگاری نانوذره NiO با محیط آلی می‌شود و همچنین زنجیره‌های پیوند یافته روی سطح NiO باعث ایجاد نیروهای دافعه فضایی در میان نانوذرات شده تا از تجمع ذرات جلوگیری کند. علاوه بر این، سطح آب‌دوست نانوذرات به آب‌گریزی شدید تغییر می‌یابد.

بنابراین همان‌طور که گفته شد اصلاح سطح نانو ذرات می‌تواند از متراکم شدن آن‌ها جلوگیری کرده و پراکندگی نانوذرات در محیط آلی را بهبود بخشد.

۳-۴- خاصیت فتوکاتالیزوری

نانو ذرات NiO و نانو ذرات اصلاح شده به‌وسیله اسید استتاریک جهت رنگبری متیل اورانژ در آب طبق روش گفته شده در بخش ۲-۸ مورد بررسی قرار گرفتند.

در طیف جذبی متیل اورانژ نوار جذبی در طول موج ۴۶۴ نانومتر مشاهده می‌شود. با توجه به ساختار گسترده متیل اورانژ (شکل ۱-۵) این نوار جذبی به علت وجود پیوند آزو در ساختار آن است [۴۱]. بنابراین کاهش جذب محلول در این طول موج به علت شکسته شدن پیوند آزو و در نتیجه یک فرایند رنگبری است. پس با اندازه‌گیری جذب محلول متیل اورانژ در حضور نانو ذرات NiO در طول موج ۴۶۴ nm می‌توان از میزان تخریب رنگدانه متیل اورانژ مطلع شد که در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۰: طیف جذبی محلول متیل اورانژ در حضور نانو ذرات NiO در زمان‌های متفاوت تحت تابش UV

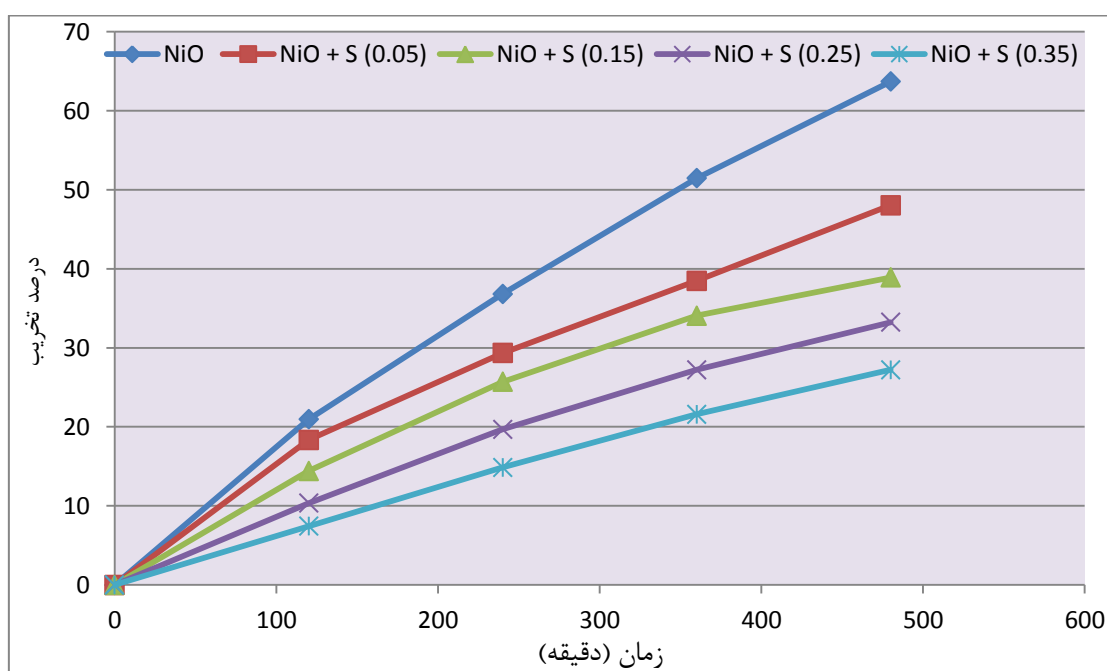
در این راستا از درصد تخریب یعنی $(A_0 - A_t/A_0) \times 100$ به‌عنوان معیاری از فعالیت فتوکاتالیزوری استفاده می‌شود. درصد تخریب فتوکاتالیزوری برای محلول آبکی متیل اورانژ با مقادیر متفاوت نانو ذره NiO اصلاح شده با اسید استتاریک در حضور تابش فرابنفش در نمودار ۳-۷ نشان داده شده است.

نانو ذرات NiO بدون پوشش بالاترین فعالیت فتوکاتالیزوری را دارند. در حالی که نانو ذرات پوشیده با اسید استتاریک فعالیت کاتالیزوری کم‌تری دارند. این رفتار به‌خاطر این واقعیت است که نانو ذره NiO آب‌دوست بوده و می‌تواند مولکول‌های متیل اورانژ بیشتری از H_2O جذب کرده و تماس بیش‌تری با آن داشته باشد. در اثر تابش UV، جفت‌های الکترون-حفره ایجاد شده در سطح نانو ذرات NiO موجب تشکیل رادیکال‌های فعال OH شده که در پی آن تخریب متیل اورانژ را باعث می‌شود. بنابراین درصد تخریب فتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد [۲۲].

در مقابل نانو ذرات NiO اصلاح شده با اسید استتاریک آب‌گریز هستند و بر روی سطح محلول متیل اورانژ شناور مانده و فعالیت فتوکاتالیزوری کم‌تری را باعث می‌شوند. می‌توان این‌طور پیشنهاد کرد که زنجیره‌های بلند استتاریک اسید روی سطح نانو ذره مانع جذب مولکول‌های متیل اورانژ و

همچنین تماس هوا با آن‌ها می‌شود و در پی آن رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد نمی‌شود تا موجب تخریب متیل اورانژ شود. علاوه بر این جذب تابش UV به‌خاطر لایه‌های اسید استتاریک پیوند یافته روی سطح نانو ذرات NiO کاهش می‌یابد. با کاهش تعداد فوتون‌های نوری رسیده روی سطح نانو ذرات NiO، میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد که این امر باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری NiO می‌شود که با افزایش مقدار اصلاح کننده و تشکیل لایه روغنی بر روی سطح محلول این امر تشدید می‌شود [۱۲].

اگرچه سطح داخلی نانو ذره کاملاً فعال و ممکن است جفت الکترون-حفره در اثر تابش UV تولید شود، اما نمی‌توانند به سطح خارجی نانوذره NiO اصلاح شده راه یابند. در نتیجه نمی‌توانند با محلول تماس داشته باشند. تخریب فتوکاتالیزوری نانوذره NiO بدون پوشش و پیوند یافته با اسید استتاریک تحت شرایط یکسان کاملاً متفاوت بوده و فعالیت رنگبری نانوذره NiO پس از اصلاح سطح توسط اسیدهای چرب کاهش می‌یابد [۲۴]. این پدیده همچنین نشان می‌دهد که زنجیره‌های هیدروکربنی اسید استتاریک به‌طور موفقیت آمیزی روی سطح نانو ذره پیوند یافته است.



نمودار ۳-۷: نمودار درصد تخریب فتوکاتالیزوری نانو ذرات NiO بر حسب زمان

۳-۵- نتیجه‌گیری

✚ نانو ذرات اصلاح نشده NiO در آب رسوب می‌کنند؛ در حالی که نانو ذرات NiO اصلاح شده با اسیدهای چرب استئاریک و پالمیتیک بر روی سطح آب شناور می‌مانند، این رفتار نشانگر تغییر خصلت آب‌دوستی سطح نانو ذره NiO اصلاح نشده به آب‌گریزی در نانو ذره اصلاح شده می‌باشد.

✚ اصلاح سطح علاوه بر پراکندگی نانو ذرات NiO، موجب افزایش میزان چربی‌دوستی، پایداری آن‌ها در محیط آلی بدون تغییر در ساختار نانو ذرات NiO می‌گردند. با این وجود خاصیت فتوکاتالیزوری نانو ذره NiO کاهش می‌یابد.

✚ کلروفرم در نقش حلال را می‌توان به‌وسیله‌ی صاف کردن، بازیابی نموده و چندین بار مورد استفاده قرار داد. بدین ترتیب روش مذکور در کاهش آلودگی محیط زیست و هزینه‌ها مؤثر است.

۳-۶- آینده نگری

✚ به دلیل سادگی در روش به‌کار گرفته شده و مقرون به‌صرفه بودن از نظر اقتصادی می‌توان این روش اصلاح‌سازی را در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار داد.

✚ از اسیدهای استئاریک و پالمیتیک می‌توان برای اصلاح سطح اکسیدهای نانو ذرات فلزی دیگر استفاده نمود.

مراجع

- [۱] شعبانی م، فیض بخش ع، شهروسوند ها، علیکاهی م، شهرآشوب ش، (۱۳۸۵) "سنتز، شناسایی و بهینه سازی نانوذرات اکسید نیکل (NiO) در دمای پایین و بدون حضور سورفکتانت" پانزدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران - دانشگاه فردوسی مشهد، ص ۲۳۸-۲۴۰.
- [۲] عباسی ف، (۱۳۹۱)، پایان نامه ارشد: "سنتز نقاط کوانتومی کادمیوم سولفید پوشیده شده با تعدادی از آمینواسیدها و تیوگلیکولیک اسید و مطالعه‌ی خواص نوری آن‌ها با استفاده از تکنیک‌های طیف سنجی UV-Vis و فلوئورسانس"، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران.
- [۳] محمدی سپهر س م، (۱۳۸۰) "مقدمه‌ای بر نانوسرامیک" همایش علمی - کاربردی: نانو تکنولوژی انقلاب صنعتی آینده، تهران، ص ۱۳۳-۱۴۴.
- [۴] حدادی اصل و، کریم خانی و، (۱۳۸۶) "مقدمه‌ای بر کاربرد نانو فناوری در پلیمرها" شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، تهران، ص ۱.
- [۵] سیلبرگ لیت ر، اشنایدرج، (۱۳۸۰) "انقلاب جهانی تکنولوژی: روندهای جهانی در بیوتکنولوژی، نانوتکنولوژی، تکنولوژی مواد و هم افزایی آنها با تکنولوژی اطلاعات" مترجم: وحیدی مطلق، ملکی فر ع، دفتر همکاری‌های فن آوری ریاست جمهوری، ص ۲۴-۳۸.
- [۶] شکوه فر ع، مؤمنی ک، (۱۳۸۴) "مقدمه‌ای بر نانو تکنولوژی" نشر گستر، تهران، ص ۷-۱۰.
- [7] Luther W. (2004) "Industrial Applications of Nanomaterials - Chances and Risks" Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH, Dusseldorf, Germany, pp 7-9.
- [۸] حبیب نژاد کواپم م، (۱۳۶۸) "نانو مواد (تعاریف، خواص، روشهای تولید و کاربردها)"، انتشارات فراندیش، تهران، ص ۱-۳۰.
- [9] Banerjee A. N. (2011) "The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures" *Nanotechnol. Sci Appl.*, 4, pp 35-65.

[۱۰] اسدی فرد ر، تیلکی ر، رنجبر م، دینی م، عرب اف قجاوند م، کارگری ع، مرادی م، (۱۳۸۵) "آشنایی با تجهیزات فناوری نانو: اندازه‌گیری و تعیین مشخصات"، دبیر ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، تهران، ص ۹-۱۳.

[۱۱] قربانپور ح، (۱۳۹۰)، پایان‌نامه ارشد: "پراکندگی امواج الکترومغناطیس از سطح نانو ذرات کروی"، دانشکده فیزیک، دانشگاه مازندران.

[12] Hong R. Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y., Ding J. (2009) "synthesis, surfacemodification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles" *Powder Technol.*, 189, pp 426-432.

[13] Chen S., Liu W. (1999) "Preparation and Characterization of Surface-Coated ZnS Nanoparticles" *Langmuir*, 15, pp 8100-8104.

[14] Wang Y., Eli W., Zhang L., Gao H., Liu Y., Li P. (2010) "A new method for surface modification of nano- CaCO_3 and nano- Al_2O_3 at room temperature" *Adv. Powder Technol.*, 21, pp 203-205.

[15] Posthumus W., Magusin P. C. M. M., Brokken-Zijp J. C. M., Tinnemans A. H. A., Linde R. V. D. (2004) "Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane" *J. Coll. Interface Sci.*, 269, pp 109-116.

[16] Tang L., Zhou B., Tion Y., Bala H., Pan Y., Ren S., Wang Y., Lv X., Li M., Wang Z. (2007) "Preparation and surface modification of uniform ZnO nanorods via a one-step process" *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 296, pp 92-96.

[17] Wang C., Sheng Y., Zhao X., Pan Y., Bala H., Wang Z. (2006) "Synthesis of hydrophobic CaCO_3 nanoparticles" *Mater. Lett.*, 60, pp 853-854.

[18] Wang C., Sheng Y., Bala H., Zhao X., Zhao J., Ma X., Wang Z. (2007) "A novel aqueous-Phase route to synthesize hydrophobic CaCO_3 particles in situ" *Mater. Sci. Eng.C*, 27, pp 42-45.

[۱۹] کولر م، ولفگانگ ف، (۱۳۸۷) "نانو فناوری نگرشی بر روش‌های نانو ساختار" مترجم: حسینی م، خضرائی م، نوپردازان، تهران، ص ۲۵۳-۲۵۴.

- [20] Choudhary B., Chawla S., Jayanthi K., Sood K. N., Singh S. (2010) "Synthesis and surface modification of ZnO:Cu nanoparticles by silica and PMMA" *Curr. Appl. Phys.*, 10, pp 807-812.
- [21] Hong H. Y., Qian J. Z., Cao J. X. (2006) "Synthesis and Characterization of PMMA Grafted ZnO Nanoparticles" *Powder Technol.* 163, pp 160-168.
- [22] Hong H. Y., Chin L. L., Li J. H., Li H. Z., Zheng Y., Ding J. (2007) "Perparation and Application of Polystyrene- Grafted ZnO Nanoparticles" *Polym. Adv. Technol.*, 18, pp 901-906.
- [23] Yan H., Zhang X., Wei L. Q., Liu X. G., Xu B. S. (2009) "Hydrophobic magnesium hydroxide nanoparticles via oleic acid and poly (methyl methacrylate)-grafting surface modification" *Powder Technol.*, 193, pp 125-129.
- [24] Hong R. Y., Pan T. T., Qian J. Z., Li H. Z. (2006) "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles " *Chem. Eng. J.*, 119, pp 71-81.
- [25] Cao Z., Zhang Z. (2011) "Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle and enhancement of its compatibility with organic compounds by surface-capping with organically modified silica" *Appl. Surf.Sci.*, 257, pp 4151-1458.
- [26] Nam S. H., Boo J. H. (2013) "growth and surface treatment of TiO₂ nanorods using stearic acid solution" *Thin solid films* (in press) 10.1016/j.tsf.2013.05.124.
- [27] Li W., Zheng S. H., Chen Q., Cuo B. Q. (2012) "A new method for surface modification of TiO₂/Al₂O₃ nano-coposites with enhanced anti-friction properties" *Mater. Chem. Phys.*, 134, pp 38-42.
- [28] Yuan Z., Chen H., Li C., Huang L., Fu X., Zhao D., Tang J. (2009) "Facile method to prepare stable stable superhydrophobic Co₃O₄ surface" *Appl. Surf. Sci.*, 255, pp 9493-9497.
- [29] Zhang F., Su Z., Wen F., Li F. (2008) "Syntesis and characterization of polystyrene-grafted magnetite nanoparticles" *Coll. Polym. Sci.*, 286, pp 837-841.
- [30] Bhattacharya D., Sahu S. K., Banerjee I., Das M., Mishra D., Maiti T. K., Pramanik P. (2011) "Synthesis, characterization, and in vitro biological evaluation of highly stable diversely functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles" *J. Nanopart. Res.*, 13, pp 473-4188.

[۳۱] بهاری ملامحله‌ی، صدرنژاد خ، حسینی د، (۱۳۸۷)، "سنتز نانو پودر اکسید نیکل به روش رسوب‌دهی شیمیایی و بررسی اثر غلظت سرفکتانت بر روی اندازه ذرات" همایش ملی مواد نانو، دانشگاه صنعتی شریف، ص ۱-۱۰.

[32] Harraz F. A., Mohamed R. M., Shawky A., Ibrahim I. A. (2010) "Composition and phase control of Ni/NiO nanoparticles for photocatalytic degradation of EDTA" *J. Alloys Comp.*, 508, pp 133–140.

[۳۳] هرولد ه، (۱۳۸۳) "بیوشیمی مصور هارپر" مترجم: سبحانیان خ، نسل فردا، تهران، ص ۱۳۴-۱۴۶.

[۳۴] ناطقی ر، بنیادی نژاد غ، امین م، اسدی ع، (۱۳۸۹)، "کاربرد نانو ذرات اکسید نیکل به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف رنگ از پساب‌های سنتیک" *مجله تحقیقات نظام سلامت*، سال ششم، ص ۱۰۱۵-۱۰۲۱.

[۳۵] صلواتی نیاسری م، (۱۳۸۸)، "نانوکاتالیست" انتشارات علم و دانش، تهران، ص ۱۲-۱۹۸.

[36] Song L. (2009) PhD, thesis, "Structural Design, Characterization, and Property Investigation of Iron Oxide Nanoparticles with Visible Light Photoactivity". Paul Verlaine-Metz, Northeastern.

[37] Gaya U. I., Abdullah A. H. (2008) "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A review of Fundamentals, Progress and Problems" *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1, pp 1-12.

[38] Rauf M. A., Ashraf S. S. (2009) "Fundamental Principles and Application of Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Dyes in Solution" *Chem. Eng. J.*, 151, pp 10-18.

[39] Song X., Gao L. (2008) "Facile Synthesis of Polycrystalline NiO Nanorods Assisted by Microwave Heating" *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, pp 3465–3468.

[40] Han D. Y., Yang H. Y., Shen C. B., Zhou X., Wang F. H. (2004) "Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion" *Powder Technol.*, 147, pp 113–116.

[41] Kaur J., Bansal S., Singhal S. (2013) “Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method” *Physica*, 416, pp 33–38.

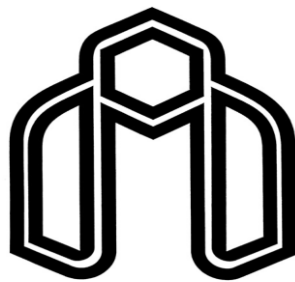
Abstract:

Surface of NiO nanoparticles was modified by the two fatty acids (palmitic acid and stearic acid) in chloroform at room temperature. The modified NiO particles were characterized by Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis. Then degree of lipophilic properties of nanoparticles and also the rate of their dispersion in organic medium such as acetone and liquid paraffin were measured.

Finally, the modified and unmodified nanoparticles were used as the catalyst in photo degradation of dyes such as methyl orange. UV-Vis spectroscopic method was used to determine the absorbance of the solution. The results showed that photocatalytic activity on methyl orange with NiO nanoparticles surface modified by fatty acids is reduced.

The features of NiO nanoparticles surface modified by fatty acids processes include good dispersion of nanoparticles, stable suspension in acetone solvent, appropriate compatibility with organic medium, reduce the accumulation and agglomeration.

Keywords: Surface modification, NiO nanoparticles, Stearic acid, Palmitic acid, Dispersion, Photocatalytic activity, Methyl orange



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Surface Modification of NiO Nanoparticles

O. Yousefi

Supervisor:

Dr. E. Soleimani

September 2013