

سیدنا ابوبکر صدیق



دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

عنوان پایان نامه ارشد:
اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا

دانشجو: نرگس زمانی

اساتید راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

دکتر غلامعلی فرزی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش
رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و فوشه پینی از
علم و معرفت را روزیمان سافت

تقدیم به:

پدرم به استواری کوه

تقدیم به :

مادرم، آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد
کرد

نه میتوانم موهایشان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دستهای
پینه بسته شان که ثمره تلاش برای افتخار من است، مرهمی دارم . پس توفیقم ده
که هر لحظه شکر گزارشان باشم و ثانیه های عمرم را در عصای دست بودنشان
بگذرانم

تقدیم به همسرم به صمیمیت باران

و فواهر و برادرانم

و تمام کسانی که یاریام دادند بی آنکه متوجه شوم...

قدردانی و تشکر

اکنون که با استعانت از درگاه پروردگار منان، گامی دیگر از زندگیم را پشت سر نهادم، با خضوع و افتادگی تمام بر خود لازم می دانم مراتب سپاس و قدردانی صمیمانه خویش را تقدیم همه کسانی کنم که طی این مدت مرا یاری نمودند.

از اساتید راهنمای بزرگوام، آقایان دکتر اسماعیل سلیمانی و دکتر غلامعلی فرزی به خاطر تمام راهنمایی های علمی شان در طی مراحل انجام و تدوین پایان نامه تشکر و قدر دانی می نمایم. همچنین از مساعدت های مسئول گروه شیمی آقای دکتر کلی که همکاری صمیمانه ای را با اینجانب داشته اند، تشکر و قدردانی می کنم.

در پایان از پدر و مادر بزرگوام، همسر عزیزم، خواهر و برادران مهربانم، که در طول این مدت صبورانه، صمیمی و مهربان یاریم نمودند و همواره مرا مورد لطف و محبت خود قرار دادند تشکر و قدردانی می نمایم.

نرگس زمانی

بهمن ۹۲

تعهد نامه

اینجانب **نرگس زمانی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا تحت راهنمایی آقای دکتر اسماعیل سلیمانی و آقای دکتر غلامعلی فرزی** متعهد می شوم.

- 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:

نانو ذرات γ -آلومینا (Al_2O_3) قطبی و آبدوست بوده و برای تبدیل به خصلت آبگریزی، سطح آن به وسیله ی اسیداولئیک، تری متوکسی وینیل سیلان و همچنین مخلوط آن دو با نسبت مولی معین در زایلین در دمای $50^\circ C$ سانتهی گراد، اصلاح شد. نانو ذرات آلومینا به کمک طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز عنصری شناسایی و تأیید شدند. تغییر خواص آبدوستی نانو ذرات آلومینا به وسیله ی آزمایشات چربی دوستی، مورد تأیید قرار گرفت. همچنین میزان پراکندگی نانو ذرات اصلاح شده در حلال های آب، اتانول، هگزان و استن بررسی و درصد پخش آنها محاسبه گردید. درصد بهینه اصلاح کننده های اولئیک اسید، تری متوکسی وینیل سیلان به ترتیب ۱٪ و ۳٪ بوده است.

کلمات کلیدی: نانو ذرات آلومینا، اصلاح سطح، پراکندگی، اولئیک اسید، تری متوکسی وینیل سیلان

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

۱) اسماعیل سلیمانی، نرگس زمانی، غلامعلی فرزی، اصلاح سطح نانوذرات آلومینا با اصلاح کننده‌ی

سیلان، پانزدهمین همایش شیمی معدنی ایران، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ۱۲ و ۱۳

شهریور ۹۲، ص ۱۲۸

۲) اسماعیل سلیمانی، غلامعلی فرزی، نرگس زمانی، اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا با اولئیک اسید،

اولین کنفرانس ملی فناوری های نوین در شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ۲۶ اردیبهشت ۹۲، کد

مقاله: ۷۱۰

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
فصل اول: مقدمه و تئوری	
۲	۱-۱- فناوری نانو.....
۳	۲-۱- نانو ذرات آلومینا.....
۴	۳-۱- نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی.....
۵	۴-۱- اصلاح سطح نانو ذرات اکسید فلزی.....
۸	۵-۱- عوامل اصلاح کننده.....
۹	۱-۵-۱- آمین هاو یون های آمونیوم.....
۹	۲-۵-۱- کربوکسیلیک اسیدها.....
۱۰	۳-۵-۱- فسفین ها.....
۱۰	۴-۵-۱- سیلان ها.....
۱۱	۵-۵-۱- فسفونات ها.....
۱۳	۶-۱- اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا.....
فصل دوم: بخش تجربی و آزمایشگاهی	
۱۶	۱-۲- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR).....
۱۶	۲-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۱۶	۳-۲- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD).....
۱۶	۴-۲- مواد مورد استفاده.....
۱۸	۵-۲- تجهیزات و وسایل.....
۱۸	۶-۲- اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا.....
۱۹	۱-۶-۲- بررسی اثر غلظت اصلاح کننده.....
۱۹	۲-۶-۲- پراکندگی نانو ذرات در محیط های آلی.....
۲۰	۳-۶-۲- آزمایش چربی دوستی.....
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری:	
۲۵	۱-۳- آنالیز عنصری (CHN).....
۲۶	۲-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۳۰	۳-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR.....
۳۳	۴-۳- بررسی طیف بینی پراش پرتو ایکس.....
۳۵	۵-۳- بررسی پراکندگی نانو ذرات در حلال.....

۴۴نتیجه گیری نهایی-۶-۳
۴۵آینده نگری-۷-۳
۴۷مراجع

فصل اول

مقدمه و تئوری

اولین بار ریچارد فاینمن^۱ برنده جایزه نوبل فیزیک، علم نانو را در یک سخنرانی تکان دهنده با نام "در پایین فضاهاى زیادى وجود دارد"، مطرح کرد. فاینمن اصرار داشت، که دانشمندان ساخت وسایلی را، که برای کار در مقیاس اتمی لازم است، شروع کنند. این موضوع مسکوت ماند، تا اینکه اریک درکسلر^۲، ندای فاینمن را شنید و یک قالب کاری برای مطالعه وسایلی که توانایی حرکت دادن اشیای مولکولی و مکان آنها را با دقت اتمی دارند ایجاد کرد، در اواخر دهه‌ی ۷۰ او ایده‌های مربوط به فناوری نانو مولکولی را بسط داد و سرانجام توانست به موضوع مورد بحث در سخنرانی معروف ریچارد فاینمن جامه عمل بپوشاند. بشر امروز دغدغه دست یافتن به فناوری نوین مثل نانو را دارد. البته فناوری نانو جدید نیست ولی توانایی کاربردش در تمام عرصه‌های علوم و تأثیرش در فناوری‌های دیگر اهمیت زیادی دارد [۱].

۱-۱- فناوری نانو

طراحی، ساخت، توسعه و استفاده از محصولاتی که اندازه آنها در بازه یک تا ۱۰۰nm قرار دارند را فناوری نانو گویند. در حقیقت اینجا صحبت از ریز شدن است که این کار تماس بیشتر، فعالیت بیشتر و افزایش مساحت را ممکن می‌سازد. نانو یک مقیاس جدید در فناوری‌ها و یک رویکرد جدید در تمام رشته‌ها است و این توانایی را به بشر می‌دهد تا دخالت خود را در ساختار مواد گسترش دهد و در ابعاد بسیار ریز به طراحی و ساخت دست بزند و در تمام فناوری‌هایی که بشر در حال حاضر به آن دست یافته، اثر بگذارد [۱].

نانو در طراحی و ساختن مواد سبک وزن، پر قدرت و مقاوم در برابر حرارت که مورد نیاز هواپیماها، راکت‌ها، ایستگاه‌های فضایی و سکوهاى اکتشافی سیاره‌ای یا خورشیدی، نقش تعیین کننده‌ای دارد و با توجه به اینکه محیط فضا دارای نیروی جاذبه کم و خلاء زیاد است، با نانو می‌توان ایجاد ساختارهایی که در زمین ممکن نیست را در فضا میسر کرد [۱].

¹ Richard fyman

² Drexler

با استفاده از این فناوری می‌توان ظرفیت ذخیره سازی اطلاعات را در حد ۱۰۰۰ برابر یا بیشتر افزایش داد. به طور مثال با این فناوری می‌توان ۵۰ عدد DVD را در یک هارد دیسک به ابعاد یک کارت اعتباری ذخیره کرد [۱].

فناوری نانو موجب تغییرات شگرف در استفاده از منابع طبیعی، انرژی و آب خواهد شد. آلودگی آب را کاهش خواهد داد. امکان بازیافت و استفاده مجدد از مواد، انرژی و آب را فراهم خواهد کرد [۱]. در زمینه انرژی نیز نانو تکنولوژی می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای کارایی، ذخیره‌سازی و تولید انرژی را تحت تأثیر قراردادده و مصرف انرژی را پایین بیاورد [۱].

فناوری نانو، عرصه‌ی مهمی در علم و فناوری است که در سال‌های اخیر توجه کشورهای، مراکز آموزشی و پژوهشی و محققان را به خود جلب نموده است. حضور در این عرصه برای کشورها اجتناب ناپذیر بوده و برای کشور ما نیز ضرورت دارد اما در این عرصه تصمیم‌گیری به موقع و صحیح ضرورت دارد. تدوین و اجرای طرح جامع و آینده‌نگر و نهاد هماهنگ کننده‌ی فرابخشی نیز یکی دیگر از شرایط اصلی موفقیت در این عرصه می‌باشد [۱].

۱-۲- نانو ذرات آلومینا

در دو دهه‌ی گذشته نانو ذرات آلومینا (Al_2O_3)، با مساحت سطح بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. آلومینا به دلیل سختی مناسب، مقاومت بسیار عالی نسبت به سایش از خود نشان می‌دهد. همچنین توجه زیادی را به دلیل خواص شیمیایی، مکانیکی و پایداری حرارتی بالا و غیره به خود جلب کرده است. به خاطر این خصوصیات در کاتالیزورها، عایق های حرارتی و غیره، کاربرد پیدا کرده است [۲ و ۳].

به طور مثال، یک صفحه‌ی آلومینای آندی، کامپوزیت مس را برای کاتالیز بخار دی‌متیل‌اتر، به منظور تهیه‌ی هیدروژن، پشتیبانی می‌کند. رفتار های تجزیه‌ای کاتالیزگر $Cu/\gamma-Al_2O_3/Al$ در طی واکنش تجزیه‌ی بخار دی‌متیل‌اتر به طور سیستماتیک مورد بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که کاتالیزگر

فعالیت و پایداری بالایی را حتی در دمای بالای ۳۷۵ درجه سانتی گراد نشان داد [۴]. همچنین نانو پودر $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، در تهیهی سرامیک های عایق حرارتی، مورد استفاده قرار گرفت. تراکم و قدرت مکانیکی سرامیک های تولید شده از آلومینا، مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج نشان دادند که سرامیک های ساخته شده بر مبنای آلومینا، دارای تراکم ساختاری بالا (حدود ۶۵٪) بودند. همچنین استحکام مکانیکی قابل توجهی حدود ۲۳۰ MPa و مقاومت بسیار عالی نسبت به شوک حرارتی را نشان می دهند [۵].

آلومینا در چندین فاز بلوری متمایز^۱ وجود دارد، مانند: α ، β ، γ و θ ، که در شرایط مختلف می تواند در هر یک از فازهای خود باشد. پایدارترین فاز آن از لحاظ ترمودینامیکی، فاز α می باشد [۶].

۱-۳- نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی:

نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی خصیصه های منحصر به فردی در مقایسه با مواد هم ارز خود در مقیاس بزرگ دارند. برای کاربرد این مواد، ضروری است که این نانو ذرات را پایدارسازی و یا عامل دار نمود. در این بررسی، احتمالات مختلفی تشریح وجود دارد که چگونه نانو ذرات می توانند توسط اسیدهای چرب، لیگاندهای آلی محافظت شوند. چگونه این لیگاندها می توانند برای ورود گروه های عاملی به سطح استفاده شوند. آماده سازی شامل اتصال دادن لیگاندی که از قبل عامل دار شده به سطح نانو ذره، تعویض بخشی از لیگاند یا تمام آن در سطح نانو ذره و یا اتصال لیگاند به نانو ذره همراه با اصلاح توسط واکنش شیمیایی انجام می گیرد [۷].

خواص ذرات نانو در موادی با ترکیب شیمیایی یکسان، نسبت به ذرات بزرگتر یا همان ترکیب، تفاوت هایی دارد. بنابراین، تحقیقات پیرامون نانو ذرات به سرعت در حال افزایش است و کاربردهای متنوعی برای این مواد انتظار می رود. اگرچه برخی مواد خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوبی دارند، ولی خواص سطحی مناسب برای کاربردهای خاص ندارند. در نتیجه ممکن است که نیاز به اصلاح سطح

¹ Distinct crystallographic phases

داشته باشند. رایج‌ترین راه برای انجام این کار، اتصال گروه‌های آلی، به اتم‌های سطحی این مواد است [۸ و ۷].

ملکول‌های آلی پیوند یافته، می‌توانند باعث اثر گذاری بر روی خواص نانو ذرات شوند. برای مثال، مطالعه بر روی نانو ذرات طلا پایدار شده توسط لیگندهای تیول گوناگون دارای گروه‌های آلی، نشان داد که خواص نوری آنها شدیداً به ترکیب لیگاند متصل شده بستگی دارد. بعلاوه، برهم کنش بین لیگاند و نانو ذره می‌تواند به محض کئوردیناسیون آن به وسیله‌ی لیگاند اتفاق بیفتد [۷].

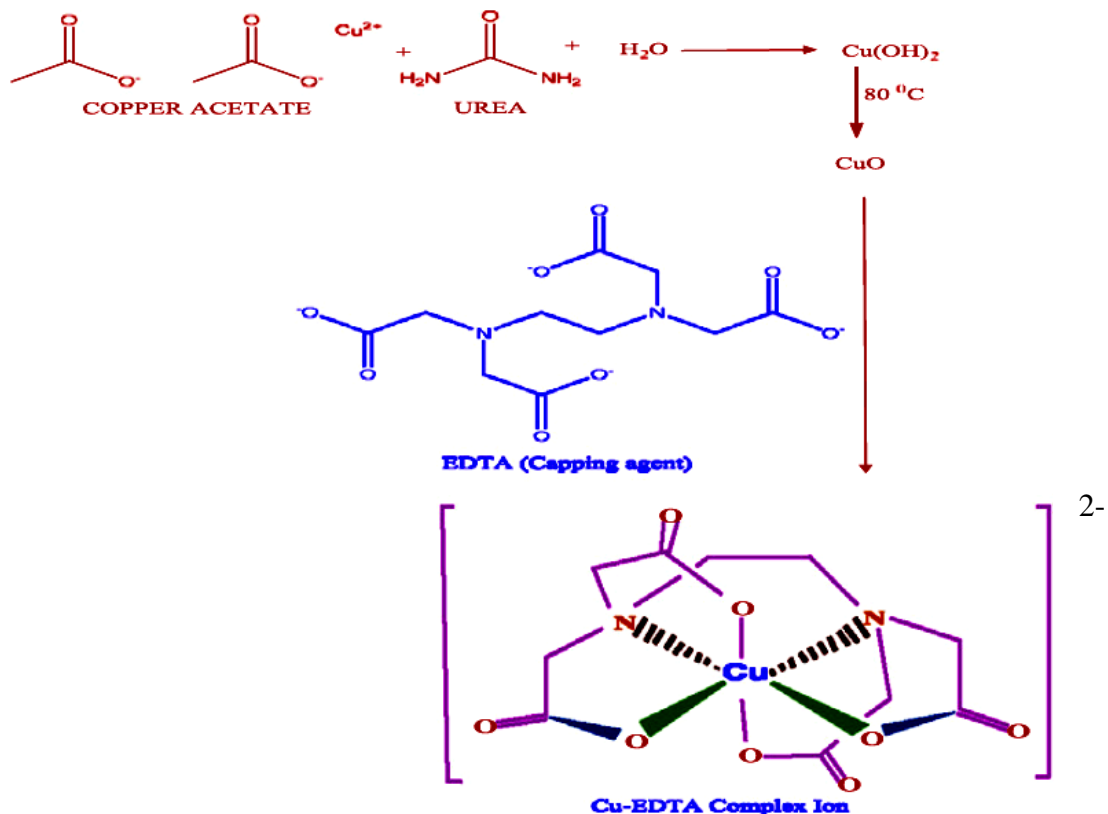
۴-۱- اصلاح سطح نانو ذرات اکسید فلزی

سطح اغلب نانو ذرات اکسیدی، آبدوست و قطبی است. به همین خاطر در محیط‌های آلی پخش نمی‌شوند. این ویژگی مانع کاربرد آنها در صنعت است. این محدودیت را می‌توان با اصلاح سطح آن توسط اصلاح کننده‌های مناسبی برطرف کرد. اصلاح سطح بر روی اکسیدهای فلزی مختلفی انجام گرفته که خواص آبدوستی را به آبگریزی تبدیل کرده است. که در زیر به چند نمونه از اصلاح سطح اکسیدهای فلزی نانو ذرات اشاره می‌شود [۹-۱۱].

سطح نانو ذرات SiO_2 ، توسط اولئیک اسید اصلاح شده است. اولئیک اسید از طریق پیوند استری به سطح نانو ذرات SiO_2 ، پیوند یافته است. نتایج آزمایش نشان داد نانو ذرات اصلاح شده‌ی SiO_2 در حلال غیرقطبی مانند نفت یا روغن معدنی، قابل پخش می‌باشد [۱۲].

سطح نانو ذرات ZnO بمنظور افزایش خاصیت پراکندگی نانو ذرات در حلال‌های آلی و کاهش خاصیت فوتوکاتالیزگری، اصلاح شده است. برای اینکار ابتدا سطح نانو ذرات ZnO توسط اصلاح کننده‌ی سیلانی (γ -methacryloxy propyl trimethoxy silan) با نام تجاری KH-۵۷۰ فعال و سپس توسط پلی استایرن اصلاح شده است. نتایج تجربی پراکندگی خوب نانو ذرات را بعد از اصلاح سطح در حلال غیرقطبی نظیر استن نشان می‌دهد. همچنین نانو ذرات ZnO فعالیت فوتو کاتالیزگری بالاتری دارند که این خاصیت بعد از اصلاح سطح آنها کاهش می‌یابد [۱۳].

نانو ذرات CuO در طی فرایند سل-ژل در یک مرحله سنتز و سطح آن با استفاده از اتیلن دی آمین تترا استات (EDTA) اصلاح شده است. اصلاح سطح نانو ذرات CuO به منظور کنترل اندازه، مورفولوژی، ساختار و خواص نوری نانو ذرات صورت گرفته است. شکل زیر مکانیسم واکنش بین CuO و EDTA را نشان می‌دهد.



در این مکانیسم استات مس تک آبه [Cu(CH₃COO)₂.H₂O] با اوره [CO(NH₂)₂] واکنش داده و نانو ذرات CuO تولید می‌شود. سپس نانو ذرات CuO با EDTA واکنش داده و یون-کمپلکس (Cu-EDTA) را تولید می‌کند. این مکانیسم به روشنی واکنش بین CuO و EDTA را نشان می‌دهد. اثر متقابل بین EDTA با یون های Cu⁺² در استات مس ، امکان تغییر در مورفولوژی نانو ذرات را می‌دهد و غلظت های بالای اصلاح کننده تأثیری در تغییرات مورفولوژی ندارد [۱۴].

سطح نانو ذرات اکسید هافنیم (HfO₂) توسط اولئیک اسید اصلاح شده است. حضور گروه های آلی روی سطح اکسید هافنیم بعد از اصلاح، توسط تکنیک FT-IR اثبات و نشان داده که اولئیک

اسید بصورت کربوکسیلات روی سطح نانو ذرات HfO_2 قرار گرفته است. سطح نانو ذرات بعد از اصلاح با اولئیک اسید از آبدوست به آبگریزی تغییر پیدا کرده، بطوری که در هگزان به خوبی پخش شده است [۱۵].

سطح نانو ذرات SnO_2 تهیه شده از طریق فرایند سل-ژل، توسط محلول تیو اوره در غلظت های مختلف (۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ مولار) اصلاح شده است. سپس ساختار و اندازه‌ی نانو ذرات SnO_2 مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد مقدار گروه های هیدروکسیل جذب شده روی سطح نانو ذرات کاهش پیدا کرد. تیواوره جذب شده روی سطح نانو ذرات بعد از دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به SO_4^{2-} تبدیل شد. گونه‌های SO_4^{2-} در سطح حسگرهای SnO_2 از پایداری خوبی برخوردار هستند. حدس زده می‌شود که تأثیر SO_4^{2-} است که پایداری زمانی حسگرهای SnO_2 را افزایش می‌دهد [۱۶].

کامپوزیت پلی آنیلین/نانو ذرات TiO_2 به وسیله‌ی پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین (اکسیداسیون آنیلین هیدروکلراید و سولفات پروکسید آمونیوم) در حضور نانو ذرات TiO_2 تهیه شده است. نتایج طیف‌های FT-IR و FT-Raman بعد از اصلاح سطح نانو ذرات TiO_2 توسط پلی آنیلین، برهم کنش قوی بین پلی آنیلین و نانو ذرات را نشان می‌دهد که این می‌تواند به تمایل تشکیل کمپلکس بین تیتانا و اتم های نیتروژن در ملکول پلی آنیلین و تشکیل پیوند هیدروژنی بین نانو ذرات و پلی آنیلین باشد. نتایج طیف های WXR و SEM نشان داده است که پلی آنیلین تأثیری روی مورفولوژی و بلور شناسی نانو ذرات TiO_2 ندارد. از طرفی هدایت الکتریکی کامپوزیت پلی آنیلین/نانو ذرات TiO_2 در دمای ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد $2/9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ بدست آمده است [۱۷].

سطح فیلم نازک نانو ذرات اکسید نیکل (NiO) توسط پلاتین (Pt) اصلاح شده است. یک لایه‌ی خیلی نازک از پلاتین با ضخامت حدود ۳ تا ۵ نانومتر روی سطح نانو ذرات NiO قرار گرفته است. سپس نانو ذرات اصلاح شده بوسیله‌ی روشهای مختلف مورد آنالیز و بررسی قرار گرفته اند. نانو ذرات قبل و بعد از اصلاح، ساختار بلوری فاز FCC و اندازه‌ی ۱۰ نانومتر و کمتر را نشان داده اند. همچنین مشاهدات TEM توزیع یکنواخت ذرات Pt را بر سطح نانو ذرات نشان داده اند [۱۸].

نانو بلورهای ZrO_2 به روش هیدروترمال با استفاده از پیش ماده‌ی $Zr(IV)$ -n-propoxide تهیه شده است. سپس سطح نانو ذرات توسط 2-acetoacetoxy ethyl methacrylate اصلاح شد. خواص نوری، ساختار بلوری و مورفولوژی سطح نانو ذرات اصلاح شده‌ی ZrO_2 به ترتیب به وسیله‌ی روش‌ها-ی اسپکتروسکوپی نوری، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفته است. مشخص شده که فیلم نازک اکسید زیرکونیوم اصلاح شده ساختار بلوری مونو کلینیک (1 1 1) در دمای $150^\circ C$ دارد. همچنین فیلم نازک ZrO_2 چگال بوده و فاقد ساختار دانه دانه ای می باشد. مشخص شده که عبور نوری فیلم نازک اکسید زیرکونیوم در گستره‌ی طیفی ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، ۳۰ تا ۴۰ درصد می باشد. هم چنین ضریب شکست با افزایش مقدار اکسید زیر کونیوم از ۱/۵۴۷ به ۱/۶۴۳ افزایش پیدا می کند [۱۹].

تبادلات لیگاند در سطح نانو ذرات اکسید فلزی فقط در صورتی که لیگاند وارد و خارج شونده بار و عدد کوردیناسیون یکسانی داشته باشند، بدون نوآرایی ذرات و یا سطح ذرات انجام می شود. برای مثال، هنگامی که لیگاند تک دندان با لیگاند دو و یا سه دندان‌ای با بار یکسان تعویض شود بایستی سطح اکسید فلزی نوآرایی کند تا مراکز لیگاند اضافی را در خود جا دهد. در نتیجه این چنین واکنش‌هایی مطلوب نیستند و مثال‌هایی از آنها نادر است. به همین دلیل، وارد کردن لیگاند چند دندان‌ه معمولاً به طور مستقیم انجام می‌شود [۸].

۱-۵- عوامل اصلاح کننده

علاقه به نانو ذرات اکسید فلزی نیز در حال گسترش است. تعداد زیادی از ترکیبات آلی توانایی بالقوه‌ای در نقش اصلاح کننده‌ی اکسیدهای فلزی دارند که در میان آنها می توان به تیول‌ها، کربوکسیلیک اسیدها و آمین‌ها اشاره کرد. ترکیبات اصلی مورد استفاده برای اصلاح نانوذرات اکسیدهای فلزی فسفونات‌ها و سیلان‌ها هستند [۲۰].

۱-۵-۱- آمین‌ها و یونهای آمونیوم:

اصلاح نانو ذرات اکسید فلزی بوسیله‌ی جذب توسط آمین‌ها به طور کلی برای پایدار سازی ذرات انجام شده است. اگرچه، آمین‌ها و تیول‌ها نسبتاً کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مثال، سطح نانو ذرات TiO_2 در یک واکنش دو مرحله‌ای به وسیله‌ی پروپیونیک اسید و n-هگزیل آمین، اصلاح شده است. پخش خوبی در غلظت بالای اصلاح کننده (بیش از ۱۰ درصد وزنی/حجمی)، در حلال‌های آلی نشان داده است. هم چنین آزمایشات جداگانه توسط اصلاح کننده‌ی پروپیونیک اسید و n-هگزیل آمین، نیز صورت گرفته ولی نتایج آزمایش در یک مرحله توسط دو اصلاح کننده بصورت همزمان، اصلاح سطح بهتر و پخش بیشتری را نشان داده است [۲۱].

۱-۵-۲- کربوکسیلیک اسیدها

طیف سنجی مادون قرمز و نیز مطالعات نظری نشان داده که سطح اکسید فلزی با گروه عاملی بار منفی کربوکسیلات، حاصل از پروتون زدایی اسید کربوکسیلیک اتصال برقرار می‌کند. لیگندهای کربوکسیلاتی، مخصوصاً اسیدهای چرب، جهت اصلاح سطح نانو ذرات اکسیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اتصال سطح به اندازه‌ی ذرات بستگی دارند. مثلاً سطح نانو ذرات $CaCO_3$ و Al_2O_3 ، توسط اولئیک اسید در کلروفرم، در دمای اتاق اصلاح سطح شده اند. خواص آبگریزی نانو ذرات بعد از اصلاح سطح افزایش یافته است. نتایج تجربی نشان داده که این روش برای اصلاح کننده های اسید چرب دیگری نظیر اسید استئاریک، اسید هگزا دکانوئیک و اسید لوریک، هم به کار گرفته می‌شود [۲۲].

سطح نانو ذرات ZnO حاصل از پیش ماده های استات روی و کربنات آمونیوم به وسیله‌ی اولئیک‌اسید اصلاح شده و وجود لایه های آلی روی سطح توسط طیف FT-IR تأیید شده است. نانو ذرات ZnO قبل از اصلاح سطح در حلال های قطبی نظیر آب، سوسپانسیون پایداری را تشکیل می دهد، اما در حلال های غیر قطبی نظیر n-هگزان پراکندگی خوبی نشان نمی‌دهد. نانو ذرات اکسیدروی بعد از اصلاح سطح به وسیله‌ی اولئیک اسید روی سطح آب شناور و در n-هگزان به خوبی

پراکنده می شود. خصلت نانو ذرات ZnO بعد از اصلاح با اولئیک اسید به خواص آبریزی تغییر می یابد [۲۳].

۱-۵-۳- فسفین ها

اصلاح نانو ذرات فلزی بوسیله ی فسفین به آسانی قابل حصول است. برای مثال، نانو ذرات طلا توسط تری فنیل فسفین محافظت می شوند. خصیصه ی قابل توجه چنین واکنش های تبدالی، برعکس تبدالات تیول-تیول تمام لیگاندهای فسفین تعویض می شوند. تعویض لیگاند فسفین با لیگاند تیول همراه با پایداری بیشتر نانو ذرات است. [۲۰].

فقدان پایداری لیگاندهای فسفین را می توان با استفاده از لیگاندهای پلی فسفین برطرف نمود. مثلا نانو ذرات پالادیوم توسط دی یا تری فسفین هایی مانند بیس (دی فنیل فسفین) دکان و یا بیس (دی فنیل فسفینو اتیل)- فنیل فسفین پایدار می شوند. لیگاندهای چند فسفینی، محکم به سطح نانو ذرات پالادیوم متصل می شوند [۲۰].

۱-۵-۴- سیلان ها

سیلان ها اصلاح کننده های پرکاربرد برای سطح اکسیدهای فلزی هستند. گستره ی زیادی از سیلان های تجاری از قبیل (Amino propyl triethoxy silane) KH-۵۵۰، (Gamma-methacryloxy propyl trimethoxy silane) KH-۵۷۰ و (Glycidoxy propyl trimethoxy silane) KH-۵۶۰ در دسترس هستند. اصلاح سطح توسط سیلان ها روی اکسیدهای فلزی مختلفی مانند ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 و غیره صورت گرفته است. به طور مثال سطح نانو ذرات SiO_2 توسط اصلاح کننده های سیلانی KH-۵۵۰، KH-۵۶۰ و KH-۵۷۰ اصلاح شده است. اصلاح کننده ی سیلانی به وسیله ی پیوندهای کوالانسی با نانو ذرات SiO_2 اتصال می یابند، بطوری که با تغییر در خواص سطحی نانو ذرات باعث پخش نانو ذرات SiO_2 در محیط آلی مانند گریس می شوند [۲۰ و ۲۴].

سطح نانو ذرات ZnO با اندازه‌ی ۲۰-۳۰ نانومتر، توسط تری اتوکسی آمینو پروپیل سیلان اصلاح شده است. تاثیر شرایط اصلاح کننده روی فرایند اصلاح سطح و ساختار مورد بررسی قرار گرفته است. بعد از اصلاح و سرد شدن آهسته در دمای 800°C طی ۸ ساعت اندازه‌ی نانو ذرات بدون تغییر می‌ماند. کاملاً واضح است که اصلاح کننده، حتی در دماهای بالا 800°C ، نقش جلوگیری کننده‌ی رشد بلور نانو ذرات را دارد. این فرایند در سنتز کنترل شده سرامیک‌ها کارایی دارد [۲۵].

سطح نانو ذرات مغناطیسی آهن (مگنتیت) به وسیله‌ی ۳-آمینو پروپیل اتوکسی سیلان (APTES) اصلاح شده است. نانو ذرات مگنتیت قبل و بعد از اصلاح، رفتار مغناطیسی قوی در دمای اتاق نشان داده اند. نتایج تجربی نشان داده که گرم کردن نانو ذرات مگنتیت در فرایند اصلاح سیلانی، تأثیری بر اندازه و خواص مغناطیسی نانو ذرات ندارد [۲۶].

نانو ذرات کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ به روش هیدروترمال به کمک جفت کننده سیلان (۴-گلی سیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان)، سنتز شده است. این نانو کامپوزیت اصلاح شده در نقش روان کننده روغن موتور بکار گرفته شده است. نتایج تجربی نشان داده که این نانو کامپوزیت اصلاح شده، رفتار ضد سایش و ضد اصطکاک بهتری از نانو ذرات Al_2O_3 و SiO_2 خالص دارد. سطح نانو کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ اصلاح شده، به آبریزی تغییر یافته است. با غلظت بهینه ۰/۵ درصد وزنی نانو ذرات، قطر شکاف سایش و ضریب اصطکاک هر دو کوچک به دست آمده اند. به عبارت بهتر با اصلاح سطح نانو ذرات، ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد [۷].

۱-۵-۵-فسفونات‌ها:

در نتیجه‌ی اصلاح سطح نانو ذرات اکسید فلزی با گروه فسفونات پیوند M-O-P ایجاد می‌شود. گروه فسفونات را می‌توان توسط پیش ماده‌های دارای گروه های P-OH، P-OR، یا P-O⁻ وارد کرد. برای مثال واکنش اسید فسفونیک با سطح TiO_2 منجر به تشکیل پیوند Ti-O-P در گستره‌ی وسیعی از pH می‌شود. برعکس موارد اصلاح ذرات تیتانیا توسط سیلان‌ها که منجر به تشکیل پیوند سست Ti-O-Si می‌شود، پیوند Ti-O-P در برابر هیدرولیز بسیار پایدار است. تفاوت مهم دیگر این ترکیبات

نسبت به سیلان‌ها این است که فسفونات‌ها تنها با هیدروکسیل‌های سطحی واکنش داده و باعث تراکم همگن جهت تشکیل پیوند P-O-P نمی‌شوند [۲۰].

مزیت اصلی اتصال گروه فسفونات به سطح اکسید فلزی این است که این ارتباط می‌تواند تک، دو و یا سه دندانه‌ای باشد. اصلاح سطح توسط فسفونات ابزاری قدرتمند برای سطوح اکسید فلزی مانند آلومینا و تیتانیا است، ولی پیوند Si-O-P ایجاد شده بوسیله‌ی برهمکنش فسفات با سطح سیلیکا زیاد پایدار نیست. در حقیقت، برعکس سایر پیوندهای M-O-P پیوند Si-O-P به هیدرولیز حساس است. استفاده از اصلاح‌کننده‌های فسفوناتی به نانو ذرات غیر سیلیکونی محدود می‌شود. بنابراین برای مقاصد خاصی مانند تثبیت پروتئین‌ها، استفاده از فسفونات‌ها به جای سیلیل مزایای زیادی خواهد داشت. چرا که لایه‌ی ایجاد شده در شرایط فیزیولوژیکی پایدارتر است و همچنین نیازی به شرایط سطحی اولیه نیست [۲۰].

دو مسیر برای وارد کردن گروه‌های عاملی در سطح نانو ذرات وجود دارد. الف) ورود تمام لیگاندهای عامل‌دار در یک مرحله است. این کار نیازمند ترکیبات آلی دو عاملی است که یکی از گروه‌های عاملی (X) به سطح نانو ذره متصل و گروه دوم (Z) که نانو ذره را عامل‌دار می‌کند. ب) ترکیب دو عاملی X-Y ابتدا واکنش داده که در آن گروه Y در نقش جفت شدن عمل کرده و در مرحله‌ی دوم قادر به تبدیل شدن به گروه‌های عاملی نهایی (Z) است. علت بکارگیری کمتر روش اول در آن است که گروه عاملی Z ممکن است با فرایندهای آماده‌سازی ناسازگاری باشد. برای مثال ممکن است که گروه Z نیز بتواند با سطح نانو ذرات واکنش دهد. دلیل دیگر برای روش دو مرحله‌ای ممانعت فضایی است. لیگاند پوشش دهنده که امکان ورود گروه‌های عاملی مختلفی را روی سطح نانو ذرات مهیا می‌کند تیول‌ها هستند. گروه‌های عاملی که عموماً توسط تیول‌ها وارد سطح نانو ذرات می‌شوند عبارت‌انداز: COOH، NH₂ یا OH هستند. این گروه‌ها هنگامی که به سطح نانو ذرات متصل شوند امکان انجام واکنش‌های شیمیایی دیگر را در سطح نانو ذره مهیا می‌کنند. گروه‌های

عاملی باعث رفتاری خاص برای نانو ذرات می شوند. برای مثال، ایجاد پیوند انتهایی کربوکسیلات تیول‌های آلکانی منجر به تولید نانو ذرات قابل پخش در آب می شود [۲۰].

۱-۶- اصلاح سطح نانوذرات آلومینا

اصلاحات سطح مختلفی بر روی نانو ذرات آلومینا صورت گرفته است. که در اینجا به چند نمونه اشاره می شود.

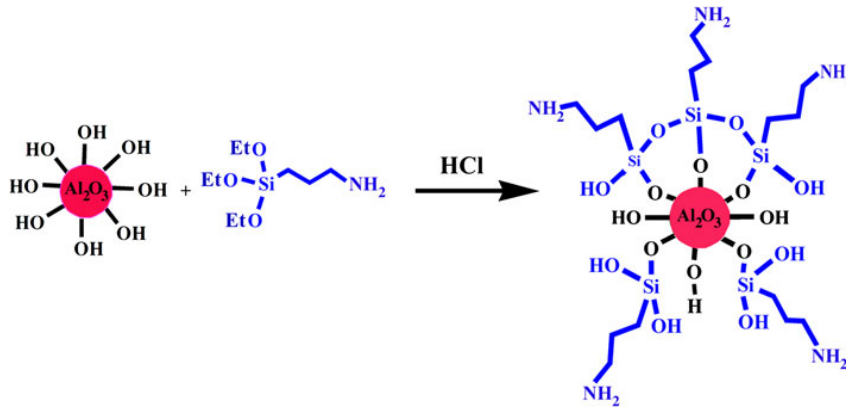
سطح نانو ذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، به وسیله‌ی صمغ عربی به منظور جلوگیری از انباشتگی آنها در محلول های آبی، اصلاح شده است. نتایج نشان داده که نانو ذرات $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بعد از اصلاح سطح با صمغ عربی به خوبی در محیط های آبی، پخش شده اند. همچنین اصلاح سطح نانو ذرات گاما آلومینا توسط صمغ عربی، باعث افزایش ظرفیت جذب گوگردزداي $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ از 0.56 mmol S/g به 0.81 mmol S/g و هم چنین افزایش سرعت biodesulfurization از $17/8 \text{ mmol.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ به $25/7 \text{ mmol.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ شده است [۲۷].

تأثیر بوهمیت بر روی اصلاح سطح نانو ذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و تغییرات pH بعد از اصلاح سطح، مورد بررسی قرار گرفته است. محلول آبی نانو ذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ قبل از اصلاح سطح با بوهمیت pH ۶-۷ دارند که این مقدار بعد از اصلاح سطح به pH ۹-۱۰ افزایش پیدا کرده است [۲۸].

اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا به منظور پخش آنها در پلی‌مرها، نیز مورد بررسی قرار گرفت. به طور مثال از ترکیب Diphenylmethane-4,4-diisocyanate، در نقش اصلاح کننده‌ی سطح نانو ذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ استفاده و مشخص شده که واکنش بین گروه های ایزوسیانات و گروه‌های هیدروکسیل (OH) سطح نانو ذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، باعث افزایش خصلت آبگریزی نانو ذرات $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ شده است [۲۹].

نانو ذرات آلومینا قطبی و آبدوست بوده و در حلال های آلی پخش نمی‌شوند. در یک آزمایش با استفاده از اصلاح کننده‌ی سیلانی گاما آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان با نام تجاری KH-550

(Amino propyl triethoxy silane) سطح نانو ذرات اصلاح شده است. گروه های هیدروکسیل سطح آلومینا با اصلاح کننده سیلانی طبق مکانیسم زیر واکنش می دهند که با حذف اتانول پیوند Al-O-Si تشکیل می شود.



نتایج نشان می دهد که نانو ذرات آلومینا بعد از اصلاح سطح با KH-۵۵۰ به طور یکنواخت در حلال های غیر قطبی پخش شدند [۳۰].

در این پژوهش سطح نانو ذرات γ - آلومینا توسط دو اصلاح کننده اولئیک اسید، تری متوکسی وینیل سیلان و هم چنین مخلوط دو اصلاح کننده در سه حالت (۷۵:۲۵)، (۵۰:۵۰) و (۲۵:۷۵) اصلاح شد و سپس پراکندگی نانو ذرات اصلاح شده در حلال های آب، n-هگزان، استن و اتانول انجام شد. مشخص گردید که نانو ذرات آلومینا پس از اصلاح سطح در محیط های غیر قطبی به خوبی پخش می شوند.

فصل دوم

بخش تجربی و آزمایشگاهی

۲-۱- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR):

طیف FT-IR در حالت عبور با استفاده از دستگاه FT-IR ساخت کشور چین صورت گرفت. طیف‌ها در گستره $4000-400\text{ cm}^{-1}$ می باشند. برای این کار نمونه ها به صورت قرص جامد KBr تهیه می شوند و طیف آنها ثبت می شود.

۲-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

این میکروسکوپ یکی از روش های تولید تصاویر توسط یک پرتو الکترونی روی سطح نمونه است. توسط این روش تصاویری سه بعدی از ساختار نمونه بدست می آید. جهت تصویر برداری از سطح نمونه، باید نمونه ها رسانا باشند. تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ها در دانشگاه تهران انجام شد.

۲-۳- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD):

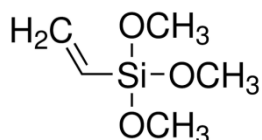
پراش پرتو ایکس (XRD) به منظور آنالیز فازی و بررسی اندازه دانه ها و مواد نانو ذره استفاده می شود. این کار از طریق پردازش و آنالیز پرتو ایکس بازگشتی از سطح نمونه امکان پذیر است. وقتی پرتو تک انرژی ایکس به یک نمونه برخورد کند، بخشی از آن توسط نمونه جذب و بخشی از آن بازتابیده می شود. الگوی دریافتی پراش پرتو ایکس برای نانو مواد با اندازه دانه یا ذره کمتر از ۱۰۰ نانومتر، گستردگی محسوسی را در خطوط پراش پرتو ایکس از خود نشان می دهد. به عبارت دیگر، سطح زیر منحنی پیکهای حاصل از پراش پرتو ایکس نانو مواد نسبت به مواد معمولی بزرگتر است. بنابراین از طریق شدت پیک ها و محل قرار گرفتن پیکها می توان به ساختار بلوری نانوذرات پی برد.

۲-۴- مواد مورد استفاده :

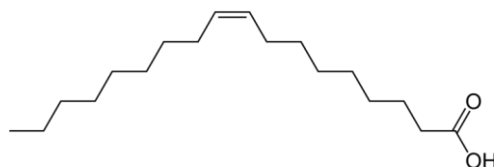
تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی به همراه فرمول، درصد خلوص و شرکت سازندهی آنها در زیر آورده شده است. همهی مواد به همان صورت خریداری شده و بدون خلص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. نانو ذرات آلومینا علاوه بر درجهی خلوص ۹۸٪ دارای مساحت سطح $150\text{ m}^2/\text{g}$ و اندازهی کوچکتر از 50 nm می باشد که از شرکت نونترینو خریداری شده است.

تری متوکسی وینیل سیلان (TMVS) ماده ی اصلاح کننده مورد استفاده در این آزمایش (شکل ۱-۲) از شرکت مرک آلمان تهیه شده، چگالی آن ۰/۹۷، درصد خلوص ۰/۹۷ و جرم ملکولی آن ۱۴۸/۲۳ است. اصلاح کننده ی دیگر اولئیک اسید (شکل ۲-۲) دارای چگالی آن ۰/۸۹ g/mol و جرم ملکولی ۲۸۲/۴۶ از شرکت مرک خریداری شد.

حلال مورد استفاده در آزمایش اورتوزایلن با درصد خلوص ۹۹٪ می باشد. از ترکیبات استن با درصد خلوص ۹۹/۸٪ (C₃H₆O) از شرکت مرک آلمان، n-هگزان با درصد خلوص ۹۵٪ (C₆H₁₄) از شرکت مرک آلمان و اتانول با درصد خلوص ۹۶٪ (C₂H₆O) تولید شرکت صنایع شیمیایی غدیر ایران، برای بررسی چگونگی پخش نانو ذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده، استفاده شده است.



شکل ۱-۲- ساختار ملکولی تری متوکسی وینیل سیلان



شکل ۲-۲- ساختار ملکولی اولئیک اسید

جدول ۱-۲ مشخصات نانو ذرات اکسید آلومینیم

فرمول شیمیایی	Al ₂ O ₃
رنگ	سفید
اندازه میانگین ذرات	۲۰-۳۰ nm
شکل ظاهری	White solide
جرم مولکولی	۱۰۱/۹۶ g.mol ⁻¹
چگالی	۴/۱ gr/cm ³
شکل هندسی	هشت وجهی

۲-۵- تجهیزات و وسایل

دستگاه هایی که در مرحله ی شناسایی نمونه ها در این تحقیق به کار رفته است عبارتند از: طیف سنجی زیرقرمز شرکت RAYLEIG مدل War-sloi، دستگاه پراش پرتو ایکس، شرکت Bruker مدل D8، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی شرکت Hitachi مدل S4160، آنالیز عنصری توسط دستگاه CHN مدل Herdms CHN-O-Rapid Araly zer

۲-۶- اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا

روش انجام آزمایش اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا با استفاده از هر دو اصلاح کننده ی تری متوکسی وینیل سیلان و اولئیک اسید، یکسان و به صورت زیر است.

روش کلی واکنش اصلاح سطح برای تهیه ی محلول ۳٪ وزنی، ۱/۵ گرم اولئیک اسید در ۵۰ میلی لیتر ۰-زایلن حل و سپس یک گرم نانو ذرات آلومینا به محلول اضافه شد. محلول حاصل در حمام روغن با دمای ۵۰°C طی یک ساعت تحت هم زن مغناطیسی قرار گرفت. نانو ذرات اصلاح شده (رسوب) به وسیله ی سانتریفوژ از سوسپانسیون حاصل جدا و سه بار با تولوئن شستشو داده شد. رسوب بعد از سه ساعت در آون در دمای ۶۰°C و سپس ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه خشک شد.

۲-۶-۱- بررسی اثر غلظت اصلاح کننده

مقدار ۰/۵ گرم نانو ذرات آلومینای اصلاح شده در ۱۰ میلی لیتر حلال های نرمال هگزان، آب، اتانول و استن، تحت امواج فراصوت طی ۱۵ دقیقه قرار گرفت. پس از ۲۴ ساعت در محیط آرام، ذرات ته نشین شدند. سپس رسوب حاصل از محلول سوسپانسیون جدا و خشک گردید و به منظور بررسی اثر غلظت اصلاح کننده بر واکنش اصلاح سطح فوق با غلظت وزنی متفاوت اصلاح کننده (از ۰/۵ تا ۹ درصد وزنی) انجام و غلظت بهینه با استفاده از درجه‌ی چربی دوستی تعیین شد. در آزمایش دیگری ۰/۱ گرم نانوذره اصلاح شده مرحله قبل در ۱۰ میلی لیتر حلال پخش و سپس درصد رسوب محاسبه می گردید.

۲-۶-۲- پراکندگی نانو ذرات در محیط آلی

به ۱۰ میلی لیتر از حلال های آب، اتانول و n-هگزان، ۰/۰۵ گرم نانو ذرات اصلاح شده با اولئیک اسید جداگانه، اضافه و تحت امواج فراصوتی، به مدت ۱۵ دقیقه، در دمای محیط قرار گرفتند. سپس نمونه ها ۲۴ ساعت در دمای محیط در جای آرام قرار تا رسوبها از محلول سوسپانسیون ته نشین شوند. سپس درصد های وزنی رسوب و پخش نانو ذرات در حلال ها محاسبه گردید. این کار در درصدهای وزنی ۰/۵ تا ۹ از اولئیک اسید انجام تا درصد بهینه‌ی اصلاح کننده که نانو ذرات بیشترین سازگاری با محیط غیر قطبی داشته که در عمل یک درصد وزنی بدست آمد.

این کار با نانو ذرات آلومینای اصلاح شده با تری متوکسی وینیل سیلان نیز صورت گرفت. با این تفاوت که به جای n-هگزان، از استن استفاده شد. این کار در درصدهای مختلف از اصلاح کننده از یک تا ۵ درصد وزنی انجام گرفت که درصد بهینه‌ی اصلاح کننده، ۳ درصد وزنی به دست آمد.

هم چنین محاسبه‌ی درصد های رسوب و پراکندگی با نانو ذرات آلومینای اصلاح شده با مخلوط اولئیک اسید و تری متوکسی وینیل سیلان در ۴ حلال آب، اتانول، n-هگزان و استن انجام گرفت. این

کار در درصد‌های مختلف از مخلوط دو اصلاح کننده از یک تا ۵ درصد صورت گرفت که درصد بهینه مخلوط دو اصلاح کننده در هر سه حالت (۲۵:۷۵)، (۵۰:۵۰)، (۷۵:۲۵)، ۲ درصد وزنی بدست آمد.

۲-۶-۳- آزمایش چربی دوستی

درجه‌ی چربی دوستی سطح نانو ذرات اصلاح شده به وسیله‌ی پراکنده کردن مقدار معینی از آن در آب و سپس تیتراسیون با متانول تعیین شد [۲۳]. هنگامی که نانو ذرات آلومینای بدون پوشش در آب قرار بگیرند، بلافاصله رسوب می کنند، در حالی که نانو ذرات آلومینای اصلاح شده با اولئیک اسید، تری متوکسی وینیل سیلان و حتی مخلوط آن دو بر روی سطح آب شناور می مانند. با افزودن متانول به صورت قطره قطره از طریق بورت به بشر حاوی ۰/۰۵ گرم نانو ذرات آلومینای اصلاح شده شناور در ۲۰ میلی لیتر آب، نانو ذرات به تدریج رسوب می کنند. با توجه به حجم متانول مصرفی، درجه‌ی چربی دوستی با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می شود:

$$LD = \frac{V}{V + 20} \times 100 \quad (3.2)$$

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. در جداول ۲-۲ و ۳-۲، به ترتیب حجم متانول مصرفی، درجه‌ی چربی دوستی در سه نانو ذره اصلاح شده با اسید اولئیک، تری متوکسی وینیل سیلان، نشان داده شده است.

جدول ۲-۲- درصد چربی دوستی و حجم متانول مصرفی در غلظت های مختلف از اصلاح کننده‌ی اولئیک اسید

درصد اصلاح کننده‌ی اولئیک اسید	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۰/۵
حجم متانول مصرفی بر حسب میلی لیتر	۳/۹	۲/۵	۳	۱/۵	۱/۶	۲/۴	۱/۲	۱/۷	۱/۲	۲/۶
درصد چربی دوستی	۱۶/۳	۱۱/۱۱	۱۳/۰۴	۶/۹۷	۷/۷۶	۱۰/۷۱	۵/۶۶	۷/۸۳	۵/۶۶	۱۱/۵۰

جدول ۲-۳- درصد چربی دوستی و حجم متانول مصرفی در غلظت های مختلف از اصلاح کننده ی تری متوکسی

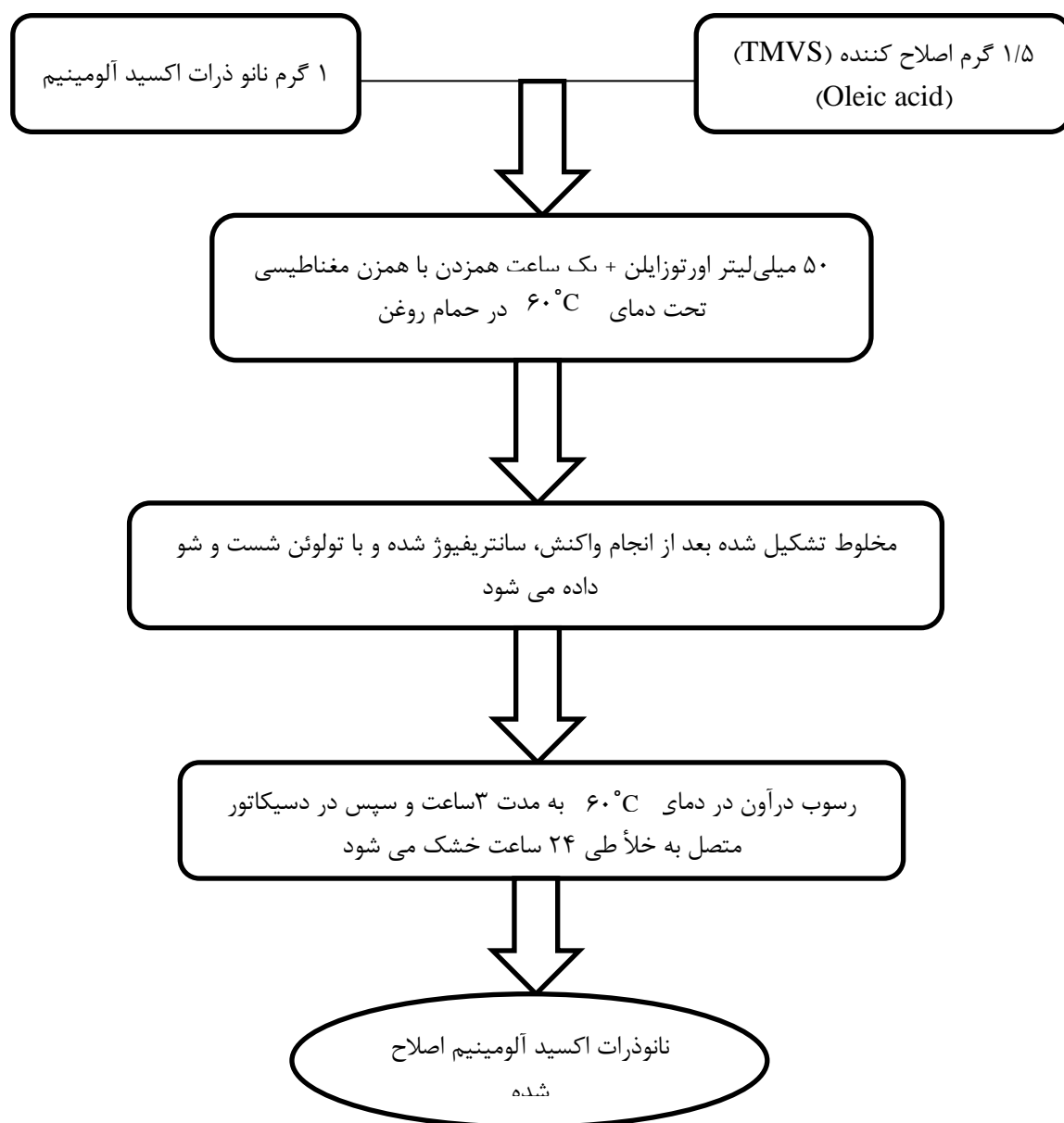
وینیل سیلان

درصد اصلاح کننده ی سیلان	۱	۲	۳	۴	۵
حجم متانول مصرفی بر حسب میلی لیتر	۲/۸	۳	۳/۲	۲/۵	۲/۶
درصد چربی دوستی	۱۲/۲۸	۱۳/۰۴	۱۳/۷۹	۱۱/۱۱	۱۱/۵۰

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

در این فصل نتایج حاصل از اصلاح سطح نانو ذرات اکسید آلومینیم با دو ترکیب اصلاح کننده (اولئیک اسید و تری متوکسی وینیل سیلان) مورد بررسی قرار می گیرد. اصلاح سطح از طریق عامل دار کردن شیمیایی نانو ذرات اکسید آلومینیم انجام شد که مراحل روش انجام در شکل ۱-۳ آورده شده است.



شکل ۱-۳ مراحل واکنش اصلاح سطح نانو ذرات اکسید آلومینیم

نانو ذرات آلومینا، اصلاح شده با اولئیک اسید و تری متوکسی وینیل سیلان، به منظور اثبات درستی در روش اصلاح و بررسی مورفولوژی سطوح نمونه ها، تحت آنالیزهای مختلفی قرار گرفتند.

۳-۱- آنالیز عنصری (CHN)

از آنجایی که نانو ذرات آلومینا از پیش ماده های حاوی ترکیبات آلی بدست آمدند، لذا اندکی کربن و هیدروژن آلوده به خود را همراه دارند.

در جدول ۳-۱ درصد کربن و هیدروژن در نانو ذرات آلومینا قبل و بعد از اصلاح با اولئیک اسید و تری متوکسی وینیل سیلان گزارش شده است.

جدول ۳-۱: درصد عناصر کربن و هیدروژن در نانو ذرات آلومینا

نمونه ها	%C	%H
Al ₂ O ₃	۵/۵۳۸	۰/۴۸۹۶
Al ₂ O ₃ -TMVS	۶/۱۶۱	۰/۷۲۴۱
Al ₂ O ₃ -oleic acid	۸/۹۳۹	۱/۴۸۶

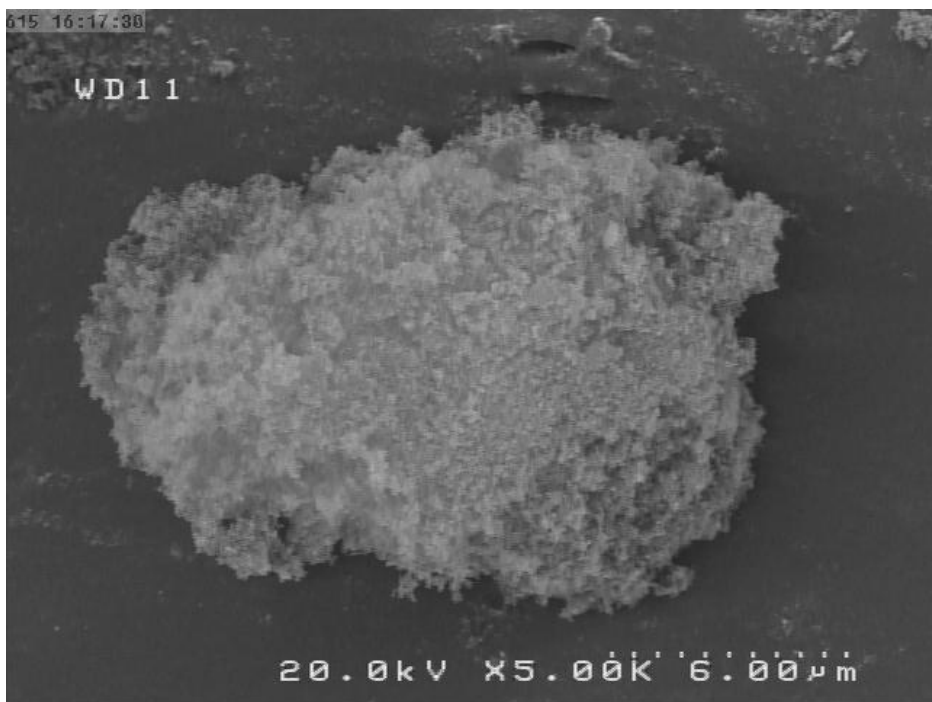
درصد کربن و هیدروژن موجود بر نانو ذرات اصلاح شده، اولاً تأییدی بر اصلاح سطح نانو ذرات آلومینا توسط اولئیک اسید و تری متوکسی وینیل سیلان است. ثانياً با اندازه گیری اختلاف میزان کربن قبل و بعد از اصلاح سطح، می توان مقدار کربنی که با سطح نانو آلومینا پیوند یافته را محاسبه نمود. بر اساس آنالیز عنصری، درصد کربن و هیدروژن نانو ذرات آلومینا، به ترتیب برابر ۵/۵۳۸ و ۰/۴۸۹۶ به دست آمد. درصد کربن و هیدروژن نانو ذرات آلومینای اصلاح شده به واسطه ی اولئیک اسید به ترتیب ۸/۹۳۹ و ۱/۴۸۶ به دست آمد که این مقادیر معادل ۲/۳ میلی گرم کربن یا معادل ۳/۰۳ میلی گرم اولئیک اسید در سطح نانو ذرات آلومینا است که نشان دهنده ی پوشش ۴/۴۸ درصد اولئیک اسید بر سطح نانو ذرات آلومینا است.

هم چنین درصد کربن و هیدروژن نانو ذرات آلومینای اصلاح شده به واسطه تری متوکسی وینیل سیلان، به ترتیب ۶/۱۶۱ و ۰/۷۲۴۱ به دست آمد که این مقادیر معادل ۰/۳۶ میلی گرم کربن یا معادل

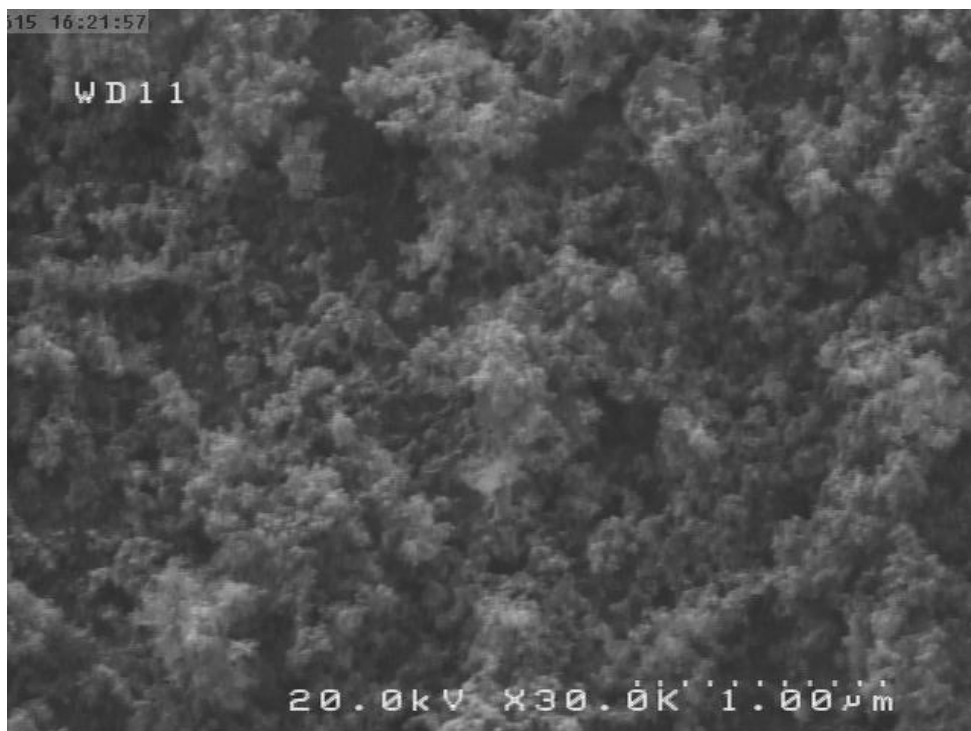
۰/۹ میلی گرم تری متوکسی وینیل سیلان در سطح نانو ذرات آلومینا است که نشان دهنده پوشش ۱/۵۶ درصد تری متوکسی وینیل سیلان بر سطح نانو ذرات آلومینا است.

۲-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

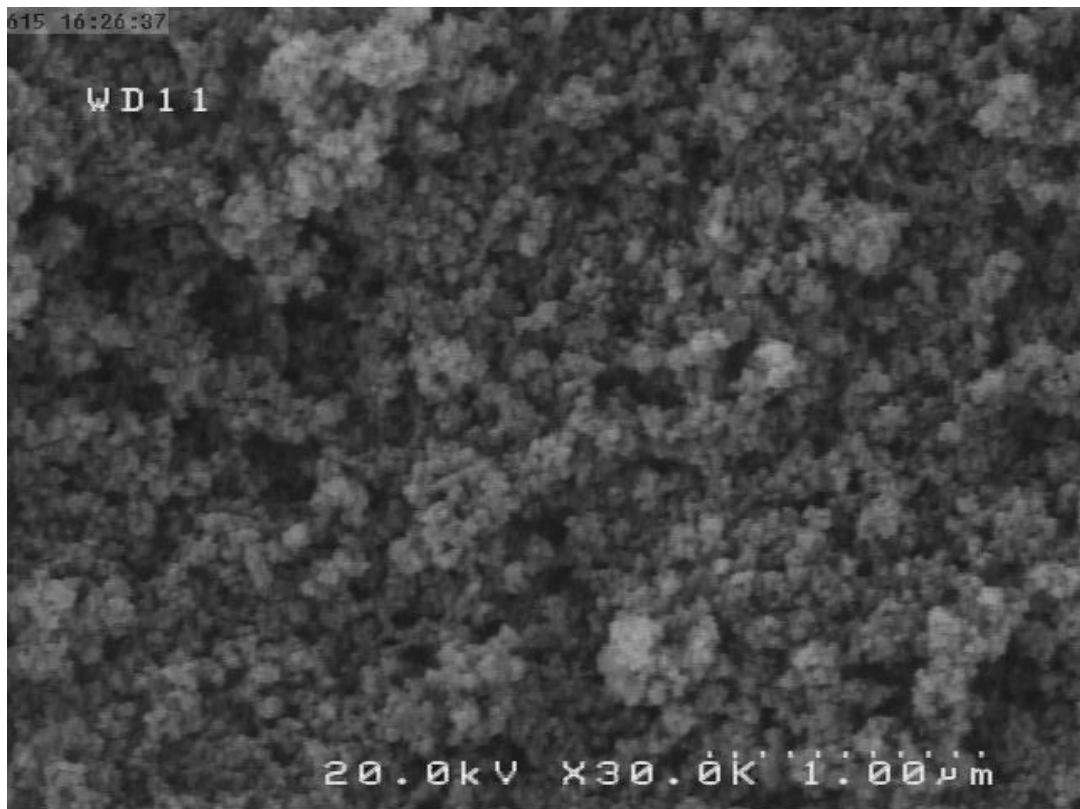
به منظور بررسی انباشتگی تصاویر SEM نانو ذرات آلومینای قبل و بعد از اصلاح سطح با اولئیک اسید و تری متوکسی وینیل سیلان ثبت گردید و به ترتیب در شکل های ۲-۳، ۳-۳، ۴-۳، نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲-۳ دیده می شود نانو ذرات آلومینای بدون پوشش به شدت تجمع یافته اند. در حالیکه در شکل های ۳-۳ و ۴-۳ مشاهده می شود که پراکندگی خوبی رخ داده است. این بهبود در پراکندگی نانو ذرات می تواند تأییدی بر اصلاح نانو ذرات آلومینا توسط اسید اولئیک و تری متوکسی وینیل سیلان باشد.



شکل ۲-۳ تصویر SEM نانوذرات اصلاح نشده‌ی آلومینا.



شکل ۳-۳ تصویر SEM از نانو ذرات آلومینای اصلاح شده با اولئیک اسید.

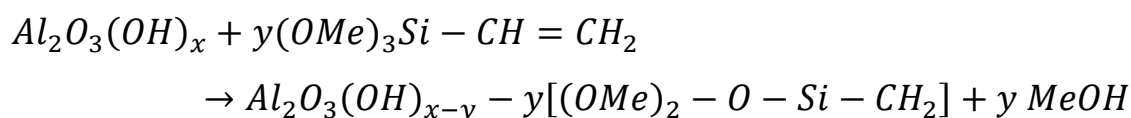


شکل ۳-۴ تصویر SEM از نانو ذرات آلومینای اصلاح شده با تری متوکسی وینیل سیلان.

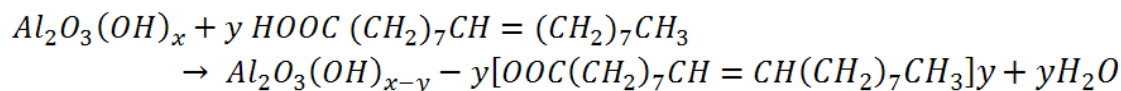
۳-۳- بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR:

به منظور مطالعه و بررسی پیوند های تشکیل شده بر روی سطوح نانو ذرات، طیف FT-IR نانو ذرات آلومینای قبل و بعد از اصلاح با اولئیک اسید، تری متوکسی وینیل سیلان و مخلوط سیلان اولئیک (۵۰:۵۰) ثبت و به ترتیب در شکل های ۳-۵، ۳-۶ و ۳-۷ نشان داده شده است.

بعد از انجام واکنش اصلاح سطح با ترکیب سیلانی، واکنش پیشنهادی زیر رخ می دهد و ترکیب سیلانی از طریق گروه های هیدروکسیل روی سطح نانو ذرات اکسید آلومینیم پیوند برقرار می کند.



همچنین با مطالعه ی طیف حاصل از نانو ذرات اصلاح شده با اولئیک اسید، واکنش زیر پیشنهاد می شود.

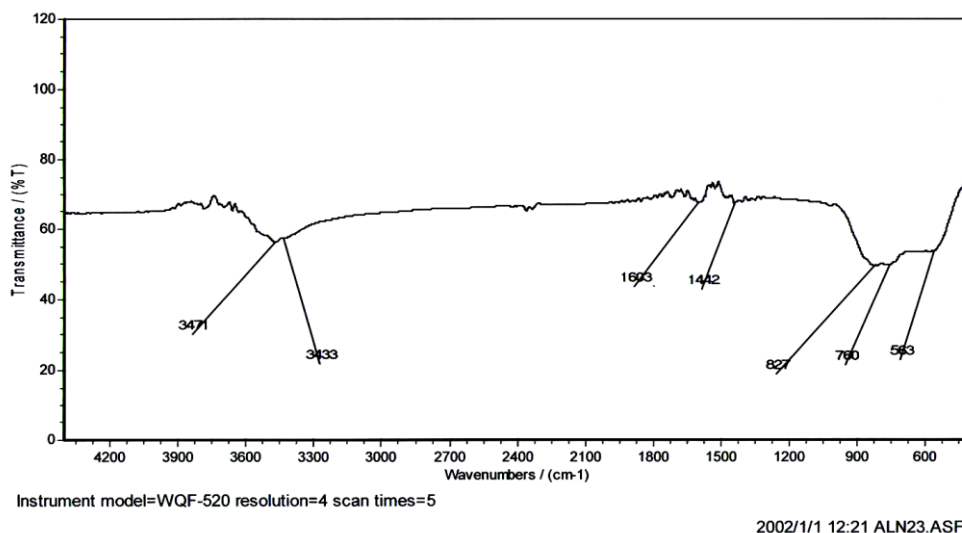


همانطوری که در شکل ۳-۵ مشاهده می شود نوار های جذبی ۵۶۳، ۷۶۰ و 827 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Al-O در نانو ذرات آلومیناست [۳۰]. نوارهای جذبی ۳۴۳۳ و ۳۴۷۱ مربوط به فرکانس کششی گروه های هیدروکسیل (OH) موجود در سطح نانو ذرات الومیناست [۳۱]. نوار جذبی 1603 و 1442 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس خمشی H_2O و خمشی پیوند هیدروژنی O.....OH نسبت داده می شود [۳۲].

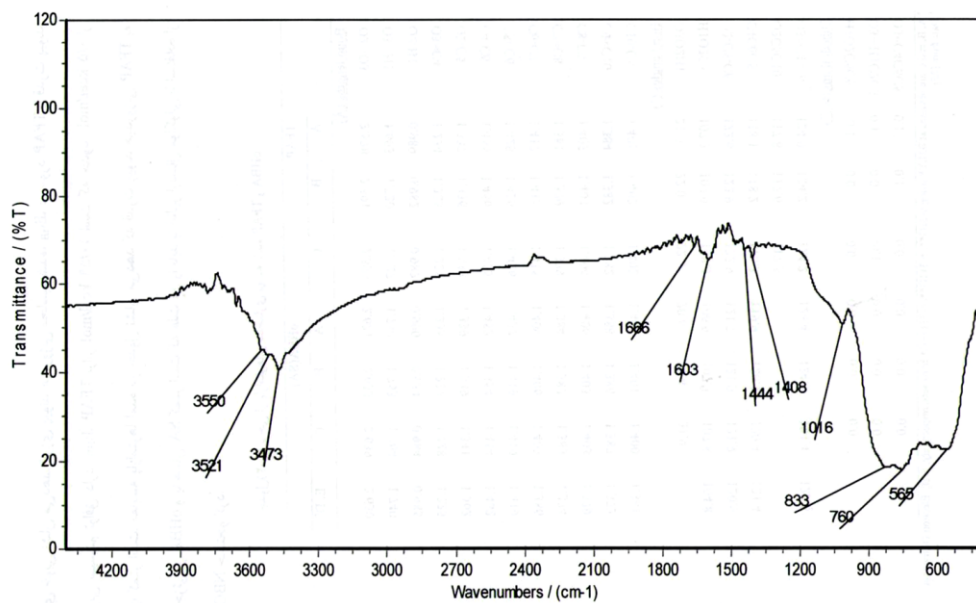
در طیف مادون قرمز نانو ذرات اصلاح شده با اسید اولئیک و تری متوکسی وینیل سیلان در شکل های ۳-۶ و ۳-۷ علاوه بر نوارهای جذبی مربوط به فرکانسهای ارتعاشی Al-O و گروههای OH سطح، نوار های جدیدی هم مشاهده می شود. نوارهای جذبی 2854 و 2924 cm^{-1} در شکل ۳-۵، مربوط به فرکانس های ارتعاشی گروه های CH_2 و CH_3 موجود در اسید اولئیک است [۳۳].

نوار جذبی 1666 cm^{-1} در شکل ۳-۶ مربوط به وجود پیوند دوگانه وینیل (C=C) در تری متوکسی وینیل سیلان بر روی سطح نانو ذرات آلومیناست [۳۴]. نوار 1016 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی Si-O در سیلان است [۳۵].

بنابر این طیف FT-IR نمونه های اصلاح شده، حکایت از اتصال اسید اولئیک و همچنین تری متوکسی وینیل سیلان بر روی سطح نانو ذرات آلومیناست.



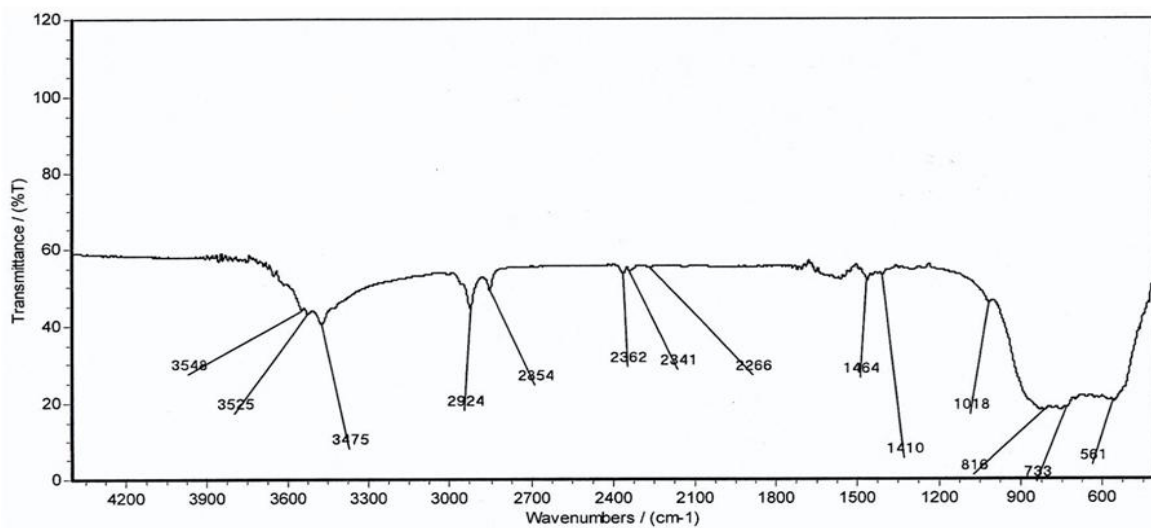
شکل ۳-۵- طیف مادون قرمز نانو ذرات آلومینا



Instrument model=WQF-520 resolution=4 scan times=5

2001/12/31 5:17 SINZ.ASF

شکل ۳-۶- طیف FT-IR نانو ذرات آلومینا اصلاح شده با تری متوکسی وینیل سیلان



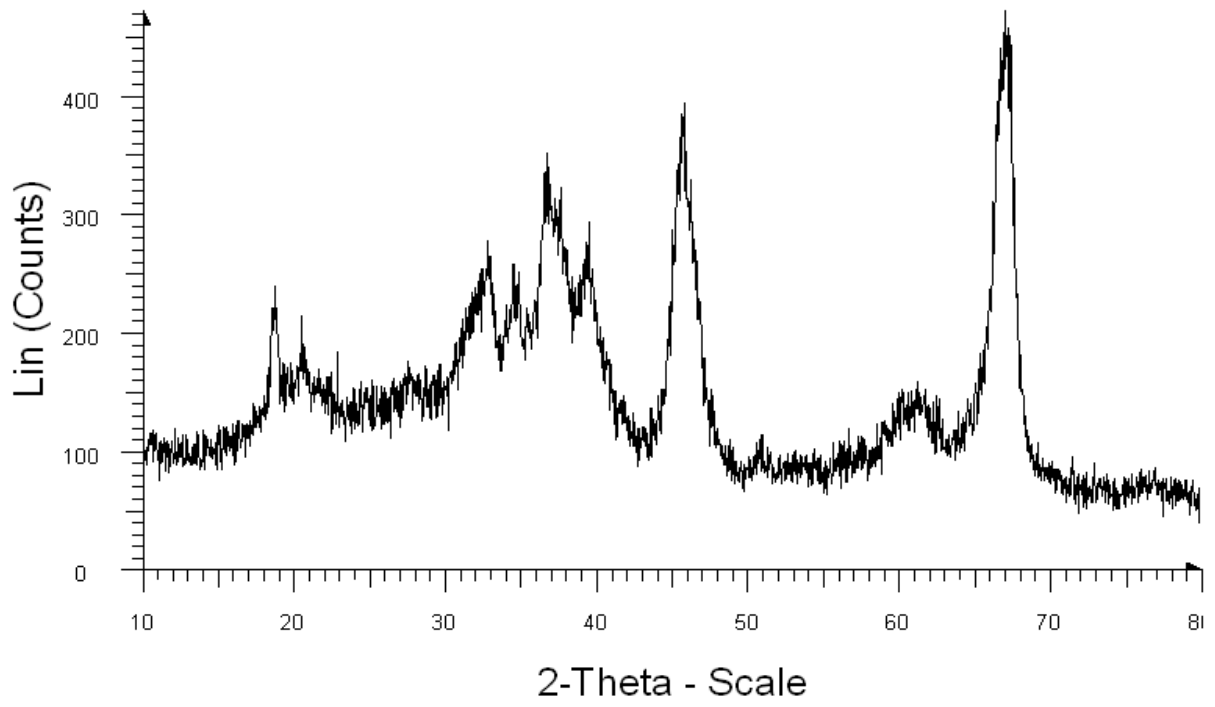
شکل ۳-۷- طیف FT-IR نانو ذرات آلومینا اصلاح شده با اولئیک اسید

۳-۴- بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

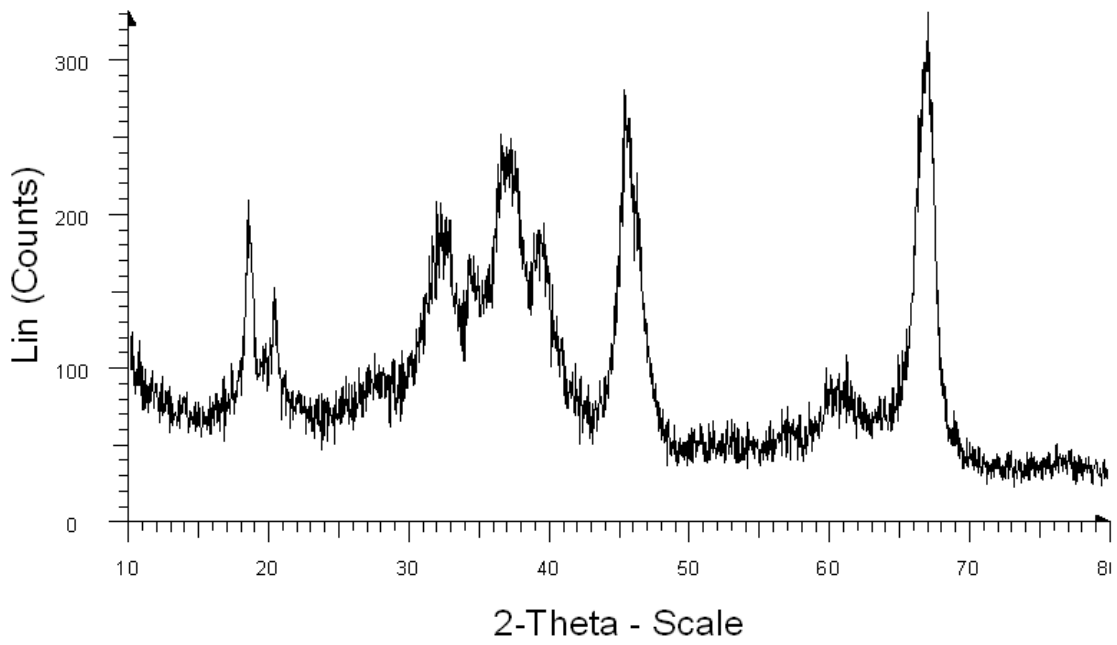
جهت بررسی اثر اصلاح سطح روی ساختار بلوری نانوذرات، پراش پرتو ایکس (XRD) قبل و بعد از اصلاح سطح نانو ذرات آلومینای به وسیله‌ی اسید اولئیک، تری متوکسی وینیل سیلان و مخلوط اولئیک و سیلان (۲۵:۷۵) ثبت و تصاویر آنها به ترتیب در شکل های ۳-۸، ۳-۹ و ۳-۱۰ نشان داده شده است.

پیک های مشخص شده از نمونه ها یعنی هفت پیک با 2θ برابر ۱۹، ۳۷، ۴۰، ۴۶، ۶۲، ۶۷ و ۸۲ به خوبی با کارت استاندارد JCPDS-DD با شماره‌ی PCPDFWIN 2.4 مطابقت دارند که نشان دهنده‌ی ساختار تتراگونالی فاز γ - Al_2O_3 است. این پیک ها به ترتیب با خطوط تفرق (پراش) صفحات بلوری ۱۱۱، ۳۱۱، ۲۲۲، ۴۰۰، ۴۴۸، ۴۴۰ و ۴۴۴ γ - Al_2O_3 مطابقت دارند [۳۶].

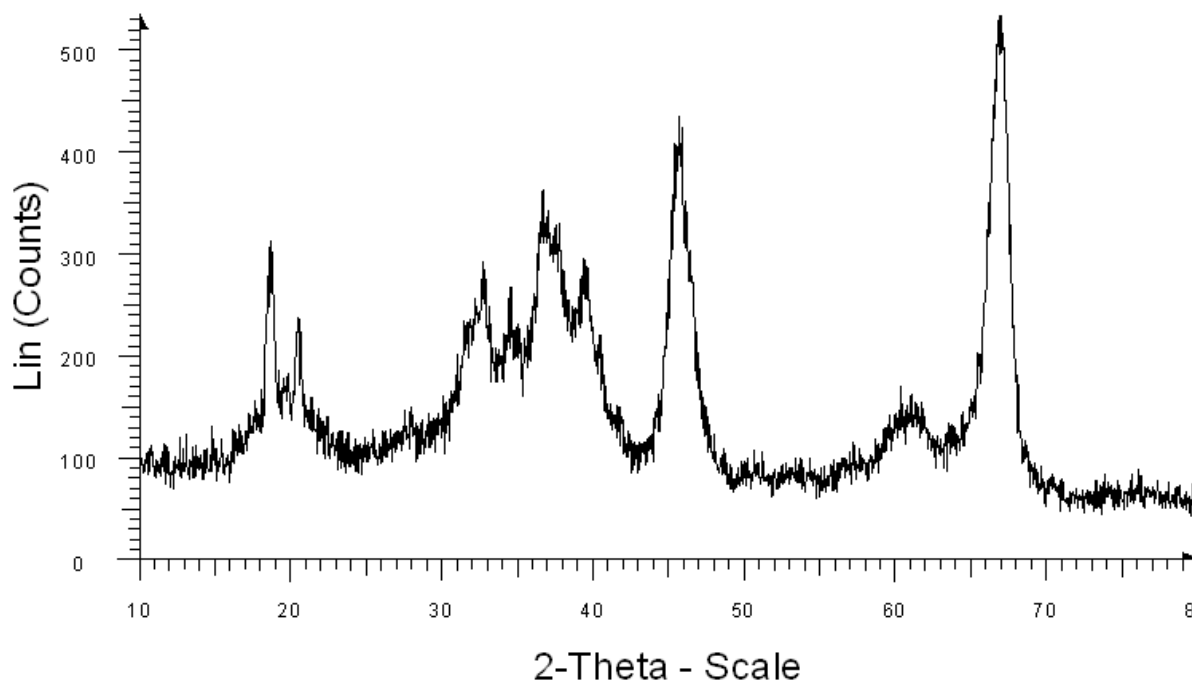
شکل های ۳-۹ و ۳-۱۰ نشان می دهند که پس از اصلاح سطح توسط اسید اولئیک و تری متوکسی وینیل سیلان مشخصات پیک ها همانند نانو ذرات آلومینای بدون پوشش، بدون تغییر مانده است. با توجه به نتایج فوق می توان پیشنهاد داد که با اصلاح سطح، ساختار بلوری نانو ذرات آلومینا تحت تأثیر قرار نمی گیرد.



شکل ۳-۸ طیف XRD نانوذرات آلومینا



شکل ۳-۹ طیف XRD نانو ذرات اصلاح شده با تری متوکسی وینیل سیلان



شکل ۳-۱۰ طیف XRD نانو ذرات اصلاح شده با اولئیک اسید.

۳-۵- بررسی پراکندگی نانو ذرات در حلال

درصد وزنی نانو ذرات پخش شده طی روابط ۲-۱ و ۲-۲ محاسبه گردید. با مقایسه مقادیر حاصل، غلظت بهینه‌ی نانو ذرات که بیشترین پخش را داشته، تعیین می‌شوند.

$$\frac{0.1}{C} \times 100 = A \quad (1.2)$$

در این رابطه (۲-۱)، C جرم حلال است که بر اساس چگالی آن محاسبه و A درصد وزنی اولیه‌ی رسوب می‌باشد.

$$\frac{A \times B}{0.1} = X \quad (2.2)$$

در این رابطه (۲-۲)، B وزن تجربی رسوب و X درصد وزنی پراکندگی می‌باشد.

جدول ۳-۲- درصد اولیه رسوب

حلال	چگالی (g/ml)	درصد وزنی رسوب
n-هگزان	۰/۶۵۴۸	۱/۵۲۷
اتانول	۰/۷۹۰	۱/۲۶۶
آب	۱	۱
استن	۰/۷۹۰	۱/۲۶۶

درصد وزنی اصلاح کننده از ۰/۵ درصد تا ۹ درصد (وزنی/وزنی) محاسبه و در جداول زیر گردآوری

شده اند.

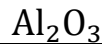
جدول ۳-۳- درصد پراکندگی نانو ذرات اکسید آلومینیم با اولئیک اسید در حلال ها

درصد اولئیک اسید در نانوذرات	۰/۵	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
حلال	درصد پراکندگی									
n هگزان	۲۶/۱۹	۸۵/۱۳	۱۹/۶۴	۷۲/۰۳	۲۶/۱۹	۶/۵۴	۱۹/۶۴	۳۷/۷۴	۶/۵۴	۳۹/۲۹
اتانول	۰/۳۹	۰/۷۸	۱/۵۷	۷/۸۹	۷/۸۹	۲/۳۶	۶/۳۱	۷/۸۹	۵/۵۲	۶/۳۱
آب	۴	۱	۴	۱	۰/۶	۱	۱	۴	۱	۲

جدول ۳-۴- درصد پراکندگی نانو ذرات اکسید آلومینیم با اولئیک اسید در حلال های n- هگزان، اتانول و آب

درصد اولئیک اسید در نانوذرات	۰/۵	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
حلال	درصد پراکندگی								
n هگزان	۰/۴	۱/۳	۰/۳	۱/۱	۰/۴	۰/۱	۰/۳	۰/۵	۰/۱
اتانول	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۱	۰/۱	۰/۰۳	۰/۰۸	۰/۱	۰/۰۷
آب	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۰۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۱

جدول ۳-۵- میزان پخش نانو ذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با اولئیک اسید در n-هگزان با درصد وزنی/وزنی ۱۵٪

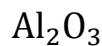


درصد اصلاح کننده در غلظت ۱۵٪ Al_2O_3 از W/W	۰/۵	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
درصد رسوب	۱۱/۰۷	۲/۲۲	۱۲/۰۵	۴/۱۹	۱۱/۰۷	۱۴/۰۱	۱۲/۰۵	۱۰/۰۸	۱۴/۰۱	۹/۱۰
درصد پخش	۳/۹	۱۲/۷۷	۲/۹۵	۱۰/۸۰	۳/۹	۰/۹۸	۲/۹۴	۹/۹۱	۰/۹۸	۵/۸۹

جدول ۳-۶- میزان پخش نانو ذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با اولئیک اسید در آب با درصد وزنی/وزنی ۱۰٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۰/۵	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
درصد رسوب	۰/۶	۰/۹	۰/۶	۰/۹	۰/۹۴	۰/۹	۰/۹	۰/۶	۰/۹	۰/۸
درصد پخش	۰/۴	۰/۱	۰/۴	۰/۱	۰/۰۶	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۱	۰/۲

جدول ۳-۷- میزان پخش نانو ذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با اولئیک اسید در اتانول با درصد وزنی/وزنی ۱۲٪



درصد اصلاح کننده	۰/۵	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
درصد رسوب	۱۱/۹۵	۱۱/۹۰	۱۱/۸	۱۱/۰۵	۱۱/۰۵	۱۱/۷	۱۱/۲۴	۱۱/۰۵	۱۱/۳۳	۱۱/۲۴
درصد پخش	۰/۰۴۷	۰/۰۹	۰/۱۸	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۲۸	۰/۷۵	۰/۹۴	۰/۶۶	۰/۷۵

بهترین سازگاری با محیط غیرقطبی با اصلاح کننده‌ی اولئیک اسید، در غلظت ۱٪ وزنی از اصلاح

کننده بوده که در حلال n-هگزان، بیشترین پخش را داشتند.

جدول ۳-۷- درصد پراکندگی تری متوکسی وینیل سیلان در حلال های استون، اتانول و آب

درصد تری متوکسی وینیل سیلان	۱	۲	۳	۴	۵
حلال	درصد پراکندگی				
استون	۰/۴۹	۰/۵۵	۰/۰۵۶	۰/۳۶	۰/۴۸
اتانول	۰/۶۴	۰/۷۱	۰/۰۸	۰/۴۷	۰/۴۲
آب	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۰۸	۰/۰۳	۰/۰۳۵

جدول ۳-۸- درصد پراکندگی تری متوکسی وینیل سیلان در حلال ها

درصد تری متوکسی وینیل سیلان	۱	۲	۳	۴	۵
حلال	درصد پراکندگی				
استون	۳۸/۷	۴۳/۴۴	۴۴/۲۳	۲۸/۴۳	۳۷/۹۱
اتانول	۵۰/۵۵	۵۶/۰۸	۶/۳۱	۳۷/۱۲	۳۳/۱۷
آب	۴	۲	۰/۸	۳	۳/۵

جدول ۳-۹- میزان پخش نانوذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با سیلان در استن با درصد وزنی / وزنی ۱۲٪ Al_2O_3

درصد تری متوکسی وینیل سیلان	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۷/۳	۶/۷	۶/۶۹	۸/۵۸	۷/۴۵
درصد پخش	۴/۶	۵/۲	۵/۳	۳/۴۱	۴/۵۴

جدول ۳-۱۰- میزان پخش نانوذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با سیلان در اتانول با درصد وزنی / وزنی ۱۲٪ Al_2O_3

درصد تری متوکسی وینیل سیلان	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۵/۹	۵/۲	۱۱/۲۴	۷/۵۴	۸/۰۱
درصد پخش	۶/۰۶	۶/۷۲	۰/۷۵	۴/۴۵	۳/۹

جدول ۳-۱۱- میزان پخش نانوذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با سیلان در آب با درصد وزنی / وزنی ۱۰٪ Al_2O_3

درصد	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۰.۶	۰.۸	۰.۹۲	۰.۷	۰.۶۵
درصد پخش	۰.۴	۰.۲	۰.۰۸	۰.۳	۰/۳۵

بهترین سازگاری با محیط غیرقطبی با اصلاح کننده‌ی تری متوکسی وینیل سیلان، در غلظت ۳٪

وزنی از اصلاح کننده بود که در حلال استن، بیشترین پخش را داشتند.

نسبت های وزنی دو اصلاح کننده به صورت (oleic acid ۷۵٪ TMVS ۲۵٪)، (oleic acid ۵۰٪ و

oleic acid ۵۰٪)، (oleic acid ۷۵٪ و ۲۵٪ oleic acid) تغییر کرده و نمونه‌های مختلفی تهیه شده با

همان روشی که در بخش قبل، توضیح داده شد.

جدول ۳-۱۲- درصد پراکندگی نانو ذره آلومینا اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در حلال ها

درصد اصلاح کننده مخلوط سیلان و اسید اولئیک در نانو ذرات	۱	۲	۳	۴	۵
حلال	درصد پراکندگی				
n-هگزان	۷/۲۰	۴۴/۵۳	۱۷/۰۲	۱۷/۰۲	۳۴/۰۵
استون	۱۰/۲۶	۹۳/۲۰	۴/۵۸	۲۳/۵۷	۷۹/۹۳
اتانول	۸۲/۹۳	۱۲/۷۹	۷۷/۹	۷۷/۹	۰/۹۷
آب	۱۰	۸	۶	۲	۸

جدول ۳-۱۳- درصد پراکندگی نانو ذره آلومینا اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در حلال های

نرمال هگزان، استن اتانول و آب

درصد اصلاح کننده مخلوط سیلان و اسید اولئیک در نانو ذرات	۱	۲	۳	۴	۵
حلال	درصد پراکندگی				
n-هگزان	۰/۱۱	۰/۶۸	۰/۲۶	۰/۲۶	۰/۵۲
استون	۰/۱۳	۱/۱۸	۰/۰۵۸	۰/۳۶	۱/۰۱۲
اتانول	۱/۰۵	۰/۱۶۲	۱/۱۹	۱/۱۹	۱/۲۴
آب	۰/۱	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۲	۰/۰۸

جدول ۳-۱۴- درصد پراکندگی نانو ذره آلومینا اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵ ، ۷۵) در حلال ها

درصد اصلاح کننده مخلوط سیلان و اولئیک اسید در نانو ذرات	۱	۲	۳	۴	۵
حلال	درصد پراکندگی				
n-هگزان	۳۴/۰۵	۱۳/۰۹	۱۸/۰۷	۴۳/۲۲	۵۳/۷۰
استون	۶/۳۱	۸۹/۹۶	۲۱/۸۰	۵۲/۱۳	۶۴/۷۷
اتانول	۹۰/۰۴	۸۵/۳۰	۲۱/۸	۴۵/۸۱	۹۳/۹۹
آب	۱۰	۶	۱/۴	۸	۴

جدول ۳-۱۵- درصد پراکندگی نانو ذره آلومینا اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵، ۷۵) در حلال های

نرمال هگزان، استون، اتانول، آب

درصد اصلاح کننده مخلوط سیلان و اولئیک اسید در نانو ذرات	۱	۲	۳	۴	۵
حلال	درصد پراکندگی				
n-هگزان	۰/۰۵۲	۰/۲	۰/۲۷۶	۰/۶۶	۰/۸۲
استون	۰/۰۸	۱/۱۳۹	۰/۲۷۶	۰/۶۶	۰/۸۲
اتانول	۱/۱۴	۱/۰۸	۰/۲۷۶	۰/۵۸	۱/۱۹
آب	۰/۱	۰/۰۶	۰/۱۴	۰/۰۸	۰/۰۴

جدول ۳-۱۶- میزان پخش نانو اکسید اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در اتانول با درصد

وزنی/وزنی ۱۲٪ از Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۱/۱۹	۱/۷۶	۹/۳۸	۶/۵۰	۰/۷۲
درصد پخش	۱۰/۸۰	۱۰/۲۳	۲/۶۱	۵/۴۹	۱۱/۲۷

جدول ۳-۱۷- میزان پخش نانو اکسید اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در n-هگزان با درصد

وزنی/وزنی ۱۵٪ از Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۱۴/۴۸	۱۳/۰۳	۱۲/۲۸	۸/۵۱	۸/۰۵
درصد پخش	۰/۵۱	۱/۹۶	۲/۷۱	۶/۴۸	۶/۹

جدول ۳-۱۸- میزان پخش نانو اکسید اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در اتانول با درصد

وزنی/وزنی ۱۲٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۱/۲۴	۱/۲	۹/۳۸	۵/۷۴	۲/۴
درصد پخش	۰/۷۵	۱۰/۷۹	۲/۶۱	۶/۲۵	۷/۷۷

جدول ۳-۱۹- میزان پخش نانو اکسید اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۷۵:۲۵) در آب با درصد

وزنی/وزنی ۱۰٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۹	۹/۴	۸/۶	۹/۲	۹/۶
درصد پخش	۱	۰/۶	۱/۴	۰/۸	۰/۴

جدول ۳-۲۰- میزان پخش نانو ذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در اتانول با

درصد وزنی/وزنی ۱۲٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۲/۰۴	۱۰/۴۶	۰/۷۲	۰/۷۲	۰/۲۵
درصد پخش	۹/۹۵	۱/۵۳	۱۱/۲۷	۱۱/۲۷	۱۱/۷۵

جدول ۳-۲۱- میزان پخش نانو ذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در n-

هگزان با درصد وزنی/وزنی ۱۵٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۱۳/۹۱	۸/۳۲	۱۲/۴۴	۱۲/۴۴	۹/۸۹
درصد پخش	۱/۰۸	۶/۶۷	۲/۵۵	۲/۵۵	۵/۱۰

جدول ۳-۲۲- میزان پخش نانو ذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در استن با

درصد وزنی/وزنی ۱۲٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۱۰/۷۶	۰/۸۱	۱۱/۴۵	۸/۵۸	۲/۴۰
درصد پخش	۲/۲۳	۱۱/۱۸	۰/۵۴	۳/۴۱	۹/۵۹

جدول ۳-۲۳- میزان پخش نانو ذرات اکسید آلومینیم اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۲۵:۷۵) در آب با

درصد وزنی/وزنی ۱۰٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۰/۹	۰/۲	۰/۴	۰/۸	۰/۸
درصد پخش	۰/۱	۰/۸	۰/۶	۰/۲	۰/۲

جدول ۳-۲۴- درصد پراکندگی نانو ذره آلومینا اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۵۰، ۵۰) در حلال ها

درصد اصلاح کننده مخلوط سیلان و اولئیک اسید در نانو ذرات	۱	۲	۳	۴	۵
حلال	درصد پراکندگی				
n-هگزان	۵/۷۶	۹۳/۳۸	۱۲/۲۴	۷/۸۵	۱۸/۹۹
استون	۹/۸۲	۸۳/۱۷	۱۲/۶۳	۱۵	۹۵/۵۷
اتانول	۱۸/۳۳	۱۵	۶۶/۰۳	۲/۱۳۲	۸۷/۶۷
آب	۱۳	۱۵	۰/۲	۵/۲	۲۰

جدول ۳-۲۵- درصد پراکندگی نانو ذره آلومینا اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۵۰، ۵۰) در حلال های

نرمال هگزان، استون، اتانول، آب

درصد اصلاح کننده مخلوط سیلان و اولئیک اسید در نانو ذرات	۱	۲	۳	۴	۵
حلال	درصد پراکندگی				
n-هگزان	۰/۰۸۸	۱/۴۲۶	۰/۱۸۷	۰/۱۲	۰/۲۹
استون	۰/۱۵	۱/۰۵۳	۰/۱۶	۰/۱۹	۱/۲۱
اتانول	۰/۰۲۸	۰/۱۹	۰/۸۳۶	۰/۰۲۷	۱/۱۱
آب	۰/۱۳	۰/۱۵	۰/۰۰۲	۰/۵۲	۰/۲

جدول ۳-۲۶- میزان پخش نانو اکسید اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۵۰:۵۰) در n-هگزان با درصد

وزنی/وزنی ۱۵٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۱۴/۱۳	۱	۱۳/۱۶	۱۳/۸۲	۱۲/۱۵
درصد پخش	۰/۸۶	۱۴	۱/۸۳	۱/۱۷	۲/۸۴

جدول ۳-۲۷- میزان پخش نانو اکسید اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۵۰:۵۰) در اتانول با درصد

وزنی/وزنی ۱۲٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۱۱/۷۳	۱۰/۱۹	۴/۰۷	۱۱/۷۴	۱/۴۷
درصد پخش	۰/۲۶	۱/۸۰	۷/۹۲	۰/۲۵	۱۰/۵۲

جدول ۳-۲۸- میزان پخش نانو اکسید اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۵۰:۵۰) در استون با درصد

وزنی/وزنی ۱۲٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۱۱/۷۳	۱۰/۱۹	۴/۰۷	۱۱/۷۴	۱/۴۷
درصد پخش	۰/۲۶	۱/۸۰	۷/۹۲	۰/۲۵	۱۰/۵۲

جدول ۳-۲۹- میزان پخش نانو اکسید اصلاح شده با مخلوط سیلان و اولئیک اسید (۵۰:۵۰) در آب با درصد وزنی/وزنی

وزنی ۱۰٪ Al_2O_3

درصد اصلاح کننده	۱	۲	۳	۴	۵
درصد رسوب	۹	۹/۴	۸/۶	۹/۲	۹/۶
درصد پخش	۱	۰/۶	۱/۴	۰/۸	۰/۴

بهترین سازگاری با محیط غیرقطبی با مخلوط اصلاح کننده‌ی اولئیک اسید-سیلان، در نسبت (۲۵:۷۵) در ۲٪ وزنی در حلال استون بیشترین پخش مشاهده شد و در ۵٪ وزنی در حلال n-هگزان، بیشترین پخش را داشتند.

بهترین سازگاری با محیط غیرقطبی با مخلوط اصلاح کننده‌ی اولئیک اسید-سیلان، در نسبت (۵۰:۵۰) در ۵٪ وزنی در حلال استون بیشترین پخش مشاهده شد و در ۲٪ وزنی در حلال n-هگزان، بیشترین پخش را داشتند.

بهترین سازگاری با محیط غیرقطبی با مخلوط اصلاح کننده‌ی اولئیک اسید-سیلان، در نسبت (۷۵:۲۵) در ۲٪ وزنی در حلال استون بیشترین پخش مشاهده شد و در ۵٪ وزنی در حلال n-هگزان، بیشترین پخش را داشتند.

حلال n-هگزان نسبت به حلال استن غیر قطبی تر بوده و در نانو ذرات اصلاح شده با اولئیک اسید پراکندگی بهتری را نشان دادند. به همین دلیل در نانو ذرات اصلاح شده با اولئیک اسید از حلال اولئیک اسید و در نانو ذرات اصلاحی با سیلان از حلال استن استفاده شد.

۳-۶- نتیجه گیری نهایی

به طور خلاصه در این پژوهش ابتدا سطح نانو ذرات آلومینا، توسط دو ترکیب (اولئیک اسید و تری متوکسی وینیل سیلان) اصلاح شد. سپس سطح نانو ذرات آلومینا، با مخلوط اولئیک-سیلان با نسبت های وزنی مختلف نیز اصلاح شد.

در بخش دیگری از تحقیق تغییرات غلظت اصلاح کننده ها مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اصلاح کننده ی اولئیک اسید از ۰/۵ تا ۹ درصد وزنی تغییر کرد. غلظت بهینه اصلاح کننده در نانو ذرات آلومینا بر اساس بیشترین قابلیت پخش، تعیین شد. نتایج نشان داد که غلظت بهینه اولئیک اسید برای نانو ذرات آلومینا یک درصد وزنی بود. همچنین این کار برای اصلاح کننده ی سیلانی نیز انجام گرفت که غلظت بهینه برای آن ۳ درصد بوده است.

طبق آزمایش های چربی دوستی، در یک درصد وزنی از اولئیک اسید، بیشترین حجم از متانول مصرف شد و این تأیید کننده ی بهترین حالت اصلاح سطح و سازگاری با محیط غیر قطبی در این غلظت از اصلاح کننده است. هم چنین در مورد اصلاح کننده ی تری متوکسی وینیل سیلان هم بیشترین حجم متانول مصرفی را در غلظت ۳ درصد از اصلاح کننده ی سیلان بوده است.

الحاق اصلاح کننده ها روی سطح نانو ذرات آلومینا توسط طیف بینی مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت که حکایت از اتصال اصلاح کننده های اولئیک و سیلان بر روی سطح نانو ذرات آلومینا بوده است. بررسی های XRD نشان داد که ساختار بلوری نانو ذرات آلومینای بعد از اصلاح تغییری پیدا نکرده است. به منظور مطالعه ی شکل و مورفولوژی نانو ذرات قبل و بعد از اصلاح توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ها عکسبرداری و مشخص شد پراکندگی نانو ذرات آلومینا بعد از اصلاح بهبود پیدا کرد.

همچنین آزمایش پراکندگی نشان داد نانو ذرات آلومینای اصلاح شده با اولئیک اسید سازگاری خوبی با محیط های غیر قطبی نظیر n-هگزان، در حالیکه نانو ذرات اصلاح شده با تری متوکسی وینیل سیلان سازگاری خوبی با حلال های غیر قطبی نظیر استن دارند.

۳-۷- آینده نگری

-با استفاده از اصلاح کننده سیلانی و اسید های چرب قابلیت پراکندگی نانو ذرات را در حلال های مختلف آلی بررسی کرد.

-ذرات اصلاح شده آلومینا را می توان در داخل غشای پلیمری قرار داد و نانوکامپوزیت آلومینا/پلیمر تهیه کرد.

-ذرات آلومینا را می توان مستقیما به محیط پلیمریزاسیون منومرها اضافه کرد تا بتوان به صورت درجا کامپوزیت پلیمر/آلومینا تهیه کرد.

منابع

مراجع

- [۱] نجف زاده ع. (۱۳۸۹) "دیدگاهی بر فناوری نانو" انتشارات محقق اردبیلی، اردبیل، ص ۱۸-۲۰، ص ۳۱-۳۳، ص ۱۱۵
- [2] Veriansyah B., Susanti R.F., Nurgroho A., Koun M.B. and Kim J. (2011) "continuous synthesis of high surface-area aluminum hydroxide methoxide nano and micro particle insuper critical methanol and their conversaionn into γ -Al₂O₃" *Materias Letters*, 65, pp 772-774
- [3] Tok A.I.K., Boey F.Y.C and Zhao X.L. (2006) "Novel synthesis of Al₂O₃ nano particles by flame sparay pyrolysis" *Journal of Materials Processing Technology*, 178, pp 270-273
- [4] Zhang Q., Feiyue F., Sun D., Xu G., Zhang S. and Zhu Z. (2014) "Application of porous anodic alumina monolith catalyst in steam reforming of dimethyl ether Cu/ γ -Al₂O₃/Al catalyst by pre competition impregnation method" *Fuel Processing Thechnology*, 119, pp 52-59
- [5] Mishra S., Ranjana R. and Balasubramanian K. (2014) "Development of nano-alumina based ceramic componts for high heat flux in sulation application under dynamic load" *Journal of Alloys and Compounds* , 524, pp 83-86
- [6] Sheppard L.M. (1992) "Enhancing performance of ceramic composite" *Journal of the American Ceramic Society*, 71, pp 617-631
- [7] Jiao D.,Zheng Sh.,Wang y., Guan R.and Cao B. (2011) "The tribology propertiec of alumina/silica composite nano particles as lubricant additives" *Applied Surface Science*, 257, pp 5720-5725
- [8] Hu Z. and Deng Y. (2010) "Super hydrophobic surface fabricate from fatty acid-modified precipitated calcium carbonat" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, pp 5625-5529
- [9] Wang C., Sheng Y., Bala H., Zhao X., Zhap J., Ma X. and Wang Z.(2007) "A novel aqueous-phase route to synthesize hydrophobic CaCO₃ particles in situ" *Materials Science and Engineering*, 27, pp 42-45.

- [10] Wang C., Zhao X., Zhao J., Liu Y. and Wang Z. (2007) “Biomimetic nucleation and growth of hydrophobic CaCO₃ nanoparticles with oleic acid in a methanol solution” *Applied surface science*, 253, pp 4768–4772.
- [11] Ma X., Liu Y., Yu Y., Lei H., Lv X., Zhao L., Run S. and Wang Z. (2008) “The influence of the different modifying agents on the synthesis of poly (methylmethacrylate) calcium carbonate nanocomposites via soapless emulsion polymerization” *Journal of Applied Polymer Science*, 108, pp 1421–1425.
- [12] Li Z. and Zhu Y. (2003) “Surface-modification of SiO₂ nano particles whit oleic acid” *Applied Surface Science*, 211, pp 315-320
- [13] Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L., Liu D.Q., Li H.Z., Zheng Y. and Ding J (2009) “Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nano particle” *Powder Technology*, 189, pp 426-432
- [14] Jayaprakash J., Srinivasan N. and Chandrasekaran P. (2014) “Surface modification of CuO nanoparticles using Ethylene diamine tetra acetic acid as a capping agent by sol-gel routine” *Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, pp 363-368
- [15] Ramon G.R., Garcia C.L.A. and Quevedo L.M.A. (2012) “Study of the surface modification whit oleic acid of nano sized HfO₂ synthesized by the polymerized complex derived sol-gel method” *Applied Surface Science*, 258, pp 6034-6039
- [16] Liu F., Quan B., Liu Zh. and Chen L. (2005) “Surface characterization study on SnO₂ powder modified by thio urea” *Material Chemistry and Physics*, 93, pp 301-304
- [17] Li X., Chen W., Bian C., He J., Xu N. and Xue G (2003) “Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline” *Applied Surface Science*, 217, pp 16-22
- [18] Hotovy I., Huran J., Spiess L., Romanus H., Buc D. and Kosiba R. (2006) “NiO-based nanostructured thin films whit Pt surface modification for gas detection” *Thin Solid Films*, 515, pp 658-661
- [19] Asilturk M., Burunkaya E., Sayilkan F., Kiraz N. and Arpac E. (2011) “Structural and optical properties of thin films prepared from surface modified ZrO₂” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, pp 206-210
- [20] Neouze M-A. and Schubert U. (2008) “Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nano particles by organic ligands” *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 139, pp 183-195
- [21] Nakayama N. and Hayashi T. (2008) “Preparation of TiO₂ nano particles surface-modified by both carboxylic acid and amine: Dispersibility and stabilization in organic solvent” *Colloids and Surfaces*, 317, pp 543-550

- [22] Wang Y., Eli w., Zhang L., Gao H., liu Y. and Li P. (2010) “A new method for surface modification of nano-CaCO₃ and nano Al₂O₃ at room temperature” *Advanced Powder Technology*, 21, pp 203-205
- [23] Hong R., Pan T., Qian J. and Li H. (2006) “Synthesis and surface modification of zno nanoparticles” *Chemical Engineering Journal*, 119, pp 71-81
- [24] Li X., Cao Zh., Zhang Zh. and Dang H. (2006) “Surface modification in situ of nano -SiO₂ and its structure and tribological properties” *Applied Surface Science*, 252,pp 7856-7861
- [25] Grasset F., Saito N., Li D., Park D., Shakaguchi I., Ohashi N., Haneda H. and Roisenel T. (2003) “Surface modification of zinc oxide nano particles by amino propyl triethoxy silane” *Journal of Alloys and Compounds*, 360, pp 298-311
- [26] Yamaura M., Camilo R.L., Sampaio L.C., Macedo M.A., and Nakamura M. and Toma H.E. (2014) “Preparation and characterization of (3-amino propyl) tri ethoxy silane-coated magnetic nano particles” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 279, pp 210-217
- [27] Zhang H.Y., Shan G., Liu H. and Xing J. (2007) “Surface modification of γ -Al₂O₃ nano particles whit gum Arabic and its application in adsorbtion and biodesulfurization” *Surface & Coating in Technology*, 201, pp 6917-6921
- [28] Tsai M.S., Yung F.H. and Yang F.H. (2007) “Boehmite modification of nano grade α -alumina and the rheological properties of the modified slurry” *Ceramics International*, 33, pp 739-745
- [29] Li H.,Yan Y., Liu B., Chen W. and Chen S. (2007), Studies of surface functional modification of nanosized α -alumina” *Powder Technology*, 178, pp 203-207
- [30] Ghezelbash Z., Ashouri D., Mousavian S., Ghandi A.M. and Rahnama Y. (2012) “Surface modified Al₂O₃ in fluorinated polyimide Al₂O₃ nano composite:synthesis and characterization” *Bulletin of Materials Science*, 35, pp 925-931
- [31] Hong R.Y., Qian J.Z. and Cao J.X. (2006) “Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nano poarticles” *Powder Technology*, 163, PP 160-168
- [32] Sui Y.,Cui Y.,Nie Y.,Xia G.X. and Han J.(2012) “Surface modification of magnetite nanoparticles using gluconic acid and their application in immobilized lipase” *Coloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 93, pp 24-28
- [33] Wang Y., Eli W., Zhang L., Gao H., Liu Y. and Li P. (2010) “A new method for surface modification of nano-CaCO₃ and nano-Al₂O₃ at room temperature” *Advanced Powder Technology*, 21, pp 203-205
- [34] Gan T.F.,Shentu B.Q. and Weng Z.X. (2008) “Modification of CeO₂ and its effect on the heat-resistance of silicone rubber” *Chinese Journal of Polymer Science*, 26, pp 489-494

[35] Zhao J., Milanova M., Warmoeskerken M.M.C.G. and Dutschk V.(2010) “Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agent” *colloids and Surface A: Physicochemistry and Engineering Aspects*, 413, pp 273-279

[36] Teng T.P., Hung Y.H., Teng T.C. and Chen J.H.(2011) “Performance evaluation on an air-cooled heat exchanger for alumina nano fluid under laminar flow” *Nanoscale Research Letters*, 6, pp 448

Abstract:

Aluminium oxide nano particle were modified with the weight of trimethoxyvinyl silane (TMVS) and oleic acid as coupling agent was varied from 0.5 to 9 relative to aluminium oxide nanoparticles surface properties and render them more hydrophobic, surface modified Al_2O_3 nano particles were characterized using x-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and elemental analysis (CHN).

Hydrophilic properties of modified Aluminium oxide nano particles by lipophilic experiment, was confirmed. As well as the amount of nano-particles dispersed in a solvent water, ethanol, hexane and acetone was evaluated; and the percentage was calculated. Optimum modifiers oleic acid, tri methoxy vinyl silane and the mixture of oleic acid: tri methoxy vinyl silane was obtained 1%, 3% and 2% respectively.

Keyword: Al_2O_3 nano particle, surface modification, trimethoxyvinyl silane, oleic acid, dispersion.