



جهاد دانشگاهی

# نانو آزمایشگاه

## تولید نانوذرات به روش شیمیایی

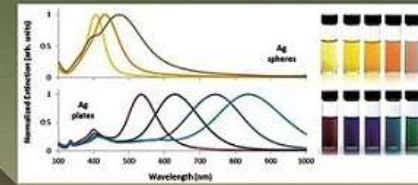
آزمایشگاه نانو، تولید نانوذرات به روش شیمیایی • سید جعفر سقائزاد

سید جعفر سقائزاد

عضو هیات علمی گروه پژوهشی شیمی  
پژوهشکده تکنولوژی تولید  
جهاد دانشگاهی خوزستان

گروه پژوهشی شیمی و مهندسی شیمی  
پژوهشکده تکنولوژی تولید

با توجه به رشد روزافزون علم و فناوری نانو، لزوم آشنایی با روش های متداول تهیه نانو مواد برای دانشجویان و پژوهشگران احساس می شود. از این رو، تلاش شد تا روش های ساده و معتبر برای تهیه آزمایشگاهی بعضی نانوذرات، گردآوری شود. در این کتاب روش های احیای شیمیایی، سل-زل، هم رسوبی، و سنتز با قالب، برای تهیه نانوذرات فلزی، اکسید فلزی، هسته-پوسته، نقاط کوانتومی، MOF، COF، و SBA-15 مورد توجه قرار گرفته است. این کتاب جهت استفاده محققین حوزه های مرتبط با نانو، از جمله شیمی، فیزیک، بیوتکنولوژی، علوم مهندسی مواد و پلیمر و سایر رشته ها نگاشته شده است.





# آزمایشگاه نانو

تولید نانوذرات به روش شیمیایی

سید جعفر سقائزاد

عضو هیات علمی گروه پژوهشی شیمی

پژوهشکده تکنولوژی تولید جهاد دانشگاهی خوزستان



## فهرست مطالب

- ۱ آشنایی با مفاهیم اولیه نانو..... ۱
- ۱-۱ تعریف نانو..... ۱-۱
- ۱-۲ علم نانو و فناوری نانو..... ۱-۲
- ۱-۳ ویژگیهای نانومواد..... ۲
- ۱-۳-۱ دلایل تغییر خواص در ابعاد نانو..... ۲
- ۱-۳-۱-۱ اثرات سطحی..... ۲
- ۱-۳-۱-۲ اثرات کوانتومی..... ۳
- ۱-۴ انواع نانومواد..... ۴
- ۱-۵ طبقه بندی روشهای سنتزی نانومواد..... ۵
- ۱-۶ روشهای شناسایی نانومواد..... ۶
- ۷-۱ روش تهیه آزمایشگاهی نانومواد..... ۷
- ۷-۱-۱ نانوذرات فلزی..... ۷
- ۷-۲ احیای شیمیایی نمک فلزات نجیب..... ۸
- ۲ روش های آزمایشگاهی برای تهیه نانومواد..... ۹
- ۱-۲ تهیه نانوذرات فلزی..... ۹
- ۲-۱-۱ تهیه نانوذرات طلا به روش شیمیایی..... ۹
- آزمایش ۱: تهیه نانوذرات طلا به روش بذریاشی..... ۱۲
- آزمایش ۲: تهیه نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی با آنیلین..... ۱۶

- آزمایش ۳: تهیه نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی با سدیم بوروهیدرید ..... ۱۷
- آزمایش ۴: تهیه نانوذرات نقره به روش شیمی سبز ..... ۱۹
- آزمایش ۵: تهیه نانوذرات نقره با کنترل شکل نانوذرات نقره ..... ۲۰
- آزمایش ۶: تهیه نانوذرات مس ..... ۲۲
- آزمایش ۷: تهیه نانوذرات نیکل ..... ۲۵
- آزمایش ۸: تهیه نانوذرات پلاتین با کنترل شکل ذرات ..... ۲۸
- آزمایش ۹: تهیه نانوذرات سیلیکا ..... ۳۱
- ۲-۲ نقاط کوانتومی ..... ۳۳
- ۲-۲-۱ نقاط کوانتومی نیمه هادی ..... ۳۳
- آزمایش ۱۰: سنتز نقاط کوانتومی CdSe با پوشش نشاسته ..... ۳۴
- آزمایش ۱۱: سنتز یک مرحله‌ای نقاط کربن از آب پرتقال ..... ۳۵
- ۲-۳ نانوذرات مغناطیسی ..... ۳۷
- ۲-۳-۱ فریتها ..... ۳۷
- آزمایش ۱۲: تهیه نانوذرات  $Fe_3O_4$  ..... ۳۷
- آزمایش ۱۳: تهیه نانوذرات کبالت فریت ( $CoFe_2O_4$ ) ..... ۳۸
- ۲-۴ تهیه نانوذرات هسته @ پوسته ..... ۴۰
- آزمایش ۱۴: پوشش‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با سیلیکا ..... ۴۰
- ۲-۵ مواد نانومتخلخل ..... ۴۱
- ۲-۵-۱ چهارچوبهای فلزی-آلی ..... ۴۲
- ۲-۵-۲ MCM-41 ..... ۴۳
- ۲-۵-۲-۱ روش تهیه MCM-41 ..... ۴۴

.....	۴۵	آزمایش ۱۵: روش تهیه MCM-41
.....	۴۷	SBA-15 ۲-۵-۳
.....	۴۸	آزمایش ۱۶: روش تهیه SBA-۱۵
.....	۴۹	۲-۵-۴ شبکه های آلی کوالانسی
.....	۵۰	آزمایش ۱۷: روش تهیه SNW-1
.....	۵۱	آزمایش ۱۸: سنتز MOF-5
.....	۵۲	۲-۵-۶ نانوساختارهای متخلخل فلز نجیب
.....	۵۴	آزمایش ۱۹: سنتز نانوقفس و نانوچارچوب مکعبی طلا
.....	۵۶	۲-۶ نانوذرات کیتوسان
.....	۵۷	۲-۶-۱ تهیه کیتوسان
.....	۵۷	آزمایش ۲۰: تهیه نانوذرات کیتوسان
.....	۵۹	مراجع





## ۱ آشنایی با مفاهیم اولیه نانو

### ۱-۱ تعریف نانو

پیشوند نانو از واژه یونانی نانوس<sup>۱</sup> به معنای قدکوتاه گرفته شده است. نانو یک پیشوند به معنی یک میلیاردیم یا  $10^{-9}$  می باشد. نانو، امروزه واژه ای شناخته شده در بسیاری از علوم بوده و بسیاری از کلمات حاوی نانو مانند نانومتر، نانومقیاس، نانوفناوری، نانساختار، نانولوله، نانوسیم و نانوذره بسیار متداول شده است [۱].

### ۱-۲ علم نانو و فناوری نانو

علم نانو<sup>۲</sup> مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس‌هایی در ابعاد اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی است که منجر به تغییر شدید خواص مواد (نسبت به مواد در ابعاد بزرگ) می‌شود.

فناوری نانو<sup>۳</sup> طراحی، مطالعه، تولید و کاربرد ساختارها، ابزارها و سیستم‌ها از طریق کنترل شکل و اندازه آنها در مقیاس نانومتری است. با استفاده از دانش رفتار مواد در مقیاس نانو، که از علم نانو حاصل می‌شود، در فناوری نانو تمرکز بر روی ویژگی‌هایی مانند استحکام، سبکی، هدایت الکتریکی و گرمایی و ... بوده تا ابزارها یا دستگاه‌های مفیدی ساخته شود. فناوری نانو در بسیاری از رشته‌ها مانند فناوری اطلاعات (IT)، ساخت خودرو، نساجی، کشاورزی، بهداشت، صنعت ساختمان، داروسازی، پزشکی و ... کاربرد دارد [۲].

---

<sup>۱</sup>Nanos

<sup>۲</sup>Dwarf

<sup>۳</sup>Nanoscience

<sup>۴</sup>Nanotechnology

### ۱-۳ ویژگی‌های نانومواد

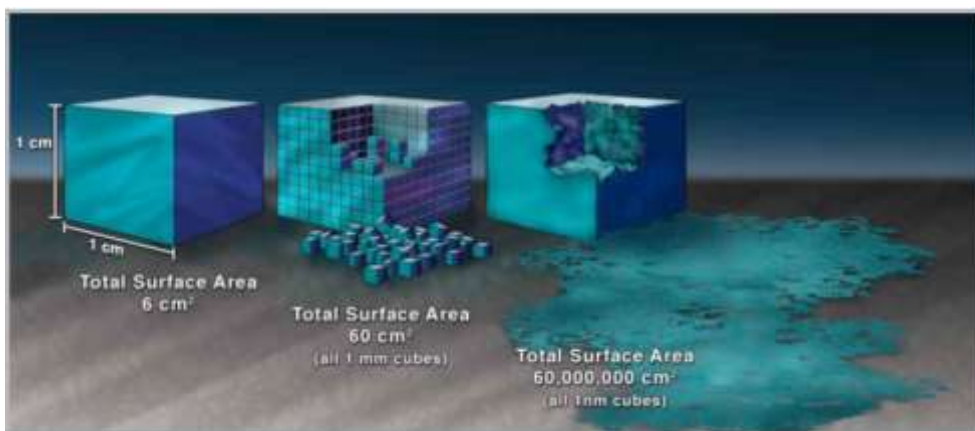
#### ۱-۳-۱ دلایل تغییر خواص در ابعاد نانو

دو عامل اصلی که باعث تفاوت در رفتار مواد نانوساختار نسبت به مواد در ابعاد معمولی (توده‌ای) می‌شود، اثرات سطحی و اثرات کوانتومی می‌باشد. این عوامل، خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۳].

##### ۱-۳-۱-۱ اثرات سطحی

یک مکعب را در نظر بگیرید که هر ضلع آن ۱ cm می‌باشد. حجم این مکعب برابر  $1 \text{ cm}^3$  و مساحت سطح آن  $6 \text{ cm}^2$  می‌باشد. حال اگر این مکعب را به قسمت‌های کوچکتری تقسیم کنیم، حجم ثابت می‌ماند، اما مساحت سطح ذرات افزایش می‌یابد. در این صورت، نسبت سطح به حجم ذرات افزایش پیدا می‌کند. با افزایش این نسبت، اتم‌های موجود در سطح بیشتر می‌شود. اتم‌های سطحی به علت اینکه با اتم‌های کمتری در ارتباط هستند، واکنش‌پذیری آنها نسبت به اتم‌های داخل ماده بیشتر است.

علت برخی از تغییر خواص در ابعاد نانو را می‌توان با افزایش نسبت سطح به حجم تفسیر کرد. یکی از این پدیده‌ها کاهش دمای ذوب با کاهش ابعاد می‌باشد. برای مثال دمای ذوب نانوذرات ۳ نانومتری طلا بیش از  $300^\circ \text{C}$  از دمای ذوب طلای معمولی می‌باشد.



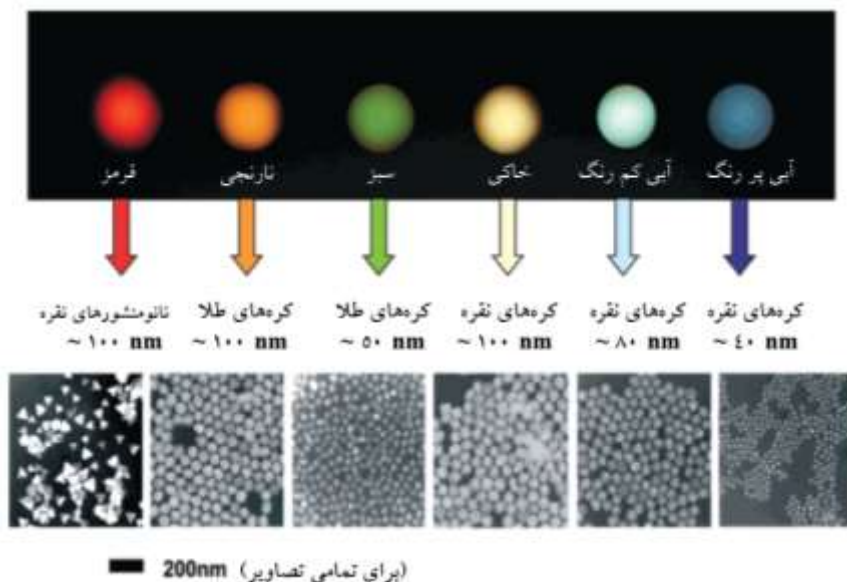
شکل (۱-۱): اثر تغییر اندازه ذره بر روی مساحت سطح

## ۱-۳-۱-۲ اثرات کوانتومی

در فیزیک کلاسیک، انرژی و اکثر کمیت‌ها، مقداری پیوسته بوده و هر مقداری می‌توانند داشته باشند. اما هنگامی که به ابعاد نانو می‌رسیم، تراز انرژی گسسته می‌شود. برخی از خواص مواد به ساختار سطوح انرژی آن‌ها وابسته است. خواص فوتوکاتالیستی و رنگ از این دسته‌اند.



شکل (۱-۲): ساختار سطوح انرژی برای یک ماده معمولی، نانوذرات بزرگ و نانوذرات کوچک



شکل (۱-۳): اندازه، شکل و ترکیب درصد نانوذرات فلزی را می‌توان تغییر داد تا موادی با ویژگی‌های پراکندگی نوری

متفاوت تهیه کرد [۴].

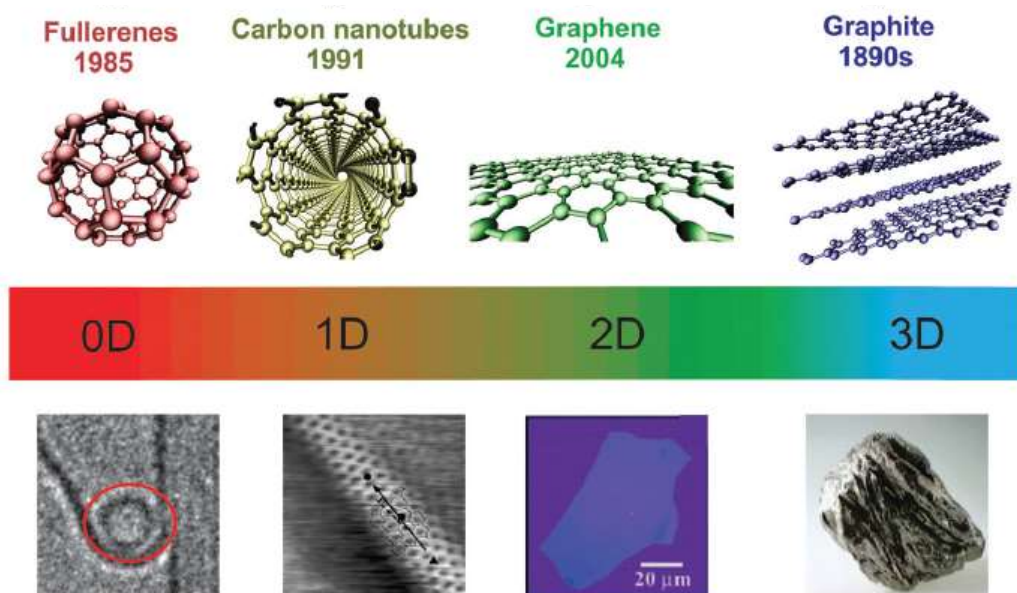
### ۴-۱ انواع نانومواد

هر ماده از سه بعد تشکیل شده است، اگر حداقل یکی از این ابعاد در مقیاس نانو (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) باشد، به آن یک ماده نانو ساختار گفته می‌شود.

نانومواد را بر اساس ابعاد می‌توان به:

- ✓ صفر بعدی (0D)، مانند نقاط کوانتومی، فولرن، نانوکره
- ✓ یک بعدی (1D)، مانند نانو لوله، نانو میله، نانوسیم، نانوالیاف
- ✓ دو بعدی (2D) مانند نانو صفحه، گرافن
- ✓ سه بعدی (3D) مانند گرافیت

تقسیم بندی کرد.

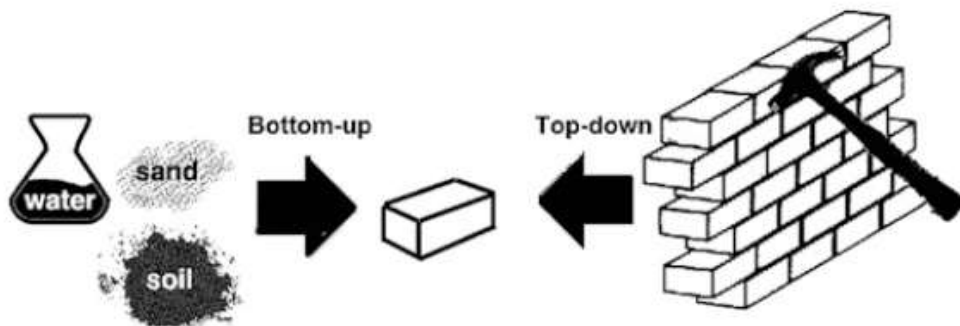
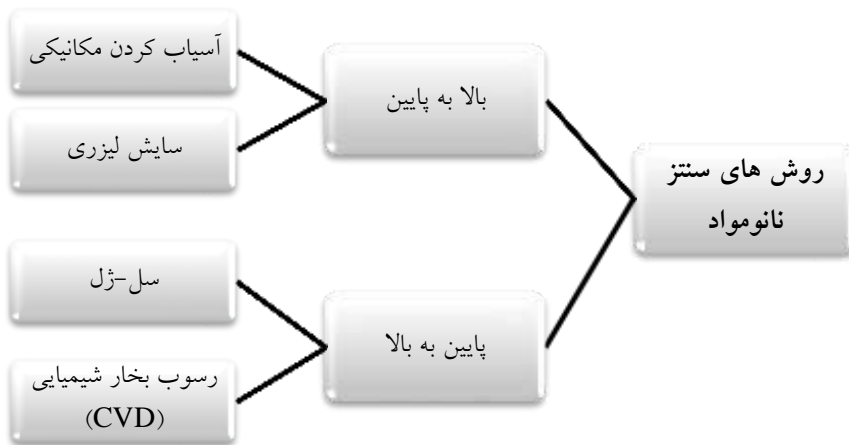


شکل (۴-۱): ساختار و تصاویر فولرن، نانولوله‌های کربنی، گرافن و گرافیت [۵]

## ۵-۱ طبقه بندی روش های سنتزی نانومواد

- پایین به بالا<sup>۱</sup>
- بالا به پایین<sup>۲</sup>

روش پایین به بالا شامل استفاده از اجزای اتمی یا ملکولی برای تهیه نانوذرات می باشد. روش بالا به پایین شامل کوچک سازی اندازه مواد از طریق اچ کردن<sup>۳</sup> یا آسیاب کردن می باشد.



شکل (۵-۱): تصویر مفهومی از روش های پایین به بالا (تهیه آجر از آب، خاک و شن) و بالا به پایین (تخریب دیوار) [۶]

<sup>۱</sup>Bottom-up

<sup>۲</sup>Top-down

<sup>۳</sup>Etching

## ۶-۱ روش‌های شناسایی نانومواد

برای تعیین ساختار و شناسایی نانومواد نیاز به گرفتن تصاویر و یا طیف هایی از ماده می‌باشد که حاکی از وجود مواد یا ساختارهایی در مقیاس نانو در ماده می‌باشد. استفاده از روش‌ها یا دستگاه‌های آنالیز بستگی به نوع ماده دارد. مثلا برای تعیین اندازه نانوذرات می‌توان از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)<sup>۱</sup>، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۲</sup> و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)<sup>۳</sup> استفاده کرد.

بعضی از آنالیزها ویژگی‌های ثانویه نانومواد یا نانو ساختارها را مورد بررسی قرار می‌دهند. مثلا با گرفتن طیف ماورای بنفش-مرئی (UV-Vis) از محلول نانوذرات نقره، می‌توان قله (پیک) رزونانس پلاسمون سطحی، نانوذرات را مشخص نمود. با توجه به اینکه وجود این قله قبلا در نشریات علمی به نانوذرات نقره نسبت داده شده، پس می‌توان از آن به عنوان یک مدرک در کنار دیگر آنالیزها برای اثبات نانومقیاس بودن ماده استفاده کرد.

برای بررسی خصلت مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی مانند  $Fe_3O_4$ ، می‌توان از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)<sup>۴</sup> بهره برد.

مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در محدوده نانومتری هستند که باعث افزایش مساحت سطح این گونه مواد می‌شود. مساحت سطح، حجم حفره و قطر روزنه های این گونه مواد متخلخل را می‌توان با استفاده از آزمون BET به دست آورد.

<sup>۱</sup>Transmission electron microscope (TEM)

<sup>۲</sup>Scanning electron microscope (SEM)

<sup>۳</sup>Atomic force microscope (AFM)

<sup>۴</sup>Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

## ۷-۱ روش تهیه آزمایشگاهی نانومواد

### ۱-۷-۱ نانوذرات فلزی

نانوذرات معمولا به ذراتی اطلاق می‌شود که قطر در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند. نانوذرات فلزی نقش مهمی در علوم مختلف ایفا می‌کنند. از نانوذرات فلزی در تصویربرداری، کاتالیز، برجسب زنی زیستی، فوتونیک، اپتوالکترونیک، ذخیره اطلاعات و ... استفاده شده است. ویژگی‌های نانوذرات فلزی وابسته به اندازه، شکل، ترکیب درصد، بلورینگی<sup>۱</sup> و ساختار می‌باشد.

روش‌های گوناگونی برای تهیه نانوذرات فلزی استفاده شده است که به طور خلاصه می‌توان به روش‌های زیر اشاره کرد:

- ✓ سایش لیزری<sup>۲</sup>
- ✓  $\gamma$ -رادیولیز<sup>۳</sup>
- ✓ تخریب حرارتی<sup>۴</sup>
- ✓ سنتز سونوشیمیایی<sup>۵</sup>
- ✓ تابش نور ماوراء بنفش<sup>۶</sup>
- ✓ تابش ریزموج (مایکرو ویو)<sup>۷</sup>
- ✓ تبخیر فلز<sup>۸</sup>
- ✓ احیای الکتروشیمیایی<sup>۹</sup>

---

<sup>۱</sup>Crystallinity

<sup>۲</sup>Laser ablation

<sup>۳</sup> $\gamma$ -radiolysis

<sup>۴</sup>Thermal decomposition

<sup>۵</sup>Sonochemical synthesis

<sup>۶</sup>UV irradiation

<sup>۷</sup>Microwave irradiation

<sup>۸</sup>Metal evaporation

<sup>۹</sup>Electrochemical reduction

- ✓ احیای شیمیایی
- ✓ سنتز هیدروترمال

## ۲-۷-۱ احیای شیمیایی نمک فلزات نجیب

از نقطه نظر راندمان، احیای شیمیایی نمک فلز نجیب در یک محیط آبی یا آلی، ترجیح داده شده و اقتصادی نیز می‌باشد به طوری که تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. روش‌های متعدد احیای شیمیایی برای تهیه نانوذرات فلز نجیب استفاده شده است که از این جمله می‌توان به احیا کننده های زیر اشاره کرد:

- ✓ هیدروژن ( $H_2$ )
- ✓ سدیم بورو هیدرید ( $NaBH_4$ )
- ✓ هیدرازین ( $N_2H_4$ )
- ✓ هیدروکسیل آمین ( $NH_2OH$ )
- ✓  $(CH_3)_2NH \cdot BH_3$
- ✓ سیتریک اسید
- ✓ اسکوربیک اسید
- ✓ فرمالدهید
- ✓ آنیلین
- ✓ اتانول

در دستورالعمل آزمایشگاهی، تشکیل نانوذرات فلزی به شدت به توازن بین سرعت هسته‌زایی<sup>۱</sup> و رشد ذره وابسته است. اندازه نانوذرات را می‌توان با تغییر نسبت سرعت هسته‌زایی به رشد ذرات کنترل نمود. در صورتی که سرعت هسته‌زایی بسیار بیشتر از رشد ذره باشد، منجر به تولید تعداد زیادی هسته شده که در ادامه نانوذرات را تشکیل خواهند داد [۷-۸].

<sup>۱</sup> Nucleation



## ۲ روش های آزمایشگاهی برای تهیه نانومواد

### ۲-۱ تهیه نانوذرات فلزی

#### ۲-۱-۱ تهیه نانوذرات طلا به روش شیمیایی

احیای ساده نمک های فلزی با عوامل احیا کننده در شرایط کنترل شده، عموماً باعث ایجاد نانوذرات کروی می شود، زیرا کره، شکل با کمترین انرژی می باشد. بعضی از روش های مشهور و متداول که در سنتز نانوذرات کروی طلا استفاده می شود، در زیر آورده شده است.

الف) روش تورکوویچ<sup>۱</sup> (۱۹۵۱)، شامل احیای  $AuCl_4^-$  با سیترات برای تولید ذرات طلای ۱۵ نانومتری در آب جوش؛

ب) روش فرنس<sup>۲</sup> (۱۹۷۳)؛

---

<sup>۱</sup>Lowest-energy shape

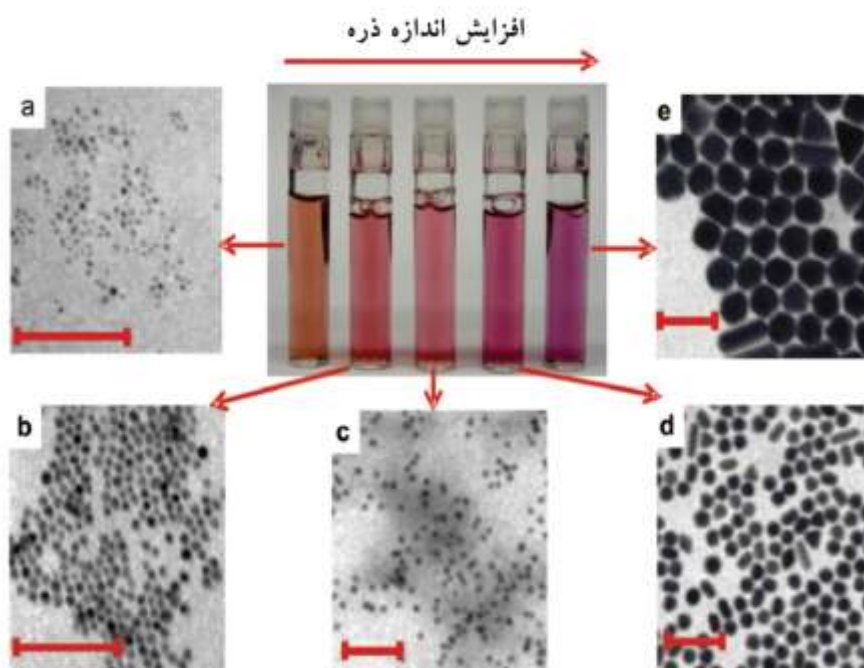
<sup>۲</sup>Turkevich

<sup>۳</sup>Frens

ج) روش براست<sup>۱</sup> (۱۹۹۴) برای تهیه نانوذرات طلای کوچکتر (حدود ۲ nm) که در آن محلول آبی یون‌های طلا به یک فاز آلی همراه با عامل انتقال فاز منتقل شده و احیا توسط بوروهیدرید انجام می‌شود؛

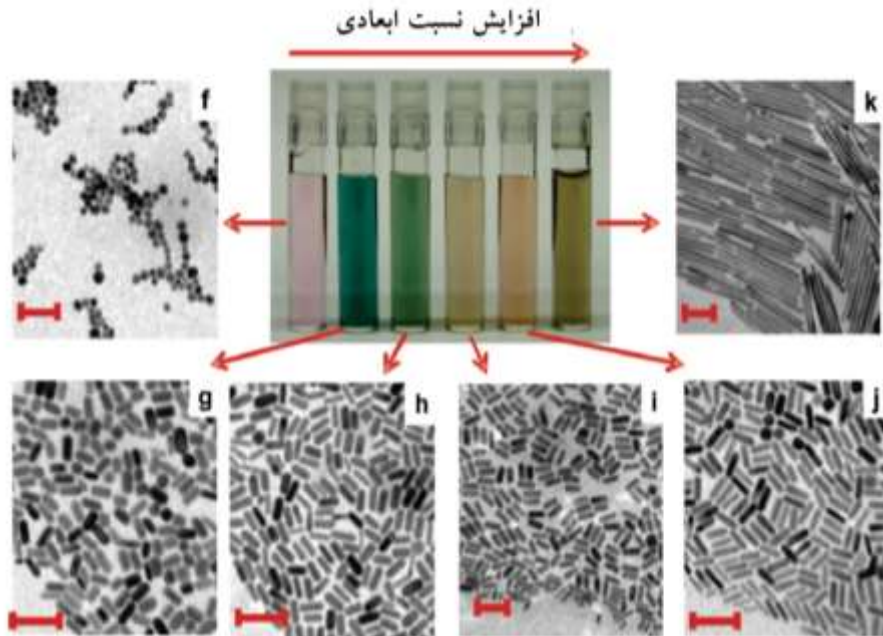
د) روش میکروامولسیون که نمک طلا در هسته آبی مایسل‌های معکوس احیا می‌شود؛ و

ه) روش بذرپاشی<sup>۲</sup> که از ذرات بذر (تهیه شده توسط یکی از روش‌های دیگر) برای رشد طلا در حضور احیاکننده ضعیف استفاده می‌شود.



<sup>۱</sup>Brust

<sup>۲</sup>Seeding method



شکل (۱-۲): تصاویر TEM محلول‌های آبی نانوکره‌های طلا (تصاویر a-e) و نانومیله‌های طلا (تصاویر f-k) به صورت

تابعی از افزایش ابعاد (در تمامی تصاویر نوار مقیاس برابر ۱۰۰ nm می‌باشد) [۹].

ذرات نانومقیاس طلا، بسته به اندازه، شکل، مقدار لخته شدن و محیط موضعی می‌توانند در رنگ‌های مختلفی از جمله قرمز، نارنجی، سبز، آبی، یا دیگر رنگ‌ها ظاهر شوند. رنگ‌های مرئی بازگو کننده نوسان‌های الکترون‌های نوار هدایت ("پلاسمون‌ها") در اثر تابش قرارگرفتن با طول موج‌های مناسب از نور می‌باشد. این پلاسمون‌ها علت جذب شدید و پراکندگی انعطاف‌پذیر نور می‌باشد که به نوبه خود مبنای بسیاری از کاربردهای نانوذرات طلا در زمینه حسگرهای زیستی و تصویربرداری را تشکیل می‌دهد.

### آزمایش ۱: تهیه نانوذرات طلا به روش بذریاشی

در این روش، نانوذرات طلا با قطر ۵/۵، ۸/۰، ۱۷ و ۳۷ نانومتر به روش بذریاشی تهیه شدند. از ذرات طلا با اندازه ۳/۵ نانومتر به عنوان بذری استفاده شد. اندازه ذره را می‌توان با تغییر نسبت بذری به نمک فلز، کنترل نموده و ذراتی در بازه ۵-۴۰ nm تهیه کرد. همچنین از این روش می‌توان در مقیاس زیاد برای تهیه ۱۰۰ - ۱۰ mg نانوذرات طلا، استفاده کرد [۱۰].

#### روش تهیه نانوذرات طلا

##### تهیه بذری طلای $3/5 \pm 0/7$ nm

- ۱- ۲۰ mL محلول آبی حاوی  $10^{-4} \times 2/5$  مولار  $\text{HAuCl}_4$  و  $10^{-4} \times 2/5$  مولار از تری سدیم سیترات در یک ارلن مایر تهیه شد.
- ۲- سپس ۰/۶ mL از محلول ۰/۱ مولار  $\text{NaBH}_4$  سرد، همراه با همزدن به محلول اضافه شد. محلول بلافاصله صورتی رنگ شد، که نشان دهنده تشکیل نانوذرات می‌باشد. از ذرات موجود در این محلول، حداکثر ۲ تا ۵ ساعت پس از تهیه به عنوان بذری استفاده شد. در این روش، از سیترات فقط به عنوان عامل پوشش دهنده استفاده شده است، زیرا سیترات نمی‌تواند نمک طلا را در دمای اتاق احیا کند.

#### تهیه محلول رشد

- ۱- ۲۰۰ mL محلول آبی از  $10^{-4} \times 2/5$  مولار  $\text{HAuCl}_4$  در یک ارلن مایر تهیه شد.
- ۲- مقدار ۶ g ستیل تری متیل آمونیوم برمید، CTAB، جامد (غلظت نهایی ۰/۰۸ مولار) به محلول اضافه شد. محلول تا رسیدن به رنگ نارنجی شفاف، حرارت داده شد.
- ۳- محلول تا دمای اتاق سرد شد و به عنوان محلول ذخیره رشد مورد استفاده قرار گرفت.

## رشد به روش بذریاشی

چهار ارلن ۵۰ میلی‌لیتری با برچسب الف، ب، ج و د مشخص شد.

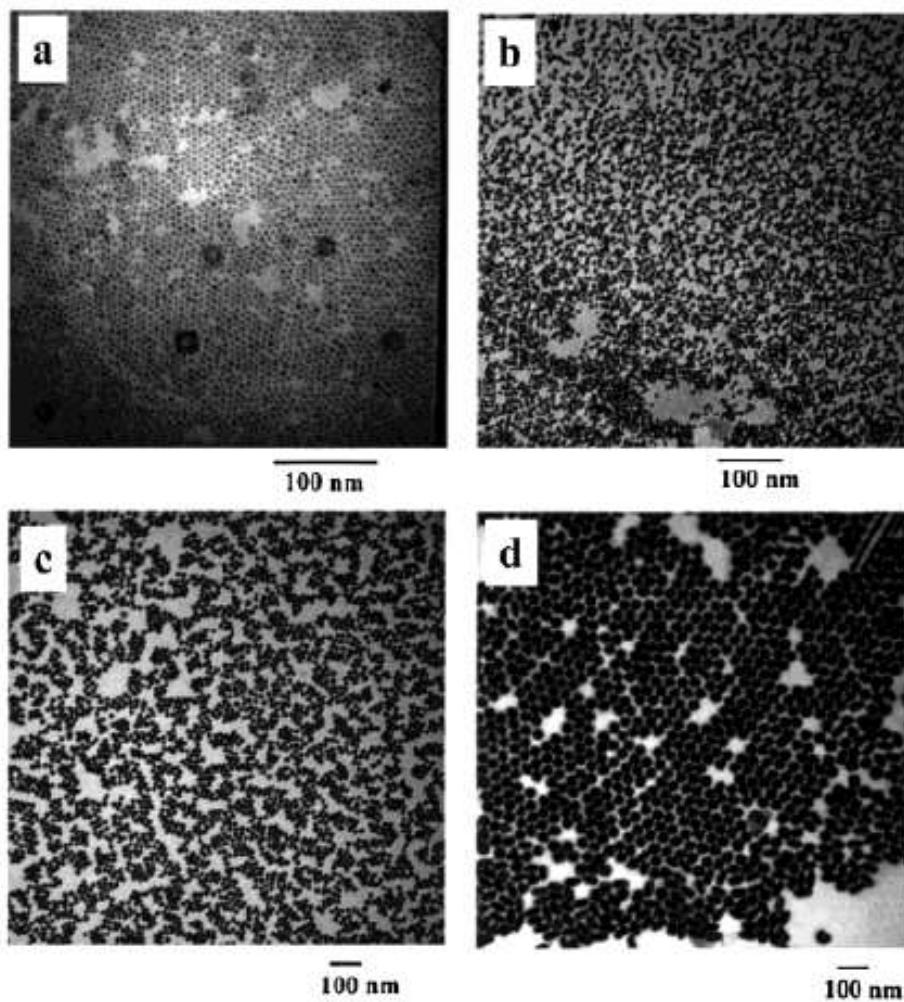
در ظرف (الف)، ۷/۵ mL محلول رشد با ۰/۰۵ mL محلول اسکوربیک اسید ۰/۱ مولار مخلوط شد. سپس ۲/۵ mL محلول بذر همراه با همزدن اضافه شد. همزدن به مدت ۱۰ دقیقه پس از تغییر رنگ به قرمز تیره ادامه یافت.

در ظرف (ب)، ۹ mL محلول رشد با ۰/۰۵ mL محلول اسکوربیک اسید ۰/۱ مولار مخلوط شد. سپس ۱/۰ mL محلول بذر همراه با همزدن شدید اضافه شد. همزدن به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت. محلول نهایی رنگ قرمز پررنگ داشت. ذرات به صورت کروی و با قطر  $۰/۸ \pm ۸/۰$  nm به دست آمد. ذرات در این مرحله به عنوان بذر برای ظرف ج، تا ۳۰ دقیقه پس از تهیه، استفاده شد.

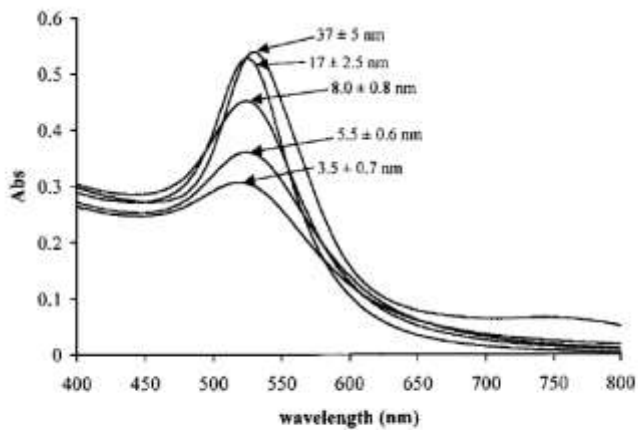
در ظرف (ج)، ۹ mL محلول رشد با ۰/۰۵ mL محلول اسکوربیک اسید ۰/۱ مولار مخلوط شد. سپس ۱/۰ mL محلول (ب) همراه با همزدن شدید اضافه شد. همزدن به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت. محلول نهایی رنگ قهوه ای مایل به قرمز داشت. ذرات به صورت تقریباً کروی و با قطر  $۲/۵ \pm ۱۷$  nm به دست آمد. ذرات در این مرحله به عنوان بذر برای ظرف (د)، تا ۳۰ دقیقه پس از تهیه، استفاده شد.

در ظرف (د)، ۹ mL محلول رشد با ۰/۰۵ mL محلول اسکوربیک اسید ۰/۱ مولار مخلوط شد. سپس ۱/۰ mL محلول (ج) همراه با همزدن شدید اضافه شد. همزدن به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت. محلول نهایی قهوه ای رنگ بود. ذرات تهیه شده با این روش، مخلوطی از کره (با قطر  $۳۷ \pm ۵$  nm) و میله (با محور بزرگ حدود ۲۰۰ nm و محور کوچک ۱۷ nm) به دست آمد.

محلول های ظروف الف، ب، ج و د به علت وجود پایدارکننده CTAB، بیش از یک ماه پایدار بودند. هر محلول حاوی  $۲/۵ \times ۱۰^{-۴}$  مولار اتم های طلا می‌باشند.



شکل (۲-۲): تصاویر TEM از نانوذرات طلای تهیه شده از بذر: (a)  $0.5 \pm 0.6$ ، (b)  $0.8 \pm 0.8$ ، (c)  $2.5 \pm 1.7$  و (d)  $5 \pm 3.7$  نانومتر، بعد از جدا شدن از میله ها. برای گرفتن تصویر TEM از ذرات  $0.6 \pm 0.5$  نانومتر، پس از پوشش دهی توسط تیول با تولوئن استخراج شدند تا سورفکتانت اضافی حذف شود. دیگر ذرات توسط سانتریفیوژ از سورفکتانت اضافی حذف شدند.



شکل (۳-۲): طیف‌های UV-Vis از بذره‌های طلا  $37 \pm 5$  و  $3.5 \pm 0.7$  nm و ذرات طلای بزرگتر که از بذر تهیه شده‌اند. غلظت طلا (بر مبنای نمک طلا) برای تمامی اندازه‌ها  $10^{-4}$  مولار بود.

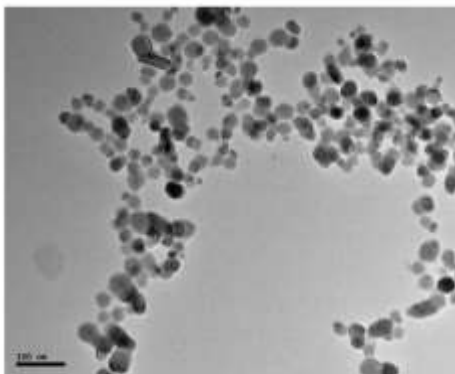
## آزمایش ۲: تهیه نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی با آنیلین

در این آزمایش نانوذرات نقره با احیای محلول نیترات نقره با آنیلین در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) تهیه می شود [۱۱].

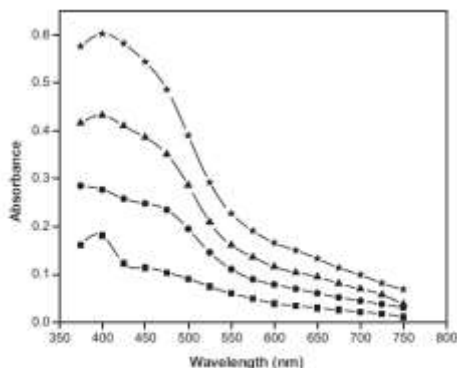
۱- در یک ظرف آزمایش، ۸ mL محلول ۰/۰۱ مولار نیترات نقره با ۵ mL محلول ۰/۰۱ مولار CTAB مخلوط شد.

۲- سپس به مخلوط، قطره قطره و همراه با همزدن ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱ مولار آنیلین اضافه شد. رنگ محلول به آهستگی به زرد کم رنگ می گراید. ظهور رنگ دلیلی بر تشکیل نانوذرات نقره می باشد.

۳- با آب مقطر حجم نهایی مخلوط واکنش به ۵۰ mL رسانده شد. pH محلول ۱۰/۲ می باشد.



(ب)



(الف)

شکل (۲-۴): (الف) طیف های UV-Vis نانوذرات نقره. شرایط واکنش:  $[Ag^+] = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ;  $[CTAB] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ; دمای  $33^\circ\text{C}$ ; در مدت زمان ۳۰ دقیقه (■)، ۶۰ دقیقه (●)، ۹۰ دقیقه (▲) و ۱۲۰ دقیقه (★). (ب) تصویر TEM از نانوذرات نقره پایدار شده با CTAB

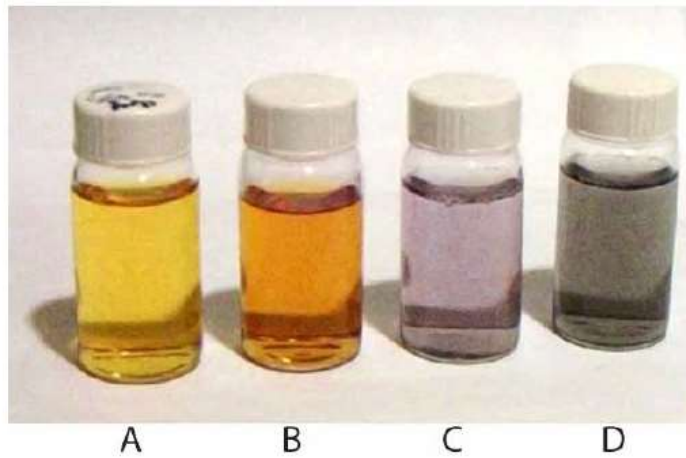


### آزمایش ۳: تهیه نانوذرات نقره به روش احیای شیمیایی با سدیم بوروهیدرید

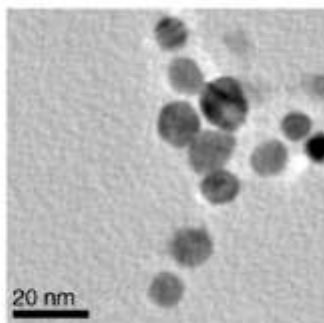
- ۱- در ابتدا محلول‌های نقره نیترات (۱/۰ میلی مولار) و سدیم بوروهیدرید (۲/۰ میلی مولار) تهیه شد.
- ۲- در یک ارلن مایر، ۳۰ میلی‌لیتر محلول سدیم بوروهیدرید ۲ میلی مولار در حمام یخ قرار داده شد و بر روی همزن به شدت همزده شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر محلول نقره نیترات ۱ میلی مولار، قطره قطره (حدود یک قطره بر ثانیه) اضافه شد.
- ۳- مخلوط به شدت بر روی همزن مغناطیسی، همزده شد.
- ۴- پس از اضافه کردن ۲ میلی‌لیتر از نقره نیترات، رنگ محلول به زرد کم رنگ گرایید. پس از اتمام افزایش نقره نیترات، رنگ زرد روشن تری حاصل شد.
- ۵- افزایش حدود سه دقیقه به طول انجامید. پس از آن آهنربای مغناطیسی (مگنت) از ظرف خارج شد.
- ۶- محلول زرد رنگ نقره کلویدی، در دمای اتاق پایدار بوده و در ویال شفاف برای هفته‌ها و ماه‌ها پایدار می‌باشد [۱۲].

#### نکات مهم:

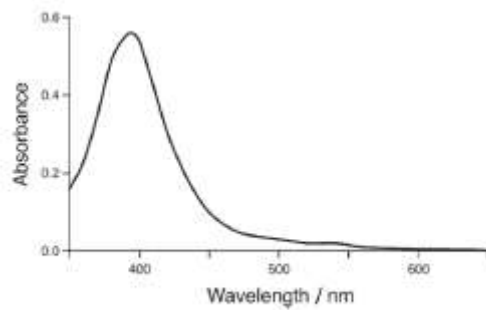
- ✓ شرایط واکنش، زمان همزدن و همچنین مقادیر نسبی واکنشگرها باید به دقت کنترل شوند. اگر همزدن پس از اضافه شدن کامل نقره نیترات ادامه یابد، لخته شدن شروع شده و محلول زرد رنگ به زرد تیره، بنفش و در نهایت خاکستری می‌گراید. در این صورت، کلویید شکسته شده و ذرات ته نشین می‌شوند. همچنین لخته‌سازی در صورتی که واکنش قبل از اضافه شدن کامل نمک نقره متوقف شود، نیز اتفاق می‌افتد.
- ✓ غلظت سدیم بوروهیدرید باید دو برابر نقره نیترات باشد ( $[\text{NaBH}_4]/[\text{AgNO}_3]$ )، در صورتی که از نسبت‌های کمتر استفاده شود، شکست کلویید در کمتر از یک ساعت اتفاق می‌افتد.



شکل (۲-۵): نقره کلوئیدی در مراحل مختلف، (A) سُل زرد شفاف، (B) سُل زرد تیره، (C) سُل بنفش، و (D) سُل خاکستری، که پس از آن لخته شدن آغاز می‌شود



(ب)



(الف)

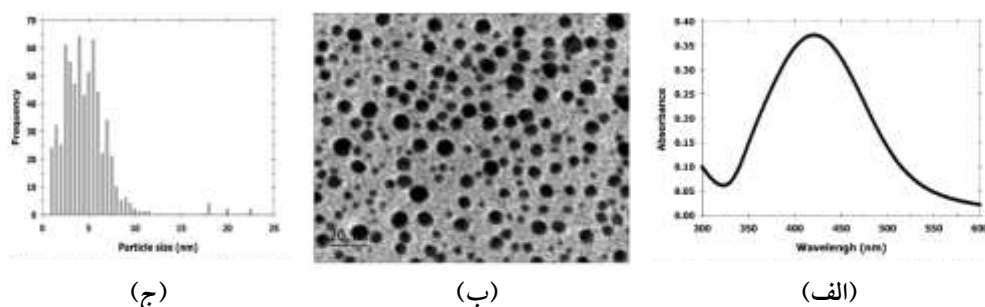
شکل (۲-۶): الف) طیف جذبی UV-Vis از نقره کلوئیدی زرد کم‌رنگ؛ ب) تصویر TEM از نانوذرات نقره

### آزمایش ۴: تهیه نانوذرات نقره به روش شیمی سبز

مقدار ۱۰۰ میکرولیتر محلول ۰/۱ مولار نقره نیترات ( $\text{AgNO}_3$ ) به ۶ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۱۷ درصد "نشاسته محلول" اضافه شد. پس از مخلوط شدن محلول‌ها، ۱۵۰ میکرولیتر محلول آبی ۰/۱ مولار  $\beta$ -D-گلوکز اضافه شده و همزده شد. مخلوط حاصله تا دمای  $40^\circ\text{C}$  حرارت داده شده و در این دما به مدت ۲۰ ساعت نگه داشته شد.

نکته: تمامی اجزای محلول قبل از استفاده، با گاز آرگون پاک‌سازی شدند. همچنین احیا در حضور گاز آرگون انجام گرفت تا از حذف اکسیژن اطمینان حاصل شود.

محلول پس از یک ساعت به رنگ زرد کم‌رنگ می‌گراید، که نشانگر تشکیل اولیه نانوذرات نقره می‌باشد. طیف جذبی ماورای بنفش-مرئی (UV-Vis) نمونه بعد از ۲۰ ساعت، جذب پلاسما سطحی ذرات  $\text{Ag}(0)$  را نشان می‌دهد:



شکل (۲-۷): (الف) طیف جذبی پلاسما سطحی نانوذرات نقره که در محلول نشاسته آبی تشکیل شده ( $\lambda_{\text{max}}=419\text{ nm}$ )؛ (ب) تصویر TEM از نانوذرات نقره با پوشش نشاسته (مقیاس ۲۰ نانومتر می‌باشد)؛ (ج) هیستوگرام توزیع اندازه نانوذرات نقره (میانگین اندازه ذره =  $5/3\text{ nm}$ ). تعداد کل ذرات شمارش شده برای رسم هیستوگرام ۶۲۴ عدد می‌باشد.

به طور کلی نانوذرات هم‌اندازه و هم‌شکل تشکیل شده است که به علت احیای  $\text{Ag}^+$  درون قالب‌های در اندازه نانو نشاسته می‌باشد. گروه‌های هیدروکسیل نشاسته به عنوان نقاط تماس برای پایدارسازی نانوذرات تشکیل شده درون قالب‌ها عمل می‌کنند.

همچنین هیستوگرام توزیع اندازه ذره، قطر میانگین ذرات را  $5/3\text{ nm}$  نانومتر نشان می‌دهد [۱۳].

## آزمایش ۵: تهیه نانوذرات نقره با کنترل شکل نانوذرات نقره<sup>۱</sup>

### روش انجام آزمایش

- ۱- ۵ میلی لیتر اتیلن گلایکول خشک به مدت یک ساعت در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد.
- ۲- ۳ میلی لیتر محلول  $\text{AgNO}_3$  در اتیلن گلایکول ( $0/25\text{ M}$ ) و ۳ میلی لیتر محلول پلی(وینیل پیرولیدون)، PVP، در اتیلن گلایکول ( $0/375\text{ M}$ ) بر حسب واحد تکرار شونده، وزن ملکولی متوسط  $(55,000)$  به طور همزمان با استفاده از یک پمپ سرنگی دو کاناله با سرعت  $0/375\text{ mL/min}$  به اتیلن گلایکول اضافه شدند.
- ۳- سپس مخلوط واکنش به مدت ۴۵ دقیقه دیگر در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد.

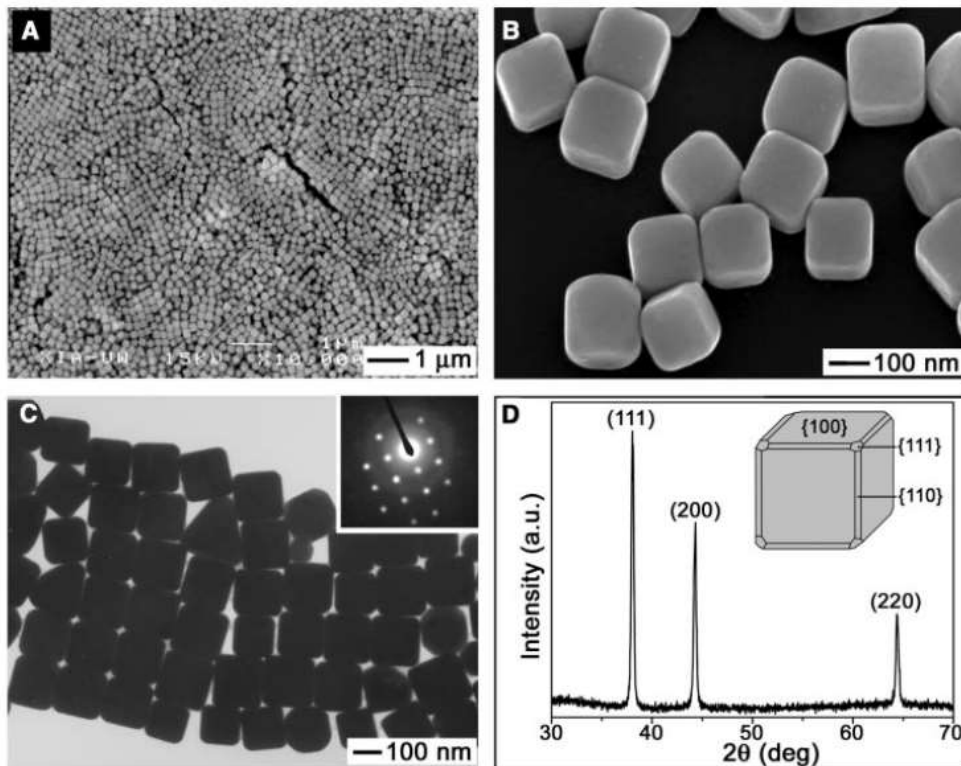
محصول غالباً شامل نانوذرات مکعبی و مقادیر کمی (کمتر از ۵٪) نانوسیم‌های نقره می‌باشد. نانوسیم‌ها را به علت نسبت ابعادی زیاد می‌توان با صاف کردن جداسازی کرد. برای این کار، مخلوط واکنش با آب رقیق شد (۲۵ برابر حجمی) و از یک غشاء نوکلئوپور<sup>۲</sup>(واتمن، کلیفتون، ان جی) که دارای روزنه‌هایی با قطر  $1\ \mu\text{m}$  می‌باشد استفاده شد. نانومکعب‌های نقره را می‌توان از اتیلن گلایکول از طریق سانتریفیوژ جدا کرده و سپس در آب مجدداً پراکنده<sup>۳</sup> کرد [۱۴].

<sup>۱</sup>Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles

<sup>۲</sup>Nucleopore membrane

<sup>۳</sup>Whatman, Clifton, NJ

<sup>۴</sup>Redisperse



شکل (۸-۲): تصاویر SEM با (A) بزرگنمایی کم و (B) بزرگنمایی زیاد، از نانومکعب‌های نقره که کمی پخ شده‌اند تهیه شده با فرآیند پلی‌آل. (C) تصویر TEM. (D) الگوی XRD از نانوذرات که ساختار کریستالی مکعب مرکز وجوه پر (fcc) را تایید می‌نماید.

## آزمایش ۶: تهیه نانوذرات مس

برای تهیه نانوذرات مس (Cu)، ابتدا محلول های زیر تهیه شد:

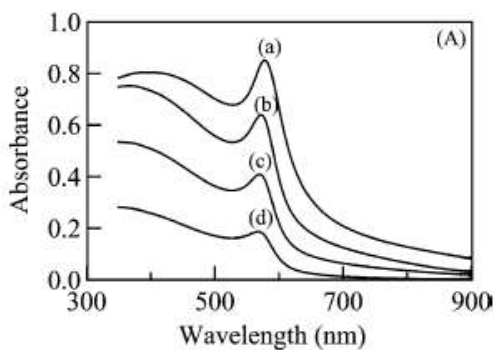
(۱) محلول آبی CTAB (۰/۰۱ M) حاوی هیدرازین هیدرات، (۰/۰۸ M)  $N_2H_5OH$

(۲) محلول آبی CTAB (۰/۰۱ M) حاوی کلرید مس (II)، (۱/۰ mM)  $CuCl_2$  به طوری که pH

محلول با افزودن آمونیاک بر روی ۱۰ pH تنظیم گردد.

در دمای اتاق ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) و تحت اتمسفر نیتروژن، قطره قطره محلول (۱) به (۲) اضافه شد. در مدت زمان حدود ۲ ساعت تشکیل نانوذرات کامل می شود. رنگ محلول آبی (۲) در اثر اضافه کردن هیدرازین بی رنگ شده و کم کم به زرد مایل به قرمز می گراید [۱۵].

در طیف جذبی UV/Vis، محلول واکنش نوار جذبی شاخص مس را در ۵۷۷ nm نشان می دهد که پس از ۲ ساعت به یک حد ثابت می رسد.



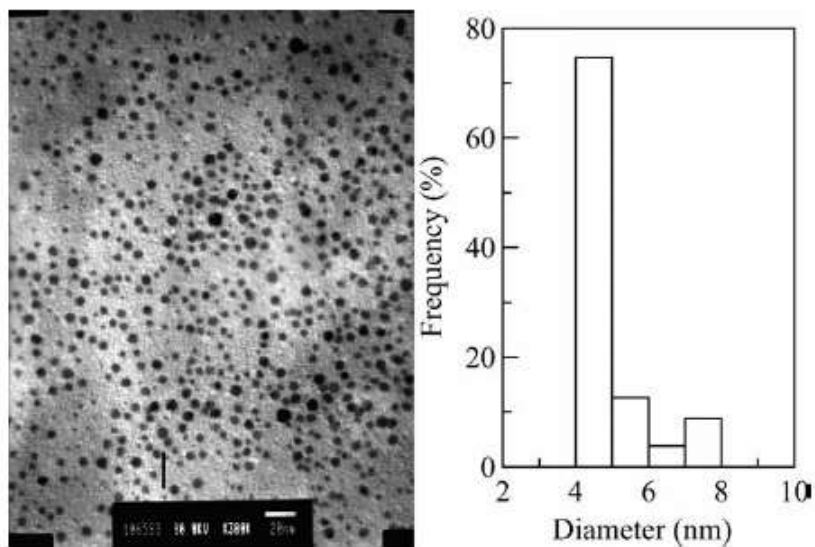
شکل (۹-۲): طیف های جذبی UV-Vis نانوذرات مس با غلظت های متنوع از یون کوپریک و  $[CTAB] = 0.01\text{ M}$  (A) M

$[N_2H_5OH] = 0.06$ ، و غلظت های متنوع  $[CuCl_2]$  (a، b، c، d) ۱ میلی مولار

واکنش احیا را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:



نکته: در صورت استفاده از NaOH به جای آمونیاک برای تنظیم pH، اکسید مس که سیاه رنگ است ایجاد خواهد شد.

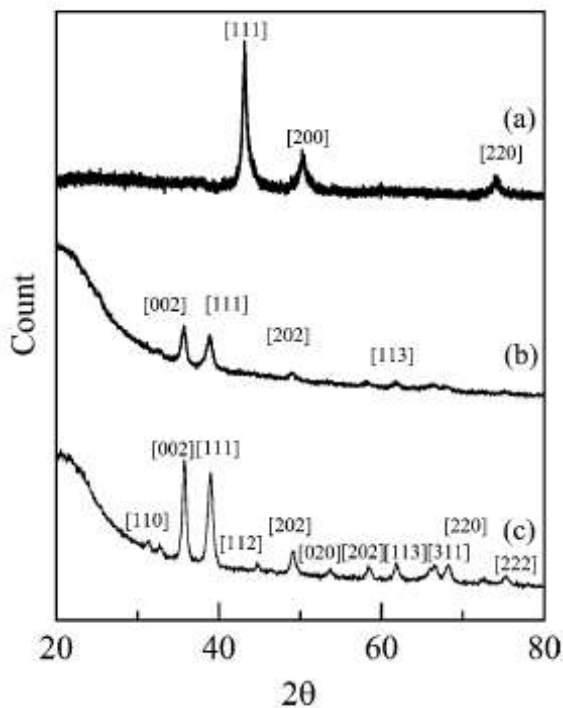


شکل (۱۰-۲): تصویر TEM و توزیع اندازه نانوذرات Cu.  $[CuCl_2] = 1/0 \text{ mM}$ ،  $[N_2H_5OH] = 0/08 \text{ M}$  و

$$[CTAB] = 0/01 \text{ M}$$

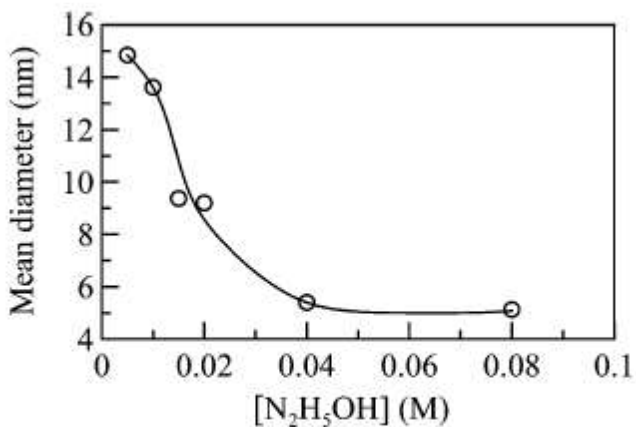
دو پیک شاخص برای مس در  $2\theta$  برابر  $33/4^\circ$  و  $40/4^\circ$  مربوط به اندیس های میلر<sup>۱</sup> به ترتیب (۱۱۱) و (۲۰۰) قابل مشاهده می باشد.

<sup>۱</sup>Miller indices



شکل (۱۱-۲): طیف‌های XRD نانوذرات Cu. (a) پس از سنتز، (b) حرارت داده شده تا  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (c) حرارت داده شده تا

$600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $[\text{CuCl}_2] = 1/0\text{ mM}$ ،  $[\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0/08\text{ M}$  و  $[\text{CTAB}] = 0/01\text{ M}$



شکل (۱۲-۲): تاثیر غلظت هیدرازین بر روی اندازه ذره نانوذرات Cu.

$[\text{CuCl}_2] = 1/0\text{ mM}$ ،  $[\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0/08\text{ M}$  و  $[\text{CTAB}] = 0/01\text{ M}$



### آزمایش ۷: تهیه نانوذرات نیکل

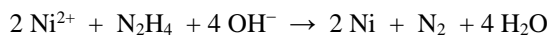
در گام اول محلول‌های زیر تهیه شد:

(۱) مقدار ۵ میلی لیتر محلول نیکل کلرید (۵۰ mM) به ۴۵ میلی لیتر اتیلن گلیکول اضافه شد.

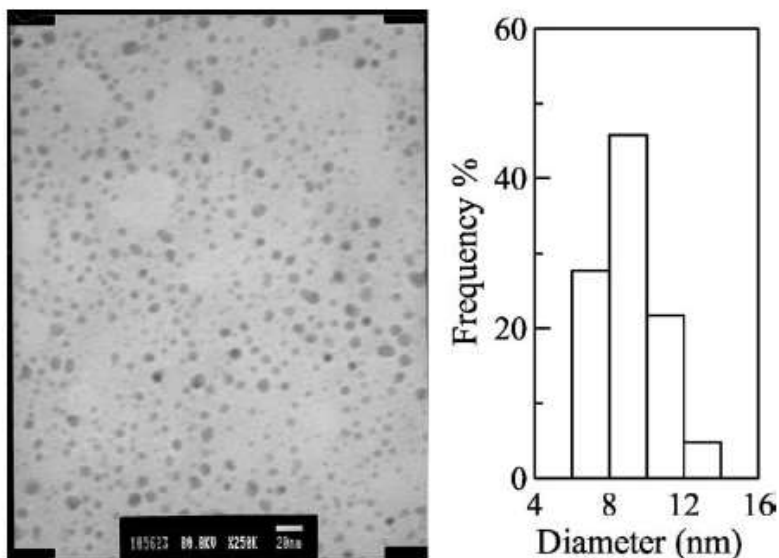
(۲) ۵۰ میلی لیتر محلول هیدرازین (۰/۱ M) با استفاده از هیدرازین هیدرات تهیه شد. به این محلول یک میلی لیتر NaOH (۰/۱ M) اضافه شد.

محلول (۲) به محلول (۱) اضافه شد. در دمای °C ۶۰ عمل احیا در مدت یک ساعت در یک ظرف در بسته انجام خواهد شد [۱۶].

واکنش احیا به صورت زیر خواهد بود:

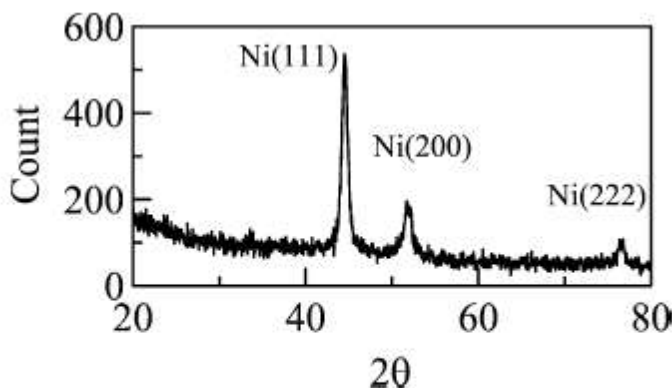


نانوذرات با قطر حدود ۱۰ نانومتر تهیه شد.



شکل (۱۳-۲): تصویر TEM و توزیع اندازه نانوذرات نیکل.  $[\text{NiCl}_2] = 0.05 \text{ mM}$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0.1 \text{ M}$

تشکیل نانوذرات در اتیلن گلایکول و در غیاب پلیمر محافظتی انجام شد. بنابراین می توان گفت که اتیلن گلایکول می تواند از طریق برهمکنش گروه های OH، با اتم های نیکل، تشکیل یک لایه محافظتی داده و از لخته شدن یا به هم چسبیدن ذرات جلوگیری کند.



شکل (۱۴-۲): الگوی XRD و توزیع اندازه نانوذرات نیکل.  $[NiCl_2] = 0/0 \text{ mM}$ ،  $[N_2H_5OH] = 0/1 \text{ M}$

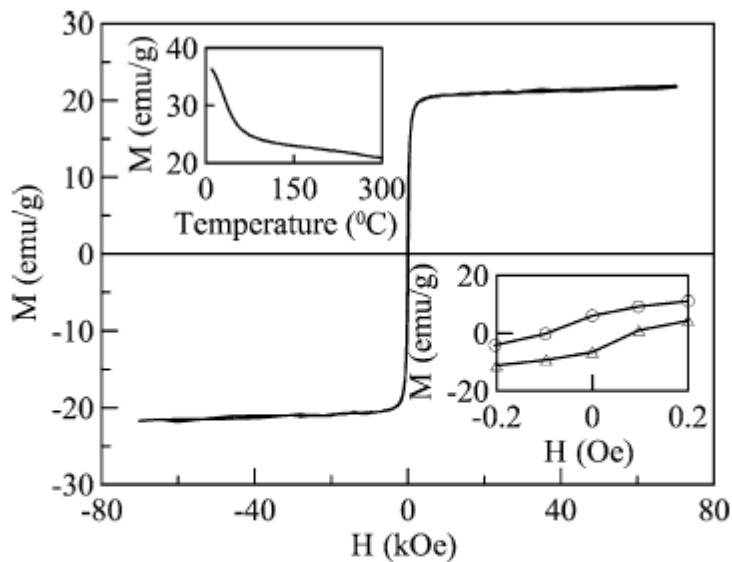
طیف XRD برای نانوذرات، سه پیک مشخصه برای نیکل را در  $2\theta$  برابر  $44/51^\circ$ ،  $51/8^\circ$  و  $76/4^\circ$  مربوط به اندیس های میلر (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۲) نشان می دهد. این مطلب نشان دهنده نیکل با ساختار مکعب مرکز وجوه پر<sup>۱</sup> (fcc) می باشد.

هنگامی که نسبت غلظت هیدرازین به نیکل کلرید، به اندازه کافی زیاد باشد،  $([N_2H_5OH]/[NiCl_2] > 12)$ ، سرعت احیای نیکل کلرید زیادتز از سرعت هسته زایی بوده و تقریباً تمامی یون های نیکل قبل از تشکیل هسته به اتم احیا می شوند. با افزایش غلظت هیدرازین، سرعت هسته زایی دیگر افزایش نمی یابد و تعداد هسته ها ثابت می ماند.

<sup>۱</sup>Face-centered cubic

نیکل یکی از مواد مغناطیسی مهم می‌باشد. برای بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات نیکل با قطر میانگین ۹/۲ nm، مغناطیسی شدن (M) نسبت به میدان مغناطیسی (H) در دمای ۲۵ °C نشان داده شده است. پدیده پسماند<sup>۱</sup> مشاهده نشد. که بیانگر فوق پارامغناطیس بودن نانوذرات نیکل می باشد.

اشباع مغناطیسی<sup>۲</sup> (M<sub>s</sub>)، باقیمانده مغناطیسی<sup>۳</sup> (M<sub>r</sub>) و وادارندگی مغناطیسی<sup>۴</sup> (H<sub>c</sub>)، به ترتیب ۲۱/۹، ۶/۴ emu/g، ۰/۱ Oe به دست آمد.



شکل (۱۵-۲): نمودار مغناطیسی شدن نسبت به میدان مغناطیسی برای نانوذرات نیکل در ۲۵ °C و وابستگی دمایی مغناطیسی شدن در ۰.۵ kOe. میانگین قطر نانوذرات نیکل ۹/۲ nm بوده است.

<sup>۱</sup>Hysteresis phenomenon

<sup>۲</sup>Superparamagnetic

<sup>۳</sup>Saturation magnetization

<sup>۴</sup>Remanent magnetization

<sup>۵</sup>Coercivity

## آزمایش ۸: تهیه نانوذرات پلاتین با کنترل شکل ذرات

تهیه نانوذرات فلزی امروزه به یکی از ساده‌ترین فعالیت‌ها بدل شده است. به طوری که برای تهیه نانوذرات کافی است غلظت بسیار رقیقی از نمک فلزی را تهیه نموده سپس از یک احیا کننده با غلظت بیشتر نسبت به محلول نمک فلزی، استفاده نمود. در این صورت نانوذرات تهیه خواهند شد. اما تهیه نانوذرات با اشکال و اندازه‌های مختلف باعث محدود شدن کاربردها خواهد شد. امروزه نه تنها اندازه نانوذرات باید در یک محدوده مشخص بوده و یا به تعبیری توزیع اندازه ذره باریک داشته باشند بلکه شکل نانوذرات حاصله نیز حائز اهمیت است (برای مثال کروی، مکعبی، چهاروجهی و ...). این کار با انتخاب نوع و غلظت مناسب از ماده پوشش‌دهنده<sup>۱</sup> ممکن خواهد بود. به طوری که گروه تحت راهنمایی السید<sup>۳</sup> نشان دادند با ماده پوشش‌دهنده، غلظت نمک، دما و حلال مشابه، اما تغییر نسبت غلظت ماده پوشش‌دهنده (سدیم پلی‌اکریلات) به نمک پلاتین، شکل‌های متفاوتی از نانوذرات پلاتین (Pt) تشکیل خواهد شد [۱۷].

### تهیه آزمایشگاهی نانوذرات پلاتین مکعبی:

ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر پتاسیم تتراکلروپلاتینات(II)،  $K_2PtCl_4$ ، ۰/۱ مولار تهیه شد.

سپس ۰/۲ میلی لیتر سدیم پلی‌اکریلات ۰/۱ مولار به ظرف اضافه شد.

گاز آرگون به مدت ۲۰ دقیقه از محلول عبور داده شد.

به مدت ۵ دقیقه گاز هیدروژن با سرعت جریان زیاد از محلول عبور داده شد.

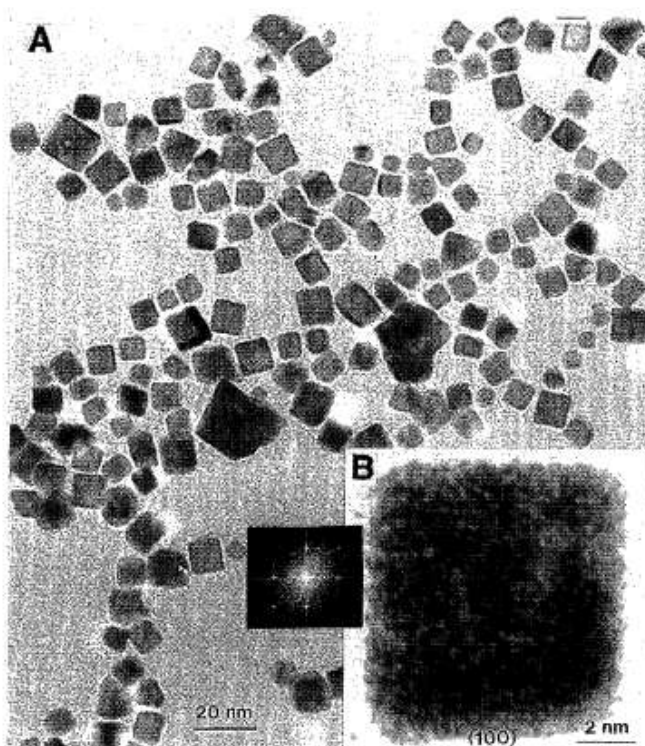
پس از ۱۲ ساعت محلول به رنگ زرد طلایی در آمد که حاکی از تشکیل نانوذرات کلوبیدی پلاتین می‌باشد.

<sup>۱</sup>Particle size distribution

<sup>۲</sup>Capping material (Capping agent)

<sup>۳</sup>Mostafa A. El-Sayed

پس از آنالیز مشخص شد که حدود ۸۰ درصد ذرات به صورت مکعبی می باشند



شکل (۱۶-۲): تصاویر TEM از نمونه ۱ که نشان دهنده توزیع اندازه و شکل ذرات مکعبی است

### تهیه آزمایشگاهی نانوذرات پلاتین چهاروجهی:

ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر پتاسیم تتراکلروپلاتینات(II)،  $K_2PtCl_4$ ، ۰/۱ مولار تهیه شد.

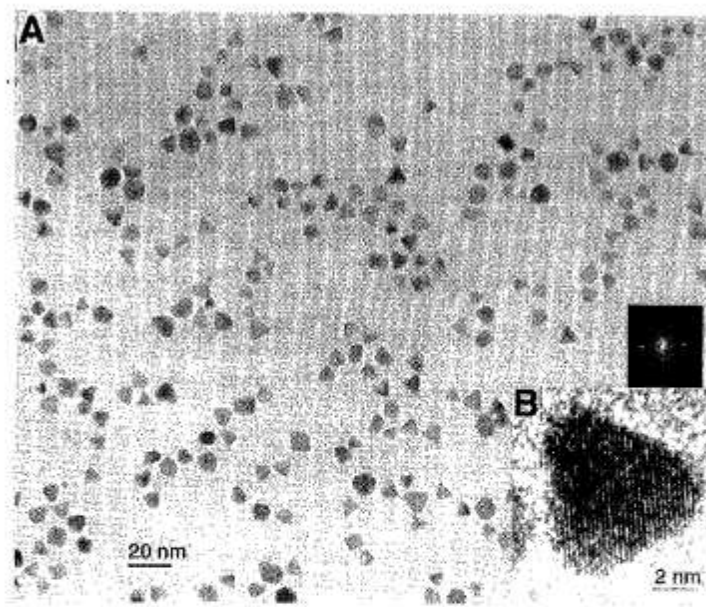
سپس یک میلی لیتر سدیم پلی اکریلات ۰/۱ مولار به ظرف اضافه شد.

گاز آرگون به مدت ۲۰ دقیقه از محلول عبور داده شد.

به مدت ۵ دقیقه گاز هیدروژن با سرعت جریان زیاد از محلول عبور داده شد.

پس از ۱۲ ساعت محلول به رنگ زرد طلایی در آمد که حاکی از تشکیل نانوذرات کلوییدی پلاتین می باشد.

پس از آنالیز مشخص شد که اغلب ذرات به صورت چهاروجهی می باشند. درصد کمی از ذرات به صورت چندوجهی بودند.



شکل (۱۷-۲): تصاویر TEM از نمونه ۲ که نشان دهنده فراوانی نانوذرات چهاروجهی است.

## آزمایش ۹: تهیه نانوذرات سیلیکا

سنتز نانوذرات معدنی به دلیل کاربرد گسترده در سلول‌های سوختی، حسگرهای گاز، باتری‌های قابل شارژ، زیست‌پزشکی، فوتوولتائیک، دارورسانی، درمان سرطان، و مواد ضدآفتاب، از اهمیت زیادی برخوردار است [۱۸a]. همچنین از نانوذرات معدنی مانند آلومینا و سیلیکا به عنوان بستر برای تثبیت کاتالیزورهای مختلف استفاده می‌شود [۱۸b-۱۸c].

معمولا از روش اشتوبر<sup>۱</sup> برای تهیه ذرات سیلیکای تک پاشیده استفاده می‌شود. این روش مبتنی بر هیدرولیز و تراکم تترااتوکسی سیلان (TEOS) در مخلوطی از الکل، آب و آمونیاک می‌باشد. متغیرهایی مانند حلال، دما، غلظت آمونیاک، آب و TEOS را می‌توان برای کنترل و توزیع اندازه ذره تنظیم نمود [۱۸c].

### روش تهیه نانوکره‌های سیلیکا

واکنش در ظرف شیشه ای ۱۲۰ میلی لیتری که در حمام آب در دمای تعیین شده قرار گرفته شده، انجام می‌شود. TEOS سریعاً توسط یک سرنگ پلاستیکی همراه با همزدن سریع، اضافه شده و محلول به مدت ۲ ساعت همزده می‌شود. همه نمونه‌ها با اضافه کردن ۱/۹ میلی لیتر TEOS به ۵۰ mL حلال سنتز شدند.

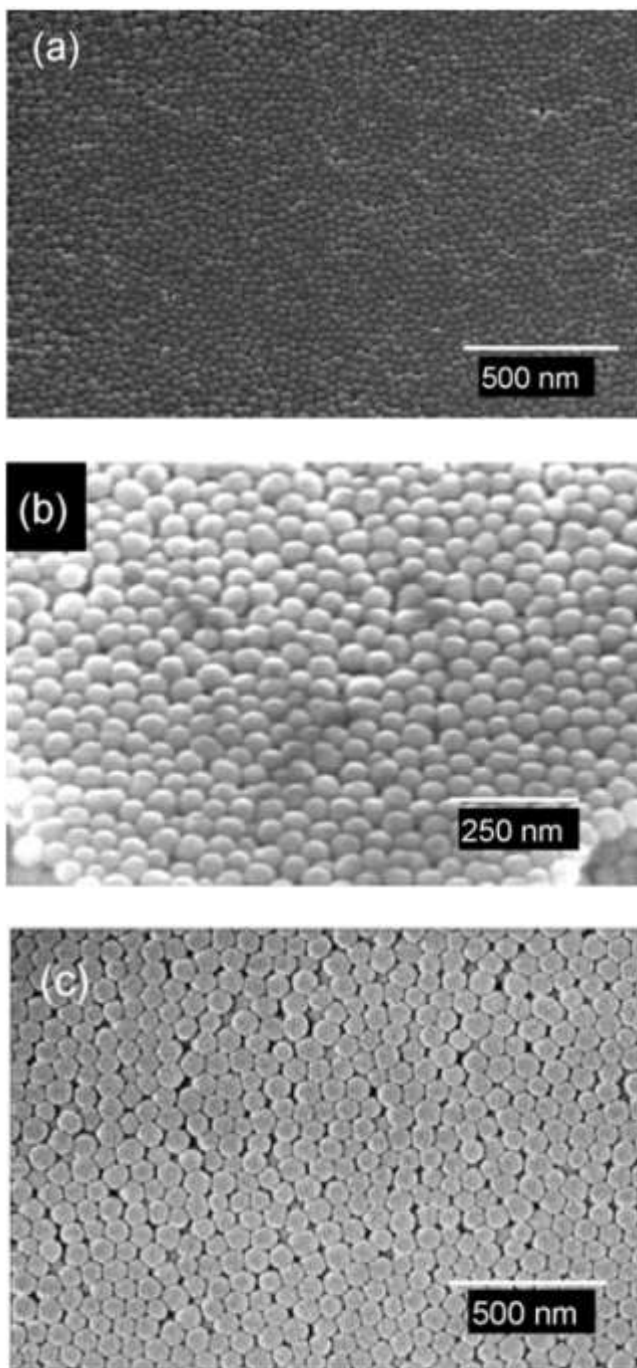
جدول (۱-۲): شرایط سنتزی و ویژگی ذره برای ذرات سیلیکای زیر ۱۰۰ نانومتر با فرآیند اشتوبر بهینه شده.

اندازه ذره (nm)	[H <sub>2</sub> O] M	[NH <sub>3</sub> ] M	حلال	دما (°C)	نمونه
۹۶	۸/۶	۱/۸	متانول	۴۰	۱
۶۷	۷/۷	۱/۷	متانول	"	۲
۸۱	۵/۸	۱/۴	متانول-اتانول (۱:۱)	۵۵	۳
۵۳	۵/۰	۱/۲	"	"	۴
۴۹	۳/۳	۰/۸	اتانول	"	۵
۳۸	۴/۵	۱/۱	متانول-اتانول (۱:۱)	"	۶
۲۷	۲/۵	۰/۶	اتانول	"	۷

<sup>۱</sup>Stöber method

<sup>۲</sup>Monodisperse

\* در تمامی موارد غلظت  $[TEOS] = 0.17 M$



شکل (۱۸-۲): تصاویر SEM نمونه (a) ۶، (b) نمونه ۴ و (c) نمونه ۳

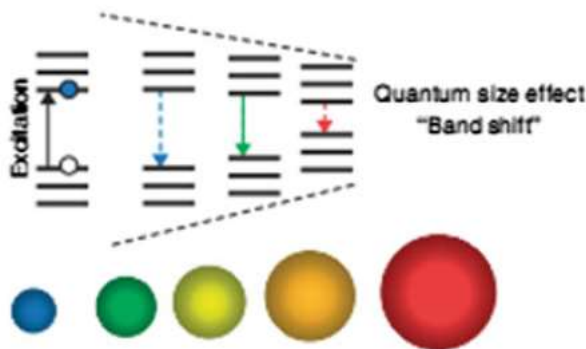


## ۲-۲ نقاط کوانتومی

### ۲-۲-۱ نقاط کوانتومی نیمه هادی

نقاط کوانتومی نیمه‌هادی بسیار از مواد توده‌ای مربوطه متفاوت می‌باشد؛ این تفاوت‌ها ناشی از اثر اندازه کوانتومی بوده که خود به علت وجود درصد نسبتاً زیادی از اتم‌ها در سطح می‌باشد. نقاط کوانتومی در سال‌های اخیر کاربردهای متفاوتی داشته‌اند که از آن جمله می‌توان به کاتالیزگر نوری، استفاده در دستگاه‌های الکتروشیمیایی و میکروالکترونیک به علت ویژگی‌های نوری و الکترونیکی منحصر بفردشان اشاره کرد.

به تفاوت انرژی بین لایه ظرفیت و لایه هدایت، شکاف باند گفته می‌شود. مقدار شکاف باند به نوع ترکیب نیمه هادی بستگی دارد. نقاط کوانتومی با اندازه‌های مختلف، شکاف باند متفاوتی دارند. هر چه اندازه نقاط کوانتومی کوچکتر شود، شکاف باند آنها بزرگتر می‌شود. در صورتی که مقدار انرژی لازم برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت در گستره ناحیه مرئی قرار گیرد، نقاط کوانتومی بسته به اندازه‌ای که دارند، با رنگ‌های مختلف در محلول ظاهر می‌شوند [۲۱-۱۹].



شکل (۲-۱۹): اثر اندازه کوانتومی، جابجایی باند

Semiconductor quantum dots

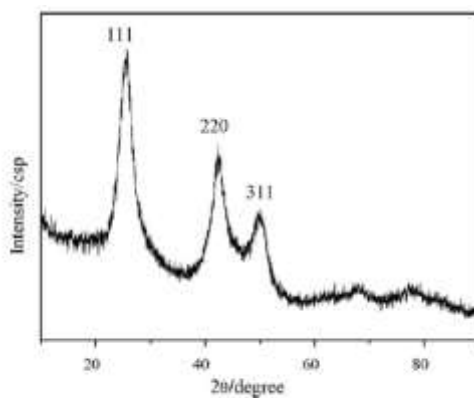
Band Gap

### آزمایش ۱۰: سنتز نقاط کوانتومی CdSe با پوشش نشاسته

محلول ذخیره ۰/۵ مولار سدیم سلنوسولفات ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) با رفلکس محلول آبی ۱/۰ مولار سدیم سولفیت و ۰/۵ مولار سلنیوم عنصری تحت همزدن به مدت ۳ ساعت، تهیه شد.

در یک بشر شیشه ای، یک میلی لیتر محلول آبی کادمیم کلرید یک مولار با همزدن پیوسته، به محلول آبی نشاسته محلول (۱۰۰ میلی لیتر، ۰/۰۵ درصد وزنی) اضافه شد. در ادامه یک میلی لیتر از محلول  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  ۰/۵ مولار اضافه شد. سپس محلول آمونیاک اضافه شد تا pH بین ۱۰ تا ۱۱ تنظیم شود. مخلوط به مدت ۲ ساعت همزده شد تا محلول به رنگ قرمز شفاف درآید سپس به مدت ۱۲ ساعت بدون همزدن به حال خود گذاشته شد.

محلول شفاف قرمز رنگ توسط استون استخراج شد تا رسوب قرمز رنگ به دست آید. رسوب چندین بار با استون شستشو داده شد و در دمای اتاق به مدت ۳ ساعت خشک شد.



شکل (۲۰-۲): الگوی XRD نانوذرات CdSe پوشش داده شده با نشاسته

در الگوی XRD نانوذرات تهیه شده، سه پیک پراش در  $2\theta$  برابر ۲۵/۶، ۴۲/۷ و ۴۹/۷ مشاهده شد که مربوط به اندیس‌های میلر (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) صفحات CdSe مکعبی می‌باشد. بر اساس طیف XRD، با استفاده از معادله دبی-شرر، اندازه ذره میانگین CdSe حدود ۳ nm محاسبه شد [۲۲].

## آزمایش ۱۱: سنتز یک مرحله‌ای نقاط کربن از آب پرتقال

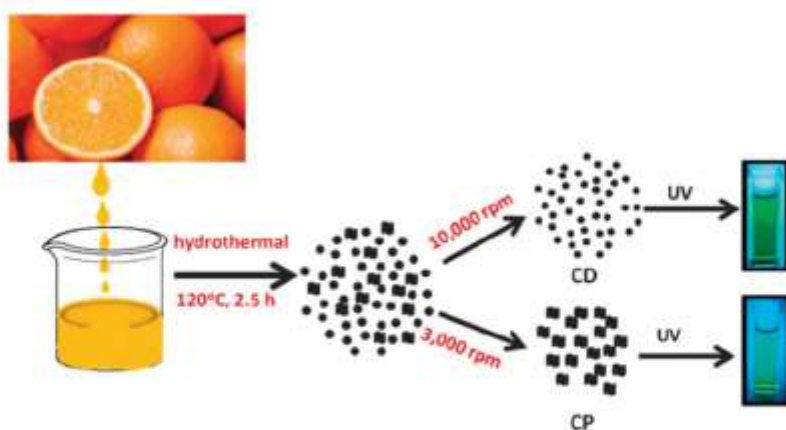
نقاط کربن<sup>۱</sup> دارای فوتولومینسانس زیاد در یک مرحله به روش هیدروترمال از آب پرتقال تهیه شده است. به علت پایداری نوری و سمیت کم، از این نقاط کربنی به عنوان ردیاب<sup>۲</sup> در عکس برداری سلولی استفاده شده است [۲۳].

### روش تهیه نقاط کربن

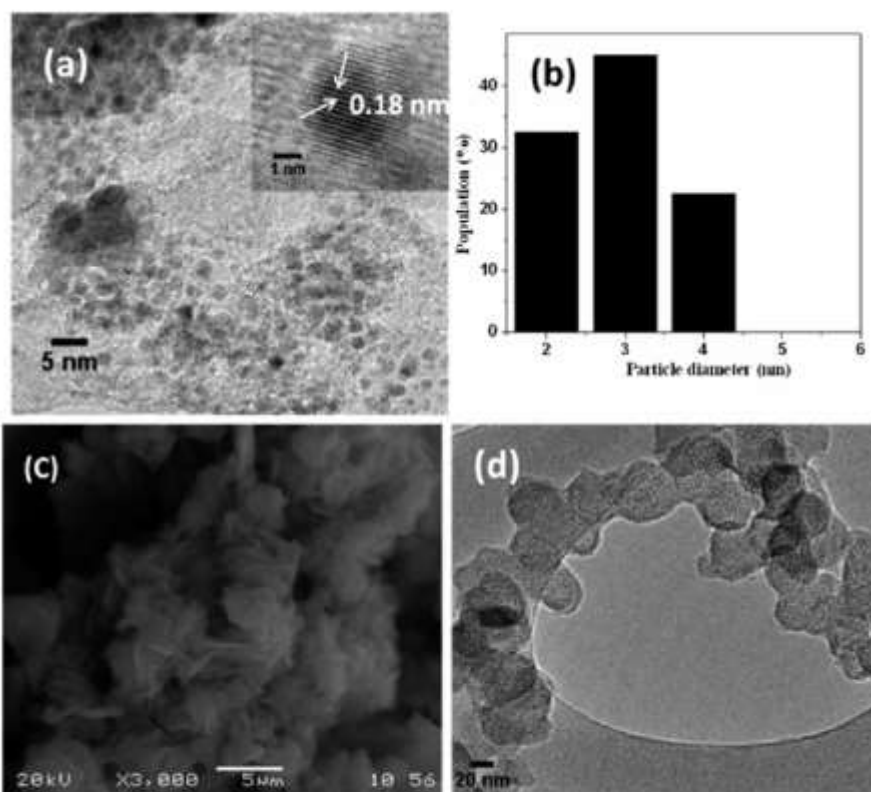
- ۱- ۴۰ mL آب پرتقال (کاملاً بدون پالپ) با ۳۰ mL اتانول مخلوط شده و سپس به یک اتوکلاو از جنس آهن زنگ نزن با پوشش داخلی تفلون (۸۰ میلی لیتری)، منتقل شد.
- ۲- اتوکلاو در دمای ثابت ۱۲۰ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه (۱ °C/min) حرارت داده شد.
- ۳- پس از پایان واکنش، اتوکلاو به حال خود گذاشته شد تا سرد شود.
- ۴- محلول قهوه‌ای تیره با دی کلرو متان شسته شد تا مواد آلی واکنش نداده حذف شود.
- ۵- محلول آبی به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد تا رسوبات با فلوتورسانس کمتر جدا شود.
- ۶- استون اضافی به محلول قهوه‌ای رویی اضافه شد و با سرعت ۱۰,۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد تا نقاط کربنی (۴۰۰ mg, CD) با اندازه متوسط ۴/۵ - ۱/۵ nm به دست آید (دارای فلوتورسانس زیاد می‌باشند).
- ۷- نانوذرات رسوب کرده (۲۵۰ mg) دارای قطر بزرگتر، در محدود ۵۰ - ۳۰ nm بوده اما در مقایسه با نقاط کوانتومی دارای فلوتورسانس ضعیف‌تر می‌باشند.

<sup>۱</sup>Carbon dots (CD)

<sup>۲</sup>Probe



شکل (۲۱-۲): تهیه نقاط کربن حاصل از فرآیند هیدروترمال آب پرتقال



شکل (۲۲-۲): TEM تصویر (a)، توزیع اندازه ذره، (b) تصویر SEM و (c) تصویر TEM نقاط کربن

## ۲-۳ نانوذرات مغناطیسی

### ۲-۳-۱ فریت‌ها

نانوذرات فریت یا نانوذرات اکسید آهن (اکسیدهای آهن با ساختار بلوری مگنیت یا مگنتیت)، نانوذرات مغناطیسی هستند که تا کنون بیشتر مورد پژوهش قرار گرفته‌اند. زمانی که نانوذرات فریت کوچکتر از ۱۲۸ نانومتر باشند، این ذرات فوق پارامغناطیس می‌شوند که از لخته شدن ذرات با هم جلوگیری می‌شود، زیرا ذرات تنها در حضور میدان مغناطیسی خارجی رفتار مغناطیسی دارند. با حذف میدان مغناطیسی خارجی، باقیمانده مغناطیسی به صفر می‌رسد.

### آزمایش ۱۲: تهیه نانوذرات $Fe_3O_4$

درون یک بالن سه دهانه ۵۰۰ میلی‌لیتری،  $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$  (۳/۱۷g، ۱۶ mmol)،  $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$  (۲۸ mmol، ۷/۵۷g) اضافه و مخلوط حاصله در ۳۲۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده حل شد. گاز نیتروژن به مدت چند دقیقه درون محلول دردمای محیط جریان یافت. سپس مخلوط تحت گاز نیتروژن، در دمای  $80^\circ C$  به مدت یک ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد. به محتویات بالن، ۴۰ میلی لیتر محلول آمونیاک غلیظ (۲۵٪) به سرعت اضافه و محلول به مدت یک ساعت دیگر تحت گاز نیتروژن، هم‌زده شد. سپس بالن تا دمای اتاق خنک شده و محتویات درون بالن برای کارکردن راحت‌تر به بشر منتقل شدند. به نانوذرات  $Fe_3O_4$  به دست آمده آب گرم (۵۰ میلی لیتر) اضافه شد و با استفاده از آهن‌ریا که با احتیاط زیر بشر قرار گرفت، ذرات ته نشین گردیدند. نانوذرات چندین بار توسط آب گرم شستشو داده شد؛ سپس محلول رویی سرریز گردید. نانوذرات به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت درون یک گرمخانه در دمای  $60^\circ C$  خشک شد [۲۹-۲۴].

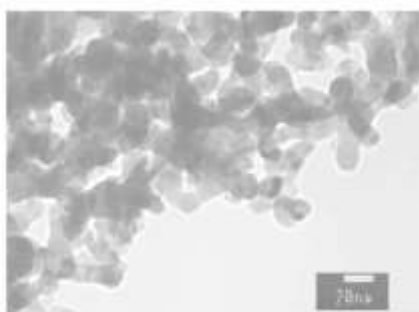
<sup>۱</sup>Maghemite

<sup>۲</sup>Magnetite

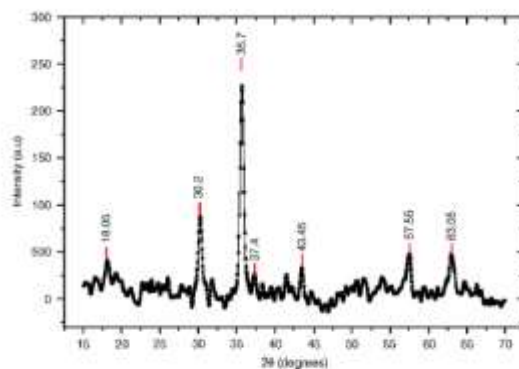
<sup>۳</sup>Superparamagnetic

### آزمایش ۱۳: تهیه نانوذرات کبالت فریت ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

۲۵ میلی لیتر محلول آهن (III) کلرید  $0.4$  مولار و  $25$  میلی لیتر محلول کبالت (II) کلرید  $0.2$  مولار را در یک بالن ته گرد  $250$  میلی لیتری با یکدیگر مخلوط کنید. سپس  $25$  میلی لیتر محلول  $3$  مولار سدیم هیدروکسید را قطره قطره به محلول نمکها اضافه کنید. محلول را به طور پیوسته با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌بزنید تا pH محلول به  $11-12$  برسد. سپس محتویات بالن به مدت یک ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  همزده شد. سپس رسوب حاصله چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت  $12$  ساعت خشک گردید. در این مرحله نانوذرات کبالت فریت حاوی مقادیری آب می‌باشند (تا حداکثر  $10$  درصد وزنی) که می‌توان برای حذف آب، نانوذرات را در دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت  $10$  ساعت قرار داد [۳۰].

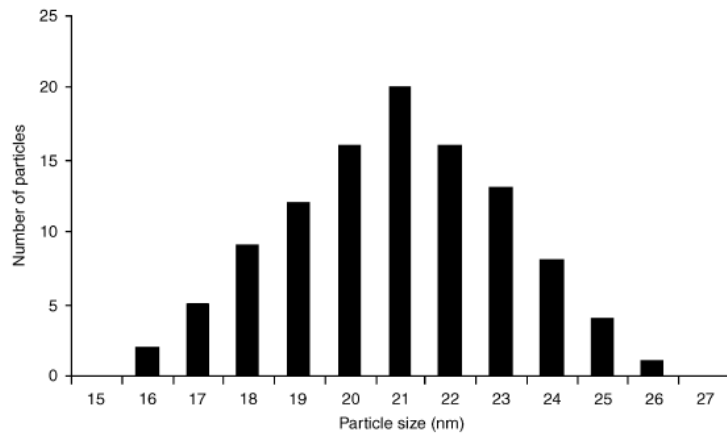


(ب)

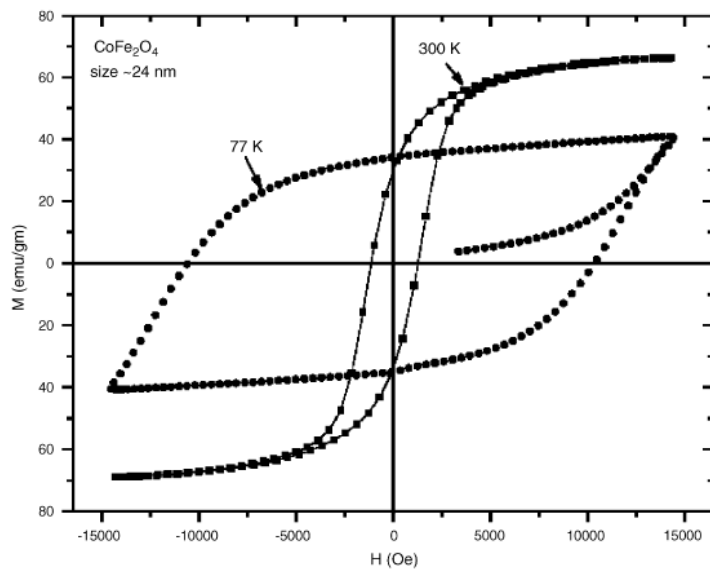


(الف)

شکل (۲-۲۳): الف) الگوی XRD نانوذرات  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  تهیه شده به روش شیمی تر، پس از کلسینه شدن به مدت  $10$  ساعت با اندازه بلوری میانگین  $21$  nm؛ ب) تصویر TEM نانوذرات  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ، پس از کلسینه شدن به مدت  $10$  ساعت با اندازه بلوری میانگین  $21$  nm



شکل (۲-۲۵): هیستوگرام توزیع اندازه نانوذرات  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ، بر اساس تصاویر TEM (کلسینه شده به مدت ۱۰ ساعت)



شکل (۲-۲۶): حلقه‌های پسماند نانوذرات  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ، ۲۴ nm، در دماهای ۷۷ K و ۳۰۰ K، با حداکثر میدان اعمالی ۱۵ kOe

#### ۲-۴ تهیه نانوذرات هسته @ پوسته

امروزه تعداد زیادی از نانوذرات هسته/پوسته با کاربردهای گسترده در دسترس می‌باشند. نانوذرات هسته/پوسته از مواد آلی یا معدنی تهیه شده‌اند. بسته به ویژگی مواد، نانوذرات هسته/پوسته به چهار گروه عمده تقسیم بندی می‌شوند.

جدول (۲-۲): طبقه بندی نانوذرات هسته/پوسته

ردیف	نانوذرات هسته/پوسته	مثال
۱	معدنی/معدنی	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$
۲	معدنی/آلی	$\text{Ag}@ \text{polystyrene}$
۳	آلی/معدنی	$\text{Poly(ethylene glycol)}@\text{SiO}_2$
۴	آلی/آلی	$\text{poly(tert-butyl acrylate)}@ \text{polystyrene}$

نانوذرات هسته/پوسته معدنی/معدنی، مهم‌ترین گروه نسبت به تمامی نانوذرات هسته/پوسته می‌باشند.

#### آزمایش ۱۴: پوشش‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4$ با سیلیکا

به یک بالن سه دهانه، نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (۱ g)، ۱۲۰ mL آب مقطر و ۴۵۰ mL اتانول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه، تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت. سپس در دمای اتاق و تحت گاز نیتروژن ۱۰ mL آمونیاک غلیظ (۲۵٪) به مخلوط حاصله اضافه شد. در ادامه تحت همزدن شدید، ۲ mL تترا اتوکسی سیلان (TEOS) به آرامی به این سوسپانسیون اضافه شد. بعد از ۱۲ ساعت، نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا تشکیل شد. نانوذرات توسط آهنربای خارجی جدا سازی شده و چندین بار با آب یون زدایی شده شسته شد و تحت خلا و در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت یک شبانه روز خشک گردید [۳۱].



## ۵-۲ مواد نانومتخلخل

مواد نانومتخلخل ساختارهای با حفره‌های منظم می‌باشند که مساحت سطح و تخلخل زیادی دارند. اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی مواد متخلخل را در سه دسته بر اساس قطر حفره، طبقه بندی می‌کند [۳۲a-۳۲b].



- میکرومتخلخل<sup>۳</sup> (قطر منفذ کوچکتر از ۲ nm)،
- مزومتخلخل<sup>۴</sup> (قطر منفذ بین ۲-۵۰ nm) و
- ماکرومتخلخل<sup>۵</sup> (قطر منفذ بزرگتر از ۵۰ nm).

همچنین در صورت دسته‌بندی مواد نانومتخلخل بر اساس مواد تشکیل دهنده، می‌توان مواد نانومتخلخل را به صورت زیر طبقه بندی کرد:

- مواد نانومتخلخل آلی
- مواد نانومتخلخل معدنی

یکی از مهمترین گروه مواد متخلخل شناخته شده تا کنون مواد میکرومتخلخل و به طور خاص زئولیت‌ها می‌باشند. با وجودی که این آلومینوسیلیکات‌های بلوری به طور گسترده در صنعت مورد

<sup>۳</sup>Nanoporous materials

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

Microporous

Mesoporous

Macroporous

استفاده قرار می‌گیرند، یکی از اشکالات عمده آنها اندازه منافذ کوچکشان می‌باشد. برخی ترکیبات آلی مانند سیکلودکسترین‌ها، اترهای تاجی، کالیگزارن‌ها و کوکوریبتوریل‌ها وجود دارند که دارای روزنه‌های کمتر از ۱ nm می‌باشند. این مواد بیشتر در شیمی ابرملکولی کاربرد دارند [۳۲c-۳۲d].

مواد مزومتخلخل منظم برای اولین بار در سال ۱۹۶۹ ثبت اختراع گردید؛ با این وجود به دلیل عدم آنالیز، ویژگی‌های قابل توجه این محصول، تشخیص داده نشد. در سال ۱۹۹۲، یک ماده مشابه توسط محققین شرکت نفتی موبیل<sup>۱</sup> به دست آمد به طوری که ویژگی‌های قابل توجه این نوع جدید از سیلیکا، زمینه تحقیقاتی نوینی را در پیش روی محققین قرار داد. MCM-41 که مخفف Mobil Composition of Matter No. 41، می‌باشد دارای آرایه‌های حفره‌های هم‌جهت منظم با توزیع اندازه حفره باریک می‌باشد. از دیگر ساختارهای سیلیکای مزومتخلخل می‌توان به SBA-15 اشاره نمود که مخفف Santa Barbara No. 15 می‌باشد.

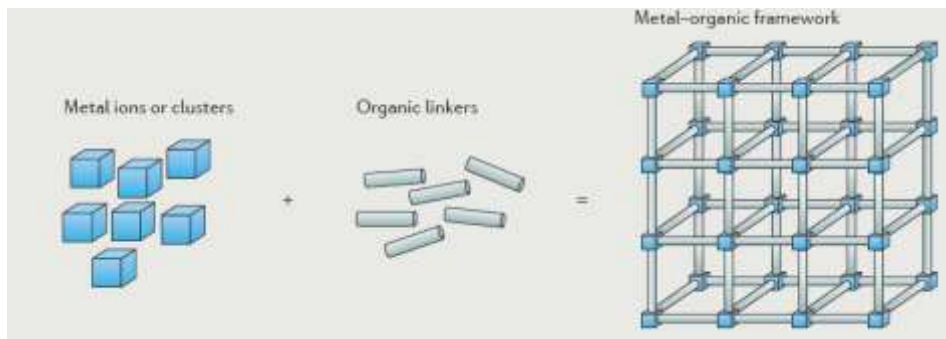
### ۱-۵-۲ چهارچوب‌های فلزی-آلی

چهارچوب‌های فلزی-آلی<sup>۳</sup> (MOF)، با اتصال واحدهای آلی و معدنی توسط پیوندهای قوی (ستز شبکه‌ای) ایجاد می‌گردند. امکان انعطاف پذیری، که باعث تنوع هندسه، اندازه و عملکرد اجزاء می‌گردد، باعث گزارش و مطالعه بیش از بیست هزار MOFs گوناگون در دهه اخیر شده است. واحدهای آلی دودندانه‌ای یا چند دندانه‌ای، کربوکسیلات‌های آلی (و دیگر ملکول‌های با بار منفی) می‌باشند، که در اثر اتصال به واحدهای حاوی فلز، باعث ایجاد ساختارهای MOF بلوری با ساختمان مستحکم با تخلخل نوعی بیشتر از ۵۰٪ حجم بلور MOF می‌گردند. مقادیر مساحت سطح این مواد نوعاً بین ۱۰۰۰ m<sup>2</sup>/g تا ۱۰۰۰۰ می‌باشد که در نتیجه از مواد متخلخل سنتی مانند زئولیت‌ها و کربن‌ها بیشتر است [۳۳].

<sup>۱</sup>Supramolecular chemistry

<sup>۲</sup>Mobil Oil Corporation

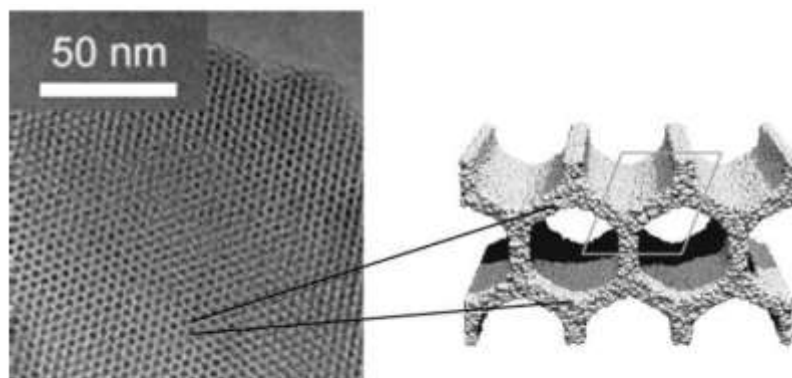
<sup>۳</sup>Metal-Organic Frameworks (MOF)



شکل (۲-۲۷): طرح مفهومی از چهارچوب فلزی-آلی

## ۲-۵-۲ MCM-41

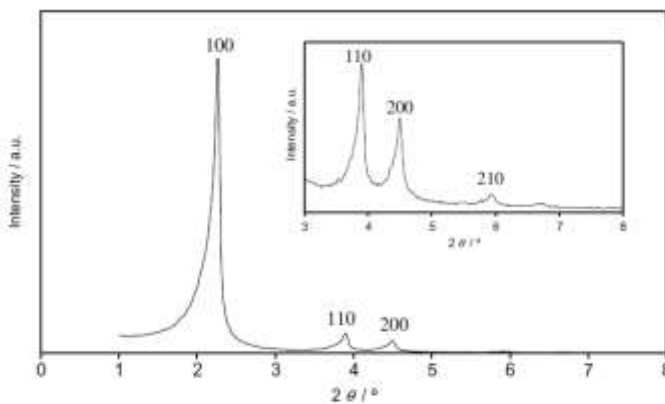
MCM-41 دارای یک شبکه سیلیکات بی‌شکل (آمورف) می‌باشد که حفره‌های شش ضلعی تشکیل می‌دهد. MCM-41 مساحت سطح زیادی تا  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  و حجم حفره بزرگی دارند. حفرات بسیار یکنواخت بوده و توزیع اندازه ذره باریک می‌باشد. این حفرات یک جهت‌یافته بوده و به صورت ساختار لانه زنبوری در مقیاس میکرومتری قرار گرفته‌اند.



شکل (۲-۲۸): تصویر TEM ساختار لانه‌زنبوری MCM-41 و یک طرح شماتیک از روزه‌های شش‌ضلعی یک‌بعدی

الگوی پراش اشعه ایکس MCM-41، تقارن شش وجهی از نظم حفره را نشان می‌دهد (گروه فضایی: p6m). این ترکیب به طور نوعی دارای چهار خط انعکاس عمده ( $d_{110}$ ,  $d_{200}$ ,  $d_{210}$  و  $d_{100}$ ) و یا بیشتر در زوایای کوچک ( $2\theta=10^\circ$ ) می‌باشد.

قطر حفره در MCM-41 را می‌توان بین ۱/۵ تا ۲۰ نانومتر طراحی نمود. حفرات بزرگ تنها در صورت افزودن عوامل متورم کننده به دست می‌آیند. دیواره‌های حفره بسیار نازک بوده و ضخامت بین ۱ تا ۱/۵ نانومتر دارند. وجود این دیواره‌های حفره نازک منجر به پایداری شیمیایی و هیدروترمال کم می‌گردد [۳۴-۳۵].



شکل (۲-۲۹): الگوی XRD از MCM-41 با اندیس‌های صفحات پراش

### ۲-۵-۲-۱ روش تهیه MCM-41

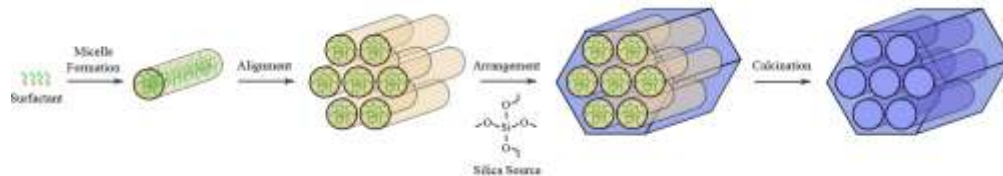
برای به دست آوردن حفرات با قطر مشخص، از مواد فعال سطحی<sup>۲</sup> (سورفکتانت) استفاده می‌شود که در محلول ایجاد مایسل<sup>۳</sup> می‌نمایند. این ساختارها ایجاد قالب‌هایی<sup>۴</sup> کرده که به ایجاد شبکه مزومتخلخل کمک می‌کنند. برای MCM-41 اغلب از ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) استفاده می‌شود.

<sup>۱</sup>Low angles

<sup>۲</sup>Surfactant

<sup>۳</sup>Micelle

<sup>۴</sup>Template



شکل (۳۰-۲): مراحل تهیه MCM-41

در ابتدا سورفکتانت ایجاد مایسل‌های میله مانند می‌کند که در ادامه به صورت آرایه‌های شش ضلعی قرار می‌گیرد. پس از اضافه کردن پیش ماده سیلیکا، سیلیکا میله‌ها را می‌پوشاند. سپس، با کلسینه کردن، گروه‌های سیلانول متراکم شده و اتم‌های سیلیسیم (Si) بین اتم‌های اکسیژن به صورت پل قرار می‌گیرند. قالب آلی نیز در اثر کلسینه کردن اکسید شده و از بین می‌رود [۳۶].

### آزمایش ۱۵: روش تهیه MCM-41

- ۱- در یک بشر پلی‌پروپیلن (۴۰۰ میلی‌لیتری)، ۸/۱۳ گرم سدیم متاسیلیکات را به ۱۲۰ گرم آب یونزدایی شده اضافه کنید و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌بزنید.
- ۲- مقدار ۴/۸۴ گرم ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) یا ۴/۸ گرم تترادسیل متیل آمونیوم برمید یا ۳/۷۳ گرم دسیل تری متیل آمونیوم برمید را به ۳۰ گرم آب یونزدایی شده و ۱۰ گرم اتانول اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌بزنید.
- ۳- محتویات (۲) را به (۱) اضافه کرده و مدت ۳۰ دقیقه هم‌بزنید تا یک ژل شفاف به دست آید.
- ۴- مقدار ۱۵ گرم اسید سولفوریک ۲ مولار را به آرامی به محلول (۳) طی مدت زمان ۷ دقیقه و تحت همزدن شدید اضافه کنید؛ سپس مخلوط را در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هم‌بزنید. دهانه بشر را در حین سنتز برای جلوگیری از تبخیر با پارافیلیم بپوشانید.
- ۵- مقدار ۱۵ گرم اسید سولفوریک ۲ مولار را به آرامی به محلول (۴) طی مدت زمان ۷ دقیقه و تحت همزدن شدید اضافه کنید. سپس مخلوط را در دمای اتاق به مدت یک ساعت هم‌بزنید. دهانه بشر را با پارافیلیم بپوشانید تا از تبخیر جلوگیری شود.

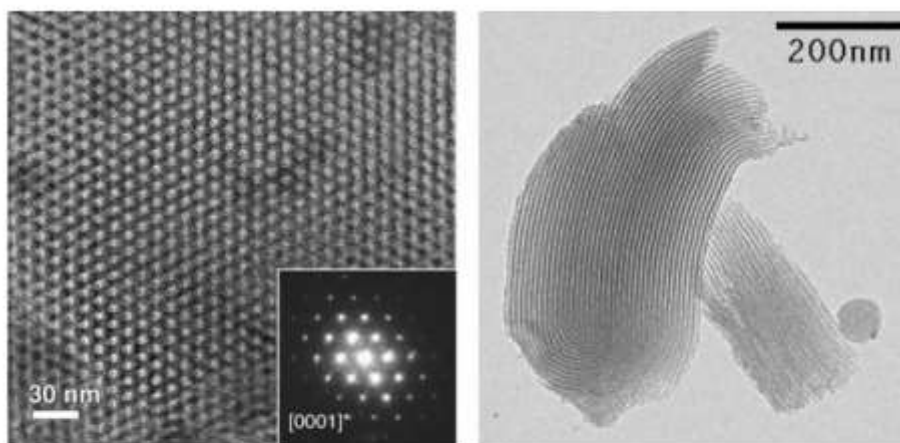
- ۶- ژل را به یک اتوکلاو استیل با پوشش داخلی تفلونی (۲۰۰ میلی لیتری) (تنها  $\frac{2}{3}$  ژل را منتقل کنید و مابقی را دور بریزید). قبل از قراردادن اتوکلاو، آون را بر روی دمای  $150^{\circ}\text{C}$  تنظیم کنید. اتوکلاو را به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون در آون قرار دهید.
- ۷- اتوکلاو را در آب سرد قرار دهید.
- ۸- ۲۵ میلی لیتر اتانول به محتویات اتوکلاو اضافه کنید تا رسوب تشکیل شود. سپس رسوبات را صاف کنید.
- ۹- رسوبات را ۴ بار با ۱۰ میلی لیتر اتانول و سه بار با ۲۰۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده بشویید.
- ۱۰- در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت یک‌شنبه روز خشک کنید.
- ۱۱- در دمای  $540^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت در نیتروژن با سرعت حرارت  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  کلسینه کنید. نیتروژن را با هوا جایگزین کرده و کلسینه کردن را به مدت ۸ ساعت در دمای  $540^{\circ}\text{C}$  ادامه دهید (جریان گاز  $30\text{ cm}^3/\text{min}$ ) [۳۴].

## SBA-15 ۲-۵-۳

در سال ۱۹۹۸، خانواده جدیدی از مواد سیلیکای مزومتخلخل بسیار منظم در محیط اسیدی با استفاده از همبسیارهای سه بخشی غیر یونی ( $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ ) با بخش های بزرگ پلی اتیلن اکسید ( $\text{EO}_n$ ) و پلی پروپیلن اکسید ( $\text{PO}_m$ ) سنتز شد. مواد مختلفی با تنوع نظم ساختاری تهیه شده و به عنوان مواد SBA شناخته می شوند [۳۷].

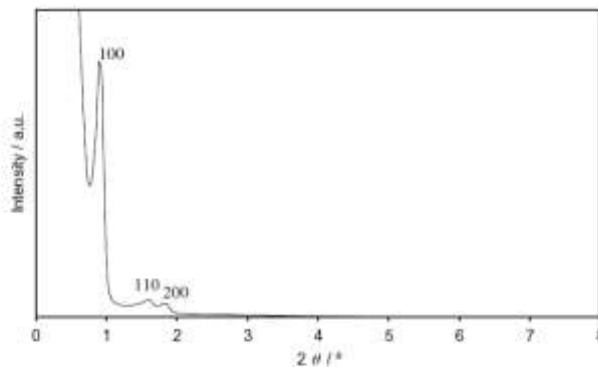
مواد SBA متنوعی در نشریات گزارش شده اند مانند SBA-1 (مکعبی)، SBA-11 (مکعبی)، SBA-12 (شبکه شش ضلعی سه بعدی)، SBA-14 (لایه ای)، SBA-15 (شش ضلعی دوبعدی) و SBA-16 (مکعبی قفس مانند). SBA-15 به دلیل ویژگی های مطلوب خود، مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است.

SBA-15 یک ماده میکرو و مزومتخلخل با مزوحفره های (۴-۱۴ nm) یکنواخت قابل تنظیم منظم شش ضلعی می باشد. اندازه میکرو حفره ها بستگی به شرایط سنتز داشته و بین ۰/۵ تا ۳ نانومتر متغیر است. SBA-15 دارای دیواره حفره سیلیکای میکرومتخلخل ضخیم (۳-۶ nm) می باشد که باعث پایداری زیاد هیدروترمال آن نسبت به دیگر مواد مزومتخلخل می شود.



شکل (۳۱-۲): تصاویر TEM و الگوی پراش SBA-15

الگوی پراش اشعه ایکس مواد SBA-15، حفرات با ساختارهای شش ضلعی دو بعدی (2D) را در زوایای کوچک آشکار می سازد (گروه فضایی p6mm) در حالی که به دلیل طبیعت بی شکل (آمورف) دیواره حفرات، هیچ الگوی پراش را در زوایای بزرگ نشان نمی دهد.



شکل (۲-۳۲): الگوی پراش نوعی برای مواد SBA-15 (گروه فضایی p6mm) با اندیس های صفحات پراش

### آزمایش ۱۶: روش تهیه SBA-15

در یک بالن ته گرد، به مقدار ۲ گرم پلورونیک ۱۲۳ (P123) در ۶۲/۵ میلی لیتر HCl (۲ مولار) در دمای اتاق حل گردید. سپس ۴/۲ گرم تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) اضافه شده و مخلوط در دمای ۴۰ °C برای مدت ۲۰ ساعت همزده شد. مخلوط در دمای ۹۵ °C برای مدت ۲۴ ساعت به حال خود قرار داده شد (مخلوط نباید همزده شود). جامد حاصله فیلتر شده و با مقدار اضافی آب شستشو داده شد و بر روی کاغذ صافی به مدت یک شب قرار داده شد تا خشک شود. جامد خشک شده به مدت ۴۸ ساعت با اتانول (۴۰۰ میلی لیتر به ازای ۱/۵ گرم) برای خارج کردن پلورونیک ۱۲۳، سوکسله شد. جامد به دست آمده چندین بار با اتانول و آب شستشو داده شده و در دمای ۵۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید [۳۸].

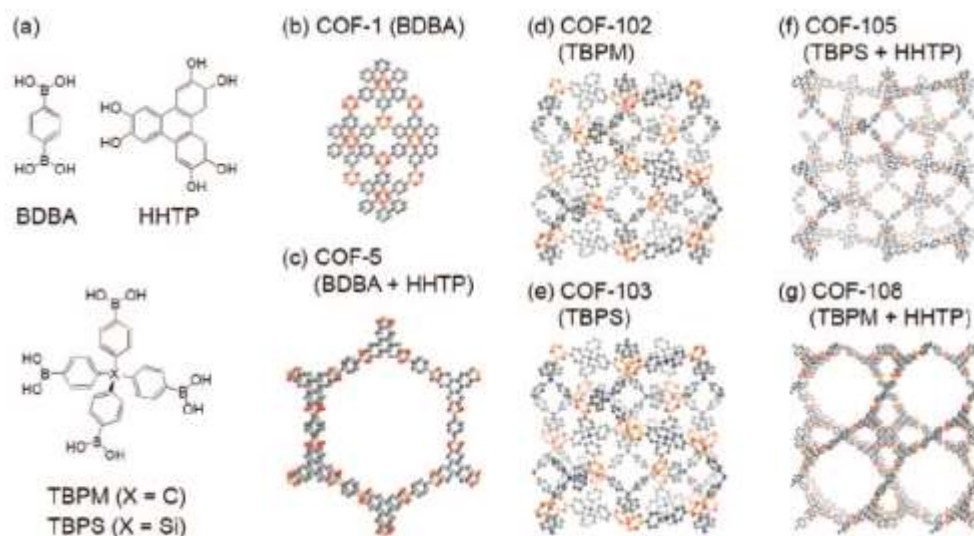


## ۴-۵-۲ شبکه های آلی کووالانسی

شبکه های آلی کووالانسی (COF) دسته جدیدی از مواد آلی متخلخل هستند که از طریق متصل شدن واحدهای ساختمانی آلی به صورت ساختارهای شبکه ای ایجاد می گردند. این مواد زیر مجموعه خانواده بزرگی از مواد پلیمری به نام پلیمرهای متخلخل می باشند [۴۰-۳۹].

شبکه های آلی کووالانسی به طور کامل از پیوندهای کووالانسی تشکیل شده اند که در سال ۲۰۰۵ برای اولین بار معرفی شدند [۴۱].

در این مواد، واحدهای ساختمانی آلی با پیوندهای کووالانسی قوی (C-C, C-O, B-O, Si-C) در کنار یکدیگر قرار گرفته و ساختارهای با تخلخل زیاد ( $3472 \text{ m}^2/\text{g}$  برای COF-102 و  $410 \text{ m}^2/\text{g}$  برای COF-103) و چگالی کم ( $0.17 \text{ g}/\text{cm}^3$  برای COF-108) را ایجاد نموده اند [۴۲].



شکل (۲-۳۳): ساختارهای ملکولی واحدهای ساختمانی (a) و ساختارهای بلوری COFs (b-g). اتم های هیدروژن برای ساده سازی حذف شده اند.

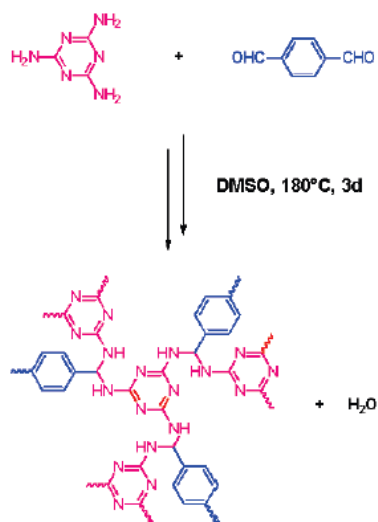
Covalent Organic Frameworks (COFs)

Porous organic materials

Porous polymers

### آزمایش ۱۷: روش تهیه SNW-1

به یک بالن ته‌گرد، ملامین (۳۱۳ mg، ۲/۴۸۵ mmol)، ترفتال آلدهید (۵۰۰ mg، ۳/۷۲۸ mmol) و دی متیل سولفوکسید (DMSO) (۱۵/۵ mL) اضافه شد. پس از قراردادن مبرد و تخلیه هوا با عبور گاز بی اثر (نیتروژن یا آرگون)، مخلوط به مدت ۷۲ ساعت در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  تحت گاز بی اثر حرارت داده شد. پس از سرد کردن مخلوط واکنش، شبکه باز شیف (SNW) رسوب کرده، بر روی قیف بوختر صاف شده و با مقادیر اضافی استون، تترایدروفوران و دی کلرومتان شستشو داده شد. حلال تحت خلا در دمای اتاق خارج شده تا پودر کرمی رنگ SNW-1 با بازده ۶۱٪ به دست آید. مساحت سطح محاسبه شده به روش BET، برای این ماده  $1377\text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمد [۴۳].

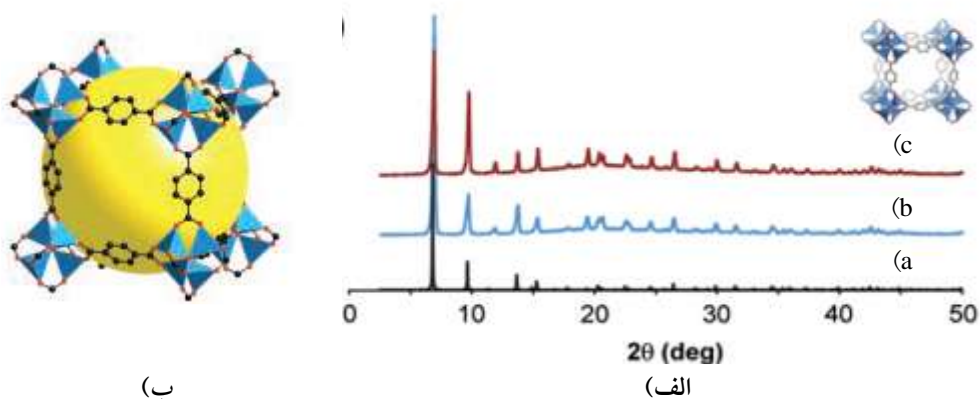


شکل (۳-۲): واکنش تهیه SNW-1

## آزمایش ۱۸: سنتز MOF-5

ترفتالیک اسید (g ۰/۶۵، mmol ۳۰/۵) و تری اتیل آمین (mL ۸/۵) در ۴۰۰ mL دی متیل فرماید (DMF) حل شد. روی استات دو آبه،  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  (g ۱/۶۹۹، mmol ۷۷/۴) در ۵۰۰ mL DMF حل شد. محلول نمک روی، طی ۱۵ دقیقه و همراه با همزدن به محلول آلی اضافه شد که در اثر آن رسوب تشکیل شد. مخلوط حاصله به مدت ۲/۵ ساعت همزده شد. در این مرحله از رسوب تشکیل شده پراش اشعه ایکس پودر (PXRD) گرفته شد که در مقایسه با الگوی شبیه سازی شده MOF-5 خالص حاصل از اطلاعات اشعه ایکس تک بلور (SXRD) مطابق بود.

رسوب حاصله صاف شد و به مدت یکشنبه روز در ۲۵۰ mL DMF قرار گرفت<sup>۱</sup>. سپس رسوب فیلتر شده و در کلروفرم (۳۵۰ mL، خلوص HPLC) قرار گرفت. حلال برای ۳ بار در طی هفت روز تعویض شد (روز دوم، روز سوم و روز هفتم). حلال سرریز شده و محصول برای یکشنبه روز در حالت خلا با فشار ۱۰ mTorr قرار گرفت. سپس در خلا با فشار ۱۰ mTorr و دمای ۱۲۰ °C به مدت ۶ ساعت فعال شد. در این مرحله به یک محفظه خلا<sup>۲</sup> منتقل شده و وزن شد (g ۴/۹۲، بازده ۶۳٪). [۴۴].



شکل (۲-۳۵): الف) الگوی پراش اشعه ایکس MOF-5، (a) شبیه سازی شده از SXRD، (b) سنتز شده و (c) MOF-5 خالص؛ (ب) ساختار MOF-5 که چندضلعی های آبی نشان دهنده Zn، کره های قرمز، O، کره های سیاه C می باشند. کره زرد نشان دهنده حفره موجود در وسط می باشد.

<sup>۱</sup>Immersed

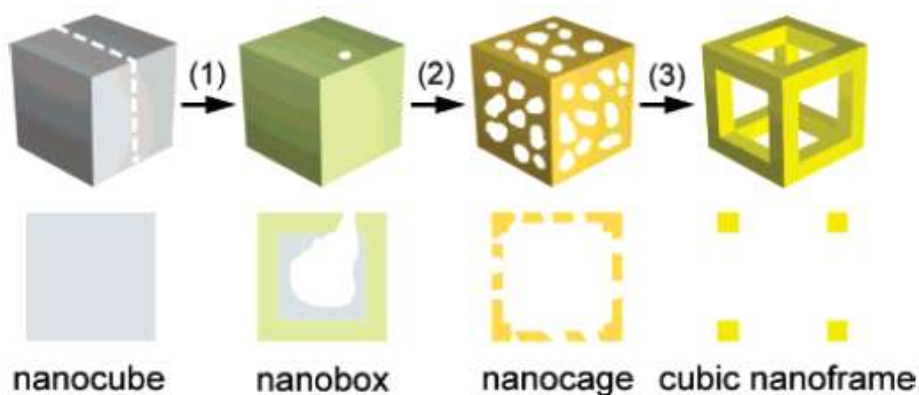
<sup>۲</sup>Glovebox

## ۶-۵-۲ نانو ساختارهای متخلخل فلز نجیب<sup>۱</sup>

نانوذرات توخالی فلزات نجیب دارای ویژگی های منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی است که این مواد را از دیگر مواد نانو ساختار متمایز می نماید.

این دسته از مواد کاربردهای متنوعی در کاتالیز، حسگرهای نوری، دارو رسانی، تصویربرداری زیست پزشکی و درمان سرطان به روش نور گرمایی<sup>۲</sup> دارند.

در میان روش های سنتزی متنوع، استفاده از واکنش جایگزینی گالوانی<sup>۳</sup> به عنوان یک روش موثر در تولید نانو ساختارهای توخالی تعدادی از فلزات نجیب، به اثبات رسیده است. بر این اساس، نانو ساختارهای توخالی آلیاژی دوفلزی متشکل از نقره با طلا، پالادیوم یا پلاتین را می توان با واکنش نانو ساختارهای نقره با طلا، پالادیوم یا پلاتین به آسانی تهیه نمود [۴۵-۴۶].



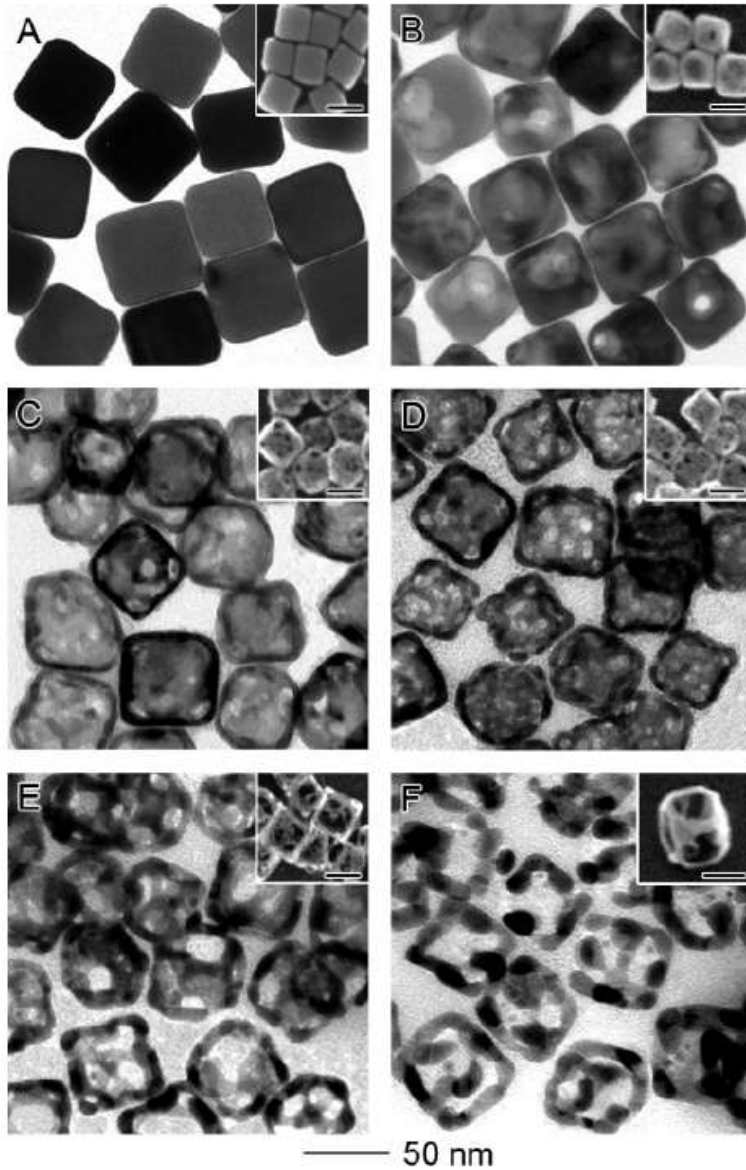
شکل (۳۶-۲): تصویر شماتیک از تشکیل نانوقفس حاصل از آلیاژ Au/Ag و سپس نانو چهارچوب مکعبی از Au خالص با حذف گزینشی اتم های Ag از نانوجعبه آلیاژ Au/Ag با محلول اچ کردن بر پایه  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  یا  $\text{NH}_4\text{OH}$ . نانوجعبه، به نوبه خود، با استفاده از واکنش جایگزینی گالوانی بین نانومکعب های Ag و یک محلول آبی از  $\text{HAuCl}_4$  تهیه می شود (مرحله ۱). هنگامی که نقره با استفاده از  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  یا  $\text{NH}_4\text{OH}$  آلیاژ زدایی می شود، نانوجعبه در ابتدا به یک نانوقفس متخلخل

<sup>۱</sup> Porous noble metal nanostructures

<sup>۲</sup> Photothermal

<sup>۳</sup> Galvanic replacement reaction

تبدیل می‌شود (مرحله ۲). با افزایش محلول اچ کردن، نقره کاملاً حذف شده و یک نانوجهارچوب مکعبی ایجاد می‌شود (مرحله ۳). تصاویر ردیف دوم، مربوط به برش عرضی از صفحه بالا برای نانومکعب، نانوقفس و نانوجهارچوب می‌باشد.



شکل (۳۷-۲): تصاویر TEM و SEM (درون شکل) از (A) نانومکعب های Ag، ۵۰ نانومتری؛ (B) نانوجعبه های آلیاژ Au/Ag که از واکنش نانومکعب ها با ۴/۰ mL محلول آبی ۰/۲ mM  $\text{HAuCl}_4$  و نانوقفس ها و نانوجهارچوب های (C-F) به

دست آمده با اچ کردن نانوجعبه‌ها با ۵، ۱۰، ۱۵، و ۲۰ میکرولیتر محلول آبی  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ۰.۵۰ mM. آنالیز EDX نشانده نسبت اتمی Au:Ag برابر ۱۵:۸۵، ۳۰:۷۰، ۴۵:۵۵، ۶۰:۴۰ و ۱۰۰:۰ به ترتیب برای نمونه‌های B، C، D، E و F بود.

## آزمایش ۱۹: سنتز نانوقفس و نانوجهار چوب مکعبی طلا

### سنتز نانومکعب‌های نقره ۵۰ نانومتری

۶ میلی‌لیتر اتیلن گلايکول (EG) تا دمای  $155^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی حرارت داده شد. محلول‌های EG حاوی  $\text{Na}_2\text{S}$  (۳ mM)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP، ۰/۱۸ M)، وزن ملکولی ۵۵۰۰۰، غلظت بر حسب واحدهای تکرار شونده محاسبه شد) و  $\text{AgNO}_3$  (۰/۲۸ M) تهیه شدند. ۸۰ میکرولیتر از محلول  $\text{Na}_2\text{S}$  همراه با ۱/۵ میلی‌لیتر محلول PVP و ۰/۵ میلی‌لیتر محلول  $\text{AgNO}_3$  به اتیلن گلايکول داغ تزریق شد. ظرف مدت ۱۰ دقیقه، تغییرات رنگ در ظرف واکنش از زرد به قهوه ای مایل به قرمز به قهوه ای کدر مشاهده شد.

نمونه با استون و سپس دوبار با آب شستشو داده شد. بعد از شستن، نانوذرات توسط سانتریفیوژ با سرعت چرخش  $132000\text{ rpm}$  به مدت ۵ دقیقه جدا شده و با استفاده از فراصوت در ۴ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده پراکنده شدند.

### واکنش جایگزینی گالوانیک برای تهیه نانوجعبه‌ها

مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از نانومکعب‌ها در ۵ mL آب حاوی ۲ mg/mL PVP، در یک ظرف ۵۰ میلی‌لیتری تحت همزدن مغناطیسی پراکنده شده و سپس برای ۱۰ دقیقه در حالت جوش حرارت داده شد. مقدار مشخصی از محلول آبی  $\text{HAuCl}_4$  (۰/۲ mM) به ظرف واکنش از طریق یک پمپ سرنگدار با سرعت ۰/۵ mL/min تحت همزدن مغناطیسی اضافه شد. محلول برای ۱۰ دقیقه دیگر حرارت داده شد تا رنگ ثابت شود. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، نمونه سانتریفیوژ شده و با محلول اشباع NaCl برای حذف AgCl و با آب مقطر برای حذف PVP و NaCl، چندین بار شستشو داده شد. در پایان نمونه در ۰/۲ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده پراکنده شد.

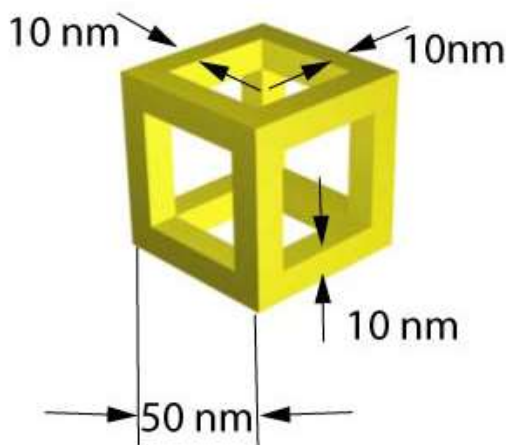
### اچ کردن نانوجعبه‌های آلیاژی Au/Ag

### اچ کردن با $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از نانوجعبه‌های حاصل از واکنش جایگزینی گالوانیک توسط آب یون‌زدایی شده تا ۱/۵ mL رقیق شد. تحت هم‌زدن سوسپانسیون نانوجعبه با مقادیر مشخص از محلول آبی  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ۵۰ mM (طبق توضیحات زیر شکل) مخلوط شد. پس از گذشت ۱۰ دقیقه از انجام واکنش در دمای اتاق، محصول توسط سانتریفیوژ با سرعت چرخش ۸۰۰۰ rpm جمع‌آوری شده و با سه بار با آب یون‌زدایی شده شسته شد. نهایتاً نمونه در ۱ mL آب یون‌زدایی شده پراکنده شد.

### اچ کردن با محلول $\text{NH}_4\text{OH}$

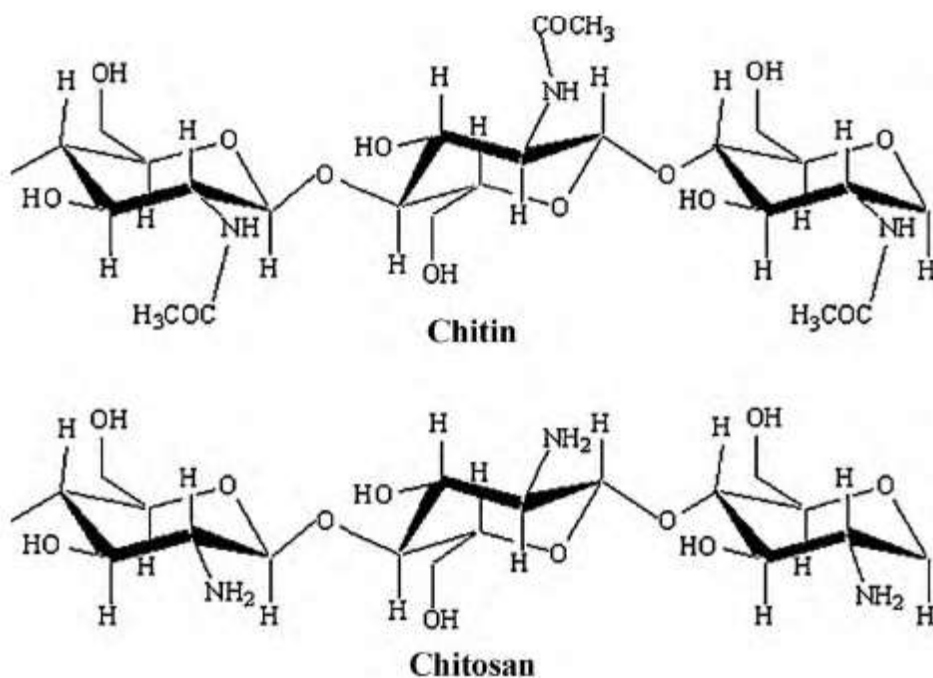
مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از نانوجعبه‌های حاصل از واکنش جایگزینی گالوانیک به ۲ mL محلول آبی ۲۸٪  $\text{NH}_4\text{OH}$  اضافه شد. پس از گذشت ۱۲ ساعت از واکنش در دمای اتاق، نانوساختارها با سانتریفیوژ جمع‌آوری شده و با آب یون‌زدایی شده شسته شد. محصول نهایی در ۱ mL آب یون‌زدایی شده پراکنده شد.



شکل (۳۸-۲): ابعاد نانوجعبه‌ها

## ۲-۶ نانوذرات کیتوسان<sup>۱</sup>

کیتین، پلی (۱-۴)-N-استیل-D-گلوکزآمین، یک پلی ساکارید بسیار پراهمیت می‌باشد. این زیست پلیمر، توسط تعداد زیادی از موجودات زنده سنتز می‌شود که از لحاظ مقدار تولید شده سالانه، فراوان ترین پلیمر پس از سلولز می‌باشد. یکی از مهمترین مشتقات کیتین، کیتوسان می‌باشد که از طریق استیل زدایی از کیتین، تحت شرایط قلیایی (NaOH غلیظ) یا هیدرولیز آنزیمی در حضور کیتین داستیلاز به دست می‌آید [۴۷].



شکل (۲-۳۹): ساختار کیتین و کیتوسان



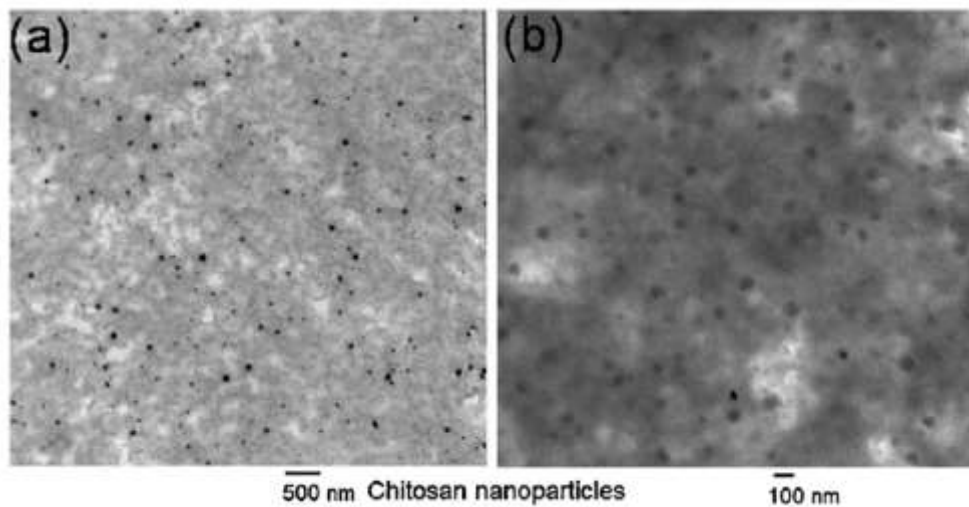
**۱-۶-۲ تهیه کیتوسان**

پوست میگو، خرچنگ و استخوان اسکوئید چندین بار با آب شهری و ۳ بار با استفاده از آب مقطر شسته شد و بعد از خشک شدن و آسیاب کردن به مدت ۱۸ ساعت در محلول ۵٪ سدیم هیدروکسید به منظور حذف پروتئین های آنها قرار داده شد و سپس به مدت ۱۸ ساعت در محلول ۱۰٪ هیدروکلریک اسید برای حذف مواد معدنی (خصوصاً کلسیم کربنات) قرار گرفت و بار دیگر در محلول ۵۰٪ سدیم هیدروکسید در دمای °C ۹۰ به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. در پایان بعد از صاف کردن و ۳ بار شستشو به وسیله آب دو بار تقطیر در آون در دمای °C ۵۰ به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد و در نهایت به وسیله دو الک با مش ۳۰۲ و ۸۰، الک شد.

**آزمایش ۲۰: تهیه نانوذرات کیتوسان**

- ۱- کیتوسان تهیه شده در مرحله قبل را با همزدن یا فراصوت کردن در محلول استیک اسید ۱٪ (وزنی حجمی) حل کرده تا محلول شفاف به دست آید. پس از حل شدن، محلول کیتوسان با آب مقطر رقیق شده تا محلول به غلظت ۰/۰۱٪ (وزنی حجمی) برسد.
- ۲- محلول با غلظت ۰/۱٪ (وزنی حجمی) از سدیم تری پلی فسفات (TPP) در آب مقطر تهیه شد.
- ۳- محلول TPP قطره قطره و تحت همزدن با دور ۱۰۰۰ rpm با استفاده از همزن مغناطیسی به محلول کیتوسان اضافه شد. سپس مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه دیگر همزده شد. نانوذرات کیتوسان-TPP به طور خودبخودی تشکیل شد (مکانیسم تشکیل نانوذرات از طریق ژل شدن یونی می باشد که توسط TPP آغاز می شود).
- ۴- نانوذرات با نسبت کیتوسان به TPP برابر ۵ به ۱ در دمای اتاق تهیه شدند.
- ۵- نانوذرات توسط سانتریفیوژ با دور ۹۰۰۰ rpm به مدت ۴۵ دقیقه جداسازی شدند. محلول رویی دور ریخته شد. نانوذرات چندین بار با آب مقطر شسته شدند. سپس نانوذرات کیتوسان

برای استفاده، به روش انجمادی خشک شدند (سیستم خشک کن انجمادی FREEZONE (4.5) [۴۸].



شکل (۴۰-۲): تصاویر TEM از نانوذرات کیتوسان

## مراجع

- [1] <http://edu.nano.ir/paper/553>
- [2] <http://edu.nano.ir/paper/593>
- [3] <http://edu.nano.ir/paper/552>
- [4] Rosi, N. L., & Mirkin, C. A. (2005). Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical reviews*, 105(4), 1547-1562.
- [5] Shehzad, K., Xu, Y., Gao, C., & Duan, X. (2016). Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 45(20), 5541-5588.
- [6] Alarcon, E. I., Griffith, M., & Udekwu, K. I. (2015). *Silver Nanoparticle Applications*. Springer International Publishing: Imprint: Springer.
- [7] Tan, Y., Li, Y., & Zhu, D. (2004). Noble metal nanoparticles. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 8, 9-40.
- [8] Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., & Skrabalak, S. E. (2009). Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1), 60-103.
- [9] Murphy, C. J., Gole, A. M., Stone, J. W., Sisco, P. N., Alkilany, A. M., Goldsmith, E. C., & Baxter, S. C. (2008). Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging. *Accounts of chemical research*, 41(12), 1721-1730.
- [10] Jana, N. R., Gearheart, L., & Murphy, C. J. (2001). Seeding growth for size control of 5– 40 nm diameter gold nanoparticles. *Langmuir*, 17(22), 6782-6786.
- [11] Khan, Z., Al-Thabaiti, S. A., Obaid, A. Y., & Al-Youbi, A. O. (2011). Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82(2), 513-517.
- [12] Mulfinger, L., Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., Rutkowsky, S. A., & Boritz, C. (2007). Synthesis and study of silver nanoparticles. *J. Chem. Educ*, 84(2), 322.
- [13] Raveendran, P., Fu, J., & Wallen, S. L. (2003). Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46), 13940-13941.
- [14] Sun, Y., & Xia, Y. (2002). Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298(5601), 2176-2179.

- [15] Wu, S. H., & Chen, D. H. (2004). Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of colloid and interface science*, 273(1), 165-169.
- [16] Wu, S. H., & Chen, D. H. (2003). Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259(2), 282-286.
- [17] Ahmadi, T. S., Wang, Z. L., Green, T. C., Henglein, A., & El-Sayed, M. A. (1996). Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science*, 272(5270), 1924.
- [18] a) Altavilla, C., & Ciliberto, E. (Eds.). (2016). *Inorganic nanoparticles: synthesis, applications, and perspectives*. CRC Press;
- b) Kiasat, A. R., Hemat-Alian, L., & Saghanezhad, S. J. (2016). Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an efficient and recyclable nanocatalyst for the one-pot preparation of 1-amidoalkyl-2-naphthols under solvent-free conditions. *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 915-922;
- c) Kiasat, A. R., Almasi, H., & Saghanezhad, S. J. (2014). One-pot synthesis of hantzsch esters and polyhydroquinoline derivatives catalyzed by  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanoparticles under solvent-free thermal conditions. *Rev. Roum. Chim*, 59(1), 61-66.
- d) Huang, Y., & Pemberton, J. E. (2010). Synthesis of uniform, spherical sub-100nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 360(1), 175-183.
- [19] <http://edu.nano.ir/paper/497>
- [20] <http://edu.nano.ir/paper/226>
- [21] Sengupta, A., & Sarkar, C. K. (Eds.). (2015). *Introduction to Nano: Basics to Nanoscience and Nanotechnology*. Springer.
- [22] Li, J. H., Ren, C. L., Liu, X., & De Hu, Z. (2007). "Green" synthesis of starch capped CdSe nanoparticles at room temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 458(1), 319-322.
- [23] Sahu, S., Behera, B., Maiti, T. K., & Mohapatra, S. (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chemical Communications*, 48(70), 8835-8837.
- [24] Abdollahi, N., Kiasat, A. R., & Saghanezhad, S. J. (2016). Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ melamine sulfonic acid nanocomposite as a novel magnetically recyclable nano catalyst in one-pot preparation of 3,4-dihydropyrimidinones/thiones. *Rev. Roum. Chim*, 61(3), 159-167.

- [25] Kiasat, A. R., Daei, M., & Saghanezhad, S. J. (2016). Synthesis and characterization of a novel nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-copoly [(styrene/acrylic acid)/grafted ethylene oxide and its application as a magnetic and recyclable phase-transfer catalyst in the preparation of β-azido alcohols and β-nitro alcohols. *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 581-594.
- [26] Amini, A., Sayyahi, S., Saghanezhad, S. J., & Taheri, N. (2016). Integration of aqueous biphasic with magnetically recyclable systems: polyethylene glycol-grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles catalyzed phenacyl synthesis in water. *Catalysis Communications*, 78, 11-16.
- [27] Sayyahi, S., Mozafari, S., & Saghanezhad, S. J. (2016). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-bonded β-cyclodextrin as an efficient and magnetically retrievable catalyst for the preparation of β-azido alcohols and β-hydroxy thiocyanate. *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 511-518.
- [28] Kiasat, A. R., Chadorian, F., & Saghanezhad, S. J. (2015). Synthesis and characterization of a novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>/bipyridinium dichloride nanocomposite and its application as a magnetic and recyclable phase-transfer catalyst in the preparation of β-azidoalcohols, β-cyanohydrins, and β-acetoxy alcohols. *Comptes Rendus Chimie*, 18(12), 1297-1306.
- [29] Zarei Ahmady, A., Saghanezhad, S. J., Mohtasham, N. (2018). Sulfuric Acid Functionalized Magnetic Nanocatalyst as a Green Catalyst for One-pot Synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones, *J. Nanoanal.*, DOI: 10.22034/jna.2017.545682. 1046
- [30] Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S. K., & Ceylan, A. (2007). Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2), 289-295.
- [31] Deng, Y. H., Wang, C. C., Hu, J. H., Yang, W. L., & Fu, S. K. (2005). Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 262(1), 87-93.
- [32] a) Slater, A. G., & Cooper, A. I. (2015). Function-led design of new porous materials. *Science*, 348(6238), aaa8075.;
- b) Kiasat, A. R., Hamid, S., & Saghanezhad, S. J. (2016). Synthesis and Characterization of a Novel Nanosilica Supported Bipyridinium Chloride Nanocomposite and its Application as a Basic Catalyst in the One-pot Preparation of Tetrahydrobenzo [b] pyran, Dihydropyrano [3, 2-c] chromene and Dihydropyrano [4, 3-b] pyran Derivatives. *Nanochemistry Research*, 1(2), 157-165;

- c) Saghanezhad, S. J., Nazari, Y., & Davod, F. (2016). Cucurbit [6] uril-OSO<sub>3</sub>H: a novel acidic nanocatalyst for the one-pot preparation of 14-aryl-14 H-dibenzo [a, j] xanthenes and 1, 8-dioxo-octahydro-xanthenes. *RSC Advances*, 6(30), 25525-25530;
- d) Lagona, J., Mukhopadhyay, P., Chakrabarti, S., & Isaacs, L. (2005). The cucurbit [n] uril family. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(31), 4844-4870.
- [33] Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.
- [34] Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 125(3), 170-223.
- [35] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*, 359(6397), 710.
- [36] <https://en.wikipedia.org/wiki/MCM-41>
- [37] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548-552.
- [38] Sayahi, M. H., Saghanezhad, S. J., & Mahdavi, M. (2018). SBA-15-SO<sub>3</sub>H-assisted preparation of 4-aza-phenanthrene-3, 10-dione derivatives via a one-pot, four-component reaction. *Research on Chemical Intermediates*, 44(1), 739-747
- [39] Ding, S. Y., & Wang, W. (2013). Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. *Chemical Society Reviews*, 42(2), 548-568.
- [40] Xiang, Z., & Cao, D. (2013). Porous covalent-organic materials: synthesis, clean energy application and design. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(8), 2691-2718.
- [41] Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O’Keeffe, M., Matzger, A. J., & Yaghi, O. M. (2005). Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 310(5751), 1166-1170.
- [42] Han, S. S., Furukawa, H., Yaghi, O. M., & Goddard Iii, W. A. (2008). Covalent organic frameworks as exceptional hydrogen storage materials. *Journal of the American Chemical Society*, 130(35), 11580-11581.
- [43] Schwab, M. G., Fassbender, B., Spiess, H. W., Thomas, A., Feng, X., & Mullen, K. (2009). Catalyst-free preparation of melamine-based microporous polymer networks through Schiff base chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 131(21), 7216-7217.

- [44] Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., & Yaghi, O. M. (2008). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64(36), 8553-8557.
- [45] Zhu, C., Du, D., Eychmüller, A., & Lin, Y. (2015). Engineering ordered and nonordered porous noble metal nanostructures: synthesis, assembly, and their applications in electrochemistry. *Chemical reviews*, 115(16), 8896-8943.
- [46] Lu, X., Au, L., McLellan, J., Li, Z. Y., Marquez, M., & Xia, Y. (2007). Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>OH. *Nano letters*, 7(6), 1764-1769.
- [47] Jayakumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S. V., & Tamura, H. (2010). Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials—A short review. *Carbohydrate Polymers*, 82(2), 227-232.
- [48] Ali, S. W., Rajendran, S., & Joshi, M. (2011). Synthesis and characterization of chitosan and silver loaded chitosan nanoparticles for bioactive polyester. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 438-446.