



Semnan University

## Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research article

# Synthesis of Nanoparticles of Pd(II) Complexes Containing Triazole and Tetrazole Derivative Ligands and Corresponding Metal-nano Oxides by Sonochemical Method

Zahra Farahmand Malekabadi<sup>a</sup>, Robabeh Alizadeh<sup>a,\*</sup>, Sara Seyfi<sup>a</sup>, Vahid Amani<sup>b</sup>

<sup>a</sup>School of Chemistry, Damghan University, Damghan, Iran

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Farhangian University, Tehran, Iran

### PAPER INFO

Article history:

Received: 30/Aug/2021

Revised: 15/Mar/2022

Accepted: 04/Apr/2022

### Keywords:

Nano particle, Palladium(II) oxide, Sonochemistry

### ABSTRACT

In this research, nanoparticles of the (1) [PdCl<sub>2</sub>(aemptrz)], and (2) [Pd<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-mmtz)<sub>4</sub>].2CH<sub>3</sub>CN, have been synthesized using ultrasonic waves in the ultrasonic bath (sonochemistry method, which is one of the methods of liquid state processing) at constant temperature and different times. Both complexes were analyzed using (XRD) and (FTIR) techniques. Nanoparticles of PdO, prepared by calcination in an electric furnace and characterized by (FESEM), (XRD), and (FT-IR) techniques. The results of XRD analysis showed that the synthesized PdO nanoparticles (resulting from nano complexes 1 and 2) crystallized in the space group P4<sub>2</sub>/mmc of the tetragonal (for 1) and P2/c space group of the monoclinic (for 2) systems. The results of the FESEM micrographs showed that the size of the synthesized PdO particles derived from nano complex (1) and (2) is between 35.44-61.36 and 34.21-67.69 nm, respectively.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.23935.1992>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: [r.alizadeh@du.ac.ir](mailto:r.alizadeh@du.ac.ir)

How to cite this article: Farahmand Malekabadi, Z., Alizadeh, R., Seyfi, S., & Amani, V. (2023). Synthesis of nanoparticles of Pd (II) complexes containing triazole and tetrazole derivative ligands and corresponding metal-nano oxides by sonochemical method. *Applied Chemistry*, 18(66), 63-78. (in Persian)

# سنتز نانوذرات کمپلکس های Pd(II) شامل لیگاندهایی از مشتقات تری آزول و تترآزول

## و نانو اکسیدهای فلزی مربوطه به روش سونوشیمی

زهرا فرهمند ملک آبادی<sup>۱</sup>، ربابه علیزاده<sup>۱\*</sup>، سارا سیفی<sup>۱</sup>، وحید امانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

<sup>۲</sup>دپارتمان شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۶/۰۸

تاریخ تصحیح: ۰۰/۱۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۱/۱۵

### چکیده

در این کار تحقیقاتی نانو ذراتی (N2، N1) از کمپلکس های  $[PdCl_2(aemptrz)]$  (1) و  $[Pd_2(\mu-mmtz)_4].2CH_3CN$  (2) با بهره گیری از امواج مافوق صوت در حمام اولتراسونیک (به روش سونوشیمی، که جزء روش های فراوری حالت مایع است) در دمای ثابت و زمان های مختلف تهیه شد. هر دو نانوکمپلکس تهیه شده به وسیله روش های پراش پرتو ایکس پودری (XRD) و تبدیل فوریه (FT-IR) مورد شناسایی قرار گرفتند. پس از تهیه نانوذرات کمپلکس های ۱ و ۲، نانوذرات PdO از روش کلسینه کردن در کوره الکتریکی تهیه شد و با تکنیک های میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و تبدیل فوریه (FT-IR) م مشخصه یابی گردید. اطلاعات حاصل از آنالیزهای XRD پودری نشان داد که نانوذرات سنتز شده (حاصل از نانوکمپلکس های ۱ و ۲) در سیستم بلوری تتراگونال و گروه فضایی  $P4_3/mmc$  (برای ۱) و در سیستم بلوری مونوکلینیک و گروه فضایی  $P2_1/c$  (برای ۲) متبلور شده اند و نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نشان داد که اندازه ذرات پالادیوم(II) اکسید حاصل از نانوکمپلکس (۱) و (۲) به ترتیب بین  $۳۶/۴۴-۶۱/۳۶$  و  $۶۷/۶۹-۳۴/۲۱$  نانومتر می باشد.

کلمات کلیدی: نانوذرات، پالادیوم(II) اکسید، سونوشیمی.

### ۱- مقدمه

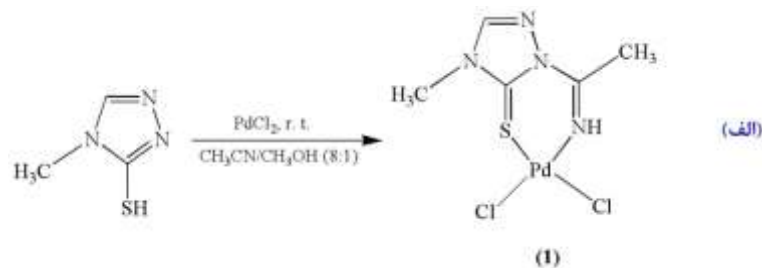
فن آوری نانو با وجود این که از علوم نوپا در جهان امروز محسوب می شود، اما توانسته است در همین زمان اندک جایگاه ویژه ای در محافل علمی دنیا بدست آورد. در حال حاضر بخش های مختلف خدماتی و تولیدی، اعم از کشاورزی، صنعت، محیط زیست و... با چالش های فراوانی روبه رو هستند. از آن جا که فناوری نانو، حاوی راه کارها و دستاوردهای بسیاری در حل این چالش های اساسی و بهبود هر چه بیشتر آن هاست، لزوم استقرار و به کارگیری آن در بخش های مختلف بیش از پیش احساس می شود. در همین راستا امیدواری های بسیاری برای ساخت محصولات جدید با کارایی بالاتر نسبت به انواع پیشین، حاصل شده است؛ بنابراین لزوم دستیابی و حرکت روزافزون در راستای تحولات این فن آوری، امری انکارناپذیر است [۱-۵]. در سال های اخیر بسط و توسعه تکنیک های مختلف برای تهیه و سنتز کنترل شده نانو ذرات فلزی در اندازه، توزیع، شکل و ترکیبات مناسب، به چالش بسیار مهمی در حوزه فناوری نانو تبدیل شده است، زیرا نانوذرات فلزی ویژگی های ارزشمند منحصر به فرد شیمیایی، الکتریکی، مکانیکی، کاتالیتیکی، نوری و مغناطیسی از خود نشان می دهند که تفاوت های اساسی با ویژگی ها و

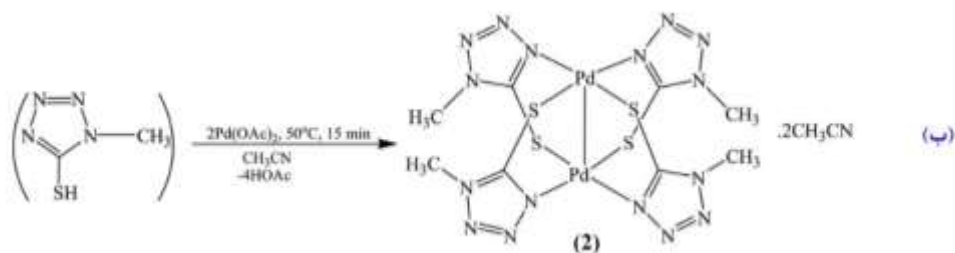
خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در حالت توده‌ای فلزات دارند [۶-۱۳].

از سوی دیگر، سونوشیمی یکی از روش‌های مناسب برای تولید نانو ذرات در محیط مایع با استفاده از انرژی امواج فراصوت به منظور انجام یا تسریع واکنش‌های شیمیایی است. سونوشیمی را می‌توان برای سنتز ترکیبات مختلف و از ماده اولیه‌های فرار یا غیر فرار به کار برد، اما به طور کلی این واکنش‌ها از طریق دو مکانیسم اصلی "سونوشیمی اولیه" و "نانویه" انجام می‌شوند. در سونوشیمی اولیه واکنش اصلی درون حباب در حال انفجار انجام می‌شود و پس از آن به محلول واکنش نفوذ می‌کند و در سونوشیمی ثانویه گونه‌های شیمیایی فعال (به عنوان مثال، رادیکال‌های حاصل از تجزیه ترکیبات در اثر اعمال امواج فراصوت به محلول) درون حباب در حال انفجار به وجود می‌آیند که به فاز مایع نفوذ کرده و با مواد اولیه محلول واکنش داده و محصول اصلی را ایجاد می‌نمایند [۱۴].

نانوذرات پالادیوم (II) اکسید، ذرات سیاه (قهوه‌ای تیره) و با سطح تماس زیاد در مقیاس نانو در حدود ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر هستند و یکی از مهم‌ترین خصوصیات آن‌ها، خاصیت کاتالیزکنندگی است که به طور گسترده به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های هیدروژناسیون، اکسایش، تشکیل پیوند کربن-کربن و به عنوان الکتروکاتالیزگر در واکنش‌های الکتروشیمیایی و پیل‌های سوختی به کار می‌روند. علاوه بر این باید توجه داشت که نانوذرات پالادیوم به علت تمایل زیاد برای جذب هیدروژن، جاذب و ذخیره‌ساز هیدروژن هستند و کاربردهای زیادی در حسگرها و سنسورها دارند [۱۶ و ۱۵].

بر اساس بررسی‌های انجام شده و نظر به اهمیت کمپلکس‌های پالادیوم و به خصوص نانوذرات پالادیوم (II) اکسید، در این کار تحقیقاتی نانو کمپلکس‌های جدیدی از پالادیوم (II) با لیگاندهای ۴-متیل-۲،۱-تری‌آزول-۳-تیول (۱) و ۱-متیل-۴،۳،۲،۱-تترآزول-۵-تیول (۲) با استفاده از روش سونوشیمی سنتز و در مرحله بعد به عنوان پیش ماده برای سنتز نانوذرات PdO (به روش کلسینه کردن) استفاده شد. لازم به ذکر است که ساختار بلوری کمپلکس‌های (۱) و (۲) به روش پراش پرتو- X از تک بلور، به تازگی گزارش شده است (شکل ۱) [۱۷ و ۱۸].





شکل ۱: (الف) روش سنتز کمپلکس کمپلکس [Pd(aemptrz)Cl<sub>2</sub>] (۱) و (ب) کمپلکس [Pd<sub>2</sub>(μ-mmzt)<sub>4</sub>].2CH<sub>3</sub>CN (۲)

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این تحقیق ترکیب‌های ۴-متیل-۴،۲،۱-تری‌آزول-۳-تیول و ۱-متیل-۴،۳،۲،۱-تترآزول-۵-تیول، پالادیوم (II) استات و پالادیوم (II) کلرید از شرکت آلدریچ و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک خریداری و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند.

طیف‌های زیرقرمز با تهیه قرص‌هایی که از انتشار ۱٪ نمونه جامد در KBr بدست آمد و با استفاده از دستگاه FT-IR پراکین المر<sup>۱</sup> مدل RXI ثبت شد. طیف‌های تمام نمونه‌ها با روش عبور<sup>۲</sup> در ناحیه اعداد موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> ثبت شد. آنالیز عنصری (CHN) گزارش شده نیز با استفاده از دستگاه Heraeus CHN-O Rapid analyzer ثبت و گزارش شده است. برای تعیین نقطه ذوب کمپلکس‌های سنتز شده از دستگاه Electrothermal مدل Barnstead 9100 استفاده شد. پراش پرتو-X با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Advance-D8 شرکت بروکر، مجهز به منبع تابش Cu-K<sub>α</sub> (۳۵ mA، ۳۰ kV) فیلترشده با نیکل و طول موج ۱/۵۴۰۵۶ Å انجام شد. برای انجام آنالیز وزنی حرارتی از دستگاه TGA مدل Mettler Multi Wave Ultrasonice Generator Operating at 24 KHz With a Toldeo TGA و از دستگاه اولتراسونیک مدل maximum Power Output of 400 برای انجام آزمایش‌های سونوشیمی استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM با مدل MIRA3TESCAN-XMU نیز مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- تهیه کمپلکس‌های (۱) و (۲) و سنتز نانوذرات کمپلکس‌های مربوط (N2، N1) و نانوذرات پالادیوم (II) اکسید تک بلور کمپلکس‌های [Pd(aemptrz)Cl<sub>2</sub>] (۱) و [Pd<sub>2</sub>(μ-mmzt)<sub>4</sub>].2CH<sub>3</sub>CN (۲) به ترتیب از واکنش پالادیوم (II) کلرید و پالادیوم (II) استات و لیگاندهای ۴-متیل-۴،۲،۱-تری‌آزول-۳-تیول و ۱-متیل-۴،۳،۲،۱-تترآزول-۵-تیول، با نسبت مولی ۱:

1. Perkin-Elmer
2. Transmittance

۲، مطابق روش گزارش شده، تهیه شد [۱۷ و ۱۸]. به منظور سنتز نانوذرات کمپلکس‌های مورد بحث (N1 و N2)، هریک از کمپلکس‌های تهیه شده (۱) و (۲) در شیشه‌های دربسته (شماره ۷-۱) به مقدار لازم ریخته شد و با اضافه کردن حلال غیرقطبی n-هگزان در دمای ثابت و زمان‌های مختلف در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد و رسوب آن‌ها پس از عبور از کاغذ صافی، خشک و برای آنالیز XRD فرستاده شد. در مرحله بعد، اندازه نانوذرات تهیه شده با استفاده از معادله شرر محاسبه شد. نانوذرات پالادیوم(II) اکسید، طی تجزیه حرارتی کمپلکس (N1) سنتز شد. حذف کامل ماده آلی ضمن کلسینه کردن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت صورت گرفت.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- نانوذرات N1 و نانوذرات پالادیوم(II) اکسید

#### ۳-۱-۱- بررسی تأثیر زمان اولتراسونیک بر اندازه نانوذرات N1

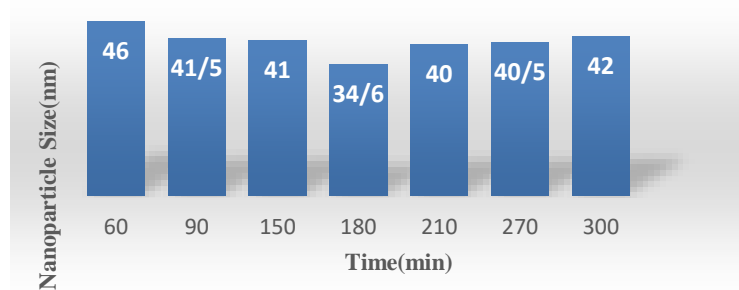
به هفت نمونه از کمپلکس تهیه شده (۱)، حلال غیر قطبی n-هگزان اضافه شد. در مرحله بعد، به منظور تهیه نانو کمپلکس (N1)، نمونه‌ها در دمای ثابت (۴۰ °C) و زمان‌های مختلف در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شدند. اندازه نانوذرات تهیه شده با استفاده از معادله شرر محاسبه و طبق جدول ۱ گزارش شد. بر اساس اطلاعات جدول ۱ نمونه N1-4 دارای کمترین اندازه است (۳۴/۶ نانومتر)، بنابراین در بررسی‌های بعدی از نمونه‌هایی با مشخصات نمونه N1-4 استفاده می‌شود.

جدول ۱: بررسی تأثیر زمان اولتراسونیک بر اندازه نانو ذرات (N1) تهیه شده از کمپلکس پیش ماده (۱) [Pd(aemptrz)Cl<sub>2</sub>]، در دمای ۴۰ °C

نمونه نانو	اندازه ذرات (نانومتر)	زمان (دقیقه)
N1-1	۴۶	۶۰
N1-2	۴۱/۵	۹۰
N1-3	۴۱	۱۵۰
N1-4	۳۴/۶	۱۸۰
N1-5	۴۰	۲۱۰
N1-6	۴۰/۵	۲۷۰
N1-7	۴۲	۳۰۰

شکل ۲ نمودار تأثیر زمان اولتراسونیک بر اندازه نانوذرات کمپلکس (۱) در دمای ثابت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با وجود آن که زمان انجام اولتراسونیک تأثیر زیادی در کاهش اندازه نانوذرات دارد، اما از یک بازه زمانی به بعد اندازه ذرات رو به افزایش می‌گذارد و افزایش زمان اولتراسونیک منجر به یکنواخت‌تر شدن ابعاد نانوپودر نمی‌شود. بر اساس بررسی‌های

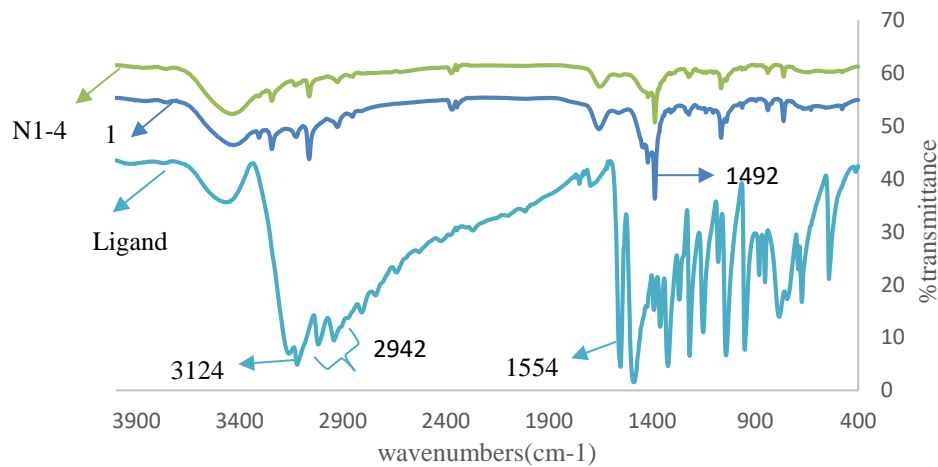
انجام شده، نیروی برنولی<sup>۱۱</sup> (هر چه بر سرعت ذرات اضافه شود از فشار آن به اطراف کاسته می شود در نتیجه ذرات به سوی هم جذب می شوند)، منجر به تجمع ذرات شده است [۱۹].



شکل ۲: نمودار تأثیر زمان اولتراسونیک بر اندازه نانوکمپلکس (N1) در دمای ثابت ۴۰°C

### ۳-۱-۲ بررسی طیف FT-IR کمپلکس پیش ماده (۱) و نانو کمپلکس مربوطه (N1-4)

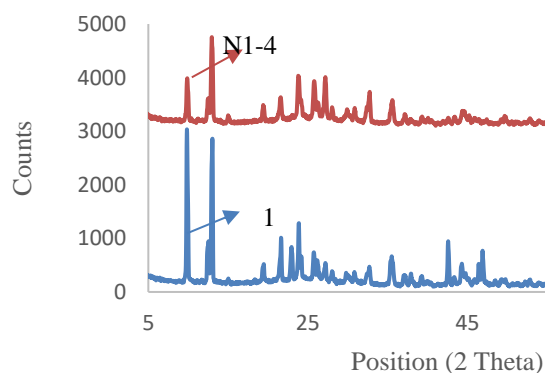
طیف زیر قرمز کمپلکس [PdCl<sub>2</sub>(aemptrz)] (۱) و ترکیب نانو تهیه شده (N1-4) از آن در شکل ۳ ارائه شده است. طیف زیر قرمز دارای نوارهای جذبی مشخص است. در طیف زیر قرمز لیگاند وجود نوار جذبی نسبتاً قوی در ناحیه ۱۵۵۴ cm<sup>-1</sup> به دلیل ارتعاشات کششی N=N حلقه تری آزول می باشد. همچنین نوارهای جذبی ظاهر شده در گستره ۱۴۹۱-۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> را می توان به ارتعاشات کششی C=N نسبت داد. در واقع جابه جایی نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C=N نقش مؤثری در تشخیص کوئوردینه شدن لیگاند به فلز ایفا می کند. ارتعاشات کششی مربوط به N-H حلقه تری آزول در ناحیه ۳۱۲۴ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده است و ظاهر شدن نوارهای جذبی در نواحی ۲۹۴۲ و ۳۰۱۴ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی گروه متیل (CH<sub>3</sub>) متصل به حلقه تری آزول و C-H آروماتیکی می باشد [۲۰]. در طیف کمپلکس (۱) یک نوار جذبی نسبتاً ضعیف در ناحیه ۳۱۳۴ cm<sup>-1</sup> را می توان به ارتعاش کششی N-H نسبت داد. ارتعاشات کششی مربوط به C=N حلقه در ناحیه ۱۴۹۲ cm<sup>-1</sup> ظاهر شده است. طیف IR کمپلکس نانو N1-4 کاملاً مشابه طیف کمپلکس پیش ماده (۱) می باشد. پس از کوئوردینه شدن لیگاند با کاتیون فلزی پالادیوم، پیک مربوط به گروه -SH (تیول) لیگاند حذف شده است [۲۱ و ۲۲]. در طیف زیر قرمز لیگاند، نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه حدود ۲۶۵۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات کششی -SH می باشد که در طیف زیر قرمز کمپلکس های مورد نظر، این نوارهای جذبی حذف شده اند [۲۳].



شکل ۳: طیف FT-IR لیگاند ۴-متیل-۱،۲،۴-تری آزول-۳-تیول، کمپلکس (۱) و ترکیب نانو (N1-4) تهیه شده از آن به روش سونوشیمی

### ۳-۱-۳ بررسی الگوی پراش پرتو- ایکس PXRD نانو کمپلکس (N1-4)

برای بررسی الگوی پراش پرتو- ایکس PXRD نمونه‌ها از نرم‌افزار X'pert High Score استفاده شد. الگوی پراش نانو ذرات (N1-4) در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به الگوی XRD، نمونه نانو تهیه شده (N1-4) دارای پیک شاخص  $2\theta = 13.03^\circ$  می‌باشد و اطلاعات پراش این ترکیب با داده‌های مربوط به کمپلکس پیش‌ماده (۱) که از اطلاعات فایل CIF تک بلور با کمک نرم افزار مرکوری [۲۴] بدست آمده، کاملاً مطابقت دارد. با استفاده از معادله‌ی دبابی شرر و اطلاعات موجود از الگو گرفته شده اندازه ذرات  $34/6\text{nm}$  محاسبه گردید. همچنین این کمپلکس در سیستم بلوری مونوکلینیک و گروه فضایی  $C2/c$  (کد مرجع ۲۴۹۹-۰۱-۰۸۴) متبلور می‌شود.



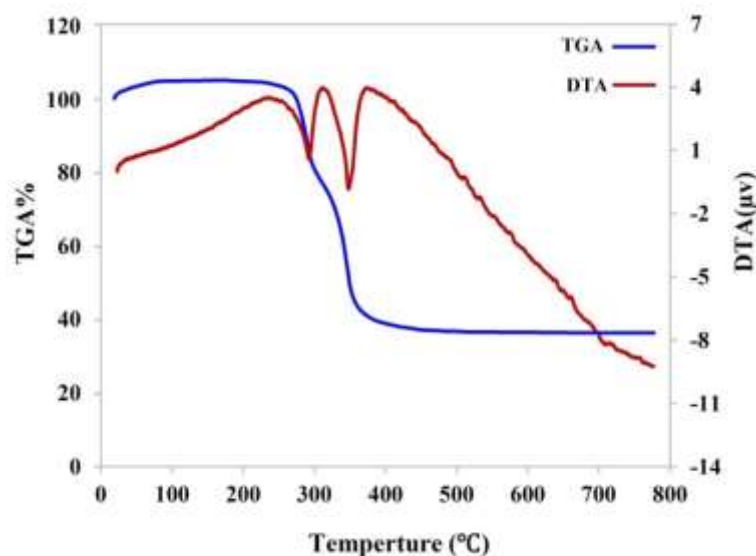
شکل ۳: الگوی پراش پرتو- ایکس PXRD کمپلکس (۱) و ترکیب نانو (N1-4) تهیه شده از کمپلکس به روش سونوشیمی

## ۳-۱-۴ بررسی آنالیز TG-DTA نانوکمپلکس (N1-4)

تجزیه حرارتی نانوکمپلکس (N1-4) در دمای  $29^{\circ}\text{C}$  آغاز و با سرعت حرارت دهی  $20^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد بر دقیقه تحت اتمسفر هوا انجام گرفت. نمودار تجزیه حرارتی نشان می‌دهد که این ترکیب در دو مرحله تجزیه می‌شود (شکل ۵). اولین مرحله تجزیه حرارتی در دمای  $238^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود و در دمای  $311^{\circ}\text{C}$  پایان می‌یابد که این مرحله با کاهش وزن (calcd  $21/4\%$ )  $23\%$  مربوط به حذف دو کلر می‌باشد و دومین مرحله تجزیه حرارتی در حوالی دمای  $315^{\circ}\text{C}$  شروع و در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  پایان می‌یابد که منجر به حذف لیگاند و شکستن اسکلت کمپلکس می‌شود. جرم باقی مانده با درصد وزنی  $36/1\%$  نیز مربوط به PdO می‌باشد (calcd  $36/8\%$ ). ثبت سیگنال DTA به صورت هم‌زمان با اندازه‌گیری منحنی TGA صورت می‌گیرد. نمودار DTA در کمپلکس شامل دو پیک گرماگیر  $293$  و  $347^{\circ}\text{C}$  می‌باشد [۲۵].

## ۳-۱-۵ سنتز نانو ذرات پالادیوم (II) اکسید تهیه شده از نانوکمپلکس (N1-4)

نانوذرات تهیه شده (N1-4) از کمپلکس تری‌آزول به مدت ۱۰ ساعت در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کلسینه شد و نانوذرات پالادیوم (II) اکسید سنتز شد و سپس اندازه نانوذرات با استفاده از معادله دبای شرر محاسبه گردید.

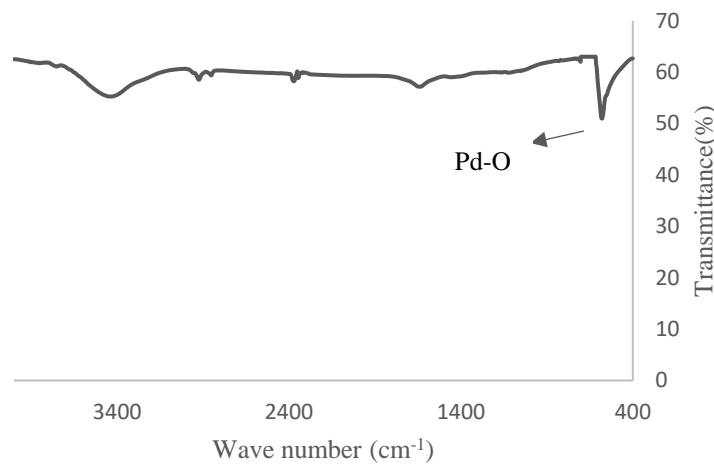


شکل ۵: آنالیز TG-DTA نانوکمپلکس (N1-4) تهیه شده از کمپلکس پیش‌ماده (۱)

## ۳-۱-۶ بررسی طیف FT-IR نانوذرات پالادیوم (II) اکسید

طیف IR نانوذرات پالادیوم (II) اکسید در شکل ۶ ارائه شده است. نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه  $590\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی Pd-O می‌باشد [۲۶].





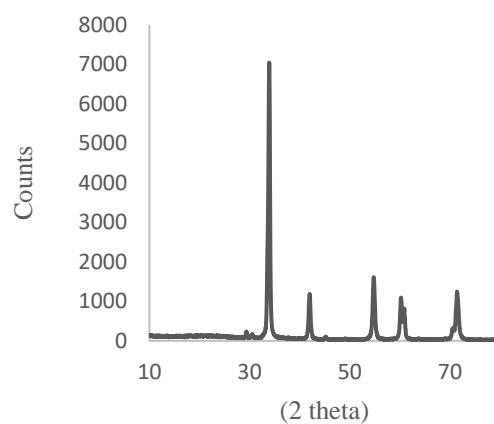
شکل ۶: طیف FT-IR نانو ذرات پالادیوم(II) اکسید

### ۳-۱-۷ بررسی الگوی پراش پرتو- ایکس PXRD نانوذرات پالادیوم(II) اکسید

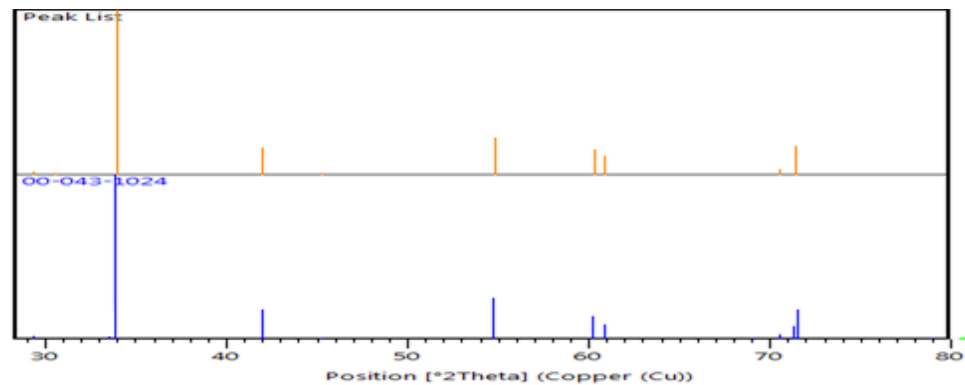
الگوی پراش پرتو- ایکس PXRD نانوذرات پالادیوم(II) اکسید در شکل ۷ ارائه شده است. زاویه های پراش  $2\theta$  =  $33/96^\circ$ ,  $42/03^\circ$ ,  $54/83^\circ$ ,  $45/71^\circ$ ,  $91/60^\circ$ ,  $26/60^\circ$  در این ترکیب با داده های مربوط به نمونه استاندارد پالادیوم(II) اکسید موجود در نرم افزار X'pert High Score کاملاً مطابقت دارد (شکل های ۷ و ۸). با استفاده از معادله ی دبای شرر و اطلاعات حاصل از الگو میانگین اندازه ذرات ۲۷nm محاسبه گردید. ترکیب در سیستم بلوری تتراگونال و گروه فضایی  $P4_2/mmc$  (کد مرجع ۰۱-۰۸۵-۰۶۲۴) متبلور می شود و پارامترهای شبکه طبق جدول ۲ می باشد.

جدول ۲ پارامترهای شبکه ترکیب پالادیوم(II) اکسید

حجم سلول ( $\times 10^6 \text{ pm}^3$ )	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	$c$ (Å)	$b$ (Å)	$a$ (Å)
۴۸/۹۳	۸/۳۱	۵/۳۳	۳/۰۳	۳/۰۳



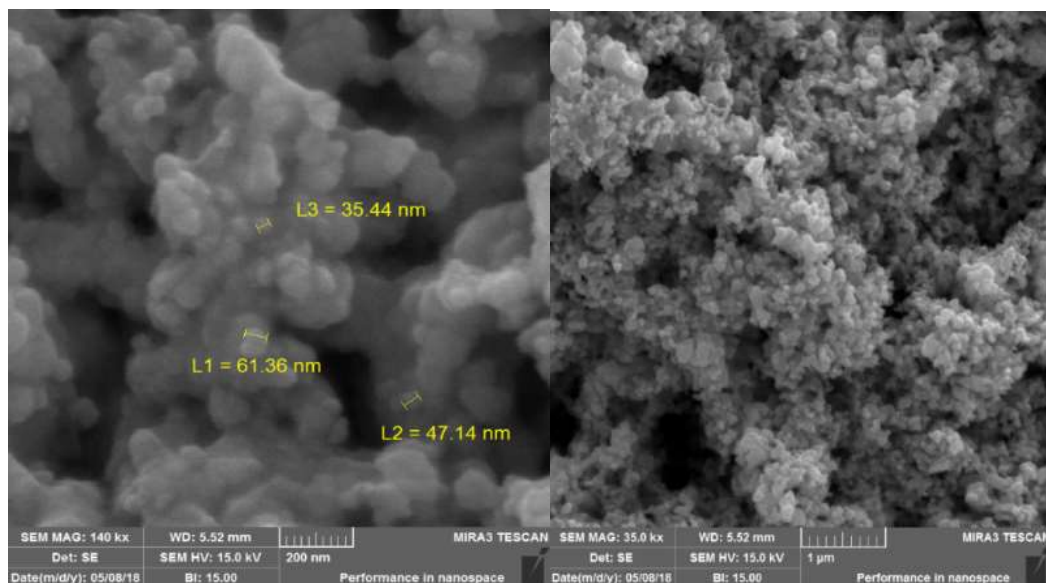
شکل ۷: الگوی پراش پرتو- ایکس نانو ذرات پالادیوم(II) اکسید کلسینه شده در دمای  $600^\circ \text{C}$



شکل ۸: مقایسه الگوی پراش پرتو- ایکس نانو ذرات پالادیوم(II) اکسید کلسینه شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  (قرمز) و نمونه استاندارد (آبی)

### ۳-۱-۸ بررسی نتایج تصاویر FE-SEM نانوذرات پالادیوم(II) اکسید

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات پالادیوم(II) اکسید، آنالیز FE-SEM انجام شد. شکل ۹ تصاویر FESEM نانوذرات سنتز شده در بزرگنمایی  $1\mu\text{m}$  و  $200\text{nm}$  را نشان می‌دهد. همان طور که در تصویر مشاهده می‌شود، شکل نانوذرات تولید شده به صورت بلورهای کروی می‌باشد. به دلیل افزایش مساحت سطح، نمونه دارای بستر بیشتری برای کاتالیز است و اندازه ذرات بین  $35/44 - 61/36 - 47/14$  نانومتر می‌باشد.



شکل ۹: تصاویر FE-SEM مربوط به نانو ذرات پالادیوم(II) اکسید در بزرگنمایی  $200\text{nm}$  و  $1\mu\text{m}$

### ۳-۲ نانوذرات N2

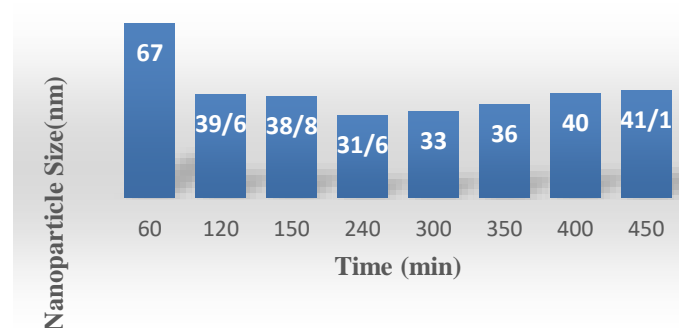
#### ۳-۲-۱ بررسی تأثیر زمان اولتراسونیک بر اندازه نانوذرات N2

همان طور که ذکر شد کمپلکس  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mmtz})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (۲) از واکنش بین نمک پالادیوم(II) استات و لیگاند تترازول با نسبت مولی ۱:۲ تهیه شد و با روشی مشابه روش تهیه نانوکمپلکس (N1) به هفت نمونه از کمپلکس تهیه شده، حلال غیر

قطبی n- هگزان اضافه شد. سپس نمونه‌ها در دمای ثابت (۴۰ °C) و زمان‌های مختلف در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شدند و اندازه نانوذرات تهیه شده با استفاده از معادله شرر محاسبه و طبق جدول ۳ گزارش شد. شکل ۱۰ نمودار تأثیر زمان اولتراسونیک بر اندازه نانوذرات (N2-4) تهیه شده از کمپلکس ۲ در دمای ثابت ۴۰ °C را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش زمان اولتراسونیک باعث کاهش اندازه نانوذرات می‌شود اما از یک بازه زمانی به بعد اندازه ذرات رو به افزایش می‌گذارد و افزایش زمان اولتراسونیک منجر به یکنواخت‌تر شدن ابعاد نانوپودر نمی‌شود. در این جا نیز نیروی برنولی، منجر به تجمع ذرات شده است. از آن جا که نمونه N2-4 دارای کمترین اندازه است در بررسی‌های بعدی از نمونه‌هایی با مشخصات آن استفاده می‌شود.

جدول ۳: بررسی تأثیر زمان اولتراسونیک بر اندازه نانو ذرات (N2)، تهیه شده از کمپلکس (۲)  $[Pd_2(\mu\text{-mmtz})_4] \cdot 2CH_3CN$  در دمای ۴۰ °C

نمونه نانو	اندازه ذرات (نانومتر)	زمان (دقیقه)
N1-1	۶۷	۶۰
N1-2	۳۹/۶	۱۲۰
N1-3	۳۸/۸	۱۵۰
N1-4	۳۱/۶	۲۴۰
N1-5	۳۳	۳۰۰
N1-6	۳۶	۳۵۰
N1-7	۴۰	۴۰۰

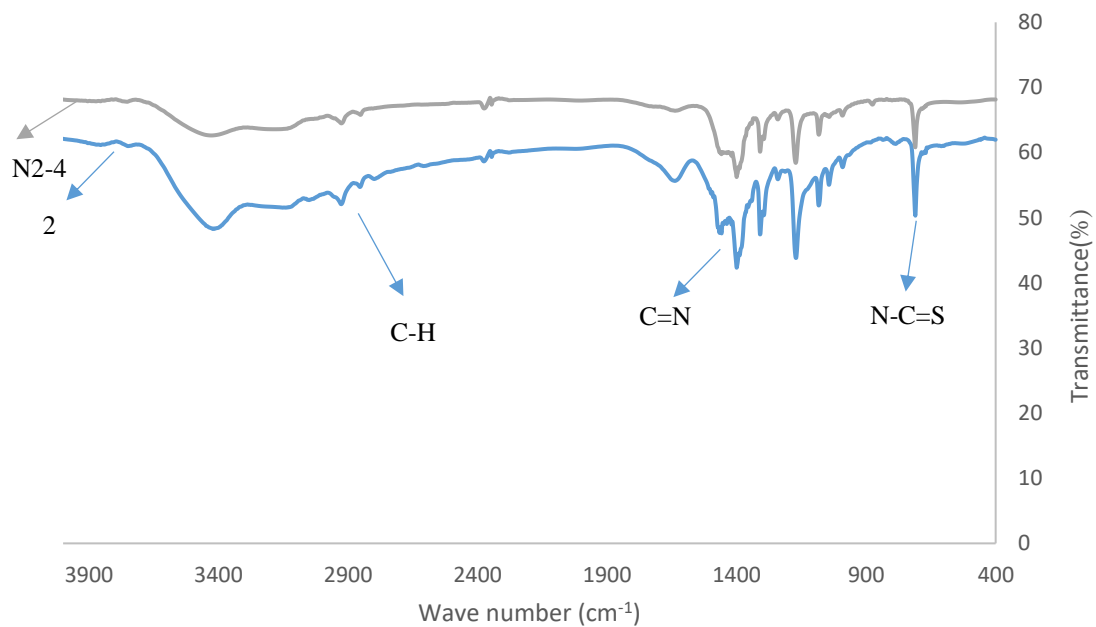


شکل ۱۰: نمودار تأثیر زمان اولتراسونیک بر اندازه نانو کمپلکس (N2) در دمای ثابت ۴۰ °C

### ۳-۲-۲ بررسی طیف FT-IR کمپلکس پیش ماده (۲) و نانو کمپلکس (N2-4)

همان‌گونه که در طیف زیر قرمز کمپلکس (۲) (شکل ۱۱) مشاهده می‌شود نوارهای جذبی مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H گروه‌های متیل حلقه تترازولی و حلال استونیتریل در حوالی ناحیه  $2900\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است و همچنین چهار پیک ظاهر شده در نواحی ۷۸۶، ۱۰۴۵، ۱۳۵۳ و  $1510\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به حضور تیوامید (N-C=S) نسبت داد [۲۷ و ۲۸]. در طیف کمپلکس پیش ماده (۲) نیز نوارهای جذبی ظاهر شده در حوالی  $2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H گروه‌های متیل حلقه تترازولی و حلال استونیتریل می‌باشند. علاوه بر این نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه  $1466\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی

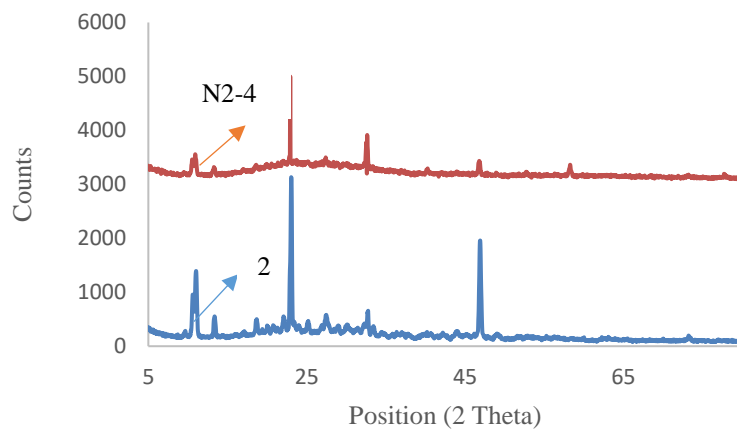
C=N می‌باشد. چهار نوار جذب‌ی ظاهر شده در نواحی ۷۱۰، ۱۰۳۲، ۱۴۶۶ و  $1400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی تیوآمید (N-C=S) می‌باشد که حضور شکل تیون را در کمپلکس دو هسته‌ای پالادیوم تأیید می‌کند.



شکل ۱۱: طیف FT-IR کمپلکس (۲) و ترکیب نانو (N2-4) تهیه شده از آن به روش سونوشیمی

### ۳-۲-۳ بررسی الگوی پراش - ایکس PXRD نانو کمپلکس (N2-4)

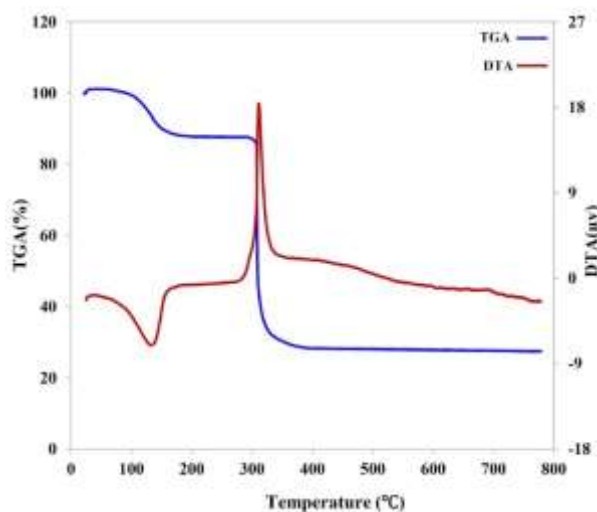
شکل ۱۲ مربوط به الگوی پراش نانو ذرات (N2-4)، تهیه شده از کمپلکس (۲) می‌باشد. با توجه به الگوی پراش - ایکس، نمونه نانو تهیه شده دارای پیک شاخص  $2\theta = 11/0.19^\circ$  می‌باشد. اطلاعات ترکیب نانو تهیه شده با داده‌های مربوط به کمپلکس پیش‌ماده (۲) کاملاً مطابقت دارد. با استفاده از معادله‌ی دباب شرر و اطلاعات الگوی پراش - ایکس PXRD، میانگین اندازه ذرات  $31/6\text{ nm}$  محاسبه گردید. نانو کمپلکس (N2-4)، در سیستم بلوری مونوکلینیک و گروه فضایی  $P2/c$  (کد مرجع ۲۴۹۹-۰۱-۰۸۴) متبلور می‌شود.



شکل ۱۲: الگوی پراش پرتو-ایکس کمپلکس (۲) و ترکیب نانو (N2-4) تهیه شده از کمپلکس به روش سونوشیمی

### ۴-۲-۳ بررسی آنالیز TG-DTA نانو کمپلکس (N2-4)

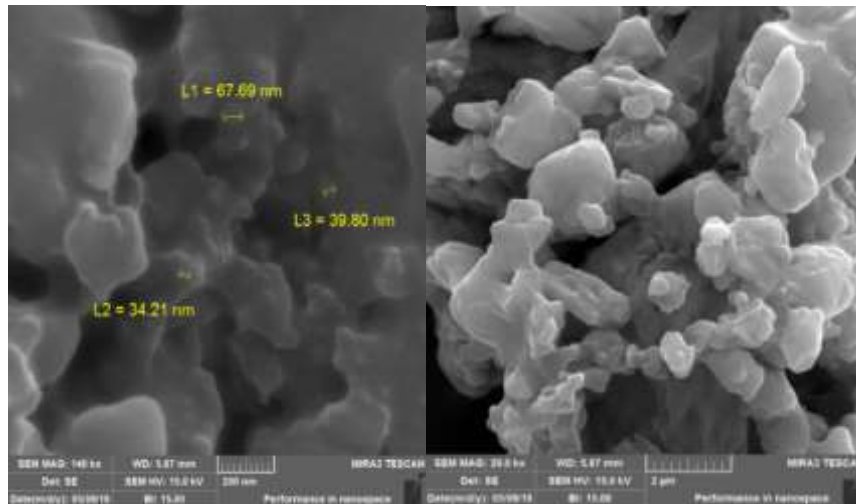
تجزیه حرارتی در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  آغاز و با سرعت حرارت‌دهی  $20$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تحت اتمسفر هوا انجام گرفت (شکل ۱۳). نمودار تجزیه حرارتی ترکیب نانو تهیه شده از کمپلکس  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mmtz})_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  نشان می‌دهد که این کمپلکس، در دو مرحله تجزیه می‌شود. مرحله اول تجزیه حرارتی در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  شروع و در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  پایان می‌یابد که این مرحله با کاهش وزن  $11/5\%$  (calcd  $10/9\%$ ) مربوط به جدا شدن دو مولکول حلال استونیتریل می‌باشد و مرحله دوم تجزیه حرارتی در دمای  $280^{\circ}\text{C}$  آغاز و در دمای حدود  $390^{\circ}\text{C}$  پایان می‌یابد که این مرحله با کاهش وزن  $56/7\%$  (calcd  $57\%$ ) مربوط به حذف ۴ آنیون  $\text{mmtz}^-$  می‌باشد [۲۸]. جرم باقی‌مانده با درصد وزنی  $31/5\%$  نیز مربوط به  $2\text{PdO}$  می‌باشد (calcd  $32/4\%$ ). منحنی DTA گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش را نشان می‌دهد. نمودار DTA در کمپلکس شامل یک پیک گرماگیر  $135/5^{\circ}\text{C}$  و یک پیک گرماده در دمای  $310^{\circ}\text{C}$  می‌باشد.



شکل ۱۳: آنالیز TG-DTA ترکیب نانو ( $\text{E}_2$ ) تهیه شده از کمپلکس پیش‌ماده

## ۳-۲-۵ بررسی نتایج تصاویر FE-SEM نانوذرات (N2-4)

شکل ۱۴ تصویر FE-SEM نانوذرات کمپلکس (N2-4) در بزرگنمایی‌های  $2 \mu\text{m}$  و  $200 \text{ nm}$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، شکل نانوذرات تولیدشده به صورت بلورهای نامنظم و اندازه ذرات بین  $21/24-69/67$  نانومتر می‌باشد.



شکل ۱۴: تصاویر FE-SEM مربوط به نانو ذرات (N2-4) تهیه شده از کمپلکس (۲)،  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mmtz})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  در بزرگنمایی  $2 \mu\text{m}$  و  $200 \text{ nm}$

## ۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه‌های دامغان و فرهنگیان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Scott-Fordsmann, J. J., Amorim, M. J. D. B., de Garidel-Thoron, C., Castranova, V., Hardy, B., Linkov, I. & Hendren, C. O. (2021). Bridging international approaches on nanoEHS. *Nature nanotechnology*, 16(6), 608-611.
- [2] Ding, M., Chen, G., Xu, W., Jia, C., & Luo, H. (2020). Bio-inspired synthesis of nanomaterials and smart structures for electrochemical energy storage and conversion. *Nano Materials Science*, 2(3), 264-280.
- [3] Plata, D. L., & Janković, N. Z. (2021). Achieving sustainable nanomaterial design through strategic cultivation of big data. *Nature Nanotechnology*, 16(6), 612-614.
- [4] Li, C., Luo, M., Xia, Z., & Guo, S. (2020). High-index faceted noble metal nanostructures drive renewable energy electrocatalysis. *Nano Materials Science*, 2(4), 309-315.
- [5] Mendes, G. P., Kluskens, L. D., Mota, M., Lanceros-Méndez, S., & Hatton, T. A. (2021). Spherical and needle shaped magnetic nanoparticles for friction and magnetic stimulated transformation of microorganisms. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 26, 100732.

- [6] Zong, Q., Liu, C., Yang, H., Zhang, Q., & Cao, G. (2021). Tailoring nanostructured transition metal phosphides for high-performance hybrid supercapacitors. *Nano Today*, 38, 101201.
- [7] Zhu, M., Zhu, F., & Schmidt, O. G. (2021). Nano energy for miniaturized systems. *Nano Materials Science*, 3(2), 107-112.
- [8] Sealy, C. (2021). Novel nanocrystals catch the light.
- [9] Ge, F., Xue, J., Du, Y., & He, Y. (2021). Unmodified single nanoparticles undergo a motion-pattern transition on the plasma membrane before cellular uptake. *Nano Today*, 39, 101158.
- [10] Aghaee Al-Qalandis, M., (2012), Optimization and Application of Layered Double Hydroxides Nanoparticle Based on Aluminum for Preconcentration and Determination of Some Organic and Inorganic Compounds (M.S. thesis, The Oromia University).
- [11] Hekmati, M., Yousefi, M., Ziyadi, H., Ghasemi, E., Safari Mehr, P., Veisi, H., & Maleki, B. (2021). Catalytic applications of coated nanopalladium particles coated on modified GO by *Thymbraspicata* extract in Suzuki coupling reactions. *Applied Chemistry*, 16(58), 233-244. (in Persian)
- [12] Keypour, H., & Noroozi, M. (2016). Hydrogenation of benzene in gasoline fuel over nanoparticles (Ni, Pt, Pd, Ru and Rh) supported fullerene: Comparison study. *Applied Chemistry*, 10(37), 31-42. (in Persian)
- [13] Shirkhanloo, H., Farahani, H., Kian, M. J., Eftekhar, F., & Shahrokhi, S. (2012). Investigation and determination of mercury vapor absorption by Nano particle palladium sorbent. *Applied Chemistry*, 7(24), 19-32. (in Persian)
- [14] Xu, Y., Jin, S., Xu, H., Nagai, A., & Jiang, D. (2013). Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application. *Chemical Society Reviews*, 42(20), 8012-8031.
- [15] Hou, Z., Theyssen, N., Brinkmann, A., & Leitner, W. (2005). Biphasic aerobic oxidation of alcohols catalyzed by poly (ethylene glycol)-stabilized palladium nanoparticles in supercritical carbon dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(9), 1346-1349.
- [16] Beller, M., Fischer, H., Kühlein, K., Reisinger, C. P., & Herrmann, W. A. (1996). First palladium-catalyzed Heck reactions with efficient colloidal catalyst systems. *Journal of organometallic chemistry*, 520(1-2), 257-259.
- [17] Seyfi, S., (2017), Synthesis, Characterization, Crystal Structure Determination, Solution Studies and Density Functional Theory (DFT) Investigation of Transition Metal (Pd & Hg (II)) Complexes, Containing Triazole, Tetrazole, 2,2'- bipyridine and 1,10-phenanthroline Derivatives (Ph.D Thesis, Damghan University).
- [18] Seyfi, S., Alizadeh, R., Ganji, M. D., & Amani, V. (2017). Palladium (II) complexes with 1, 2, 4-triazole derivative & ethylene diamine as ligands, synthesis, characterization, luminescence study & crystal structure determination. *Polyhedron*, 134, 302-315.
- [19] Zhang, J., Duan, L., Jiang, D., Lin, Q., & Iwasa, M. (2005). Dispersion of TiN in aqueous media. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 209-215.

- [20] Kalsi, P. S. (2016). *Spectroscopy of Organic Compounds*, New Age International Pvt Ltd Publishers.
- [21] Durig, J. R., Layton, R., Sink, D. W., & Mitchell, B. R. (1965). Far infrared spectra of palladium compounds—I. The influence of ligands upon the palladium chloride stretching frequency. *Spectrochimica Acta*, 21(8), 1367-1378.
- [22] Seyfi, S., Alizadeh, R., Ganji, M. D., & Amani, V. (2018). Synthesis, spectral and luminescence study, crystal structure determination and DFT calculation of binuclear palladium (II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 298-311.
- [23] Majdolashrafi, M. S., Raissi Shabari, A., & Amani, V. (2018). Binuclear paddle-wheel platinum (II) and platinum (III) complexes containing 4-methyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol ligand: Synthesis, X-ray studies, and spectroscopic characterization. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 193(7), 415-422.
- [24] Mercury 1.4. 1. Copyright Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road.
- [25] Ghadermazi, M., Taheriha, M., & Amani, V. (2015). Zinc (II) and Cadmium (II) Mixed-Ligand Coordination Polymers Constructed from 4-Methyl-1, 2, 4-triazole-3-thiol and Ethylene Diamine: X-ray Studies, Spectroscopic Characterization, and Thermal Analyses. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25, 712-719.
- [26] Tura, J. M., Regull, P., Victori, L., & De Castellar, M. D. (1988). XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods. *Surface and interface analysis*, 11(8), 447-449.
- [27] Seyfi, S., Alizadeh, R., Ganji, M. D., & Amani, V. (2019). Polymorphism of Palladium (II) Complexes: Crystal Structure Determination, Luminescence Properties, Hirshfeld Surface Analyses and DFT/TD-DFT Studies. *ChemistrySelect*, 4(20), 6209-6218.
- [28] Taheriha, M., Ghadermazi, M., & Amani, V. (2016). Dimeric and polymeric mercury (II) complexes of 1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrazole-5-thiol: Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization, and thermal analyses. *Journal of Molecular Structure*, 1107, 57-65.