

به نام خدا

رسوب‌دهی الکتریکی در مایعات یونی

فرانک اندرس، اندرو ابوت و داگلاس آر. مک فارلین

Frank Endres, Douglas MacFurlane, and Andrew Abbott

مترجم:

دکتر سیده زینب حسینی

کلیه حقوق مادی و معنوی این کتاب برای انتشارات پژوهشی نوآوران شریف محفوظ است و هیچ شخص حقیقی یا حقوقی حق چاپ و نشر تمام یا بخشی از این اثر را بدون موافقت کتبی ناشر به هر صورت اعم از فتوکپی، بلی کی، جزوه و ... ندارد و متخلفین به موجب بند ۵ ماده ۲ قانون حمایت از ناشرین مصوب مجلس محترم شورای اسلامی تحت پیگرد قانونی قرار می‌گیرند.

(انتشارات پژوهشی نوآوران شریف)

عنوان و نام پدیدآورنده: رسوب‌دهی الکتریکی در مایعات یونی / [ویراستاران] فرانک اندرس، اندرو ابوت، داگلاس آر. مک فارلین؛ مترجم سیده‌زینب حسینی.

مشخصات نشر: تهران: پژوهشی نوآوران شریف، ۱۴۰۱.

مشخصات ظاهری: ۵۰۰ ص.؛ مصور، جدول، نمودار.

شابک: 978-622-6937-31-3

وضعیت فهرست نویسی: فیپا

یادداشت: عنوان اصلی: Electrodeposition from ionic liquids, 2008

موضوع: مایعات یونی / Ionic Liquids

موضوع: محلول‌های یونی / Ionic solutions

موضوع: رسوب‌دهی الکتروفوریتیکی / Electrophoretic deposition

شناسه افزوده: اندرس، فرانک، ویراستار

شناسه افزوده: ابوت، اندرو، ویراستار

شناسه افزوده: مک‌فارلین، داگلاس آر.، ویراستار

شناسه افزوده: حسینی، سیده‌زینب، ۱۳۶۰ - مترجم

رده‌بندی کنگره: QD۵۶۱

رده‌بندی دیویی: ۵۴۱/۳۷۲

شماره کتابشناسی ملی: ۸۸۳۱۷۶۳

تهران - انقلاب - خیابان جمال‌زاده جنوبی - بعد از سینما - خیابان چنگیزی -
 خیابان زرین قدم - بن بهت مهربان - پلاک ۲۱ - واحد ۱
 تلفن: ۰۲۱۶۶۹۱۶۷۹۶ - ۰۲۱۶۶۹۱۶۷۳۴ - ۰۹۱۲۳۰۱۷۶۱۶ - ۰۹۱۰۹۱۹۲۵۷۳



عنوان کتاب: رسوب‌دهی الکتریکی در مایعات یونی

مترجم: دکتر سیده زینب حسینی

ناشر: پژوهشی نوآوران شریف

نوبت چاپ: چاپ اول / نیمه اول ۱۴۰۱

تیراژ: ۵۰۰ نسخه

صفحه‌آرایی: سحر ابراهیمی

قیمت: ۱۹۵۰۰۰۰ ریال

برای کسب اطلاعات بیشتر از این مجموعه به آدرس تلگرامی زیر مراجعه فرمایید.

https://t.me/khf_sharif

کانال‌های تلگرامی بخش شیمی:

https://t.me/chemistry_sharif

https://t.me/chemistry1_sharif

مقدمه

حدود ده سال پیش تنها حدود بیست مقاله در سال با موضوع «مایعات یونی»^۱ یا «نمک‌های مذاب در دمای اتاق»^۲ وجود داشت. از این رو اصطلاح «مایع یونی» برای بیشتر جامعه علمی آن زمان ناشناخته بود. علاوه بر این، عملاً هیچ اطلاعی از آن در صنعت وجود نداشت و فقط گروه معدودی در سراسر جهان در حال بررسی مایعات یونی بودند. مایعات یونی به عنوان یک کنجکاوی دانشگاهی شناخته شده بود. هنگامی که یکی از ما (F.E.) تحقیقات مستقل خود را در سال ۱۹۹۶ با موضوع «نمک‌های مذاب در دمای اتاق» آغاز کرد، بسیاری از محققین به او در مورد فعالیت روی موضوع خارج از محدوده هشدار دادند. دلیل این نظرات چه بود؟ از دهه ۱۹۵۰ تا حدود ۱۹۹۵ بیشتر افراد جامعه مطالعاتی را با مایعات یونی مبتنی بر $AlCl_3$ انجام داده بودند که اغلب مایعات یونی «نسل اول» نامیده می‌شوند. این‌ها مایعات رطوبت‌زا هستند و در معرض رطوبت، باعث آزاد شدن HCl و انواع اکسوکلوآلومینات‌ها می‌شوند. قابلیت تولید مجدد این مایعات، یا به یک جو گاز بی اثر کاملاً کنترل شده با غنظت آب بسیار کم، یا حداقل در شرایط بسته ظرف با آلودگی محدود نیاز دارد. بنابراین، کار با این مایعات دشوار و دارای اهمیت عملی کمی است. از طرف دیگر، آن‌ها به عنوان «نمک‌های مذاب در دمای اتاق» دارای پنجره‌های الکتروشیمیایی جذابی بودند و اجازه رسوب الکتریکی فلزات محب و آلومینیوم و آلیاژهای آن را به صورت لایه‌های ضخیم میکرومتری فراهم می‌کنند. آلومینیوم فلز کاملاً جالبی است زیرا خود منفعل است، بنابراین در زیر هوا به طور خود به خود یک لایه اکسید تشکیل می‌دهد که از فلز موجود در (لایه) زیر در برابر خوردگی بیشتر محافظت می‌کند.

این جان ویلکس^۳ بود که فهمید «نمک‌های مذاب در دمای اتاق» تنها در صورتی که در شرایط محیط پایدار باشند، توجه گسترده‌ای را جلب خواهند کرد. گروه ویلکس با استفاده از آنیون‌های PF_6^- و BF_4^- جزئیات اولین مایع را در سال ۱۹۹۲ منتشر کردند، دومین گزارش آن‌ها، نشان دهنده شکاف اختلاط^۴ با آب است. بنابراین می‌توان این مایعات را در اصل بدون آب ساخت. (امروز می‌دانیم که مایعات یونی حاوی PF_6^- و BF_4^- در حضور آب در معرض تجزیه قرار می‌گیرند). مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که حتی این مایعات یونی «اولیه» دارای

¹ ionic liquids

² room-temperature molten salts

³ John Wilkes

⁴ miscibility gap

پنجره‌های گسترده الکتروشیمیایی حدود ۴ ولت با حد کاتدی ۲- تا ۲/۵- ولت در مقابل NHE هستند. این حد کاتدی باید از نظر ترمودینامیکی، به اندازه کافی گسترده باشد تا بسیاری از عناصر واکنش‌پذیر را الکتروپوزیت کند.

حدود سال ۱۹۹۵، سدون^۱ فهمید که عبارت «نمک‌های مذاب در دمای اتاق» مخالف آن چیزی است که تولید شده است. عبارت «نمک مذاب» همیشه با «دمای بالا» همراه بود. همان‌طور که ویراستاران (و بسیاری از نویسندگان) این کتاب مجبور به تجربه بودند. معرفی اصطلاح «مایعات یونی» برای نمک‌های مذاب کم ذوب با دمای ذوب زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (تعریف در واقع توسط والدن^۲ در سال ۱۹۱۴ ابداع شد) تمایز مشخصی ایجاد کرد و اصطلاح جدید «مایع یونی» بی‌سابقه ظاهر شد. در اواخر دهه ۱۹۹۰ اولین مقالات مربوط به الکتروپوزیشن (رسوب‌دهی الکتریکی) نقره و مس در مایعات یونی بر اساس BF₄ و PF₆ منتشر شد. از این مقالات اولیه بلافاصله مشخص شد که رسوب‌دهی الکتریکی مایعات یونی بی‌اهمیت نیست و در واقع پیچیده‌تر از استفاده از مایعات یونی مبتنی بر AICl₃ است. علاوه بر نگرانی‌های ویسکوزیته و رسانایی، ناخالصی‌هایی مانند آب، هالیدها و ترکیبات آلی به عنوان مشکلات اساسی برای این مواد نام برده شدند.

بنابراین، تقریباً بیست سال دانش اینها در مورد مایعات یونی مبتنی بر AICl₃ را با دشواری می‌توان به این گروه جدید از مایعات یونی منتقل کرد، زیرا اسیدیته/بازیستیته لوئیس آنها کاملاً متفاوت بود. بنابراین، الکتروشیمی این مایعات یونی به دلیل دوم باید کم و بیش دوباره از نو بررسی شود. با این وجود، پیشرفت کند نبود و فقط در سال ۲۰۰۲ تعداد ۶۰۰ مقاله در زمینه مایعات یونی وجود داشت که حدود ۱۰٪ آنها بر جنبه‌های الکتروشیمیایی تمرکز داشتند. در سال‌های بعد مایعات یونی پایدارتر با پنجره‌های الکتروشیمیایی گسترده‌تر تولید شده و پتانسیل‌های تجزیه کاتدی تا ۳ ولت در برابر NHE گزارش شده است، که در چیدای را به سمت الکتروپوزیشن بسیاری از عناصر واکنش‌دهنده مانند Si، Ge، Ta و Al باز کرد.

اخیراً یک دسته جدید از حلال‌های اویکتیک مبتنی بر کولین کلرید ایجاد شده است. این‌ها در شرایط محیطی به راحتی قابل کنترل هستند و بسیاری از مشکلات موجود در محلول‌های آبی را برطرف می‌کنند. آنها همچنین اولین مایعات مناسب از نظر اقتصادی را ارائه می‌دهند که می‌تواند در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. از آنجا که در چند سال گذشته علاقه الکتروشیمیست‌ها و الکتروپلاترهای کلاسیک (فعالین آبکاری الکتریکی) به مایعات یونی به شدت افزایش یافته است، ما در سال ۲۰۰۶ تصمیم گرفتیم تا جنبه‌های اصلی

^۱ Seddon

^۲ Walden

الکتروپوزیشن در مایعات یونی را در کتاب حاضر جمع‌آوری کنیم. این کتاب توسط گروهی از نویسندگان خبره در اواخر سال ۲۰۰۶ و نیمه اول سال ۲۰۰۷ به رشته تحریر درآمده است و بنابراین وضعیت موضوع را در آن مقطع زمانی توصیف می‌کند. در فصل ۱ انگیزه و مفاهیم اساسی الکتروپوزیشن در مایعات یونی مطرح شده است. در فصل ۲ مقدمه‌ای بر اصول سنتز مایعات یونی به عنوان زمینه برای کسانی که ممکن است برای اولین بار از این مواد استفاده می‌کنند، ارائه شده است. در حالی که بیشتر مایعات یونی مورد بحث در این کتاب از منابع تجاری در دسترس است، مهم است که خواننده از روش‌های سنتز آگاهی داشته باشد تا مسائل ناخالصی به وضوح درک شود. با این وجود، از آنجا که توضیحات جامع از حوصله این کتاب خارج است، خواننده برای جزئیات بیشتر به چاپ دوم مایعات یونی در سنتز^۱، ویرایش شده توسط پیتر ولسریشید^۲ و تام ولتون^۳ ارجاع داده می‌شود. فصل ۳ خصوصیات فیزیکی مایعات یونی را خلاصه می‌کند و در فصل ۴ نتایج تحریک الکترودی ارائه شده است. فصل ۴ همچنین برخی جنبه‌های مشکل‌ساز در استفاده از مایع یونی را مورد تأکید قرار می‌دهد. می‌توان انتظار داشت که با پتانسیل تجزیه تا ۳ ولت در برابر NHE، تمام عناصر موجود بتوانند رسوب کنند؛ متأسفانه، وضعیت به همین سادگی نیست و رسوب تانتالوم به عنوان نمونه‌ای از مسائل مورد بحث قرار گرفته است. در فصل ۵ رسوب‌دهی الکتریکی آنیازها، همراه با رسوب نیمه‌هادی‌ها و پلیمرهای رسانا بررسی می‌شود. رسوب پلیمرهای رسانا هنوز در مقالات، کمی نادیده گرفته شده است، اگر چه حد گسترده تجزیه‌اندکی اجازه می‌دهد تا حتی بنزن^۴ در مایعات یونی به راحتی به پلی - (P- فنیلن)، پلیمریزاسیون شود. فصل ۸ اصول رسوب نانومتری و همچنین چند نمونه رسوب نانومتری در مایعات یونی را خلاصه می‌کند. فصل ۹ نشان می‌دهد که چگونه می‌توان از میکروسکوپ کاوشگر اسکن^۵ برای مطالعه الکتروپوزیشن فلزات در مقیاس زیر- میکرو^۶ و نانو- مقیاس^۷ استفاده کرد. از STM در محل^۸ نیز برای کاوش ناخالصی‌ها در محدوده غلظت بسیار کم^۹ استفاده می‌شود. فصل ۱۰ به یک زمینه جدید اختصاص دارد. یعنی الکتروشیمی پلاσμα. با استفاده از پلاسمای تخلیه

¹ second edition of *Ionic Liquids in Synthesis*

² Peter Wasserscheid

³ Tom Welton

⁴ benzene

⁵ scanning probe microscopy

⁶ Submicro-

⁷ nano-scale

⁸ *In situ* STM

⁹ ultralow

درخشان^۱ در سطح مایع یونی حاوی یون‌های فلزی، می‌توان سوسپانسیون‌هایی از نانوذرات را ایجاد کرد، به عنوان مثال کاتالیزورها، که ممکن است مورد توجه باشد. فصل ۱۱ به جنبه‌های فنی مانند واکنش‌های الکتروود شمارشگر، الکتروودهای مرجع (یک موضوع بسیار پیچیده)، ارتقا، بازیافت و ناخالصی‌ها اختصاص یافته است. همان‌طور که صنعت مقیاس تولید را افزایش می‌دهد، تمرکز بر هزینه و خلوص از اهمیت فزاینده‌ای برخوردار می‌شود.

در فصل ۱۲ ما برخی پروتکل‌های آبکاری را ارائه می‌دهیم، که خواننده را قادر می‌سازد آزمایشات رسوب‌دهی الکتریکی در مایعات یونی را آغاز کند. در فصل ۱۳ ما سعی کرده‌ایم جهت‌گیری‌های آینده این حوزه را مشخص کنیم و جنبه‌های چالش برانگیز را که به نظر ما بررسی بیشتری نیاز دارند، خلاصه کنیم. مطمئناً، چون این رشته در یک مرحله توسعه دائمی قرار دارد، چنین فصلی به سختی می‌تواند جامع باشد، اما امیدواریم که افکار ما، که مبتنی بر چندین سال تجربه هستند، به تحریک بیشتر زمینه «الکتروودپوزیشن در مایعات یونی» کمک کنند.

فرانک اندرس، اندرو ابوت و دایگلاس آر. مک فارلین

یوکوهاما، ژاپن. دسامبر ۲۰۰۷

www.ketab.ir

^۱ glow-discharge plasma

۳	مقدمه
---	-------

فصل اول: چرا از مایعات یونی برای الکتروذپوزیشن استفاده می شود؟

۱۹	۱-۱ محلول های غیر آبی
۲۰	۲-۱ سیال های (مایع) یونی
۲۱	۳-۱ مایع یونی چیست؟
۲۴	۴-۱ پتانسیل تکنولوژیکی مایعات یونی
۳۱	۵-۱ نتایج اظهار شده
۳۳	References

فصل دوم: سنتز مایعات یونی

۳۵	۱-۲ سنتز مایعات یونی کاتیونیک
۳۵	۱-۱-۲ مقدمه
۳۷	۲-۱-۲ سنتز مایعات یونی مبتنی بر هالوآلومینات و دمای - محیط
۳۷	۱-۲-۱-۲ مقدمه
۳۸	۲-۲-۱-۲ واکنش کوآترنیزاسیون (چهاروجهی شدن)
۴۱	۳-۲-۱-۲ سنتز کلروآلومینات
۴۴	۳-۱-۲ داده های فیزیکی مایعات یونی مبتنی بر هالوآلومینات
۴۴	۲-۲ مایعات یونی پایدار در آب و هوا
۴۴	۱-۲-۲ مقدمه
۴۸	۲-۲-۲ مایعات یونی بر پایه تترا فلئورو بورات و هگزافلوروفسفات
۵۰	۳-۲-۲ مایعات یونی بر پایه تری فلات و تری فلئورو استات
۵۲	۴-۲-۲ مایعات یونی بر پایه بیس تری فلامید
۵۴	۵-۲-۲ مایعات یونی بر پایه ترپس پنتا فلئورو اتیل تری فلئورو فسفات
۵۴	۶-۲-۲ مایعات یونی بر پایه سیانو
۵۵	۷-۲-۲ تأثیر آنیون بر خصوصیات فیزیکیوشیمیایی مایع یونی
۵۷	۸-۲-۲ نتیجه گیری اظهارات
۵۸	۳-۲ مایعات یونی مبتنی بر اوبینکتیک
۶۱	۱-۳-۲ اوبینکتیک نوع اول

۶۷		اویتکتیک‌های نوع دوم	۲-۳-۲
۶۸		اویتکتیک‌های نوع سوم	۳-۳-۲
۷۱		مدل سازی ویسکوزیته و رسانایی	۴-۳-۲
۷۲		نتیجه گیری	۵-۳-۲
۷۵		References	

فصل سوم: خصوصیات فیزیکی مایعات یونی برای کاربردهای الکتروشیمیایی

۸۱		مقدمه	۱-۳
۸۱		خصوصیات حرارتی	۲-۳
۸۲		نقطه ذوب	۱-۲-۳
۸۲		اثر شعاع یونی	۱-۱-۲-۳
۸۳		تأثیر ساختار کاتیون بر نقطه ذوب	۲-۱-۲-۳
۸۶		گونه‌های آنیون	۳-۱-۲-۳
۸۸		دمای انتقال حالت	۲-۲-۳
۸۸		دمای تجزیه حرارتی	۳-۲-۳
۸۹		تبلور مایع و انتقال جامد-مایع	۴-۲-۳
۹۰		رسانایی گرمایی	۵-۲-۳
۹۱		فشار بخار	۶-۲-۳
۹۲		ویسکوزیته	۳-۳
۹۳		دانسیته	۴-۳
۹۴		ضریب شکست	۵-۳
۹۶		قطبیت	۶-۳
۹۷		رنگ‌پذیری حلال‌بوشی	۱-۶-۳
۹۷		رنگ بنائین ریچارد	۲-۶-۳
۹۸		پارامتر کاملت - تافت	۳-۶-۳
۱۰۱		استیل استونائوتترامتیل اتیل دی آمین مس (۲)	۴-۶-۳
۱۰۲		پیرن	۵-۶-۳
۱۰۳		Nile Red	۶-۶-۳
۱۰۳		حلالیت نمک‌های فلزی	۷-۳
۱۰۶		خواص الکتروشیمیایی	۸-۳
۱۰۶		پنج‌جود پتانسیل	۱-۸-۳
۱۰۹		هدایت یونی	۲-۸-۳