

فهرست مطالب

فصل اول: نانوذرات اکسید فلزی

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| مقدمه..... | ۱ |
| ۱-۱- نانوذرات..... | ۵ |
| ۱-۲- روش‌های ساخت نانوذرات..... | ۶ |
| ۱-۲-۱- روش‌های فیزیکی..... | ۶ |
| ۱-۲-۱-۱- لیتوگرافی..... | ۷ |
| ۱-۲-۱-۲- فرآوری مکانیکی..... | ۸ |
| ۱-۲-۱-۳- تغییر شکل‌دهی پلاستیکی شدید..... | ۹ |
| ۱-۲-۱-۴- اختلاط شدید..... | ۹ |
| ۱-۲-۱-۵- فشرده‌سازی پودر..... | ۹ |
| ۱-۲-۱-۶- آسیابهای پرانرژی..... | ۱۰ |
| ۱-۲-۱-۷- روش گرمایی..... | ۱۰ |
| ۱-۲-۲-۱- روش شیمیایی..... | ۱۱ |
| ۱-۲-۲-۱- روش انباشت الکتروشیمیایی..... | ۱۱ |
| ۱-۲-۲-۱- رسوبدهی فاز گاز..... | ۱۲ |
| ۱-۲-۲-۲-۱- رسوبدهی شیمیایی بخار..... | ۱۲ |
| ۱-۲-۲-۲-۱- رسوبدهی فیزیکی بخار..... | ۱۳ |
| ۱-۲-۲-۲-۱- سنتز بر پایه آئروسل..... | ۱۳ |
| ۱-۲-۲-۲-۱- تراکم شیمیایی بخار..... | ۱۴ |

- ۱-۲-۲-۵- سنتز سیال فوق بحرانی ۱۴
- ۱-۲-۲-۶- رسوبدهی از فاز مایع ۱۵
- ۱-۲-۲-۷- سل- ژل ۱۵
- ۱-۳-۱- نانو ساختار اکسید وانادیوم (V_2O_5) ۱۶

فصل دوم: اسیدهای آمینه و ثابت تشکیل کمپلکس‌ها

- ۲-۱- پیشینه تحقیق ۱۸
- ۲-۲- کمپلکس ۱۹
- ۲-۳- تاریخچه ۲۰
- ۲-۳-۱- نظریه ورنر ۲۰
- ۲-۴- ثابت پایداری ۲۰
- ۲-۵- کارهای اخیر ۲۱
- ۲-۶- تعریف ثابت تعادل ۲۱
- ۲-۶-۱- روشهای تجربی برای اندازه گیری ثابت تعادل کمپلکس ۲۲
- ۲-۶-۱-۱- پلاروگرافی ۲۲
- ۲-۶-۱-۲- هدایت سنجی ۲۳
- ۲-۶-۱-۳- پتانسیومتری ۲۳
- ۲-۷- اندازه گیری پتانسیل با الکتروود شیشه ۲۵
- ۲-۷-۱- انواع خطاها در الکتروود شیشه‌ای ۲۵
- ۲-۸- عوامل مؤثر بر تشکیل و پایداری کمپلکس ۲۶
- ۲-۸-۱- اثر یون فلزی ۲۶
- ۲-۸-۲- اثر شعاع یونی ۲۷

| | |
|----|---|
| ۲۷ | ۳-۸-۲- پتانسیل یونیزاسیون |
| ۲۷ | ۴-۸-۲- اثر لیگاند |
| ۲۷ | ۵-۸-۲- قدرت یونی |
| ۲۸ | ۶-۸-۲- اثر دما |
| ۲۹ | ۷-۸-۲- اثر حلال |
| ۳۰ | ۸-۲- ترمودینامیک تشکیل کمپلکس |
| ۳۰ | ۹-۲- انواع کمپلکس |
| ۳۰ | ۹-۲- ۱- کمپلکسهای ورنر یا کلاسیک |
| ۳۰ | ۹-۲- ۲- کمپلکسهای آلی فلزی |
| ۳۱ | ۹-۲- ۳- کمپلکسهای کلاستر یا خوشه‌ای |
| ۳۱ | ۱۰-۲- عدد کوئوردیناسیون |
| ۳۱ | ۱۱-۲- عوامل مؤثر در تشکیل کمپلکس |
| ۳۱ | ۱۱-۲- ۱- لیگاند |
| ۳۲ | ۱۱-۲- ۱- ۱- انواع لیگاند |
| ۳۲ | ۱۲-۲- کاربردهای پزشکی یون‌های فلزی |
| ۳۲ | ۱۳-۲- پروتئینها |
| ۳۳ | ۱۴-۲- ساختار آمینواسیدها |
| ۳۴ | ۱۴-۲- ۱- طبقه‌بندی اسیدهای آمینه |
| ۳۴ | ۱۴-۲- ۱- ۱- اسیدهای آمینه غیرقطبی |
| ۳۴ | ۱۴-۲- ۲- ۱- اسیدهای آمینه قطبی بدون بار |
| ۳۵ | ۱۴-۲- ۳- ۱- اسیدهای آمینه قطبی با بار منفی |
| ۳۵ | ۱۴-۲- ۴- ۱- اسیدهای آمینه قطبی دارای بار مثبت |

| | |
|----|---|
| ۳۵ | ۲-۱۴-۱-۵- اسیدهای آمینه کمیاب |
| ۳۶ | ۲-۱۴-۱-۶- اسیدهای آمینه غیر پروتئینی |
| ۳۶ | ۲-۱۵- ساختار دوقطبی اسید آمینه‌ها |
| ۳۶ | ۲-۱۶- نقطه ایزوالکتریک |
| ۳۷ | ۲-۱۷- تقسیم بندی پروتئینها از لحاظ ساختمان آنها |
| ۳۷ | ۲-۱۷-۱- ساختمان اول |
| ۳۷ | ۲-۱۷-۲- ساختمان دوم |
| ۳۷ | ۲-۱۷-۳- ساختمان سوم |
| ۳۸ | ۲-۱۷-۴- ساختمان چهارم |
| ۳۸ | ۲-۱۸- تریپتوفان |
| ۳۹ | ۲-۱۹- فنیل آلانین |

فصل سوم: بخش تجربی

| | |
|----|--|
| ۴۱ | ۳-۱- مقدمه |
| ۴۱ | ۳-۱-۱- روش محاسبه ثابت پایداری کمپلکس فلزات با اسید آمینه‌ها |
| ۴۵ | ۳-۲- ثابتهای ترموینامیکی |
| ۴۷ | ۳-۳- بخش تجربی |
| ۴۷ | ۳-۳-۱- مواد لازم |
| ۴۸ | ۳-۳-۲- وسایل مورد نیاز |
| ۴۸ | ۳-۴- کالیبراسیون pH متر |
| ۴۹ | ۳-۵- استاندارد کردن پرکلریک اسید و سدیم هیدروکسید |
| ۴۹ | ۳-۶- روش کار |

| | |
|----|---|
| ۴۹ | ۳-۶-۱- سنتز نانوذره اکسیدوانادیوم |
| ۵۱ | ۳-۷-۷- بهینه‌سازی غلظت واکنشگرها |
| ۵۲ | ۳-۷-۱- تهیه محلول |
| ۵۳ | ۳-۸-۸- جداول و منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری |
| ۵۳ | ۳-۸-۱- جداول و نمودارهای تنظیم pH |
| ۵۵ | ۳-۸-۲- جداول مربوط به تیتراسیون |
| ۶۴ | ۳-۸-۳- منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری |
| ۶۷ | ۳-۹- هدایت‌سنجی |
| ۶۷ | ۳-۱۰- ولتامتری چرخه‌ای |
| ۶۹ | ۳-۱۰-۱- واکنش‌های الکتروود |
| ۷۰ | ۳-۱۰-۲- تهیه محلول به منظور ارزیابی به وسیله ولتامتری چرخه‌ای |

فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

| | |
|----|--|
| ۷۲ | ۴-۱- فرم‌های مختلف اسیدهای آمینه در محیط آبی |
| ۸۱ | ۴-۲- نتیجه‌گیری |
| ۸۲ | ۴-۳- طیف FT-IR |
| ۸۵ | ۴-۴- طیف UV-Vis |
| ۸۷ | ۴-۵- طیف فلورسانس |
| ۸۸ | ۴-۶- ولتامتری چرخه‌ای |

فهرست جداول

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۵۲ | جدول (۱-۳) - بهینه سازی و به دست آوردن بهترین غلظت |
| ۵۳ | جدول (۲-۳) - تصحیح pH در محیط بازی در آب |
| ۵۴ | جدول (۳-۳) - تصحیح pH در محیط اسیدی |
| ۵۶ | جدول (۴-۳) - داده‌های تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس وانادیوم (V) - فنیل آلانین در آب با سدیم هیدروکسید استاندارد شده دردمای ۲۵ °C |
| ۵۷ | جدول (۵-۳) - داده‌های تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانوانادیوم اکسید-فنیل آلانین در آب با سدیم هیدروکسید استاندارد شده دردمای ۲۵ °C |
| ۵۸ | جدول (۶-۳) - داده‌های تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس وانادیوم (V) - تریپتوفان در آب با سدیم هیدروکسید استاندارد شده دردمای ۲۵ °C |
| ۵۹ | جدول (۷-۳) - داده‌های تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانوانادیوم اکسید - تریپتوفان در آب با سدیم هیدروکسید استاندارد شده دردمای ۲۵ °C |
| ۶۰ | جدول (۸-۳) - داده‌های تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس وانادیوم (V) - فنیل آلانین در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰) با سدیم هیدروکسید استاندارد شده دردمای ۲۵ °C |
| ۶۱ | جدول (۹-۳) - داده‌های تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانوانادیوم اکسید- فنیل آلانین در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰) با سدیم هیدروکسید استاندارد شده دردمای ۲۵ °C |
| ۶۲ | جدول (۱۰-۳) - داده‌های تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس وانادیوم (V) - تریپتوفان در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰) با سدیم هیدروکسید استاندارد شده دردمای ۲۵ °C |
| ۶۳ | جدول (۱۱-۳) - داده‌های تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانوانادیوم اکسید- تریپتوفان در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰) با سدیم هیدروکسید استاندارد شده دردمای ۲۵ °C |
| ۶۷ | جدول (۱۲-۳) - اندازه گیری هدایت V_2O_5 و $V(V) - Trp$ |

| | |
|--|----|
| جدول (۴-۱) - مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی V(V)-Phe در آب در دماهای مختلف | ۷۳ |
| جدول (۴-۲) - مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی Nano-V(V)-Phe در آب در دماهای مختلف | ۷۴ |
| جدول (۴-۳) - مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی V(V)-Trp در آب در دماهای مختلف | ۷۵ |
| جدول (۴-۴) - مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی Nano-V(V)-Trp در آب در دماهای مختلف | ۷۶ |
| جدول (۴-۵) - مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی V(V)-Phe در مخلوط حلال آب-دی اکسان (۵۰-۵۰) در دماهای مختلف | ۷۷ |
| جدول (۴-۶) - مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی Nano-V(V)-Phe در مخلوط حلال آب-دی اکسان (۵۰-۵۰) در دماهای مختلف | ۷۸ |
| جدول (۴-۷) - مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی V(V)-Trp در مخلوط حلال آب-دی اکسان (۵۰-۵۰) در دماهای مختلف | ۷۹ |
| جدول (۴-۸) - مقادیر لگاریتم ثابت‌های پایداری، انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی Nano-V(V)-Trp در مخلوط حلال آب-دی اکسان (۵۰-۵۰) در دماهای مختلف | ۸۰ |

فهرست نمودارها

| صفحه | عنوان |
|------|-----------------------------------|
| ۵۴ | نمودار (۳-۱) - تصحیح بازی pH متر |
| ۵۵ | نمودار (۳-۲) - تصحیح اسیدی pH متر |

فهرست شکل‌ها

| عنوان | صفحه |
|--|------|
| شکل ۱-۱- نانو تیوپ‌های کربن نشست داده شده به وسیله CVD | ۱۲ |
| شکل (۱-۲)- ساختار اسید آمینه تریپتوفان | ۳۸ |
| شکل (۲-۲)- ساختار اسید آمینه فنیل آلانین | ۳۹ |
| شکل (۱-۳)- ساختار کلی تشکیل کمپلکس اسید آمینه با فلز | ۴۲ |
| شکل (۲-۳)- الگوی تفرق اشعه ایکس نانو ذره V_2O_5 | ۵۰ |
| شکل (۳-۳)- تصویر TEM از نانو ذره V_2O_5 | ۵۱ |
| شکل (۴-۳)- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس وانادیوم - فنیل آلانین در آب با سدیم هیدروکسید استاندارد شده در دمای $25^{\circ}C$ | ۶۴ |
| شکل (۵-۳)- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانووانادیوم اکسید - فنیل آلانین در آب با سدیم هیدروکسید استاندارد شده در دمای $25^{\circ}C$ | ۶۴ |
| شکل (۶-۳)- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس وانادیوم (V)- تریپتوفان در آب با سدیم هیدروکسید استاندارد شده در دمای $25^{\circ}C$ | ۶۵ |
| شکل (۷-۳)- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانووانادیوم اکسید - تریپتوفان در آب با سدیم هیدروکسید استاندارد شده در دمای $25^{\circ}C$ | ۶۵ |
| شکل (۸-۳)- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس وانادیوم - فنیل آلانین در مخلوط حلال آب- دی اکسان (۵۰-۵۰) با سدیم هیدروکسید استاندارد شده در دمای $25^{\circ}C$ | ۶۵ |
| شکل (۹-۳)- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانووانادیوم اکسید- فنیل آلانین در مخلوط حلال آب- دی اکسان (۵۰-۵۰) با سدیم هیدروکسید استاندارد شده در دمای $25^{\circ}C$ | ۶۶ |

شکل (۳-۱۰) - منحنی تیتراسیون کمپلکس وانادیوم (V) - تریپتوفان در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰) با سدیم هیدروکسید استاندارد شده در دمای ۲۵°C..... ۶۶

شکل (۳-۱۱) - منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانوانادیوم اکسید - تریپتوفان در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰) با سدیم هیدروکسید استاندارد شده در دمای ۲۵°C..... ۶۶

شکل (۳-۱۲) - شمایی از ولتاموگرام چرخه ای..... ۶۸

شکل (۳-۱۳) - نمودار جریان - پتانسیل..... ۶۹

شکل (۴-۱) - $\log K_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس V(V)-Phe در آب..... ۷۳

شکل (۴-۲) - $\log K_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس Nano-V(V)-Phe در آب..... ۷۳

شکل (۴-۳) - $\log K_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس V(V)-Trp در آب..... ۷۵

شکل (۴-۴) - $\log K_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس Nano-V(V)-Trp در آب..... ۷۶

شکل (۴-۵) - $\log K_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس V(V)-Phe در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰)..... ۷۷

شکل (۴-۶) - $\log K_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس Nano-V(V)-Phe در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰)..... ۷۸

شکل (۴-۷) - $\log K_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس V(V)-Trp در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰)..... ۷۹

شکل (۴-۸) - $\log K_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس Nano-V(V)-Trp در مخلوط حلال آب - دی اکسان (۵۰-۵۰)..... ۸۰

شکل (۴-۹) - طیف FT-IR تریپتوفان..... ۸۳

شکل (۴-۱۰) - طیف FT-IR کمپلکس وانادیوم با تریپتوفان..... ۸۴

شکل (۴-۱۱) - طیف FT-IR فنیل آلانین..... ۸۴

شکل (۴-۱۲) - طیف IR-FT کمپلکس وانادیوم با فنیل آلانین..... ۸۵

شکل (۴-۱۳) - طیف UV-Vis در حلال آب ۸۶

شکل (۴-۱۴) - طیف UV-Vis در حلال آب ۸۶

شکل (۴-۱۵) - طیف فلورسانس در حلال آب ۸۷

شکل (۴-۱۶) - ولتاموگرام ناشی از الکتروکاتالیز (CPE) و نانوذره V_2O_5 ۸۸

شکل (۴-۱۷) - ولتاموگرام ناشی از الکتروکاتالیز (CPE) و NH_4VO_3 ۸۸

مقدمه

ذرات در اندازه نانو به طور گسترده مورد توجه محققین است که بیشتر به اثرکوانتومی مربوط است و خصوصیات مواد با توجه به اندازه ذرات قابل تنظیم است [۱]. مواد به شکل نانوذرات دارای خصوصیات فیزیکی، شیمیایی ویژه و متفاوت از حالت توده‌ای دارند. بزرگترین عامل مورد توجه به فاصله الکترونی و خواص نوری به عنوان توانایی‌های کاربردی در مقیاس نانو مربوط است [۲]. نانو ذرات بر اساس اندازه متفاوت ذرات و همین طور شکل‌های مختلف از طریق روش‌های متفاوتی از قبیل تثبیت بخار شیمیایی، تبخیر سریع لیزری^۱، روش سل-ژل، میکروامولسیون، هیدروترمال و سایر روش‌ها سنتز می‌شوند. مع ذلک، در بیشتر این روش‌ها نانوذرات در حالت انباشته به خاطر سطح ویژه بزرگ با انرژی سطح زیاد ننگه داشته می‌شوند، از اینرو عوامل سرپوش^۲ که ترکیبات گوگرددار نظیر تیوگلیسرول اضافه می‌شود تا از به هم چسبیدن نانوذرات جلوگیری شود [۳]. روش‌های سنتز شیمیایی نسبت به روش‌های فیزیکی در کنترل اندازه ذرات نانو دارای امتیاز هستند. روش‌های شیمیایی براساس آماده‌سازی پراکندگی‌های کلوئیدی از نانوذرات می‌باشند. بدین ترتیب که فلز اولیه در حضور یک فعال‌کننده سطح^۳ مناسب احیا می‌شود که این عامل برای کنترل رشد اندازه ذرات مناسب است [۴]. نانوذرات عناصر با عدد اکسیداسیون ۲ تا ۶ گزینه‌های ایده‌آلی برای بعد نانو می‌باشند و مطالعات گسترده‌ای بر روی خواص اپتوالکترونیکی، فوتوشیمیایی و کاربردهای نوری غیرخطی آن‌ها صورت گرفته است [۵]. فلزاتی که به مقدار خیلی کم در بدن موجودات زنده حضور دارند و برای تغذیه و فیزیولوژی بدن لازم هستند عبارتند از [۶] Se و Mn، Mo، As، V، Co، Cr، Cu، Zn، Li، Mg، Fe.

وانادیوم یک بیوعنصر است که در بسیاری از فرایندهای مختلف کاتالیتیکی و بازدارندگی درگیر است. پراکسیدهای محتوی وانادیوم، اکسیداسیون هالیدها را در حضور پراکسید هیدروژن به عنوان یک حدواسط با اکتیویته بالا کاتالیز می‌کند. فعالیت کاتالیتی خوبی از کمپلکس‌های وانادیوم (V) تک هسته‌ای با لیگاندهای سه دندانه به وسیله می‌مون^۴ و همکارانش گزارش شده است. بعد از آن تشکیل سولفید اضافی با کمپلکس وانادیوم (V) دو هسته‌ای از الکل‌های آمینه انجام شد [۷].

^۱ Laser ablation
^۲ Capping agents
^۳ Surfactants
^۴ Mimoun

تعداد زیادی از اکسیدهای وانادیوم نظیر VO ، V_2O_3 ، V_2O_4 ، VO_2 ، V_2O_5 وجود دارند. بیشتر این اکسیدها فلزات واسطه عایق^۱ نامیده می شوند. وانادیوم پنتااکسید یکی از ترکیبات پایدار از سیستم V-O است [۸]. از میان این اکسیدهای چند ظرفیتی V_2O_5 به طور گسترده تری مورد مطالعه قرار گرفته است، زیرا پایدارتر بوده و اثرات ترمودینامیکی و الکتروترمودینامیکی بهتری دارد. این ساختار نسبت به سایر ترکیبات با نسبت V-O متفاوت نیمه هادی بهتری با شکاف باند هدایت^۲ $2/3$ الکترون ولتی و انرژی اتصال تهییجی^۳ بالای ۶۰ میلی الکترون ولتی بوده که به طور گسترده تری در سنسورهای شیمیایی، کاتالیزورها، باتری های حالت جامد، بولومترها و ابزار الکتروکرومیک^۴ کاربرد دارد. همچنین این اکسید می تواند به عنوان الکتروود در خازن-های الکتروشیمیایی^۵ (ECs) به منظور افزایش قدرت استفاده شود. از ژل V_2O_5 به عنوان کاتد در باتری های یون لیتیومی استفاده می کنند [۹]. ساختار V_2O_5 می تواند از ژل یا ذرات کلئیدی پایدار بدست آید [۱۰]. در سال ۲۰۰۰ آقای پلتیه^۶ و دیگران تهیه ژل V_2O_5 را به وسیله تبادل یونی و ته نشینی از گونه های پراکسووانادیک و رسوبگذاری مجدد را مورد بررسی قرار دادند [۱۱]. کریستینا^۷ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ روی کمپلکس وانادیوم (III) با آلانین و آسپارتیک اسید مطالعاتی انجام دادند.

در این کار فرایند تشکیل کمپلکس V^{3+} با L-آلانین و L-آسپارتیک در محلول آبی در گستره pH ۱۰ تا ۲ صورت گرفت که بررسی ها به وسیله روش های پتانسیومتری و اسپکتروسکوپی انجام شد. نتایج نشان داد که آلانین با V^{3+} کمپلکس هایی در گستره غلظتی خاصی از یون فلزی تشکیل می دهد؛ با نسبت های لیگاند به فلزات بخصوصی، فقط گونه های غالب تک هسته ای به دست آمد. برای سیستم های V(III)-Ala، گونه های غالب در محلول آبی در گستره pH ۸-۴/۵، نوع ML_2 می باشد [۱۲]. در سال ۲۰۱۲ رمانوسکی^۸ کمپلکس های وانادیوم (V) را با لیگاندهای شیف با سه دندانه نامتقارن تهیه کرد، که این کمپلکس ها به وسیله آنالیز عنصری UV-Vis، IR، CD و تکنیک NMR مورد شناسایی قرار گرفتند [۱۳]. در سال ۲۰۰۸، آقای پاتل^۹ و دیگران کمپلکس های ۵ کوئوردینه اکسووانادیوم (IV) را با سیپروفلوکسین^{۱۰} و آمینو اسیدهای دودندانه تک

^۱ Metal-insulator transition

^۲ Conducting gap

^۳ Excitation binding

^۴ Electrochromic

^۵ Electrochemical capacitors

^۶ Pelletier

^۷ Krystyna

^۸ Romanowski

^۹ Pattel

^{۱۰} Ciprofloxacin

بار منفی تهیه کردند [۱۴]. آقای زنگمین^۱ در سال ۲۰۱۲ چندین نانوساختار V_2O_5 شامل نانوسیم ها^۲، نانوموم ها^۳ و نانوگلها^۴ را به روش هیدروترمال سنتز نمود، در این کار از آمونیوم مونووانادات (NH_4VO_3) به عنوان پیش ماده و پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به عنوان ماده فعال کننده سطح استفاده شد. شکل محصول (یعنی نوع نانوذره سنتز شده) به غلظت ماده فعال کننده سطح بستگی دارد [۱۵]. همین طور در همین سال راج^۵ نانوذره V_2O_5 را بدون فعال کننده سطح به وسیله روش هم رسوبی^۶ سنتز نمود [۹].

^۱ Zengmin

^۲ Nanowires

^۳ Nanowaxberries

^۴ Nanoflower

^۵ Raj

^۶ Precipitation

فصل اول

نانوذرات اکسید فلزی

۱-۱- نانوذرات

برای نانوذرات تعاریف متعددی ارائه شده است اما به طور خاص نانوذرات دارای قطری بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشند [۱۶]. به عبارتی آنها در حوزه‌ای مابین اثرات کوانتومی اتم‌ها، مولکولها و خواص مواد توده‌ای قرار می‌گیرند. مواد مختلف در این مقیاس از خود خواص متفاوت و جالبی را بروز می‌دهند.

علم و فناوری نانو (نانوتکنولوژی) توانائی بدست گرفتن کنترل ماده در ابعاد نانومتری (ملکولی) و بهره برداری از خواص و پدیده‌های این بعد در مواد، ابزارها و سیستم‌های نوین است. این تعریف ساده خود دربرگیرنده معانی زیادی می‌باشد. نانوذرات محصول نهایی یکسری از فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی کاملاً جدید که اساساً با فرایندهای معمولی متفاوت است، می‌باشند [۱۷-۱۹].

میلیونها سال است که در طبیعت ساختارهای بسیار پیچیده با ظرافت نانومتری (ملکولی) - مثل یک درخت یا یک میکروب - ساخته می‌شود. علم بشری اینک در آستانه چنگ‌اندازی به این عرصه است، تا ساختارهایی بی‌نظیر بسازد که در طبیعت نیز یافت نمی‌شوند. فناوری نانو کاربردهایی را به منصفه ظهور می‌رساند که بشر از انجام آن به کلی عاجز بوده است و پیامدهایی را در جامعه برجا می‌گذارد که بشر تصور آنها را هم نکرده است.

به عنوان مثال:

- ساخت مواد بسیار سبک و محکم برای مصارف مرسوم یا نو
- ورشکستگی صنایع قدیمی همچون فولاد با ورود تجاری مواد نو
- کاهش یافتن شدید تقاضا برای سوخت های فسیلی
- همه گیر شدن ابر کامپیوترهای بسیار قوی، کوچک و کم مصرف

- سلاحهای سبک تر، کوچکتر، هوشمندتر، دوربردتر، ارزانتر و نامرئی تر برای رادار
- شناسائی فوری کلیه خصوصیات ژنتیکی و اخلاقی و استعدادهای ابتلا به بیماری
- ارسال دقیق دارو به آدرس‌های مورد نظر در بدن و افزایش طول عمر
- از بین بردن کامل عوامل خطرناک جنگ شیمیائی و میکروبی
- از بین بردن کامل ناچیزترین آلاینده های شهری و صنعتی
- تولید انبوه مواد و ابزارهایی که تا قبل از این عملی و اقتصادی نبوده‌اند
- و بسیاری از موارد غیر قابل پیش بینی دیگر

وابستگی نانوذرات به شکل و ساختار، باعث شده است که این ترکیبات کارایی بالایی به عنوان یک کاتالیست، سنسور و ... داشته باشند [۲۰-۲۱]. مساحت سطحی بالای آنها نیز سبب تولید کاتالیزور کارا تر و مواد پرانرژی می‌گردد. نانوذرات فلزی پتانسیل بالایی به عنوان کاتالیست [۲۲]، عامل آنتی‌باکتریال [۲۳] و هدایت‌کننده‌های قوی [۲۴] دارند، همینطور در کارهای الکترونیکی [۲۵]، تحویل دارو^۱ و تصویربرداری پزشکی [۲۶] بسیار کارا هستند [۲۷].

۱-۲-۲-۱- روش‌های ساخت نانوذرات

روش‌های مختلفی برای تهیه و ساخت نانو ذرات وجود دارند که برخی از آنها عبارتند از روش سل-ژل، مکانیزم‌های تبخیر-چگالش، واکنش‌های فاز گازی ایجاد شده به وسیله لیزر یا پلاسما و یا روش‌هایی که در گروه شیمیایی مرطوب قرار می‌گیرند. اما اصلی‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات را می‌توان بصورت زیر خلاصه نمود.

۱-۲-۱-۱- روش‌های فیزیکی

در روش فیزیکی برای تولید محصول، یک ماده توده‌ای را شکل‌دهی و اصلاح می‌کنند. در حقیقت در این روش، یک ماده بزرگ را برداشته و با کاهش ابعاد و شکل‌دهی آن، به یک محصول به ابعاد نانو تبدیل می‌شود.

^۱ Drug delivery

به عبارت دیگر، اگر اندازه یک ماده توده‌ای به طور متناوب کاهش داده شود تا به یک ماده با ابعاد نانومتری برسد، از روش فیزیکی استفاده شده است. این کار اغلب و نه همیشه شامل حذف بعضی از مواد به شکل ضایعات است، مانند ماشین کاری یک بخش فلزی از یک موتور یا نانو ساختاری کردن فلزات به طریق شکل-دهی (که شامل ضایعات نیست). این روش با نام دیگر بالا به پایین نیز شناخته می‌شود.

۱-۲-۱-۱- لیتوگرافی

یکی از استراتژی‌های روش فیزیکی (بالا به پایین) در ساخت ابزار نانو، که از تکنیک لیتوگرافی^۱ متداول ایجاد شده است به عنوان نانولیتوگرافی شناخته می‌شود.

لیتوگرافی یک واژه یونانی است که از دو قسمت لیتوس (Lithos) به معنای سنگ و گرافی (Graphia) به معنای نوشتن و حکاکی کردن، تشکیل شده است. با ترجمه کلمه به کلمه این واژه به صورت حکاکی بر روی سنگ معنی می‌شود. این روش شامل تشکیل یک طرح لیتوگرافی از یک الگو روی یک ماده الکترونیک و انتقال آن طرح به ماده‌ای دیگر جهت تولید یک ابزار الکترونیکی یا نوری می‌باشد [۲۸].

لیتوگرافی یک نوع چاپ صفحه‌ای است. در روش لیتوگرافی نوری، ماده حساس به نور در معرض نور قرار می‌گیرد و با استفاده از یک ماسک، الگوی مورد نظر روی سطح ماده ایجاد می‌شود. در این فرایند سطح ماده دچار تغییر فیزیکی می‌شود. این روش در ساخت سیستم‌های میکروالکترومکانیکی کاربرد دارد [۲۹].

امروزه با رشد اکثر صنایع از جمله صنعت میکروالکترونیک^۲، ابعاد اجزا در این سیستم‌ها و به خصوص در مدارهای میکروالکترونیک به طور مداوم در حال کوچک شدن است. این پدیده می‌تواند مزایایی از جمله کاهش مصرف مواد اولیه و انرژی، کاهش قیمت تمام شده قطعات و مینیاتوریزه کردن قطعات را شامل شود. همچنین گرایش به کاهش ابعاد، منافع دیگری از جمله افزایش سرعت و راندمان قطعات الکترونیکی را نیز به دنبال دارد.

در لیتوگرافی ماشین کاری ماده مقاوم نوری در معرض نور (با طول موج مشخص) قرار گرفته و باعث اختلاف شدید حلالیت در قسمت‌هایی که در معرض نور قرار گرفته‌اند، نسبت به قسمت‌هایی که به آنها نور

^۱ Lithography
^۲ Microelectronic

تابنده نشده است، می‌گردد. در این فرایند دو حالت مقاومت مثبت و مقاومت منفی به وجود می‌آید. در مقاومت مثبت قطعه‌ای که در معرض اشعه نور قرار گرفته است باقی می‌ماند و بقیه قسمت‌ها خورده می‌شوند. ترکیبات حساس به نور معمولاً از نوع مواد آلی هستند [۳۲-۳۰].

۱-۲-۱-۲- فرآوری مکانیکی^۱:

فرآوری مکانیکی یک روش مرسوم و مثال واضحی از روش فیزیکی در سنتز مواد نانو ساختار است که بر خلاف روش شیمیایی، مواد از خوشه‌های اتمی اولیه تشکیل نشده و تنها از طریق خرد شدن و تغییر شکل پلاستیکی شدید تهیه می‌شوند. به دلیل سهولت و تجهیزات نسبتاً ارزان قیمت (در مقیاس آزمایشگاهی) و قابلیت سنتز اکثر مواد، این روش کاربرد فراوانی یافته است. در عین حال می‌توان این روش را به سادگی برای تولید در مقیاس صنعتی به کار گرفت. عمده محدودیت‌های این روش، آلودگی ناشی از محیط و اتمسفر آسیاب و نیز متراکم شدن و تجمع ذرات در حین آسیاب است.

امروزه فرآوری مکانیکی به روشی متداول جهت ساخت گستره وسیعی از نانوذرات تبدیل شده است. از جمله مزایای این روش می‌توان به سهولت فرآیند تولید، همراه با تعداد مراحل عملیاتی کم، عدم استفاده از مواد پایدارکننده و حلال‌های گران قیمت، امکان تولید مقدار زیاد محصول و رعایت مسائل زیست محیطی اشاره نمود. این ویژگی‌ها باعث شده تا آلیاژسازی به عنوان روشی ممتاز مورد توجه قرار گیرد. در سال ۱۹۶۶ جان بنجامین^۲ و همکارانش در آزمایشگاه تحقیقاتی پائول دی مریکا^۳ در کمپانی بین المللی نیکل^۴ این فرآیند را معرفی نمودند. این روش نتیجه تحقیقات طولانی مدتی بود که به منظور تولید سوپر آلیاژ پایه نیکل مورد استفاده در توربین گازی انجام می‌گرفت [۳۳].

^۱ Mechanical processing

^۲ John Benjamin

^۳ Paul D.Merica

^۴ International Nickel Company

۱-۲-۱-۳- تغییر شکل دهی پلاستیکی شدید^۱

تغییر شکل دهی پلاستیکی شدید از روش‌های پیش‌گام برای تولید مواد نانوبلوری توده‌ای است. محدودیت این روش وجود مشکلات مربوط به کنترل آلودگی و اکسیداسیون بالای سطح موثر ذرات اولیه می‌باشد، اما این مزیت را دارد که با ترکیب ذرات مختلف می‌تواند نانوکامپوزیت‌ها را به وجود آورد.

روش‌های تغییر شکل دهی پلاستیکی شدید تنها برای فلزات کاربرد دارد. در تمامی این روش‌ها بلورهای داخل فلزات تحت فشار زیاد و در معرض تنش برشی بالایی قرار می‌گیرند و این کار موجب کاهش اندازه بلور فلزات تا ۲۰ نانومتر می‌شود. کاهش اندازه بلور تقریباً در هر نوع فلز باعث افزایش چشم‌گیر استحکام، و در بسیاری از مواد، افزایش چکش‌خواری می‌شود. به خاطر این که چنین روش‌هایی می‌توانند در مقیاس بزرگ اجرا شوند، بسیار بیشتر از سایر روش‌ها برای تجاری‌سازی مورد توجه هستند [۳۴].

۱-۲-۱-۴- اختلاط شدید^۲

اختلاط شدید یکی از روش‌های بالا به پایین است که برای تهیه نانومولسیون‌های ناپایدار کاربرد دارد. دو فاز آلی و آبی که در حالت عادی غیر قابل امتزاج هستند، با هم‌زدن شدید با یکدیگر مخلوط شده و نانومولسیون را حاصل می‌آورند، اندازه نانوساختارهای حاصله به سرعت اختلاط و دمای محیط بستگی دارد.

۱-۲-۱-۵- فشردن سازی پودر^۳

در روش فشردن سازی پودر ابتدا ذرات نانو مقیاس تولید شده و سپس توسط روش‌های استاتیکی یا دینامیکی به هم فشردن می‌شوند [۳۵]. روش فشردن سازی پودر نیز به دلیل وجود مشکلات ناشی از کنترل آلودگی و اکسیداسیون سطح موثر ذرات دارای محدودیت می‌باشد.

^۱ Serve Plastic Deformation Processing

^۲ Serve mixture

^۳ Powder compacting

۱-۲-۱-۶- آسیاب‌های پرانرژی^۱

در این فرایند معمولاً از آسیاب‌هایی با انرژی بالا استفاده می‌شود [۲۴]. این آسیاب‌ها به دلیل مکانیزم عملکردشان که فرآیند آسیاب‌کاری را با انرژی بالا انجام می‌دهند برای تولید نانو ذرات فلزی مناسب هستند. از این آسیاب‌ها جهت انجام واکنش‌های مکانیکی - شیمیایی در سنتز نانو ساختارهای مختلف می‌توان استفاده کرد. نانوذرات بر اساس تنش‌های برشی وارد شده بر ذرات، تولید می‌شوند و انرژی دستگاه از طریق گلوله‌های آسیاب به ذرات اعمال می‌شود. میزان انرژی به سرعت لغزش، اندازه و تعداد گلوله‌ها، نسبت وزنی گلوله به پودر، زمان آسیاب و اتمسفر آسیاب بستگی دارد. به طور مثال می‌توان بیان کرد که انجام آسیاب در محیط مایعات سرمازا، سبب افزایش تردی پودر می‌شود. از سوی دیگر به خاطر جلوگیری از اکسید شدن ذرات حساس به اکسیداسیون باید تولید برخی مواد به خصوص مواد غیر اکسیدی در اتمسفر خاصی صورت پذیرد. در صورتی که انرژی به اندازه کافی وجود باشد، می‌توان کامپوزیت همگنی از اجزای مختلف را در ابعاد نانومتری تهیه نمود. بر اساس انرژی آسیاب و ترمودینامیک واکنش‌های رخ داده ماد به صورت بلوری یا آمورف و تک فاز یا چند فاز سنتز می‌شود. در این روش برای خردایش^۲ از مواد دارای سختی بالا مانند Al_2O_3 و ZrO_2 به عنوان گلوله استفاده می‌شوند.

۱-۲-۱-۷- روش گرمایی

در این روش از گرما به عنوان منبع خارجی استفاده می‌شود، مثلاً در بمباران اتمی^۳ گازی که یکی از روش‌های بالا به پایین گرمایی می‌باشد، از منبع گرمای رایو فرکانس برای تولید فلز گداخته شده استفاده می‌شود، سپس جریانی از گاز بی‌اثر با انرژی بالا به فلز گداخته شده به طور مستقیم برخورد می‌کند، که نتیجه این برخورد تشکیل نانوپودرها می‌باشد [۳۶].

^۱ High-energy milling

^۲ Breaking

^۳ Gas atomization