چکیده:

لیگاند ۵،۲- دی هیدروکسی بنزن-۴،۱- دی کربالدهید دی اکسیم و لیگاند ۴،۲- دی هیدروکسی بنزآلدهید اکسیم سنتز و با استفاده از تکنیک های طیف بینی FTIR، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR شناسایی شدند. کمپلکس های جدید مس (II) و روی (II) با لیگاند ۵،۲- دی هیدروکسی بنزن-۴،۱- دی کربالدهید دی اکسیم سنتز و با روشهای آنالیز عنصری، طیف بینی FT- IR و UV-VIS شناسایی شدند. نانو کمپلکس جدید مس(II) با لیگاند ۴،۲- دی هیدروکسی بنزآلدهید اکسیم به روش سونوشیمی سنتز و با استفاده از تکنیک های IR، UV-VIS، XRD، آنالیز گراویمتری حرارتی(TGA)، تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی (SEM) و اندازه گیری مقدار مس با روش جذب اتمی شناسایی شد. نانو کمپلکس جدید مس (II) تحت شرایط دمایی ۵۰۰ درجه سانتی گراد به نانو ذرات مس (II) اکسید تبدیل شد. نانو ذرات مس (II) اکسید با روشهای XRD، تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی (SEM) و طیف بینیIR شناسایی شدند.

کلید واژگان: کمپلکس اکسیم ، مس (II) ، روی (II) ، نانو ذرات ، روش سونوشیمی.

فهرست

صفحه

فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۱ تاریخچه فناوری نانو ۲

۱-۲ تعریف فناوری نانو ۲

۱-۳ خواص مواد نانو ۳

۱-۳-۱ تغییر رنگ ۵

۱-۳-۲ تغییر شفافیت ۷

۱-۳-۳ تغییر خواص مغناطیسی ۷

۱-۳-۴ تغییر واکنش پذیری ۸

۱-۴ سنتز نانو ذرات ۸

۱-۵ روش های مختلف تهیه و ساخت مواد نانو ۹

۱-۵-۱ روش بالا به پایین ۱۰

۱-۵-۲ روش پایین به بالا ۱۰

۱-۵-۳ روش خود تجمعی یا خود آرایی ۱۱

۱-۵-۴ روش هیدروترمال و سولووترمال ۱۲

۱-۵-۵ روش سل – ژل ۱۳

۱-۵-۶ روش سونو شیمی ۱۴

۱-۶ اکسیم ها ۱۵

۱-۶-۱ واکنش های آلی ۱۶
۱-۶-۲ کاربرد اکسیم ها ۱۶
۱-۶-۳ هیدروکسی اکسیم ها ۱۷
۱-۶-۴ سنتز اکسیم ها و هیدروکسی اکسیم ها ۱۸
۱-۷ تاریخچه مس ۱۹
۱-۷-۱ شیمی مس ۲۰
۱-۷-۲ ترکیبات دوتایی ۲۱
۱-۷-۳ یون آکوا و شیمی محلول آبی ۲۲
۱-۷-۴ کمپلکس های چند هسته ای با رفتار غیرعادی مغناطیسی ۲۳
۱-۷-۵ خواص کاتالیزوری ترکیبات مس ۲۴
۱-۸ کاربردهای نانو اکسید مس ۲۴

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱ دستگا ه های مورد استفاده ۲۷
۲-۲ مواد مصرفی ۲۷
۲-۳ روش عمومی سنتز لیگاندها ۲۸
۲-۳-۱ سنتز لیگاند ۲،۵-دی هیدروکسی- بنزن۴،۱ دی کربالدهید دی اکسیم ۲۸
۲-۳-۲ سنتز لیگاند ۲،۴- دی هیدروکسی – بنزآلدهید اکسیم ۳۰

۲-۴ سنتز کمپلکس ها ۳۱

۲-۵ سنتز کمپلکس $Cu_2\ L^3_3$ ۳۴

۲-۶ سنتز کمپلکس $Zn_2L^3_3$ ۳۵

۲-۷ سنتز کمپلکس Cu_2L^2 ۳۵

۲-۸ سنتز کمپلکس Zn_2L^2 36

۲-۹ سنتز و شناسایی نانو ذرات ۳۶

۲-۹-۱ سنتز نانو ذرات $Cu_2L^3_3$ به روش سونوشیمی ۳۶

۲-۹-۲ سنتز نانو ذرات مس (II) اکسید ۳۷

فصل سوّم: بحث و نتایج

۳-۱ بررسی و تفسیر نتایج لیگاند های ۵،۲-دی هیدروکسی- بنزن۴،۱ دی کربالدهید و ۵،۲-دی هیدروکسی- بنزن آلدهید ۳۹

۳-۲ خواص طیفی لیگاند های ۵،۲-دی هیدروکسی- بنزن۴،۱-دی کربالدهید و ۵،۲-دی هیدروکسی- بنزن آلدهید ۳۹

۳-۳ بررسی و تفسیر نتایج لیگاند ۵،۲-دی هیدروکسی- بنزن۴،۱ دی کربالدهید دی اکسیم ۴۱

۳-۴ خواص طیفی لیگاند ۵،۲-دی هیدروکسی- بنزن۴،۱ دی کربالدهید دی اکسیم ۴۱

۳-۵ بررسی و تفسیر نتایج لیگاند ۲،۴- دی هیدروکسی – بنزآلدهید اکسیم ۴۵

۳-۶ خواص طیفی لیگاند ۲،۴- دی هیدروکسی – بنزآلدهید اکسیم ۴۵

۳-۷ اندازه گیری مقدار فلزات در کمپلکس ها ۴۸

۳-۸ بحث و بررسی نتایج کمپلکس $Cu_2L^3{}_3$ ۴۹

۳-۹ خواص طیفی کمپلکس$Cu_2L^3{}_3$ ۴۹

۳-۱۰ طیف UV-VIS کمپلکس با طیف های لیگاند و نمک استات مس ۵۱

۳-۱۱ بحث و بررسی نتایج کمپلکس $Zn_2L^3{}_3$ ۵۳

۳-۱۲ خواص طیفی کمپلکس $Zn_2L^3{}_3$ ۵۳

۳-۱۳ بررسی طیف های UV-VIS کمپلکس، لیگا ند و نمک استات روی ۵۵

۳-۱۴ بررسی طیف های^{1}HNMR و ^{13}CNMR کمپلکسCu_2L^2 ۵۷

۳-۱۵ بحث و بررسی نتایج کمپلکسCu_2L^2 ۵۹

۳-۱۶ خواص طیفی کمپلکس Cu_2L^2 ۵۹

۳-۱۷ بحث و بررسی نتایج کمپلکس Zn_2L^2 ۶۱

۳-۱۸ خواص طیفی کمپلکسZn_2L^2 ۶۱

۳-۱۹ سنتز نانو ذرات به روش سونوشیمی ۶۳

۳-۲۰ بحث و بررسی نتایج نانو ذرات کمپلکس های مس ۶۴

۳-۲۱ خواص طیفی نانو ذرات کمپلکس های کئوردیناسیون مس ۶۴

۳-۲۲ بررسی طیف های UV-VIS کمپلکس در حالت نانو با کمپلکس در مقیاس نانو ۶۵

۳-۲۳ بررسی تصویر های میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۶

۳-۲۴ مقایسه طیف FT-IR کمپلکس بالک با کمپلکس نانو ۶۷

۳-۲۵ مقایسه طیفUV-VIS کمپلکس بالک با کمپلکس نانو ۶۸

۳-۲۶ بررسی تصویر های میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۸

۳-۲۷مقایسه طیف FT-IRکمپلکس بالک با کمپلکس نانو ۶۹

۳-۲۸ مقایسه طیف UV-VISکمپلکس بالک با کمپلکس نانو ۷۰

۳-۲۹ بررسی تصویر های میکروسکوپ الکترونی روبشی ۷۱

۳-۳۰ مقایسه طیف FT-IR کمپلکس بالک با کمپلکس در مقیاس نانو ۷۱

۳-۳۱ مقایسه طیف UV-VIS کمپلکس بالک با کمپلکس در مقیاس نانو ۷۲

۳-۳۲ بررسی تصویر های میکروسکوپ الکترونی روبشی ۷۳

۳-۳۳ مقایسه طیف FT-IR کمپلکس بالک با کمپلکس نانو ۷۳

۳-۳۴ مقایسه طیف UV-VIS کمپلکس بالک با کمپلکس نانو ۷۴

۳-۳۵ بررسی تصویر های میکروسکوپ الکترونی روبشی ۷۵

۳-۳۶ بررس طرح XRD ۷۶

۳-۳۷ پایداری حرارتی نانو کمپلکس ۷۸

۳-۳۸ مقایسه طیف FT-IR کمپلکس بالک با کمپلکس در مقیاس نانو ۷۹

۳-۳۹ مقایسه طیف UV-VISکمپلکس بالک با کمپلکس در مقیاس نانو ۸۰

۳-۴۰ بررسی تصویر های میکروسکوپ الکترونی روبشی ۸۰

۳-۴۱ مقایسه طیف FT-IR کمپلکس بالک با کمپلکس در مقیاس نانو ۸۱

۳-۴۲ مقایسه طیف UV-VIS کمپلکس بالک با کمپلکس در مقیاس نانو ۸۲

۳-۴۳ بررسی تصویر های میکروسکوپ الکترونی روبشی ۸۲

۳-۴۴ مقایسه طیف FT-IRکمپلکس بالک با کمپلکس در مقیاس نانو ۸۳
۳-۴۵ مقایسه طیف UV-VISکمپلکس بالک با کمپلکس در مقیاس نانو ۸۴
۳-۴۶ بررسی تصویر های میکروسکوپ الکترونی روبشی ۸۵
۳-۴۷ بحث و بررسی نتایج نانو ذرات اکسید مس ۸۵
۳-۴۸ مطالعه طیفی نانو ذرات مس (II) اکسید ۸۶
۳-۴۹ منابع و مراجع ۸۹

۱-۱ تاریخچه فناوری نانو

فناوری نانو حدود نیم قرن پیش، در دهه های آخر قرن بیستم همراه با توسعه فناوری های نوین تصویربرداری، دستکاری و شبیه سازی ماده در مقیاس اتمی پدید آمده است. نانو در گذشته فیزیک اتمی نامیده می شد، پس از کابردی شدن آن، نام آن نانو شد، به همین دلیل نانو یک علم جدید نیست، اما کاربردی شدن آن زندگی انسان را دگرگون ساخت. ایده ی نانوتکنولوژی را برای اولین بار اریک درکسلر(EricDrexler) به دنیا عرضه نمود، او در آزمایشگاه مشهورMIT متعلق به انستیتو Foresight مطالعات خود را باسیستم های بیولوژیکی شروع کرده و سپس متوجه شد که می توان دستگاه های مولکولی تولید کرد بدین ترتیب ایده نانو تکنوژلوی به نام او ثبت شد.

اصطلاح "نانو" برگرفته از یونان قدیم است و به معنی "کوتوله" بوده است[۱].

۱-۲ تعریف فناوری نانو

نانوفناوری، توانمندی تولید و ساخت مواد، ابزار و سیستم های جدید با در دست گرفتن کنترل در مقیاس نانومتری یا همان سطوح اتمی و مولکولی، و استفاده از خواصی است که در این سطوح ظاهر می شوند. یک نانومتر برابر با یک میلیاردم متر می باشد. این اندازه ۱۸۰۰۰ بار کوچکتر از قطر یک تار موی انسان است. به طور میانگین ۳ تا ۶ اتم در کنار یکدیگر طولی معادل یک نانومتر را می سازند که این خود به نوع اتم بستگی دارد. به طور کلی، فناوری نانو، گسترش، تولید و استفاده از ابزار و موادی است که ابعادشان در حدود ۱- ۱۰۰ نانومتر می باشد.

فناوری نانو به سه سطح قابل تقسیم است:

- مواد
- ابزار ها
- سیستم ها

موادی که در سطح نانو در این فناوری به دست می آیند، را نانو مواد می گویند. ماده ی نانو ساختار، به هر ماده ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد اطلاق می شود. این تعریف به وضوح انواع بسیار زیادی از ساختارها، اعم از ساخته دست بشر یا طبیعت را شامل می شود. منظور از یک ماده ی نانو ساختار، جامدی است که در سراسر بدنه آن انتظام اتمی، کریستال های تشکیل دهنده و ترکیب شیمیایی در مقیاس چند نانومتری گسترده شده باشند. در حقیقت این مواد متشکل از کریستال ها یا دانه های نانومتری هستند که هر کدام از آنها ممکن است از لحاظ ساختار اتمی، جهات کریستالوگرافی یا ترکیب شیمیایی با یکدیگر متفاوت باشند. همه مواد از جمله فلزات، نیمه هادی ها، شیشه ها، سرامیک ها و پلیمر ها در ابعاد نانو می توانند وجود داشته باشند. همچنین محدوده فناوری نانو می تواند به صورت ذرات بی شکل (آمورف)، کریستالی، آلی، غیرآلی و یا به صورت منفرد، مجتمع، پودر، کلوئیدی، سوسپانسیونی یا امولسیونی باشد[۳و۲].

۱-۳ خواص مواد نانو

با گذر از مقیاس میکرو به نانو، با تغییر بر خی از خواص فیزیکی و شیمیایی رو به رو می شویم که دو مورد مهم از آنها عبارتند از: افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی. افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ی ذره رخ می دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم های واقع در سطح ذره به رفتار اتم های درونی می شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می گذارد. افزایش سطح، واکنش پذیری نانو مواد را به شدت افزایش می دهد، زیرا تعداد مولکول ها یا اتمهای موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتمها یا مولکول های موجود در توده ی نمونه بسیار زیاد است، به گونه ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره (agglomeration) یا کلوخه ای شدن دارند.

به عنوان مثال در مورد نانو ذرات فلزی، به محض قرارگیری در هوا، به سرعت اکسید می شوند. در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانو مواد، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدار کننده را بایستی به آنها اضافه کرد که آنها را قادر می سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند. البته این خاصیت مزایایی هم در بردارد. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزوها و ساختارهایی همچون الکترودها می باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت ها با استفاده از این مواد، پیوندهای شیمیایی مستحکم تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار شده و استحکام آن به شدت افزایش می یابد. علاوه بر این، افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم های ذرات می شود. تغییر در فاصله بین اتم های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات، تأثیر متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می دهد. این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه ذوب) تأثیر گذار است. به محض آنکه ذرات به اندازه کافی کوچک شوند، شروع به رفتارمکانیک کوانتومی می کنند. خواص نقاط کوانتومی مثالی از این دست است. نقاط کوانتومی کریستال هایی در اندازه نانو می باشد که از خود نور ساطع می کنند. انتشار نور توسط این نقاط در تشخیص پزشکی کاربرد های فراوانی دارد. این نقاط گاهی اتم های مصنوعی نامیده می شوند، چون الکترونهای آزاد آنها مشابه الکترونهای محبوس در اتمها، حالات گسسته و مجازی از انرژی را اشغال می کنند.

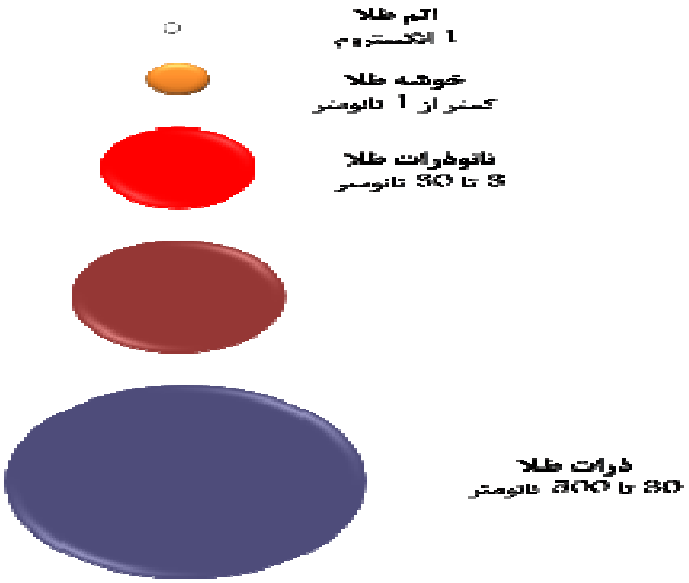
علاوه بر این، کوچک تر بودن ابعاد نانو ذرات از طول موج بحرانی نور، آنها را نامرئی و شفاف می نماید. این خاصیت باعث شده است تا نانو مواد برای مصارفی چون بسته بندی، مواد آرایشی و روکش ها مناسب باشند[۶و۴].

مواد در مقیاس نانو، رفتار کاملاً متفاوت، نامنظم و کنترل نشده ای از خود بروز می دهند. با کوچکتر شدن ذرات خواص نیز تغییر خواهد کرد. مثلاً فلزات، سخت تر و سرامیک نرم تر می شود.

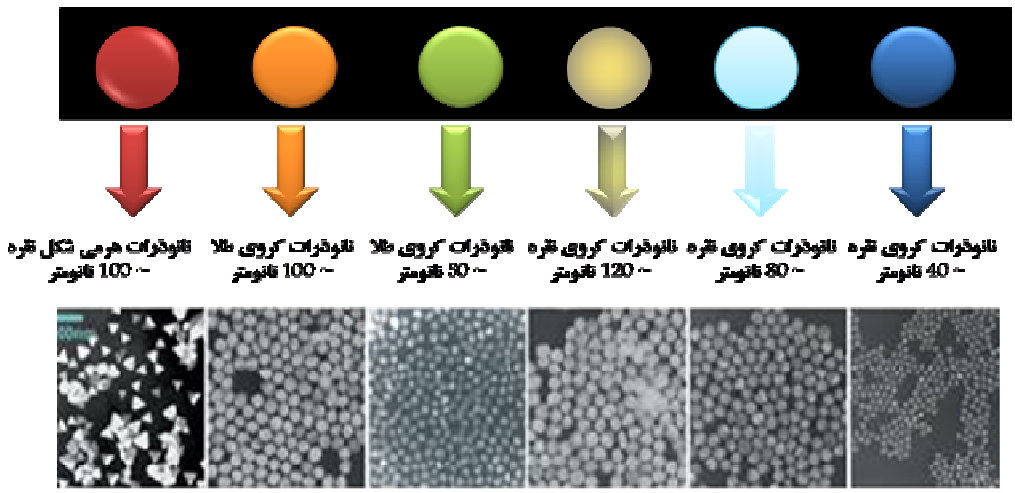
موضوع جذابیت مقیاس نانو نیز مربوط به خواص مواد است. یافته های دانشمندان نشان می دهد که خواص مواد در مقیاس نانو بسیار متفاوت از مقیاس ماکرو است. به عبارت دیگر اگر ذراتِ یک ماده خاص را در حد چند نانومتر (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) کوچک کنیم، این ذرات ویژگی‌های متفاوتی با ذرات بزرگ اولیه خواهند داشت. این در حالی است که کوچک‌کردن ذرات یک تغییر فیزیکی است و ما انتظار نداریم که با این تغییر فیزیکی، ویژگی‌های اصلی ماده تغییر کند. این امر سبب گردیده مقیاس نانو بیش از سایر مقیاس‌ها مورد توجه قرار گیرد[۱۰و۷].

۱-۳-۱ تغییر رنگ

حتما بارها خرده‌های یک شیشه شکسته شده را دیده‌اید. ذرات حاصل از شکستن یک شیشه هر چه قدر هم که کوچک باشند، باز به بی‌رنگی و شفافیت شیشه اولیه هستند. اما این قاعده در مقیاس نانو صادق نیست. یعنی موادی وجود دارند که رنگ ذرات چند نانومتری آنها، با رنگ ذرات بزرگ ترشان متفاوت است. طلا و نقره شناخته شده‌ترین نمونه‌های این مواد هستند. شکل (۱-۱) نمودار تغییرات رنگ ذرات طلا را بر حسب اندازه آنها نشان می‌دهد. این پدیده در حالت مقیاس ماکرو یک اتفاق غیر معمول است اما از آن غیرعادی‌تر این است که نانو ذرات نقره با تغییر شکل هندسی هم تغییر رنگ می‌دهند. شکل (۲-۱) رنگ ذرات نقره و طلا را در شکل‌های هندسی مختلف نشان می‌دهد.



شکل(۱-۱)-رنگ ذرات طلا را برحسب اندازه



شکل(۲-۱)- رنگ نانو ذرات نقره و طلا در مورفولوژیهای مختلف

۱-۳-۲ تغییر شفافیت

شفافیت، یک خاصیت فیزیکی است و نشان دهنده میزان توانایی یک ماده در عبور دادن نور مرئی از خود است. یک پرتو نور در برخورد با سطح ماده می‌تواند از آن عبور کند، جذب آن گردد یا بازتاب شود. اگر ماده‌ای پرتوهای نور را جذب کند و یا آنها را باز تاباند، نور را مسدود کرده است. مواد مختلف بسته به عملکردشان در برابر تابش نور، می توانند کاربردهای فراوانی داشته باشند. به عنوان مثال: اکسید روی و اکسید تیتانیوم نور ماورای بنفش را کاملا جذب می کنند و نور مرئی را بازتاب می کنند. این مواد که به رنگ سفید دیده می‌شوند، گزینه‌های بسیار مناسبی برای کرم‌های ضد آفتاب هستند. البته افراد بسیاری رنگ سفیدی را که این کرم‌ها بر روی پوست ایجاد می‌کنند، دوست ندارند. خوشبختانه این مشکل را می‌توان با کوچک کردن اندازه ذرات این مواد حل کرد. نانو ذرات روی اکسید و تیتانیوم اکسید، با وجود اینکه نور ماورای بنفش را کاملا جذب می‌کنند، اما برخلاف ذرات بزرگتر کاملا شفاف هستند. البته این امر ناشی از عبور نور مرئی از این ذرات نیست، بلکه به سبب آن است که اندازه نانو ذرات روی اکسید و تیتانیوم اکسید کوچک تر از طول موج نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) است و از این رو این ذرات توانایی بازتابش نور مرئی را ندارند.

۱-۳-۳ تغییر خواص مغناطیسی

سیال مغناطیسی (یا فروفلوید) مایعی است متشکل از نانو ذرات فرومغناطیس (مانند آهن و کبالت) که در آب یا یک حلال آلی معلق شده‌اند. این مایع در حضور یک آهنربا (یک میدان مغناطیسی) خاصیت مغنایسی بسیار قوی از خود نشان می‌دهد، به نحوی که با حرکت آهن‌ربا در اطراف این مایع می‌توان آن را به شکل‌های سه‌بعدی زیبایی درآورد. البته این سیال تا زمانی از خود چنین خاصیتی نشان می‌دهد که ذرات نانومتری آن (تحت نیروهای بین مولکولی) به یکدیگر نچسبند.

۱-۳-۴ تغییر واکنش پذیری

خواص شیمیایی یک ماده، خواصی هستند که به طور مستقل نمی‌توان آنها را اندازه‌گیری کرد. به این معنا که مقدار یک کمیت شیمیایی در طی واکنش و برهم‌کنش یک ماده با مواد دیگر مشخص می شود. واکنش پذیری یا تمایل یک ماده برای واکنش با سایر مواد، از جمله مهمترین خواص شیمیایی است. بیشتر ما صحنه شعله‌ور شدن سدیم، لیتیم یا پتاسیم را در تماس با آب دیده‌ایم. همه این ها عناصری هستند که به شدت واکنش پذیرند. تا آنجا که نمی‌توان آنها را مانند سایر عناصر در تماس با هوا نگه داشت. اما در مقابل با انداختن یک انگشتر طلا در یک لیوان آب اتفاقی نمی‌افتد و یا پنجره‌های آلومینیومی بدون هرگونه مشکلی درمجاورت هوا استفاده می شوند (البته این به مدد لایه مقاوم اکسیدی است که بر روی سطح آلومینیوم تشکیل می‌شود)، اما همین مواد در مقیاس نانو رفتار متفاوتی از خود نشان می دهند. واکنش پذیری مواد در مقیاس نانو افزایش چشمگیری پیدا می کند. در این مقیاس ذرات طلا نه تنها واکنش پذیری بالایی دارند، بلکه برای افزایش سرعت واکنش مواد دیگر (به عنوان کاتالیزگر) نیز استفاده می شوند. نانوذرات آلومینیوم در هوا آتش می گیرند و می توان از آن ها به عنوان سوخت موشک استفاده کرد. افزایش واکنش‌پذیری مواد در این مقیاس، امکان ساخت کاتالیزگرهای بسیار قوی تری را برای ما فراهم کرده است. تا آنجا که پیش بینی می‌شود بتوانیم با استفاده ازنانو کاتالیزگرها واکنش‌های بازگشت ناپذیر بسیاری را مانند تشکیل گازهای سمی NO و CO در دما و فشار محیط برگشت پذیر کنیم.

۱-۴ سنتز نانو ذرات

در سالهای اخیر ذرات نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته اند زیرا این مواد دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد ی می باشند دو نوع از این ترکیبات به صورت مواد تودهای، حجیم و دسته دیگر به صورت اتم های تنها می باشند که هر دو گروه دارای خواص متفاوتی می باشند[۱۴-۱۱].

در ذرات نانو نسبت سطح به حجم افزایش می یابد اثر مکانیک کوانتومی زمانی که اندازه ذرات از ماکرو به سمت میکرو می رود بسیار کم اهمیت می باشد اما این اثر در سایز نانو برای ذرات بسیار پر اهمیت می شود. سنتز ترکیبات کوئوردیناسیون فلزی با یون فلزات مختلف و لیگاند های متنوع منجر به تولید رنج وسیعی از ترکیبات می شود[۱۵].این ترکیبات اگر در بعد نانو سنتز شوند تنوع کاربردی آنها افزایش می یابد از جمله کاربردهای این ترکیبات عبارتند: از زمینه های کاتالیستی[۱۷-۱۶]، مغناطیس مولکولی[۱۸]، رسانایی الکتریکی[۱۹]، شیمی میزبان - مهمان[۲۰]، سفال سازی، و بر اساس مطالعات انجام شده این مواد دارای خواص زیستی و دارویی نیز می باشد به عنوان مثال، نانو ذرات نقره در محدوده ی (۱۰- ۱ نانومتر) دارای خواص ضد باکتریایی می باشد[۲۱].

نانو اکسید های فلزی از جمله مهمترین مواد نانو می باشد که کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف از جمله تکنولوژی سل های خورشیدی، سنسورهای شیمیایی و نمایش کریستال های مایعات دارند[۲۲]. برای سنتز نانو ذرات روش های گوناگونی از جمله، روش سل – ژل، مکانیزم تبخیر چگالش، الکترولیز نمک فلز، سنتز پلاسمای میکروویو[۲۳]، واکنش های گازی ایجاد شده به وسیله پلاسما یا لیزر، روش هیدروترمال[۲۴]، سولووترمال و روش سونو شیمی[۲۵] مورد استفاده قرار می گیرند.

۱-۵ روش های مختلف تهیه و ساخت مواد نانو

روش های متنوعی برای تهیه و ساخت مواد نانو وجود دارد که برخی از آنها عبارتند از: واکنش های فاز گازی ایجاد شده به وسیله ی لیزر یا پلاسما، مکانیزم های تبخیر چگالش، روش سل- ژل، هیدروترمال یا سولوترمال، سونو شیمی و .....

اصلی ترین روش های ساخت نانو مواد را می توان در سه روش کلی زیر به صورت خلاصه نام برد:

۱- روش بالا به پایین

۲- روش پایین به بالا

۳- روش خود آرایی

۱-۵-۱ روش بالا به پایین

این روش در واقع همان روشی است که قرنها استفاده می شود وهمان کاری است که دانشمندان از گذشته بر چوب و سنگ انجام می دادند. روش بالا به پایین برای اولین بار توسط آقای فیمن به عنوان روشی برای ساخت دستگاه هایی در ابعاد نانومتری مطرح شد، به این ترتیب که دستگاه هایی با ابعاد بزرگتر دستگاه های کوچکتر را می سازند و به همین ترتیب تا اینکه ماشین هایی با ابعاد نانو متری به دست می آیند. در این دقت ابعادی به دست آمده به دقت ابزارها وابسته است. یک نمونه از این روش ها روش لیتوگرافی می باشد که در الکترونیک کاربرد وسیعی دارد و همان روشی است که در میکرو تکنولوژی نیز به کار می رود.

۱-۵-۲ روش پایین به بالا

درست در خلاف جهت روش بالا به پایین می باشد. در این روش مواد نانو با استفاده از به هم پیوستن بلوک های سازنده مثل اتمها و مولکول ها و قرار دادن آنها در کنار یکدیگر و یا استفاده از خود آرایی تولید می شود. این روش برای اولین بار به این صورت مطرح گردید که در ابتدا ساخت از یک سری ماشین مولکولی شروع شده واین ماشین ها، ماشین های بزرگتر و پیچیده تر را تشکیل می دهند، مانند آنچه در طبیعت وجود دارد و پروتئین ها ساختارهای پیچیده تر می سازند.

۱-۵-۳ روش خود تجمعی یا خود آرایی

همان طور که در بحث پلیمرهای کوئوردینانسیونی مطرح می شود، خود تجمعی عبارت است از طراحی مولکول ها و ابرمولکول هایی که اساس تشکیل آنها مکمل بودن شکل ساختاری است. باید توجه داشت که اتمها و مولکول ها همیشه در جایی که مورد نظر ماست قرار نخواهند گرفت و عاملی که محل قرار گرفتن آنها را تعیین می کند انرژی آنهاست. به این صورت که مولکول ها در جایی قرار خواهند گرفت که کمترین انرژی آزاد را داشته باشند و به سمت انرژی آزاد منفی تمایل دارند که خود انرژی آزاد در سیستم ها به وسیله استحکام پیوند و آنتروپی تعیین می شود. یکی از راه های کاهش انرژی آزاد استفاده از پیوند هیدروژنی است که طبیعت از آن برای نگه داشتن دو مارپیچ در کنار یکدیگراستفاده می کند.

روش خود تجمعی دارای ویژگی هایی است که برخی از آنها در زیر آمده است:

الف) بسیاری از مراحل مشکلی که در ساخت ساختارهای نانو متری باید انجام شود. یعنی آنهایی را که شامل تغییر ساختار در اندازه های اتمی هستند به خوبی با استفاده از روش های بسیار پیشرفته ی شیمی سنتزی انجام می شود.

ب) روش خود تجمعی از بسیاری از نمونه هایی که در زیست شناسی وجود دارد الهام می گیرد. این روش یکی از مهمترین راهکارها در زیست شناسی برای ساخت ساختارهای پیچیده می باشد.

ج) این روش قادر است تا ساختارهای زیستی را به صورت مستقیم به عنوان بخشی از سیستم های نهایی بکار بگیرد.

د) از آنجا که در این روش ساختار هدف پایدارترین ساختاری می باشد که سیستم می تواند به آن برسد لذا ساختار نهایی ساختاری نسبتا فاقد نقص خواهد بود.

۱-۵-۴ روش هیدروترمال و سولووترمال

روش سولووترمال و هیدروترمال در تهیه ترکیبات با ابعاد نانو مورد استفاده قرار می گیرند. روش سنتز سولووترمال روشی است که در آن سنتز در دمای بالا تر از نقطه ی جوش و در فشار ۱ بار صورت می گیرد. هیدروترمال نیز به روشی اطلاق می شود که در آن سنتز با حلال آب در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد صورت می گیرد. برای سایر حلال ها نیز این روش سنتز اسم حلال مربوطه با پسوند ترمال را به خود می گیرد.

جنبه عمومی سولووترمال

به علت اینکه برخی از مواد در دماهای بالا نیز نا محلول می باشند، اعمال روش سولوترمال در دمای نه چندان بالا ولی فشار بالا باعث حل شدن این مواد نا محلول می گردد. به طور کلی سنتز سولوترمال یا سنتز در ظرف در بسته باعث بوجود آمدن شرایط سخت جهت انجام واکنش می شود. در حالت کلی روش سولووترمال به دو طریق صورت می گیرد.

شیب دمایی: که از این روش برای سنتز کریستال بهره می برند. سنتز سوولوترمالی، سنتز تحت شرایط بحرانی می باشد به نحوی که برای آب دمای بحرانی برابر ۳۱۴/۱۵ درجه سانتیگراد و فشار و دانسیته ی بحرانی به ترتیب برابر با ۲۲۰ بار و ۰/۳۲۱ گرم بر سانتی متر مکعب خواهند بود. بالاتر از دما و فشار بحرانی شرایط ابر بحرانی بوجود می آید که این شرایط ممکن است باعث تخریب مواد اولیه گردد به خصوص برای ترکیبات مورد استفاده جهت سنتز پلیمرهای کوئوردینانسیونی (لیگاند های آلی) و نانو پلی مرهای کوئوردینانسیونی حتی گاهی شرایط بحرانی نیز باعث تخریب مواد اولیه می گردد[۲۷-۲۶].

۱-۵-۵ روش سل - ژل

روش سل - ژل انجام فرآیندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید اشیا، فیلم ها، فیبرها، ذرات یا کامپوزیتهایی با شکل و سطح مناسب می باشد که می توانند بعد از یک مرحله فرآیند تکمیلی به صورت تجاری مصرف شوند. فرآیند های سنتی سرامیک ها منجر به ساخت موادی می شود که ساختار میکرو در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومتر دارند. به وسیله فرآیند سل – ژل می توان ساختار میکرو محصولات را در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر که ساختاری درمرتبه مولکولی می باشد بدست آورد. این مواد اغلب مشخصه های فیزیکی و شیمیایی یکنواختی دارند. اگر چه مبداء فرآیندهای سرامیک بر پایه علم شیمی به تاریخ ۴۰۰۰سال قبل از میلاد مربوط می شود ولی مفهوم کنترل شکل و ساختار مولکولی سرامیک ها و شیشه ها به وسیله استفاده از شیمی سل – ژل احتمالا به مطالعات برگمن بر روی شیشه های آبی در سال ۱۷۷۹، مطالعات ابلمن، گراهام روی ژل سیلیکا در سال ۱۸۴۷ و ۱۸۶۴ مربوط می شود. البته قسمت عمده ای از کار در علم کلوئیدها، در اواسط دهه ۱۸۰۰ انجام گرفت[۲۸].

فرآیند سل – ژل

سل ها ذرات کلوئیدی پراکنده در محلول در ابعاد ۱ الی ۱۰۰ نانو متر هستند که به کوچکی بیش از حد به وسیله حرکت براونی در محلول به حالت معلق باقی می مانند و ژل نیز عبارتست از یک شبکه جامد و به هم پیوسته ای با منافذی به ابعاد زیر میکرومتر و زنجیر های پلیمری که طول متوسط آنها بزرگتر از یک میکرومتر است در حقیقت فرآیند سل – ژل سنتز شبکه معدنی توسط واکنش های شیمیایی در محلول و در دمای پایین است که به دلیل تشکیل شبکه بی شکل (در مرحله اولیه) در مقابل فرآیند کریستاله شدن در محلول قرار دارد. در اینجا لازم است که درباره بعضی از اصطلاحات کلیدی ورایج در فرآیند توضیح داده شود[۲۹].

مراحل فرآیند سل – ژل

فرآیند سل - ژل برای تهیه مواد گوناگون از پیش ماده های آلکوکسید به چند مرحله متوالی تقسیم می شود، هر مرحله به عنوان بین مرحله قبل بعد خود عمل می کند این مراحل به قرار زیر است:

۱. مخلوط کردن پیش ماده ها
۲. شکل دهی
۳. ژل شدن
۴. کهنه شدن
۵. خشک شدن
۶. آب زدایی یا تثبیت شیمیایی
۷. متراکم شدن

۱-۵-۶ روش سونو شیمی

سونو شیمی یکی از روش های مورد استفاده برای سنتز ذرات نانو می باشد که با استفاده از تابش اولتراسونی قوی می توان رشد ذرات را کنترل کرد. در این روش امواج از طریق ایجاد گودال حباب های میکروسکوپیک در حلال باعث تولید نانو ذرات می شوند. این متلاشی شدن آنی منجر به تولید نانو ذرات با افزایش دما تا ۵۰۰۰ درجه سانتی گراد و فشار تقریبا ۵۰۰ اتمسفر و با طول عمر کمتر از میکرو ثانیه می شود[۳۰]. تحت این شرایط تعداد زیادی هسته های کریستالی تهیه می شود که تاحدودی دارای اندازه های یکسانی می باشند، درسال های اخیر با استفاده از این روش ترکیبات متنوعی با سایز نانو ساخته شده اند[۳۱]. در میان این مواد نانو اکسید های فلزی در تکنولوژی سل های خورشیدی و سنسورهای شیمیایی به کاربرده می شوند واز اهمیت فراوانی برخوردارند[۳۲].