





دانشگاه کاشان

پژوهشکده علوم و فناوری نانو

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته علوم و فناوری نانو

گرایش نانوشیمی

عنوان:

تهیه و شناسایی نانوذرات TiO_2 و SiO_2 در حضور باز شیف

H_2acac و بررسی رفتار نانوذرات TiO_2 در سلول‌های خورشیدی

استاد راهنما:

دکتر مسعود صلواتی نیاسری

به‌وسیله:

مریم مسجدی آرانی

شهریور ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

همسر عزیزم

مشکرو سپاس از

مادر و پدر عزیزم دریای بیکران عشق و فداکاری که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر.

بر خود لازم می‌دانم از استاد دانشمندم، **جناب آقای دکتر صلواتی نیاسری**، که راهنمایی این پروژه را به عهده گرفته و اینجانب را از راهنمایی‌های خردمندانه خود بهره‌مند کردند، کمال تشکر را داشته باشم. از **جناب آقای دکتر همدانیان و جناب آقای دکتر اشجاری** به‌عنوان داوران داخل دانشگاه که مطالعه‌ی پایان‌نامه‌ی اینجانب را بر عهده گرفته و در جلسه‌ی دفاع شرکت نمودند بسیار سپاسگزارم. در پایان از تمامی دوستانی که مرا یاری رساندند سپاسگزارم.

زندگی صحیحی یکتای، سزمندی ماست
هر کسی نغمه‌ی خود خواند و از صحیح رود

صحیح پیوسته بجاست...

خرم آن نغمه که مردم بسیار نذیه یاد

چکیده

این پروژه بر پایه‌ی تهیه‌ی نانوساختارهای TiO_2 و SiO_2 به‌ترتیب با روش سل-ژل دو مرحله‌ای و سونوشیمیایی با استفاده از باز-شیف H_2acacen قرار گرفته است. این دو نانوساختار اکسیدی در گذشته با استفاده از روش‌های متعدد با سورفکتانت‌های تجاری مختلف تهیه شده‌اند. در پروژه‌ی حاضر، نانوساختارهای فوق با استفاده از باز-شیف تهیه شده با روشی آسان و ارزان‌قیمت تهیه شدند. اثر عوامل مختلف واکنش از جمله مقدار باز-شیف، زمان واکنش و توان فراصوت بر روی مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات بررسی شد. اندازه‌ی نانوذرات TiO_2 و SiO_2 تهیه شده در شرایط بهینه به‌ترتیب 30 nm و 70 nm به‌دست آمد. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ بر پایه‌ی نانوذرات TiO_2 ساخته شد و بازده، فاکتور انباشتگی (FF)، جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز با استفاده از مشخصه‌ی جریان-ولتاژ به‌دست آمدند. بهترین بازده سلول خورشیدی حساس شده با رنگ بر پایه‌ی نانوذرات TiO_2 $1/8$ به‌دست آمد. نانوساختارهای تهیه شده با الگوی پراش اشعه‌ی X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، آنالیز توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف سنجی UV-VIS شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: ۱-نانوساختارها ۲-باز-شیف ۳-سلول‌های خورشیدی ۴-تیتانیوم دی اکسید

۵-سیلیکا

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه‌ای بر نانوفناوری
۳	۲-۱- روش‌های ساخت نانو ساختارها
۳	۱-۲-۱- روش سل-ژل
۵	۲-۲-۱- روش سونوشیمیایی
۶	۳-۱- عنصر تیتانیوم، تیتانیوم دی اکسید، کاربرد و پیشینه‌ی سنتز
۱۸	۴-۱- عنصر سیلیسیم، نانوذرات SiO_2 ، کاربرد و پیشینه‌ی سنتز
۲۳	۵-۱- سلول‌های خورشیدی
۲۴	۱-۵-۱- نوار انرژی
۲۵	۲-۵-۱- فناوری ساخت سلول‌های خورشیدی
۲۵	۳-۵-۱- سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه بر پایه‌ی TiO_2
۲۶	۴-۵-۱- ساختار سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ
۳۰	۵-۵-۱- منحنی مشخصه‌ی جریان-ولتاژ یک سلول خورشیدی
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۴	۱-۲- وسایل، مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۳۴	۱-۱-۲- وسایل آزمایشگاهی
۳۴	۲-۱-۲- مواد شیمیایی
۳۴	۳-۱-۲- دستگاه فراصوت مورد استفاده برای تهیه‌ی نانوذرات
۳۵	۴-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی

۳۷	۲-۲-۲ روش انجام آزمایش
۳۷	۱-۲-۲-۱ تهیه‌ی نانوساختارهای TiO_2 در حضور باز-شیف $H_2acacen$ به روش سل-ژل
۳۷	۱-۲-۲-۱-۱ تهیه‌ی باز-شیف بیس (استیل استوناتو) اتیلن دی آمین
۳۷	۲-۲-۲-۱-۲ سنتز نانوساختارهای TiO_2
۳۹	۳-۲-۳ ساخت سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه بر پایه‌ی نانوساختارهای TiO_2
۴۰	۴-۲-۴ تهیه‌ی نانوساختارهای SiO_2
۴۲	۵-۲-۵ آماده‌سازی نمونه برای گرفتن تصویر SEM
۴۲	۶-۲-۶ آماده‌سازی نمونه برای گرفتن تصویر TEM
۴۲	۷-۲-۷ شرایط آزمایشگاهی
	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۴۷	۱-۳-۱ معرفی
۴۷	۲-۳-۲ بررسی و شناسایی باز-شیف $H_2acacen$
۴۸	۱-۲-۳-۱ بررسی طیف FT-IR باز-شیف $H_2acacen$
۴۹	۲-۲-۳-۲ بررسی طیف H-NMR باز-شیف $H_2acacen$
۵۰	۳-۳-۳ نانوساختارهای TiO_2
۵۰	۱-۳-۳-۱ بررسی آنالیز فاز به روش پراش اشعه‌ی ایکس
۵۰	۱-۳-۳-۱-۱ نانوساختارهای TiO_2 تهیه شده با استفاده از باز-شیف
۵۰	۲-۳-۳-۱-۲ معادله‌ی دبای-شرر و به‌دست آوردن اندازه‌ی بلور
۵۳	۳-۳-۳-۱-۳ نانوساختارهای TiO_2 تهیه شده بدون استفاده از باز-شیف
۵۳	۴-۳-۳-۱-۴ نانوساختارهای TiO_2 تهیه شده بدون استفاده از باز-شیف و تری اتانول آمین
۵۴	۵-۳-۳-۱-۵ نانوساختارهای TiO_2 تهیه شده بدون استفاده از تری اتانول آمین
۵۴	۶-۳-۳-۱-۶ نانوساختارهای TiO_2 تهیه شده در محیط اسیدی
۵۵	۲-۳-۳-۲ بررسی نتایج SEM

۵۵	۱-۲-۳-۳- بررسی اثر باز-شیف و مقادیر مختلف آن روی مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات TiO_2
۶۳	۲-۲-۳-۳- بررسی اثر زمان واکنش روی مورفولوژی و اندازه‌ی نانوذرات TiO_2
۶۸	۳-۲-۳-۳- بررسی اثر pH (اسیدی، خنثی و بازی) روی مورفولوژی و اندازه‌ی نانوذرات TiO_2
۷۱	۴-۲-۳-۳- اثر تری اتانول آمین روی مورفولوژی و اندازه‌ی نانوذرات TiO_2
۷۳	۳-۳-۳- بررسی تصویر TEM
۷۵	۴-۳-۳- بررسی نتایج طیف FT-IR نانوساختارهای TiO_2
۷۶	۵-۳-۳- بررسی نتایج EDX
۷۷	۶-۳-۳- بررسی نتایج UV-VIS نانوساختارهای TiO_2
۷۸	۷-۳-۳- بررسی مشخصه‌ی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ بر پایه‌ی TiO_2
۸۰	۴-۳-۳- نانوساختارهای SiO_2
۸۰	۱-۴-۳- بررسی آنالیز فاز نانوساختارهای SiO_2 به روش پراش اشعه‌ی ایکس
۸۲	۲-۴-۳- بررسی نتایج SEM
۸۲	۱-۲-۴-۳- بررسی اثر امواج فراصوت
۸۲	۲-۲-۴-۳- بررسی اثر سورفکتانت‌های مختلف
۸۹	۳-۲-۴-۳- بررسی اثر نسبت مولی (TEOS/ H ₂ acacen) روی نانوساختارهای SiO_2
۹۴	۴-۲-۴-۳- بررسی اثر زمان اعمال امواج فراصوت
۹۴	۵-۲-۴-۳- بررسی اثر توان
۹۹	۶-۲-۴-۳- بررسی اثر کلسینه کردن
۱۰۰	۳-۴-۳- بررسی نتایج EDX
۱۰۱	۴-۴-۳- بررسی نتایج FT-IR
۱۰۲	۵-۳- نتیجه‌گیری
۱۰۵	۶-۳- منابع و مآخذ

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۷	شکل ۱-۱- نحوه‌ی آرایش هشت‌وجهی‌های TiO_6 در سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت [۸].
۸	شکل ۱-۲- الگوی XRD نانوذرات TiO_2 تهیه شده با روش ماکروویو [۱۳].
۹	شکل ۱-۳- تصویر TEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده با روش ماکروویو [۱۳].
۹	شکل ۱-۴- تصویر SEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده با روش ماکروویو [۱۳].
۱۰	شکل ۱-۵- الگوی XRD نانوذرات TiO_2 به‌دست آمده با روش سل-ژل همراه با میکروویو [۱۴].
۱۱	شکل ۱-۶- تصویر TEM نانوذرات TiO_2 به‌دست آمده با روش سل-ژل همراه با میکروویو [۱۴].
۱۱	شکل ۱-۷- تصویر SEM نانوذرات TiO_2 به‌دست آمده با روش سل-ژل همراه با میکروویو [۱۴].
۱۲	شکل ۱-۸- الگوی XRD نانوذرات TiO_2 تهیه شده به روش هیدروترمال [۱۵].
۱۲	شکل ۱-۹- تصویر TEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده به روش هیدروترمال [۱۵].
۱۳	شکل ۱-۱۰- تصاویر TEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده با روش سل-ژل دو مرحله‌ای در زمان‌های مختلف از مرحله‌ی عمل‌آوری دوم [۱۶].
۱۴	شکل ۱-۱۱- تصاویر SEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده به روش سل-ژل دو مرحله‌ای با استفاده از سه لیگاند مختلف [۱۷].
۱۵	شکل ۱-۱۲- تصاویر SEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده به روش سل-ژل دو مرحله‌ای با استفاده از (a) و (b) DAO و DADO [۱۸].
۱۶	شکل ۱-۱۳- تصاویر TEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده به روش سل-ژل دو مرحله‌ای با استفاده از (a) DAO و (b) DADO [۱۸].
۱۷	شکل ۱-۱۴- تصاویر TEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده با روش سل-ژل دو مرحله‌ای با استفاده از (a) و (b) TDA، c و d [۱۹].

- شکل ۱-۱۵- تصاویر SEM نانوذرات TiO_2 تهیه شده با روش سل-ژل دومرحله‌ای با استفاده از TDA (a) ،
 (b) TMED [۱۹]. ۱۷
- شکل ۱-۱۶- نمایش ساختار کریستالی سیلیکات ۱۸
- شکل ۱-۱۷- تصاویر SEM نانوذرات SiO_2 تهیه شده به روش استوبر در غلظت‌های مختلف منبع
 سیلیسیم [۳۳]. ۲۰
- شکل ۱-۱۸- الگوی XRD نانوذرات سیلیکای تهیه شده با روش استوبر همراه با امواج اولتراسوند [۴۰]. ۲۱
- شکل ۱-۱۹- تصاویر SEM نانوذرات سیلیکای تهیه شده با روش استوبر همراه با امواج اولتراسوند [۴۰]. ۲۲
- شکل ۱-۲۰- اجزا و عمل کرد کلی سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ ۲۷
- شکل ۱-۲۱- منحنی مشخصه I-V یک سلول خورشیدی و نمایش پارامترهای مهم [۴۵]. ۳۱
- شکل ۱-۲- دستگاه فراصوت مورد استفاده در این پروژه ۳۵
- شکل ۲-۲- شماتیک تهیه‌ی باز-شیف Hacacen ۳۸
- شکل ۲-۳- نحوه‌ی تهیه‌ی نانوساختارهای TiO_2 ۳۹
- شکل ۲-۴- مراحل حرارت‌دهی فیلم TiO_2 ۳۹
- شکل ۲-۵- طرحی شماتیکی از تهیه‌ی نانوکوره‌های سیلیکا به روش سونوشیمیایی ۴۱
- شکل ۲-۶- (a) نحوه‌ی تهیه‌ی نانوساختارهای SiO_2 و (b) نمایش نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها ۴۱
- شکل ۳-۱- طیف FT-IR باز-شیف بیس(استیل استاناتو)اتیلن دی ایمین ۴۸
- شکل ۳-۲- طیف H NMR باز-شیف بیس(استیل استاناتو)اتیلن دی ایمین ۴۹
- شکل ۳-۳- الگوی XRD نمونه‌ی TiO_2 تهیه شده با استفاده از باز-شیف(نمونه‌ی ۴) ۵۱
- شکل ۳-۴- الگوی پراش XRD نمونه‌ی TiO_2 تهیه شده بدون استفاده از باز-شیف(نمونه‌ی ۱۰) ۵۱
- شکل ۳-۵- الگوی پراش XRD نمونه‌ی TiO_2 تهیه شده بدون باز-شیف و تری اتانول آمین(نمونه‌ی ۱۱) ۵۲
- شکل ۳-۶- الگوی پراش XRD نمونه‌ی TiO_2 تهیه شده بدون استفاده از تری اتانول آمین(نمونه‌ی ۱۲) ۵۲
- شکل ۳-۷- الگوی XRD نمونه‌ی TiO_2 تهیه شده در محیط اسیدی (نمونه‌ی ۱۴) ۵۵
- شکل ۳-۸- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی TiO_2 بدون استفاده از باز-شیف (نمونه‌ی ۱۰) ۵۷

- شکل ۳-۹- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده با نسبت (TEOT/ $H_2acacen$)
 ۱۰۰= (نمونه‌ی ۹)
 ۵۸
- شکل ۳-۱۰- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده با نسبت (TEOT/ $H_2acacen$)
 ۵۰= (نمونه‌ی ۴)
 ۵۹
- شکل ۳-۱۱- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده با نسبت (TEOT/ $H_2acacen$)
 ۲۵= (نمونه‌ی ۸)
 ۶۰
- شکل ۳-۱۲- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده با نسبت (TEOT/ $H_2acacen$)
 ۱۵= (نمونه‌ی ۷)
 ۶۱
- شکل ۳-۱۳- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده با نسبت (TEOT/ $H_2acacen$)
 ۱۰= (نمونه‌ی ۶)
 ۶۲
- شکل ۳-۱۴- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده در زمان ۱ روز (نمونه‌ی ۱)
 ۶۴
- شکل ۳-۱۵- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده در زمان ۲ روز (نمونه‌ی ۲)
 ۶۵
- شکل ۳-۱۶- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده در زمان ۳ روز (نمونه‌ی ۳)
 ۶۶
- شکل ۳-۱۷- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده در زمان ۵ روز (نمونه‌ی ۵)
 ۶۷
- شکل ۳-۱۸- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 در محیط اسیدی (نمونه‌ی ۱۴)
 ۶۹
- شکل ۳-۱۹- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 تهیه شده در محیط بازی (نمونه‌ی ۱۳)
 ۷۰
- شکل ۳-۲۰- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه TiO_2 بدون تری اتانول آمین (نمونه‌ی ۱۲)
 ۷۲
- شکل ۳-۲۱- تصویر TEM نمونه TiO_2 تهیه شده در شرایط بهینه (نمونه‌ی ۴)
 ۷۳
- شکل ۳-۲۲- تصویر HRTEM نمونه TiO_2 تهیه شده در شرایط بهینه (نمونه‌ی ۴)
 ۷۴
- شکل ۳-۲۳- تصویر SAED نمونه TiO_2 تهیه شده در شرایط بهینه (نمونه‌ی ۴)
 ۷۴
- شکل ۳-۲۴- طیف FT-IR نمونه TiO_2 تهیه شده در شرایط بهینه (نمونه‌ی ۴)
 ۷۵
- شکل ۳-۲۵- طیف EDX نمونه TiO_2 تهیه شده در شرایط بهینه (نمونه‌ی ۴)
 ۷۶
- شکل ۳-۲۶- طیف UV-VIS چهار نمونه TiO_2 (نمونه‌های شماره‌ی ۴، ۸، ۹ و ۱۰)
 ۷۷

- شکل ۳-۲۷- نمودار $(\alpha hv)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ برای به دست آوردن باندگپ نمونه‌های شماره‌ی ۴، ۸، ۹ و ۱۰
- شکل ۳-۲۸- نمودار I-V نمونه‌های شماره‌ی ۴، ۸، ۹ و ۱۰
- شکل ۳-۲۹- الگوی XRD نمونه‌ی SiO_2 در نسبت مولی (TEOS: $H_2acacen$) = ۲۰ (نمونه‌ی ۵)
- شکل ۳-۳۰- الگوی XRD نمونه‌ی SiO_2 در نسبت مولی (TEOS: $H_2acacen$) = ۱ (نمونه‌ی ۸)
- شکل ۳-۳۱- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 بدون امواج فراصوت (نمونه‌ی ۱۱)
- شکل ۳-۳۲- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 در حضور امواج فراصوت (نمونه‌ی ۵)
- شکل ۳-۳۳- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده در حضور سورفکتانت CTAB (نمونه‌ی ۱۵)
- شکل ۳-۳۴- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده در حضور سورفکتانت SDS (نمونه‌ی ۱۶)
- شکل ۳-۳۵- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده در حضور سورفکتانت PEG (نمونه‌ی ۱۷)
- شکل ۳-۳۶- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده در حضور سورفکتانت PVP (نمونه‌ی ۱۸)
- شکل ۳-۳۷- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده بدون استفاده از باز-شیف (نمونه‌ی ۲۳)
- شکل ۳-۳۸- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 با نسبت مولی (TEOS: $H_2acacen$) = ۱۰ (نمونه‌ی ۲۰)
- شکل ۳-۳۹- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 با نسبت مولی (TEOS: $H_2acacen$) = ۲ (نمونه‌ی ۲۱)
- شکل ۳-۴۰- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 با نسبت مولی (TEOS: $H_2acacen$) = ۱ (نمونه‌ی ۲۲)
- شکل ۳-۴۱- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده در ۴۰ دقیقه (نمونه‌ی ۲۴)

- ۹۶ شکل ۳-۴۲- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده در ۶۰ دقیقه (نمونه‌ی ۲۵)
- ۹۷ شکل ۳-۴۳- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده در توان ۵۰ وات (نمونه‌ی ۲۷)
- ۹۸ شکل ۳-۴۴- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده در توان ۷۰ وات (نمونه‌ی ۲۸)
- ۹۹ شکل ۳-۴۵- تصاویر SEM میکرومتری و نانومتری نمونه‌ی SiO_2 تهیه شده بدون کلسینه کردن
- ۱۰۰ شکل ۳-۴۶- طیف EDX نانوساختار SiO_2 تهیه شده در شرایط بهینه (نمونه‌ی ۱۹)
- ۱۰۱ شکل ۳-۴۷- طیف FT-IR نانوساختار SiO_2 تهیه شده در شرایط بهینه (نمونه‌ی ۱۹)

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳۶	جدول ۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه
۴۳	جدول ۲-۲- شرایط آزمایشگاهی به کار رفته برای سنتز نانوساختارهای TiO_2
۴۴	جدول ۲-۳- شرایط آزمایشگاهی به کار رفته برای سنتز نانوساختارهای سیلیکا
	جدول ۳-۱- مقایسه‌ی پارامترهای به دست آمده از مشخصه‌ی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی
۷۹	حساس شده با رنگ TiO_2
	جدول ۳-۲- مقایسه‌ی نانوذرات TiO_2 تهیه شده با روش‌ها و عوامل ممانعت کننده‌ی فضایی
۱۰۳	مختلف

فهرست علائم و اختصارها

FT-IR	Fourier Transform Infra-Red
SEM	Scanning Electron Microscope
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Studies
XRD	X-ray diffraction pattern
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
CTAB	Cetyltrimethyl Ammonium Bromide
PVP	Polyvinylpyrrolidone
PEG	Polyethylene glycol
TEOT	Tetraethyl Orthotitanate
TEOS	Tetraethyl Orthosilicate
TEOA	Triethanolamine
en	ethylenediamine
acac	acetylacetonato

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه‌ای بر نانوفناوری

نخستین بار در سال ۱۹۵۹ فناوری نانو مطرح شد و انقلابی در علم صورت گرفت و در سال- های بعد و توسط دانشمندان زیادی این فناوری تکامل یافت. نانوتکنولوژی به مواد و ترکیباتی مربوط می‌شود که به دلیل داشتن ابعاد نانومتری (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی جدیدی را از خود نشان می‌دهند. اساس نانوتکنولوژی، توانایی کار در سطح مولکولی و اتمی برای ایجاد ساختارهایی جدید با کاربردهای نوین می‌باشد. اگر حداقل یکی از ابعاد ساختاری ماده، کمتر از اندازه‌ی بحرانی باشد، اغلب رفتار مشخصی پدیدار می‌شود که نمی‌توان آن را با مدل‌ها و تئوری‌های سنتی بیان نمود. برای مثال ساختار الکترونی، رسانندگی، واکنش‌پذیری، دمای ذوب و خواص مکانیکی زمانی که اندازه‌ی سیستم به مقدار کمتر از طول بحرانی برسد، تغییر می‌کنند. در این مقیاس قوانین فیزیک کوانتوم وارد صحنه می‌شوند و امکان کنترل خواص ذاتی ماده از جمله دمای ذوب، خواص مغناطیسی، ظرفیت بار و حتی رنگ مواد، بدون تغییر در ترکیب شیمیایی ماده وجود خواهد داشت. بنابراین با کنترل ابعاد می‌توان تغییرات تقریباً کنترل شده و دلخواهی را در مواد به وجود آورد. در نانومواد نسبت سطح به حجم بسیار زیاد می‌باشد. نانوساختارها، دارای تعداد زیادی اتم روی سطح هستند که نسبت به اتم‌های درونی‌تر، باندهای ضعیف‌تری تشکیل می‌دهند، به علت شرایط ناپایدار و انرژی سطحی بالا، اتم‌ها در تلاش برای تغییر وضعیت هستند، بنابراین فعالیت بیشتری برای واکنش با محیط از خود نشان می‌دهند. هر چه اندازه‌ی ساختار کوچک‌تر باشد تعداد اتم‌های سطحی نیز بیشتر است. در مواد توده‌ای خواص سطحی را می‌توان معمولاً مورد اغماض قرار داد. اتم‌های سطحی، نقش بسیار مهمی در خواص الکترونیکی، نوری و ترمودینامیکی نانومواد دارند.

۱-۲- روش‌های ساخت نانوساختارها

به دلیل وابستگی اندازه، توزیع، مورفولوژی، خلوص و درجه‌ی بلورینگی نانوساختارها به چگونگی نحوه‌ی تهیه و تولید، روش تهیه‌ی این دسته از مواد بسیار مهم است. انتخاب روش تهیه بستگی به نوع ماده و کاربرد آن دارد. در اینجا ما به توضیح دو روش سل-ژل دو مرحله‌ای و سونوشیمیایی که در این پایان‌نامه برای تولید محصولات نانو مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌پردازیم.

۱-۲-۱- روش سل-ژل دو مرحله‌ای

روش سل-ژل برای تولید ذرات سرامیکی و اکسیدهای فلزی همگن با خلوص بالا به کار می‌رود که متداول‌ترین روش تولید نانوذرات در فاز مایع است. به طور کلی سل^۱ عبارتست از مخلوطی کلوئیدی که ذرات جامد به صورت معلق در مایع قرار گرفته‌اند. کلوئید مخلوط معلق است که در آن فاز توزیع شده بسیار کوچک (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) است. در این شرایط نیروهای جاذبه قابل چشم‌پوشی است و وجود نیروهای ضعیف منجر به ایجاد حرکت براونی و تصادفی ذرات در محلول می‌شود. ژل ساختار پیوسته‌واری از مولکول‌های بزرگ آلی-فلزی است که حالت الاستیک دارد. معمولاً ژل محصول واکنش هیدرولیز سل است. مراحل واکنش سل-ژل به ترتیب عبارتند از: مخلوط کردن پیش‌ماده‌ها، فرآیند آبکافت و تشکیل سل، فرآیند ژل شدن، عمل‌آوری، خشک کردن، آب‌زدایی و متراکم کردن.

^۱ Sol

در فرایند سل-ژل، مواد اولیه‌ای که برای رسوبدهی مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: آلکوکسیدهای فلزی، آلکوکسی سیلان‌ها، آلومینات‌ها، تیتانات‌ها، بورات‌ها، کلریدها، نیترات‌ها و کمپلکس‌ها. از جمله پارامترهای موثر روی سرعت واکنش سل-ژل عبارتند از: دما، pH سیستم، غلظت واکنشگرها، ماهیت و غلظت کاتالیزور، نوع حلال و قطبیت حلال، نسبت گروه آلکوکسید به آب، زمان واکنش و درجه حرارت عمل‌آوری، عوامل کمپلکس‌دهنده‌ی بازدارنده و نسبت آن‌ها. در روش سل-ژل دو مرحله‌ای ژل هیدروکسیدی با ویسکوزیته‌ی بالا به‌عنوان ماتریسی برای جلوگیری از کلوخه شدن تشکیل می‌شود و در پایان محصول تک‌پاش با بازدهی بالا به‌دست می‌آید، به‌همین دلیل این روش را سل-ژل دو مرحله‌ای یا ژل-سل می‌نامند.

برتری‌های روش سل-ژل عبارتند از:

- ◆ عدم نیاز به تجهیزات گران‌قیمت
- ◆ ساخت محصولات با درجه‌ی خلوص بالا
- ◆ درجه‌ی بالای همگن شدن به‌دلیل انجام واکنش در محیط مایع
- ◆ تنوع محصولات تولیدی
- ◆ تهیه‌ی سطوح با درصد تخلخل قابل کنترل
- ◆ کنترل فازهای کریستالی

معایب روش سل-ژل عبارتند از:

- ◆ قیمت بالای پیش‌ماده‌ها از قبیل آلکوکسیدهای فلزی
- ◆ زمان‌بر بودن مراحل واکنش مخصوصاً مرحله‌ی عمل‌آوری
- ◆ چروک خوردگی یا شکستگی در سطح لایه‌های ایجاد شده و تکه تکه شدن نمونه به- دلیل ایجاد شوک حرارتی یا تبخیر ناگهانی حلال

۱-۲-۲- روش سونوشیمیایی

یکی دیگر از روش‌های تولید نانوذرات در محیط مایع، سونوشیمی است. در این روش از انرژی امواج ماوراء صوت برای انجام یا تسریع واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. حفره‌سازی منشاء اثرات سونوشیمیایی محسوب می‌شود. میدان آکوستیکی حاصل از یک حباب به علت تداخل تشکیل و رزونانس حباب‌های دیگر در اطراف آن شدیداً ناپایدار می‌گردد، در نتیجه حباب‌ها تا اندازه‌ی ناپایداری بزرگ شده و سریعاً از بین می‌روند. تئوری‌ها و نظریه‌های بسیار زیادی برای بررسی چگونگی تشکیل و آزادسازی حفره‌ها پیشنهاد شده است، که یکی از مهم‌ترین آن‌ها نظریه-ی نقطه‌های داغ است، در این نظریه هر حباب به صورت یک میکروراکتور در نظر گرفته می‌شود. به‌طور کلی در فرایندهای سونوشیمی می‌توان سه منطقه‌ی مجزای درگیر در داخل محلول در نظر گرفت [۱ و ۲] که عبارتند از منطقه‌ی داخل حباب، فصل مشترک بین حباب و محلول و منطقه‌ی داخل محلول. عوامل موثر بر فرایندهای سونوشیمی عبارتند از: ویسکوزیته‌ی حلال، فشار بخار حلال، کشش سطحی حلال، دما و شدت.

مهم‌ترین برتری‌های روش سونوشیمی، به‌خصوص در مقایسه با سایر روش‌های تولید نانوذرات

در فاز مایع، به شرح زیر است:

- نرخ تولید زیاد
- قابل کنترل بودن فرایند
- امکان تولید ذرات نانوساختار با شکل یکنواخت، خلوص بالا و توزیع باریک اندازه
- امکان انجام واکنش‌های شیمیایی در دمای محیط با استفاده از انرژی امواج ماوراء صوت
- امکان تولید بسیاری از نانوذرات اکسیدی