

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

اصلاح سطح نانوذرات روی اکسید به وسیله دی اسیدهای زیست فعال N -تری-
ملیتیل ایمیدو L -آمینواسید به عنوان اصلاح کننده های جدید و کاربرد آن در
تهیه نانوکامپوزیت های پلی (آمید-ایمید) / روی اکسید حاوی آمینواسید آلانین

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی-پلیمر

وجیهه بهرانوند جزی

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک پور



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی- پلیمر و جیهه بهران وند جزى
تحت عنوان

اصلاح سطح نانوذرات روى اكسيد به وسيله دي اسيدهاى زيست فعال N - ترى ملیتیل ایمیدو
 L - آمینواسید به عنوان اصلاح کننده‌هاى جدید برای تهیه نانو کامپوزیت‌هاى پلی (آمید-
ایمید)/ روى اكسيد حاوى آمینواسید آلانین

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۰/۱۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه پروفیسور شادپور ملک پور

۲- استاد مشاور پایان نامه دکتر محمد دیناری

۳- استاد داور دکتر امیر عبدالملکی

۴- استاد داور دکتر کاظم کریمی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

تقدیر و تشکر

سپاس خدایی را که اول است بی آنکه قبل از او اولی باشد و آخر است بدون اینکه پس از او آخری باشد خدایی که چشم بینایان از دیدنش ناتوان و فکر توصیف کنندگان از وصف او عاجز است. به دست قدرتش مخلوقات را آفرید و به خواست خود آنها را صورت بخشید آنگاه آنها را در مسیر اراده خود قرار داد و در جاده محبت خویش روانه کرد.

صمیمانه ترین سپاس ها را انشاء حایمان زندگیم، پدر و مادر مهربانم می کنم و از پروردگاری خواهم در برابر ایشان صدایم را آهسته و کلامم را خوشایندشان و خویم را نسبت به ایشان نرم و قلمم را نسبت به آنها عطف و مرانست به آنها دوستی مهربان و دلسوز کرداند.

از بهترین دوستان و یاران زندگیم، خواهر و برادران خوبم به خصوص خواهر مهربانم الهه که در تمام مراحل زندگی مشوق و بهرامم بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم. از استاد راهنمای عزیزم، جناب آقای پروفیسور شاد پور ملک پور که به نوازه وجودشان باعث دلگرمی من و راهنمایی هایشان چراغ راه زندگی من بودند نهایت تشکر و سپاس را دارم. از خداوند منان برای ایشان آرزوی عمر با عزت و عظمت را خواستارم.

از جناب آقای دکتر دیناری که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند و در مراحل انجام پژوهش از راهنمایی های ارزنده ایشان بهره مند بودم، نهایت تشکر و سپاس را دارم. همچنین از جناب آقای دکتر عبدالملکی و دکتر کریمی که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از خانم دکتر خانی و آقای دکتر نظری به خاطر کمک و هم فکری شان بی نهایت سپاسگزارم.

از تمامی دوستانم در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر و در دانشکده شیمی که در سختی ها، آسانی ها، غم ها و خوشی ها به نوازه در کنارم بودند و در کنارشان روزهای پر از خاطره را گذراندم سپاسگزارم و بالاترین سرور و نیکی را از خداوند برای آنها خواستارم.

و جبهه بهران وند

دی ماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

پدر و مادر عزیزم

از همان هنگام که پابه عرصه وجود نهادم، پی در پی توانم بخشید و هم اینک بدون شما توان زیستنم نیست. شما را از کسر، توان ساقید و بستیم را بایاری خداوند از نبوده وجود بدل نمودید. من هر چه دارم از شماست. آهسته بر شاخه های ترک خورده دستانتان بوسه می زنم و با مهربانی سگوفه های محبتتان را می چشیم. دستان مهربانتان پر سگوفه باد.

این مجموعه را با عشق، به شما تقدیم می کنم.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
فهرست طرح‌ها و شکل‌ها.....	یازده
فهرست جدول‌ها.....	سیزده
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- نانو فناوری.....	۲
۱-۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۱-۲- نانو مواد و دسته‌بندی آنها.....	۲
۱-۱-۳- خواص نانو مواد.....	۳
۱-۱-۴- سنتز نانو مواد.....	۳
۱-۱-۵- نانوذرات اکسید فلزی.....	۳
۱-۱-۶- سنتز نانوذرات اکسید فلزی از طریق سل-ژل.....	۴
۱-۱-۷- نانوذرات روی اکسید.....	۶
۱-۱-۸- روی اکسید و خواص آن.....	۷
۱-۱-۹- پدیده تجمع در نانوذرات.....	۷
۱-۱-۱۰- اصلاح سطح نانوذرات.....	۸
۲-۱- مولکول‌های زیستی.....	۹
۲-۱-۱- مقدمه.....	۹
۲-۱-۲- آمینواسیدها.....	۹
۲-۱-۳- حلال‌های زیستی.....	۱۰
۳-۱- پلیمر.....	۱۱
۳-۱-۱- مقدمه‌ای بر علم پلیمر.....	۱۱
۳-۱-۲- طبقه‌بندی پلیمرها.....	۱۱
۳-۱-۳- پلیمرهای زیستی.....	۱۳
۴-۱- نانو کامپوزیت‌های پلیمری.....	۱۴
۴-۱-۱- خواص و کاربرد نانو کامپوزیت‌های پلیمری.....	۱۵
۴-۱-۲- سنتز نانو کامپوزیت‌های پلیمری.....	۱۵
۵-۱- امواج فراصوت به عنوان یک روش سبز.....	۱۶
۶-۱- روش‌های بررسی و شناسایی مواد نانو.....	۱۷
۶-۱-۱- پراش پرتو ایکس.....	۱۷
۶-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی.....	۱۷
۷-۱- هدف از انجام این کار تحقیقاتی.....	۲۰

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد شیمیایی اولیه ۲۱
- ۲-۲- دستگاه‌های شناسایی و تجهیزات ۲۱
- ۳-۲- اصلاح سطح نانوذرات با دی‌کربوکسیلیک اسیدهای حاوی آمینواسید به عنوان معرف‌های اصلاح کننده ۲۳
- ۱-۳-۲- تهیه دی‌اسیدهای حاوی آمینواسیدهای L-لوسین، L-آلانین، L-متیونین، L-فنیل‌آلانین و L-والین ۲۳
- ۲-۳-۲- اصلاح سطح نانوذرات روی اکسید توسط دی‌کربوکسیلیک اسیدها ۲۵
- ۴-۲- تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی (آمید-ایمید)/ نانوذرات روی اکسید اصلاح شده با دی‌کربوکسیلیک اسید حاوی آمینواسید آلانین ۲۶
- ۱-۴-۲- سنتز دی‌اسید N-تری‌ملیتیل ایمیدو L-آلانین ۲۶
- ۲-۴-۲- تهیه پلی (آمید-ایمید) (۷) فعال نوری مشتق شده از دی‌اسید N-تری‌ملیتیل ایمیدو L-آلانین (۵) و دی‌آمین آروماتیک ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل متان (۶) از طریق پلیمر شدن تراکمی با در نظر گرفتن شرایط بهینه شده ۲۶
- ۳-۴-۲- اصلاح سطح نانوذرات ZnO توسط دی‌اسید N-تری‌ملیتیل ایمیدو L-آلانین (ZnO-DA2) ۲۶
- ۴-۴-۲- تهیه نانو کامپوزیت‌های PAI/ZnO-DA2 ۲۶

فصل سوم: بخش تجربی

- ۱-۳- اصلاح سطح نانوذرات روی اکسید با دی‌کربوکسیلیک اسیدها ۲۷
- ۱-۱-۳- سنتز دی‌اسیدهای N-تری‌ملیتیل ایمیدو L-آمینواسیدهای L-لوسین، L-آلانین، L-متیونین، L-فنیل‌آلانین و L-والین ۲۷
- ۲-۱-۳- اصلاح سطح ZnO با معرف اصلاح کننده اسیدی ۲۹
- ۳-۱-۳- شناسایی نانوذرات اصلاح شده با معرف‌های اصلاح کننده دی‌کربوکسیلیک اسید با روش طیف سنجی FT-IR ۳۰
- ۴-۱-۳- بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس ۳۲
- ۵-۱-۳- بررسی مشاهدات FE-SEM و TEM ۳۳
- ۶-۱-۳- پایداری حرارتی نانوذرات روی اکسید اصلاح شده ۳۵
- ۲-۳- تهیه نانو کامپوزیت‌های پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل متان / نانوذرات روی اکسید اصلاح شده با دی‌اسید N-تری‌ملیتیل ایمیدو L-آلانین ۳۶
- ۱-۲-۳- تهیه پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،۴-دی‌آمینو دی‌فنیل متان و N-تری-ملیتیل ایمیدو L-آلانین دی‌اسید از طریق پلیمر شدن تراکمی با در نظر گرفتن شرایط بهینه ۳۶
- ۲-۲-۳- تهیه نانو کامپوزیت‌های PAI/ZnO-DA2 ۳۹
- ۳-۲-۳- طیف سنجی FT-IR ۳۹
- ۴-۲-۳- بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت‌های PAI/ZnO-DA2 ۴۱
- ۵-۲-۳- تعیین مورفولوژی سطح (FE-SEM و TEM) ۴۲
- ۶-۲-۳- بررسی خواص نوری ۴۴
- ۷-۲-۳- بررسی پایداری حرارتی نانو کامپوزیت‌های تهیه شده ۴۵

۴۷ ۳-۳- جمع‌بندی کلی نتایج
۴۸ ۳-۴- آینده‌نگری
۴۹ فهرست علائم اختصاری به کار رفته در متن پایان‌نامه
۵۰ مراجع
۵۵ چکیده انگلیسی

فهرست طرح‌ها و شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): نانوذرات با اشکال متنوع	۳
طرح (۱-۱): فرایند سل-ژل	۵
شکل (۲-۱): نانوذرات روی اکسید	۶
شکل (۳-۱): ساختارهای کریستالی ZnO	۶
شکل (۴-۱): انواع برهمکنش‌های ZnO با کربوکسیلیک اسیدها	۹
شکل (۵-۱): تترابوتیل آمونیوم برمید	۱۰
شکل (۶-۱): انواع روش‌های سنتز در محل	۱۶
شکل (۷-۱): شمایی از دستگاه کندوپاش جهت پوشش‌دهی نمونه در SEM	۱۹
شکل (۸-۱): میکروسکوپ الکترونی پیمایشی	۱۹
شکل (۹-۱): میکروسکوپ الکترونی عبوری	۲۰
طرح (۱-۳): سنتز دی‌اسیدهای <i>N</i> -تری‌ملیتیل ایمیدو-L-آمینواسید	۲۸
شکل (۱-۳): سنتز دی‌اسید <i>N</i> -تری‌ملیتیل ایمیدو-L-آلانین	۲۸
شکل (۲-۳): تصاویری از رشد قارچ‌های ساپروفیت بر روی دی‌اسیدهای حاوی آمینواسیدهای (a) والین، (b) لوسین، (c) متیونین و (d) ایزولوسین	۲۹
طرح (۲-۳): اصلاح سطح نانوذرات روی اکسید	۳۰
شکل (۳-۳): طیف‌های FT-IR (KBr) از (a) روی اکسید خالص، (b) دی‌اسید (DA1)، (c) نانوذرات روی اکسید اصلاح شده با دی‌اسید (DA1)	۳۱
شکل (۴-۳): طیف‌های FT-IR (KBr) از نانوذرات روی اکسید اصلاح شده با دی‌اسیدهای (a) DA1، (b) DA2، (c) DA3، (d) DA4 و (e) DA5	۳۲
شکل (۵-۳): الگوی پراکندگی XRD ZnO خالص، ZnO اصلاح شده توسط (b) DA1 و (c) DA2	۳۳
شکل (۶-۳): تصاویر FE-SEM و هیستوگرام: (a) ZnO-DA1، (b) ZnO-DA2، (c) ZnO-DA3، (d) ZnO-DA4 و (e) ZnO-DA5	۳۴
شکل (۷-۳): تصاویر TEM و هیستوگرام مربوط به ZnO خالص (a) و ZnO-DA2 (b)	۳۵
شکل (۸-۳): آنالیز حرارتی ZnO (a)، ZnO-DA2 (b) و نمودار مشتق آنالیز حرارتی ZnO-DA2 (c)	۳۶
طرح (۳-۳): تهیه پلی (آمید-ایمید) بر پایه آمینواسید آلانین	۳۷
شکل (۹-۳): مراحل تهیه پلی (آمید-ایمید)	۳۸
شکل (۱۰-۳): رشد کلونی‌های قارچ بر روی دی‌اسیدهای حاوی آمینواسیدهای (a) L-فنیل آلانین، L-ایزولوسین، (d) L-والین و پلیمرهای حاوی آمینواسیدهای (e) L-فنیل آلانین، (f) L-آلانین، (g) L-ایزولوسین و (h) L-والین	۳۸
طرح (۴-۳): تهیه نانو کامپوزیت‌های PAI/ZnO-DA2	۴۰
شکل (۱۰-۳): طیف‌های FT-IR (KBr) ZnO اصلاح شده، (b) پلیمر خالص، (c-e) نانو کامپوزیت‌های PAI با درصد‌های مختلف ZnO-DA2	۴۱

- شکل (۱۱-۳): الگوی پراکندگی XRD: (a) PAI (b) نانوذرات ZnO اصلاح شده (c) نانوکامپوزیت (/۸) PAI/ZnO-DA2 (d) نانوکامپوزیت (/۱۲) PAI/ZnO-DA2
۴۲
شکل (۱۲-۳): تصاویر FE-SEM مربوط به (a,b) پلیمرخالص، (c,d) (/۴) PAI/ZnO-DA2، (e,f) (/۸) PAI/ZnO-DA2
۴۳ PAI/ZnO و (/۱۲) PAI/ZnO-DA2 (g,h)
شکل (۱۳-۳): تصاویر TEM به همراه هیستوگرام مربوط به (/۱۲) PAI/ZnO-DA2 در بزرگنمایی‌های متفاوت (a,b) ...
۴۴
شکل (۱۴-۳): طیف جذبی نانوکامپوزیت‌های PAI، PAI/ZnO-DA2 و خالص PAI و روی اکسید اصلاح شده
۴۵
شکل (۱۵-۳): پایداری حرارتی PAI خالص و نانوکامپوزیت‌های پلیمری با درصدهای مختلف از ZnO-DA2
۴۶

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱): خواص نانوذره ZnO	۶
جدول (۱-۳): نتایج آنالیز حرارتی پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌های مربوط به آن	۴۷

چکیده

در طی پروژه تحقیقاتی اول، به منظور کاهش تجمع نانوذرات روی اکسید (ZnO) و افزایش سازگاری این نانوذرات با محیط‌های آلی مانند بافت‌های پلیمری، برای اولین بار سطح نانوذرات ZnO توسط دی‌کربوکسیلیک اسیدهای فعال نوری و زیست‌سازگار حاوی آمینواسیدهای مختلف لوسین، آلانین، فنیل آلانین، متیونین و والین اصلاح گردید. این فرآیند تحت تابش فراصوت که به عنوان یک روش سریع، کم هزینه و دوستدار محیط زیست شناخته شده است، انجام شد. نانوذرات ZnO اصلاح شده با روش‌های FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM و TGA شناسایی شدند. با مقایسه نمودار آنالیز حرارتی نانوذرات ZnO خالص با نانوذرات اصلاح شده، وجود دی-اسید بر روی نانوذرات اثبات شد و میزان حضور دی‌اسید بر روی سطح نانوذرات، حدود ۱۱٪ بود. با توجه به نمودار هیستوگرام و منحنی توزیع نرمال، نانوذرات اصلاح شده با دی‌اسیدها پراکندگی یکنواختی را از خود نشان دادند. در پروژه دوم، برای بررسی اثر اصلاح سطح بر روی پخش نانوذرات ZnO در ماتریس پلیمری و همچنین تأثیر نانوذرات بر روی پایداری حرارتی و خاصیت جذب‌کنندگی نور ماوراءبنفش بافت پلیمری، نانوکامپوزیت‌های پلی (آمید-ایمید) فعال نوری / روی اکسید با استفاده از تابش امواج فراصوت تهیه گردید. ابتدا پلی (آمید-ایمید) فعال نوری مشتق شده از دی‌آمین آروماتیک ۴،۴'-دی‌آمینو دی‌فنیل متان و *N*-تری‌ملیتیل ایمیدو L-آلانین دی‌اسید سنتز شد. سپس نانوکامپوزیت‌های پلی (آمید-ایمید) / روی اکسید حاوی ۴، ۸ و ۱۲ درصد از ZnO اصلاح شده با دی‌اسید، تحت تابش امواج فراصوت از مخلوط ZnO اصلاح شده با پلی (آمید-ایمید) تهیه شدند. روش‌های مختلفی مانند طیف‌سنجی FT-IR، XRD، UV-vis، FE-SEM، TEM و TGA برای بررسی نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد. با مقایسه نمودار هیستوگرام نانوکامپوزیت‌های ۴، ۸ و ۱۲٪ و با توجه به تیزتر شدن منحنی توزیع نرمال، نانوکامپوزیت ۱۲٪ پخش بهتر ذرات را نشان داد. با افزودن نانوذرات ZnO جذب نور UV نسبت به پلیمر خالص بهبود پیدا کرد. $T_{5\%}$ و $T_{10\%}$ نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلیمر خالص به ترتیب حدود $20-10^\circ\text{C}$ و 5°C افزایش نشان داد.

کلمات کلیدی:

نانوذرات ZnO، آمینواسید، دی‌کربوکسیلیک اسیدهای فعال نوری، اصلاح سطح نانوذرات، پلی (آمید-ایمید)، نانوکامپوزیت، امواج فراصوت

فصل اول

مقدمه

۱-۱- نانوفناوری

۱-۱-۱- مقدمه

ریچارد فاینمن^۱ برنده جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۶۵، ملقب به پدر علم نانوفناوری است. وی طی یک سخنرانی در سال ۱۹۶۰ بیان کرد: فضای زیادی در پایین وجود دارد. همین جمله اساس علم نانوفناوری را تشکیل می‌دهد. گرچه پیش بینی‌های فاینمن در بین دانشمندان هم دوره‌اش از پذیرش خوبی برخوردار نشد ولی این پیش-بینی‌ها امروزه به حقیقت پیوسته است.

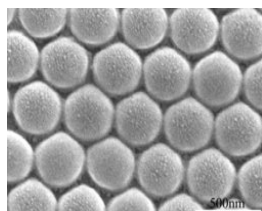
علم نانو به مطالعه اصول اولیه مولکول‌ها و ساختارهای با ابعاد بین ۱-۱۰۰ نانومتر می‌پردازد که به آنها نانوساختار گفته می‌شود. نانوفناوری کاربرد این نانوساختارها در دستگاه‌های با اندازه نانومتری است و از طریق زمینه‌های ضروری علم و فناوری مانند الکترونیک، ابزارهای دفاعی، داروسازی، هوافضا و دندانپزشکی به سرعت در حال گسترش است. در واقع آنچه باعث ظهور نانوفناوری شده است، نسبت سطح به حجم بالای نانومواد است. در مقیاس نانو، اشیا شروع به تغییر رفتار می‌کنند و رفتار سطوح بر رفتار توده‌ای آنها غلبه می‌نماید [۱،۲].

۱-۱-۲- نانومواد و دسته‌بندی آنها

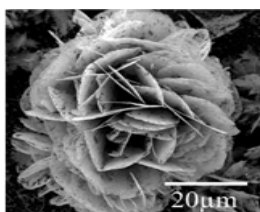
پیشوند نانو در اصل یک کلمه یونانی است، به معنای کوتوله و معادل یک میلیاردم می‌باشد یعنی ۵۰۰۰۰ بار

^۱ Richard Feynman

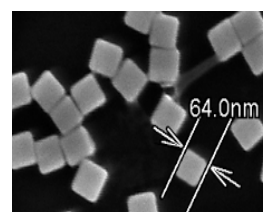
نازکتر از ضخامت یک تار مو و به اندازه چندین اتم. مواد نانو دارای اندازه‌ای بسیار کوچک در حدود ۱۰۰ نانومتر یا کمتر هستند. مقیاس نانو در این مواد می‌تواند تک بعدی (فیلیم‌های سطحی)، دوبعدی (رشته‌ها و فیبرها) و یا سه بعدی (ذرات کروی) باشد. آنها می‌توانند به حالت‌های یکتایی^۱، به هم چسبیده^۲ با شکل‌های کروی، لوله‌ای و نامنظم وجود داشته باشند. برخی از نانو مواد (طلا، کربن، فلزات و آلیاژها) با اشکال^۳ متنوع در شکل ۱ نشان داده شده‌اند [۳].



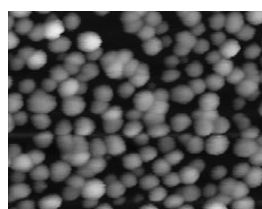
نانوکره‌های Fe Pt



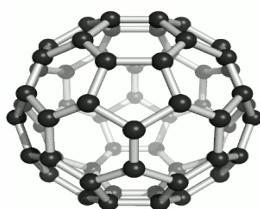
نانوذرات شبه گل SnO_2



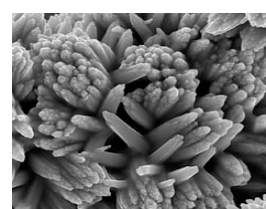
نانومکعب‌های نقره



نانوذرات طلا



فولرن



نانوذرات شبه گل تیتانیوم

شکل (۱-۱): نانوذرات با اشکال متنوع [۳]

۱-۱-۳- خواص نانو مواد

خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی مواد در مقیاس نانو بسیار متفاوت از خواص اتم‌ها و مولکول‌های مواد بزرگ می‌باشد [۲]. نانو مواد دارای خواص مکانیکی، شیمیایی، الکتریکی و حرارتی منحصر به فردی هستند که این خواص باعث شده است که آنها برای کاربرد در بیوتکنولوژی، پزشکی و محیط زیست مورد توجه قرار گیرند. در حال حاضر، نانو مواد به عنوان جزء سازنده بسیار مهم در کرم‌های ضد آفتاب، خمیر دندان‌ها، کاتالیزورها، افزودنی‌های سوختی و محصولات غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طور کلی کاربرد نانو تکنولوژی به نوع نانوذرات بستگی دارد. انواع زیادی از نانوذرات مانند نانوذرات فلزی، غیر فلزی، مغناطیسی، اکسید فلزی، کربن و نانولوله‌ها^۴ می‌توانند برای کاربردهای گوناگون مورد استفاده قرار گیرند [۴].

¹ Single

² Fused

³ Morphology

⁴ Nanotubes

۱-۱-۴- سنتز نانومواد

رشد علم نانو و نانو تکنولوژی در دهه‌های اخیر به دلیل موفقیت در سنتز نانومواد همزمان با ظهور ابزارهای شناسایی آنها ممکن شده است. دو رهیافت اصلی برای سنتز نانومواد وجود دارد: رهیافت از پایین به بالا^۱ یا روش‌های شیمیایی و رهیافت از بالا به پایین^۲ یا روش‌های فیزیکی. در رهیافت اول اتم‌ها و مولکول‌های کوچکتر گردهم آورده می‌شوند تا ساختارهای بزرگتر را ایجاد کنند. این رهیافت، روشی بسیار قوی برای ایجاد ساختارهایی در حد اتم است. اگرچه تا به حال مواد سنتزی تولید شده با این روش، ساده‌تر از ساختارهای پیچیده طبیعی هستند. در رهیافت دوم قطعه بزرگی از یک ماده به جزئی در ابعاد نانو کاهش پیدا می‌کند که این کار می‌تواند از طریق تکنیک‌های برش^۳، آسیاب کردن^۴ و حک کردن^۵ صورت پذیرد. بسیاری از نانوذرات، توسط روش‌های فیزیکی تولید می‌شوند اما عیب اصلی این روش‌ها کیفیت پایین محصولات نسبت به روش‌های شیمیایی است. معمولاً این روش‌ها به سیستم-های خلأ نیاز دارند. روش‌های فیزیکی برای سنتز نانوذرات، پالس لیزری^۶، ته نشست بخار خلأ^۷، دشارژ سیم ضربان-دار شده^۸ و آسیاب مکانیکی می‌باشند. در طول فرایندهای سنتز شیمیایی نانوذرات، رشد و مورفولوژی می‌تواند توسط بهینه کردن شرایط واکنش مانند دما و غلظت عوامل فعال سطحی، عامل پایدار کننده و نوع حلال کنترل شود. استفاده از این شرایط بهینه، پخش یکنواخت اندازه نانوذره در طول سنتز شیمیایی را در پی دارد. احیای شیمیایی^۹، احیا به روش فراصوت شیمیایی^{۱۰}، سل-ژل^{۱۱}، روش‌های الکتروشیمیایی، میکروویو و روش هیدروترمال، تکنیک-های اصلی برای سنتز نانوذرات از طریق روش‌های شیمیایی هستند. این روش‌ها برای تولید نانوذرات در مقیاس آزمایشگاهی مناسب هستند اما برای مقیاس‌های بزرگ و تجاری مقرون به صرفه نمی‌باشند [۵].

۱-۱-۵- نانوذرات اکسید فلزی^{۱۲}

در طول سال‌های اخیر، مواد اکسید فلزی نانو ساختار بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکسیدهای فلزی، مواد صنعتی مهمی هستند که در وسایل الکترونیکی، نوری و به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

¹ Bottom-Up

² Top-Down

³ Cutting

⁴ Grinding

⁵ Etching

⁶ Laser (pulse) ablation

⁷ Vacuum vapor deposition

⁸ Pulsed wire discharge

⁹ Chemical reduction

¹⁰ Sonochemical reduction

¹¹ Sol-gel

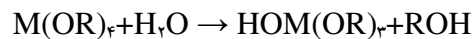
¹² Metal oxide

۱-۱-۶- سنتز نانوذرات اکسید فلزی از طریق سل-ژل

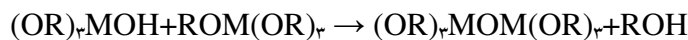
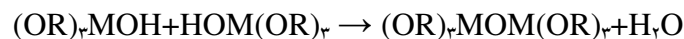
تکنیک سل-ژل به دلیل آسانی یکی از مهمترین روش‌ها برای تولید نانوذرات اکسید فلزی است که قابلیت تجاری‌سازی دارد و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد [۶]. این روش شامل یک سوسپانسیون کلوئیدی (سل) است که متعاقباً به ژل‌های ویسکوز یا مواد جامد تبدیل می‌شود. در واقع پراکنده شدن ذرات با اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر در داخل زمینه پیوسته سیال را اصطلاحاً سل یا کلوئید می‌گویند.

در فرآیند سل-ژل پیش ماده^۱ فلزی فعال مانند آلکوکسید^۲ فلزی توسط آب هیدرولیز می‌شود. طی هیدرولیز، لیگاندهای هیدروکسی (OH) جایگزین گروه‌های آلکوکسی (OR) می‌شوند. به اجزای هیدرولیز شده اجازه داده می‌شود تا با یکدیگر متراکم شده و نانوذرات اکسید فلزی حاصل گردند. سپس رسوبات، شسته شده و خشک می‌شوند و در یک دمای معین حرارت داده می‌شوند تا نانوذرات بلوری اکسید فلزی ایجاد شوند (طرح ۱-۱).

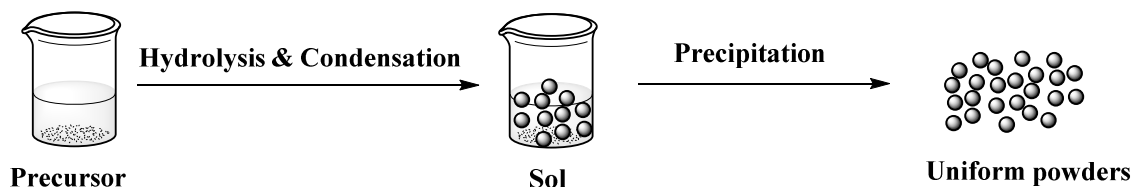
هیدرولیز آلکوکسید فلزی، در گیر یک واکنش جانشینی با آب است که به این ترتیب می‌باشد:



متراکم شدن زمانی اتفاق می‌افتد که اجزای هیدرولیز شده با یکدیگر واکنش داده و یک مولکول آب آزاد شود و یا با اجزای هیدرولیز نشده واکنش داده و الکل آزاد می‌کنند.



روش سل-ژل برای تولید نانوذرات اکسید فلزی مانند ZnO و CuO ، SiO_2 ، SnO_2 ، CeO_2 ، ZrO_2 ، TiO_2 مفید است. این امر به خاطر وجود پیوندهای فلز-اکسیژن در پیش‌سازهای آلکوکسید است و ژل تولیدی، هیدروکسید و یا اکسید خواهد بود. این فرایند نسبت به دیگر روش‌های تولید نانوذرات اکسید فلزی مزیت‌های متمایزی دارد که عبارتند از تولید پودرهایی با خلوص بالا به علت مخلوط شدن همگن مواد خام در مقیاس مولکولی و حجم تولید صنعتی بالای نانوذرات. از عیب‌های این روش، هزینه بالای پیش‌سازهای آلکوکسید و سمی بودن مواد اولیه مورد استفاده می‌باشد [۶-۹].



طرح (۱-۱): فرایند سل-ژل [۷]

¹ Precursor

² Alcoxide

۱-۱-۲- نانو ذرات روی اکسید^۱

روی اکسید، ماده ای معدنی با فرمول مولکولی ZnO است. معمولاً پودری سفید رنگ و نامحلول در آب با دمای ذوب 1975°C می باشد (شکل (۲-۱)). در علم مواد، نیمه رسانایی از گروه II-VI نامیده می شود زیرا عنصر روی، متعلق به گروه ۲ و اکسیژن مربوط به گروه ۶ جدول تناوبی است.

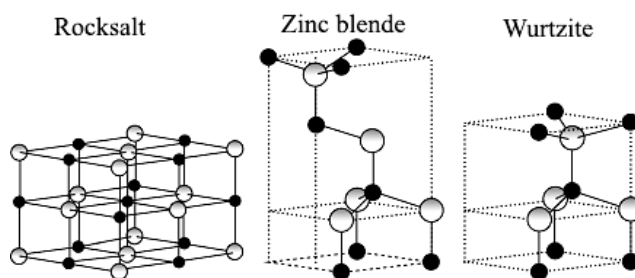


شکل (۲-۱): نانو ذرات روی اکسید

جدول (۱-۱): خواص نانو ذره ZnO [۱۰]

مقدار	خاصیت
۳/۳۷ eV	پهنای شکاف
۶۰-۸۰ meV	انرژی پیوند
1975°C	نقطه ذوب

روی اکسید به سه شکل متفاوت ورتزیت^۲، بلاند روی مکعبی^۳ و سنگ نمک مکعبی^۴ وجود دارد که انواع ساختارهای کریستالی آن در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. پایدارترین شکل این ماده در دما و فشار محیط، ساختار ورتزیت با شبکه شش وجهی است. در این ساختار، یون های روی به صورت تراهدرال با چهار یون اکسیژن کئوردینه می شوند [۱۰].



شکل (۳-۱): ساختارهای کریستالی ZnO [۱۰، ۱۲]

¹ Zinc Oxide

² Wurtzite

³ Zinc blend

⁴ Rock salt

۱-۱-۸- روی اکسید و خواص آن

روی اکسید سه خاصیت کلیدی دارد: (۱) دارای پهنای شکاف $3/37$ الکترون-ولت (تقریباً 375 nm در دمای 300 کلوین) است که آن را برای کاربرد در وسایل الکترونی نوری مناسب کرده است و سطح قطبی و میزان انرژی تحریک بالای آن (60 میلی الکترون-ولت)، باعث شده است تا در تولید وسایل نوری در مقیاس نانو مانند LED^۱ ها، لیزرهای ماوراءبنفش و آشکارسازهای نوری مورد استفاده قرار گیرد. هدایت نوری روی اکسید منجر به کاربرد آن در نمایشگرهای مسطح و سلول‌های خورشیدی شده است. (۲) به خاطر فقدان مرکز تقارن در ساختار ورتزیت روی اکسید و پیوند یونی بین اتم‌های آن، خواص پیزوالکتریک و پایروالکتریک دارد و متعاقباً استفاده این ماده را در وسایل صوتی برای برقراری ارتباط و حسگرها در پی داشته است. (۳) این ماده خاصیت زیست‌سازگاری و ضد باکتری دارد و در سیستم دارورسانی، درمان سرطان، محصولات پزشکی، کرم‌های ضد آفتاب و لوسیون‌های پوستی و غیره کاربرد فراوان دارد [۱۱-۱۴].

۱-۱-۹- پدیده تجمع^۲ در نانوذرات

نانوذرات تمایل دارند یکدیگر را از طریق پیوندهای شیمیایی یا نیروهای فیزیکی جذب کنند و ذرات بزرگتری را ایجاد نمایند تا انرژی سطحی بالای خود را کاهش دهند به این پدیده تجمع می‌گویند. تجمع یا کلوخه شدن یک موضوع مهم در بیشتر کارهای صنعتی به شمار می‌آید زیرا می‌تواند بازده واکنش‌های خاصی که از نظر صنعتی مهم هستند را کاهش دهد. بنابراین پخش‌کننده‌هایی به سوسپانسیون نانوذرات اضافه می‌گردند تا از تجمع آنها جلوگیری کنند.

حرکت براونی یکی از پدیده‌های غیر قابل چشم‌پوشی در استفاده از ذرات در مقیاس نانو است. فاصله انتقال سه بعدی (Δx) می‌تواند به وسیله حرکت براونی در معادله ۱ بیان شود. در این معادله، D_B ضریب نفوذ براونی و Δt زمان را نشان می‌دهد. ضریب نفوذ براونی در معادله ۲ تعریف شده است که k ثابت بولتزمن، T دمای مطلق، μ ویسکوزیته محیط و d_p اندازه ذره است. از معادله ۱ و ۲ واضح است هنگامی که اندازه ذره کاهش پیدا می‌کند حرکت براونی افزایش می‌یابد. بنابراین، نانوذرات شانس بیشتری پیدا می‌کنند تا به یکدیگر نزدیک شده و با هم برخورد کنند. علاوه بر این، نیروهای جاذبه و اندروالس نیز در بین نانوذرات وجود دارند، بنابراین تجمع در آنها بسیار بالاست [۱۵].

$$\Delta x = \sqrt{6D_B \Delta t} \quad \text{معادله (۱-۱)}$$

$$D_3 = \frac{kT}{3\pi\mu d_p} \quad \text{معادله (۲-۱)}$$

¹ Light emitting diode

² Aggregation

۱-۱-۱۰- اصلاح سطح^۱ نانوذرات

در طول نیم قرن گذشته یکی از زمینه‌های تحقیقاتی وسیع برای محققان سراسر جهان، مسئله اصلاح سطح نانوذرات بوده است. برای اینکه پخش نانوذرات در محیط‌های مایع و یا در بافت‌های آلی مانند پلیمرها به خوبی صورت گیرد لازم است تا سطح آنها با عوامل فعال سطحی پلیمری و یا دیگر اصلاح‌کننده‌ها اصلاح گردد. با اصلاح سطح، دو پدیده رخ می‌دهد: (۱) نیروی دافعه موثر بین زنجیره‌های آلی ماده اصلاح‌کننده باعث از هم دور شدن نانوذرات می‌شود. (۲) ماهیت آبدوست^۲ نانوذره با اصلاح سطح به آبگریز^۳ تبدیل می‌شود، همین امر باعث سازگاری بیشتر نانوذره با محیط‌های آبگریز می‌گردد [۱۶-۱۸].

اصلاح سطح نانوذرات از دو طریق امکان‌پذیر است: اصلاح در محل^۴ و پس‌محل^۵. در روش اول، اصلاح‌کننده در حین سنتز و رشد نانوبلورها به آنها متصل می‌گردد. در دومین روش، پس از سنتز نانوذره، اصلاح سطح صورت می‌گیرد. توجه به این نکته ضروری است که در روش اصلاح در محل، کنترل خوبی بر رشد و شیمی سطح نانوبلورها وجود ندارد [۱۹]. تا به حال اصلاح‌کننده‌های متفاوتی برای بالا بردن خواص نانوذرات پیشنهاد شده است. برای مثال پستاموس^۶ و همکارانش با اصلاح سطح نانوذرات اکسیدی متفاوت به وسیله ۳-متا آکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان^۷، سازگاری بین بافت آلی و نانوذرات را بهبود بخشیدند [۲۰]. اصلاح سطح نانوذرات روی اکسید با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان^۸ تحت شرایط مختلف توسط گراسست^۹ و همکارانش انجام شد و نتایج نشان داد که اولاً میزان نشان دادن اصلاح‌کننده قابل کنترل است، ثانیاً شکل کریستالی نانوذره پس از اصلاح سطح حفظ شده و پایداری نوری آن افزایش یافت [۲۰]. در این میان تمایل زیادی به اتصال کربوکسیلیک اسیدها روی سطح نانوذرات وجود دارد زیرا نانوذرات روی اکسید اصلاح شده با کربوکسیلیک اسیدها می‌توانند در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گیرند. سه نوع برهمکنش بین نانوذرات روی اکسید و کربوکسیلیک اسیدها پیشنهاد شده است: برهمکنش تک‌دندانه، کی‌لیت دودندانه و پل دودندانه (شکل ۱-۴). از میان آنها برهمکنش‌های پل دودندانه یا کی‌لیت دودندانه از نظر ترمودینامیکی، برهمکنش‌های پایداری به شمار می‌آیند. اخیراً اصلاح سطح نانوذرات TiO_2 توسط دی-کربوکسیلیک اسیدهای فعال نوری^{۱۰} و زیست فعال^{۱۱} توسط ملک‌پور و همکاران انجام شده و نتایج به دست آمده بهبود پراکنندگی ذرات را پس از اصلاح سطح به خوبی نشان داد [۱۹-۲۱].

¹ Surface modification

² Hydrophilic

³ Hydrophobic

⁴ In-situ

⁵ Postmodification

⁶ Posthumus

⁷ 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane

⁸ Aminopropyltriethoxysilane

⁹ Grasset

¹⁰ Optically active

¹¹ Bioactive