

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	۱-۱-نانوذرات
۲	۲-۱-نانوکپسول
۲	۳-۱-۱-نانولوله های کربنی
۳	۱-۳-۱-۱-خواص و کاربردهای نانولوله های کربنی
۳	۲-۳-۱-۱-تقویت کننده در کامپوزیت
۳	۲-۲-۱-۲-روشهای سنتز و آماده سازی نانوذرات
۳	۱-۲-۱-۱-فرایندهای بالا به پایین
۵	۲-۲-۱-۲-تولید ساختارهای نانو باروش لیتوگرافی
۶	۳-۲-۱-۱-روش لیتوگرافی
۶	۴-۲-۱-۱-روش انرژی بالا
۶	۵-۲-۱-۱-روش مکانیکی
۷	۶-۲-۱-۱-فرایندهای پایین به بالا
۷	۱-۶-۲-۱-۱-روش های فاز گاز
۷	۱-۶-۲-۱-۱-رسوب دهی شیمیایی بخار
۸	۲-۶-۲-۱-۱-نشست لایه اتمی (ALD)
۸	۳-۶-۲-۱-۱-القای یون
۸	۷-۲-۱-۱-روش فاز محلول

۸	۱-۷-۲-۱ روش خود تجمعی مولکولی
۹	۲-۷-۲-۱ روش هیدروترومال
۱۱	۳-۷-۲-۱ روش سل-ژل:
۱۲	۴-۷-۲-۱ روش میکروامولسیون
۱۳	۸-۲-۱ روش بخار-مایع-جامد (VLS):
۱۳	۳-۱ زمینه‌های کاربرد نانو ذرات:
۱۳	۱-۳-۱ نانو سرامیک
۱۴	۲-۳-۱ نانو کامپوزیت‌ها
۱۵	۴-۱ تهیه نانوفلزات از محلول‌های آبی
۱۵	۵-۱ اکسیدهای فلزی
۱۵	۱-۵-۱ نانو ساختار اکسید نیکل (NiO)
۱۶	۲-۵-۱ نانو ساختار اکسید روی
۱۶	۳-۵-۱ کاربردهای نانوذرات اکسید روی
۱۶	۶-۱ کاربردهای صنعتی و تکنولوژیکی و بیولوژیکی نانو ذرات اکسیدهای فلزی

فصل دوم: اسیدهای آمینه و ثابت تشکیل کمپلکس‌ها

۱۸	۱-۲ پروتئین‌ها
۱۸	۲-۲ تقسیم بندی پروتئین‌ها از لحاظ ساختمان آنها
۲۰	۱-۲-۲ طبقه بندی اسیدهای آمینه
۲۱	۳-۲ ویژگی تیروزین
۲۲	۴-۲ تیتراسیون یک اسیدمونوآمینه مونوکربوکسیلیک: تعیین pH ایزوالکتریک
۲۳	۱-۴-۲ رابطه‌ی کلی بین خصوصیات الکتریکی اسیدهای آمینه و پروتئین‌ها با pH
۲۴	۵-۲ کمپلکس
۲۵	۶-۲ یون‌های فلزی در سیستم‌های بیولوژیکی
۲۶	۷-۲ ثابت پایداری
۲۶	۱-۷-۲ تاریخچه تعیین ثابت تشکیل کمپلکس
۲۶	۸-۲ پیشینه تحقیق

۳۰	۹-۲ فاکتورهای موثر بر پایداری کمپلکس‌ها
۳۰	۱-۹-۲ الکترون‌گاتیویته
۳۱	۳-۹-۲ پتانسیل یونیزاسیون
۳۱	۴-۹-۲ بارالکتریکی، عدد اکسایش اتم مرکزی
۳۱	۵-۹-۲ اندازه‌ی اتم مرکزی
۳۲	۶-۹-۲ نوع اتم مرکزی
۳۲	۷-۹-۲ عوامل موثر بر ماهیت لیگاند
۳۲	۸-۹-۲ اثر حلال
۳۳	۹-۹-۲ اثر کیلیت
۳۳	۱۰-۲ روشهای تجربی در اندازه‌گیری ثابت تشکیل
۳۴	۱۱-۲ هدایت سنجی :
۳۵	۱۲-۲ پتانسیومتری
۳۶	۱-۱۲-۲ الکتروود مرجع
۳۶	۲-۱۲-۲ اندازه‌گیری پتانسیل با الکتروود شیشه
۳۷	۳-۱۲-۲ انواع خطاها در الکتروود شیشه‌ای
۳۷	۱۳-۲ ترمودینامیک تشکیل کمپلکس
۳۸	۱-۱۳-۲ اثر قدرت یونی
۳۸	۲-۱۳-۲ اثر دما

فصل سوم: بخش تجربی

۳۹	۱-۳ مقدمه
۴۰	۳-۱-۳ سنتز نانوذرات اکسید نیکل
۴۱	۴-۱-۳ سنتز نانو ذرات اکسید روی
۴۲	۵-۱-۳ سنتز نانو ذرات اکسید مس
۴۴	۶-۱-۳ استاندارد کردن اسید و باز
۴۴	۷-۱-۳ تنظیم دستگاه pH متر
۴۴	۸-۱-۳ روش محاسبه‌ی ثابت‌های تشکیل اسیدهای آمینه

- ۲-۳ محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی: ۴۶
- ۱-۲-۳ مبنای محاسبات ثابت پایداری کمپلکس فلزات با اسیدآمینه تیروزین ۴۷
- ۳-۳ بهینه سازی غلظت واکنش دهنده ها ۴۸
- ۴-۳ روش تهیه محلول ۴۹
- ۵-۳ جداول و نمودارها: ۴۹

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۴ اشکال اسیدهای آمینه در محیط آبی ۶۰
- ۲-۴ محاسبات ترمودینامیکی ۶۴
- ۴-۴ تفسیر الگوی پراش اشعه ایکس و طیف ها ۷۳
- پیشنهادات برای گسترش کار حاضر در آینده ۷۵
- پیوست ها ۷۶
- منابع ۹۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۴	جدول (۳-۲) مقادیر pK_a انرژی آزاد گیبس اسید آمینه‌های مختلف
۵۰	جدول (۱-۳): داده‌های حاصل از تصحیح pH در محیط اسیدی
۵۱	جدول (۲-۳): داده‌های حاصل از تصحیح pH در محیط بازی
۵۳	جدول (۳-۳): نتایج به دست آمده از تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس تیروزین $Zn(II)$ در محلول آبی با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۵	جدول (۴-۳): نتایج به دست آمده از تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس تیروزین $Ni(II)$ در محلول آبی با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۷	جدول (۵-۳): نتایج به دست آمده از تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس تیروزین $Cu(II)$ در محلول آبی با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۹	جدول (۶-۳): نتایج به دست آمده از تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نانو اکسید نیکل-تیروزین در محلول آبی با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۶۱	جدول (۱-۴) مقادیر لگاریتم ثابت پایداری کمپلکس‌های یون‌های فلزی با اسید آمینه تیروزین در محیط آبی در درجه حرارت‌های متفاوت
۶۱	جدول (۲-۴) مقادیر لگاریتم ثابت پایداری کمپلکس‌های نانو ذرات فلزی با اسید آمینه تیروزین در محیط آبی در درجه حرارت‌های متفاوت
۶۲	جدول (۳-۴) مقادیر لگاریتم ثابت پایداری کمپلکس‌های یون‌های فلزی با اسید آمینه تیروزین در مخلوط آب (۲۵٪) - دی اکسان (۷۵٪) در دماهای مختلف
۶۲	جدول (۴-۴) مقادیر لگاریتم ثابت پایداری کمپلکس‌های نانو ذرات یون‌های فلزی با اسید آمینه تیروزین در مخلوط آب (۲۵٪) - دی اکسان (۷۵٪) در دماهای مختلف

- جدول (۴-۵): مقادیر آنتروپی و آنتالپی و انرژی کمپلکس‌های یون‌های فلزی با اسید آمینه تیروزین در محیط آبی در دماهای مختلف..... ۶۶
- جدول (۴-۶): مقادیر آنتروپی و آنتالپی و انرژی کمپلکس‌های نانو ذرات یون‌های فلزی با اسید آمینه تیروزین در محیط آبی در دماهای مختلف..... ۶۷
- جدول (۴-۷): مقادیر آنتروپی و آنتالپی و انرژی کمپلکس‌های یون‌های فلزی با اسید آمینه تیروزین در مخلوط آب (۲۵٪) - دی اکسان (۷۵٪) در دماهای مختلف..... ۶۸
- جدول (۴-۸): مقادیر انرژی آزاد گیبس برای کمپلکس‌های یون‌های فلزی با اسید آمینه تیروزین در حلال آب در درجه حرارت‌های متفاوت..... ۶۹
- جدول (۴-۹): مقادیر انرژی آزاد گیبس برای کمپلکس‌های نانو ذرات فلزی با اسید آمینه تیروزین در حلال آب در درجه حرارت‌های متفاوت..... ۶۹
- جدول (۴-۱۰): مقادیر انرژی آزاد گیبس برای کمپلکس‌های نانو ذرات فلزی با اسید آمینه تیروزین در مخلوط آب (۲۵٪) - دی اکسان (۷۵٪)..... ۷۰

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۵	شکل (۲-۱) شمای مقایسه فرایند های بالا به پایین و پایین به بالا
۱۰	شکل (۳-۱) نحوه سنتز به روش هیدروترمال
۱۲	شکل (۴-۱): روش سل- ژل و محصولات حاصل از این روش
۱۳	شکل (۵-۱): روش بخار- مایع- جامد [۳۱]
۱۴	شکل (۶-۱) کاربرد های نانو کامپوزیت ها
۲۰	شکل (۱-۲): ساختار عمومی اسید آمینه
۲۲	شکل (۲-۲) ساختار اسید آمینه تیروزین
۴۰	شکل (۱-۳): الگو XRD نانوذرات اکسید نیکل
۴۱	شکل (۲-۳) TEM از نانو ذرات NiO
۴۲	شکل (۳-۳): الگو XRD نانوذرات اکسید روی
۴۳	شکل (۴-۳) TEM از نانو ذرات Cu
۴۳	شکل (۵-۳): الگو XRD نانوذرات مس
۵۲	شکل (۷-۳): تصحیح اسیدی PH متر
۵۲	شکل (۸-۳): تصحیح بازی pH متر
۵۴	شکل (۹-۳): منحنی مشتق اول تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس روی- تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۴	شکل (۱۰-۳): منحنی مشتق دوم تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس روی- تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۴	شکل (۱۱-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس روی- تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۶	شکل (۱۲-۳): منحنی مشتق اول تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نیکل (II)- تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۶	شکل (۱۳-۳): منحنی مشتق دوم تیتراسیون کمپلکس نیکل (II)- تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۶	شکل (۱۴-۳): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس نیکل- تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۸	شکل (۱۵-۳): منحنی مشتق اول تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس مس (II)- تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده
۵۸	شکل (۱۶-۳): منحنی مشتق دوم تیتراسیون کمپلکس مس (II)- تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده

- شکل (۳-۱۷): منحنی تیتراسیون پتانسیومتری کمپلکس مس(II) - تیروزین با سدیم هیدروکسید استاندارد شده ۵۸
- شکل ۴-۱ صورت بندی اسیدهای آمینه در محیط آبی..... ۶۰
- شکل (۴-۲) - $\log K_{f1}$ بر حسب $1/T$ مربوط به کمپلکس Zn(II)-Tyr در حلال آب ۶۵
- شکل (۴-۳) - $\log k_f$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس نیکل - تیروزین در مخلوط آب (۷۵٪) - دی اکسان (۲۵٪) ۶۵
- شکل (۴-۴) $\log K_{f1}$ بر حسب $1/T$ برای کمپلکس نانو ذرات اکسید روی با تیروزین در حلال آب ۶۶
- شکل (۴-۵): تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب عدد اتمی یونهای فلزی مربوطه با اسیدآمینه تیروزین در حلال آبی ۷۰
- شکل (۴-۶) مربوط به طیف FTIR اسید آمینه تیروزین..... ۷۱
- شکل (۴-۷) طیف FTIR مربوط به کمپلکس نانو اکسید روی - تیروزین ۷۱
- شکل (۴-۸): طیف فلورسانس کمپلکس نانو اکسید روی با اسیدآمینه تیروزین ۷۲
- شکل (۴-۹): طیف UV-Vis کمپلکس نانو اکسید روی با اسیدآمینه تیروزین ۷۲

۱-۱ نانوذرات

علم نانو دلالت بر مقیاس اندازه‌گیری در سطح نانومتر دارد. یک نانومتر معادل یک میلیونم متر است. یک نانوذره، ذره‌ای است که ابعاد آن در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد [۱]. عناصر پایه در حقیقت همان عناصر در مقیاس نانو هستند که خواص آنها در مقیاس نانو با خواصشان در مقیاس بزرگ تر فرق می‌کند. عناصر پایه عبارتند از: نانو ذرات، نانو کپسول^۱، نانو لوله های کربنی^۲، نانوکامپوزیت^۳. اولین و مهم ترین عناصر پایه، نانو ذرات و متداول ترین آنها نانو ذرات نیمه رسانا^۴، نانو ذرات سرامیکی^۵ و نانو ذرات فلزی هستند. نانو ذرات در اندازه پایین را نانو خوشه^۶ می‌گویند.

نانوذرات علاوه بر نوع فلزی، عایق ها و نیمه هادی‌ها، ترکیباتی نظیر ساختارهای هسته‌لایه را نیز در بر می‌گیرند. نانوذرات در اندازه‌های پایین نانوخوشه به حساب می‌آیند. نانوبلورها و نانو نیمه‌هادی نیز زیرمجموعه نانوذرات هستند. به چهار گروه کلی نانو ذرات فلزی، نانو ذرات سرامیکی، نانو ذرات پلیمری و نانو ذرات نیمه رسانا طبقه بندی می‌شوند [۲]. چنین نانوذراتی در کاربردهای بیودارویی داشته به عنوان حامل دارو و هم به عنوان عوامل تصویربرداری از آنها استفاده می‌شود. وقتی مواد به نانو تبدیل می‌شوند در خواص شیمیایی، بیولوژیکی و فعالیت های کاتالیزری آنها تغییراتی ایجاد می‌شود. مهم ترین خواص بحث برانگیز نانو ذرات عبارتست از:

- فضای سطحی بزرگ که باعث افزایش فعالیت های شیمیایی و بیولوژیکی می شود.
- ایجاد خواص جدید مانند انحلال پذیری، فعالیت بیشتر
- توانایی نفوذ به غشا سلولی

برای مثال سطوح بین ذرات کریستال ها در بیشتر فلزات باعث تحمل فشارهای مکانیکی بر آن می‌شود. در واقع کوچک کردن ذرات در مواد ابزار قدرتمندی برای تولید میکروساختارهای با خواص مکانیکی عالی

^۱ Nanocapsules
^۲ Carbon nanofoams
^۳ Nanocomposite
^۴ Semiconductor nanoparticles
^۵ Ceramic nanoparticles
^۶ Nanocluster

شناخته شده است. نکته مهم این است که مکانیزم تغییر شکل و خواص مکانیکی مواد نانوساختار فقط به متوسط اندازه ذرات بستگی ندارد، بلکه شدیداً به توزیع اندازه ذرات و به ساختار ذرات در حد فاصل وابسته است [۳-۵]. به طور خاص از نانو ذرات در قرن نهم صنعتگران منطقه ی بین النهرین برای جلا دادن ظروف سفالی استفاده می کردند. شاید بتوان دموکریتوس^۱، فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علم نانو دانست، چرا که در حدود ۴۰۰ سال پیش از میلاد مسیح نخستین کسی بود که واژه ی اتم را که در زبان یونانی به معنای تجزیه ناپذیر است برای توصیف ذره های سازنده ی مواد به کار برد.

۱-۲ نانوکپسول

به هر نانو ذره ای که یک پوسته و یک فضای خالی در آن باشد نانو کپسول گفته می شود. نانو کپسول در طبیعت نیز تولید می شوند و به دو دسته پلیمری و نانو امولسیون تقسیم می شود. فرایند نانو کپسوله کردن به این معنی است که این امکان وجود دارد که مواد غذایی مفید برای بدن، بدون این که در فرایند ساخت در کارخانه و یا توسط آنزیم های دهان و معده از بین بروند، به طور مستقیم وارد جریان خون شده و جذب بدن شود. این کار حتی مانع از دفع ویتامین ها در مواد غذایی می شود. یکی از مزایای نانو کپسوله کردن این است که مواد غذایی مفید ولی با طعم های نامطبوع را می توان از طریق این کپسول ها بدون احساس مزه ناخوشایند به غذا اضافه کرد. از جمله کاربردهای آن عبارتند از: ساختن مواد غذایی کاربردی و تعاملی [۶].

۱-۱-۳ نانولوله های کربنی

کشف نانولوله های چند دیواره در سال ۱۹۹۱، موجب شده . که فعالیت های تحقیقاتی گسترده ای در علوم به بحث نانو ساختارهای کربنی و کاربردهای آنها اختصاص یابد. نانولوله ی که از صفحات کربن به ضخامت یک اتم و به شکل استوانه تو خالی ساخته شده اند، از فولاد سخت تر و از آلومینیوم سبک تر هستند و ضریب هدایت بیشتری نسبت به مس دارند. نانو لوله های کربنی به دو دسته تک جداره و چند جداره تقسیم می شوند [۷].

^۱ Demukrytus

۱-۱-۳-۱ خواص و کاربردهای نانولوله های کربنی

دلیل عمده‌ی تکامل ساختاری مورد انتظار اندازه کوچک، چگالی کم، سختی بالا، استحکام بالا و خواص عالی الکتریکی آنهاست. در نتیجه نانولوله‌های کربنی ممکن است به طور گسترده در تقویت مواد، صفحه نمایش مسطح با انتشار میدانی، حسگرهای شیمیایی، دارو رسانی و علم نانو الکترونیک بکار گرفته شوند.

۱-۱-۳-۲ تقویت کننده در کامپوزیت

نانولوله‌ها یکی از مستحکم ترین مواد به شمار می‌روند. بنابراین کاربرد نانولوله‌های کربنی را به عنوان ماده‌ی پرکننده در تولید نانوکامپوزیت‌ها به خوبی روشن می‌سازد. کامپوزیت‌های با پایه نانولوله‌ی کربنی دارای نسبت استحکام به وزن بالا هستند [۸].

۱-۲ روش‌های سنتز و آماده سازی نانوذرات

روش‌های سنتز نانومواد به دو گروه عمده تقسیم می‌شوند: روش (بالا به پایین)^۱، به این ترتیب که با مواد توده شروع می‌شوند (بالا)، سپس به نانو ذرات کاهش می‌یابند (پایین). روش بالا به پایین بیشتر به روش‌های فیزیکی مربوط می‌باشد و شیوه مناسبی برای تهیه نانوذرات یک شکل نمی‌باشد. از طرف دیگر روش (پایین به بالا)^۲، با اتم‌ها یا مولکول‌ها شروع می‌شوند (پایین) و تحت شرایط شیمیایی یا فیزیکی واکنش می‌دهند تا نانو مواد تشکیل شود (بالا). روش پایین به بالا مربوط به روش‌های شیمیایی تهیه نانوذرات هم شکل و هم اندازه می‌باشد.

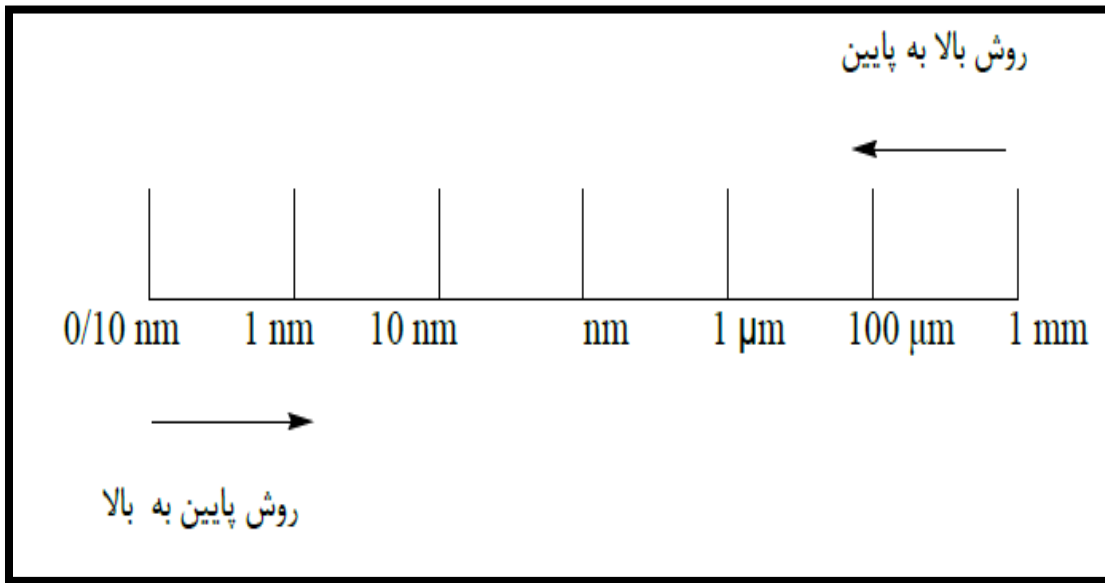
۱-۲-۱ فرایندهای بالا به پایین

در حقیقت در این روش، یک ماده بزرگ را برداشته و با کاهش ابعاد و شکل دهی آن را، به یک محصول با ابعاد نانو تبدیل می‌کنیم. به عبارت دیگر، اگر اندازه یک ماده توده‌ای به طور متناوب کاهش داده شود تا به یک ماده با ابعاد نانو متری برسد، از رویکرد بالا به پایین استفاده شده است. این کار اغلب و نه همیشه

^۱ Top-down

^۲ Bottom-up

شامل حذف بعضی از مواد به شکل ضایعات است [۹]. فرایندهای بالا به پایین به چند روش تهیه می‌گردند که عبارتند از روش‌های مکانیکی^۱، روش‌های گرمایی^۲، روش‌های انرژی بالا^۳، روش‌های تهیه شیمیایی^۴ و روش‌های لیتوگرافی^۵ که به اختصار در مورد آنها توضیح داده می‌شود.



شکل (۱-۱) شمای از فرایندهای بالا به پایین و پایین به بالا

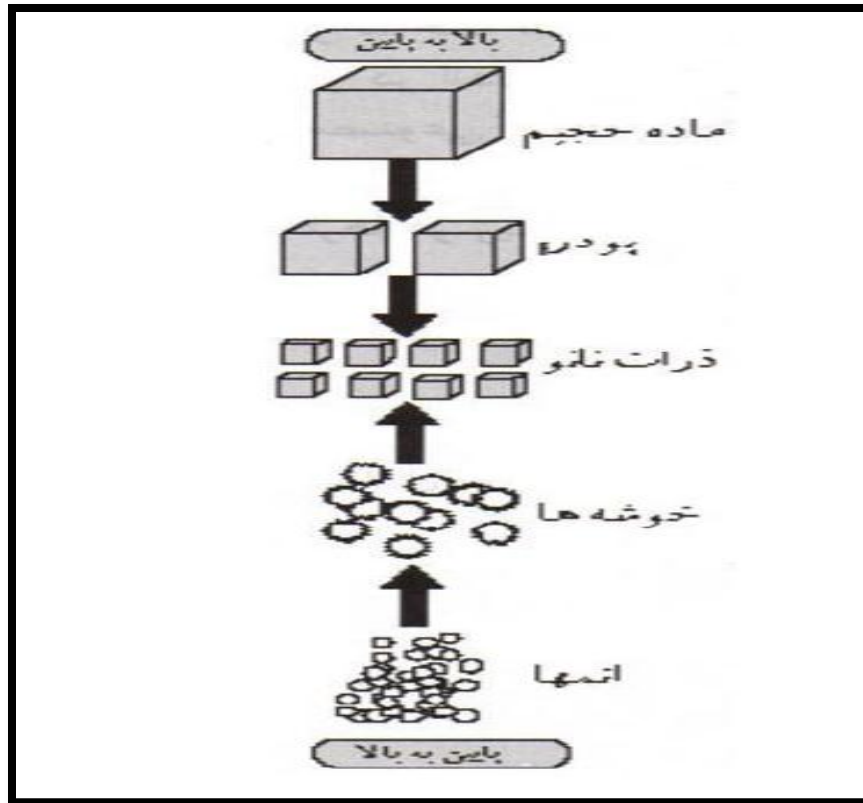
^۱ Mechanical methods

^۲ Thermal methods

^۳ High-energy methods

^۴ Chemical fabrication methods

^۵ Lithographic methods



شکل (۱-۲) شمای مقایسه فرایندهای بالا به پایین و پایین به بالا

۲-۲-۱ تولید ساختارهای نانو باروش لیتوگرافی

روش بالا به پایین در اصل یک توسعه و بسطی از لیتوگرافی^۱ است. ساییدگی و خرد کردن، یک روش بالا به پایین در ساختن نانوذرات است. این روش‌ها مزیت‌ها و معایبی دارند. در میان تمامی معایب، بزرگترین مسأله با روش بالا به پایین، نقص ساختار سطح است. تکنیک‌های رایج بالا به پایین، مانند لیتوگرافی، می‌توانند نقص کریستالوگرافی آشکاری را ایجاد کنند [۱۰]. و حتی ممکن است در طول مراحل حک کردن، نقص‌های اضافی ایجاد شود. برای مثال، سطح نانوسیم‌های ایجاد شده با روش لیتوگرافی، هموار نیست و دارای مقدار بسیار زیادی ناخالصی و نقص‌های ساختاری است [۱۱]. به علت بزرگ بودن نسبت سطح به حجم نانو مواد، چنین نقص‌هایی می‌توانند اثر آشکاری روی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سطح آن‌ها داشته باشند، به عنوان مثال، نقص سطح، باعث کاهش رسانایی می‌شود.

^۱ Lithography

برای ساختن مواد نانو ساختار دو روش عمده می‌توان اتخاذ کرد: روش‌های بدون لیتوگرافی و روش لیتوگرافی. در مقایسه با روش‌های بدون لیتوگرافی، در ساخت نانو ساختارهایی که به روش لیتوگرافی تولید می‌شوند، عوامل جلو برنده فرایند، قوانین ترمودینامیکی و سینتیکی نیست، بلکه در فرایند ساخت از ماسک‌های طراحی شده لیتوگرافی استفاده می‌شود.

۱-۲-۳ روش لیتوگرافی

در این فرایند یک ماده هدف روی سطح بستر قرار می‌گیرد و سپس لایه مقاوم پلیمری به وسیله پوشش اسپینی^۱ روی سطح ماده هدف می‌نشیند. در مرحله بعد، یک پرتو انرژی که معمولاً در ناحیه طول موج مرئی- ماوراء بنفش قرار می‌گیرد، از میان یک ماسک که طرح آن قبلاً مشخص شده، به سطح ماده هدف تابیده می‌شود. سپس ناحیه‌ای که به آن نور تابیده شده دارای مقاومت مثبت یا منفی می‌شود، و در مرحله آخر مقاومت کاهش پیدا می‌کند و این باعث می‌شود که ماده هدف به نانوذرات تبدیل شود [۱۲].

۱-۲-۴ روش انرژی بالا

از منابع انرژی مانند لیزر، جریان خورشید، پرتوهای الکترونی و پلاسما به طور معمول در تولید نانو مواد استفاده شده است. مثلاً در استفاده از لیزر، پرتو لیزر با انرژی^۲ بالا به هدف گرافیتی و کاتالیست در تولید نانو تیوپ‌های کربنی برخورد می‌کند، نمونه تا دمای ۱۵۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده و سپس توسط آب سرد می‌شود [۱۳].

۱-۲-۵ روش مکانیکی

یکی از روش‌های بالا به پایین، روش مکانیکی عمل آسیاب گلوله‌ای^۳ می‌باشد [۱۴]. که توانایی تولید نانو ساختارها را به وسیله اصطکاک مکانیکی دارد. در عمل آسیاب کردن، انرژی سینتیکی آسیاب‌گر به فلز با دانه‌های درشت، سرامیک یا نمونه‌های پلیمری به منظور کوچک شدن اندازه ذرات منتقل می‌شود [۱۵].

^۱ Spin coating
^۲ Laser ablation
^۳ Ball milling

۱-۲-۶ فرآیندهای پایین به بالا

فرآیندهای پایین به بالا در فاز گاز^۱، فاز محلول^۲ و سنتز قالب صورت می‌گیرد.

۱-۲-۶-۱ روش های فاز گاز

گازها یک پراکندگی زیادی از اتم‌ها و مولکول‌ها را نشان می‌دهند. بعضی نانو مواد تشکیل شده در فاز گاز شبیه کلاسترها در فاز گاز باقی می‌مانند. مواد متشکله در فاز گازی با مواد در فاز جامد یا مایع واکنش می‌دهند مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی به حالت جامد بر می‌گردند [۱۶]. از فرآیندهای پایین به بالا که در فاز گازی صورت می‌گیرد می‌توان به رسوب دهی شیمیایی بخار^۳، نشست ورقه ای تجزیه ناپذیر^۴، القای یون^۵ و فرآیندهای سوختن^۶ اشاره کرد. که به اختصار در مورد آنها توضیح داده می‌شود [۱۷].

۱-۲-۶-۱ رسوب دهی شیمیایی بخار

CVD یکی از روش‌های اصلی برای نشست فیلم در صنعت نیمه رساناها می‌باشد، و یکی از موثرترین روشها برای سنتز نانو ذرات می‌باشند. رسوب دهی شیمیایی بخار یک فرآیند شیمیایی است که برای رسوب فیلم‌های نازک از مواد گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد. البته محصولات جانبی نیز به وجود می‌آیند که به وسیله گاز خارج می‌شوند. به عبارتی، در این روش ترکیبات جامد و یا مایع بعد از تبدیل به فاز بخار بر روی سطح سوبسترا به صورت یک فیلم نازک قرار می‌گیرند، نشست می‌کنند. لایه نشانی شیمیایی بخار توسط پلاسما، فرآیندی است که در لایه نشانی فیلم نازک از حالت گاز به حالت جامد روی سطح سوبسترا مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلاسما توسط فرکانس رادیویی یا تخلیه جریان مستقیم بین الکترودها ایجاد شود. در روش لایه نشانی بخار مواد آلی- فلزی، گاز هیدروژن به عنوان گاز حامل به کار می‌رود و از ترکیبات آلی فلزی گروه سوم و هیبریدهای گروه پنجم برای تشکیل فیلم نازک با مقیاس نانومتر استفاده می‌شود [۱۸].

^۱ Gaseous-phase

^۲ Liquid-phase

^۳ Chemical vapor deposition(CVD)

^۴ Atomic layer deposition

^۵ Ion implantation

^۶ Combustion processes

۱-۲-۶-۲ نشست لایه اتمی (ALD)^۱

روش برای اولین بار در سال ۱۹۷۴ معرفی شد. در این روش ابتدا سطح سیلیکون توسط گروه های هیدروکسیل فعال می شود، سپس لایه Al_2O_3 از ترکیب $Al(CH_3)_3$ و بخار آب، بر روی سطح سوبسترا قرار می-گیرد. این فرایند تکرار می شود، تا زمانی که ضخامت لایه قابل توجه باشد (۵۰۰-۱ نانومتر) [۱۹-۲۱].

۱-۲-۶-۳ القای یون

القای یون، فرآیند ساده ای است که یون های یک ماده را داخل سوبسترا جامد قرار می دهد. از کاربردهای این فرایند برای تقویت نیمه هادی ها و روغن زدن سطوح استفاده می شوند. القای یون از سه جزء اصلی: منبع یون، شتاب دهنده و ماده هدف تشکیل شده است. در این فرآیند کریستال شدن ذرات نیز مشاهده می شود [۲۲].

۱-۲-۷ روش فاز محلول

انتخاب حلال یکی از مهم ترین پارامترهای اولیه در ساخت بالا به پایین فاز مایع است. محیط مایع می تواند آب گریز یا آب دوست، یونی، غیر یونی یا نا همگن باشد. از فرآیندهای پایین به بالا که در فاز محلول صورت می گیرند، می توان به روش های خود تجمعی مولکولی^۲، هیدروترمال^۳، سل-ژل^۴ و روش میکرومولسیون اشاره کرد.

۱-۲-۷-۱ روش خود تجمعی مولکولی

این فرآیند شامل سازمان دهی مولکول ها در یک ساختار پایدار و متراکم است، که مولکول ها می توانند برای تشکیل تک لایه هایی که از طریق مایعات به سطوح انتقال یابند. خود تجمع شوند. [۲۳].

^۱ Atomic Layer Deposition

^۲ Molecular self assembly

^۳ Hydrothermal

^۴ Sol-gel

۱-۲-۷-۲ روش هیدروترمال

یوشیمورا^۱ و بیراپا^۲ در سال ۲۰۰۱ از فرآیند هیدروترمال به عنوان واکنش شیمیایی همگن یا غیرهمگن در حضور حلال در دمای بالاتر از دمای اتاق و در فشار بالاتر از یک اتمسفر در یک سیستم بسته استفاده نمودند. روش هیدروترمال، برای تولید پودرهای خیلی ریز با خلوص بالا، استوکیومتری کنترل شده، کاربرد دارد. کیفیت بالا، توزیع اندازه ذرات باریک، مورفولوژی کنترل شده، هم شکل بودن، نقایص کمتر، فشردگی، بلورینگی بالا، تکرارپذیری بالا، کنترل پذیری میکروساختار، واکنش پذیری و قابلیت تراکم بالا از ویژگی‌های آن می باشد [۲۴]. در این روش از انحلال‌پذیری همیشگی همه مواد معدنی (غیر آلی) در آب و در دماها و فشارهای مختلف و به دنبال آن بلوری بودن مواد حل شده از حالت مایع استفاده می‌شود. آب در بالا بردن دما نقش بسزایی دارد. همچنین به عنوان یک پارامتر ضروری در انتقال مواد اولیه نقش ایفا می‌کند. حلالیت و فعالیت-پذیری آن‌ها و همچنین تغییر در دماهای بالا ویژگی‌هایی برای تولید نانوذرات و نانولوله‌های با کیفیت‌های بالا می باشد و امکان تشکیل آن‌ها در دماهای پایین وجود ندارد. در طول سنتز نانوبلورها، پارامترهایی از قبیل فشار آب، دما، زمان واکنش و سیستم تولید مواد اولیه مربوطه می‌تواند برای حفظ یک سرعت هسته زائی همزمان و توزیع اندازه خوب تنظیم شوند. حلال تنها به آب محدود نشده است و دیگر حلال‌های قطبی و غیر قطبی مانند بنزن را نیز شامل می‌شود و در نتیجه به فرآیند سولوترمال^۳ درحلال‌های متفاوت معروف می‌باشد. در این روش همانطور که در شکل (۱-۳) مشاهده می‌شود، فاز جامد که شامل مواد اولیه می‌باشد به همراه حلال درون ظرف واکنش قرار گرفته، تحت فشار و حرارت بالا قرار می‌گیرند که به صورت مرتب فرایندهای حل شدن و رسوب-دهی رخ می‌دهند تا واکنش کامل شود. بعد از گذشت مدت زمان لازم، در ظرف واکنش حلال و فاز جامد خواهیم داشت، در این لحظه فاز جامد از ذرات نانو شامل محصول مورد نظر تشکیل شده است. نانوبلورهای به دست آمده به این روش معمولاً درجه بلوری بالایی دارند ولی توزیع اندازه یکنواخت نمی‌باشد. در سنتز سولوترمال همچنین از مایعات فوق بحرانی بعنوان حلال نیز استفاده می‌شود. شرایط آزمایش، به طور نمونه غلظت محلول، دما و ماهیت سوبسترا بر رشد اکسید روی توسط روش هیدروترمال اثر می‌گذارد. بدلیل دمای پایین رشد (به طور نمونه زیر ۱۰۰ °C) در روش هیدروترمال، کیفیت کریستال‌های نمونه، اغلب پایین تر از رشد

^۱ Yoshimura

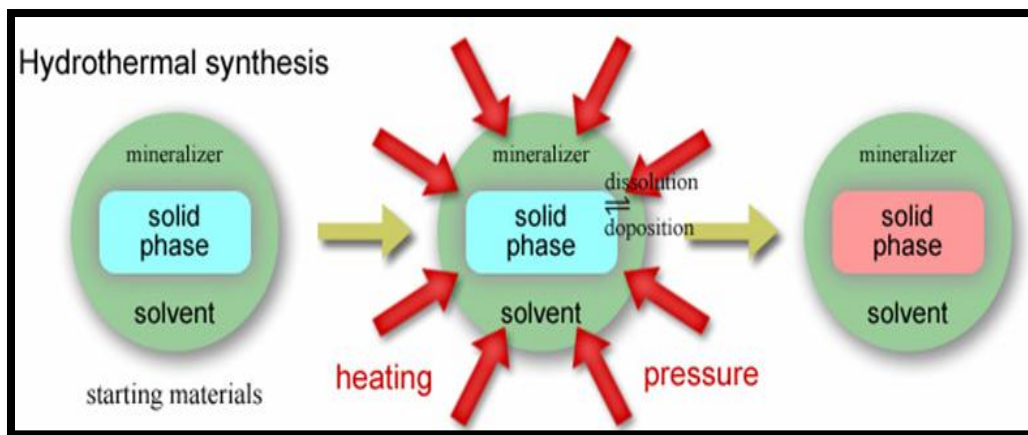
^۲ Byrappa

^۳ Solvothermal

آن‌ها توسط روش نشست بخار است. اما کیفیت نوری نمونه‌ها می‌تواند بوسیله تابکاری^۱ تحت شرایط مناسب بهبود یابد. [۲۶-۲۵].

یکی از پارامترهای کلیدی برای سنتز نانوذرات در محلول، کنترل واکنشگر فوق اشباع است. با وجود اطلاعات کمی در مورد مفهوم کامل فوق اشباع در طی هسته‌دار شدن و مراحل رشد نانوذرات، فهم آن مشکل است. به طور کلی اعتقاد بر آنست که ترازهای فوق اشباع بالا، هسته‌دار شدن و ترازهای فوق اشباع پایین، رشد کریستال را ترجیح می‌دهند. به علاوه، گفته شده است که ترازهای فوق اشباع پایین واکنشگرها، رشد نانوذرات را ترجیح می‌دهند.

برای انتخاب سیستم حلال پارامترهای زیادی از جمله حلالیت، ویسکوزیته، قطبیت و انرژی سطح بر رشد نانو مواد مؤثر است. حلالیت و قطبیت مستقیماً در پدیده فوق اشباع برای هسته‌دار شدن و رشد کریستال مؤثر است. ویسکوزیته ممکن است بر انتقال جرم در واکنش تأثیر گذارد.



شکل (۱-۳) نحوه سنتز به روش هیدروترمال

^۱Annealing

۱-۲-۷-۳ روش سل-ژل^۱:

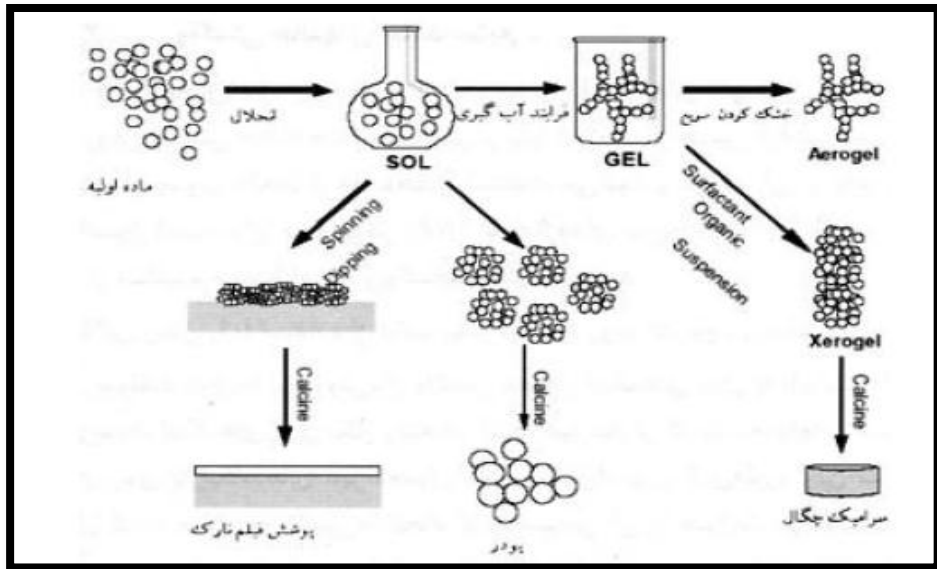
کلوئیدی که در یک مایع معلق شده است، سل نامیده می‌شود. سوسپانسیونی که شکل خودش را حفظ می‌کند، ژل نامیده می‌شود. در نتیجه، سل-ژل‌ها، سوسپانسیون هائی از کلوئیدها در مایعات می‌باشند که شکل خود را نگه می‌دارند [۲۷].

فرایند سل ژل، تکمیل تدریجی شبکه‌ها از طریق تشکیل سوسپانسیون کلوئیدی (سل) و ژله‌ای شدن سل برای تشکیل شبکه در یک فاز مایع پیوسته (ژل) می‌باشد.

روش سل-ژل بر پایه واکنش‌های پلیمریزاسیون معدنی می‌باشد. فرایند سل-ژل شامل چهار مرحله هیدرولیز، بسپارش تراکمی، خشک کردن، تجزیه گرمائی می‌باشد. مواد اولیه فلز یا آلکوکسیدهای غیر فلزی با آب یا الکل‌ها بر طبق فرایند هیدرولیز، هیدرولیز می‌گردند. این فرایند به صورت نوعی، از طریق هیدرولیز مواد اولیه فلزی، معمولاً آلکوکسیدها، در یک محلول الکلی، انجام می‌شود و نهایتاً هیدروکسید فلزی مربوطه را نتیجه می‌دهد. تراکم مولکول‌های هیدروکسید، با خارج کردن آب، منجر به تشکیل شبکه هیدروکسید فلزی می‌شود. پلیمریزاسیون از طریق تراکم شبکه هیدروکسید، سبب ژله‌ای شدن می‌گردد و یک ژل حفره دار متراکم تشکیل می‌شود. حذف حلال‌ها و خشک کردن مناسب ژل، یک مرحله مهم است که پودری خیلی نرم، از هیدروکسید فلزی را ایجاد می‌کند. عملیات حرارتی هیدروکسید، مرحله انتهایی است که پودر خیلی ریز اکسید فلزی را تولید می‌کند [۲۸].

اندازه ذرات سل به ترکیب محلول، pH و دما وابسته است. بوسیله کنترل این پارامترها، می‌توان اندازه ذرات را تنظیم کرد. این روش به منظور انجام فرایندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید فیلم، فیبرها، ذرات یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مورد نظر مناسب می‌باشد [۲۹].

^۱ Sol-gel



شکل (۱-۴): روش سل-ژل و محصولات حاصل از این روش

۱-۲-۷-۴ روش میکروامولسیون

میکروامولسیون ها فازهای متعادلی شامل مایعات غیر قابل استخراج می باشند، که به وسیله لایه های نازک حاصل از فعال کننده های سطح پایدار می شوند. این روش به دلیل مزایای فراوان آن، یکی از شناخته ترین روش ها می باشد. این مزایا شامل شیمی آسان، عدم نیاز به کنترل دما و فشار همچنین عدم کاربرد دماها و فشارهای بسیار بالا، می باشد. عموماً میکروامولسیون، یک مخلوط پایدار ترمودینامیکی از حلال آلی، مواد فعال سطح^۱ و در بسیاری مواقع مواد فعال سطح کمکی^۲ می باشد [۳۰].

^۱ Surfactant

^۲ Co-surfactant