

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَاتِ
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَاتِ
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَاتِ



دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس (II)

دانشجو: رقیه طاهری

استاد راهنما

دکتر اسماعیل سلیمانی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود


دانشکده : شیمی

گروه : معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم رقیه طاهری

تحت عنوان: اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس (II)

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۲۷ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی معدنی مورد ارزیابی و با درجه
مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	—		دکتر اسماعیل سلیمانی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر حسین نیکوفرد		دکتر بهرام بهرامیان
			دکتر رضا طیبی

تقدیم به

پدری که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی، سفاوت، سکوت، مهربانی و
فورشیدی شدی و از روشنایی ات جان گرفتم و
در ناامیدی ها، امید و ایستادگی را به من آموختی و لبریزم کردی از شوق

و تو ای مادر، ای شوق زیبایی نفس کشیدن ای روح مهربان هستی ام
تو رنگ شادی هایم شدی و سفتی ها را با تمام وجود از من دور کردی و
عمری فستگی ها را به جان فریدی

اکنون حاصل دستان فسته تان رمز موفقیتیم شد
به خودم تبریک می گویم که شما را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل شما را ندارد.

و تقدیم به مهربان فرشتگان فواهرانم
که وجودشان شادی بخش و مایه دلگرمی،
صفایشان مایه آرامش،
و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات هستند.

در کنارشان لمضات ناب باور داشتن، لذت و غرور دانستن، جسارت فواستن، عظمت رسیدن و
تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون مضور سبز آنها هستم.

تشکر و قدردانی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش (هنمونمان شد و به همنشینی (هروان علم و دانش مفتخرمان نمود و فوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان سافت.

در پایان این دوره تمصیلی از استاد ارجمند جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که همواره راهنمایی های ایشان راه گشای مشکلاتم بوده است سپاسگزارم.

از تمام اساتید ممتزم و مسئولین دانشکده شیمی در طی این دوره دو ساله تمصیلی سپاسگزارم. همچنین بخصوص از آقای امید کلی که در جهت پیشبرد این پروژه مساعدت نمودند.

از تمامی دوستانم در دانشگاه شاهرود به ویژه خانم ها عطیه بادپا، زهرا آشوری و نرگس یوسفی که در لمظات پیروزی و شکست همواره همراه و همدم ام بودند.

و در نهایت از خانواده عزیزم پدر و مادر و فواهرانم که در تمامی مراحل زندگی و تمصیلی مشوق من بودند و هستند و دعا فیرشان همواره باعث دلگرمی و ثبات قدم من بوده و فواهد بود ممنون و سپاسگزارم.

تعهد نامه

اینجانب رقیه طاهری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان

نامه اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس (II) تحت راهنمایی آقای دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

سطح نانوذرات اکسید مس (II) به کمک دو اسید چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) در کلروفرم و دمای اتاق اصلاح شد. نانوذرات اصلاح شده به وسیله طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز عنصری شناسایی تأیید شد. سپس درجه چربی دوستی نانوذرات اصلاح شده و میزان پراکندگی آن‌ها در محیط‌های آلی بررسی گردید.

سرانجام از نانوذرات اصلاح شده و اصلاح نشده CuO در نقش کاتالیزگر در تخریب رنگ متیل اورانژ (MO) استفاده گردید و با استفاده از طیفسنجی UV-Vis میزان جذب این محلول‌ها تعیین شد. نتایج جذب محلول نشان دهنده کاهش فعالیت فتوکاتالیزوزی نانوذرات اصلاح شده با اسید استئاریک بوده است.

از ویژگی‌های اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس به وسیله اسیدهای چرب، پراکندگی خوب نانوذرات، سوسپانسیون پایدار در حلال تتراکلرید کربن، سازگاری مناسب با محیط آلی، کاهش انباشتگی و کلوخه شدن است.

کلمات کلیدی: نانوذرات، اکسید مس (II)، اصلاح سطح، اسید استئاریک، اسید پالمیتیک،

فتوکاتالیزوزی، متیل اورانژ، پراکندگی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1) Esmail Soleimani, Roghayeh Taheri, Ome kolsoum Yousefi, "Surface modification of CuO nanoparticles for compatibility with organic media" ***The first national conference on new technologies in chemistry and chemical engineering***, International conference center of Abgineh Tehran, 16 May 2013, 516.

2) Esmail Soleimani, Roghayeh Taheri, Ome kolsoum Yousefi, "Surface modification of CuO nanoparticles by palmitic acid" ***The 16th Iranian Chemistry Congress***, Yazd university, 16- 18 September 2013, pp 585

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: فناوری نانو و اصلاح سطح نانو مواد	
۱-۱ نانو و فناوری نانو	۲
۲-۱ تاریخچه فناوری نانو	۳
۳-۱ اهمیت نانو ابعاد.....	۵
۴-۱ طبقه‌بندی نانو مواد	۶
۱-۴-۱ مواد صفر بعدی	۶
۲-۴-۱ مواد یک بعدی	۶
۳-۴-۱ مواد دو بعدی	۶
۴-۴-۱ مواد سه بعدی	۶
۵-۱ نانوذرات	۷
۶-۱ خواص نانوذرات	۸
۱-۶-۱ فضای سطحی ویژه	۸
۲-۶-۱ ویژگی‌های مغناطیسی	۹
۳-۶-۱ ویژگی‌های نوری	۹
۴-۶-۱ ویژگی‌های الکتریکی	۱۰
۵-۶-۱ ویژگی‌های حرارتی	۱۰
۶-۶-۱ ویژگی‌های شیمیایی (واکنش پذیری)	۱۰

- ۱-۶-۷ ویژگی‌های مکانیکی ۱۱
- ۱-۷-۷ کاربردهای فناوری نانو..... ۱۱
- ۱-۷-۱ تولید مواد و محصولات ۱۲
- ۱-۷-۲ پزشکی و دارورسانی ۱۲
- ۱-۷-۳ صنایع هوانوردی ۱۲
- ۱-۷-۴ الکترونیک و ارتباطات ۱۳
- ۱-۷-۵ صنایع نفت و گاز و پتروشیمی ۱۳
- ۱-۷-۶ آب و محیط زیست ۱۳
- ۱-۷-۷ کشاورزی و صنایع غذایی ۱۴
- ۱-۸-۸ روش‌های مشخصه‌یابی نانوذرات ۱۴
- ۱-۸-۱ طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ۱۵
- ۱-۸-۲ پراش اشعه ایکس ۱۵
- ۱-۸-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری ۱۶
- ۱-۸-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی ۱۶
- ۱-۸-۵ طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی ۱۷
- ۱-۹-۹ اکسید مس ۱۷
- ۱-۱۰-۱۰ اهمیت فرآیند اصلاح سطح ۲۰
- ۱-۱۱-۱۱ اسیدهای چرب ۲۶
- ۱-۱۲-۱۲ رنگ‌های آزو ۲۷

۱۳-۱ فتوکاتالیزوری ۲۸

۱۴-۱ مکانیسم فرآیند فتوکاتالیزوری ۲۸

فصل دوم : بخش تجربی و آزمایشگاهی

۱-۲ مواد شیمیایی مورد نیاز ۳۲

۲-۲ تهیه محلول‌های مورد استفاده ۳۳

۳-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده ۳۳

۴-۲ طراحی و ساخت فتوراکتور ۳۴

۵-۲ اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس ۳۴

۶-۲ اندازه‌گیری درجه چربی دوستی ۳۵

۷-۲ بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی ۳۶

۱-۷-۲ بررسی اثر مقدار اصلاح کننده ۳۶

۲-۷-۲ بررسی اثر زمان اختلاط در اصلاح سطح ۳۶

۳-۷-۲ بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح ۳۷

۸-۲ بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات اکسید مس ۳۸

۹-۲ پراکندگی نانوذرات در محیط آلی ۳۹

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۱-۳ مشخصه‌یابی نانوذرات اصلاح شده ۴۲

۱-۱-۳ بررسی طیف FT-IR ۴۲

۲-۱-۳ بررسی طیف XRD ۴۴

۴۷.....	SEM بررسی تصاویر	۳-۱-۳
۵۰.....	CHN آنالیز عنصری	۴-۱-۳
۵۱.....	بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی	۲-۳
۵۱.....	بررسی مقدار اصلاح کننده	۱-۲-۳
۵۴.....	بررسی اثر زمان واکنش اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس	۲-۲-۳
۵۶.....	بررسی اثر دما اصلاح سطح	۳-۲-۳
۵۹.....	خاصیت فتوکاتالیزوری	۳-۳
۶۲.....	پراکندگی در نانوذرات	۴-۳
۶۳.....	نتیجه گیری	۵-۳
۶۴.....	آینده نگری	۶-۳
۶۵.....	منابع	



فصل اول

فناوری نانو و

اصلاح سطح

نانو مواد

۱-۱ نانو^۱ و فناوری نانو^۲

در حال حاضر فناوری نانو به عنوان یکی از فناوری‌های برتر در زمینه‌های مختلف علوم شامل فیزیک، شیمی، زیست‌شناسی و غیره و نیز علوم کاربردی از جمله مهندسی‌های مکانیک، برق و الکترونیک، مواد، پزشکی، محیط زیست و غیره جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است [۱].

نانو فناوری ساخت مواد، قطعات و سامانه‌های مفید در مقیاس طولی نانومتری و بهره‌برداری از خصوصیات و پدیده‌های جدید حاصل از آن مقیاس است. به عبارت دیگر نانو فناوری شامل کلیه فعالیت‌ها با توانایی کنترل در اتم‌ها و مولکول‌ها جهت ساخت مواد با خواص مطلوب است [۲].

تا کنون تعاریف فراوانی برای نانوفناوری ارائه شده‌اند که به نظر می‌رسد تعریف برنامه ملی پیشگامی نانوفناوری در آمریکا یکی از بهترین آن‌ها باشد: توسعه تحقیقات و فناوری در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی با طول تقریبی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، برای فراهم آوردن شناخت اصولی از پدیده‌ها و مواد در مقیاس نانو و با هدف ایجاد و استفاده از ساختارها قطعات و سامانه‌هایی که به خاطر اندازه‌ی کوچک و یا متوسط خود خواص کاربرد جدیدی دارند [۲].

واژه نانو کلمه‌ای یونانی به معنی کوچک است و برای تعیین مقدار یک میلیاردم متر (10^{-9} متر) استفاده می‌شود. این اصلاح برای مطالعه عمومی روی ذرات اتمی و ملکولی بکار برده می‌شود [۳].

اندازه مواد در مقیاس نانو موجب تغییر خواص از جمله رنگ، استحکام، مقاومت در برابر خوردگی و غیره می‌شود. همچنین در چنین مقیاس مشخصه‌های منحصر به فرد مواد موجب پیدایش کاربردهای نوینی

1. Nano
2. Nanotechnology

می شوند در این مقیاس خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی مواد با خواص تک تک اتم‌ها، مولکول‌ها و یا خواص توده مواد کاملاً متفاوت است [۴].

قلمرو تحقیق و توسعه فناوری نانو طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های علمی و مهندسی که در راستای شناخت و ایجاد مواد، ابزارها و سیستم‌های بهتر در مقیاس نانو و بهره‌گیری از خواص مواد در چنین مقیاسی، را شامل می‌شود. نتایج حاصل از این فعالیت‌ها نویدبخش فواید و منافع است که موجب تحولی اساسی در بخش‌های مختلف از جمله زیست پزشکی (تصویربرداری، تشخیص، درمان و پیشگیری)، انرژی (تبدیل و ذخیره انرژی)، الکترونیک (رایانه‌ها و نمایشگرها)، حفظ، اصلاح و ترمیم محیط زیست و کاربردها و محصولات متنوع دیگر خواهد شد [۴].

۱-۲ تاریخچه فناوری نانو

نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین متخصصین فناوری نانو شیشه‌گران قرون وسطایی بوده‌اند که از قالب‌های قدیمی برای شکل دادن شیشه‌هایشان استفاده می‌کرده‌اند. البته این شیشه‌گران نمی‌دانستند که چرا با اضافه کردن طلا به شیشه رنگ آن تغییر می‌کند. در آن زمان برای ساخت شیشه‌های کلیساها از ذرات نانومتری طلا استفاده می‌شده، و با این کار شیشه‌های رنگی بسیار جذابی بدست می‌آمده است [۵].

قدیمی‌ترین شی به دست آمده از طریق فناوری نانو و استفاده از نانوذرات فلزی جام لیکورگوس^۱ در روم باستان (قرن چهارم بعد از میلاد مسیح) بوده که رنگدانه‌های تزینی استفاده شده است. همانطور که در شکل ۱-۱ آمده، در این جام بسته به جهت نور تابیده به آن رنگ‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهد. نور

1 . Lycurgus

انعکاس یافته از آن سبز است ولی نور تابیده از درون به رنگ قرمز دیده می‌شود. حضور نانوذرات فلزی طلا و نقره در این جام باعث رنگ ویژه آن گشته است [۱].



شکل ۱-۱: تغییر رنگ جام لیکورگوس در اثر جهت نور تابیده شده

برای اولین بار در سال ۱۹۵۹ ریچارد فاینمن^۱ برنده جایزه نوبل فیزیک پتانسیل نانوعلم را در یک سخنرانی تکان دهنده با نام "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" مطرح کرد [۶].

در سال ۱۹۷۴، پرفسور نوریوتاینگوچی^۲، مدرس دانشگاه علوم توکیو، نخستین بار واژه "فناوری نانو" را بکار گرفت. او در مقاله‌ای با نام "مفهوم اساسی فناوری نانو" اشاره می‌کند که فناوری نانو اساساً مجموعه‌ای از فرآیندهای تفکیک، ادغام و تشکیل مواد در حد یک اتم یا یک مولکول است. نظریه فاینمن مسکوت ماند، تا اینکه اریک درکسلر^۳ که علاقه زیادی به نظریه فاینمن داشت ندای او را شنید و یک قالب کاری برای مطالعه "وسایلی که توانایی حرکت دادن اشیاء مولکولی و مکان آن‌ها را با دقت اتمی دارند" ایجاد کرد، که در سپتامبر سال ۱۹۸۱ در مقاله‌ای با نام "پروتئین راهی برای تولید انبوه مولکولی ایجاد

1 . Richard Feynman

2 . Norio Taniguchi

3 . Eric Drexler

می‌کند" آن را ارائه داد. درکسلر آن را با کتابی به نام "موتورهای خلقت" دنبال کرد و توسعه مفهوم نانو فناوری را همانند یک کوشش علمی ادامه داد [۶ و ۷].

۱-۳ اهمیت نانو ابعاد

دلایل زیادی برای اهمیت نانو ابعاد وجود دارد، که بعضی از آن‌ها به شرح زیر است:

الف) خصوصیات مواد در اندازه‌های نانومتری دچار تغییراتی می‌شود و با طراحی مواد نانومتری تغییر در خصوصیات ماکروسکوپی و میکروسکوپی ماده مانند رنگ، خواص مغناطیسی، دمای ذوب و غیره بدون تغییر ترکیبات شیمیایی آن ممکن می‌شود.

ب) از جمله خصوصیات مواد بیولوژیکی و زنده، سازمان‌دهی منظم آن‌ها در ابعاد نانومتری است و توسعه در زمینه نانو فناوری به ما اجازه خواهد داد که مواد نانو ساخت بشر در داخل سلول‌های زنده قرار گیرد. همچنین این کار باعث خواهد شد که با استفاده از خود چیدمانی طبیعت بتوان مواد جدید ساخت.

پ) نانو مواد دارای نسبت سطح به حجم بسیار زیادی هستند (حجم کمی دارند اما سطح زیادی را پوشش می‌دهند) و لذا استفاده از آن‌ها در مواد کامپوزیتی دارورسانی در بدن و ذخیره انرژی به شکل شیمیایی (مانند گاز طبیعی و هیدوژن) بسیار مفید خواهد بود.

ت) سیستم‌های ماکروسکوپی ساخته شده از نانو ساختارها می‌توانند چگالی بیشتری نسبت به مواد ساخته شده از میکرو ساختارها داشته و همچنین هدایت الکتریکی بهتری داشته باشند. با استفاده از برهم‌کنش نانو ساختارها مفاهیم جدیدی در ابزارهای الکتریکی، مانند موادهای کوچکتر، کارایی پیشرفته‌تر و مصرف برق کمتر پدید آیند [۲ و ۸].

۴-۱ طبقه‌بندی نانو مواد

نانو مواد انواع گوناگونی دارند و به روش‌های مختلفی می‌توان آن‌ها را از یکدیگر تفکیک کرده و طبقه‌بندی نمود؛ اما شاید بتوان طبقه‌بندی براساس ابعاد را کلی‌ترین نوع طبقه‌بندی به شمار آورد. در این طبقه‌بندی، مواد و ساختارهای نانومتری را براساس نسبت ابعاد آن‌ها در راستای محورهای مختلفی طبقه‌بندی می‌کنند، به این صورت که مواد در این تقسیم‌بندی شامل ۴ گروه می‌باشند [۱]:

۱-۴-۱ مواد صفر بعدی

در تعاریف متداول، برای نقطه بعدی در نظر نمی‌گیرند؛ زیرا طول، پهنا و ضخامت ندارد. در نانو مواد نیز در صورتی که بتوان آن را درون مکعب با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر قرار داد، آن را نانو ماده صفر بعدی می‌نامند. این نانو مواد به شکل‌های مختلفی همچون کروی، خوشه‌ای نامنظم و کپسولی وجود دارند.

۲-۴-۱ مواد یک بعدی

برخی از اجسامی که در اطراف ما قرار دارند همچون یک خط راست یا خمیده هستند. این مواد در یک بعد طول بیشتر از دو بعد دیگر دارند.

۳-۴-۱ مواد دو بعدی

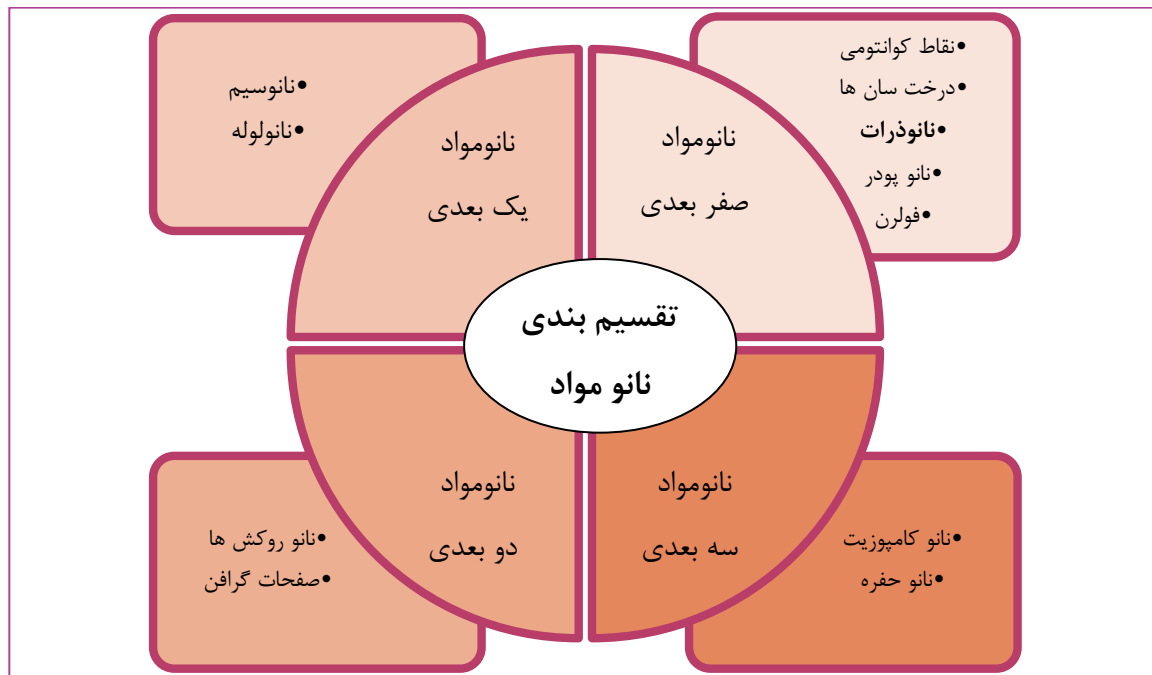
گروه‌ای از نانو مواد مانند صفحاتی به ضخامت حدود چند نانومتر هستند و در دو راستا اندازه‌های بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر دارند که آن‌ها را در دسته نانو مواد دو بعدی قرار می‌دهند.

۴-۴-۱ مواد سه بعدی

دسته آخر از مواد وجود دارند که در هر سه بعد اندازه‌هایی بیش از ۱۰۰ نانومتر دارند، این نانو مواد در هر

سه راستا بزرگتر از ابعاد مکعب گفته شده هستند [۹ و ۱۰]. همچنین طبقه‌بندی نانو مواد در جدول ۱-۱ نیز آورده شده است.

جدول ۱-۱ تقسیم بندی نانو مواد



۱-۵ نانوذرات^۱

با توجه به این واقعیت که هنوز تعریف واحدی برای نانوذرات وجود ندارد، معمولاً این نام به ذراتی اطلاق می‌شود که اندازه آن‌ها تا ۱۰۰ نانومتر باشد. می‌توان این‌طور استدلال کرد که ذراتی با اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارای ویژگی‌های جدید یا توسعه یافته‌ای مبتنی بر مشخصات خاص (اندازه، پراکندگی، ریخت‌شناسی، فاز و غیره) در مقایسه با اندازه‌های حجیم همین ذرات از خود نشان می‌دهند.

نانوذرات می‌توانند از محدوده وسیعی از مواد تولید شوند که متداول‌ترین آن‌ها سرامیک‌های اکسید فلزی،

سیلیکات‌ها و سرامیک‌های غیر اکسیدی هستند. اگر چه نانوذرات ساخته شده از مواد دیگر (به عنوان نمونه آن‌هایی که مبتنی بر مواد پلیمری و یا یک نیمه هادی‌های مرکب هستند) هم وجود دارند اما دسته اول در بسیاری مواد کارایی دارند.

نانوذرات ریخت‌های متفاوتی (ورقه‌ای، کروی، درخت سان و غیره) از خود بروز می‌دهند. نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به کاربرده شده معمولاً کروی و نانوذرات سیلیکا دارای اشکال ورقه‌ای با ضخامت تقریباً یک نانومتر و عرض ۱۰۰ الی ۱۰۰۰ نانومتر هستند. آن‌ها معمولاً با ویژگی‌های مناسب فیزیکی برای نیازهای خاص کاربردی تولید می‌شوند [۱۱].

۱-۶ خواص نانوذرات

با توجه به تعریف نانوذرات، یکی از سوال‌های مهم در تولید مواد نانو این است که آرایش هندسی و پایداری اتم‌ها با تغییر اندازه ذرات چگونه می‌باشد؟

در فناوری نانو اولین اثر کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم نانو ذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح بسیار بیشتری نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات، بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد، علاوه بر این افزایش سطح ذرات فشار سطحی را تغییر داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌ها ذرات می‌شود. بیشترین ویژگی‌های قابل استخراج از نانوذرات شامل:

۱-۶-۱ فضای سطحی ویژه

به دلیل کاهش اندازه نانوذرات، سهم سطح از حجم بیشتر است. علاوه بر فضای سطحی ویژه که به واکنش‌های کاتالیزوری مربوط می‌شود، ویژگی دیگری مانند پایداری ناحیه سطحی، توپولوژی نانوذرات

(ناهمواری) و ارتباط با ماتریکس نیز از دیگر عوامل وابسته هستند؛ نمونه خوب در این حوزه، کاتالیزورهای مبتنی بر فلزات گران بها است که به دلیل فضای ویژه سطحی و تخلخل بالا، فعالیت خیلی زیاد در مقایسه با کاتالیزورهای معدنی دارند. با افزایش سطح ویژه ذرات فلزی، کارایی آنها در کاربردهای خاص زیستی (مانند به کارگیری نانوذرات نقره در رفتار ضد میکروبی) نیز افزایش می یابد. به علاوه، افزایش در مساحت ویژه باعث کاهش دمای پخت^۱ نانوذرات آهن می گردد [۱۱].

۱-۶-۲ ویژگی های مغناطیسی

کاهش اندازه ذرات در حد نانو معمولاً باعث توسعه رفتارهای مغناطیسی می شود. مثلاً مواد مغناطیسی نرم بسیار خوب (قابل استفاده در مبدل های توزیع و حسگرها) و همچنین مواد مغناطیسی سخت (آهن رباهای فنی) وجود دارند که از بلوک های نانو مقیاس ساخته شده اند.

فایده موارد فوق در دو کاربرد اساسی، یکی در واسطه های ذخیره سازی با چگالی بالا و دیگری کاربردهای پزشکی است. اگر پراکندگی یکنواخت در ماتریس یا زیر لایه وجود داشته باشد، می توان از نانوذرات به عنوان موادی برای ذخیره سازی اطلاعات استفاده کرد. نانوذرات فلزی نظیر فرو سیالات در زیست سیالها به کار می روند. هر نانوذره مغناطیسی فلزی می تواند ویژگی های پارا مغناطیسی بالایی از خود نشان دهد و می توان از آنها در کاربردهای پزشکی مانند رسانش داروها، درمان تب های غیر عادی و عوامل افزایش تباین در MRI استفاده کرد [۱۱].

۱-۶-۳ ویژگی های نوری

برای کنترل جذب یا انتشار طول موج های خاص از روش های گزینش مبتنی بر اندازه، واکنش با لیگاندها می توان استفاده کرد. مثلاً اگر اندازه نانو ذره کمتر از طول موج بحرانی نور باشد، ماده شفاف خواهد شد.

1. Sintering temperature

این خاصیت موجب کارایی نانو ذرات (مانند: آهن، سیلیکات‌ها یا سرامیک‌های اکسید آهن) برای تولید فیلم‌های محافظ و کاربردهای پوششی از طریق ترکیبات شفافیت با دیگر خصوصیات مانند خاصیت جذب اشعه ماورا بنفش و مادون قرمز، قابلیت رسانایی، استحکام مکانیکی و غیره شوند. علاوه بر آن می‌توان از ویژگی‌های جالب نوری (خاصیت جذب و فیلتر کردن نور) در لوازم آرایشی استفاده کرد [۱۱].

۱-۶-۴ ویژگی‌های الکتریکی

انتقال الکترون‌ها می‌تواند از راه ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات کنترل شود. مثلاً ماهیت شیمیایی و اندازه ذرات، می‌تواند پتانسیل یونی یا الکترونخواهی را کنترل کند. نانوذرات فلزی، نسبت به غیر فلزی‌ها، معمولاً در ارتباطات نقطه به نقطه قابل استفاده هستند و مسیر الکتریکی مطمئن‌تر با لایه نازک‌تری را به وجود می‌آورند. از این خاصیت در جوهر نقره رسانا و دیگر کاربردهای الکترونیک نوری و الکترونیکی استفاده می‌شود [۱۱].

۱-۶-۵ ویژگی‌های حرارتی

اگر انتشار ذرات یکنواخت باشد، نانوذرات فلزی می‌توانند به پیشرفت مهمی در ویژگی‌های گرمایی سیستم‌های پلیمری دست یابند، که موجب سریع‌تر شدن زمان فرآوری آن‌ها شود. دمای ذوب و پخت با کاهش اندازه نانوذرات کم می‌گردد. مثلاً دمای پخت نانوذرات نقره با اندازه ۲۰ نانومتر می‌تواند به کمتر از ۱۵ سانتی‌گراد کاهش یابد. در برخی کاربردها هدایت گرمایی بالا نیاز است. ذرات کوچک بهتر می‌توانند بدون از دست رفتن استحکام با ماتریکس اصلی، ترکیب شده و هدایت گرمایی بهتری داشته باشند [۱۱].

۱-۶-۶ ویژگی‌های شیمیایی (واکنش پذیری)

واکنش‌پذیری می‌تواند مهمترین ویژگی کاتالیزورها و کاربردهای مرتبط به آن (مانند حسگرها) باشد. از

تلفیق واکنش‌پذیری و خاصیت کاتالیزوری رشته مهمی از کاربردها ایجاد می‌شود که از آن جمله می‌توان به سوخت‌ها (افزودنی‌های سوختی)، پیل‌های سوختی و مواد منفجره اشاره کرد. اکسیدهای کمیاب حاکی نسبت به رطوبت و بقیه آلاینده‌ها حساس هستند. بنابراین واکنش شیمیایی می‌تواند تاثیر زیادی در ویژگی‌های سطحی آن‌ها داشته باشد؛ و مشخصاً می‌توان به انتشار نور ناشی از افزودنی‌های سطحی اشاره کرد. به علاوه نسبت سطح به حجم بالا، این تاثیر را افزایش داده و سبب بهره‌وری بیشتر نانو مواد از این اثر می‌شود [۱۱].

۱-۶-۷ ویژگی‌های مکانیکی

در کامپوزیت‌ها درجه استحکام مکانیکی در محصول نهایی بستگی به نوع ترکیبات شیمیایی نانوذره، نسبت به حجم، پراکندگی و واکنش‌های بین‌سطحی^۱ با ماتریکس پلیمری دارد. در نانوذرات سرامیکی اکسید فلزی می‌توان از آلیاژهای خاص استفاده کرد که حاصل آن مواد مستحکم و سبکتر است. ماهیت شیمیایی اکسید فلز (مورفولوژی و واکنش‌های بین سطحی با ماتریکس) تاثیرات متفاوتی در مشخصات مکانیکی کامپوزیت نهایی (مانند سختی، استحکام، چسبندگی) ایجاد می‌کند. دستیابی به خاصیت مکانیکی بهتر نیاز به نسبت سطح به حجم بالایی دارد [۱۱].

۱-۷ کاربردهای فناوری نانو

هر فناوری باید با به کارگیری علم در تولید مفید و مقرون به صرفه کالاها و خدمات، رشد کند و امروز فناوری نانو دنباله رو این هدف است. به واسطه ارتباط فناوری نانو با آجر بنای مولکولی مواد این حوزه از فناوری، با بسیاری از چیزهایی که به صورت روزمره از کنار آن‌ها می‌گذریم ارتباط دارند، زیرا مولکول‌ها بنای همه مواد را تشکیل می‌دهند. دانشمندان برای فناوری نانو کاربردهای خاصی را متصورند که جایگاه

1. Interfacial interaction

و اهمیت آن را در منافع اقتصادی ممتاز و آنان را به تحقیق در کاربردهای مختلف آن هدایت می‌کند. فناوری نانو در زمینه‌های زیادی کارایی دارد که به چند مورد از آن‌ها اشاره می‌شود:

۱-۷-۱ تولید مواد و محصولات

فناوری نانو تغییر بنیادی مسیری است که در آینده موجب ساخت مواد و ابزارها خواهد شد. امکان سنتز بلوک‌های ساختمانی نانو، با اندازه و ترکیب به دقت کنترل و چیدمان آن‌ها در ساختارهای بزرگتر منجر به خواص و عملکرد خاص، انقلابی در فرآیندهای تولید آن‌ها ایجاد می‌کند [۸].

۱-۷-۲ پزشکی و دارورسانی

فناوری نانو تاثیرگذاری کوتاه مدت در تشخیص، آنالیز، دارورسانی و به مقدار کمتر استفاده از مواد زیست‌سازگار در اعضای مصنوعی و جراحی باز ترمیمی خواهد داشت. فراتر از آسان کردن استفاده بهینه از دارو، کپسوله کردن داروها و همچنین استفاده از نانوذرات برای انتقال دارو به یک نقطه هدف در بدن بیمار می‌تواند فرمول‌هایی برای رهایش دارو تهیه کند که به نحوه حیرت‌انگیزی توان داروها را افزایش دهد [۲].

۱-۷-۳ صنایع هوانوردی

نانو در طراحی و ساخت مواد سبک وزن، پرقدرت و مقاوم در برابر حرارت که مورد نیاز هواپیماها، راکت‌ها، ایستگاه‌های فضایی و سکوه‌های اکتشافی سیاره‌ای یا خورشیدی، نقش تعیین‌کننده‌ای دارد و با توجه به اینکه محیط فضا دارای نیروی جاذبه کم و خلاء زیاد است، با استفاده از نانو فناوری می‌توان ساختارهایی در فضا ایجاد کرد [۲ و ۷].

۱-۷-۴ الکترونیک و ارتباطات

با استفاده از این فناوری می‌توان ظرفیت ذخیره سازی اطلاعات را تا حدود هزار برابر افزایش داد. به طور مثال با این فناوری می‌توان ۵۰ عدد DVD را در یک هارد دیسک به ابعاد یک کارت اعتباری ذخیره کرد. بعضی از این کاربردهای الکترونیکی عبارتند از: طراحی و ساخت تقویت کننده‌های لیزری، طراحی و ساخت میکرو حسگرها و ماشین‌های میکرونی برای کارایی خاص و صفحات نمایش مسطح، فناوری سامانه بی‌سیم و غیره [۲ و ۸]

۱-۷-۵ صنایع نفت و گاز و پتروشیمی

صنعت نفت و گاز از مهمترین صنایع تولیدی و درآمدزاترین صنعت کشور به حساب می‌آید، که با ورود فناوری نانو به این صنعت باعث بهبود فرآیندها و تولید محصولات با کارایی بالا شده است. برخی از کاربردهای فناوری نانو در این صنعت را می‌توان کاتالیزورها، نانوحسگرها جهت تشخیص گازهای گوگرد و متان، نانوعایق‌های حرارتی، غشاهای نانویی جهت واحد نمک‌زایی، استفاده از نانو افزودنی‌ها در گل حفاری و سیمان کاری چاه‌های نفت، کاهش آلاینده‌ها و توسعه فناوری سبز، استفاده از نانومواد برای افزایش ضریب برداشت از مخازن و غیره [۱۲]

۱-۷-۶ آب و محیط زیست

با توسعه فناوری نانو در صنعت آب و فاضلاب، می‌توان تحولی عظیم در تامین آب مصرفی و بخش‌های وابسته به آن بوجود آورد. تصفیه آب، گندزایی، استفاده بهینه از سفره‌های آب زیرزمینی و بهبود سازه‌های آبی از جمله ویژگی‌هایی است که صنعت آب و فاضلاب با استفاده از فناوری نانو به دنبال تحقق آن‌هاست [۱۲].

بررسی بر روی تاثیرگذاری مواد نانو بر مواد آلوده کننده خاک و آب‌های زیرزمینی و خنثی کردن تاثیرات مخرب آن‌ها، نمونه‌ای از پژوهش‌های فناوری نانو در محیط زیست است. همچنین تلاش برای ساخت موادی که سرب و جیوه موجود در محیط زیست را به صورت غیر فعال در آورد، ادامه دارد. اگر این تحقیقات به صورت کامل انجام شود، می‌توان از آلودگی سرب هوا که از سوخت ماشین‌های درون سوز بوجود می‌آید جلوگیری کرد [۲].

۱-۷-۷ کشاورزی و صنایع غذایی

فناوری نانو قابلیت متحول ساختن صنایع غذایی و کشاورزی را با ابزارهای جدید برای درمان مولکولی بیماری‌ها، شناسایی سریع امراض، افزایش توانایی گیاهان در جذب مواد مغذی و موارد دیگری از این دست دارد.

استفاده از فناوری نانو در صنعت کشاورزی، آینده روشنی در شکل‌گیری فرآیندهای کشاورزی و افزایش دقت در این کار، ترمیم نموده است؛ به عنوان مثال نانو حسگرهای پراکنده شده در یک مزرعه می‌توانند همه مواد مربوط به آن را، از مواد مقوی و میزان آب گرفته تا وجود بیماری‌ها، قارچ‌ها و آفت‌های دیگر، اندازه‌گیری کنند. این حسگرها می‌توانند برای رساندن مقدار مشخص و دقیقی از یک آفت‌کش یا کود، با نانوذرات یا نانوکپسول‌ها برهم‌کنش داشته باشند. این کار می‌تواند منجر به کاهش هزینه و میزان پراکندگی این مواد شیمیایی در محیط کشاورزی شود [۱۲].

۱-۸ روش‌های مشخصه‌یابی نانوذرات

پیشرفت‌های اخیر در فناوری مربوط به توانایی‌های جدید در زمینه اندازه‌گیری و کنترل ساختارهای منفرد در مقیاس نانو می‌باشد. گسترش فزاینده ابزارهای جدید تعیین مشخصات مواد و ساخت و فن‌آوری آن‌ها برای پیشرفت بیشتر در علم و فناوری نانو مهم و اساسی می‌باشد. مهمترین مرحله در تولید نانو مواد

نانو، شناسایی و اندازه‌گیری خواص رفتاری آنهاست. شناسایی مواد، حوزه‌های مختلفی وجود دارد: بخش ساختار ماده که شامل اندازه، شکل و توزیع فازهای مختلف است؛ بخش سطح که در برگیرنده شیمی سطح، خواص مکانیکی و ساختار سطح می‌باشد. بخش بعدی تعیین ترکیب و خواص شیمیایی است؛ حوزه خواص فیزیکی خواصی مانند هدایت الکتریکی، خواص نوری و غیره می‌پردازد؛ و در نهایت خواص مکانیکی نظیر استحکام آن‌ها بررسی می‌شود [۱۳].

از ابزار و تکنیک‌هایی برای هر یک از خصوصیات ذکر شده استفاده می‌شود که اطلاعات دقیق و مفیدی از ابعاد نانو به ما می‌دهد. برخی از روش‌هایی که جهت مشخصه‌یابی و آنالیز خواص نانو مواد کاربرد دارد و در این پروژه استفاده شد عبارتند از: روش‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱، پراش پرتو ایکس^۲ میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM)، آنالیز عنصری و اسپکتروفتومتر^۵ (UV- vis).

۱-۸-۱ طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

طیف‌سنجی مادون قرمز براساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. برخی اطلاعاتی که می‌توان از طیف‌سنجی FT-IR به دست آورد شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در ملکول‌های آن برای آنالیز برخی داروهای حاوی نانوذرات است [۱۳].

۱-۸-۲ پراش پرتو ایکس

این دستگاه بر مبنای پراش یا همان تفرق اشعه X کار می‌کند. برای اینکه پراش انجام شود چند شرط

- 1 . Fourier Transform Infrared spectroscopy
- 2 . X-Ray Diffraction
- 3 . Transmission Electron Microscopy
- 4 . Scanning Eleetron Microscopy
- 5 . UV- Vishible spectrophotometer

لازم است: باید امواج متفرق شده توسط همه اتم‌هایی در یک صفحه کریستالی، هم فاز باشند. برای ایجاد چنین شرطی، سطح نمونه نباید خیلی پستی و بلندی داشته و از طرفی زاویه برخورد پرتو به سطح نمونه و زاویه تفرق باید برابر باشند [۱۰].

۱-۸-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری

خواص مواد نانو ساختاری به شکل و اندازه آن‌ها بستگی دارد و از این رو مطالعه پیرامون شکل، اندازه و آرایش مواد نانو ساختاری از نظر فهم پدیده‌های موجود و در نهایت استفاده از آن‌ها در کاربردهای مختلف ضروری است. روش‌های مختلفی برای تعیین شکل و اندازه ذرات به کار می‌رود که از جمله آن‌ها می‌توان به میکروسکوپ الکترونی عبوری اشاره کرد [۱۳]. TEM برای بسیاری از اتم‌ها، بزرگ‌نمایی را تا ۴۰۰ هزار برابر به آسانی می‌توان به دست آورد و از اتم‌ها با بزرگ‌نمایی‌های بزرگتر از ۱۵ میلیون برابر نیز می‌تواند عکسبرداری نمود [۱۵].

اساس کار در میکروسکوپ الکترونی عبوری به این صورت است که برخورد الکترون با ماده شامل سازوکارهای مختلفی می‌باشد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به برخورد و تولید الکترون ثانویه؛ پس پراکندگی و پیش پراکندگی تولید اشعه x و الکترون اوژه اشاره کرد. با توجه به برهمکنش‌های موجود، تحلیل نتایج هر یک از این سازوکارها داده‌هایی را از شکل به اندازه، ساختار و ترکیب شیمیایی ماده بدست می‌دهد [۱۳].

۱-۸-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی

اولین میکروسکوپ الکترونی روبشی در سال ۱۹۴۲ ساخته شد و اولین نمونه تجاری آن در سال ۱۹۶۵ وارد بازار گردید. محبوبیت SEM نسبت به TEM در تصاویر با وضوح بیشتر و به صورت سه بعدی و همچنین مراحل کمتری برای آماده‌سازی قطعه دارد. از این میکروسکوپ برای بررسی سطوح خارجی استفاده می‌شود. SEM قادر است تا تصاویری با بزرگ‌نمایی بین ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ نمونه اولیه تولید نماید.

تصاویر با وضوح بالا و به صورت سه بعدی که توسط SEM تولید می‌گردند می‌تواند در حین تحلیل شکل و ساختار قطعه به کار برده شوند [۱].

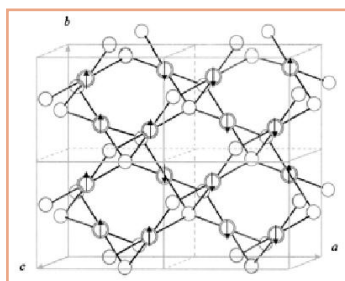
۱-۸-۵ طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی

طیف‌سنجی مولکولی مبتنی بر تابش فرابنفش، مرئی و مادون قرمز به طور وسیعی برای شناسایی و تعیین تعداد زیادی از گونه‌های آلی و معدنی به کار گرفته می‌شود. طیف‌سنجی VU-vis معمولا در تجزیه کمی کاربرد دارد. گروه‌های عاملی آلی سیر نشده که در ناحیه فرابنفش و مرئی جذب می‌شوند رنگساز نامیده می‌شود که رنگ‌های آزو را می‌توان جزء این گروه قرار داد [۱۶].

تغییر رنگ یک روش مفید و قابل استفاده برای بررسی تغییر شیمیایی محلول‌های یون‌های فلزی به نانوذرات فلزی پراکنده شده است. نانوذرات پراکنده شده فلزی عناصر گروه II (Cu, Ag و Au) دارای یک رنگی از قرمز تا زرد هستند. موقعیت پیک با توجه به اندازه و میزان لخته شدن تغییر می‌کند. پیک جذبی سایر نانوذرات اغلب در منطقه UV است و شناسایی آن دشوار است [۱۷].

۱-۹ اکسید مس (CuO)

نانوذرات اکسید فلزی در حال حاضر در مقیاس زیادی برای کاربردهای صنعتی ساخته می‌شود [۱۸]. اکسید مس به خوبی شناخته شده است که یک نیمه هادی نوع P با ساختار شبکه منوکلینیک دارای باند انرژی $1/2$ الی $1/7$ الکترون ولت در دمای اتاق و با پارامترهای شبکه $a = 4/684$, $b = 3/425$, $c = 5/129$ و $\beta = 99/47$ است [۱۹]. ساختار بلوری اکسید مس در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: ساختار بلوری از اکسید مس

نانوذرات اکسید مس در سال‌های اخیر به دلیل خواص کاتالیزوری، فتوکاتالیزوری، ضد باکتری، مغناطیسی، نوری، الکتریکی و الکترونیکی، ضد میکروبی، آنتی اکسیدانی و مکانیکی مورد توجه دانشمندان و محققان فناوری نانو قرار گرفته است [۲۱-۲۲].

از کاربردهای نانوذرات اکسید مس می‌توان به کاتالیزور، فتوکاتالیزوری، حسگر گازی [۱۸]، سلول‌های الکتروشیمیایی، سلول‌های خورشید، نانو ابزارهای کاتالیزوری [۲۱]، کاتالیزور ناهمگن تخریب اکسید نیتروژن با آمونیاک و اکسیداسیون، هیدروکربن و فنل [۲۲]، محصولات دارویی، استفاده در باتری‌های یون لیتیم، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، [۲۳] نام برد.

نانوذرات CuO با درصدهای مختلفی از آهن به عنوان ناخالصی توسط روش شیمیایی سل-ژل در دمای °C ۴۰۰ تهیه شدند. تاثیر افزایش ناخالصی بر خواص ساختاری و ضدباکتری نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. خواص ضدباکتری نمونه‌ها، بر روی باکتری *Escherichia coli* (E. Coli) آزمایش شد. نتایج حاکی از آن است که با افزودن ناخالصی آهن خواص ضدباکتری نمونه‌ها افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. منحنی رشد باکتری گرم منفی *E. Coli* در حضور نانوذرات CuO طی ۱۰ ساعت نشان می‌دهد که افزودن درصد ناخالصی آهن تا میزان ۱۵٪ رشد باکتری تا حد قابل توجهی کند شده است [۱۹].

نانوذرات اکسید مس با استفاده از روش تجزیه حرارتی سنتز شد. خواص ضد میکروبی آن‌ها در برابر گونه‌های مختلف باکتری‌ها مورد آزمایش و رفتار آنتی‌اکسیدانی نانوذرات CuO سنتز شده، با ۲-۲ دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل هیدرات (DPPH) رادیکالی آزاد بررسی قرار گرفت. فعالیت ضد میکروبی نانوذرات در میکروارگانیسم‌های *S. Aureus*، *E. Coli*، *P. Aeruginosa* BS3 و *B. Circulens* BP2 مورد بررسی قرار گرفت. حضور نانوذرات CuO در محیط کشت میکروب‌ها باعث کاهش سرعت رشد آن‌ها شده است. داس و همکارانش از آزمایش ضد میکروبی بر روی نانوذرات اکسید مس به این نتیجه رسیده‌اند که این نانوذرات قابلیت از بین بردن و کنترل رشد میکروب‌ها را دارند. افزایش غلظت CuO باعث نقص در

عملکرد آنزیم‌های سلول‌های میکروبی شده و سرعت رشد آن‌ها را کند می‌کند. برای بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدان نانوذرات اکسید مس، DPPH به عنوان منبع رادیکال و CuO به عنوان جاذب رادیکال استفاده شده است. محلول DPPH دارای رنگ بنفش تیره است که با اضافه کردن نانوذرات اکسید مس به تدریج بی‌رنگ یا زرد کم رنگ می‌شود. درصد فعالیت آنتی‌اکسیدانی DPPH در نانوذرات CuO باعث کاهش درصد جذب در طول موج 517 nm می‌گردد [20].

سون و همکارانش نانوذرات اکسید مس با روش کلئوئید حرارتی سنتز و خواص نوری و الکتریکی آن را بررسی کردند. به منظور مطالعه خواص الکتریکی نانوذرات اکسید مس اندازه‌گیری طیف‌سنجی فوتوالکترون پراش اشعه ایکس (XPS) انجام گرفت. جهت بررسی خواص نوری اندازه‌گیری جذب و فتولومینسانس (PL) انجام گرفت که نتایج نشان دهنده اختلاف انرژی نانوذرات اکسید مس در 300 K در طیف جذبی 3/63 eV است. به دلیل کاهش ابعاد اکسید مس دامنه تغییرات طیفی تا مشاهده رنگ آبی رسیده است. در طیف PL نانوذرات CuO اوج انتشار در منطقه آبی رنگ مشاهده و FWHM از طیف PL بسیار کوچک است که نشان دهنده کیفیت بلوری در نانوذرات اکسید مس است [21].

نانوذرات اکسید مس بطور گسترده به عنوان کاتالیزور به دلیل شرکت در واکنش‌های اکسیداسیون- کاهش مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانوگل اکسید مس با ساختار منوکلینیک از طریق روش احتراق محلول سنتز شد. خواص نوری و فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت فتوکاتالیزوری نانوگل CuO سنتزی در تخریب متیل اورانژ تحت تابش نور بررسی شد. با اضافه کردن نانوگل CuO به محلول متیل اورانژ تحت تابش نور UV، مشاهده شد که مقدار جذب متیل اورانژ با افزایش زمان تابش کاهش یافته است. یعنی فعالیت فتوکاتالیزوری نانوگل CuO زیاد شده است. با تشکیل جفت‌های الکترون- حفره در سطح نانوگل CuO فعالیت فتوکاتالیزوری CuO نیز افزایش می‌یابد. خواص نوری نانوگل CuO سنتز شده نیز بررسی و طیف جذب نوری، نوار پهنی در 302 nm و جذب

ضعیفی در 572 nm مشاهده می‌شود. این نوارهای جذبی نشان دهنده آن است که عدد اکسایش مس از صفر به ۲ افزایش یافته است. اختلاف نوار انرژی نانوگل CuO در ناحیه $1/2 \text{ eV}$ است، در حالی که در نانوگل CuO سنتزی، 3 eV است. افزایش اختلاف نوار انرژی می‌تواند به اثر کوانتومی نسبت داد. افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری مشاهده شده با مطالعات جذب نوری هم‌خوانی دارد [۲۴].

۱-۱۰ اهمیت فرآیند اصلاح سطح

نانوذرات با اندازه‌های مختلف بین اشیاء و میکروذرات (به عنوان مثال اتم) مورد توجه هستند. نانوذرات خواص فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و مکانیکی مختلفی دارند و اندازه ذرات کوچک آن‌ها باعث کارایی مختلف آن‌ها می‌شود. کاربردهای موثر نانوذرات به دو عامل سنتز و اصلاح سطح آن‌ها بستگی دارد. اصلاح سطح ویژگی‌های نانوذرات را بهبود و باعث عدم انباشتگی در آن‌ها می‌شود [۲۵].

گاهی کنترل پراکندگی نانوذرات در داخل محیط آلی دشوار می‌شود. سطح بیشتر نانوذرات معدنی نظیر فلزها و اکسیدهای فلزی قطبی و آبدوست می‌باشد. بنابراین تمایل اندرکنش آن‌ها با محیط‌های آلی بسیار کم بوده؛ بطوری که این امر موجب محدودیت در کارایی نانو ذرات در چنین محیط‌هایی می‌شود. جهت غلبه بر این مشکل سطح، نانوذرات را به صورت شیمیایی اصلاح می‌کنند [۲۶].

همچنین جهت بهبود و یا تغییر پراکندگی نانوذرات و سازگاری آن‌ها به مواد دیگر، روش‌های متفاوت اصلاح سطح فیزیکی و شیمیایی مورد نیاز است. سطح نانوذرات برای تغییر خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی، فتوکاتالیزوری، آب‌گریزی و آب‌دوستی، زیست سازگار، اتصال به یک ماتریکس آلی از طریق پیوندهای شیمیایی، مقاومت در برابر خوردگی و سایش، ضریب شکست، ترشوندگی و هدایت الکتریکی اصلاح شوند [۲۵].

به منظور کنترل سطح نانوذرات و کاربردهای آنان در صنعت و زیست‌پزشکی، درک عمیقی از خواص اساسی نانوذرات ضروری است. با توجه به کارآیی مناسب، اصلاح سطح نانوذرات را می‌توان به روش‌های

جزئی شیمیایی، مکانیکی و شیمیایی، غشاء خارجی، سطح انرژی بالا، استری شدن و واکنش‌های جفت شدن و پیوند زدن نام برد. با توجه به فرآیند اصلاح سطح و یا پیوند بر روی سطح ذرات، این فرآیند باعث کاهش نیروی سطحی گروه‌های هیدروکسیل می‌شود و در نتیجه مانع از متراکم شدن و به هم چسبیدن نانوذرات می‌شوند [۲۵].

ترکیب‌های پلیمری، سیلان، اسیدهای چرب، آمینواسیدها و برخی مولکول‌های آلی در فرآیند اصلاح سطح نانوذرات به کار می‌روند که به برخی از آنها اشاره می‌شود.

وانگ و همکارانش سطح نانوذرات Al_2O_3 و $CaCO_3$ را به کمک اسیدهای چرب (اسید استئاریک، پالمیتیک و لوریک) در کلروفرم و دمای محیط اصلاح کردند. آن‌ها نشان دادند که با اصلاح سطح نانوذرات Al_2O_3 و $CaCO_3$ به وسیله اسیدهای چرب، رفتار نانوذرات از آبدوستی به آب‌گریزی تغییر یافت و همچنین نانوذرات اصلاح شده پراکندگی خوبی در محیط آلی داشته‌اند [۲۶].

هانگ و همکارانش سطح نانوذرات ZnO را با اسید اولئیک در حلال ۰- زایلن در دمای $50^\circ C$ اصلاح کردند. فرآیند اصلاح سطح باعث تشکیل یک پیوند کووالانسی بین گروه‌های هیدروکسیل سطح نانوذرات اکسید روی و مولکول‌های آلی زنجیر بلند شده است. این فرآیند باعث بهبود سازگاری نانوذرات اصلاح شده توسط اسید اولئیک با ماتریکس آلی شده و همچنین باعث افزایش پراکندگی نانوذرات اصلاح شده نسبت به نانوذرات بدون پوشش گردیده است [۲۷].

پوس توماس و همکارانش برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید قلع و دوپ شده با آنتیموان از عامل پراکنده کننده اکریلیک در متانول یا مخلوط متانول- آب استفاده کردند. با اتصال ۳- متاکریلات پروپیل تری متوکسی سیلان (MPS) به نانوذرات اکسیدی عمل اصلاح سطح انجام گردید. بسته به موقعیت مولکول‌های MPS، مقدار MPS مورد نیاز برای پوشش دادن سطح ذرات اکسیدی تخمین زده شده است. اگر مولکول MPS با جهت‌گیری عمود بر سطح عمل کند، مقدار تخمینی $6/9 \mu mol/m^2$ است. اگر

به موازات سطح، پیوند هیدروژنی بین کربونیل- MPS و یک گروه هیدروکسیل از سطح اکسید ایجاد شود مقدار تخمینی $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ برای نشان دادن یک لایه روی سطح اکسید فلزی کافی است. نمونه‌ای که با MPS تنها اصلاح شده و یک تک لایه روی اکسید فلزی ایجاد کرده، یک پراکندگی پایداری از خود نشان نمی‌دهد. در حالی که نمونه دیگر با اضافه کردن n- پروپانول باعث پایدار شدن و پراکندگی بهتر گردیده است [۲۸].

ابتدا نانوذرات اکسید روی با روش رسوب همگن سنتز شد. سپس روشی موثر برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید روی با اصلاح کننده پلی متیل متاکریلات (PMMA) انجام گرفت. روش اصلاح سطح به این صورت بود که به نانوذرات ZnO، عامل جفت شده سیلان KH570 افزوده شد که در پی آن پیوندهای دوگانه بر روی سطح نانوذرات ZnO نشانده شد. سپس پلیمریزاسیون پیوندهای رادیکال در محیط غیر آبی انجام گرفت. نانوکامپوزیت بدست آمده توسط FT-IR، TG، آزمایش رسوبی، TEM و XRD بررسی و شناسایی شده است. نتایج FT-IR و TG نشان داده که زنجیره‌های پلیمری به صورت کووالانس بر سطح نانوذرات ZnO قرار گرفته است. همچنین افزایش غلظت مونومر می‌تواند درصد پیوند را زیاد کند و در پی آن باعث افزایش پراکندگی شود.

برای کاهش تجمع و انباشتگی در میان نانوذرات و بهبود سازگاری آنان با ماتریکس آلی، پلی استایرن به عنوان اصلاح کننده به نانوذرات اکسید روی در یک محیط غیر آبی پیوند زده شد. آزمایش‌ها نشان داد که نانوذرات ZnO لخت (بدون پوشش) فعالیت فتوکاتالیزوری از خود نشان می‌دهند، در حالی که نانوذرات اصلاح شده با پلی استایرن تقریباً هیچ گونه فعالیت فتوکاتالیزوری از خود نشان نداده‌اند. اصلاح سطح توسط پلیمر ایجاد شده تجمع نانوذرات را کاهش داده و به تشکیل یک تعلیق پایدار در حلال‌های آلی کمک می‌کند [۲۹].

برای آماده سازی سیلیس تقویت شده با پلی متیل متاکریلات (PMMA) در ابتدا از سیلیس با عامل جفت شده سیلان (G-متا کریلات پروپیل تری متوکسی سیلان و KH570) طی فرآیند پلیمریزاسیون عملیات اصلاح سطح انجام گرفت. نانوذرات سیلیکا اصلاح شده بوسیله آنالیزهای مختلف بررسی شد. نتایج نشان دهنده خواص مکانیکی، دمای انتقال شیشه، سختی سطح، استحکام خمشی و همچنین مقاومت به ضربه نانوذرات سیلیکا پوشش داده شده با PMMA نسبت به نانوذرات سیلیکا بدون پوشش بهبود یافته است [۲۵].

سطح نانوذرات TiO_2 از طریق فرآیند پلیمریزاسیون پلاسما، با اسید اکریلیک اصلاح شد. اصلاح سطح نانوذرات از طریق پلیمریزاسیون روشی است که با توجه به محیط واکنش آن، می توان فرآیندهای واکنش را به خوبی کنترل کرد. در طی پلیمریزاسیون پلاسما، گونه واکنش ایجاد شده توسط الکترون ها و یون هایی با انرژی بالا به سطوح نانوذرات برخورد می کنند. اسید اکریلیک به شکل یک لایه فیلم از طریق از دست دادن انرژی و یا پیوند شیمیایی بر روی سطح نانوذرات TiO_2 قرار می گیرد. رفتار پراکندگی نانوذرات TiO_2 بدون پوشش و پوشیده شده با اسید اکریلیک در اتیلن گلیکول با روش ته نشینی نهایی تجزیه و تحلی شد. نتایج اصلاح سطح نانوذرات TiO_2 اصلاح شده نشان دهنده بهبود پراکندگی نانوذرات TiO_2 و مانع از تجمع و کلوخه شدن نانوذرات می گردد [۳۰].

کوچک ترین نانوذره ساخته شده در مقایس با ابعاد پروتئین (۵ nm) در یک سلول بیولوژیکی، نانو ذره را برای نشان دار (برچسب زدن) زیستی^۱ مناسب می سازد. برای چنین کارایی با هدف بیولوژیکی، نانو ذرات نیاز به روابط بیومعدنی نظیر بیوپلیمر (کلاژن^۲) با مولکول های کوچک تک لایه ای دارند. کاربردهای بیولوژیکی و دارویی نیاز به نانوذرات محلول در آب دارند که مجبور باشند بطور یکنواخت در سیستم های بکار گرفته پخش شوند. برای جلوگیری از متراکم شدن نانوذرات در آب باید سطح نانوذرات غیر فعال (اثر

1. Bio- tagging (Labeling)
2. Collagen

ناپذیر) باشد تا پخش شدن کامل رخ دهد. برای کمپلکس بیومولکولی و برای پخش کامل در سیستم‌های آبی بایستی اصلاح سطح انجام گیرد. در این راستا چاولا^۱ و همکارانش ابتدا نانو ذرات ZnO دوپه شده با Cu را از طریق واکنش حالت جامد با استفاده از پیش ماده‌های استات روی و استات مس با نسبت مولی ۱ به ۵ تهیه کردند. در مرحله بعد این نانوذره (ZnO:Cu) را به محلول تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) در اتانول اضافه کردند. بعد از خارج کردن رسوب و کلسینه کردن در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، نانو ذره ZnO:Cu/SiO₂ پوشیده با سیلیس بدست آمد. این نانو ذره خاصیت لومینسانس از خود نشان داده و با محیط بیولوژیکی سازگاری خوبی داشته است [۳۱].

آن‌ها همچنین سطح نانو ذره ZnO:Cu را به وسیله پلی متیل متاکریلات (PMMA) هم اصلاح کردند. نتایج، پراکندگی خوب نانو ذره پوشیده با PMMA را نشان می‌دهد. هنگامی که پلیمر PMMA روی سطح نانو ذره ZnO:Cu پیوند یابد، فضای بین نانو ذره را پر کرده و مانع تجمع آن می‌گردد. پراکندگی یکنواخت و خوب این نانو ذره اصلاح شده آن را جهت کارایی در سیستم‌های آبی نظیر ماتریکس (محیط) بیولوژیکی و دارویی مناسب می‌سازد.

اصلاح سطح موفقیت آمیز و رابط سطحی بیومعدنی، باعث کارایی مناسب نانو ذره ZnO:Cu در پروپ‌های فلورسنت در مقیاس نانو در کاربردهای بیولوژیکی و دارویی نظیر داروسازی هدف‌دار، تشخیص بیماران حساس به تابش و نشان‌دار در سلول‌های بیولوژیکی می‌شود. جذب مؤثر تابش UV بوسیله نانو ذره ZnO:Cu باعث به کارگیری آن در کرم‌های ضد آفتاب گردید.

کاو و ژانگ سطح نانوذرات ZnO را به وسیله سیلیکای حاصل از طریق فرآیند سل-ژل با استفاده از پیش ماده‌های تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و دی متیل دی اتوکسی سیلان (DEMS) اصلاح کردند. در این تحقیق تشکیل یک لایه‌ی پوشش یافته از مواد ترکیبی آلی و معدنی (سیلیکای اصلاح شده با ترکیب آلی)

منجر به خاصیت آب‌گریزی، افزایش سازگاری با فاز آلی و کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری به طور قابل توجهی شده است به طوری که از نانوذرات ZnO اصلاح شده علاوه بر کاربرد عملی در لوازم آرایشی، می‌توان در پوشش‌هایی که نیاز به محافظت در برابر UV دارند استفاده کرد [۳۲].

به منظور اصلاح سطح نانوذرات TiO_2 از دو نوع عامل اتصال سیلان ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) و ۳- ایزو سیاناتو پروپیل تری متوکسی سیلان (IPTMS) استفاده شد. برای بررسی تغییرات ایجاد شده آزمایش‌های ترکیب سطحی، پتانسیل زتا و فعالیت فتوکاتالیزوری بر روی سطح نانوذرات اصلاح شده صورت گرفت. نتایج FT-IR نشان دهنده این واقعیت است که فرآیند اصلاح سطح بر روی نانوذرات TiO_2 با موفقیت انجام گردید و گروه‌های عاملی آلی توسط پیوند شیمیایی $Si-O-Ti$ بر روی سطح نانوذرات TiO_2 ایجاد گرفته است. همچنین مقدار پتانسیل زتا برای نانوذرات اصلاح شده با عامل جفت شده سیلان ($A-TiO_2$ و $I-TiO_2$) افزایش یافته و پراکندگی نانوذرات را تحت تاثیر قرار داده است. فعالیت فتوکاتالیزوری $A-TiO_2$ و $I-TiO_2$ نیز بررسی گردید و نتایج نشان دهنده کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری نسبت به نانوذرات بدون پوشش است [۳۳].

زهان^۱ و همکارانش لایه پلی‌ایمیدی^۲ بر روی سطوح بالایی و زیرین اکسید مس قرار دادند. واکنش تبادل یونی بین K^+ و Cu^{2+} از طریق هیدرولیز بازی KOH انجام گرفت. پایداری حرارتی و خصلت چسبندگی تهیه شده کامپوزیت (CuO - polyimide) نسبت به پلی‌آمید بدون پوشش بهتر بوده است [۳۴].

نانوذرات اکسید مس بوسیله روش سل- ژل سنتز و از اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) در نقش پوشش دهنده بر روی سطح آن و جهت کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذرات CuO استفاده شد. بر اساس نتایج حاصل از طیف‌سنجی نانوذرات CuO پوشش داده با EDTA خواص نوری بهتری نسبت به نانوذرات CuO از خود نشان داده است [۳۵].

1. Zhan
2. Polyimide

۱-۱۱ اسیدهای چرب

تاکنون بیش از هفتاد اسید چرب که همگی دارای زنجیره هیدروکربنی طولانی با یک عامل کربوکسیل انتهایی هستند شناسایی شده است. بعضی از آن‌ها اشباع شده و برخی دارای یک، دو یا سه پیوند دوگانه هستند و گروهی در زنجیر خود دارای شاخه‌های جانبی نیز می‌باشند. تعداد کربن‌ها در اسیدهای چرب به استثنای چند مورد، همیشه زوج است. فرمول کلی اسیدهای چرب $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ که n از صفر تا ۴۰ تغییر می‌کند.

اسیدهای چرب غیر اشباع دارای نقطه ذوب پایین‌تری نسبت به اسیدهای چرب اشباع هستند و هر چه تعداد کربن اسید چرب بیشتر شود، نقطه ذوب بالاتر می‌رود. پیوند دوگانه در اسیدهای غیر اشباع بیشتر بین کربن ۹ و ۱۰ بوده و این پیوند دوگانه تقریباً در تمامی اسیدهای چرب غیر اشباع طبیعی در وضعیت ایزومر هندسی سیس است. اسیدهای چرب با زنجیر طویل در آب غیر محلول هستند ولی در محیط قلیایی محلول‌اند.

اسید استئاریک^۱ یک اسید اشباع شده با نام رسمی اسید اکتا دکانوئیک^۲ در طبقه‌بندی آیوپاک می‌باشد. این ترکیب مومی شکل و جامد با فرمول شیمیایی $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ یا $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ، جرم مولکولی $284/48 \text{ g/mol}$ و دمای ذوب $69/6$ درجه سانتی‌گراد است.

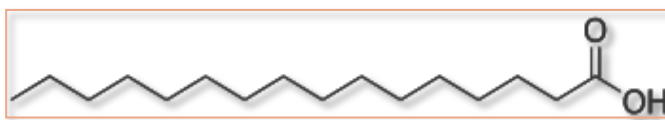
اسید پالمیتیک^۳ یک اسید اشباع شده با نام آیوپاک اسید هگزا دکانوئیک^۴ و با شکل ظاهری بلورهای سفید، فرمول مولکولی $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ یا $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ، جرم مولکولی $256/42 \text{ g/mol}$ و دمای ذوب $62/9$ درجه سانتی‌گراد است [۳۶].

ساختار مولکولی اسید استئاریک و اسید پالمیتیک در شکل‌های ۱-۳ و ۱-۴ آورده شده است.

-
- 1 . Stearic acid
 - 2 . Octadecanoic acid
 - 3 . Palmitic acid
 - 4 . Hexadecanoic acid



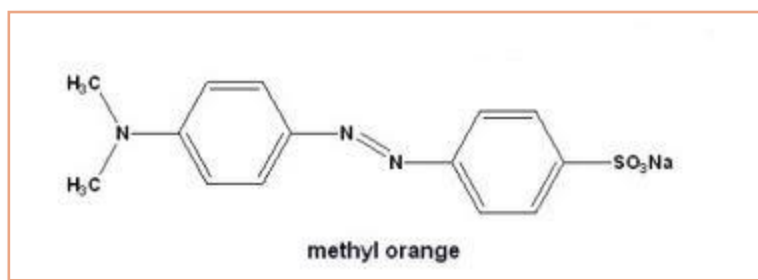
شکل ۱-۳: ساختمان مولکولی اسید استئاریک



شکل ۱-۴: ساختمان مولکولی اسید پالمیتیک

۱۲-۱ رنگ‌های آزو

در دسته‌بندی کلی رنگ‌ها، رنگ‌های آزو بزرگترین نماینده کلاس رنگ‌ها یا به عبارتی دیگر تا ۷۰ درصد از رنگ‌ها را به خود اختصاص می‌دهند. به ترکیب‌هایی آزو گفته می‌شود که دارای واحد ساختاری $R-N=N-R$ باشند، که در آن R و R هر کدام می‌توانند گروه‌های آلیفاتیک یا آروماتیک باشند. به دو دلیل این مواد رنگزا اهمیت ویژه‌ای دارند؛ اول اینکه قدرت رنگی بالایی دارند و دوم اینکه از مواد واسطه-ای ایجاد می‌گردند که فام‌های متنوع رنگ را ایجاد می‌کنند. از مهم‌ترین رنگ‌های آزو می‌توان به متیل-اورانژ (MO) اشاره کرد که ساختار آن در شکل ۱-۶ آورده شده است [۳۷].



شکل ۱-۵: ساختار گسترده متیل اورانژ

متیل اورانژ با فرمول شیمیایی $C_{14}H_{14}N_3Na_3S$ یک ترکیب شیمیایی با جرم مولی $327/33 \text{ g/mol}$ می‌باشد. دمای ذوب کمتر از 300 درجه سانتی‌گراد و در آب محلول است. متیل اورانژ یکی از شناساگرهای PH است. رنگ این ماده در محیط اسیدی قرمز و در محیط بازی زرد است. نام آیوپاک متیل اورانژ، ۴-دی متیل آمینو آزو بنزن ۴-سولفونیک اسید است.

۱-۱۳ فتوکاتالیزوری

واژه فتوکاتالیزور ترکیبی از دو کلمه فتو و کاتالیزور است و نقش نور و کاتالیزور را به طور همزمان در تسریع یک واکنش شیمیایی نشان می‌دهد. تفاوت کاتالیزور با فتوکاتالیزور در این است که در کاتالیزور تشکیل یک حد واسط باعث پیشرفت یک واکنش می‌شود ولی در فتوکاتالیزور در اثر تابش نور UV یا نور خورشید یک جفت الکترون-حفره ایجاد که سبب تسریع واکنش می‌گردد [۳۷].

متداول‌ترین فتوکاتالیزورها، ترکیبات نیمه هادی‌ها هستند. برای تخریب مواد رنگی توسط تکنیک فتوکاتالیزور از نیمه هادی‌های مختلفی مانند TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , MoS_2 , NiO , SnO_2 , Cu_2O , In_2O_3 و غیره در نقش فتوکاتالیزور استفاده می‌شود.

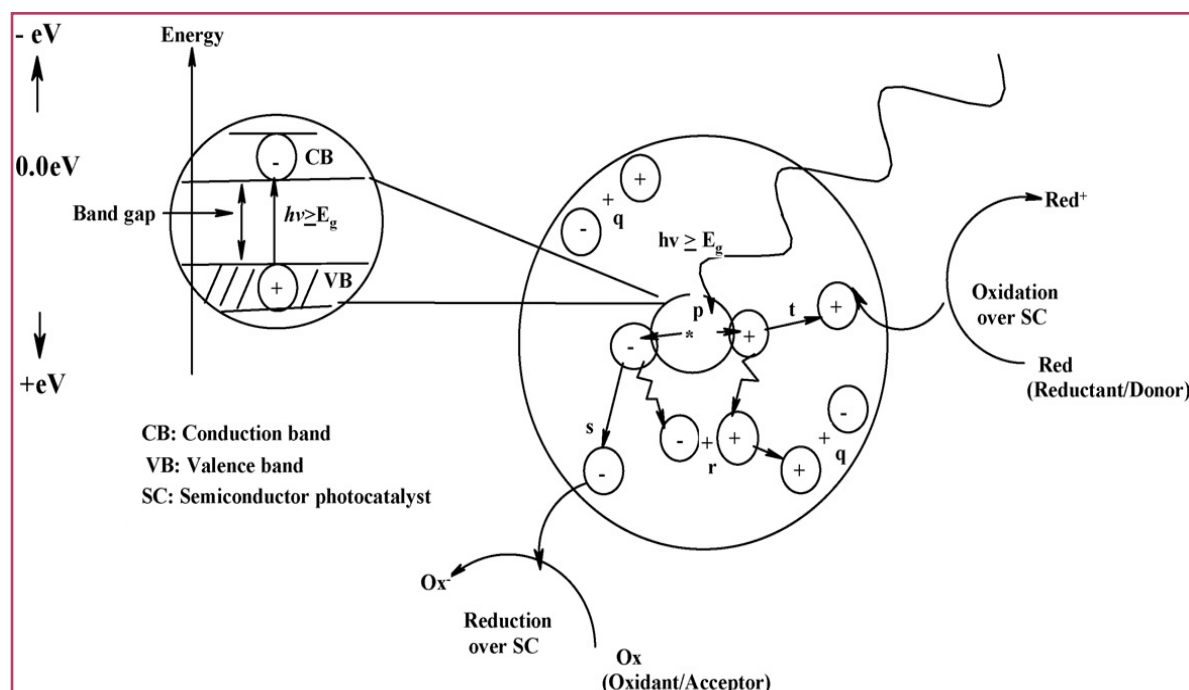
نیمه‌هادی‌هایی که بخواهند در نقش فتوکاتالیزور مورد استفاده قرار بگیرند باید دارای ویژگی‌های زیر باشند. عنصر شیمیایی تشکیل دهنده این ماده باید قادر باشد به طور برگشت‌پذیر وضعیت ظرفیت خود را تغییر دهد تا بتواند بدون اینکه تجزیه شود حفره‌ها (h^+) و الکترون‌ها (e^-) در خود جای دهد. این عنصر نباید یک وضعیت پایدار داشته باشد. فاصله تراز مناسب (شکاف انرژی)، پایداری در برابر خوردگی و سایش، از نظر نوری فعال، قابل استفاده در ناحیه نور مرئی و نزدیک به نور UV، پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا، هزینه پایین، غیر سمی و از نظر بیولوژیکی و شیمیایی خنثی باشد تا در نقش کاتالیزور و در نهایت فتوکاتالیزور مناسب باشد [۳۷ و ۳۸].

۱-۱۴ مکانیسم فرآیند فتوکاتالیزوری

مرحله اول فرایند فتوکاتالیزوری، تولید جفت‌های الکترون-حفره است. شکل ۱-۷ نشان می‌دهد نوری با انرژی بزرگتر از شکاف انرژی نیمه هادی جذب شود یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل می‌گردد. الکترون‌های تحریک شده می‌توانند بطور مستقیم یا غیر مستقیم رادیکال هیدروکسیل تولید کنند که این رادیکال‌ها مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند.

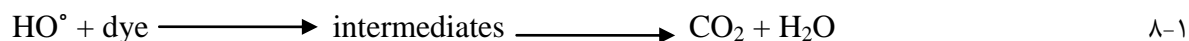
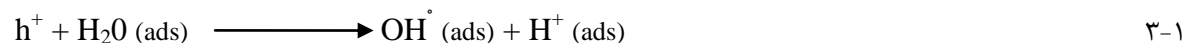
جفت‌های حفره- الکترون ایجاد شده در اثر تابش نور ۴ مسیر متفاوت را طی می‌کند. الکترون و حفره روی سطح نیمه هادی با هم ترکیب می‌شوند (مسیر q) که به آن باز ترکیب سطحی گفته می‌شود. در مسیر I الکترون و حفره در داخل ذرات نیمه هادی با هم ترکیب شده و باز ترکیب حجمی را ایجاد می‌کنند. این زوج الکترون- حفره در این دو مسیر ناپایدار است و در کمتر از نانو ثانیه به حالت اولیه خود بر می‌گردد و انرژی جذب شده را به صورت گرما آزاد خواهد کرد. بنابراین جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون- حفره قبل از اینکه واکنش شیمیایی رخ دهد مهم است.

اما در مسیر t و s اساس فرآیند اکسایش و کاهش است. در اثر مهاجرت الکترون‌ها و حفره‌ها به سطح نیمه هادی، الکترون به ذرات آلی یا معدنی تبدیل شده و یا به حلال منتقل می‌شوند و فرآیند اکسایش و کاهش رخ می‌دهد. الکترون می‌تواند باعث کاهش اجزاء پذیرنده الکترون شود که مسیر s را ایجاد می‌کند؛ و حفره تولید شده در باند ظرفیت می‌تواند روی سطح نانوذرات نیمه هادی مهاجرت و با اجزاء دهنده الکترون ترکیب شود و عمل اکسایش رخ دهد که مسیر t را نشان می‌دهد [۳۹ و ۴۰].



شکل ۱-۷: شماتیکی از مراحل تخریب فتوکاتالیستی

نیمه هادی‌ها اکسیدهای فلزی فعال نوری هستند که در فرآیندهای فتوکاتالیزوری برای تخریب آلاینده‌های رنگی به کار می‌روند. معادله ۲-۱ تا ۸-۱ فرآیند تولید الکترون-حفره و تخریب رنگ مورد نظر را نشان می‌دهد [۴۰].



در این پروژه ابتدا سطح نانوذرات اکسید مس (II) توسط اسید استئاریک و اسید پالمیتیک اصلاح شد. در مرحله بعد عوامل موثر در فرآیند اصلاح سطح نظیر مقدار ماده اصلاح کننده، زمان و دمای واکنش اصلاح توسط آزمایش درجه چربی دوستی مورد بررسی و موارد بهینه آن تعیین شد. سرانجام رفتار پراکندگی نانوذرات اصلاح شده در حلال‌های آلی و همچنین خاصیت فتوکاتالیزوری آنان بر روی متیل اورانژ تحت تابش فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت.

فصل دوم

بخش تجربی و

آزمایشگاهی

۲-۱ مواد شیمیایی مورد نیاز

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش به همان صورت که خریداری شده؛ استفاده گردید و هیچ گونه عملیات خالص سازی روی آنها انجام نشده است. نانوذره اکسید مس خریداری شده علاوه بر درجه خلوص ذکر شده دارای مساحت سطح ویژه $80 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه کوچکتر از ۲۲ نانومتر می باشد. در جدول ۱-۲ کلیه مواد شیمیایی استفاده شده با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آنها آورده شده است.

جدول ۱-۲: مواد شیمیایی به کار گرفته شده

ردیف	نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	نام شرکت سازنده	درجه خلوص
۱	اکسید مس	CuO	نوترینو	۹۹/۵٪
۲	اسید استتاریک	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	مرک آلمان	۹۷٪
۳	اسید پالمیتیک	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	نوترینو	۹۵٪
۴	کلروفرم	CHCl ₃	مرک آلمان	۹۹/۸٪
۵	متانول	CH ₃ OH	مرک آلمان	۹۹/۹٪
۶	متیل اورانژ	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	فلوکا	۹۹٪
۷	n- هگزان	C ₆ H ₁₄	مرک آلمان	۹۵٪
۸	دی اکسان	C ₄ H ₈ O ₂	مرک آلمان	۹۹٪
۹	تترا کلرید کربن	CCl ₄	مرک آلمان	۹۹/۸٪
۱۰	دی کلرو متان	CH ₂ Cl ₂	مرک آلمان	۹۹٪
۱۱	تترا هیدرو فوران	C ₄ H ₈ O	مرک آلمان	۹۹٪

۲-۲ تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر (۱۰۰۰ ppm) متیل اورانژ، ۰/۰۵ گرم از متیل اورانژ در یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه به دست آمده؛ سایر محلول‌های استاندارد از رقیق کردن محلول استاندارد فوق تهیه گردید.

۳-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده

* دستگاه FT-IR: از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل WQF- 510A FTIR و شرکت RAY LEIG به منظور مطالعه و بررسی پیوندهای تشکیل شده استفاده شد. همچنین برای تهیه قرص از KBr استفاده گردید.

* پراش پرتو X: طیف‌های پراش پرتو اشعه ایکس توسط دستگاه Bruker – D8 ثبت شد.

* آنالیز CHN: آنالیز عنصری توسط دستگاه Herdms CHN-O-Rapid Analyzer انجام گرفت.

* طیف SEM: جهت بررسی مورفولوژی سطوح نانوذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی شرکت Hitachi مدل S4160 استفاده گردید.

* فتوراکتور: آزمایش‌های تخریب و رنگبری فتوکاتالیستی رنگدانه متیل اورانژ در یک فتوراکتور که در آزمایشگاه شیمی طراحی و ساخته شد؛ انجام گرفت.

* طیف سنجی UV-Vis: جهت ثبت طیف‌های مرئی - ماوراء بنفش از یک اسپکتروفوتومتر مرئی - ماوراء بنفش شیمادزو مدل UV-160 با یک جفت سل کوارتز یک سانتی متری استفاده شد.

* **دستگاه اولتراسونیک:** این دستگاه از طریق ایجاد امواج صوتی التراسوند در محیط آب در اثر پدیده فیزیکی Cavitation برای تولید و آماده‌سازی نانوذرات، فرآوری سوسپانسیون همگن کردن محلول‌های شیمیایی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲-۴ طراحی و ساخت فتوراکتور

با توجه به اینکه خرید یک فتوراکتور کامل هزینه بالایی را در برداشت، تصمیم گرفته شد که فتوراکتور لازم برای آزمایش‌های واکنش‌های فتوراکتور در آزمایشگاه طراحی و ساخته شود. به این منظور یک مکعب با ابعاد $50 \times 50 \times 50$ سانتی متر طراحی گردید، که دیواره‌های آن از چوب ساخته شد. به منظور جلوگیری از ورود تابش‌های ناخواسته به داخل دستگاه و نیز خروج تابش مضر UV از دستگاه تمام جداره‌های آن به خوبی پوشانده شد. یک همزن مغناطیسی برای همزدن محلول واکنش در داخل فتوراکتور تعبیه شد. برای تابش UV، لامپ ۵۰ وات پر فشار جیوه بر روی پایه لامپ با ارتفاع قابل تنظیم قرار گرفت به گونه‌ای که نور لامپ کامل به سطح محلول آزمایش بتابد.

۲-۵ اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس (II)

به منظور اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس (II)، ۰/۱ گرم اسید چرب شامل اسید استئاریک و اسید پالمیتیک به طور جداگانه در ۲۰ میلی‌لیتر کلروفرم در دمای محیط حل شد. به محلول شفاف فوق یک گرم نانو ذرات اکسید مس اضافه گردید؛ و محلول حاصل طی ۶۰ دقیقه در دمای اتاق (25°C) بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. نانوذرات اصلاح شده از سوسپانسیون حاصل به وسیله سانتریفیوژ جدا و پس از سه بار شستشو با کلروفرم در 100°C خشک شد. و به این ترتیب نانوذرات اصلاح شده اکسید مس (II) تهیه گردید.

به روش مشابه بالا مقادیر مختلفی (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ گرم) از اسید استئاریک و نیز پالمیتیک در ۲۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل شد و اصلاح سطح بر روی یک گرم نانوذرات اکسید مس (II) انجام گرفت.

۲-۶ اندازه‌گیری درجه چربی دوستی^۱

درجه چربی دوستی نانوذرات اصلاح شده اکسید مس (II) بوسیله پراکنده کردن مقدار معینی از آن در آب و سپس تیتراسیون آن با حلال آلی متانول تعیین شد [۲۷]. هنگامی که نانوذرات اکسید مس اصلاح نشده (بدون پوشش) در آب قرار گیرند؛ سریعاً رسوب می‌کنند. در حالی که نانوذرات اصلاح شده با اسید استئاریک و اسید پالمیتیک بر روی سطح آب شناور و با افزودن متانول رسوب می‌کنند.

۰/۱ گرم نانوذرات اصلاح شده در ۲۰ میلی‌لیتر آب با اضافه کردن متانول از طریق بورت و تکان دادن شدید، نانوذرات اصلاح شده با متانول مرطوب و به تدریج رسوب می‌کنند. از طریق حجم متانول مصرفی میزان، چربی دوستی طبق رابطه (۱-۲) محاسبه می‌شود. در این رابطه V حجم متانول مصرفی بر حسب میلی‌لیتر و عدد ۲۰ نیز مربوط به حجم آب اولیه است.

از اندازه‌گیری درجه چربی دوستی به عنوان معیاری برای بهینه‌سازی روش اصلاح سطح استفاده شد. درجه چربی دوستی برای نانوذرات اصلاح شده با مقادیر مختلفی (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ گرم) از اسید استئاریک و پالمیتیک طبق آزمایش و روش فوق محاسبه گردید.

$$LD = \left(\frac{V}{V + 20} \right) \times 100 \quad (1 - 2)$$

¹. Lipophilic degree (LD)

۷-۲ بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی

مقدار اصلاح کننده (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک)، دما و زمان واکنش از عوامل مؤثر بر میزان چربی دوستی هستند. جهت بررسی عوامل فوق ابتدا یک پارامتر را متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته می‌شد.

۱-۷-۲ بررسی اثر مقدار اصلاح کننده

شش محلول با مقادیر متفاوت (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ گرم) از اسید چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) در ۲۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل و یک گرم نانوذرات اکسید مس به آن اضافه گردید، مخلوط حاصل طی یک ساعت و در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا فرآیند اصلاح سطح انجام شود. بعد از جدا کردن نانوذرات اصلاح شده از محلول سوسپانسیون حاصل بوسیله سانتریفیوژ و شستشو ۳ باره آن‌ها با کلروفرم و خشک شدن در آن 100°C آزمایش چربی دوستی روی سطح نمونه‌های فوق به صورت زیر انجام گرفت.

۰/۱ گرم نانوذرات اصلاح شده شناور در ۲۰ میلی‌لیتر آب با افزودن مقادیر متفاوتی از متانول از طریق بورت و ته نشین شدن ذرات انجام می‌گرفت. درجه چربی دوستی طبق رابطه ۲-۱ محاسبه و نتایج مربوط در جداول ۱-۳، ۲-۳ و شکل‌های ۱۰-۳ و ۱۱-۳ آورده شده است.

۲-۷-۲ بررسی اثر زمان اختلاط در اصلاح سطح

هفت محلول از ۰/۱ گرم اسید چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) در ۲۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل گردید و یک گرم نانوذرات اکسید مس به آن اضافه شد. عملیات اختلاط بر روی همزن مغناطیسی به طور جداگانه در زمان‌های (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه) در دمای اتاق (25°C) انجام گردید.

بعد از جدا کردن نانوذرات اکسید مس (II) اصلاح شده از سوسپانسیون حاصل، شستشو با کلروفرم و خشک شدن در آن 100°C ، درجه چربی دوستی آن‌ها به صورت زیر اندازه‌گیری شد.

۰/۱ گرم نانوذرات اصلاح شده شناور در ۲۰ میلی‌لیتر آب با افزودن مقادیر متفاوتی از متانول طریق بورت و ته نشین شدن ذرات انجام می‌گرفت. از حجم مصرفی متانول و رابطه ۱-۲ درجه چربی دوستی محاسبه و نتایج مربوطه در جداول ۳-۳ و ۴-۳ آورده شده است. همچنین نمودار درجه چربی دوستی بر حسب زمان برای نمونه‌های اصلاح شده با اسید استئاریک و اسید پالمیتیک ترسیم و در شکل‌های ۳-۱۲ و ۳-۱۳ آورده شده است.

۳-۷-۲ بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح

شش محلول از ۰/۱ گرم اسید چرب (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) در ۲۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل کرده و به محلول شفاف فوق یک گرم ذره اکسید مس اضافه شد؛ واکنش در زمان ۶۰ دقیقه به طور جداگانه در دماهای مختلف ۱۵-، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد (تحت رفلکس) بر روی همزن مغناطیسی همزده شد تا عملیات اصلاح سطح انجام شود. بعد از جدا کردن نانوذرات اصلاح شده از سوسپانسیون حاصل به وسیله سانتریفیوژ و شستشو ۳ باره با کلروفرم و جداسازی با سانتریفیوژ و خشک شدن در آن 100°C جهت تعیین درجه چربی دوستی به روش زیر مورد آزمایش قرار گرفت:

۰/۱ گرم نانوذرات اصلاح شده شناور در ۲۰ میلی‌لیتر آب با افزودن مقادیر متفاوتی از متانول از طریق بورت و ته نشین شدن ذرات انجام می‌گرفت. درجه چربی دوستی با استفاده از رابطه ۱-۲ و حجم متانول مصرفی محاسبه شد. نتایج مربوط به حجم متانول مصرفی و درجه چربی دوستی در جداول ۳-۵، ۳-۶ و همچنین نمودار مربوط به درجه چربی دوستی بر حسب دما در شکل‌های ۳-۱۴ و ۳-۱۵ آورده شده است.

۸-۲ بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری نانو ذرات اکسید (II)

گزارشات و آزمایش‌های مختلف نشان داد که نانوذرات CuO با داشتن خصلت نیمه رسانا با اختلاف انرژی کم قابلیت تخریب رنگدانه‌های صنعتی مثل متیل اورانژ را دارند. بنابراین فعالیت فتوکاتالیزوری نانوذرات CuO بر روی متیل اورانژ به صورت زیر بررسی شد:

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیل اورانژ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر (۱۰ ppm) تهیه و به یک بشر منتقل گردید. سپس ۰/۱ گرم نانوذرات اصلاح نشده اکسید مس به محلول فوق افزوده شد. مخلوط به کمک همزن مغناطیسی همزده؛ و داخل یک راکتور فتوشیمیایی قرار داده شد.

در ابتدا مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه به منظور جذب و واجذب در داخل راکتور فتوشیمیایی در تاریکی و سپس تحت تابش نور UV طی ۴۲۰ دقیقه (۸ ساعت) قرار گرفت. هر ۱۲۰ دقیقه ۴ میلی لیتر نمونه برداری شده و توسط دستگاه سانتیفریوژ (طی ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه) فرآیند جداسازی ذرات معلق از محلول متیل اورانژ انجام گردید و جذب محلول در طول موج ۴۶۴ نانومتر (nm) اندازه‌گیری شد.

با استفاده از رابطه (۲-۲) که در آن A_0 جذب اولیه محلول متیل اورانژ در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و A_t جذب محلول در زمان‌های t است؛ درصد تخریب فتوکاتالیزور محاسبه گردید.

مشابه روش فوق برای محاسبه درصد تخریب فتوکاتالیزور نانوذرات اکسید مس اصلاح شده با اسید استتاریک، در مقادیر متفاوت از اصلاح کننده (۰/۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷) نیز فرآیند فتوکاتالیزوری انجام گردید و نتایج آن‌ها در نمودارهای درصد تخریب شکل ۳-۱۷ آورده شده است.

$$C = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (2 - 2)$$

۲-۹ پراکندگی نانوذرات در محیط آلی

به منظور بررسی پراکندگی نانوذرات اصلاح شده با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک در حلال‌های آلی از روش ته نشینی به صورت زیر استفاده شد.

۳۰ میلی گرم از نانوذرات اکسید مس اصلاح شده با اسید استتاریک و پالمیتیک در ۳۰ میلی لیتر از حلال‌های متفاوت (دی اکسان، n-هگزان، دی کلرومتان، تتراهیدروفوران و تتراکلریدکربن) به طور جداگانه اضافه گردید. سر ظروف به طور کامل پوشانده تا از تبخیر و فرار حلال جلوگیری شود. نمونه‌ها ۱۵ دقیقه در دمای محیط تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا اختلاط کامل بین نانوذرات اصلاح شده و حلال انجام گیرد. پس از قرار دادن نمونه‌ها در محیطی آرام زمان ته‌نشینی نانوذرات تعیین گردید.

همچنین پراکندگی نانوذرات اکسید مس بدون پوشش نیز در حلال‌های آلی، فوق انجام و نتایج ماندگاری هر دو نانوذرات اصلاح شده و نشده با هم مقایسه شد که در بخش ۳-۱۵ آورده شده است.



فصل سوم

بحث و

نتیجه گیری

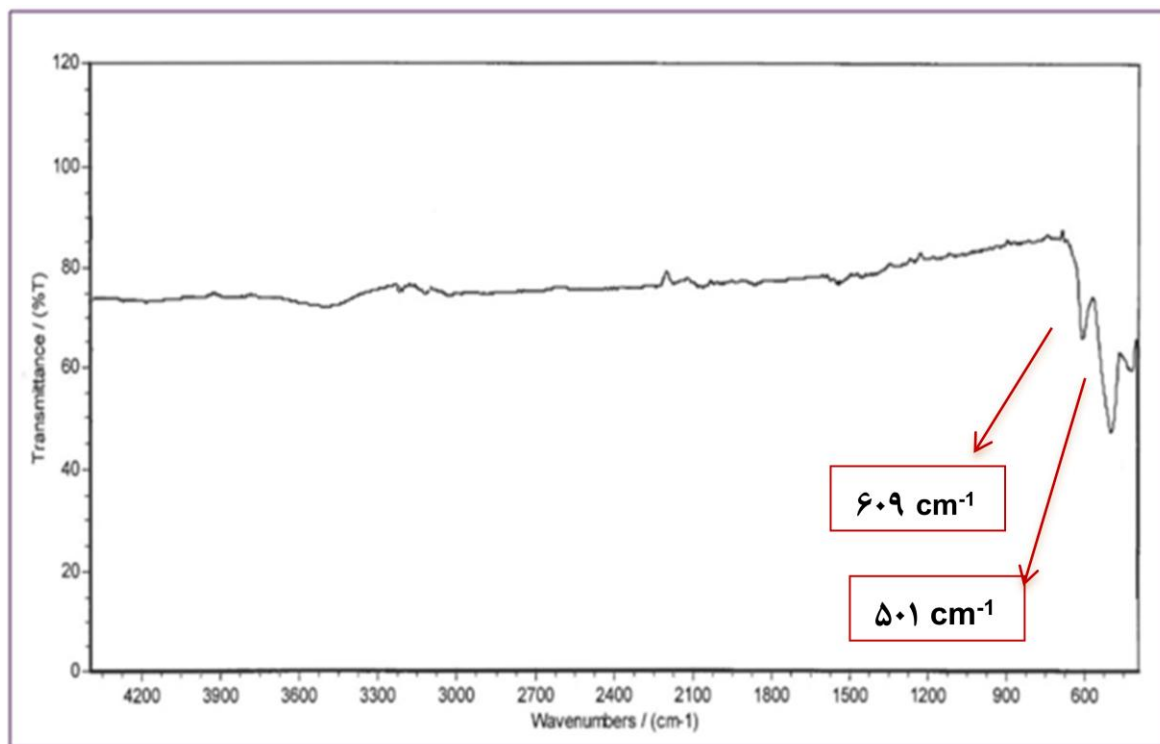
۳-۱ مشخصه یابی نانوذرات اصلاح شده

پس از اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک جهت اثبات درستی در اصلاح سطح و بررسی مورفولوژی سطوح، بر روی نمونه‌های اصلاح نشده و اصلاح شده آنالیزهای مختلفی انجام گرفت که در ادامه نتایج این آنالیزها بیان می‌گردد.

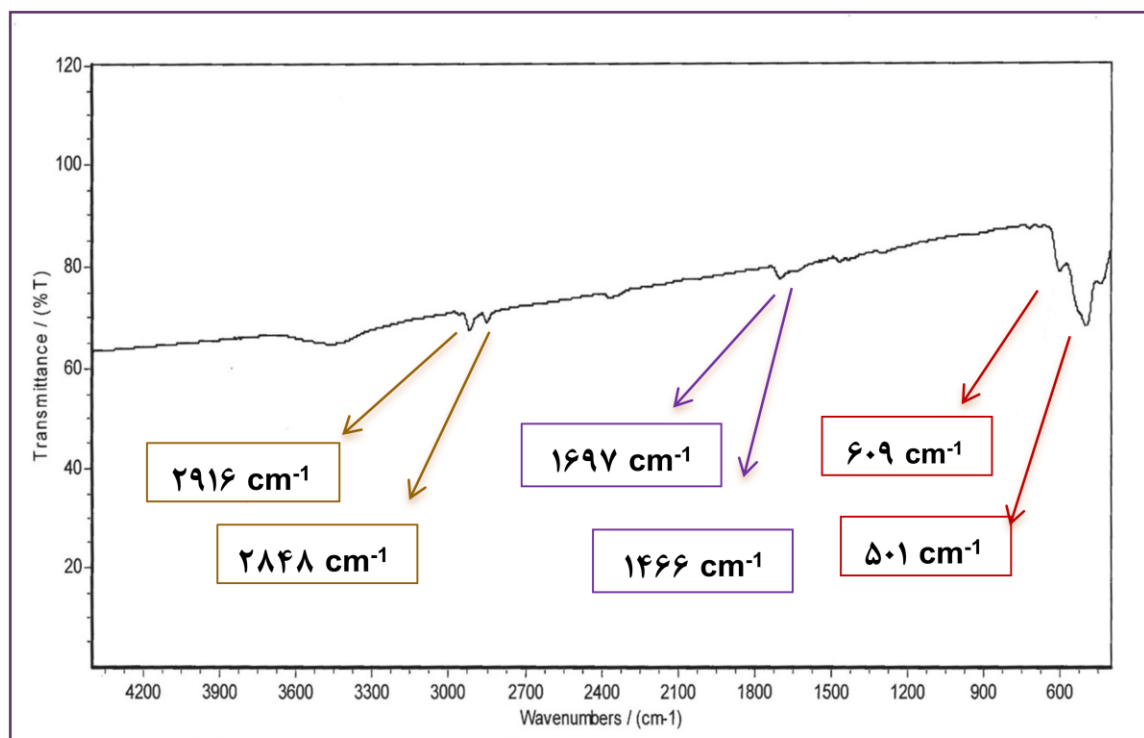
۳-۱-۱ بررسی طیف FT-IR

طیف FT-IR مدت طولانی است که به عنوان یک ابزار قدرتمند برای ارائه اطلاعات در مورد طبیعت اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار گرفته است. نوارهای جذبی مربوط به اکسیدهای فلزی به طور کلی زیر 1000 cm^{-1} مشاهده می‌شوند [۴۱]. طیف FT-IR نانوذرات اکسید مس اصلاح نشده (CuO) در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. مشاهده دو نوار جذبی قوی در نواحی 501 cm^{-1} و 609 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند Cu-O در نانوذرات اکسید مس است [۲۳].

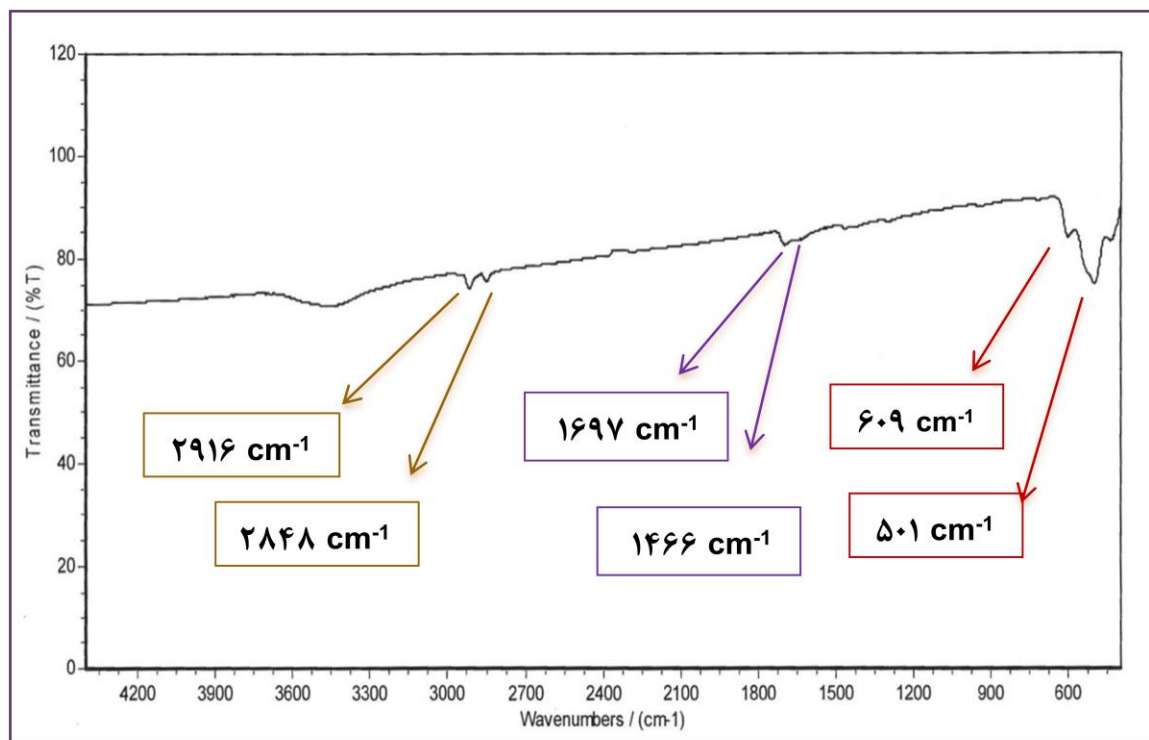
در طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانوذرات اکسید مس اصلاح شده با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک که به ترتیب در شکل‌های ۳-۲ و ۳-۳ آورده شده، علاوه بر نوار جذبی مربوط به Cu-O، نوارهای جذبی مشاهده شده در نواحی 2848 cm^{-1} و 2916 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های متیل و متیلن موجود در اسکلت اسیدهای چرب پوشاننده بر روی سطح نانوذرات اکسید مس است. دو نوار دیگر یعنی 1697 cm^{-1} و 1466 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به فرکانس کششی ضد متقارن و متقارن کربونیل (C=O)، گروه کربوکسیلات اسید چرب متصل به سطح نانو ذرات CuO نسبت داد [۲۶]. وجود دو نوار جذبی متیل و متیلن در طیف FT-IR شکل‌های ۳-۲ و ۳-۳ نشان دهنده انجام فرآیند اصلاح بر سطح نانوذرات اکسید مس است.



شکل ۳-۱: طیف FT-IR نانوذرات CuO اصلاح نشده



شکل ۳-۲: طیف FT-IR نانوذرات CuO اصلاح شده به وسیله اسید استتاریک



شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانوذرات اصلاح شده به وسیله اسید پالمیتیک

۲-۱-۳ بررسی طیف XRD

به منظور تعیین ساختار و بررسی اثر اصلاح سطح بر ساختار بلوری نانوذرات اکسید مس (II)، پراش پرتو X بر روی نمونه‌های بدون پوشش و اصلاح شده نانوذرات ثبت گردید و طیف XRD آن‌ها در شکل‌های ۴-۳ تا ۶-۳ نشان داده شده است.

شکل ۴-۳ طیف XRD مربوط به نانوذرات اکسید مس بدون پوشش است. اطلاعات به دست آمده از این طیف نشان دهنده ساختار مونوکلینیک اکسید مس با یازده پیک است که با کارت استاندارد JCPDS با شماره ۱۹۱۶-۸۰ مربوط به اکسید مس مطابقت دارد [۲۴]. ثابت‌های شبکه $a=4/684^\circ A$ ، $b=3/425^\circ A$ ، $c=5/129^\circ A$ و $\beta=99/47^\circ$ به دست آمده است. پیک‌های مشخص شده از آنالیز XRD مربوط به 2θ به ترتیب در نواحی $32/4^\circ$ ، $35/4^\circ$ ، $38/6^\circ$ ، $48/6^\circ$ ، $53/3^\circ$ ، $58/1^\circ$ ، $61/4^\circ$ ، $65/7^\circ$ ، $66/2^\circ$ ، $67/9^\circ$ ، $72/3^\circ$ و $74/9^\circ$ ثبت

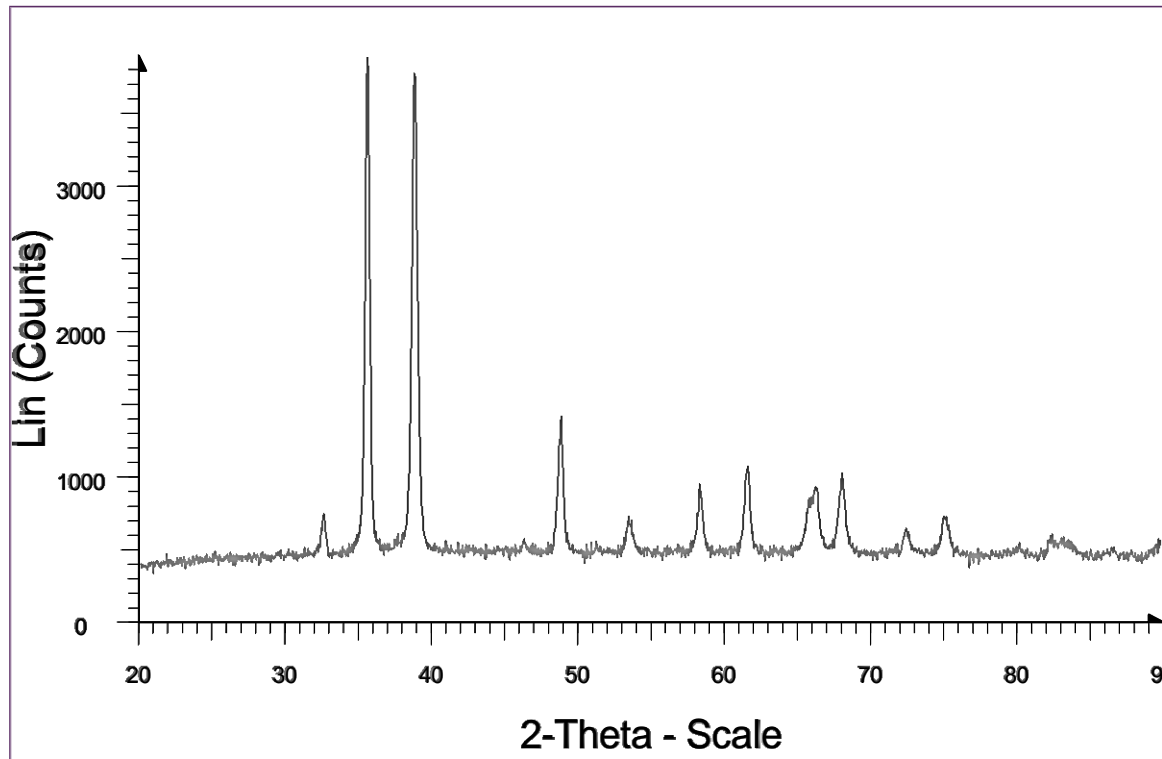
شده که به ترتیب با خطوط تفرق صفحات بلوری (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۲)، (۰۲۰)، (۲۰۲)، (۱۱۳)، (۰۲۲)، (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۰۰۴) مطابقت دارد [۲۴].

مشخصات پیک‌ها در شکل‌های ۳-۵ و ۳-۶ طیف‌های XRD نمونه‌های اصلاح شده با اسیدهای چرب همانند طیف مربوط به نانو ذرات اصلاح نشده با ساختار مونوکلینیک و هیچ ناخالصی به صورت قله مشاهده نشده است. با توجه به آنالیز پراش پرتو X، اصلاح سطح تغییری در ساختار بلوری نانو ذرات اکسید مس ایجاد نمی‌کند.

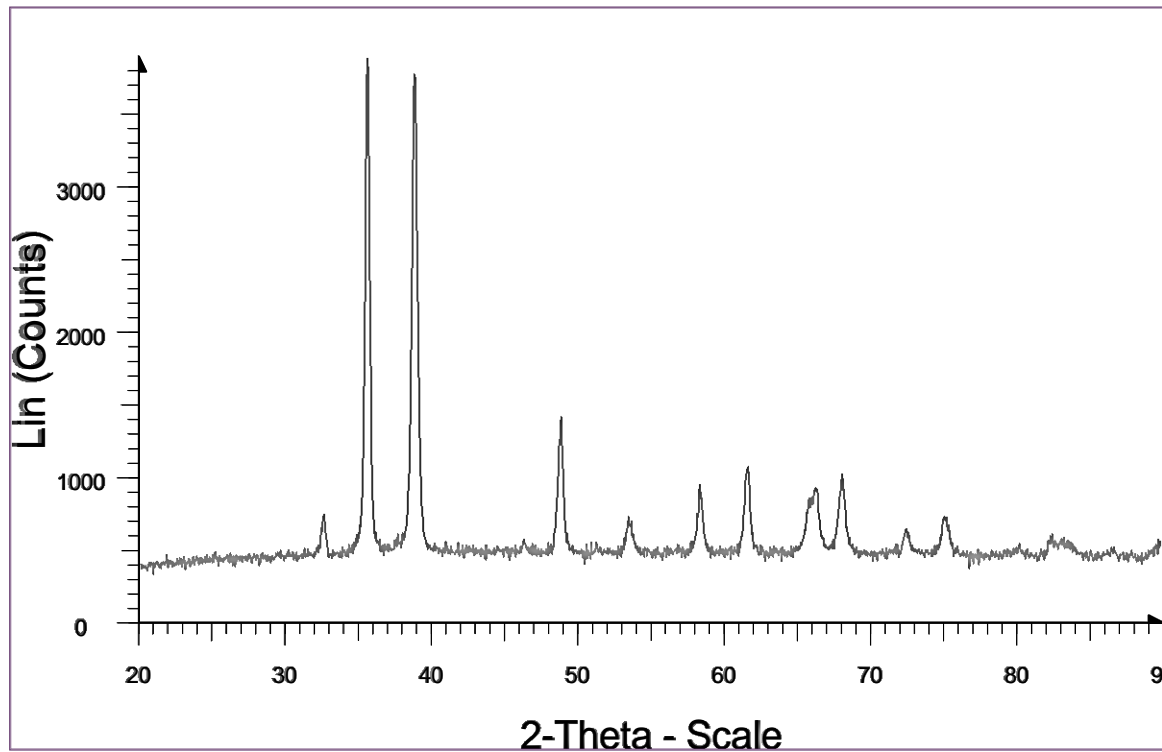
اندازه متوسط نانوذرات اکسید مس و نانو ذرات اکسید مس اصلاح شده به وسیله اسیدهای استئاریک و پالمیتیک با توجه به رابطه دی‌بای-شرر (۳-۱) از طیف‌های XRD مربوطه به ترتیب برابر ۲۲/۴۷، ۲۲/۷۵ و ۲۳/۰۵ نانومتر به دست آمد.

$$D = k\lambda/\beta \cos\theta \quad ۱-۳$$

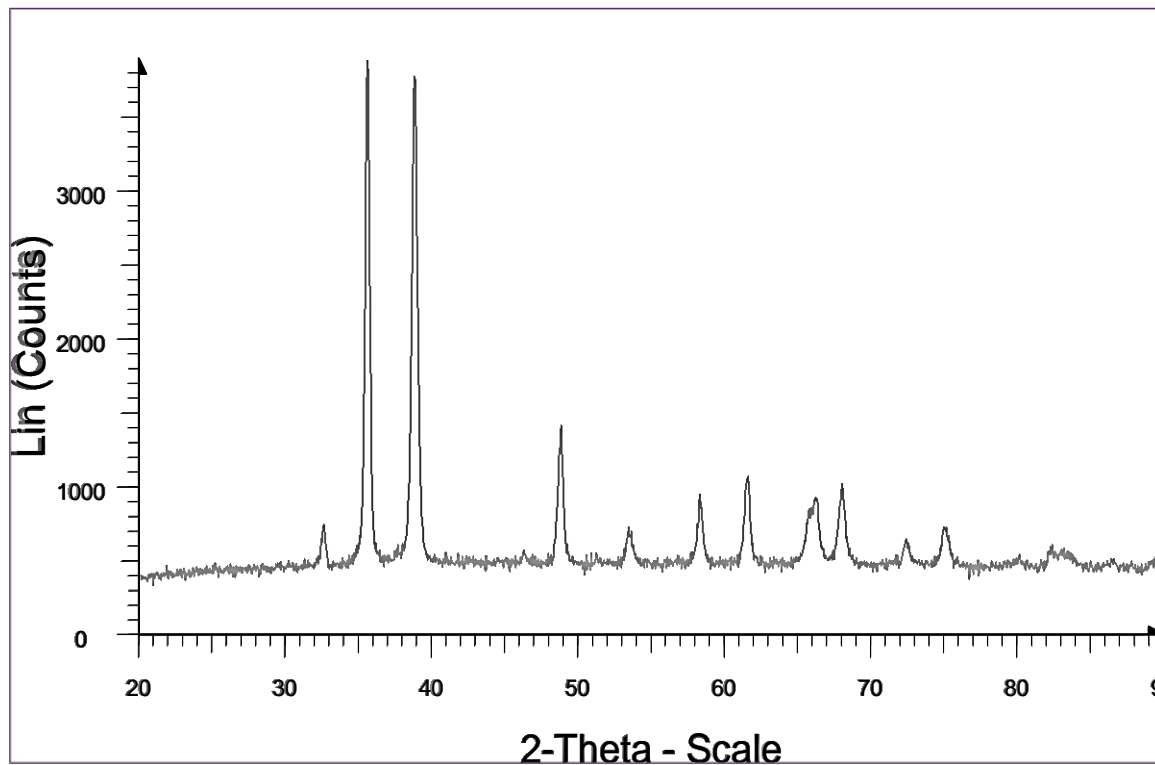
در این رابطه K مقدار ثابت که برابر ۰/۸۹، λ طول موج تابش برابر ۱/۵۴ °A یا ۰/۱۵۴ nm، β پهنای نصف بلندترین پیک بر حسب رادیان برای نانو ذره اکسید مس و نانوذرات اصلاح شده به وسیله اسیدهای استئاریک و پالمیتیک به ترتیب برابر $۶/۴۲ \times 10^{-۳}$ ، $۶/۳۵ \times 10^{-۳}$ ، $۶/۲۶ \times 10^{-۳}$ و θ برابر ۱۷/۷۸° است.



شکل ۳-۴: طیف XRD نانوذرات CuO اصلاح نشده



شکل ۳-۵: طیف XRD نانوذرات CuO اصلاح شده با اسید استتاریک

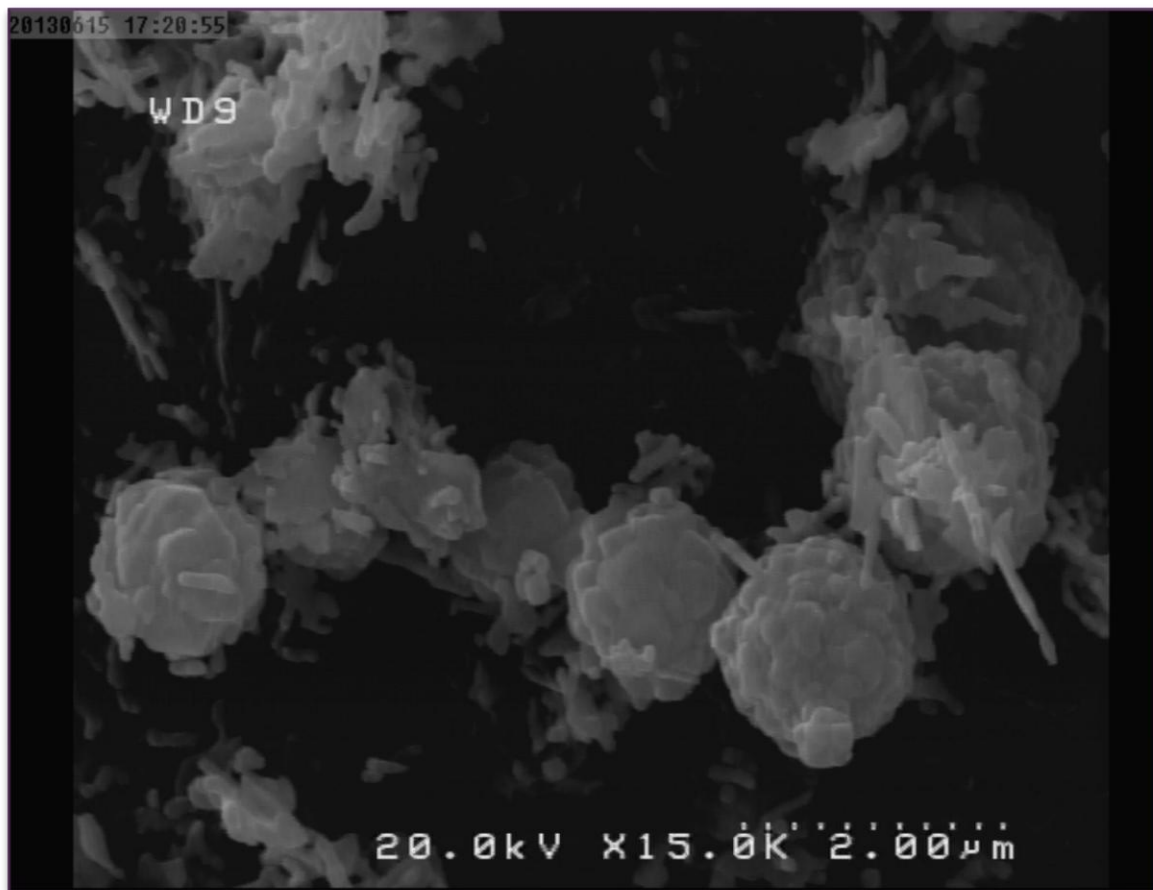


شکل ۳-۶: طیف XRD نانوذرات CuO اصلاح شده با اسید پالمیتیک

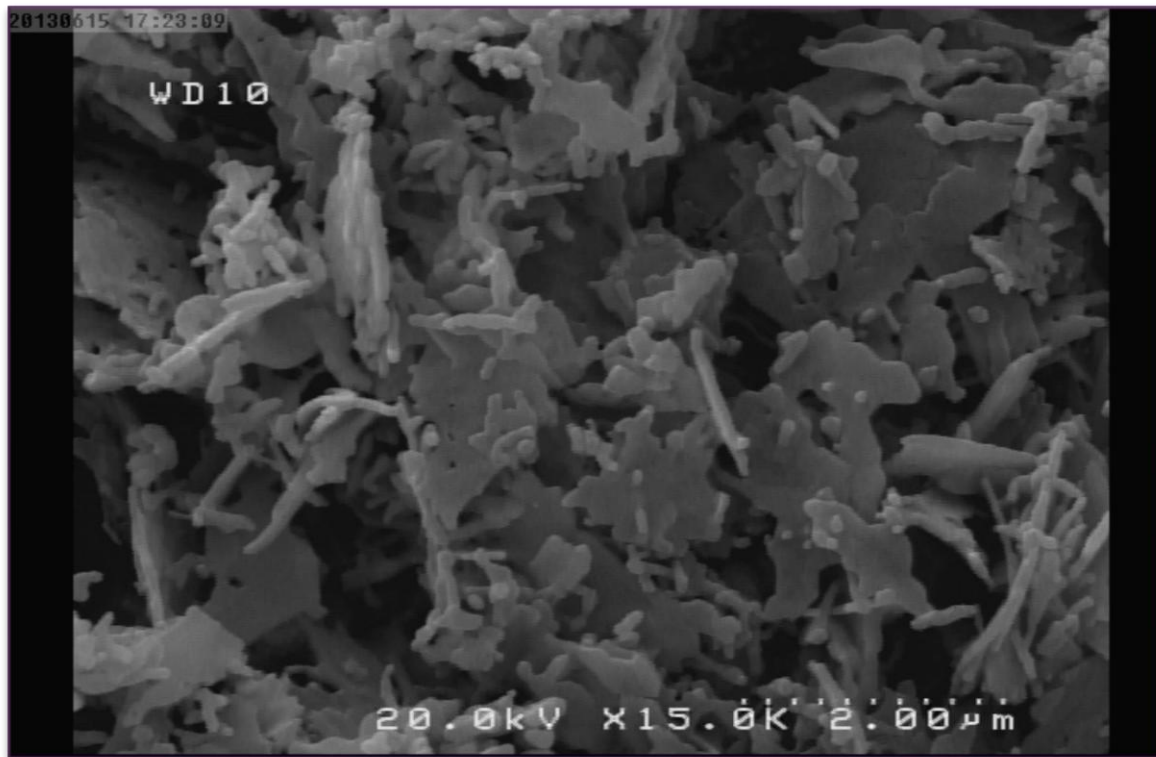
۳-۱-۳ بررسی تصاویر SEM

یک روش موثر برای به دست آوردن تصاویری از سطح نمونه، استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است [۴۲]. به علت سطح ویژه بالا نانوذرات تمایل فراوانی برای متراکم شدن از خود نشان می‌دهند [۴۳]؛ به منظور جلوگیری از کلوخه و متراکم شدن نانوذرات، فرایند اصلاح سطح بر روی آن‌ها می‌تواند مفید واقع و باعث پراکندگی بهتر نانوذرات گردد. بنابراین جهت بررسی تغییرات پراکندگی، تصاویر SEM از نانوذرات اکسید مس (II) بدون پوشش و اصلاح شده با اسید استتاریک و پالمیتیک ثبت گردید و به ترتیب در شکل‌های ۳-۷ الی ۳-۹ نشان داده شده است.

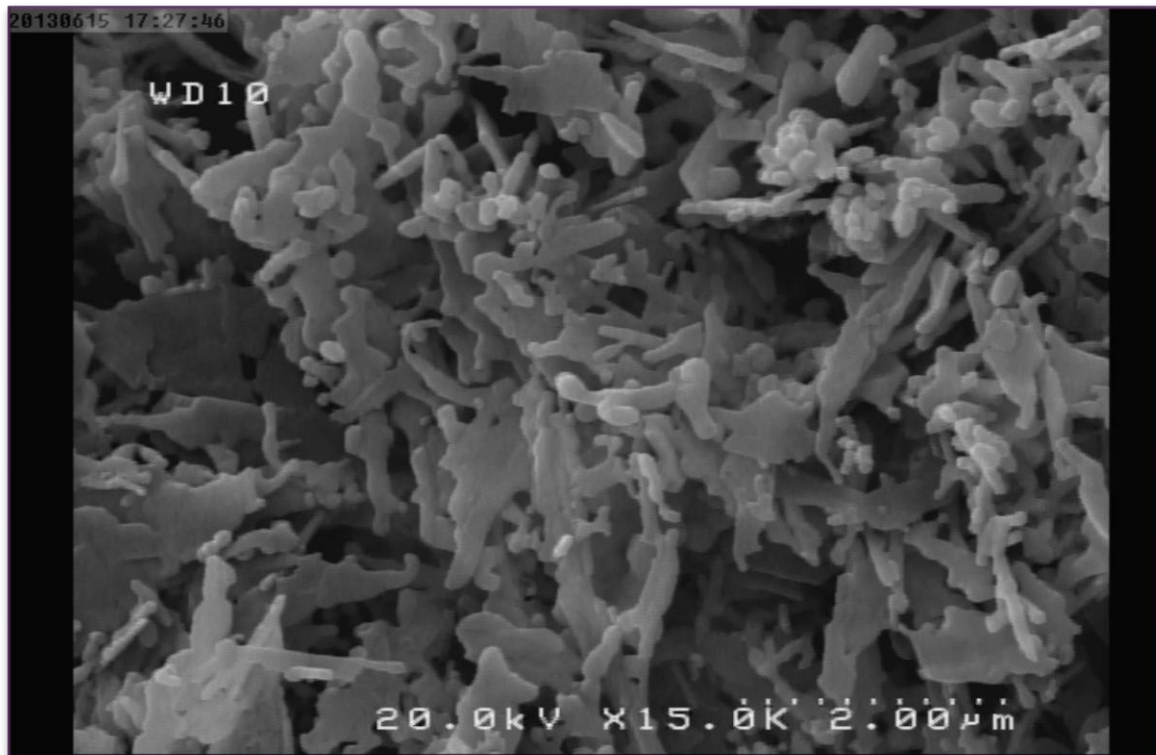
در تصاویر SEM، نانوذرات اکسید مس اصلاح شده با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک نسبت به نانوذرات اصلاح نشده پراکندگی قابل ملاحظه ای مشاهده شده است. این بهبود در پراکندگی نانوذرات، می تواند تاییدی بر اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک باشد.



شکل ۳-۷: تصویر SEM از نانوذرات CuO



شکل ۳-۸: تصویر SEM از نانوذرات CuO اصلاح شده با اسید استتاریک



شکل ۳-۹: تصویر SEM از نانوذرات CuO اصلاح شده با اسید پالمیتیک

۳-۱-۴ آنالیز عنصری CHN

از آنجایی که در سنتز نانوذرات اکسید فلزی از پیش ماده‌ها و حلال‌های آلی استفاده می‌شود، در نتیجه در اجزای تشکیل دهنده نانوذرات سنتزی مقداری ترکیبات آلی مانند هیدروژن و کربن هم مشاهده می‌شود. جهت بررسی اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس (II) توسط اسید استتاریک و پالمیتیک حاوی عناصر کربن و هیدروژن از نمونه‌های اصلاح شده آنالیز عنصری CHN انجام گرفت.

از آنالیز عنصری مربوط به نانوذرات اکسید مس بدون پوشش، 0.301% درصد هیدروژن و 1.443% درصد کربن بدست آمد.

درصد کربن و هیدروژن قرار گرفته به وسیله اسید استتاریک روی سطح نانوذرات CuO به ترتیب 3.743% و 0.1141% به دست آمد که این مقادیر به ترتیب معادل 1.733×10^{-4} و 3.169×10^{-5} میلی مول بر گرم است.

درصد کربن و هیدروژن قرار گرفته به وسیله اسید پالمیتیک روی سطح نانوذرات CuO به ترتیب 3.361% و 0.1112% به دست آمد که این مقادیر به ترتیب معادل 1.75×10^{-4} و 3.475×10^{-5} میلی مول بر گرم است.

۲-۳ بررسی عوامل مؤثر بر درجه چربی دوستی

از عامل چربی دوستی به منظور شرایط مناسب در فرآیند اصلاح سطح استفاده شده است. عوامل متفاوتی نظیر مقدار اصلاح کننده (اسید استتاریک و اسید پالمیتیک)، دمای و زمان واکنش فرآیند اصلاح سطح مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۲-۳ بررسی مقدار اصلاح کننده

همانطور که در بخش ۱-۷-۲ اشاره شد، فرآیند اصلاح سطح با ثابت نگه داشتن دما و زمان واکنش با مقادیر متغییری (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ گرم) از اصلاح کننده‌ها (اسید استتاریک و اسید پالمیتیک) بر روی یک گرم نانوذرات اکسید مس (II) انجام گرفت. سپس آزمایش چربی دوستی برای همه نمونه‌ها انجام و درجه چربی دوستی با استفاده از رابطه ۱-۲ محاسبه گردید. مقادیر چربی دوستی در جداول ۱-۳، ۲-۳ و نمودار شکل‌های ۱۰-۳ و ۱۱-۳ نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار اصلاح کننده (هر دو اسید استتاریک و پالمیتیک) تا ۰/۱ گرم، درجه چربی دوستی افزایش می‌یابد و پس از آن با بیشتر کردن مقدار اصلاح کننده تا ۰/۹ گرم میزان درجه چربی دوستی کم می‌گردد. هنگامی که مقدار اصلاح کننده افزایش می‌یابد، زنجیره طولانی از اسید چرب (اسید استتاریک و اسید پالمیتیک) درگیر یکدیگر شده و مانع از واکنش تراکمی گروه کربوکسیل ($-\text{COOH}$) اسید چرب با گروه هیدروکسیل در سطح نانوذرات اکسید مس می‌شود [۲۷]. با توجه به نتایج مشاهده شده، مقدار بهینه اصلاح کننده‌ها (اسید استتاریک و اسید پالمیتیک) ۰/۱ گرم تعیین شد.

جدول ۳-۱: بررسی اثر مقدار اسید استتاریک بر درجه چربی دوستی

درجه چربی دوستی (LD)	مقدار اتانول مصرف شده (میلی لیتر)	مقدار اصلاح کننده (گرم)	ردیف
۱۹/۴	۴/۸	۰/۰۵	۱
۲۷/۸	۷/۷	۰/۱	۲
۲۴/۴۵	۶/۵	۰/۳	۳
۲۰/۹	۵/۳	۰/۵	۴
۱۸/۴	۴/۵	۰/۷	۵
۱۵/۶	۳/۷	۰/۹	۶

شرایط: نانو ذره: ۱ گرم، کلروفورم: ۲۰ میلی لیتر، دما: ۲۵°C، زمان: ۱ ساعت



شکل ۳-۱۰: بررسی اثر مقدار اسید استتاریک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

جدول ۳-۲: بررسی اثر مقدار اسید پالمیتیک بر درجه چربی دوستی

درجه چربی دوستی (LD)	مقدار اتانول مصرف شده (میلی لیتر)	مقدار اصلاح کننده (گرم)	ردیف
۲۰/۶	۵/۲	۰/۰۵	۱
۲۵/۴	۶/۸	۰/۱	۲
۲۳/۴	۶/۲	۰/۳	۳
۲۲/۵	۵/۸	۰/۵	۴
۱۸/۷	۴/۶	۰/۷	۵
۱۳/۸	۳/۲	۰/۹	۶

شرایط: نانو ذره: ۱ گرم، کلروفورم: ۲۰ میلی لیتر، دما: ۲۵°C، زمان: ۱ ساعت



شکل ۳-۱۱: بررسی اثر مقدار اسید پالمیتیک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

۲-۲-۳ بررسی اثر زمان واکنش اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس

همانطوری که در بخش ۲-۷-۲ اشاره شد با ثابت نگه داشتن مقادیر اصلاح کننده‌ها (۰/۱ گرم) و دمای واکنش (۲۵°C) در زمان‌های متفاوتی فرآیند اصلاح سطح و سپس آزمایش چربی دوستی انجام گرفت. درجه چربی دوستی آن‌ها با استفاده از رابطه (۱-۲) محاسبه گردید. نتایج چربی دوستی در جداول ۳-۳، ۴-۳ و نمودار شکل‌های ۱۲-۳ و ۱۳-۳ نشان داده شده است.

براساس نتایج ارائه شده، زمان واکنش در ۶۰ دقیقه بیشترین درجه چربی دوستی را برای هر دو اسید استتاریک و پالمیتیک در نقش اصلاح کننده نشان داده است. لذا زمان بهینه اصلاح سطح، ۶۰ دقیقه تعیین که در سایر واکنش‌ها نیز بکار گرفته شده است.

جدول ۳-۳: بررسی اثر زمان واکنش اصلاح سطح توسط اسید استتاریک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

درجه چربی دوستی (LD)	مقدار اتانول مصرف شده (میلی لیتر)	زمان (دقیقه)	ردیف
۱۱/۵	۲/۶	۲۰	۱
۲۰/۶	۵/۲	۴۰	۲
۲۷/۸	۷/۷	۶۰	۳
۲۵/۷	۶/۹	۹۰	۴
۲۰/۳	۵/۱	۱۲۰	۵
۱۷/۷	۴/۳	۱۵۰	۶
۱۵/۹	۳/۸	۱۸۰	۷
شرایط: نانو ذره: ۱ گرم، اسید استتاریک: ۰/۱ گرم، کلروفورم: ۲۰ میلی لیتر، دما: ۲۵°C			

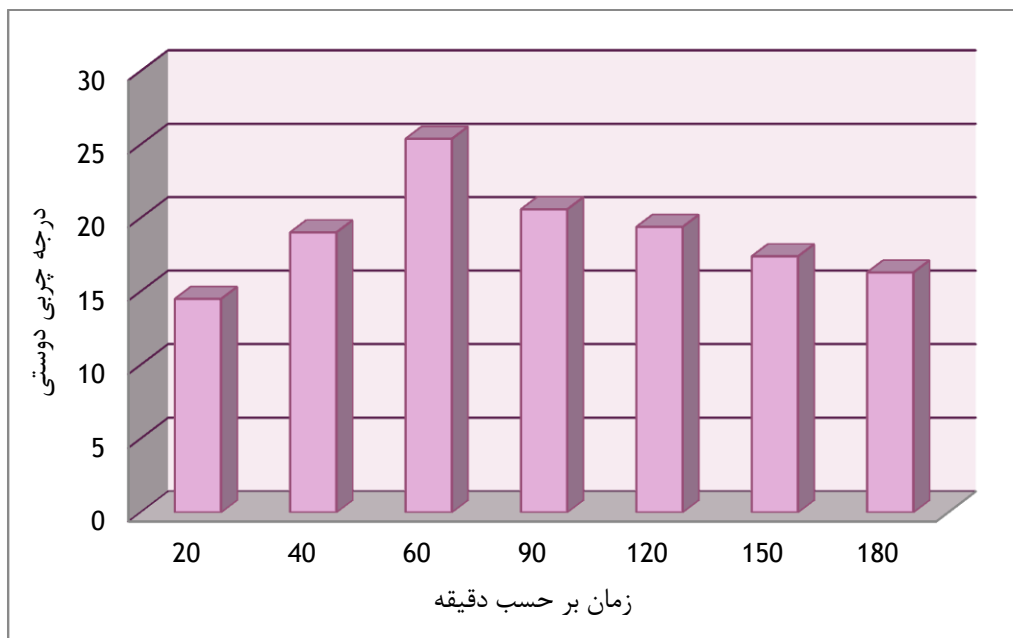


شکل ۳-۱۲: بررسی اثر زمانواکنش اصلاح سطح توسط اسید استناریک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

جدول ۳-۴: بررسی اثر زمانواکنش اصلاح سطح توسط اسید پالمیتیک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

درجه چربی دوستی (LD)	مقدار اتانول مصرف شده (میلی لیتر)	زمان (دقیقه)	ردیف
۱۴/۵	۳/۵	۲۰	۱
۱۹/۰۳	۴/۷۵	۴۰	۲
۲۵/۴	۶/۸	۶۰	۳
۲۰/۶	۵/۲	۹۰	۴
۱۹/۴	۴/۸	۱۲۰	۵
۱۷/۴	۴/۲	۱۵۰	۶
۱۶/۳	۳/۹	۱۸۰	۷

شرایط: نانو ذره: ۱ گرم، اسید پالمیتیک: ۰/۱ گرم، کلروفرم: ۲۰ میلی لیتر، دما: ۲۵°C



شکل ۳-۱۳: بررسی اثر زمان واکنش اصلاح سطح توسط اید پالمیتیک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

۳-۲-۳ بررسی اثر دما در اصلاح سطح

همانطور که در بخش ۲-۷-۳ اشاره شد، ۰/۱ گرم از اصلاح کننده‌ها (اسید استئاریک و اسید پالمیتیک) و زمان واکنش (۶۰ دقیقه) ثابت در نظر گرفته و در دمای مختلفی فرآیند اصلاح سطح و سپس آزمایش چربی دوستی انجام گرفت. درجه چربی دوستی نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۲-۱ محاسبه گردید. مقادیر چربی دوستی در جداول ۳-۵ و ۳-۶ نمودار شکل‌های ۳-۱۴ و ۳-۱۵ نشان داده شده است. در این مورد نیز درجه چربی دوستی بالا نشان دهنده دمای مناسب واکنش اصلاح سطح است.

بر اساس نتایج مشاهده شده، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد یعنی دمای اتاق درجه چربی دوستی برای هر دو اصلاح کننده یعنی اسید استئاریک و اسید پالمیتیک بیشترین مقدار را داشته است. بنابراین دمای بهینه واکنش اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس توسط دو اسید چرب دمای اتاق است [۲۷].

جدول ۳-۵: بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح توسط اسید استتاریک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

ردیف	دما (درجه سانتی گراد)	مقدار اتانول مصرف شده (میلی لیتر)	درجه چربی دوستی (LD)
۱	-۱۵	۱/۸	۸/۳
۲	۰	۳/۱	۱۳/۴
۳	۲۵	۷/۷	۲۷/۸
۴	۳۵	۶/۱	۱۳/۴
۵	۴۵	۴/۸	۱۴/۴
۶	۶۰	۳/۶	۱۵/۵

شرایط: نانو ذره: ۱ گرم، اسید استتاریک: ۰/۱ گرم، کلروفورم: ۲۰ میلی لیتر، زمان: ۱ ساعت



شکل ۳-۱۴: بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح توسط اسید استتاریک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

جدول ۳-۶: بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح توسط اسید پالمیتیک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

درجه چربی دوستی (LD)	مقدار اتانول مصرف شده (میلی لیتر)	دما (درجه سانتی گراد)	ردیف
۱۰/۱	۲/۲۵	-۱۵	۱
۱۴/۵	۳/۵	۰	۲
۲۵/۴	۶/۸	۲۵	۳
۲۰/۶	۵/۲	۳۵	۴
۱۷/۷	۴/۳	۴۵	۵
۱۳/۸	۳/۲	۶۰	۶

شرایط: نانو ذره: ۱ گرم، اسید پالمیتیک: ۰/۱ گرم، کلروفورم: ۲۰ میلی لیتر، زمان: ۱ ساعت

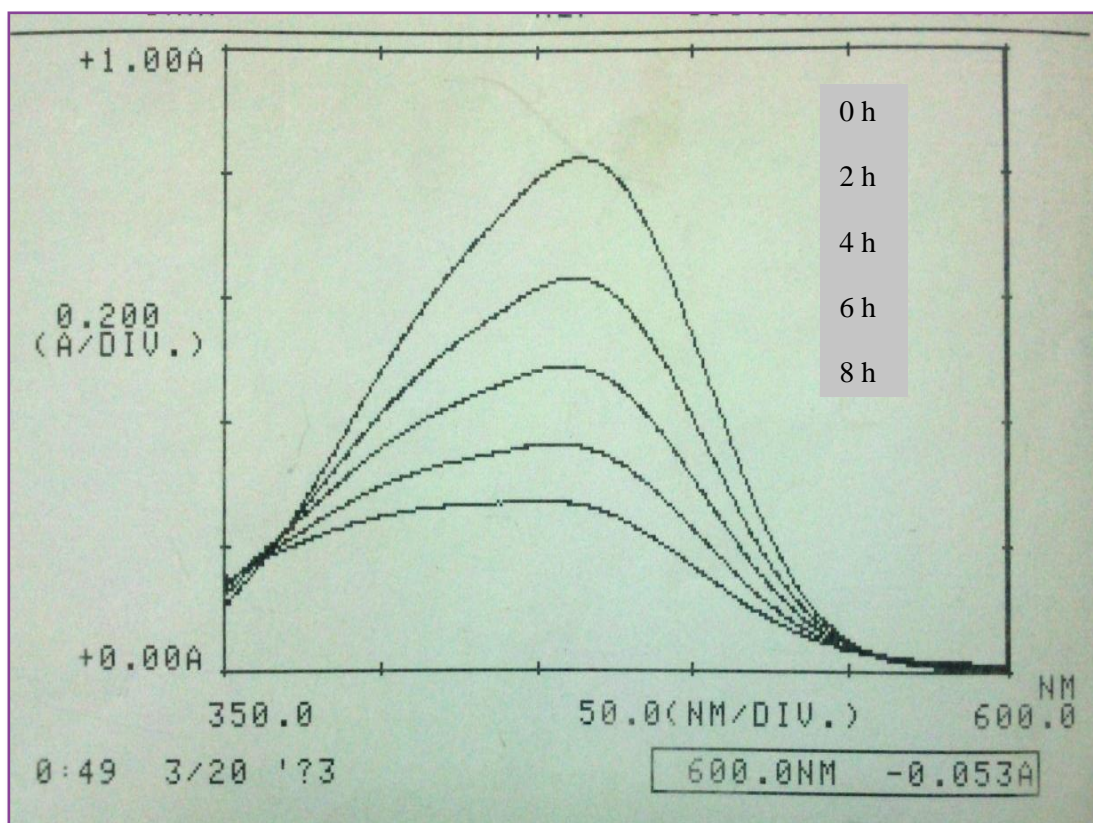


شکل ۳-۱۵: بررسی اثر دمای واکنش اصلاح سطح توسط اسید پالمیتیک بر درجه چربی دوستی نانوذرات اکسید مس

۳-۳ خاصیت فتوکاتالیزوری

نانوذرات اکسید مس بدون پوشش و نانوذرات اصلاح شده با اسید استتاریک، جهت تخریب رنگ متیل اورانژ در آب طبق روش گفته شده در بخش (۲-۸) مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

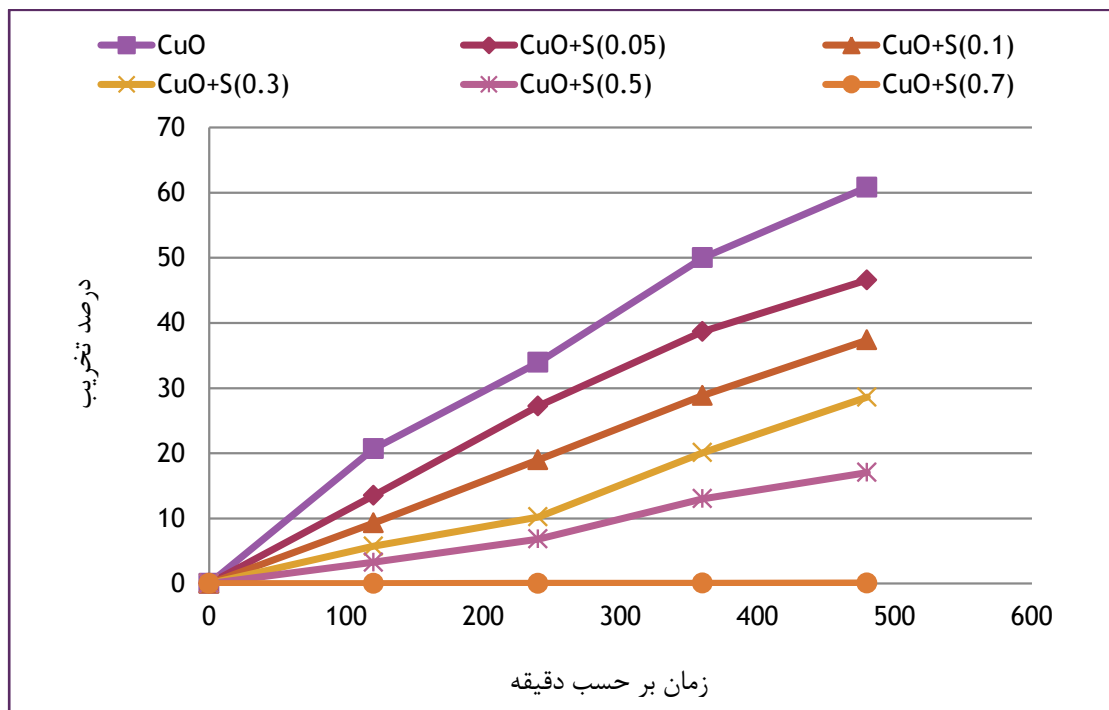
در طیف جذبی متیل اورانژ نوار جذبی در طول موج ۴۶۴ نانومتر مربوط به وجود پیوند آزو در ساختار متیل اورانژ مشاهده شده است [۴۴]. در فرآیند فتوکاتالیزوری در اثر تابش نور UV جذب محلول کاهش می‌یابد که به علت شکسته شدن پیوند آزو در متیل اورانژ است. پس با اندازه‌گیری جذب محلول متیل اورانژ در حضور نانوذرات اکسید مس در طول موج ۴۶۴ nm طی زمان‌های معین می‌توان از میزان تخریب رنگدانه متیل اورانژ مطلع شد. (شکل ۳-۱۶)



شکل ۳-۱۶: طیف جذبی محلول متیل اورانژ در حضور نانوذرات اکسید مس در زمان‌های متفاوت تحت تابش UV

در این راستا از درصد تخریب یعنی رابطه ۲-۲ به عنوان معیاری از فعالیت فتوکاتالیزوری استفاده می‌شود. درصد تخریب فتوکاتالیزوری برای محلول متیل اورانژ با مقادیر متفاوت نانوذرات اکسید مس اصلاح شده با اسید استتاریک در حضور تابش فرابنفش بعد از گذشت ۸ ساعت در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. همانطور که در نمودار دیده می‌شود، در غیاب فتوکاتالیزور و با تابش نور UV فرآیند تخریب متیل اورانژ رخ نمی‌دهد ولی با اضافه کردن نانوذرات اکسید مس تخریب رنگ انجام می‌گیرد.

میزان رنگبری متیل اورانژ در اثر واکنش فتوشیمیایی در حضور کاتالیزور CuO بدون پوشش در طی ۸ ساعت ۶۰ درصد تخریب انجام می‌گردد. نانوذرات بدون پوشش نسبت به نانوذرات اصلاح شده با اسید استتاریک فعالیت فتوکاتالیزوری بالاتری از خود نشان داده است. فعالیت تخریب بالاتر را می‌توان به خصلت آب‌دوستی نانوذرات CuO بدون پوشش نسبت داد. به طوری که این نانوذرات تمایل بیشتری به جذب مولکول متیل اورانژ در آب و تماس بیشتری با مولکول‌های هوا داشته و رادیکال‌های بیشتری جهت تخریب به وجود می‌آورند. در صورتی که نانوذرات اصلاح شده با اسید استتاریک خاصیت آب‌گریزی داشته و به دلیل شناور ماندن بر سطح محلول متیل اورانژ، تخریب کمتری از خود نشان می‌دهند. می‌توان این رفتار را به زنجیره بلند اسید استتاریک روی سطح نانوذرات اکسید مس نسبت داد که مانع جذب مولکول متیل اورانژ می‌شود. علاوه بر این جذب تابش UV بخاطر لایه‌های اسید استتاریک پیوند یافته روی سطح نانوذرات اکسید مس کاهش می‌یابد [۲۹].



شکل ۳-۱۷: نمودار درصد تخریب محلول متیل اورانژ با مقادیر متفاوت از نانوذرات اکسید مس اصلاح شده با اسید

استتاریک

با کاهش تعداد فوتون‌های تابیده بر سطح نانوذرات، میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. این امر باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شود به طوری که با افزایش مقدار اصلاح کننده و تشکیل لایه روغنی (آب‌گریزی) بر سطح محلول این امر تشدید می‌گردد.

اگر چه سطح داخلی نانوذرات کاملاً فعال و ممکن است جفت‌های الکترون-حفره در اثر تابش UV تولید شوند، اما نمی‌توانند به سطح خارجی نانوذرات اصلاح شده راه یابند. در نتیجه نمی‌توانند با محلول تماس داشته باشند. تخریب فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید مس بدون پوشش و پیوند یافته با اسید استتاریک تحت شرایط یکسان کاملاً متفاوت بوده و فعالیت رنگبری نانوذرات پس از اصلاح سطح توسط اسیدهای چرب کاهش می‌یابد. این پدیده همچنین نشان می‌دهد که زنجیره‌های هیدروکربنی اسید استتاریک بطور موفقیت آمیزی روی سطح نانوذرات اکسید مس پیوند یافته است.

۳-۴ پراکندگی در نانوذرات

یکی از مهم‌ترین خواص نانوذرات، نسبت سطح به حجم بسیار بالای آن‌هاست؛ که به علت سطح ویژه بالا، نانوذرات تمایل فراوانی به کلوخه و متراکم شدن از خود نشان می‌دهند. یکی از دلایل اصلاح سطح نانوذرات، بهبود پراکندگی آن‌ها در محیط‌های آلی است. زیرا بیشتر سطح نانوذرات قطبی و آبدوست است در نتیجه تمایل به پخش در محیط آلی برای آن‌ها ضعیف است. بدین خاطر فرآیند اصلاح سطح، پراکندگی نانوذرات اصلاح شده در حلال‌های آلی مختلف بررسی و با رفتار نانوذرات اکسید مس بدون پوشش مقایسه گردید.

همانطوری که در بخش ۲-۹ اشاره شده نانوذرات اکسید مس بدون پوشش بعد از قرار گرفتن در معرض امواج فراصوت خیلی سریع ته نشین شده و در حلال‌ها پایداری ضعیفی از خود نشان می‌دهند. اما نانوذرات اصلاح شده با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک بعد از قرار گرفتن در معرض امواج فراصوت و ایجاد یک محلول سوسپانسیونی پایدار، پراکندگی خود را برای مدتی حفظ می‌کنند.

زمان ته نشینی نانوذرات اصلاح شده با اسیدهای چرب در حلال‌های دی‌اکسان، n-هگزان، دی‌کلرومتان، تترا هیدروفوران و تترا کلرید کربن بررسی شد. نانوذرات اکسید مس اصلاح شده با اسیدهای چرب در حلال تترا کلرید کربن پراکندگی قابل ملاحظه‌ای از خود نشان داده که حتی بیش از یک ماه هم محلول به صورت سوسپانسیون پایدار باقی ماند.

بنابراین اصلاح سطح توسط اسید چرب (اسید استتاریک و اسید پالمیتیک)، موجب افزایش سازگاری نانوذرات اکسید مس با محیط آلی و باعث بهبود پایداری و پراکندگی شده است. همچنین زنجیره‌های پیوند یافته روی سطح نانوذرات اکسید مس باعث ایجاد نیروی دافعه فضایی در میان نانوذرات شده و در پی آن مانع تجمع ذرات می‌گردد.

۳-۵ نتیجه گیری

* نانوذرات اکسید مس بدون پوشش در آب رسوب می کند. در حالی که نانوذرات پوشش یافته با اسید استتاریک و اسید پالمیتیک روی سطح آب شناور باقی می ماند. در نتیجه با فرآیند اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس توسط اسید چرب خلصت آب دوستی نانوذرات به آب گریزی تغییر می یابد.

* فرآیند اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس توسط اسید چرب در دمای اتاق و بدون حرارت انجام می گیرد. در نتیجه اصلاح سطح نانوذرات با این روش موجب صرفه جویی مصرف انرژی می شود.

* فرآیند اصلاح سطح توسط اسید چرب به آسانی انجام گردید و نیاز به فرآیندهای پیچیده و گران قیمت ندارد. در نتیجه برای صنعتی شدن مناسب است.

* کلروفرم در نقش حلال در پایان آزمایش جمع آوری، تصفیه و بازیابی می شود. بازیابی کلروفرم باعث کاهش آلودگی محیط زیست و همچنین کاهش هزینه ها می گردد.

* سطح بیشتر نانوذرات قطبی و آبدوست هستند، به طوری که بکارگیری آنها در محیط آلی ضعیف است. در نتیجه اصلاح سطح نانوذرات توسط اسید چرب باعث کارایی آنان در محیط آلی می شود.

۳-۶ آینده نگری

- * از اسید استئاریک و اسید پالمیتیک می توان برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید فلزی دیگر استفاده کرد.
- * برای اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس می توان از اسیدهای چرب دیگر هم استفاده کرد.
- * برای تخریب رنگدانه های آلی و بررسی خواص فتوکاتالیزوری می توان از اکسیدهای فلزی دیگری بهره برد. همچنین می توان از رنگدانه های آلی و معدنی دیگری نیز برای بررسی تخریب رنگ استفاده کرد.
- * خاصیت های دیگری از نانوذرات اکسید فلزی مانند نوری، الکتربیگی، مغناطیسی، میکانیکی و میکروبی را نیز بررسی کرده و مقایسه ای بین نانوذرات اکسید مس بدون پوشش و اصلاح شده انجام داد.

منابع

- [۱] شکوه‌فرع و مومنی ک، (۱۳۸۴)، "مقدمه‌ای بر نانو تکنولوژی" انتشارات مرکز فرهنگی نشر گستر، تهران، ص ۷، ۱۰-۱۱ و ۳۲.
- [۲] حدادی اصل و و کریم خانی و، (۱۳۸۶)، "کاربرد نانو فناوری در پلیمرها" ناشر روابط عمومی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، تهران، ص ۱، ۷-۲۷.
- [۳] بهاری ع، (۱۳۸۷)، "مقدمه‌ای بر نانو فیزیک" انتشارات دانشگاه مازندران، بابلسر، ص ۱۴.
- [۴] (۲۰۰۸)، "پیشگامی ملی فناوری نانو، ارزیابی دوم و توصیه های هیئت مشورتی ملی فناوری نانو (NNAP)" شورای مشاوران علم و فناوری ریاست جمهوری، امریکا، ص ۶.
- [5] Bahadory M. (2008), PhD thesis, "Synthesis of Noble Metal Nanoparticles" Drexel University, pp 29.
- [۶] عبدالهیان ع و الامی‌پور ف. (۱۳۸۰)، "نانو تکنولوژی: آینه تکنولوژی آفرینش" کمیته مطالعات نانو تکنولوژی و انجمن علمی دانشجویی نانو تکنولوژی دانشکده، انتشارات فنی دانشگاه تهران با همکاری نشر آتنا، تهران، ص ۸-۹.
- [۷] نجف‌زاده ع، (۱۳۸۹)، "دیدگاهی بر فنونوری نانو" چاپ دوم، انتشارات محقق اردبیلی، اردبیل، ص ۱۷-۲۰.
- [۸] مغربی م و شاهوردی م ر، (۱۳۸۳)، "سمت و سو تحقیقات در نانو فناوری" گروه کاری بین سازمان علوم، مهندسی و فناوری نانو، نشر آتنا، تهران، ص ۱۰ و ۲۹-۳۰.
- [۹] کلانتر ا، دارستانی فرهانی ا و مرادی ع، (۱۳۸۸)، "نانو از نو"، چاپ اول، باشگاه دانش آموزی نانو با همکاری انتشارات آتنا، تهران، ص ۸۱.
- [10] Amin G. (2012), thesis, "ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications" Linkoping University, Sweden, pp 1-2 and 44.

[۱۱] عباسی ع، "نقشه راه فناوری نانو اروپا- بخش نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها" دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، تهران، ص ۵- ۱۰.

[۱۲] احمدوند ع، (۱۳۹۲)، "ماهنامه فناوری نانو" معاونت علمی و فناوری ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، سال دوازدهم، مهر ماه، شماره ۱۹۲، تهران، ص ۳۶- ۴۴.

[۱۳] اسدی فرد ر، تیلکی ر، رنجبر م و دینی م، (۱۳۸۴)، "آشنایی با تجهیزات آزمایشگاهی فناوری نانو: اندازه‌گیری و تعیین مشخصات" ویرایش سوم، دبیر خانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، تهران، ص ۲ و ۶۳.

[14] Sabbaghan M., Behbahani B. M. (2014) "Synthesis and optical properties of CuO nanostructures in imidazolium- based ionic liquids" *Materials Letters*, 117, pp 28-30.

[۱۵] Michael wilson، (۱۳۸۵)، "نانوتکنولوژی علم پایه و تکنولوژی نوظهور"، وطن‌خواه دولت‌سرا ج، چاپ دوم، نشر طراح، تهران، ص ۳۹.

[۱۶] اسکوگ، وست، هاگر، (۱۳۸۴)، "مبانی شیمی تجزیه"، سلاجقه ع و نجفی ا، جلد دوم، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ص ۶۵۱- ۶۵۳.

[۱۷] صلواتی نیاسری م، همدانیان م، ماجدی ع و فرشته ز، (۱۳۸۸)، "نانو کاتالیست" انتشارات علم و دانش، تهران، ص ۱۲.

[18] Hosny N. M., Zoromba M. S. (2012) "Polymethacrylic acid as a new precursor of CuO nanoparticles" *Journal of Molecular Structure*, 1027, pp 128-132.

[۱۹] حسینی مشهد طرقي آ س، شاه طهماسبی ن، رضایی رکن آبادی م، مشرقی م، باقری محققى م م، آژیرا و مداحی پ س، (۱۳۸۹)، "بررسی اثر ناخالصی بر ویژگی‌های ساختاری و ضدباکتری نانوذرات اکسیدمس تهیه شده به روش سل-ژل"، اولین کنگره ملی نانوداروها، دانشگاه شهید چمران، اهواز.

-
- [20] Das D., Nath B. H., Phukon P., Dolui S. K. (2013) “Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101, pp 430–433.
- [21] Son D. I., You C. H., Kim T. W. (2009) “Structural, optical, and electronic properties of colloidal CuO nanoparticles formed by using a colloid-thermal synthesis process” *Applied Surface Science*, 255, pp 8794–8797.
- [22] Asharf Shah M., Al-Ghamdi M. S. (2011) “Preparation of Copper (Cu) and Copper Oxide (Cu₂O) Nanoparticles under Supercritical Conditions” *Materials Sciences and Application*, 2, pp 977-980.
- [23] Shahmiri M., Ibrahim N. A., Zainuddin N., Asim N., Bakhtyar B., Zaharim A., Sopian K. (2013) “Effect of pH on the Synthesis of CuO Nanosheets by Quick Precipitation Method”, *Wseas Transactions on Environment and development*, 9, pp 137-145.
- [24] Umadevi M., Christy A. J. (2013), “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 109, pp 133–137.
- [25] Reddy B. (2011) “Advances in Nanocomposites- Synthesis, Characterization and Industrial Applications” Lntech, Germany, PP 289-322.
- [26] Wang Y., Eli W., Zhang L., Gao H., Liiu Y., Li P. (2010) “A new method for surface modification of nano-CaCO₃ and nano- Al₂O₃ at room temperature” *Advanced Powder Technology*, 21, pp 203–205.
- [27] Hong R., Pan T., Qian J. and Li H. (2006) “Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles” *Chemical Engineering Journal*, 119, pp 71–81.
- [28] Posthumus W., Magusin P. C. M. M., Brokken-Zijp J. C. M., Tinnemans A. H. A. (2004) “Surface modification of oxidic nanoparticles using 3- methacryloxy propyltrimethoxysilane” *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, pp 109–116.
- [29] Hong R.Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y., Ding J. (2009) “Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles” *Powder Technology*, 189, pp 426–432.
- [30] Zhu F., Kong E. S. W., Zhang J., Zhang Y. (2006) “Surface modification of TiO₂ nanoparticles through plasma polymerization of acrylic acid” *Chemical Physics Letters*, 423, pp 270–275.

[31] Choudhary B., Chawla S., Jayanthh K., Sood K. N., Singh S. (2010) "Synthesis and surface modification of ZnO:Cu nanoparticles by silica and PMMA" *Current Applied Physics*, 10, pp 807- 812.

[32] Cao Z., Zhang Z. (2011) "Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle and enhancement of its compatibility with organic compounds by surface-capping with organically modified silica" *Applied Surface Science*, 257, pp 4151.

[33] Zhao J., Milanova M., Warmoeskerken M. M. C. G., Dutschk V. (2012) "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413, pp 273– 279.

[34] Zhan J., Tian G., Qi S., Wu Z., Wu D., Jin R. (2012) " Fabrication and mechanism study of CuO layers on double surfaces of polyimide substrate using surface modification" *Composites Science and Technology*, 72, pp 1020–1026.

[35] Jayaprakash J., Srinivasan N., Chandrasekaran P. (2014) "Surface modifications of CuO nanoparticles using Ethylene diamine tetra acetic acid as a capping agent by sol–gel routine" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, pp 363–368.

[۳۶] هرولد ه. (۱۳۸۳)، "بیوشیمی مصور هارپر" سبحانیان خ، انتشارات نسل فردا، تهران، ص ۱۳۴-۱۴۶.

[۳۷] کابلی ز، (۱۳۸۸)، پایان‌نامه ارشد، "سنتز تیتانیوم اکسید اصلاح شده با فلزات واسطه و بررسی اثر

آن بر فرآیند فتوکاتالیستی تخریب رنگ" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف.

[38] Wan X., Yuan M., Tie S., Lan S. (2013) "Effects of catalyst characters on the photocatalytic activity and process of NiO nanoparticles in the degradation of methylene blue" *Applied Surface Science*, 277, pp 40– 46.

[39] Gaya U. L., Abdullah A. H. (2008) "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems" *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, pp 1–12.

[40] Rauf M. A., Ashraf. S. S. (2009) "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution" *Chemical Engineering Journal*, 151, pp 10–18.

[41] Meshram S. P., Adhyapak P. V., Mulik U. P., Amalnerkar D. P. (2012) "Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties" *Chemical Engineering Journal*, 204, pp 158–168.

[۴۲] پول چ و اونسز ف، (۱۳۸۷) "مقدمه‌ای بر نانو فناوری" تقوی‌نیا ن، موسسه انتشارات علمی، تهران.

[۴۳] حبیب‌نژاد گورایم م، (۱۳۸۶)، "نانو مواد (تعاریف، خواص، روش‌های تولید و کاربردها)"، نشر

فراندیش، تهران، ص ۲.

[44] Kaur J., Bansal S., Singhal S. (2013) "Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method" *physica*, 416, pp 33-38.

Abstract

Surface of CuO nanoparticles was modified by two fatty acids (Stearic and Palmitic acids) in chloroform at room temperature. The modified CuO nanoparticles were characterized by Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and elemental analysis. The degree of lipophilic surface of nanoparticles and the rate of their dispersion in organic medium were studied.

Finally, the modified and unmodified CuO nanoparticles were used as a catalyst to study the photo degradation of dyes such as methyl orange. When the absorbance of the solutions were measured by UV-Vis spectroscopic method, the results showed that photocatalytic activity on methyl orange CuO nanoparticles surface modified by fatty acid is reduced.

The surface of CuO nanoparticles modified by fatty acids show good dispersion of nanoparticles, form stable suspension in CCl₄ solution, have appropriate compatibility with organic medium and therefore reduce accumulation and agglomeration.

Keywords: Nanoparticles, CuO, Surface modification, Stearic acid, Palmitic acid, Photocatalytic activity, Methyl Orange, Dispersion.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Surface Modification of CuONanoparticles

RoghayehTaheri

Supervisor:

Dr. E. Soleimani

February 2014