



دانشگاه پیام نور

نانو شیمی

(رشته شیمی) فصل سوم

فصل سوم

روش‌های ساخت نانومواد

هدف کلی

آشنایی با روش‌های مختلف تولید نانومواد

همان‌طور که در مباحث قبل بیان شد، یک ماده‌ی نانوساختار، ماده‌ی جامدی است که بلورهای آن حداقل در یک بعد مقیاس نانومتری داشته باشد. به همین علت، مواد نانوساختار براساس ابعاد هندسی خود به الف) نانومواد صفربعدی، ب) نانومواد یک‌بعدی، پ) نانومواد دو‌بعدی و ت) نانومواد سه‌بعدی، طبقه‌بندی می‌شود.

نقاط کوانتومی^۱ به دلیل عدم پیروی از قوانین فیزیک کلاسیک، خواص کوانتومی^۲ از خود نشان می دهند. با کوچک تر شدن اندازه ذرات فاصله میان سطوح انرژی اتمی یا اصطلاحاً فضای خالی نوار^۳ افزایش می یابد و این پدیده موجب ظهور خواص نوری و الکتریکی شگفت آوری در این نانوساختارها می شود.

نانولوله‌های کربنی مثال بارزی از نانوساختارهای یک‌بُعدی است که با استحکام باورنکردنی و خواص الکتریکی جالب به‌عنوان رقیبی جدی برای فولرن‌ها مطرح است. علاوه بر نانولوله‌های کربنی، نانوسیم‌ها و نانومیله‌هایی از جنس MgO و SiC با خواص مکانیکی و فیزیکی وابسته به اندازه میله‌ها تهیه شده‌است. نانومیله‌هایی از جنس CoTe و NiTe_2 کاربردهای ترموالکتریکی دارند که در اثر وجود اختلاف دما، اختلاف ولتاژی در دو سر نانومیله ایجاد می‌شود و لذا از این خاصیت در حسگرها استفاده می‌شود.

نانوکامپوزیت‌ها که در گروه مواد سه‌بُعدی قرار می‌گیرند از دو یا چند جزء تشکیل می‌شوند که حداقل ابعاد یکی از اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها در مقیاس نانومتری قرار دارد. در نانوکامپوزیت‌ها به دلیل ریزبودن اجزاء، چسبیدن ذرات به یکدیگر تقویت‌شده و احتمال ایجاد خوشه‌های بزرگ وجود دارد. استخوان، مثال بارزی از نانوکامپوزیت‌های سرامیکی است که از سه جزء آب، کلاژن (فاز آلی) و نانوذرات هیدروکسی آپاتیت^۴ (فاز معدنی) تشکیل شده‌است.

۳-۱ تولید نانوذرات

با توجه به گستردگی نانوذرات و موارد کاربرد آنها، از روش‌های مختلفی برای تولید این ذرات استفاده می‌شود. انتخاب روش بستگی به نوع ماده و کاربرد آن دارد. در تولید نانوذرات از دو روش اصلی و اساسی الف) روش‌های فیزیکی و ب) روش‌های شیمیایی، استفاده می‌شود.

هر کدام از این روش‌ها راه‌کارهای جزئی‌تری دارد و همچنین علاوه بر این دو روش، روش‌های مرسوم دیگری نظیر روش‌های مکانیکی - شیمیایی وجود دارد. در روش فیزیکی، که اصطلاحاً آن را روش «از بالا به پایین» می‌نامند، قطعات بزرگ مواد، (برای مثال، یک شمش طلا یا مس) با استفاده از ابزار و ادوات فیزیکی به ذرات در مقیاس نانومتر تبدیل می‌شود (شکل ۱-۲). برای مثال، با استفاده از بخارسازی و یا استفاده از فنونی مانند لایه‌نشانی پرتومولکولی^۱ این کار امکان‌پذیر می‌شود. در این روش عمدتاً ابزارهای بسیار دقیق و درعین‌حال گران‌قیمت فیزیکی موردنیاز است که به راحتی هم در دسترس نیستند.

روش شیمیایی که مبتنی بر هسته‌زایی و رشد است و اصطلاحاً آن را روش «از پایین به بالا» هم می‌نامند، با استفاده از واکنش‌های شیمیایی، تولید ذرات امکان‌پذیر می‌شود که در مقایسه با روش فیزیکی بسیار ارزان‌تر و در دسترس‌تر است. مزیت این روش‌ها ارزان‌بودن، در دسترس بودن و ساده بودن آزمایش‌ها برای تولید نانوذرات است، ضمن اینکه از نظر پایگاه‌های علمی نیز معتبر و مرسوم است و بخش عظیمی از تحقیقات نانوذرات در دنیا با استفاده از همین روش‌ها انجام می‌شود.

• در مطالعات مربوط به تولید نانوذرات دو مشکل اساسی به شرح زیر وجود دارد:

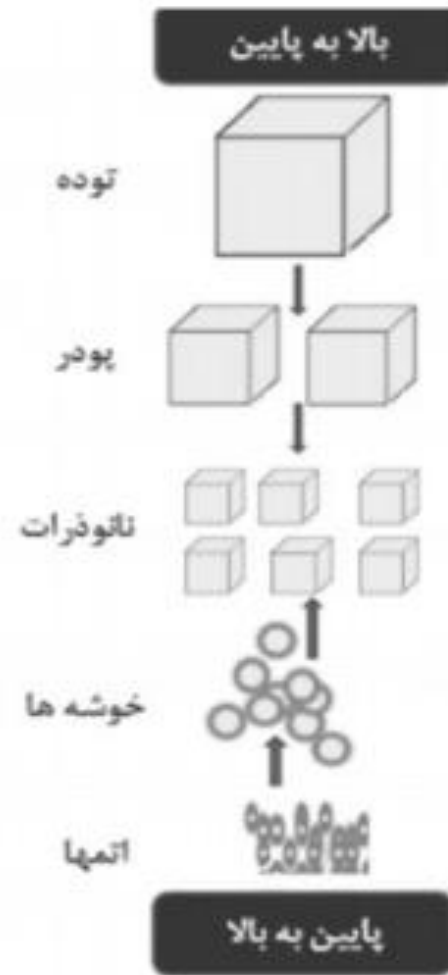
الف) تولید این ذرات باید به صورتی باشد که توزیع اندازه‌ی ذرات یکسان باشد.
زیرا همان‌طور که اشاره شد، خواص نانوذرات، تابع اندازه ذرات است.

ب) ثبات حالت اولیه و به عبارتی نگهداری اندازه ذرات برای مدتی نسبتاً طولانی امکان‌پذیر باشد. به طوری که گذشت زمان باعث بهم‌چسبیدن و به اصطلاح کلوخه شدن

ذرات و تشکیل ذرات بزرگ‌تر نشود. لذا در این راستا مطالعه‌ی عوامل مختلف از جمله اثر پیش‌ماده، زمان، دما و سایر شرایط واکنش ضروری است

در دیدگاه پایین به بالا نانومواد با استفاده از به هم پیوستن بلوک‌های سازنده، مانند اتم‌ها و مولکول‌ها (که ابعاد کوچک‌تر از نانو دارند) و قراردادن آن‌ها در کنار یکدیگر و یا با استفاده از خودآرایی، تولید می‌شوند (شکل ۱-۳).

خودآرایی عبارت است از طراحی مولکول‌ها و ابرمولکول‌هایی که اساس تشکیل آن‌ها مکمل شکل ساختاری است. باید توجه داشت که اتم‌ها و مولکول‌ها همیشه در جایی که مورد نظر است قرار نخواهند گرفت و عاملی که محل قرارگیری آن‌ها را تعیین می‌کند انرژی آن‌ها است.

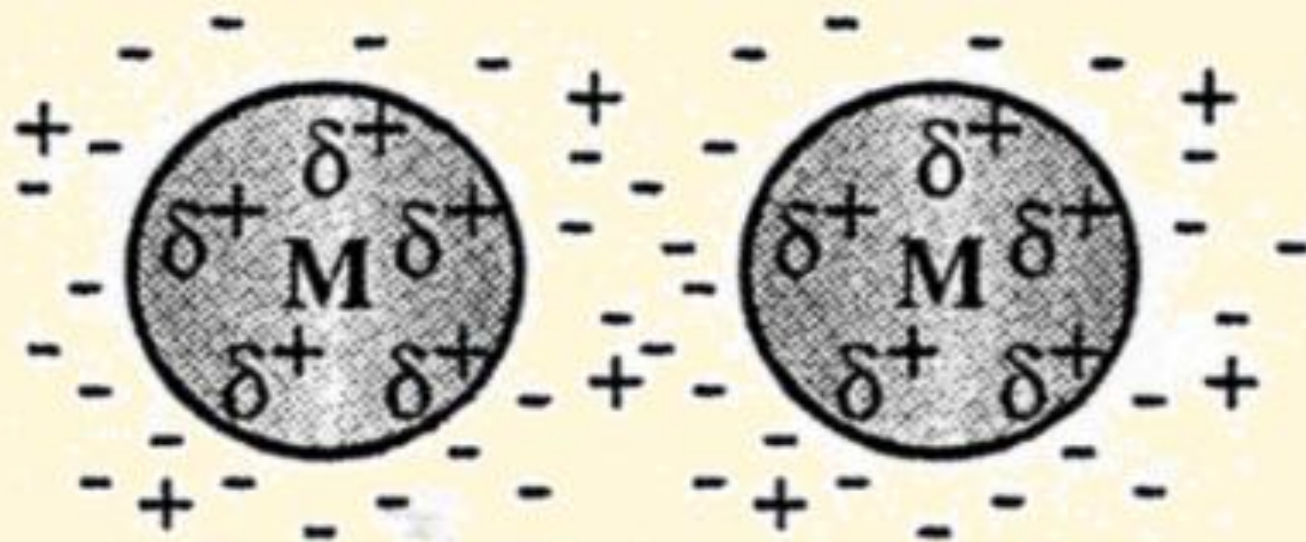


شکل ۱-۳. نمودار روش ساخت نانومواد از بالا به پایین و پایین به بالا

۲-۳ پایداری نانوذرات

۱-۲-۳ پایداری الکتروستاتیکی

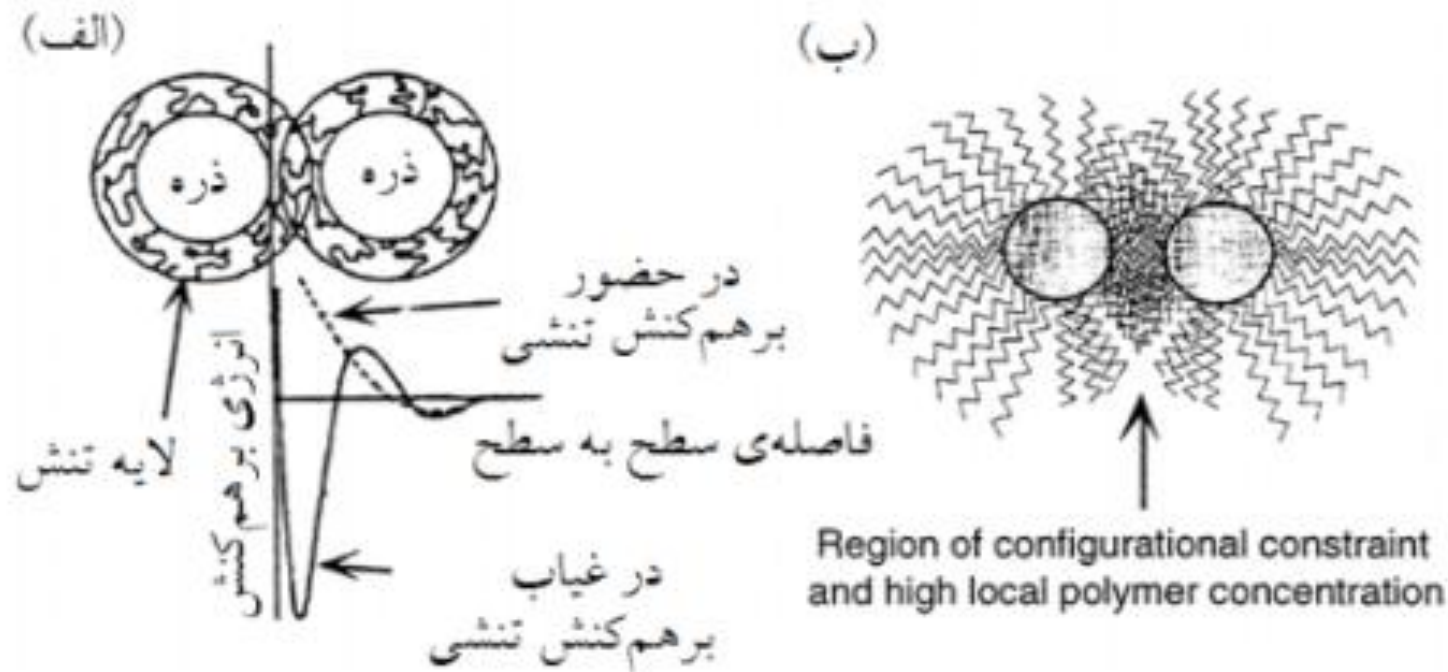
پایداری الکتروستاتیکی در نتیجه‌ی برهم‌کنش دو لایه‌ی ایجادشده توسط آنیون‌ها و کاتیون‌ها با سطح فلزی ذره است. که مطابق (شکل ۲-۳) موجب دافعه کولنی بین ذرات می‌شود. اگر پتانسیل ایجادشده از دو لایه به قدر کافی زیاد باشد، دافعه‌ی الکترواستاتیکی از توده‌ای شدن ذرات جلوگیری می‌کند. اگر قدرت یونی محیط به اندازه‌ای باشد که دو لایه فشرده شود، نانوذرات فلزی که تنها از طریق الکتروستاتیکی پراکنده شده‌اند به هم می‌چسبند. پایداری و دافعه الکتروستاتیکی نانوذرات متأثر است از: نوع و مقدار بار سطحی فلز و همچنین قطبیت حلال.



شکل ۲-۳. طرحی از دو نانوذره پایدارشده از طریق الکتروستاتیکی، یونها بر روی نانوذرات جذب، و دولایه الکتریکی تولید می‌کند که باعث دافعه کولنی و در نتیجه پایداری در برابر لخته شدن می‌شود.

۲-۲-۳ پایداری فضایی

پایداری فضایی از طریق مولکول‌های آلی بزرگ مانند پلی (N - وینیل - ۲ - پیرولیدون) که محکم بر سطح نانوذرات می‌چسبد ایجاد می‌شود. پایدارکننده‌های پلیمری ترجیح می‌دهند به جای اینکه تعداد کمتری پیوندهای قوی در محل‌های ویژه‌ای از ذرات تشکیل دهند، تعداد زیادی پیوند ضعیف با سطح نانوذرات ایجاد کنند (شکل ۳-۳).



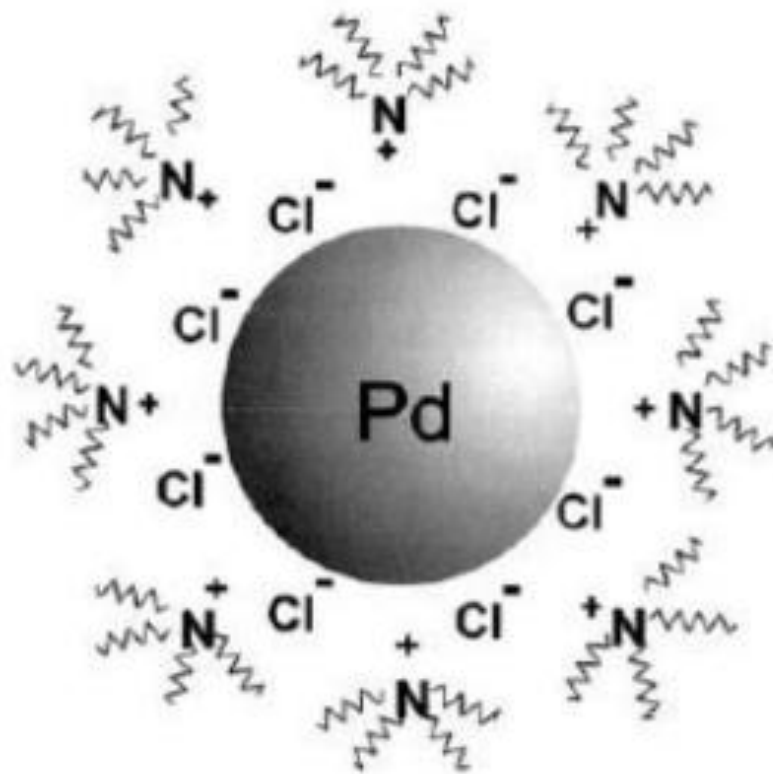
شکل ۳-۳. (الف) طرحی از پایداری فضایی در اثر جذب زنجیر پلیمر بر روی نانوذرات در محلول، لایه‌ی فضایی ایجاد شده توسط پلیمرهای جذب شده سدّ بزرگی را در برابر برهم کنش ذرات ایجاد کرده و توده‌ای شدن را کند می‌کند. (ب) دو ذره‌ی محافظت شده با پلیمر که با هم برهم کنش دارد. ناحیه بین دو ذره به علت وجود ساختار پلیمری پُر ازدحام شده است.

۳-۲-۳ پایداری الکتروفضایی

ثابت شده که پایداری الکتروفضایی (پایداری الکترواستاتیکی همراه با پایداری فضایی) روش مطمئنی برای جلوگیری از توده‌ای شدن ذرات است. نکته کلیدی این روش جذب مولکول‌های بزرگ مانند پلیمرها یا سورفکتانت‌ها در سطح ذرات است. این «لایه‌های محافظ فعال در سطح» محکم به سطح ذره‌ی فلزی کونوردینه شده، و از طرفی هم‌زمان در محیط (فاز آلی یا آبی) حل می‌شود. هالیدهای تترا (اکتیل) آمونیوم معمولاً به‌عنوان عامل محافظت‌کننده کاربرد دارند. هالید آنیون‌های $N-(Octyl)_4 X$ از طریق بار منفی کلرید به سطح فلز می‌پیوندند، در حالی که زنجیرهای بلند آلکیل هسته فلزی را مانند چتری می‌پوشانند (شکل ۳-۴).

وقتی غلظت پایدارکننده در محلول زیاد باشد، باعث ایجاد پیکربندی مشخصی در ذرات می‌شود. این موضوع باعث کاهش بی‌نظمی شده و در عوض انرژی آزاد را افزایش می‌دهد.

در کل، پایداری الکتروستاتیکی به ناخالصی‌ها و افزودنی‌هایی که می‌توانند بار پایدارکننده را تحت تأثیر قرار دهند حساس نیست. این ویژگی موجب می‌شود که این روش برای سنتزهای چندگرمی مناسب باشد.



شکل ۳-۴. پایداری الکتروفضایی ذره پالادیم توسط پایدارکننده تترامین (اکتیل) آمونیوم هالید.

۳-۲-۴ پایداری توسط حلال

حلال‌هایی مانند تتراهیدروفوران، مخلوط تتراهیدروفوران با سود^۱ و پروپیلن‌کربنات می‌تواند به عنوان پایدارکننده‌های کلونیدی عمل کنند. الکل‌های بلند زنجیر هم با موفقیت به عنوان پایدارکننده‌های کلونیدی برای نانوذرات فلزی به کار رفته است

۳-۳ تولید نانوساختارها

گسترش روش‌های

ساده، ارزان و بدون آلودگی محیط‌زیست^۱ برای تهیه نانوساختارها است. این مواد را می‌توان با استفاده از روش‌های بالا به پایین، توسط فرسایش مواد درشت‌دانه یا به عکس، از طریق چیدن اتم‌ها یا ذرات در کنارهم در شیوه‌های پایین به بالا تولید کرد. در میان روش‌های پایین به بالا، روش‌های شیمیایی به دلیل توانایی کنترل نظم اتم‌ها اهمیت زیادی دارد. در واقع، روش‌های شیمیایی بر پایه دست‌کاری ساختار اتمی و مولکولی مواد استوار است. در اینجا به بعضی از روش‌های شیمیایی تهیه نانوساختارها به‌طور خلاصه اشاره می‌شود.

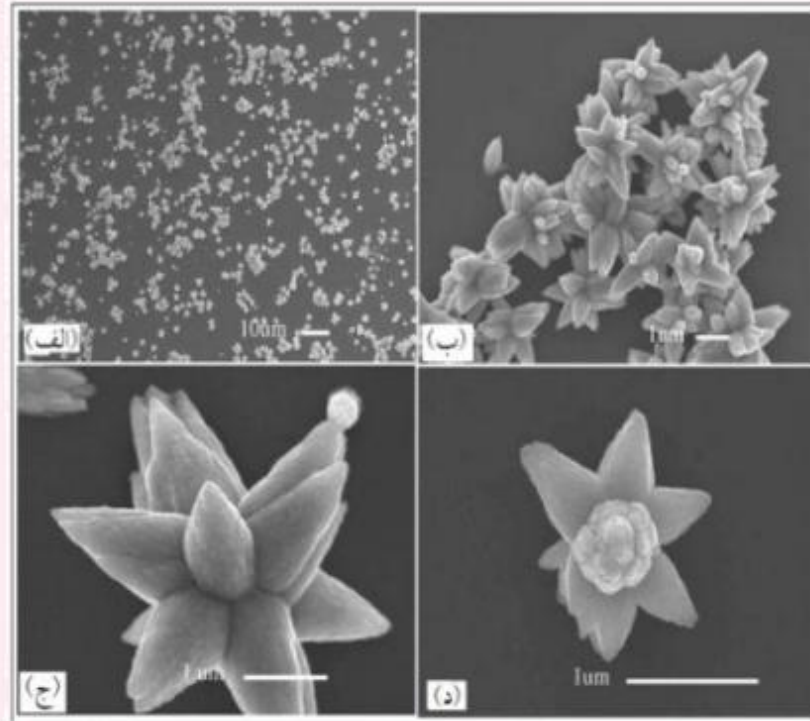
۳-۳-۱ روش هیدروترمال - سولوترمال

فرایند هیدروترمال به خاطر ماهیت شیمیایی آب به عنوان حلال، بیشتر برای تهیه هیدروکسیدها، اکسی هیدروکسیدها و یا اکسیدها مناسب تر است ولی توسعه‌ی مواد غیراکسیدی (نیتريدها، سولفیدها و...) نیاز به توسعه‌ی فرایندهای جدید شامل حلال‌های غیرآبی دارد. این روش برای تولید پودرهای خیلی ریز با خلوص بالا، استوکیومتری کنترل شده، کیفیت بالا، توزیع یکنواخت در اندازه‌ی ذرات، شکل کنترل شده، ذرات چگال، بلورینگی بالا و ... روشی ایده‌آل است.

شرایط دمایی ملایم در این روش، می‌تواند نفوذ شیمیایی و واکنش‌پذیری را بهبود داده یا این که به تهیه مواد ویژه در مرز بین طبقه‌های مختلف مواد از قبیل مواد آلی، آلی - معدنی یا معدنی - زیستی کمک کند. شرایط فشار بالا به‌خاطر انتقال انرژی کم در مقایسه با دما، اجازه می‌دهد که مواد نیمه‌پایدار مرزی (مواد برآمده از زمین یا طبیعت) پایدار شوند

امروزه تأکید فزاینده‌ای بر موضوع شیمی سبز و فرایندهای شیمیایی سبز است که هدف آن، حذف و یا کاهش پسماندهای تولیدشده از واکنش‌های شیمیایی است. از دیدگاه شیمی سبز، کاهش حلال‌های آلی و عوامل زیان‌بار مدتنظر است. روش هیدروترمال انتخاب خوبی است، زیرا واکنش در دمای کم، در حلال آب و تحت شرایط محیطی بسته انجام می‌شود.

همچنین این روش در مقایسه با CVD و برخی روش‌های دیگر، ساده، غیرآلاینده و از نظر انرژی مقرون به صرفه است. اما عیب بزرگ این روش‌ها مناسب نبودن آن برای مقیاس صنعتی است، زیرا به کاربردن حجم عظیمی از آب یا حلال‌های آلی در محیط‌های بسته در صنعت، با مشکل روبه‌رو می‌شود.



شکل ۳-۵. ساختارهای گل مانند اکسیدروی، الف) عکس با بزرگنمایی کم، ب) خوشه گل‌های ZnO، ج) گل‌ها با پدال‌های چندپایه و د) گل مجزا با پدال‌های تک‌لایه [۴]

۳-۳-۲ روش صوتی - شیمیایی^۱

این روش در متون علمی، سونوشیمیایی گفته می‌شود و در آن از امواج فراصوت برای انجام یا تسریع واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. در عمل، با استفاده از این امواج در یک سیال، حباب‌هایی تشکیل می‌شوند که تا حد بحرانی رشد کرده و ناگهان فرومی‌پاشند و به‌طور موضعی در درون آنها مناطقی با دما و فشار زیاد تشکیل می‌شوند. دمای این مناطق داغ که زمان پایداری آنها در حد نانو ثانیه است به حدود ۵۰۰۰ کلوین و فشار آنها به حدود ۱۸۰۰ اتمسفر می‌رسد

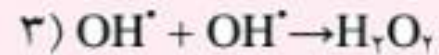
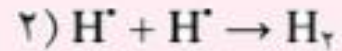
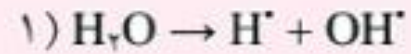
بسته به شدت امواج فراصوت، انجام واکنش‌های شیمیایی مانند اکسایش، کاهش، انحلال، تخریب، هیدرولیز و پلیمریزاسیون در محیط آبی گزارش شده‌است. این واکنش‌ها می‌تواند در سه ناحیه‌ی متفاوت اطراف یک حباب در حال فروپاشی^۱ اتفاق بیفتد که این نواحی عبارتند از:

الف) منطقه داخلی حباب در حال فروپاشی (فاز گازی)، که دمای آن در حدود چندین هزار درجه سانتی‌گراد و فشار آن در حدود چند صد اتمسفر است. این دما و فشار زیاد موجب پیرولیز (شکست) مولکول آب به رادیکال‌های H و OH می‌شود.

ب) فاز مایع بین حباب‌ها و توده محلولی که دمای این ناحیه کمتر از دمای داخل حباب‌ها است. در اینجا واکنش در یک فاز مایع اتفاق می‌افتد (برعکس ناحیه اول که واکنش در فاز گازی است). در این ناحیه باز هم دما به حدی زیاد است که موجب شکست پیوندهای شیمیایی می‌شود. علاوه بر این، غلظت زیاد رادیکال‌های هیدروکسیل در این ناحیه گزارش شده است.

ج) ناحیه سوم، توده‌ی محلول است که دمای آن در حد دمای محیط است و در این ناحیه واکنش بین مولکول‌های واکنشگر و رادیکال‌های H و OH اتفاق می‌افتد. در سال ۲۰۰۰ کومار^۲ و همکارانش با استفاده از نمک استات روی، مس و کبالت نانوذرات ZnO، CuO و Co_3O_4 را با روش سونوشیمیایی تهیه کردند (شکل ۳-۶).

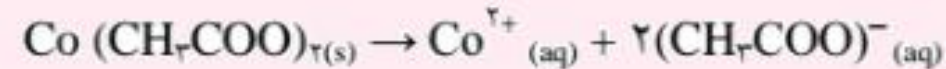
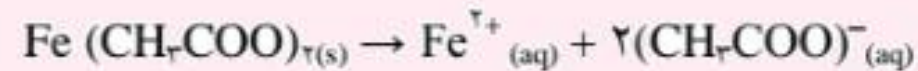
این گروه تحقیقاتی پیشنهاد کردند که واکنش سونوشیمیایی در دومین ناحیه یعنی فاز مایع بین حباب‌ها و توده محلول اتفاق می‌افتد، زیرا استات‌ها خصلت یونی دارند و به دلیل کمبودن فشاربخار استات‌ها، آن‌ها نمی‌تواند در ناحیه اول (فاز گازی داخل حباب) موجود باشند.



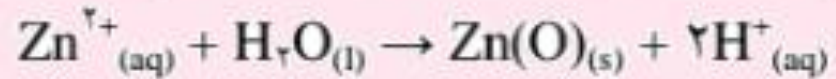
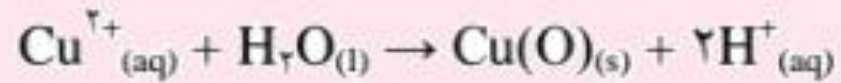
این گروه دو نوع سازوکار را برای تشکیل اکسیدفلزات از محلول آبی

استات‌های مربوطه ارائه کردند. این دو نوع سازوکار عبارت است از:

الف) اکسایش سونوشیمیایی برای تشکیل Co_2O_3 و Fe_2O_3



ب) هیدرولیز سونوشیمیایی برای تشکیل CuO و ZnO

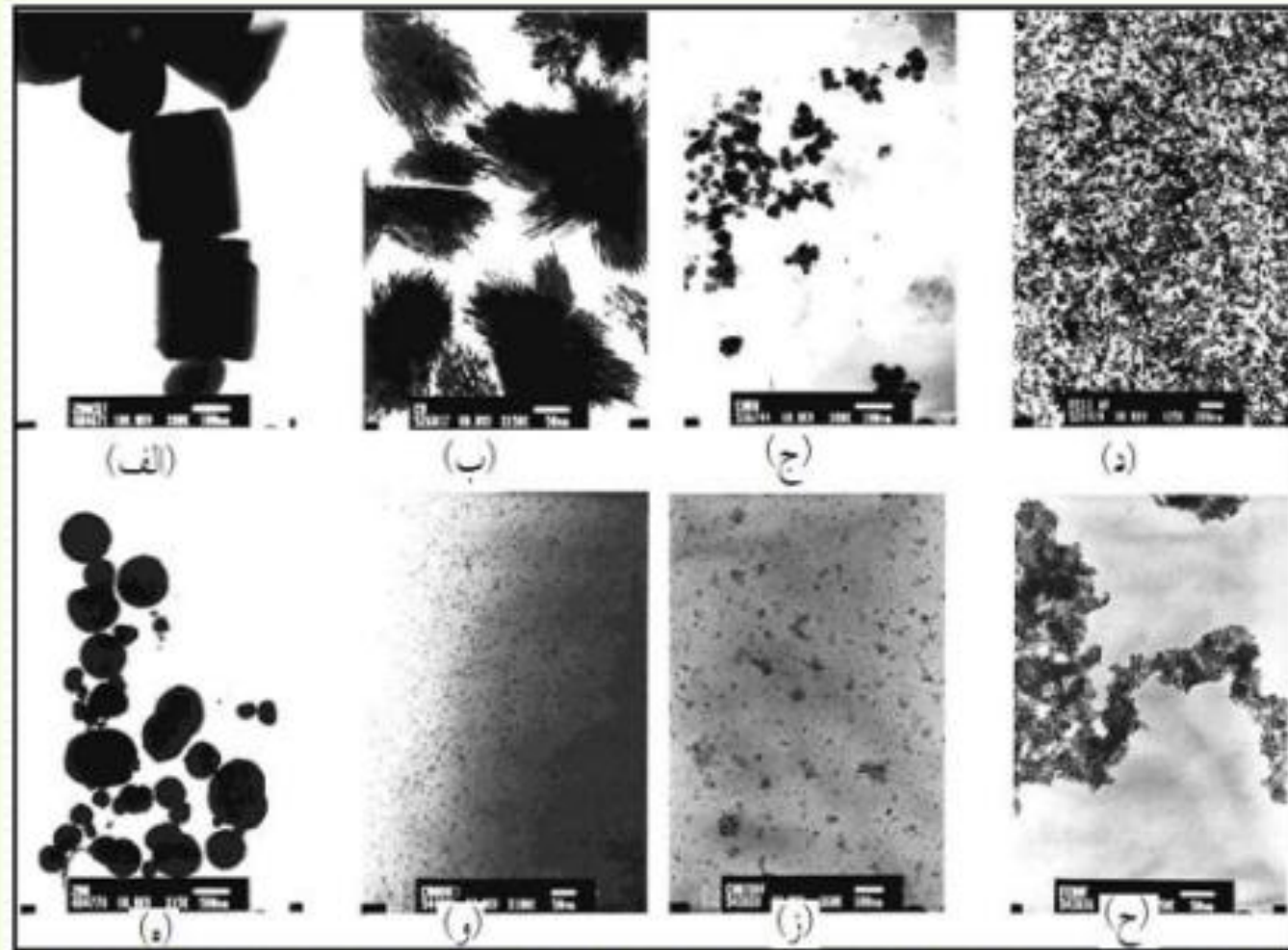


در سازوکار واکنش اکسایش، ابتدا رادیکال‌های H و OH در ناحیه اول تشکیل می‌شوند. از جمله عواملی که باعث افزایش بازده فرایند سونوشیمیایی در توده‌ی محلول می‌شود، گرانروی کم، کشش سطحی زیاد و فشاربخار کم است.

در صورت استفاده از DMF (دی‌متیل فرماید) و آب به جای آب خالص، بازده تولید نانوذرات اکسید فلزات افزایش می‌یابد چون دی‌متیل فرماید به دلیل امتزاج ناپذیری در آب می‌تواند باعث کاهش عوامل فوق شود (فشار بخار دی‌متیل فرماید در 25°C معادل $3/7$ تور است، در حالی که فشار بخار آب در 25°C برابر 24 تور است). با توجه به نتایج گزارش شده، در صورت استفاده از یک حلال حاوی ۱۰٪ آب - دی‌متیل فرماید در مقایسه با آب خالص، میزان بازده نانوذرات اکسید فلزات افزایش می‌یابد چون فشار بخار حلال حاوی ۱۰٪ آب - دی‌متیل فرماید کمتر از آب خالص است.

تاکنون نانومواد متنوعی به طور موفقیت آمیز با روش سونوشیمیایی تهیه شده است (از جمله فلزات، کاربیدها، نیتريد ها، اکسیدها و نانوکامپوزیت های پوسته - هسته). برای مثال، می توان به نانومیله های Bi_2S_3 و Sb_2S_3 [۷-۸]، حلقه های المپیک مانند $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [۹] و کره های توخالی CdSe [۱۰] اشاره کرد.

از روش سونوشیمیایی بیشتر به عنوان یک روش
جانبی به منظور بهبود اندازه و شکل نانومواد استفاده می شود. غالباً نمک فلز به همراه
یک سورفکتانت یا یک عامل کی لیت کننده مانند اسیدسیتریک یا اوره در معرض امواج
فراصوت قرار می گیرد، سپس پیش ماده حاصل شده در دماهای مختلف کلسینه می شود.



شکل ۳-۶ تصاویر TEM، الف) ZnO، ب) CuO، ج) Co_3O_4 ، د) Fe_2O_3 در حلال آب،
 هـ) ZnO، و) CuO، ز) Co_3O_4 ، ح) Fe_2O_3 در حلال ۱۰٪ آب-دی‌متیل فرماید [۶]

۳-۳-۳ روش ریزامولسیون^۱

این روش از روش‌های قدرتمند برای تهیه نانوساختارها با حداقل کلوخه‌ای شدن^۲ است. یک میکروامولسیون در واقع محلول پایدار ترمودینامیکی است که از دو مایع امتزاج‌ناپذیر مثل آب و روغن تشکیل می‌شود که این امولسیون توسط عامل فعال سطحی^۳ یا سورفکتانت پایدار می‌شود. به‌طور کلی فاز آبی (دارای ثابت دی‌الکتریک زیاد) در فاز آلی (ثابت دی‌الکتریک کم) پخش می‌شود. اضافه کردن سورفکتانت بین دو فاز غیرقابل امتزاج به‌منظور کاهش کشش سطحی ضروری است که موجب افزایش پایداری امولسیون می‌شود.

قطرات ریز پخش شده که توسط لایه‌ای از سورفکتانت احاطه شده است به عنوان میکرو راکتور یا نانوراکتور محسوب می‌شود که واکنش در آن انجام می‌گیرد. با کنترل دقیق شرایط می‌توان نانوذرات همگن با توزیع کاملاً یکنواخت تولید کرد. عوامل مؤثر در فرایند تولید نانوذرات توسط سیستم‌های امولسیونی به شرح زیر است [۱۱]:

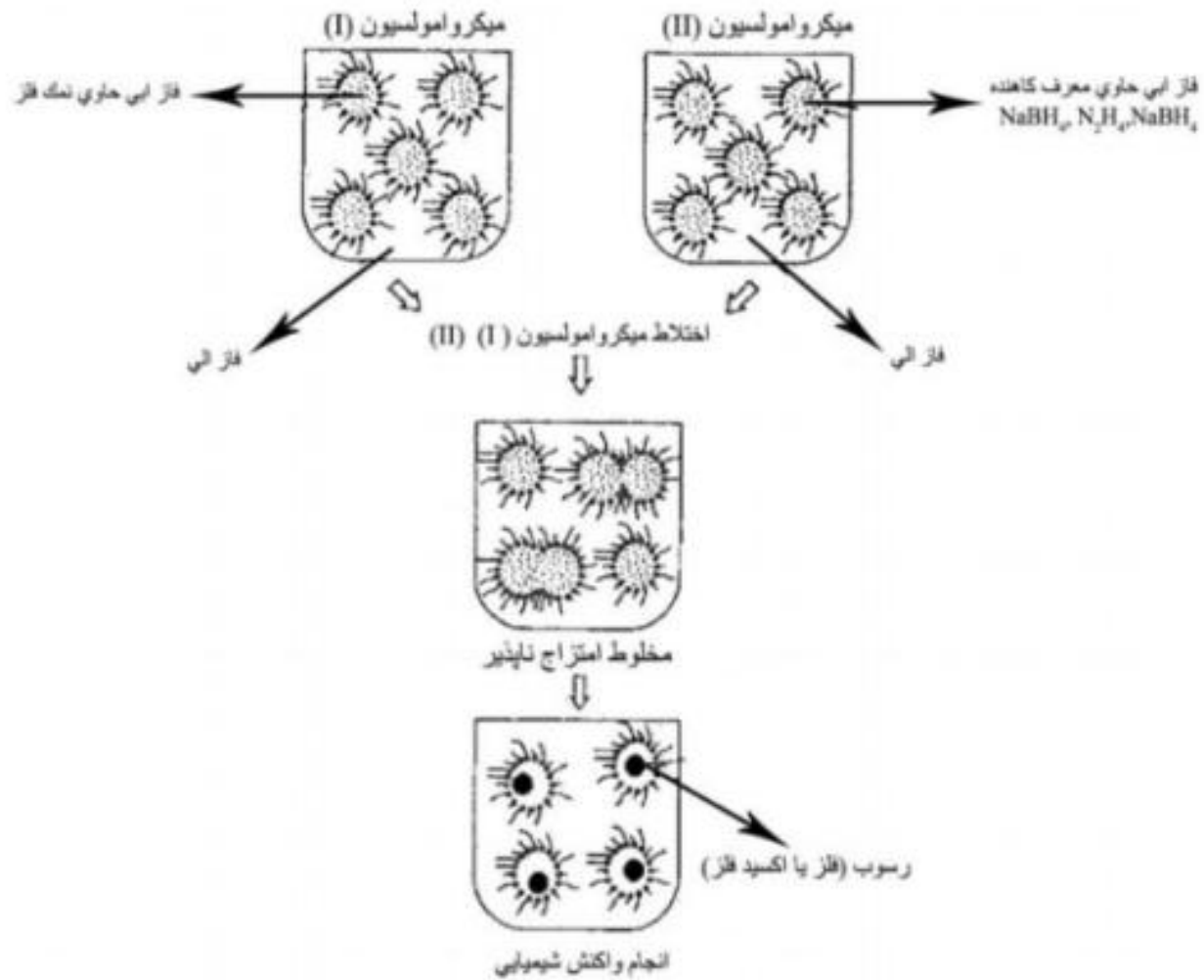
الف) با افزایش غلظت یون‌های فلزی، اندازه‌ی ذرات بزرگ می‌شود.

ب) با افزایش کشش سطحی توزیع اندازه‌ی ذرات غیرهمگن شده و سیستم به سمت چندفازی متمایل می‌شود.

ج) با افزایش غلظت عوامل فعال سطحی کمکی می‌توان انعطاف‌پذیری فیلم سطحی را تغییر داد و بنابراین ذراتی با ابعاد مختلف تولید کرد.

د) با بزرگ‌شدن اندازه‌ی قطرات، نانوذرات درشت‌تری تولید می‌شود. با تغییر روش اختلاط‌سازی، تلاطم امولسیون و تغییر عوامل فعال سطحی می‌توان اندازه‌ی ذرات را کنترل کرد.

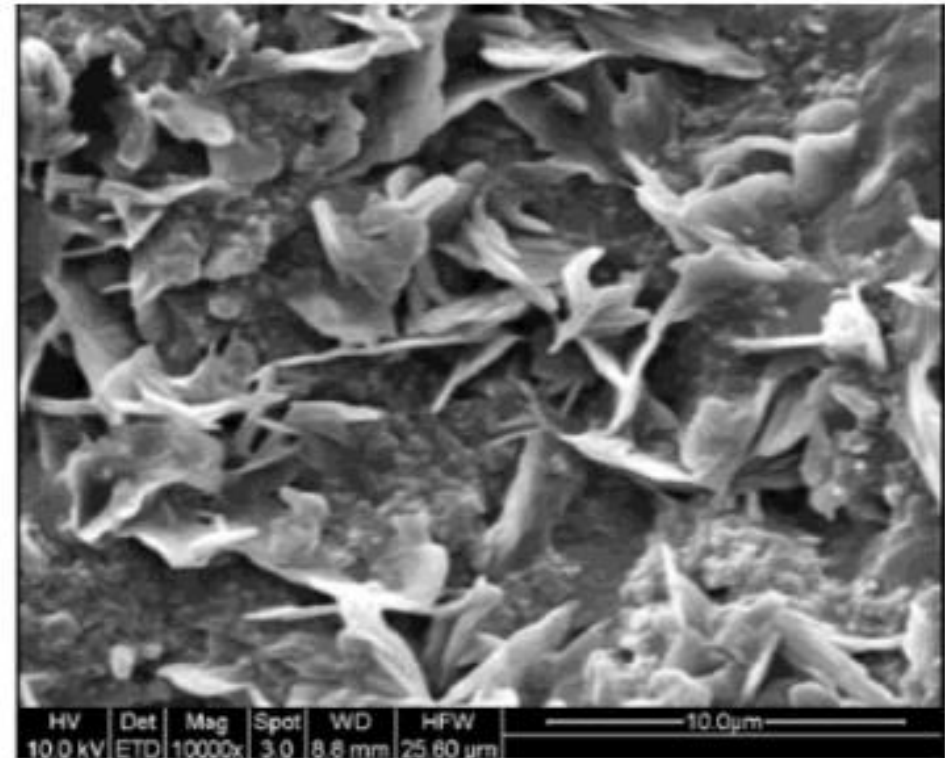
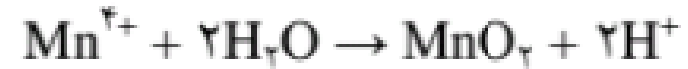
با توجه به شکل ۳-۷، بعد از اختلاط دو امولسیون و در هنگام برخورد قطرات آب، واکنش بین اجزاء اتفاق می‌افتد. از آنجا که محیط واکنش نانومتری (نانوراکتور) است با کنترل فرایندهای جوانه‌زنی و رشد در مقیاس نانو، اندازه و توزیع ذرات به‌طور دلخواه قابل کنترل است و حضور عوامل فعال سطحی در سطح نانوذرات، پایداری آن‌ها را افزایش داده و از به هم چسبیدن آن‌ها جلوگیری می‌کند [۱۲]. دواراج^۲ و همکارش توانستند نانوساختارهایی گلبرگ^۳ $\alpha\text{-MnO}_2$ (شکل ۳-۸) را از طریق یک محلول چهار جزئی امولسیونی تهیه کنند [۱۳]. میکروامولسیون استفاده شده توسط آن‌ها دارای اجزای آب - سیکلوهگزان (فاز آلی) - بوتانول نرمال (عامل فعال سطحی کمکی) - سدیم دودسیل سولفات^۴ (عامل فعال سطحی) بود. فاز آبی حاوی دو ساختار از منگنز یعنی $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و KMnO_4 است که اکسایش Mn^{2+} و کاهش Mn^{7+} به Mn^{4+} و سپس رسوب‌گذاری آن منجر به تشکیل MnO_2 می‌شود.



شکل ۳-۷. سازوکار تشکیل نانوذرات فلزی یا اکسید فلزی به روش میکروامولسیون [۱۲].

واکنش‌های اکسایش - کاهش انجام شده در این سازوکار در معادله‌های زیر

مشاهده می‌شود:



شکل ۳-۸ تصویر SEM نانوساختارهای همانند گلبرگ α-MnO₂ [۱۳].

۳-۳-۴ روش سُل - ژل^۱

سُل - ژل، فرایند خودآرایی، خود به هم پیوستگی و یا خودانباشتگی است که در طی آن، نانومواد تشکیل می‌شود. ویژگی یک محلول، شفاف بودن آن است، یعنی می‌توان عبور نور را مشاهده کرد. محلول به این دلیل شفاف است که مولکول‌هایی با ابعاد نانومتر در توده‌ی محلول پراکنده شده و در پیرامون آن به‌طور تصادفی در حرکت هستند. در کلوئیدها^۲، مولکول‌ها بزرگ‌تر بوده و قطر آن‌ها از $20 \mu\text{m}$ تا $100 \mu\text{m}$ تغییر می‌کند.

کلونید، مخلوط معلق جامد در مایع (سوسپانسیون) است که دارای مولکول‌هایی با ابعاد فوق در حلال است. در نتیجه، ذرات کلونیدی از مولکول‌هایی با ابعاد معمولی یا نانوذرات بسیار بزرگ‌تر است، اما هنوز آنقدر بزرگ نشده‌است که بتوان آن‌ها را با میکروسکوپ نوری مشاهده کرد. در هر صورت، آن‌ها وقتی با یک مایع مخلوط می‌شوند، اغلب به صورت ابری یا حتی شیری به نظر می‌رسند، در صورتی که مولکول‌های نانوابعاد در محلول همیشه شفاف دیده می‌شود. کلونیدی که در یک مایع معلق شده‌است سُل نامیده می‌شود. سوسپانسیونی که شکل خود را حفظ می‌کند، ژل نامیده می‌شود. در نتیجه، سُل - ژل‌ها سوسپانسیونی از کلونیدها در مایعات است که شکل خود را حفظ می‌کنند.

فرایند سُل - ژل، همان طور که از نامش پیداست، مستلزم تکمیل تدریجی شبکه‌ها از طریق تشکیل سوسپانسیون کلونیدی (سُل) و ژله‌ای شدن سُل، برای تشکیل شبکه‌ای در یک فاز مایع پیوسته (ژل) است. پیش‌ماده‌های لازم برای سنتز این کلونیدها، عموماً شامل یون‌هایی از یک فلز است اما گاهی از کمپلکس‌های فلزی هم استفاده می‌شود.

تشکیل سُل - ژل در چهار مرحله، شامل الف) هیدرولیز، ب) تراکم و پلیمری شدن مونومرها برای تشکیل ذرات، ج) رشد ذرات و د) به هم چسبیدن ذرات و توده‌ای شدن آنها از طریق تشکیل شبکه‌هایی که در سرتاسر محیط مایع گسترش یافته و سبب ضخیم شدن و تشکیل ژل می‌دهد، انجام می‌شود.

• شیمی فرایند سُل - ژل در محیط آبی! در مرحله‌ی اول این فرایند هیدرولیز آلکوکسیدفلزی منجر به تشکیل سُل (ذرات کلوییدی متراکم شده در محلول) و سپس با تراکم ذرات کلوییدی سُل، ژل تشکیل می‌شود.

در طی فرایند هیدرولیز، گروه‌های

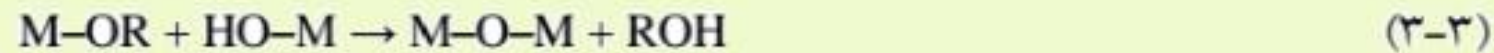
هیدروکسی (OH) از طریق حمله‌ی نوکلئوفیلی اتم اکسیژن مولکول آب جانشین گروه‌های آلکوکسی (-OR) شده و هیدروکسید فلز تشکیل می‌شود (معادله ۱-۳).

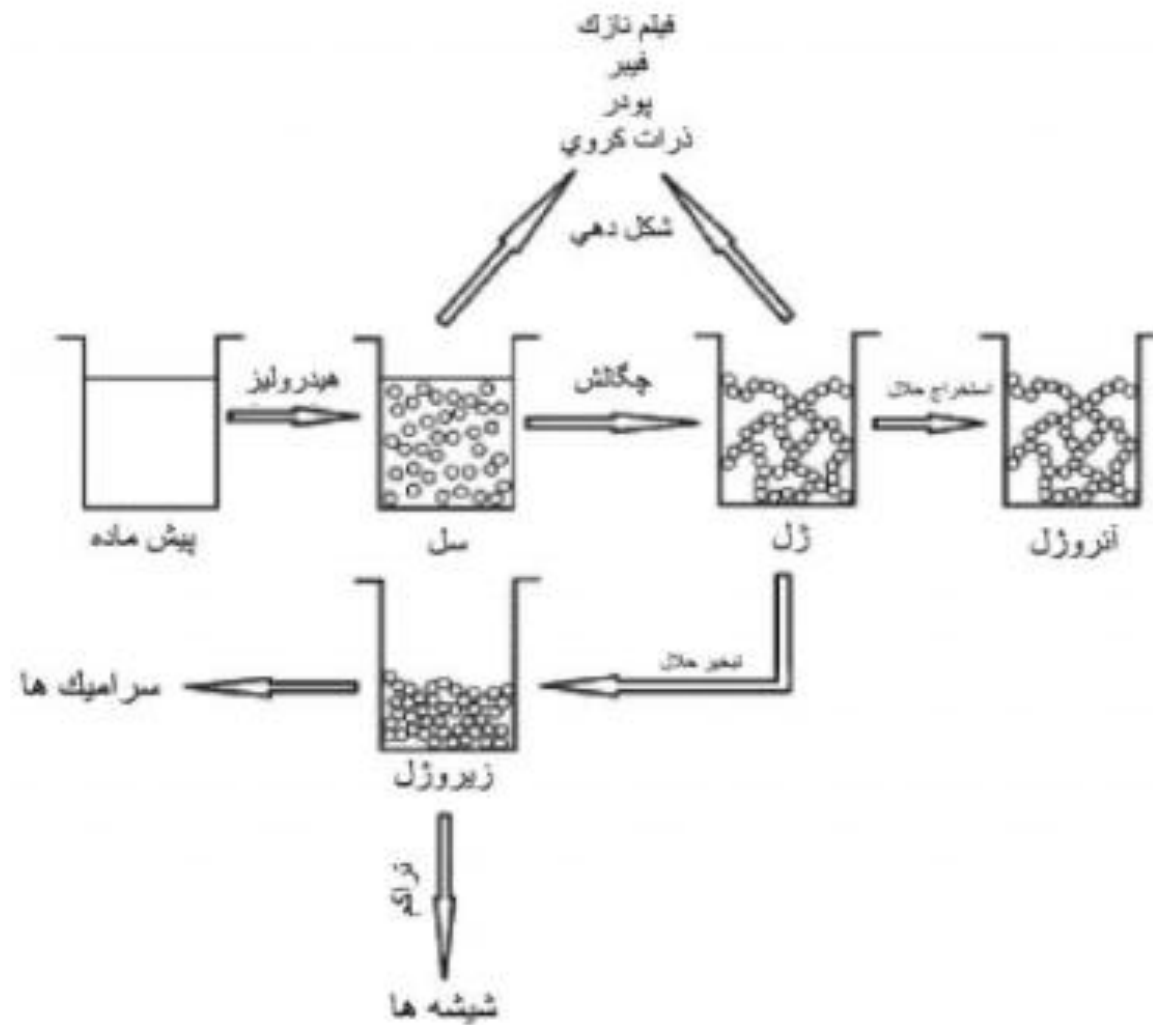


واکنش‌های تراکمی (چگالش) بین دو هیدروکسید فلزی منجر به تشکیل M-O-M و آزاد شدن H_2O می‌شود (معادله ۲-۳).



واکنش دیگری که امکان انجام آن وجود دارد، واکنش آلکوکسید با یک هیدروکسید است، که در این صورت پیوند M-O-M تشکیل و الکل آزاد می‌شود (معادله ۳-۳).





شکل ۳-۹. مراحل روش سئل - ژل [۱۸].

همچنین این امکان وجود دارد که از حضور آب در مراحل واکنش به طور کامل جلوگیری شود که معمولاً این روش به عنوان سُل - ژل غیرهیدرولیزی یا غیرآبی معرفی می‌شود. منبع اکسیژن در روش سُل - ژل غیرهیدروژنی توسط گروه‌هایی مثل اترها، الکل‌ها یا الکوکسیدها تأمین می‌شود. این گروه‌ها نسبت به H_2O گروه الکترون‌دهنده‌ی بهتری هستند. سازوکار این نوع سُل - ژل با سازوکار آن در محیط آبی متفاوت است.

به علت

فراوانی و قیمت ارزان هالیدهای فلزی، اولین مطالعات انجام شده در مورد تهیه ژل‌های اکسیدفلزات به روش غیرآبی روی آلکیل‌هالیدها صورت گرفته است. واکنش تراکمی بین آلکوکسیدها و هالید فلز که همراه با حذف آلکیل‌هالید و تشکیل پیوند M-O-M است در معادله‌های قبلی دیده می‌شود. از طرفی طبق معادله ۳-۴، امکان تشکیل آلکوکسیدفلز به صورت درجا در محیط واکنش وجود دارد.



نکته بارز در این سازوکار، واکنش‌پذیری بیشتر گروه‌های هیدروکسیل، از آلکوکسیدها است که منجر به افزایش سرعت ژل‌های شدن می‌شود.

تعیین زمان شروع

تحقیقات روی تهیه ترکیبات اکسیدی در محیط غیرآبی، کار مشکلی است، اما می توان گفت که آغاز این تحقیقات در سال ۱۹۲۸ زمانی که رید^۲ و دیارینگ^۳ تحقیقات خود را روی آلکیل اورتوسیلیکات ها شروع کردند، بوده است [۱۷]. سازوکار فرایند سُل - ژل در محیط های غیرآبی بستگی به نوع سیستم دارد. چندین سازوکار در این مورد پیش بینی شده که شامل: (۱) حذف آلکیل هالید (۲) حذف اتر (۳) حذف استر (۴) تشکیل پیوند C-C بین بنزیل الکل ها و آلکوکسیدها (۵) واکنش های تراکمی شبه آلدولی (۶) اکسایش نانوذرات فلزی و (۷) تخریب حرارتی، است. گروه تحقیقاتی ندربرگ به مطالعه و بررسی بیشتر این واکنش ها پرداخته است [۱۸].

۳-۳-۵ روش تخریب حرارتی^۱

تخریب حرارتی ترکیبات آلی - فلزی تحت فشار و دمای مناسب برای تولید فلزات و یا اکسید آنها از مدت‌ها پیش، استفاده می‌شود

روش تخریب حرارتی به دو بخش عمده‌ی (۱) تخریب حرارتی کمپلکس‌های فلزی در حالت جامد^۲ و (۲) تخریب حرارتی کمپلکس‌های فلزی در حضور عوامل فعال سطحی (سورفکتانت)، طبقه‌بندی می‌شود.

در این روش، تخریب حرارتی ترکیبات کتوردیناسیون فلزات بدون استفاده از هیچ نوع حلال یا واکنشگر دیگری اتفاق می‌افتد و یا به عبارتی پیش‌ماده کلسینه می‌شود که علاوه بر نوع پیش‌ماده، بهینه‌کردن دما و زمان کلسینه‌کردن امری بسیار مهم است.

۳-۴ رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (CVD)

از نظر ترمودینامیکی، روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار در غالب سیستم‌ها به دماهای زیاد و فشارهای کم نیاز دارد. تحت چنین شرایطی انرژی آزاد گیبس سیستم شیمیایی، به سرعت به کمترین مقدار خود می‌رسد و منجر به تشکیل محصولات جامد می‌شود. اولین مرحله برای درک این فرایند، استفاده از مفاهیم ترمودینامیکی، انتقالات گازی، سینتیک واکنش، جوانه‌زنی و رشد ذرات نشانده شده‌است. این اطلاعات می‌تواند در انتخاب سیستم مناسب برای انجام واکنش، بسیار باارزش باشد.

● فرایند رسوب‌دهی شیمیایی بخار، پنج مرحله به شرح زیر را شامل می‌شود.

- ورود گازهای واکنش‌دهنده به داخل راکتور
- نفوذ گازها از طریق یک لایه مرزی
- تماس گازها با سطح زیرپایه
- انجام عملیات نشست روی سطح زیرپایه
- نفوذ محصولات جانبی واکنش از طریق لایه مرزی

مرحله دوم و پنجم به یکدیگر وابسته است. زیرا سرعت نفوذ واکنش دهنده‌ها بر سرعت نفوذ محصولات جانبی مؤثر است. این دو مرحله از طریق روابط استوکیومتری واکنش با یکدیگر در ارتباط است. مراحل سوم و چهارم بسیار پیچیده است و شامل واکنش‌های سطحی و یا گازی، جذب و واجذب به‌طور هم‌زمان (جذب شیمیایی و واجذب فیزیکی) و فرایندهای جوانه‌زنی است. آهسته‌ترین مرحله‌ی واکنش، سرعت کلی واکنش شیمیایی را تعیین می‌کند. اگر دمای زیرپایه بسیار بیشتر از دمای تجزیه واکنش دهنده‌ها نگه داشته شود، سرعت تجزیه مواد اولیه روی زیرپایه افزایش می‌یابد و سرعت رشد با سرعت انتقال جرم واکنش دهنده‌ها روی سطح کنترل می‌شود.

معمولاً فرایند CVD در رآکتور شیمیایی، با کنترل دقیق جریان گازهای ورودی در واکنش و همچنین کنترل فشار و دمای زیرلایه در شرایط مشخصی انجام می‌شود. بخارات شیمیایی که به رآکتور وارد می‌شود هر کدام نقش خاصی در این فرایند دارد. یکی از بخارات حاصل، ماده‌ای است که قرار است بر سطح زیرلایه‌ی گرم نشانده شود. بعد از ورود گازها به رآکتور تحت شرایط تعیین شده، این گازها بر سطح زیرلایه جذب شده و سپس ماده‌ی موردنظر بر سطح زیرلایه‌ی گرم تشکیل می‌شود. اگر رسوب‌دهی به کمک پیش‌ماده‌ی آلی فلزی انجام شود به آن ته‌نشینی شیمیایی بخار فلز آلی (MOCVD) ^۱ گویند.

۳-۵ انتخاب پیش ماده

اخيراً نانساختارهای یک بُعدی مانند نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها و نانولوله‌ها به دلیل خواص ویژه الکتریکی، مغناطیسی، نوری و مکانیکی توجه بسیاری از محققان را به خود معطوف کرده است. بررسی‌های اخیر نشان می‌دهد که بعضی از کمپلکس‌های زنجرمانند^۲ یا لوله‌مانند که از یک داربست آلی - فلزی^۳ تشکیل شده است، می‌تواند به عنوان پیش ماده برای رشد نانوساختارهای یک بُعدی استفاده شود.

۳-۶ دما و زمان کلسینه کردن

در کنار انتخاب مناسب پیش ماده، دما و زمان کلسینه کردن نیز به عنوان فاکتور کلیدی در روش های ساخت نانومواد به شمار می رود. به نحوی که اندازه و شکل نانو ساختارها به دما و زمان کلسینه کردن بستگی کامل دارد. بر اساس نتایج گزارش شده، با افزایش دما و زمان کلسینه کردن، اندازه ی ذرات بزرگ تر می شود، زیرا هسته های فلزی فرصت کافی برای رشد پیدا می کند.

جدول ۳-۱. نتایج حاصل از تجزیه حرارتی چندین پیش‌ماده در شرایط مختلف و بررسی مساحت سطح محصول‌ها [۲۳].

شرایط کلسینه‌شدن	BET(m ² /g)	پیش‌ماده
۳۰۰°C/۴h	۱۴۰	نیکل هیدروکسید
۳۰۰°C/۴h	۱۴۱	نیکل کربنات
۳۰۰°C/۴h	۱۰۴	نیکل استات
۳۰۰°C/۴h	۱۷۳	نیکل هیدروکسی‌استات
۳۰۰°C/۴h	۱۰	نیکل فرمات
۳۰۰°C/۴h	۱۳۵	نیکل سترات
۳۲۵°C/۴h	۴۱۰	نیکل اکزالات
۳۲۰°C/۴h	۶۶	نیکل دی‌متیل‌گلی‌اکسیم
۲۶۰°C/۴h	۶	نیکل دی‌متیل‌گلی‌اکسیم

نقش مواد فعال سطحی، ۱. کنترل اندازه و شکل ذرات، ۲. تخریب ترکیبات کئوردیناسیونی در دمای کمتر، ۳. پایدار کردن ذرات، ۴. جلوگیری از کلونخه‌ای شدن ذرات و ۵. جلوگیری از اکسایش ذرات فلزی است.

هیون^۱ که به عنوان یکی از پیشگامان توسعه کاربردی مواد فعال سطحی در فرایند ساخت نانومواد به شمار می رود، این واکنش ها را به دو دسته کلی ۱. تزریق سریع واکنشگرها به محلول داغ مواد فعال سطحی و باقی ماندن محلول در همان دمای زیاد و ۲. مخلوط کردن واکنشگرها در دمای کم و افزایش تدریجی دما تحت شرایط کنترل شده، طبقه بندی کرده است [۲۴]. از نظر هیون، فرایند جذب و به دنبال آن واجذبی مولکول های سورفکتانت روی سطح ذرات در طی فرایند تهیه نانوذرات باعث کنترل رشد ذرات می شود. در این ارتباط، محققان دیگری درباره نحوه عملکرد سورفکتانت ها اظهار نظر کرده اند.

• متداول‌ترین سورفکتانت‌هایی که در فرایند تخریب حرارتی استفاده شده‌است عبارتند از:

الف) اولئیک اسید^۱

ب) اولئیل آمین^۲

ج) پلی اتیلن گلیکول (PEG)^۱

د) فسفین‌ها مانند تری‌اکتیل فسفین اکساید (TOPO)^۱، تری‌فنیل فسفین (TPP)^۲ و

تری‌اکتیل فسفین (TOP)^۱

اگر قرار باشد یک سورفکتانتی نقش حلال داشته باشد در این صورت دمای جوش آن باید زیاد باشد که اولئیک اسید (نقطه جوش 360°C) و اولئیل آمین (نقطه جوش 259°C) دارای این ویژگی هستند.

۷-۳ اهمیت نانوساختارهای NiO و Co_2O_3 ، Mn_2O_3 ، PbO ، MgO

از میان تمام ترکیباتی که در مقیاس نانو توجه دانشمندان و پژوهشگران را به خود جلب کرده است می توان به اکسید فلزات واسطه و اصلی اشاره کرد. در اینجا به اختصار به برخی از کاربردهای این ترکیبات پرداخته می شود.

- نانوساختارهای اکسید منیزیم (MgO). الف) کاتالیزور بعضی از واکنش های آلی مانند هیدروژن زدایی الکل ها، تراکم آلدولی، حلقه افزایی CO_2 به اپوکسیدها، واکنش ویتینگ و واکنش بنزیلاسیون فریدل-کرافتس، ب) به دلیل پایداری شیمیایی زیاد در ابررساناهایی با دمای زیاد ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) به صورت فیلم نازک استفاده می شود، (۳) در صنعت شیشه سازی و رنگ سازی نیز به کار می رود.

- **نانوساختارهای اکسید سرب (PbO).** اکسید سرب (PbO) دارای دو ساختار متداول α -PbO (پایدار در دمای کم) و β -PbO (پایدار در دمای زیاد) است. کاربردهای نانوساختارهای PbO عبارتند از: الف) در صنعت باتری‌سازی، به دلیل ارزان بودن ب) به عنوان پیگمنت (قرمز رنگ α -PbO ، β -PbO نارنجی- زرد) و روان‌کننده، ج) به عنوان نیمه‌هادی، د) حسگرهای گازی.

- **نانوساختارهای Mn_2O_3 .** الف) کاتالیزور بسیار با ارزش برای حذف منوکسید کربن و اکسید نیتروژن از گازهای آلاینده، ب) تهیه مواد مغناطیسی نرم مانند منگنز- روی- فریت، ج) الکترودهای Li-Mn-O در باتری‌های قابل شارژ، د) کاتالیزور برای اکسایش اتیلن و متان.

- **نانوساختارهای Co_3O_4** (الف) نانوساختارهای مغناطیسی Co_3O_4 در پزشکی مخصوصاً برای حمل داروها و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است، (ب) حسگرهای زیستی، (ج) حافظه های مغناطیسی.

- **نانوساختارهای NiO** (الف) نیمه‌هادی نوع P ($E_g=3/55 \text{ eV}$) و مورد استفاده در پنجره‌های هوشمند، (ب) کاربرد در خازن‌های هیبریدی الکتروشیمیایی، (ج) نانوذرات NiO نسبت به حالت توده‌ای، خواص کاتالیزوری مؤثرتری را در پیرولیز ترکیبات طبیعی مانند سلولز، زایلان (نوعی همی سلولز) و لیگنین از خود نشان می‌دهد [۲۵]، (د) به‌عنوان لایه‌های آنتی فرومغناطیس، (ه) حسگرهای گازی، (و) الکتروود پیل‌های سوختی و به‌عنوان مواد کاتدی در باتری‌های قلیایی، (ز) فیبرهای نوری.

۳-۸ روش لیتوگرافی در ساخت نانومواد

لیتوگرافی کلمه یونانی است که از دو قسمت لیتوس^۲ به معنای سنگ و گرافی^۳ به معنای نوشتن و حکاکی کردن، تشکیل شده است. بنابراین این واژه به صورت حکاکی بر روی سنگ معنی می شود [۳]. این روش شامل تشکیل یک طرح لیتوگرافی از یک الگو روی یک ماده الکترونیک و انتقال آن طرح به ماده‌ای دیگر جهت تولید ابزار الکترونیکی یا نوری است

روش‌های لیتوگرافی را می‌توان به شیوه‌های گوناگون دسته‌بندی کرد. البته در طول زمان با پیشرفت ابزارها و ظهور فناوری‌های جدید، این روش به صورت روش‌های بسیار پیچیده و دقیق، تحت عنوان نانولیتوگرافی، برای معماری در ابعاد مولکولی و نانو توسعه داده شده است، به طوری که در دهه‌های اخیر از این روش برای ساخت مدارهای مجتمع، ابزارهای ذخیره اطلاعات، حسگرهای مینیاتوری شده، سیستم‌های ریزالکترومکانیک (MEMS)^۴ و نانوآلکترومکانیک (NEMS)^۵ تراشه‌های زیستی استفاده می‌شود.

روش‌های لیتوگرافی براساس ابزار موردنیاز، روش انتقال تصویر و راهبرد الگوگذاری به دو روش تقسیم می‌شود، که شامل نوشتن (حکاکی) مستقیم و یا انتقال طرح با استفاده از ماسک نوری از طریق تابش و برخی روش‌های توسعه یافته است. روش اول تحت عنوان حکاکی ردیفی^۱ و روش دوم به عنوان روش تکرار موازی شناخته می‌شود

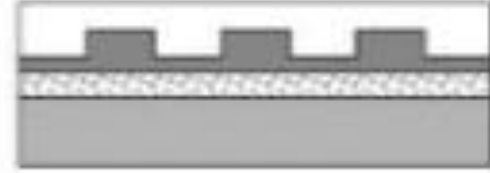
روش های تکرار موازی شامل روش هایی مانند لیتوگرافی نوری، چاپ تماسی و لیتوگرافی مهر نانو است که برای تولید با بازده زیاد و در سطح وسیع کاربرد دارد، با این حال، در این روش نمی توان طرح ها را به صورت دلخواه اعمال کرد. برای مثال، روش چاپ ریزتماسی روشی شناخته شده برای انتقال مولکول ها از ماده موردنظر برای ایجاد طرح به زیرلایه، در اثر تماس فیزیکی است.

با افزایش قدرت تفکیک در روش لیتوگرافی به چند نانومتر، از این روش برای مشخصه‌یابی سطوح نیز استفاده می‌شود. این فرایند برای ایجاد الگو روی سطوح نیازمند ابزار و فناوری پیشرفته مانند نانوقلم به همراه جوهر مولکولی است. نکته قابل توجه این است که انتقالات انجام‌شده با روش‌های لیتوگرافی سبب افزایش دما به بیش از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود.

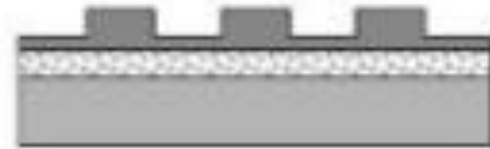
لیتوگرافی براساس مهر روشی غیرتابشی است، که اصولاً یک روش قالب‌گیری میکرونی محسوب می‌شود، که در آن ابتدا الگویی از طرح باید ایجاد شود. در مورد لیتوگرافی مهر نانو این الگو از جنس نیکل یا سیلیکون است. برای ایجاد طرح بر روی زیرلایه، مقدار کمی از یک مایع بر روی سطح توزیع می‌شود و الگو بر روی آن، در اثر اعمال فشار مهر شده و طرح بر روی زیرلایه ثابت می‌شود [۷] (شکل ۳-۱۰).



الگو



مهر زدن و نبات



جدا کردن الگو



انتقال طرح

شکل ۳-۱۰. طرح‌واره فرایند لیتوگرافی بر پایه مهر

لیتوگرافی، روشی با قابلیت تولید نانو ساختارهایی با کیفیت و دقت ابعادی مناسب است. براساس ابزار به کار رفته برای ایجاد طرح مورد نظر، دقت، قدرت تفکیک، طرح هایی در ابعاد مختلف قابل دستیابی است. برای رسیدن به ابعاد کوچک تر و دقیق، از روش هایی مانند لیتوگرافی ردیاب روبشی و یا لیتوگرافی با اشعه X و باریکه الکترونی استفاده می شود. با این حال، این روش ها نسبت به لیتوگرافی نوری پرهزینه تر بوده و قابلیت تولید انبوه را ندارند و محققان، برای تولید انبوه ابزارهای الکترونیکی و کیفیت مطلوب، در تلاش هستند.

۳-۹ روش الکتروریسی در تولید نانومواد

الکتروریسی روشی با نیروی محرکه الکترواستاتیکی برای تولید نانوالیاف است (شکل ۳-۱۱). نانوالیاف از محلول مایع یا مذاب پلیمری که از لوله موئین به منطقه با میدان الکتریکی بالا تغذیه می‌شود، به وجود می‌آیند. زمانی که نیروهای الکترواستاتیکی بر تنش سطحی مایع غلبه کند، یک مخروط تیلور تشکیل می‌شود و یک جت باریک به سرعت به سمت هدف (جمع‌کننده) متصل به زمین و یا با بار مخالف شتاب می‌گیرد.

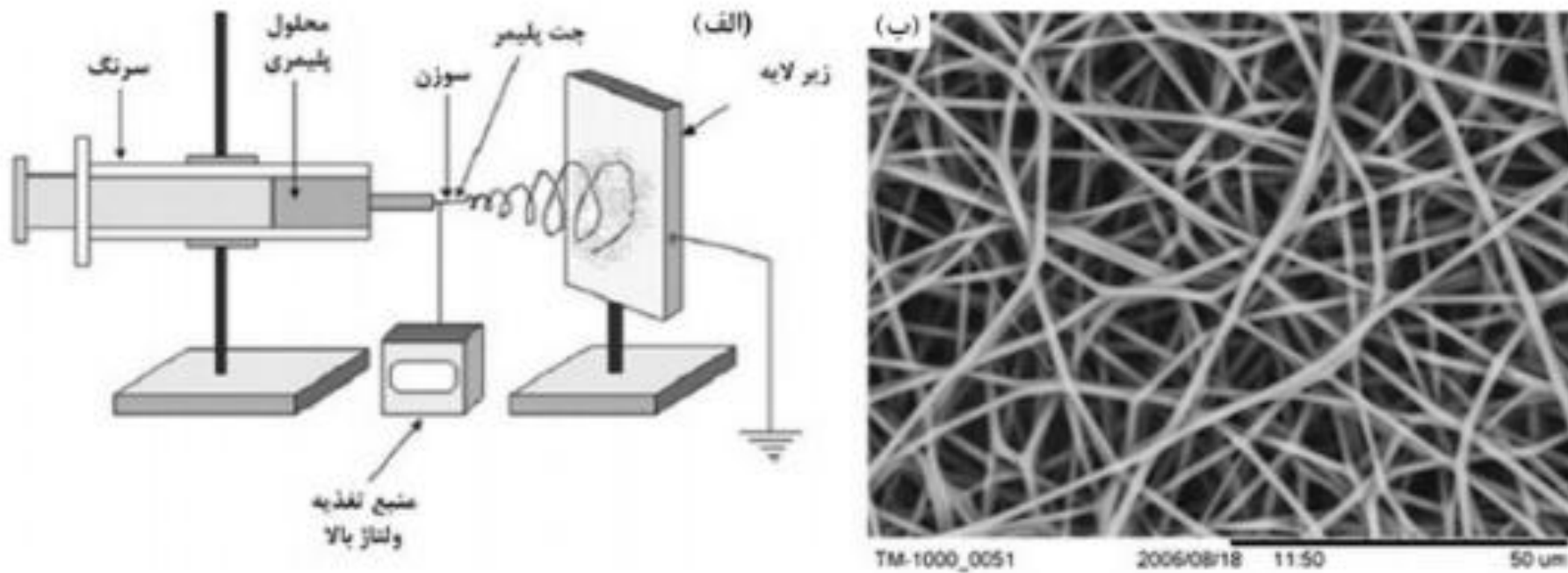
در روش الکتروریسی از یک منبع تغذیه ولتاژ زیاد جهت تولید بارالکتریکی در جریان محلول یا مذاب پلیمری استفاده می‌شود. به منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکترودهای منبع تغذیه ولتاژ زیاد به محلول پلیمری و الکتروود دیگر به زمین و یا به جمع‌کننده رسانا متصل می‌شود. با عبور محلول از درون لوله موئینه، در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ زیاد بین نوک لوله موئینه و جمع‌کننده متصل به زمین، سیال باردارنده و از نوک لوله موئینه به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیرشده و رشته‌هایی با قطر زیر میکرون بر روی جمع‌کننده تولید می‌شود.

یکی از روش‌های الکترورسی استفاده از چرخ‌های جمع‌کننده دوار است که یک لبه نوک تیز در محیط آن وجود دارد. شکل جمع‌کننده باعث می‌شود تا میدان قوی در نزدیکی لبه چرخ متمرکز شود. این موضوع، باعث می‌شود که جریان خروجی دقیقاً روی لبه‌های جمع‌کننده متمرکز شود. سرعت خطی در هر نقطه از یک دایره دوار برابر با حاصل ضرب سرعت دورانی چرخ در فاصله آن نقطه با مرکز دایره است. نانوالیاف پلیمری الکترورسی شده با قطر میکرونی با این روش به دست می‌آید [۲].

در روش دیگر، از دو صفحه جمع‌کننده استفاده می‌شود که بین آنها یک شکاف قرار دارد. برهم‌کنش بین میدان الکتریکی در اطراف جمع‌کننده‌ها و بارالکترواستاتیکی الیاف باعث اعمال کشش به الیاف نانو در بالای شکاف می‌شود. بین دو قسمت جمع‌کننده نیروهای دافعه‌ای وجود دارد که باعث کشیدن شدن نانوالیاف می‌شود و آنها را در یک جهت خاص مرتب می‌کند. پارامترهای مؤثر بر ریزساختار نانوالیاف تولیدی در فرایندهای الکتروریسی بسیار متنوع بوده و از این‌رو تولید نانوالیاف توسط این روش نیازمند آگاهی از فرایندهای الکتروهایدرودینامیکی سیالات پلیمری، رئولوژی محلول‌های پلیمری و نیز علوم الیاف است.

در این میان، پارامترهای مؤثر بر ریزساختار نانوالیاف

تولیدشده از طریق فرایندهای الکتروریسی به سه دسته کلی شامل پارامترهای فرایندی، پارامترهای عملیاتی و پارامترهای محیطی تقسیم می‌شود. نوع میدان الکترواستاتیک، قدرت میدان، نوع پلیمر، نوع حلال و یا ترکیب حلال‌های به‌کار رفته، دمای مذاب پلیمری، هدایت الکتریکی محلول، جرم‌مولکولی و توزیع جرم‌مولکولی پلیمر، افزودنی‌ها، گرانیروی سیال، کشش‌سطحی، ویسکوالاستیسیته پلیمر، فاصله‌ی الکتروریسی، نوع و جنس جمع‌کننده، نسبت طول به قطر موئینه، اتمسفر محیط و نیز حضور رطوبت از جمله پارامترهای مؤثر بر تولید نانوالیاف در فرایندهای الکتروریسی است.



شکل ۳-۱۱. الف) دستگاه استاندارد الکترورسی و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی
رویشی از نانوالیاف پلی اورتان الکترورسی شده

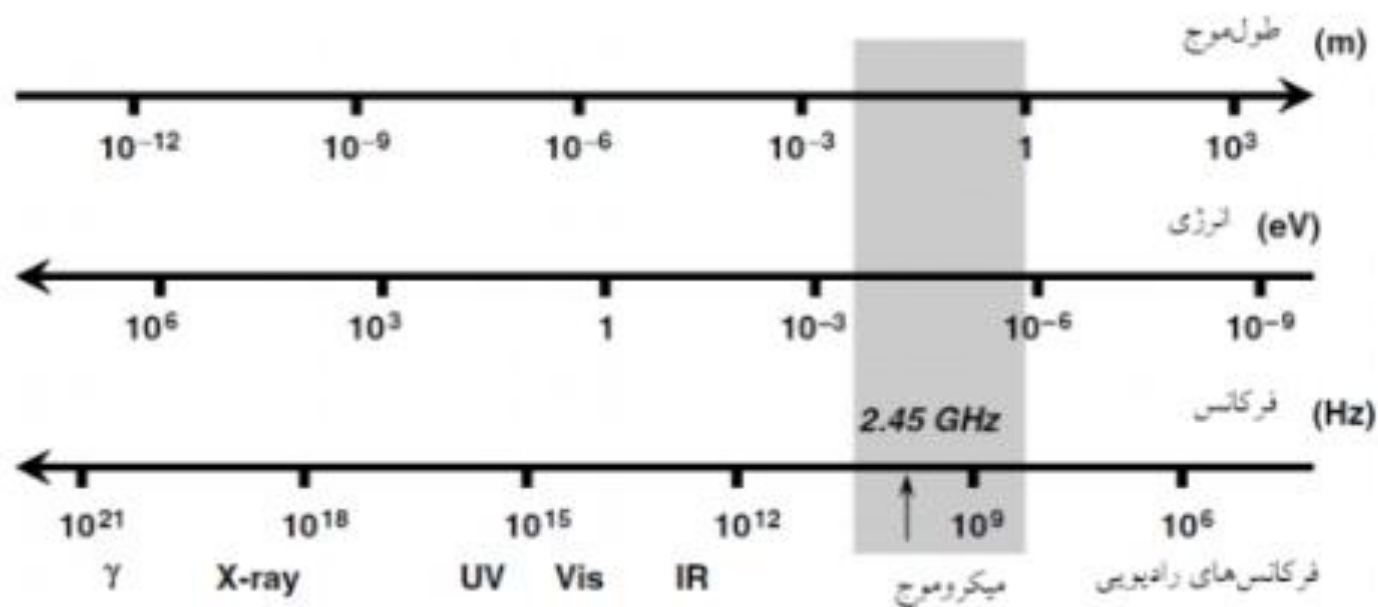
۳-۱۰ روش ریزموج

استفاده از امواج ریزموج، روش شیمیایی بسیار مفید گرمایی برای تهیه نانومواد است. به طور گسترده، روش ریزموج، روشی امیدبخش را برای تهیه ی نانوذرات فلزی فراهم می کند. امواج ریزموج منجر به یک گرمایش سریع حجمی، سرعت بالا، زمان کوتاه و ذخیره ی انرژی می شود. آنچه که مشخص است گرمای حاصل از امواج ریزموج باعث برهم کنش بین ممان دو قطبی مولکول ها با امواج الکترومغناطیسی می شود

۳-۱۰-۱ امواج ریزموج

تابش ریزموج یک تابش الکترومغناطیس در محدوده فرکانس $0/1$ تا 300 گیگا هرتز (GHz) مطابق با طول موج از یک میلی متر تا یک متر است. محدوده‌ی ریزموج در طیف الکترومغناطیس (شکل ۳-۱۲) بین ناحیه‌ی زیرقرمز و ناحیه‌ی فرکانس‌های رادیویی قرار دارد.

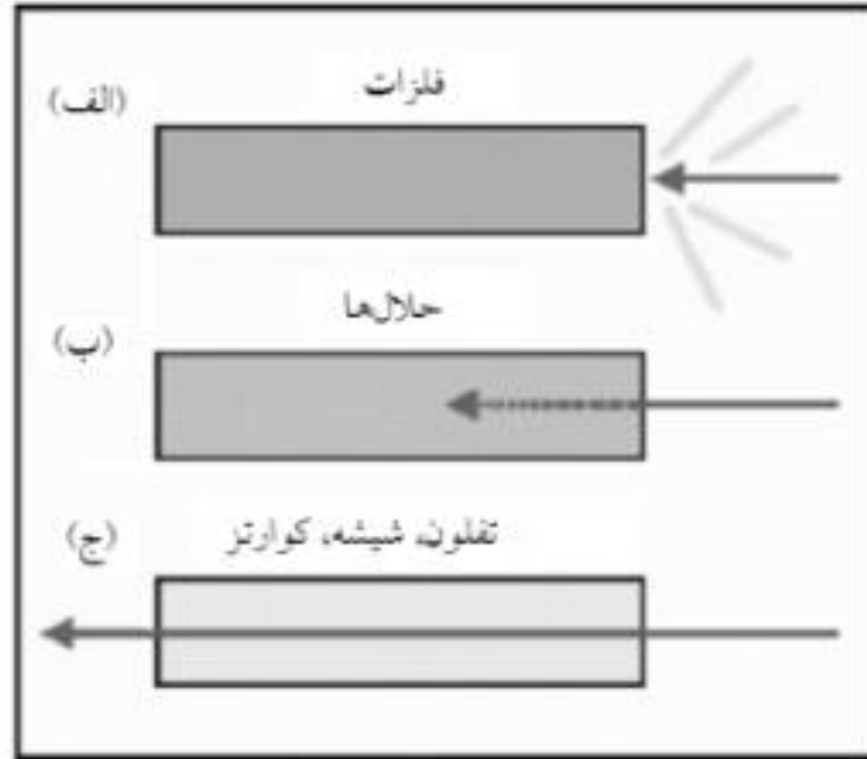
بیشترین استفاده از ریزموج در انتقال ارتباطات (ارتباطات از دور) و یا انتقال انرژی است. طول موج‌های بین یک تا ۲۵ Cm به‌طور گسترده در رادارها استفاده می‌شود و ناحیه‌ی باقیمانده برای ارتباط از راه دور استفاده می‌شود. همه‌ی دستگاه‌های ریزموج خانگی، آون‌ها، و ریزموج‌هایی که برای تهیه مواد شیمیایی استفاده می‌شود با فرکانس ۲/۴۵ GHz (مطابق با طول موج ۱۲/۲۵ Cm) کار می‌کند [۱۱-۱۴].



شکل ۳-۱۲. محدوده‌ی ریزموج در طیف الکترومغناطیس

۳-۱۰-۲ برهم کنش مواد با امواج ریزموج

به طور کلی برهم کنش مواد با امواج ریزموج توسط سه پدیده (۱) جذب، (۲) عبور و (۳) انعکاس، تشخیص داده می شود (شکل ۳-۱۳). موادی با خاصیت دی الکتریکی بالا، مانند حلال های آلی قطبی، امواج ریزموج را به سرعت جذب می کنند که منجر به یک گرمایش سریع می شود، ولی مواد غیرقطبی (مانند کوارتز، سرامیک، تفلون، پلی استر) این امواج را از خود عبور می دهند و تنها یک برهم کنش ضعیف با امواج دارند و می توانند به عنوان بدنه و اتاقک دستگاه مورد استفاده قرار گیرند. اگر امواج ریزموج توسط سطح ماده منعکس شود، امواج یا جذب نشده و یا درصد خیلی کمی از آن جذب می شود. در نتیجه، از این مواد به عنوان هدایت کننده ی امواج ریزموج استفاده می شود (برای مثال فلزات و آلیاژها) [۱۵-۱۶].



شکل ۳-۱۳. الف) انعکاس، ب) جذب و ج) عبور تابش ریزموج از مواد

۳-۱۰-۳ خواص دی‌الکتریک

خواص گرمایی ماده و حلال تحت شرایط امواج ریزموج به خواص دی‌الکتریک آن ماده بستگی دارد. توانایی ماده در تبدیل امواج الکترومغناطیس به گرما تحت یک فرکانس خاص را شیب (تانژانت) اتلاف می‌نامند که طبق رابطه‌ی ۳-۵، تعریف می‌شود.

$$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (۳-۵)$$

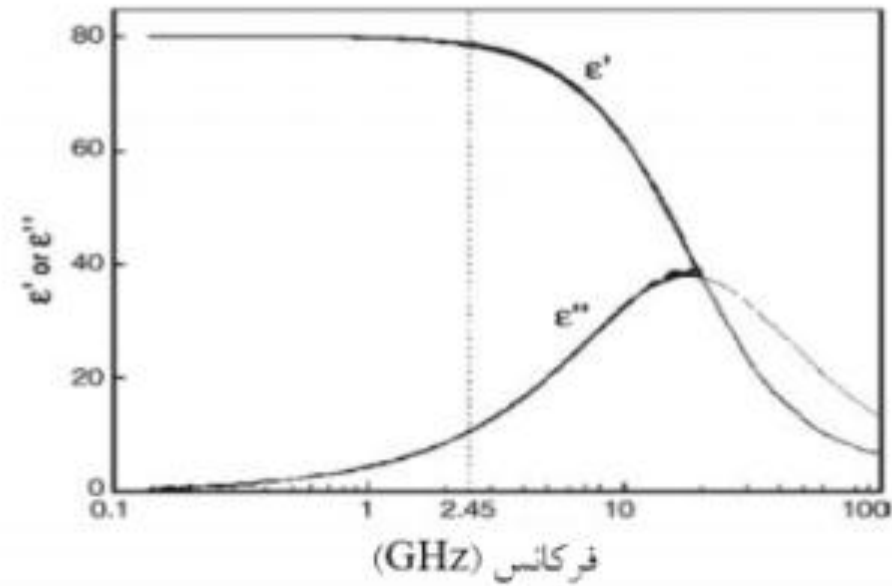
که در آن، ε'' (اتلاف دی‌الکتریک) کارایی تبدیل امواج الکترومغناطیس را به گرما و ε' ثابت دی‌الکتریک است که قطبش‌پذیری مولکول را در میدان دی‌الکتریک نشان می‌دهد.

به طور کلی حلال‌ها به سه دسته تقسیم می‌شوند: الف) حلال‌هایی با جذب زیاد امواج ریزموج ($\tan\delta > 0.5$)، ب) حلال‌هایی با جذب متوسط امواج ریزموج ($\tan\delta = 0.1 - 0.5$) و ج) حلال‌هایی با جذب کم امواج ریزموج ($\tan\delta < 0.1$)

شیب ازدست‌رفته به فرکانس و حرارت بستگی دارد. در شکل ۳-۱۴، خواص دی‌الکتریک آب مقطر که تابعی از فرکانس است، در دمای 25°C نشان داده شده‌است

اتلاف

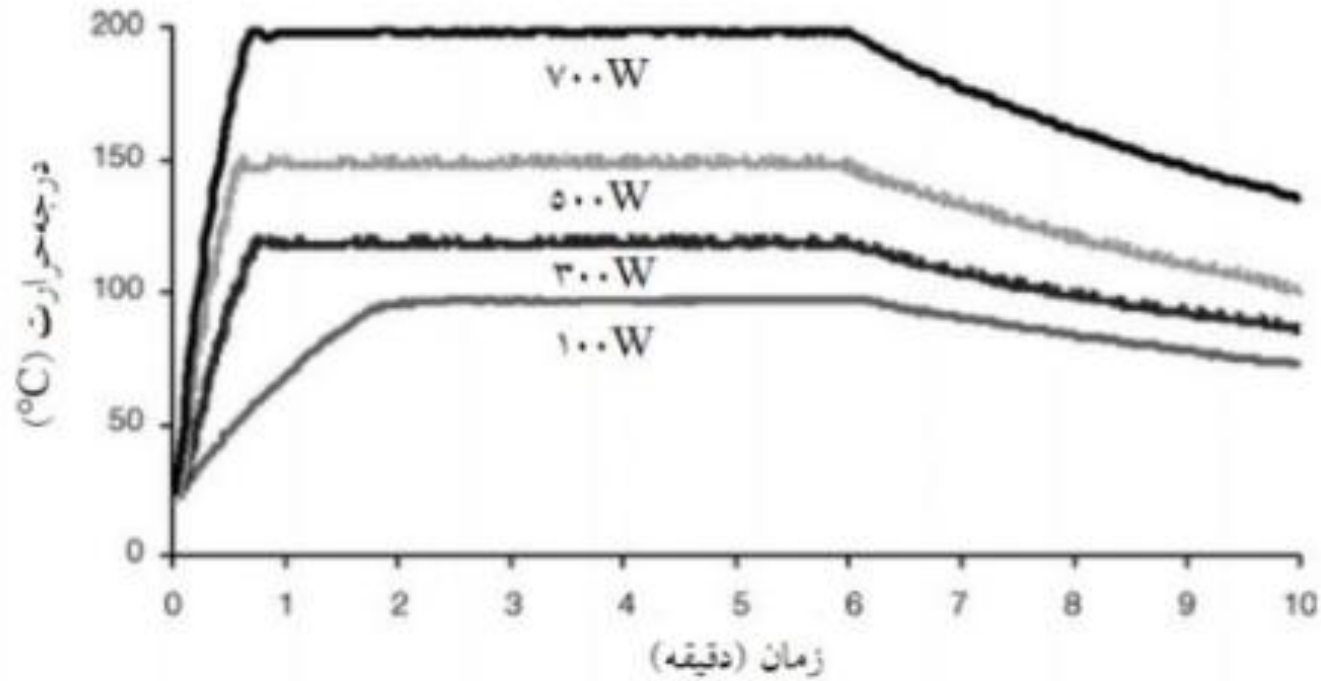
دی الکتریک آب خالص و سایر حلال‌های آلی با افزایش دما، کاهش می‌یابد [۱۸-۲۰].



شکل ۳-۱۴. خواص دی‌الکتریکی آب در دمای 25°C [۱۸]

۳-۱۰-۴ تأثیرات امواج ریزموج

تأثیرات امواج ریزموج را می‌توان به (۱) گرمایی و (۲) غیرگرمایی دسته‌بندی کرد. با مراجعه به مقالات و کتاب‌های موجود درباره‌ی ریزموج، مشاهده می‌شود که بسیاری از پژوهشگران در بسیاری از موارد، دلیل افزایش سرعت در شیمی ریزموج را تأثیر گرمایی - سیتیکی می‌دانند. این موضوع، در نتیجه‌ی گرمای زیاد است، که می‌تواند منجر به سرعت زیاد واکنش شود (شکل ۳-۱۵). حلال‌هایی که جذب قوی در ریزموج دارند می‌توانند خیلی سریع در دستگاه ریزموج گرم شود (گرمایش لحظه‌ای ریزموج) [۲۱].



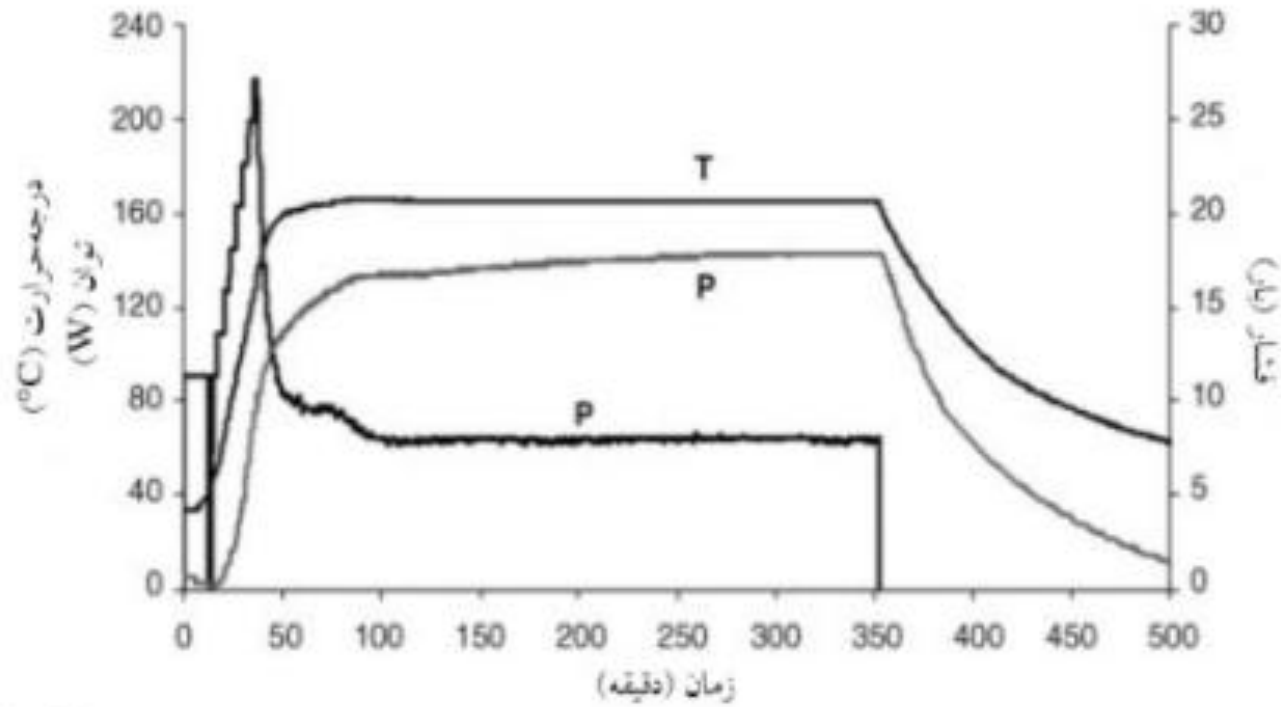
شکل ۳-۱۵. نمودار دمایی مربوط به NMP در قدرت‌های متفاوت دستگاه ریزموج [۲۱]

همان‌طور که در شکل ۳-۱۵ مشاهده می‌شود، نمونه‌ای از NMP می‌تواند در حدود ۴۰ ثانیه به اندازه‌ی 180°C گرم شود، که بستگی به قدرت دستگاه ریزموج دارد.

امروزه بسیاری از واکنش‌های انجام‌شده توسط ریزموج، تحت شرایط بسته انجام می‌شود و دستگاه‌هایی که در این شرایط استفاده می‌شود، در اصطلاح به دستگاه‌های ریزموج تک‌شیوه‌ای^۱ با چگالی قدرت زیاد معروف است.

در این نوع از دستگاه‌های

ریزموج، حلال‌هایی که امواج ریزموج را زیاد جذب ولی نقطه جوش آنها پایین است (مثل متانول) به سرعت به اندازه‌ی 100°C بیشتر از دمای جوش خود فوق گرمایش می‌شود (شکل ۳-۱۶) [۲۲].

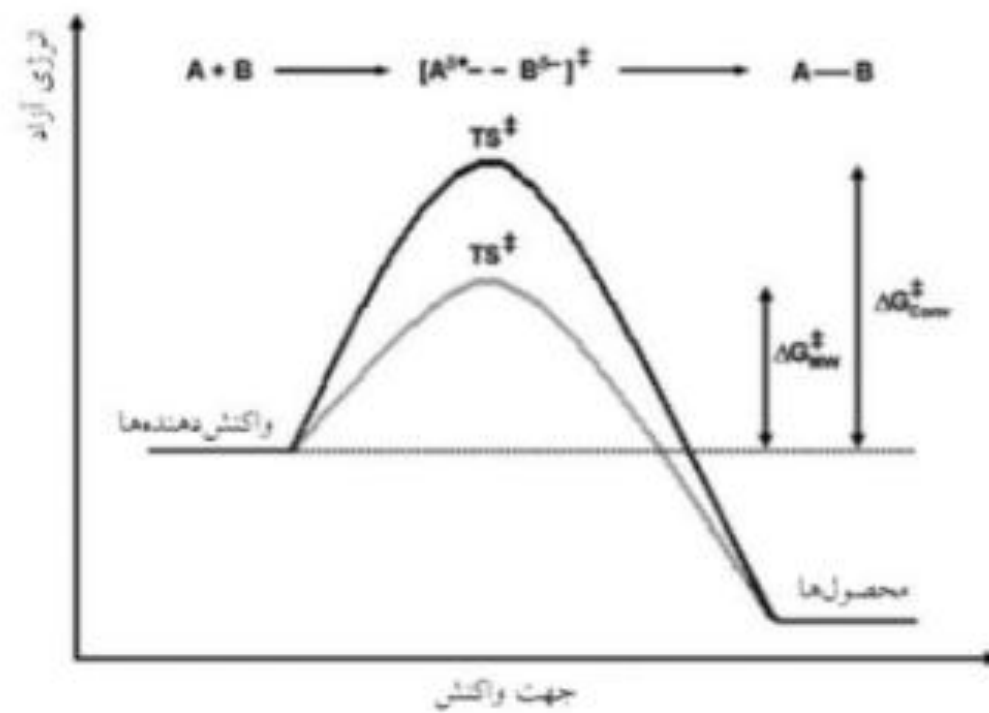


شکل ۳-۱۶. نمودار دما، قدرت و فشار مربوط به متانول در دماهای مختلف [۲۲]

برخلاف تأثیرات گرمایی، بعضی از محققان اعتقاد دارند که امواج ریزموج تأثیرات غیرگرمایی هم دارند. ضرورتاً تأثیرات غیرگرمایی نتیجه‌ی برهم‌کنش مستقیم بین میدان الکتریکی و مولکول‌های خاص در محیط واکنش است.

برای مثال، حضور میدان الکتریکی

منجر به تأثیرات چرخشی بر مولکول‌های دو قطبی می‌شود و از این‌رو تغییراتی در فاکتور A و یا انرژی فعال‌سازی در معادله‌ی آرنیوس ایجاد می‌شود [۲۴-۲۷]. دلیل دیگری که آورده شده‌است، تأثیر مشابهی است که باید بر روی مکانیسم‌های دو قطبی مشاهده شود. وقتی که قطبیت از حالت پایه به حالت گذار افزایش می‌یابد، در اثر کاهش انرژی فعال‌سازی، واکنش‌پذیری افزایش می‌یابد. در شکل ۳-۱۷ این موضوع نشان داده شده‌است [۲۸-۳۰].



شکل ۳-۱۷. نمودار انرژی فعالسازی برای واکنش‌های بدون استفاده (نمودار پررنگ) و با استفاده (نمودار کم‌رنگ) از دستگاه ریزموج [۲۸]

۳-۱۰-۵ انتخاب حلال

پس از انتخاب حلال مناسب، شرایط واکنش از اهمیت خاصی برخوردار است. علاوه بر دما و زمان، پارامتر دیگری که اهمیت دارد انتخاب قدرت دستگاه است [۳۲]. در این روش به دو شیوهی متفاوت می توان زمان واکنش را تنظیم کرد:

- زمان دهی پیوسته. در طی مدت زمان واکنش تا کامل شدن واکنش دستگاه ریزموج خاموش نمی شود و به طور پیوسته نمونه در معرض امواج ریزموج قرار می گیرد.
- زمان دهی متناوب. در این روش، از شروع زمان واکنش تا رسیدن به محصول، نمونه به صورت متناوب در معرض امواج ریزموج قرار می گیرد. به بیان دیگر، دستگاه طی بازه های زمانی مشخص شده در طی انجام واکنش خاموش و روشن می شود.

امروزه در تهیه نانوساختارها بیشتر از روش متناوب استفاده می‌شود. دلیل این امر می‌تواند به مسئله هسته‌زایی و تکثیر برگردد. در واقع در طی زمان‌هایی که دستگاه خاموش می‌شود به نمونه فرصت هسته‌زایی و رشد مناسب داده می‌شود. سومین پارامتری که شیمی ریزموج را از روش‌های دیگر شیمیایی مجزا می‌کند قدرت خارجی دستگاه ریزموج است. قدرت ابتدایی دستگاه به ترتیب به توانایی جذب حلال و مخلوط واکنش بستگی دارد. در واقع باید قدرتی را انتخاب کرد که از گرم‌شدن سریع و بیش از حد جلوگیری کند.