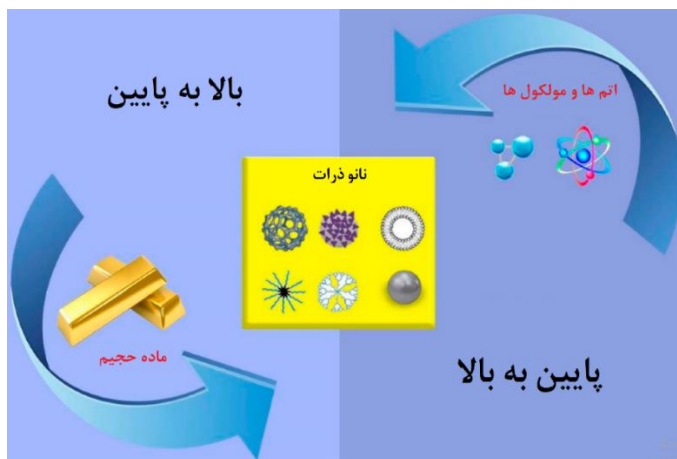




**جزوه نانوشیمی**  
**بخش دوم: آشنایی با روش‌های سنتز نانومواد**

**مدرس: دکتر فائزه ثمری**

## ۱۰- آشنایی با روش‌های تولید و ساخت نانومواد



در فرآیند سنتز نانومواد، تولید نانوذراتی که دامنه توزیع اندازه آن‌ها در بازه بسیار کوچکی قرار گیرد (اندازه ذرات آن‌ها بسیار نزدیک به یکدیگر باشد)، بسیار اهمیت دارد و فرآیند سنتز زمانی ارزشمند است که تفاوت در اندازه ذرات سنتز شده کمتر از ۵٪ باشد. نانوذراتی که اندازه ذرات بسیار نزدیک به یکدیگر دارند، خواص همگن و ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند که موجب کاربرد گسترده آن‌ها در محصولات صنعتی می‌شود. بنابراین ارائه روش‌هایی برای سنتز نانوذرات با دامنه تغییرات اندازه کم و همگن در مقیاس صنعتی بسیار مورد توجه است.

نانومواد به شیوه‌های گوناگونی ساخته می‌شوند و هر یک از روش‌های ساخت براساس رویکرد آنها در تولید نانو مواد، در یکی از دو دسته بالا به پایین یا پایین به بالا قرار می‌گیرند. در این بخش به معرفی هر یک از این دو رویکرد ساخت پرداخته شده و برای هر یک مثال‌هایی زده می‌شود که تشخیص روش‌های ساخت بالا به پایین و پایین به بالا را آسان‌تر سازد. هم‌چنین، در مورد این موضوع که هر یک از روش‌های تولید برای چه مواردی - تولید انبوه و صنعتی یا کارهای آزمایشگاهی با مقادیر اندک مواد- به صرفه‌تر هستند نیز بحث خواهیم کرد. در ادامه، به این سوال که "آیا مواد فقط با یک روش تولید می‌شوند یا از هر دو روش برای تولید یک نوع ماده استفاده می‌شود؟" نیز پاسخ خواهیم داد.

### ۱۰-۱- مقدمه

فناوری نانو در بسیاری از دستاوردهای مهم هزاره جدید نقش اساسی دارد. کاربرد نانومواد و نانو ساختارها روز به روز در حال گسترش است. نانوذرات نسبت به مواد توده‌ای، خواص منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهند، به همین سبب تحقیقات زیادی در رابطه با سنتز و کاربرد نانوذرات انجام شده است. در سال‌های اخیر، رشد فوق العاده‌ای در فناوری نانو و عمدتاً به دلیل توسعه روش‌های جدید برای سنتز نانومواد و دسترسی به ابزارها برای طبقه‌بندی و دستکاری نانوذرات صورت گرفته است. دامنه اندازه‌ای که در آن نانوذرات ایجاد می‌شوند متفاوت است. با این حال، تعریف کمیسیون اروپا تعریفی است که در بسیاری از نقاط جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد و نانوذرات را ذراتی با ابعاد بین ۱ و ۱۰۰ نانومتر طبقه‌بندی می‌کند، و برای اینکه یک محصول، نانویی به شمار آید لازم است که این تعریف حداقل در مورد ۵۰ درصد نانوذرات موجود در این محصول، صادق باشد. غالباً نمی‌توان نانوذرات تک پخش و با اندازه‌های دقیقاً یکسان تولید کرد اما این تعریف دست ما را در انتخاب روش‌های ساخت بازتر می‌گذارد. با توجه به آنچه گفته شد، یکی از

اهدافی که در نانو فناوری دنبال می شود، تولید نانومواد است که در آنها آرایش اتم ها یا مولکول ها در ماده مورد نظر، از قبل مشخص باشد.

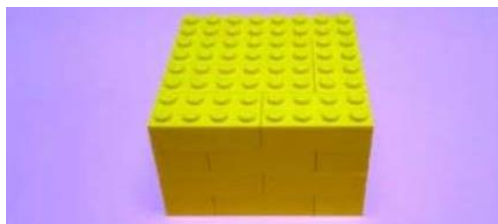
### ۱۰-۲- روش های ساخت نانومواد

فرض کنید می خواهید با استفاده از آجرک های مجسمه سازی، مکعبی با طول ضلع ۱۰ سانتی متر بسازید. اگر آجرک هایی که در اختیار شما قرار می گیرند، مانند شکل ۱۰-۱ باشند، چگونه به شکل مدنظر خود می رسید؟ بدیهی است که مکعب را آجر به آجر می چینید و از آجرک های کوچک تر، مکعب مورد نظر خود را می سازید.



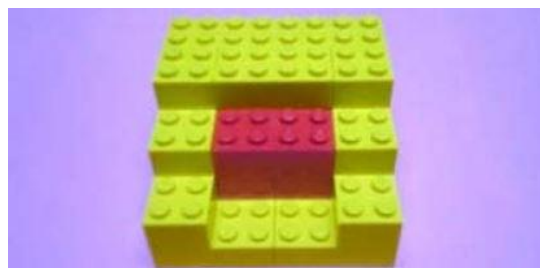
شکل ۱۰-۱- آجرک های درهم ریخته

اما اگر آجرک هایی که در اختیارتان قرار می گیرند، مانند شکل ۱۰-۲، از قبل به شکل یک مکعب بزرگتر چیده شده باشند، آنگاه چگونه می توان به مکعب کوچکتر رسید؟



شکل ۱۰-۲- مکعب بزرگ

احتمالا به این فکر می کنید که می توان آجرک ها را یک به یک از سطح مکعب بزرگ جدا کرد تا به مکعب کوچکتر رسید که گویی داخل مکعب بزرگتر جاسازی شده است (شکل ۱۰-۳).



شکل ۱۰-۳- مکعب کوچک کم کم از درون مکعب بزرگتر پدیدار می شود.

به روش ساخت اول که از شکل کوچکتر به شکل بزرگتر یا همان مکعب رسیدیم، ساختن "پایین به بالا" و به روش دوم که می توان گفت آجرک های اضافه را حذف کردیم و از ساختاری بزرگتر به ساختار مد نظرمان رسیدیم، ساختن "بالا به پایین" گفته می شود (شکل ۱۰-۴).

## ۱۰-۲-۱- روش‌های بالا به پایین

روش‌های بالا به پایین شامل استفاده از مواد توده‌ای بزرگتر و ریزکردن آن‌ها با عملیاتی از قبیل شکستن، برش‌دادن، جداکردن قطعاتی از آن، می‌شوند و حین این فرایندها، مقدار قابل توجهی از انرژی مکانیکی، حرارتی یا شیمیایی برای تبدیل مواد به ذرات در محدوده نانو مورد نیاز است. در بسیاری موارد، این روش‌ها می‌توانند برای تولید حجم بسیار بیشتری از نانوذرات مورد استفاده قرار گیرند و اغلب برای تولید انبوه استفاده می‌شوند، اما غالباً در مقایسه با روش‌های پایین به بالا بسیار غیرقابل کنترل هستند. این موضوع، می‌تواند منجر به تولید نانوذرات با عدم تک‌پخشی [polydispersity] (دامنه وسیع‌تری از اندازه نانوذرات) بسیار بالاتر در مقایسه با روش‌های پایین به بالا شود. با این حال، روش‌های بالا به پایین اغلب بسیار مقیاس‌پذیر بوده و قابلیت تولید در مقیاس صنعتی را دارند.

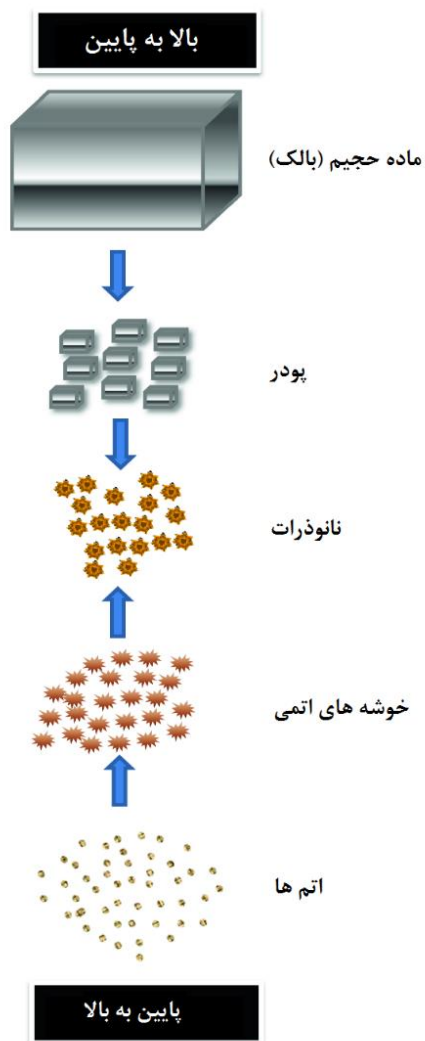
روش‌های زیاد و متنوعی وجود دارد که در رده روش‌های بالا به پایین قرار می‌گیرند و برخی از آن‌ها پیشرفته‌تر از بقیه هستند. روش‌های مختلف لیتوگرافی و زدایش یا اچ کردن [etching] در دسته روش‌های پیشرفته‌تر جای می‌گیرند که نه تنها برای حذف کردن قسمت‌های اضافی (گاهی اوقات با کمک ماسک مقاوم) قابل استفاده هستند بلکه می‌توان از آن‌ها برای الگوبرداری از نانوذرات (و سایر مواد نانویی) نیز استفاده کرد. نمونه‌هایی از این روش‌ها عبارتند از: لیتوگرافی نوری [photolithography]، لیتوگرافی نانوچاپ [nanoimprint lithography]، لیتوگرافی پرتو الکترونی [electron beam lithography]، زدایش یونی واکنش‌پذیر [reactive ion etching] و زدایش یونی واکنش‌پذیر عمیق [deep reactive ion etching]، اما روش‌های دیگری نیز وجود دارد که به نسبت روش‌های نام‌برده کاربرد کمتری دارند.

در روش‌های با فناوری قدیمی‌تر و دارای مکانیزم غالباً فیزیکی، روش‌های مختلفی وجود دارد که در آن‌ها با استفاده از انرژی مکانیکی، نور خورشید، مواد شیمیایی خورنده یا گرمای زیاد، مواد را تجزیه می‌کنند. ساییدن، برش و آسیاب گلوله‌ای [ball milling] روش‌های متداول فیزیکی برای خرد کردن مواد توده‌ای و پدید آوردن نانوذرات هستند. یکی از روش‌های دیگر لایه‌برداری است، اما این روش برای موادی قابل استفاده است که دارای لایه‌های مجزا و قابل جدا شدن هستند (مانند گرافیت) و همچنین می‌توان از انرژی حرارتی، مواد شیمیایی اسیدی، تابش خورشیدی یا وارد کردن انرژی مکانیکی برای جدا کردن لایه‌ها از ساختار توده‌ای استفاده کرد.

## ۱۰-۲-۲- روش‌های پایین به بالا

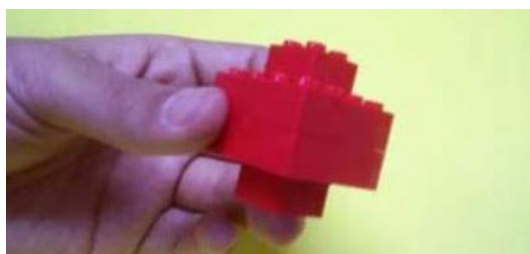
روش‌های پایین به بالا به‌گونه‌ای هستند که با تجمع اتم‌ها در شرایط خاص ساختار اتمی را از ابتدا و اتم به اتم تشکیل می‌دهند. اغلب این روش‌ها، شامل خودآرایی [self-assembly] هستند. رشد، اغلب به صورت تناوبی شکل می‌گیرد و در نتیجه شبکه‌های بلوری شکل می‌گیرند. بسیاری از این روش‌ها، از مکانیزم هسته‌زایی-رشد [nucleation-growth] پیروی می‌کنند که از تشکیل اولیه یک هسته کوچک ناشی می‌شود و بقیه ساختار از آن منشأ گرفته و رشد می‌کند. با این وجود که در میان روش‌های تولید پایین به بالا روش‌هایی نیز وجود دارد که برای تولید نانوذرات به صورت تجاری استفاده می‌شود، بازده آن‌ها اغلب بسیار پایین‌تر از روش‌های بالا به پایین است و اغلب برای کاربردهای خاص و محدود یا تهیه راه حل متناسب با یک مشکل خاص استفاده می‌شود. حتی اگر نتوانیم با استفاده از این روش‌ها، مقادیر انبوه از نانومواد را تولید کنیم، کنترل‌پذیری در فرایندها معمولاً بسیار بیشتر از روش‌های بالا به پایین است، که منجر به تولید محصولات تک پخش (که همه ذرات اندازه تقریباً یکسانی دارند) و با کیفیت بالا می‌شود. رسوب بخار شیمیایی [chemical vapor deposition]، رسوب بخار فیزیکی [physical vapor deposition] و لایه‌نشانی اتمی [atomic layer

[deposition] روش متداول پایین به بالا هستند. همچنین روش‌های متنوع شیمیایی دیگری نیز وجود دارد، مانند سنتز به کمک پلاسما [plasma-assisted synthesis]، سل-ژل [sol-gel]، عمل آوری استوالد [Ostwald ripening] و روش‌های هیدروترمال [hydrothermal] و ... که می‌توان نانومواد را به وسیله آن‌ها ایجاد نمود.



شکل ۱۰-۴- طراحی از رویکردهای تولید نانومواد به روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا

اکنون تصور کنید می‌خواهید ساختاری مشابه شکل ۱۰-۵ بسازید که کمی از مکعبی که در ابتدا ساختیم پیچیده‌تر است، این بار چه می‌توان کرد؟



### شکل ۱۰-۵- ساختار پیچیده تر

می‌توانیم از آجرک‌های مطابق شکل ۱۰-۱ استفاده نموده و ساختار را تماما با استفاده از رویکرد پایین به بالا تولید کنیم. هم‌چنین می‌توانیم با استفاده از مکعب پیش‌ساخته که از قبل در اختیارمان قرار گرفته ساختار را با استفاده از رویکرد بالا به پایین بسازیم اما کارمان دشوارتر می‌شود و حتی شاید نتوانیم به ساختار مورد نظر برسیم. راه حل چیست؟ شاید به ذهن شما هم برسد که ابتدا قسمتی از ساختار را با استفاده از مکعب بزرگتر بدست آوریم و سپس با رویکرد پایین به بالا دو قطعه دیگر در دو طرف آن قرار دهیم تا به ساختار مورد نظر دست پیدا کنیم. در فناوری نانو هم همین‌گونه است و از هر دو رویکرد پایین به بالا و بالا به پایین برای تولید نانوذرات استفاده می‌شود و گاهی هر دو آنها برای تولید یک نوع محصول به کار گرفته می‌شوند.

### ۳-۱۰- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

برای تولید نانو ساختارها از رویکردهای "بالا به پایین" یا "پایین به بالا" استفاده می‌شود. در رویکرد بالا به پایین از یک ماده با ابعاد بزرگتر از نانو شروع کرده و با استفاده از فرایندهایی از قبیل آسیاب کردن یا اصلاح سطحی، ماده‌ای با ابعاد نانویی تولید می‌کنیم. در رویکرد پایین به بالا از اتم‌ها و مولکول‌های تشکیل‌دهنده ساختار شروع کرده و آنها را با ترتیبی که مدنظر است در کنار هم قرار داده و به ساختار مورد نظر می‌رسیم. روش‌های ساخت بالا به پایین مقیاس‌پذیرتر، به صرفه‌تر و با قابلیت تولید صنعتی هستند در حالی که روش‌های ساخت پایین به بالا، رویکردهایی با قابلیت کنترل بالاتر و قادر به تولید ذرات تک پخش‌تر می‌باشند.

## ۱۱- روش‌های فیزیکی سنتز نانومواد

به طور کلی می‌توان این فرآیندها را در چهار گروه: سنتز شیمیایی بخار (Chemical vapor synthesis (CVS)، سنتز فیزیکی بخار (Physical vapour synthesis (PVS)، آئروسول و فرآوری در بستر شعله دسته‌بندی کرد.

### ۱۱-۱- سنتز فیزیکی بخار (Physical Vapor Synthesis) (PVS) :

فرآیند سنتز فیزیکی بخار، یکی از متداول‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌های تولید نانوذرات است. اساس فرآیند در کلیه این روش‌ها، تولید نانوذرات از فاز بخار به صورت فیزیکی است و معمولاً واکنش شیمیایی انجام نمی‌شود. برای این منظور، ابتدا با تحریک ماده توسط یک منبع انرژی، فلز یا ترکیبات آن به فاز بخار منتقل می‌شود. سپس از طریق چگالش و جوانه‌زنی همگن، خوشه‌های اتمی تشکیل می‌شوند. در نهایت با رشد این خوشه‌ها نانوذرات فرآوری می‌گردند. به این ترتیب، مراحل فرآیند (PVS) را می‌توان مشتمل بر سه بخش زیر در نظر گرفت:

- انتقال ماده به فاز بخار
- انتقال بخار در راکتور فرآیند
- جوانه‌زنی و رشد ذرات

به این ترتیب می‌توان فرآیند (PVS) را در دو گروه روش‌های تبخیری و پراکنش طبقه‌بندی کرد.

- در روش تبخیری، توسط اعمال انرژی حرارتی، ماده تبخیر شده و اتم‌های آن با جدا شدن از منبع به صورت بخار وارد راکتور فرآیند می‌شوند. بر حسب نوع عامل تحریک، گونه‌های مختلف ابداع شده‌اند که به عنوان نمونه می‌توان به چگالش گاز خنثی، انفجار الکتریکی، تحریک با لیزر، اشاره کرد.

- در روش پراکنش، با بمباران ماده اولیه توسط ذرات یا یون‌های پرانرژی، اتم‌های جسم از سطح کنده و به فاز بخار منتقل می‌شوند. به عبارت دیگر، در این فرآیند تبخیر مستقیم ماده انجام نمی‌شود. شایان ذکر است که غالب فرایندهای (PVS) در یک محفظه خلا و در فشار پایین انجام می‌شوند.

### - نشست فیزیکی بخار: (Physical Vapor Deposition) (PVD)

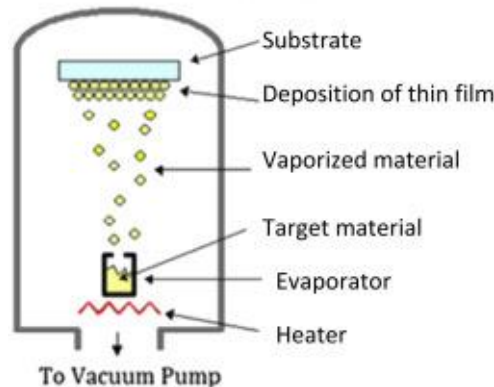
از روش نشست فیزیکی بخار بیشتر برای تولید فیلم‌های نازک استفاده می‌شود. فیلم نازک اغلب برای پوشش با ضخامت کمتر از ۱۰۰ nm استفاده می‌شود. اخیراً از این روش برای تولید نانوذرات نیز استفاده شده است. در این روش ماده مورد نظر تبخیر شده و بر روی بستر نشانداده می‌شود.

معمولاً فرآیند نشست PVD طی مراحل زیر انجام می‌شود (شکل ۱۱-۱)

- جذب اتم‌ها و یا ملکول‌ها بر روی سطح بستر.
- نفوذ افقی مواد جذب‌شده بر روی سطح.
- تشکیل پیوند با یکدیگر و نیز با اتم‌های بستر.
- هسته‌زایی اتم‌ها و متراکم‌شدن آنها.

• ایجاد ساختارهای بلوری توسعه یافته و تشکیل میکرو ساختارها.

### Resistance heating evaporation



شکل ۱۱-۱ فرآیند نشست PVD

### ۱۱-۲- نشست شیمیایی بخار (Chemical Vapor Deposition) (CVD)

فرآیند سنتز شیمیایی بخار یکی از متداول ترین روش ها برای تولید نانوذرات سرامیکی بخصوص سرامیک های اکسیدی است. در این فرآیند ترکیبات فلزی تبخیر شده و در اثر واکنش در محیط گاز نانوذرات تولید می شود.

در نشست شیمیایی بخار پیش ماده ها تبخیر شده و وارد راکتور (CVD) می شوند. از نظر ترمودینامیکی روش نشست شیمیایی در غالب سیستم ها به دمای بالا و فشار های پایین نیاز دارد. تحت چنین شرایطی انرژی آزاد گیبس سیستم شیمیایی به سرعت به کمترین مقدار خود می رسد و در نتیجه محصولات جامدی تشکیل می شود. در این فرآیند پیش ماده باید دارای فراریت بالا، خلوص شیمیایی بالا، پایداری زیاد و مقرون به صرفه باشد.

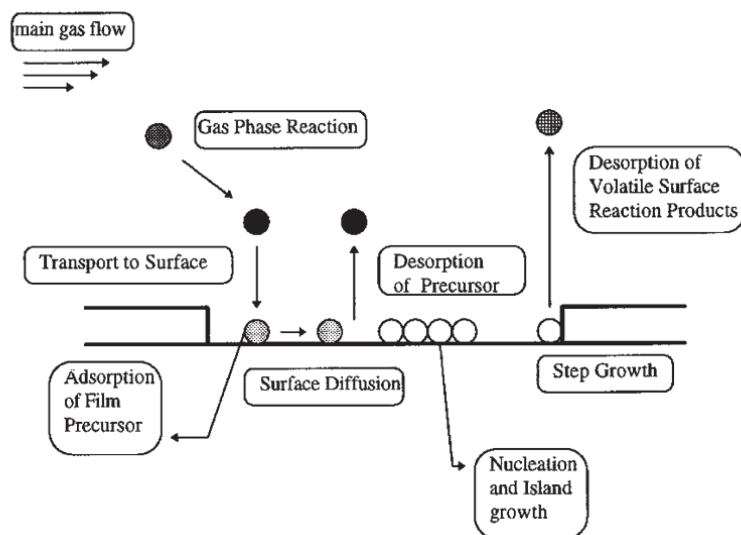
فرآیند نشست شیمیایی بخار (CVD) شامل سه مرحله است:

- انتقال واکنش دهنده به سطح بستر از طریق یک لایه مرزی با استفاده از فرآیند نفوذ.
- انجام شدن واکنش های شیمیایی بر روی سطح بستر و ترکیب شدن محصولات جدید با مواد رشد یافته قبلی در نتیجه شکل فاز جامد.
- حذف محصولات گازی فرآیند از روی بستر.

طراحی فرآیند نشست شیمیایی بخار را می توان به صورت زیر توضیح داد (شکل ۱۱-۲)

- تبخیر شیمیایی فلزی مانند: هالیدها، هیدریدها و ترکیبات آلی-فلزی به روش حرارت دهی مستقیم انجام می شود.
- انتقال بخار ترکیب فلزی به یک کوره داغ توسط گازهای نجیب انجام می شود. در این منطقه ترکیبات فلزی تجزیه شده و یون های فعال بوجود می آیند. بدیهی است نوع یون ها به ترکیب ماده اولیه بستگی دارد.
- با دمش گاز فعال، واکنش بین اجزاء در فاز گاز انجام می گردد و توسط مکانیزم جوانه زنی همگن، خوشه های اتمی ریز تشکیل می شوند.
- خوشه های اتمی ریز در فاز گاز به هم برخورد و رشد می کنند.
- نانوذرات تولید شده بر یک سطح سرد جمع آوری و با فیلتر کردن خارج می شوند.





شکل ۱۱-۲ طراحی فرآیند نشست شیمیایی بخار

از آنجا که فرآیند نشست شیمیایی بخار (CVS) معمولاً در فشار کمتر از جو انجام می‌شود، بنابراین این محصولات به روشی از مجموعه خارج می‌شوند تا فشار درون محفظه ثابت بماند. بدیهی است در صورتی که ترکیبات کلر در گاز وجود داشته باشند، ملاحظات ویژه برای جلوگیری از خوردگی تجهیزات و آلودگی زیست‌محیطی و آسیب‌های زیستی ضروری است. در صورتی که محصول واکنش هیدروژن باشد، سوزاندن گاز خروجی راه بسیار متداول است.

از مراحل بالا می‌توان چنین استنباط کرد که فرآیند نشست شیمیایی بخار نسبت به نشست فیزیکی بخار دارای مراحل اضافی شامل: تجزیه حرارتی ترکیبات فلزی و واکنش شیمیایی غیرهمگن در فاز گاز است. اگر چه شرایط تولید در این فرآیند مشکل‌تر از نشست فیزیکی بخار است ولی به دلیل سهولت تبخیر ترکیبات فلزی مزیت ویژه‌ای در اختیار است که سرعت تولید را زیاد می‌کند.

### ۱۱-۳- آئروسول (Aerosol)

آئروسول، روشی برای ساخت نانومواد است که از اوایل دهه ۱۹۳۰ به کار گرفته شده است. بنا به تعریف می‌توان گفت به سوسپانسیون ناپایداری از ذرات جامد، مایع و یا مخلوط جامد و مایع در داخل یک گاز آئروسول گفته می‌شوند که شامل سه قسمت است:

- تبخیر مواد از ماده‌ی توده‌ای
- انتقال بخار تشکیل شده توسط گاز حاصل بی‌اثر
- تراکم بخار تشکیل شده و رقیق شدن گاز حامل

تمام مراحل بالا در حضور گرادیان دمایی انجام می‌شود. بیشترین تغییرات در آخرین مرحله رخ می‌دهد و آن شامل سردکردن نهایی نانومواد بلوری در گرادیان دمایی بین منبع و جایگاه پایانی است. در پایان، نانومواد معمولاً توسط یک سطح سردشده، جمع‌آوری می‌شود.

عواملی که بر مشخصات محصول و نرخ تولید در فرآیند آئروسول با استفاده از قطرات مایع تاثیر می‌گذارند عبارتند از:

- غلظت محلول
- نوع سیستم افشانش

- دمای فرآوری
- اندازه شار گازی

## ۱۲- مبانی تولید نانوذرات با روش شیمیایی

به فرآیند تبدیل شدن گونه‌های حلال در محلول به گونه‌های نامحلول که با افزودن پیش‌ماده به سیستم انجام می‌گیرد، رسوب‌گذاری شیمیایی گفته می‌شود. مواد واکنش‌دهنده در واکنش‌های رسوبی، معمولاً ترکیبات یونی قابل حل در آب هستند. هنگامی که این ترکیبات در آب حل می‌شوند، از یکدیگر جدا می‌شوند و یون‌های آنیون و کاتیون را تشکیل می‌دهند. اگر کاتیونی از یک ترکیب، تشکیل ترکیبی نامحلول با آنیونی از یک ترکیب دیگر بدهد، رسوب رخ می‌دهد. از جمله کاربردهای این روش می‌توان به حذف فلزات سنگین و آنیون‌ها از فاضلاب، کم کردن سختی آب و بازیابی فلزات اشاره کرد. فرآیندهای سنتز به روش رسوب‌گذاری شیمیایی بر پایه واکنش‌های رسوبی (جان‌شینی)، هم‌رسوبی (Co-precipitation)، اکسایش-کاهش، گرماکافت (Thermolysis)، آب‌کافت (Hydrolysis)، پلیمریزاسیون (Polymerization) و تراکم (Condensation) رخ می‌دهند.

### ۱۲-۱- مقدمه

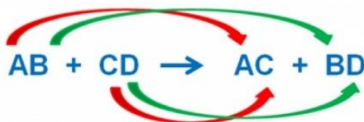
به طور کلی سنتزهای شیمیایی شامل روش‌هایی است که در طی آن، محصول از فاز مایع (یا محلول) که حاوی پیش‌ماده است رسوب می‌کند. سنتزهای شیمیایی در مقابل روش‌های مکانیکی تولید نانومواد (رویگرد بالا به پایین) و روش‌های فیزیکی (روش‌های سنتز از فاز گازی) قرار می‌گیرند. روش‌های سنتز شیمیایی با عناوین دیگری مانند روش‌های سنتز تر یا مرطوب (Wet Synthesis Methods) یا سنتز از فاز محلول (Solution Phase Synthesis) نیز نام‌گذاری می‌شوند. در طی این فرآیند، گونه‌های محلول به شکل نامحلول یا کم‌محلول تبدیل می‌شوند و رسوب می‌کنند. از آنجایی که روش‌های شیمیایی سنتز نانومواد، رویکردی پایین به بالا دارند، بنابراین به کمک این روش می‌توان مهندسی نانوساختار و همچنین اصلاح سطح را به راحتی انجام داد. روش‌های شیمیایی در مقایسه با روش‌های فیزیکی به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمتی نیاز ندارند که این امر، مزیتی بزرگ در مقیاس تحقیقات آزمایشگاهی و تولیدات صنعتی به شمار می‌رود. روش‌های سنتز از فاز محلول نیز همانند روش‌های فیزیکی، علاوه بر تولید نانوپودرها، در ایجاد لایه‌های نازک (thin film) نیز کاربرد دارد. انواع روش‌های سنتز شیمیایی عبارتند از: روش‌های رسوب‌گذاری شیمیایی (Chemical Precipitation)، تجزیه حرارتی (Thermal Decomposition)، سولوترمال (Solvothermal)، هیدروترمال (Hydrothermal)، سنتز در میکروامولسیون (Microemulsion) یا مایسل معکوس (Reverse Micelle) و سل-ژل (Sol-Gel).

### ۱۲-۲- واکنش‌های شیمیایی در سنتز نانومواد

سنتز نانوذرات با استفاده از روش‌های شیمیایی، بر اساس واکنش‌های شیمیایی بنیادین صورت می‌گیرد. این واکنش‌ها عبارتند از: واکنش‌های رسوبی، اکسایش-کاهش، آب‌کافت، گرماکافت، پلیمریزاسیون و تراکم.

## ۱۲-۲-۱- واکنش‌های رسوبی (Precipitation Reactions)

هنگامی که غلظت ماده حل‌شونده از میزان حلالیت آن فراتر رود، ماده رسوب می‌کند. فرآیند رسوب‌گذاری گاهی در شرایط فوق‌اشباع صورت می‌گیرد و گاهی با انجام واکنش‌های جانشینی متقابل (Metathesis Reaction)، جامد یونی کم‌محلولی ایجاد می‌شود که در ادامه رسوب می‌کند. این واکنش، واکنش جانشینی دوگانه نیز نامیده می‌شود. شکل ۱۲-۱، شمای کلی واکنش جانشینی دوگانه در واکنش مابین نمک نقره نیترات و سدیم کلرید را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲-۱- شمای کلی واکنش جانشینی دوگانه و واکنش بین نمک نقره نیترات و سدیم کلرید.

نقره کلرید ماده‌ای کم‌محلول است و به محض تولید رسوب می‌کند. سدیم نیترات، در محیط آبی محلول است و به صورت یون‌های مجزای  $Na^+$  و  $NO_3^-$  در محلول وجود دارد. در واقع این یون‌ها، تنها نقش همراه (Contour Ions) یا ناظر (Spectator Ions) را دارند و خود در واکنش شرکت نمی‌کنند. با حذف یون‌های ناظر می‌توان واکنش کلی را به صورت زیر نوشت:



نقره کلرید در محیط آبی کم‌محلول است و یون‌های نقره و کلرید بسیار کمی بر اثر انحلال آن در محیط آبی تشکیل می‌شود. با در نظر گرفتن ضرایب استوکیومتری، یک واکنش جانشینی رسوبی ساده به صورت زیر بیان می‌شود:



حاصل ضرب حلالیت (Solubility Product) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$K_{sp} = [A]^x [B]^y$$

که عبارات درون براکت نشان‌دهنده غلظت گونه‌های A و B است. مقادیر  $K_{sp}$  یا به عبارتی حلالیت ترکیباتی مانند هیدروکسیدها، کربنات‌ها، اگزالات‌ها و کالکوژناید‌ها (chalcogenides) در حلال آبی کم است. در مقابل حلالیت نمک‌های دارای یون‌های نیترات، کلرات، پرکلرات و استات در حلال آبی زیاد است.

## ۱۲-۲-۲- واکنش‌های اکسایش-کاهش (Redox)

واکنش‌های اکسایش-کاهش واکنش‌هایی هستند که طی آن‌ها، عدد اکسایش اجزاء به کار رفته در واکنش تغییر می‌کند. این واکنش‌ها نیز می‌توانند ترکیبات کم‌محلولی را تولید کنند. واکنش‌های کاهش (Reduction)، معمولاً باعث ایجاد ترکیبات نامحلولی از یون‌های فلزی در محیط‌های آبی می‌شوند. نمونه‌ای از یک نیم‌واکنش کاهش در زیر آمده است:



که در آن  $M^{n+}$ ، یون فلزی است و  $ne^{-}$ ، نشان‌دهنده تعداد الکترون‌هایی است که در واکنش احیا یک عامل اکسنده شیمیایی مصرف می‌شود. در یک واکنش اکسایش-کاهش همواره دو ترکیب شیمیایی در کنار یکدیگر اکسید و احیا می‌شوند. ترکیبی که اکسید می‌شود، الکترون خود را از دست می‌دهد و لذا کاهنده (Reducing Agent) نامیده می‌شود و ترکیب دوم (در اینجا یون فلزی به عنوان اکسنده) باعث اکسیداسیون عامل کاهنده می‌شود. این‌که کدام یک از دو ماده نقش الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده را بازی می‌کنند، به پتانسیل استاندارد الکترودی (Standard Electrode Potential) آن‌ها ( $E^{\circ}$ ) ارتباط دارد. کمیت ( $E^{\circ}$ ) در واقع معیاری است که تمایل یک ترکیب شیمیایی را برای گرفتن یا آزاد کردن الکترون نشان می‌دهد و از جداول مربوطه در کتب شیمی تجزیه قابل استخراج است.

#### ۱۲-۲-۳- فرآیند آب‌کافت (Hydrolysis)

به شکسته شدن پیوند یک مولکول در اثر واکنش آن مولکول با مولکول آب، آبکافت می‌گویند. آبکافت یا هیدرولیز برگرفته از کلمه یونانی hydro به معنای آب و کلمه lysis به معنای جدا کردن پیوند است. در واقع با اضافه شدن مولکول آب به ساختار مولکول، پیوندهای خاصی از مولکول اولیه شکسته می‌شوند. در بسیاری از موارد پیوندهای خود مولکول‌های آب نیز شکسته می‌شوند و هر جزئی از آن به بخشی از مولکول اولیه متصل می‌شوند. حتی در محیط آبی خالص نیز، آب به یون‌های هیدروکسیل ( $OH^{-}$ ) و هیدرونیوم ( $H_3O^{+}$ ) که گاهی برای راحتی با پروتون  $H^{+}$ ، نیز نمایش داده می‌شود، تفکیک می‌شود. واکنش تفکیک مولکول‌های آب در زیر آمده است:



حالت کلی از یک واکنش هیدرولیز به صورت زیر بیان می‌شود:

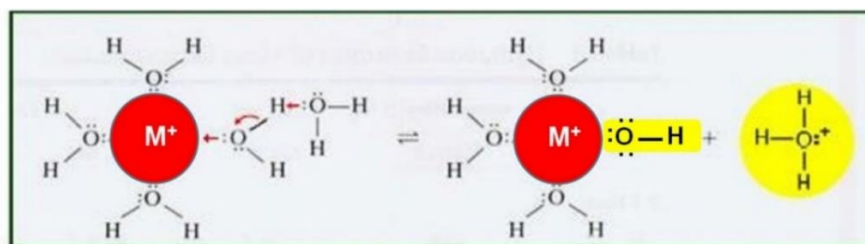


شکل ۱۲-۲، فرآیند آب‌کافت را بر سطح مولکول فولرن نشان می‌دهد.



شکل ۱۲-۲- شمایی از فرآیند آب کافت یک گروه عاملی موجود بر سطح فولرن.

فرآیند آب کافت در بسیاری از موارد برای کاتیون‌های فلزی نیز اتفاق می‌افتد. شکل ۱۲-۳، شمایی از این فرآیند را نشان می‌دهد:



شکل ۱۲-۳- فرآیند آب کافت در یون‌های فلزی.

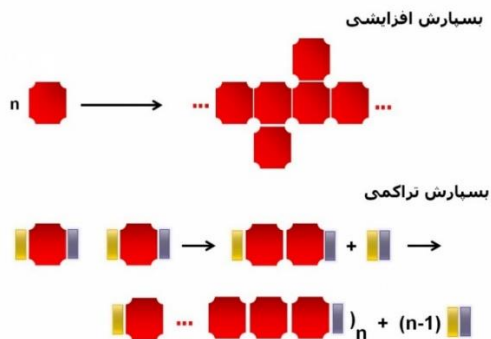
در این حالت بسته به میزان pH محیط، معمولاً یون فلزی آب پوشیده به هیدروکسید فلز تبدیل می‌شود. هیدروکسید فلزی به دست آمده، پیش‌ماده مناسبی برای سنتز اکسیدهای فلزی است که با فرآیندهای تجزیه حرارتی می‌توان آن را به اکسید فلز تبدیل کرد.

#### ۱۲-۲-۴- فرآیند گرماکافت (Thermolysis)

واکنش گرماکافت یا تجزیه حرارتی (Thermal Decomposition)، عبارت است از تجزیه شیمیایی و برگشت‌ناپذیر یک ماده در دمای بالا. چنانچه محصول باقی‌مانده از این فرآیند یک رسوب جامد باشد، از این فرآیند می‌توان برای سنتز نانومواد استفاده کرد.

#### ۱۲-۲-۵- فرآیند پلیمریزاسیون (Polymerization)

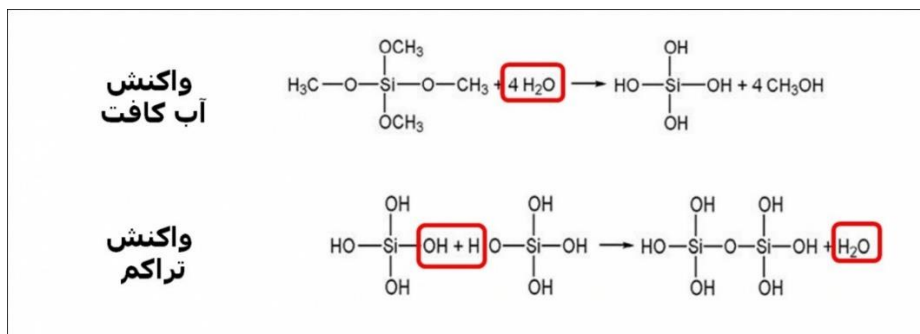
در طی فرآیند پلیمریزاسیون (بسپارش)، مولکول‌های اولیه با برقراری پیوند شیمیایی، به یکدیگر متصل می‌شوند و یک درشت‌مولکول را ایجاد می‌کنند. به مولکول‌های اولیه تک‌پار (Monomer) و به مولکول نهایی، بسپار (Polymer) گفته می‌شود. فرآیندهای پلیمریزاسیون به دو صورت افزایشی (Addition Polymerization) یا تراکمی (Condensation Polymerization) انجام می‌شود. در پلیمریزاسیون تراکمی، پلیمرها از طریق واکنش‌های تراکمی ایجاد می‌شوند و در حالی که مونومرها به یکدیگر متصل می‌شوند، برخی عناصر موجود در مونومرها با یکدیگر ترکیب شده به صورت مولکول‌های کوچکی مانند آب یا متانول به عنوان محصول جانبی خارج می‌شوند. در پلیمریزاسیون افزایشی، مونومرها به صورت ساده با یکدیگر ترکیب می‌شوند، بدون این که محصول جانبی دیگری را تولید کنند. در شکل ۱۲-۴ شمایی از هر دو نوع فرآیند پلیمریزاسیون آورده شده است.



شکل ۱۲-۴- شمایی از واکنش‌های بسیارشی افزایشی و بسیارش تراکمی.

### ۱۲-۲-۶- فرآیند تراکم (Condensation)

در فرآیند تراکم با اتصال مولکول‌های تک‌پار (مونومر) به یک‌دیگر، مولکول‌هایی به‌عنوان محصول جانبی ایجاد می‌شوند. چنان‌چه مولکول آزاد شده، آب باشد این فرآیند عکس واکنش آب‌کافت به‌حساب می‌آید زیرا در فرآیند آب‌کافت، پیوند شیمیایی در مولکول بر اثر جذب مولکول آب، شکسته می‌شود و در فرآیند تراکم، تشکیل پیوند باعث آزادسازی مولکول آب می‌شود. این فرآیند اصلی‌ترین مرحله در فرآیند سل-ژل است. معمولاً این مرحله هم‌زمان یا پس از فرآیند آب‌کافت اتفاق می‌افتد و باعث تشکیل ساختارهای درشت‌مولکول به‌عنوان محصول می‌شود. بر اثر این پدیده، گرانیوی محلول اولیه (سل) به مرور افزایش می‌یابد. فرآیند تراکم گروه‌های سیلانول (Si-OH) و تشکیل شبکه  $\text{SiO}_2$  یکی از مرسوم‌ترین مثال‌ها در این خصوص است. گروه‌های سیلانول خود حاصل آب‌کافت گروه‌های آلکوکسید (Si-OR) هستند. شکل ۱۲-۵ نمونه‌ای از این واکنش را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲-۵- واکنش تراکم و آب‌کافت به‌عنوان اصلی‌ترین واکنش‌های فرآیند سل-ژل.

### ۱۲-۳- نتیجه‌گیری

روش‌های مبتنی بر سنتز شیمیایی از جمله روش‌های مناسب برای تولید نانوذرات به‌شمار می‌روند. این روش‌ها که به روش‌های سنتز تر نیز شناخته می‌شوند، بر پایه رسوب ترکیبات کم‌محلول از محلول‌های آبی و غیرآبی عمل می‌کنند. در سنتز نانوذرات به روش رسوب‌گذاری شیمیایی از واکنش‌هایی چون هم‌رسوبی، اکسایش-کاهش، آب‌کافت، تراکم، پلیمریزاسیون و گرماکافت استفاده می‌شود.

## ۱۳- مبانی تولید نانوذرات با روش رسوب گذاری شیمیایی

یکی از اصلی ترین روش ها در میان روش های شیمیایی سنتز نانوذرات، روش رسوب گذاری شیمیایی است. تشکیل محصولات کم محلول از فاز آبی، اساس فرآیند رسوب گذاری را تشکیل می دهد. فرآیند رسوب گذاری را می توان به دو دسته (۱) رسوب گذاری شیمیایی و (۲) هم رسوبی/جذب، طبقه بندی کرد. این فرآیند، فرآیندی پیچیده است که در شرایط فوق اشباع محلول حاصل می شود. از این فرآیند به ندرت در رسوب ترکیبات آلی از محلول استفاده می شود. اگرچه که مواد آلی می توانند بر روی رسوباتی مانند اکسیدهای فلزی آبی جذب شوند.

### ۱۳-۱- مقدمه

محصولاتی که از واکنش های مختلف رسوب گذاری شیمیایی به دست می آیند، طیف گسترده ای از ساختار مواد (از بلورهای درشت تا ذرات کلئیدی نانوساختار) را در برمی گیرند. محلول های حاوی ذرات ریز کلئیدی، روزها و ماه ها بدون آن که رسوبی در آن ها تشکیل شود، پایدار باقی می مانند (به دلیل حرکت براونی). در مقابل، ذرات دانه درشت به سرعت رسوب می کنند. رسوب های درشت را می توان با فرآیندهایی مانند صاف کردن (Filtration)، سانتریفیوژ کردن (Centrifugation) یا سرریز کردن (Decantation) به راحتی جداسازی کرد.

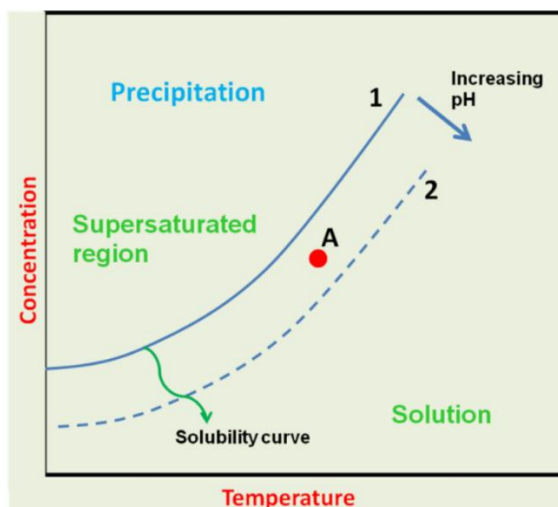
فرآیندهای رسوب گذاری شیمیایی سازوکار پیچیده ای دارند، به طوری که در بسیاری از موارد مکانیزم آن ها هنوز ناشناخته مانده است. با انتخاب صحیح متغیرهای واکنش می توان مراحل مختلف سنتز را کنترل کرد و نانوساختارهایی با اندازه و مورفولوژی مورد نظر تولید کرد.

### ۱۳-۲- فرآیند رسوب گذاری شیمیایی

فرآیند رسوب گذاری شیمیایی شامل سه مرحله اصلی است: (۱) جوانه زنی، (۲) رشد کریستال و (۳) تجمع یافتن. به طور کلی فرآیند رسوب گذاری شیمیایی، فرآیندی کنترل شده از نظر سینتیک واکنش، محسوب نمی شود. بنابراین جامداتی که به روش سنتز رسوب گذاری شیمیایی به دست می آیند، دارای دامنه توزیع سایز ذرات وسیع، مورفولوژی غیرقابل کنترل و همچنین ذرات آگلومره شده هستند.

به منظور شروع فرآیند جوانه زنی در محلول، محلول باید از ترکیبات رسوب شونده فوق اشباع باشد. پارامترهایی که بر میزان فوق اشباع بودن محلول تأثیرگذار هستند، در شکل ۱-۱۳ آورده شده است. در منطقه فوق اشباع، سیستم ناپایدار است و رسوب گذاری با اعمال کوچک ترین تغییری در سیستم انجام می گیرد. همان طور که در شکل ۱-۱۳ مشخص است، عواملی چون افزایش غلظت محلول توسط تبخیر آن، کاهش دما یا افزایش pH، محلول را به منطقه فوق اشباع می رساند. همچنین مشخص است که انحلال یک ترکیب با افزایش دما، افزایش می یابد. منحنی انحلال نیز تابعی از pH محلول است، به طوری که با افزایش pH محلول، انحلال پذیری آن کاهش می یابد و منحنی از نقطه ۱ به نقطه ۲ تغییر مکان می دهد. بنابراین، نقطه ای که در ابتدا در محدوده حلالیت قرار داشت، در منطقه فوق اشباع قرار می گیرد. افزایش pH محلول، آسان ترین روش برای رسوب گذاری است.





شکل ۱۳-۱- عوامل مؤثر بر شروع فرآیند جوانه‌زنی در محلول.

جهت به دست آوردن نانوذراتی با دامنه تغییرات اندازه بسیار کم، مراحل جوانه‌زنی و رشد باید تحت کنترل دقیق قرار گیرد. این امر با تغییر پارامترهای واکنش مانند تغییر نسبت مواد واکنش‌دهنده، اضافه کردن سورفکتانت (Surfactant)، تغییر حلال و همچنین فراهم کردن شرایطی چون الف) حد بالایی از فوق‌اشباع بودن سیستم، ب) توزیع غلظت یکنواخت داخل راکتور و ج) زمان رشد یکسان برای تمامی ذرات یا کریستال‌ها، امکان‌پذیر است. در میان موارد بیان شده سرعت مناسب واکنش، نقش کلیدی را ایفا می‌کند. معمولاً هسته‌زایی سریع و سرعت رشد نسبتاً پایین ذرات، منجر به تشکیل نانوذرات تک‌پخش monodisperse می‌شود.

### ۱۳-۳- فرآیند هم‌رسوبی

از دیگر روش‌های رایج سنتز در محلول، روش هم‌رسوبی است که برای سنتز سرامیک‌های اکسیدی چند جزئی به کار می‌رود. در این روش، مخلوطی از رسوب که شامل دو یا چندگونه نامحلول است ایجاد می‌شود که این رسوبات به صورت هم‌زمان از محلول جدا می‌شوند. پیش‌ماده‌هایی که در این روش استفاده می‌شوند عمدتاً نمک‌های معدنی (نیترات، کلراید، سولفات و...) هستند که در آب یا محیط مناسب دیگر حل می‌شوند و تشکیل محلول همگنی از خوشه‌های یونی می‌دهند. پس از آن، محلول در معرض تغییرات pH محلول یا تبخیر قرار می‌گیرد تا به عنوان نیروی برای رسوب نمک‌ها (هیدروکسیدها، اکسیدهای آبی یا اکسالات‌ها) عمل کند. رشد کریستال و آگلومراسیون آن، تحت تأثیر عواملی چون غلظت نمک، دما، pH حقیقی محلول و نرخ تغییرات pH قرار می‌گیرد. پس از رسوب‌گذاری، جرم جامد جمع‌آوری و شسته می‌شود و به تدریج توسط حرارت‌دادن تا نقطه جوش محیط خشک می‌شود. مراحل شستن و خشک کردن در مواد هیدروکسیدی که به وسیله فرآیند هم‌رسوبی سنتز می‌شوند، درجه آگلومراسیون پودر نهایی را تحت تأثیر خود قرار می‌دهند. اگر هدف از سنتز تهیه پودرهای نانومقیاس باشد، این نکته باید بسیار مورد توجه قرار بگیرد. بسیاری از ترکیباتی که با این روش (خصوصاً در دماهای پایین) تولید می‌شوند، آمورف هستند و برای دستیابی به محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، عملیات حرارتی ثانویه‌ای مورد نیاز است. معمولاً یک مرحله کلسیناسیون (Calcination) برای تبدیل هیدروکسید به اکسیدهای کریستالینی انجام می‌شود. در بیشتر سیستم‌های تک جزئی، دو جزئی یا سه جزئی نیاز به یک مرحله کریستالیزاسیون وجود دارد که معمولاً از طریق کلسیناسیون یا فرآیند هیدروترمال در اتوکلاوهای فشار بالا انجام می‌شود.

از جمله مزایای واکنش‌های هم‌رسوبی می‌توان به مواردی چون (۱) همگن بودن توزیع اجزاء، (۲) دمای واکنش نسبتاً پایین، (۳) اندازه ذرات ریز و یکسان، و (۴) شدت آگلومراسیون ضعیف در ذرات و همچنین (۵) هزینه پایین آن اشاره کرد.

### ۱۳-۴- مکانیزم فرآیندهای رسوب‌گذاری

در طول فرآیند رسوب‌گذاری، چندین فرآیند گوناگون رخ می‌دهد، از جمله اصلی‌ترین مراحل در فرآیند رسوب‌گذاری عبارتند از:

- (۱) جوانه‌زنی
- (۲) رشد کریستال
- (۳) تجمع‌یافتن

### ۱۳-۴-۱- جوانه‌زنی (Nucleation)

جوانه به عنوان کوچک‌ترین فاز جامد متشکل از اتم‌ها، مولکول‌ها یا یون‌ها که در طول فرآیند رسوب‌گذاری تشکیل می‌شود و قابلیت رشد خودبه‌خودی را دارد، تعریف می‌شود. لازمه‌ی شروع جوانه‌زنی، فوق‌اشباع بودن محلول است. تنها زمانی که غلظت محلول از یک حد بحرانی فراتر رود، جوانه اولیه تشکیل و فرآیند رسوب‌گذاری آغاز می‌شود. تا زمانی که غلظت گونه‌ها بالاتر از حد بحرانی جوانه‌زنی باشد، ذرات جدید تشکیل می‌شوند. از آن‌جا که میزان فوق‌اشباع بودن محلول برای بیشتر مواد پایه هیدروکسید فلزی یا کربنات‌ها بالا است، در این محلول‌ها جوانه‌زنی به صورت خودبه‌خودی رخ می‌دهد.

میزان فوق‌اشباع بودن یک محلول برابر است با نسبت غلظت حل‌شونده‌ها در حالت فوق‌اشباع به غلظت حل‌شونده‌ها در حالت تعادل. هرچه نسبت فوق‌بزرگ‌تر باشد، محلول سریع‌تر رسوب‌گذاری می‌کند. در برخی از موارد از عبارت فوق‌اشباع نسبی (Relative Supersaturation) استفاده می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{فوق اشباع نسبی} = (Q-S)/S$$

در رابطه بالا  $Q$ ، غلظت ماده حل‌شونده در هر لحظه و  $S$  میزان حلالیت تعادلی آن را نشان می‌دهد. رابطه اندازه ذرات با میزان فوق‌اشباع نسبی در محلول، رابطه‌ای معکوس است. بدین صورت که رسوب‌های کلوئیدی (اندازه ذرات کوچک)، در فوق‌اشباع نسبی بزرگ و رسوب‌های بلوری در فوق‌اشباع‌های کوچک محلول به‌دست می‌آیند.

اگر جوانه‌ها بر روی سطوح موجود در محیط واکنش (مانند سطح یک ناخالصی (ذره غبار) یا سطوح ناصاف ظرف واکنش) ایجاد شوند، این فرآیند را جوانه‌زنی ناهمگن (Heterogeneous Nucleation) می‌نامند. همچنین، اگر تعداد زیادی از هسته‌های اولیه به‌طور همزمان و بر اثر تغییرات فیزیکی شدید (مانند تغییرات دمایی) به صورت توده‌ای متولد شوند، به آن جوانه‌زنی همگن (Homogeneous Nucleation) می‌گویند. از آن‌جا که انرژی فعال‌سازی لازم برای جوانه‌زنی ناهمگن کمتر از جوانه‌زنی همگن است، جوانه‌زنی ناهمگن محتمل‌تر از جوانه‌زنی همگن است.

روابط متعددی برای محاسبه سرعت جوانه‌زنی پیشنهاد شده‌است که رایج‌ترین آن‌ها عبارت است از:

$$\frac{dN}{dt} = \beta \exp \left[ \frac{-16 \tau \sigma^3 v^2}{3(KT)^3 \ln^2 s} \right]$$

$\beta$  ضریب عبارت نمایی،  $\sigma$  انرژی فصل مشترک جامد-مایع،  $v$  حجم مولکولی جامد و  $T$  دما است. فوق اشباع بودن (S)، نسبت غلظت حقیقی گونه‌ها به میزان حلالیت آن‌ها است. رابطه بالا را می‌توان به صورت زیر ساده‌نویسی کرد:

$$\frac{dN}{dt} = \beta \exp \left[ \frac{-A}{\ln^2 s} \right], A = \frac{16\tau\sigma^3 v^2}{3(KT)^3}$$

بنابراین نرخ جوانه‌زنی وابستگی شدیدی به غلظت و دما دارد. در محدوده مقادیر غلظتی که محلول تبدیل به محلولی فوق‌اشباع می‌شود، غلظتی وجود دارد که به محلول دارای این غلظت، فوق اشباع بحرانی گفته می‌شود. به طوری که در مقادیر پایین‌تر از آن، جوانه‌زنی با سرعت کمی انجام می‌شود و در مقادیر بالای آن، جوانه‌زنی بسیار سریع صورت می‌گیرد. همان‌طور که از رابطه بالا نتیجه می‌شود، سرعت جوانه‌زنی در محلول به صورت نمایی با میزان فوق اشباع نسبی تغییر می‌کند.

### ۱۳-۴-۲- رشد (Growth)

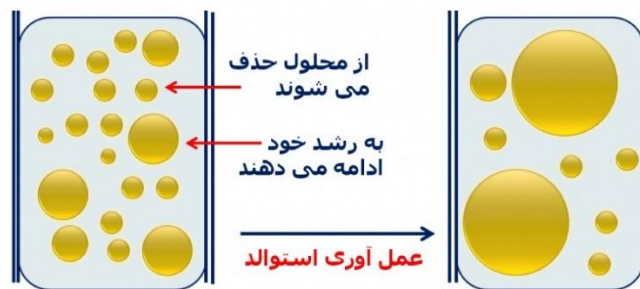
همان‌طور که در بالا اشاره شد، جوانه‌زنی با تشکیل خوشه‌ها آغاز می‌شود. با افزودن مونومر به محلول و افزایش اندازه خوشه‌های تشکیل شده و رسیدن اندازه آن‌ها به یک اندازه بحرانی، خوشه‌ها قابلیت رشد خودبه‌خودی خواهند داشت. خوشه‌های کوچک‌تر از اندازه بحرانی، تمایل به انحلال مجدد دارند، در حالی که خوشه‌های بزرگ‌تر رشدشان را ادامه می‌دهند. رشد از طریق جذب یون‌ها بر روی سطح ذرات جوانه اولیه رخ می‌دهد. فرآیند رشد تابعی از غلظت، دما و pH محلول است. سرعت فرآیندهای جوانه‌زنی و رشد را می‌توان به صورت مستقل کنترل کرد. اگر فرآیند جوانه‌زنی سریع‌تر از فرآیند رشد صورت گیرد، ذرات ریز هم‌اندازه تولید می‌شوند. رشد سریع نیز منجر به تولید ذرات درشت هم‌اندازه خواهد شد. مکانیزم‌های گوناگونی برای رشد کریستال وجود دارد که بیشتر آن‌ها به رابطه ساده زیر برای محاسبه سرعت رشد ختم می‌شوند:

$$G = k(c - c_{eq})^n$$

$K$  ضریب سینتیکی،  $c$  غلظت حقیقی و  $c_{eq}$  غلظت تعادلی است. توان  $n$  معمولاً عددی مابین اعداد ۱ و ۲ است که معمولاً نزدیک به عدد ۱ است. همان‌طور که از رابطه بالا نتیجه گرفته می‌شود، رابطه سرعت رشد کریستال با غلظت، رابطه‌ای خطی است. در حالی که سرعت جوانه‌زنی به صورت نمایی با غلظت تغییر می‌یابد. بنابراین در مقادیر بالای فوق‌اشباع محلول، سرعت جوانه‌زنی نسبت به سرعت رشد کریستال با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. در مقابل، رسوب‌گذاری از محلول رقیق‌تر منجر به تولید کریستال‌های کمتر، اما بزرگ‌تر می‌شود.

### ۱۳-۴-۳- تجمع یافتن

علاوه بر فرآیندهای جوانه‌زنی و رشد، مرحله تجمع یافتن نیز مرحله مهمی در فرآیند رسوب‌گذاری محسوب می‌شود. تجمع یافتن ذرات منجر به تشکیل ذرات کمتر و درشت‌تر، اما متخلخل می‌شود. در این فرآیند ذرات اولیه نانومقیاس می‌توانند به ذرات ثانویه میکرومقیاس تبدیل شوند. نیروهای فیزیکی و شیمیایی این ذرات را در کنار یکدیگر نگاه می‌دارند. در یک محلول کلئیدی پس از گذشت مدت زمانی خاص، ذرات کوچک‌تر به مرور حذف می‌شوند و ذرات باقیمانده بزرگ‌تر می‌شوند. این فرآیند با عنوان عمل‌آوری استوالد (Ostwald Ripening) شناخته می‌شود. در واقع ذرات کوچک‌تر قربانی می‌شوند تا ذرات بزرگ‌تر رشد کنند. اساس عمل‌آوری استوالد بر تمایل ذاتی ذرات محلول به تشکیل ساختاری با انرژی کمتر استوار است. هرچه ذرات ریزتر باشند، نسبت اتم‌های (یا مولکول‌های) موجود در سطح نسبت به کل اتم‌ها بالاتر است و بنابراین انرژی بالاتری نسبت به ذرات درشت‌تر دارند. به این منظور ذرات کوچک برای کاهش انرژی خود جذب ذرات درشت می‌شوند و به مرور ذرات درشت‌دانه تشکیل می‌شوند. در مواردی که نیاز به تشکیل بلور درشت اندازه وجود دارد، رسوب‌های کلئیدی را برای چند ساعت در حضور حلال و حرارت قرار می‌دهند تا عمل‌آوری استوالد انجام شود و بلورهای درشت‌دانه‌تر رشد کنند. شکل ۱۳-۲ شمایی از عمل‌آوری استوالد را نشان می‌دهد.



شکل ۱۳-۲- فرآیند عمل‌آوری استوالد. جذب شدن ذرات ریز به ذرات درشت به تولید ذرات درشت‌تر می‌انجامد.

فرآیند عمل‌آوری استوالد، نه تنها باعث ایجاد انحراف در اندازه مورد انتظار برای ذرات محصول می‌شود، بلکه توزیع اندازه ذرات را نیز تغییر می‌دهد و گاهی حتی دو محدوده مجزا از اندازه ذرات را تولید می‌کند. یک محدوده از ذرات با اندازه ریز و یک محدوده با اندازه درشت. لازم به ذکر است که علاوه بر عمل‌آوری استوالد (Ostwald Ripening)، فرآیندهای ثانویه‌ای مانند کلوخه‌ای (آگلومره) شدن نیز در اندازه محصول نهایی دخیل است. در سرعت رشد پایین، مولکول‌های نانوذرات معمولاً از فرآیند عمل‌آوری استوالد پیروی می‌کنند، در حالی که رشد سریع همواره منجر به ایجاد مورفولوژی نامنظم و سایزهای متغیری از ذرات می‌شود.

### ۱۳-۵- کنترل متغیرهای سنتز و اندازه ذرات

کنترل متغیرهای مختلف در یک سامانه سنتزی، نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات و مورفولوژی آن‌ها ایفا می‌کند. محصولات فرآیندهای رسوبی در شرایط مختلف سنتزی، گستره‌ای از بلورهای درشت تا ذرات کلئیدی نانوساختار را شامل می‌شوند. از آنجایی که فرآیندهای پیچیده جوانه‌زنی، رشد و تجمع یافتن تقریباً همزمان صورت می‌گیرند، بنابراین برای تولید ذرات تک‌پخش نیاز به کنترل دقیقی وجود دارد. به این منظور و برای به دست آوردن کیفیت بالایی از محصول، در بسیاری از موارد سعی می‌شود تا

فرآیند جوانه‌زنی به‌طور کامل قبل از فرآیند رشد به اتمام برسد. در این حالت می‌توان امیدوار بود که ذراتی با اندازه یکسان ایجاد شود. اما اگر چنانچه فرآیندهای جوانه‌زنی و رشد با یکدیگر تداخل داشته باشند، گستره وسیعی از اندازه ذرات را خواهیم داشت. برای تولید ذراتی با اندازه‌های تقریباً یکسان، بدین صورت عمل می‌شود که در ابتدا شرایط شدیدی بر محلول اعمال می‌شود تا با وجود فوق‌اشباعیت بالای محلول، جوانه‌زنی در زمان کوتاهی به اتمام برسد. در مرحله رشد، شرایط ملایم‌تری اعمال می‌شود تا جوانه‌زنی تا حد زیادی رخ ندهد و فرآیند رشد غالب شود. در این شرایط هسته‌های ایجاد شده در مرحله اولیه به صورت همگن رشد می‌کنند و در نتیجه ذراتی با اندازه‌های تقریباً مشابه ایجاد می‌شوند.

همان‌طور که بیان شد، میزان فوق‌اشباع بودن محلول، نقش بسیار کلیدی در آغاز و پیشرفت فرآیند و همچنین در کیفیت محصول نهایی بازی می‌کند. به‌طور کلی هر عاملی که فوق‌اشباع بودن را در محلول افزایش دهد، باعث ریزش محصول نهایی می‌شود. به‌طور تجربی ثابت شده است که عواملی مانند حلالیت رسوب (Precipitate Solubility)، دما، غلظت واکنش‌گرها، شدت به هم خوردن محلول و همچنین حضور عوامل کمپلکس‌دهنده (Complexing Agents) و پایدارکننده (Stabilizers) در تعیین اندازه نهایی ذرات بسیار مؤثر است.

زمانی که محصول ذاتاً یک ترکیب نامحلول در آب است (با  $K_{sp}$  بسیار پایین)، میزان فوق‌اشباع بودن محلول نیز عملاً بالا است. اما برای ترکیباتی که انحلال خوبی در محیط آبی دارند، کنترل شرایط جهت دستیابی به محصولی با کیفیت مطلوب کاملاً ضروری است. به‌عنوان نمونه، حلالیت محصول را می‌توان با کنترل pH و دمای محلول تغییر داد و آن را بهینه کرد. در برخی از موارد با اعمال دماهای بالاتر، واکنش تشکیل رسوب سرعت می‌یابد و با افزایش میزان فوق‌اشباع، بلورهای ریزتری ایجاد می‌شوند. اگر فرآیند جوانه‌زنی بر فرآیند رشد غالب باشد، تعداد زیادی از هسته‌های ریز تشکیل می‌شوند و همچنین در شرایطی که فرآیند رشد پدیده غالب است، تعداد کمی از ذرات درشت ایجاد می‌شوند.

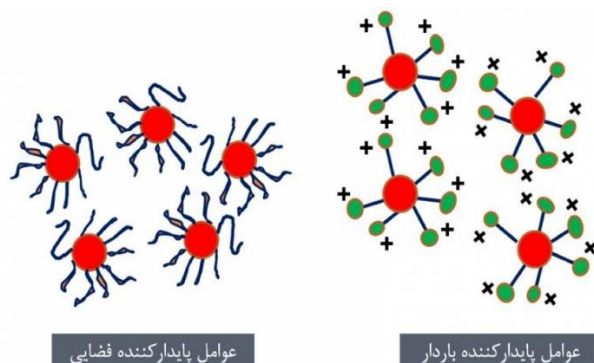
### ۱۳-۶- پایدارسازی سطح نانوذرات

به دلیل وجود انرژی سطحی بسیار بالا در نانوذرات، این ذرات برای کاهش انرژی خود، تمایل زیادی به چسبیدن به یکدیگر و کلوخه‌ای شدن (Aggregation) دارند. ولی از آن‌جاکه در سنتز نانوذرات نیاز به محلول‌های کلوئیدی پایدار و همچنین نانوپودرهای جداسازی شده از محلول وجود دارد، پایدارسازی سطح نانوذرات و در نتیجه پیشگیری از پدیده کلوخه‌ای شدن کاملاً ضروری به‌ظن می‌رسد. برای رسیدن به این هدف دو رویکرد وجود دارد:

(۱) **ایجاد دافعه فضایی (Steric Repulsion) بین نانوذرات:** بر این اساس ذرات در محلول جدا از یکدیگر باقی می‌مانند و کلوخه‌ای شدن اتفاق نمی‌افتد. برای این منظور از ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت‌ها (Surfactants)، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی دیگر در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می‌شود. این ترکیبات معمولاً تحت عنوان عوامل پوشاننده (Capping Agents) نیز شناخته می‌شوند.

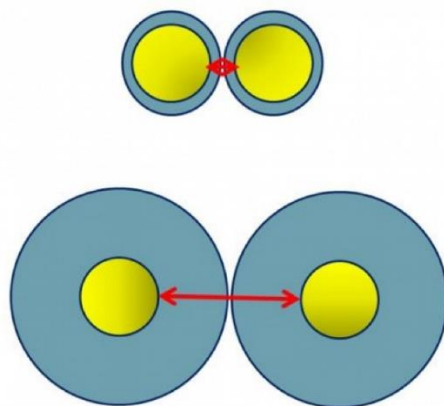
(۲) **ایجاد دافعه الکترواستاتیک (واندروالس) در میان نانوذرات:** در بسیاری از موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی یون‌هایی مانند هیدروکسیل ( $OH^-$ ) و پروتون ( $H^+$ ) یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد. بنابراین، نانوذرات تشکیل شده هم‌بار خواهند بود و یکدیگر را دفع می‌کنند. معمولاً جذب یون‌های هیدروکسیل یا پروتون در pHهای بسیار

بالا یا بسیار پایین در محلول‌های آبی رخ می‌دهد. شمایلی از هر دو رویکرد در شکل ۱۳-۳ آورده شده است. گاهی عامل پایدار کننده هر دو نقش را به صورت همزمان ایفا می‌کند.



شکل ۱۳-۳- عوامل پایدارکننده سطح نانوذرات.

بدون حضور عامل پایدارکننده، پیرامون ذرات کلوئیدی را لایه‌ای از یون‌ها فرا می‌گیرند که لایه مضاعف (Double Layer) نامیده می‌شوند. این لایه خود از دو لایه تشکیل می‌شود: (۱) لایه یون‌های اولیه (Primary Ions Layer) و (۲) لایه یون‌های مخالف (Counter Ions Layer). لایه یون‌های اولیه و لایه یون‌های مخالف بارهای ناهم‌نام نسبت به یکدیگر دارند و بنابراین لایه مضاعف از نظر بار الکتریکی خنثی است. لایه مضاعف به دلیل داشتن دافعه الکترواستاتیکی از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر جلوگیری می‌کند و مانع از کلوخه‌ای شدن آن‌ها می‌شود. بنابراین ضخامت این لایه نقش مهمی در ممانعت از آگلومره شدن نانوذرات دارد. کاهش ضخامت لایه مضاعف، احتمال کلوخه‌ای شدن را افزایش می‌دهد. شکل ۱۳-۴ این مورد را نشان داده است.



شکل ۱۳-۴- ساختار دولایه پیرامون ذرات کلوئیدی.

در محلولی که قدرت یونی پایینی دارد، لایه مضاعف ضخیم است. قدرت یونی محلول وابسته به میزان یون‌های آزاد در محلول است. در یک محلول با قدرت یونی بالا، غلظت یون‌های آزاد زیاد است و باعث می‌شود تا لایه مضاعف فشرده شود و ضخامت کمتری داشته باشد. در محلولی با قدرت یونی پایین، لایه مضاعف چگالی کمتری خواهد داشت و ضخیم می‌شود، در این حالت احتمال برخورد و کلوخه‌ای شدن ذرات کلوئیدی کاهش می‌یابد. در محلولی با pH خنثی، میزان یون‌های  $H^+$  یا  $OH^-$  در محلول کم است و بنابراین قدرت یونی محلول پایین است، از این رو لایه مضاعف معمولاً ضخیم است.

### ۱۳-۷- عملیات حرارتی ثانویه

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، بسیاری از ترکیباتی که با روش‌های هم‌رسوبی (خصوصاً در دماهای پایین) ایجاد می‌شوند، آمورف هستند و بنابراین برای به‌دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام عملیات حرارتی ثانویه (مانند کلسیناسیون یا بازپخت) ضروری است. از طرفی برای دستیابی به ساختارهای اکسیدی، رسوب به‌دست آمده باید تجزیه حرارتی شود. چنین عملیات حرارتی ثانویه‌ای باعث کلوخه‌ای شدن و کاهش کنترل بر اندازه ذرات محصول می‌شوند.

### ۱۳-۸- نتیجه‌گیری

فرآیند رسوب‌گذاری شیمیایی را می‌توان به دو دسته رسوب‌گذاری شیمیایی و هم‌رسوبی/جذب، تقسیم‌بندی کرد. این فرآیند، شامل سه مرحله اصلی است: (۱) جوانه‌زنی، (۲) رشد کریستال و (۳) تجمع‌یافتن. جهت به‌دست آوردن نانوذراتی با دامنه توزیع سایز بسیار کم، مراحل جوانه‌زنی و رشد باید تحت کنترل دقیق قرار گیرد که این امر با تغییر پارامترهای واکنش و همچنین فراهم کردن شرایطی خاص در سیستم صورت می‌گیرد. سرعت مناسب واکنش، نقش کلیدی را در این زمینه ایفا می‌کند. معمولاً هسته‌زایی سریع و سرعت رشد نسبتاً پایین، منجر به تشکیل نانوذرات monodisperse می‌شود. روش هم‌رسوبی برای سنتز سرامیک‌های اکسیدی چند جزئی به کار می‌رود. در این روش، مخلوطی از رسوب که شامل دو یا چندگونه نامحلول است به صورت هم‌زمان از محلول جدا می‌شوند و رسوب می‌کنند. از جمله مزایای واکنش‌های هم‌رسوبی می‌توان به مواردی چون (۱) همگن‌بودن توزیع اجزاء، (۲) دمای نسبتاً پایین واکنش، (۳) اندازه ذرات یکسان و ریز، و (۴) شدت آگلومراسیون ضعیف در ذرات و همچنین (۵) هزینه پایین آن اشاره کرد. انواع پایدارکننده‌های سطح نانوذرات و نقش آن‌ها در تولید نانوذرات با اندازه ذرات یکسان مورد بررسی قرار گرفت. فرآیندهای ثانویه‌ای مانند عمل‌آوری استوالد، بازپخت و کلسینه‌کردن باعث کلوخه‌ای شدن ذرات و رشد ناخواسته اندازه آن‌ها می‌شود. کنترل دقیق متغیرهای سنتز و همچنین استفاده از عوامل پایدارکننده باعث افزایش کیفیت محصول نهایی خواهد شد.

## ۱۴- احیای شیمیایی برای تولید نانومواد

یکی از روش‌های سنتز نانومواد به روش پایین به بالا، روش احیا شیمیایی است که برای سنتز نانوذرات فلزی به کار می‌رود. با استفاده از این روش نانوذراتی همچون نانوذرات طلا، نقره، پلاتین و پالادیوم با توزیع اندازه باریک، سایز و شکل دلخواه قابل سنتز هستند. در این روش سه جزء مهم وجود دارد که عبارتند از پیش‌ماده فلزی، عامل احیاکننده و عامل پایدارکننده. با توجه به کاربرد مورد نظر و حلال، هریک از این اجزا انتخاب شده و در شرایط مشخصی سنتز انجام می‌شود. در این روش عواملی همچون دما و زمان فرآیند، نوع و غلظت پیش‌ماده فلزی، قدرت کاهندگی عامل احیا کننده و نوع پلیمر پایدارکننده مهم و تاثیرگذار است. در این بخش به مبانی، مراحل و پارامترهای موثر در روش احیا شیمیایی پرداخته می‌شود.

### ۱۴-۱- مقدمه

یکی از رویکردهای سنتز نانومواد، رویکرد پایین به بالاست که طبق آن با قرار گرفتن اجزا سازنده نانومواد مانند اتم‌ها در کنار یکدیگر یک نانوماده ایجاد می‌شود. یکی از روش‌های سنتز طبق رویکرد پایین به بالا، روش احیا شیمیایی است که برای ساخت نانوذرات از آن استفاده می‌شود. در این روش سه جز اساسی وجود دارد که عبارتند از پیش‌ماده فلزی، عامل احیاکننده و عامل پایدارکننده. با توجه به انتخاب هر یک از این سه عامل و کنترل شرایط سنتز می‌توان شکل، ترکیب و اندازه نانوذرات فلزی را کنترل نمود. در ادامه با مبانی این روش و نقش هریک از اجزای مذکور بیشتر آشنا می‌شوید.

### ۱۴-۲- مفهوم اکسایش و کاهش

قبل از هر چیز برای فهم این روش باید با مفهوم اکسایش و کاهش آشنا شد. در اینجا به صورت مختصر این مفهوم صرفاً برای فهم واکنش در این روش سنتز گفته می‌شود. به صورت کلی واکنش‌های اکسایش و کاهش (یا احیا) به واکنش‌های شیمیایی گفته می‌شود که در طی آن عدد اکسایش اتم مورد بررسی تغییر کند. در این روش، از دست دادن یا گرفتن الکترون مهم است. در روش احیا شیمیایی همانطور که از اسمش پیداست احیا (یا همان کاهش) اتفاق می‌افتد.

### ۱۴-۳- روش احیا شیمیایی

در روش احیا شیمیایی ابتدا یک پیش‌ماده فلزی در یک حلال مناسب حل می‌شود. در اثر حل شدن پیش‌ماده فلزی، کاتیون‌های فلزی در محیط حلال پخش می‌شوند. در ادامه، عامل کاهنده‌ای به حلال اضافه می‌شود و با فراهم کردن الکترون، باعث احیا کاتیون‌های فلزی و خنثی شدن آنها می‌شود. این امر به این دلیل است که برای تشکیل نانوذرات نیاز است تا تعدادی از اتم‌های فلزی به یکدیگر بچسبند و یک هسته تشکیل دهند و در ادامه هسته‌ها رشد کنند. اما در صورتیکه در حلال صرفاً کاتیون‌های فلزی وجود داشته باشد، در اثر دافعه الکترواستاتیکی هرگز این اتفاق نخواهد افتاد. در نتیجه با اضافه کردن عامل کاهنده، کاتیون‌های فلزی خنثی شده و هسته‌زایی و رشد می‌تواند اتفاق بیفتد. در ادامه که هسته‌زایی و رشد اتفاق افتاد، بزرگتر شدن نانوذرات اتفاق می‌افتد و در صورتیکه از آن جلوگیری نشود، این رشد به قدری پیش می‌رود که ابعاد ذرات از مقیاس صد نانومتر بیشتر می‌شود. برای جلوگیری از این امر



از عوامل پایدارکننده استفاده می‌شود. این عوامل پایدارکننده که معمولاً پلیمر هستند با قرارگیری در اطراف نانوذرات از رشد آنها جلوگیری می‌کنند و تعیین می‌کنند که نانوذرات تا چه اندازه‌ای رشد کنند. این مراحل در شکل ۱-۱۴ نمایش داده شده است.



شکل ۱-۱۴- فرآیند روش احیا شیمیایی

در شکل ۱-۱۴ ترتیب اضافه کردن پیش ماده فلزی، احیاکننده و پایدارکننده به محلول مشاهده می‌شود. در ادامه هر یک از اجزای گفته شده بیشتر توضیح داده شده و مثالی نیز در این باره ذکر می‌شود.

### ۱-۳-۱۴- پیش ماده فلزی

در جدول ۱ برخی از پیش ماده‌های فلزی مرسوم در این روش نمایش داده شده است. در برخی از موارد از آندهای فلزی به این منظور استفاده می‌شود که می‌توان با اختلاف پتانسیل الکتریکی کاتیون‌های فلزی را از سطح آنها آزاد نمود (معمول نیست). ولی در اکثر موارد از ترکیباتی همچون نمک‌های فلزی استفاده می‌شود که با حل شدن در یک حلال مناسب (معمولاً آب) کاتیون‌های فلزی را در آب آزاد می‌کنند. همان‌طور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود از مرسوم‌ترین فلزاتی که در این روش به کار می‌روند می‌توان طلا، نقره، پلاتین، پالادیوم، رودیوم، نیکل و کبالت را نام برد.

جدول ۱- برخی پیش ماده‌های فلزی مرسوم که در روش احیای شیمیایی به کار می‌روند [۲]

فرمول شیمیایی	نام پیش ماده
Pd, Ni, Co	آند فلزی (کبالت، نیکل، پالادیم)
PdCl <sub>2</sub>	کلرید پالادیم
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	هیدروژن هگزا کلرو پلاتین
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	پتاسیم هگزا کلرو پلاتین
AgNO <sub>3</sub>	نیترات نقره
AgClO <sub>4</sub>	تترااکسی کلرات نقره
HAuCl <sub>4</sub>	کلروآریکاسید
RhCl <sub>3</sub>	رودیوم کلرید

#### ۱۴-۳-۲- عامل احیاکننده (کاهنده)

در جدول ۲ برخی از احیاکننده‌های مرسوم نمایش داده شده است. قدرت کاهندگی هر کدام از این عوامل احیاکننده با یکدیگر متفاوت است و با توجه به انتخاب هریک از آنها نانوذره فلزی نهایی می‌تواند از لحاظ اندازه، توزیع اندازه و شکل متفاوت باشد. برخی از این عوامل احیاکننده همچون سدیم تتراهیدروبورات قدرت بالایی دارند و به سرعت می‌توانند الکترون‌های لازم برای احیا کاتیون فلزی را فراهم کنند و بعضی از این ترکیبات هم‌چون عوامل احیاکننده گیاهی قدرت کمی دارند و به مرور این الکترون‌ها را فراهم می‌کنند. با توجه به دوست‌دار محیط زیست بودن و هم‌چنین قیمت مناسب، تحقیقات زیادی بر روی عوامل احیاکننده گیاهی در سنتز نانوذرات فلزی انجام شده و در حال انجام است.

جدول ۲- برخی از عوامل احیاکننده مرسوم [۴]

نام ماده	فرمول شیمیایی ماده
هیدروژن	H <sub>2</sub>
سدیم سیترات	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
هیدروکسیل امین هیدروکلرید	NH <sub>4</sub> OH + HCl
سیتریک اسید	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
مونوکسیدکربن	CO
فسفر داخل اثر	P
متانول	CH <sub>3</sub> OH
آب اکسیژنه	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
سدیم کربنات	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
سدیم هیدروکسید	NaOH
فرمالدهید	HCHO
سدیم تتراهیدروبورات	NaBH <sub>4</sub>
یون آمونیوم	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

#### ۱۴-۳-۳- عامل پایدارکننده

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است از ترکیبات پلیمری مختلفی جهت پایدارسازی نانوذرات فلزی و جلوگیری از رشد بیش از اندازه آنها و همین‌طور جلوگیری از کلوخه‌ای شدن آنها استفاده نمود. این عوامل طبق مکانیزم ممانعت فضایی نانوذرات فلزی را پایدار

می‌کنند. باتوجه به اینکه در این روش معمولا از حلال‌های قطبی مثل آب استفاده می‌شود اکثر این پلیمرها، پلیمرهایی قطبی هستند تا بتوانند در آن حلال قطبی حل شده و دور نانوذرات قرار گیرند. انتخاب نوع پلیمر بستگی به قطبیت حلال و کاربرد مورد نظر دارد.

جدول ۳- برخی از عوامل پایدارکننده مرسوم [۲]

نام ماده	واژه معادل انگلیسی
پلی‌وینیل‌پیرولیدون PVP	Poly (vinylpyrrolidone)
پلی‌وینیل‌الکل PVA	Polyvinylalcohol
پلی‌اتیلن‌آمین	Polyethyleneimine
سدیم پلی‌فسفات	Sodium polyphosphate
سدیم پلی‌اکریلات	Sodium polyacrylate
تتراآلکیل‌آمونیم هالوژنید	Tetraalkylammoniumhalogenides

#### ۱۴-۳-۴- بیان یک مثال از روش احیا شیمیایی

به عنوان مثالی از روش احیا شیمیایی می‌توان به سنتز نانوذرات نقره اشاره کرد. در این روش ابتدا یک محلول با مولاریته مشخص از پیش‌ماده نقره (مثل نقره نیترات) در آب دی‌یونیزه تهیه می‌شود. در ادامه، محلول دیگری با مولاریته مشخص از عامل احیاکننده (همچون سدیم تترا هیدروبورات) در آب دی‌یونیزه تهیه می‌شود. سپس، محلول حاوی کاهنده به محلول اولیه حاوی کاتیون‌های نقره اضافه شده و هسته‌زایی و رشد اتفاق می‌افتد. همچنین، از عامل پایدارکننده مناسبی هم‌چون پلی‌وینیل‌الکل نیز در محلول نهایی استفاده می‌شود تا رشد نانوذرات فلزی کنترل شده و از کلوخه‌ای شدن آنها جلوگیری شود.

واکنش مذکور هم در دماهای بالا همچون ۹۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند اتفاق بیافتد و هم در دماهای پایین. انتخاب دما بستگی به شرایط آزمایش همچون قدرت کاهنده دارد. در دماهای بالا، احیا کاتیون فلزی و به تبع آن هسته‌زایی و رشد سریع‌تر اتفاق می‌افتد و ممکن است در صورت قوی‌بودن عامل کاهنده کنترل بر روی نانوذره نهایی کاهش یابد.

در سنتز مذکور عوامل مختلفی بر روی اندازه و شکل نانوذرات فلزی تاثیر دارند. از جمله این عوامل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

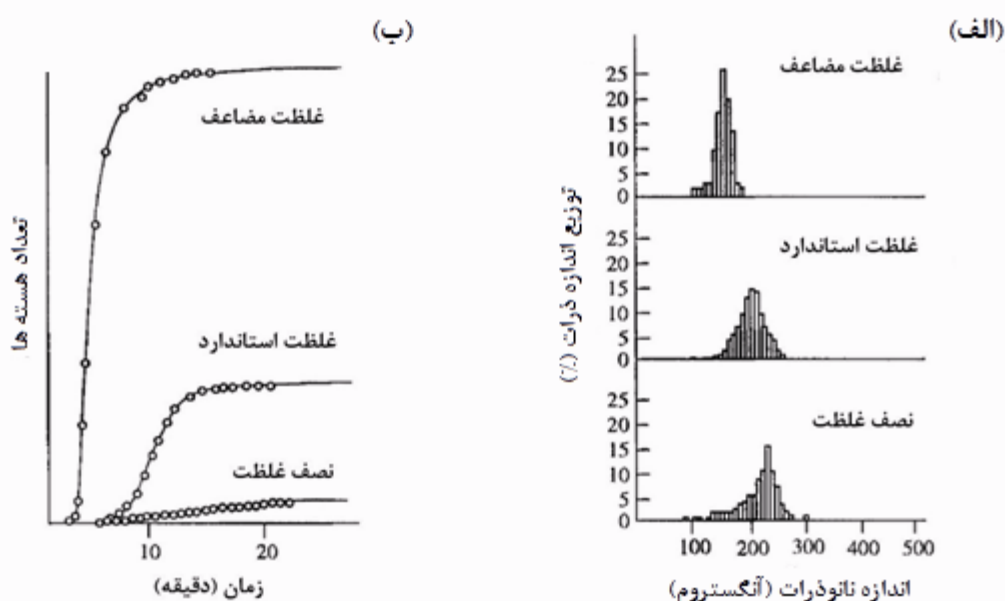
- **نوع عامل احیاکننده (قدرت احیا آن)**

وجود مقادیر بیشتر عامل کاهنده یا عامل کاهنده با قدرت احیا بالاتر به ایجاد اتم‌های خنثی فلزی بیشتر (در اثر سرعت واکنش بالاتر) در طول زمان و هسته‌زایی بالاتر می‌شود. هسته‌زایی بالاتر نیز باتوجه به محدود بودن غلظت باعث رشد محدودتر هر هسته و در نتیجه اندازه کمتر نانوذرات می‌شود.

- **غلظت پیش‌ماده فلزی**

در شکل ۱۴-۲ تاثیر غلظت پیش‌ماده فلزی بر تعداد هسته‌های ایجاد و متوسط سایز نانوذرات فلزی نشان داده شده است. مطابق این شکل در صورتیکه غلظت پیش‌ماده فلزی از غلظت استاندارد تعیین شده برای آن دو برابر شود، میانگین اندازه نانوذرات کمتر شده و در صورتی که غلظت آنها نصف غلظت استاندارد شود، میانگین اندازه نانوذرات افزایش پیدا می‌کند. دلیل این امر در نمودار

تعداد هسته‌ها بر حسب زمان در سه غلظت مذکور برای پیش‌ماده‌های فلزی نشان داده شده است. مطابق این نمودار، افزایش غلظت پیش‌ماده فلزی منجر به هسته‌زایی بیشتر می‌شود و هسته‌زایی بیشتر نیز به کم شدن متوسط سایز نانوذرات فلزی می‌انجامد.



شکل ۱۴-۲- (الف) متوسط اندازه نانوذرات فلزی با تغییر غلظت پیش‌ماده فلزی (ب) تعداد هسته‌های ایجاد شده بر اساس غلظت پیش‌ماده فلزی

#### • سرعت اضافه کردن عامل کاهنده

در صورتیکه عامل کاهنده به صورت ناگهانی اضافه شود، به علت اینکه در یک زمان تعداد قابل توجهی کاتیون خنثی می‌شوند و می‌توانند هسته ایجاد کنند، هسته‌زایی با سرعت بالایی انجام می‌شود. هسته‌زایی بیشتر به توزیع اتم‌های خنثی شده فلزی (با غلظت محدود) بر روی تعداد بیشتری هسته می‌شوند که در نتیجه به رشد کمتر هر کدام از هسته‌ها و اندازه کوچکتر نانوذرات می‌انجامد. البته در این امر ماده پایدارکننده نیز تاثیر به سزایی دارد. همچنین ناگهانی اضافه کردن عامل کاهنده باعث ایجاد نانوذرات با شکل‌های غیریکنواخت می‌شود چراکه اتم‌های خنثی شده فلزی با مقادیر زیاد به صورت ناگهانی ایجاد شده و بر روی هسته‌ها جذب شده‌اند. برعکس این حالت اگر محلول حاوی عامل کاهنده به آرامی به محلول حاوی پیش‌ماده فلزی اضافه شود، احتمال ایجاد نانوذرات با اندازه بزرگتر و شکل یکنواخت‌تر بیشتر است. قابل ذکر است که سرعت اضافه کردن عامل کاهنده تنها یکی از پارامترهای تاثیرگذار است و صرفاً بر اساس آن نمی‌توان بر روی سایز و شکل نانوذرات قضاوت نمود و سایر پارامترها را نیز باید در نظر گرفت.

#### • تعداد مراحل احیا

احیا ممکن است در یک مرحله یا در چند مرحله رخ دهد. برای مثال پیش‌ماده فلزی ابتدا با ماده‌ای واکنش دهد و یک ترکیب دیگر مثل هیدروکسید فلزی ایجاد شود و سپس با عامل کاهنده‌ای همچون هیدروژن تبدیل به اتم خنثی شود. اینکه این فرآیند در چند مرحله انجام شود بر اندازه و شکل تاثیرگذار است.

#### • وجود ناخالصی‌هایی همچون کلر

#### • نوع پلیمر پایدارکننده

#### • دمای واکنش

#### ۱۴-۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

روش احیا شیمیایی یکی از روش‌های سنتز پایین به بالا برای سنتز نانوذرات فلزی است. در این روش با کاهش کاتیون فلزی در یک حلال مناسب و استفاده از پلیمر پایدارکننده، نانوذرات فلزی با اندازه و شکل موردنظر سنتز می‌شوند. از جمله عوامل مهمی که در این روش تعیین کننده هستند می‌توان به نوع و غلظت پیش‌ماده فلزی، قدرت احیاکنندگی عامل کاهنده، دمای واکنش، زمان واکنش و نوع پلیمر پایدارکننده اشاره کرد. در صورتی که تمامی موارد به خوبی کنترل شوند می‌توان نانوذرات فلزی با توزیع اندازه باریک، اندازه و شکل مشخص سنتز نمود.

## ۱۵- روش‌های میکروامولسیون و مایسل معکوس

استفاده از میکروامولسیون‌ها و خصوصاً مایسل معکوس یکی از راه‌های سنتز کنترل‌شده نانوذرات است. بسیاری از نانوذرات در نانوراکتورهای مایسلی و تحت واکنش‌هایی مانند واکنش‌های رسوبی، واکنش‌های کاهشی و هیدرولیز سنتز می‌شوند. روش‌های میکروامولسیون قابلیت سنتز ذرات تک‌توزیع با اندازه ذرات محدود را دارد.

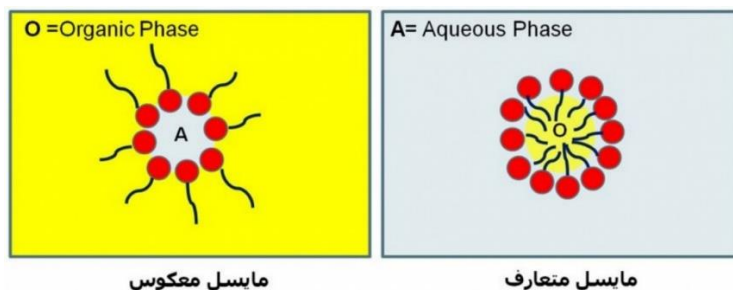
### ۱۵-۱- مقدمه

روش‌های تولید نانومواد به صورت تک‌پخش و با توزیع اندازه ذرات محدود باعث افزایش کیفیت محصول نهایی می‌شود. استفاده از نانوراکتورها یکی از راهکارهای سنتزی برای رسیدن به این هدف است. مایسل‌ها ساده‌ترین نانوراکتورهای مولکولی هستند که حاصل از خودآرایی مولکول‌های فعال سطحی (سورفکتانت‌ها) در فصل مشترک فاز آبی و فاز آلی هستند. میکروامولسیون‌ها مخلوط‌های همگن و تک‌پخشی از مایسل‌ها هستند که با مخلوط کردن فاز آلی (روغنی)، فاز آبی و پایدارکننده‌ها (سورفکتانت‌ها) با نسبت مشخص تهیه می‌شوند. در این بخش به اصول تشکیل میکروامولسیون‌ها، اصول واکنش‌های سنتزی در مایسل‌ها و راهکارهای عملی پرداخته شده است.

### ۱۵-۲- تشکیل تجمع‌های مایسلی

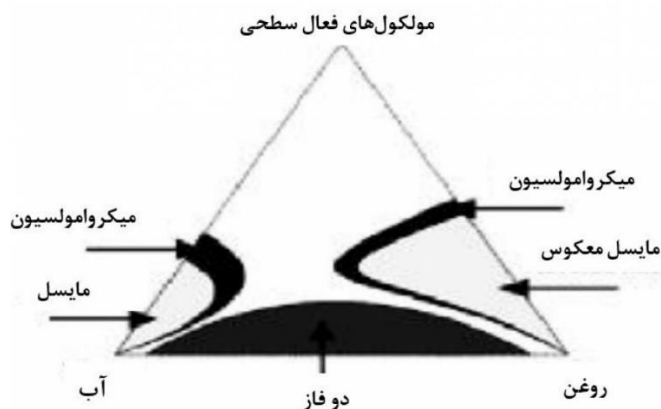
برهم‌کنش‌های آب‌گریزی (Hydrophobic Interactions) یکی از برهم‌کنش‌هایی است که بین اجزای حلال و حل‌شونده اتفاق می‌افتد. این برهم‌کنش باعث تشکیل ساختارهای تجمعی از حل‌شونده‌ها در یک حلال نامتجانس می‌شود. مولکول‌های یک حلال (به‌ویژه آب) معمولاً تمایل زیادی به یکدیگر دارند. تنها حل‌شونده‌هایی در محیط آبی حل می‌شوند که بتوانند بر نیروی جاذبه بین مولکول‌های آب غلبه کنند و در غیر این صورت، آب آن‌ها را به درون ساختار خود راه نمی‌دهد و از پخش شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند و بنابراین ساختارهای تجمعی تشکیل می‌شوند.

ساختار مایسلی یکی از این ساختارهای تجمعی است که هنگام افزودن مولکول‌های فعال سطحی به حلال‌های آبی ایجاد می‌شود. مولکول‌های فعال سطحی، مولکول‌هایی دوگانه‌دوست (Amphiphilic) بوده و دارای یک بخش آب‌دوست و یک بخش آب‌گریز هستند. هنگامی که مولکول‌های فعال سطحی در محیط آبی حل می‌شود، بخش‌های آب‌دوست به سمت آب متمایل بوده و انتهای آب‌گریز آن‌ها به شدت توسط مولکول‌های آب پس‌زده می‌شود. لذا با افزودن مقادیر مناسبی از مولکول‌های فعال سطحی به حلال‌های آبی، تجمع‌های مولکولی تشکیل می‌شود. در این تجمع‌های مولکولی، سر آب‌دوست به سمت بیرون (محیط آبی) متمایل بوده و انتهای آب‌گریز مولکول‌ها به سمت یکدیگر قرار می‌گیرند. چنین ساختاری یک مایسل متعارف نامیده می‌شود. حال چنانچه این مولکول‌های فعال سطحی به یک حلال آلی اضافه شوند، به دلیل قطبیت نه‌چندان بالای حلال، انتهای آب‌گریز به سمت حلال جهت‌گیری کرده و سرهای آب‌دوست در کنار یکدیگر جمع می‌شوند. به چنین ساختاری که در حلال‌های آلی مشاهده می‌شود، ساختار مایسل معکوس گفته می‌شود. در مایسل معکوس بر خلاف مایسل متعارف، مولکول‌های فعال سطحی کره‌های آب را که در حجمی از روغن قرار دارند، می‌پوشاند. از این روش برای رشد نانوذرات در محیط آبی و در دمای اتاق استفاده می‌شود. شمایی از این ساختارهای تجمعی در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است.



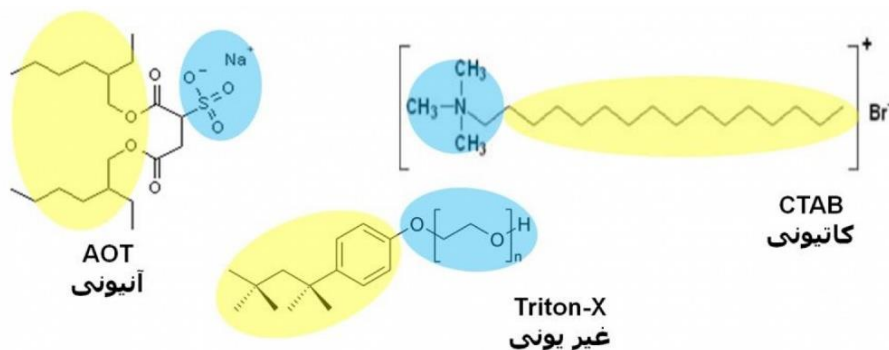
شکل ۱۵-۱- مایسل متعارف و مایسل معکوس.

نسبت مولکول‌های فعال سطحی، آب و روغن تعیین‌کننده آن است که چه فاز از مخلوط به وجود می‌آید. این سه عامل برای ترسیم دیاگرام فاز سه جزئی مربوطه به کار می‌رود. شکل ۱۵-۲ نشان‌دهنده یک دیاگرام فاز سه جزئی است که در آن مناطق مربوط به فازهای تشکیل‌شده شامل مایسل متعارف و مایسل معکوس به همراه منطقه دوفازی (حاوی هر دو نوع مایسل متعارف و معکوس) نشان داده شده است.



شکل ۱۵-۲- دیاگرام فاز تأثیر نسبت آب، روغن و مولکول‌های فعال سطحی بر روی فاز محلول.

هنگامی که غلظت مولکول‌های فعال سطحی از یک حد بحرانی (Critical Micelle Concentration: CMC) بیشتر شود، تجمعات مایسلی در حلال تشکیل می‌شوند. مولکول‌های فعال سطحی به سه دسته کاتیونی، آنیونی و خنثی تقسیم‌بندی می‌شوند. مثال‌هایی از هر کدام از آن‌ها در شکل ۱۵-۳ نشان داده شده است. سرهای آب‌دوست با رنگ آبی و انتهای آب‌گریز با رنگ زرد نمایش داده شده است.



شکل ۱۵-۳- مثال هایی از مولکول های فعال سطحی کاتیونی، آنیونی و خنثی.

مایسل ها به غیر از اشکال کروی، ساختارهای دیگری نیز به خود می گیرند. شمایی از مایسل های کروی و استوانه ای در شکل ۱۵-۴ آورده شده است.



شکل ۱۵-۴- مایسل های کروی و استوانه ای.

### ۱۵-۳- میکروامولسیون ها

امروزه روش میکروامولسیون از پرکاربردترین روش های سنتز نانوذرات به شمار می رود. این روش وابسته به ماهیت خودآرایی مولکول های فعال سطحی است. به این صورت که با شکل گیری یک مایسل و به دلیل ماهیت دینامیکی آن، اجرای واکنش دهنده موجود در محلول ملزم به انجام واکنش شده و ذراتی به نام مایسل را به وجود می آورند. می توان میکروامولسیون را به صورت پخش هموزن دو مایع امتزاج ناپذیر با پایداری ترمودینامیکی توصیف کرد که شامل مناطق نانومتری از یکی یا هر دو مایع در دیگری است. میکروامولسیون ها به دو دسته آب در روغن و روغن در آب طبقه بندی می شوند. در هر دو مورد، فاز پخش شده حاوی قطراتی است که به طور مجزا در ابعاد ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر در فاز دیگر پراکنده شده است. اگر یک عامل شیمیایی به نام مولکول های فعال سطحی به مخلوط آب و روغن افزوده شود، آنگاه ممکن است یک سیستم میکروامولسیونی کامل تشکیل شود. عوامل فعال سطحی در فصل مشترک بین دو فاز قرار می گیرند و کشش بین روغن و آب را به مقدار قابل ملاحظه ای پایین می آورند. ساختمان مولکول های فعال سطحی از یک زنجیر هیدروکربنی طویل آب گریز و یک گروه آب دوست تشکیل شده است که بین مرز دو فاز مایع قرار می گیرد. مایسل های معکوس، مواد آب دوستی را که به راحتی در فاز آلی حل نمی شوند، در فضای درون خود جای می دهد اما در یک مایسل متعارف، ترکیبات آب گریز در مرکز مایسل قرار می گیرند. می توان از این ویژگی برای انتقال دارو و مواد زیستی به درون سلول ها استفاده کرد. مولکول های روغن با ورود به محلول آبی حاوی مولکول های فعال سطحی، در هسته مایسل های تشکیل شده قرار می گیرند و مخلوطی پایدار را ایجاد می کنند. بنابراین می توان میکروامولسیون ها را با تهیه مخلوطی از یک حلال آبی، یک حلال آلی،



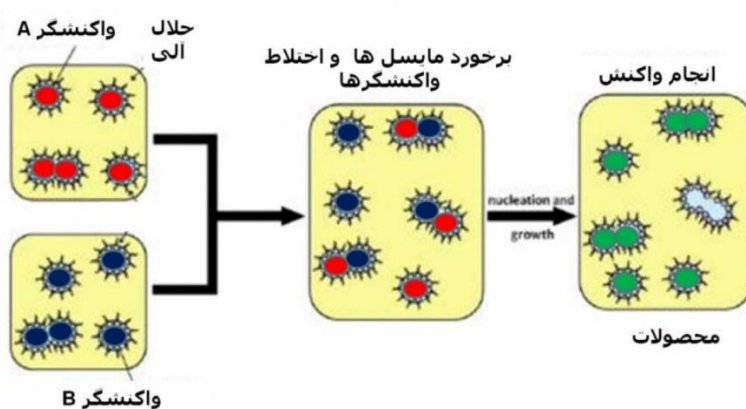
مولکول‌های فعال سطحی و ماده فعال سطحی کمکی (Co-surfactant) ایجاد کرد. ماده فعال سطحی کمکی معمولاً یک الکل یا یک آمین است. با آنکه یک میکروامولسیون سرشار از ساختارهای مایسلی است، اما به دلیل توزیع همگن مایسل‌ها که دارای ابعاد نانومتری هستند، کاملاً شفاف و همگن به نظر می‌رسد. در مولکول‌های فعال سطحی باردار، دافعه الکترواستاتیکی در قسمت‌هایی که سرهای باردار تجمع می‌یابند، باعث ناپایداری کل ساختار مایسل می‌شود. ماده فعال سطحی کمکی یک عامل فضاپرکن (Spacer) الکترونگاتیو است که در میان قسمت‌های باردار مولکول‌های فعال سطحی قرار گرفته و با خنثی کردن بارهای الکترواستاتیک، پایداری کل تجمع مولکولی را افزایش می‌دهد. میکروامولسیون‌هایی که از مقدار زیادی حلال آلی ساخته می‌شوند و در آن‌ها مایسل‌ها ساختار معکوس دارند، به عنوان میکروامولسیون آب در روغن شناخته می‌شوند. از مهم‌ترین خواص میکروامولسیون می‌توان به پایداری ترمودینامیکی، شفافیت ظاهری، اندازه ذرات کمتر از ۲۰۰ نانومتر، مساحت سطح بین‌فازی بسیار بالا و قابلیت بالا جهت انحلال مواد (چربی دوست و آب‌دوست) اشاره کرد.

#### ۱۵-۴- سنتز نانوذرات در نانوراکتورهای مایسلی

از آنجایی که میکروامولسیون‌ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند، لذا می‌توان از آن‌ها به عنوان نانوراکتور استفاده کرد و نانوذرات را در فضای داخلی نانوراکتورهای مایسلی سنتز کرد. شکل و توزیع اندازه ذرات تولیدشده در این نانوراکتورها بستگی به شکل، اندازه و برهم‌کنش‌های بین مایسل‌های استفاده شده دارد. از آنجایی که پیش‌ماده‌های اولیه معمولاً محلول در آب هستند (به ویژه برای سنتز نانوذرات معدنی)، لذا برای سنتز نانوذرات از مایسل‌های معکوس به عنوان نانوراکتور استفاده می‌شود.

سنتز نانوذرات در ساختارهای مایسلی به دو روش انجام می‌شود:

- در روش اول، دو محصول با ساختار مایسل معکوس و حاوی واکنش‌دهنده‌های مختلف با یکدیگر مخلوط می‌شوند. واکنش با برخورد نانوراکتورها به یکدیگر، اختلاط آن‌ها و تبادل مواد بین دو مایسل انجام می‌شود (شکل ۱۵-۵).
- در روش دوم، تنها از یک محلول مایسل معکوس استفاده می‌شود و واکنش‌دهنده حل شده در مایسل و واکنش‌دهنده حل شده در حلال آلی با یکدیگر واکنش می‌دهند.



شکل ۱۵-۵- مراحل سنتز نانوذرات با استفاده از روش میکروامولسیون.

به طور خلاصه، سنتز نانوذرات در روش میکروامولسیون شامل ترکیب دو میکروامولسیون، یکی حاوی واکنش‌دهنده اول و دیگری حاوی واکنش‌دهنده دوم است. واکنش از طریق برخورد دو قطره در طی مراحل زیر انجام می‌شود:

- ۱- حرکت قطرات فاز آبی در امولسیون و برخورد آن‌ها
- ۲- باز شدن لایه محافظ ماده فعال سطحی به دلیل برخورد و امتزاج قطرات
- ۳- نفوذ مولکول‌های واکنش‌دهنده از یک قطره به قطره دیگر
- ۴- انجام واکنش بین واکنش‌دهنده‌ها، تشکیل هسته و رشد آن
- ۵- جداسدن قطرات از هم

جذب سطحی مولکول‌های فعال سطحی بر سطح نانوذره، از رشد بیش از حد آن درون یک میکروامولسیون جلوگیری می‌کند. لذا میکروامولسیون‌ها می‌توانند اندازه ذرات را به مقدار دلخواه محدود کنند. اندازه قطرات میکروامولسیون مهم‌ترین عامل در تعیین اندازه نانوذره و رشد آن‌هاست. عوامل بسیاری از قبیل نسبت فاز آلی و آبی، دما، میزان انرژی اختلاط، ترکیبات واکنش‌دهنده و مقادیر آن‌ها در فاز آبی، بر اندازه قطرات میکروامولسیون و رفتار فازی آن تأثیرگذار هستند. همچنین، با توجه به وجود طیف وسیعی از انواع مولکول‌های فعال سطحی، نوع و انتخاب ماده فعال سطحی تأثیر مهمی بر کیفیت محصول تولیدی، مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات دارد. قطرات تهیه‌شده در امولسیون دارای توزیع اندازه نسبتاً یکنواختی هستند. این موضوع به دلیل رفتار فازی و ترمودینامیکی سیستم سه تایی است که ذاتاً منجر به تولید قطراتی با توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت می‌شود.

#### ۱۵-۵- رویکردهای عملی سنتز به روش میکروامولسیون

##### ۱۵-۵-۱- سنتز ترکیبات در میکروامولسیون معکوس

می‌توان با روش مایسل معکوس نمک‌های فلزی را به راحتی احیا و نانوذرات فلزی خالص را سنتز کرد. در این روش، نمک فلزی در یک محلول مایسلی و ماده کاهنده (احیاکننده) در محلول مایسلی دیگر ریخته می‌شود و در نهایت با یکدیگر مخلوط می‌شوند. عوامل کاهنده باید طوری انتخاب شوند که بر اجزای ساختاری مایسل بی‌اثر باشند و فقط با یون‌های فلزی مورد نظر واکنش دهند. می‌توان نانوذرات اکسید فلزات، کربنات‌ها و سولفیدهای فلزی را نیز با استفاده از واکنش‌های آبکافت و ترسیب با این روش سنتز کرد. برای مثال، نانوذرات اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) طی هیدرولیز نمک  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  در درون مایسل‌ها تولید می‌شود. می‌توان با کنترل نسبت آب به پیش‌ماده فلزی یا با تغییر نسبت آب به مواد فعال سطحی، اندازه نانوذرات به دست آمده را کنترل کرد. در روش دیگری به جای اکسایش مستقیم، از یک میکروامولسیون مجزا حاوی آمونیاک استفاده می‌شود.

##### ۱۵-۵-۲- سنتز نانوذرات در میکروامولسیون‌های متعارف

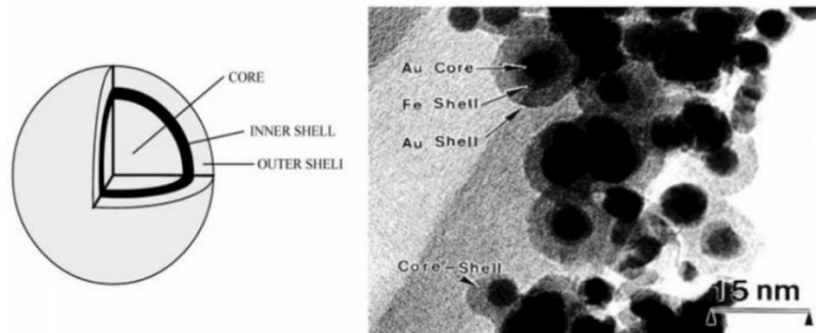
می‌توان نانوذرات  $SiO_2$  را با استفاده از مایسل متعارف سنتز کرد. به این ترتیب که ابتدا پیش‌ماده سیلیسیم (محلول در فاز آلی) در فضای درون مایسل‌ها حل شده و سپس آمونیاک به حلال آبی (که مایسل‌ها در آن شناورند) اضافه می‌شود. با نفوذ تدریجی آمونیاک

در مایسل‌ها، واکنش آبکافت و سپس چگالش صورت گرفته و محصول نهایی (نانوذرات  $\text{SiO}_2$ ) سنتز می‌شود. سنتز پلیمرها نیز به مراتب با استفاده از روش میکروامولسیون متعارف انجام شده است.

### ۱۵-۵-۳- سنتز ساختارهای هسته-پوسته با روش میکروامولسیون

در بسیاری از موارد، سطح نانوذرات (به ویژه نانوذرات مغناطیسی آهن) را با یک لایه محافظ پوشش می‌دهند. به این منظور، پس از سنتز نانوذرات اولیه در میکروامولسیون‌ها، میکروامولسیون دیگری که محلولی از نمک فلز پوسته است، اضافه می‌شود. با برخورد مایسل‌ها به یکدیگر، یون‌های محلول از فلز پوسته به داخل مایسل‌های حاوی نانوذرات وارد شده و در واکنش با مایسل‌های حاوی مواد کاهنده (که از مرحله سنتز اولیه باقی مانده‌اند یا در مراحل بعدی اضافه شده‌اند) احیا می‌شوند و به این ترتیب، پوسته بر سطح نانوذره فلزی اولیه تشکیل می‌شود.

این روش دارای نقایصی نیز هست. در صورتی که مایسل حاوی یون‌های پوسته در ابتدا به مایسل حاوی مواد کاهنده برخورد کند، محصول نهایی حاوی نانوساختارهای هسته-پوسته و برخی نانوذرات اولیه (بدون پوسته) خواهد بود. ساختارهای پیازی شکل (Onion Structures) که در واقع ساختارهای هسته-پوسته چندلایه هستند، با همین رویکرد و با تکرار مراحل بالا تولید می‌شوند. تصویر میکروسکوپی الکترونی از نانوساختارهای پیازی شکل Au-Fe-Au در شکل ۱۵-۶ نشان داده شده است. این نانوساختارها دارای کاربردهای نوری گسترده‌ای در فوتونیک هستند.



شکل ۱۵-۶- ساختار هسته-پوسته Au-Fe-Au سنتز شده به روش میکروامولسیون.

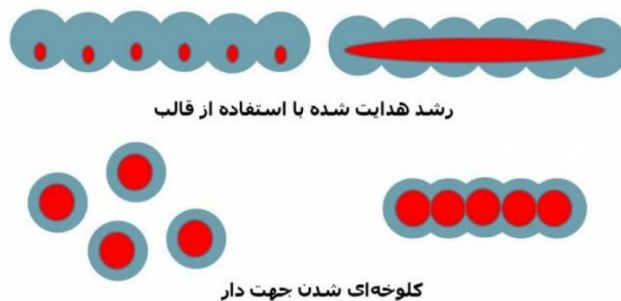
می‌توان با ادغام واکنش‌های رسوبی، احیایی و آبکافت با روش میکروامولسیون ساختارهای اکسیدی با پوشش فلزی، هسته‌های اکسیدی با پوشش اکسیدی (مانند نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با پوسته  $\text{SiO}_2$ ) و ساختارهای متنوع دیگری را سنتز کرد.

### ۱۵-۵-۴- سنتز و خودآرایی نانوساختارهای یک‌بعدی در میکروامولسیون

کنترل شکل محصولات نانوساختار بسیار پیچیده بوده و به عوامل مختلفی وابسته است. نانوذرات تک‌پخش در برخی از موارد خودآرایی کرده و ساختارهای ابرشبه‌گه‌ای (Superlattice) با خواص ترکیبی ایجاد می‌کنند. نانوذرات یک‌بعدی مانند نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها و نانولوله‌ها از اهمیت زیادی در ساخت تجهیزات برخوردارند. برای سنتز چنین نانوساختارهایی با روش میکروامولسیون، دو مکانیسم ارائه شده است:

- (۱) رشد هدایت‌شده با الگو (Template-directed Growth)
- (۲) کلوخه‌ای شدن جهت‌دار (Oriented Aggregation).

در مکانیسم رشد هدایت‌شده با الگو، نانوذرات آب (به عنوان مایسل معکوس) تشکیل یک زنجیره می‌دهند. جوانه‌زنی در داخل این ذرات انجام شده و فرآیند رشد باعث تشکیل ساختارهای یک‌بعدی می‌شود. در مکانیسم دوم یعنی کلوخه‌ای شدن جهت‌دار، در ابتدا نانوذرات به صورت تک‌توزیع درون مایسل‌ها تشکیل شده و سپس با هدایت مولکول‌های فعال سطحی یا سایر افزودنی‌ها، در یک راستا خودآرایی کرده و در نهایت یک نانوسیم تک‌بلور به وجود می‌آورند (شکل ۱۵-۷).



شکل ۱۵-۷- مکانیسم‌های مختلف سنتز نانوساختارهای یک‌بعدی با روش میکروامولسیون.

### ۱۵-۵-۵- عوامل مؤثر در انتخاب مواد فعال سطحی

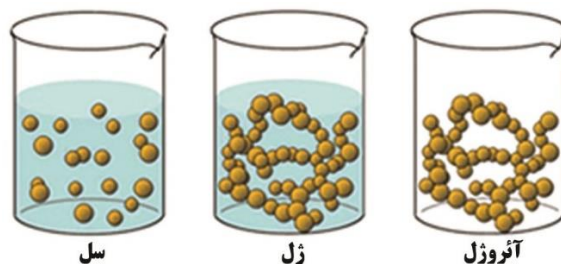
عوامل مختلفی در انتخاب مواد فعال سطحی در یک سیستم سنتزی مؤثر است. مولکول‌های فعال سطحی بایستی نسبت به محتویات و اجزای تشکیل‌دهنده مایسل خنثی بوده و با آن واکنش ندهند، به‌ویژه هنگامی که عوامل اکسیدکننده یا احیاکننده قوی در سیستم وجود دارد. وجود یون‌های مخالف (Counter Ion) در یک ماده فعال سطحی باعث ایجاد مزاحمت در کل روند سنتز می‌شود. به عنوان مثال، مولکول‌های فعال سطحی CTAB دارای یون مخالف برمید ( $Br^-$ ) است که این یون با یون  $Ag^+$  درون مایسل واکنش داده و رسوب ایجاد می‌کند.

### ۱۵-۶- نتیجه‌گیری

میکروامولسیون ابزار مناسبی برای سنتز نانوذرات تک‌پخش با توزیع اندازه ذرات محدود است. می‌توان نانوذرات فلزی را به راحتی با استفاده از فرآیندهای احیایی در این نانوراکتورها سنتز کرد. علاوه بر نانوذرات فلزی، می‌توان اکسیدها، کربنات‌ها و سولفیدها، نانوساختارهای هسته-پوسته، نانوساختارهای چندلایه پیازی‌شکل و همچنین نانوپوشش‌های  $SiO_2$  را نیز با این روش تولید کرد. همچنین، گزارش‌های متعددی مبنی بر تولید نانوذرات غیرکروی و نانوساختارهای یک‌بعدی (مانند نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها) با این روش وجود دارد.

## ۱۶- تهیه نانومواد با روش سل - ژل

فرآیند سل-ژل یک روش پایین به بالا برای تولید نانوذرات است. در این فرآیند در ابتدا مواد اولیه در داخل یک محلول حل شده و در مرحله بعدی محلول تبدیل به ژل خیس می‌شود. مرحله بعدی فرآیند سل-ژل، خشک کردن ژل خیس می‌باشد. در صورتی که فرآیند خشک کردن ژل خیس در داخل اتوکلاو انجام شود یک ساختار متخلخل با دانسیته بسیار پایین به نام آئروژل تشکیل می‌شود. در حالی که اگر خشک کردن از طریق فرآیندهای معمول انجام شود، محصول نهایی نانوذرات خواهد بود.



### ۱۶-۱- مقدمه

روش سل-ژل یکی از روش‌های ساده و ارزانی است که با استفاده از آن می‌توان نانوذرات مختلف را سنتز نمود. این روش با ساخت یک سل همگن از پیش‌ماده‌ها شروع می‌شود و سپس با تحریک شیمیایی سل به ژل تبدیل می‌شود. بعد از آن با یکی از روش‌های معمول، حلال را از ساختار ژل بیرون کشیده و آن را خشک می‌کنند. بسته به نوع روش خشک کردن، محصول به دست آمده مورفولوژی و خواص متفاوتی خواهد داشت. محصولات بدست آمده کاربردهای متنوعی در پوشش‌دهی سطوح، عایق کاری ساختمان، ابزارهای اپتیکی و ... دارد. در این بخش روش سل-ژل و عوامل موثر در آن معرفی خواهند شد.

### ۱۶-۲- فرایند سل-ژل

فرآیند سل-ژل یک روش سنتز پایین به بالا است. در این فرآیند، محصول حاصل از تعدادی واکنش‌های شیمیایی برگشت‌ناپذیر است. در حقیقت این واکنش‌ها باعث تبدیل مولکول‌های محلول همگن اولیه به عنوان سل، به یک مولکول نامحدود، سنگین و سه‌بعدی پلیمری به عنوان ژل می‌شوند. بطور نمونه می‌توان واکنش هیدرولیزی که در پی آن واکنش تراکم رخ می‌دهد و محصول نهایی بدست می‌آید را به صورت زیر خلاصه کرد (شکل ۱۶-۱).



شکل ۱۶-۱- نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل-ژل

### ۱۶-۳- مراحل فرایند سل-ژل

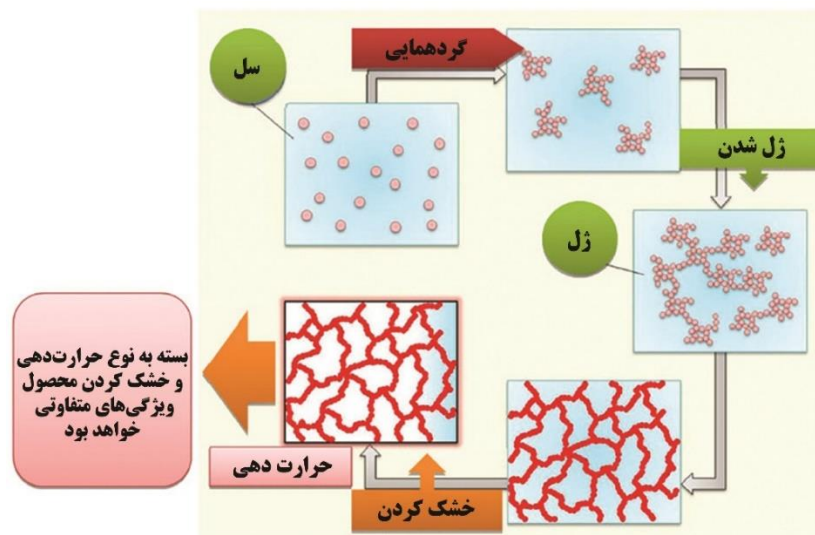
برای تولید محصول به روش سل-ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش‌ها را فراهم نمود. مراحل روش سل-ژل به طور شماتیک در شکل ۱۶-۲ نمایش داده شده است. این مراحل به ترتیب عبارتند از:

۱- تهیه محلول همگن

۲- تشکیل سل

۳- تشکیل ژل

۴- خشک کردن


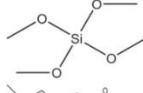
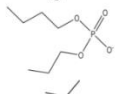
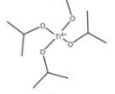



شکل ۱۶-۲- نمای کلی از تمامی مراحل سل-ژل

### ۱۶-۳-۱- تهیه محلول همگن

لازم است تا در ابتدا یک محلول همگن شامل حلال و پیش‌ماده‌هایی که قرار است در طول فرآیند، محصول نهایی را شکل دهند آماده گردد. برای این کار ابتدا حلال (آب، الکل، حلال‌های آلی یا نسبتی از آنها) و پیش‌ماده (Precursor) را در یک ظرف حل می‌کنیم تا محلول همگن حاصل شود. گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت‌های معین استفاده شود تا پیش‌ماده‌ها به طور کامل در آن حل شود و محلول همگن حاصل شود. به عنوان مثال برخی از پیش‌ماده‌های آلی فلزی را ابتدا باید در یک حلال آلی قابل حل در آب حل کرد و سپس محلول حاصل را در آب حل نمود. اما در مواردی که پیش‌ماده مورد نظر نمک فلزی باشد به طور مستقیم در آب قابل حل بوده و نیازی به حلال آلی وجود ندارد. پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند اما می‌توان به طریق دیگری غیر از مسیر آلکوکسیدی نیز روش سل-ژل را پیش برد که به آن مسیر کلئیدی گفته می‌شود. جدول ۱۶-۱ چند نمونه از پیش‌ماده‌های متداول برای سنتز اکسیدهای فلزی با استفاده از روش سل-ژل و گروه‌های عاملی آن‌ها را فهرست کرده است.

جدول ۱۶-۱- پیش‌ماده‌های متداول برای سنتز اکسیدهای فلزی با استفاده از روش سل-ژل و گروه‌های عاملی آن‌ها

Precursor	Leaving group (R-)	Structure
Tetraethoxysilane (TEOS)	CH <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> -OH	
Tetramethoxysilane (TMOS)	-CH <sub>3</sub>	
di-Butylphosphate	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	
Titanium tetraisopropoxide	-CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Vanadium O(Am <sup>t</sup> ) <sub>3</sub>	-C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> -OH	

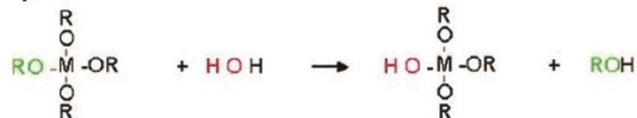
### ۱۶-۳-۲- تشکیل سل

پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد، واکنش هیدرولیز پایه این مرحله است. به طور خلاصه به دسته‌ای از واکنش‌ها که در آن آب مولکولی را شکسته (بر اثر یک واکنش شیمیایی) و به مولکول‌های ساده‌تر تبدیل می‌کند اصطلاحاً هیدرولیز می‌گوییم.

واکنش هیدرولیز چندان پیچیده نیست. برای آغاز این فرآیند کمی آب به محیط واکنش افزوده می‌شود (این در حالتی است که محلول همگن در حاللی فاقد آب تهیه شده باشد). حضور آب باعث خواهد شد تا واکنش هیدرولیز بر روی پیش‌ماده صورت گیرد و به نوعی آن را فعال کرده تا ذرات اکسید فلزی گرد هم آمده و تشکیل ذرات ریز و جامدی بدهند که در حلال پراکنده هستند. به چنین ترکیبی سل (به عنوان یک محصول میانی فرآیند) اطلاق می‌شود. در شکل ۱۶-۳ نمای کلی از واکنش هیدرولیز نمایش داده شده است.

#### هیدرولیز

Hydrolysis:



M: 4-liaison: Si, Zr, Ti, Ce, ...  
3-liaison: Al, Y, B, ...



شکل ۱۶-۳- نمای کلی از واکنش هیدرولیز

سل از کلمه انگلیسی Solution به معنای محلول گرفته شده و لذا محلولی است کلونیدی از واکنش‌دهنده‌های مختلف، (مثل پیش‌ماده‌ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی‌های مورد نیاز) که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شود. البته لازم است که به این نکته اشاره گردد که سل‌ها کمی با محلول‌های حقیقی متفاوت هستند. در محلول حقیقی جسم حل‌شونده به صورت اتم، مولکول و یا یون درحلال به طور یکنواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از ۱ nm تجاوز نمی‌کند. اما اگر اندازه ذرات بزرگتر از ۱۰۰ nm باشد، به تدریج ته‌نشین می‌شوند (مخلوط سوسپانسیونی). اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ متغیر باشد، معمولاً به صورت پراکنده در همه جای مخلوط باقی می‌ماند که به این گونه مخلوط‌ها کلویید می‌گویند. سل‌ها شامل ذرات بسیار ریز (کمتر از ۱۰۰ nm) پراکنده شده در فاز حلال هستند و در واقع یک محلول یا به اصطلاح درست‌تر مخلوط کلوییدی را تشکیل می‌دهد. پس با توجه به همه توضیحات بالا می‌توان سل را اینگونه تعریف کرد که: "سل عبارتست از مخلوط جامد پراکنده شده در مایع که به علت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی (ماه‌ها) پایدار بماند و ته‌نشین نشود".

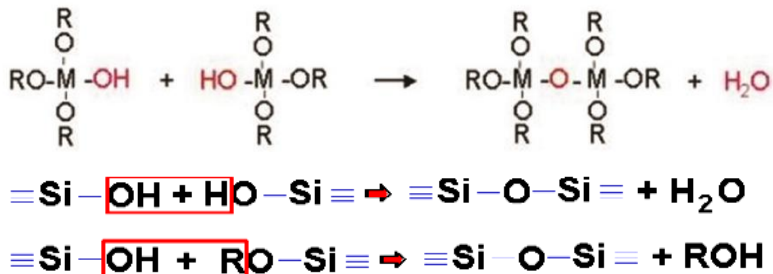
مهمترین نکته‌ای که راجع به یک سل خوب و قابل قبول باید گفت این است که سل حاصل باید به گونه‌ای تهیه شود تا بتواند برای ماه‌ها پایدار باشد و رسوب نکند. به عبارت دیگر باید اندازه ذرات آنقدر کوچک باشد که حرکات براونی ذرات بر نیروی جاذبه زمین غلبه کرده و ذرات ته‌نشین نشوند و برای مدت طولانی همگن باقی بمانند. اگر سل حاصل دارای چنین ویژگی باشد می‌توان امیدوار بود تا محصولی همگن، خالص و با بازده بالا تولید شود.

### ۱۶-۳-۳- تشکیل ژل

برای این کار کافی است، محلول ساخته شده را به نوعی تحریک کرده، تا ذرات ریز پراکنده شده (که هر کدام شامل چند تا چند ده واحد مولکولی یا اتمی از آگارگرهای مربوطه هستند) شروع به نوعی گردهمایی کنند. با ایجاد برهمکنش‌های (فیزیکی و شیمیایی) میان ذرات معلق پراکنده شده در محلول سل، آن‌ها به صورت واحدهایی متشکل از چند ده هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول سه بعدی بی‌نهایت بزرگ می‌دهند که نوعاً تمام حجم ظرف واکنش را به خود اختصاص می‌دهد. این مولکول غول‌پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می‌اندازد، و ژل خیس (Wet Gel) نام دارد. برای تولید ژل خیس نیاز به تحریک محلول سل داریم تا به ژل برسیم. این تحریک می‌تواند با استفاده از معرف مناسب (آب خالص یا آب به همراه NaOH, HCl) انجام شود. در واقع در مرحله تبدیل سل به ژل که توسط واکنش‌هایی موسوم به تراکم (Condensation) کنترل می‌شوند، یک واکنش بسپارش معدنی (Inorganic Polymerization) به شمار می‌رود که محصول نهایی آن شبکه اکسیدی حاوی خوشه‌های اکسید فلزی M-O-M است. در شکل ۱۶-۴ نمای کلی از واکنش تراکم نمایش داده شده است.



### واکنش تراکم



شکل ۱۶-۴- ژله‌ای شدن یا واکنش تراکم برای تشکیل ژل از سل.

واکنش تراکم دقیقاً عکس واکنش هیدرولیز است. در هیدرولیز مولکولی درشت با مصرف آب به اجزاء ساده‌تر تبدیل می‌شود، اما در تراکم دو مولکول ساده به هم می‌پیوندند و تشکیل یک مولکول پیچیده‌تر را می‌دهند. در حاشیه این ترکیب شدن یک مولکول کوچک مثل آب آزاد می‌شود. یک واکنش تراکمی وقتی انجام می‌شود که دو هیدروکسید (یا یک هیدروکسید + یک آلکوکسید) فلزی (M-OR+HO-M) با هم ترکیب می‌شوند تا یک اکسید فلزی (M-O-M) ایجاد کنند. ژل در نهایت به عنوان محلول ساخته می‌شود. در مرحله بعد باید به روشی حلال را از آن جدا کنیم تا فرآیند تکمیل شود. ژل‌ها انواع مختلفی دارند، که هر کدام خصوصیات و کاربردهای مخصوص به خود را دارند. بسته به نوع حلال مورد استفاده یا نوع روش خشک کردن، اسامی، ویژگی‌ها و کاربردهای آنها متفاوت خواهد بود.

با مخلوط کردن نمک‌های اولیه متفاوت می‌توان سامانه‌های دوتایی یا سه تایی تولید نمود. هر کدام از نمک‌های اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش، بستگی به شرایطی چون pH، غلظت، حلال و دما دارد. ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی شکل می‌گیرد که این امر باعث بهم پیوستن حفرات شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض، ایجاد یک جامد صلب محکم می‌کنند. می‌توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می‌توان به صورتی طراحی کرد، که باعث بوجود آمدن تخلخل‌های نانو شود که در نتیجه آن، سطح ویژه بسیار بالاتری بدست خواهد آمد.

### ۱۶-۳-۴- خشک کردن

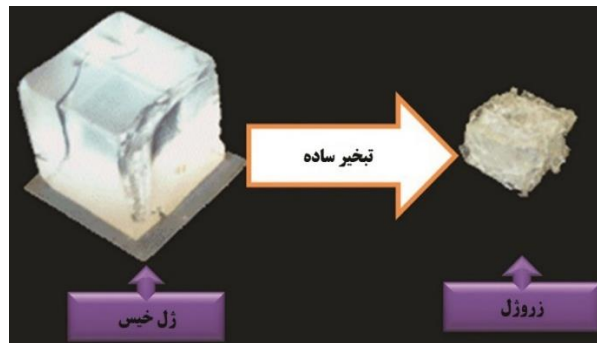
از ویژگی ژل‌ها این است که می‌توانند شکل ظرفی که در آن تولید شده‌اند را به خود بگیرند. بسته به استحکام ساختار ژل، می‌توان یک تکه مستقل با حفره‌های بزرگ به دست آورد. از آنجا که در این وضعیت حلال یکی از اجزاء داخلی ژل محسوب می‌شود (شبکه را پابرجا نگه می‌دارد). حفظ ثبات ساختار حفره‌ها با برداشتن حلال بسیار دشوار است. معمولاً باید اجازه داد ساختار ژل قبل از خشک کردن، رسیده شود (کمی بماند) تا پیوندهای بین ذرات استوارتر گردد. این مرحله بین چند ساعت تا چند روز طول می‌کشد. به این فرآیند در اصطلاح پیرسازی (Aging) گفته می‌شود. طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه می‌دهد تا پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش گردد.



شکل ۱۶-۵- مراحل مختلف سل ژل و جایگاه فرآیند Aging در آن

در شکل ۱۶-۵ جایگاه مرحله پیرسازی در فرایند سل ژل نشان داده شده است. بعد از فرآیند پیرسازی و تهیه ژل، از راه‌های مختلف فاز مایع (حلال) را جدا می‌کنند. این مرحله جداکردن حلال یا خشک کردن به دو روش کلی انجام می‌شود:

۱- ماده را در محیط قرار دهیم تا خودبه خود خشک شود. در این حالت، ماده حاصله زیروژل (Xerogel) نام می‌گیرد و حفره‌های کمتری دارد و متراکم است. زیروژل به ژلی گفته می‌شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده است، به گونه‌ای که ساختار کمی متراکم‌تر و فشرده‌تر شده است و چروکیدگی نسبت به وضعیت ژل خیس در آن کاملاً مشهود است (شکل ۱۶-۶).



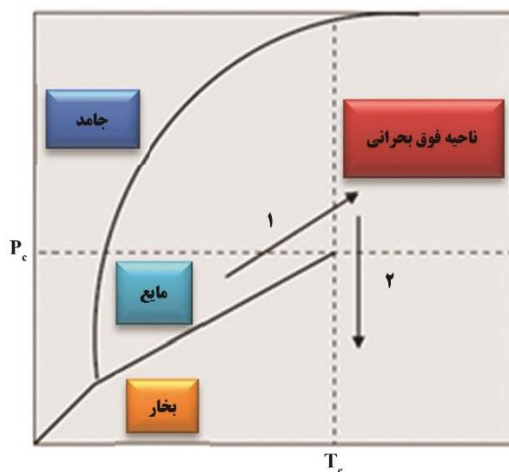
شکل ۱۶-۶- خشک کردن به وسیله تبخیر ساده و تولید زروژل

۲- راه دیگر روش فوق بحرانی است که در آن تغییرات شبکه جامد به حداقل می‌رسد. ماده حاصل دارای شبکه متخلخل و پوکی است که آئروژل (Aerogel) نامیده می‌شود. آئروژل (ژل هوادار) نیز نوعی ژل خشک است. لذا حلال از داخل ژل خارج شده است. در این جا خروج حلال به گونه‌ای بوده که هیچ فشردگی (Contraction) یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً به این صورت تهیه می‌شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می‌دهند. بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد و ژل با سطح ویژه بالا، با حفظ ساختار، در مقایسه با حالت ژل خیس بدست می‌آید. بر خلاف زروژل، در آئروژل تمامی خلل و فرج و ساختار حفظ شده و متراکم نمی‌شود.

خشک کردن با یک فرآیند ساده تبخیر و یا با حذف حلال در حلال پذیر است. در اثر نیروهای موینگی که از برهمکنش بین حلال و دیواره‌های ساختمان ماده در اثر تبخیر حلال ایجاد می‌شود، انتظار این است که میزان تخلخل کاهش یابد. اگر چنین باشد، بعد از خشک شدن ژل، این تغییر قابل بازگشت نیست. یک راه مقابله با این مشکل حذف سطح تماسی بین فاز گاز و مایع در سامانه است. این موضوع می‌تواند با برداشتن حلال‌ها در زمانی که در حالت فوق بحرانی‌شان هستند، حاصل شود. نقطه فوق بحرانی در نمودار فازی جایی است که گاز و مایع به صورت فازهای جدا از هم وجود ندارند. (شکل ۱۶-۷). بنابراین، حلال بدون نیاز به تغییر فاز حذف می‌شود. یعنی، نیازی نیست حلال از فاز مایع به گاز تبدیل شده و سپس خارج شود. در این وضعیت حلال در فاز فوق

بحرانی است (یعنی جایی که نه مایع است و نه گاز!) در شکل ۱۶-۷ پیکان‌ها و اعداد مسیرهای ممکن را برای رسیدن به این نقطه را نشان می‌دهد. ابتدا، در یک محفظه کاملاً بسته دما تا بالای نقطه بحرانی ( $T_c$ ) افزایش می‌یابد، که فشار را از فشار بحرانی بالاتر می‌برد (کمی بالاتر از  $P_c$ )، و در نتیجه حالت فوق بحرانی حاصل می‌شود.

در نمودار فازی فشار-دما،  $P_c$  و  $T_c$  به ترتیب به فشار و دمای بحرانی اشاره دارند. پیکان‌های ۱ و ۲ مسیر خشک کردن فوق بحرانی را نشان می‌دهند. در ابتدا، مایع با افزایش دما به سیال فوق بحرانی تبدیل می‌شود. فشار هم همزمان افزایش می‌یابد. در ادامه، با ثابت نگه داشتن دما، فشار پایین آورده می‌شود. بنابراین سیال فوق بحرانی به فاز گازی تبدیل می‌شود و از محیط خارج می‌گردد.



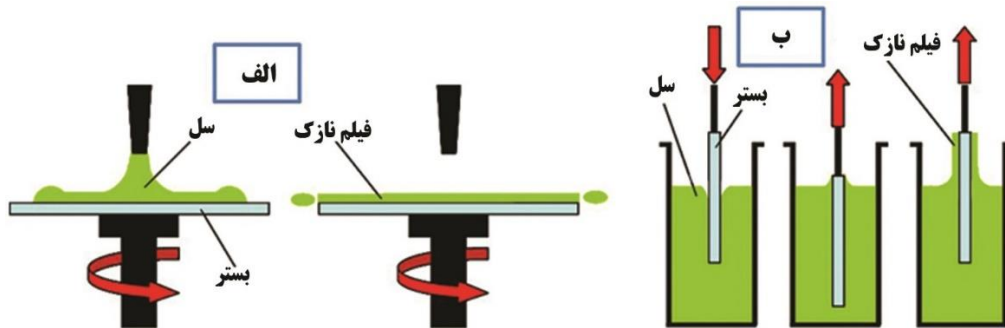
شکل ۱۶-۷- نمودار فازی فشار- دما برای رسیدن به شرایط بحرانی

در ادامه در عین حال که دما بالاتر از دمای بحرانی است، فشار کم می‌شود و به این ترتیب سیال فوق بحرانی مستقیماً به فاز بخار می‌رود و از داخل اتاقک آزاد می‌شود. چون فشار لازم برای این کار برای حلال‌های معمولی بالاتر از ۶ مگاپاسکال است، به یک اتوکلاو (Autoclave) نیاز است. در حالی که الکل به دماهای بالایی برای رسیدن به حالت بحرانی نیاز دارد، (اتانول حدود  $234^\circ\text{C}$ ) و  $\text{CO}_2$  در دمایی حدود دمای اتاق ( $31^\circ\text{C}$ ) بحرانی می‌شود.

#### ۱۶-۴- ویژگی‌های محصولات روش سل - ژل

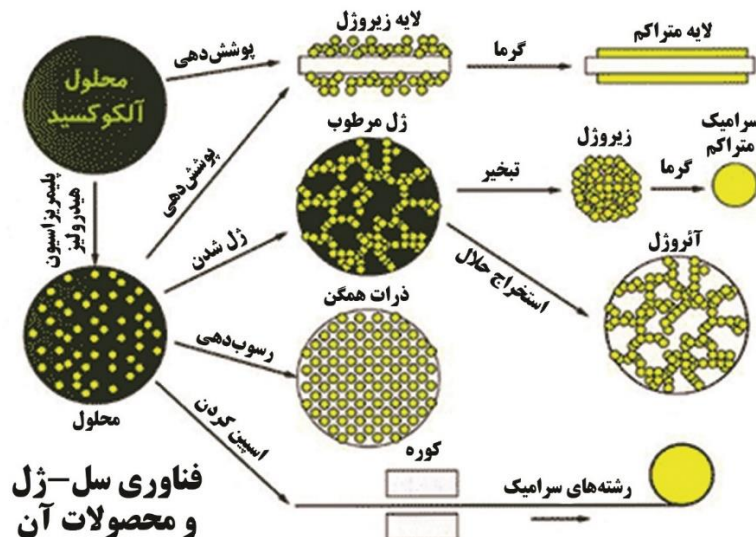
دلایل اصلی استفاده از فرآیند سل-ژل، تولید محصولی با خلوص بالا، توزیع اندازه ذرات باریک و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. اغلب روش سل-ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیند سل-ژل شامل تغییر حالت سل به ژل با استفاده از تکنیک‌های مختلف و متفاوت است که در اکثر آن‌ها از خشک نمودن آهسته و ملایم برای حذف حلال استفاده می‌شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در هنگام خشک شدن ژل، باید در طول فرآیند خشک کردن، نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود. ژل تولید شده قابلیت قالب‌ریزی (Casting) دارد و با استفاده از آن می‌توان قطعات قالب‌گیری شده را ساخته و با خشک کردن آنها به یک قطعه یکپارچه دست یافت. قطعات که به این ترتیب بدست می‌آیند می‌توانند به عنوان صافی یا غشا مورد استفاده قرار گیرند.

همان‌طور که در شکل ۱۶-۸ نشان داده شده است، می‌توان با انجام فرآیندهای پوشش‌دهی چرخشی (Spin Coating) و یا غوطه‌وری فیلم‌های نازکی به ضخامت ۵۰-۵۰۰ nm را بر روی یک زیرلایه تولید نمود. این فیلم‌های نازک تولیدشده کاربردهای وسیعی از لحاظ الکترونیکی، کاربردهای سایشی یا شیمیایی دارند و علاوه بر این بر روی خواص اپتیکی نیز می‌تواند تأثیرگذار باشند.



شکل ۱۶-۸- نمای کلی روش پوشش‌دهی (الف) چرخشی (ب) غوطه‌وری

برای ایجاد قطعات نسبتاً متراکم باید از عملیات حرارتی (Sintering) استفاده نمود. سطح ویژه زیاد، باعث افزایش سرعت فشرده شدن ساختار (تراکم) می‌شود، ولی باید توجه داشت که افزایش دما جهت انجام فرآیند سینترینگ درعین حال مشکل رشد دانه‌ها را نیز به همراه خواهد داشت. در شکل ۱۶-۹ بطور خلاصه انواع فرآیندهای قابل انجام در سل-ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند نمایش داده شده است.



شکل ۱۶-۹- انواع فرآیندهای قابل انجام در سل-ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند

### ۱۶-۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

سل-ژل یکی از مهمترین روش‌ها برای تهیه نانوذرات اکسید فلزی است. مراحل مختلف فرآیند سل-ژل شامل تهیه سل مناسب از مواد اولیه، تبدیل سل به ژل، پیرسازی، خشک کردن معمولی و خشک کردن در اتوکلاو و در نهایت کلسیناسیون می‌شد. نانوذرات

بدست آمده از فرآیند سل-ژل دارای خلوص بالا و توزیع اندازه باریکی از نظر اندازه ذرات هستند. سل-ژل روش یکی از روش‌های مهم برای تولید مواد نانومتخلخل نظیر آئروژل است.

## ۱۷- فرایند سولوترمال و هیدروترمال برای تولید مواد

فرایند هیدروترمال یکی از شناخته شده‌ترین و پرکاربردترین روشهای سنتز نانومواد است که برای تولید مواد نانوساختار استفاده می‌شود. در روش هیدروترمال، مواد نانوساختار از طریق یک واکنش ناهمگن در محیط آبی در فشار و دمای بالا در اطراف به دست می‌آیند. روش سولوترمال نیز مانند روش هیدروترمال است. تنها تفاوت این است که در یک محیط غیرآبی انجام می‌شود. این دو روش عموماً در سیستم‌های بسته انجام می‌شوند. روش هیدروترمال به کمک مایکروویو اخیراً توجه زیادی را برای مهندسی نانومواد، به خود جلب کرده است. فرایند انحلال گرمایی و هیدروترمال روشی مناسب برای ساخت انواع نانومواد، مانند نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانوصفحات و نانوکره‌ها می‌باشند.

### ۱۷-۱- مقدمه

فرایند سولوترمال را می‌توان به عنوان واکنش‌های شیمیایی در محیط بسته در حضور حلال (محلول آبی یا غیرآبی) و دمای بالاتر از نقطه جوش چنین حلالی تعریف کرد. متعاقباً، فرایند سولوترمال شامل فشار بالا نیز است. دمای انتخابی (حوزه زیر یا فوق بحرانی) بستگی به واکنش مورد نیاز برای به دست آوردن ماده هدف دارد.

واژه هیدروترمال، از منشا زمین شناختی است. از این واژه برای اولین بار یک زمین شناس انگلیسی به نام رودریک مورخیسان (Sir Roderick Murchison) در توصیف عمل آب در دما و فشارهای بالا، که باعث ایجاد صخره‌ها و کانی‌های گوناگون می‌شود، استفاده کرد. یوشیمورا و بیراپا (Byrappa, Yoshimura) در سال ۲۰۰۱ از فرایند هیدروترمال به عنوان واکنش شیمیایی همگن یا غیرهمگن در حضور حلال (خواه آبی باشد یا غیرآبی) در دمای بالاتر از اتاق و در فشار بزرگ‌تر از یک اتمسفر در یک سیستم بسته یاد کردند. به هر حال هنوز درباره استفاده از واژه هیدروترمال نظر واحدی وجود ندارد؛ مثلاً شیمی‌دانان ترجیح می‌دهند که برای توصیف واکنش‌های شیمیایی در حضور حلال‌های غیرآبی یا حلال در شرایط بحرانی یا نزدیک بحرانی، از واژه سولوترمال (solvothermal) استفاده کنند، همین‌طور اصطلاحات دیگری مانند حرارت در محیط آمونیاکی یا الکلی (alcothermal, ammonothermal) و ... وجود دارد. علاوه بر این، موضوع دیگری هم هست که در مورد شرایط فوق‌بحرانی برای تولید مواد بحث می‌کند. بیشتر محققان، این فرایند را «فرایند سبز یا شیمی سبز» می‌نامند. این روش در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم مزایایی دارد که می‌توان به ذخیره انرژی، سادگی، قیمت ارزان، کنترل هسته‌زایی بهتر، عاری از آلودگی (چون واکنش در محیط بسته انجام می‌شود)، پخش‌شدگی بهتر، سرعت بالای واکنش، کنترل شکل بهتر، دمای عملیاتی کمتر در حضور حلال مناسب و ... اشاره کرد، همچنین استفاده از آن باعث سرعت گرفتن برهم‌کنش بین پودر جامد و حلال مایع و تولید مواد همگن و فاز خالص می‌شود؛ سینتیک واکنش زیاد می‌شود؛ سیال هیدروترمال قدرت پخش و نفوذ بیشتری را ارائه می‌کند؛ ویسکوزیته کمتر، انتقال جرم را تسهیل کرده و در عوض توان حل‌کنندگی را بیشتر می‌کند و مهم‌تر از همه این‌که، محیط شیمیایی واکنش به طور مناسب دنبال می‌شود. اگرچه این فرایند در مقایسه با فرایند آسیاب‌کاری یا نشست بخار به زمان بیشتری نیاز دارد؛ تولید ذرات بلورین را با کنترل بهتر اندازه و شکل فراهم می‌سازد. در سال‌های اخیر از طریق محاسبات ترمودینامیکی، توجه بیشتری به شیمی محلول فرایند هیدروترمال شده است که منجر به انتخاب آسان حلال مناسب و گستره دمایی-فشاری مناسب می‌شود. گستره وسیعی از عناصر بومی، اکسیدهای فلزی،

هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها، تلوریدها، نیتريد‌ها، ذره یا نانوساختارهایی مانند نانولوله، نانوسیم، نانوميله و ... با استفاده از این روش به دست می‌آید. از این روش در سنتز شکل‌های مختلف کربن و انواع حد واسط نیز می‌توان استفاده کرد. فرایند هیدروترمال-به دلیل ماهیت شیمیایی آب به عنوان حلال - بیشتر در تهیه هیدروکسیدها، اکسی هیدروکسیدها یا اکسیدها مناسب است. توسعه مواد غیراکسیدی (به خصوص نیتريد‌ها، کالگوگنیدها و غیره) نیازمند توسعه فرایندهای جدیدی است که حلال‌های غیرآبی را در بر می‌گیرد. علاقه به مواد غیراکسیدی منجر به توسعه واکنش‌های سولوترمال برای تهیه مواد جدید یا تنظیم فرایندهای جدیدی شده است که منجر به تولید مواد نانوساختار می‌شود.

### ۱۷-۲- روندهای رایج در فناوری هیدروترمال

در اواسط قرن ۲۰، فناوری هیدروترمال بیشتر بر روی دما و فشار بالا تمرکز داشت، زیرا از حلالیت مواد اطلاعاتی نداشتند و حلال مناسبی را نیز انتخاب نکرده بودند. اولین همایش بین المللی هیدروترمال در سال ۱۹۸۲، در سازمان فناوری توکیو با حضور دانشمندان و متخصصان علوم بین‌رشته‌ای برگزار شد. از آن پس اطلاعات در مورد شیمی فیزیک، روابط PVT در سیستم هیدروترمال بهبود یافت، که به کاهش چشم‌گیر شرایط دما و فشار این فرایند کمک کرد. همچنین، فرایند سولوترمال و فوق‌بحرانی (که از حلال‌های دیگر مثل مواد آلی، کمپلکس‌های آلی فلزی استفاده می‌کرد) منجر به سوق دادن این فناوری به سمت شیمی سبز شد. جدول ۱۷-۱ تمایلات موجود در فرایند هیدروترمال برای تولید مواد و سوق دادن به سمت شیمی سبز برای پیشرفت‌های بشر را نشان می‌دهد، زیرا این روش انرژی کمی مصرف می‌کند، ضایعات جامد یا مایع یا گاز ندارد، نیازی به عملیات بازیابی و گزینش‌پذیری بالا ندارد و سیستم بی‌خطر و بسته‌ای است.

جدول ۱۷-۱- پیشرفت هیدروترمال تولید مواد پیشرفته

کارهای اخیر	کار پیشین	ترکیب
T=240°C P =< 100 bars	T=500 – 700 ° C P=500-1500 bars	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
T=240°C P = 80 bars	T=450 – ° C P=1000 bars	Li <sub>3</sub> B <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>
T=200°C P =< 100 bars	T=700 – 900 ° C P=2000-3000 bars	NaR (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , R=La, Ce, Nd
T=100°C P =< 300 bars	نقطه ذوب >1800 °C	R: MVO <sub>4</sub> R=Nd, Eu, Tm M= Y, Gd
T<120°C P =< 40 bars	ساخته‌شده در < 1200 C°	LaPO <sub>4</sub>

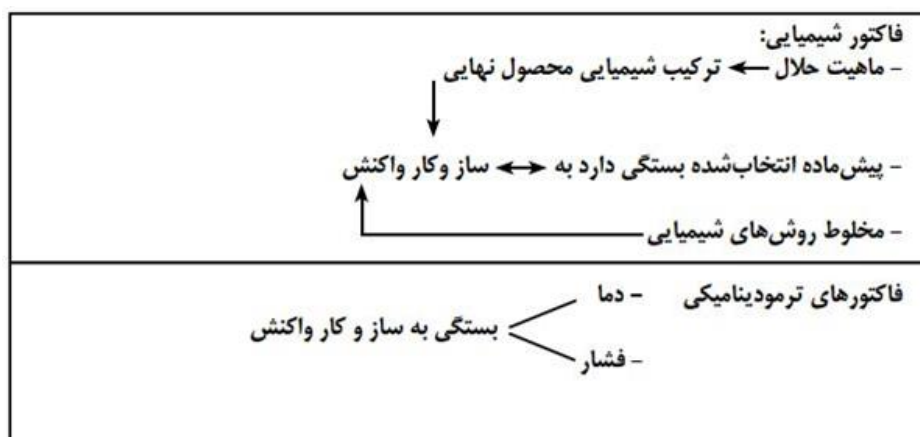
### ۱۷-۳- شاخص‌های اصلی حاکم بر واکنش‌های سولوترمال

دو نوع شاخص در واکنش‌های سولوترمال نقش دارد:

۱- شاخص‌های شیمیایی؛ ۲- شاخص‌های دینامیکی.

جدول ۱۷-۲ ارتباط بین شاخص‌ها و واکنش‌های سولوترمال را نشان می‌دهد.

جدول ۱۷-۲- شاخص‌های کلیدی موثر در واکنش‌های سولوترمال



### ۱۷-۳-۱- شاخص‌های شیمیایی

در این قسمت باید دو شاخص ماهیت واکنش‌گر و ماهیت حلال، در نظر گرفته شود. با کنترل غلظت پیش‌ماده می‌توان شکل‌های مختلفی از ماده هدف را تهیه کرد. انتخاب حلال نیز از طریق کنترل سازوکار واکنش می‌تواند نقشی کلیدی در تولید ماده هدف داشته باشد.

### ۱۷-۳-۲- شاخص‌های ترمودینامیکی

این شاخص‌ها عبارتند از: دما، فشار و زمان. دما و فشار در اکثر موارد حلالیت را بهبود می‌بخشد. افزایش این شاخص‌ها افزایش غلظت پیش‌ماده را در حلال القا می‌کند که این خود به فرایند رشد (به خصوص میکرو یا نانوبلورها) کمک می‌کند.

### ۱۷-۴- انواع واکنش‌های درگیر در فوایند سولوترمال

واکنش‌های سولوترمال را می‌توان به پنج دسته تقسیم کنیم:

(۱) اکسایش-کاهش؛ (۲) هیدرولیز؛ (۳) گرما کافت؛ (۴) تشکیل کمپلکس؛ (۵) واکنش‌های metathesis

توسعه این واکنش‌های گوناگون بر کنترل دقیق شیمی حلال‌های غیرآبی و به دست آوردن اطلاعات بیشتر از خواص فیزیکی-شیمیایی این حلال‌ها اشاره دارد.

### ۱۷-۵- مقایسه روش هیدروترمال در سنتز نانومواد با سایر روش‌های مرسوم

بر اساس جدول ۱۷-۳، روش هیدروترمال، برای تولید پودرهای خیلی ریز با خلوص بالا، استوکیومتری کنترل شده، کیفیت بالا، توزیع اندازه ذرات باریک، مورفولوژی کنترل شده، هم‌شکل بودن، نقایص کمتر، ذرات فشرده (Dense particle)، بلورینگی بالا، تکرارپذیری بالا، کنترل میکروساختار، واکنش پذیری و قابلیت تراکم بالا (High sinterability) و ... روش ایده آلی است.



جدول ۱۷-۳- مقایسه روش‌های سنتز پودرهای گوناگون

شاخص	واکنش فاز جامد	هم رسوبی	سل-ژل	کمپلکس قابل پلیمریزه شدن	هیدروترمال
هزینه	کم تا متوسط	متوسط	بالا	بالا	متوسط
حالت پیشرفت	تجاری	تجاری / demonstration	R&D	R&D	R&D / demonstration
کنترل ترکیب	ضعیف	خوب	عالی	عالی	عالی / خوب
کنترل مورفولوژی	ضعیف	متوسط	متوسط	متوسط	خوب
واکنش پذیری پودر	ضعیف	خوب	خوب	خوب	خوب
درصد خلوص	< ۹۹/۵	> ۹۹/۵	> ۹۹/۵	> ۹۹/۵	> ۹۹/۵
درصد کلسینه کردن	بله (چندگانه)	بله	بله	بله	خیر
درصد آسیاب کاری	بله (چندگانه)	بله	بله	بله	خیر

### ۱۷-۶- نتیجه‌گیری

واکنش‌های سولوترمال به نظر می‌رسد که در سنتز مواد جدید، ذرات نانوساختار، اهمیت داشته باشد. به دلیل وجود گستره وسیعی از حلال‌های مختلف یا مخلوط حلال‌هایی که می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد و واکنش‌های القایی گوناگون، متناسب با طبیعت واکنش‌گر و ترکیب شیمیایی حلال، روش سولوترمال می‌تواند در توسعه فرایندهای صنعتی با شرایط دمایی و فشاری ملایم مهم باشد. به هر حال چنین توسعه‌ای نیاز به بهبود اطلاعات ما از خواص شیمی-فیزیکی حلال‌های غیرآبی تحت شرایط دما و فشارهای مختلف دارد.

این فناوری ابزاری قدرتمند در تولید مواد محسوب می‌شود؛ زیرا از نظر محیطی ملایم و بسیار مناسب برای تولید مواد پیشرفته (از تک بلور توده‌ای تا ذرات خیلی ریز و در نهایت نانوبلور یا نانوذرات) است. فرایندهای بدون ضایعات (Wasteless process)، آینده تولید مواد از لحاظ شرایط محیطی ملایم خواهند بود، بدون این که منجر به گرمی زمین شوند. تمامی این مزایا برای فناوری هیدروترمال چشم انداز امیدوارکننده‌ای را در قرن ۲۱ برای تولید مواد پیشرفته ارائه می‌کند.

## ۱۸- سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی

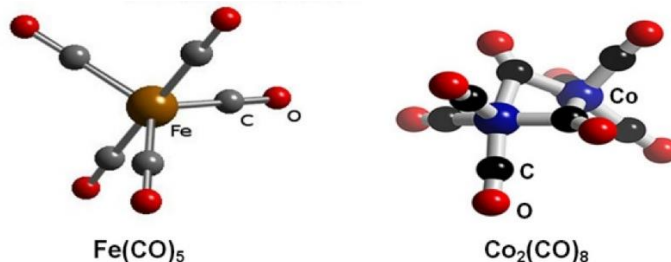
یکی از روش‌های سنتز نانوذرات، تخریب حرارتی (Thermal Decomposition or Thermolysis) است. در این روش به طور معمول یک پیش‌ماده فلز-آلی که هیبریدی آلی-معدنی است تحت شرایط حرارتی معین دچار تخریب شیمیایی برگشت‌ناپذیر می‌شود. بر اثر شرایط اعمال شده بر محیط واکنش، تولید محصول می‌تواند در محدوده ابعاد نانو کنترل شود و نانوذرات موردنظر سنتز می‌شوند. استفاده از پلیمرها، سورفکتانت‌ها، عوامل پوشاننده و پایدارکننده متفاوت از این دست است. این روش به‌خصوص در تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید فلزی (مثل اکسید آهن مغناطیسی) به مراتب مورد استفاده قرار گرفته است.

### ۱۸-۱- مقدمه

روش تخریب حرارتی به عنوان یکی از راه‌های سنتز نانومواد پیشنهاد شده است. به‌طور کلی در تخریب حرارتی (Thermal Decomposition)، ماده پس از رسیدن به دمای مشخصی دچار تخریب در ساختار شیمیایی خود می‌شود. از آن جهت که معمولاً در طول تخریب حرارتی پیوندهای شیمیایی باید شکسته شوند، معمولاً کل فرآیند گرماگیر (Endothermic) است. این فرآیند با نام گرماکافت (Thermolysis) و گاه پیرولیز (Pyrolysis) نیز شناخته می‌شود. به طور دقیق‌تر، پیرولیز به واکنش‌های تخریب شیمیایی مواد شیمیایی اطلاق می‌شود که در آن‌ها اکسیژن دخالتی ندارد. فرآیند تخریب حرارتی یک فرآیند برگشت‌ناپذیر (Irreversible) است. در روش تخریب حرارتی، از ترکیبات آلی-فلزی (Organometallic Compounds) به عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شود. ترکیبات کمپلکسی آلی-فلزی از شیمی کوئوردیناسیون (Coordination Chemistry) تبعیت می‌کنند. از همین‌رو گاه به این ترکیبات کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی (Coordination Complexes) هم گفته می‌شود. به بیان دیگر، در ترکیبات آلی-فلزی، فلزات (یا یون‌های فلزی) به طور مستقیم با گروه‌های مولکولی (معمولاً با ساختار کربنی) به نام لیگاند (Ligand) پیوند برقرار کرده‌اند. لیگاندها که جزء آلی ترکیبات کمپلکسی آلی-فلزی هستند، در دمای بالا دچار تخریب حرارتی می‌شوند، که این فرآیند اساس سنتز نانوذرات با این ترکیبات است.

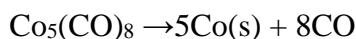
### ۱۸-۲- پیش‌ماده‌های روش تخریب حرارتی

معمولاً سنتز نانوذرات فلزی خالص (برای مثال نانوذرات فلزی Ag یا Au) با استفاده از کمپلکس‌هایی انجام می‌شود که در آن‌ها فلز از درجه اکسیداسیون پایین یا صفر استفاده می‌کند. زمانی که مونوکسید کربن به عنوان لیگاند با فلزات پیوند کوئوردیناسیونی می‌دهد، لیگاند کربونیل نامیده می‌شود. معمولاً کمپلکس‌های کربونیل با فلزات مرکزی در حالت اکسایش صفر تشکیل می‌شود و از این‌رو برای سنتزهای تخریب حرارتی مناسب است. در زمان تخریب نیز، لیگاندهای کربونیل به راحتی به صورت مولکول‌های گاز کربن‌مونوکسید از محلول خارج می‌شوند.



شکل ۱۸-۱- ساختارهای کمپلکسی کربونیل آهن و کربونیل کبالت به عنوان پیش‌ماده‌های سنتز تخریب حرارتی

تشکیل نانوذرات آهن با حرارت دادن کمپلکس پنتاکربونیل آهن ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) در حضور اکتیل اتر به عنوان حلال و اولئیک اسید به عنوان پایدارکننده در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سنتز شده است. همچنین بسیاری از نانوذرات همچون نانوذرات نیکل، کروم، تنگستن و کبالت نیز از این روش سنتز شده‌اند. از این دست گرماکافت کمپلکس کربونیلی کبالت در دمای ۱۳۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر بی‌اثر گزارش شده است. در این روش از پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون (Polyvinyl Pyrrolidone - PVP) به عنوان پایدارکننده استفاده شده است؛ واکنش مربوط با این فرآیند در زیر آورده شده است:



آلکن‌ها (اولفین‌ها) نیز از جمله لیگاندهای کاربردی دیگر هستند؛ ترکیبات کمپلکسی با آلکن‌ها نیز در دماهای نسبتاً پایین تخریب می‌شوند و فلز خالص به همراه لیگاند اولفینی را حاصل می‌کنند. لیگاندهایی مانند سیکلواکتادی‌ان، سیکلواکتاتری‌ان و لیگاندهای  $\pi$ -آلیل به عنوان مثال ذکر می‌شوند. استفاده از کمپلکس‌های ساخته‌شده با لیگاند استیل استونات (acac) نیز مرسوم است. به طور کلی استفاده از پیش‌ماده‌های آلی-فلزی در بسیاری موارد گران‌قیمت تمام می‌شود. همچنین بسیاری از این ترکیبات سمی هستند و می‌توانند قابلیت آتش‌گیری بالایی نیز داشته باشند. تمامی این موارد می‌توانند از معایب سنتز با این روش به حساب آیند؛ لذا گسترش این روش به مقیاس‌های بالا و صنعتی نیازمند مهارت ویژه در تعریف فرآیند و انتخاب پیش‌ماده‌های مناسب است. در این روند باید سعی بر آن باشد تا از پیش‌ماده‌های فلزی ساده‌تر (نمک‌های فلزی) در کنار عوامل کمپلکس‌کننده مناسب جهت سنتز استفاده شود.

### ۱۸-۳- سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی

#### ۱۸-۳-۱- انواع رویکردهای سنتزی

سنتز با استفاده از ترکیبات آلی-فلزی به طور کلی می‌تواند با دو رویکرد متفاوت صورت بگیرد:

- در رویکرد اول، ترکیب کمپلکس به حلالی داغ (با نقطه جوش بالا) تزریق می‌شود. در این حالت به سرعت گرماکافت صورت گرفته و هسته‌ها در طول مرحله تزریق تشکیل می‌شوند (Nucleation). به این دلیل که تشکیل هسته‌ها در حلال داغ به شدت صورت می‌گیرد، فرآیند رشد نسبت به هسته‌زایی محدود شده و اندازه ذرات جامد حاصل از تخریب حرارتی، در حد نانومتر خواهد بود.

- در رویکرد دوم، واکنش‌گرها (Reagents) که همان ترکیبات کمپلکسی هستند، در ابتدا در حلال با یکدیگر مخلوط شده و دمای حلال به مرور و به صورت برنامه‌ریزی شده بالا می‌رود. زمانی که دمای حلال به نقطه تخریب حرارتی می‌رسد، هسته‌ها شروع به تشکیل می‌کنند (مرحله هسته‌زایی). بنابر کنترل‌هایی که بر دما صورت می‌گیرد، ذرات جامد بعدی می‌توانند یا به هسته‌های جدید تبدیل شوند یا بر سطح هسته‌های اولیه قرار بگیرند (که منجر به فرآیند رشد می‌شود). لذا در رویکرد دوم از سنتز نانوذرات با روش تجزیه گرمایی، فرآیند رشد با کنترل بیشتری پیش می‌رود و اندازه ذرات نهایی قابل کنترل‌تر است. با سرد کردن ناگهانی ظرف واکنش، می‌توان به طور کامل از ادامه فرآیند رشد جلوگیری به عمل آورد. در برخی موارد نیز از دو کمپلکس متفاوت از پیش‌ماده استفاده می‌شود. هریک از این کمپلکس‌ها دمای تخریب خاص خود را دارند و لذا در محدوده دمایی خاصی شروع به تخریب می‌کنند. در این حالت هسته‌های اولیه معمولاً بر اثر تخریب حرارتی کمپلکس اول (با دمای تخریب پایین‌تر) و فرآیند رشد بر اثر تخریب کمپلکس دوم (پایدارتر از نظر حرارتی) اتفاق می‌افتد.

معمولاً محصولات حاصل از هر دو رویکرد بالا می‌توانند تحت مرحله پیرسازی (Aging) قرار گیرند. در این مرحله ذرات محصول برای مدتی نسبتاً طولانی در حضور حلال و در دمای بالا قرار می‌گیرند. این امر باعث می‌شود تا ذرات به مرور به هم بپیوندند و ذرات بزرگ‌تری را ایجاد کنند. به این پدیده فرآیند عمل‌آوری استوالد می‌گویند.

در صورتی که پارامترهایی نظیر دما، غلظت و زمان درست تنظیم شده باشند، ذراتی با تک‌پخشی و همگنی مطلوب با این روش حاصل می‌شود. قابل ذکر است که برای به‌دست آوردن محصولات با کیفیت بالاتر، می‌توان از ترکیبات پایدارکننده نیز در محیط واکنش بهره‌برد. در برخی موارد نیز منبع حرارتی می‌تواند از منابعی متفاوت تأمین شود. تخریب حرارتی با استفاده از واکنش‌های شیمیایی-صوتی (Sonochemical) در حضور تابش پُرانرژی فراصوت یا استفاده از تابش ریزموج (Microwave) از این دسته‌اند.

### ۱۸-۳-۲- افزودنی‌های شیمیایی در روش تخریب حرارتی

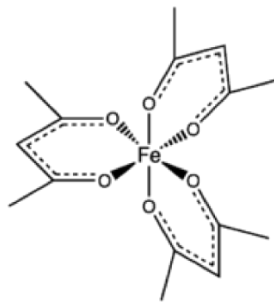
همچون سایر روش‌های شیمیایی (روش‌های تر) تهیه نانومواد، افزودن ترکیبات شیمیایی خاص می‌تواند منجر به کنترل اندازه، شکل و ساختار محصول شود. این ترکیبات هرچند به‌طور مستقیم در فرآیندهای شیمیایی دخیل نمی‌شوند، اما بر اثر برهم‌کنش‌های متفاوت با ذرات محصول، اثر خود را اعمال می‌کنند. از این دست مواد پلیمری نقشی اساسی در روند سنتز از طریق فرآیند گرماکافت دارند.

در ابتدا صرفاً از دید یک عامل پایدارکننده (Stabilizing Agent) به پلیمرها توجه می‌شد. تحقیقات بیشتر نشان داد که پلیمرها نقش کاتالیزوری اعمال کرده و به عنوان جایگاهی برای هسته‌زایی ذرات عمل می‌کنند. می‌توان گفت که در این روند، پلیمرهای خاص دارای هترواتم‌های (Heteroatom) ویژه نقش عامل هسته‌دوست (Nucleophile) را بازی می‌کنند. لذا گروه‌های عاملی مختلف بر سطح پلیمر می‌توانند سینتیک کل واکنش را در برهم‌کنش با فلز و حدواسط‌های مختلف تغییر دهند و منجر به ایجاد محصول‌های متفاوتی شوند. نوع پلیمر مورد استفاده و غلظت پیش‌ماده دو عامل مهم در تعیین اندازه ذرات است. به جز پلیمرها، حضور لیگاند‌های پوشاننده (Capping Ligand) و سورفکتانت‌ها می‌تواند فرآیند رشد را کنترل کرده و از اکسیداسیون و همچنین کلوخه‌ای شدن (Aggregation) پیش‌گیری کنند.

### ۱۸-۳-۳- سنتز نانوذرات مغناطیسی (اکسید فلزی) با روش تخریب حرارتی

در صورتی که روند تخریب‌های حرارتی در دمای بالا صورت بگیرد، معمولاً بخشی از محصول به فرم اکسیدی به دست می‌آید. هرچند این رویکرد می‌تواند برای تهیه نانوذرات خالص (اکسید نشده) یک عیب به حساب آید، در مقابل می‌تواند مسیری برای تهیه بسیاری از اکسیدهای فلزی باشد. فرآیند اکسیداسیون می‌تواند در حضور عوامل اکسنده مختلف از جمله هوا یا اکسندهای شیمیایی صورت بگیرد.

یکی از عوامل مهم در تعیین ساختار شیمیایی محصول نهایی، انتخاب پیش‌ماده آلی-فلزی اولیه است. همان‌گونه که در بالا نیز ذکر شده، استفاده از پیش‌ماده‌هایی با عدد اکسایش صفر (یا پایین) برای عنصر مرکزی، منجر به سنتز ذرات غیراکسیدی می‌شود (برای مثال کمپلکس‌های کربونیل آهن (۰)). بر همین اساس، انتخاب پیش‌ماده‌هایی که در آن‌ها فلز عدد اکسایش بالا دارد (فلز مرکزی یک کاتیون باشد مثل کمپلکس‌های آهن (III)) می‌تواند منجر به سنتز محصولات اکسید فلز شود. از جمله کمپلکس‌های مورد استفاده برای سنتز مستقیم نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، ساختارهای آلی-فلزی حاوی لیگاند استیل استونات است که به صورت  $Fe(acac)_3$  نشان داده می‌شود. در این ساختار، عدد اکسایش آهن، III است. ساختار این کمپلکس در شکل زیر آورده شده است:



شکل ۱۸-۲- ساختار مولکولی کمپلکس  $Fe(acac)_3$

همچنین می‌توان برای سنتز مستقیم اکسیدهای مغناطیسی آهن از تخریب حرارتی کمپلکس‌هایی از آهن با اولئیک اسید، اولیل‌آمین، اسیدهای چرب و فنولاتر در محلول‌های غیرآبی استفاده کرد. به طور کلی، نسبت اولیه واکنش‌گرها (پیش‌ماده آلی-فلزی، سورفکتانت و حلال) نقش اساسی در کنترل اندازه و ریخت‌شناسی محصول نهایی دارد.

### ۱۸-۳-۴- سنتز سایر ترکیبات

علاوه بر نانوذرات فلزی خالص و همچنین نانوذرات اکسیدی، نانوذرات ترکیبات نیمه‌رسانا (نقاط کوانتومی) نیز می‌توانند با روش تخریب حرارتی تهیه شوند. به عنوان مثال، سنتز نانوذرات کلکوژناید کادمیم سلنید ( $CdSe$ ) با این روش گزارش شده است. در این گزارش، از مخلوطی از پیش‌ماده‌های آلی-فلزی هر دو ترکیب در یک حلال مناسب استفاده شده است. نانوذرات در دمای ۲۳۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شوند.

همچنین در برخی موارد روش‌های تخریب حرارتی با روش کاهشی پلی‌آل عنوان یکی از کاربردی‌ترین روش‌های سنتز نانوذرات ترکیب شده است. در این موارد، علاوه بر پیش‌ماده آلی-فلزی از یک فلز، نمکی از فلز دیگر نیز به یک ترکیب پلی‌آل (مثل

اتیلن گلیکول) به عنوان حلال اضافه می‌شود. لذا در دماهای بالا فرآیند تخریب کمپلکس آلی-فلزی همزمان با کاهش نمک فلز دیگر اتفاق می‌افتد و ترکیبات دوفلزی با ساختار مختلف تشکیل می‌شوند. در این مورد حلال پلی‌آل به عنوان یک کاهنده ملایم در تبدیل نمک فلز (یون فلزی) به نانوذره فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین پلی‌آل‌ها معمولاً دمای جوش بالایی دارند که می‌توانند به عنوان حلال در فرآیندهای گرماکافت مورد استفاده قرار گیرند. این روند سنتزی برای تهیه نانوذرات FePt مورد استفاده قرار گرفته شده است.

#### ۱۸-۴- نتیجه‌گیری

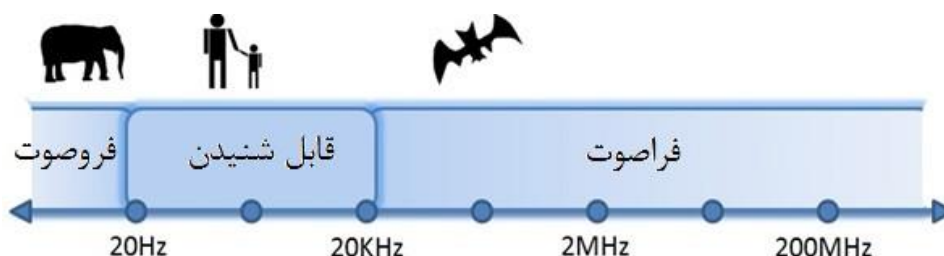
روش تخریب حرارتی می‌تواند به عنوان یکی از رویکردهای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. اجزای اصلی در این روش سنتزی عبارتند از یک یا چند پیش‌ماده آلی-فلزی، یک حلال با دمای جوش بالا و عوامل افزودنی مختلف (همچون عوامل پایدارکننده، عوامل اکسنده یا کاهنده و ...). جهت تولید ترکیبات خالص (برای مثال نانوذرات فلزی غیراکسیدی)، معمولاً از دماهای پایین‌تر و اتمسفر گاز بی‌اثر استفاده می‌شود. سنتز نانوذرات فلزی خالص، نانوذرات اکسید فلزی (به خصوص نانوذرات اکسیدی مغناطیسی) و نانوذرات نیمه‌رسانا به عنوان قابلیت‌های این روش ذکر شده‌اند.

## ۱۹- معرفی روش‌های سونوشیمیایی (فراصوت) برای سنتز نانومواد

یکی از روش‌های مؤثر که در سال‌های اخیر برای سنتز مواد نانو ساختار مورد توجه قرار گرفته است، سونوشیمی (Sonochemistry) یا استفاده از امواج فراصوت (Ultrasound) برای انجام واکنش‌های شیمیایی است. اساس به وجود آمدن این تکنیک بر پایه فرایندی به نام حفره‌زایی (Cavitation) است که موجب ایجاد دما و فشار موضعی خیلی زیاد (فشاری معادل ۲۰۰ بار و دمای موضعی حدود ۴۵۰۰ درجه سانتیگراد) در محیط واکنش می‌شود. این فرایند شامل ایجاد، رشد تدریجی و در نهایت انفجار یک سری حباب‌ها در اثر اعمال امواج فراصوت به محلول است که موجب تولید موج ضربه‌ای (Shock-wave) می‌شود. انرژی ناشی از این موج ضربه‌ای برای شکستن پیوندهای کووالانسی، همگن‌سازی (Homogenization)، انجام برخی واکنش‌های شیمیایی مخصوصاً سنتز نانوذرات، سنتز مواد آلی و... استفاده می‌شود.

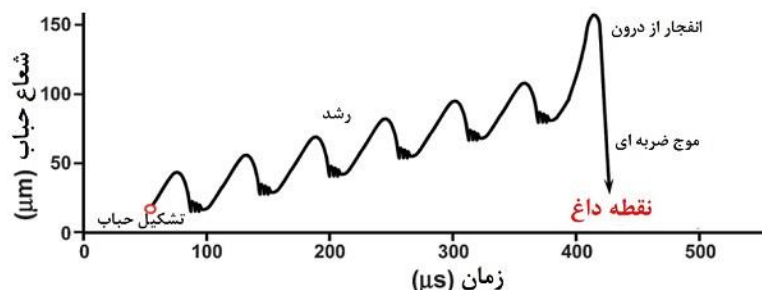
### ۱۹-۱- مقدمه

گوش انسان‌ها تنها قادر به شنیدن محدوده کوچکی از فرکانس‌های امواج صوتی است و به امواج صوتی که دارای فرکانسی بیشتر از بازه فرکانسی شنوایی انسان هستند، فراصوت (Ultrasound) گفته می‌شود (شکل ۱۹-۱). به دلیل گستردگی کاربردهای امواج فراصوت در علم شیمی، امروزه پژوهش‌هایی که در این زمینه صورت می‌گیرند در شاخه جدیدی موسوم به «سونوشیمی» تقسیم‌بندی می‌شوند. سونوشیمی در حقیقت بررسی اثرات امواج فراصوت بر فرایندها و واکنش‌های شیمیایی است. امواج فراصوت کاربرد گسترده‌ای در شروع واکنش‌های شیمیایی (Initiation) یا بهبود و تقویت آن‌ها (Enhancement) پیدا کرده است.



شکل ۱۸-۱- گستره فرکانسی امواج صوت.

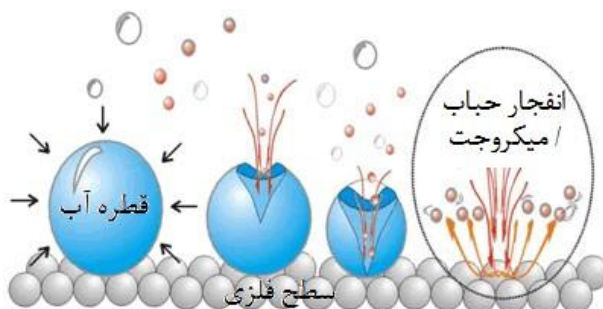
فرایندی که در اثر اعمال امواج فراصوت به محلول اتفاق می‌افتد شامل تشکیل، رشد و ترکیدن حباب در مایع است و تحت عنوان حفره‌زایی یا کویتاسیون (Cavitation) شناخته می‌شود. رشد حباب، از طریق نفوذ بخار حلال به درون حباب ناشی می‌شود و تا انفجار حباب ادامه می‌یابد (شکل ۱۹-۲). ترکیدن حباب موجب آزادسازی انرژی به صورت موضعی می‌شود و امکان انجام واکنش شیمیایی را فراهم می‌کند. اصول تئوری آزادسازی موضعی انرژی در اثر حفره‌زایی، با استفاده از تئوری نقطه داغ (Hot spot) بررسی می‌شود و براساس این تئوری، در نتیجه انفجار حباب‌ها در محلول، دمای موضعی بسیار زیادی ایجاد می‌شود.



شکل ۱۹-۲- روند فروپاشی حباب ناشی از امواج فراصوت.

نقاط داغ تشکیل شده در محلول عمر بسیار کوتاهی (کمتر از ۱۰۰ میکروثانیه) دارند و نتایج آزمایشگاهی نشان داده‌اند که این حباب‌ها دمایی حدود ۵۰۰۰ کلوین، فشاری بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ اتمسفر دارند. بنابراین، فرایند حفره‌زایی می‌تواند یک شرایط فیزیکی و شیمیایی خاص را در مایعات سرد تولید کند که با استفاده از آن و بدون اعمال گرما بتوان واکنش‌های شیمیایی را با بهره و پیشرفت مناسب انجام داد.

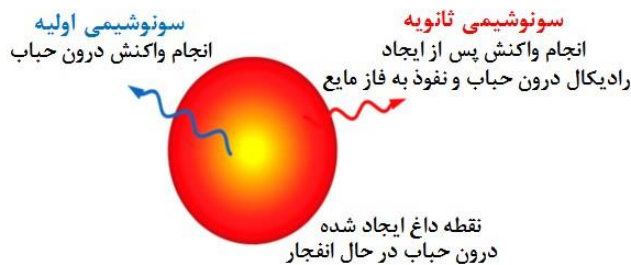
رشد حباب‌ها در مایعات عموماً به صورت کروی انجام می‌شود اما در مایعاتی که حاوی مواد جامد هستند، فرایند حفره‌زایی به صورت غیرکروی انجام می‌شود. هنگام وقوع حفره‌زایی نزدیک سطح جامد، فروپاشی حباب‌های ایجاد شده با سرعت بسیار بالا و مانند فواره انجام شده و مایع را از سطح پراکنده می‌کند. این فوران‌ها و موج‌های ضربه‌ای که همراه آن‌ها هستند، تحت عنوان میکروجت (Microjet) شناخته می‌شوند (شکل ۱۸-۳) و قادر هستند سطح جامدی را که در اثر حفره‌زایی و ایجاد نقطه داغ، گرم می‌شود، تخریب کنند.



شکل ۱۹-۳- نحوه تشکیل میکروجت در نزدیکی سطوح فلزی؛ در اثر اعمال امواج فراصوت به سطح فلزی، فرایند حفره‌زایی درون قطره آب صورت گرفته و به صورت غیر کروی پیشرفت می‌کند که باعث تولید میکروجت می‌شود و به سطح فلز صدمه می‌زند.

با توجه به این‌که برخلاف بسیاری از روش‌های دیگر مانند الکتروشیمی، استفاده از مایکروویو، فوتوشیمی و... که نیاز به استفاده از برخی ویژگی‌های خاص سیستم (مثلاً وجود گونه‌های دوقطبی برای مایکروویو و محیط هادی برای الکتروشیمی) دارند، در خصوص امواج فراصوت، تنها حضور یک محیط مایع برای انتقال انرژی ضروری است؛ سونوشیمی می‌تواند به عنوان یک روش عمومی فعال‌سازی (Activation) مانند ترموشیمی (گرما) و پیزوشیمی (فشار-شیمی) مورد توجه قرار گیرد. سونوشیمی را می‌توان برای سنتز ترکیبات مختلف (از ماده اولیه فرار یا غیرفرار) به کار برد، اما به طور کلی این واکنش‌ها از طریق دو مکانیزم اصلی انجام می‌شوند؛ سونوشیمی اولیه و ثانویه (شکل ۱۹-۴).





شکل ۱۹-۴- سونوشیمی اولیه و سونوشیمی ثانویه دو مکانیسم اصلی سنتز ترکیبات مختلف مخصوصاً نانومواد با استفاده از امواج فراصوت هستند.

در سونوشیمی اولیه، واکنش اصلی درون حباب در حال انفجار انجام می‌شود و پس از آن به محلول واکنش نفوذ (Diffuse) می‌کند. در حالی که در سونوشیمی ثانویه گونه‌های شیمیایی فعال (به عنوان مثال، رادیکال‌های حاصل از تجزیه ترکیبات در اثر اعمال امواج فراصوت به محلول) درون حباب در حال انفجار به وجود می‌آیند که به فاز مایع نفوذ کرده و با مواد اولیه محلول واکنش داده و محصول اصلی را ایجاد می‌کنند.

بازده واکنش‌های سونوشیمیایی مستقیماً به انرژی ناشی از فرایند حفره‌زایی وابسته است که خود تابع عوامل مختلفی همچون فرکانس مورد استفاده، شدت امواج مورد استفاده، دمای محیط، نوع حلال، فشار اعمال شده بر سیستم و ... است. با کنترل دقیق این پارامترها و بهینه‌سازی شرایط می‌توان واکنش‌های شیمیایی گوناگون به ویژه سنتز نانوذرات مختلف را به بهترین نحو و با بازده بالا انجام داد.

#### ۱۹-۲- دستگاه‌های فراصوت

امروزه دستگاه‌های متفاوت و بسیار زیادی جهت انجام عملیات سونوشیمیایی در دسترس است. این دستگاه‌ها اگرچه از نظر عملکرد با یکدیگر تفاوت‌هایی دارند اما از نظر مکانیسم ایجاد امواج فراصوت، ساختار مشابهی با یکدیگر دارند. ایجاد امواج فراصوت در این دستگاه‌ها به وسیله ترکیباتی تحت عنوان سرامیک‌های پیزوالکتریک (Piezoelectric) صورت می‌گیرد که می‌توان آن‌ها را اصلی‌ترین جزء آن‌ها دانست. ترکیبات پیزوالکتریک ترکیباتی هستند که می‌توانند انرژی الکتریکی را به یک موج مکانیکی (مثل صوت یا انرژی ناشی از فشار) و بالعکس تبدیل کنند. یکی از شناخته شده‌ترین ترکیبات پیزوالکتریک، کوارتز (Quartz) است که خصلت پیزوالکتریک آن نیز بسیار بالاست و از همین رو کاربرد بسیار گسترده‌ای در موارد مختلف پیدا کرده است. البته با توجه به پیشرفت بسیار زیاد فناوری‌های نوین در علم مواد، امروزه ترکیبات پیزوالکتریک با خواص بهبود یافته و کارایی بالا، مثل ترکیبات پیزوالکتریک سرامیکی (شکل ۱۹-۵) نیز برای کاربردهای گوناگون توسعه یافته‌اند.



شکل ۱۹-۵- ساختارهای مختلفی از ترکیبات پیزوالکتریک سرامیکی.

به طور کلی دستگاه‌های مورد استفاده جهت فرایندهای سونوشیمیایی به دو دسته میله‌ای (Probe) و حمام فراصوت (Ultrasonic Bath) تقسیم می‌شوند. دستگاه‌های میله‌ای معمولاً از یک میله شپور مانند (Horn) از جنس تیتانیوم بهره می‌برند که درون محلول واکنش قرار گرفته و امواج را به مایع منتقل می‌کنند (شکل ۱۹-۶ سمت چپ)، در حالی که حمام‌ها عموماً به صورت یک محفظه هستند که عنصر پیزوالکتریک در زیر سطح داخلی مخزن آن‌ها قرار گرفته است (شکل ۱۹-۶ سمت راست).



شکل ۱۹-۶- دستگاه‌های مورد استفاده برای فرایندهای سونوشیمیایی؛ سمت راست: حمام فراصوت و سمت چپ: نوع میله‌ای.

دستگاه‌های میله‌ای عموماً از قدرت فراصوت بالاتری برای انجام واکنش‌های شیمیایی مخصوصاً سنتز نانومواد برخوردار هستند و از همین رو کاربرد و گسترش بیشتری در این زمینه یافته‌اند، در حالی که حمام‌ها بیشتر برای مقاصد همگن‌سازی محلول‌ها و همچنین پاک‌سازی (Cleaning) سطوح کوچک مورد استفاده قرار می‌گیرند.

### ۱۹-۳- برخی کاربردهای امواج فراصوت

امروزه روش‌های مبتنی بر استفاده از امواج فراصوت کاربردهای بسیار زیادی در بخش‌های مختلف پیدا کرده‌اند و از گستردگی زیادی نیز برخوردارند که شاید اصلی‌ترین آن‌ها استفاده از این امواج در سنتز ترکیبات مختلف باشد. از جمله کاربردهای غیرسنتزی امواج فراصوت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: کاربردهای درمانی، پزشکی و دارویی، بررسی کیفیت سبزیجات، میوه‌ها و دیگر محصولات کشاورزی، کاربرد در صنایع غذایی، همگن‌سازی محلول‌ها، مه‌پاشی (Nebulization) محلول‌ها، پاک‌سازی سطوح، تصفیه آب و فاضلاب، کاربردهای زیست‌محیطی، صنایع پلیمرسازی و... که در ادامه به چند مورد از آن‌ها به صورت اجمالی پرداخته خواهد شد:

### ۱۹-۳-۱- همگن‌سازی

زمانی که یک دستگاه سونوشیمی برای همگن‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد، هدف اصلی کاهش اندازه ذرات کوچک موجود در محلول برای دستیابی به پایداری (Stability) و یکنواختی (Uniformity) بیشتر است. این کاهش اندازه ذرات همراه با افزایش تعداد ذرات (در اثر شکستن ذرات به ذرات کوچک‌تر به خاطر اعمال امواج فراصوت) و همچنین افزایش مساحت سطح خواهد بود. در همگن‌سازی سونوشیمیایی در اثر فرایند حفره‌زایی و انفجار حباب‌ها، جریان از مایع با سرعت زیاد به صورت موضعی ایجاد می‌شود که با برخورد به ذرات موجود در محلول موجب واپاشی آن‌ها می‌شود.

### ۱۹-۳-۲- پاک‌سازی سطوح

یکی از کاربردهای امواج فراصوت که بیشتر مورد توجه صنایع قرار گرفته است، فرایند پاک‌سازی سطوح با استفاده از این امواج است که هیچ اثر زیست‌محیطی مضر از خود نشان نمی‌دهد. در این کاربرد فرایند حفره‌زایی آلودگی‌های موجود بر روی سطح (مثل گرد و غبار، روان‌کننده‌هایی مثل روغن، گریس و ...) را از سطح جدا می‌کند که به وسیله جریانی از آب شسته می‌شود. پاک‌سازی سونوشیمیایی بر اساس یک اثر فیزیکی مشخص صورت می‌گیرد که باعث شده بر خلاف روش‌های شیمیایی بتوان از آن برای پاک‌سازی سطوحی چون سطوح فلزی (فولاد، مس، آلومینیوم، آهن و...)، سطوح شیشه‌ای و حتی سطوح پلاستیکی بهره گرفت.

### ۱۹-۳-۳- تصفیه آب و فاضلاب

در سال‌های اخیر استفاده از امواج فراصوت برای تصفیه آب و فاضلاب کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است. از جمله این کاربردها می‌توان به مواردی همچون تخریب (Degradation) آلاینده‌های آلی موجود در آب، رفع آلودگی‌های رسوبی (Sediments)، گندزدایی و ضدعفونی کردن (Disinfection) آب، کمک به فرایندهای غشایی و همچنین پاک‌سازی غشاها جهت جلوگیری از ایجاد رسوب در غشا، کاهش آلودگی‌های میکروبی و باکتریایی و... اشاره کرد که برخی از آن‌ها بر اساس خواص فیزیکی (حفره‌زایی و میکروجت) و برخی دیگر نیز بر اساس خواص شیمیایی (تولید رادیکال‌های آزاد در محلول ناشی از امواج فراصوت استوار هستند).

### ۱۹-۳-۴- مه‌پاشی محلول‌ها

مه‌پاشی (Nebulization) به معنای تبدیل یک مایع به یک غبار ریز یا آئروسول (Aerosol) است (مانند پدیده‌ای که در یک آب‌پاش یا اسپری اتفاق می‌افتد). متداول‌ترین نوع مه‌پاش‌ها که تحت عنوان مه‌پاش‌های بادی (Pneumatic) شناخته می‌شوند، با استفاده از یک جریان گاز بی‌اثر با فشار زیاد مایع عمل می‌کنند که قادر است مایع را به صورت غبارات ریز در آورد. در این مه‌پاش‌ها میزان هدر رفت محلول زیاد است، احتمال گرفتگی و مسدود شدن آن‌ها وجود دارد و همچنین در برخی موارد غبار تولید شده توسط آن‌ها یکنواختی زیادی ندارد. از همین‌رو مه‌پاش‌های فراصوت برای حذف این مشکلات توسعه یافته‌اند که در آن‌ها نمونه به روی یک سطح پیژوالکتریک در حال نوسان ریخته شده، به صورت غبارات بسیار ریز در آمده و توسط یک گاز بی‌اثر حمل می‌شود. در ساده‌ترین شکل ممکن بخورهای آب سرد با این مکانیسم عمل می‌کنند.

## ۱۹-۳-۵- سنتز نانومواد با امواج فراصوت

یکی از مورد توجه‌ترین کاربردهای سونوشیمی، سنتز نانومواد است. دلیل این توجه خاص، اثرات امواج فراصوت بر روی واکنش‌های سنتزی است، از این جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: افزایش سرعت و بازده واکنش، استفاده بهینه از انرژی، فعال‌سازی سطوح فلزی و جامدات، ایجاد بهبودهایی در سنتز نانوذرات، توانایی ایجاد پوشش همگن نانوذرات بر روی بسترهای مختلف و ... . مکانیسم شکل‌گیری و رشد نانومواد با استفاده از روش‌های سونوشیمیایی و بهره‌گیری از امواج فراصوت، بر اساس ۳ مرحله کلی توضیح داده می‌شود:

۱. هسته‌زایی (Nucleation)؛ که طی آن و در اثر اعمال امواج فراصوت، واکنش میان مواد اولیه منجر به تشکیل هسته‌های اولیه می‌شود.

۲. رشد ذرات (Growth)؛ که طی آن مواد اولیه به سطح هسته‌های اولیه نفوذ کرده و بعد از واکنش با یکدیگر روی سطح آن رسوب می‌کنند و بدین ترتیب به آن متصل می‌شوند.

۳. رسیدن به اندازه مورد نظر و جداسازی از محلول حاوی مواد اولیه جهت جلوگیری از افزایش اندازه نانوذرات و کنترل خواص آن‌ها.

با فهم فرایندهایی که در هر مرحله اتفاق می‌افتد و تنظیم دقیق شرایط واکنش‌ها و همچنین پارامترهای مؤثر بر هر مرحله، می‌توان تشکیل و رشد نانوذرات را به خوبی کنترل کرد تا به ساختار و اندازه مورد نظر دست یافت.

باتوجه به اینکه کاربرد روش‌های سونوشیمیایی برای سنتز نانومواد مختلف بحث بسیار گسترده‌ای است، در ادامه به برخی کاربردهای خاص روش سونوشیمی برای انجام برخی فرایندها در فناوری اشاره خواهد شد.

الف) آماده‌سازی محصولات بی‌نظم یا آمورف (Amorphous)

فلزات آمورف را می‌توان به وسیله خاموشی سرد (cold quenching) به دست آورد که مستلزم استفاده از موادی برای بهبود ترکیب مواد اولیه است، اما زمانی که از امواج فراصوت استفاده می‌شود، به افزودن مواد جانبی به منظور بی‌نظم کردن محصولات نیازی نخواهد بود.

ب) بارگذاری نانومواد در مواد متخلخل (mesoporous materials)

مطالعات انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که می‌توان به وسیله امواج فراصوت نانوذرات را به صورت یک لایه صاف و همگن بر روی دیواره داخلی ترکیبات متخلخل قرار داد، بدون آن که حفرات آن‌ها را مسدود کنید و در مقایسه با روش‌های دیگر مانند انتشار حرارتی (Thermal spreading) و... سونوشیمی خواص بهتری نشان می‌دهد.

ج) رسوب نانوذرات بر روی سطوح سرامیکی و پلیمری

سونوشیمی به منظور رسوب‌دهی نانومواد مختلف (فلزات، اکسیدهای فلزی، نیمه هادی‌ها) بر روی سطوح سرامیکی و مواد پلیمری مورد استفاده قرار گرفته و قادر است یک لایه پوشش همگن و صاف بر روی سطح ایجاد کند. طی این روش، نانوذرات با ایجاد پیوندهای شیمیایی یا فعل و انفعالات شیمیایی به سطح بستر متصل شده و با شستن حذف نمی‌شود.

د) ساخت میکروکره‌ها و نانوکره‌های پروتئینی (proteinaceous micro- and nanospheres)

اخیراً تحقیقات ثابت کرده است که می‌توان توسط امواج فراصوت پروتئین‌ها را در زمان کوتاه‌تری نسبت به روش‌های دیگر به صورت کروی درآورد. این روش می‌تواند در قرار دادن یک دارو داخل کره‌های پروتئینی (Capsulation) بسیار مؤثر باشد.

#### ۱۹-۴- نتیجه‌گیری

سونوشیمی یا استفاده از امواج فراصوت برای انجام واکنش‌های شیمیایی، به عنوان یک ابزار بسیار قدرتمند در کاربردهای مختلف از جمله سنتز نانوساختارهای مختلف شناخته می‌شود و امروزه کاربرد بسیار گسترده‌ای در بخش‌های مختلف پیدا کرده است. کاربردهای ایجاد شده برای امواج فراصوت عموماً بر اساس اثرات فیزیکی ناشی از آن و یک پدیده فیزیکی به نام حفره‌زایی است و در برخی موارد هم بر اساس اثرات شیمیایی آن و تولید رادیکال‌های آزاد در محلول است. حفره‌زایی شامل ایجاد، رشد و انفجار یک سری حباب‌ها در محلول در اثر اعمال امواج فراصوت است و منجر به ایجاد دمای موضعی بسیار بالا در محلول می‌شود که شرایط مناسبی برای انجام واکنش‌های شیمیایی مختلف مخصوصاً سنتز نانوذرات است.

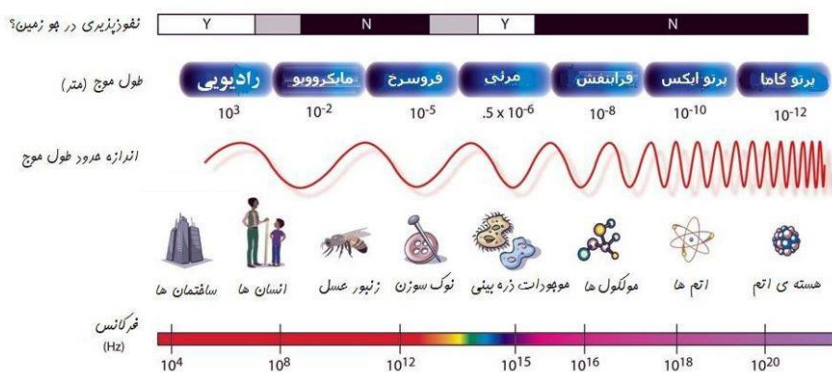
## ۲۰- معرفی روش مایکروویو و کاربرد آن در سنتز نانومواد

امواج مایکروویو (Microwaves) شکلی از تابش الکترومغناطیس با طول موجی در محدوده یک متر تا یک میلی‌متر است. روش‌های مبتنی بر امواج مایکروویو از اصول نظری خاصی پیروی می‌کند و یکی از مهم‌ترین کاربردهای آن‌ها، در صنایع گرمایشی است. از آنجایی که مبنای این روش‌ها بر اساس انجام واکنش‌های شیمیایی است، بنابراین موجب پدیدار شدن شاخه‌ای از علم شیمی به نام شیمی مایکروویو شده است. فرآیند گرمایش با استفاده از امواج مایکروویو از طریق چند مکانیزم کلی انجام می‌گیرد که اساس همه آن‌ها عبارت است از برهم‌کنش میان مؤلفه الکتریکی امواج مایکروویو با ترکیبات قطبی. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد این امواج در هنگام ایجاد گرمایش طی واکنش‌های شیمیایی، استفاده از روش مایکروویو کاربرد گسترده‌ای در سنتز نانومواد مختلف پیدا کرده است. در این بخش، به طور اجمالی به معرفی امواج مایکروویو پرداخته شده و شیمی مایکروویو، تئوری گرمایش با این امواج و ویژگی‌های گرمایش حاصل از این امواج مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. سپس سنتز نانومواد مختلف با استفاده از امواج مایکروویو، به طور مفصل مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

### ۲۰-۱- مقدمه

امواج مایکروویو (Microwaves) شکلی از تابش الکترومغناطیس با طول موجی در محدوده یک متر تا یک میلی‌متر و فرکانس بین ۳۰۰ مگاهرتز (برای طول موج ۱ متر) تا ۳۰۰ گیگاهرتز (برای طول موج ۱ میلی‌متر) است. این امواج به‌طور گسترده‌ای در حوزه ارتباطات (communication) و نیز در فرآیند گرمایش (heating) به کار می‌روند. اولین بار در سال ۱۹۴۶، برهم‌کنش مؤثر امواج مایکروویو با مواد مختلف، با ذوب شدن شکلات با استفاده از این امواج شناخته شد و به گرمایش با مایکروویو (Microwave heating) معروف شد. چند سال پس از آن و در سال ۱۹۵۲، اولین مایکروویو تجاری توسط شرکت رایتئون (Raytheon Company) ساخته شد و باعث شکل‌گیری انقلابی بزرگ در استفاده از این امواج به عنوان منبع گرما شد. شکل ۲۰-۱ محدوده امواج مایکروویو، طول موج، اندازه حدود طول موج و فرکانس آن در طیف الکترومغناطیس را نشان می‌دهد.

### طیف الکترومغناطیسی



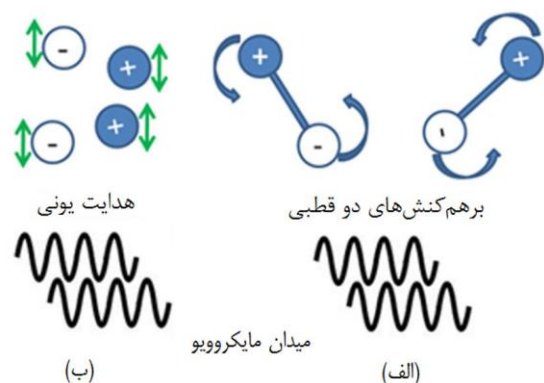
شکل ۲۰-۱- محدوده امواج مایکروویو، طول موج، اندازه حدود طول موج و فرکانس طول موج آن در طیف الکترومغناطیس.

به طور کلی، امواج مایکروویو دارای دو کاربرد اصلی در زمینه‌های ارتباطات و گرمایش هستند. در حوزه ارتباطات، معمولاً از یک موج مایکروویو با فرکانس، فاز و شدت تنظیم شده و مشخص، برای انتقال و جابه‌جایی اطلاعات استفاده می‌شود. از طرفی، اساس استفاده از این امواج برای ایجاد گرمایش عبارت است از برهم‌کنش مؤلفه الکتریکی امواج مایکروویو (با توان و شدت مناسب) با ترکیبات مختلف. این برهم‌کنش به صورت یک پاسخ دی‌الکتریک پدیدار شده و باعث ایجاد گرما می‌شود. به همین دلیل، و علی‌رغم برخی مخالفت‌ها با این نام‌گذاری، به گرمایش حاصل از امواج مایکروویو، گرمایش دی‌الکتریک (Dielectric heating) نیز گفته می‌شود. گرمایش دی‌الکتریک نوعی گرمایش القاشده توسط امواج با فرکانس‌های بالا بوده و در سال ۱۹۳۳ به ثبت رسیده است. علاوه بر دو کاربرد اصلی اشاره شده، از امواج مایکروویو برای جابه‌جایی انرژی الکتریکی نیز استفاده می‌شود. شبکه‌های برق‌رسانی با سیم، بیشترین کاربرد را در انتقال انرژی الکتریکی دارند. یکی از اصلی‌ترین چالش‌ها در این زمینه، انتقال برق بدون استفاده از کابل و سیم است، به طوری که با حذف انتقال برق توسط سیم، تحولی بزرگ در صنایع مختلف رقم می‌خورد. انتقال بی‌سیم انرژی یا برق در هر سیستم، فرآیندی است در آن که انرژی الکتریکی بدون استفاده از سیم انتقال می‌یابد. متداول‌ترین روش انتقال انرژی الکتریکی بدون سیم (وایرلس)، روش القای الکترومغناطیس با استفاده از امواج مایکروویو و لیزر است.

#### ۲۰-۲- شیمی مایکروویو

همان طوری که در بخش‌های قبلی اشاره شد، یکی از مهم‌ترین کاربردهای امواج مایکروویو ایجاد گرمایش است که در چند دهه اخیر توسعه یافته و موجب پدیدار شدن شاخه‌ای از علم شیمی به نام "شیمی مایکروویو" شده است. با مطالعاتی که روی انرژی امواج مایکروویو در حین انجام واکنش‌های شیمیایی انجام گرفته، ثابت شده است که استفاده از این امواج باعث بهبود سینتیک (سرعت واکنش‌ها) و خاصیت انتخابی بودن واکنش‌ها (selectivity) می‌شود. امروزه می‌توان واکنش‌های شیمیایی متعددی از قبیل سنتز ترکیبات مختلف آلی و معدنی، جذب انتخابی (selective absorption)، واکنش‌های اکسایش-کاهش، پلیمریزاسیون، واکنش‌های کاتالیزتی و سنتز گستره انواع مختلفی از نانوذرات مانند اکسید روی، اکسید قلع و طلا را توسط امواج مایکروویو انجام داد. دستگاه‌های مورد استفاده در کاربردهای صنعتی، تحقیقاتی و پزشکی در محدوده فرکانس ۴۶-۴۵ گیگاهرتز قرار دارند. بنابراین، مواد، ترکیبات، حلال‌ها و واکنشگرهای (reagents) به کار رفته در این دستگاه‌ها، توانایی جذب امواج مایکروویو و تبدیل آن به گرما را دارند.

هنگام برخورد امواج مایکروویو به این ترکیبات، برهم‌کنش‌هایی بین آن‌ها رخ می‌دهد که اساس این برهم‌کنش‌ها دو مکانیزم اصلی است. این مکانیزم‌ها عبارتند از برهم‌کنش‌های دوقطبی (dipole interactions) و هدایت یونی (ionic conduction). شکل ۲۰-۲ شمایی از هدایت یونی و برهم‌کنش‌های دوقطبی را نشان می‌دهد.



شکل ۲۰-۲- شمایی از مکانیزم‌های هدایت یونی و برهم کنش‌های دو قطبی تحت شرایط مایکروویو.

اساس هر دو مکانیزم، جفت شدن (coupling) مؤثر اجزای این ترکیبات و میدان الکتریکی در حال نوسان امواج مایکروویو است. در صورتی که مولکول‌های دو قطبی در معرض میدان مایکروویو قرار بگیرند، برهم کنش دو قطبی رخ می‌دهد. مولکول دو قطبی مولکولی است که از نظر بار الکتریکی خنثی بوده و حداقل یک بار مثبت و یک بار منفی با خود حمل می‌کند. این مولکول‌ها با این که روی اتم‌های جداگانه خود بار الکتریکی دارند، اما به شکل یون مثبت و منفی نیستند. با عبور امواج مایکروویو از مجاورت مولکول‌های دو قطبی، هر دو انتهای قطبی این مولکول‌ها به موازات نوسانات میدان الکتریکی حاصل از امواج مایکروویو شروع به بازآرایی (re-orientation) و نوسان می‌کنند (شکل ۲۰-۲-الف). نوسانات به وجود آمده در مولکول‌ها موجب افزایش تعداد برخورد به یکدیگر و در نتیجه افزایش دما خواهد شد. در مکانیزم برهم کنش دو قطبی، مقدار جفت‌شدگی رابطه مستقیم با میزان قطبی بودن مولکول‌ها دارد، به طوری که هر چه مولکول قطبی تر باشد، جفت‌شدگی ناشی از برخورد امواج مایکروویو با آن‌ها بیشتر خواهد بود.

اساس هدایت یونی تحت اثر میدان مایکروویو تا حد زیادی مشابه برهم کنش‌های دو قطبی است. همان طوری که اشاره شد، تفاوت این دو مکانیزم، باردار بودن یون‌ها است. این ذرات باردار که در سرتاسر محلول پخش شده‌اند با میدان الکتریکی ناشی از امواج مایکروویو جفت شده و دامنه حرکت خود را افزایش می‌دهند. با افزایش دامنه حرکت، تعداد برخوردها افزایش یافته و در نهایت منجر به افزایش دما می‌شود (شکل ۲۰-۲-ب). بنابراین، در مکانیزم هدایت یونی، غلظت یون‌ها یک عامل بسیار مهم در تعیین بازده گرمایش حاصل از امواج مایکروویو است.

علاوه بر مکانیزم‌های اشاره شده، مکانیزم "اتلاف مغناطیسی (magnetic loss)" نیز می‌تواند در تولید گرما با استفاده از امواج مایکروویو مؤثر باشد. البته این مکانیزم فقط مختص برخی ترکیبات با خواص مغناطیسی مشخص مانند اکسیدهای فلزی است. در این مکانیزم، ترکیبات دارای خواص مغناطیسی، در اثر برهم کنش با امواج مایکروویو خاصیت مغناطیسی خود را از دست داده و انرژی خود را به صورت گرما آزاد می‌کنند.

### ۲۰-۳- تئوری ساده شده گرمایش حاصل از امواج مایکروویو

امواج مایکروویو، امواج الکترومغناطیسی در حال نوسان با طول موج و فرکانس مشخص هستند که می‌توانند در اثر برهم کنش با برخی ترکیبات خاص، باعث گرمایش شوند. بیشترین بازده امواج مایکروویو در تولید گرما زمانی حاصل می‌شود که در محدوده ۹۱۵-۲/۴۵ گیگاهرتز تولید شده و با ترکیبات مورد نظر واکنش دهند. بخش عمده‌ای از برهم کنش میان امواج مایکروویو و ترکیبات



شیمیایی مختلف به صورت قطبیت القاشده توسط میدان الکتریکی امواج، ظاهر می‌شود. بازده تبدیل انرژی الکترومغناطیس به گرما به میزان گذردهی (permittivity) که با  $\epsilon^*$  نشان داده می‌شود، بستگی دارد.  $\epsilon^*$  به صورت رابطه زیر معرفی می‌شود:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

بخش حقیقی رابطه،  $\epsilon'$ ، گذردهی حقیقی (real permittivity) یا ثابت دی‌الکتریک نام دارد و نشان‌دهنده میزان قطبش (polarization) یک ترکیب در اثر اعمال میدان الکتریکی خارجی است. قسمت موهومی رابطه، شامل  $\sqrt{-1}$  و  $\epsilon''$  است که مؤلفه اتلاف دی‌الکتریک (dielectric loss factor) نام دارد و نشان‌دهنده بازده تبدیل انرژی الکترومغناطیس به گرما و به عبارت دیگر، میزان جذب امواج توسط ترکیب مورد نظر است. بخشی از اتلاف دی‌الکتریک، که خود نشان‌دهنده مقدار گرمای تولیدشده است، ناشی از یک جریان الکتریکی حقیقی القاشده در گونه فلزی است. بنابراین، هر دو بخش حقیقی و موهومی در تعیین مقدار بازده تبدیل انرژی الکترومغناطیسی به گرما تأثیر قابل توجهی خواهند داشت. با این حال، نمی‌توان در تمامی موارد از مؤلفه اتلاف دی‌الکتریک به تنهایی برای محاسبه میزان اتلاف استفاده کرد. در این صورت، از ترکیب خطی ثابت دی‌الکتریک و مؤلفه اتلاف دی‌الکتریک استفاده شده و کمیت دیگری تحت عنوان تانژانت اتلاف (loss tangent) یا  $\tan \delta$  معرفی می‌شود که به صورت رابطه تعریف می‌شود:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

$\epsilon'$  و  $\epsilon''$  به ترتیب نشان‌دهنده اتلاف دی‌الکتریک و ثابت دی‌الکتریک هستند. همچنین،  $\tan \delta$  بیان‌گر ظرفیت ماده (ترکیب) برای تولید گرما بوده و هرچه مقدار آن افزایش یابد، توانایی ماده برای ایجاد گرما از طریق برهم‌کنش با امواج میکروویو بیشتر خواهد بود. بنابراین، برای دستیابی به بیشینه مقدار گرمایش از این امواج، واکنش‌های شیمیایی باید در محیطی انجام شوند که  $\tan \delta$  بالایی داشته باشد. آب، اتانول، استیک اسید، دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) و دی‌متیل‌سولفواکسید (DMSO) از محیط‌هایی هستند که  $\tan \delta$  بالایی دارند. به‌طور کلی، آب یکی از بهترین محیط‌ها برای برهم‌کنش ترکیبات با امواج میکروویو است. دو ویژگی اصلی که آب را به محیطی مناسب و متمایز برای تولید گرما تبدیل کرده است، عبارتند از:

- انتخاب‌پذیری امواج میکروویو نسبت به آب (selectivity toward water) و به عبارت ساده‌تر، تمایل امواج میکروویو برای واکنش در محیط آبی.

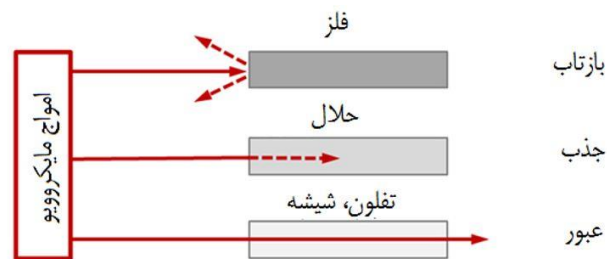
- سمی نبودن آب و عدم ایجاد مشکلات جانبی برای سلامت انسان و محیط‌زیست. آب به عنوان حلال سبز (green solvent) شناخته می‌شود.

جدول ۱-۲۰ مقادیر  $\tan \delta$  برای برخی از محیط‌های (حلال‌های) متداول در تولید گرما با امواج میکروویو را نشان می‌دهد.

جدول ۲۰-۱- مقادیر  $\tan \delta$  برخی از محیط‌های (حلال‌های) متداول در تولید گرما با امواج مایکروویو

محیط (حلال)	$\tan \delta$
اتانول	۰/۹۴۱
دی‌متیل سولفواکسید	۰/۸۲۵
استیک اسید	۰/۱۷۴
دی‌متیل فرم‌آمید	۰/۱۶۱
اتیل استات	۰/۰۵۹
استون	۰/۰۵۴

به‌طور کلی، برهم‌کنش امواج مایکروویو با مواد مختلف به سه دسته اصلی تقسیم می‌شود که عبارتند از: بازتاب امواج از سطح ماده، جذب توسط ماده و عبور از ماده. شکل ۲۰-۳ شمایی از انواع برهم‌کنش امواج مایکروویو با مواد مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۲۰-۳- شمایی از انواع برهم‌کنش امواج مایکروویو با مواد مختلف.

#### ۲۰-۴- خصوصیات گرمایش با مایکروویو

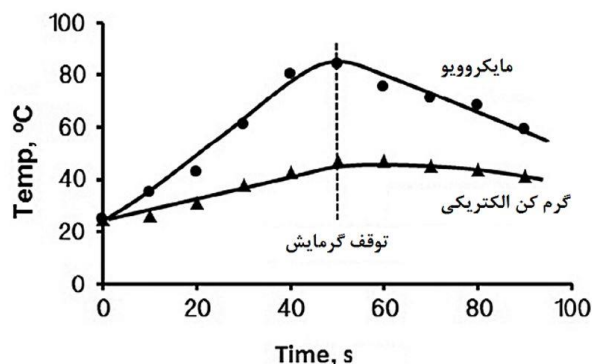
منابع متداول مورد استفاده برای تأمین گرمای واکنش‌های شیمیایی عبارتند از: حمام روغن، آب گرم، شعله گاز و گرمکن‌های الکتریکی. این منابع گرمای مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها را از طریق مکانیزم‌های همرفت (convection)، رسانش (conduction) و تابش (radiation) تأمین می‌کنند. با در نظر گرفتن این واقعیت که تنها ترکیبات دی‌الکتریک قادر به تولید حرارت از طریق جذب امواج مایکروویو هستند، رعایت دو نکته زیر برای دستیابی به حداکثر بازده تولید گرما با امواج مایکروویو ضروری است:

- استفاده از ظرف واکنش با  $\tan \delta$  کوچک مانند کوارتز، تفلون و برخی از سرامیک‌ها.

- استفاده از واکنش‌دهنده‌هایی با  $\tan \delta$  بزرگ.

با مقایسه توان و نرخ گرمایش و سرمایش حاصل از امواج مایکروویو و گرمکن‌های الکتریکی، نشان داده شده است که نرخ گرمایش و سرمایش با استفاده از امواج مایکروویو بیشتر از گرمکن‌های الکتریکی است. شکل ۲۰-۴ مقایسه‌ای از بیشینه دمای آب گرم‌شده توسط امواج مایکروویو و گرمکن‌های الکتریکی، همراه با نرخ گرمایش و سرمایش آن‌ها را نشان می‌دهد. طبق منحنی‌ها، ۵۰ ثانیه پس از تابش امواج مایکروویو به آب، دمای آن به ۸۴ درجه سانتی‌گراد رسیده و با توقف گرمایش، طی ۴۰ ثانیه دمای آن به میزان

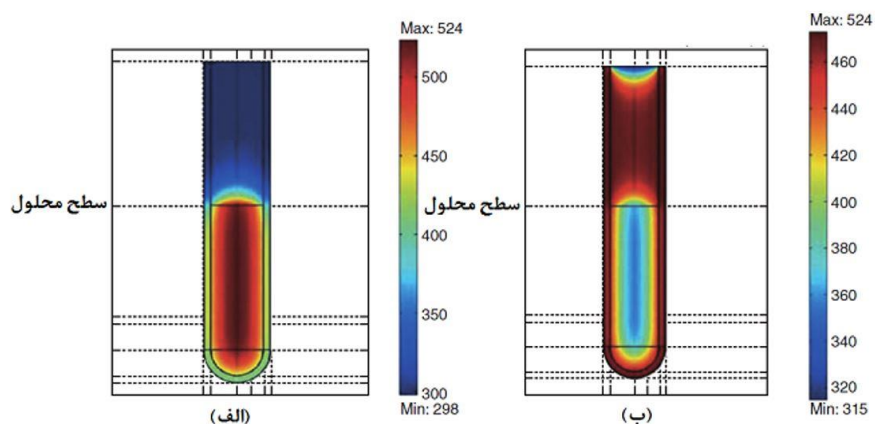
۲۵ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. در سویی دیگر و در شرایط یکسان، دمای آب پس از ۵۰ ثانیه گرمایش با گرمکن الکتریکی به ۴۷ درجه سانتی‌گراد رسیده و با توقف گرمایش، طی مدت ۴۰ ثانیه، تنها ۶ درجه سانتی‌گراد از دمای آن کاسته شده است.



شکل ۲۰-۴- مقایسه‌ای از بیشینه دمای آب گرم‌شده توسط امواج مایکروویو و گرمکن‌های الکتریکی به همراه نرخ گرمایش و سرمایش آن‌ها.

یکی از اصلی‌ترین چالش‌ها در تولید گرما با استفاده از روش‌های متداول، جهت‌دار بودن گرمای تولیدشده از قسمت بیرونی سیستم به قسمت داخلی آن است. به همین دلیل، گرم‌ترین بخش سیستم، به‌خصوص در مراحل ابتدایی گرمایش، دیواره‌های ظرف واکنش خواهد بود. بنابراین، پس از توقف گرمایش، قسمت‌های مختلف سیستم با نرخ یکسانی سرد نخواهند شد.

استفاده از امواج مایکروویو، با ایجاد گرمایش همگن (homogeneous) در سرتاسر سیستم به‌خوبی بر این چالش غلبه کرده است. به عبارت دیگر، در گرمایش با امواج مایکروویو، دمای آب در سرتاسر محیط واکنش به‌طور یکنواخت افزایش می‌یابد. پس از توقف گرمایش در این روش، حرارت تولیدشده از طریق دیواره‌های ظرف واکنش به محیط پیرامون منتقل شده و باعث کمتر شدن دما در مجاورت دیواره‌ها در مقایسه با قسمت‌های مرکزی می‌شود. نیم‌رخ دمایی گرمایش توسط دو روش امواج مایکروویو و حمام روغن در شکل ۲۰-۵ نشان داده شده است.



شکل ۲۰-۵- نیم‌رخ دمایی گرمایش توسط دو روش (الف) امواج مایکروویو و (ب) حمام روغن.

#### ۲۰-۴-۱- فوق‌گرمایش (Superheating)

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌ها در سنتز مواد شیمیایی، نقطه جوش حلال به کار رفته در آن است. یک حلال یا به‌طور کلی یک ماده زمانی به جوش می‌آید که در تماس با بخار خود باشد. بنابراین، اگر در مجاورت فاز مایع، بخاری از جنس خودش وجود نداشته باشد،

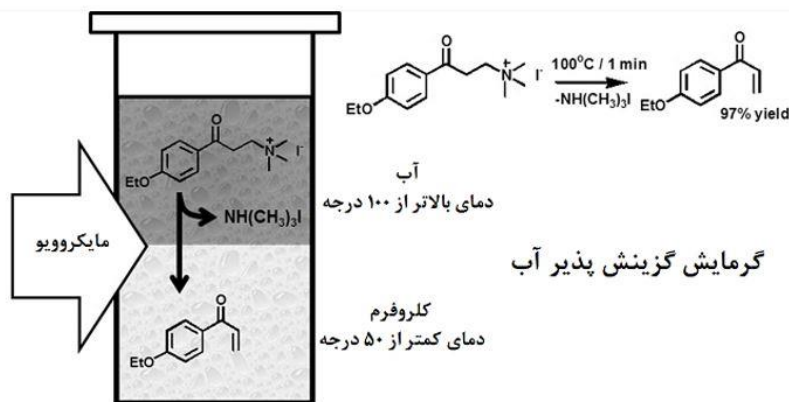
به جوش نیامده و می‌توان آن را بدون اینکه شروع به جوشیدن کند، به دمایی بالاتر از نقطه جوشش رساند. به این پدیده در اصطلاح "فوق‌گرمایش" گفته می‌شود.

در هنگام گرمایش با مایکروویو این امکان وجود دارد که حتی زمانی که حلال در دمای جوش خود قرار داشته باشد، به جوش نیاید. در این حالت محلول در یک شرایط شبه پایدار (metastable) قرار دارد. از طرفی، چون در هنگام گرمایش با مایکروویو، محلول با سرعت زیادی در نواحی داخلی گرم می‌شود، ایجاد بخار از محلول با کمی تأخیر صورت می‌گیرد. بنابراین، امکان ایجاد پدیده فوق‌گرمایش در یک محلول با استفاده از مایکروویو وجود دارد.

#### ۲۰-۴-۲- گرمایش انتخابی (Selective heating)

استفاده از مایکروویو توانایی تولید گرما با استفاده از تمامی گونه‌ها و ترکیبات را نداشته و تنها برخی از این ترکیبات قادر به تولید حرارت در حضور مایکروویو طبق مکانیزم‌های اشاره شده هستند. بنابراین، فرآیند گرمایش با مایکروویو یک فرآیند انتخابی است. خاصیت انتخاب‌پذیری تولید گرما با مایکروویو یکی از برجسته‌ترین ویژگی‌های آن بوده و نقش به‌سزایی در سنتز مواد شیمیایی دارد. در واکنش‌های کاتالیستی با استفاده از کاتالیزورها می‌توان از این ویژگی مایکروویو استفاده کرد و سیستم را به‌گونه‌ای طراحی کرد که فقط کاتالیزور گرم شده و به دمایی بالاتر از محلول برسد.

یکی دیگر از کاربردهایی که از ویژگی انتخاب‌پذیری تولید گرما با مایکروویو نشأت می‌گیرد، امکان انجام واکنش‌ها در سطح مقطع دو فاز مختلف مانند مایع و جامد است. انجام چنین واکنش‌هایی با سیستم‌های گرمایش سنتی بسیار مشکل است، اما با توجه به خاصیت انتخاب‌پذیری مایکروویو، می‌توان سیستم را طوری طراحی کرد که فقط یک فاز گرم شود. واکنش هافمن (شکل ۲۰-۶) مثالی از واکنش شیمیایی بین آب و کلروفرم است که از خاصیت انتخاب‌پذیری مایکروویو در پیشرفت آن استفاده می‌شود.



شکل ۲۰-۶- کاربرد ویژگی انتخاب‌پذیری تولید گرما با مایکروویو در انجام واکنش هافمن.

#### ۲۰-۵- سنتز نانومواد با استفاده از مایکروویو

می‌توان تولید ترکیبات نانومقیاس را سرآغاز بسیاری از پیشرفت‌ها در بخش‌های مختلف علم مانند شیمی، فیزیک، مواد، الکترونیک و پزشکی قلمداد کرد. انتخاب روش سنتز یک ترکیب نانومقیاس، اصلی‌ترین و مهم‌ترین عامل مؤثر در تعیین خواص نهایی آن است، زیرا خواص یک نانوماده بستگی به شدت به اندازه، شکل و ساختار آن دارد.

هنگام سنتز نانومواد با استفاده از سیستم‌های گرمایشی سنتی و متداول، ظرف واکنش به عنوان یک حد واسط در انتقال انرژی از منبع به مولکول‌های حلال و واکنش‌دهنده‌ها عمل کرده و باعث به‌وجود آمدن گرادیان حرارتی شدید در محلول و همچنین، غیریکنواختی آن شده و بازده واکنش را به شدت کاهش خواهد داد. با توجه به اینکه خواص و کیفیت نهایی نانومواد به شدت به سرعت مراحل جوانه‌زنی و رشد بستگی دارد، این غیریکنواختی باعث بروز مشکلاتی در سنتز نانوذرات با سیستم‌های گرمایشی سنتی و متداول شده است.

در مقابل، گرمایش با میکروویو می‌تواند باعث کاهش قابل‌ملاحظه مشکلات ناشی از غیریکنواختی گرمایش شود. همچنین، همانطور که در شکل ۲۰-۴ مشاهده می‌شود، نرخ گرمایش اولیه (رسیدن محلول به دمای مورد نظر برای شروع واکنش) با استفاده از میکروویو افزایش یافته و فرآیند سنتز تسریع می‌شود. بنابراین، با کاهش زمان انجام واکنش‌های شیمیایی از چند ساعت به چند دقیقه، بازده انرژی نیز افزایش خواهد یافت. عوامل مؤثر بر خواص نهایی نانومواد سنتز شده با میکروویو عبارتند از نوع حلال، ترکیب شیمیایی واکنش‌دهنده، عوامل پوشش‌دهنده، دما، فشار و فرکانس امواج.

مزایای استفاده از میکروویو در سنتز نانومواد عبارتند از: بازده بالا، آلودگی محیط‌زیستی کم (دوست‌دار محیط زیست) و صرفه اقتصادی.

البته، بلورینگی و خواص نوری برخی از ترکیبات نانومتری سنتز شده با این روش کمتر از روش‌های دیگر است. از روش میکروویو برای سنتز گسترده وسیعی از نانومواد با ابعاد و ساختار کنترل شده استفاده می‌شود که در این جا به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود:

- نانوذرات فلزی مانند طلا، نقره، پالادیوم، پلاتین و غیره با ساختارهای مختلف (نانوذره، نانومیله و نانوصفحه).
- نانوذرات اکسید فلزی مانند اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، اکسید روی ( $\text{ZnO}$ )، اکسیدهای آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) با ساختارهای مختلف
- نقاط کوانتومی مانند  $\text{CdTe}$ ،  $\text{CdSe}$ ،  $\text{ZnS}$ ،  $\text{ZnSe}$ ،  $\text{PbSe}$  و غیره.
- نانوذرات هسته-پوسته (Core-Shell) مانند  $\text{CdSe-CdS}$ ،  $\text{CdSe-ZnS}$  و غیره.
- نانوساختارهای مختلف سلنیوم و تلوریم
- برخی نانوساختارهای کربنی مانند گرافن
- ترکیبات نانومتخلخل (Nanoporous Materials) مانند زئولیت‌ها، ترکیبات سیلیکاتی و غیره.
- ترکیبات کامپوزیتی مانند نانوذرات طلا-نانولوله‌های کربنی، نانوذرات پلاتین-نانولوله‌های کربنی و غیره.

## ۲۰-۶- نتیجه‌گیری

امواج میکروویو شکلی از تابش الکترومغناطیس با طول موجی در محدوده یک متر تا یک میلی‌متر هستند. استفاده از میکروویو باعث بهبود سینتیک (سرعت واکنش‌ها) و انتخاب‌پذیری واکنش‌ها می‌شود. می‌توان توسط امواج میکروویو واکنش‌های شیمیایی متعددی از قبیل سنتز ترکیبات مختلف آلی و معدنی، جذب انتخابی، واکنش‌های اکسایش-کاهش، پلیمریزاسیون، واکنش‌های کاتالیستی و سنتز گسترده وسیعی از نانوذرات مانند اکسید روی، اکسید قلع، طلا و غیره را پیش برد. در این مقاله، مکانیزم‌های حاکم بر برهم‌کنش میکروویو با مواد مورد مطالعه قرار گرفت. سپس، نظریه گرمایش حاصل از میکروویو به شکل ساده‌شده بررسی شد.

طبق این نظریه، امواج میکروویو به عنوان امواج الکترومغناطیسی در حال نوسان با طول موج و فرکانس مشخص می‌توانند در اثر برهم‌کنش با برخی ترکیبات خاص، باعث گرمایش آن‌ها شوند. توان و نرخ گرمایش و سرمایش حاصل از امواج میکروویو بسیار بیشتر از سیستم‌های متداول مانند گرمکن‌های الکتریکی است. در ادامه، فوق‌گرمایش و انتخاب‌پذیری در گرمایش میکروویو مورد بررسی قرار گرفت. روش میکروویو توانایی تولید گرما با استفاده از تمامی گونه‌ها و ترکیبات را نداشته و تنها برخی از ترکیبات قادرند در حضور میکروویو، طبق مکانیزم‌های مشخص حرارت تولید کنند. گرمایش با میکروویو دارای مزایای فراوانی است که از جمله آن‌ها می‌توان به کاهش قابل توجه مشکلات ناشی از غیریکنواختی گرمایش و امکان سنتز گسترده وسیعی از نانومواد با خواص عالی و کنترل شده مانند نانوذرات فلزی، نانوذرات اکسید فلزی و غیره اشاره کرد.

## ۲۱- سنتز زیستی نانومواد

یکی از روشهای سنتز نانومواد سنتز سبز می‌باشد که در مقایسه با روشهای فیزیکی و شیمیایی، غیر سمی و بدون آلودگی، سازگار با محیط زیست و پایدارتر می‌باشند. در این روش از گیاهان و موجودات زنده مانند جلبک‌ها، سیانوباکتری‌ها، باکتری‌ها، ویروس‌ها، مخمرها، قارچ‌ها استفاده می‌شود. از موجودات بیولوژیکی یا عصاره‌های آنها برای سنتز سبز نانوذرات فلزی از طریق کاهش زیستی ذرات فلزی که منجر به سنتز نانوذرات می‌شود، استفاده می‌شود.

اگرچه روش‌های سنتز شیمیایی مزایای متعددی دارد ولی استفاده بیش از حد از حلال‌ها، سورفکتانت‌ها و سایر مواد شیمیایی مانع کاربرد آنها برای سنتز نانوذرات می‌شود. از طرفی استفاده از مواد شیمیایی سمی روی سطح نانوذرات و حلال‌های غیرقطبی در مسیر سنتز باعث محدودیت کاربرد آنها در زمینه‌های پزشکی شده است. به منظور تلاش برای دستیابی به روشی سازگار با محیط زیست و کم هزینه از پتانسیل مواد بیولوژیکی برای سنتز نانوذرات فلزی استفاده شده است. سنتز بیولوژیکی (سبز) شامل کاهش یون‌های فلزی با استفاده از عصاره یا توده‌ی بیولوژیکی به عنوان منبع کاهنده به صورت برون‌سلولی و درون‌سلولی است.

جدا از هزینه کم و دوستدار محیط زیست بودن، فایده‌ی روش‌های بیولوژیکی بیش از روش‌های فیزیکی و شیمیایی سنتی است که شامل کاتالیز کردن واکنش‌ها در محیط آبی در دما و فشار استاندارد و انعطاف‌پذیری فرایند که تقریباً قابلیت هر تنظیمی را در هر مقیاسی را دارد.

از بین مواد بیولوژیکی، استفاده از عصاره یا توده‌ی گیاه، به عنوان روشی دوستدار محیط زیست روشی قابل اعتمادتر برای سنتز سبز نانوذرات است. از جمله فایده‌های سنتز سبز به کمک گیاهان نسبت به سایر مواد بیولوژیکی شامل موارد زیر است:

- ✓ دسترسی آسان
- ✓ امنیت در دسترسی
- ✓ مقرون به صرفه بودن
- ✓ فرایند ساده تک مرحله‌ای
- ✓ ساخته شده از متابولیت‌های گوناگون موثر در فرایند کاهش
- ✓ حذف مرحله سخت کشت سلولی
- ✓ تسریع در سنتز
- ✓ محیط زیست دوستانه‌تر
- ✓ نانوذرات پایدارتر
- ✓ کنترل بهتر نسبت به سایز و شکل نانوذرات
- ✓ مناسب برای سنتز نانوذرات در مقیاس بزرگ

برای سنتز سبز نانوذرات گیاهان می‌توانند به صورت تازه یا به صورت خشک شده مورد استفاده قرار گیرند. به طور کل توده یا عصاره‌ی گیاه با محلول نمک فلزی در دمای اتاق و pH دلخواه، همراه یا بدون تحریک کننده مخلوط شده و در مدت زمان کوتاهی سنتز نانوذرات کامل خواهد شد. بخش‌های مختلف گیاه مثل ساقه، برگ، گل، میوه، ریشه و دانه و غیره برای سنتز نانوذرات فلزی

استفاده شده‌اند. ترکیبات موجود در عصاره‌های گیاهی با دارا بودن پتانسیل فعالیت‌های بیولوژیکی یک منبع طبیعی مهم در سنتز نانوذرات بوده و به عنوان عوامل کاهنده و پایدار کننده این نانوذرات عمل می‌کنند. کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و کوآنزیم‌های موجود در گیاهان پتانسیل کاهش نمک فلزات و تبدیل آنها به نانوذرات را دارند. مواد کاهنده در این روش اجزاء بیولوژیکی بوده و این فرایند توسط گروه‌های موجود در سلول مثل، فنول، آمین، کربونیل و آمید، پروتئین، آلکالوئید، ترپنوئید، فلاونون و سایر عوامل کاهنده انجام می‌شود. معمولاً بیش از یکی از این گروه‌ها و عامل‌ها ممکن است مسئول تولید نانوذرات فلزی باشند و ترکیب این گروه‌ها و عامل‌ها در هر نوع ماده‌ی بیولوژیکی متفاوت است. توضیح دقیق مکانیسم مرتبط با سنتز سبز نانوذرات سخت بوده و هنوز به طور کامل درک نشده است.

این روش سنتزی دوستدار محیط زیست برای تولید نانوذرات در مقیاس تجاری و کاربردهای مرتبط با سلامتی مناسب می‌باشند. سنتز سبز نانوذرات نسبت به سنتز شیمیایی مزایایی مانند سادگی، هزینه کم، سازگاری برای کاربردهای پزشکی و دارویی را دارا است. نانوذرات فلزی تولید شده به روش سبز دارای طیف وسیعی از کاربردهای دارویی می‌باشند. از جمله این کاربردها می‌توان به تحویل دارو یا ژن، تشخیص بیماری‌ها یا پروتئین‌ها و مهندسی بافت اشاره کرد.



## ۲۲- اثرات سمی مواجهه با نانومواد

امروزه نانوذرات کاربرد گسترده‌ای در علوم مختلف از جمله الکترونیک، مکانیک، زیست‌شناسی، پزشکی و شیمی دارند. بسته به نوع تولید، نانوذرات می‌توانند از طریق استنشاقی، پوستی و گوارشی وارد بدن شوند که این مورد باید مورد توجه قرار گیرد. به دلیل تنوع زیاد نانوذرات و خصوصیات آن‌ها اطلاعات اندکی در مورد اثرات سم‌شناسی و زیستی نانوذرات، خصوصاً در رابطه با راه‌های تماس و انتقال آن‌ها به بدن و پاسخ بدن به نانوذرات وجود دارد. اندازه ذره، سطح ناحیه‌ای و سطح شیمیایی به عنوان عوامل کلیدی در ایجاد اثرات بهداشتی و سم‌شناسی مطرح هستند. افرادی که به طور مستقیم یا غیرمستقیم در معرض آلودگی نانوذرات هستند ممکن است به بیماری‌های التهابی، گوارشی، پوستی، سرطان و بیماری شدید ریوی مبتلا شوند؛ بنابراین ضرورت برنامه‌ریزی و اطلاع‌رسانی در خصوص راه‌های مواجهه با نانوذرات و اثرات آن‌ها بر روی سلامتی و محیط‌زیست حائز اهمیت است.

به دلیل خصوصیات منحصر به فردی مانند اندازه بسیار کوچک و نسبت سطح به جرم زیاد، ممکن است افرادی که با این ذرات تماس داشته باشند دچار خطرات و مشکلات بهداشتی بالقوه‌ای شوند.

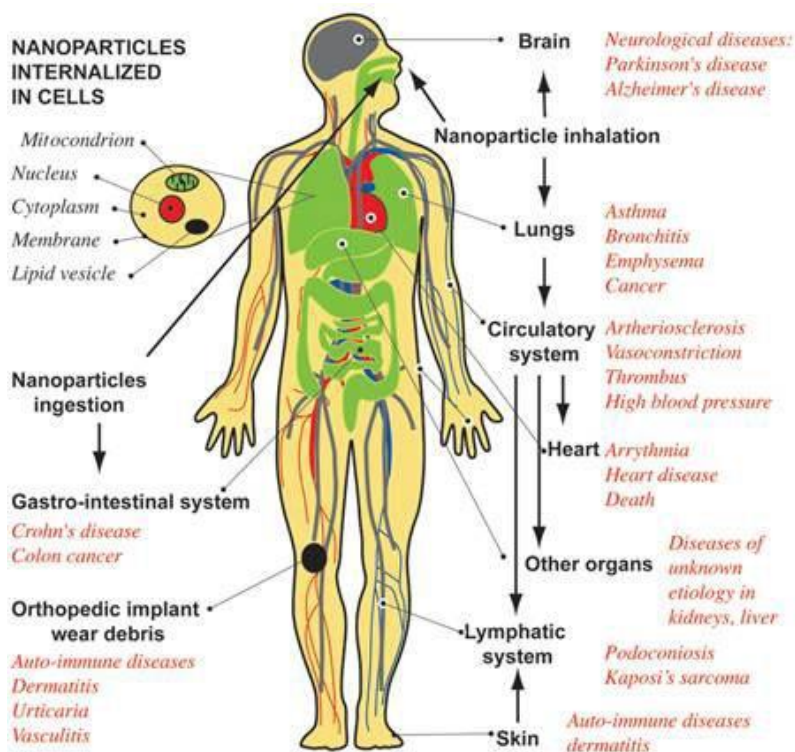
### بررسی راه‌های تماس: مواجهه شغلی

از جمله راه‌های تماس با این مواد مواجهه شغلی است به این صورت که تماس با مواد در محیط کار در طی تهیه، تولید یا بسته‌بندی این مواد یا به واسطه استفاده از آن‌ها در محیط شغلی صورت می‌گیرد. روش‌های متداول بسیاری برای تولید نانوذرات، طی واکنش‌های شیمیایی در فرایندهای حالت جامد، مایع و گاز توسعه یافته است. در حالت جامد با خرد کردن ذرات، سطح تماس افزایش می‌یابد. همچنین در فرایندهای گازی نانوذرات به شکل پودر یا محلول تهیه می‌شوند. هر کدام از این روش‌های تولید در صنایع احتمال بروز خطرات مواجهه شغلی را ایجاد می‌کنند. اگرچه تولید ذرات نانو به طور خاصی در فضاهای بسته انجام می‌شود؛ با این حال خطر تماس با این ذرات در فضای کار وجود دارد. از جمله راه‌های تماس شغلی با نانوذرات، کار با نانومواد مایع بدون حفاظت کافی و نظافت سامانه‌های (سیستم‌های) جمع‌آوری گردوغبار است. تماس با ذرات نانو در مشاغل حمل‌ونقل، نظافت، نگهداری روزمره وسایل، مرتب کردن، ذخیره داخل مخازن و ..... دیده می‌شود.

### بررسی عوامل مؤثر در اثرگذاری تماس

مطالعات نشان می‌دهد ذرات کمتر از یک میکرون با حلالیت کم به سرعت در سلول‌های ریوی نفوذ کرده و سبب سمیت بیشتری می‌شوند. اثرات هواویزهای (aerosols) نانوذره بسیار کم و وابسته به اندازه ذرات و مدت زمان مواجهه است، زمانی که مواد به مقیاس نانو تبدیل می‌شوند در خواص شیمیایی، زیستی و فعالیت‌های کاتالیستی آن‌ها تغییراتی ایجاد می‌شود. موادی که در حالت توده‌ای بی‌خطر هستند زمانی که به حالت نانو تبدیل می‌شوند ممکن است سمی و خطرناک باشند؛ به‌علاوه اندازه کوچک نانوذرات باعث می‌شود تا این مواد بتوانند بر سدهای دفاعی بدن غلبه کنند. عامل دیگری که باعث نگرانی در مورد مواجهه با نانوذرات است، این است که نانوذرات قادرند به دیگر آلاینده‌های خطرناک در آب یا هوا متصل شوند یا با آن‌ها واکنش دهند و در نتیجه انتقال آن‌ها در بدن تسهیل گردد. در ارزیابی خطرات مواجهه با نانوذرات مواردی مانند اندازه و توزیع، شکل، خواص، بار سطحی، جرم، غلظت و

توزیع آن‌ها در بدن مؤثر است. این نانوذرات برای سلامت انسان و سایر موجودات کاملاً بی‌خطر نیستند. به دلیل جذب سریع نانوذرات از طریق پوست، تنفس و سلول‌های مخاطی غشا و سپس توزیع در بافت‌های هدف، نانوذرات باعث اختلال در عملکرد قسمت‌های مختلف بدن می‌شوند. ارتباط بین اندازه ذرات می‌تواند روی ویژگی‌های زیستی و راه‌های مختلف مواجهه اثر بگذارد. کاهش اندازه ذرات باعث افزایش ناگهانی در جذب یا سمیت می‌شود، این اثرات ابتدا کم و جزئی هستند ولی چنانچه ورود نانوذرات به بدن ادامه یابد به اثرات غیرقابل برگشت تبدیل می‌شوند. علاوه بر این به دلیل جدید بودن این مواد، مسمومیت‌های جدید و ناشناخته‌ای ممکن است به وجود آید. مسیرهای تماس با بدن بسته به نوع ترکیبات نانوذرات می‌تواند از طریق راه‌های تنفسی، گوارشی، خونی و پوستی رخ دهد (شکل ۱).



شکل ۱- راه‌های ورود نانوذرات به بدن و اثرات آن‌ها

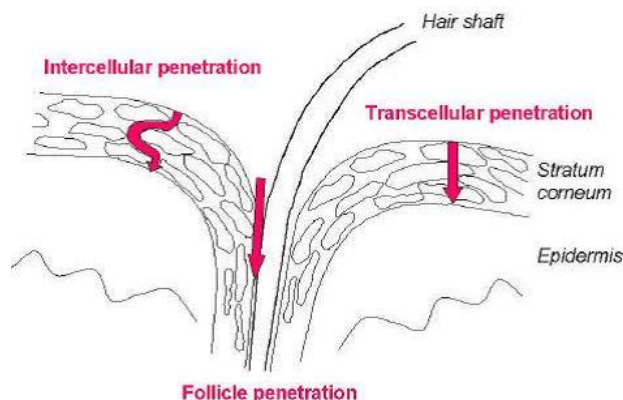
### راه‌های شایع ورود نانوذرات به بدن و اثرات آن‌ها

سامانه تنفسی یکی از شایع‌ترین راه‌های ورود نانوذرات به داخل بدن موجودات زنده است. مطالعات نشان داده‌اند که سمیت ریوی ناشی از نانوذرات بیشتر از ذرات میکرومتری است؛ بنابراین نانوذرات استنشاقی قادرند تمام قسمت‌های دستگاه تنفسی انسان از ناحیه حلق و بینی، راه‌های هوایی و مناطق کیسه‌های هوایی را هدف قرار دهند. همچنین ذرات پایدار با اندازه کمتر از صد نانومتر، پس از استنشاق می‌توانند آسیب‌های جدی ایجاد کنند. ذرات استنشاق شده تمایل زیادی به رسوب کردن در مجاری تنفسی و ریه‌ها دارند که این تمایل در افراد مبتلا به آسم و سایر عارضه‌های تنفسی بیشتر است. مطالعات حیوانی نشان می‌دهد که استنشاق نانوذرات سبب التهاب ریه می‌شود. تماس مداوم و زیاد با نانوذرات سبب بروز بیماری‌های تنفسی از قبیل برونشیت، تصلب بافت‌ها یا حتی سرطان ریه در حیوانات آزمایشگاهی می‌شود. شواهد نشان می‌دهد سطح فعال و مقدار نانوذرات استنشاق شده اثرات مخربی ایجاد می‌کنند که نقش تعیین‌کننده‌ای دارند. طبیعت شیمیایی و بار الکتریکی نانو ذرات نیز از عوامل تعیین‌کننده دیگر در میزان خطر

آن‌ها در صورت استنشاق است. نانوذرات علاوه بر بیماری‌های تنفسی می‌توانند سبب بروز بیماری‌هایی در سامانه قلبی عروقی انسان شوند، بیماری‌های قلبی ممکن است ناشی از تغییر در عملکرد شش‌ها بوده یا به نفوذ نانوذرات به بافت ریه مرتبط باشد. مطالعات حیوانی نشان داده است که تماس با نانوذرات سبب ورود این مواد از طریق عبور از مخاط و عصب بویایی به مغز می‌شود. در بعضی از موارد ممکن است اثر یک ماده خاص اثر منفی نانوذرات را تشدید کند؛ به عنوان مثال حضور ذرات بزرگ نیکل در کنار نانوذرات این ماده، آسیب ریوی و التهاب آن را افزایش می‌دهد که نه تنها سطح ویژه نانوذرات نیکل در اثرات مخرب آن نقش دارد بلکه یون‌های نیکل نیز اثر مهمی در ایجاد مسمومیت دارند. ارتباطی بین مواجهه انسان با نانوذرات نیکل و سرطان ریه وجود دارد که این اثر در حضور مواد محلولی که حاوی نیکل هستند، خود را بیشتر نشان می‌دهد. مطالعات زیادی بر روی حیوانات آزمایشگاهی حاکی از آن است که تماس با ترکیبات نانو ممکن است باعث تغییرات آسیب‌زاد (pathologic) ریه از جمله سرطان‌ها، التهاب، فیبروز و مشکلات تنفسی شود. تحقیق بیشتری برای اثرات مواجهه ناشی از ذرات نانو لازم و ضروری است.

از دیگر راه‌های مواجهه با نانوذرات، نفوذ از طریق پوست است. این مسئله در انسان از اهمیت بیشتری برخوردار است زیرا تماس پوستی با نانوذرات در مواجهه شغلی (در طی تمیز کردن تجهیزات و تعمیر و نگهداری دستگاه‌ها) یا استفاده از نانوذرات در لوازم آرایشی (کرم‌های ضدآفتاب حاوی نانوذرات اکسید تیتانیوم و اکسید روی) ممکن است رخ دهد. روپوست (epidermis)، پوست (dermis) و لایه زیرجلدی پوست به عنوان یک مانع سخت نسبت به نفوذ سموم خارجی و ذرات با اندازه میکرون به بدن مطرح هستند؛ با این حال، استفاده از سد پوستی در برابر نانوذرات هنوز هم بسیار مورد توجه است. مهم‌ترین استفاده از نانوذراتی همچون اکسیدهای فلزی، در مواد آرایشی - بهداشتی فلزی است. مطالعات نشان داده‌اند که نانوذرات تشکیل‌دهنده این مواد هشت ساعت پس از مصرف می‌توانند از طریق غشا وارد سلول شوند، این مسئله در مورد خرگوش و موش به اثبات رسیده است. این نانوذرات با ورود به درون سلول و انجام واکنش‌های کاتالیز شده نوری می‌توانند سبب از بین رفتن اسیدهای نوکلئیک و سایر اجزای سلولی شوند.

راه دیگر نفوذ پوستی نانوذرات به درون سلول‌های انسان، از طریق نقل و انتقال و کار کردن با این مواد در آزمایشگاه‌ها و صنایع است؛ به عنوان نمونه نفوذ نانولوله‌های کربنی به بدن کسانی که در آزمایشگاه‌های مربوطه کار می‌کنند، مؤید این مسئله است (شکل ۲). نانوذرات ممکن است از طریق مواد خوراکی و دارو وارد دستگاه گوارشی شده و به بدن راه یابند. به دلیل استفاده گسترده از این مواد در محصولات مصرفی، ممکن است نانوذرات از طریق زنجیره غذایی وارد بدن انسان شود. یکی از آسان‌ترین و مهم‌ترین راه‌های ورود نانوذرات به درون بدن انسان استفاده از سامانه‌های دارورسانی است. تعداد زیادی از نانومواد به عنوان ترکیبات دارورسان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. استفاده از این سامانه‌ها به عنوان یکی از کاربردهای مهم فناوری نانو مطرح است. حساسیت شدید، اثر جانبی رایج بعد از استفاده از این مواد است.



شکل ۲- راه‌های نفوذ مواد از طریق پوست

### بحث و نتیجه‌گیری

نانوذرات به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به عنوان یکی از آلاینده‌های مهم در ایجاد سمیت بر عضوهای مختلف بدن مطرح هستند، تحقیقات بیشتری برای شناسایی خطرهای زیست‌محیطی و ایمنی نانوذرات مورد نیاز است چرا که امکان استنشاق نانوذرات و جذب آن‌ها از راه‌های مختلف و تجمع آن‌ها در بدن و محیط‌زیست وجود دارد که می‌تواند سلامتی افراد را تحت‌الشعاع قرار دهد. ارزیابی نوع مواجهه و شناسایی ویژگی‌های خطر برای نانوذرات، نیازمند در نظر گرفتن ایمنی افراد در طی تماس شغلی برای تولید نانوذرات بسته به شرایط ساخت (synthesis)، فرمول‌بندی (formulation)، حمل‌ونقل، ذخیره و طول مدت زمان تماس در مصرف‌کنندگان دارد و باید به خطرهای بالقوه نانومواد توجه کرد. ایمنی نانوذرات نیازمند آگاهی در رابطه با اثرات این مواد بر انسان و محیط‌زیست، شناخت کامل مواد و اثرات سم‌شناسی آن‌هاست؛ به هر حال آگاهی عموم و اطلاع‌رسانی به طور قابل‌توجهی برای جنبه‌های سم‌شناختی نانوذرات حائز اهمیت است.

به‌طور کلی نانوذرات همانند یک شمشیر دولبه دارای اثرات مفید و مضر هستند که می‌توان با رعایت اصول صحیح کار با نانوذرات از خطرات آن‌ها کم کرد. جهت کنترل راه‌های مواجهه با اثرات مضر نانوذرات در محیط کار باید از تماس پوست با نانوذرات یا محلول‌های حاوی نانوذرات با استفاده از دستکش، عینک ایمنی و لباس آزمایشگاه جلوگیری کرد. همچنین شستشوی دست‌ها و رعایت بهداشت فردی در محیط کار با نانوذرات، دفع و انتقال زباله‌های نانوذرات طبق اصول زباله‌های شیمیایی خطرناک ضروری است؛ علاوه بر موارد بیان‌شده، وسایل مورد استفاده در کار کردن با نانوذرات باید قبل از استفاده مجدد، تعمیر یا از نظر وجود آلودگی بررسی شوند.

تحقیقات در زمینه نانو و توسعه و ارتقای این فناوری به‌طور گسترده‌ای در دهه‌های اخیر افزایش یافته است ولی اطلاعات کمی در زمینه خطرات بالقوه انسانی وجود دارد. گرچه فناوری نانو باعث انقلاب و تحول گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌ها شده است؛ با این حال کاهش سمیت و خطرات مواجهه با نانوذرات از اهداف اصلی این حوزه است.

