

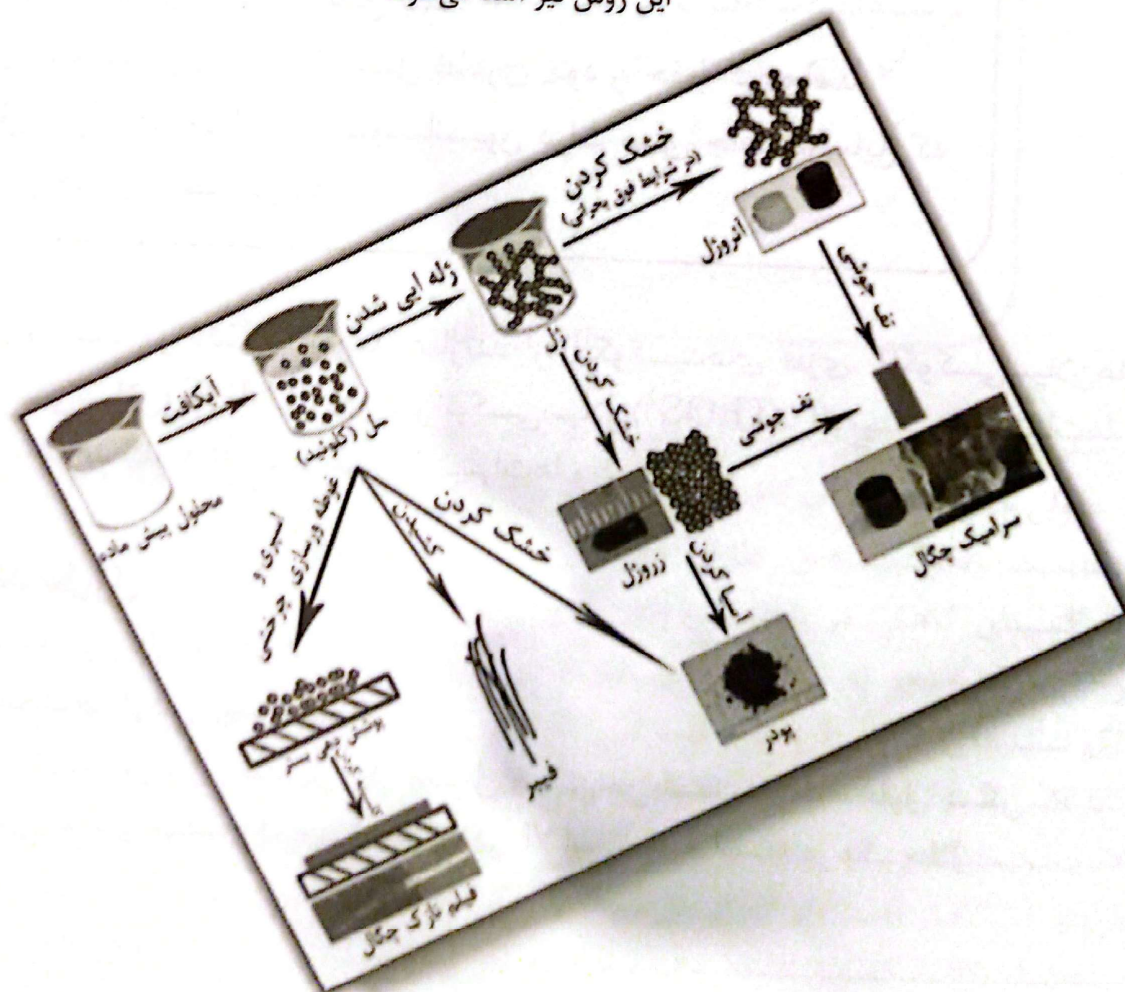
فصل ششم:

روش سل - ژل

روش سل - ژل برای تولید ذرات سرامیکی و اکسید فلزی همگن با خلوص بالا به کار می‌رود. در واقع سل - ژل عبارت است از سوسپانسیون ذرات معلق جامد در مایع که شکل خود را حفظ می‌کند.

فرایند سل - ژل از هفت مرحله تشکیل شده است که بنابر نوع محصول می‌توان برخی از مراحل را حذف کرد. این روش، برای ساخت اکسید فلزات یک روش ایده‌آل محسوب می‌شود. چرا که در این روش محصولات همگن و با درجه خلوص بسیار بالا بدست می‌آید. البته باید عنوان کرد که این روش به دلیل پیش‌ماده‌های گران قیمت (آلکوکسید فلزات)، ممکن است در برخی موارد، مقرون به صرفه نباشد.

خواننده در این فصل، با مبانی روش سل - ژل و روش پچینی که بهینه شده‌ی روش سل - ژل است، آشنایی پیدا می‌کند. همچنین با کاربردها، مزایا و معایب این روش نیز آشنا می‌شود.^۱



۶-۱. مقدمه

روش سل - ژل^۱ برای تولید ذرات سرامیکی و اکسید فلزی همگن با خلوص بالا به کار می‌رود. اگرچه تاریخچه فرایندهای سرامیکی بر پایه علم شیمی به چهار هزار سال قبل از میلاد مربوط می‌شود، اما مفهوم کنترل شکل و ساختار مولکولی سرامیک‌ها و شیشه‌ها با استفاده از شیمی سل - ژل، احتمالاً توسط مطالعات ابلمن^۲ و گراهام^۳ بر روی ژل سیلیکا در اواسط دهه ۱۸۰۰ مربوط می‌شود. همچنین کاسا توانست در سال ۱۸۷۰ ژل‌های آلومینا را تولید کند.

سل کلئیدهای معلق در مایع است.

ژل سوسپانسیونی است که شکل ظاهری خود را حفظ کرده باشد.

سل - ژل عبارت است از سوسپانسیون ذرات معلق جامد در مایع که شکل خود را حفظ می‌کند.

پیش‌ماده‌های مناسب در تشکیل کلئید عبارتند از: آلکوکسیدهای فلزی، آلکوکسی‌سیلان‌ها مانند تترا متوکسی‌سیلان (TMOS)^۴ و تترا اتوکسی‌سیلان (TEOS)^۵، آلومینات‌ها، تیتانات‌ها، کمپلکس‌ها، بورات‌ها، کلریدها، اکسوکلریدها، نیترات‌ها و غیره.

۶-۲. فرایند سل‌ژل

مراحل فرایند سل‌ژل عبارت است از:

۶-۲-۱. مخلوط کردن پیش‌ماده‌ها^۶

اولین گام در فرایند سل - ژل تشکیل یک محلول همگن می‌باشد. ساخت محلول همگن که از حل کردن پیش‌سازهای مناسب (مانند آنچه که در بالا اشاره شده است) در یک حلال مناسب

- 1- Sol - Gel
- 2- Ebelman
- 3- Graham
- 4- Tetramethylorthosilicate
- 5- Tetraethyl orthosilicate

آلکوکسیدهای فلزی در آب و بسیاری از حلال‌های دیگر انحلال‌ناپذیر اند و باید در حلال‌های دیگر مثل الکل‌ها حل شوند. بنابراین انتخاب حلال مناسب از اهمیت برخوردار است. معمولاً حلال مورد استفاده، بخشی از ساختار نهایی ژل را تشکیل می‌دهد، بنابراین انتخاب حلال بر روی خصوصیات محصول، به ویژه سطح ویژه آن تاثیر می‌گذارد.

۲-۲-۶. فرایند آب‌کافت و شکل‌دهی^۱ (تشکیل سل)

با استفاده از فرایند تغلیظ یا افزایش ناگهانی pH، فرایند آب‌کافت و متراکم شدن ترکیبات آلکوکسی فلزات آغاز می‌شود.

سرعت آب‌کافت و تراکم از جمله پارامترهای مهم دیگری است که خواص محصول نهایی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با استفاده از آب‌کافت آهسته‌تر و کنترل شده‌تر، ذراتی با اندازه کوچک‌تر تشکیل می‌شود.

سرعت‌های آب‌کافت و تراکم به عوامل زیر بستگی دارد:

- ✓ الکترونگاتیوی اتم‌های فلزی
- ✓ گروه آلکوکسی
- ✓ نوع حلال
- ✓ ساختار مولکولی آلکوکسید فلزی

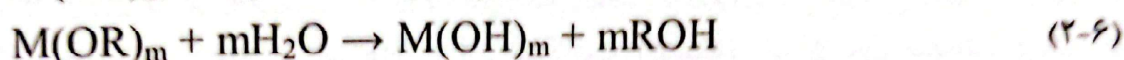
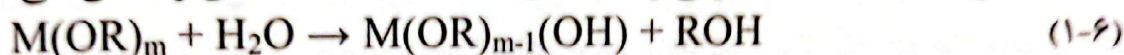
فرایند آب‌کافت در فلزات الکترونگاتیوتر نسبت به دیگر فلزات، با سرعت کم‌تری انجام می‌شود. به عنوان مثال سرعت آب‌کافت $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ پنج برابر بیشتر از ترکیب $\text{Si}(\text{OEt})_4$ است. حساسیت آلکوکسیدهای فلزی نسبت به فرایند آب‌کافت با افزایش اندازه‌ی گروه‌های آلکوکسیدی کاهش می‌یابد. گروه‌های کوچک‌تر آلکوکسی به راحتی با آب واکنش داده و در برخی مواقع منجر به رسوب‌گذاری غیر قابل کنترل می‌شود. برای اجتناب از این فرایند باید آلکوکسیدهای فعال را پایدار کرد. این کار به راحتی از طریق تغییر شیمیایی و یا تشکیل کمپلکس با ترکیبات هیدرواکزالات انجام می‌شود.

همچنین هنگامی که عدد کوئوردیناسیون اطراف فلز مرکزی در آلکوکسید افزایش می‌یابد، فرایند آب‌کافت آهسته‌تر انجام می‌شود. بنابراین آلکوکسیدهایی که الیگومر تشکیل می‌دهند، سرعت آب‌کافت کمتری دارند و در نتیجه به کار بردن و کنترل کردن آن‌ها آسان‌تر خواهد بود. اغلب از n -بوتوکسید، به عنوان پیش‌ساز اکسیدهای مختلف مانند TiO_2 و Al_2O_3 استفاده می‌شود. چرا که این گروه بزرگترین گروهی است که از الیگومر شدن، جلوگیری نمی‌کند.

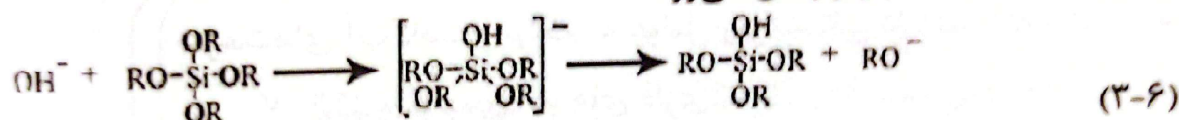
استفاده از اتمسفر خشک، در تمام طول فرایند ضروری است. چرا که از آب کافت سریع و رسوبگذاری غیر قابل کنترل، جلوگیری می کند. زیرا اغلب آلوکسیدهای فلزی به راحتی با آب واکنش می دهند.

اگر سرعت واکنش آب کافت پایین باشد می توان از کاتالیزورهای اسیدی یا بازی استفاده کرد. این کار باعث بهبود سرعت فرایند می شود. ژل های که برای ساخت آن ها از کاتالیزورهای اسیدی استفاده کرده اند، غالباً خطی و با دانسیته ی بالا هستند و ژل های با کاتالیزورهای بازی عموماً منشعب اند. در ابتدا واکنش های آب کافت به صورت زیر انجام می پذیرد:

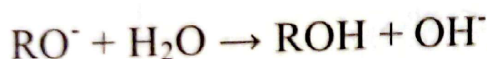
معادله (۱-۶) نشان دهنده آب کافت جزئی و معادله ی (۲-۶) آب کافت کامل را نشان می دهد.



در محیط اسیدی سرعت آب کافت، بر سرعت تراکم غلبه دارد. آب کافت اسیدی یک فرایند سریع است که منجر به تجزیه کامل آلوکسید می شود. آب کافت در محیط بازی یک واکنش کند و ناقص است که با مکانیسم زیر پیش می رود:



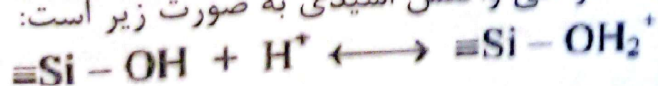
(۴-۶)



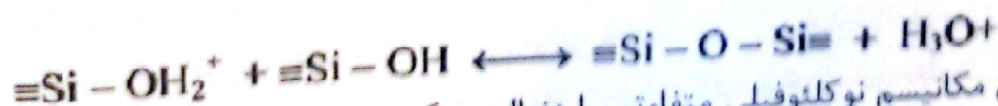
۳-۲-۶. ژل شدن^۱

فرایند آب کافت آلوکسید به طور همزمان با فرایند متراکم شدن همراه است. سرعت تراکم و مکانیسم آن با pH و نوع کاتالیزور تغییر می کند. معمولاً سرعت آب کافت در pH های کم، بالا است و این در حالی است که سرعت تراکم با افزایش pH افزایش می یابد. واکنش متراکم شدن در pH کمتر از ۱/۵، متوقف می شود و محصولات با زنجیره ی کوتاه تشکیل می شود. میزان آب سرعت تراکم مشاهده شده برای ترکیب $Si(OH)_4$ در طی واکنش اسیدی به صورت زیر است:

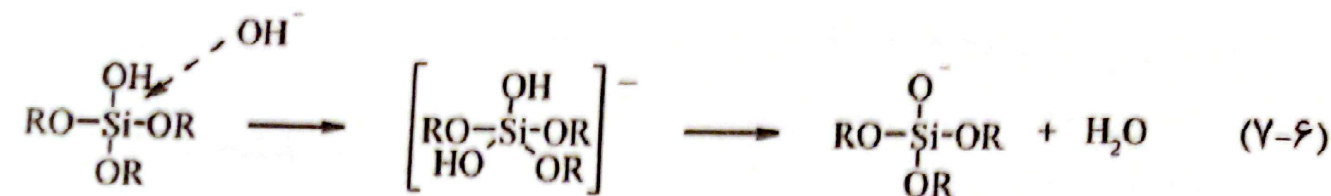
(۵-۶)



(۶-۶)



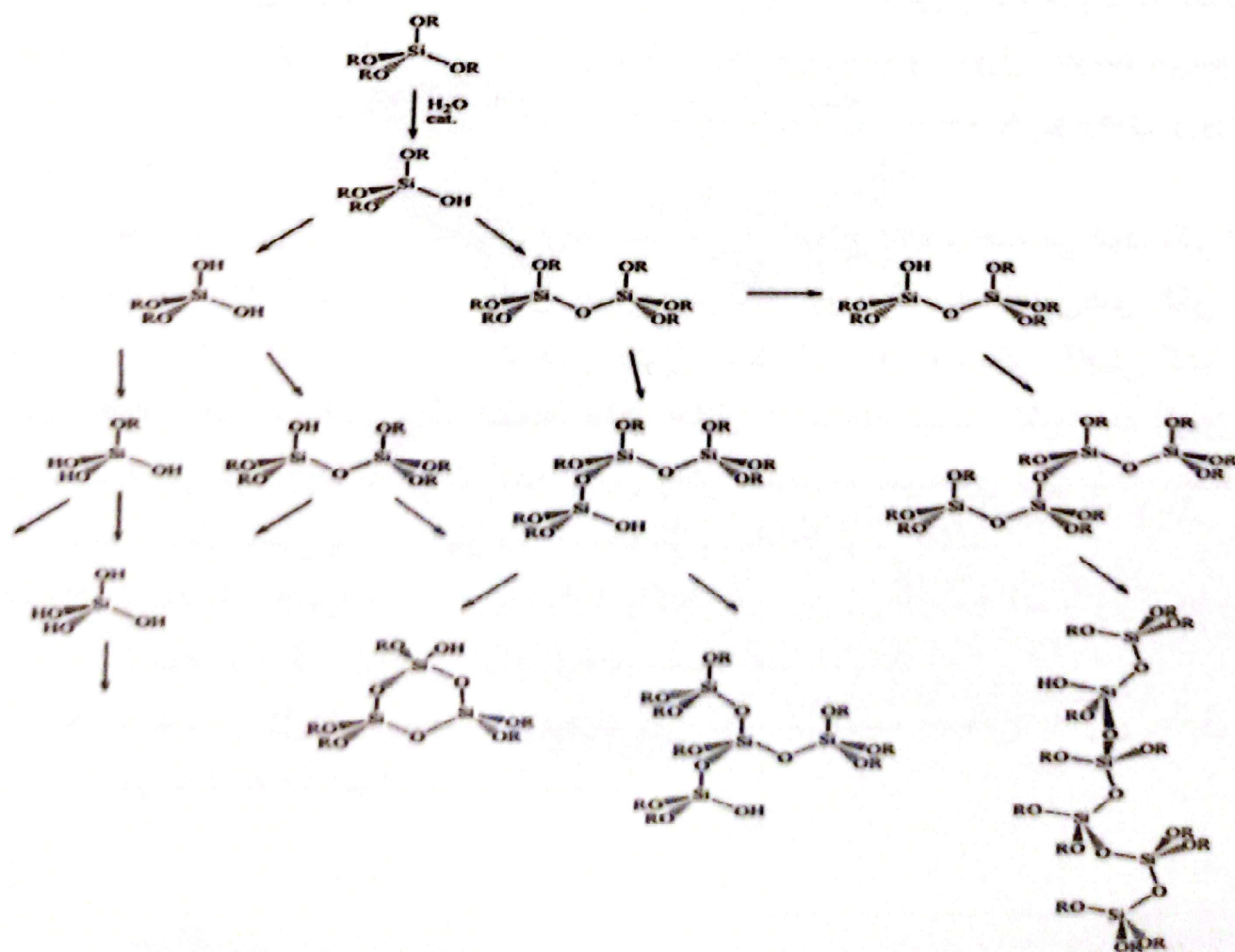
تراکم در محیط بازی مکانیسم نوکلئوفیلی متفاوتی را دنبال می کند.



۲۲۱

۴-۲-۶. عمل آوری^۱

این اصطلاح برای رشد پیوندها، بعد از نقطه ژل شدن به کار می‌رود. تغییرات ساختاری بعد از تشکیل ژل تمام نمی‌شود و پایداری تکمیلی ماتریکس در طول دوره رشد اتفاق می‌افتد. در واقع در مرحله عمل آوری محیط واکنش این فرصت را پیدا می‌کند تا زنجیره‌های واکنش آب‌کافت را کامل کند. ممکن است این فرایند بیشتر از یک هفته نیز به طول انجامد. این زمان طولانی باعث می‌شود تا از ترک خوردن سطوح جلوگیری شود زیرا تغییرات ناگهانی تبخیر حلال و یا شوک دمایی باعث ایجاد ترک بر روی سطوح ژل و در نتیجه تغییر ساختار آن می‌شود. شکل (۱-۶) طرح شماتیکی از فرایند آب‌کافت، ژلهایی شدن و عمل آوری را نشان می‌دهد.



۶-۲-۵. خشک کردن^۱

این مرحله به دلیل تغییرات بسیاری که در ساختار ژل رخ می دهد، بسیار پیچیده است. مواد باقیمانده واکنش های بالا شامل آب، الکل، حلال و آلوکسیدهای ناشی از آب کافت ناقص می باشند. مواد باقیمانده های که به طور فیزیکی جذب ژل شده اند، در مرحله خشک شدن برداشته می شوند. اما مواد زائدی که به صورت شیمیایی پیوند برقرار کرده اند، در ساختار ژل باقی می مانند. فرایند خشک کردن به چهار مرحله مجزا تقسیم می شود:

۱. مرحله با سرعت ثابت
۲. نقطه بحرانی
۳. اولین مرحله کاهش سرعت
۴. دومین مرحله کاهش سرعت

در هر یک از این مراحل، ژلی با ویژگی های منحصر به فرد بدست می آید. هنگامی که خشک کردن در شرایط عادی انجام گیرد، شبکه ژل در اثر فشار موئینگی جمع می شود. این محصول هیدروکسیدی به دست آمده زروژل^۲ نامیده می شود.

با استفاده از شرایط فوق بحرانی حلال به کار رفته، می توان ژل های با درصد تراکم کمتر بدست آورد. چرا که در این شرایط هیچ فشار موئینگی و مرز بخار - مایعی وجود ندارد. در نتیجه محصول هیدروکسیدی به دست آمده با این روش متخلخل است و آئروژل^۳ نامیده می شود. پودرهای آئروژل معمولاً متخلخل تر اند و مساحت سطح بالاتری نسبت به پودرهای زروژل مشابه خود دارند.

در عمل تعداد بسیاری از نانوذرات اکسیدی بوسیله آئروژل اصلاح شده ساخته می شود. یکی از این اصلاحات اضافه کردن میزان زیادی هیدروکربن های آروماتیک به محلول های الکل - متوکسید پیش از فرایند آب کافت و تشکیل الکوژل است. این کار به منظور کاهش کشش سطحی حلال انجام می گیرد و در نتیجه حذف حلال در مرحله تبدیل الکوژل به آئروژل آسان تر انجام می شود. مواد به دست آمده از این روش نسبت به نمونه های تهیه شده توسط آئروژل مساحت های سطح بزرگ تر، بلورهای کوچک تر و متخلخل تر می باشند.

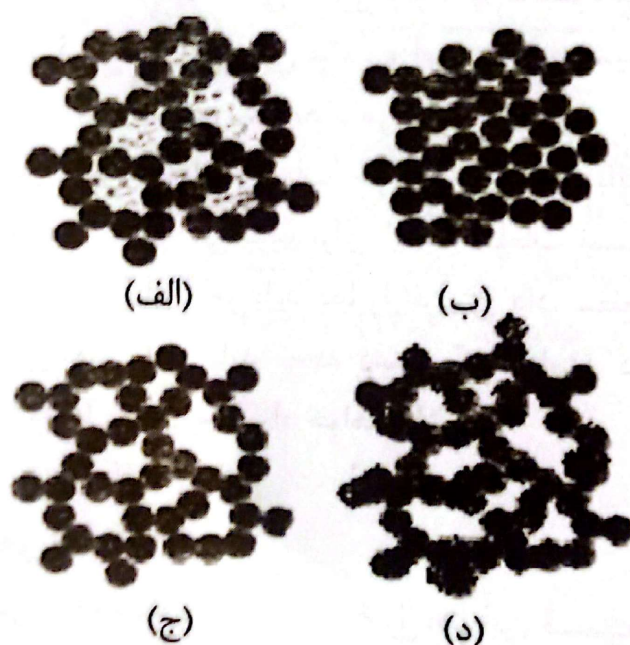
با استفاده از تغییرات متنوع در حلال و شرایط واکنش می توان ژل های مختلف با ویژگی ها و خصوصیات متنوع تهیه کرد. برخی از انواع ژل های بدست آمده عبارتند از:

• هیدروژل: ژل ها را عموماً در محیط آبی تهیه می کنند، اصطلاح به ژلی اطلاق می شود که حفرات آن توسط آب پر شده اند.

◀ الکوژل: ژلی که حفرات آن توسط الکل پر شده باشد. ژلهائی که از خشک کردن الکوژل بدست می آیند، دارای حفرات بیشتر است و شکستگی کمتری در ساختار در هنگام خشک کردن اتفاق می افتد.

◀ گزروژل: به ژلی گفته می شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده باشد. به گونه ای که ساختار کمی متراکم تر و فشرده تر شده باشد، و چروکیدگی نسبت به وضعیت هیدروژل در آن مشهود است. در ضمن سطح ویژه آن کاهش یافته است.

◀ آئروژل: در واقع نوعی ژل خشک است. بدین ترتیب که محلول داخل ژل خارج شده است به گونه ای که هیچ فشردگی یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً بدین صورت تهیه می شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می دهند. بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد و ژل با سطح ویژه بالا با حفظ ساختار در حالت هیدروژل بدست می آید.



شکل ۶-۲. انواع مختلف ژل. الف) هیدروژل ب) زروژل ج) آئروژل د) زروژل با دانسیته متوسط

۶-۲-۶. آب زدایی یا تثبیت شیمیایی^۱

در مرحله آبگیری، گروه های $M-OH$ واقع در سطح ژل از بین می رود. این مرحله باعث ناپایداری ژل می شود. معمولاً برای پایداری ژل و نیز رسیدن به اکسید فلز، ژل را تا دماهای ۸۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه می کنند.

۶-۲-۷. متراکم کردن^۱

این مرحله شامل متراکم سازی و تخریب ژل در دماهای بسیار بالا ($800 >$ درجه سانتی گراد) است. در این مرحله حفرات شبکه و نیز مواد آلی باقیمانده در ژل از بین می‌رود. این مرحله عموماً برای ساخت سرامیک‌ها و یا شیشه‌های بسیار متراکم به کار می‌رود. به عنوان مثال در مورد ژل سیلیکا همراه با حرارت دادن فرایندهای زیر اتفاق می‌افتد:

◀ بازجذب فیزیکی حلال و آب از سطوح دیواره‌های میکرو حفره‌ها ($100-200$ درجه سانتی گراد)

- ◀ تجزیه گروه‌های آلی به CO_2 ($300-500$ درجه سانتی گراد)
- ◀ فروریختن حفره‌های کوچک ($400-500$ درجه سانتی گراد)
- ◀ فروریختن حفره‌های بزرگ ($700-900$ درجه سانتی گراد)
- ◀ تراکم پیوسته ($700-1000$ درجه سانتی گراد)

در این مرحله باید دقت شود که مواد آلی خارج شوند و محصولات تجزیه نشود. در انجام عملیات حرارتی نامناسب، گروه‌های آلی باقی مانده و آب منجر به سیاه شدن و تکه تکه شدن نمونه شده و نمونه‌ای فوم مانند و سیاه رنگ ایجاد می‌شود.

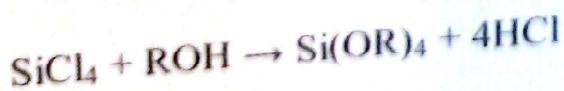
تفجوشی در فرایند سل - ژل، انجام عملیات حرارتی در دمای بالاست که منجر به ایجاد پیوندهای شیمیایی میان ذرات ریز می‌شود، برای ایجاد قطعات نسبتاً متراکم باید از فرایند تفجوشی استفاده نمود که برای این امر باید دما را افزایش داد. سطح ویژه بالای ذرات باعث افزایش سرعت تراکم می‌شود، ولی باید توجه داشت که افزایش دما جهت انجام فرایند تفجوشی، مسئله رشد دانه‌ها را نیز به همراه خواهد داشت.

۶-۳. آزمایشات ابلمن

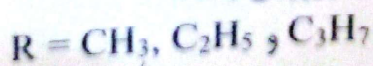
برای آشنایی بیشتر با مراحل مختلف فرایند سل - ژل در این قسمت تحقیقات ابلمن توضیح داده می‌شود. در واقع ابلمن با تحقیق بر روی آب‌کافت کمپلکس $SiCl_4$ با الکل‌های مختلف، فرایند مدرن سل - ژل را پایه‌ریزی کرد. اگرچه آلکوکسیدهای سیلیکون خواص منحصر به فردی دارند. اما مکانیسم واکنش آب‌کافت و تراکم در این ترکیب با سایر آلکوکسیدهای فلزی تقریباً یکسان است. $Si(OR)_4$ به عنوان نمادی برای آلکوکسید سیلیکون به کار می‌رود، به گونه‌ای که R نماینده‌ی گروه الکیل است.

$Si(OR)_4$ به راحتی از طریق واکنش $SiCl_4$ با الکل مناسب بدست می‌آید. ابلمن واکنش زیر را برای تهیه این ترکیب پیشنهاد کرده است.

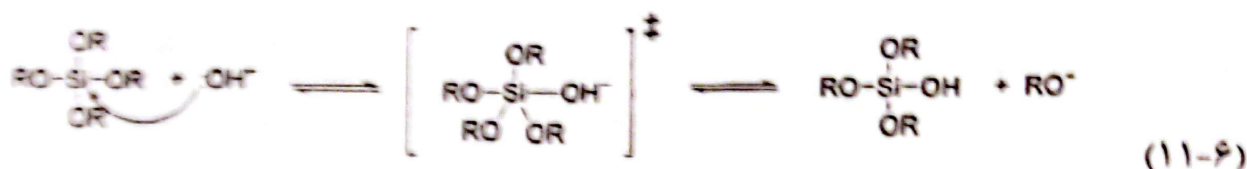
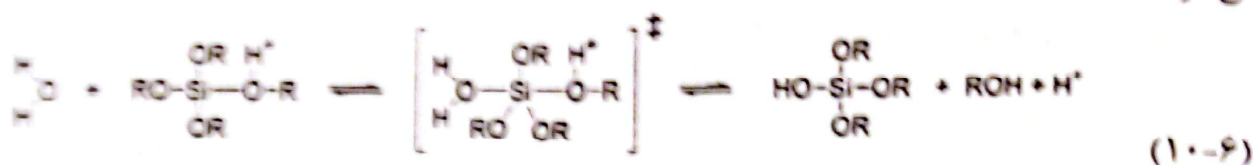
(۹-۶)



که R می‌تواند گروه متیل، اتیل و یا پروپیل باشد:



محصول نهایی در غیاب آب، محصول پایداری از Si(OR)_4 خواهد بود. افزودن آب به سیستم باعث انجام واکنش آب کافت می‌شود. همانطور که اشاره شد، این واکنش توسط اسید و یا باز کاتالیز می‌شود. تحت شرایط اسیدی معادله (۱۰-۶) در شرایط بازی معادله (۱۱-۶) انجام می‌شود.

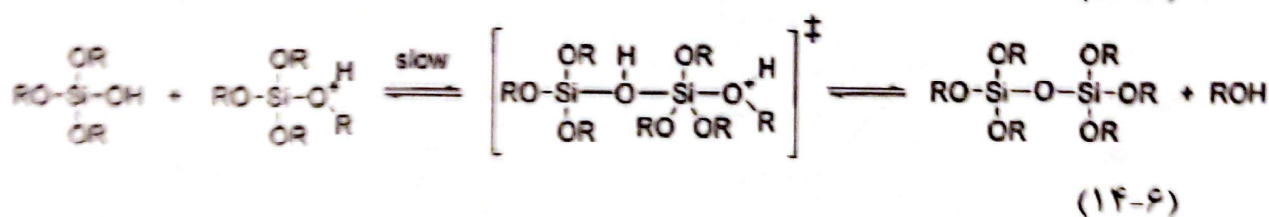
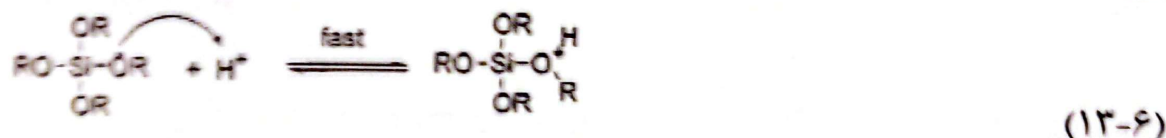


معادلات (۱۰-۶) و (۱۱-۶) به دلیل ایجاد حدواسط پنج کئوردینه‌ی Si، از نوع واکنش هسته‌دوستی $\text{S}_\text{N}2$ هستند.

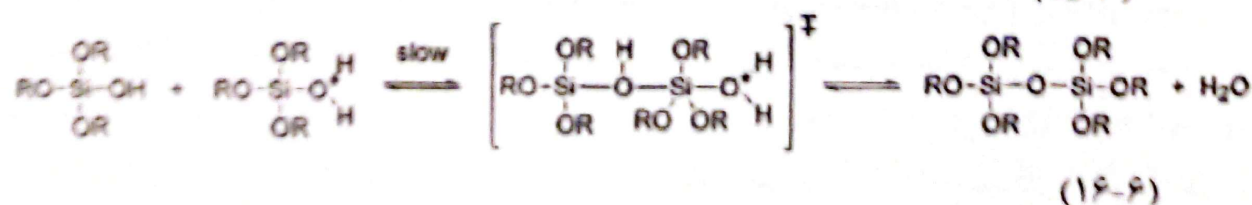
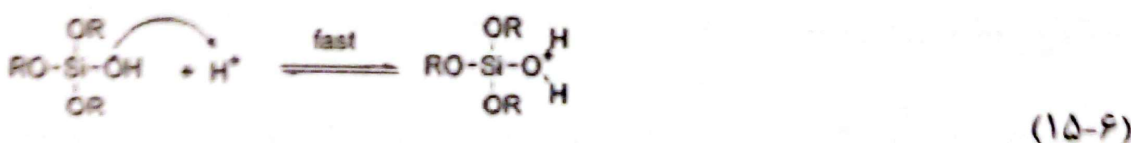
با تغییر نسبت $\text{Si} / \text{H}_2\text{O}$ ، ممکن است بیشتر از یک گروه آلکیل با گروه OH جایگزین شود.

$$\text{Si(OR)}_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n + n\text{ROH} \quad (12-6)$$

تغییر و کنترل «n» بر روی شکل و ساختار ژل نهایی موثر است. الکترون‌گاتیوتیه نسبی Si با تشکیل پیوندهای O-H کاهش می‌یابد. بنابراین می‌تواند واکنش تراکم انجام شود. همانند واکنش آب کافت، این واکنش نیز می‌تواند توسط اسید و یا باز کاتالیز شود. تحت شرایط اسیدی معادلات (۱۳-۶) تا (۱۶-۶) و شرایط بازی (۱۵-۶) و (۱۶-۶) رخ خواهد داد.



و یا:



و در شرایط بازی:



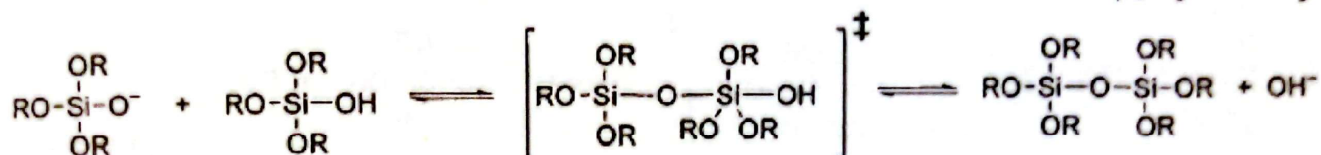
(۱۷-۶)

و یا:



(۱۸-۶)

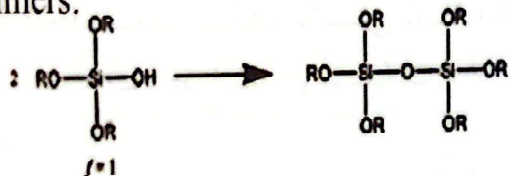
در ادامه خواهیم داشت:



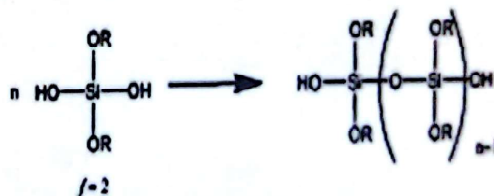
(۱۹-۶)

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مرتبه‌ی آب‌کافت پیش‌ماده آلکوکسید (n) در ترکیب $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ ، شدیداً بر روی ساختار شبکه Si-O-Si موثر است. به دلیل این‌که گروه OH^- ترک‌کننده بهتری نسبت به OR^- است. در نتیجه فرایند تراکم می‌تواند به صورت دایمر، زنجیره‌ای و یا حتی سه بعدی انجام شود (شکل ۳-۶).

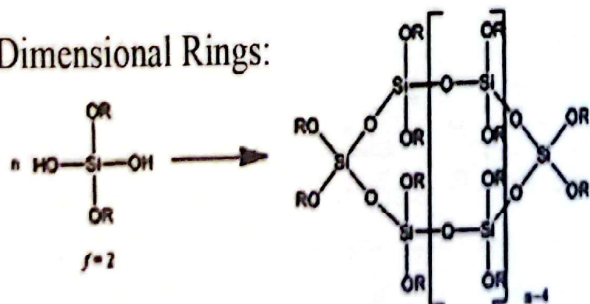
Dimers:



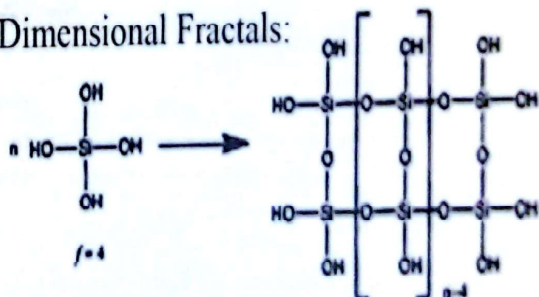
1-Dimensional Chains:



2-Dimensional Rings:



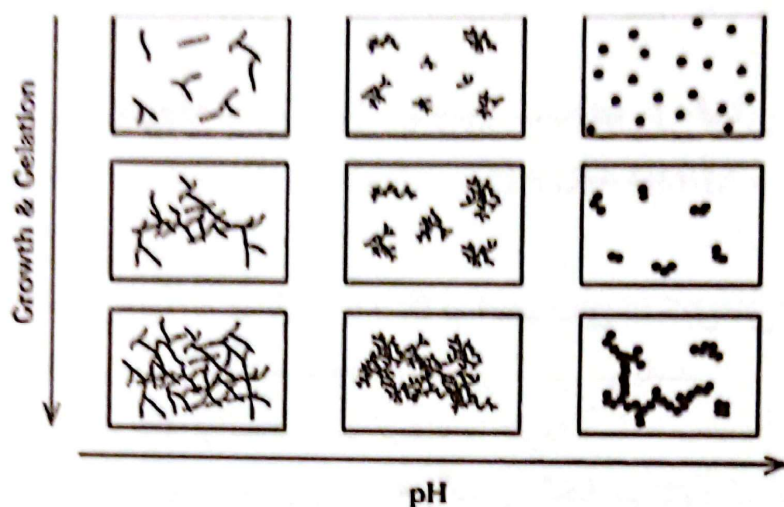
3-Dimensional Fractals:



شکل ۳-۶. ساختارهای دایمر، دوبعدی و سه بعدی تشکیل شده در فرایند سل - ژل ترکیب آلکوکسید سیلیکون

همان‌طور که اشاره شد pH بر روی فرایند آب‌کافت و نیز ساختار نهایی ژل موثر است. در ترکیب $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ تحت شرایط اسیدی ($\text{pH} < 4$)، همیشه سرعت آب‌کافت بیشتر از فرایند تراکم است. زیرا گروه‌های OR^- می‌توانند حواسط‌های پایدارتری ایجاد کنند. بعلاوه سرعت فرایند تراکم با افزایش «n» کاهش می‌یابد. در نتیجه زنجیره‌های Si-O-Si در مراحل اولیه فرایند پلیمرزاسیون تشکیل می‌شوند و با ادامه‌ی واکنش در مرحله‌ی عمل‌آوری، زنجیره‌های منشعب و متقاطع تشکیل می‌شود. اما تحت شرایط بازی با افزایش n، سرعت

فرایند آب کافت افزایش می‌یابد. تحت این شرایط محصولاتی با اندازه‌ی بزرگتر و نهایتاً منشعب تشکیل می‌شود. شکل (۴-۶) تاثیر pH را بر روی اندازه و شکل ذرات نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶. تاثیر pH و زمان واکنش بر روی اندازه و شکل ذرات

۴-۶. مکانیسم سل‌ژل

۴-۶-۱. مسیر کلونیدی

در این مسیر از اصول شیمیایی کلونیدها برای تولید ذرات کلونیدی گونه‌های یونی و غیر یونی در یک محیط آبی استفاده می‌شود. در این روش، سل از ذرات کلونیدی که در یک مایع (معمولاً آب) پراکنده شده‌اند، تشکیل یافته است. وقتی ویسکوزیته این سل، با از دست دادن جزئی از مایع، افزایش می‌یابد و به یک ژل سخت تبدیل می‌شود. بنابراین در این روش شبکه معدنی از آرایش ذرات مجزا و ژله‌ای شدن محلول این ذرات به وجود می‌آید. پیش‌ماده‌های مورد استفاده مسیر کلونیدی عبارتند از: کلریدها، اکسوکلریدها و نیترات‌های فلزات. مسیر کلونیدی بسیار ارزان‌تر و کاربرد آسان‌تری نسبت به آلکوکساید های فلزی دارند. اما کنترل واکنش‌های آن‌ها بسیار سخت‌تر می‌باشد.

انواع مکانیسم‌های فرایند سل‌ژل عبارتند از :

الف) فرایند در مسیر کلونیدی

ب) فرایند در مسیر آلکوکسیدی

۴-۶-۲. مسیر آلکوکسیدی

مسیر آلی فلزی یا آلکوکسیدی در حلال‌های آلی انجام می‌شود و براساس رشد اکسوپلیمرهای فلزی در حلال می‌باشد.

مرحله واکنش پلیمریزاسیون شامل واکنش آب کافت و تراکم (چگالش) آلکوکسیدهای فلزی $M(OR)_Z$ که M عناصر Ce, Sn, Zr, Al, Ti, Si و گروه‌های آلکوکسیدی و Z بار حالت اکسید فلزی می‌باشد.

الف) آب کافت

فرایند آب کافت بر اساس جایگزینی گروه الکلی با گروه OH انجام می‌گیرد.



ب) چگالش

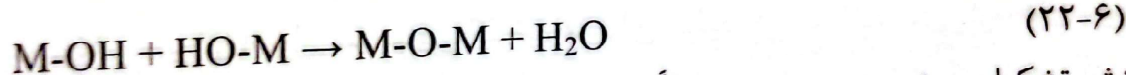
در مرحله تراکم شاخه‌های الیگومر و پلیمر با اسکلت اکسوفلزی تشکیل می‌شود. تراکم ناشی از واکنش گروه‌های آلکوکسی باقی‌مانده با گروه‌های هیدروکسی می‌باشد.

دو مکانیسم رقابتی برای مرحله تراکم در نظر گرفته می‌شود:

۱. اولاسیون^۱ (تشکیل پیوند هیدروژنی) به واکنشی گفته می‌شود که طی آن، هیدروکسو یک پل بین دو کاتیون فلزی برقرار می‌کند.



۲. اکسولاسیون^۲ (تشکیل پل‌های اکسیژنی) شامل تشکیل پل‌های اکسیژنی بین دو کاتیون فلزی است.



سینتیک واکنش تشکیل پیوند هیدروژنی معمولاً سریع‌تر از تشکیل پیوند اکسیژنی می‌باشد. یک سل زمانی تشکیل می‌شود که اندازه ماکروسکوپی افزایش نیابد و ساختارهای پلیمری تشکیل نشود. اما ژل زمانی تشکیل می‌شود که مجدداً پلیمرهای اکسوفلزی، ساختار شاخه‌داری را ایجاد کنند که با حمله به محصولات جانبی واکنش و گیراندازی پلیمرهای آزاد، پلیمرهای شاخه‌دار انجام شود.

۵-۶. پارامترهای موثر بر روی سرعت واکنش

در همه مراحل فرایند سل - ژل، دو واکنش آب کافت و چگالش در حال رقابت با یکدیگر بوده و پارامترهای زیر بر روی آب کافت، چگالش و در نتیجه بر نوع یا کیفیت مواد نهایی موثر هستند:

۱. دما
۲. pH سیستم
۳. غلظت واکنش‌گرها
۴. ماهیت و غلظت کاتالیزور
۵. نوع حلال و قطبیت حلال
۶. نسبت گروه آلکوکسید به آب

۷. زمان واکنش و درجه حرارت عمل آوری
۸. درجه حرارت خشک کردن و عملیات حرارت
۹. عوامل کمپلکس دهنده بازدارنده و نسبت آن‌ها

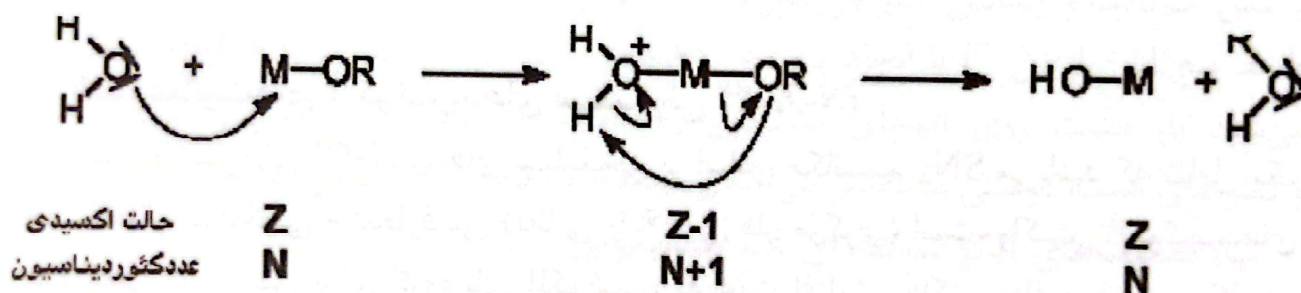
۶-۶. عوامل تاثیر گذار بر فعالیت شیمیایی آلکوکسیدهای فلزی

سرعت واکنش شیمیایی آلکوکسیدهای فلزی برای انجام واکنش‌های هسته دوستی^۱ به عوامل زیر بستگی دارد:

✓ خصوصیت الکترون دوستی اتم‌های فلزی که به مقدار بار مثبت اتم‌های فلزی بستگی دارد.

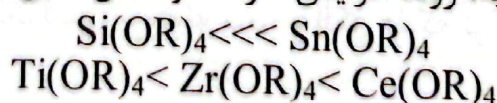
✓ توانایی در افزایش عدد کئوردیناسیون (N)

درجه غیر اشباعی اتم‌های فلزی کئوردینه شده با تفاوت «N-Z» بیان می‌شود. N عدد کئوردیناسیون می‌باشد که معمولاً در حالت اکسیدی محاسبه می‌شود و Z حالت‌های اکسیداسیون اتم مرکزی می‌باشد.



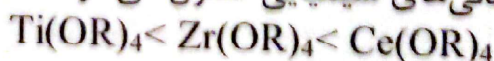
شکل ۶-۵. طرح شماتیکی فرایند آب کافت

برای گروه‌های آلکوکسی مشابه، روند افزایش سرعت واکنش طبق ترتیب زیر مشاهده می‌شود:



فلز سیلیسیم الکترون‌گاتیوتیه پایینی دارد (N-Z=0). بنابراین آلکوکسید سیلیکونی چندان فعال نیست و باید سرعت واکنش‌های آب کافت و چگالش را با اضافه کردن کاتالیست‌های اسیدی یا بازی کنترل کرد.

فلز قلع الکترون‌گاتیوتیه بالایی دارد و درجه غیراشباعی آن (N-Z) مقدار بزرگی می‌باشد. فلزهای سدیم، زیرکونیم و تیتانیم به ترتیب پایین‌ترین الکترون‌گاتیوتیه را دارند، اما درجه غیر اشباعی (N-Z) بالایی دارند و واکنش‌های آب کافت و چگالش برای آلکوکسیدهای غیر-سیلیکونی با به کار بردن افزودنی‌های شیمیایی کنترل می‌شود.



فعالیت شیمیایی الکوکسیدهای فلزی را بر اساس فلز کئوردینه شونده سیلیکونی و غیر سیلیکونی به شرح زیر می‌باشد (جدول ۱-۶):

الف) فعالیت‌های الکوکسیدهای سیلیکونی ($N-Z=4$)

ب) فعالیت‌های الکوکسیدهای غیر سیلیکونی

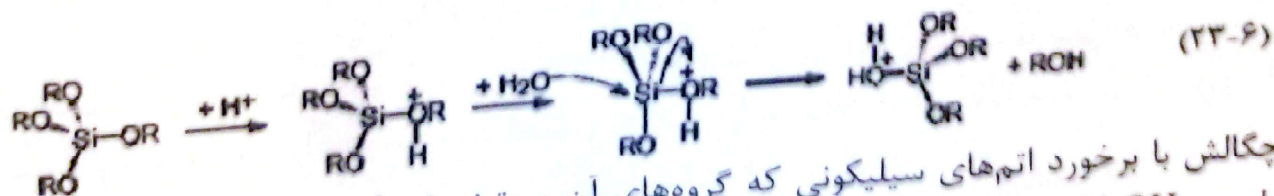
جدول ۱-۶. مقایسه تفاوت N و Z در الکوکسیدهای مختلف

$M(OR)_4$ الکوکسید فلزی	χ	بار جزئی δ	شعاع یونی (A)	محصول نهایی	N	N-Z
$Si(OPr^i)_4$	۱/۷۴	+۰/۳۲	۰/۴۰	SiO_2	۴	۰
$Sn(OPr^i)_4$	۱/۸۹	-	۰/۶۰	SnO_2	۶	۲
$Ti(OPr^i)_4$	۱/۳۲	+۰/۶۰	۰/۶۴	TiO_2	۶	۲
$Zr(OPr^i)_4$	۱/۲۹	+۰/۶۴	۰/۸۷	ZrO_2	۷	۳
$Ce(OPr^i)_4$	۱/۱۷	+۰/۷۵	۱/۰۲	CeO_2	۸	۴

الف) فعالیت‌های الکوکسیدهای سیلیکونی ($N-Z=4$)

مکانیسم واکنش‌های الکوکسیدهای سیلیکونی بر اساس مکانیسم SN_2 می‌باشد که شامل یک حالت گذار سیلیکونی چندظرفیتی (۵ تایی یا ۶ تایی فلز مرکزی) است. واکنش الکوکسیدهای سیلیکونی با افزایش سایز گروه‌های الکوکسی، به علت افزایش فاکتور دافعه فضایی، کاهش می‌یابد. واکنش آب‌کافت و چگالش الکوکسیدهای سیلیکونی تحت شرایط اسیدی به عنوان مثال اسیدهای معدنی طبق واکنش‌های زیر انجام می‌شود.

سرعت واکنش آب‌کافت در حضور کاتالیست اسیدی بیشتر از سرعت واکنش چگالش می‌باشد. در محیط اسیدی گروه‌های الکوکسی پروتونه شده و الکل‌ها که ترک‌کننده‌های بهتری هستند، ایجاد می‌شوند.

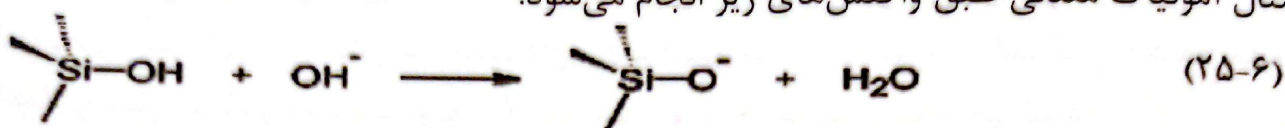


چگالش با برخورد اتم‌های سیلیکونی که گروه‌های آن پروتونه شده‌اند، با گروه‌های نوکلئوفیل طبیعی $-Si-OH$ انجام می‌شود.



در شرایط اسیدی بیشتر گونه‌های سیلانول، پروتونه می‌شوند و از واکنش‌های هسته دوستی جلوگیری می‌کنند.

در حضور کاتالیست‌های اسیدی واکنش آب‌کافت بهتر از واکنش چگالش انجام شده و الیگومرهای ضعیف شاخه‌دار تشکیل می‌شود، بنابراین ساختار پلیمرهای شاخه‌دار ضعیف بدست می‌آید. واکنش آب‌کافت و چگالش آلکوکسیدهای سیلیکونی تحت شرایط بازی به عنوان مثال آمونیاک معدنی طبق واکنش‌های زیر انجام می‌شود.

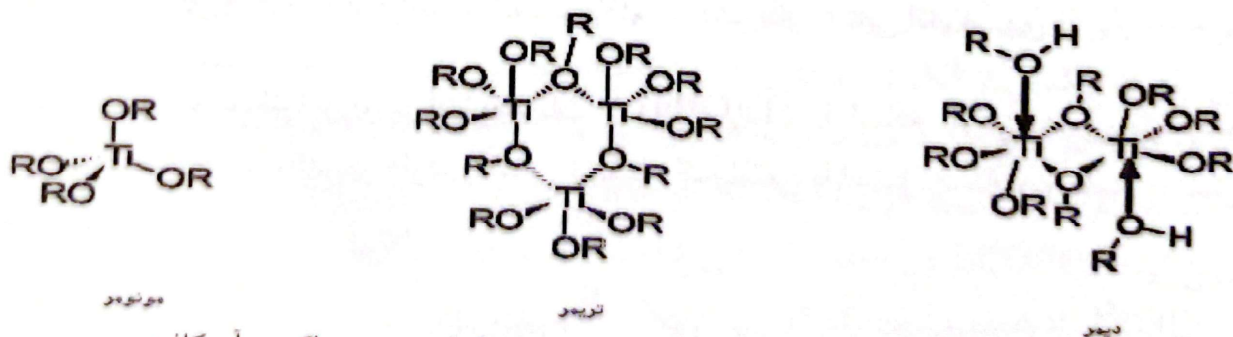


یون‌های سیلانول‌های پروتون از دست داده، بهتر از آب و گونه‌های سیلانول، واکنش می‌دهند. فرایند چگالش شامل برخورد سیلانول‌های پروتون از دست داده، به گونه‌های سیلوکسان خنثی است. در نتیجه کاتالیزورهای بازی باعث تجمع مونومرها و خوشه‌ها شده و منجر به تشکیل شبکه‌های شاخه‌دار سیلیکا می‌شود.

فعالیت هسته دوستی با به کار بردن بازهای لوئیس (پریدین، $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ و NaF) روی هر دو واکنش آب‌کافت و چگالش تاثیر می‌گذارند و به عنوان کاتالیزور بازی عمل می‌کند. ساختار حد واسط پنج‌تایی با یون F^- با ایجاد پیوندهای ضعیف و کششی در اطراف Si-(OR)_4 تشکیل می‌شود بار مثبت روی اتم‌های سیلیکون زیاد شده و اتم‌های سیلیکون را برای انجام واکنش‌های هسته دوستی مستعدتر می‌کند و شبکه پرشاخه‌ای را ایجاد می‌کند.

(ب) فعالیت‌های آلکوکسیدهای غیر سیلیکونی

آلکوکسیدهای چهار ظرفیتی غیرسیلیکونی مانند آلکوکسیدهای تیتانیم بسیار حساس به رطوبت می‌باشد و باید در شرایط اتمسفر خشک نگهداری شوند تا رسوب نکنند. در آلکوکسیدهای غیر سیلیکونی، افزایش عدد کئوردینانسیون مولکول با استفاده از اوربیتال‌های لایه والانس در پذیرش الکترون از لیگاندهای هسته دوست انجام می‌شود.



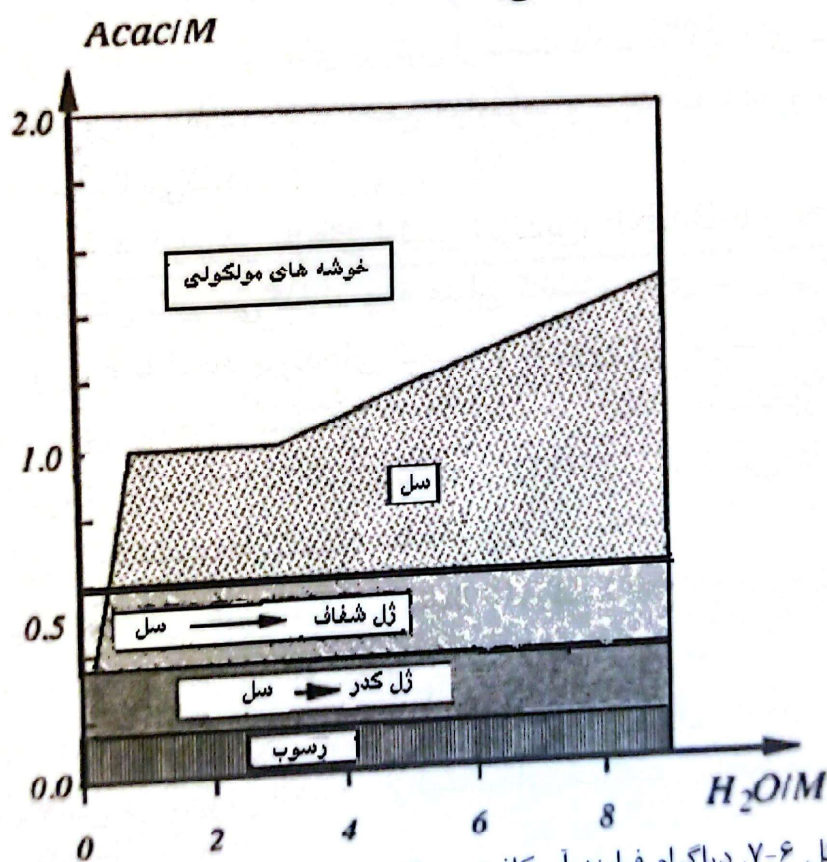
شکل ۶-۶. انواع ساختارهای آلکوکسید تیتانیم تشکیل شده در واکنش آب‌کافت (تشکیل پل میان آلکوکسیدها و حلال)

تشکیل کمپلکس مولکولی به چگالش، دما، حلال، حالت‌های اکسیداسیون فلزی، دافعه استریکی گروه‌های آلکوکسی وابسته است. تشکیل کمپلکس با اندازه اتم‌های فلزی افزایش می‌یابد و با افزایش گروه‌های آلکوکسی، کاهش می‌یابد.

در حلال‌های غیر قطبی تشکیل کمپلکس مولکولی بسیار بیشتر از حلال‌های الکلی می‌باشد و بنابراین واکنش آب‌کافت آن‌ها آهسته‌تر انجام شده و منجر به تشکیل ژل‌های خالص می‌شود.

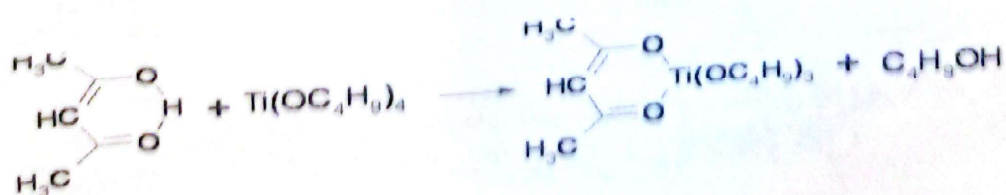
۶-۷. کنترل واکنش‌های آب‌کافت و چگالش با استفاده از عوامل بازدارنده

اسیدهای غیر آلی، بتا کتون‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک و لیگاندهای کمپلکس دهنده مانع انجام واکنش چگالش، و باعث توقف ژلاتینه شدن و مانع تشکیل رسوب می‌شوند. بعنوان مثال استیل استون (AcacH) منجر به کاهش آب‌کافت پیوندهای M-AcacH می‌شود. تشکیل خوشه‌های مولکولی و پلیمرها وابسته به سرعت آب‌کافت ($h = H_2O/M$) و سرعت تشکیل کمپلکس ($X = AcacH/M$) می‌باشد.



شکل ۶-۷. دیاگرام فرایند آب‌کافت و تراکم کمپلکس‌های ۴ تایی آلکوکسیدی

برای نمونه در مورد تتراایزوبوتیل‌اورتوتیتانات ($Ti(OBu)_4$) با اضافه کردن عامل بازدارنده استیل استات نتایج زیر را در بر دارد. واکنش تشکیل کمپلکس با استیل استات بر طبق واکنش زیر می‌باشد:

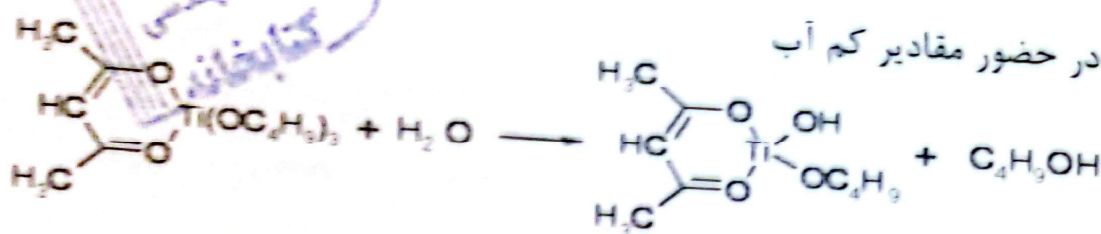


(۶-۲۷)

با توجه به واکنش بالا با افزایش عدد کثوردیناسیون اتم تیتانیوم و نیروهای دافعه فضایی از واکنش آب‌کافت و چگالش پیش ماده $Ti(OBu)_4$ جلوگیری می‌شود، فرایند آب‌کافت و چگالش پیش ماده $Ti(OBu)_4$ طبق واکنش‌های زیر انجام می‌شود.

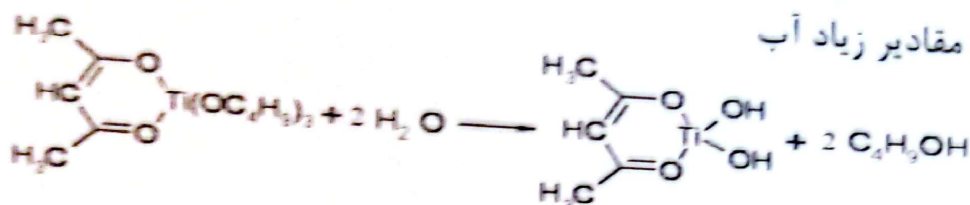
(۱) آب کافت

واکنش آب کافت در حضور مقادیر کم آب



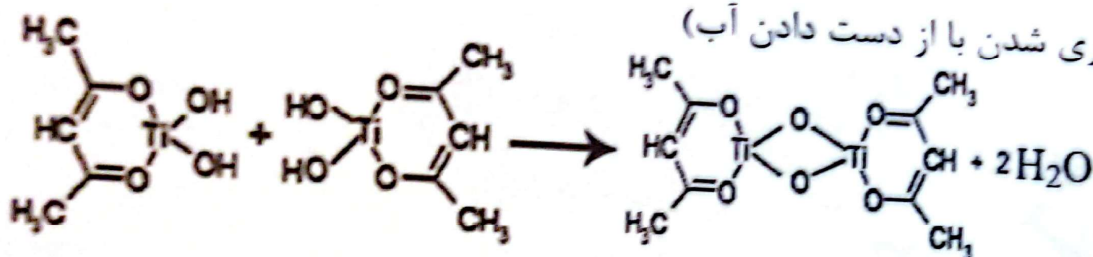
(۲۸-۶)

واکنش آب کافت در حضور مقادیر زیاد آب



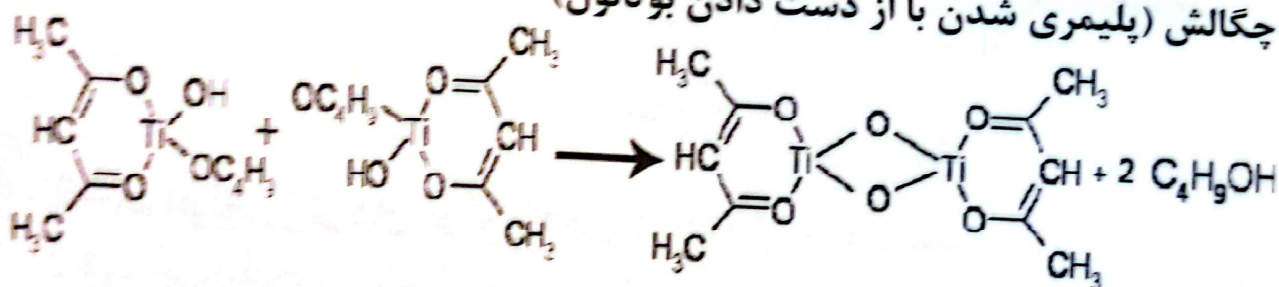
(۲۹-۶)

(۲) چگالش (پلیمری شدن با از دست دادن آب)



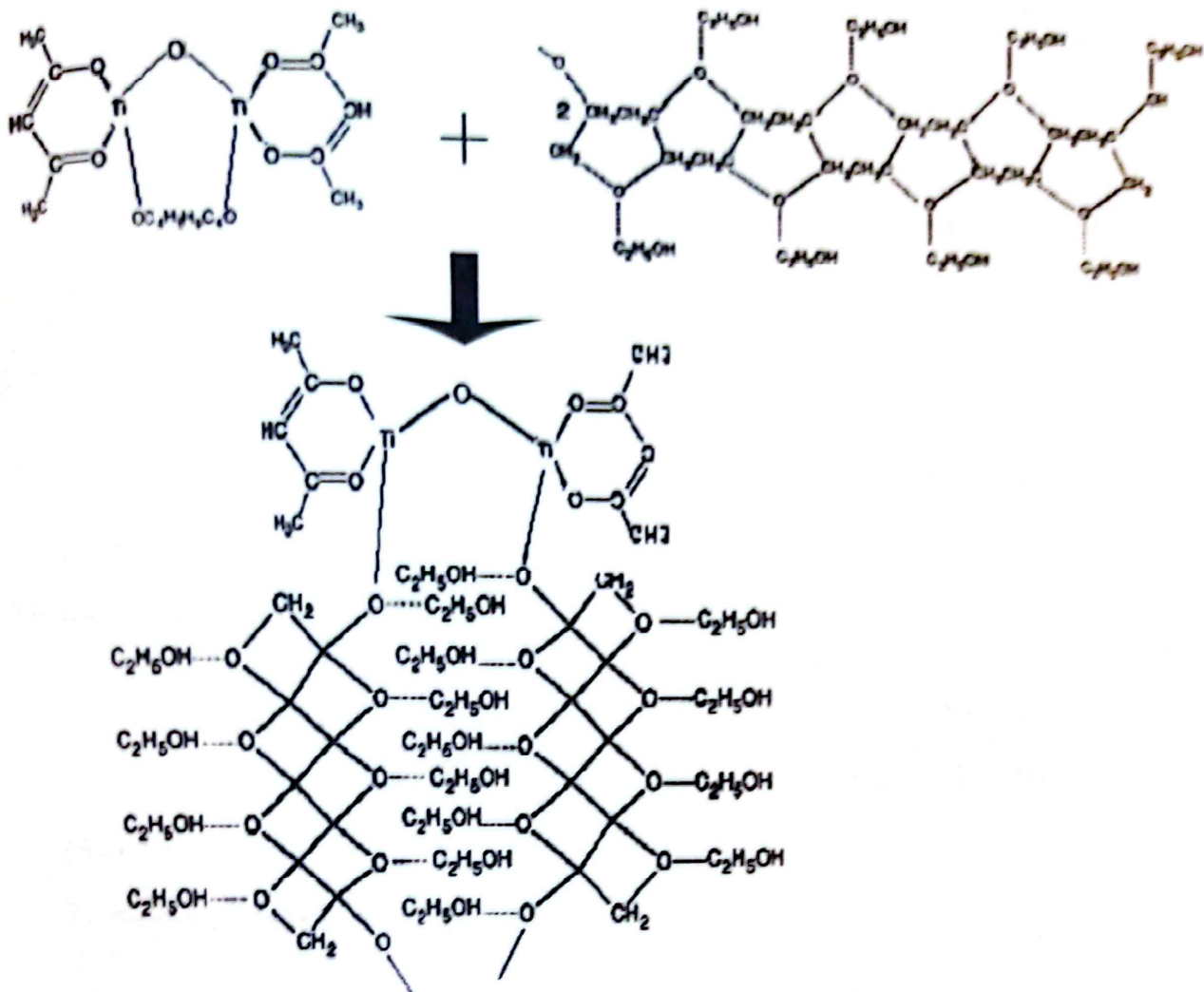
(۳۰-۶)

(۲) چگالش (پلیمری شدن با از دست دادن بوتانول)



معادله (۳۱-۶)

با اضافه کردن پلی اتیلن گلیکول به محلول، پلی اتیلن گلیکول به شبکه تشکیل شده متصل شده و پس از انجام عملیات حرارتی و برداشتن پلی اتیلن گلیکول ساختار متخلخل روی فیلم باقی می ماند. پلی اتیلن گلیکول نقش قالب را در تشکیل ساختار متخلخل غیر آلی بازی می کند. می توان از ترکیبی از آلکوکسیدهای فلزی متفاوت نیز در فرایند سل - ژل استفاده کرد. هنگامی که مخلوط دو آلکوکسید متفاوت $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ و $\text{Si}(\text{OEt})_4$ وجود داشته باشد، $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ قبل از اینکه بتواند با شبکه $\text{Si}(\text{OEt})_4$ واکنش دهد، سریعاً با آب واکنش می دهد. به این منظور ابتدا گونه $\text{Si}(\text{OEt})_4$ در حضور آب و کاتالیست اسیدی آب کافت می شود و سپس ماده فعال $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ اضافه می شود، که این ماده فعال به سرعت آب کافت شده و سپس متراکم می شود و بر روی شبکه از قبل تشکیل شده $\text{Si}(\text{OEt})_4$ قرار می گیرد.



معادله (۶-۳۲)

۶-۸. انواع روش‌های پوشش دهی ذرات سل بر روی بستر

ترکیب این فیلم‌ها می‌تواند آلی، معدنی یا هیبریدی باشد. حالت هیبریدی مخلوطی از مواد آلی و معدنی است. این فیلم‌ها بر روی زیر لایه ای تشکیل می‌شوند که جنس آن می‌تواند شیشه، پلیمر، کریستال، فلز، سرامیک، پلاستیک و غیره باشد. ابعاد محصول تولیدی بسته به نمونه مورد نظر، می‌تواند از چند سانتی‌متر تا چندین متر متغیر باشد. اما ضخامت فیلم تشکیل شده بر روی زیر لایه بین چند دهم نانومتر تا چند دهم میکرومتر است. ساختار فیلم‌ها نیز بسته به مورد می‌تواند متراکم متخلخل یا پودری باشد.

از جمله خواص مهم پودرهای تولید شده به روش سل - ژل ابعاد آن‌ها است که می‌تواند بین چند نانومتر تا چند میکرومتر باشد. ساختار پودرها نیز در این فرایند قابل کنترل است و می‌توان پودرهایی با ساختار یکنواخت و مورد نظر تولید کرد.

۶-۸-۱. روش‌های ساخت لایه نازک

چهار تکنیک اصلی برای پوشش دهی سطوح برای تهیه لایه نازک عبارتند از:

۱. غوطه وری^۱: سطح مورد نظر در محلول فرو برده می‌شود و لایه‌ای از سل تهیه شده بر روی سطح می‌نشیند.

پارامترهایی تاثیرگذار بر ضخامت لایه

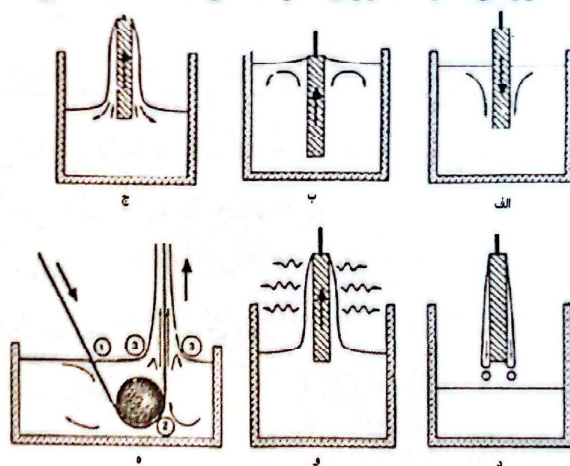
(۱) غلظت محلول

(۲) ویسکوزیته محلول سل

(۳) آهنگ خارج کردن بستر از محلول

(۴) تنش‌های سطحی بین بستر و محلول

مراحل پوشش‌دهی به وسیله روش غوطه وری در شکل (۶-۸) نشان داده شده است.



شکل ۶-۸. مراحل پوشش‌دهی به روش غوطه وری

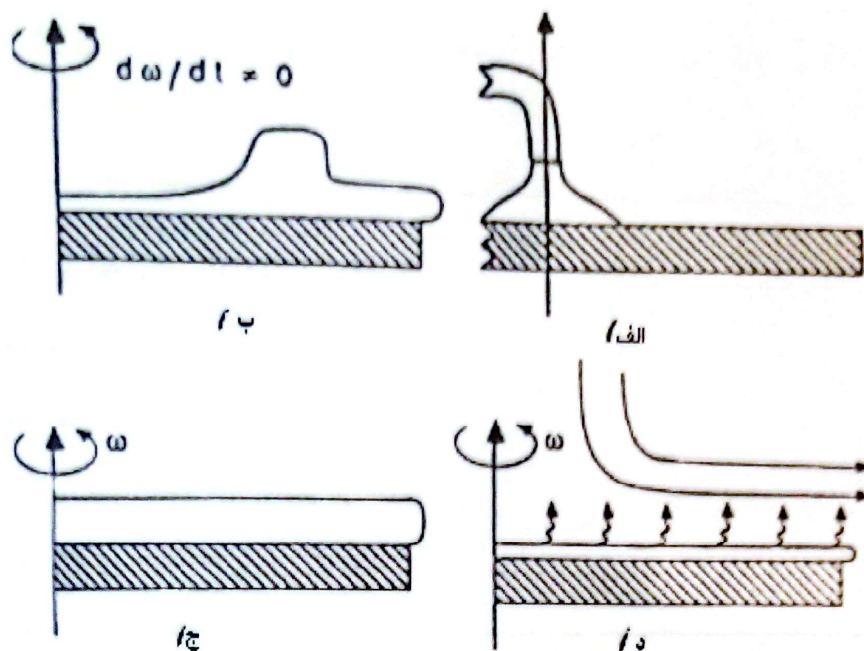
۲. تبخیر محلول^۲: با ماندن بستر در محلول و پایین آمدن سطح محلول با گذشت

زمان به آهستگی، لایه نشانی روی سطح بستر انجام می‌شود.

۳. پوشش‌دهی به روش چرخشی^۳: محلول سل بر روی بستر طی انجام چرخش

پخش می‌شود. شکل (۶-۹) پوشش‌دهی با استفاده از این روش را نشان می‌دهد.

- 1- Dipping
- 2- Lowering
- 3- Spinning



شکل ۶-۹. مراحل پوشش دهی چرخشی

۴. **افشاندن**^۱: ذرات بسیار ریز پراکنده محلول سل، بر روی بستر پاشیده می شود. از جمله کاربردهای پوشش های لایه نازک تهیه شده به روش سل - ژل عبارت است از:
- پوشش های انعکاسی تک لایه یا چند لایه
 - پوشش های نیمه هادی
 - پوشش های محافظ شیمیایی و حرارتی
 - پوشش های خود تمییز شونده

۶-۸-۲. تولید مواد هیبریدی آلی - معدنی

همانگونه که در مورد فیلم های نازک گفته شد با فرایند سل - ژل می توان به طبقه جدیدی از مواد دست یافت که ترکیب آن ها از مواد آلی و معدنی تشکیل یافته است. مواد معدنی می توانند خوشه ای توده ای یا ماکرومولکولی باشند. مواد آلی نیز از مولکول ها آلیگومرها یا پلیمرها تشکیل یافته اند.

مواد هیبریدی به دو دسته عمده تقسیم می شوند:

دسته اول: در این دسته برهم کنش های بین اجزاء آلی و معدنی اندک است و نیروهای بین اجزاء شامل نیروهای واندروالس الکتروستاتیک و پیوندهای هیدروژنی است.

از بین سایر روش های ساخت، روش های زیر برای تولید این دسته از مواد مناسب اند.

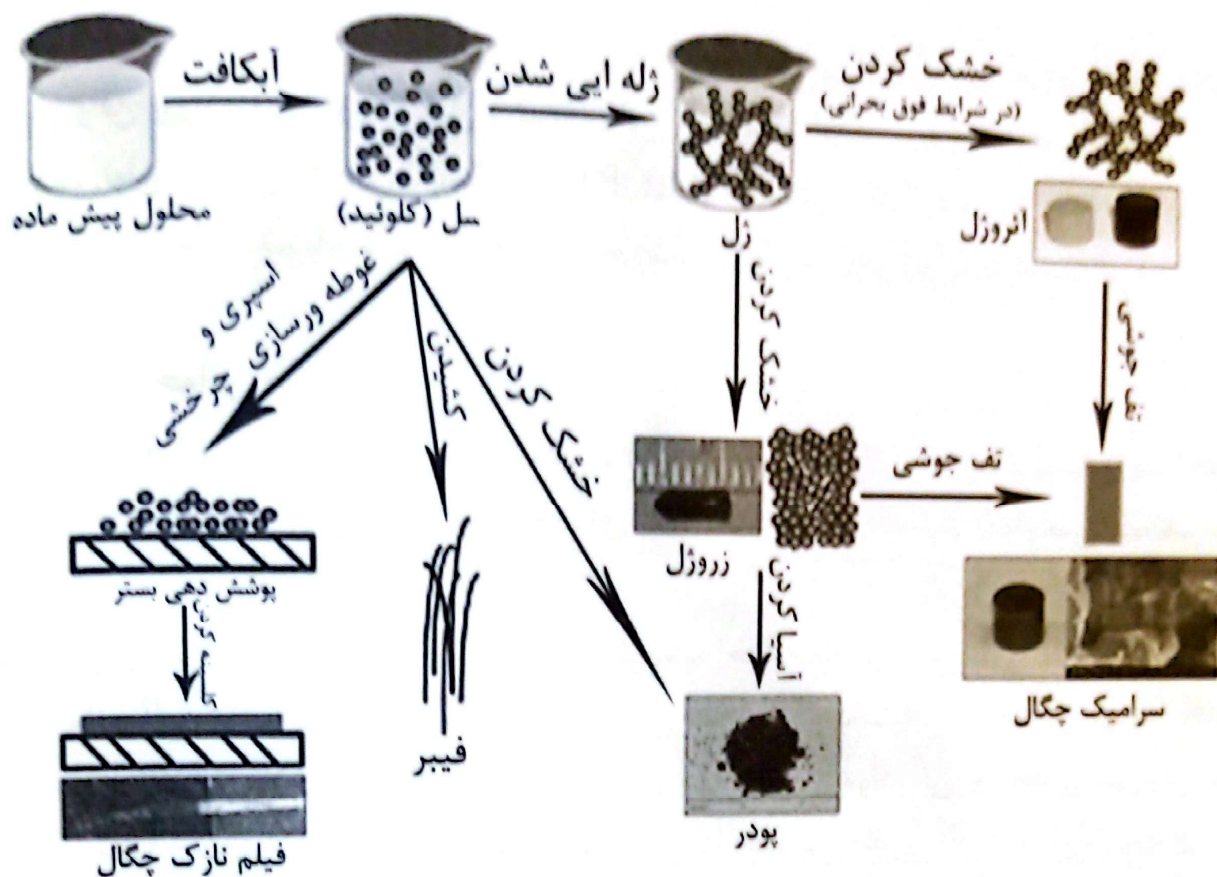
- ☑ اشباع سازی شیشه های معدنی حفره دار از ترکیبات آلی
- ☑ محبوس کردن ترکیبات آلی در خلال رشد شبکه های مواد معدنی
- ☑ رشد هم زمان شبکه های آلی و معدنی

دسته دوم: در این دسته پیوندهای کووالانسی یا غیر کووالانسی بین اجرای آلی و معدنی وجود دارد. در واقع پیوند بین اجزا تشکیل دهنده‌ی این مواد قوی است. پیش ماده‌های این دسته از مواد را می‌توان از پیش‌سازهای ناهمگن ($R_xM(OR)_{n-x}$) یا فوق کارکردی سازی^۱ اجزاء معدنی (پیوند زدن با سطح یک نانو ذره و یا به سطح خوشه‌های پیوند پذیر و غیره) بدست آورد.

۶-۸-۳. خواص جدید

با استفاده از فرایند سل - ژل می‌توان ماهیت، اندازه و خواص مواد را با دقت بسیار زیاد تحت کنترل درآورد، لذا این روش می‌تواند پنجره‌ای به دنیای جدیدی از مواد با خواصی منحصر به فرد، بر روی محققان باز کند.

از نظر تئوری این امکان وجود دارد که درصد ترکیب اجزاء مواد ترکیبی را از ۱۰۰٪ معدنی تا ۱۰۰٪ ماده آلی تغییر داد. این موضوع قابلیت این مواد را در دستیابی به خواص بهبود یافته روشن می‌سازد. بدین ترتیب که با کنترل میزان هر کدام از مواد آلی و معدنی می‌توان به خواصی مانند سختی، مقاومت، سایش (توسط اجزا معدنی مانند SiO_2)، شکل‌پذیری و انعطاف‌پذیری (توسط جز آلی) دست یافت. در مواردی که ماده سخت تر و مقاوم‌تر نیاز باشد، می‌توان درصد جز معدنی را افزایش داد. به همین ترتیب در صورت نیاز به شکل‌پذیری بالاتر، درصد جز آلی را افزایش می‌دهند. پیش‌ساز محلول‌های مورد استفاده در این فرایند از نظر شیمیایی بسیار متنوع اند و هر ترکیب شیمیایی به منظور دستیابی به یکسری اهداف و مشخصات در محصول نهایی مناسب است. برای مواد دسته اول با فرمولاسیون دقیق مواد اولیه می‌توان به ترکیب دقیق و شکل مورد نظر برای هر کدام از اجزا دست یافت. برای مواد دسته دوم نیز تولید و استفاده از پیش‌سازهای مرکب ضروری است. این پیش‌سازها از آلکوکسید فلزات و مواد آلی (ترکیبات الکیل، حلقوی و غیره) تشکیل یافته‌اند. شکل (۶-۱۰) خلاصه‌ای از فرایند سل - ژل را نشان می‌دهد. همچنین این شکل نشان‌دهنده تنوع محصولات قابل تهیه با این روش است.



شکل ۶-۱۰. طرح شماتیکی از خلاصه فرایند سل - ژل

۸-۶. مزایای تکنیک سل ژل

- ✓ عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت
 - ✓ ساخت محصولات با درجه خلوص بالا
 - ✓ درجه بالای همگن شدن به دلیل انجام واکنش در محیط مایع
 - ✓ تنوع محصولات تولیدی
 - ✓ ساخت مواد سرامیکی و موادی که به طور معمول در دمای پایین قابل تهیه نمی باشند.
 - ✓ تهیه سطوح با درصد تخلخل قابل کنترل (با تغییر دما و زمان و یا با بکار بردن قالب های پلیمری)
 - ✓ ساخت شیشه یا مواد سرامیکی که از سرد کردن حالت مایع آنها بدست نمی آید.
 - ✓ عدم تشکیل فیلم های چند لایه با آماده کردن محلول همگن مناسب
 - ✓ توانایی تهیه موادی که با پخش شدن فازهایشان در یکدیگر تهیه می شوند.
 - ✓ کنترل فازهای کریستالی، مثلاً فاز آاناتاز در ترکیب TiO_2
- تنوع شیمیایی مواد مورد استفاده در فرایند سل - ژل، موجب پیدایش موادی با گستره وسیعی از کاربردها می شود. برخی از عرصه های کاربرد این مواد به طور خلاصه عبارتند از:
- اپتو الکترونیک: لایه های عایق، الکترودهای ترانسپارنت، دی الکتریک برای استفاده در خازن ها، فروالکتریک برای استفاده در MEMS و غیره.
- پلاستیک: لنزهای پلاستیکی، موانع گاز و غیره.

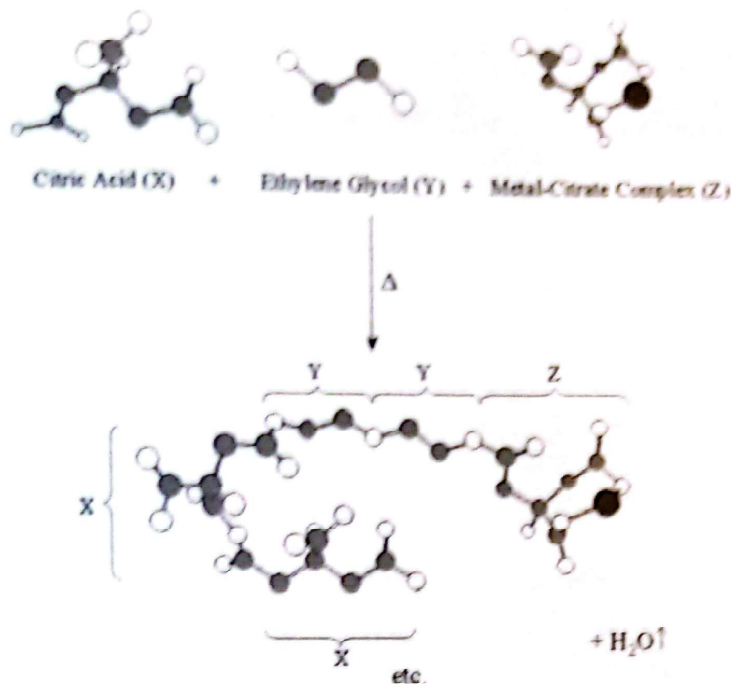
صنایع اتومبیل: پوشش‌های ضد لک، فوتوکرومیک و غیره.
صنایع شیشه‌سازی: پنجره‌های ضد لک و بطری‌های نشکن و غیره.
صنایع آرایشی: نانوپودرها و غیره.
صنایع مواد: مواد ضد زنگ و غیره.

۶-۹. معایب تکنیک سل ژل

- ❖ قیمت بالای پیش‌ماده‌ها از قبیل آلکوکسیدهای فلزی
- ❖ زمان‌بر بودن مراحل واکنش به‌خصوص مرحله عمل‌آوری
- ❖ چروک خوردگی یا شکستگی در سطح لایه‌های ایجاد شده و تکه تکه شدن نمونه، در صورت ایجاد شوک‌های حرارتی و یا تبخیر ناگهانی حلال.
- ❖ فرار بودن برخی از محصولات

۶-۱۰. روش پچینی^۱

فرایند سل - ژل در سال ۱۹۶۷، توسط پچینی برای فلزاتی که واکنش آب‌کافت مناسبی در این فرایند ندارند، بهینه شد. اگرچه فرایند اصلی پچینی برای تهیه فیلم‌های نازک بود، اما بعداً برای ساخت محصولات پودری شکل نیز استفاده شد. امروزه این فرایند برای تهیه کمپلکس‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، فلزات واسطه و حتی نافلزات نیز استفاده می‌شود. در این روش از عوامل کی‌لیت‌کننده آلی دو یا سه دندانه مانند اسید سیتریک استفاده می‌شود. پلی‌الکلهایی مانند اتیلن‌گلیکول در واکنش پلی‌استری شدن با کی‌لیت‌ها واکنش می‌دهند و مخلوط ژله‌ای، ایجاد می‌کنند. این فرایند در شکل (۶-۱۱) به شکل خلاصه نشان داده شده است. بعد از خشک شدن، ژل را گرما می‌دهند تا مواد آلی گرما کافت شود و در نتیجه ذرات اکسیدی با اندازه زیر میکرون ایجاد شود.



شکل ۶-۱۱. خلاصه فرایند تراکم‌پذیری بین کاتیون فلزی، سیتریک اسید و یک پلی‌ال: مراحل روش پچینی

مزیت روش پچینی این است که در این روش نیازی به کمپلکس‌های هیدروکسو مناسب نیست. عوامل کی‌لیت‌دهنده تمایل به تشکیل کمپلکس‌های پایدار با فلزات مختلف در محدوده‌ای گسترده‌ای از pH دارند. اکسید فلزات به راحتی توسط این روش ساخته می‌شود.

۶-۱۰-۱. انتخاب عامل کی‌لیت‌دهنده و تشکیل کمپلکس

در روش پچینی از عوامل کی‌لیت‌دهنده مختلفی استفاده می‌شود. می‌توان به جای سیتریک اسید از اتیلن‌دی‌آمین تتراستیک اسید (EDTA) نیز استفاده کرد. کاربرد گسترده EDTA به عنوان عامل کی‌لیت‌دهنده به دلیل توانایی تشکیل کمپلکس با اغلب کاتیون‌هاست. چهار گروه کربوکسیلات این مولکول باعث می‌شود تا این مولکول در pHهای مختلف به صورت لیگاند دو، سه، چهار، پنج و یا شش دندانه رفتار کند. با افزایش pH محیط تمایل مولکول EDTA برای تشکیل پیوند افزایش می‌یابد. زیرا واکنش پلی استری شدن کربوکسیلیک اسیدها با پلی‌الکل‌ها توسط اسید کاتالیز می‌شود. ویژگی دو قطبی EDTA باعث می‌شود که تشکیل پیوند آن با بسیاری از فلزات حتی در شرایط اسیدی ($pH < 4$) به صورت دو دندانه باشد.

اسید اگزالیک و الکل‌های پلیمری مانند پلی‌وینیل الکل (PVA) به عنوان عوامل کی‌لیت‌دهنده در واکنش پچینی استفاده می‌شود. هنگام استفاده از الکل‌های پلیمری شبکه سه بعدی توسط پلیمر ایجاد می‌شود و نیازی به اضافه کردن پلی‌ال و انجام واکنش استری شدن تدریجی نیست. پلیمر به راحتی با کاتیون‌های فلزی در حلال واکنش می‌دهد و پیش‌ماده‌ای را ایجاد می‌کند که با استفاده از کلسینه کردن مواد آلی، اکسید فلزات را ایجاد می‌کند. در برخی از مقالات این واکنش‌ها به ساخت ترکیب پلیمری معروف است.

تعدادی از روش‌های ساخت، مشابه روش پچینی است که از کربوکسیلیک اسید و عوامل کی‌لیت‌دهنده استفاده می‌شود. سپس پیش‌ماده نهایی گرما کافت می‌شود. در این روش‌ها از

پلی‌ال‌ها و یا عوامل مشابه آن استفاده نمی‌شود. هنوز مشخص نیست که این محلول‌ها ژل تشکیل می‌دهند و یا این که شامل کمپلکس ساده‌ایی از فلز و سیترات است. اما در این روش‌ها اندازه بلور ذرات بسیار بزرگ است و مورفولوژی ذرات تشکیل شده نامنظم است.

۶-۱۰-۲. محدودیت‌های روش پچینی

مزایای اولیه روش پچینی کنترل اندازه، شکل و مورفولوژی ذرات است. برخلاف روش‌های سل - ژل سنتی فلز قسمتی از شبکه ژل است. شبکه ژل در روش پچینی توسط واکنش استری شدن بین عامل کی‌لیت و پلی‌ال تشکیل می‌شود. یون‌های فلزی در ماتریکس آلی به تله می‌افتند به صورتی که پیوند ضعیفی بین آن‌ها برقرار است.

روش پچینی نمی‌تواند ساختارهای ویژه مانند زنجیره‌های دوبعدی و یا ریبون‌ها را ایجاد کند. ذرات بدست آمده بعد از کلسینه کردن در اغلب اوقات کروی و یا شبه کروی است و حداقل در برخی از ذرات کلوخه شدن مشاهده می‌شود.

روش پچینی می‌تواند اندازه ذرات را کنترل کند. اما برای تغییر اندازه ذرات از روش ساده تغییر دما در هنگام کلسینه کردن استفاده می‌کند. برای تهیه محصولات کاملاً خالص معمولاً دماهای کلسینه کردن بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز است. در برخی موارد برای از بین بردن عوامل کی‌لیت‌کننده نیاز است تا دماهای تخریب به تدریج افزایش یابد.

اگرچه به صورت تئوری روش پچینی می‌تواند برای تهیه سولفیدها، کاربیدها و یا نیتريد‌ها نیز استفاده شود، اما تاکنون چنین مواردی گزارش نشده است. بنابراین به نظر می‌رسد که توسط این روش فقط می‌توان اکسیدها را تهیه کرد.

اما باز هم با توجه به این محدودیت‌ها روش پچینی برای تهیه ذرات مورد استفاده در سرامیک‌ها استفاده می‌شود. مخصوصاً این مواد، برای الکتروود وسایلی مانند پیل‌ها سوختی جامد - اکسید (SOFC)^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این الکتروودها باید چگالی مناسبی داشته باشند، تا از نشر گازها از طریق ترک‌ها و سوراخ‌ها جلوگیری کنند.

در بسیاری از روش‌های ساخت که از روش پچینی استفاده می‌شود، هنوز از سیتریک اسید به عنوان عامل کی‌لیت‌دهنده و اتیلن گلیکول به عنوان پلی‌ال استفاده می‌شود.

تعداد اکسیدهای تهیه شده به روش پچینی بالغ بر صدها نوع است. برخی از انواع این مواد در جدول (۶-۲) نمایش داده شده است. در بسیاری از نمونه‌ها، از اتیلن گلیکول (EG) به عنوان عامل پلیمریزاسیون استفاده شده است.

جدول (۶-۳): نمونه‌ای از اکسیدهای تهیه شده به روش پختنی

ترکیب	ماده اولیه	عامل کیلیت کننده	دمای کلسینه کردن	اندازه ذرات
$ZnTiO_3$	$Zn(OAc)_2 + Ti(OBu)_4$	CA	۱۰۰۰-۵۰۰	۳۱-۱۸
$SrTiO_3$	$Ti(OBu)_4$	CA + PAA	۵۵۰-۷۰۰	<۵۰۰
$YNi_{0.33}Mn_{0.67}O_3$	$Y(NO_3)_3 + Ni(NO_3)_2$ $Mn(NO_3)_2$	CA	۷۵۰-۸۰۰	۱۷
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$Y(NO_3)_3 + BaCO_3$ $+ CuCO_3$	CA	۹۲۰	آمورف
$Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$	$Y(NO_3)_3 + ZrCl_4$	CA	۶۰۰-۱۰۰۰	~۲۰
$Zr_xCe_{1-x}O_2$ ($x = 0.35$)	$ZrOCl_2 + (NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	glycine	۶۰۰	۱۳
$BaCeO_3$	$Ce(NO_3)_3 + BaCO_3$	CA	۸۰۰-۱۰۰۰	~۱۰۰
$LaCoO_3$	$La(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2$	glycine	۸۰۰	۲۵
$RE_xLi_{1-x}NbO_3$	$Li_2CO_3 + La_2O_3 + Pr_2(CO_3)_3$ $Sm_2(CO_3)_3 + Er_2(CO_3)_3$ Nb-ammonium complex	CA	۹۰۰-۵۰۰	۴۰-۶۰
(RE = La, Pr, Sm, Er)				
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	$La(NO_3)_3 + SrCO_3$ $Cu(NO_3)_2$	CA	۹۰۰	$\mu m < 1$
$Pb_3MgNb_2O_9$	$PbCO_3 + MgCO_3$ $Nb(OEt)_5$	CA	۴۰۰-۸۰۰	~۵۰

۶-۱۱. روش پلی آل^۱

واژه ی پلی آل در واقع مخفف پلی الکل است برای مثال اتیلن یا پروپیلن گلیکول. در روش پلی آل، از پلی آل به عنوان حلال، عامل کاهنده و سورفکتانت استفاده می شود. ساخت پلی آل در ابتدا در سال ۱۹۸۳ توسط فیگلارز^۲، فایوت^۳ و لاگیار^۴ در دانشگاه پاریس انجام شد. روش پلی آل، روش ایده آلی برای ساخت نانو ذرات بزرگتر با دیواره های مشخص و اندازه ذرات کنترل شده است.

در این روش از پیش ماده هایی نظیر هیدروکسیدها، اکسیدها، نیترات ها سولفات ها، استات ها و سایر موادی که در پلی آل ها حل و یا تفکیک شوند، می توان استفاده کرد. به طور مثال CuO با نسبت معمولی اکسید فلز به پلی آل ۱ : ۰/۰۷ را با هم مخلوط کرده و مخلوط واکنش را گرما داده و رفلکس می کنیم. با افزایش دمای واکنش قدرت احیا گلیکول نیز افزایش می یابد که باعث ایجاد هسته زایی می شود. در طی فرایند پیش ماده های فلزی در دی آل حل می شود و یک ماده واسطه را تشکیل می دهد. بعد از فرایند کاهش، هسته فلزی تشکیل می شود که در نهایت ذرات فلزی ایجاد می شود. ذرات با اندازه زیر میکرونی را می توان با افزایش دمای واکنش، هسته زایی توسط افزودن ذرات خارجی و یا تشکیل ذرات خارجی به صورت درجا، تهیه کرد. اندازه نانو ذرات با استفاده از شناساگرهایی نظیر سدیم هیدروکسید کنترل می شود. هیدروکسید به ذخیره گلیکول کمک می کند در نتیجه فرایند احیا پودر، افزایش می یابد. فرایند کاهش با استفاده از اتیلن گلیکول، مرحله تک الکترونی است که Cu_2O به عنوان ساختار میانی تشکیل می شود. در طی واکنش کاهش، CuO به طور جزئی کاهش می یابد، Cu_2O در بین دانه های پیش ماده ایجاد می شود. با تکمیل واکنش نانو ذرات Cu شروع به لخته شدن و تفجوشی می کنند. میزان لخته شدن به دما، زمان واکنش و نسبت CuO به اتیلن گلیکول دارد. تفجوشی به دلیل دمای بالای واکنش و حرکات براونی ذرات است که باعث تحرک بیشتر اتم ها می شود و در نتیجه کلوخه شدن ذرات را امکان پذیرتر می کند و در نهایت چسبندگی و لخته شدن اتفاق می افتد.

افزایش مقدار سدیم هیدروکسید باعث افزایش سرعت واکنش می شود. در نتیجه اندازه ذرات کاهش می یابد. کاهش اندازه ذرات وابسته به مورفولوژی پیش ماده ها دارد. در حالی که سدیم هیدروکسید به ذخیره گلیکول کمک می کند. همچنین از طریق ایجاد انواع هیدروکسو باعث به پایداری پیش ماده CuO کمک می کند که سرعت تمام مراحل از فرایند حل شدن تا فرایند کاهش را تغییر می دهد. به طور مثال اضافه کردن فقط NaOH ۰/۰۱ M باعث می شود تا زمان واکنش کاهش یابد. روش پلی آل، تکنیک مفیدی برای ساخت نانو بلورهای آلیاژی و خوشه های بیوفلزی است. پودر بلوری $\text{Fe}_{10}\text{Co}_{90}$ با اندازه بین دانه ای ۲۰ نانومتر از کاهش

- 1- Polyol
- 2- Figlarz
- 3- Fievet
- 4- Lagier

کلرید آهن و هیدروکسید کبالت در اتیلن گلیکول بدون عامل هسته‌سازی تهیه می‌شود. خوشه‌های نیکل به کمک Pt و یا Pd به عنوان عامل هسته‌زایی تهیه می‌شود. عامل هسته‌زایی ۱۰ دقیقه بعد از شروع رفلاکس محلول نیکل - هیدروکسید - PVP - اتیلن گلیکول اضافه می‌شود. اندازه‌ی ذرات نیکل در هنگامی که از عامل هسته‌زایی استفاده شود در حدود ۳۰ - ۱۴۰ نانومتر است. با کاهش غلظت هیدروکسید نیکل و استفاده از PVP اندازه ذرات نیکل بدست آمده نیز کاهش می‌یابد. نیکل بدون عامل هسته‌زایی دارای دمای اکسایش در ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد است. ذرات نیکل کوچک‌تر به وسیله هسته‌زایی و در دمای اکسایش کم‌تری (۲۶۰ درجه سانتی‌گراد) تشکیل می‌شوند که ناحیه سطحی بزرگ‌تر نیز دارند.

مطالعات جذب نشان می‌دهد که H_2O , CO و نیتروژن جذب ذرات نیکل نمی‌شود که نشان دهنده جذب سطحی اتیلن گلیکول بر روی سطح ذرات است. هنگامی که پایه محافظ گلیکول به طور کامل برداشته می‌شود، ذرات اکسید می‌شوند. پیشنهاد شده است که اندازه ذرات Ni-Pd و Ni-Pt به ترتیب برای هسته Pd، ۷-۹ نانومتر و برای هسته Pt، ۶-۸ نانومتر است.

ترکیبات خوشه‌های بیوفلزی که دارای محافظ پلیمری هستند نیز می‌توان توسط فرایندهای بهینه شده بدست آورد. بهینه کردن شامل استفاده از حلال‌های دیگر سدیم هیدروکسید است در ساخت نانوذرات Co-Ni با قطر متوسط ۵۰۰-۱۵۰ نانومتر، PVP و اتیلن گلیکول با هم مخلوط می‌شود سپس استات کبالت یا نیکل در PVP مخلوط می‌شود. گلیکول و سایر حلال‌های آلی توسط استون از محلول حذف می‌شود. ذرات پوشانده با PVP به مدت طولانی در مقابل هوا پایدارند. برخلاف روش‌های آبی، در روش پلی‌ال، نانوذرات فلزی تهیه شده توسط لایه سطحی گلیکول محافظت می‌شوند و مسأله اکسایش فلزات را به حداقل می‌رسانند. استفاده از حلال پلی‌ال آب‌کافت ذرات فلزی بسیار کوچک را که اغلب در سیستم‌های آبی رخ می‌دهد، کاهش می‌دهد. با استفاده از این روش اکسید نانو ذرات را نیز می‌توان تهیه کرد. اگرچه با افزودن آب به سیستم، روش پلی‌ال بیشتر شبیه واکنش سل - ژل می‌شود. به عنوان مثال، نانو ذرات $CoFe_2O_4$ ۵/۵ نانومتری توسط واکنش فریک کلرید و کبالت استات تهیه می‌شود که در این واکنش از ۱-۲ پروپان دی‌ال و آب و سدیم استات به عنوان حلال استفاده می‌شود.

۶-۱۱-۱. واکنش‌های پلی‌ال آلی در دماهای بالا

برای هسته‌زایی سریع در واکنش‌های پلی‌ال با استفاده از قانون زیر است هرچه دمای محلول بالاتر باشد هسته‌زایی سریع‌تر و نانو ذرات یکنواخت‌تری ایجاد می‌شود. بر اساس این قانون تجربی، حلال‌های دیگری نظیر پروپیلن گلیکول تبخیر می‌شود. در اواسط دهه ۱۹۹۰ محققان در IBM از اتیلن گلیکول به عنوان عامل کاهنده استفاده کردند اما آن‌ها با این آزمایش استفاده از حلال‌هایی با نقطه‌ی جوش بالاتر مانند دی‌اکتیل اتر انجام دادند. به علاوه آن‌ها از کربونیل فلزات و نیز سایر ترکیبات آلی فلزی به جای پیش‌ماده‌های دیگری مانند اکسیدها استفاده کرده‌اند. آن‌ها در سال ۲۰۰۰ میلادی گزارش دادند که نانو بلورهای فلزی تک پاش و هیبرید

نانوبلورهای فلزی و نیمه هادی‌ها را با استفاده از محلول با دمای بالا تهیه و شناسایی کرده‌اند. هر نانوبلوری شامل بلور معدنی است که تک لایه آلی بر روی آن کنوردینه شده است که می‌تواند مجموعه‌های خودآرایی از نانو بلورهای چندتایی در شبکه‌های بزرگی از هیبرید آلی به غیر آلی ایجاد کند.

نانو ذرات IBM از ترکیب روش پلی‌ال و روش گرما کافت تهیه شده‌اند. الحاق سریع پیش‌ماده‌های آلی فلزی در یک محلول داغ که حاوی عوامل پایدار کننده پلی‌ال است، مستقیماً هسته‌های فلزی را ایجاد می‌کند. به دلیل حضور عوامل پوشاننده و سورفکتانت‌ها، می‌تواند اندازه و شکل نانو ذرات را کنترل کرد. شرایط واکنش مانند زمان واکنش، دما، غلظت پیش ماده و نوع سورفکتانت و غلظت آن، بر روی شکل و اندازه ذرات موثر است. عموماً، افزایش زمان واکنش مانند افزایش دمای واکنش باعث افزایش اندازه ذرات می‌شود. نسبت سورفکتانت به عامل کاهنده بزرگ‌تر، ذرات کوچک‌تری را ایجاد می‌کند.

به طور مثال برای ساخت نانو ذرات FePt و نانوبلورهای فرومغناطیس می‌توان از این روش استفاده کرد. کربونیل آهن و پیش‌ماده‌های آلی - فلزی پلاتین در واکنش گرماکافت، نانوذرات آهن با پوششی از پلاتین را ایجاد می‌کند. در حضور پلی‌الی نظیر ۱ و ۲ هگزادکان‌دیول سرعت نشست پلاتین بر روی نانو ذرات افزایش می‌یابد. طول زنجیری دیول‌ها اندازه نهایی ذرات را تعیین می‌کند. سورفکتانت‌هایی که پیوند قوی‌تری دارند و یا این که مولکول‌های آن‌ها بزرگ‌تر است، مانع استری بزرگ‌تری را ایجاد می‌کنند و سرعت نشست را کاهش می‌دهد و در نتیجه اندازه متوسط ذرات کوچک‌تر خواهد بود. دمای واکنش، سرعت نشست و هسته‌سازی را تعیین می‌کند. در دماهای بالاتر سرعت هسته‌زایی بیشتر است در نتیجه توزیع اندازه ذرات محدودتر است و بیشتر ذرات نمونه تک‌پاش اند. تغییر گروه آلکیل سورفکتانت فاصله بین ذرات را تغییر می‌دهد. مثلاً تغییر گروه دودسیل به هگزیل فاصله‌ی بین ذرات ۱ نانومتر می‌شود که ساختار مکعبی نیز فشرده‌تر می‌شود.