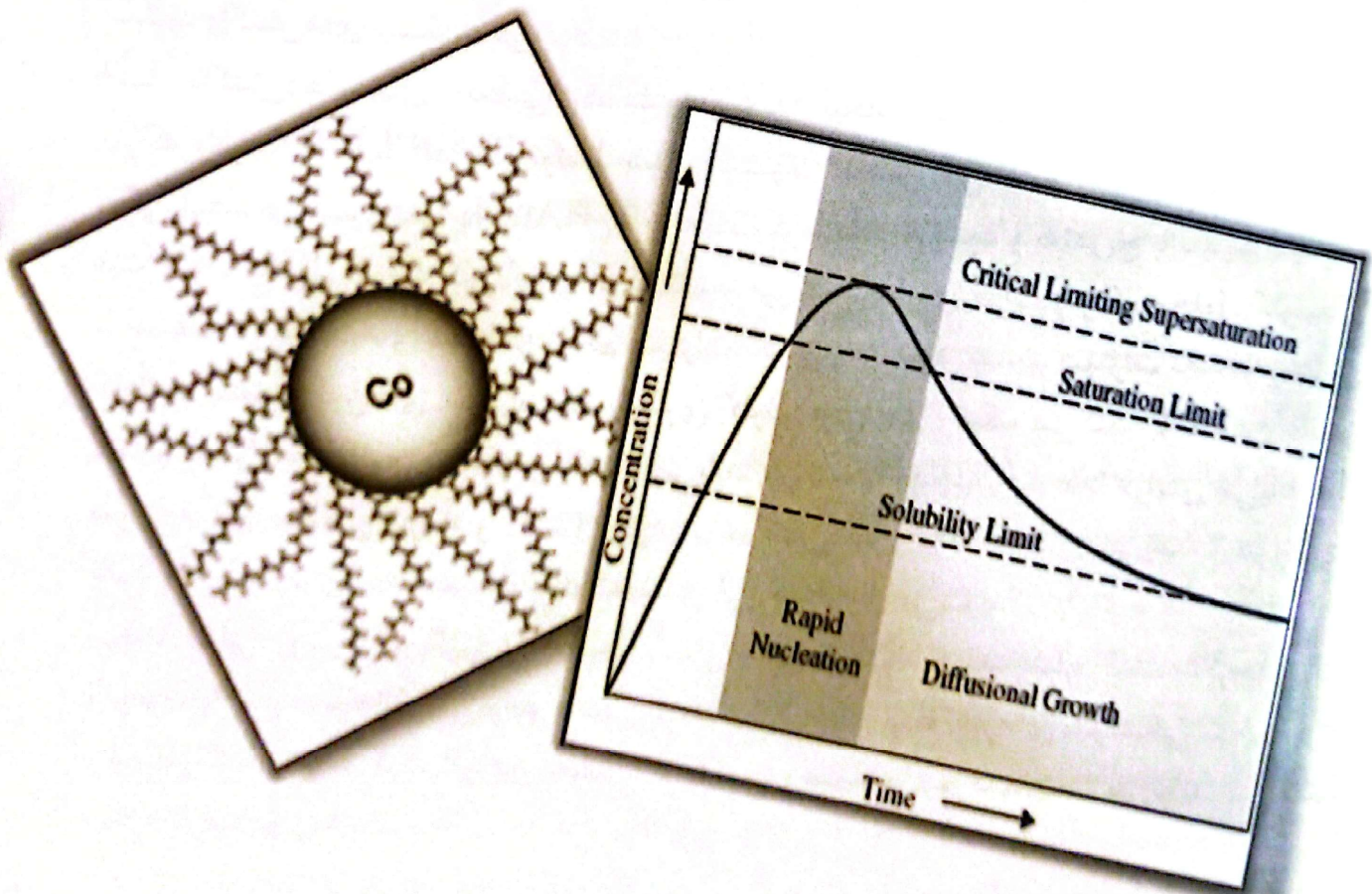


فصل هفتم:

روش رسوبگذاری

این روش جز یکی از قدیمی‌ترین روش‌های ساخت نانومواد است. در این روش ابتدا مواد اولیه در یک حلال معمولی حل می‌شود، سپس عامل رسوب‌دهنده اضافه می‌شود.

می‌توان در این روش از حلال‌های غیر آبی نیز استفاده کرد، که در آن صورت مزایایی بسیاری نیز خواهد داشت. از جمله آنکه تعداد پارامترهای بیشتری برای بهینه کردن شرایط واکنش وجود خواهد داشت (عامل رسوب‌دهنده‌ی پایدار در محیط غیر آبی، پتانسیل‌های احیا و ماده‌ی اولیه و غیره). عامل رسوب‌دهنده می‌تواند یک کمپلکس، عامل کاهنده و یا اکسنده باشد. در ادامه واکنش پس از تشکیل نانوذرات می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف آن‌ها را پایدار کرد، به عنوان مثال؛ روش‌های فضایی، الکتروستاتیکی و یا ترکیبی از هر دو روش. یکی از مهم‌ترین مزایای روش، این است که نیازی به تجهیزات پیشرفته ندارد. از مزایای دیگر این روش^۱ ...



۱- تصویر سمت چپ) نانوذره کبالت پایدار شده توسط سورفکتانت. تصویر سمت راست) نمودار غلظت - زمان مربوط به هسته‌زایی ذرات.

۷-۱. مقدمه

یکی از ساده‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات، رسوبدهی مواد کم محلول از محلول آبی آن‌ها است که در ادامه، در اثر تخریب حرارتی، به اکسید تبدیل می‌شود. واکنش هم‌رسوبی شامل مراحل هسته‌زایی، رشد، انعقاد و یا فرایند لخته‌سازی است. به دلیل مشکلات مطالعه و جداسازی هر فرایند از دیگر مراحل، مکانیسم دقیق روش هم‌رسوبی به خوبی شناخته شده نیست.

واکنش‌های رسوبگذاری از قدیمی‌ترین تکنیک‌های ساخت نانومواد است. در این واکنش ابتدا مواد اولیه در یک حلال معمولی حل می‌شود و سپس عامل رسوب‌دهنده اضافه می‌شود. عامل رسوب‌دهنده می‌تواند یک کمپلکس، عامل کاهنده و یا اکسنده باشد. افزودن این مواد به محلول، هسته‌های غیر محلولی را ایجاد می‌کند. سپس با پیشرفت واکنش فرایند استوالد^۱ انجام می‌شود. با ادامه واکنش، هسته‌های رسوبگیری شده، در طی مراحل عمل‌آوری و خشک کردن مستعد واکنش‌های بیشتری می‌شود.

احیا واکنش‌دهنده‌های معدنی همیشه رسوب ایجاد نمی‌کند. برای مثال هیدروژن تتراکلرواورات (II) $[HAuCl_4]$ توسط سدیم سیترات کاهش می‌یابد و محلول کلوئیدی قرمز رنگی ایجاد می‌کند. وقتی $HAuCl_4$ با آب مقطر گرما داده می‌شود و به تدریج با سدیم سیترات تیترا شود. محلول از زرد کم‌رنگ به قرمز تغییر می‌کند. اندازه‌ی ذرات و رنگ محلول کلوئیدی با استفاده از غلظت‌های مختلف سدیم سیترات، کنترل می‌شود. سدیم سیترات به عنوان عامل کاهنده است و یون‌های سیترات به پایداری کلوئیدهای طلا کمک می‌کند. با کاهش غلظت سدیم سیترات، پایداری ذرات نیز کاهش می‌یابد. در نتیجه اندازه ذرات طلا افزایش می‌یابد. اگر بتوان انرژی سطحی ذرات را کنترل کرد، برهم‌کنش بین ذرات کاهش می‌یابد و در نتیجه نانوذرات پایدارتری ایجاد شده و از لخته شدن آن جلوگیری می‌شود.

مزیت اصلی روش رسوبگیری، کیفیت بسیار بالای نانومواد تولید شده است. اگرچه تولید نانومواد با اندازه موردنظر می‌تواند مشکل باشد. اما می‌توان از فاکتورهای سینتیکی موجود برای رشد ذرات استفاده کرد. افزودن عوامل کمپلکس دهنده و سورفکتانت‌ها می‌تواند در کنترل اندازه ذرات مؤثر باشد.

برای مثال در ساخت نانوذرات طلا، ممکن است از سورفکتانت و مواد غیر آبی استفاده کرد. براست^۱ و همکارانش توانستند از محلول آبی HAuCl_4 نانوذرات طلا را با استفاده از سورفکتانت تتراکتیل آمونیم برمید و تولوئن بدست آورند. این مواد، مایسلی را ایجاد می کند که در درون آن یون های طلا توسط سدیم بورهیدرید کاهش می یابد. سورفکتانت ها به پایداری سطح ذرات طلا کمک می کند و اجازه می دهد که در فاز تولوئن پراکنده شود. محصولات جانبی به وسیله شستشو با سولفوریک اسید از بین می رود.

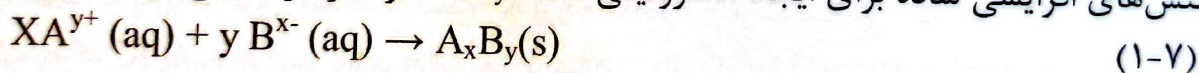
به طور کلی ویژگی های کلیدی در واکنش های رسوبگیری عبارتند از:

- (۱) محصولات این واکنش ها معمولاً در شرایط فوق اشباع، بسیار کم محلول اند.
- (۲) هسته زایی که مرحله کلیدی است، در شرایط فوق اشباع انجام می شود. در این مرحله تعداد زیادی از ذرات کوچک (هسته های اولیه) تشکیل می شود.
- (۳) انجام فرایندهای ثانویه، نظیر فرایند استوالد و لخته شدن که بر روی اندازه، مورفولوژی و خواص محصولات بسیار مؤثراند.
- (۴) شرایط فوق اشباعی معمولاً در طی یک واکنش شیمیایی ایجاد می شود و بر روی اندازه ذرات، شکل هندسی و توزیع اندازه ذرات مؤثر است.

۷-۲. تئوری و ترمودینامیک روش هم رسوبی

عموماً واکنش های شیمیایی که در این روش انتخاب می شود، به گونه ای است که محصولات بسیار کم محلول بدست آید تا شرایط فوق اشباع به سرعت ایجاد شود.

واکنش های شیمیایی که در این روش استفاده می شود، اشکال گوناگونی دارد. به طور مثال واکنش های افزایشی ساده برای ایجاد الکترولیتی مانند A_xB_y در نظر گرفته می شود.



رابطه ی تعادل واکنش به صورت زیر است و K_{sp} ، ثابت حلالیت محصول است:

$$K_{sp} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (2-7)$$

a_A و a_B ، فعالیت کاتیون و آنیون موجود در محلول است. میزان K_{sp} و در نتیجه حلالیت برای بسیاری از هیدروکسیدها، کربنات ها، اگزالات ها و کالکونیدها در محلول های آبی مقدار بسیار کمی است. جداول K_{sp} مواد مختلف، در کتاب های مرجع موجود اند.

در واکنش های ساده افزایشی / تبدیلی، رسوب می تواند به روش های دیگری نظیر واکنش شیمیایی، احیا بوسیله نور، اکسایش و آب کافت تولید شود. می توان با تغییر پارامترهایی (که معمولاً غلظت و دما)، رسوب ایجاد کرد.

هنگامی که محصول واکنش شامل یک یا دو عنصر (نظیر یک فلز، اکسید دوتایی و غیره) باشد، واکنش رسوبدهی بسیار ساده خواهد بود. اما در اکثر اوقات سیستم دوتایی و چهارتایی است. در این موارد درک فرایندها بسیار مشکل و پیچیده است. زیرا باید گونه های مختلف با هم

رسوب دهند. در اکثر اوقات در فرایند رسوبگذاری یک ترکیب، تصمیمی برای ایجاد محصول نانومتری و یا تک‌پاش وجود ندارد. فرایندهای هسته‌زایی و رشد اندازه و شکل هندسی ذرات کنترل می‌کنند. هنگامی که واکنش رسوبگذاری آغاز می‌شود، در ابتدا تعداد زیادی از بلورهای کوچک تشکیل می‌شود (مرحله هسته زایی). اما این رسوبات ناپایدارند و برای ایجاد ذرات بزرگ‌تر و از نظر ترمودینامیکی پایدارتر، تمایل فراوانی به انعقاد و لخته شدن دارند (فرایند رشد).

۷-۲-۱. هسته‌زایی

نکته کلیدی هر فرایند رسوبگذاری درجه فوق اشباعی (S) است که به روش زیر بدست می‌آید.

$$S = \frac{a_A \cdot a_B}{K_{sp}} \quad \text{or} \quad S = \frac{C}{C_{eq}} \quad (3-7)$$

به صورتی که C و C_{eq} به ترتیب غلظت حل شونده در حالت اشباع و تعادلی است. تفاوت بین C و C_{eq} نیروی مورد نیاز برای رسوبگذاری است ($\Delta C = C - C_{eq}$). هسته‌زایی در محلول فوق اشباعی شروع می‌شود که دارای شعاع بحرانی تعادلی (R^*) یا فرمول زیر باشد.

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta C} \quad (4-7)$$

ترم α از معادله‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\alpha = \left(\frac{2\sigma_s L}{KT \ln S} \right) \nu C_{eq} \quad (5-7)$$

$\sigma_s L$ تنش سطح فاز بین مایع - جامد است. ν حجم اتمی حل شونده، K ثابت بولتزمن و T دما است. S پارامتر فوق اشباعیت است که از معادله (۳-۶) بدست می‌آید. اگر $R^* < R$ باشد فرایند رشد ادامه می‌یابد. در حالی که در $R^* > R$ ذرات تشکیل شده حل می‌شوند. انرژی فعال‌سازی فرایند تشکیل ذرات توسط معادله‌ی زیر بدست می‌آید.

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{SL}R^{*2}}{3} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3\nu^2}{3K^2T^2 \ln^2 S} \quad (6-7)$$

بنابراین در شرایط ثابت، سرعت هسته‌زایی همگن (R_N) به صورت زیر است:

$$R_N = \left(\frac{dN}{dt} \right) \frac{1}{V} = A \exp \left[\frac{-(\Delta G^*)}{KT} \right] \quad (7-7)$$

N تعداد هسته‌های تشکیل‌شده در واحد زمان و در واحد حجم است. V و A ثابت معادله‌اند که عموماً بین $10^{25} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ تا 10^{56} است.

از ترکیبات معادلات (۶-۶) و (۷-۶)، معادله (۸-۶) بدست می‌آید.

$$R_N = A \exp \left(\frac{-16\pi\sigma_{SL}^3 v^2}{3K^3 T^3 \ln^2 S} \right) \quad (۷-۸)$$

این معادله نشان می دهد، R_N به صورت تابع نمایی از S است. R_N تا زمانی که به شرایط بحرانی فوق اشباعی مشخصی (S^*) نرسیده باشد، مقدار بسیار کمی است. در سال ۱۸۹۷ فردریچ ویلیام استوالد^۱ بیان کرد که فرایند تبلور در طی فرایندی تحت عنوان قانون استوالد انجام می شود. او بیان داشت که تبدیل حالت های ناپایدار و یا نیمه پایدار به حالت های پایدار، عموماً طی چند مرحله انجام می شود. محصولات اولیه غالباً از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند و محصولات واسطه، انرژی آزاد نزدیک به ماده ی اولیه دارند. به عنوان مثال اگر سیتریک اسید در دمای بالای ۳۴ درجه سانتی گراد متبلور شود، بلور بدون آب که از نظر ترمودینامیکی پایدار است تشکیل می شود و این در حالی است که در دمای اتاق، بلور تک آبه پایدار خواهد بود. در سیستم های تبلور مشابه، مانند فروس سولفات و سدیم هیدروژن سولفات پدیده های مشابهی مشاهده شده است. بلورهای محصول اولیه، ساختاری شبیه به ساختار حلال دارند. در مثال سیتریک اسید ساختار تک آبه بسیار شبیه به ساختار آبدار آن است. هنگامی که دمای محلول افزایش می یابد، حلالیت بلور و ساختار حلال تغییر می کند و در نتیجه محصول بدون آب، پایدارتر خواهد بود. تبدیل بین دو محصول سینتیکی و ترمودینامیکی در دمای گذار بحرانی اتفاق می افتد. در دمای کمتر از این دما محصول تمایل به ساختار آبدار (محصول سینتیکی) و در دمای بالاتر از آن، ساختار بدون آب (محصول ترمودینامیکی) ارجح تر است. نکته مهم دیگر اینکه برای حالت نیمه پایدار توزیع انرژی آزاد بین سطوح، برای بلورهای بزرگتر از ۱ میکرومتر بسیار ناچیز است. فرایند استوالد در نزدیکی شرایط تعادلی انجام می شود. در طی این فرایند خوشه های بزرگتری ایجاد می شود. بنابراین اگرچه تعداد زیادی از بلورهای کوچک در سیستم اولیه ایجاد می شود اما به تدریج آن ها ناپدید شده و بر روی بلورهای بزرگتر رسوب می کنند. این فرایند برای اولین بار در سال ۱۸۹۶ توسط استوالد بیان شد و به افتخار او نام این پدیده را فرایند استوالد نامیدند. در سیستم های چند بلوری، بلورهای بزرگتر که معمولاً انرژی آزاد سطح کوچکتری دارند، بلورهای کوچکتر را ناپایدار می کنند، در نتیجه رشد ذرات به صورت تصاعدی کمتر می شود، در نتیجه بلورهایی با اندازه بزرگتر و توزیع اندازه کوچکتر تشکیل می شود.

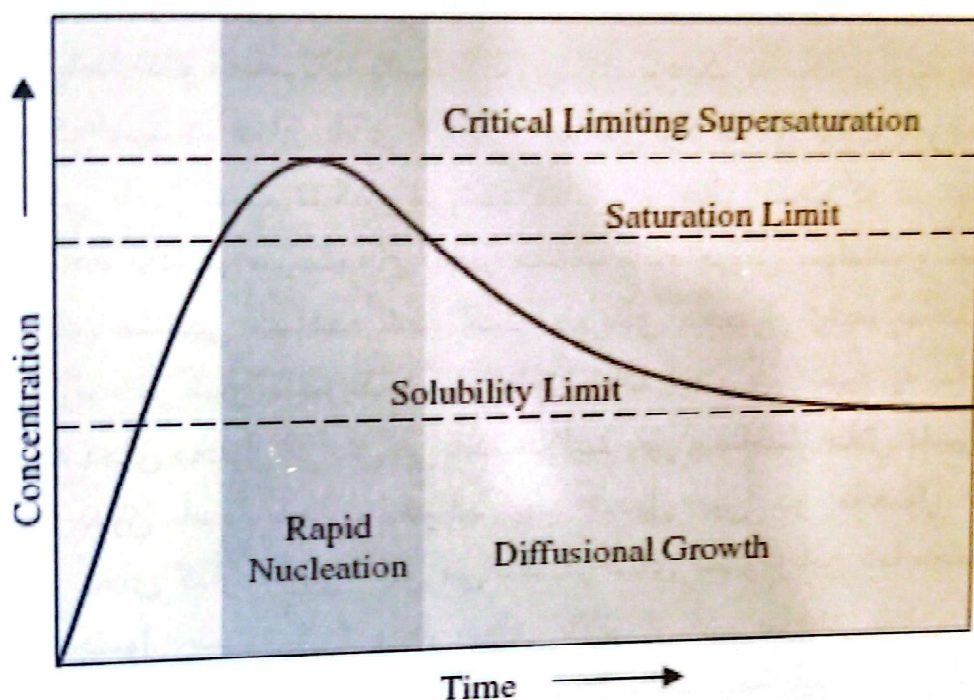
برای چندین دهه تحقیقات استوالد، مبنای تئوری های تبلور قرار گرفت. در سال ۱۹۵۰ یک شیمیدان آمریکایی با نام ویکتور کوهن لامر^۲، مفاهیم تبلور سل های کلوییدی را گسترش داد. لامر فرض کرد که تبلور یک فرایند نفوذی - رانشی است. او مدل خود را در سه مرحله توضیح داد. این مراحل در شکل (۷-۱) نشان داده شده است. در مراحل ابتدایی واکنش، غلظت مولی

مواد تا مقدار غلظت بحرانی افزایش می‌یابد. این غلظت، غلظت فوق بحرانی نامیده می‌شود و می‌توان نوشت:

$$\Delta\mu = k_B T \ln(C / C_s) \quad (9-7)$$

k_B ثابت بولتزمن و T دما است. حالت فوق بحرانی به صورت رابطه‌ی زیر بیان می‌شود.

$$\frac{\Delta\mu}{k_B T} = \ln \frac{C}{C_s} \quad (10-7)$$



شکل ۱-۷. فرایند هسته‌زایی. غلظت مواد تا غلظت فوق بحرانی افزایش می‌یابد. در این نقطه فرایند هسته‌زایی رخ می‌دهد، سپس غلظت مواد کاهش می‌یابد.

در این نقطه، مواد شروع به لخته شدن می‌کند و خوشه‌های مولکولی را ایجاد می‌کند که با جزایر مولکولی در حال تعادل است. در مرحله دوم خوشه‌ها پایدارتر می‌شوند تا فرایند هسته‌زایی اتفاق بیافتد. در این لحظه اولین هسته‌های پایدار تشکیل می‌شود. در نتیجه غلظت مولی مواد، به طور جزئی کاهش می‌یابد و حالت فوق اشباع ایجاد می‌شود. فرایند هسته‌زایی می‌تواند به دو طریق انجام شود: هسته‌زایی همگن و ناهمگن. در این مرحله یک مرتبه غلظت مواد به زیر غلظت فوق بحرانی افت می‌کند و در نتیجه هسته‌زایی متوقف می‌شود و نمی‌تواند بیشتر از این ادامه پیدا کند. در ادامه هسته‌ها تحت فرایند استوالد و فرایندهای نفوذ، پایدار می‌شوند.

رشد بلورها تا جایی ادامه می‌یابد که غلظت مولی مواد تا محدوده حلالیت برسد و در نهایت بلورهای ایجاد شده با بلورهای محلول در حال تعادل خواهند بود. اخیراً تحقیقات زیادی بر روی این مدل انجام گرفته است و پیشرفت‌های بسیاری نیز صورت گرفته است که مبنای تمام آن‌ها مدل ساده لامر است.

در فرایند رشد، ذرات رسوبگذاری شده با یکدیگر جمع می‌شوند و ذرات بزرگ‌تری را ایجاد می‌کنند. گرادیان غلظت و دما از فاکتورهای تعیین کننده سرعت رشد ذرات است. ارتباط تعادلی مواد به عنوان مونومر با سطح بلورهای کروی به صورت زیر است:

$$\frac{dr}{dt} = D\Omega\left(\frac{1}{\delta} + \frac{1}{r}\right)(C_b - C_i) \quad (۱۱-۷)$$

r شعاع بلور، t زمان، D نفوذپذیری مونومر، Ω حجم مولی، δ_i ضخامت لایه که با تغییر از C_b (غلظت ماده حل شده توده‌ای) به C_i (غلظت ماده حل شده در اطراف سطح بلور) تغییر می‌کند.

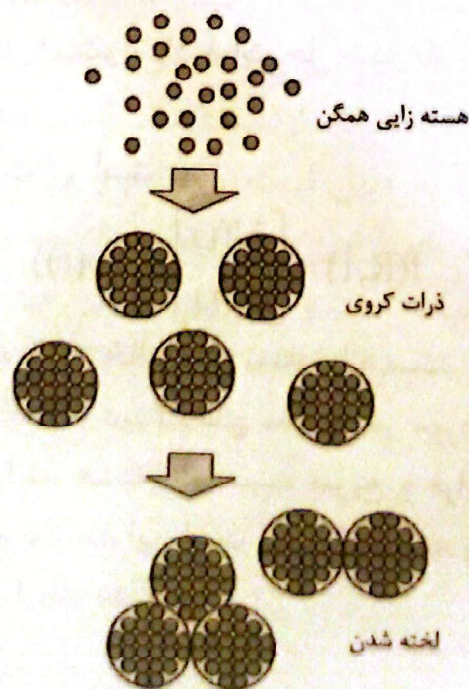
رابطه بین غلظت مونومر و اندازه بلور توسط رابطه گیبس - تامسون^۱ تخمین زده می‌شود.

$$C_e(r) \approx C_\infty \left(\frac{1 + 2\Omega\gamma}{R_G T R} \right) \quad (۱۲-۷)$$

γ تنش بین وجوه، R_G ثابت جهانی گاز، T دما و C_∞ ثابت معادله است. در نهایت رابطه بین سرعت رشد (G) و نسبت فوق اشباع به صورت معادله زیر است که به عنوان یک معادله کم فشار بیان شده است.

$$G = \frac{dl}{dt} = K_G S^g \quad (۱۳-۷)$$

K_G ثابت سرعت رشد و g مرتبه فرایند رشد است. شکل (۱۲-۷) طرح شماتیکی از فرایند رسوبگیری است.



شکل ۲-۷. طرح شماتیکی از هسته‌زایی و رشد ذرات به روش رسوبگذاری

۳-۲-۷. فرایند استوالد

در فرایند استوالد ذرات کوچک‌تر بر روی ذرات بزرگ‌تر (ایجاد شده در فرایند رشد) رسوب می‌کنند. این فرایند موضوع تحقیق بسیاری از محققان است. این فرایند را می‌توان با معادله (۱۲-۷) توضیح داد. حلالیت ذرات با کاهش اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد.

اولین فرمول‌های ریاضی برای توضیح این فرایند توسط لایف‌شیتز^۱، اسلیوز^۲ و واگنر^۳ بدست آمده است. امروزه مدل آن‌ها، به تئوری LSW معروف است. تحقیقات بسیاری بر روی این تئوری انجام شده است. برجسته‌ترین نقص تئوری LSW، این است که اثرات مشترک بین هسته‌ها و تغییرات یکنواخت ماده حل شده با زمان به اندازه کافی محاسبه نشده است.

تحقیقات جدید تا حدی کاستی‌های فرضیه LSW را توجیه می‌کند تا بین نتایج تئوری و عملی تعادلی برقرار شود. به عبارت دیگر کامل‌ترین تئوری ارائه شده برای این فرایند، هنوز بر پایه تئوری LSW اصلی استوار است. این تئوری به دلیل رعایت چند نکته مهم در مورد رسوبگذاری نانوذرات، هنوز مناسب است.

اصل تئوری LSW به طور خلاصه به قرار زیر است:

(۱) برای فرایند کنترل شده نفوذ، شعاع متوسط ذرات رسوب کرده $\bar{R}$ تابعی از زمان t است. (۱۴-۷)

$$\bar{R}(t) = \sqrt[3]{Kt}$$

K سرعت انعقاد است که برابر با « $4\alpha D/9$ » است و D جریان نفوذ مواد حل شده در بین مرز دانه‌ها است. اندازه ذرات با توان دوم زمان متناسب است.

(۲) در طول فرایند کنترل شده نفوذ، میزان چگالی N ذرات به صورت زیر است: (۱۵-۷)

$$N(t) = \frac{0.22Q_0}{\bar{R}(t)^3} = \frac{0.22}{2D\alpha t}$$

Q_0 برابر با فوق اشباع ذاتی کل است. تعداد ذرات حل شده با t^{-1} در طی فرایند انعقاد کاهش می‌یابد.

(۳) توزیع اندازه‌ی ذرات به صورت زیر است:

$$\rho(t) = \frac{R}{\bar{R}(t)}, \quad f(R, t) = \left[\frac{N(t)}{\bar{R}(t)} \right] p_0(\rho(t)) \quad (۱۶-۷)$$

$p(\rho_0)$ تابعی از زمان است که یکای خالص آن تعداد دانه است. با توجه به معادلات (۱-۷) تا (۱۶-۷) دیدگاه‌های مفیدی در مورد رسوبگذاری نانوذرات بدست می‌آید.

در ساخت نانوذرات، فرایند هسته‌زایی نسبتاً سریع و فرایند رشد نسبتاً آهسته است. ذرات کوچک‌تر با توزیع اندازه کم نیازمند این است که تمام هسته به طور هم‌زمان ایجاد شوند و ذرات بزرگ‌تر در مرحله بعدی ایجاد نشود.

۷-۲-۴. رشد پایانی و تشکیل نانوذرات پایدار

با توجه به ترمودینامیکی که در قسمت‌های بالا بحث شد، نسبت سطح به حجم ذرات به بیشینه مقدار خود می‌رسد. در نتیجه اگر ذرات بدون پایدارکننده در محلول رها شوند، عملاً لخته خواهند شد. اما در بیشتر تحقیقات نانوذرات به صورت محلول کلونیدی و یا محصول پودری شکل جدا می‌شود. باید توجه کرد که اگر چه لخته شدن در هر مرحله‌ای از مراحل ساخت نانومواد می‌تواند انجام شود، اما لخته شدن در طی رسوبگیری دارای اهمیت بیشتری است.

روش‌های پایداری سازی نانوذرات به روش‌های زیر انجام می‌شود:

(۱) مانع فضایی

(۲) مانع الکتروستاتیک

(۳) پایداری الکتروفضایی

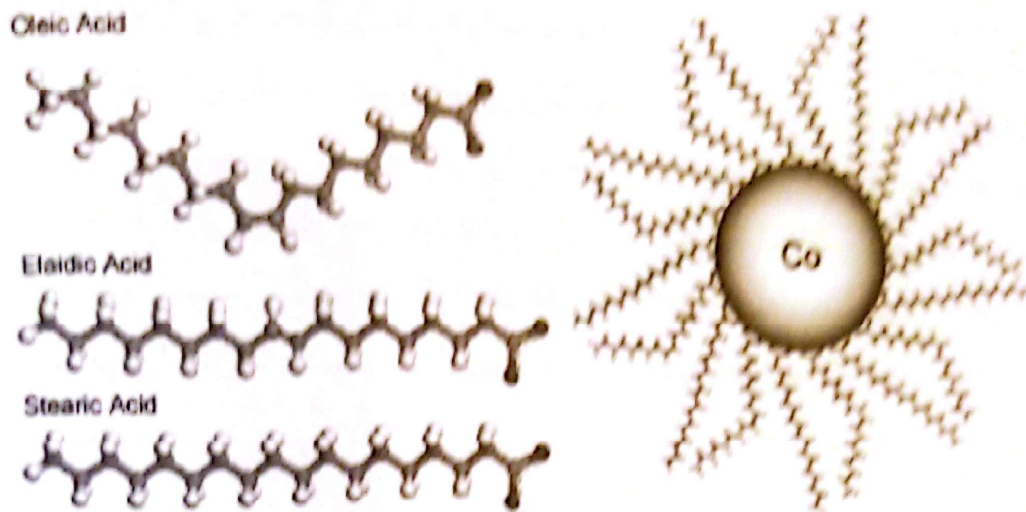
(۴) پایداری توسط حلال

پایداری نانومواد عموماً به روش‌های زیر انجام می‌شود:

(۱) مانع فضایی: بین ذرات که با برقراری پیوند بین سورفکتانت‌ها، پلیمرها و یا دیگر مواد آلی (که عموماً لیگاندهای پوشاننده^۱ گفته می‌شود) با سطح نانوذرات به وجود می‌آید. لیو^۲ و همکارانش با استفاده از لیگاندهای پوشاننده‌ی مختلف، نانوذرات کبالت را تهیه کرده‌اند. آن‌ها دریافتند که اگر چه با استفاده از استئاریک اسید خالص، نانوذرات با توزیع اندازه کوچک‌تری تهیه می‌شود. اما به دلیل اینکه پیوند قوی با نانوذرات برقرار نمی‌کند، در طی تبخیر حلال ذرات نمی‌توانند خودآرایی خوبی داشته باشند. این مشکل را می‌توان با مخلوط کردن استئاریک اسید با اولئیک اسید و یا ایزومر ترانس خود الیادیک اسید حل کرد. نحوه آرایش این لیگاندها در اطراف نانوذرات کبالت در شکل (۷-۳) نمایش داده شده است.

1- Capping Ligands

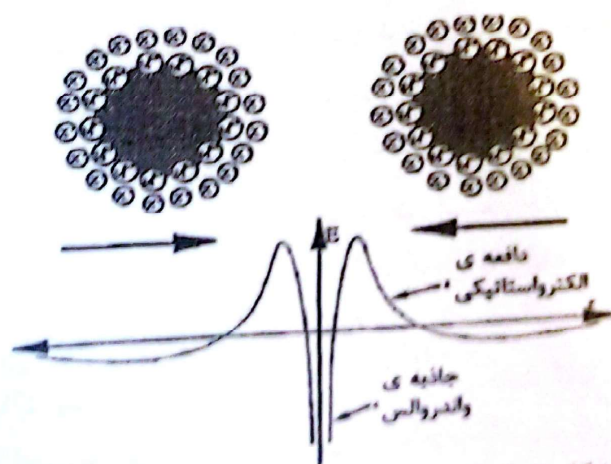
2- Lu



شکل ۷-۳. نحوه آرایش مخلوط لیگاندهای اولئیک اسید و الئیدیک اسید و طرح شماتیکی سه لیگاند پوشاننده مختلف.

(۲) مانع الکتروستاتیک: که ناشی از بار سطحی ذرات است و عموماً H^+ و یا OH^- است (اگر چه می‌تواند این ذرات نیز نباشد). مطالعات STM و TEM خوشه‌های Pd که با تتراپتیل‌آمونوم‌برمید پوشانده شده نشان می‌دهد که حداقل در تعدادی از ذرات لیگاندهای پوشاننده تک لایه‌های را در سطح ذرات ایجاد کرده‌اند.

ذرات کلئیدی طلا به وسیله یک لایه الکتریکی دوتایی که از آنیون‌های کلر و سترات و نیز کاتیون‌هایی که جذب آن‌ها شده‌اند، احاطه می‌شود. این لایه دوتایی ایجاد یک دافعه کولنی بین ذرات می‌کند. شبکه مذکور در شکل (۷-۴) نشان داده شده است.



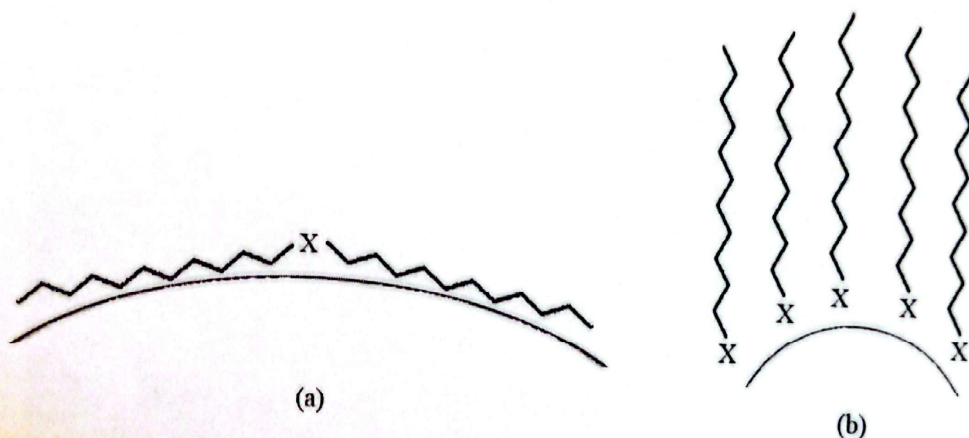
شکل ۷-۴. پایداری الکتروستاتیکی نانوذرات کلئیدی.

السته پایداری فضایی عمومی‌تر است. شاید به این دلیل باشد که در pH های خیلی بالا نیز نانوذرات از نظر شیمیایی پایدارند.

(۳) پایداری الکتروفضایی: پایداری الکتروفضایی از طریق پایداری الکتروستاتیکی همراه با پایداری فضایی انجام می‌شود. نکته کلیدی این روش جذب مولکول‌های بزرگ مانند پلیمرها و یا سورفکتانت‌ها بر روی سطح ذرات است. این لایه‌های محافظ فعال در سطح به سطح ذره کنوردینه شده و از طرفی هم‌زمان در محیط حل می‌شوند و این مزیت اصلی استفاده از

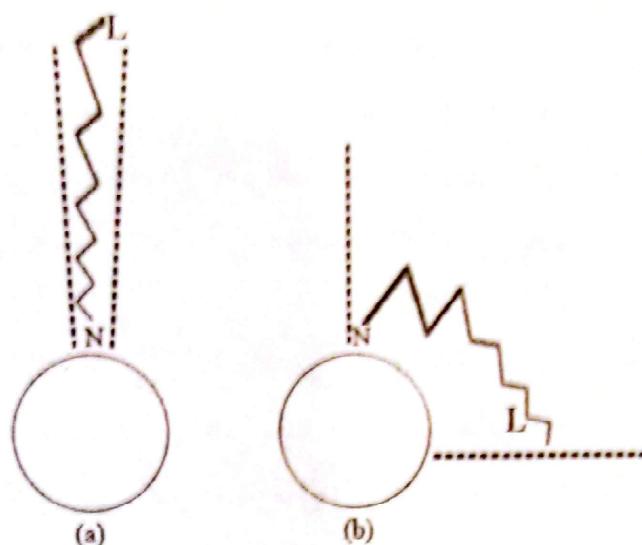
هالیدهای تتراکتیل آمونیوم به عنوان عامل محافظت کننده است. آنیون های هالید از طریق بار منفی خود به سطح فلز پیوند می خورند و این در حالی است که زنجیره های بلند آلکیل، هسته فلزی را مانند یک چتر می پوشانند. هنگامی که غلظت پایدارکننده در محلول بالا باشد، ذرات به ناچار پیکربندی مشخصی می گیرند و این موجب کاهش بی نظمی می شود و در عوض انرژی آزاد را افزایش می دهد.

لیگاندهای سطحی دو وظیفه اصلی را انجام می دهند: جلوگیری از لخته شدن ذرات و پراکنش آن ها در حلال های مورد نظر. برای هر یک از کاربردهای بالا، باید لیگاندها شیمی فضایی مخصوصی داشته باشد. در مورد اول رادیکال هایی که با اتم دهنده پیوند می دهند باید به گونه ای به سمت سطح ذرات خم شوند که سطح ذرات را تا جای ممکن بپوشانند (شکل ۱-۵a). در کاربرد دوم که سبب می شود نانوذرات در حلال های غیرقطبی بیشتر حل شوند، باید رادیکال های لیگاند نانوذره را تا جایی که امکان دارد به درون مولکول های حلال پیش برند (شکل ۱-۵b).



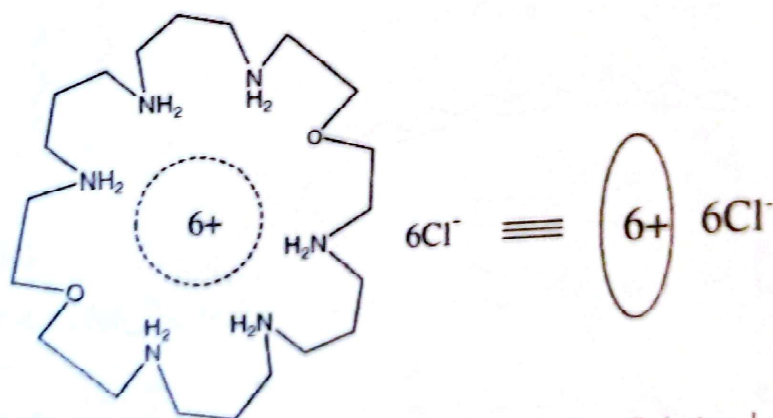
شکل ۵-۷. نمایش شماتیکی دو نحوه آرایش مختلف لیگاند در اطراف نانوذرات

همچنین شکل (۶-۷) نحوه دو نوع آرایش خارجی یک لیگاند آبگریز را در سطح نانوذره نشان می دهد. در زمانی که پیوند ایجاد شده قوی است و لیگاندهای قوی دیگری در محلول وجود ندارد، با افزایش مقدار لیگاند (N-L) آرایش لیگاند از فرم (b) به (a) تغییر می کند. با تغییر منحنی سطحی از طریق تغییر اندازه ذره و طول زنجیره هیدروکربن می توان این تغییر آرایش لیگاند را تشخیص داد.



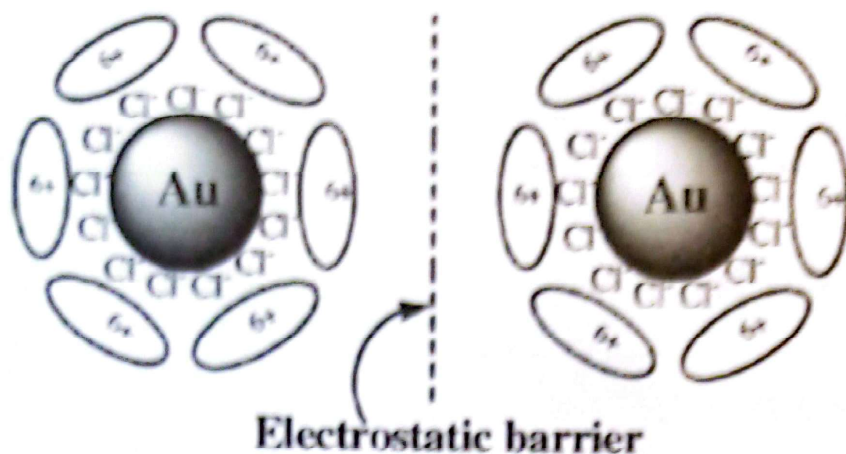
شکل ۷-۶. دو مدل آرایش زنجیره‌های هیدروکربنی آب‌گریز (N قسمت دهنده و L هیدروکربنی لیگاند)

میسرا^۱ و همکارانش با استفاده از کاتیون‌های پلی‌آمونیم‌ماکروسیکلیک، نانوذرات طلا را پایدار کرده‌اند. طرح شماتیکی کاتیون مورد استفاده در شکل (۷-۷) نشان داده شده است. همچنین در شکل (۷-۸) سد الکتروستاتیکی ایجاد شده بین نانوذرات طلا توسط این کاتیون‌ها نمایش داده شده است. باید خاطر نشان کرد که به دلیل حجم بودن این کاتیون، به طور هم‌زمان از طریق فضایی و نیز الکتروستاتیکی باعث پایداری نانوذرات طلا شده است.



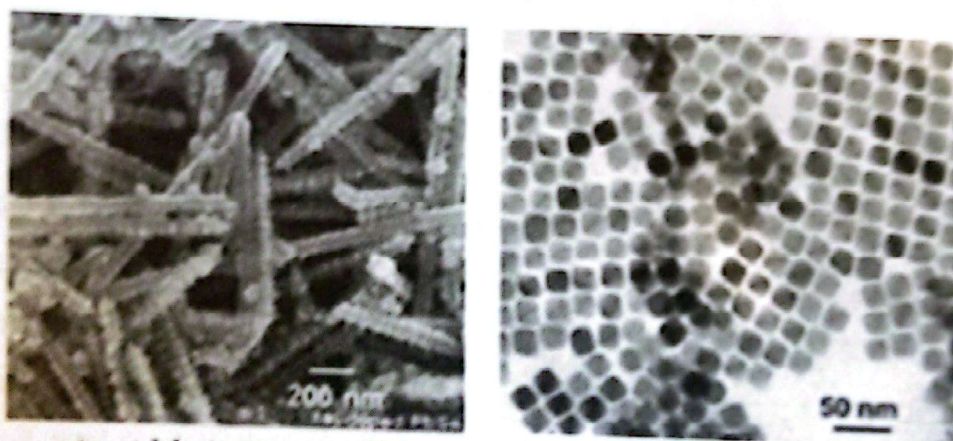
شکل ۷-۷. طرح شماتیکی ماکرومولکول $[28]ane-(NH_2)_6O_2 \cdot 6Cl^-$ و یا 28-MCPAC

(۴) پایداری توسط حلال: حلال‌هایی مانند THF، THF/NaOH و پروپیلن کربنات می‌توانند به عنوان پایدارکننده‌های کلونیدی عمل نمایند. الکل‌های بلند زنجیره هم می‌توانند با موفقیت به عنوان پایدارکننده‌های کلونیدی برای نانوذرات فلزی به کار می‌روند.



شکل ۷-۸ نانوذرات طلا پایدار شده توسط 28-MCPAC

اندازه و مورفولوژی نانوذرات می‌تواند تا حدی کنترل شود. این کار از طریق کنترل شرایط مانند pH و غلظت کاتیون و عوامل رسوبگیری انجام می‌شود (شکل ۷-۹). موثرترین پارامتر بر روی اندازه و توزیع آن غلظت کاتیون است. اگر غلظت فلز افزایش یابد در نتیجه اندازه ذرات بزرگ‌تر خواهد بود. هم‌چنین هم‌شکلی ذرات نیز کاهش می‌یابد.



شکل ۷-۹. تصویر TEM نانوساختارهای PbSe بهینه شده با Mn (چپ) و نانوبلورهای In₂O₃ (راست).

۷-۳. تهیه نانومواد به روش رسوبگیری

۷-۳-۱. تهیه فلزات از محلول‌های آبی

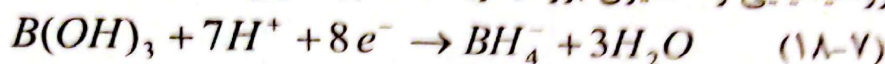
ترکیب فلزات از محلول‌های آبی و یا غیر آبی آن‌ها نیازمند فرایند احیا شیمیایی کاتیون آن فلز است. عوامل کاهنده زیادی وجود دارند که از پرکاربردترین آن‌ها می‌توان به H₂ گازی، ABH₄ (فلز قلیایی A)، حل شده، هیدرازین تک آبه (N₂H₄.H₂O) و هیدرازین دی‌هیدروکلرید (N₂H₂.2HCl) اشاره کرد. برای یک فرایند معمولی احیا کاتیون فلز واسطه باید فرایند اکسایش متناظر آن نیز وجود داشته باشد.



به عبارت دیگر انتقال الکترون صورت می‌گیرد. در نتیجه تغییر انرژی آزاد ΔG نیز باید متناسب باشد. انجام واکنش اکسایش - احیا به نیم واکنش الکتروشیمیایی عنصر مورد نظر وابسته است. میزان E^0 تمام واکنش‌ها برحسب نیم واکنش H_2 است که در شرایط استاندارد (STP) برابر صفر ولت است.



نیم واکنش الکتروشیمیایی و E^0 یون بورهیدرید به صورت زیر است:

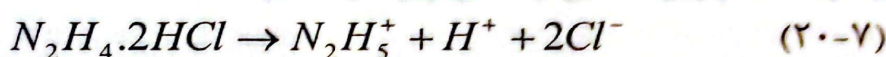


اگر چه باید در استفاده از بورهیدریدها احتیاط کرد اما در سیستم‌های آبی برای احیا کاتیون‌ها و تبدیل آن‌ها به بورید فلزی به کار می‌رود. اخیراً از بورهیدریدها برای رسوب نانوذرات فلزی استفاده شده است.

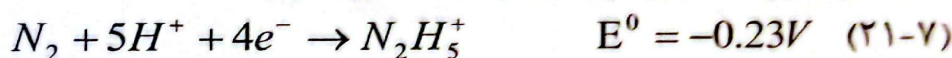
هیدرازین هیدراته به راحتی در آب حل می‌شود. اما به دلیل اینکه N_2H_4 بازی است. عموماً یون‌های فعال درون محلول $N_2H_5^+$ است.



و برای دی‌هیدروکلرید هیدرازین مطابق واکنش زیر خواهد بود:



پتانسیل احیا استاندارد یون هیدرازونیوم $N_2H_5^+$ به صورت زیر است:



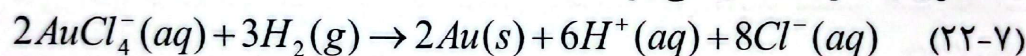
به صورت تئوری احیاء هر فلزی که E^0 آن مثبت‌تر از $-0.481 V$ و یا $-0.237 V$ باشد با استفاده از مقادیر مناسبی از عامل کاهنده و کنترل pH دمای اتاق امکانپذیر می‌باشد. به این ترتیب بسیاری از عناصر از جمله تعداد زیادی از یون‌های فلزات واسطه سری اول مانند Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} و Cu^{2+} و نیز فلزات واسطه سری دوم و سوم و نیز برخی از نافلزات را شامل می‌شود. جدول (۱-۷) برخی از نانوذرات تهیه شده به این روش را نشان می‌دهد.

اما از نظر تجربی احیا تعدادی از یون‌های فلزی با $E^0 < -0.481 V$ عملی نیست و یا این که احیا آن‌ها بسیار مشکل است. این مساله معمولاً به دلیل ناپایداری کاتیون فلزی در محیط‌های آبی است و یا در برخی از موارد کاتیون فلزات واسطه‌ای مانند Rh^{3+} کمپلکس‌های پایداری با هیدرازین ایجاد می‌کنند. به هر حال محدودیت‌های زیادی برای انجام واکنش احیا یون‌های فلزی وجود دارد. باید تاکید کرد که pH و پتانسیل نسبی اکسایش - کاهش بهترین راهنما برای پیش‌بینی رسوبگذاری فلزات است که آیا تهیه ذرات فلزی به این روش ممکن است و یا اینکه غیر ممکن است؟

جدول ۷-۱. رسوب‌گیری نانوذرات فلزی از محلول آبی آن‌ها

فلز	ماده اولیه	عامل کاهنده	پایدار کننده	قطر متوسط ذرات (nm)
Co	Co(OAc) ₂	N ₂ H ₄ .H ₂ O	none	۲۰~
Ni	NiCl ₂	N ₂ H ₄ .H ₂ O + NaOH	CTAB	۱۰-۳۶
Ni	Ni(OAc) ₂	N ₂ H ₄ .H ₂ O + NaOH	none	میل‌های (۱۰-۲۰)×(۲۰۰-۳۰۰)
Cu	CuSO ₄	N ₂ H ₄ .H ₂ O	SDS	۳۵~
Ag	AgNO ₃	Ascorbic Acid	Daxad 19	۱۵-۲۶
Ag	AgNO ₃	NaBH ₄	TADDD	۳-۵
Pt	H ₂ PtCl ₆	Potassium bitartrate	TDPC	<۱.۵
Au	HAuCl ₄	Trisodium citrate	S3MP	-

احیا کاتیون‌های طلا به فلز طلا بسیار آسان است. کاتیون‌های طلا به شکل $AuCl_4^-$ به سهولت توسط H_2 گازی به فلز طلا احیا می‌شود:



$AuCl_4^-$ دارای پتانسیل استاندارد $+۱/۰۰۲$ است و با عوامل کاهنده ضعیف‌تر مانند کربوکسیلات‌ها و یا الکل‌ها نیز به راحتی کاهش می‌یابند. تان^۱ و همکارانش اخیراً نانوذرات Au، Pt، Pd و Ag را به وسیله‌ی احیا با پتاسیم بی‌تارتارات تهیه کرده‌اند. با استفاده از عوامل پایدارکننده مناسب، کلوئیدهای پایدار نانوذرات مذکور را می‌توان بدست آورد. در بسیاری از موارد، عوامل پوشش دهنده آلی که عموماً برای جلوگیری از لخته شدن استفاده می‌شود، به عنوان عامل کاهنده نیز استفاده می‌شود.

در این زمینه یکی از فرایندهای شناخته شده روش ترکیبیج^۲ است. این روش برای ساخت نانوذرات کلوئیدی طلا استفاده شد. آن‌ها در مقالاتشان در سال ۱۹۵۱ چگونگی ساخت نانوذرات کلوئیدی طلا را با استفاده از محلول جوشان و رقیق $HAuCl_4$ و سدیم‌سیترات توضیح دادند. این روش هنوز نیز به طور گسترده‌ای به کار برده می‌شود که اساس ساخت تک‌لایه‌های خودآرا طلا است.

1- Tan

2- Turkevich

نیز باید
مورد نظر
استاندارد

کاتیون‌ها
ات فلزی

ت. عموماً

استفاده

ترتیب
 Fe^{3+}

شامل

که احیا

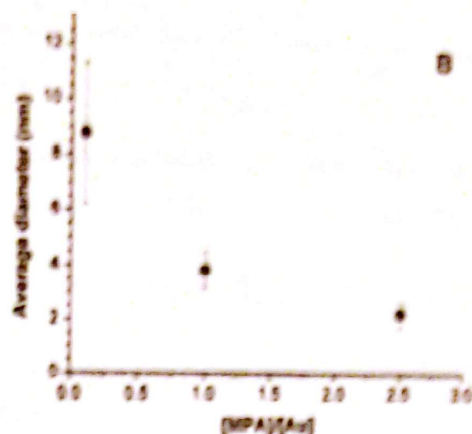
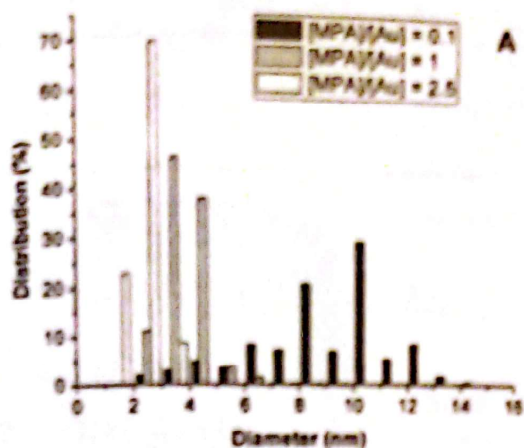
های آبی

داری با

یون‌های

راهنما

ت و یا



شکل ۷-۱۰. (A) توزیع اندازه نانوذرات طلا که توسط مرکاپتوپیونات (MPA) در نسبت‌های مختلفی از $[MPA]/[Au]$ و (B) رابطه‌ی بین اندازه متوسط ذرات و نسبت $[MPA]/[Au]$

معمولاً اگر از عوامل پایدار کننده گوگردی استفاده شود، باید برای کاهش یون‌های $AuCl_4^-$ در محلول‌های آبی، از بوره‌یدریدها و یا عامل کاهنده مشابه آن استفاده شود، زیرا کمپلکس‌های تشکیل شده بین $AuCl_4^-$ و تیول‌ها پایدارتر از دیگر عوامل پوشش دهنده‌اند و در نتیجه توسط سیترات و یا عوامل کاهنده ضعیف احیا نمی‌شوند. اما اگر از سیترات و تیول به طور همزمان استفاده شود می‌توان نانوذرات طلا را بدست آورد. اندازه ذرات طلا بدست آمده ۱۰-۲ نانومتر است که توزیع اندازه ذرات آن در شکل (۷-۱۰) نشان داده شده است. برای احیا فلزات با پتانسل‌های احیا با مقادیر منفی بالا به عوامل کاهنده قوی مانند بیشتر آمین‌ها، اسیدهای هیدروکسی کربوکسیلات و یا الکل‌ها نیاز است. احیا یون‌هایی مانند جدول (۷-۲) به وسیله نمک‌های بوره‌یدرید انجام می‌شود (معادله ۷-۱۸). جداول کامل‌تر در کتاب‌های مرجع شیمی-فیزیک موجود می‌باشد.

جدول ۷-۲. برخی از یون‌های فلزی که با استفاده از نمک‌های بوره‌یدرید کاهش می‌یابند (به همراه پتانسیل‌های شیمیایی آن‌ها).

فلز	E^0 (V)
Fe^{2+}	-۰/۴۴۷
Co^{2+}	-۰/۲۸
Ni^{2+}	-۰/۲۵۷

نقره نیز می‌تواند به وسیله بوره‌یدرید از محلول آبی Ag^+ که حاوی بیس (۱۱-تری‌متیل‌آمونیم‌دکان‌اولئیل‌آمینو اتیل) دی‌سولفید دی‌برمید (TADDD) است. نانوذرات نقره با اندازه ۲/۳ نانومتر را تولید می‌کند. بوره‌یدرید اضافی دی‌سولفید را به تیول کاهش می‌دهد که به عنوان لیگاند پوشش دهنده استفاده می‌شود. ذرات در محلول کمی اسیدی به راحتی پراکنده می‌شوند.

۷-۳-۲. رسوب فلزات به وسیله احیا محلول‌های غیر آبی

نانوذرات Au در محلول‌ها آبی توسط لیگاندهای پوشش دهنده‌ای مانند سیترات پایدار می‌شوند. براست و همکارانش نانوذرات Au که توسط آلکان تیول‌ها پایدار شده‌اند، در حلال‌های غیر قطبی تهیه کردند. این ذرات بعد از جداسازی به صورت پودر خشک توانایی نسبتاً خوبی را برای پخش در حلال‌ها نشان می‌دهند.

در روش براست، از یک مخلوط واکنش دو فاز برای کاهش ذرات طلا استفاده شده است که مشابه تکنیک فارادی است. یون‌های تتراکلرواورات (AuCl_4^-) به وسیله مخلوط کردن محلول آبی با محلولی از تتراکتیل‌آمونیم برمید (TOAB) حل شده در تولوئن (TOAB به عنوان کاتالیزور انتقال فاز شناخته شده است) به فاز آلی منتقل می‌شود. بعد از اضافه کردن دو دکان تیول به فاز آلی، محلول آبی NaBH_4 به تدریج به مخلوط اضافه می‌شود. طلای کلوئیدی (۱-۳ نانومتر) در فاز آلی تشکیل می‌شود و به تدریج توسط تبخیر در خلا و یا رسوب‌گیری توسط متانول از فاز آلی جدا می‌شود. محققان دریافتند که پودر خشک بدست آمده می‌تواند در هر نوع حلال غیر قطبی و یا با قطبیت کم مانند تولوئن، پنتان و کلروفرم (اما از آب و الکل نمی‌توان استفاده کرد) به سوسپانسیون کلوئیدی پایدار تبدیل شود. این محققان با استفاده از طیف سنجی‌های IR و XPS نشان داده‌اند که پودر بدست آمده حتی بعد از شستن آن دارای تیولات است و ذرات طلا به صورت Au^0 می‌باشد. همچنین باندهای تیول فرم RSH را به RS^- ترجیح می‌دهند.

تحقیقات براست مبنای بسیاری از تحقیقات بر روی کلوئید نانوذرات پایدار شده به وسیله ترکیبات تیول قرار گرفته است. در بسیاری از تحقیقات از ترکیبات تیول‌دار جدید و یا ترکیبات آمین، سیلات‌فسفین و یا دی‌سولفیددار به عنوان لیگاندهای پوشش دهنده استفاده شده است. استوا^۲، روش براست را بهبود بخشید و توانست نانوذرات طلا که با استفاده از تیول‌ها، در مقیاس گرمی تولید کند.

چن^۳ و همکارانش نانوذرات طلا را به وسیله بورهیدرید به عنوان عامل کاهنده تهیه کردند سپس به وسیله مرکاپتوسوکسینیک اسید (MSA^4) به عنوان لیگاند پوشاننده آن را پایدار ساختند. چن نشان داد اگر نانوذرات پوشیده شده به عنوان یک نمک سدیم رسوب دهد، می‌تواند در آب نیز پراکنده شود. اندازه ذرات طلا را توسط تغییر نسبت $[\text{MSA}]/[\text{Au}]$ می‌تواند کنترل کرد و می‌توان ذراتی با اندازه ۱-۳ نانومتر را بدست آورد. همچنین این روش برای ساخت نانوذرات فلزی Ag با اندازه ۵/۷-۱/۴ نانومتر نیز می‌تواند بهینه شود.

1- Tetraoctylammonium bromide (TOAB)

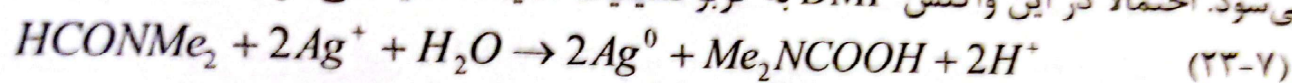
2- Stoeva

3- Chen

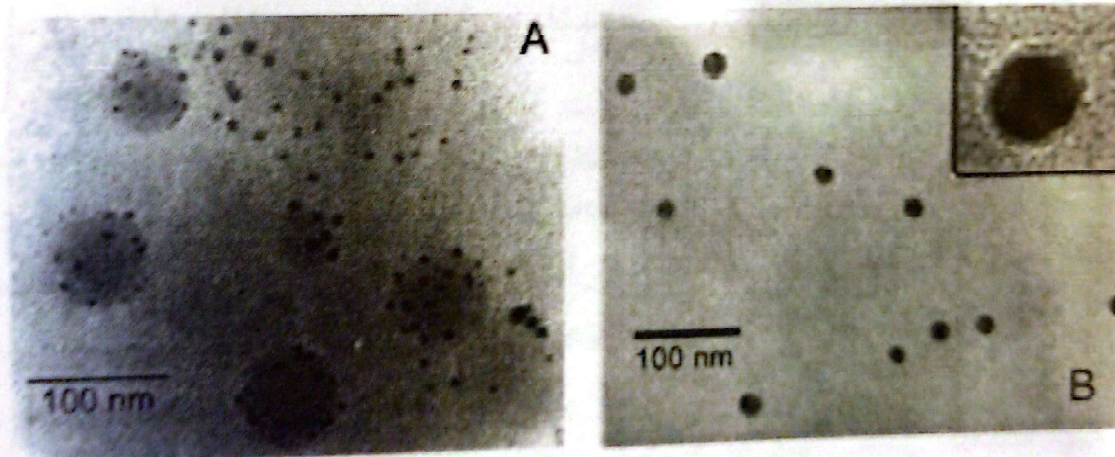
4- $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$

هن^۱ و همکاریانش روشی را برای احیا یون‌های طلا در محلول‌های غیر آبی بدست آورده‌اند. در این روش از فرمامید (HCONH_2) به عنوان عامل کاهنده استفاده شده است. مکانیسم واکنش به صورت دو مرحله‌ای است و واکنش در حضور اکسیژن انجام نمی‌شود. ذرات با اندازه ۳۰ نانومتر به وسیله پلی وینیل پیرولیدون (PVP) پایدار شده است که توزیع اندازه ذرات بسیار کوچک است. اگرچه کاملاً مشخص نیست اما می‌توان با نسبت $[\text{PVP}]/[\text{Au}]$ ، اندازه نانوذرات طلا را کنترل کرد.

در واکنش مشابهی نانوذرات نقره را توسط کاهش AgNO_3 و یا AgClO_4 به وسیله DMF بدست آورد و از ۳- (آمینو پروپیل) تری‌متوکسی‌سیلان به عنوان عامل پایدارکننده استفاده می‌شود. احتمالاً در این واکنش DMF به کربوکسیلیک اسید، اکسید می‌شود:



اندازه‌ی نانوذرات نقره از ۶-۲۰ نانومتر می‌تواند متغیر باشد و می‌توان اندازه ذرات را به وسیله دما و نسبت مولی $[\text{DMF}]/[\text{Ag}]$ کنترل کرد. عوامل پایدارکننده با پایه سیلان مخصوصاً تحت شرایط اسیدی و در دمای بالا هیدرولیز و متراکم می‌شود. بر روی برخی از ذرات Ag پوشش نازکی از SiO_2 رسوب می‌کند که از لخته شدن ذرات جلوگیری می‌کند (شکل ۷-۱۱).

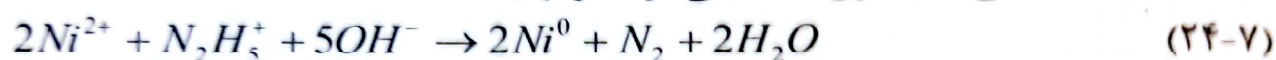


شکل ۷-۱۱. تصویر TEM نانوذرات نقره که در حلال DMF تهیه شده است. (A) در دمای اتاق (B) تحت رفلکس. در هر دو نمونه از ۳- (آمینو پروپیل) تری‌متوکسی‌سیلان به عنوان عامل پوشاننده استفاده شده است. به همین دلیل به طور هم‌زمان لایه‌ی نازکی از سیلیکا بر روی نانوذرات قرار می‌گیرد که در شکل B نشان داده شده است.

توانایی الکل‌هایی مانند اتانول به عنوان عوامل کاهنده قوی برای اکسایش کاتیون‌ها، به خوبی شناخته شده است. اما ذرات در این محیط واکنش حتی در حضور عوامل پایدارکننده تمایل به لخته شدن دارند که یکی از مشکلات این روش است. محققان از پلی‌الکل‌های مانند اتیلن‌گلیکول یا ۲،۱ پروپان‌دی‌ال استفاده می‌کنند. همچنین استفاده از این ترکیبات بازده محصولات تک‌پاش را بیشتر می‌کند. چنین پلی‌ال‌هایی به عنوان عوامل کی‌لیت کننده دو

دندانه عمل می‌کنند. در بسیاری از نمونه‌ها به عنوان عامل کاهنده و نیز عامل پایدار کننده استفاده می‌شود. برای نمونه، ویائو^۱ و همکارانش نانوذرات Ru تک‌پاش با اندازه ۴ نانومتر را توسط کاهش RuCl₃ با پلی‌ال‌های مختلف تهیه کرده‌اند. از پلی‌ال‌ها به عنوان عامل کاهنده و از دودکان‌تئول به عنوان عامل پایدارکننده استفاده شده است.

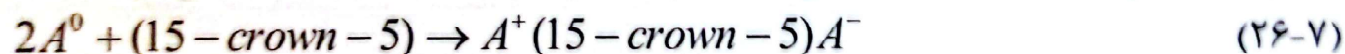
از تکنیک مشابهی با استفاده از هیدرازین آبدار در محلول اتیلن گلیکول Ni²⁺ را به Ni⁰ تبدیل کرده‌اند (معادله ۷-۱۹). اندازه ذرات بدست آمده در حدود ۹ نانومتر است. معادله (۷-۲۱) نشان می‌دهد که یون‌های هیدرازینیوم نمی‌تواند به طور مناسبی Ni²⁺ را به Ni⁰ تبدیل کند. در نتیجه NaOH اضافی به محلول اضافه می‌شود. در نهایت:



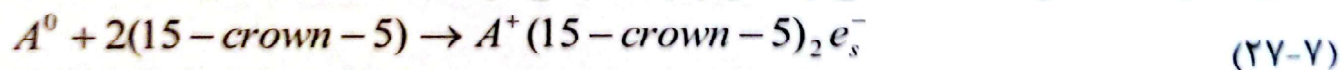
افزایش pH در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، توانایی کاهندگی N₂H₅⁺ را افزایش می‌دهد. در مواردی که واکنش $M^{n+} + ne \rightarrow M^0$ دارای E⁰ منفی است نمی‌توان از حلال‌های آبی استفاده کرد. زیرا به جای یون‌های فلزی، مولکول‌های آب کاهش می‌یابد (مطابق معادله ۷-۲۵). در این موارد باید از حلال‌های پایداری استفاده کرد.



از نظر ترمودینامیکی قوی‌ترین عامل کاهنده موجود در محلول الکترون‌های حل شده (e⁻) است که به دقت توسط آنیون فلز قلیایی (A⁻) جایگزین می‌شود. در این موارد فلز قلیایی را در حلال‌های بدون پروتونی مانند دی‌متیل اتر و یا تتراهیدروفوران (THF) حل می‌کنند و از عوامل کمپلکس دهنده‌ی فلزات قلیایی مانند اتر تاجدار 15-crown-5 استفاده می‌شود.



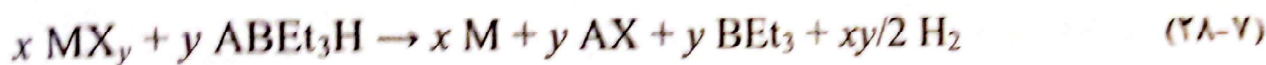
عامل کاهنده فعال در معادله (۷-۲۶) تولید می‌شود که عموماً آلکالید^۲ نامیده می‌شود. در حضور عامل کمپلکس دهنده اضافی واکنش زیر انجام می‌شود:



چنین محصولاتی را الکتريد^۳ نامیده می‌شود. واکنش‌های بالا به دلیل عامل کمپلکس دهنده قوی به راحتی به سمت راست پیش می‌رود. محلول‌های الکتريد و نیز آلکالید اگرچه عوامل کاهنده قوی‌اند اما از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند و در مجاورت هوا تجزیه می‌شوند. در نتیجه واکنش چنین موادی باید در دماهای پایین و تحت اتمسفر بی‌اثر انجام شود.

دوای^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۱ ساخت نانوذرات فلزی Ga, Zn, Fe, Ni, Te, Cu, Pt, Au, Si, Mo, W, In, Sn, Sb, Ti و نیز آلیاژهای Au-Zn, Au-Cu, Cu-Te و Zn-Te را از محلول‌های آلکالید و الکتريد گزارش کرده است. این واکنش‌ها عموماً در ۵۰- درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود و اندازه‌ی ذرات بدست آمده ۱۵-۳ نانومتر است. اما محصولات بدست آمده در

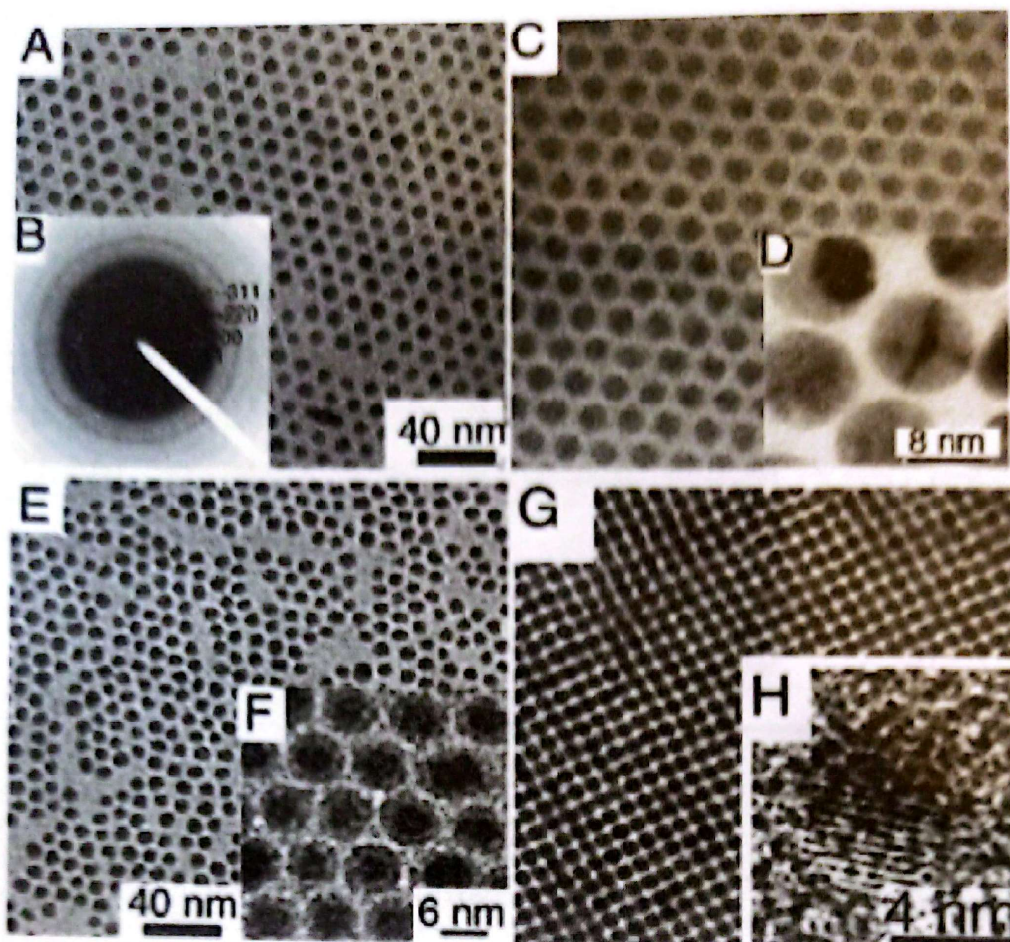
هنگام شستشو با متانول تمایل شدیدی به اکسید شدن دارند. کریک پاتریک^۱ و همکارانش از محلول فلز لیتیم در نفتالن برای ساخت مخلوط نانوذرات Mg-Co استفاده کرده‌اند. ترکیباتی مانند تترا آلکیل بورهیدریدی، $ABEt_3H$ ($A = Li, Na, K$) و منیزیم محلول Mg^* به عنوان عوامل کاهنده قدرتمندی استفاده می‌شود. بونمان^۲ و همکارانش نشان داده‌اند که این عوامل کاهنده می‌توانند بسیاری از فلزات را از نمک‌های آن‌ها در حلال‌های آلی مانند تولوئن، دی‌اکتیل اتر و یا THF تهیه کنند.



$M^{y+} = Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, Sn^{2+}, Re^{3+}, Os^{3+}, Ir^{3+}, Pt^{2+}, Au^+$.

در این جا A نماد لیتیم و یا سدیم است و X نماینده زوج یون فلز است. می‌توان با بهینه کردن شرایط Mo^{3+} و W^{4+} را نیز به فلزات خود کاهش داد. با استفاده از معادله (28-7) می‌توان نانوذرات کلئیدی با اندازه ۵-۱ نانومتر تهیه کرد که البته بلورینگی این ذرات بستگی به دمای واکنش دارد ($< 70^\circ$ درجه سانتی‌گراد). اساساً این واکنش، به نوع عامل کاهنده و حلال وابسته است. تعویض $LiBEt_3H$ با $NaBEt_3H$ و نیز THF با تولوئن، کاربرد کلئیدی فلزی (MC_2) با اندازه ۵-۱ نانومتر را ایجاد می‌کند.

سان^۳ و موری^۴ روش مشابهی را برای ساخت نانوبلورهای نیکل، کبالت و آلیاژهای آن‌ها استفاده کرده‌اند. در این روش بیشتر از محلول کلرید و یا استات فلزات استفاده شده است. هم‌چنین از دو نوع لیگاند پوشاننده نیز استفاده شده، به طوری که یکی از آن‌ها دارای پیوندهای قوی (کربوکسیلیک اسید) و دیگری پیوندهای ضعیف‌تری (تترا آلکیل فسفین و فسفین اکسید) با نانوذرات برقرار می‌کند. واکنش در دمای نسبتاً بالایی انجام می‌شود. افزودن محلول ترکیب کاهنده بلند زنجیره مانند ۱،۲-ادی‌ال و یا $LiBEt_3H$ به محلول نمک فلزی به همراه عوامل پوشاننده که در دمای جوش حلال (دی‌اکتیل و یا دی‌فنیل اتر) حرارت داده شده است، باعث می‌شود تا سرعت فرایند هسته‌زایی افزایش یابد و در نتیجه نانوبلورهای کوچک‌تری ایجاد می‌شود. تغییرات نسبت بین دو عامل پوشاننده و نیز طول زنجیرشان بر روی اندازه‌ی بلورها موثر است.



شکل ۷-۱۲. (A) تصاویر TEM با کیفیت پایین نانوذرات آلیاژ نیکل- کبالت (۸nm). (B) الگوی پراش همان نانوذرات که ساختار FCC نشان می‌دهد. (C) تصاویر TEM نانوذرات کبالت (۸nm) با ساختار FCC. (D) تصویر HRTEM که ساختار درونی چندتایی نانوذرات را نشان می‌دهد. (E) تصویر TEM نانوذرات ۶nm آهن. (F) تصویر TEM همان نانوذرات با قدرت تفکیک بالاتر که لایه‌ی نازکی از اکسید روی نانوذرات را پوشانده است. (G) نانوذرات ۶nm FePt با ساختار FCC. (H) تصویر HRTEM نانوبلورها FePt بعد از تابکاری و تشکیل فاز تراگونال مرکز پر (FCT).

حضور کربوکسیلیک اسید (اولئیک اسید) که به صورت کووالانسی بر روی سطح نانوبلورها قرار دارد، باعث می‌شود تا نانوبلورها بسیار تک‌پاش و پایدار باشند (شکل ۷-۱۲). به‌طور خلاصه می‌توان مزایای استفاده از حلال‌های آلی را این‌گونه بیان کرد:

۱. استفاده از کاهنده‌های آلی مانند یون سیترات، الکل‌ها و غیره علامه بر عوامل کاهنده قبلی.
۲. می‌توان از این مواد به‌عنوان حلال، کاهنده و پایدارکننده نانومواد استفاده کرد.
۳. در هنگامی که پتانسیل‌های احیا فلزات منفی است، نمی‌توان از حلال آبی استفاده کرد. زیرا به جای فلز، مولکول‌ها آب کاهش می‌یابد.
۴. به دلیل کنترل بهتر قدرت و فعالیت عوامل کاهنده، می‌توان سرعت واکنش، سرعت هسته‌زایی، رشد ذرات و غیره را بهتر کنترل کرد.

۵. با استفاده از این روش می‌توان نانومواد پراکنده‌تر و با درصد کم‌تری از لخته‌شدن بدست آورد. زیرا اکثر مولکول‌های آلی حجم‌مند و در نتیجه از انعقاد ذرات جلوگیری می‌کنند.

۶. به دلیل فراریت زیادتر حلال‌های آلی حذف ناخالصی‌ها و حلال از محلول (برای تشکیل نانومواد کاملاً خالص)، ساده‌تر انجام خواهد شد.

از معایب استفاده از حلال‌های آلی این است که بسیاری از نمک‌های فلزات فقط محلول در آب و یا حلال‌های قطبی اند. در نتیجه نمک این فلزات در حلال‌های آلی حل نمی‌شود. جدول (۳-۷) شامل خلاصه‌ای از ساخت نانوذرات فلزی است که به روش رسوبگیری تهیه شده‌اند.

جدول ۳-۷. برخی از نانوذرات فلزی و یا آلیاژ فلزی که از رسوبگیری محلول‌های غیر آبی تهیه شده‌اند. (A Colloidal/monodispersed و C Agglomerated)

فلز	ماده اولیه	حلال	عامل کاهنده	پایدار کننده	قطر متوسط ذرات (nm)
Fe	Fe(OEt) ₂	THF	NaBEt ₃ H	THF	۱۰-۱۰۰
Fe	Fe(acac) ₃	THF	Mg*	THF	~۸
Fe ₂₀ Ni ₈₀	Fe(OAc) ₂	EG	EG	EG	۶ (A)
Co	Ni(OAc) ₂	THF	NaBEt ₃ H	THF	۱۰-۱۰۰
Co	Co(OH) ₂	THF	Mg*	THF	~۱۲
Co	CoCl ₂	THF	Mg*	THF	~۱۲
Co ₂₀ Ni ₈₀	Co(OAc) ₂	EG	EG	EG	۱۸-۲۲ (A)
Ni	Ni(OAc) ₂	HDA	NaBH ₄	HDA	۳.۷ (C)
Ni	Ni(acac) ₂	THF	Mg*	THF	~۹۴
Ni	NiCl ₂	THF	Mg*	THF	~۹۴
Ni	Ni(OAc) ₂	EG	EG	EG	۲۵ (C)
Ru	RuCl ₃	1,2-PD	1,2-PD	Na(OAc) and DT	۱-۶ (C)
Ag	AgClO ₄	DMF	DMF	3-APTMS	۷-۲۰ (C)
Ag	AgNO ₃	methanol	NaBH ₄	MSA	۱-۶ (C)
Au	AuCl ₃	THF	K ⁺ (15C5) ₂ K ⁻	THF	۶-۱۱ (C)
Au	HAuCl ₄	formamide	formamide	PVP	۳۰ (C)

۷-۳-۳. رسوبگیری اکسیدها از محلول‌های آبی

رسوبگیری اکسیدها از محلول‌های آبی و غیر آبی کمی غیر قابل فهم‌تر از رسوبگیری فلزات است. واکنش‌های تهیه اکسیدها به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شود: ساخت اکسیدها به صورت مستقیم و غیرمستقیم، که در این روش باید در ادامه فرایندهای بیشتری (مانند خشک کردن، کلسینه کردن و غیره) بر روی آن صورت گیرد. در هر دو نوع برای تهیه نانوذرات اکسیدی تک‌پاش باید از لیگاندهای پوشاننده و یا مواد پایدار کننده برای جلوگیری از لخته شدن استفاده کرد.

در مواردی که کلسینه کردن و یا فرایند تابکاری مورد نیاز است، معمولاً لخته شدن ذرات نیز دیده می‌شود. همچنین نانوذرات بدون پوشش را نیز می‌توان مشاهده کرد اما در این موارد شانس کمی برای ایجاد نانوذرات تک‌پاش وجود دارد.

محصولات واکنش‌های هم‌رسوبی که معمولاً در دمای اتاق و یا نزدیک آن تشکیل می‌شوند، آمورف‌اند. در نمونه‌های که از مخلوط کربنات و یا هیدروکسید فلزات رسوبگیری می‌شود، بسیار مشکل است که فاز جامد همگنی از مخلوط اکسیدها، کربنات‌ها و هیدروکسید فلزات رسوبگیری شود.

اولین سنتز نانوذرات مغناطیسی کنترل شده از تکنیک رسوبگذاری قلیایی توسط مازات^۱ در سال ۱۹۸۱ انجام شده است. در این روش نانوذرات Fe_3O_4 از رسوبگذاری محلول‌های $FeCl_3$ و $FeCl_2$ در $pH=8.2$ بدست می‌آید. این ذرات کره‌های نامنظم با قطر ۱۰ نانومتر و توزیع ذرات بیشتر از ۵۰ درصد است. با استفاده از پراکنده ساختن ذرات در حلال، یک سوسپانسیون کلوئیدی پایداری ایجاد می‌شود. در نتیجه توزیع اندازه ذرات می‌تواند به کم‌تر از درصد برسد. محلول با یک محلول الکترولیت و یا حلالی که پایداری کلوئید را از بین می‌برد، تیتراً می‌شود و در نتیجه نانوذرات بزرگ‌تری رسوب می‌کند. ذرات معلق در محلول بسیار پخش‌اند. دمای واکنش احیا، همان دمایی است که در آن پایداری محلول از بین می‌رود. می‌توان این ذرات را توسط سانتریفیوژ و یا فیلتراسیون جمع‌آوری کرد و فرایند دوباره انجام می‌شود. این کار می‌تواند توزیع اندازه ذرات را تا کم‌تر از ۱ درصد کاهش داد که عموماً محلول کلوئیدی بسیار پراکنده‌ای ایجاد می‌کند.

سپس مازات، این روش را برای تهیه رسوب قلیایی مخلوط فریت‌ها ($M=Co, Mn, MnZn$) MFe_2O_4 گسترش داد. تهیه این فریت‌ها مشکلات زیادی دارد که به دلیل حلالیت‌های مختلف هیدروکسیدهای فلزات است. به عنوان مثال در تهیه ($MnZn$)، FeI_3 در $pH=2/6$ به آسانی رسوب می‌دهد در حالی که $Mn(OH)_2$ در pH های بسیار بالاتر در حدود ۹/۴ رسوب می‌دهد Zn^{2+} آموتر است و $Zn(OH)_2$ در $pH=7/6$ رسوب می‌کند. اما در $pH=9$ دوباره حل می‌شود و $Zn(OH)_4^{2-}$ را ایجاد می‌کند. بنابراین برای ایجاد رسوب آمورف فلزی باید pH را دقیقاً در ۸/۶ تنظیم کرد. در اکثر موارد فلز آهن به اکسید شدن و تشکیل $\alpha-Fe_2O_3$

تمایل دارد که معمولاً فاز ناخالصی را ایجاد می‌کند. در نتیجه خواص مغناطیسی آن کاهش می‌یابد. Fe^{3+} در $\text{pH} > 9$ اکسایش می‌یابد. در تیتراسیون فلز با باز، pH کمی بیشتر از هنگامی که باز با فلز تیترا می‌شود، افزایش می‌یابد. تیتراسیون آهسته به دلیل ناهمگنی واکنش، مشکلات را افزایش می‌دهد. در نتیجه pH به تدریج افزایش می‌یابد. ابتدا Fe^{3+} رسوب می‌کند و به تدریج واکنش کامل می‌شود و سپس Zn و در نهایت Mn رسوب می‌کند. رسوب نهایی از یک هسته مرکزی که به $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ اکسید شده است و پوسته‌ای که از جنس فریت با نقص آهن است.

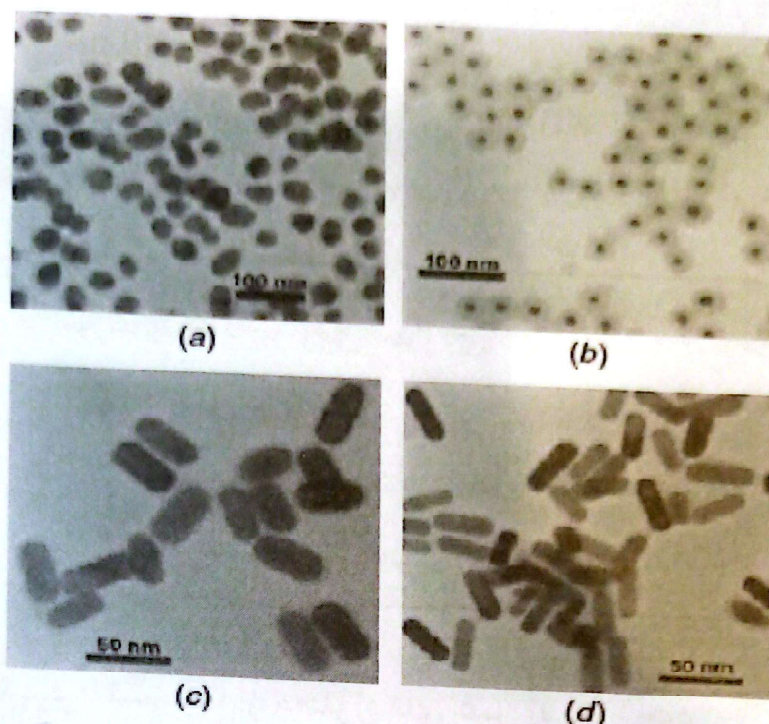
اغلب این ناهمگنی به دلیل تفاوت در حلالیت اتفاق می‌افتد که می‌تواند با دستکاری کردن مفید واقع شود. واکنش‌های رسوبگیری می‌تواند به ترتیب انجام شود. به صورتی که ماده دوم بر روی ماده‌ای قبلی رسوب کند. برای مثال شبکه CdS و CdSe تقریباً شبیه به هم‌اند. در رسوبگیری از محلول، ابتدا CdS به دلیل حلالیت کمتر هسته‌زایی انجام می‌دهد و سپس CdSe بر روی آن رشد می‌کند.

تایان^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۶ ساختارهای هسته - پوسته CdS-CdSe و CdS-CdSe-CdS را تهیه کردند. آن‌ها از کادمیوم پرکلرات و هیدروژن سولفید و یا هیدروژن سلنید به عنوان واکنش‌دهنده‌ها و نیز از طریق دست‌کاری شرایط میکرومولسیون، این نانوساختارها را تهیه کرده‌اند. این اولین مثال برای تهیه ساختارهای هسته - پوسته با استفاده از تفاوت حلالیت‌ها می‌باشد. شکل و ساختارهای بدست آمده از رسوب‌های کنترل شده از Cd در تصاویر (۷-۱۳) و (۷-۱۴) نشان داده شده است.

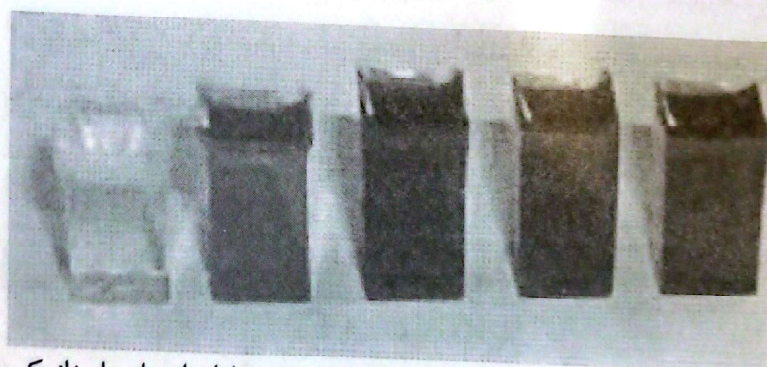
بسیاری از نانوذرات اکسید فلزات توسط کلسینه کردن محصولات هم‌رسوبی هیدروکسید آن‌ها تهیه شده‌اند. آلیوکنورکو^۲ و همکارانش ساختار اسپینل $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ را از رسوبگیری تهیه کرده‌اند. Ni و Zn با NaOH و کلسینه کردن آن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر نیترات Fe ، Ni و Zn به صورت کربنات‌ها، بی‌کربنات‌ها و یا اگزالات‌ها و سپس کلسینه و تهیه کرده‌اند. محدوده اندازه ذرات از ۹-۹۰ نانومتر است که بستگی به دمای کلسینه کردن دارد. نانوذرات MgFe_2O_4 و $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ نیز تقریباً مشابه این روش ساخته شده‌اند.

هم‌رسوبی کاتیون‌های فلزی به صورت کربنات‌ها، بی‌کربنات‌ها و یا اگزالات‌ها و سپس کلسینه و تخریب آن‌ها، از معمولی‌ترین روش‌های تهیه نانوذرات اکسید فلزی است. کلسینه کردن اغلب در کنار لخته شدن و یا در دماهای بالا، لخته شدن همراه تف‌جوشی انجام می‌شود. اگر کلسینه کردن پیش ماده‌ها در دماهای پایین (۴۰۰ < درجه سانتی‌گراد) انجام شود، بیشترین ناحیه سطحی و کم‌ترین لخته شدن را خواهیم داشت. به عنوان مثال $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ توسط افزودن اگزالیک اسید به محلول آبی $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ و سپس کلسینه کردن رسوب بدست آمده، تهیه می‌شود. کلسینه کردن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، ذرات کروی متقارن با

اندازه ۱۰ نانومتر و با کمی لخته شدن بدست می‌آیند. کلسینه کردن در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، ذرات نامنظم ۱۰۰ نانومتر و با لخته‌شدگی بیشتر تهیه می‌شوند.



شکل ۷-۱۳. تصاویر TEM نانوذرات Ag و Au بهینه شده با اوراسیل ها. (a) نانوذرات کروی Ag با اندازه ۳۰ nm، (b) نانوذرات کروی Au با اندازه ۱۵ nm، (c) نانومیله‌های Au با نسبت طول به عرض ۲/۱۳ و (d) نانومیله‌های Au با نسبت طول به عرض ۲/۹۹.



شکل ۷-۱۴. محلول‌های حاصل از (از چپ به راست) بهینه نشده با اوراسیل‌ها، نانوکره‌های Ag بهینه شده با اوراسیل‌ها، نانوکره‌های Au، نانومیله‌های کوچک Au و نانومیله‌های بلند Au.

در موارد بسیار کمی می‌توان اکسید بلوری فلزات را از محلول آبی آن‌ها رسوبگیری کرد. بدون اینکه به کلسینه کردن نیاز باشد که بیشتر در مورد اکسیدهای دوتایی امکان‌پذیر است. به عنوان مثال می‌توان از محلول آبی $TiCl_3$ توسط NH_4OH اکسید تیتانیم با ساختار روتیل را رسوبگیری کرد. اندازه ذرات ۵۰-۶۰ نانومتر است که توسط پلی‌متیل‌متاکریلات پایدار می‌شود.

هم‌رسوبی مستقیم اکثر کمپلکس‌های اکسیدهای سه‌تایی پیچیده تقریباً غیر ممکن است، مخصوصاً هنگامی که ساختارهای پایدار ترمودینامیکی مانند اسپینل در نظر گرفته شود. در چنین مواردی واکنش‌های رسوبگیری معمولاً در دماهای اضافی (۵۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)

انجام می‌شود. در این صورت واسطه‌های هیدروکسیدی در همان ظرف واکنش به اکسیدها تبدیل می‌شود. در روش‌های ساخت تک مرحله‌ای به فرایند کلسینه کردن نیازی نیست. به عنوان نمونه تهیه نانوذرات Fe_3O_4 . این ذرات از هم‌رسوبی ساده $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$ با NaOH در دماهای بالاتر از ۷۰ درجه سانتی‌گراد تهیه می‌شود. به صورت مشابه ذرات ۲۵-۵ نانومتر. از MnFe_2O_4 از هم‌رسوبی Mn^{2+} و Fe^{2+} در دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه می‌شوند. اکسیدهای تهیه شده به روش هم‌رسوبی از محلول‌های آبی آن‌ها، در جدول (۴-۷) خلاصه شده است.

فاکتورهای موثر بر روی اندازه‌ی ذرات :

- ✓ دمای واکنش
- ✓ غلظت واکنش دهنده‌ها
- ✓ سرعت افزودن مواد به یکدیگر

۴-۳-۷. رسوبگیری اکسیدها از محلول‌های غیر آبی

واکنش‌های رسوبگیری در برخی موارد می‌تواند در حلال‌های غیر آبی نیز انجام شود. این روش برای هنگامی مفید است که فلزات غیر مشابه نمی‌توانند در محلول‌های آبی به دلیل شرایط مختلف مورد نیاز برای رسوبگذاری مانند pH های مختلف، به طور هم‌زمان رسوب دهند. نظیر LiCoO_2 که در باتری‌های قابل شارژ لیتیومی استفاده می‌شود. نمی‌توان LiOH را از محلول‌های آبی رسوبگیری کرد اما حلالیت آن در الکل‌ها بسیار کمتر است.

جدول ۴-۷. خلاصه‌ای از واکنش‌های رسوبگیری اکسیدها از محلول‌های آبی آن‌ها.

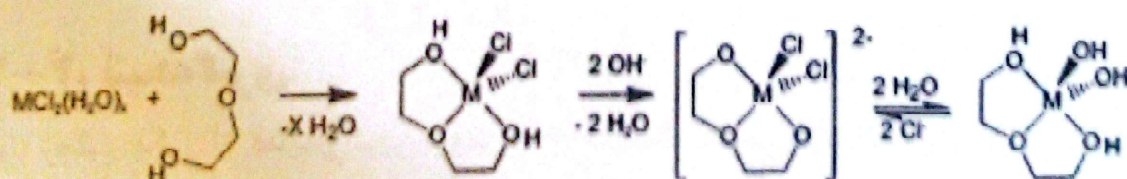
اندازه ذرات (nm)	پایدار کننده	عامل رسوب‌دهنده	ماده اولیه	فلز
۳۵	None	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NH_4VO_3	$\text{VO}_2(\text{B})$
۳۰	None	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr_2O_3
۸	None	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	KMnO_4	$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$
۵-۲۵	None	NaOH	$\text{MnCl}_2, \text{FeCl}_3$	MnFe_2O_4
۸-۵۰	H^+	NH_4OH	$\text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3$	Fe_3O_4
۲۲-۲۸	CTAB	NH_4OH	NiCl_2	NiO
۴۰-۶۰	CTAB	NH_4OH	ZnCl_2	ZnO
۱۱-۱۸	CTAB	NH_4OH	SnCl_4	SnO_2
۱۰-۸۰	PVA	NaOH	SbCl_3	Sb_2O_3

هاگن مولر^۱ و همکارانش از هم‌رسوبی $\text{LiOH} + \text{Co(OH)}_2$ نانوذرات LiCoO_2 را تهیه کردند. آن‌ها محلول اتانولی LiNO_3 و $\text{Co(NO}_3)_2$ را به تدریج به محلول اتانولی 3M KOH اضافه کردند. سپس مخلوط هیدروکسید را در $400-700$ درجه سانتی‌گراد و در مجاورت هوا کلسینه کردند و اندازه‌ی نانوذرات LiCoO_2 بدست آمده $41-12$ نانومتر بود.

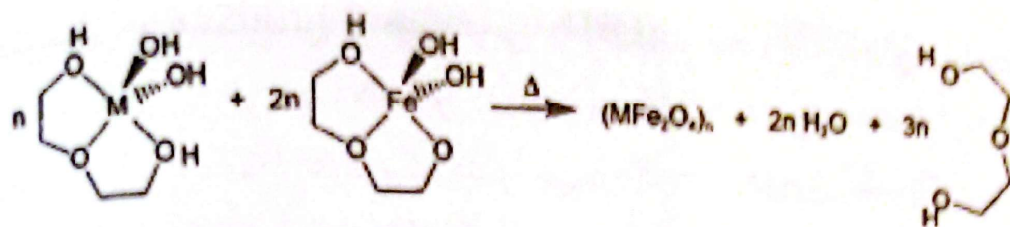
می‌توان در برخی موارد از حلال به عنوان عامل رسوبگیری نیز استفاده کرد. دب^۲ و همکارانش نانوذرات $20-5$ نانومتری $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را از مخلوط مذاب استتاریک اسید و $\text{Fe(NO}_3)_3$ آبدار در دمای 125 درجه سانتی‌گراد و کلسینه کردن رسوب بدست آمده در دمای 200 درجه سانتی‌گراد در مجاورت هوا تهیه کرده‌اند. این محصول در دمای 200 درجه سانتی‌گراد از فاز γ (ماگنیت^۳) به فاز α (هماتیت) تغییر فاز می‌دهد.

در این موارد از حلال‌های آبی برای رسوبگیری استفاده نمی‌شود تا از رسوب زود هنگام اکسید و یا هیدروکسید فلزات جلوگیری شود. رسوب‌دهی زود هنگام بیشتر برای فلزات الکتروپوزیتیو و با ظرفیت بالا نظیر Zr^{4+} ، Ti^{4+} و مانند آن رخ می‌دهد. می‌توان با استفاده از کلرید و یا آلکوکسید فلزات به عنوان پیش ماده در حلال‌های غیر آبی تا حدی این مشکل را حل کرد. واکنش‌های آب‌کافت می‌توانند توسط رشد محدود ذرات و نیز جلوگیری از لخته شدن، کنترل شوند. به طور مثال ذرات فروالکتریک BaTiO_3 ، از رسوبگیری پیش‌ماده‌های آلکوکسید فلزی تهیه می‌شوند. این ماده عبارتند از $\text{BaTi(O}_2\text{C(CH}_2)_6\text{CH}_3)[\text{OCH(CH}_3)_2]_5$ و برای فرایند آب‌کافت بسیار مناسب‌اند. می‌توان این ماده با استفاده از H_2O_2 در محلول دی‌فنیل اتر و در حضور اولئیک اسید به عنوان پایدار کننده رسوبگیری می‌شوند. افزودن H_2O_2 بر روی واکنش آب‌کافت بسیار موثر است. واکنش در دمای 100 درجه سانتی‌گراد با تشکیل پیوند Ba-O-Ti انجام می‌شود اما رشد ذرات به دلیل حضور پایدار کننده اولئیک اسید متوقف می‌شود. نانوذرات تشکیل شده $12-6$ نانومتر، تک‌پاش و بلوری‌اند و نیاز به کلسینه کردن ندارند. این واکنش شبیه واکنش‌های سل - ژل‌اند.

کارونتو^۴ و همکارانش برای تهیه کلونید فریت‌ها از پیش‌ماده کی‌لیت فلزی استفاده کردند. برای تهیه این پیش ماده از کلرید فلزی و دی‌اتیلن گلیکول به طور هم‌زمان استفاده شد.



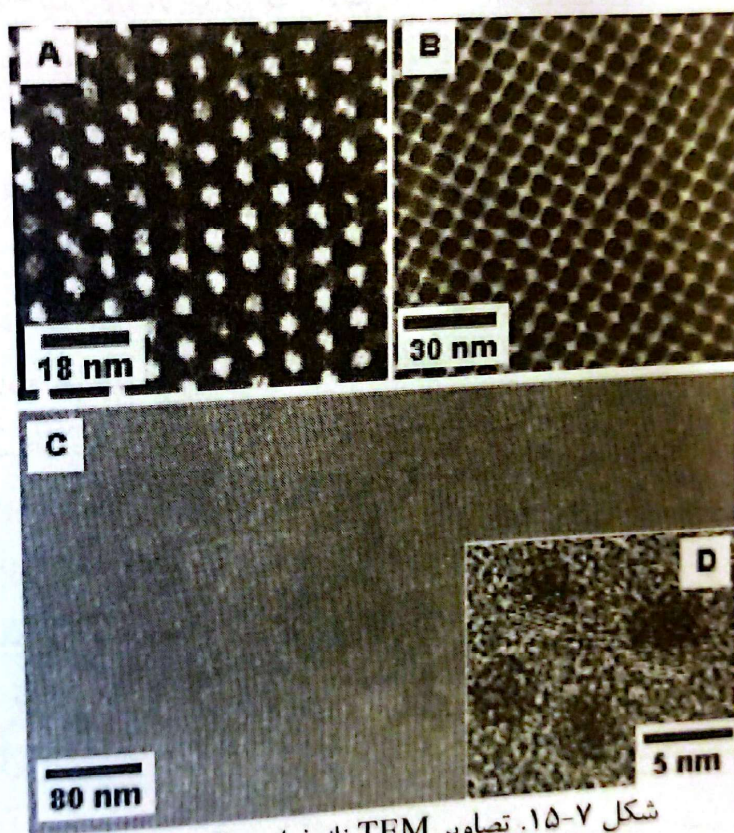
(۳۶-۷)



(۳۷-۷)

در اینجا از دی اتیلن گلیکول به عنوان حلال و عامل پایدارکننده استفاده می شود. اگرچه معمولاً گلیکول برای اطمینان از فرایند رشد، به جای اولئیک اسید و یا اسیتیک اسید به کار برده می شود. در طی فرایند رشد تبادل دارد.

محققان یک سری از فریت های MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) با اندازه ۳-۷ نانومتر را تهیه کرده اند (شکل ۷-۱۵).



شکل ۷-۱۵. تصاویر TEM نانوذرات $MnFe_2O_4$

۴-۷. نتیجه گیری

این روش یکی از قدیمی ترین روش های ساخت نانومواد است. این روش ساخت جز روش های ساخت شیمی مرطوب قرار می گیرد. در این روش ابتدا مواد اولیه در یک حلال معمولی حل می شود، سپس عامل رسوب دهنده اضافه می شود. می توان در این روش از حلال های غیر آبی پارامترهای بیشتری برای بهینه کردن شرایط واکنش وجود خواهد داشت. از جمله آنکه تعداد پایدار در محیط غیر آبی، پتانسیل های احیا و ماده ی اولیه و غیره. عامل رسوب دهنده می تواند یک کمپلکس، عامل کاهنده و یا اکسنده باشد. در ادامه واکنش پس از تشکیل

نانوذرات می‌توان توسط روش‌های مختلف آن‌ها را پایدار کرد، به عنوان مثال؛ روش‌های فضایی، الکتروستاتیکی و یا ترکیبی از هر دو روش.

یکی از مهم‌ترین مزایای این روش این است که نیازی به تجهیزات پیشرفته ندارد و به راحتی می‌تواند با استفاده از تجهیزات و وسایل موجود در یک آزمایشگاه شیمی و یا فیزیک به راحتی مورد استفاده قرار گیرد. از مزایای دیگر این روش مکانیسم بسیار ساده آن است. که می‌توان واکنش‌های انجام گرفته در این روش را جز شیمی محلول‌ها طبقه بندی کرد. اگرچه این روش زمان‌بر است اما می‌توان با این روش نانومواد کاملاً تک‌پاش را تحت تدابیر مختلف تهیه کرد. نتیجه نهایی این که این روش یک روش ساخت سهل الممتنع است. در عین سادگی نیازمند دقت، زمان و نبوغ پژوهشگر است تا بتواند نانوذرات کاملاً هم‌شکل، تک‌پاش و با توزیع اندازه کوچک بدست آورد.