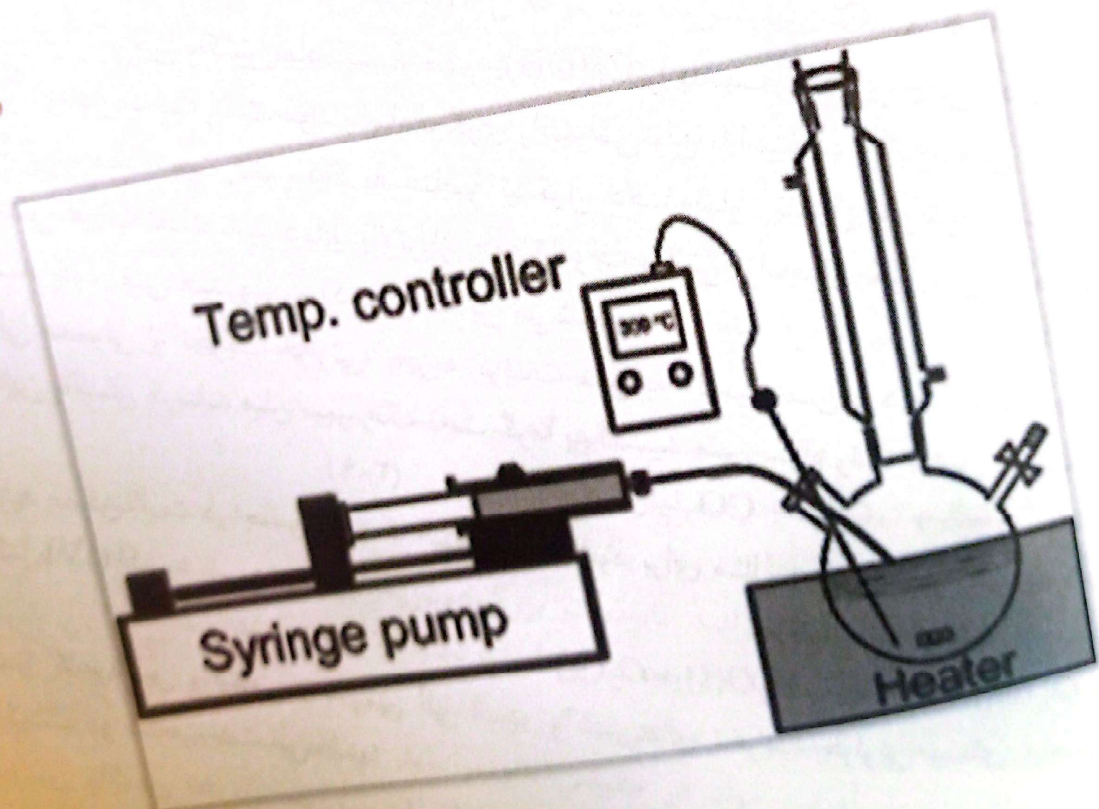


فصل نهم:

تخریب حرارتی

گرماکافت یکی از مهم‌ترین و قدرتمندترین روش‌های ساخت مواد است. این روش مزایایی بسیاری دارد. از معایب این روش استفاده از دماهای بالاست که باعث می‌شود اندازه توزیع ذرات پهن شود. همچنین میزان به هم چسبیدن ذرات افزایش می‌یابد.

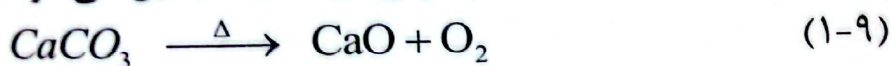
می‌توان با استفاده از این روش رسوبات با اندازه ذرات مشخصی را بعد از گرماکافت و تهیه محصولات جدا کرد. از مثال‌های بالا چنین نتیجه می‌شود که انتخاب پیش ماده و پراکنده کردن آن در محیط موردنظر بسیار مهم است. منبع حرارتی مورد نظر نیز یکی دیگر از فاکتورهایی است که از به هم چسبیدن ذرات جلوگیری می‌کند. خواننده با مطالعه این فصل با مبانی روش تخریب حرارتی آشنا می‌شود.^۱



۹-۱. مقدمه

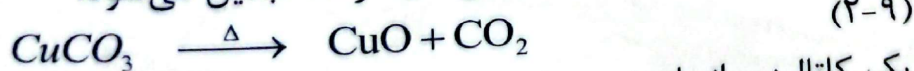
تخریب حرارتی^۱ که گرماکافت^۲ نیز نامیده می‌شود، واکنش شیمیایی است که در طی آن مواد شیمیایی تحت تاثیر گرما حداقل به دو ماده شیمیایی دیگر تبدیل می‌شود و در آن پیش‌ماده مورد نظر تحت شرایط حرارتی مناسب به ترکیب جامد تبدیل می‌شود و مواد زائد آن تبخیر و یا حذف می‌شود. معمولاً این واکنش گرماگیر است، زیرا برای شکستن پیوندهای شیمیایی ماده مورد نظر به گرما نیاز است. دمای تجزیه شدن ماده، دمایی است که ماده اولیه به مواد کوچک‌تر و یا اتم‌هایشان تجزیه می‌شوند.

به عنوان مثال کلسیم کربنات تحت تاثیر گرما به کلسیم اکسید و کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شود.

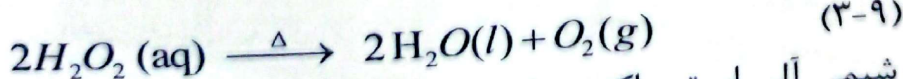


که می‌توان از این واکنش ماده بسیار مهم Ca(OH)_2 را بدست آورد. در چین قدیم این پدیده کاربرد زیادی داشته است. مواد بسیار دیگری را نیز می‌توان با استفاده از این روش بدست آورد. برخی از مواد تحت تاثیر دما به عناصر تشکیل دهنده‌شان تبدیل می‌شود. به عنوان مثال هنگامی که آب تحت تاثیر دمای بالاتر از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار بگیرد، به عناصر تشکیل دهنده خود یعنی هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌شود.

مثالی معمولی از تخریب حرارتی، تجزیه کربنات مس به اکسید مس و دی اکسید کربن است. در این واکنش کربنات مس سبز رنگ تحت گرما به اکسید مس سیاه رنگ تبدیل می‌شود.



تجزیه ممکن است در حضور یک کاتالیزور انجام شود برای مثال هیدروژن پراکسید در حضور مگنیز (IV) اکسید سریع‌تر تجزیه می‌شود.

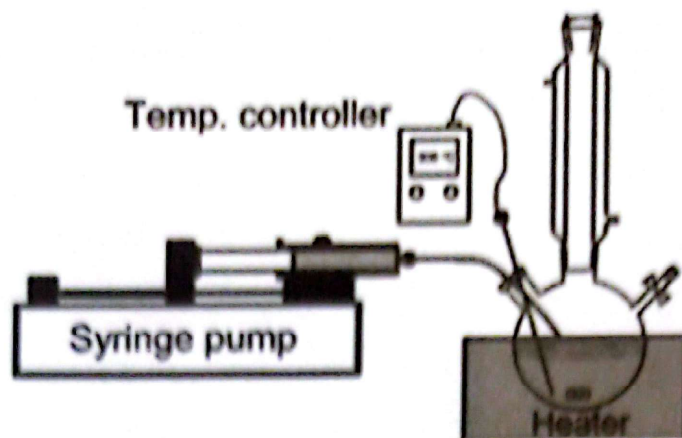


بیشتر کاربرد این واکنش در شیمی آلی است. واکنش‌های تخریب حرارتی مبنای فرایندهای کراکینگ در صنعت نفت می‌باشند.

همچنین واکنش تخریب حرارتی یکی از روش‌های تهیه نانومواد است. در این واکنش‌ها از ترکیبات آلی - فلزی و یا کمپلکس‌های فلزات به عنوان منبع فلزی در محلول سورفکتانت داغ استفاده می‌شود (شکل ۹-۱).

1- Thermal decomposition

2- Thermolysis



شکل ۹-۱. سیستم مورد نیاز در روش تخریب حرارتی

روش‌های ساخت مواد در فاز آلی، به طور گسترده برای تهیه نانوذرات استفاده شده که به دلیل مزایای بسیار زیاد آن‌ها است. از جمله: بلورینگی و تک‌پاش بودن بالای نانوذرات تهیه شده و توانایی پراکندگی بالا آن‌ها در حلال‌های آلی.

گروه باوندی^۱ جزو اولین کسانی بوده‌اند که از روش تخریب حرارتی برای تهیه نانوبلورهای تک‌پاش کادمیوم کالکوژنید استفاده کرده‌اند. اتصال سریع پیش‌ماده‌های آلی - فلزی مانند دی‌متیل کادمیوم و تری‌اکتیل فسفین سلنید در حلال کئوردینه شونده داغ، زمان هسته‌زایی را کاهش می‌دهد و به تدریج نانوبلورهای CdSe را در دماهای پایین‌تر رشد می‌دهد. جداسازی مراحل رشد و هسته‌زایی یکی از نکات کلیدی تهیه نانوذرات تک‌پاش است. اندازه ذرات می‌تواند بر حسب شرایط واکنش از ۱۲-۱/۲ نانومتر تغییر کند. نانوبلورهای تهیه شده می‌توانند، در حلال‌های آلی پراکنده شوند. این گروه نانوبلورهای مواد مختلفی مانند نیمه هادی‌ها، فلزات و اکسید فلزات را نیز تهیه کرده‌اند.

روش تهیه نانوذرات در فاز آلی بر اساس هسته‌زایی سریع در محلول‌های آلی است و اغلب توزیع اندازه آن در حدود ۱۰٪ است. در حالی که در فرایند تعیین اندازه ذرات و تک‌پاش بودن آن‌ها با توزیع اندازه کم‌تر از ۵ درصد نیاز است.

فرایند تعیین اندازه ذرات، شامل افزودن یک حلال پروتونه به محلول نانوذرات پراکنده در حلال غیر قطبی است که در این فرایند نانوذرات بزرگ‌تر زودتر رسوب می‌کند. زیرا برهم‌کنش واندروالس بین آن‌ها قوی‌تر است. فرایند تعیین اندازه دشوار و خسته‌کننده است.

عموماً در واکنش‌های گرماکافت موادی با توزیع اندازه پهن و در مقیاس میکرومتر ایجاد می‌شود. برای بدست آوردن مواد در مقیاس نانومتر باید در انتخاب پیش‌ماده و یا شرایط واکنش تجدید نظر شود.

احتمالاً تخریب پیش‌ماده‌های آلی - فلزی ساده‌ترین روش برای تهیه نانوذرات است. مزیت استفاده از ترکیبات آلی - فلزی به عنوان پیش‌ماده این است که مواد تشکیل شده می‌توانند در مجاورت با مولکول‌های دیگر تشکیل شوند. بنابراین هنگامی که پیش‌ماده تخریب می‌شود،

مواد تشکیل شده باقیمانده در نزدیکی یکدیگر قرار دارند و نانوذرات ساخته شده می‌توانند از نظر تبلور و مورفولوژی کنترل شوند. کنترل کردن دما و یا شدت نور و امواج صوتی سرعت تشکیل نانوذرات و ترمودینامیک هسته‌زایی این نانوذرات را کنترل کنند. ممکن است که تخریب مواد در حضور پلیمرها، مواد پوششی آلی و یا ساختارهای میزبان صورت گیرد. معرف‌های پوشش دهنده موادی‌اند که رشد نانوذرات را به تعویق می‌اندازد و از لخته شدن و به هم چسبیدگی آن‌ها جلوگیری می‌کنند.

از کربونیل فلزات به عنوان یک پیش ماده آلی - فلزی برای تخریب و رسیدن به نانوذرات استفاده می‌شود. کربونیل فلزات در حضور پلیمرهای پایدار کننده تخریب می‌شوند و نانوذرات گروهی ایجاد می‌کنند. ممکن است توسط تغییر سورفکتانت‌ها، مورفولوژی نانوذرات نیز تغییر کند. در واکنش‌های تخریبی با توجه به اهمیت اندازه و مورفولوژی یکنواخت ذرات، کنترل رشد و رسیدن به سرعت بالای هسته‌زایی بسیار اهمیت دارد. در نتیجه معمولاً کربونیل فلزاتی در محلولی داغ قرار داده می‌شود که سرعت هسته‌زایی را افزایش می‌دهد. استفاده از حلال باعث می‌شود تا دمای واکنش به طور چشمگیری کاهش یابد. در حالی که کاهش دما باعث کاهش سرعت هسته‌زایی می‌شود. این مساله باعث می‌شود تا توزیع اندازه ذرات متمرکزتر شود. زیرا هسته‌زایی و رشد از یکدیگر جدا شده‌اند. هنگامی که مخلوطی از سورفکتانت‌ها نظیر اولئیک اسید و TOPO استفاده شود. لحظاتی بعد نانومیله‌های (۴×۲۵ نانومتر) هگزاگونال کبالت تشکیل می‌شود. تغییر شکل از حالت گروهی به شکل میله، در نتیجه اثرات سورفکتانت بر روی محصول واکنش است.

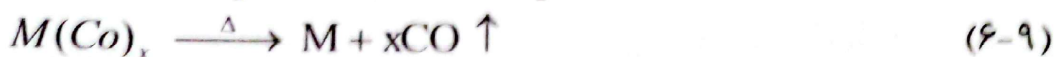
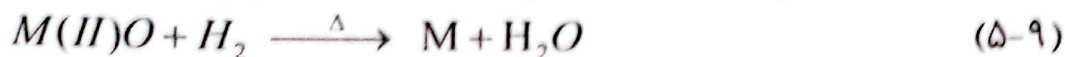
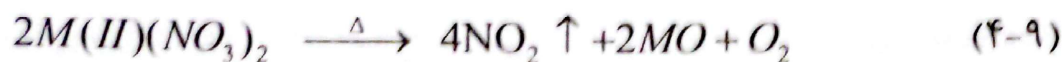
ممکن است که مخلوطی از ترکیبات با مورفولوژی‌های مختلف تهیه شود. نظیر آلیاژها و یا ساختارهای هسته - پوسته. مرحله هسته‌زایی هنوز با الحاق کربونیل فلز انجام می‌شود. اگرچه با وجود چند پیش‌ماده مختلف آلی - فلزی در محلول، می‌توان آلیاژها و نیز ساختارهای هسته - پوسته را ایجاد کرد.

برای ساخت نانو ساختارهای هسته - پوسته، ابتدا هسته‌ها تشکیل می‌شوند و سپس دما کاهش می‌یابد و پیش‌ماده دوم به محلول اضافه می‌شود. ماده اولیه، هسته‌ها را ایجاد می‌کند و مواد اضافه شده پس از تخریب بر روی هسته‌های اولیه قرار می‌گیرد.

۹-۲. مبانی روش تخریب حرارتی

۱- پیش‌ماده‌های که عموماً استفاده می‌شود عبارتند از: $M(CO)_x$, MNO_3 , گلیکولات‌ها، سیترات‌ها، آلکوکسیدها، ترکیبات آلی - فلزی، کمپلکس‌ها و یا کی‌لیت‌های یون‌های فلزی. $M(CO)_x$ یکی دیگر از پیش‌ماده‌های مناسب برای تهیه نانوذرات فلزی است. البته این پیش‌ماده سمی و گران‌قیمت است.

افزودن موادی مانند پلی‌وینیل‌الکل (PVA)، پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) و غیره می‌توانند به عنوان عوامل محافظتی به کار برده شوند. عموماً واکنش‌ها به صورت زیر انجام می‌شود.



۲- عموماً در این روش منابع حرارتی مختلف وجود دارد. نظیر کوره، لیزر، امواج صوتی، قوس الکتریکی، امواج میکرو، پلاسما و غیره. در این روش‌ها، ممکن است کل محلول پیش‌ماده گرم شود و یا اینکه دمای موضعی محلول افزایش می‌یابد. این منابع گرمایی، انرژی مورد نیاز را به صورت یکنواخت و یا به صورت کوتاه مدت به پیش‌ماده منتقل می‌کنند. برخی از این منابع انرژی حرارتی را در کسری از پیکوثانیه و یا نانوثانیه به فضای بسیار کوچکی منتقل می‌کنند که برای تهیه نانومواد با کیفیت مناسب می‌توان به طور تناوبی از این منابع استفاده کرد.

پیش‌ماده‌ی مورد استفاده بر اساس فاکتورهای زیر انتخاب می‌شوند:

☑ سهولت تخریب آن

☑ در دسترس پذیر بودن آن

☑ فرار بودن محصولات جانبی تولید شده

پیش‌ماده مورد استفاده بر اساس فاکتورهای زیر انتخاب می‌شوند: در دسترس پذیر بودن آن، سهولت تخریب آن و فرار بودن محصولات جانبی تولید شده. دمای تخریب پیش‌ماده و شرایط واکنش، باید براساس سیستم ویژه‌ای باشد که استفاده می‌شود.

یکی از عمومی‌ترین آزمایشات گرماکافت عبارتند است از ساخت نانوذرات آهن که در فیلم سیلیکات قرار گرفته است. این آزمایش توسط لی^۱ و همکارانش انجام شده است. در ابتدا محلول آبی $Fe(NO_3)_3$ را با سل TEOS (تترا اتیل اورتوسیلیکات) مخلوط کرده و سپس سل را با استفاده از دستگاه چرخان، به فیلم تبدیل می‌کنند. فیلم را خشک کرده و در کوره‌ی لوله‌ای شکل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در مجاورت هوا قرار می‌دهند. در حین آزمایش گاز H_2 نیز با سرعت مشخصی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در پایان نانوذرات Fe در درون فیلم SiO_2 قرار می‌گیرند. نانوذرات آهن بر روی سطح این فیلم را می‌توان به عنوان کاتالیزور، برای رشد شیمیایی نانولوله‌های کربنی استفاده کرد.

نکته‌ای که باید به آن اشاره کرد این است که می‌توان از این تکنیک به عنوان تکنیک کمکی در کنار سایر روش‌های ساخت نانومواد بهره برد. بدین صورت که در پایان ساخت نانومواد از این تکنیک برای از بین بردن مواد زائد فرار ناخواسته استفاده می‌شود. اگرچه اندازه ذرات افزایش می‌یابد. اما می‌توان با استفاده از روش‌های اصلاحی، این اثرات را کاهش داد.

روش‌های بسیاری برای اصلاح واکنش گرماکافت برای تولید نانومواد وجود دارد، از جمله:

- ۱- بهینه‌سازی محلول پیش‌ماده.
 - ۲- استفاده از ماتریکس و مانند آن، حفرات مولکول‌های ژئولیت و یا شیشه، که در محلول پیش‌ماده پراکنده شده‌اند.
 - ۳- کاهش سرعت واکنش برای تولید نانوذرات فیلمی شکل و مانند آن. فیلم اکسیدهای فوق‌هادی در خلا تهیه می‌شوند.
 - ۴- انجام واکنش در حلال‌های بی‌اثر و یا گازهای بی‌اثر.
 - ۵- استفاده از مولکول‌ها و یا پلیمرهای تخریب‌پذیر برای پراکنده کردن و محافظت مولکول‌های پیش‌ماده و تهیه مواد در مقیاس نانومتر.
- این اصلاحات دمای بحرانی تشکیل نانوذرات را کاهش می‌دهد و از به هم چسبیدن و لخته شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. عموماً می‌توان از ترکیب این روش‌ها برای تهیه مواد خاص با کاربردهای مختلف استفاده کرد.

۹-۳. تهیه نانومواد به روش تخریب حرارتی

۹-۳-۱. نانوذرات فلزی

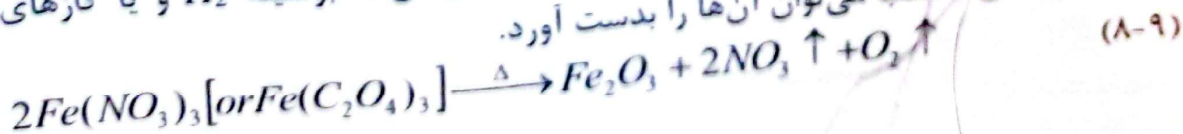
ساده‌ترین مثال از ساخت نانوذرات به روش گرماکافت، ساخت نانوذرات Ag از رسوب AgOH است. AgOH از محلول آبی $AgNO_3$ بعد از افزودن محلول بازی تشکیل می‌شود. پس این رسوب را برای مدت زمان مشخصی حرارت داده تا نانوپودر Ag بدست آید.

(۹-۷)
 $AgNO_3(aq) \xrightarrow{OH^-} Ag(OH)(s) \downarrow \xrightarrow{\Delta} Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} Ag$

می‌توان نانوذرات فلزات گرانبها را در مقیاس بالا با استفاده از این روش تهیه نمود. توزیع اندازه آن ۱۰-۱۰۰۰ نانومتر است که وابسته به وسایل و شرایط واکنش دارد. نانوذرات فلزات واسطه سری اول در مجاورت هوا بسیار ناپایدارند و در نتیجه باید تحت گاز بی‌اثر تهیه شوند. زیرا به راحتی توسط اکسیژن اکسید می‌شود.

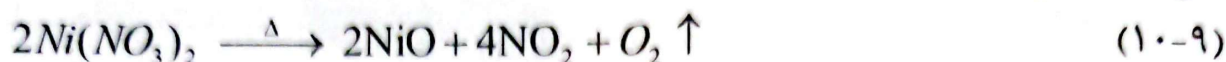
می‌توان پیش‌ماده‌ها را در درون ماتریکس متخلخل قرار داد که می‌توان با این کار نانوذرات با اندازه ۱-۱۰۰ نانومتر کرد. این نانوذرات به عنوان کاتالیزور و ذخیره اطلاعات اهمیت زیادی دارد. کای^۱ و همکارانش نانوذرات Ag را در درون سیلیکای متخلخل قرار داده‌اند. آن‌ها نمک نقره را در درون MCM-41 قرار داده و خواص نیمه‌هادی این ترکیب را بررسی کرده‌اند. نانوذرات Ag نیز به روش مشابهی تهیه می‌شود.

نمی‌توان نانوذرات فلزات عناصر واسطه سری اول را با روش‌های بالا تهیه کرد، اما از طریق بهینه کردن پیش‌ماده‌های آن‌ها مانند احیا نانوذرات اکسیدی آن‌ها، بوسیله H_2 و یا گازهای کاهنده دیگر در دمای مناسب می‌توان آن‌ها را بدست آورد.



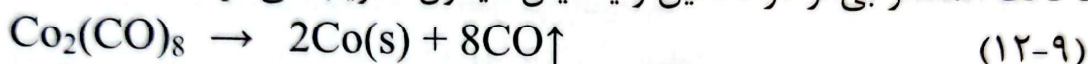


اگر واکنش‌های بالا در فیلم متخلخل سیلیکا انجام شوند، می‌توان نانوذرات را درون فیلم SiO_2 قرار داد. واکنش‌های زیر می‌توانند در ویفر سیلیکون و یا بستر شیشه‌ای توسط گرماکافت و اتمی‌شدن انجام شوند.

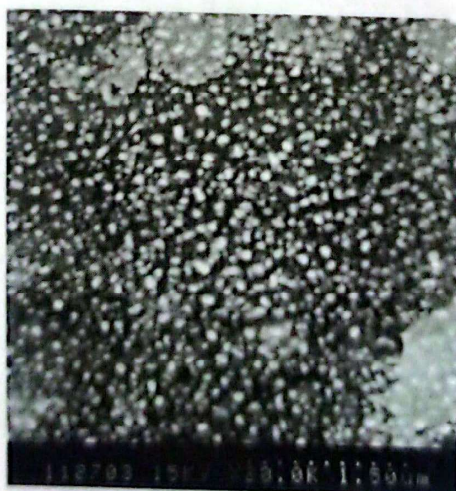


و در نهایت نانوذرات اکسید نیکل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره توسط هیدروژن به نانوذرات نیکل فلزی کاهش می‌یابد (واکنش ۹-۱۱). شکل (۹-۳) تصاویر SEM نانوذرات Ni بر روی سطح سیلیکون است. این نانوذرات کاتالیست‌های مناسبی برای رشد نانوذرات کربنی است.

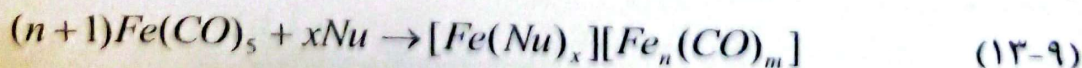
گرماکافت پیش‌ماده‌های آلی - فلزی در حضور یک پلیمر یکی از روش‌های قدیمی تهیه کلوئیدهای فلزی است. عموماً یک کمپلکس فلزی مانند $Co_2(CO)_8$ در دمای ۱۷۰-۱۳۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر بی‌اثر در دکالین و یا اتیلن‌گلیکول تخریب می‌شود.



اندازه نانوذرات ۴۵ نانومتر است که با مولکول‌های PVP پوشیده شده است. که پلیمرها به عنوان عامل پایدار کننده عمل می‌کنند. در مطالعات بعدی اسمیت^۱ و وایچیک^۲، واکنش گرما کافت $Fe(CO)_5$ را توسط کوپلیمرهایی مانند کوپلیمر استایرن - ۴ - دینیل‌پیریدین و کوپلیمر استایرن - N - وینیل‌پیرولیدون، کاتالیز کردند. زنجیره‌های پلیمری نیتروژن‌دار به عنوان عوامل هسته دوست (Nu) عمل می‌کنند و در نتیجه به شکل‌گیری خوشه‌های فلزی کمک می‌کنند.



شکل ۹-۳. نانوذرات Ni بر روی سطح سیلیکون



1- Smith

2- Wyckick

$$x = 2-6$$

$$n = 2 \quad m = 8$$

$$n = 3 \quad m = 11$$

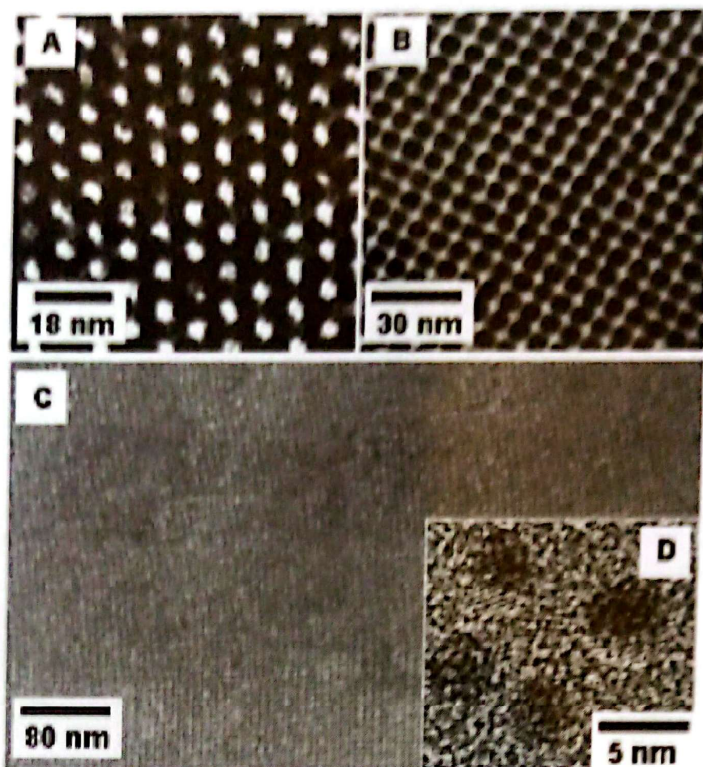
$$n = 4 \quad m = 13$$

پلیمرهایی مانند پلی استایرن که اتم‌های نیتروژن ندارند، به صورت یک هسته دوست عمل نمی‌کنند در نتیجه فقط با حد واسطه $[Fe(CO)_4]$ واکنش گرماکافت را انجام می‌دهند. در نمونه‌های دیگر پلیمرها به عنوان مکان‌های هسته دوست برای Fe عمل می‌کنند. به دلیل این که این پلیمرها به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند، در نتیجه پلیمرها بر روی سرعت تخریب ترکیبات کربونیل دار بسیار موثراند. اندازه ذرات را می‌توان با تغییر گروه عاملی پلیمرها و غلظت واکنش دهنده‌ها کنترل کرد. اسمیت و وایچیک، توانستند ذرات کلوئیدی Fe با اندازه ۱۵-۵ نانومتر را با استفاده از این روش تهیه کنند.

با پیشرفت این روش از لیگاندهای پوشاننده به جای پلیمرها برای کنترل رشد ذرات و محافظت آن‌ها از اکسایش و لخته شدن استفاده شد. دینگا^۱ و همکارانش فاز بلوری جدید از فلز کبالت (E-CO) را کشف کردند که به نظر می‌رسید فاز نیمه پایداری است که از کنترل سینتیکی محصول تخریب حرارتی $Co_2(CO)_8$ در تولوئن داغ در حضور تری اکتیل فسفین اکسید (TOPO) بدست می‌آید. محصول این واکنش در غیاب TOPO فاز خالص FCC کبالت است. گروه پانتس^۲ تحقیقات بیشتری بر روی این روش انجام دادند. آن‌ها از محلول کربونیل کبالت در اورتودی کلرو بنزن داغ در حضور TOPO و نیز لیگاند قویتر اولئیک اسید استفاده کردند. کبالت بدست آمده به صورت HCP و به شکل نانودیسک است. قطر آن‌ها از $4 \times 25 - 4 \times 75$ نانومتر متغیر است. در غلظت ثابتی از اولئیک اسید طول نانودیسک‌ها مستقیماً با غلظت TOPO متناسب است. در طی زمان واکنش نانودیسک‌های کبالت حل شده و نانوبلورهای کروی E-Co با اندازه ۸ نانومتر در طی چند دقیقه به عنوان محصول نهایی تشکیل می‌شوند. اگر به جای TOPO از آمین‌های آلیفاتیک با زنجیره بلند استفاده شود، طول عمر نانودیسک‌ها در محلول افزایش می‌یابد.

زمان واکنش و نسبت [پیش ماده] / [لیگاند پوشاننده] بر روی اندازه ذرات موثر است و می‌توان با تغییر این پارامترها نانودیسک‌های HCP-Co را از اندازه $2 \times 4 - 4 \times 90$ نانومتر تهیه کرد. می‌توان از طریق این واکنش آلیازهای فلزی را نیز تهیه کرد. به عنوان مثال از تخریب حرارتی $Fe(CO)_5$ همراه با $Pt(acac)$ می‌توان نانوذرات FePt را بدست آورد. اندازه ذرات بدست آمده ۱۰-۳ نانومتر است (شکل ۹-۴).

کمپلکس‌های آلکن (الفین‌ها) مشابه کربونیل فلزات‌اند. آن‌ها معمولاً شامل فلزات با عدد اکسایش صفر و یا پایین‌اند. مشابه کربونیل‌ها، کمپلکس آلکن‌ها به آسانی تخریب می‌شوند. این روش برای تهیه کلوئید فلزات واسطه بسیار مناسب است.

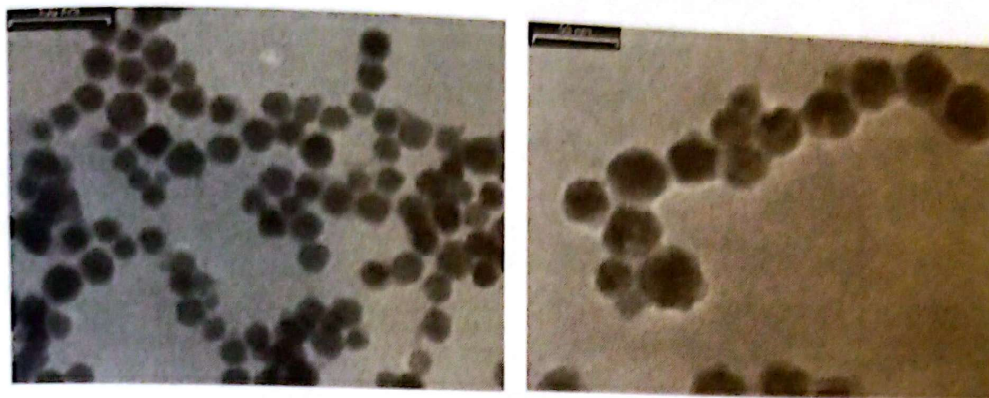


شکل ۹-۴. (A) تصویر TEM ذرات $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ با اندازه ۶ nm (B) تصویر TEM ذرات $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ بعد از جایگزینی اولئیک اسید - اولئیل آمین با هگزانوئیک اسید - هگزیل آمین. (C) تصویر HRSEM نانوبلورهای $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ با اندازه ۴ nm بعد از تابکاری در دمای 560°C به مدت ۳۰ min تحت اتمسفر N_2 . (D) تصویر HRTEM نانوبلورهای $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ با اندازه ۴ nm بعد از تابکاری در دمای 560°C به مدت ۳۰ min.

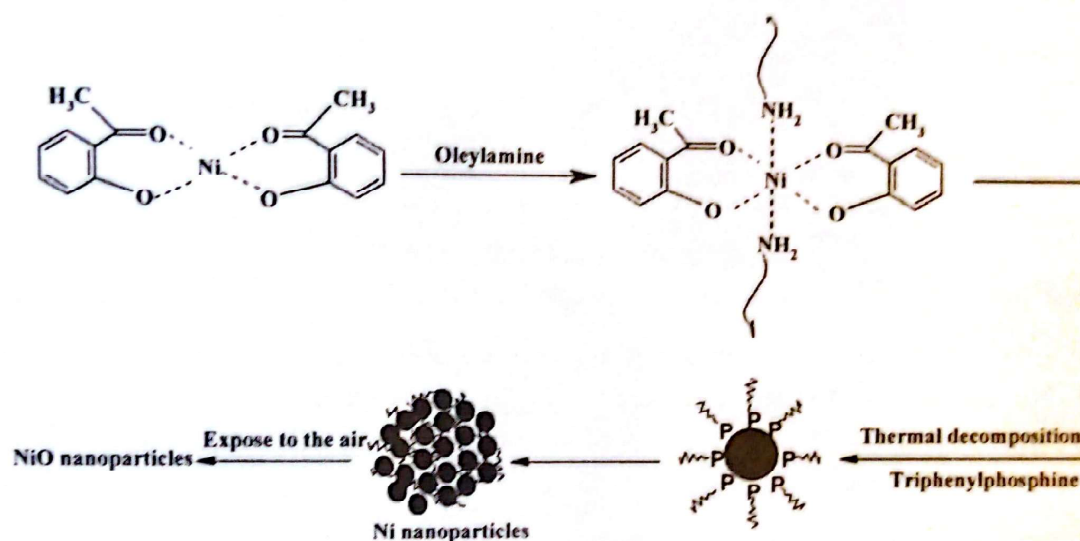
پرکاربردترین لیگاندهای مورد استفاده عبارتند از: ۵۱- سیکلواکتادیان (COD)، ۵۳ و ۵۱- سیکلواکتتریان (COT)، دی‌بنزیل‌دی‌ان‌استون (DBA) و نیز لیگاندهای π آلکیل‌دار مانند سیکلواکتنیل (C_8H_{13}).

هیون و همکارانش از این نانوذرات برای تشکیل نانومیله‌های آهن استفاده کردند. بنابراین، رفلکس نانوذرات ۲ نانومتر در پیریدین در حضور دی‌دوسیل‌دی‌متیل‌آمونیم‌بروماید (DDAB)، باعث تشکیل ذرات آهن میله شکل هم‌اندازه به قطر ۲ نانومتر و طول ۱۱-۲۷ نانومتر می‌شود. اندازه این نانومیله‌ها به غلظت DDAB در محلول پیریدین وابسته است. الگوی پراش الکترون نانومیله‌های تهیه شده یک ساختار مکعبی مرکز پر (bcc) از $\alpha\text{-Fe}$ را نشان می‌دهد. نانوذرات آهن هنوز به طور عملی استفاده نمی‌شوند، زیرا تحت شرایط محیط ناپایداری شیمیایی دارند. به عبارت دیگر، نانوذرات آهن به آهستگی بوسیله تری‌متیل آمین N-اکسید می‌توانند اکسید شده و نانوبلورهای $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مغناطیس پایدار را تشکیل دهند.

صلواتی نیاسری و همکارانش توانسته اند بدون استفاده از عوامل کاهنده مانند H_2 ، نانوذرات فلزی را تهیه کنند. شکل (۵-۹)، طرح شماتیکی واکنش‌های انجام گرفته توسط این گروه را نشان می‌دهد. البته باید عنوان کرد که این نانوذرات بسیار حساس است و باید این نانوذرات به صورت تازه مصرف شود و یا اینکه در محلول اتانول عاری از اکسیژن نگهداری شود. در غیر این صورت نانوذرات کبالت به اکسیدکبالت (Co_3O_4) تبدیل می‌شود. اندازه نانوذرات کبالت برابر با ۲۵-۳۵ نانومتر است.



شکل ۹-۵. تصویر TEM نانوذرات کبات



شکل ۹-۶. طرح شماتیکی نحوه ساخت نانوذرات نیکل و نیکل اکسید

در مقاله دیگر از این گروه، نانوذرات فلز نیکل و نیز اکسید نیکل را تهیه شده است. در شکل (۹-۶) طرح شماتیکی واکنش‌های انجام گرفته توسط این گروه را نشان می‌دهد. نانوذرات نیکل تهیه شده در حلال‌های آلی مانند هگزان و تولوئن عاری از اکسید، می‌توان آن‌ها را از اکسید شدن محافظت کرد. اما هنگامی که به مدت ۲۴ ساعت در معرض هوا قرار بگیرد، نانوذرات اکسید نیکل ایجاد می‌شود. همچنین آن‌ها توانسته‌اند نانوذرات مس را نیز با استفاده از پیش‌ماده مس (II) اگزالات تهیه کنند.

تکنیک گرما کافت برای تهیه نانوذرات فلزی با ترکیب، شکل، ساختار و خواص مختلفی مفید است. بنابر کاربردها و خواص موردنظر می‌توان از عوامل پایدارکننده و یا ماتریکس‌های مختلف برای حفاظت نانوذرات استفاده کرد.

جدول (۹-۱) اثر نوع لیگاند را در فرایند گرماکافت برای ساخت نانوذرات کبات نشان می‌دهد. تغییر سورفکتانت از TOPO به TDDA باعث شده است تا شکل نانوذرات از حالت کروی به نانوصفحات شش‌گوش تغییر یافته است. TDDA سه گروه الکلی نسبت به TOPO بیشتر دارد. اگرچه گروه‌های نیتروژنی موجود TDDA در قطبی تر از گروه P=O در مولکول TOPO می‌باشد.

جدول ۹-۱. اثر سورفکتانت بر روی شکل و اندازه نانوذرات کبالت

اندازه (nm)	شکل	سورفکتانت ۲	سورفکتانت ۱	نمونه
10	Spheres	(C ₈ H ₁₇) ₃ P=O (TOPO)	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂ (ODA)	1
Poly.	Hexagonal	(C ₁₂ H ₂₅) ₃ N (TDDA)	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂ (ODA)	2
10	Faceted spheres	(C ₈ H ₁₇) ₃ P=O (TOPO)	(C ₁₂ H ₂₅) ₂ NH (DDA)	3
10-40	Triangles, faceted spheres, hexagons	(C ₈ H ₁₇) ₃ P=O (TOPO)	HO ₂ C(CH ₂) ₁₁ NH ₂ (AMDAc)	4

محلول حاوی نمک کبالت در دمای °C ۱۵۰ به مخلوط واکنش افزوده شده است.

پیگیری^۱ و همکارانش نانوکامپوزیت متشکل از نانولوله‌های کربنی - Fe - آلومینا را تهیه کرده‌اند. در ابتدا اکسید α- آلومینا و مقادیر مختلفی از Fe (۲، ۵، ۱۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی) را توسط تخریب و کلسینه کردن اگزالات‌های مربوطه تهیه کرده‌اند. کاهش گزینشی اکسیدها در اتمسفر CH₄-H₂ نانوذرات آهن را تولید می‌کند که می‌تواند جایگاه‌های فعالی برای هسته‌زایی و رشد نانولوله‌های کربنی به صورت درجا باشد. نانولوله‌های تشکیل شده قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر و طول چند ده میکرومتر دارند. اگرچه ممکن است که نانوکامپوزیت نانولوله کربنی - Fe - Al₂O₃ حاوی نانوذرات کربید آهن، لوله‌های کربنی کوتاه و لایه‌های ضخیم گرافیت حاوی نانوذرات آهن/ کربید آهن باشند. فاکتورهای مقدار آهن اولیه و دمای احیا بر روی ترکیب و نیز نوع ساختار (میکرو یا نانو) موثر است و اثرات آن‌ها بر روی کیفیت و کمیت نانولوله‌های کربن بررسی شده است. با استفاده از پیش‌ماده α-Al_{1.8} Fe_{0.2} O₃، نانولوله‌های کربنی با کیفیت بهتری بدست آمده است. غلظت بالای Fe (۱۰٪) باعث می‌شود تا محلول جامد تک فازی ایجاد شود. افزایش بیشتر مقادیر آهن باعث می‌شود تا ذرات به صورت تکه تکه شود و در نتیجه یک فاز غنی از Fe₂O₃ ایجاد می‌شود. در ادامه باعث می‌شود تا ذرات آهن بسیار بزرگ شود. بهترین نانولوله‌ها به وسیله کاتالیزورهایی حاوی ۵٪ آهن (α-Al_{1.9} Fe_{0.1} O₃) بدست می‌آید. زیرا سطح نانوذرات آهنی که در اختیار واکنش قرار می‌گیرد، کمی کوچک‌تر از هنگامی است که از کاتالیزور با ترکیب α-Al_{1.8} Fe_{0.2} O₃ استفاده شود. در نتیجه نانولوله‌های کربنی تشکیل شده قطر کمتری خواهند داشت که این مثال ساده‌ای از چگونگی تاثیر ترکیب شیمیایی نانوسیستم اولیه، بر روی اندازه و خواص محصول نهایی است.

۹-۳-۲. نانوذرات اکسید فلزات

نانوذرات اکسید فلزات می‌توانند به راحتی توسط روش گرما کافت تهیه شوند. برای مثال از طریق واکنش‌های (۹-۴)، (۹-۸) و (۹-۱۰). نکته کلیدی این روش این است که قبل از حرارت دادن پیش‌ماده، نیاز به تفکیک اتم‌ها و مولکول‌های آن در درون محلول است و یا اینکه آن را در درون منافذ یک ماتریکس متخلخل قرار داده و یا آن را با پلیمر حل شده مخلوط کنند. بنابراین نانوذرات در طی فرایند حرارت‌دهی نمی‌توانند رشد کنند. مهم‌ترین مرحله تشکیل نانوذرات جلوگیری از آنها از لخته شدن و به هم چسبیدن آنهاست. بعد از مرحله حرارت‌دهی نانوذرات اکسید فلزات همراه با ماتریکس، می‌تواند به عنوان کاتالیزور نیز استفاده شود. نانوذرات جدا شده از ماتریکس نیز به عنوان رنگدانه، دارو، جوهر و غیره استفاده می‌شود.

در حقیقت مهم‌ترین نانوسیستم‌های اکسیدی، کامپوزیت‌های اکسیدی است که خواص آن وابسته به شرایط واکنش و ترکیبات موجود در آن است. مشاهده شده است که گرماکافت برای تهیه کامپوزیت اکسیدها نیز مناسب است. البته به شرطی که از پیش‌ماده‌های مناسبی استفاده شود. همچنین فرایند هم‌زدن آنها با یکدیگر نیز باید مناسب باشد. اما این واکنش‌ها به دمای واکنش بالاتر و نیز فرایند اضافی ترکیب کردن و یا مخلوط کردن دو ترکیب نیاز دارد. دمای بالاتر اندازه ذرات و امکان لخته شدن آنها به یکدیگر را افزایش می‌دهد. همچنین فرایند مخلوط‌سازی نامناسب باعث ایجاد ناخالصی در سیستم می‌شود. بنابراین فرایند گرماکافت نسبت به فرایند سل - ژل برای تولید نانوذرات کامپوزیتی اکسیدها نامناسب است.

ساتو^۱ و همکارانش فیلم نانوذرات اکسید نیکل را تهیه کرده‌اند. در کار آنها ابتدا نیکل^۲ - اتیل‌هگزانات را با محلول ترکیب آلی آن به وسیله یک دستگاه گرداننده، به صورت فیلم درآوردند. سپس آن را در دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد در مجاورت هوا قرار دادند. تصاویر SEM و نیز الگوی پراش XRD این ذرات، نشان می‌دهد که ذرات بسیار کوچک NiO ، با قطر حدود ۱۰-۲۰ نانومتر در درون فیلم پراکنده شده است.

کربونیل فلزات یکی از بهترین پیش‌ماده‌ها برای تهیه نانوذرات فلزات و اکسید آنهاست. این پیش‌ماده توسط الکساندراسکو^۲ در سال ۱۹۹۸ مورد استفاده قرار گرفته است. اندازه، بلورینگی و شکل هندسی این نانوذرات کاملاً وابسته به دمای واکنش است.

صلواتی نیاسری و همکارانش توانستند با استفاده از کمپلکس‌های مختلف فلزات عناصر واسطه سری اول، نانوذرات اکسیدی فلزات مربوطه را تهیه کنند. جداول (۹-۲) و (۹-۳) برخی از نانوذرات فلزی و اکسید فلزی تهیه شده بوسیله این گروه را نشان می‌دهد.

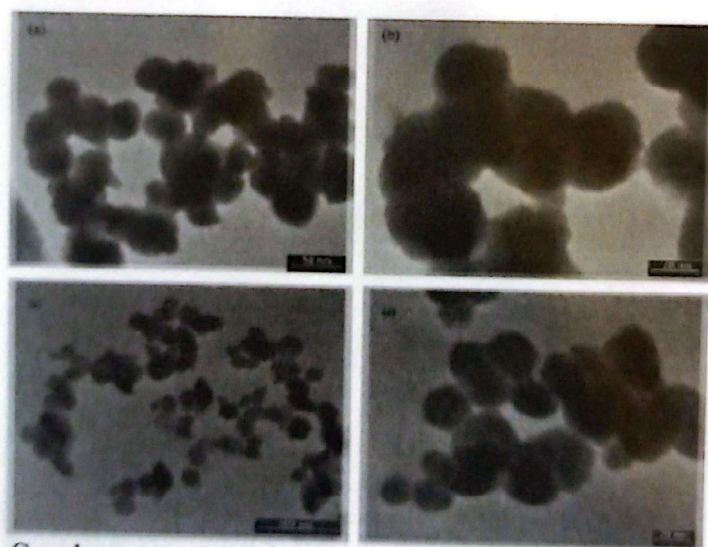
همچنین این گروه توانسته است با استفاده از این روش، نانوذرات سولفیدی را نیز تهیه کنند. آنها با استفاده از مقادیر مختلف گوگرد عنصری، این نانوذرات را تهیه کردند. در شکل (۹-۷) تصاویر TEM نانوذرات $\alpha\text{-NiS}$ و Ni_3S_4 نشان داده شده است.

جدول ۹-۲. برخی از نانوذرات اکسیدی تهیه شده بوسیله گروه صلواتی - نیاسری

ترکیب اولیه	محصول	قطر نانوذرات (nm)
$Zn(acac)_2$	ZnO	۲۰-۱۲
$Zn(2\text{-hydroxyacetophenone})_2$	ZnO	۲۵-۱۵
$Co(salicylidene)_2$	Co_3O_4	۳۵-۲۵

جدول ۹-۳. خلاصه‌ای از فرایند گرماکافت نانوذرات فلزی و اکسید فلزی با استفاده از لیگاند ۲-هیدروکسی استوفنات

اندازه (nm)	زمان (min)	دما ($^{\circ}C$)	محصول
۲۵-۱۳	۶۰	۲۴۰	Co/ Co_3O_4
۲۲-۱۴	۴۵	۲۳۵	Ni/ NiO
۴-۲	۳۵	۲۴۵	Cu/ CuO
۲۵-۱۵	۶۰	۲۳۰	ZnO
۴۰-۳۰	۹۰	۲۵۰	ZrO ₂
۲۰-۱۵	۴۰	۲۲۰	SnO ₂



شکل ۹-۷. تصاویر TEM نانوذرات α -NiS (a و b) و Ni_3S_4 (c و d)

۹-۴. نتیجه‌گیری

گرماکافت یکی از مهم‌ترین و قدرتمندترین روش‌های ساخت مواد است. این روش مزایایی بسیاری دارد از جمله:

- ◀ محصولات واکنش بسیار خالص‌اند.
- ◀ فرایند واکنش به راحتی قابل کنترل است.
- ◀ پیش‌ماده‌های واکنش از تنوع بسیاری برخوردارند.

از معایب این روش استفاده از دماهای بالاست که باعث می‌شود، توزیع اندازه ذرات پهن شود. همچنین میزان به هم چسبیدن ذرات افزایش می‌یابد. می‌توان با استفاده از این روش رسوبات با اندازه ذرات مشخصی را بعد از گرماکافت و تهیه محصولات جدا کرد. از مثال‌های بالا چنین نتیجه می‌شود که انتخاب پیش ماده و پراکنده کردن آن در محیط مورد نظر بسیار مهم است. منبع حرارتی مورد نظر نیز یکی دیگر از فاکتورهایی است که از به هم چسبیدن ذرات جلوگیری می‌کند.