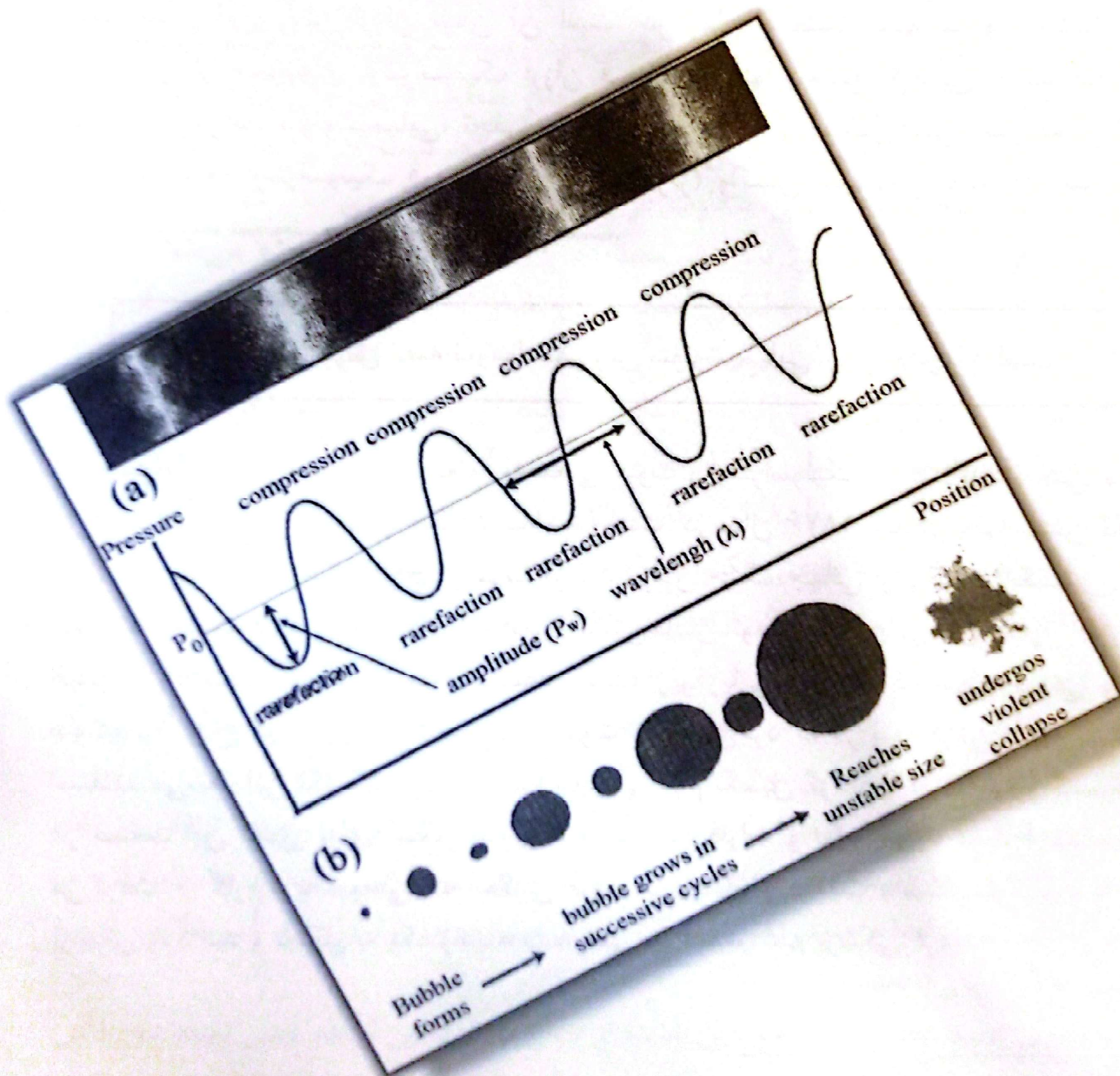


از معایب این روش استفاده از دماهای بالاست که باعث می‌شود، توزیع اندازه ذرات پهن شود. همچنین میزان به هم چسبیدن ذرات افزایش می‌یابد. می‌توان با استفاده از این روش رسوبات با اندازه ذرات مشخصی را بعد از گرماکافت و تهیه محصولات جدا کرد. از مثال‌های بالا چنین نتیجه می‌شود که انتخاب پیش ماده و پراکنده کردن 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.

فصل دهم:

روش سونوشیمیایی

در این بخش سعی شده است تا مبانی روش اولتراسونیک توضیح داده شود. سپس در مورد برخی از قوانین تعیین بازده اشعه سونوشیمیایی بحث می‌شود. در نهایت چگونگی تشکیل محصولات منحصر به فرد تحت تاثیر اشعه اولتراسونیک در علم مواد توضیح داده می‌شود. سونوالکتروشیمیایی ترکیبی از الکتروشیمی و اولتراسونیک است. الکتروشیمی و اولتراسوند ترکیب قدرتمندی را بوجود آورده‌اند و در ادامه بخش این روش و دلایل ترکیب این روش‌ها بررسی می‌شود.^۱



۱۰-۱. مقدمه

امروزه محققان از کاربرد اشعه اولتراسونیک در پزشکی که بیشتر برای تشخیص بیماری به کار می‌رود، آگاهی یافته‌اند. اخیراً از این اشعه در درمان سرطان نیز به کار می‌رود. علی‌رغم کاربردهای بسیار این اشعه در علم شیمی، دانش ما در کاربرد این اشعه در علم شیمی بسیار کم است.

مزیت اصلی این روش ارزان بودن آن است. در زمان سلطنت سیوسسکو^۱، پادشاه روم، دانشمندان از حمام‌های اولتراسونیک ارزان قیمت به عنوان منبع گرمایی واکنش‌های آلی استفاده می‌کردند. سونوشیمیایی، تحقیق بر روی یک ناحیه از مولکول‌هایی است که در اثر به کار بردن اشعه اولتراسونیک قوی (۱۰-۲۰ کیلوهرتز) واکنش شیمیایی انجام داده‌اند. پدیده فیزیکی فرایند سونوشیمیایی پدیده صوتی است.

مزیت اصلی روش تهیه نانومواد به روش سونوشیمیایی/ارزان بودن آن است.

کلمه سونوگرافی از لفظ لاتین سونو^۲ به معنی صوت و اولتراسونیک^۳ از ultra به معنی ماورا و نیز sound به معنی صوت یا صدا گرفته شده است. در سال ۱۸۷۶ میلادی، فرانسیس گالتون برای اولین بار بی‌وجود امواج فراصوت برد. در زمان جنگ جهانی اول کشور انگلستان برای کمک به جلوگیری از غرق شدن غم‌انگیز کشتی‌هایش توسط زیردریایی‌های کشور آلمان در اقیانوس آتلانتیک شمالی دستگاه کشف کننده زیردریایی‌ها به کمک امواج صوتی به نام صوت‌یاب^۴ ابداع کرد. این دستگاه امواج فراصوت تولید می‌کرد که در پیدا کردن مسیر کشتی‌ها استفاده می‌شد. این تکنیک در زمان جنگ جهانی دوم تکمیل گردید و بعدها بطور گسترده‌ای در صنعت این کشور برای آشکار سازی شکاف‌ها در فلزات و سایر موارد مورد استفاده قرار می‌گرفت. از کاربرد بخصوصی که انعکاس صوت در جنگ و صنعت داشت، صوت‌یاب به علم پزشکی وارد شد و تبدیل به یک وسیله تشخیصی بزرگ، در علم پزشکی گردید.

1- Ceaucescu
2- Sono
Ultrasound
mar

در ابتدا واژه سونوشیمی، عمدتاً برای توصیف اثر امواج فراصوتی بر واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گرفت، اما امروزه از آن برای فرایندهایی شامل فراصوت توانی نیز استفاده می‌شود. این تکنیک در رقابت با تکنیک‌هایی است که از نور (فونوشیمی) و الکتروسینه (الکتروشیمی) برای دستیابی به فعال‌سازی شیمیایی استفاده می‌کنند. با این وجود، علی‌رغم بیشتر تکنولوژی‌های شیمیایی دیگر که در آن‌ها سیستم جهت انجام فعالیت بایستی خصوصیات ویژه‌ای داشته باشند، مانند میکروویو (گونه‌های دوقطبی)، الکتروسینه (محیط‌های هادی) و غیره، فراصوت فقط نیاز به مایعی جهت انتقال توان دارد. به این صورت، می‌توان سونوشیمی را به عنوان یک تکنیک فعال‌سازی عمومی مانند ترموشیمی (حرارت) و پیزوشیمی (فشار)، در نظر گرفت.

در واقع تمام کاربردهای فراصوت از جمله تصویر نمودن اعضای بدن در پزشکی تا آزمایش غیرمخرب مواد، مبتنی بر یک روش انعکاس پالسی یکسان هستند. با این تفاوت که از سخت‌افزارهای الکترونیکی بسیار بهتر استفاده می‌شود. بهینه‌سازی دستگاه نه تنها این امکان را فراهم می‌کند که انعکاس‌های موج صوتی از سطح سخت فلزی یک زیردریایی در آب آشکارسازی شود، بلکه تغییرات جزئی در محیط‌هایی که صوت در آن‌ها می‌گذرد (مانند محیط‌های بین ساختارهای بافتی متفاوت در بدن) را نیز آشکار می‌کند. عمدتاً در این نوع کاربردها از فراصوت با فرکانس بالا (در محدوده ۱۰-۲ مگاهرتز) استفاده می‌شود. زیرا با استفاده از طول موج‌های کوتاه‌تر، امکان آشکارسازی تغییر فاز در مساحت‌های بسیار کوچک و به عبارتی با وضوح بهتر میسر می‌شود.

امواج فراصوت به شکلی از انرژی از امواج مکانیکی گفته می‌شود که فرکانس آن‌ها بالاتر از حد شنوایی انسان باشد. گوش انسان قادر است امواج بین ۲۰ هرتز تا ۲۰۰۰۰ هرتز را بشنود. هر موج (شنوایی یا فراصوت) یک آشفتگی مکانیکی در یک محیط گاز، مایع و یا جامد است که به بیرون از چشمه صوتی و با سرعتی یکنواخت و معین حرکت می‌کند. در حرکت یا گسیل موج مکانیکی، ماده منتقل نمی‌شود. اگر ارتعاش ذرات در جهت عمود بر انتشار صوت باشد، موج عرضی است که بیشتر در جامدات رخ می‌دهد و در صورتی که ارتعاش در راستای انتشار امواج باشد، موج طولی است. انتشار در بافت‌های بدن به صورت امواج طولی است. از این رو در پزشکی از این امواج استفاده می‌شود.

صوت به وسیله القا حرکت ارتعاشی به مولکول‌های در حال حرکت در محیط انتقال می‌یابد. این حرکت را می‌توان مشابه موج‌های ریز تولید شده در اثر افتادن ریگ در یک استخر آب ساکن مجسم نمود. امواج منتشر می‌شوند اما بعد از عبور موج، مولکول‌های آب سازنده آن به موقعیت عادی برمی‌گردند.

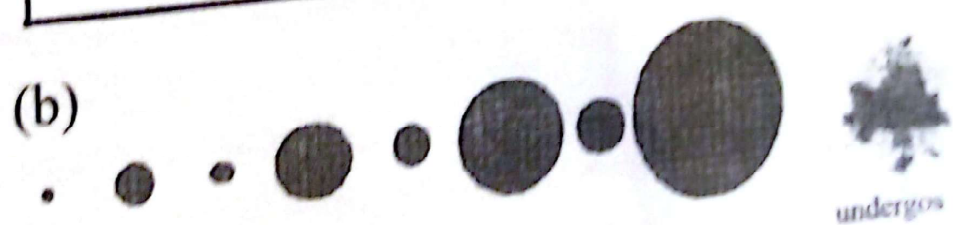
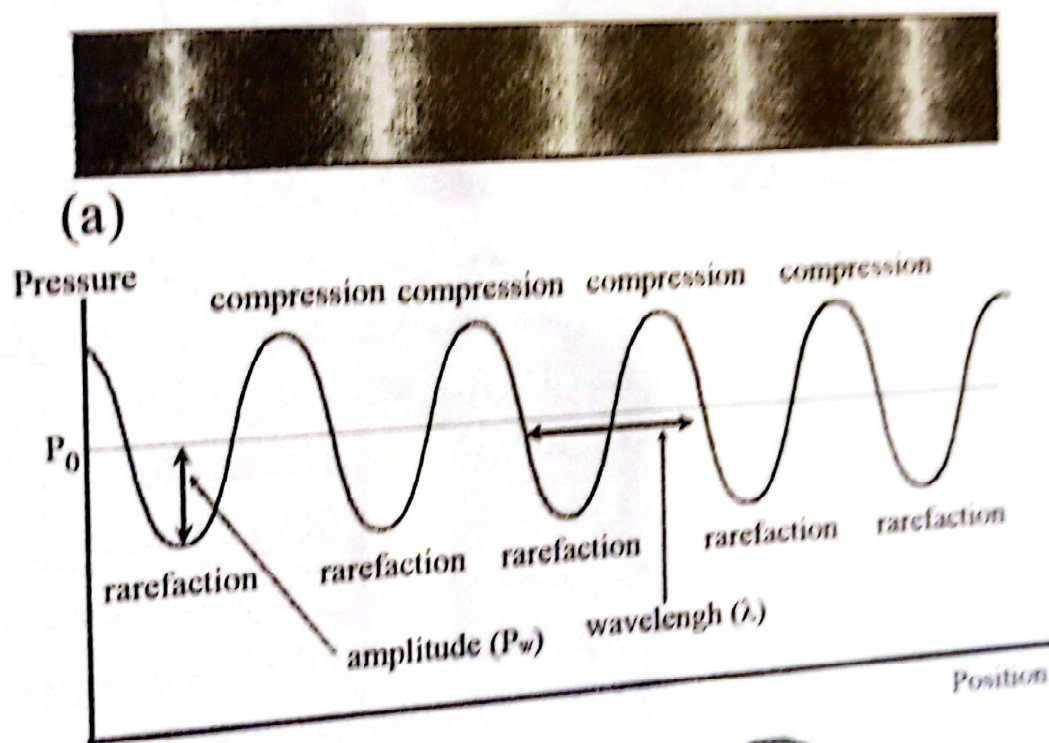
آهنگ صدای تولید شده به وسیله‌ی این دسته از امواج به فرکانس آن‌ها، یعنی تعداد موج‌هایی که در واحد زمان از یک مکان معین می‌گذرند بستگی دارد. امواج صوتی می‌توانند مشابه موج سینوسی یا مجموعه‌ای از خطوط عمودی یا طیف سایه روشن نشان داده شوند. در این جا خط

با عمق رنگ، شدت آن‌ها را نشان می‌دهد (شکل ۱۰-۱). در این شکل P_A فشار محیط در سیال است و موج سینوسی تغییر فشار نسبت به مکان را در یک زمان ثابت نشان می‌دهد. P_W دامنه و λ طول موج آن است.

ارتعاشات صوت را می‌توان با ایستادن در مقابل بلندگویی که موسیقی را با صدای بلند پخش می‌کند به راحتی دریافت نمود. ارتعاشات واقعی صوت، پس از انتقال در هوا نه تنها قابل شنیدن هستند، بلکه توسط پوست نیز حس می‌شوند.

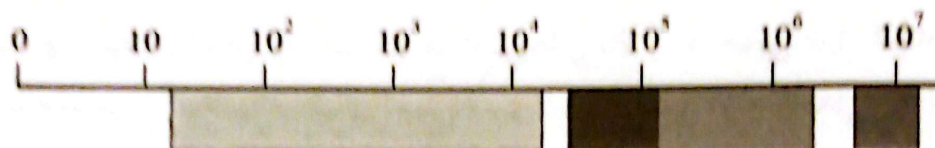
۳۳۸

فناوری‌های نوین



شکل ۱۰-۱ (a) نمایش شماتیک حرکت صوت. (b) توسعه و تخریب حباب‌های حفره‌سازی شده

استانه نسوایی انسان ۱۸ هرتز است که البته این استانه برای تمام حیوانات یکسان نمی‌باشد. مثلاً سگ‌ها و یا خفاش‌ها، فرکانس‌های بالاتر از ۵۰ هرتز را می‌شنوند (شکل ۱۰-۲).



Human hearing	16Hz-18Hz
Conventional power ultrasound	20Hz-100Hz
Extended range for sonochemistry	20kHz-2MHz
Diagnostic ultrasound	5MHz-10MHz

شکل ۱۰-۲. گستره فرکانسی صوتی

به طور عمده فراصوت با فرکانس در محدوده بین ۲۰kHz - ۱۰۰MHz به دو گروه توانی و تشخیصی تقسیم می‌شود. معمولاً گروه اول دارای فرکانس‌های پایین‌تری اند. این محدوده فرکانسی مربوط به جایی است که در آن انرژی آکوستیکی بیشتری می‌تواند به منظور حفره‌سازی در مایعات تولید شود. حفره‌سازی منشا اثرات سونوشیمیایی می‌باشد.

جدول ۱۰-۱. کاربردهای فراصوت تشخیصی در شیمی

نوع فراصوت تشخیصی	کاربرد تکنیک
انعکاس پالس (دامنه انعکاس)	تخمین مقدار ماده باقی مانده (اندازه‌گیری دقیق فاصله از سطح)
اندازه‌گیری سرعت صوت	اندازه‌گیری میزان پیشرفت واکنش
اندازه‌گیری تضعیف صوت	نشان داده ترکیب محصول در کنترل کیفیت

جدول ۱۰-۲. برخی از کاربردهای صنعتی فراصوت توانی

زمینه	کاربرد
جوش پلاستیک	فرآوری قطعات ترموپلاست
تمیزکاری	تمیزکاری در محیط‌های آبی بخش‌های مهندسی، تجهیزات پزشکی و جواهرآلات
برش	سوراخ کردن و برش دقیق تمام مواد اعم از سرامیک‌ها تا محصولات غذایی
درمان پزشکی	حل کردن لخته‌های خون، شیمی درمانی تقویت شده
پردازش مواد	پخش رنگدانه‌ها و مواد جامد در محیط‌های مایع، بلوری کردن، فیلتر کردن، خشک کردن، گاززدایی، کف زدایی، همگن کردن و غیره
سونوشیمی	الکتروشیمی، حفاظت محیطی، کاتالیز کردن، تهیه ملایم مواد

عموماً در سونوشیمی از فرکانس‌های در محدوده ۲۰-۴۰ کیلو هرتز استفاده می‌شود، زیرا این محدوده در تجهیزات آزمایشگاهی معمول مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این وجود، از آن جا که

فرایند حفره‌سازی اکوستیک در مایعات، در فرکانس‌های بالاتر به خوبی قابل انجام است، اخیراً محققان در سونوشیمی از محدوده بسیار گسترده‌تری استفاده می‌کنند (شکل ۱۰-۲). خلاصه‌ای از موارد کاربردهای فراصوت تشخیصی در جدول (۱۰-۱) آورده شده است. همچنین در جدول (۱۰-۲) برخی از کاربردهای صنعتی فراصوت توانی را نشان می‌دهد. در جدول (۱۰-۳) نیز برخی از مزایای این روش نام برده شده است.

جدول ۱۰-۳. اثرات مفید اعمال صوت بر فعالیت شیمیایی

تسریع انجام واکنش
امکان استفاده از شرایط تحت فشار کمتر
اقتصادی‌تر کردن انجام فرایند با استفاده از واکنش دهنده‌های خام‌تر
احیای فناوری قدیمی‌تر با استفاده از تقویت فعالیت
کاهش تعداد مراحل مورد نیاز
شروع واکنش‌های دیر انجام
کاهش مدت زمان اعمال انرژی
بهبود بازده کاتالیزگر
تقویت واکنش‌های رادیکالی

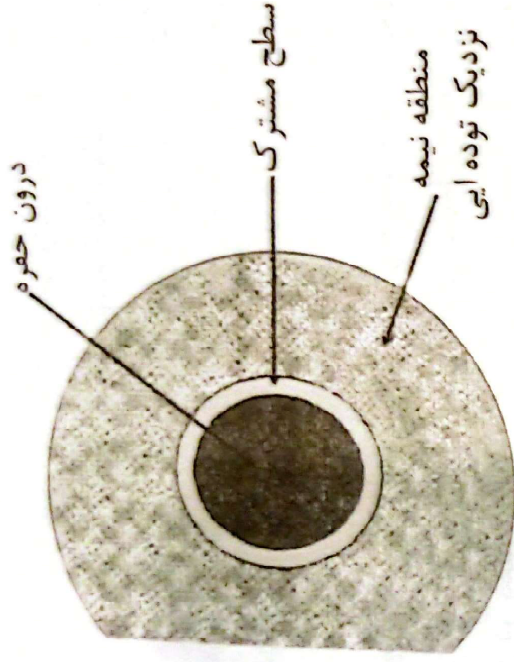
سونو شیمی اساساً با واکنش‌هایی که دارای یک جز مایع که در آن حفره‌سازی قابل انجام است، در ارتباط می‌باشد. با توجه به این که سونوشیمی می‌تواند تقریباً تمام شرایط شیمیایی احتمالی را پوشش دهد، در نتیجه کاربردهای فراوانی نیز دارد.

۱۰-۲. سیستم‌های شیمیایی تحت تاثیر امواج فراصوت

در ادامه برخی از انواع واکنش‌هایی که تحت تاثیر تابش فراصوت قرار می‌گیرند، آورده شده است:

۱۰-۲-۱. واکنش‌های همگن: شامل یک فاز مایع

هر سیستم مایع که شامل یک مایع است که در آن حباب تولید می‌شود، کاملاً همگن نمی‌باشد. با این وجود در سونوشیمی مرسوم است که حالت اولیه‌ای سیستم برای استفاده از فراصوت در نظر گرفته می‌شود. اثرات مکانیکی و شیمیایی حباب در حال تخریب، در سه ناحیه متمایز قرار خواهند گرفت (شکل ۱۰-۳).



الف) واکنش‌های درون حباب

می‌توان درون حباب را به عنوان یک میکروراکتور با انرژی بالا در نظر گرفت. به منظور این که یک ماده شیمیایی شرایط نهایی نوید شده درون حباب حفره‌سازی در حال تخریب را تجربه کند، بایستی ماده علاوه بر فرار بودن، درون حباب نیز وارد شود. غلظت حباب‌های حفره‌سازی که به وسیله تجهیزات آزمایشگاهی عادی تحت اعمال صوت به دست آمده‌اند، بسیار اندک بوده و بازده کلی در این نوع واکنش پایین می‌باشد. از این رو اعمال صوت به آب، سبب تولید مقادیر کم رادیکال‌های OH و H در حباب خواهد شد که در ادامه در اثر واکنش‌های بعدی باعث تولید H_2O_2 می‌گردند. گونه‌های اکساینده قوی OH می‌توانند با قسمت‌های دیگر داخل حباب واکنش داده و یا به توده محلول مهاجرت کنند که در آن‌جا نیز تنها به صورت گذرا وجود دارد. اما با این وجود می‌تواند از طریق شیمیایی آشکارسازی گردند (طبق واکنش‌های زیر).



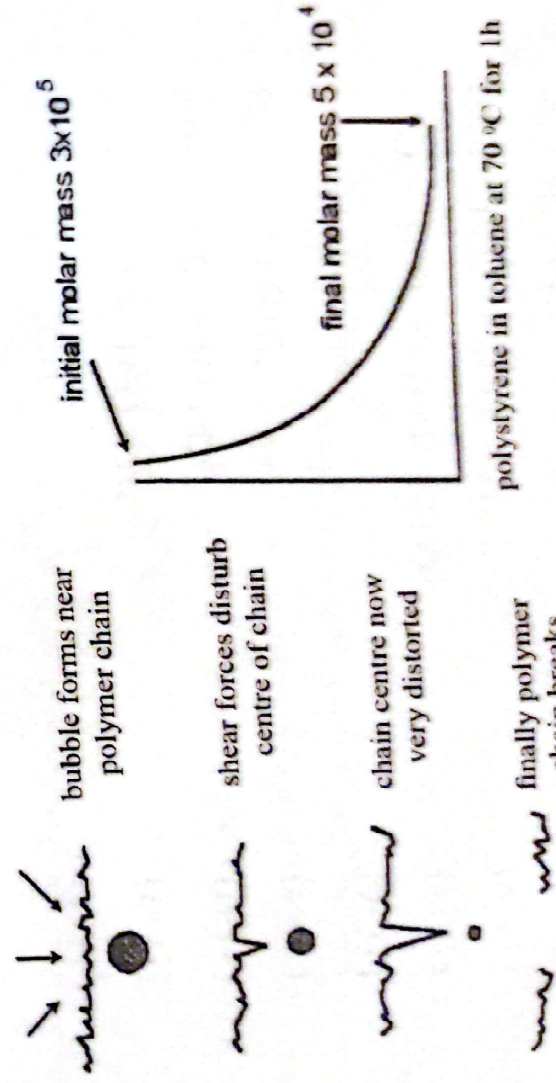
هر گونه محلولی در آب، به صورت مشخص می‌تواند تحت تاثیر واکنش‌های شیمیایی با پراکسید هیدروژن که از طریق فراصوت تولید شده است، واقع گردد. به عنوان مثال اگر یون یدید در محلول باشد، می‌تواند اکسید شده و به ید تبدیل شود. حلال‌های آلی نیز تحت تاثیر صوت به آرامی تجزیه می‌شوند. ولی تجزیه حلال به صورت معمول تنها در بخش کوچکی از واکنش‌های سونوشیمیایی انجام گرفته در محیط سهم دارد.

ب) واکنش‌های واقع در فصل مشترک مایع و حباب و یا نزدیک به آن

شاید این‌طور برداشت شود که سونوشیمی هیچ اثری بر موادی که نمی‌توانند وارد حباب شوند، نمی‌گذارد. این موضوع در بسیاری از واکنش‌هایی که به وسیله رادیکال‌هایی با عمر کوتاه حین مهاجرت حباب به فصل مشترک به قصد واکنش با گونه‌های غیر فرار در محلول تولید می‌شود، قابل توجه نمی‌باشد.

ج) واکنش‌های درون مایع در مناطق نزدیک حباب

تخریب باعث ایجاد نیروهای برشی بسیار بزرگی در مایع احاطه کننده می‌گردد که قادرند پیوندهای شیمیایی را در مواد پلیمری محلول در سیال بشکنند (شکل ۴-۱۰). طی سال‌های گذشته به این فرایند علاقه بیشتری نشان داده شده است. زیرا نتایج خالص تخریب زنجیره پلیمری یک جفت ماکرورادیکال بوده که ممکن است به طور تصادفی مجدداً با هم ترکیب شوند (منجر به کاهش در جرم مولی می‌شود و احتمالاً سیستم به سمت یک سیستم تک پاش سوق داده می‌شود) و یا به عنوان محل رادیکالی باشد که مونومر دیگری را که به محلول اضافه شده است پلیمریزه کند (فرایند هم پلیمریزاسیون^۱).



شکل ۴-۱۰. تخریب مکانیکی پلیمرهای حل شده

۲-۲-۱. واکنش‌های نامحلول شامل یک فاز جامد و یک فاز مایع

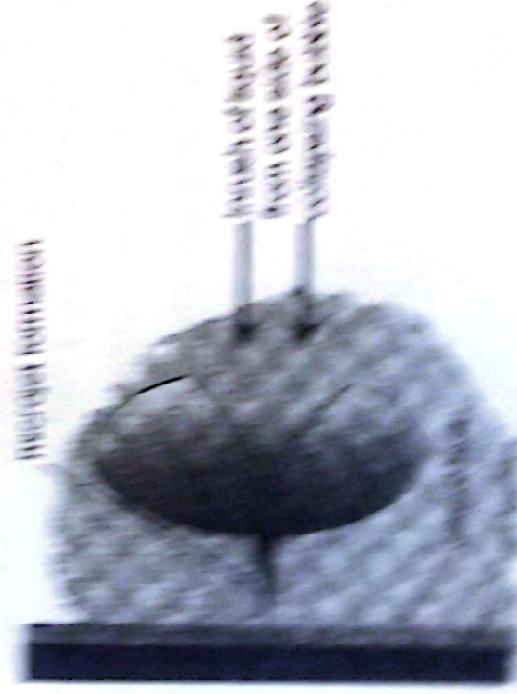
دو گونه از واکنش‌های شامل فصل مشترک مایع - جامد وجود دارند:

- ۱- حالتی که در آن جامد واکنش دهنده است و در فاز مایع محلول می‌ماند.
- ۲- حالتی که در آن جامد واکنش دهنده است و در فاز مایع محلول می‌ماند.

در هر سیستم نامحلول، حفره‌سازی که در فاز مایع موقعتی اتفاق می‌افتد، منجر به تشکیل حفره می‌گردد. این حفره‌ها در صورتیکه در فاز مایع محلول می‌مانند، واکنش‌های نامحلول را تسهیل می‌کنند. در صورتیکه حفره‌ها در فاز مایع محلول می‌مانند، واکنش‌های نامحلول را تسهیل می‌کنند. در صورتیکه حفره‌ها در فاز مایع محلول می‌مانند، واکنش‌های نامحلول را تسهیل می‌کنند.

الف) حفره‌سازی در سطح و یا زیر سطح هر سطح جامد بزرگ

در این مورد تخریب حباب برای مدت طولانی متناوب می‌باشد. در سطح بزرگ جامد، در صورتیکه حباب در سطح جامد تشکیل می‌گردد، واکنش‌های نامحلول را تسهیل می‌کنند. در صورتیکه حباب در سطح جامد تشکیل می‌گردد، واکنش‌های نامحلول را تسهیل می‌کنند. در صورتیکه حباب در سطح جامد تشکیل می‌گردد، واکنش‌های نامحلول را تسهیل می‌کنند.



شکل ۲-۱-۱: تخریب حباب در سطح جامد و یا زیر سطح جامد

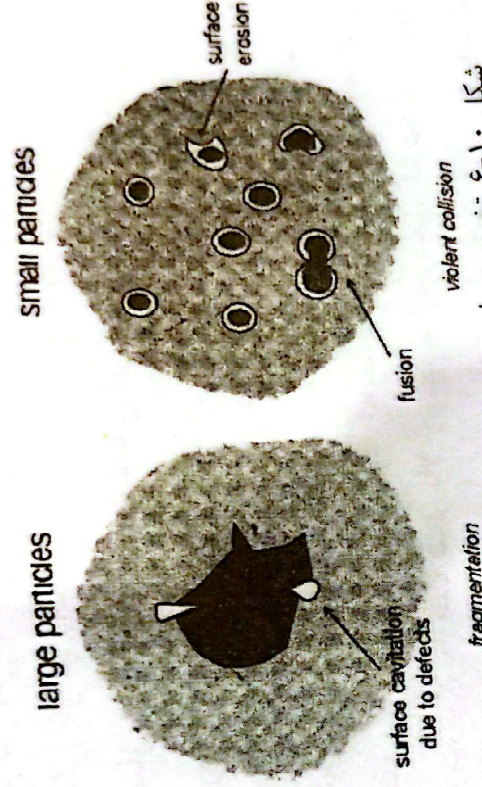
مشکل اصلی چنین روشی این است که سطح جامد به سطحی با خلوص زیاد و بدون ناخالصی‌ها تبدیل می‌گردد و این امر واکنش‌ها را تسهیل می‌کند.

موارد باید واکنش دهنده‌های مورد استفاده برای چنین روش‌هایی، خالص و خشک بوده و سطح فلزات نیز تمیز و عاری از اکسید باشد (در نتیجه این روش به تمهیدات خاصی نیاز دارد).

ب) حفرة سازی در حضور پودر معلق

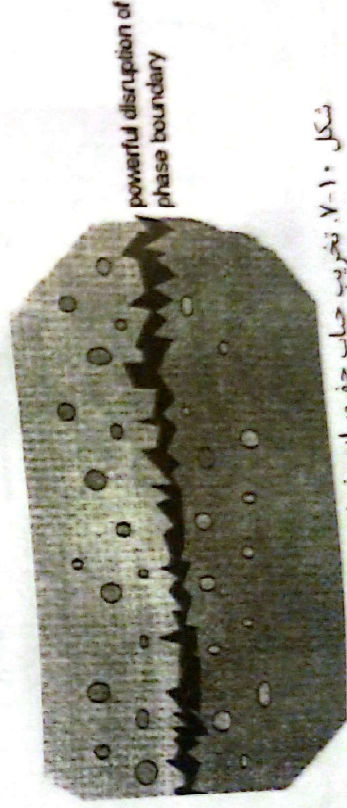
زمانی که جامد به صورت ذره‌ای باشد، بسته به اندازه و نوع مواد، حفرة سازی می‌تواند طیف وسیعی از اثرات را ایجاد کند (شکل ۶-۱۰). این اثرات شامل جدایش و پخش مکانیکی خوشه‌هایی که پیوند ضعیف دارند، از بین بردن پوشش‌های سطحی به وسیله سایش و افزایش انتقال جرم به سطح می‌باشد.

۳۳۴



شکل ۶-۱۰. تخریب حباب حفرة سازی در سوسپانسیون پودری

۳-۲-۱۰. واکنش‌های ناهمگن شامل مایعات غیر قابل حل
مشکلی که اکثر روش‌های ساخت حاوی مایعات غیر قابل حل (مانند مخلوط آبی و آبی) دارند، این است که اغلب واکنش دهنده‌ها در فازهای مختلف حل می‌شوند. واکنش بین این اجزا، فقط در فصل مشترک دو مایع انجام‌پذیر است و بسیار آهسته می‌باشد. اعمال صوت برای تولید امولسیون‌هایی با اندازه‌ی ذرات کوچک در مایعات غیر قابل حل، قابل استفاده است. تخریب حفرات در فصل مشترک یا نزدیک آن، موجب برهم زدن و پیش راندن جت‌هایی از یک مایع به مایع دیگر می‌شود و به این ترتیب امولسیون تولید می‌شود (شکل ۷-۱۰).



شکل ۷-۱۰. تخریب حباب حفرة سازی فصل مشترک دو فاز

روش معمول شامل واکنش بین اجزای حل شده در مایعات غیر قابل حل مختلف (معمولاً آب و حلال آن)، استفاده از کاتالیزور انتقال فاز (PTC)^۱ است که هر دو واکنش دهنده را به یک فاز مشابه معمولاً آلی می‌آورد. با این وجود، دو محدودیت عمده چنین کاتالیزورهایی در برخی واکنش دهنده‌های PTC، گران و خطرناک بودن آن‌ها است، به طوری که به واسطه طبیعت‌شان مواد شیمیایی را از آب به داخل بافت‌های بدن انتقال می‌دهند. اعمال صوت به مایعات غیر قابل حل، امولسیون‌های بسیار ریزی تولید می‌کند که منجر به تماس فصل مشترکی بین مایعات و افزایش فعالیت بین اجزای حل شده در مایعات جدا از هم می‌شود. این اثر می‌تواند برای جایگزینی نیاز به PTC یا کاهش کمی مقادیر مورد نیاز استفاده شود.

۳-۱-۰ مکانیزم روش سونوشیمیایی^۲

برخی از تئوری‌های پیشرفته چگونگی شکستن پیوندهای شیمیایی توسط اشعه صوتی^{۳۰} کیلوهرتز را توضیح می‌دهند. تمامی آن‌ها بر این امر اتفاق نظر دارند که اتفاقات اصلی در فرایند سونوشیمیایی ایجاد، رشد و از بین رفتن حباب در یک مایع است.

اولین سوال چگونگی تشکیل این حباب‌هاست. نیرویی معادل 10^{-5} wcm^{-1} برای جداسازی مولکول‌های آب از یکدیگر نیاز است (نیروی بین مولکولی، مولکول‌های آب، نیروی واندروالس است). به عبارت دیگر در یک حمام سونوکیشن^۳ با قدرت 10^{-3} wcm^{-1} ، آب به هیدروژن پراکسید تبدیل می‌شود. در مرحله اول، حباب‌ها رشد می‌کنند. بدین صورت که بخار محلول در حباب نفوذ می‌کند. در مرحله بعد هنگامی که اندازه حباب‌ها به بیشینه خود برسد، حباب منفجر می‌شود.

مکانیزم نقاط داغ یکی از تئوری‌هایی است که چگونگی شکسته شدن پیوندها را در جریان منفجر شدن حباب توضیح می‌دهد. این تئوری ادعا می‌کند که پس از انفجار حباب‌ها دمای بسیار زیادی در حدود (۲۵۰۰-۵۰۰۰ کلوین) ایجاد می‌شود. انفجار این حباب‌ها در کم‌تر از یک ثانیه انجام می‌شود و سرعت سرد شدن بیشتر از 10^{11} KS^{-1} خواهد بود. سرعت زیاد سرد شدن از سازمان یافتگی و بلوری شدن محصولات جلوگیری می‌کند. در تمام نمونه‌ها با پیش‌ماده فرار، عمدتاً نانوذرات آمورف ایجاد می‌شود. در حالی که مکانیزم تشکیل نانوذرات آمورف به خوبی فهمیده شده است، اما مکانیزم تشکیل نانوساختارها واضح نیست. یک نگرش در مورد چگونگی تشکیل این مواد عبارت است از این‌که جنبش‌های سریع مواد در درون حباب‌ها اجازه سرد شدن سریع را نمی‌دهد و در هر حبابی مقدار کمی از مراکز هسته‌ای تشکیل می‌شود.

1- Phase transfer catalyst

2- Sonochemistry

3- Sonocation

اگر پیش‌ماده، ترکیب غیر فراری باشد، واکنش در یک حلقه ۲۰۰ نانومتر در اطراف حباب منفجره شده انجام می‌شود. واکنش سونوشیمیایی در فاز مایع انجام می‌شود. محصولات این واکنش در بیشتر مواقع بلوراند اما در برخی موارد به صورت نانوذرات آمورف نیز دیده می‌شود. نوع محصولات بلوری به دمای حلقه‌ای وابسته است که واکنش در آن انجام می‌شود. دما در این حلقه، کمتر از داخل حباب منفجر شده است اما بیشتر از دمای ماده توده‌ای است. ساس‌لایک^۱ تخمین زده است که دما در حلقه ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

در اغلب واکنش‌های سونوشیمیایی از پیش ماده‌های غیرآلی استفاده می‌شود. محصولات تشکیل شده در اندازه، شکل، ساختار و فاز جامدشان (بلوری یا آمورف) متفاوت‌اند اما همیشه در اندازه نانو هستند.

پارامترهایی نظیر فرکانس‌ها، قدرت اشعه، ترکیب گاز، فشار گاز و غیره، بر روی بازده و سرعت واکنش سونوشیمیایی موثر است. اما نمی‌توان چگونگی تغییر این پارامترها را توضیح داد. به دلیل این‌که این پارامترها در واکنش‌های مختلف، به صورت متفاوتی عمل می‌کند. مهم‌ترین پارامتر در این فرایند دماست. بنابراین فقط این پارامتر مورد بررسی قرار می‌گیرد. معادله انفجار، آدیاباتیکی^۲ است.

$$T_{MAX} = T_0 (P_{ex} (\gamma - 1) / P_{bub}) \quad (10-10)$$

T_{max} دمایی که بعد از انفجار حباب ایجاد می‌شود. T_0 دمای حمام سونوکیشن، $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ است و P_{ex} برابر با فشار بیرونی است که از جمع فشار آگوستیک و هیدرواستاتیک بدست می‌آید. P_{bub} فشار گاز درون گودال یا حفره است که وابسته به شعاع حباب منفجر شده است. انتخاب حلال غیر فرار (نظیر دکالین^۳، هگزا دکان، ایزو دورن^۴ و غیره) باعث می‌شود تا بخارات حلال فقط درون حباب‌ها یافت شود. بنابراین P_{bub} فشار بخار محلول است و چون در مخرج کسر است، P_{bub} پایین‌تر، باعث افزایش دما و افزایش سرعت واکنش می‌شود.

در نتیجه دمای واکنش از دو طریق بر روی واکنش سونوکیشن موثر است:

(۱) دماهای پایین‌تر باعث ویسکوزیته بیشتر می‌شود و در نتیجه تشکیل حباب را مشکل‌تر می‌کند.

(۲) اثر مخرج کسر که در دماهای پایین‌تر سرعت‌های سونوکیشن بیشتری بدست می‌آید. به همین دلیل پیش‌ماده‌های فرار در دماهای پایین‌تری واکنش می‌دهند.

برای فرایندهای سونوشیمیایی انرژی‌های فعال‌سازی منفی در نظر گرفته می‌شود. هدف اولیه در استفاده از فرایند سونوشیمیایی و نیز علم مواد کنترل اندازه ذرات است.

1- Suslick

2- Adiabatic

3- Decalin

4- Isodurene

سه پارامتر اندازه‌ی ذرات را کاهش می‌دهد:

✓ فاز گاز

✓ واکنش‌های فاز مایع

✓ محلول‌های پیش‌ماده رقیق.

روش‌های بسیاری برای تولید نانومواد استفاده می‌شود، اما با توجه به گفته‌های بالا، روش سونوشیمیایی مزیت‌های زیادی برای تهیه نانومواد دارد. از جمله:

(۱) تهیه محصولات آمورف:

اگرچه فلزات آمورف توسط فرو نشانی سرد فلزات توده‌ای نیز بدست می‌آیند، اما با گسترش استفاده اکسیدهای فلزی در صنعت، سرعت سرد شدن بیشتری برای تولید مقادیر زیادی از اکسیدهای فلزی نیاز است. به همین دلیل مواد شیشه قبلی را برای تولید محصولات آمورف به مخلوط اضافه می‌کنند. اما هنگامی که از روش سونوشیمیایی استفاده می‌شود، نیازی به اضافه کردن مواد شیشه از قبل وجود ندارد.

(۲) افزودن نانومواد به مواد متخلخل:

امواج اولتراسونیک برای اضافه کردن نانوکاتالیزورهای آمورف بر روی مواد متخلخل استفاده می‌شود. مطالعات دقیق‌تر نشان داده است که یک لایه نرم بر روی دیواره‌های مواد متخلخل ایجاد می‌شود. بدون اینکه باعث بسته شدن آن‌ها شود. مقایسه روش سونوشیمیایی با دیگر روش‌ها مثل تلقیح^۱، انتشار گرمایی^۲ نشان می‌دهد که لایه‌ای ایجاد شده ویژگی‌های بهتری دارد.

(۳) رسوب نانوذرات روی سطوح سرامیکی و پلیمری:

سونوشیمیایی برای رسوب نانومواد مختلف (اکسیدهای فلزی، فلزات و نیمه‌هادی‌ها) بر روی سطوح سرامیکی و مواد پلیمری استفاده می‌شود. یک لایه پوشش همگن نرم بر روی سطوح تشکیل می‌شود. این نانومواد با تشکیل پیوندهای شیمیایی یا برهم‌کنش‌های شیمیایی با بستر بر روی سطوح قرار می‌گیرند، به‌گونه‌ای که با شستشو از بین نمی‌رود.

(۴) تشکیل کره‌های نانو یا میکرو از جنس پروتئین:

اخیراً نشان داده شده که هر پروتئینی (نظیر پلی‌گلوتمبرتامیک اسید^۳) توسط سونوکیشن تبدیل به کره می‌شود. می‌توان از این روش برای کپسوله کردن یک دارو نظیر تتراسایکلین^۴ درون کره نیز استفاده کرد. مطالعات نشان داده است که اگرچه فعالیت پروتئین کروی کاهش می‌یابد اما

1- Impregnation

2- Thermal spreading

3- Polyglutamic acid

4- Tetracycline

از نظر بیولوژی فعال است. فرایند کروی سازی توسط این روش فقط ۳ دقیقه کم تر از دیگر فرایندهاست. در ادامه سیستم های غیر آلی که در سال های اخیر برای تهیه نانومواد استفاده شده است، بررسی می شود. سعی شده است تا استفاده های بی نظیر سونوشیمیایی در این بخش عنوان شود. همچنین جمله معروف «هر چیز که شما می توانید انجام دهید، من (سونوشیمیایی) بهتر می توانم انجام دهم.» را به اثبات می رساند.

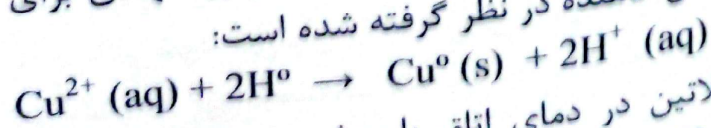
۱۰-۴. تهیه نانومواد به روش سونوشیمیایی

در این بخش نانومواد فلزی و چگونگی تشکیل آن ها، محلول های کلئیدی فلزات، تشکیل آلیاژها، پوشش دادن نانوذرات فلزی بر روی سطوح که پوشش تک لایه ای خودآرا (SAM) نامیده می شود و نیز بر روی نانومواد آمورف فلزی و تشکیل کامپوزیت های فلز - پلیمر توضیح داده می شود. در ادامه بر روی تهیه مواد متخلخل و افزودن نانومواد به حفره ها، تهیه نانوذرات مهمی نظیر کالکوزنیدها بحث خواهد شد.

۱۰-۴-۱. نانوذرات فلزی

علاوه بر تهیه مواد فلزی به روش تهیه آن ها از مواد کربونیل دار (نظیر Fe از Fe(CO)_5 ، Ni از Ni(CO)_4 ، Co از $\text{Co(CO)}_3\text{NO}$) می توان آن ها را به روش سونوشیمیایی نیز تهیه کرد. سونوشیمیایی محلول آبی Co^{2+} و هیدرازین، نانوخوشه های شبه دیسک کبالت را ایجاد می کند که قطری در حدود ۱۰۰ نانومتر و ضخامت ۱۵ میلی متر دارد. پراش الکترونی ذرات تک بلور نشان داده است که بلورهای آن ها در جهت (۰۰۱) به صورت سه گوش یا هگزاگونال رشد یافته اند و ۴ برابر اندازه ی α - کبالت توده ایی اند.

نانوذرات مس فلزی از کاهش محلول آبی هیدرازین کربوکسیلات مس باشد، مخلوط Cu_2O و فلز مس ایجاد می شود. $[\text{Cu(N}_2\text{H}_3\text{CoO). 2H}_2\text{O}]$ (II) بدست آمده اند. هنگامی که سونوشیمیایی تحت گاز آرگون در حالی که محلول پیش ماده که تحت اتمسفر هیدروژن و آرگون باشد، مس خالص تولید می شود. قطر ذراتی که به صورت متخلخل است، ۵۰ نانومتر است که کوچک تر از ذراتی است که توسط روش تجزیه گرمایی با همان پیش ماده تهیه می شوند. در مکانیسم پیشنهادی برای این فرایند رادیکال های هیدروژن به عنوان عامل کاهنده در نظر گرفته شده است:



در مطالعاتی جدا، نانوخوشه های فلزی پلاتین در دمای اتاق با روش سونوشیمیایی تهیه شده اند. $\text{Pd(O}_2\text{CCH}_3)_2$ و $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{N(CH}_3)_3\text{Br.NR}_4\text{X}$ با نسبت مولی ۲:۱ در

تری هیدروفلوران یا متانول مخلوط کرده و آن را تحت اولتراسوند قرار داده می شود. NR_4X به عنوان عامل کاهنده عمل می کند. ممکن است در نزدیکی حباب در درون فاز مایع تجزیه شده و رادیکال های کاهنده را ایجاد می کند. در حلال تری هیدروفلوران، پالادیوم آمورف و در متانول نانوذرات بلوری ایجاد می شود.

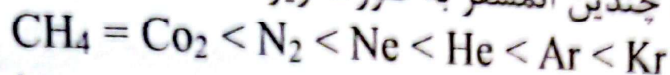
یکی از افراد پیشرو در کاربرد اولتراسوند برای تولید نانوذرات فلزی مائدا^۱ است. در سال های اخیر گروه او، نانوذرات فلزی Ag, Au, Pt و Ad را تهیه کرده اند. به طور مثال اندازه ذرات Pd, ۵ نانومتر است این ذرات از محلول ۱۰ mM Pd(II) در محلول پلی اتیلن گلیکول مونواستئارات بدست آمده است. آن ها سه راه متفاوت را برای سونوشیمیایی پیشنهاد کرده اند:

- ۱- کاهش توسط اتم های هیدروژن
- ۲- کاهش توسط رادیکال های کاهنده ثانویه. این رادیکال ها از جذب هیدروژن افزودنی های آلی با رادیکال های OH و یا H بدست می آید.
- ۳) کاهش توسط رادیکال های تشکیل شده از گرماکافت مواد افزودنی در نواحی بین سطوح گودال حباب ها و محلول.

کاهش Ag(I) و Pt(II) به طور عمده از روش دوم تشکیل می شود. برای Pd(II) و Au(III) از طریق روش (۳) تشکیل می شود. اما کاهش Rh(III) حتی تحت شرایط یکسان، انجام نمی شود. اگرچه با اضافه کردن سدیم فرمات، ذرات Rh تشکیل می شود. اثر سورفکتانت در واکنش شیمیایی بیشتر بر روی یون های Pt(IV) انجام شده است. این تحقیقات در حضور انواع مختلفی از سورفکتانت ها بررسی شده است که عبارتند از: سورفکتانت های آنیونی نظیر سدیم دو دسیل سولفات (SDS)^۲ و سدیم دو دسیل بنزن سولفونات (SDBS)^۳، سورفکتانت های کاتیونی نظیر دو دسیل تری اتیلن آمونیوم کلرید (DTAC)^۴ و برمید (DTAB)^۵ و سورفکتانت های غیر یونی مانند پلی اتیلن گلیکول مونواستئارات (PEG-MS)^۶ نانوذرات طلا از محلول تتراکلرورات (III) تهیه می شود. Au(III) در محلول آبی و همراه با مقدار کمی از ۲- پروپانول کاهش می یابد و نانوذرات کلنید طلا را ایجاد می کند. اندازه ذرات طلا به طور عمده به سرعت کاهش طلا (III) بستگی دارد. پارامترهای تشعشع مثل دمای محلول، شدت اولتراسوند و موقعیت راکتور سرعت واکنش را تغییر می دهد. گفته می شود که تغییر سرعت واکنش بر روی هسته زایی ذرات موثر است. مطالعه ای مشابه که توسط اوکایتسو^۷ و همکارانش انجام شده است، نشان می دهد که سرعت کاهش Au(III) به طور عمده وابسته به اتمسفر،

- 1- Maeda
- 2- Sodium dodecyl sulfate (SDS)
- 3- Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)
- 4- Dodecyltrimethyl ammonium chloride (DTAC)
- 5- Dodecyltrimethyl ammonium bromide (DTAB)
- 6- Polyethylene glycol monostearate (PEG-MS)
- 7- Okitsu

دمای محلول، شدت اولتراسونیک و فاصله‌ی ظرف واکنش از اسیلاتور است. برای مثال سرعت‌های کاهش تحت چندین اتمسفر به صورت زیر است:



تحت اتمسفر CO_2 و CH_4 هیچ واکنشی انجام نمی‌شود. سرعت‌های کاهش از پدیده‌های حفرات تأثیر می‌پذیرد. تشعشع بر روی ذرات کلونیدی طلا در عدم حضور هر نوع پایدار کننده‌ای باعث جذب پلاسمون سطحی ذرات طلا می‌شود. اندازه ذرات طلا به طور متوسط از ۳۰-۱۲۰ نانومتر است که به پارامترهای تشعشع بستگی دارد. در حقیقت اندازه ذرات به سرعت اولیه واکنش احیا آن وابسته است. افزایش سرعت واکنش احیا، ذراتی با اندازه کوچک‌تر ایجاد می‌کند.

فلزات مغناطیسی توسط روشی بر پایه سرعت انبساط محلول‌های فوق بحرانی (RESS) ایجاد می‌شود. نانوذرات نیکل، کبالت، آهن و اکسید آهن با توزیع اندازه‌ی بسیار کوچک ایجاد می‌شود. تحت محافظت یک عامل پایدار کننده پلیمری، نانوذرات آمورف فلزی از محلول‌های سوسپانسیون پایدار در دمای اتاق ایجاد می‌شود.

۱۰-۴-۲. کلونیدهای فلزی

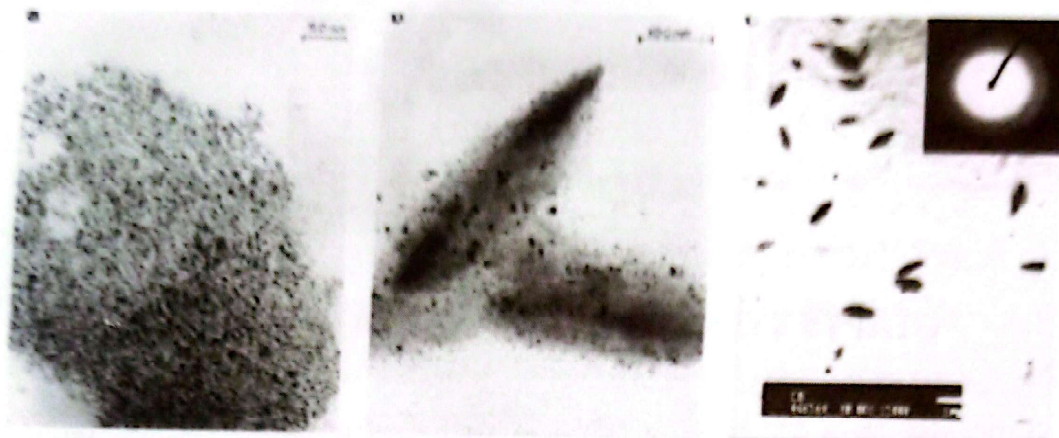
اگرچه نانوذرات فلزی اشاره شده در بالا به صورت محلول‌های کلونیدی تشکیل می‌شود اما این بخش فقط بر روی تهیه این مواد متمرکز شده است. این بخش خواص منحصر به فرد محلول‌های کلونیدی فلزی که از طریق سونوشیمیایی بدست آمده‌اند، اختصاص دارد. در بررسی اخیر که توسط گریزر^۲ انجام شده است، جزئیات تشکیل کلونیدهای فلزی را توسط روش سونوشیمیایی توضیح می‌دهد.

در مثال‌های بالا نانوذرات فلزی نجیبی (نظیر Au، Pd و Ag) که توسط سونوکیشن محلول‌های آبی نمک‌های مربوط که آن‌ها در حضور سورفکتانت (که پایدارتر از کلونید بی حفاظ است) انجام می‌شود. به طور مشابه محلول کلونید ذرات آهن (با اندازه ۸ نانومتر) توسط واکنش سونوشیمیایی $\text{Fe}(\text{CO})_5$ در حضور اولئیک‌اسید بدست می‌آید. ذرات کوچک‌تر به وسیله پلی‌وینیل‌پیرولیدین بدست آمده است. با هر دو سورفکتانت ذرات آهن آمورف‌اند و خاصیت مغناطیسی بالایی دارند.

تهیه سونوشیمیایی مایعات مغناطیسی توسط محققان دیگری نیز بررسی شده است. سیستم‌هایی مانند:

- ۱- محلول کلونیدی کبالت در دکالین پایدار شده توسط اولئیک‌اسید
- ۲- محلول کلونید پراکنده آهن فلزی آمورف در ماتریکس پلیمری
- ۳- محلول کلونید Fe_2O_3 در هگزادکان پایدار شده توسط اولئیک‌اسید

در مورد محلول کلئیدی کبالت، ذرات بی‌شکل بیشتر در مجاورت هوا بدست می‌آید. شکل (۸-۱۰) نشان می‌دهد که اندازه‌ی ذرات Co در حدود ۵-۱۰ نانومتر برای محصول تازه تهیه شده و ۱ میکرومتر برای محصولی که یک ماه در معرض هوا بوده است.



شکل ۸-۱۰. تصاویر TEM محلول کلئیدی کبالت. (a) تازه تهیه شده (b) بعد از یک هفته (c) بعد از یک ماه

نانومیله‌های مس از پیش‌ماده هیدرازین کربوکسیلات مس در محلول آبی حاوی سورفکتانت دوقطبی تهیه شده است. شکل (۹-۱۰) تصویر TEM نانومیله‌های مس را نشان می‌دهد که توسط مولکول‌های سورفکتانت احاطه شده است. توضیح اینکه بلندی این نانومیله‌ها ۵۰۰ نانومتر و قطر آن در حدود ۵۰ نانومتر است. در غیاب سورفکتانت نانوذرات کروی‌اند که قطری در حدود ۵۰ نانومتر دارند. طیف XRD بدست آمده از نانوذرات مس در غیاب سورفکتانت نشان می‌دهد که نانوبلورهای مس در جهت صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) رشد طولی داشته‌اند. گریزر و همکارانش مطالعه‌ای بر روی تهیه محلول‌های کلئیدی فلزات جدید به روش سونوشیمیایی انجام داده‌اند. تغییرات غلظت سطح فعال محلول، در فرایند کاهش محلول $AuCl_4^-$ به $Au(0)$ با شدت اولتراسونیک، ۵۱۵ کیلوهرتز مؤثر است. مقدار $AuCl_4^-$ کاهش یافته در حضور اتانول، ۱-پروپانول و ۱-بوتانول وابسته به سطح اضافی الکل در سطح بین محلول / گاز دارد. منظور این است که غلظت نسبی الکل در سطح بین محلول / گاز در مقایسه با غلظت محلول توده‌ای بیشتر است. مناسب‌ترین فرایند کاهش $AuCl_4^-$ در حضور سورفکتانت‌ها سدیم دودسیل سولفات و یا اکتاتیلن گلیکول مونودسیل‌اتر بدست می‌آید.



شکل ۱۰-۹. تصویر TEM نانوذرات مس پوشیده شده با CTAPTS

گزارشی که توسط کاروسو^۱ و همکارانش ارائه شده، نشان می‌دهد که از کاهش AuCl_4^- در حضور الکل‌های آلیفاتیک و سدیم دو دسیل سولفات در محلول آبی که از اولتراسوند باشدت ۲۰ کیلو هرتز استفاده شده، ذرات کلئیدی طلا $\text{Au}(0)$ بدست می‌آید. اندازه ذرات طلا وابسته به غلظت الکل و آب‌گریزی آن دارد. برای غلظت ثابتی از الکل، افزایش آب‌گریزی، ذرات کوچک‌تری را ایجاد می‌کند.

۱۰-۴-۳. آلیاژهای فلزی

نانوفاز آمورف Co/Fe از فرایند سونوشیمیایی مخلوطی از $\text{Fe}(\text{CO})_5$ و $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ در دکالین بدست می‌آید. در تحقیق دیگری به صورت مشابه آلیاژ Ni/Fe تهیه شده‌اند. به صورتی که محلول‌های با نسبت مولار ۱:۱ از Ni:Fe ترکیب جامد $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ را تولید کرده‌اند. این نسبت در واقع نسبت فشار بخار دو ترکیب کربونیلی در فاز گازی حباب‌های منفجر شده است. سوسپانسیون مغناطیسی $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{60}$ و $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ دمای بلوکه^۲ 35K با اندازه ذرات مغناطیسی ۶ نانومتر را نشان می‌دهد. اندازه‌های ترموگرام $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ دمای کوری را در 322 درجه سانتی‌گراد برای فرم آمورف و 550 درجه سانتی‌گراد برای فرم بلوری نشان می‌دهد. R طیف موزباور، برای فرم کریستالی $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ یک زمینه شش تایی را با میدان بسیار کوچک، 25.04T نشان می‌دهد. محلول‌های آبی NaAuCl_4 و PdCl_2 یا K_2PtCl_4 تحت اتمسفر آرگون که در شرایط سونوشیمیایی کاهش داده‌اند، نانوذرات آلیاژ فلزی با اندازه ۸ نانومتر تهیه مواد تولید نمی‌شود.

نانوذرات آلیاژ Fe/Ni/Co تحت عمل سونوشیمیایی از تجزیه محلول‌های پیش‌ماده‌های فرار آلی $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ، $\text{Ni}(\text{CO})_4$ و $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ در دکالین تحت اتمسفر آرگون با فشار ۱۰۰ تا

1- Caruso

2- Blocking temperature

۱۵. کیلوپاسکال در دمای ۲۷۳ کلوین تهیه شده است. این ذرات آلبازی، آمورف و سوپر پارامغناطیس‌اند. به طوری که مغناطیس اندازه گرفته شده در میدان ۱۵kG از نمونه‌های Fe-Ni-Co تابکاری شده، به طور قابل توجهی کمتر از نمونه‌های مشابه است (175 emug^{-1} ؛ نمونه نانو و $75/87 \text{ emug}^{-1}$ ؛ نمونه توده‌ای). این پدیده نشان‌دهنده اثرات اولتراسوند بر روی طبیعت نمونه است.

۱-۴-۴. نشست نانوذرات بر روی سطوح مسطح و کروی

نانوذرات فلزی بر روی ذرات پلیمری و سرامیکی با استفاده اولتراسوند رسوب می‌کنند. مقالات کمی نشست بر روی سطوح صاف و مسطح را بررسی کرده‌اند و بیشتر مقالات ارائه شده در مورد رسوبگذاری بر روی سطوح کروی است. سطوح مواد سرامیکی یا پلیمری کروی‌اند بنابراین پیش‌ماده‌های نانوذرات فلزی به راحتی تحت اشعه و یا حمام سونوکیشن بر روی این سطوح می‌نشینند.

در اولین گزارش رامش^۱ و همکارانش، کره‌های سیلیکون با قطر ۲۵۰ نانومتر را تحت فرایند سونوشیمیایی محلول Ni(CO)_4 در دکالین قرار دادند. نانوذرات آمورف نیکل بر روی سطوح نشستند. در اتمسفر آرگون در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تابکاری صورت گرفت. در نتیجه خوشه‌های آمورف پلی کریستالیزه شدند. نوع شبکه نیکل FCC است. اندازه‌گیری نیروژن جذبی در نیکل آمورف، ناحیه سطحی بزرگی را نشان می‌دهد که در نواحی سطحی بلور از بین رفته است. نیکل آمورف نشانده شده، رفتار سوپر پارامغناطیسی را نشان می‌دهد. در حالی که نیکل پلی کریستال نشانده شده بر روی سیلیکا، رفتار فرومغناطیس را نشان می‌دهد. از مشاهدات FT-IR تغییر فاحشی، در سطح ترکیب سیلانول برای سیلیکای پوشش داده شده و نشده دیده می‌شود. حفرات بوجود آمده توسط اولترا سوند، آب جذب شده بر روی سیلیکا را جذب می‌کند و سیانول‌ها را برای واکنش با انواع نیکل در دسترس قرار می‌دهد. مثبت بودن ذرات نیکل، مکانی را برای لخته شدن بیشتر نیکل فراهم می‌کند.

برای برهم‌کنش خوشه‌های نیکل با سطح سیلیکا مکانیزم متناوبی وجود دارد. به صورتی که اشعه اولتراسوند باعث آبگیری می‌شود و در نتیجه پیوندهای هیدروژنی سیلانول‌ها را متمرکز می‌کند و در نتیجه سیلوکسان^۲ تشکیل می‌شود. در ادامه پیوندی بین نیکل و اکسیژن بل گروه سیلوکسان تشکیل می‌شود. توپوگرافی سطح و چسبندگی نانوذرات نیکل بر روی سطح کروی سیلیکا با اندازه زیر میکرون (۲۵۰-۲۰۰ نانومتر) توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) شناسایی شده است. ذرات آمورف نیکل به صورت اجتماعی از خوشه‌های نیکل بر روی سطح سیلیکا چسبیده‌اند و ذراتی با نوک بزرگ را ایجاد می‌کنند. نانوذرات نیکل پلی کریستال با اندازه

۳۰-۲۰ نانومتر اند که به صورت قوی بر روی سطح سیلیکا چسبیده‌اند. در نیکل پلی کریستال فاز ناخالصی از جنس سیلیکات در بین فضای کریستالی نیکل و سیلیکا وجود دارد. رامش و همکارانش بر روی فلز مغناطیسی Co مطالعه کرده‌اند. نانوذرات فرومغناطیس کبالت با اندازه ۱۰ نانومتر بر روی سیلیکای سخت کروی با اندازه زیر میکرونی ۲۲۵-۲۵۰ نانومتر از تجزیه سونوشیمیایی یک پیش‌ماده آلی فرار تهیه شده است. آن‌ها از $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$ در سوسپانسیون سیلیکا در دکالین به عنوان پیش ماده استفاده کرده‌اند. در ادامه محصول آمورف، بلوری می‌شود. نانوبلورهای فرومغناطیس کبالت بر روی بستر سیلیکای تک بلوری (۱۰۰) رسوب می‌کند.

سونوشیمیایی برای نشست Ni بر روی آلومینیم آمورف و بلوری نیز استفاده می‌شود. مطالعات نشان داده است که:

۱. آلومینیم آمورف، محل‌های فعال بسیاری را برای واکنش با نیکل فراهم می‌کند و می‌تواند اثر پوششی خوبی را برای چسبندگی نیکل بر روی سطح آلومینیم داشته باشد. در انواع بسترهای آلومینیم بلوری، بیشتر ذرات نیکل در فضای آزاد بین آلومینیم در اندازه‌های زیر میکرون و به صورت کروی توزیع می‌شود.

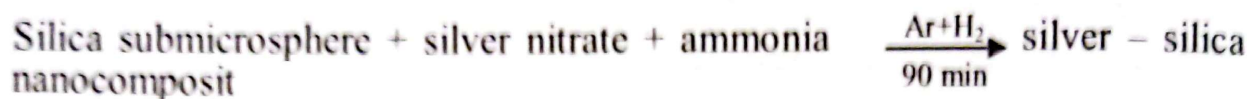
۲. در مقایسه با نیکلی که بر روی آلومینیم قرار نگرفته است، نیکل نشسته بر روی آلومینیم، برهم‌کنش قوی با هسته‌های آلومینیم دارد، در حالی که تبلور نیکل خالص را آهسته می‌کند، تشکیل فاز اسپینل Al_2O_3 را سرعت می‌بخشد.

۳. مرحله اول برهم‌کنش بین نیکل و آلومینیم، ممکن است از طریق گروه‌های هیدروکسی جدا شده باشد که باعث انواع پیوندهای Ni-O-Al می‌شود. برخورد بیشتر اتم‌ها باعث تشکیل مراکز هسته‌سازی نیکل خالص می‌شود. سپس نمونه را تا دماهای بالا گرما داده می‌شود. نتایج DRS و IR نفوذ یون‌های نیکل را در سایت‌های خالی تتراهدرال آلومینیم را نشان می‌دهد. در دمای بالاتر، فرایند معکوس اتفاق می‌افتد، تعدادی از یون‌های Ni^{2+} توسط یون Al^{3+} در سایت‌های هشت وجهی جانشین می‌شود. نتیجه نهایی تشکیل فاز بی‌نظم اسپینل است.

۴. اندازه‌گیری مغناطیسی محصولات حاصل از فرایند سونوشیمیایی این مواد را سوپر پارامغناطیس تشخیص داده‌اند.

در برخی از تحقیقات، از پلیمرها به عنوان پوشش استفاده شده است که نانوذرات با اندازه ۴۸-۵۰ نانومتر بدست آمد است. در این گزارشات بر روی فلزات بخصوص فلزات نجیب مانند Au, Pt و Pd مطالعه شده است. در این تحقیقات کلوئیدهای فلزی جذب سطح کره‌های محققان بر روی خواص شیمیایی و کاتالیزوری این نانوذرات فلزی کلوئیدی با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی و سونوشیمیایی مطالعه کردند. پس از اینکه کلوئیدهای فلزی بر روی PSMS^۱ جذب سطحی شدند، فلزات بی‌تحرك، با یک لیگاند نظیر ۴- مرکاپتوبوتیل فسفونیک اسید واکنش داده می‌شود و سپس به صورت چند لایه رشد می‌یابند.

اخيراً نانوذرات نقره را با اندازه متوسط ۵ نانومتر، بر روی سطوح سیلیکا با اندازه کره‌های سیلیکا ۹۰ نانومتر تهیه کرده‌اند. برای این کار محلول آبی نیترات نقره و آمونیاک را تحت اتمسفر آرگون و هیدروژن با نسبت ۵:۹۵ قرار می‌دهد. نتیجه اینکه نانوکامپوزیت سیلیکا - نقره ساخته می‌شود.



۳۴۵

با کنترل اتمسفر و نیز سایر شرایط واکنش فلز نقره را بر روی سطح کره‌های سیلیکاتی با موفقیت رسوب داده می‌شود. تصویر (۱۰-۱۰) کره‌های سیلیکا با روکش نقره را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰-۱۰. رسوب نانوذرات نقره بر روی کره‌های سیلیکونی

یکنواختی سطح، برای نشست ذرات بر روی آن بسیار مهم است. به همین دلیل اخیراً توانسته‌اند سطوح نرم و تک لایه‌ای از نانوذرات را بر روی سطح ذرات سیلیکا رسوب دهند. این موفقیت به دلیل کاهش تدریجی غلظت نقره است که در نتیجه ضخامت لایه نشانده شده را کاهش می‌دهد. هم‌چنین مقدار نقره موجود در بین ذرات سیلیکا نسبت به سطح‌شان کاهش می‌یابد.

دو سوال مهم:

۱. مکانیزم رسوب‌دهی ذرات و متصل شدن آن‌ها به سطح میزبان.
۲. در حالی که توسط امواج اولترا سوند به شدت هم‌زده می‌شود، چگونه نانوذرات چسبیده به سطح بی‌حرکت‌اند؟

دو سوال مهم در این تحقیق بررسی شده است.
سوال اول: مکانیزم رسوب‌دهی ذرات و متصل شدن آن‌ها به سطح میزبان.
سوال دوم: در حالی که توسط امواج اولتراسوند به شدت هم‌زده می‌شود، چگونه نانوذرات چسبیده به سطح بی حرکت‌اند؟

در جواب سوال اول می‌توان گفت شوک ناشی از امواج اولتراسوند به حباب‌ها و انفجار آن‌ها نیرویی ایجاد می‌کند که باعث نشست ذرات بر روی سطح میزبان می‌شود. البته این اتفاق هنگامی رخ می‌دهد که حباب در نزدیکی سطح جامد منفجر شود. در نتیجه امواج اولتراسوند میکروجت‌هایی را ایجاد می‌کند که این میکروجت‌ها، از ذرات بسیار کوچک با سرعت بسیار زیاد بوجود می‌آید و به سمت سطح جامد حرکت می‌کند. ممکن است نانوذرات کلوئیدی توسط پیوندهای شیمیایی بر روی سطح متصل شوند و یا این که برهم‌کنش بین آن‌ها ضعیف باشد. مطالعات AFM نشان داده است که با تابکاری نانوذرات آمورف و تبدیل آن‌ها به نانوذرات بلوری می‌توان اتصال بین سطح و نانوذرات را قوی‌تر کرد. آلمان^۱ و همکارانش در گزارشات خود روشی را عنوان کرده‌اند که در آن نانوذرات بر روی یک سطح صاف (معمولاً ویفری از جنس سیلیکون) با روش سونوشیمیایی رسوب می‌کند. بعد از تابکاری، نانوذرات آمورف Fe_2O_3 از سوپرپارامگناطیس به فرومگناطیس نرم تغییر می‌کند. همچنین نمونه‌ها دارای چند خط نشی با طول موج‌های مناسب، برای الیف نوری بوده‌اند. توسط تابکاری این نمونه‌ها در خلا بسیار بالا، اتم‌های اکسیژن از روی Fe به روی Si نقل مکان می‌کند و در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، SiO ایجاد می‌شود. این نتایج از تشکیل نانوذرات آهن بر روی سطح سیلیکون بدست می‌آید که این ذرات رفتار فرومگناطیسی از خود نشان می‌دهد. در حالی که نشست لایه نازک Si (۲ نانومتر) بر روی نمونه‌های شامل نانوذرات آهن فلزی و تابکاری آن در ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد سیلیکون فعال نوری تولید می‌کند.

۱۰-۴-۵. کامپوزیت فلز - پلیمر

در این قسمت بر روی چگونه قرار دادن ذرات بسیار کوچک فلزی در درون ماتریکس پلیمری توسط امواج اولتراسوند بحث می‌شود. اولین مقاله توسط وایزل^۲ و همکارانش نگاشته شد. آن‌ها از پلیمری با نام پلی‌متیل‌آکریلات و نانوذرات آمورف آهن استفاده کردند. دو روش در هنگام استفاده از مونومرهای متیل‌آکریلات به عنوان ماده اولیه وجود دارد. در روش اول مخلوط شفاف $Fe(CO)_5$ و متیل‌آکریلات تقطیر شده اولتراسوند می‌شود. در حین اولتراسوند، سل شیشه‌ای با پوششی مات پوشانده می‌شود. این کار برای جلوگیری از تجزیه نوری پلیمر انجام می‌شود. بعد از ۳۰ دقیقه تشعشع در حمام استون و یخ خشک، محلول با متانول سرد شده و محصول پلیمری رسوب می‌کند.

در روش دوم، پودر آمورف آهن خشک را در درون سل اولتراسوند قرار می‌دهند. سپس بدون حضور هوا با متیل آکریلات محلول در N' و N دی‌متیل‌فرمامید (DMF) مخلوط می‌شود. غلظت متیل آکریلات محلول در DMF، ۵/۵M است. ۳۵ میلی‌لیتر از این محلول با مقادیر مختلفی از نانوذرات آمورف آهن مخلوط می‌شود. مقدار آهن از ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم متفاوت است. آنالیز شیمیایی پلیمر بدست آمده از دو روش در جدول (۱۰-۴) وجود دارد. در جدول (۱۰-۵) وزن مولکولی پلیمر و نیز مدت زمان اولتراسوند آورده شده است.

جدول ۱۰-۴. غلظت آهن در پلیمر با استفاده از دو روش مختلف

غلظت آهن در محصول نهایی (%)	غلظت آهن در محلول اولیه (%)	مواد اولیه
۰/۵۶	۰/۵	Fe(CO) ₅ + Methylacrylate
۵/۴	۰/۳	Methylacrylate (DMF) + 50mg amorphous Fe

جدول ۱۰-۵. وزن مولکولی پلیمرهای بدست آمده از فرایندهای اولتراسونیک مختلف

M _w (g mol ⁻¹)	زمان (min)	مونومر
۱۳۴۰۰۰	۳۰	Methylacrylate
۱۷۶۰۰۰۰	۹۰	Methylacrylate in DMF
۱۴۲۰۰۰	۹۰	Methylacrylate in DMF + 50mg Fe

وزن مولکولی (M_w) ماده پلیمری، در مقایسه با محصول بدست آمده از فرایند اولتراسوند با استفاده از ماده غیر پلیمری (مونومر) و با همان زمان اولتراسوند و همان مقدار ماده آلی، ۲۰ درصد کاهش داشته است. ممکن است به دلیل اثر آهن بر روی رشد پلیمر باشد. این به معنای ترکیب دوباره آهن پنتاکربونیل Fe(CO)₅ با رادیکال‌های پلیمری است که رشد پلیمری را از بین می‌برد. بنابراین محصولات تفکیک‌پذیر به صورت عامل خاموشگر ساخت پلیمر عمل می‌کنند. اندازه‌گیری خواص مغناطیسی این مواد کامپوزیتی، رفتار سوپر پارامغناطیسی را از خود نشان می‌دهد.

وایزل و همکارانش بر روی نانوذرات کبالت و نیز پلی‌متیل‌متاآکریلات مطالعه کرده‌اند. تفاوت حلالیت‌پذیری آشکاری بین کامپوزیت‌های آهن و کبالت در حلال‌های متفاوت دیده می‌شود. در حالی که آهن - پلی‌متیل‌آکریلات (Fe-PMA) و آهن - پلی‌متیل‌متاآکریلات (Fe-PMMA) در کلروفرم، استون و تولوئن در دمای اتاق حل می‌شوند تا در این حلال‌ها حل گردند. این تفاوت به دلیل پیوند قوی‌تر نانوذرات کبالت با پلیمرهاست. این در حالی است که پیوند آهن و پلیمرها برای تشکیل کمپلکس آهن ضعیف است. وزن مولکولی‌های (M_w) متفاوت از پلیمرها و کامپوزیت به صورت یک تابع از نسبت وزنی فلز به مونومر است. مشاهدات

نشان می‌دهد که وزن مولکولی Co-PMA همیشه بزرگ‌تر از Fe-PMA است. این در حالی که از مقادیر یکسان فلز استفاده شده است. نتیجه دیگر این که، مقدار زیادتر از فلز، وزن مولکولی کوچک‌تری از PMA نیاز دارد. برعکس برای Fe-PMA وزن مولکولی بزرگ‌تر پلیمر، در هنگامی است که از مقادیر زیادتر آهن استفاده شده است. این پدیده به دلیل اکسایش آهن به Fe^{3+} است. این یون‌ها پلیمری کردن متیل‌آکریلات را تسریع می‌کند و در نتیجه مقدار فلز بیشتر، وزن مولکولی پلیمر بزرگ‌تر را در پیش دارد. این یون‌ها توسط XPS و یا XANES^۱ شناسایی شده است.

کومار^۲ و همکارانش با نگرش متفاوت‌تری از این روش برای تهیه کامپوزیت‌ها استفاده کرده‌اند. این در حالی است که قبلاً نیز از مونومرها و پلیمرها برای این کار استفاده می‌شده است. در ابتدا آن‌ها نانوذرات آمورف Cu و نیز نانوذرات بلوری Cu_2O را در ماتریکس پلی‌آنیلین اولتراسوند کردند. این مواد کامپوزیتی، توسط اولتراسوند محلول مس (II) استات در آنیلین و یا محلول ۱۷/۷٪ از آنیلین و آب تهیه شده‌اند. خواص فیزیکی و شیمیایی این ذرات اندازه گرفته شد و یک گاف انرژی به اندازه ۲/۶۱ eV از کامپوزیت Cu_2O در پلی‌آنیلین دیده شد.

با روش‌های مشابهی نانوذرات نیکل در درون پلی‌استایرن بدست آمده است. در مرحله اول نیکل فرمات تهیه می‌شود و سپس در مرحله دوم کامپوزیت پلی‌استایرن - نیکل توسط روش اولتراسوند تهیه می‌شود. معمولاً ۵۰۰ میلی‌گرم نیکل فرمات و ۱ گرم پلی‌استایرن (۳۵۰۰۰۰ M_w) در ۱۰۰ میلی‌لیتر DMF حل شده و تحت اولتراسوند با شدت زیاد، در اتمسفر Ar و H_2 با فشار ۱ اتمسفر در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت انجام می‌شود. سپس محصولات توسط متانول شسته شده و تحت خلا خشک می‌شود.

پراش XRD محصولات تهیه شده نشان می‌دهد این ذرات بلوری‌اند و اندازه‌ی ذرات حدود ۵ نانومتر است که توسط تصاویر TEM بدست آمده است. همچنین این تصاویر نشان می‌دهد که ذرات در پلی‌استایرن بسیار از هم جدا و پراکنده‌اند. اندازه‌گیری مغناطیس ذرات نشان می‌دهد این ذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک‌شان، خاصیت سوپر پارامغناطیس دارند. مغناطش اشباع آن $30/1 \text{ em/g}^{-1}$ و مغناطیس‌پذیری آن ۵۰ Oe است که بسیار کم‌تر از نیکل توداده‌ای است.

۱۰-۴-۶. نانوذرات فلزی کپسول شده در ماتریکس کربنی

ذرات فلزی به صورت محلول جامد از کربید پالادیم PdC_x ($0 < x \leq 1/5$) به روش زیر تهیه شده‌اند. کاهش محلول آبی تتراکلروپالادات (II)، در طی واکنش سونوشیمیایی محصول آلی ایجاد می‌کند. شدت اولتراسوند ۲۰۰ کیلوهرتز و با توان ۲۰۰ وات است. ترکیبات آلی نظیر متانول، اتانول، هگزانول، ایزوپرانول، ترشیوبوتیل‌الکل و استون از طریق میکروسرنگ قبل از

اولتراسوند به محلول اضافه می‌شود. این مواد به عنوان تسریع‌کننده فرایند کاهشی $Pd(II)$ استفاده می‌شود. تعداد اتم‌های کربن ذرات Pd توسط تغییرات غلظت و نوع مواد آلی افزوده شده قابل تغییر است.

مکانیزم تشکیل PdC_x به صورت مراحل زیر است:

(۱) خوشه Pd فعال، در طی ساخت ذرات Pd تشکیل می‌شود.

(۲) مواد افزودنی آلی بر روی سطح Pd جذب می‌شوند.

(۳) در نهایت اتم‌های کربن موجود بر روی سطح ذرات، در درون شبکه فلز Pd نفوذ می‌کنند.

مطالعات مشابهی در حلال‌های آلی همین محصول را تولید کرده‌اند. نانوذرات آمورف کربن فعال شده خوشه‌های فلز پالادیم، توسط روش اولتراسوند تهیه شده است. در این روش از پیش ماده آلی فلزی استفاده شده است. این ماده تریس μ -دی‌بنزیدیل‌ان‌استون‌دی‌پالادیم $[(\Phi-CH=CHCO-CH=CHq)_3Pd_2]$ محلول در مزیتیلن است اندازه ذرات ۸۰۰ آنگستروم است. هر ذره به صورت هسته فلزی و پوششی از کربید است که قشر کربیدی نقش مهمی را در پایداری نانوذرات ایفا می‌کند.

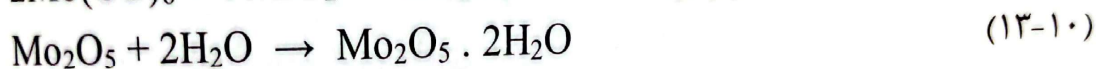
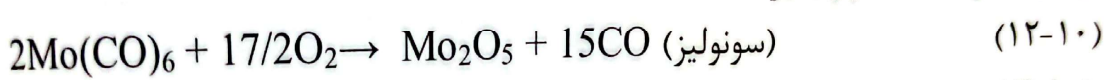
۱۰-۴-۷. نانواکسیدهای فلزی

۱۰-۴-۷-۱. نانواکسیدهای فلزات واسطه توسط پیش ماده‌ی کربونیل دار

سونوشیمیایی محلول دکالین $Fe(CO)_5$ در مجاورت هوا نانوذرات آمورف Fe_2O_3 را ایجاد می‌کند. یکی از مزیت‌های استفاده از روش سونوشیمیایی، تهیه آهن آمورف، توسط تکنیک سرد است. برای تهیه اکسید آهن و اکسید دیگر فلزات، به دمای سردتری نیاز دارد. چرا که همیشه تهیه اکسید فلزات در شرایط دمایی پایین‌تری صورت گرفته است. به دلیل آمورف بودن این مواد نمی‌توان از روش XRD استفاده کرد. در نتیجه از تکنیک‌های اوژه و موزباور استفاده می‌شود. هنگامی که نانوذرات Fe_2O_3 را تا دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد در خلا و یا اتمسفر نیتروژن گرما داده می‌شود، به نانوذرات Fe_2O_3 بلوری تبدیل می‌شود. مغناطیس خالص نانوذرات Fe_2O_3 آمورف در دمای اتاق خیلی کم است ($< 1/5 \text{ emug}^{-1}$) و در نتیجه در دمای ۲۶۸ درجه سانتی‌گراد، آن را متبلور می‌کنند. پودرهای بسیار ریز Cr_2O_3 و Mn_2O_3 توسط کاهش سونوشیمیایی محلول آبی $(NH_4)_2Cr_2O_7$ و $KMnO_4$ در دمای اتاق تهیه می‌شوند. بازده واکنش توسط افزایش دمای واکنش و یا استفاده از محلول آبی 0.1 M اتانول افزایش می‌یابد. اندازه ذرات ۲۰۰-۵۰ نانومتر است که سطحی معادل $35-48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ دارد. Mn_2O_3 و Cr_2O_3 بلوری توسط گرما دادن آن‌ها به ترتیب تا دمای ۶۰۰ و ۹۰۰ کلوین برای مدت ۴ ساعت انجام می‌شود.

اولتراسوند کربونیل مولیبدن $Mo(CO)_6$ در دکالین در مجاورت هوا به مدت سه ساعت، محلول آبی رنگ $Mo_2O_5 \cdot 2H_2O$ را ایجاد می‌کند. آنالیز طیف‌های FT-IR این ماده، حضور پیوندهای $Mo=O$ و $Mo-O$ و نیز پیوندهای هیدروژنی و کئوردیناسیون مولکول‌های آب را نشان

می‌دهد. مقدار مولکول‌های آب توسط روش آنالیز وزن‌سنجی گرمایی^۱ اندازه گرفته می‌شود. تصاویر TEM اکسید آبی رنگ (اکسید مولیبدن (V)) را به صورت صفحه‌های اسفنجی با قطر ۲۰ نانومتر نشان می‌دهد. گرما دادن پودر آبی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲ روز و تحت اتمسفر اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن، مخلوط بلوری MoO_3 و MoO_2 می‌دهد. مطالعه‌ی طیف UV این ذرات جذب مخصوص اکسید Mo(V) (d_1 -cation) را نشان می‌دهد. یون‌های Mo ممکن است به دو صورت هشت وجهی (O_h) و چهار وجهی (T_d) تشکیل شوند. نتایج الکترون پارامغناطیس رزونانس EPR^۲، زمینه دوتایی غیر معمولی را نشان می‌دهد که به دلیل برهم‌کنش مولیبدن پنج ظرفیتی با یک پروتون مولکول آب ایجاد شده است. به دلیل فشار بخار کم مواد، واکنش سونوشیمیایی کربونیل مولیبدن نمی‌تواند درون حباب‌ها رخ دهد. بنابراین این واکنش در نواحی بین محوری اتفاق می‌افتد. براین اساس مولکول‌های آب تشکیل شده در حباب‌ها ممکن است به نواحی بین محوری نفوذ کند و یا اینکه مولکول‌های آب از اتمسفر هوا، پیش ماده، حلال و یا از پایدار کننده‌های غیر معمولی پنتااکسید مولیبدنیوم، در اختیار مواد واکنش دهنده قرار بگیرد.



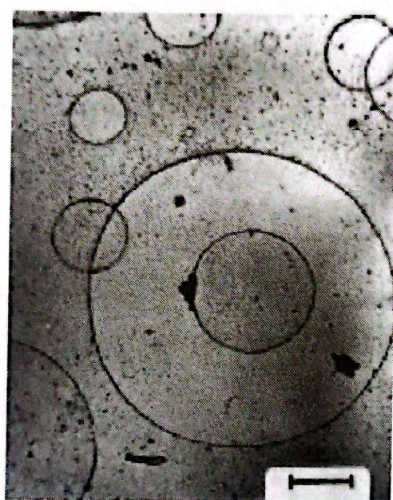
۱۰-۴-۷-۲. تهیه فریت‌ها از مواد کربنیل‌دار

با استفاده از اولتراسوند ترکیب کربونیل‌دار در مجاورت هوا، فریت‌ها و در اتمسفر آرگون نانوذرات فلز تشکیل می‌شود. نانوپودر آمورف NiFe_2O_4 توسط اولتراسوند پیش‌ماده‌های آلی Fe(CO)_5 و Ni(CO)_4 محلول در دکالین در دمای ۲۷۳ کلوین تحت اتمسفر اکسیژن با فشار ۱۵۰-۱۰۰ کیلوپاسکال بدست می‌آید.

از طیف‌های موزباور و EPR چنین نتیجه‌گیری می‌شود که در ابتدا ذرات NiFe_2O_4 تشکیل می‌شوند این ذرات سوپر پارامغناطیس‌اند. طیف موزباور نمونه بلوری شده زمینه شش‌تایی شفاف را نشان می‌دهد که میزان میدان بسیار کوچک و در حدود ۵۰۸-۵۰۰ kOe، به ترتیب برای شبکه‌های چهار وجهی و هشت وجهی است. همچنین NiFe_2O_4 ساختار اسپینل معکوس دارد. مغناطش اشباع نمونه تابکاری شده (25 emug^{-1}) بسیار کمتر از نمونه‌های توده‌ای آن (55 emug^{-1}) است. این پدیده به دلیل اثرگذاری اولتراسوند بر روی خاصیت نمونه‌های بسیار ریز است. اندازه‌گیری وزن‌سنجی گرمایی، دمای کوری نمونه آمورف را ۴۴ درجه سانتی‌گراد و نمونه بلوری را ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد تعیین کرده است.

1- Thermogravimetric
2- Electron Paramagnetic Resonance

در تحقیق دیگری $BaFe_{12}O_{19}$ را به روش سونوشیمیایی تهیه کرده‌اند. بدین منظور محلول $Fe(CO)_5$ و باریم اتیل هگزا نوات $Ba-[OOC CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$ در دکان با شدت بسیار زیادی اولتراسوند شده است. محصول به صورت سوسپانسیون کلوئیدی از ذرات آمورف $BaFe_{12}O_{19}$ بدست می‌آید. اندازه‌ی ذرات در مقیاس نانومتر است و توزیع همگنی دارند. سپس محصول را از محلول آن رسوب داده و یا اینکه حلال را تبخیر می‌کنند و در نهایت در دمای زیر ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کلیسه کرده و نانوپودر بلوری $BaFe_{12}O_{19}$ بدست می‌آید. اولین بار این ماده توسط شافی^۱ تهیه شد که تصاویر TEM نانوذرات آمورف $BaFe_{12}O_{19}$ آن به صورت حلقه‌های المپیک است. بر طبق تصویر (۱۰-۱۱) حلقه‌های کوچک‌تر درون حلقه‌های بزرگ‌تر قرار دارد. برهم‌کنش بین دو حلقه بسیار جالب است به صورتی که با مکانیسم تشکیل حلقه‌ها در تضاد است. بر این اساس که تشکیل حفره‌های خشک بر روی فیلم نازک تبخیر شده به طور کامل بستر را می‌پوشاند. این مکانیسم ممکن است ناشی از نیروهای مغناطیسی بین ذرات و بستر باشد.



شکل ۱۰-۱۱. تصاویر TEM نانوذرات خودآرا سوپرپارا مغناطیس درون حلقه‌های با اندازه زیر میکرون شبه حلقه‌های المپیک (مقیاس ۰/۷ μm)

۱۰-۴-۷-۳. نانواکسیدهای فلزات کمیاب

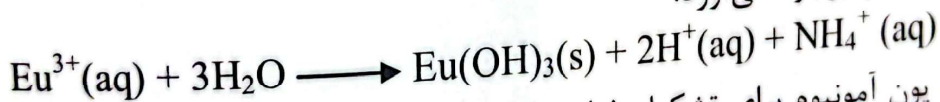
تحقیقات بسیاری بر روی تهیه سونوشیمیایی اکسیدها انجام شده است که اغلب از حلال‌های آلی استفاده شده است. با استفاده از این روش می‌توان نانوذرات اکسیدی عناصر یورپیوم (^{63}Eu) و تربیوم (^{65}Tb) را به راحتی بر روی سیلیکا و آلومینیم کروی با اندازه‌های زیر میکروی پوشش داد. همچنین می‌توان نانوذرات سیلیکا و آلومینیم را با یون‌های این فلزات مخلوط کرد. بیشترین شدت لومینسانس برای تربیوم و یورپیوم مخلوط شده با ذرات آلومینیم با اندازه ۲۰-۳۰ نانومتر است. که این میزان بیشتر و یا مساوی فسفروس تجاری است.

اکسیدهای فلزات کمیاب به روش زیر تهیه می‌شوند. اکسید یورپیوم در حداقل میزان نیتریک اسید حل شده و سپس محلول را گرما داده تا حلال آن تبخیر شود. نیترات خشک در ۵ میلی‌متر آب حل می‌شود. مقدار مورد نیاز سیلیکای کروی زیر میکرونی، در یک بشر با حجم ۳۰ میلی‌متر قرار داده و محلول نیترات یورپیوم به آن اضافه می‌شود. بشر حاوی محلول، به صورت در باز به مدت یک ساعت در حمام یخ اولتراسوند می‌شود. سپس ۵ میلی‌متر آمونیاک ۲۵ درصد به تدریج به محلول اضافه می‌شود. محلول بعد از اولتراسوند به خوبی با آب شسته شده و سانتریفیوژ می‌شود. سپس تحت خلا خشک می‌شود. تهیه اکسید یورپیوم مخلوط با نانوذرات سیلیکا (SiO_2 ۹۹/۰٪ و Eu_2O_3 ۱/۰٪) متفاوت انجام می‌شود. تترا اتیل اوتو سیلیکات (TEOS) در حضور آب، اتانول و محلول نیترات یورپیوم آب‌گرفت می‌شود. سپس در حین فرایند اولتراسوند محلول آبی ۲۵ درصد آمونیاک اضافه می‌شود. محصول بدست آمده اکسید یورپیوم مخلوط با ذرات سیلیکا است.

شدت لومینسانس بستر آلومینیم، بسیار کم‌تر از اکسیدهای کمیاب است. تفاوت زمان‌های رسوبگذاری و تولید مواد مخلوط به دلیل برهم‌کنش قوی‌تر میزبان - میهمان و نیز میزان غلظت خاموش‌گر در مواد مخلوط شده است.

نانومیله‌های اکسید یورپیوم توسط اولتراسوند محلول آبی نیترات یورپیوم در حضور آمونیاک بدست می‌آیند. اندازه‌ی ذرات بدست آمده 50×500 نانومتر است که از بررسی‌های تصاویر TEM و HRTEM بدست آمده است. اولتراسوند محلول آبی نیترات یورپیوم در حضور آمونیاک رسوب هیدروکسید یورپیوم را بوجود می‌آورد.

(۱۴-۱۰)



به نظر می‌رسد وجود یون آمونیوم برای تشکیل ذرات با شکل خاص، موثر باشد. در نمونه‌هایی که در غیاب آمونیاک تهیه شده‌اند، تصاویر HRSEM و HRTEM نشان می‌دهد که علاوه بر نانومیله‌های هیدروکسید یورپیوم ذرات کروی این محصول نیز وجود دارد. اما در حضور آمونیاک ذرات $\text{Eu}(\text{OH})_3$ که از انفجار حباب‌ها بدست آمده‌اند، یون‌های NH_4^+ و یا آمونیاک را بر روی سطوح‌شان جذب می‌کنند سپس تک لایه‌هایی را ایجاد می‌کنند که با استفاده از پیوند هیدروژنی به یکدیگر می‌چسبند. در نتیجه آمونیاک مسئول اصلی ایجاد شکل خاص این ذرات است.

۴-۷-۴-۱۰. سونولیز ترکیبات گروه ۳A

با استفاده از اولتراسوند محلول‌های آبی کلرید فلزات Ga, Al و Ti و نیز استفاده از ترکیبات کربنیل‌دار این فلزات می‌توان نانومواد را تهیه کرد. از اولتراسوند نمک‌های غیر آلی مانند GaCl_3 , InCl_3 یا TiCl_3 نانوفاز بلورین و از نمک‌های آلی نظیر ترکیبات کربونیل‌دار، نانوفاز آمورف تهیه می‌شود. اولتراسوند محلول آبی GaCl_3 ، نانوروبان‌های $\text{GaO}(\text{OH})$ با قطر ۱۲۰-۸۰ نانومتر و طول ۵۰۰-۶۰۰ نانومتر ایجاد می‌کند. مقادیر کمی Ga فلزی نیز به همراه این ماده وجود دارد. حضور گالیم با ظرفیت صفر (۱٪) توسط طیف DSC شناسایی می‌شود. پیک

اندوترمیک در ۲۹/۲ درجه سانتی گراد ظاهر می شود. مقدار گالیم فلزی وابسته به مدت زمان تابش اشعه اولتراسوند است. مقدار گالیم با زمان تابش ۹۰ دقیقه کم تر از مقدار گالیم با مدت زمان تابش ۶ ساعت است. در یک آزمایش محلول آبی ۱M از GaCl_3 تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد در سل پر فشار بدون اولتراسوند گرما داده می شود. محلول پس از ۴ ساعت طبق واکنش زیر GaO(OH) ایجاد می کند.



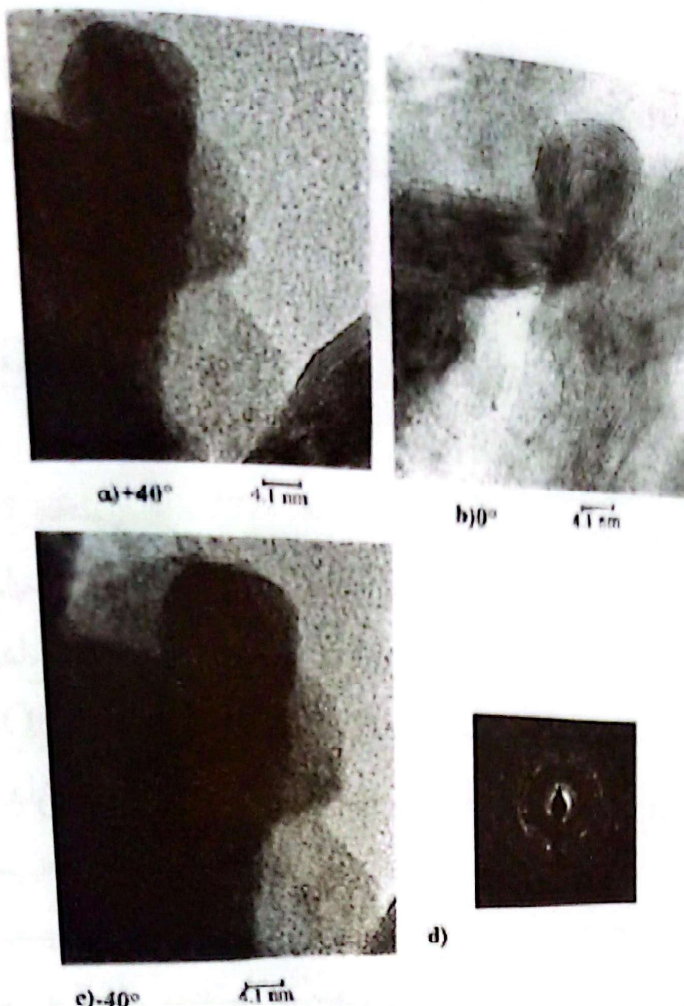
مشاهده شده که pH محلول از ۲/۳۷ به ۱/۶۱ در طی واکنش تغییر می کند. این واکنش اندوترمیک است که ثابت تعادل آن در ۵۰ درجه سانتی گراد برابر 10^{-3} است. دمای موضعی بالا در اطراف غشا حباب ها، منبع انرژی برای تشکیل GaO(OH) است.

ساختار ویژه GaO(OH) می تواند بر اساس پیوندهای جامد - مایع در حفرات حباب های منفجر شده باشد. اندازه ذرات با کاهش غلظت GaCl_3 کاهش می یابد که به دلیل کاهش مقادیر واکنش گرما در سطح مایع - حباب می شود.

نمی توان بر روی محصول حاصل از فرایند اولتراسوند AlCl_3 تحقیق کرد. زیرا این ماده بسیار نمگیر است. همچنین بر روی محصولات سونولیز InCl_3 و TlCl_3 بسیار کم بررسی شده است. بیشتر محصولات فولرن های معدنی IF^1 Tl_2O است. ساختار سه بعدی IF، توسط چرخش نمونه نسبت به باریکه الکترونی در تصویر (۱۰-۱۲) دیده می شود.

مکانیسم رشد فولرن های معدنی و نیز کربنی به طور کامل درک نشده است. به هر حال، محرک اصلی تشکیل ساختار شبه فولرنی، انرژی زیاد ناشی از باندهای کووالانسی آویزان در لبه های ساختار لایه ای است. شرایط رشد ساختارهای فولرن مانند در بیشتر نمونه ها از حالت تعادلی بسیار دور است. انرژی های گرمایی بزرگ در طول رشد، ناخوشه های لایه ای را ایجاد می کند.

مکانیسمی برای تشکیل ساختارهای انحنادار بسته، در نظر گرفته شده است که به قرار زیر است: در ابتدا Tl_2O از طریق اولتراسوند Tl^{3+} تشکیل می شود. می دانیم که سونو هیدرولیز محلول های آبی یون های فلزی دمای موضعی زیادی ایجاد می کند. اگر ذرات اصلی Tl_2O به صورت صفحه ای (دوبعدی) باشد، انحنا و بسته شدن ساختارهای فولرن مانند در اطراف حباب های انفجاری رخ می دهد. گرادیان دما از سطح حباب به درون محلول باعث گرادیان دما در ذرات می شود و باعث انحنا در این ذرات می شود. این فرایند توسط فرایندهای انرژی زا تقویت می شود. بسته شدن صفحه مورد نظر، با افزایش انرژی پیوندها توسط واکنش لبه ها در ساختار صفحه ای ایجاد می شود.



شکل ۱۰-۱۲. تصویر TEM فولرن‌های معدنی Tl_2O در زاویه‌های چرخش مختلف. (a) $+40^\circ$ (b) 0° (c) -40° (d) SEAD ($1\text{ cm} = 4.1\text{ nm}$).

۱۰-۴-۷-۵. نانوساختارهای SnO و SnO_2

در سال‌های اخیر استفاده از SnO_2 به عنوان آند در باتری‌های لیتیومی افزایش یافته است که اولین بار توسط شرکت *Fujiphoto Film Celltee* با سل یون لیتیوم انجام شده است. در این سل‌ها از اکسیدهای کامپوزیتی آمورف بر پایه قلع به عنوان آند (همراه با Li_xCoO_2 به عنوان کاتد) استفاده می‌شود. به نظر می‌رسد که اساس فرایند آند در این سلول‌ها، ورود لیتیوم به داخل اکسیدهای قلع و تشکیل آلیاژ $Li-Sn$ در ماتریکسی از Li_2O است. لیتیوم با فلز قلع به عنوان باقیمانده نهایی خواهد بود. بدین منظور نانوذرات SnO و Sn_2O تهیه می‌شود. می‌توان اندازه‌ی این نانوذرات در حدود ۳-۵ نانومتر تحت اتمسفر هوا این نانوذرات را تهیه کرد. عنوان مواد الکتریکی در محلول‌های غیر آبی نمک Li انجام می‌شود. با استفاده از این روش نانوذرات آمورف و یا بلوری شکل تهیه می‌شود. میزان فعالیت SnO_2 به عنوان آند، تابعی از تولید شده با روش سونوشیمیایی حجم واکنش بالایی را نشان می‌دهد. همچنین واکنش انجام گرفته برگشت‌پذیر است. در نتیجه می‌توان از لیتیوم در چرخه زندگی با فرایندهای جانشینی و نیز جانشینی معکوس بارها استفاده کرد. گرمای فرایند تهیه‌ی نانوذرات SnO_2 بر روی خواص

الکتروشیمیایی آن موثر است. بلوری شدن ذرات در نتیجه گرمای واکنش الکترودهای برگشتناپذیر را افزایش داده و نیز حجم برگشت‌پذیر را در اولین چرخه لیتیم - بدون لیتیم^۱ افزایش می‌دهد. این در حالی است که حجم برگشت‌پذیر باقیمانده SnO_2 در سیکل بالا، SnO_2 تهیه شده را برای این کاربرد مناسب کرده است.

SnO نیز شبیه به SnO_2 ساخته می‌شود. نانوذرات SnO از محلول‌های SnCl_2 به آرامی به روش سونوشیمیایی تهیه می‌شوند. محصول آمورف می‌تواند با حرارت دادن تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به محصول بلوری تبدیل شود. الکترودهای کامپوزیت از ۸۰٪ SnO و ۱۰٪ تکه‌های گرافیت (برای افزایش هدایت) و ۱۰٪ پلیمر تهیه شده (با بهترین ترکیب) به عنوان باتری‌های Li قابل شارژ استفاده می‌شود (درصدها به صورت وزنی است). SnO آمورف یا بلوری از نظر الکتروشیمیایی فعال است و می‌توانند محلول‌های بی‌آب نمک Li را به مخلوط Li_2O و $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ کاهش دهند.

۱۰-۴-۷-۶. تهیه مواد متخلخل و جانشینی نانومواد به درون آن‌ها

در سال‌های اخیر تهیه مواد متخلخل (MSP)^۲ سیلیکا به عنوان یکی از چهار کشف مهم در علم مواد و حالت جامد در دهه‌های اخیر است. می‌توان از اشعه اولتراسوند برای تهیه MSP استفاده کرد. MSP سیلیکا، MCM-41 و TiO_2 - MSP و YS-I (ایتریوم پایدار شده توسط زیرکونیوم)^۳ توسط این روش به راحتی ساخت شده‌اند. همچنین مواد متخلخل بر پایه فلزات واسطه (Cr , Fe) و اکسید فلزات کمیاب (Er و Y , Ge , La , Sm) به روش اولتراسوند تهیه شده‌اند. این روش تولید اخیراً بیشتر از روش سل - ژل مورد توجه قرار گرفته است. مزیت اصلی روش سونوشیمیایی مدت زمان کم واکنش است. در بیشتر نمونه‌ها زمان واکنش ۳ ساعت است و بیشینه زمان ممکن برای این واکنش ۶ ساعت است. این روش برای تهیه MSP، YSZ استفاده می‌شود. همچنین محصول از حالت لایه‌ای به ماده‌ای با تخلخل ۶ وجهی در ابتدای واکنش تغییر می‌کند. مزیت دوم تهیه این مواد به روش سونوشیمیایی این است که دیواره‌ها در این محصول ضخیم‌تر از دیگر روش‌هاست.

به دلیل دیواره‌های ضخیم‌تر MCM-41 در روش سونوشیمیایی این ماده پایدارتر از MCM-41 تهیه شده از روش‌های مرسوم هیدروترمال است. به همین دلیل هنگامی که فرایند در آب خالص انجام می‌شود بلورینگی مواد پس از ۶ ساعت رفلاکس کمی تغییر می‌کند و پس از ۱۶ ساعت رفلاکس تقریباً ۶۵٪ تغییر می‌کند. اما در MCM-41 تهیه شده به روش‌های معمول هیدروترمال، بعد از ۱۲ ساعت رفلاکس مواد کاملاً آمورف می‌شوند.

1- Lithiation-delithiation cycle

2- Mesoporous

3- Yttria Stabilized Zirconia

در طول انجام واکنش، علی‌رغم آشفته‌گی ناشی از اولتراسوند در حالی که به جداسازی چندپارهای سیلیکا به صورت همگن کمک می‌کند. تشکیل نقاط داغ در سطح بین سیلیکات و سورفکتانت، ممکن است پلیمری شدن سیلیکا را شدت بخشد. بنابراین برای ساختار مواد متخلخل باید شرایط مناسبی فراهم کرد. به عبارت دیگر حفرات آگوستیک مایسل‌های سیلیکات - سورفکتانت موجود در روی سطح را از بین می‌برند. به علاوه نقاط داغ گروه‌های سیلانول سطح اغلب مایسل‌ها را متراکم می‌کند. در نتیجه اولتراسوند، تشکیل چهارچوب MCM-41 و رشد ذرات را سرعت می‌بخشد. کشف مواد MSP بسیاری از روش‌های رسوب‌گذاری مواد مخصوصاً کاتالیزورها را در حفرات آن‌ها بهبود داده است. می‌توان موادی مانند اکسید Mo و اکسیدهای Co/Mo را در MCM-41 و نیز حفرات Al-MCM-41 رسوب داد.

۳۵۶

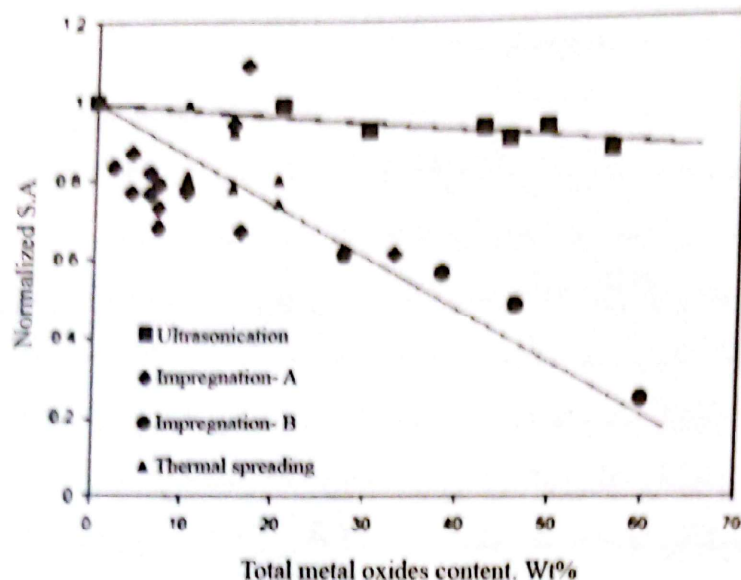
برای واکنش سونوشیمیایی این نوع مواد از روش زیر استفاده می‌شود. یک نوع ماده MSP نظیر Al-MCM-41 در دکالین حاوی Mo(CO)_6 و یا $\text{Co(CO)}_3\text{NO}$ حل شده و اولتراسوند می‌شود. این واکنش تحت اتمسفر هوا و دمای اتاق انجام می‌شود. محصول جامد بدست آمده اتاق خشک می‌شود. ترکیب شیمیایی ماده جامد، توسط EDAX شناسایی می‌شود. تغییرات تجزیه کربونیل در حضور MSP بسیار سریع‌تر از عدم حضور آن است. (در مورد Al-MCM-41 هفت بار سریع‌تر است). این نشان می‌دهد که مقادیر زیادی از حباب‌ها در روی سطح جامد تشکیل یافته‌اند. مقدار MoO_x در جامد Al-MCM-41، ۶۷ درصد وزنی است. مکان رسوب‌گذاری ذرات MoO_x بسیار مهم است به عبارت دیگر آن‌ها می‌توانند در داخل حفرات و یا بیرون آن‌ها نشسته باشند. مکان این ذرات را می‌توان توسط نقشه برداری حفرات (TEM-EDAX) شناسایی کرد. داده‌ها نشان داده‌اند که اکسید مولیبدن در داخل مزیت اصلی استفاده از اولتراسوند در جانشینی نانوذرات در درون مواد MSP در شکل (۱۰-۱۳) نشان داده شده است. در این شکل سطح نرمال شده (NSA) با روش سونوشیمیایی و دو روش دیگر مثل تلقیح و روش گرمایی شده‌اند. NSA توسط معادله زیر بدست می‌آید.

توضیحات

فصل دوم: روش سونوشیمیایی

$$\text{NSA} = \text{SA}_{\text{catalyst}} / [(1-\gamma)/\text{SA}_{\text{MCM}}]$$

(۱۰-۱۶)



شکل ۱۰-۱۳. سطح نرمال شده (NSA) با استفاده از کاتالیزورهای Ni, Mo و کاتالیزور Co(Ni)-Mo به فرم اکسیدی.

SA سطح ویژه ماده Al-MCM-41 و یا نسبت Al-MCM-41 به کامپوزیت اکسید فلز است و ۷ جز وزنی اکسیدهای فلزی در کاتالیزور است. به عبارت دیگر NSA ناحیه سطحی در هر گرم از MCM است. اگر ترکیبی بر روی سطح این مواد متخلخل قرار داده شود به طوری که یک لایه ضخیم بر روی سطح قرار بگیرد، NSA به دلیل باریک تر شدن حفرات کاهش می یابد. برای مثال برای ۴۵wt % MoO_3 که بر روی Al-MCM-41 رسوب کند. قطر حفرات از ۸/۳ نانومتر به ۷/۷ نانومتر کاهش می یابد؛ در نتیجه میزان NSA ۰/۹۳ می شود. بنابراین هرچه مقدار نانوذرات بر روی حفرات بیشتر قرار بگیرد، مقدار NSA کاهش می یابد. در شکل (۱۰-۱۳) میزان کاهش برای روش سونوشیمیایی، بسیار بیشتر از سایر روش ها است.

سوال باقیمانده این است که چگونه اولتراسوند نانوذرات را درون حفرات می نشاند؟ واضح است که حباب ها نمی تواند در داخل حفرات منفجر شوند. زیرا اندازه حباب ها قبل از انفجار در حدود ۱۰۰ میکرومتر است. در حالی که قطر حفرات کمتر از ۳ نانومتر است. دو مکانیسم ممکن است رخ دهد:

اولین مکانیسم بر پایه میکروجت ها و امواج شدیدی است که پس از منفجر شدن حباب ها، در نزدیک سطح ایجاد می شود. قبلاً توضیح داده شده که انفجار حباب ها در نزدیک سطح جامد جت های پرسرعتی از مایع را به درون سطح ایجاد می کند. بیشتر انرژی صرف شتاب گرفتن جت می شود. به طوری که سرعت جت به صدها متر در ثانیه می رسد. در این نمونه ها نانوذرات کوچک به داخل حفرات هل داده می شود و در نتیجه لایه محافظتی بر روی حفرات و درون آن تشکیل می شود.

فرضیه دیگر این است که محلول به درون حفرات نفوذ می کند و واکنش شیمیایی اولیه توسط امواج شدید نانوذرات را ایجاد می کند. سپس مواد نانومتری با سیلانول ها برهم کنش نشان داده و پیوندهای شیمیایی را ایجاد می کند. دومین فرضیه به دلیل اعتقاد بر سرعت های همگن نانوذرات در درون حفرات فرضیه بهتری است.

۱۰-۴-۷. نانوذرات هیدروکسیدی

ساخت نانوذرات α -هیدروکسید نیکل توسط دو گروه گزارش شده است. اولین گروه با فضای بین لایه‌ای $7/2 \text{ \AA}$ تهیه کرده‌اند. این مواد در واکنش پایداری سازی محلول KOH با غلظت متوسط استفاده می‌شود. هم‌چنین می‌توان در باتری‌های قلیایی نوع دو نیز استفاده می‌شود. دومین گروه $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ بلوری را توسط روش اولتراسوند تهیه کرده‌اند. در مقایسه با روش‌های بدون استفاده از اولتراسوند، ساختار بلور فاز α نمونه، به فاز β تغییر کرده است. هم‌چنین اندازه ذرات ۲۰ نانومتر است که کوچک‌تر از روش بدون اولتراسوند ۷۰ نانومتر است.

۳۵۱

تأثیر

کبات هیدروکسید با فضای بین لایه‌ای $7/53 \text{ \AA}$ و شکل شبه سوزنی توسط اولتراسوند تحت اتمسفر انجام شده است. این ماده α -هیدروکسید کبات است که در دمای تجزیه آن ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر هوا و یا آرگون، به ترتیب می‌توان نانوذرات اکسید Co_3O_4 (۹ نانومتر) و CoO (۶ نانومتر) را تهیه کرد.

۱۰-۵. سونوالکتروشیمیایی^۱

اثر اولتراسوند در الکتروشیمی یکی دیگر از کاربردهای انرژی اولتراسوند است که در اوایل سال ۱۹۳۴ کشف شد. به دلیل کاربردهای سونوشیمیایی از کاربرد اولتراسوند در الکتروشیمی تا اوایل دهه ۱۹۸۰ غفلت شد. اما از این سال به بعد علاقمندی به این رشته افزایش یافت. در حال حاضر اولتراسوند در بسیاری از فرایندهای الکتروشیمی استفاده می‌شود. به طور مثال؛ آبکاری فلزات، رسوبدهی پلیمرها، تولید الکتریکی گازها و جامدات و الکتروشیمی فرایندهای پسماند. الکتروشیمی و اولتراسوند ترکیب قدرتمندی را بوجود آورده‌اند. اولتراسوند به خاطر اثرات گرمایی آن، به خوبی شناخته شده است.

۱- سرعت انتقال جرم در این روش به چند دسته مهم تقسیم شود:
بسیار زیاد است.

۲- اولتراسوند بر روی مورفولوژی سطح مؤثر است. جت‌های مایع، بر روی سطح بین الکتروود و الکترولیت تأثیر می‌گذارد. این واکنش‌ها باعث افزایش ناحیه سطحی می‌شود.

۳- اولتراسوند نفوذ لایه‌های ضخیم را کاهش می‌دهد و بنابراین یون‌ها تخلیه می‌شوند.

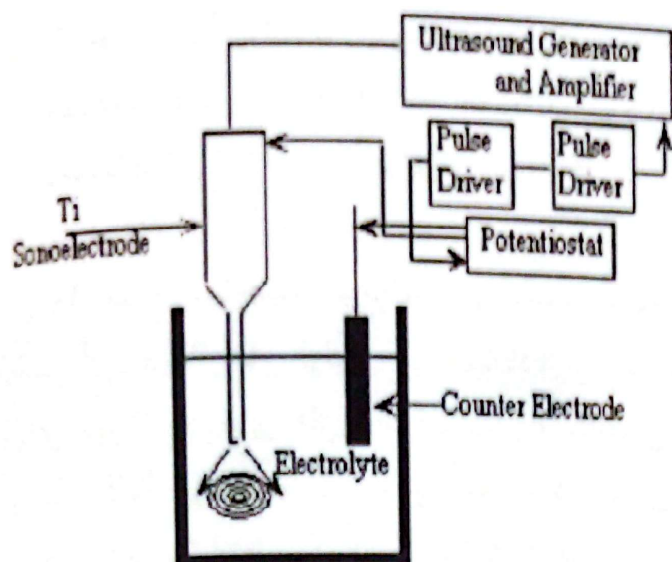
اگرچه اخیراً پتانسیل‌های بالقوه ترکیب شدن دو تکنیک سونوشیمی و الکتروشیمی مورد مطالعه قرار گرفته است اما باید توجه داشت که روش‌های الکتروشیمی مخصوصاً رسوبگذاری الکتریکی^۱ برای تهیه نانوفلزات و نانومواد نیمه‌هادی استفاده می‌شود.

۱-۵-۱۰. ساخت سونوالکتروشیمی نانومواد بلوری

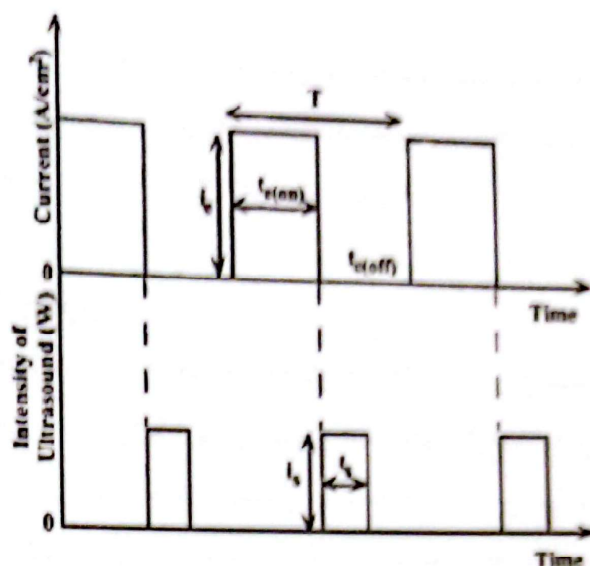
رایس^۲ و همکارانش اولین بار استفاده از وسیله جدیدی را توضیح دادند. آن‌ها از این وسیله برای تهیه پودرهای فلزی با استفاده از کاهش توسط سونوالکتروشیمیایی استفاده کردند. این وسیله فقط برای نواحی مدور صاف در پایان نوک اولتراسوند محلول استفاده می‌شود. این نواحی هم به عنوان کاتد و هم به عنوان منتشر کننده اولتراسوند استفاده می‌شود. به همین دلیل توسط رایس و همکارانش، سونوالکتروود نامیده شد. یک پالس جریان الکتریکی دانسیته شدیدی از هسته‌های کوچک فلزی ایجاد می‌کند. در ادامه فوراً تحت تأثیر انرژی اولتراسوند ذرات فلزی از روی کاتد منفجر می‌شود و سطح کاتد را تمیز می‌کند و سپس لایه دوم کاتیون‌های فلزی توسط همزدن محلول دوباره تهیه می‌شود. با استفاده از این روش بیشتر پودرهای بلوری خالصی از جنس فلز و یا آلیاژ فلزی در اندازه‌های ۱۰، ۱۰۰۰ نانومتر وابسته به شرایط رسوبگذاری تهیه می‌شود.

نانوذرات CdSe توسط تکنیک سونوالکتروشیمی پالسی، با استفاده از وسیله سونوالکتروشیمی (شبه وسیله‌ای که رایس به کار برد و آن را سونوالکتروود نامیده) تهیه شده است. در شکل (۱۰-۱۴) مرحله آغازین تکنیک رسوبگذاری سونوالکتروشیمی پالسی را برای نانوذرات CdSe نشان می‌دهد. در طراحی سونوالکتروود وسیله قیفی شکل از تیتانیوم هم به عنوان کاتد و هم به عنوان منتشر کننده اولتراسوند استفاده می‌شود. قسمت الکترو فعال سونوالکتروود در سطح مدور صاف در عمق وسیله بوقی شکل قرار دارد. این سونوالکتروود پالس سونیک ایجاد می‌شود که فوراً بعد از پالس جریان الکتریکی ایجاد می‌شود. منبع پالس به عنوان کنترل کننده پتانسیل و فرایند اولتراسونیک استفاده می‌شود (این در حالی است که دستگاه در حالت پالسی باشد).

در رسوبگذاری سونوالکتروشیمی نانوذرات CdSe، از محلول آبی CdSO_4 حاوی پتاسیم نیتریلوتری استات (NTA) $(\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{K})_3$ به عنوان منبع Cd و از محلول سِلِنوسولفات $(\text{Na}_2\text{SeSO}_3)$ به عنوان منبع Se استفاده می‌شود. می‌توان اندازه بلور را با کنترل شرایط رسوبگذاری الکتروشیمی و تغییر پارامترهای سونیک، با اندازه ۹ نانومتر بدست آورد. اثرات تغییر شرایط رسوبگذاری الکتریکی و پارامترهای سونیک بر روی خواص نانوذرات CdSe در جدول (۱۰-۶) نشان داده شده است.



(A)



(B)

شکل ۱۰-۱۴. طرح شماتیکی دستگاه رسوبگذاری سونوالکتروشیمیایی (A) و شکل امواج صوتی و الکتروشیمی (B).

اساس اصلی تکنیک سونوالکتروشیمیایی برای تشکیل نانوذرات، تشکیل هسته های بزرگ است که در رسوبگذاری الکتریکی پالسی با دانسیته بالای جریان (۳۰۰-۱۵۰ mA) ایجاد می شود. در ادامه رسوب روی سونوالکترود توسط پالس سونیک از بین می رود. کنده شدن ذرات از الکتروود قبل از شروع پالس بعدی، از رشد بلورها جلوگیری می کند.

جدول ۱۰-۶. اثرات پارامترهای رسوبگذاری مختلف بر خواص نانوذرات CdSe تهیه شده به روش سونوالکتروشیمی پالسی.

متغیر	اندازه بلور (nm)	باند گپ (eV)
دما (°C)		
۵	۴/۵	۲/۱۰
۲۵	۵/۵	۲/۱۰
۷۵	۶/۵	۱/۹۳
شدت اولتراسوند (W)		
۰	۹	۱/۹۰
۱۰	۱۰	۱/۸۵
۶۰	۴	۲/۱۵
اولتراسوند بیشتر	آمورف	-
پهنای پالس		
۰/۶۸	۷	۱/۹۵
۰/۳۴	۵	۲/۰۵
۰/۱۱	۴	۲/۱۵

۱۰-۵-۲. عوامل مؤثر بر روش ساخت سونوالکتروشیمیایی

روی هم رفته پارامترهای تجربی بسیاری در رسوبگذاری به روش سونوالکتروشیمیایی وجود دارد که عبارتند از: ترکیب الکترولیت و دما، شرایط رسوبگذاری الکتریکی که شامل دانسیته جریان I_e ، زمان پالس روشن $t_{e(on)}$ ، نسبت بین زمان پالس روشن و زمان پالس خاموش $t_{e(off)}$ است. شرایط پروپ سونیک که عبارتند از: قدرت سونیک I_s ، پارامترهای پالس سونیک $t_{s(on)}$ و $t_{s(off)}$. اثرات پارامترهای مختلف سونوالکتروشیمیایی به صورت زیر است:

۱. شدت سونیک:

افزایش شدت سونیک، باعث از بین رفتن بهتر رسوبها می شود. در نتیجه ذرات شانس کمتری برای رشد خواهند داشت. بنابراین باید شدت بهینه‌ایی برای سونیک وجود داشته باشد و این شدت بهینه جایی است که تمام ذرات از روی سونوالکتروود از بین برود. شدت سونیک بیشتر بر روی رشد بلورها مؤثر نیست. در نتیجه شدت سونیک از یک میزانی نباید بیشتر شود. به طور مثال بیشترین شدت سونیک برای تهیه $CdSe$ 60 wcm^{-2} است. عموماً زمان سونیک ($t_{s(on)}$) طولانی‌تر، اندازه بلورهای کوچک‌تری را بوجود می‌آورد. اگرچه باید توجه شود که سونوالکتروشیمیایی تحت امواج اولتراسوند، ذرات آمورف را تشکیل می‌دهد.

۲. پهنای پالس جریان رسوبگذاری:

پالس رسوبگذاری الکتریکی به طور جداگانه از اثرات امواج سونیک بر روی اندازه ذرات مؤثر است. دانسیته جریان بالاتر باعث افزایش سرعت هسته‌گذاری در هر پالس می‌شود. مدت زمان پالس کوتاه‌تر ($t_{e(on)}$) شانس کمتری را برای رشد ذرات بوجود می‌آورد. به این صورت که اجازه رسوبگذاری مواد جدید بر روی هسته‌های قبلی را نمی‌دهد. در پالس‌های نرمال آبکاری، اندازه بلورها ممکن است با تعداد پالس‌ها افزایش بیابد که وابسته به این است که در هر پالس هسته‌های جدید ایجاد می‌شود و یا این که رسوبگذاری بر روی هسته‌های قبلی اتفاق می‌افتد. در رسوبگذاری سونوالکتروشیمیایی به دلیل اینکه رسوبها پس از هر پالس سونیک از بین می‌روند، بنابراین در هر پالسی هسته‌های جدیدی ایجاد می‌شود. بنابراین اندازه بلورها با کاهش مدت زمان پالس ($t_{e(on)}$) کاهش می‌یابد.

۳. دما:

از چند طریق دما بر روی رشد ذرات مؤثر است که نتیجه تمام آن‌ها، این است که اندازه کوچک‌تر در دمای کم‌تر اتفاق می‌افتد. ساده‌ترین راه تأثیر دما این است که در دماهای پایین‌تر رشد بلور کم‌تر است. در زمان بین پالس‌های سونیک و یا پالس‌های رسوبگذاری می‌تواند ذرات لخته شود و یا این که بر روی بستر مهاجرت کند. اثر دیگر دما از طریق ناپایداری ترمودینامیکی ذرات بسیار ریز است که هرچه ذرات کوچک‌تر باشد، نقطه بحرانی ویژه آن نیز کاهش می‌یابد. این هسته‌ها ممکن است دوباره در محلول حل شوند و یا اینکه ذرات به حدی رشد یابند که به نقطه بحرانی آن افزایش یافته و از نظر ترمودینامیکی پایدار شوند. در نتیجه دمای کم‌تر باعث کاهش رشد ذرات می‌شود.

جندانکن^۱ و همکارانش از تکنیک سونوالکتروشیمیایی برای تهیه نانو و ذرات بلوری استفاده کرده‌اند. آن‌ها نانوذرات نقره را به شکل‌های مختلف مثلاً کروی، میله و دندریت تهیه کرده‌اند. برای تهیه نانوذرات Ag از محلول آبی AgNO_3 که به صورت کمپلکس با NTA درآمده است، استفاده شده است. شکل نانوذرات تابعی از غلظت AgNO_3 و NTA در محلول رسوبگذاری است. در مقاله دیگر از این گروه، نانوذرات آمورف نقره از محلول آبی AgBr در حضور ژلاتین بدست آمده است. در نهایت این گروه از محلول سدیم سلنوسولفات و سرب استات نانوذرات PhSe با اندازه ۱۲ نانومتر را بدست آورده‌اند.

برخی عقیده دارند که محلول سوسپانسیونی نانوذرات را می‌توان به عنوان سوسپانسیونی از الکترودها در نظر گرفت. به این صورت که نانوذرات توسط تکنیک سونوالکتروشیمیایی تشکیل شده و سوسپانسیونی از نانوذرات را بوجود می‌آورد. این نانوذرات موجود در محلول، پتانسیل سونوالکتروود را پذیرفته و به صورت یک قسمتی از الکتروود در می‌آید.

هادس^۲ و همکارانش از طریق این تکنیک ساختارهای شبه فولرن MoS_2 را در دمای اتاق از محلول تیومولیدات تهیه کرده‌اند. باید توجه کرد که رسوبگذاری الکتریکی و یا اولتراسوند ساختارهای آمورفی را بوجود می‌آورد و این در حالی است که ترکیب این دو روش ذرات بلورین ایجاد می‌کند که این ذرات می‌تواند ساختارهای توپی شکل MoS_2 و یا نانولوله‌های MoS_2 باشد. برای توضیح تهیه این ساختارها می‌توان گفت که در مرحله اول ساختارهای آمورف MoS_2 بر روی نوک کاتد سونیک می‌نشینند. در این مرحله MoS_2 می‌تواند کروی و یا مسطح باشد. بلوری شدن MoS_2 آمورف نیاز به دمای بسیار بالا دارد که این دما از طریق انفجار حباب‌ها ایجاد می‌شود.

برای تشکیل نانولوله‌های MoS_2 باید گفت که اگر حباب‌ها در نزدیکی رسوب روی سطح الکتروود منفجر شود. اثر انفجار حباب متقارن است، در نتیجه اجازه تشکیل محصول متقارن مانند نانولوله را می‌دهد.

نتیجه‌گیری این‌که، ترکیب دو فرایند الکتروشیمیایی و اولتراسوند، متغیرهای آزمایشگاهی زیادی را ایجاد می‌کند که باید برای دستیابی به اندازه و شکل دلخواه ذرات، آن‌ها را کنترل کرد. هم‌چنین از این روش برای تهیه ذرات با ساختارهای بسته (شبه فولرن‌ها) و یا ساختارهای لایه‌ای استفاده می‌شود. این ساختارها با سایر تکنیک‌ها مانند الکتروشیمیایی قابل تهیه نیستند.

۱۰-۶. نتیجه‌گیری

روش‌های بسیاری برای تولید نانومواد استفاده
سونوشیمیایی

- ☑ مهم ترین مزیت روش سونوشیمی، ارزان بودن و نیز سرعت بالای تولید آن است.
 - ☑ عدم نیازی به اضافه کردن مواد شیشه در تهیه مواد آمورف
 - ☑ لایه نشانی مواد متخلخل بدون بسته شدن آن‌ها
 - ☑ خصوصیات بهتر این لایه در مقایسه با سایر روش‌ها
 - ☑ رسوب نانومواد مختلف (اکسیدهای فلزی، فلزات و نیمه‌هادی‌ها) بر روی سطوح سرامیکی و مواد پلیمری و تشکیل لایه‌ای چسبان و چگال
 - ☑ تشکیل کرم‌های نانو با میکرو از جنس پروتئین و امکان کپسوله کردن داروها
 - ☑ انجام فرایندهای همگن
 - ☑ برهم کنش تمیز و آلودگی کم‌تر در حین واکنش
 - ☑ ترکیب قدرتمند الکتروشیمی و اولتراسوند
- می‌توان ناشناخته بودن مکانیزم فرایندهای تشکیل نانومواد، در این روش را از معایب آن به شمار آورد.