



عنوان: تهیه نانومواد با روش سل – ژل (۱)

۲- محسن سروری

نویسندگان : ۱- بیژن سرخوش

سیستم جامع آموزش فناوری نانو

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو در راستای تأمین نیازهای آموزشی دانش آموزان و دانشجویان مقاطع و رشته‌های مختلف و سایر علاقه‌مندان به علوم و فناوری نانو اقدام به تدوین سیستم جامع آموزش فناوری نانو نموده است. فایل حاضر، فایل ارائه مقاله ای است که در سایت آموزش فناوری نانو با **جانمایی:**

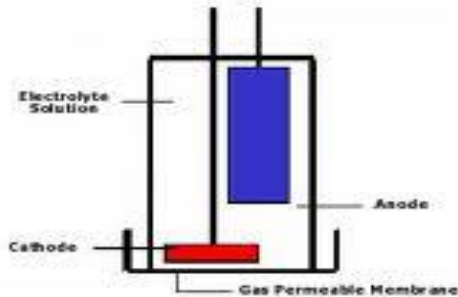
دوره؛ روش های سنتز نانوساختارها

درس؛ روش سل-ژل

جلسه؛ اول

بارگذاری گردیده که به منظور کمک به یادگیری مطالب اصلی توسط کاربر و نیز روان شدن برگزاری کارگاه ها و سمینارهای آموزشی، طراحی شده که در اختیار علاقه‌مندان قرار گرفته است. استفاده از این فایل ها ضمن کمک به یادگیری بهتر مخاطبان، برگزاری سمینارها و کارگاه های تخصصی را برای نهادهای ترویجی آسانتر خواهد نمود.

تهیه نانومواد



□ روشهای معمول تولید نانوذرات:

■ فرآیند سل-ژل (روش محلولی)

■ تراکم بخار خنثی

■ آلیاژسازی مکانیکی یا برخورد با گلوله‌های پر انرژی

■ روش پلاسما

■ روش‌های الکتروشیمیایی

□ همه روشهای ذکر شده برای تولید حجم زیادی از نانو مواد استفاده می‌شوند.

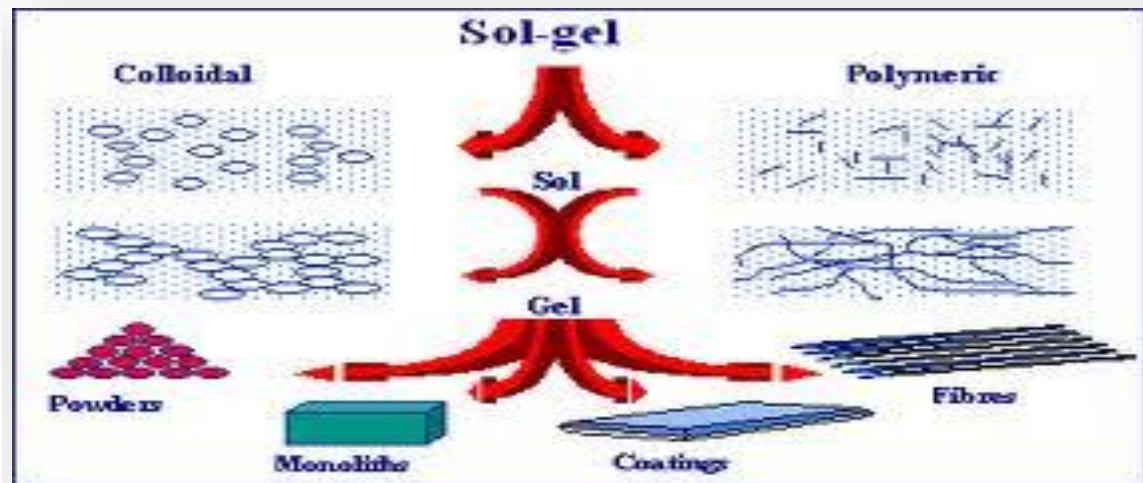
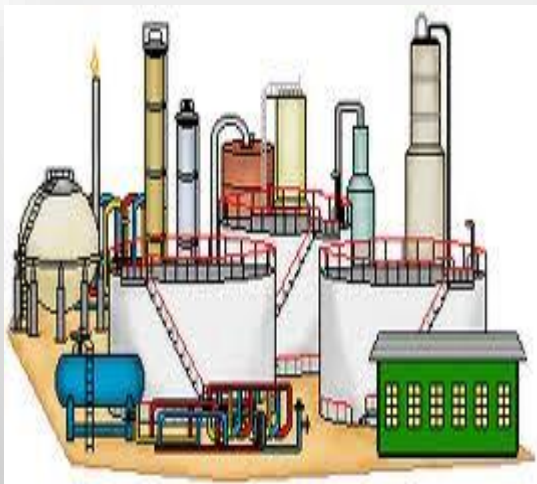
تهیه نانومواد



□ ازمیان روش‌های تولید نانوذرات...

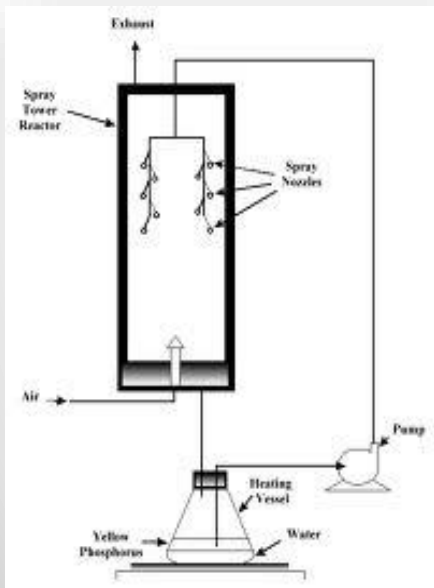
▪ روش سل - ژل دارای محبوبیت و کاربرد صنعتی بالاتری نسبت به روش‌های موجود است.

▪ سل - ژل هم‌اکنون می‌تواند نانو ذراتی با کیفیت بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) را در حجمی زیاد تولید کند.



تهیه نانومواد

- روش سل - ژل قادر است همزمان دو یا چند نوع نانو ذره را با هم تولید کند.
- با این روش با مخلوط کردن پیش ماده‌های سنتز دو یا چند فلز (یا اکسید فلز) مختلف با نسبت‌های معین قادر خواهیم بود که محصولات آلیاژی را در یک مرحله سنتز کنیم.



- روش‌های دیگری که قادر به انجام چنین کاری می‌باشند:



- روش پلاسما
- روش‌های الکتروشیمیایی
- چگالش از فاز
- در مقیاس صنعتی هیچ کدام از روشها قادر به رقابت با روش سل - ژل نیستند.

تهیه نانومواد

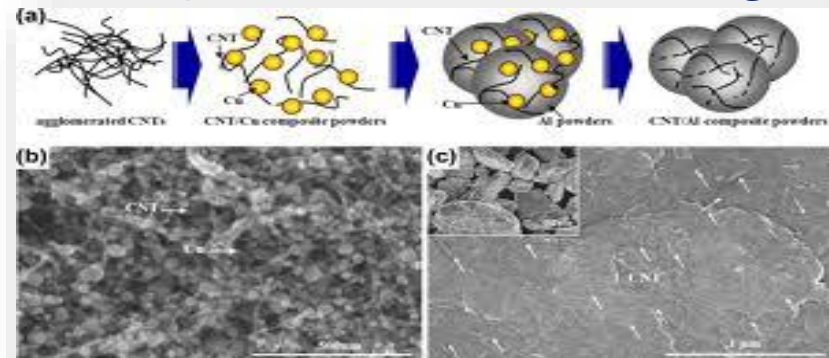
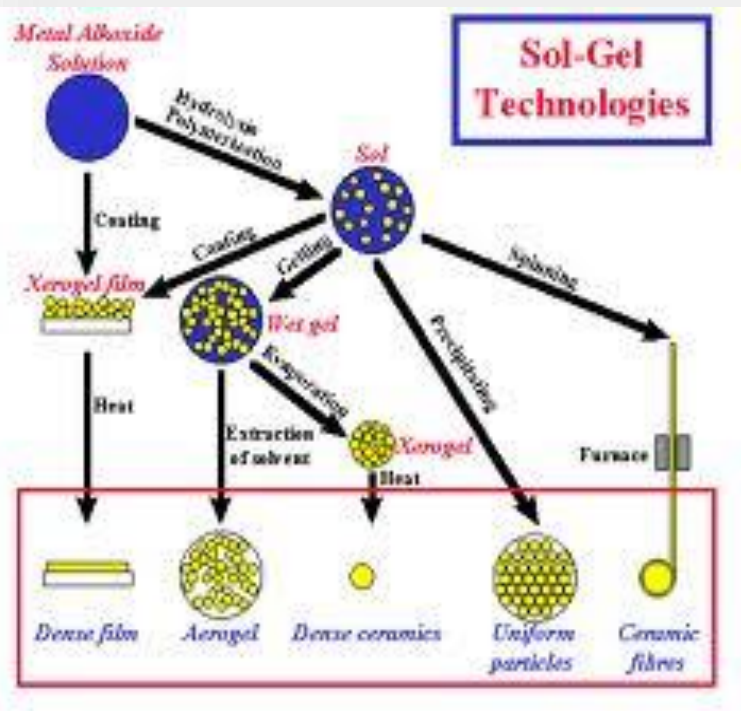
□ روش سل - ژل امکان ساخت کامپوزیتهای بسیار همگن و با خلوص بسیار بالا (با ۹۹.۹۹ درصد خلوص) را فراهم می کند.

□ این روش قادر است نانو مواد سرامیکی و فلزی را در دماهای بسیار پایین تری تولید کند:

▪ حدود ۷۰ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد

□ در روشهای رایج محدوده دمایی بالا است:

▪ بین ۱۴۰۰ تا ۳۶۰۰ درجه سانتیگراد



تهیه نانومواد به روش سل-ژل



□ از دیگر دلایل محبوبیت روش سل - ژل:

□ سنتز در دمای پائین

□ ساده بودن ابزار انجام آن

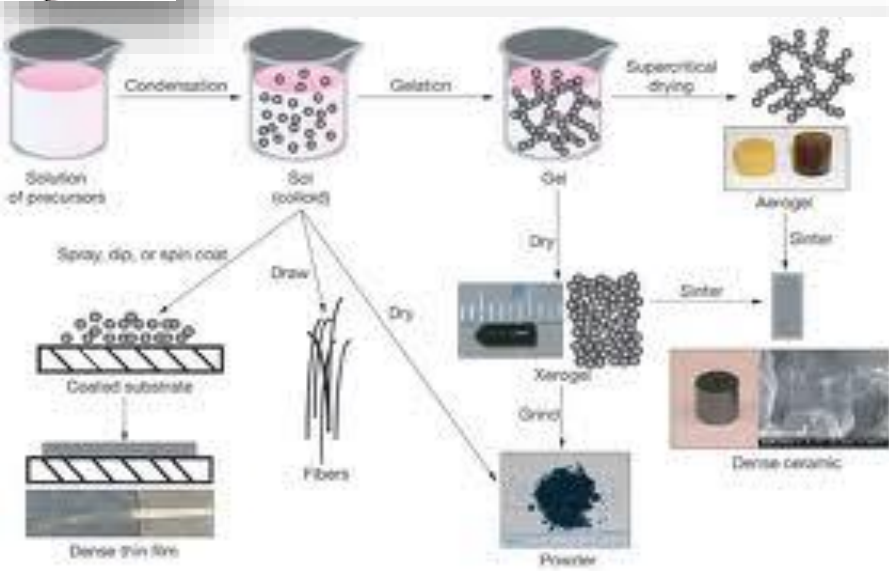
□ تهیه محصولاتی با خلوص بالا

□ راندمان تولید بسیار بالا

□ تولید قطعات اپتیکی با اشکال پیچیده

□ سنتز ترکیبات یکنواخت به صورت اکسیدهای کامپوزیتی

□ امکان طراحی ترکیب شیمیایی و به دست آوردن ترکیب همگن



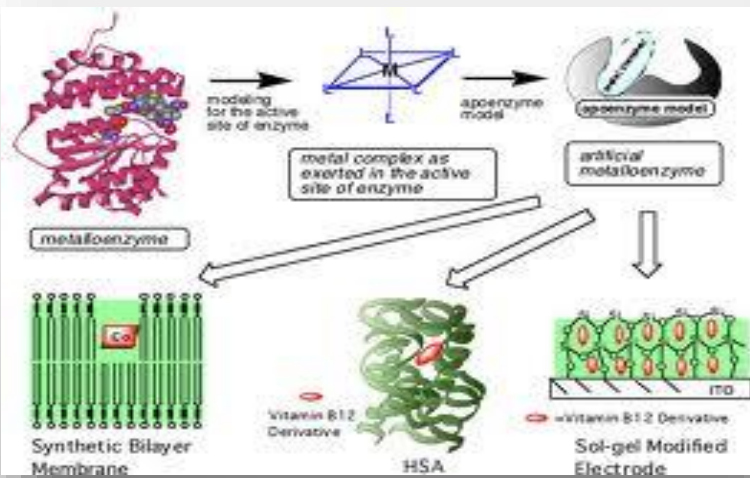
تهیه نانومواد به روش سل-ژل



□ از دیگر دلایل محبوبیت روش سل - ژل:

- امکان استفاده از محصول به اشکال خاص مثل الیاف، آنروژل و پوشش سطوح
- امکان استفاده از این فرایند برای سنتز مواد در حالت بی شکل و به کارگیری آنها جهت لایه‌های نازک
- تولید مواد دارای خواص فیزیکی اصلاح شده مانند ضریب انبساط حرارتی پایین

و جذب اشعه UV کم و شفافیت اپتیکی بالا



تهیه نانومواد به روش سل-ژل

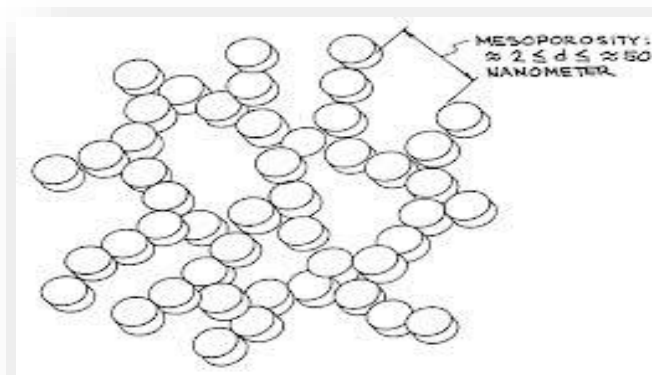
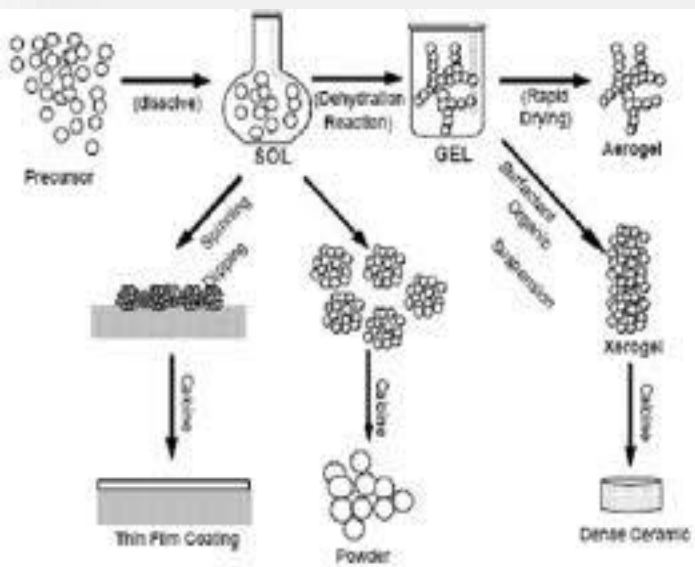


□ از دیگر دلایل محبوبیت روش سل - ژل:

- تولید مواد متخلخل که اجازه غنی شدن با ترکیبات آلی و پلیمری را می دهد.
- واکنش پذیری شیمیایی بالای پیش ماده ها به دلیل انجام فرایند در فاز محلول
- کنترل دقیق ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرهای مرحله اولیه تشکیل سل و

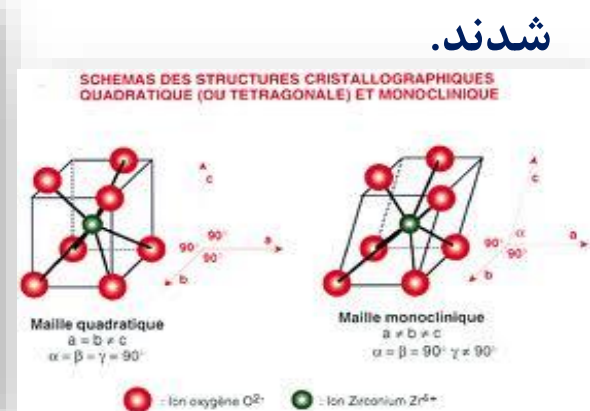
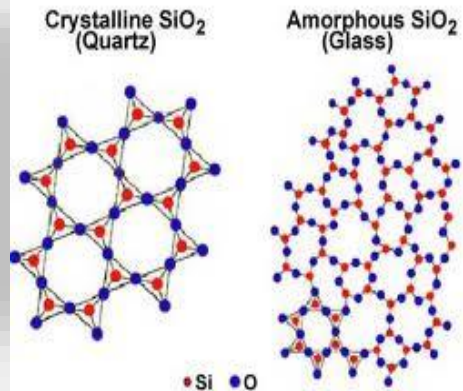
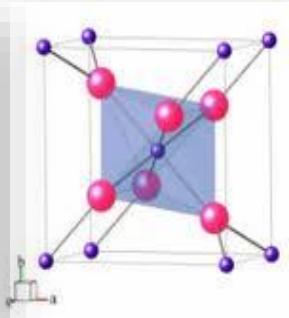
تشکیل شبکه

■ سرمایه گذاری اولیه کم و کیفیت بالای محصولات



روش سل-ژل

- فرآیند سل-ژل روش جدیدی نیست.
- در سال ۱۸۰۰ «ابل من» به طور اتفاقی مشاهده کرد که تتراکلرید سیلیکون (SiCl_4) که در ظرفی رها شده بود، ابتدا هیدرولیز و سپس به ژل تبدیل شد.
- در سال ۱۹۵۰ مطالعات گسترده‌ای در زمینه سنتز سرامیک‌ها و ساختارهای شیشه‌ای با استفاده از این روش آغاز شد.
- با این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند TiO_2 ، SiO_2 ، ZrO_2 سنتز شدند.



روشی سل-ژل

□ آئروژل‌ها یکی از محصولات فرایند سل-ژل هستند.

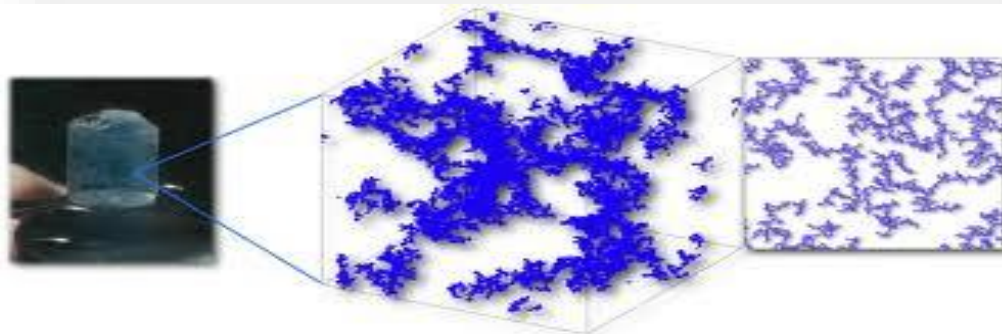
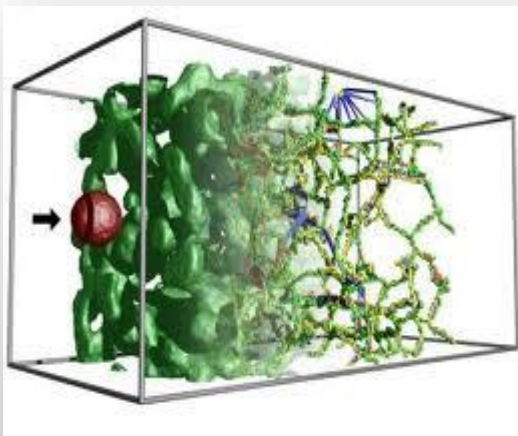
□ ساده‌ترین تعریف از یک آئروژل:

▪ ژلی خشک، که با حذف رطوبت از یک ژل مرطوب به دست آمده باشد.

▪ بسته به شیوه حذف رطوبت، ساختمان این ژل تا حد زیادی ساختار ژل خیس (ژل اولیه) را حفظ می‌کند.

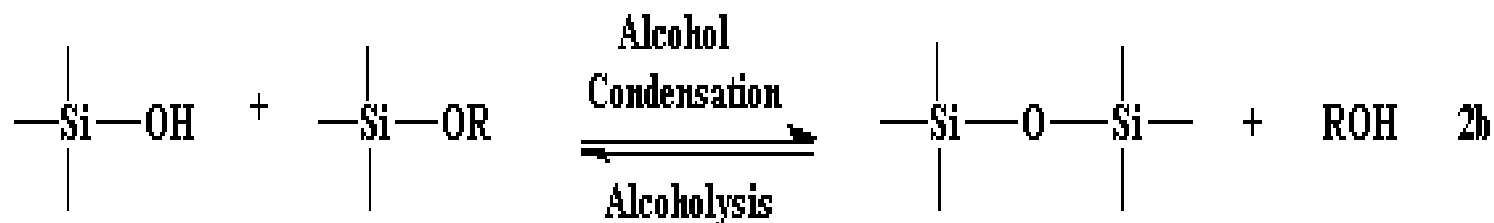
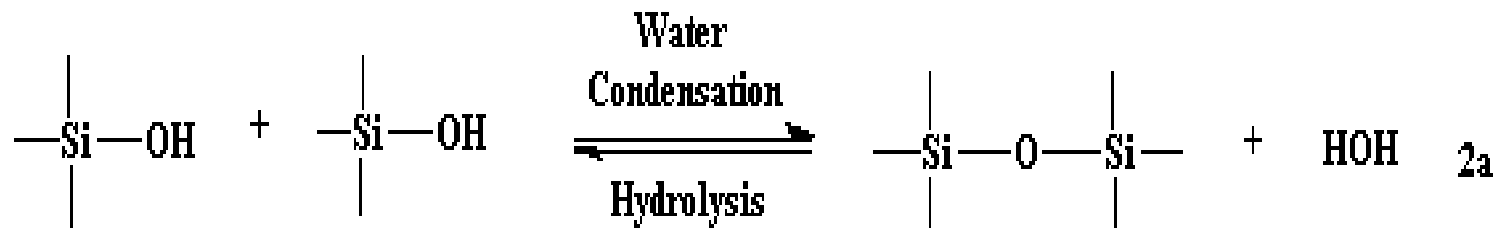
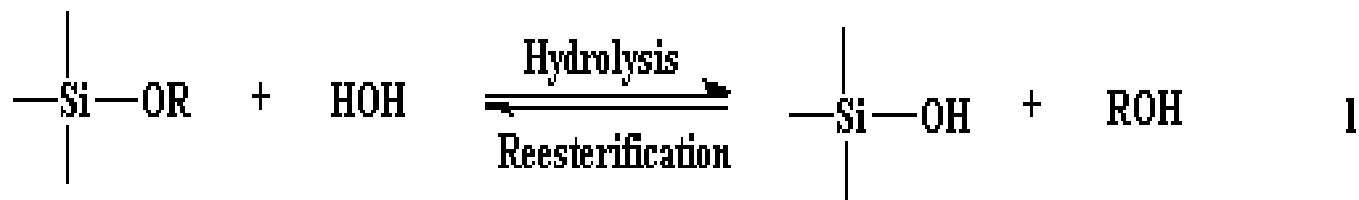
□ ژل خیس را می‌توان با فرایندهای مختلفی آماده کرد.

□ به این روشها عموماً روشهای سل-ژل اطلاق می‌شود.



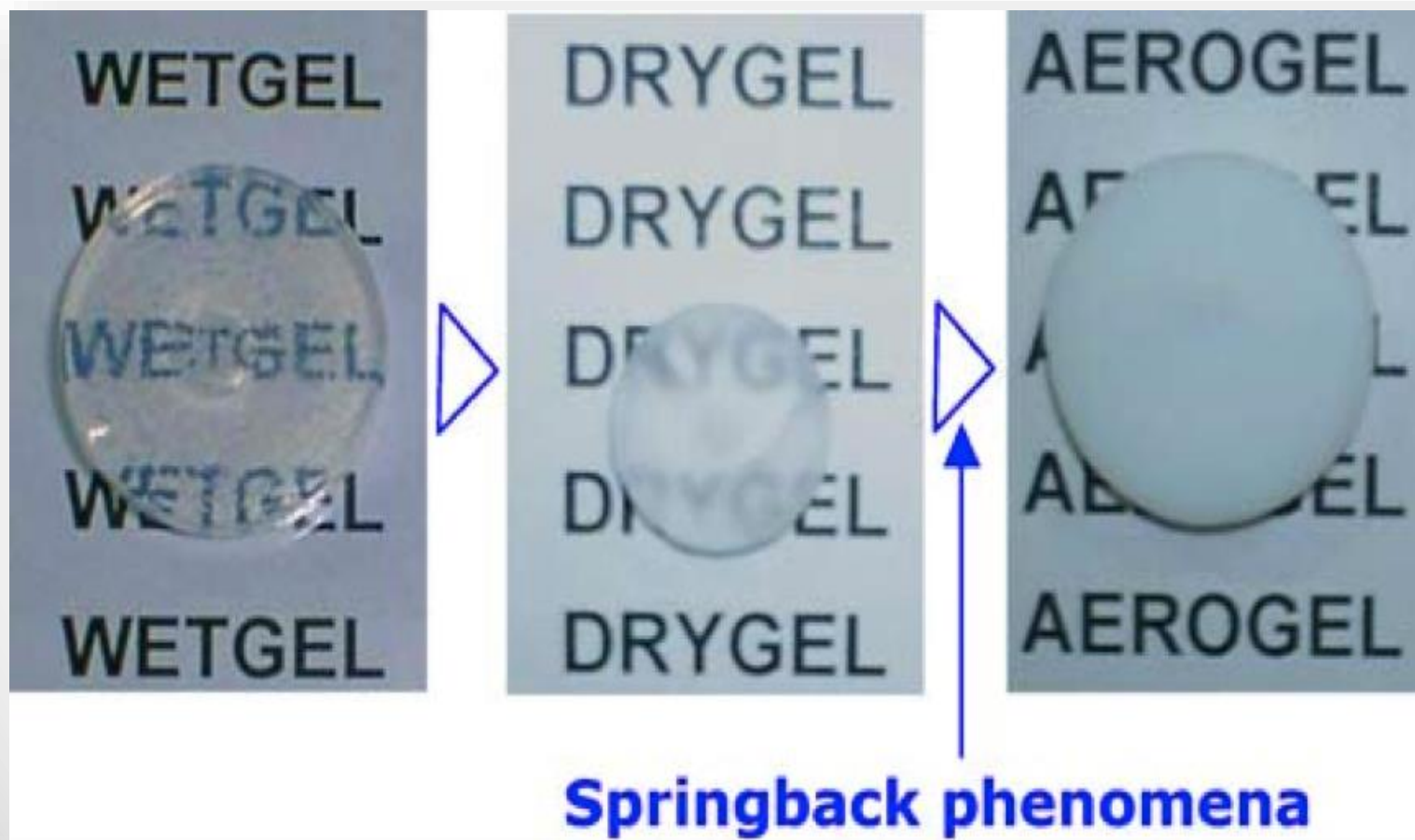
روش سل-ژل

□ واکنش‌های شیمیایی درگیر در روش سل ژل:



روش سل-ژل

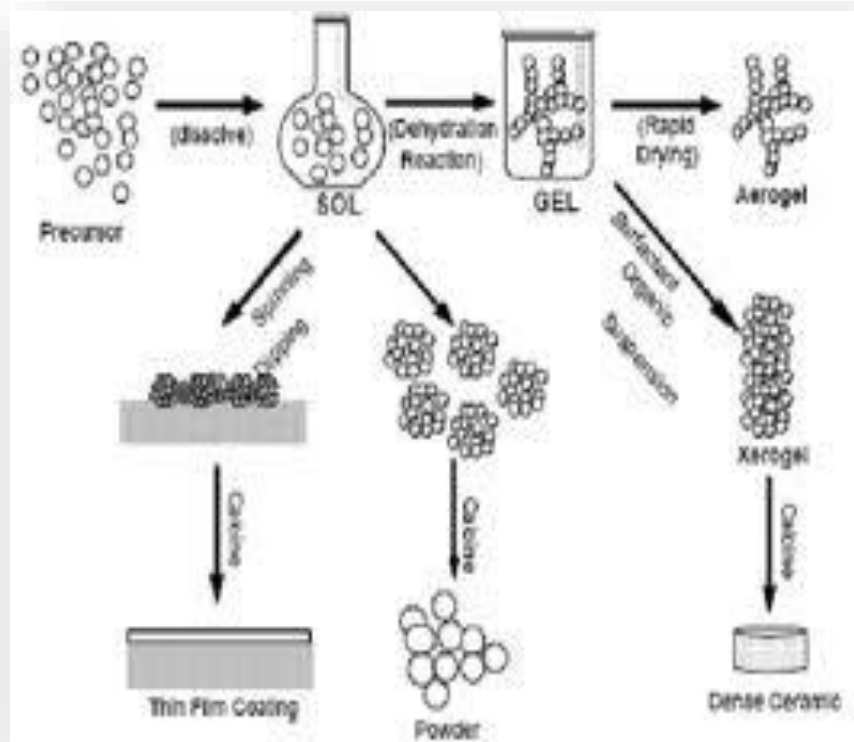
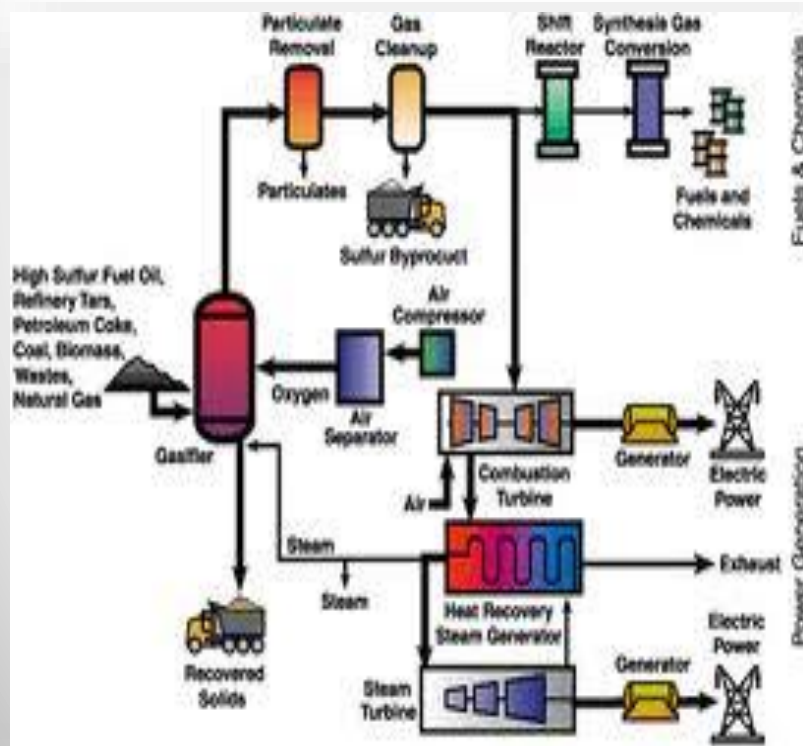
□ ژل خیس، ژل خشک، آئروژل



روش سل-ژل

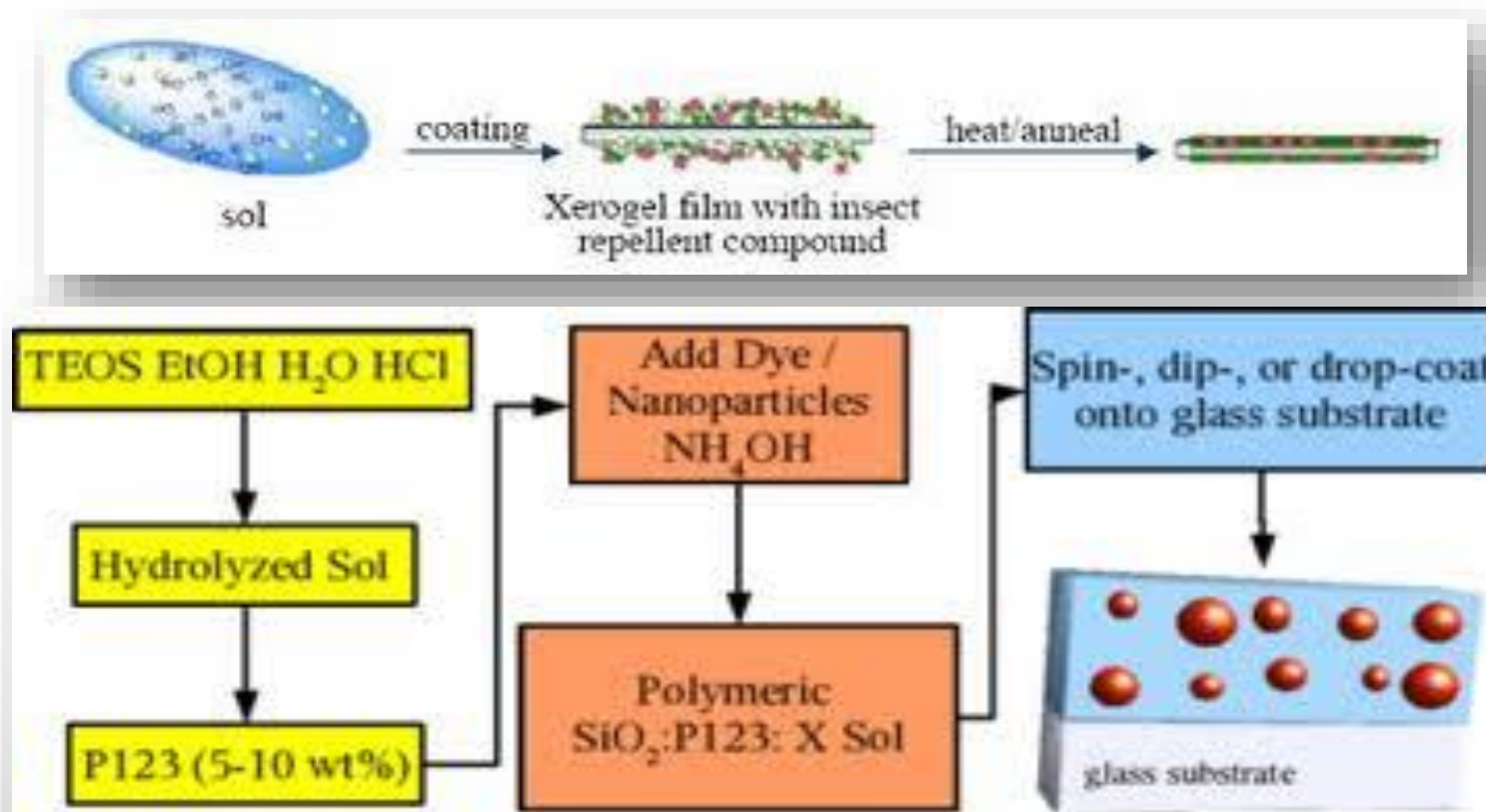
□ در هر فرآیند شیمیایی (Chemical Process) محصول بدست آمده، حاصل واکنش‌های شیمیایی مختلف است.

□ در فرایند سل ژل واکنش‌های مختلفی رخ می‌دهد تا محصول نهایی بدست آید.



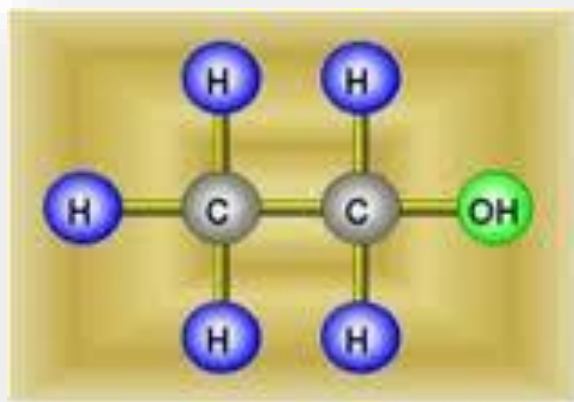
مراحل فرآیند سل ژل

□ برای تولید محصول به روش سل - ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش ها را فراهم نمود.



تهیه محلول همگن (Homogeneous)

- در ابتدا لازم است محلولی همگن شامل حلال و پیش ماده‌هایی که قرار است در طول فرآیند، محصول نهایی را شکل دهند آماده گردد.
- برای این کار ابتدا حلال (آب، الکل، حلال‌های آلی یا نسبتی از آنها) و پیش ماده (Precursor)، در ظرفی حل شده تا محلول همگن حاصل شود.
- گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت‌های معین استفاده شود تا پیش ماده به طور کامل در آن حل و محلول همگن حاصل شود.



تهیه محلول همگن (Homogeneous)

□ مثال:

- برخی از پیش ماده‌های آلی فلزی را ابتدا باید در یک حلال آلی قابل حل در آب حل کرد.
- سپس محلول حاصل را در آب حل نمود.
- در مواردی که پیش ماده مورد نظر نمک فلزی باشد به طور مستقیم در آب قابل حل بوده و نیازی به حلال آلی وجود ندارد.



تهیه محلول همگن (Homogeneous)

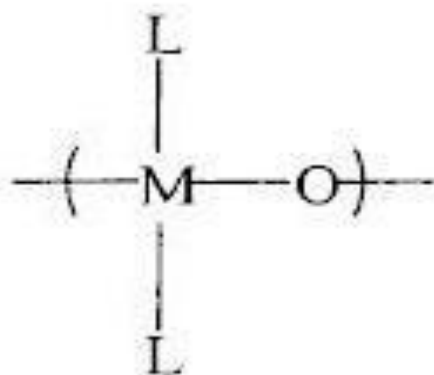
□ پیش ماده‌های آلیکوکسیدی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

□ طریق دیگر پیش برد روش سل - ژل، مسیر کلوئیدی است.

□ آلیکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده روش سل-ژل یک دسته از خانواده

ترکیبات آلی فلزی می‌باشند که شامل...

▪ یک بنیان آلی متصل به یک عنصر فلزی یا شبه فلزی می‌باشند.

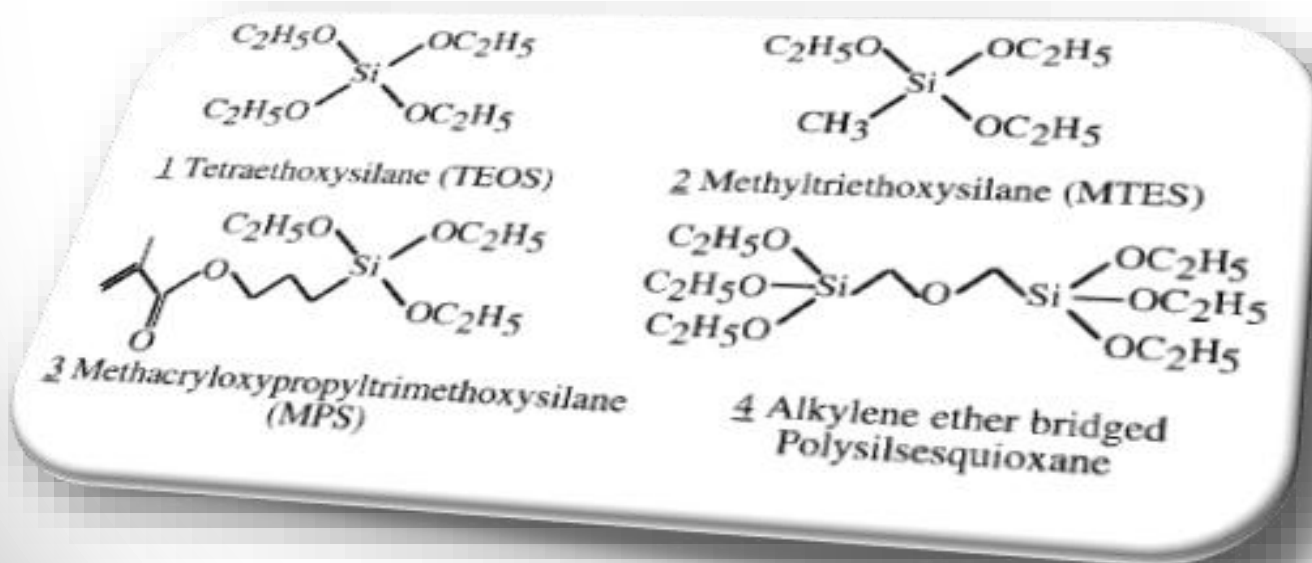


تهیه محلول همگن (Homogeneous)

□ مثالی که اخیراً بسیار مورد مطالعه قرار گرفته تترا اتوکسید سیلسیم یا $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ می باشد.

■ این پیش ماده با نام تترا اتوکسی سیلان (TEOS) نیز شناخته می شود.

■ در شکل زیر چند نمونه از آغازگرها متدوال برای سنتز اکسید سیلسیم آورده شده است.



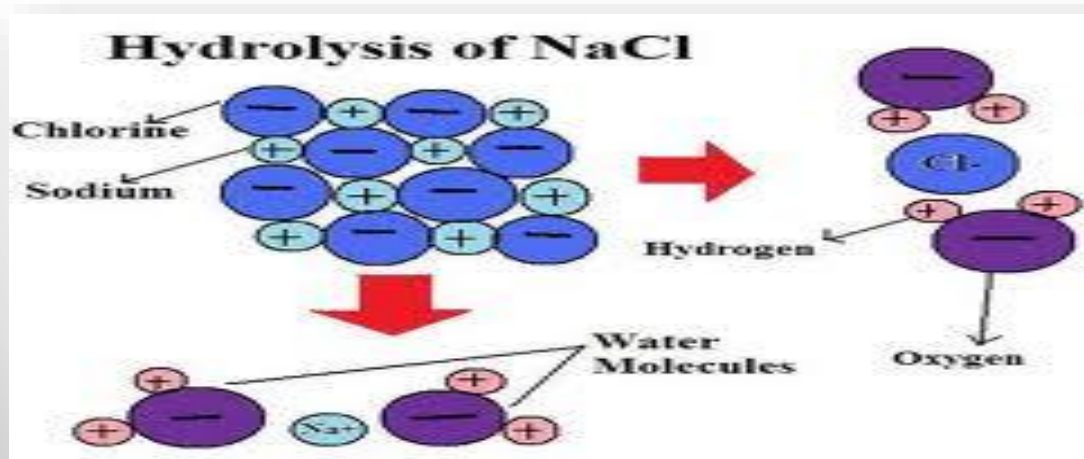
تشکیل سل (Sol)

□ پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد.

□ واکنش هیدرولیز (Hydrolysis) پایه این مرحله است.

▪ کلمه هیدرولیز از ترکیب دو کلمه هیدرو + لیز تشکیل شده و مفهوم آن تجزیه بوسیله آب است.

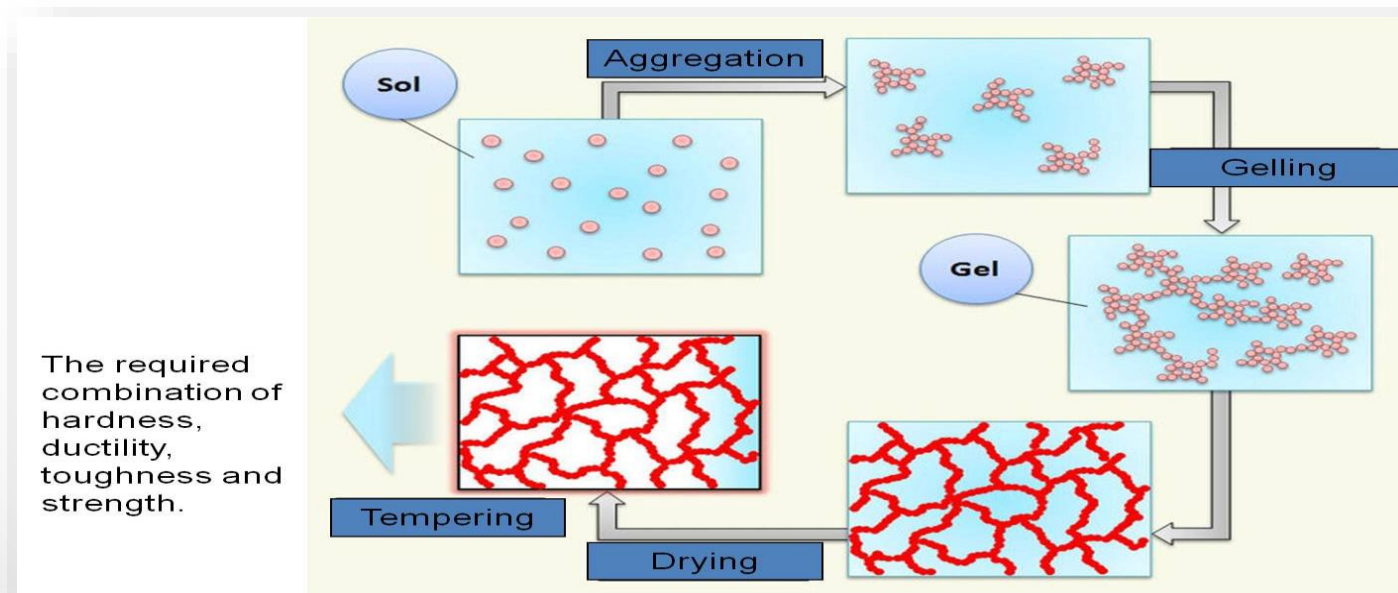
▪ اصطلاح تجزیه به هر موردی اطلاق می‌شود که یک حالت پیچیده به حالتی ساده‌تر تبدیل گردد.



تشکیل سل (Sol)

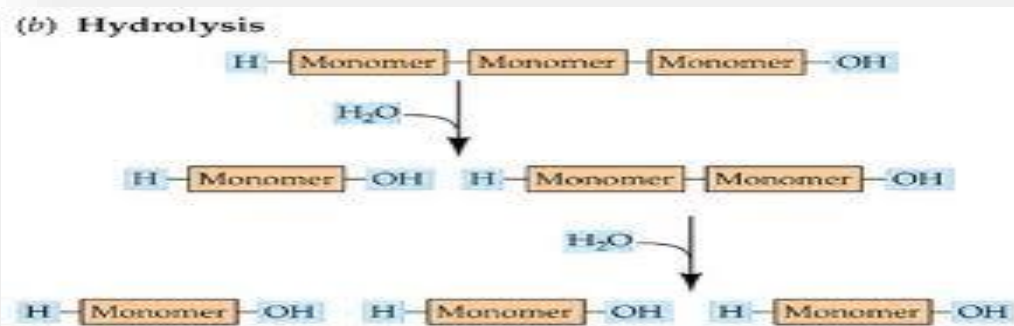
□ در شیمی گاهی آب می‌تواند مولکولی را شکسته و به مولکول‌های ساده‌تری تبدیل کند.

□ به دسته‌ای از واکنش‌ها که در آن آب مولکولی را شکسته (بر اثر یک واکنش شیمیایی) و به مولکول‌های ساده‌تر تبدیل می‌کند هیدرولیز گفته می‌شود.



تشکیل سل (Sol)

- واکنش هیدرولیز چندان پیچیده نیست.
- برای آغاز این فرآیند کمی آب به محیط واکنش افزوده می شود.
- در حالتی که محلول همگن در حلالی فاقد آب تهیه شده باشد.
- حضور آب باعث خواهد شد تا واکنش هیدرولیز بر روی پیش ماده صورت گیرد.
- با فعال شدن پیش ماده، ذرات اکسید فلزی گرد هم آمده و تشکیل ذرات ریز و جامدی می دهند که در حلال پراکنده هستند.
- به چنین ترکیبی سل (به عنوان یک محصول میانی فرآیند) اطلاق می شود.

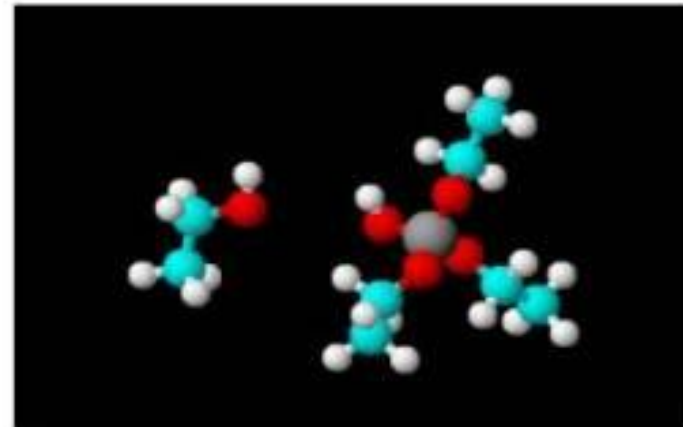
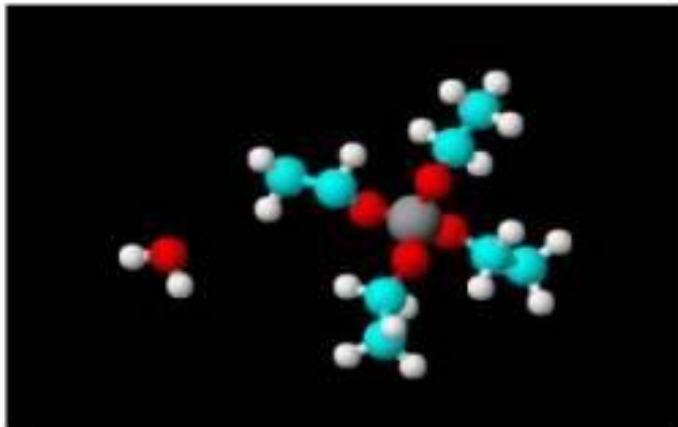


تشکیل سل (Sol)

Hydrolysis:



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



تشکیل سل (Sol)

- سل از کلمه انگلیسی **Solution** به معنای محلول گرفته شده است.
- سل محلولی است کلوئیدی از واکنش دهنده‌های مختلف، (مثل پیش ماده‌ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی‌ها مورد نیاز) که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شوند.
- سل‌ها کمی با محلول‌های حقیقی متفاوت هستند.
- در محلول حقیقی جسم حل شونده به صورت اتم، مولکول و یا یون در حلال به طور یکنواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از 1 nm تجاوز نمی‌کند.
- اگر اندازه ذرات بزرگتر از 100 nm باشد، به تدریج ته نشین می‌شوند (مخلوط سوسپانسیونی).

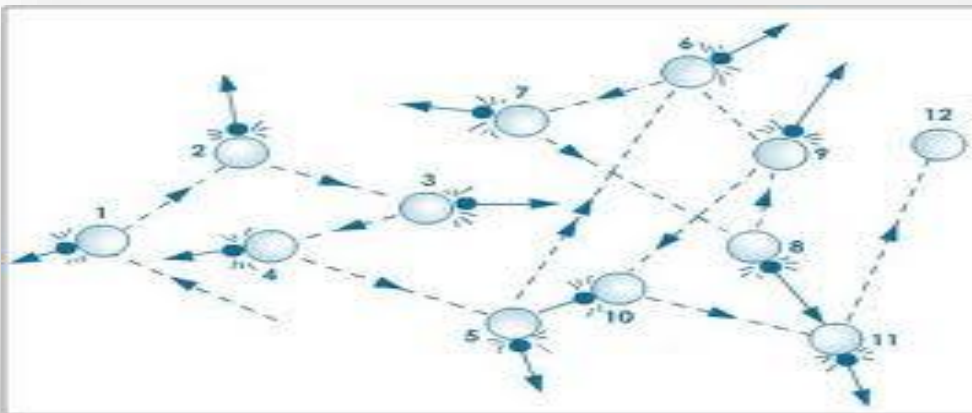
تشکیل سل (Sol)

- اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ متغیر باشد، معمولاً به صورت پراکنده در همه جای مخلوط باقی می ماند که به این گونه مخلوط ها کلویید می گویند.
- سل ها شامل ذرات بسیار ریز (کمتر از 100 nm) پراکنده شده در فاز حلال هستند و محلول یا مخلوط کلوییدی را تشکیل می دهد.
- سل را اینگونه می توان تعریف کرد:
 - " سل مخلوط جامد پراکنده شده در مایعی است که به علت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی (ماه ها) پایدار بماند و ته نشین نشود. "

تشکیل سل (Sol)

□ مهمترین نکته راجع به یک سل خوب و قابل قبول:

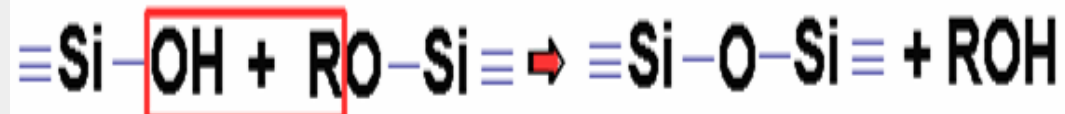
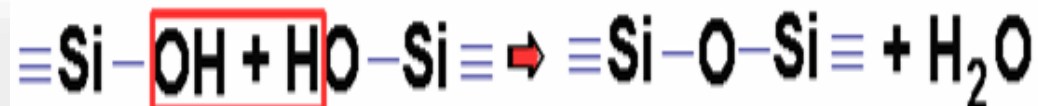
- سل حاصل باید به گونه‌ای تهیه شود که برای ماه‌ها پایدار بوده و رسوب نکند.
- به عبارت دیگر باید اندازه ذرات آنقدر کوچک باشد که حرکات براونی (Brownian Motion) ذرات بر نیروی جاذبه زمین غلبه کرده و ذرات ته نشین نشوند و برای مدت طولانی همگن باقی بمانند.
- اگر سل حاصل دارای چنین ویژگی باشد می‌توان امیدوار بود تا محصولی همگن، خالص و با بازده بالا تولید شود.



تشکیل ژل

□ به منظور تشکیل ژل:

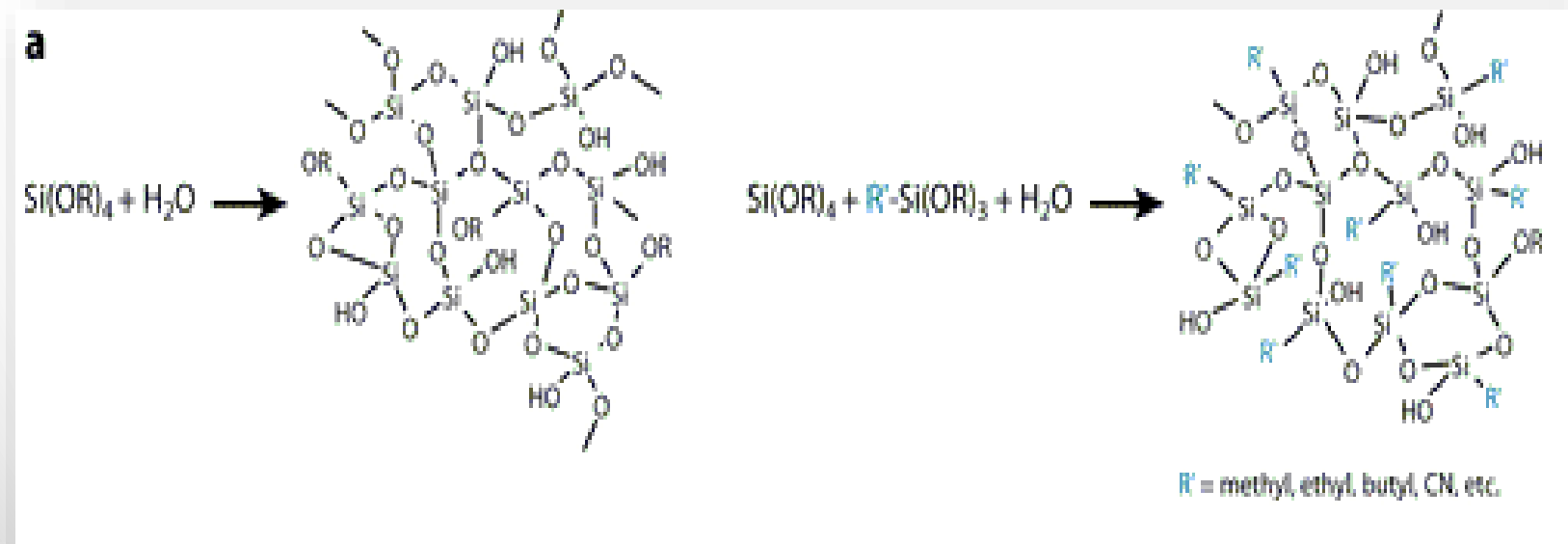
- محلول ساخته شده به نوعی تحریک می‌شود، تا ذرات ریز پراکنده شده، شروع به گردهمایی کنند.
- میان ذرات معلق پراکنده شده در محلول سل، بر همکنش‌هایی (فیزیکی و شیمیایی) ایجاد می‌شود.
- این ذرات به صورت واحدهایی متشکل از چند ده هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول سه بعدی بی نهایت بزرگ می‌دهند.



تشکیل ژل

□ این مولکولهای سه بعدی نوعاً تمام حجم ظرف واکنش را به خود اختصاص می‌دهند.

□ این مولکول غول پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می‌اندازد و ژل خیس (Wet Gel) نام دارد.



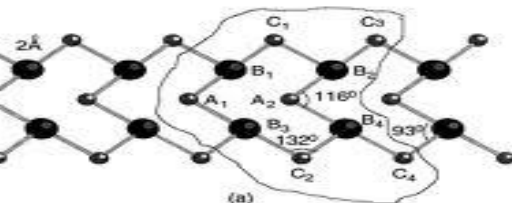
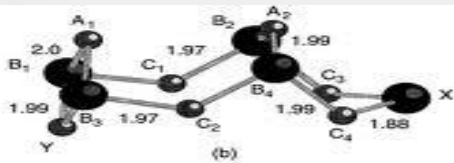
تشکیل ژل

□ برای تولید ژل خیس نیازمند تحریک محلول سل هستیم.

□ این تحریک می‌تواند با استفاده از معرف مناسب (آب خالص یا آب به همراه NaOH, HCl) انجام شود.

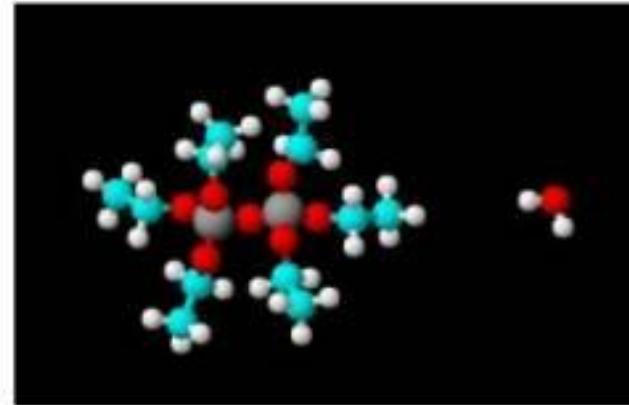
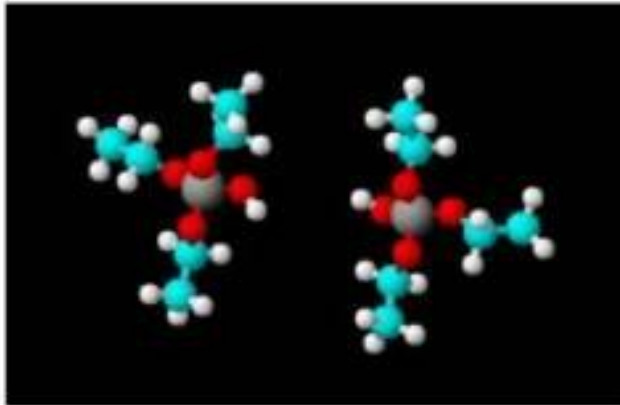
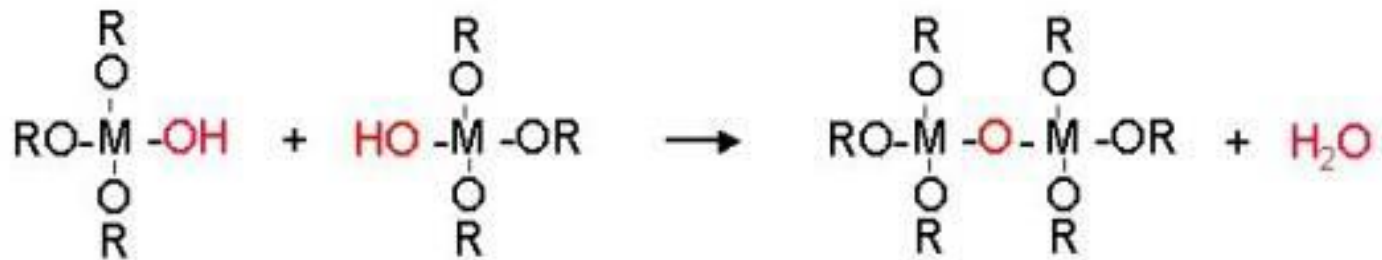
□ مرحله تبدیل سل به ژل که توسط واکنشهایی موسوم به تراکم کنترل می‌شوند، یک واکنش بسپارش معدنی (Inorganic Polymerization) به شمار می‌رود.

□ محصول نهایی شبکه اکسیدی حاوی خوشه‌های اکسید فلزی M-O-M است.



تشکیل ژل

Condensation:



تشکیل ژل

- ژل در نهایت به شکل محلول ساخته می شود.
- در مرحله بعد می بایست حلال از ژل جدا شود تا فرآیند تکمیل شود.
- ژل ها انواع مختلفی دارند، که هر کدام خصوصیات و کاربردهای مخصوص به خود را دارند.
- اسامی، ویژگی ها و کاربردهای ژلها بسته به موارد زیر متفاوت خواهد بود:
 - نوع حلال مورد استفاده
 - نوع روش خشک کردن

بحث و نتیجه گیری

□ روش سل ژل، روش ارزان و قابل دسترس برای تولید در حجم صنعتی است.

□ در این روش...

▪ یک محلول سل شفاف و پایدار ساخته می شود.

▪ طی فرآیند هیدرولیز به ژل تبدیل می شود.

▪ در پی تراکم به محصول ژل خیس می رسیم.

▪ با یکی از روشهایی که برای خشک کردن ژل خیس وجود دارد، ژل را خشک کرده

و به محصول نهایی که یک ساختار جامد متخلخل است، می رسیم.

□ نحوه خشک کردن بستگی مستقیم به نوع محصول و ویژگی های آن دارد.

مشارکت در توسعه سیستم جامع آموزش فناوری نانو

سیستم جامع آموزش فناوری نانو با مشارکت دانشجویان و علاقه مندان در مقاطع دکتری و کارشناسی ارشد گرایش های مختلف فناوری نانو و سایر رشته های مرتبط با این فناوری نوین در حال توسعه است. لذا از تمامی اساتید، دانشجویان، متخصصین و علاقه مندان تقاضا می گردد نظرات، پیشنهادات و انتقادات خود را به منظور توسعه هر چه بهتر این سیستم با سایت آموزش فناوری نانو در میان بگذارند.



Edu@nano.ir

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
کارگروه ترویج و فرهنگ سازی عمومی

| پایان |



Edu@nano.ir