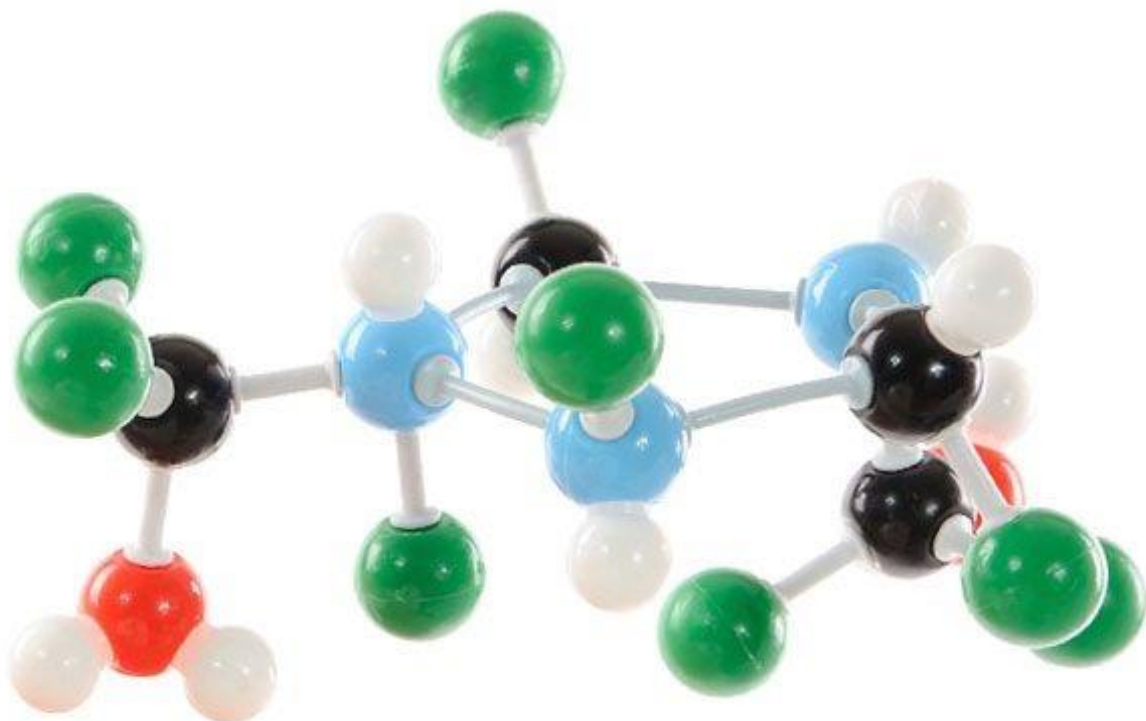


(۱) اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی



سایت آموزش فناوری نانو

<http://edu.nano.ir/paper/261>

سنتز شیمیایی نانوذرات در برگیرنده روش‌های ترسیب محصول از محلولی حاوی پیش‌ماده‌هاست. ترسیب محصول (و به اکسایش-کاهش، گرماکافت، آب‌کافت، (صورت ویژه فرآیندهای سنتز هم‌رسوبی) بر پایه واکنش‌های رسوبی (جان‌شینی، بسپارش و تراکم اتفاق می‌افتد. این واکنش‌ها به صورت مختصر در این مقاله معرفی شده‌اند.

۱- روش‌های سنتز شیمیایی

در بسیاری از سنتزهای نانو، هدف تهیه نانوذرات تک‌پخش [1] است. همچنین یک روند سنتز زمانی ارزشمند است که تغییرات در اندازه ذرات محصول کمتر از ۵% باشد. نانوذراتی که گستره اندازه محدود دارند، خصوصیات همگن و ویژه‌ای را از خود نشان می‌دهند. تنها چنین نانو ساختارهایی این قابلیت را دارند که به طور گسترده در محصولات صنعتی به کار روند. از این رو ارائه روش‌های سنتز نانومواد در مقیاس بالا که منجر به تولید ذرات تک‌پخش و همگن می‌شوند بسیار قابل توجه است. به طور کلی سنتزهای شیمیایی روش‌هایی را در بر می‌گیرند که شامل رسوب‌گیری از فاز مایع (یا محلول) است. این روش‌ها در مقابل روش‌های مکانیکی سنتز نانومواد (معمولاً رویکردهای بالا به پایین) و روش‌های فیزیکی (معمولاً روش‌های سنتز از فاز گازی) قرار می‌گیرند. در برخی متون این روش‌ها با نام روش‌های سنتز تر یا مرطوب [2] و یا سنتز از فاز محلول [3] نام‌گذاری می‌شوند. می‌توان گفت که در این حالت گونه‌های محلول به فرم شیمیایی نامحلول (یا کم‌محلول) تبدیل می‌شوند. روش‌های شیمیایی سنتز نانومواد، از آن جهت که از رویکردهای پایین به بالا محسوب می‌شوند، توانایی مهندسی نانو ساختار و همچنین اصلاح سطح را فراهم می‌آورند. همچنین روش‌های سنتز از فاز محلول همانند روش‌های فیزیکی (و برخلاف بسیاری از روش‌های مکانیکی)، علاوه بر نانوپودرها قابلیت ساخت لایه‌نازک با فناوری‌نانو را نیز دارا می‌باشند. این در حالی است که روش‌های شیمیایی در مقایسه با روش‌های فیزیکی اساساً به امکانات ساده‌تر و ارزانه‌تری نیازمندند که این خود یک مزیت عمده در مقیاس تحقیقات آزمایشگاهی و همچنین تولیدات صنعتی محسوب می‌شود.

روش‌های تخریب حرارتی،^[۴] سولوترمال و هیدروترمال^[۵]، سنتز در میکرومولسیون یا مایسل معکوس، سل-ژل و روش‌های ترسیب شیمیایی از این دسته‌اند.

۲- روش ترسیب شیمیایی^[۶]

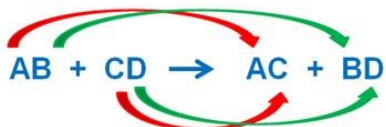
می‌توان گفت که روش ترسیب شیمیایی، اصلی‌ترین و جزء اولین‌ها در میان روش‌های شیمیایی ساخت نانوذرات است. این روش گاه به طور دقیق‌تر روش هم‌رسوبی^[۷] نیز نامیده می‌شود، چرا که هم‌رسوبی فرآیندی است که در آن یک‌ماده محلول در محیط به یک ساختار نامحلول تبدیل می‌شود. اصول این روش سنتزی در بسیاری از روش‌های دیگر سنتز از فاز محلول نیز تکرار می‌شود. به طور عمومی، تشکیل محصولات کم‌محلول از فاز آبی اساس این روش است. فرآیند رسوب‌گیری شیمیایی مراحل هسته‌زایی و رشد را در بر دارد. کنترل همین دو مرحله است که منجر به تولید محصولات با کیفیت می‌گردد. بسیاری از ترکیباتی که با این روش (خصوصاً در دماهای پایین ایجاد می‌شوند)، حالت بی‌شکل (آمورف) دارند. لذا برای به‌دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن یا بازپخت ضروری است. هرچند چنین فرآیندهای حرارتی ثانویه‌ای می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کیفیت ذرات محصول شوند. از همین رو تهیه ذرات تک‌پخش با روش ترسیب شیمیایی به سختی مهیا می‌شود.

۳- واکنش‌های شیمیایی در سنتزهای نانو

اساس روش‌های شیمیایی تر جهت سنتز نانوذرات، بسیاری از واکنش‌های شیمیایی پایه‌ای است. همانگونه که ذکر شد، بسیاری از این واکنش‌ها در نهایت منجر به رسوب دادن ذرات جامد از فاز محلول می‌شوند. گاه این واکنش‌ها به صورت کلی فرآیندهای سنتزی هم‌رسوبی نامیده می‌شود. این‌ها مواردی همچون واکنش‌های رسوبی^[۸]، اکسایش-کاهش^[۹] و فرآیندهایی همچون آب‌کافت^[۱۰]، گرم‌کافت^[۱۱]، بسپارش^[۱۲] و تراکم^[۱۳] را شامل می‌شود. در زیر هر یک از این واکنش‌ها به‌صورت مختصر آورده شده است.

۳-۱- واکنش‌های رسوبی

زمانی که غلظت ترکیب از حلالیت آن فراتر می‌رود، ماده شروع به رسوب کردن می‌کند. گاه رسوب‌گیری در شرایط فوق اشباع صورت می‌گیرد. معمولاً واکنش‌های جانشینی متقابل می‌توانند منجر به تولید جامد یونی کم‌محلول شوند که محصول رسوبی را ایجاد می‌کند. گاه این واکنش به‌طور ساده واکنش جانشینی دوگانه خوانده می‌شود. در زیر شمای کلی واکنش جانشینی دوگانه و واکنش بین نمک نیترات نقره و سدیم کلرید به عنوان یک مثال آورده شده است:



در اینجا کلرید نقره کم محلول است و تقریباً به محض تولید در محلول، رسوب می‌کند (که با حرف (S) در معادله نمایانده شده است). محصول سدیم نیترات که با (aq) در معادله نمایانده شده، در محیط آبی محلول است و به صورت یون‌های مجزای Na^+ و NO_3^- وجود دارد. در اصل می‌توان گفت که این یون‌ها تنها نقش همراه^[۱۴] یا ناظر^[۱۵] را داشته‌اند و خود در واکنش شرکت نکرده‌اند. با حذف یون‌های ناظر می‌توان واکنش کلی را به‌صورت زیر نوشت:

در این جا یون های نقره و کلرید (بر خلاف کاتیون سدیم و نیترات) تنها در غلظت بسیار پایین می توانند در کنار یکدیگر در محلول آبی حضور داشته باشند و سریعاً تشکیل رسوب می دهند. از طرف دیگر در جهت عکس معادله بالا می توان گفت که رسوب کلرید نقره به میزان کم در محیط آبی محلول است و یون های نقره و کلرید آزاد کمی بر اثر انحلال ناچیز آن در محیط ایجاد می گردد. یک واکنش جانشینی ترسیمی ساده با در نظر گرفتن ضرایب استوکیومتری می تواند به صورت زیر بیان شود:

رابطه تعادل ترمودینامیکی بین محصول و اجزای تشکیل دهنده و واکنش بالا بر حسب غلظت (به جای فعالیت) با عبارت حاصلضرب حلالیت بیان می گردد:

عبارات درون براکت نشان دهنده غلظت گونه های A و B می باشند. مقادیر K_{sp} و در نتیجه حلالیت برای برخی ترکیبات از جمله هیدروکسیدها، کربنات ها، آگزالات ها [17] و کلکوژناید ها [18] در حلال آبی کوچک می باشد. مقادیر حاصلضرب حلالیت در جداول مربوطه در کتاب های شیمی تجزیه آورده شده است.

۳-۲- واکنش های اکسایش-کاهش

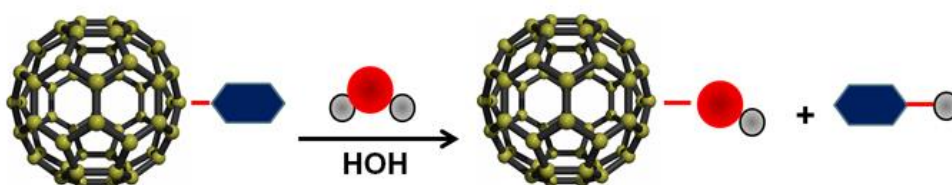
همانگونه که در بالا ذکر شد، هر چند واکنش های جانشینی دوگانه می توانند منجر به تشکیل ترکیبات کم محلول شوند، اما واکنش های دیگری نیز ترکیبات کم محلول را فراهم می آورند. واکنش های اکسایش-کاهش با تغییر در عدد اکسایش اجزاء به کار رفته در واکنش همراه هستند (برای مرور بر مفهوم اعداد اکسایش می توانید به کتب شیمی عمومی مراجعه نمایید). برای تهیه فرم نامحلول از یون فلزی در محیط آبی به طور معمول از واکنش کاهش استفاده می شود. نیمواکنش احیای فلز در زیر آورده شده است:

الکترون (ne^-) در معادله بالا می تواند از اکسیداسیون یک عامل کاهنده شیمیایی فراهم می شود. در اصل همیشه در یک فرآیند اکسایش-کاهش شیمیایی، دو ترکیب شیمیایی در کنار یکدیگر اکسید و احیا می شوند. ترکیبی که اکسید می شود الکترون آزاد می کند و لذا کاهنده نامیده می شود. در مقابل می توان گفت که ترکیب دوم (در اینجا یون فلزی به عنوان اکسنده) باعث اکسیداسیون عامل کاهنده می شود. اینکه دو ماده در کنار یکدیگر در طی یک فرآیند اکسید و احیا نقش الکترون دهنده و الکترون گیرنده را بازی کنند به پتانسیل استاندارد الکترودی [19] (E°) مربوط است. این کمیت (E°) در اصل شاخصی از تمایل ترکیب شیمیایی جهت گرفتن و یا آزاد کردن الکترون است که از جداول مربوطه در کتب شیمی تجزیه قابل استخراج است.

۳-۳- فرآیند ابکافت

در فرآیند آب‌کافت، با افزایش یک مولکول آب در ساختار مولکول شیمیایی، شکست در پیوند خاصی از مولکول اولیه اتفاق می‌افتد. به‌بیان ساده‌تر با دخالت یک‌مولکول آب، مولکول اولیه (معمولا) به دو بخش می‌شکند. در بسیاری موارد مولکول آب نیز خود می‌شکند و هر جزء آن به بخشی از مولکول اولیه متصل می‌شود. حتی در محیط آبی خالص نیز، آب به یون‌های هیدروکسید (Hydroxyl, OH⁻) و هیدرونیوم (O⁺Hydronium, H⁺) تفکیک می‌شود. گاه یون‌های هیدرونیوم به راحتی به صورت یون پروتون (Proton, H⁺) نمایش داده می‌شوند. واکنش تفکیک مولکول‌های آب در زیر آمده است:

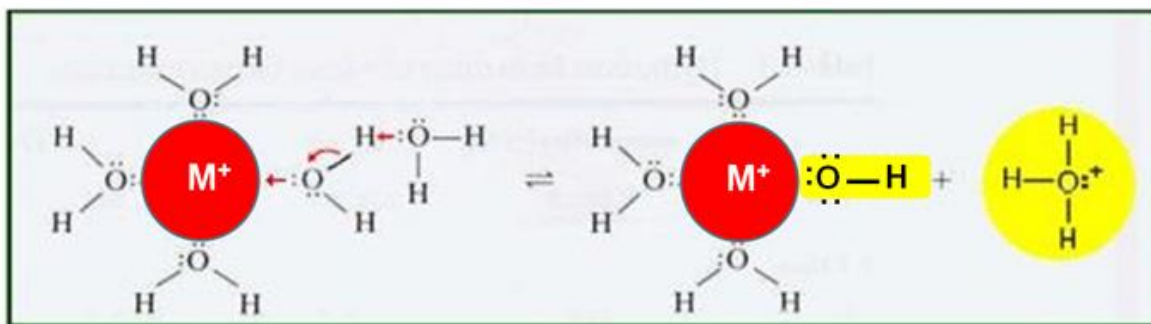
همچنین شکل ۱، فرآیند آب‌کافت را برای یک مولکول بزرگتر نشان می‌دهد.



شکل ۱- شمایی از

فرآیند آب‌کافت یک گروه عاملی بر سطح ابرمولکول فولرن

آب‌کافت یکی از مراحل پایه‌ای در روش سنتزی سل-ژل است. این فرآیند به طور گسترده‌تر در مقاله اختصاصی "سنتز نانوذرات با روش سل-ژل" آورده شده است. همچنین فرآیند آب‌کافت در بسیاری موارد در مورد کاتیون‌های فلزی اتفاق می‌افتد. شمایی از این فرآیند در شکل زیر (شکل ۲) آمده است:



شکل ۲- فرآیند آب‌کافت برای یون‌های فلزی

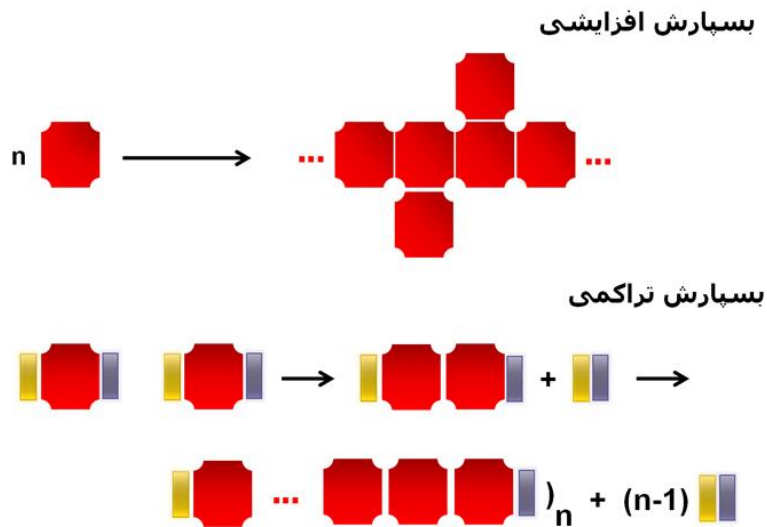
در این مورد یون فلزی آب‌پوشیده [۱۹] معمولا در نهایت (بسته به pH محیط) به هیدروکسید فلز تبدیل می‌گردد. در بسیاری موارد، هیدروکسید فلزی پیش‌ماده مناسبی برای سنتز اکسیدهای فلزی است. تبدیل هیدروکسید به اکسید فلزی معمولا با فرآیندهای تخریب حرارتی صورت می‌گیرد. تبدیل مستقیم تیتانیوم کلرید (TiCl₃) به اکسید تیتانیوم (TiO₂) بر اثر آب‌کافت در حضور OH⁻/NH⁺ اتفاق می‌افتد.

۴-۳- فرایند گرماکافت

واکنش گرماکافت یا گاه تحت عنوان تخریب حرارتی، به تخریب شیمیایی و برگشت‌ناپذیر یک ماده در دمای بالا اطلاق می‌شود. اگر محصول باقی‌مانده از این فرآیند یک رسوب جامد باشد (مانند فرآیند تخریب حرارتی کمپلکس‌های فلز-آلی کربونیل فلزات)، می‌تواند به عنوان رویکردی جهت سنتز نانومواد مورد بررسی قرار گیرد. مقاله "سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی" به‌طور مناسبی این مبحث را پوشش داده است.

۵-۳- فرایند بسپارش

در طی فرآیند بسپارش (پلیمریزاسیون)، مولکول‌های اولیه با پیوند شیمیایی به‌یکدیگر متصل شده و یک درشت‌مولکول را ایجاد می‌کنند. به مولکول‌های اولیه تک‌پار [۲۰] و به مولکول نهایی بسپار [۲۱] می‌گویند. فرآیندهای بسپارش می‌توانند افزایشی [۲۲] و یا تراکمی [۲۳] باشند. در فرآیند بسپارش افزایشی، مولکول‌های اولیه به سادگی به یکدیگر افزوده می‌شوند اما در بسپارش تراکمی این اضافه‌شدن با از دست دادن مولکول‌های ساده (مثل آب، الکل و ...) همراه است. شکل ۳ هر دو نوع فرآیند بسپارش را نمایش می‌دهد:



شکل ۳- شمایی از واکنش‌های بسپارش

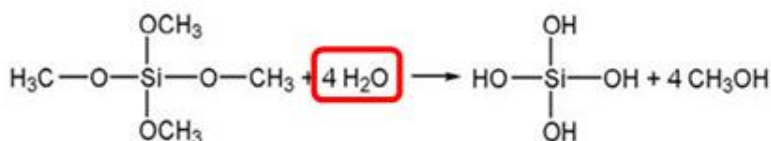
افزایشی و بسپارش تراکمی

نانوذرات پلیمری به‌خصوص در نانوپزشکی با استقبال فراوانی مواجه شده‌اند و این به دلیل زیست‌سازگاری و کاربرد گسترده آن‌ها در فرآیندهای انتقال دارو [۲۴] می‌باشد.

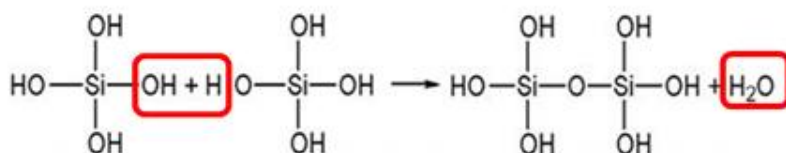
۶-۳- فرایند تراکم

به‌طور کلی در فرآیند تراکم با اتصال مولکول‌های تک‌پار به یک‌دیگر، مولکول‌هایی به‌عنوان محصول جانبی ایجاد می‌شوند. اگر مولکول آزاد شده آب باشد، این فرآیند عکس واکنش آب‌کافت به‌حساب می‌آید (در فرآیند آب‌کافت، بر اثر جذب آب، پیوند شیمیایی در مولکول شکسته می‌شود و در فرآیند تراکم، تشکیل پیوند باعث آزادسازی مولکول آب می‌شود). این فرآیند پایه‌ای‌ترین مرحله در فرآیند سل-ژل است. معمولاً این مرحله هم‌زمان و یا پس از فرآیند آب‌کافت اتفاق می‌افتد و منجر به تشکیل ساختارهای درشت‌مولکول به‌عنوان محصول می‌شود. بر اثر این پدیده، محلول اولیه (سل) به مرور دارای گرانشی بیشتر می‌شود و به‌سمت فاز جامد حرکت می‌کند. معمول‌ترین مثال از این روند فرآیند تراکمی گروه‌های سیلانول (Si-OH) و تشکیل شبکه SiO_2 می‌باشد. گروه‌های سیلانول خود حاصل آب‌کافت گروه‌های آلکوکسید (Si-OR) است. در شکل زیر این واکنش آورده شده است.

**واکنش
آب کافت**



**واکنش
تراکم**



شکل ۴- واکنش تراکم و آب‌کافت به‌عنوان پایه‌ای‌ترین فرآیندها در روش سنتزی سل-ژل

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

سنتزهای شیمیایی از مطلوب‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات هستند. این روش‌ها که به روش‌های سنتز تر نیز معروفند، بر پایه ترسیب ترکیبی با حلالیت کم از محلول‌های آبی و غیر آبی عمل می‌کنند. از این دسته می‌توان به روش‌های سنتزی هم رسوبی، سنتز در میکروامولسیون، سنتز با گرماکافت، روش سل-ژل و روش‌های سولوترمال-هیدروترمال اشاره نمود. علاوه بر واکنش‌های رسوبی معمول که در شیمی واکنش‌های جانشینی خوانده می‌شوند، واکنش‌هایی نظیر اکسایش-کاهش نیز در روند سنتز نانوذرات به‌کار گرفته می‌شوند. همچنین روش‌های شیمیایی سنتز نانوذرات می‌توانند فرآیندهایی همچون آب‌کافت، تراکم، بسپارش و گرماکافت مولکول‌های پیش‌ماده را در بر بگیرند. در مقالات اختصاصی مربوط به هر روش سنتزی، این مباحث به صورت مبسوط‌تر توضیح داده شده‌است.

برای مطالعه مطالب علمی بیشتر به [صفحه مقالات آموزشی](#) سایت باشگاه نانو مراجعه نمایید.

[1]. Cui, H, Feng, Y., Ren, W., Zeng, T., Lv, H., Pan, Y., “Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles”, Recent Patents on Nanotechnology, Vol. 3, pp. 32-41, (2009).

[2]. Cushing, B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor, C.J., “Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles”, Chemical Reviews, Vol. 104, pp. 3893-3946 (2004).

[3]. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., “Fundamentals of Analytical Chemistry”, 8th Edition, USA, Thomson Learning, (2004).

[4]. طوسی، منصور عابدینی، عبدالجلیل چالز مورتیمر، شیمی عمومی، ترجمه علی پورجوادی، احمد خواجه‌نصیر (۱۳۸۰) اول و دوم، تهران، مرکز نشر دانشگاهی مستشاری، جبار نفیسی موقر، چاپ هشتم، جلد

[5]. کاربرد)، چاپ اول، تهران، موسسه انتشارات عبدالرضا سیمچی، آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و [5]. (علمی دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۷)

[6]. مسعود صلواتی نیاسری، زینب فرشته، نانوشیمی، روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها، چاپ اول، (۱۳۹۰) تهران، انتشارات سخنوران

(۲) اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی



سایت آموزش فناوری نانو

<http://edu.nano.ir/paper/262>

مکانیسم فرآیندهای رسوبی در مقاله پیش‌رو به‌صورت مختصر آورده شده‌است. کنترل متغیرهای مختلف در یک سامانه سنتزی می‌تواند نقشی عمده در کنترل اندازه ذرات ایجاد شده و حتی ریخت‌شناسی این ذرات داشته باشد. محصولات

فرآیندهای رسوبی می‌توانند بر اساس راهکارهای مختلف سنتزی گستره‌ای از بلورهای درشت تا ذرات کلونیدی ریز نانوساختار را در بر بگیرند.

۱- مقدمه

اندازه ذراتی که با واکنش‌های مختلف ترسیب شیمیایی به دست می‌آید، می‌تواند تا حد زیادی متغیر باشد. این گستره محدوده‌ای از نانوکلوئیدها تا رسوب‌های درشت کریستالی را در بر می‌گیرد. کلوئیدهای ریز که معمولاً با چشم نیز تشخیص داده نمی‌شوند، تمایلی به نشست از خود نشان نمی‌دهند (به دلیل حرکت براونی) و در طول روزها و ماه‌ها پایدار باقی می‌مانند، اما رسوب‌های درشت دانه به سرعت و به‌طور خود به خودی رسوب می‌کنند. برخلاف رسوب‌های کلونیدی، رسوب‌های درشت‌تر را می‌توان به راحتی با فرآیندهایی همچون فیلتراسیون، سانتریفیوژ کردن و سرریز کردن [1] جداسازی نمود. همانگونه که در مقاله پیشین از این بحث مطرح شد، فرآیندهای سنتز نانوذرات با ترسیب شیمیایی، سازوکار (مکانیسم) پیچیده‌ای دارند که در بسیاری موارد نیز ناشناخته مانده است. این مقاله به صورت اختصاصی و با زبانی ساده به بیان مکانیسم چنین فرآیندهایی می‌پردازد. انتخاب صحیح متغیرهای واکنش می‌تواند منجر به کنترل مراحل مختلف شده و محصولی نانوساختار با شکل و اندازه مورد انتظار را فراهم می‌آورد.

۲- مکانیسم فرآیندهای ترسیبی

هر چند مکانیسم پیچیده ترسیب از محلول هنوز به‌طور کامل شناخته نشده است، اما به عنوان رویکردی پایین به بالا، مراحل هسته‌زایی [1] و رشد [2] دو بخش اصلی این فرآیند هستند.

۲-۱- هسته‌زایی

هسته‌ها اولین ذرات از فاز مشخصی از ماده هستند که طی فرآیند (در اینجا فرآیندهای سنتزی) ایجاد می‌شوند. در هسته‌زایی، تعداد کمی از یون‌ها، اتم‌ها یا مولکول‌ها (انگشت‌شمار) به‌دور یکدیگر جمع شده و هسته‌ی اولیه را تشکیل می‌دهند. این فرآیند می‌تواند از محیط گازی یا محیط محلول صورت بگیرد. در صورتی که هسته‌ها بر جایگاه‌های خاصی از سطوح موجود در محیط واکنش ایجاد شوند، فرآیند تحت عنوان هسته‌زایی ناهمگن [3] شناخته می‌شود. در بسیاری موارد هسته اولیه بر سطح یک ناخالصی (مثل یک ذره غبار و ...) یا سطوح ناصاف ظرف واکنش تشکیل می‌شوند. در رویکرد دیگر، هسته‌زایی به جایگاه خاصی نیاز ندارد و تعداد زیادی از هسته‌های اولیه به‌طور همزمان بر اثر تغییرات فیزیکی شدید (مثلاً تغییرات دمایی) به صورت توده‌ای متولد می‌شوند. به این فرآیند هسته‌زایی همگن گفته می‌شود. هسته‌زایی ناهمگن فرآیند محتمل‌تری است چرا که به انرژی پایین‌تری در مقایسه با رویکرد همگن نیازمند است.

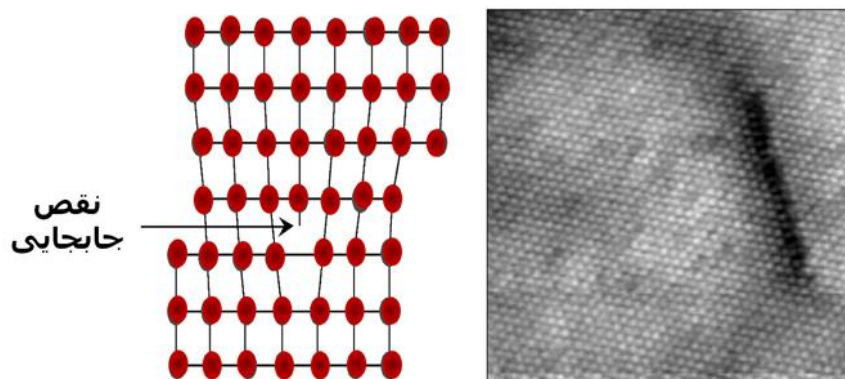
معمولاً رسوب‌گیری از محلول تحت شرایط فوق اشباعیت [4] بالا صورت می‌پذیرد. به عبارت دیگر می‌توان گفت که فاز مایع بر اثر پیشرفت یک واکنش خاص از محصول کم محلول (Sparingly Soluble) اشباع می‌شود. از این نقطه به بعد، محصول ایجاد شده از فاز محلول مستقیماً به فاز جامد وارد می‌شود (رسوب می‌کند). در اصل می‌توان گفت که این فوق اشباعیت است که فرآیند هسته‌زایی را کلید می‌زند. فوق اشباعیت (S) نسبت غلظت حل شونده‌ها در حالت اشباع نسبت به این غلظت در حالت تعادل است. هر چه نسبت فوق بزرگتر باشد، محلول سریع‌تر به سمت رسوب‌گذاری پیش می‌رود. گاه نیز از مفهوم فوق اشباعیت نسبی [5] برای این منظور استفاده می‌شود. معادله کمی برای فوق اشباع نسبی در زیر آورده شده است:

$$S/Q = \text{فوق اشباع نسبی}$$

در این معادله، Q غلظت حل شونده را در هر لحظه و S حلالیت تعادلی آن را نشان می‌دهد. اندازه ذرات به‌طور معکوس با این کمیت مرتبط است. بنابراین زمانی که فوق اشباع نسبی بزرگ است، رسوب کلونیدی است و زمانی که کوچک است، رسوب بلوری بدست می‌آید. از دیدگاه کمی، سرعت هسته‌زایی به صورت نمایی با فوق اشباعیت نسبی تغییر می‌کند.

۲-۲-۲- رشد

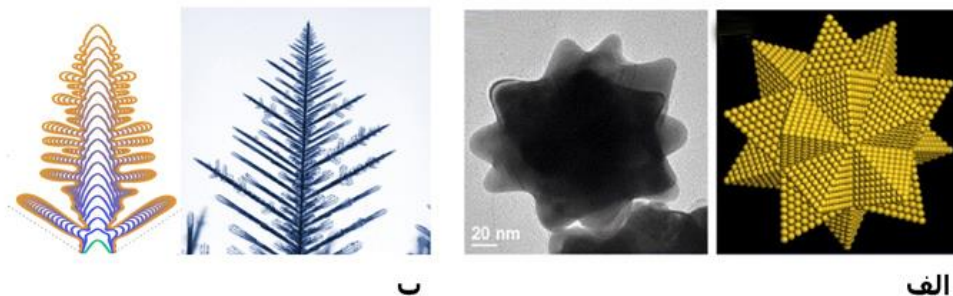
فرآیند رشد از هسته‌زایی هم پیچیده‌تر است. فرآیند رشد با افزوده شدن واحدهای ساختاری بلور به یکدیگر (گاه اجزای ساختاری پلیمر و ...) و قرارگیری آن‌ها در جایگاه مناسب با جهت‌گیری درست اتفاق می‌افتد. از آن‌جا که در بسیاری موارد رشد بلور به سرعت پیش می‌رود، جهت‌گیری‌ها به درستی صورت نگرفته و بلور دارای نقص‌هایی همچون نقص جابجایی^[۷] می‌شود.



شکل ۱- شمای نقص بلوری و

تصویر میکروسکوپ الکترونی (با قدرت تفکیک بالا)

گاه رشد تنها در یک جهت بلور صورت می‌گیرد و لذا محصول نهایی در جهات مختلف خصوصیات منحصر به فرد از خود نشان می‌دهد. رشد می‌تواند با فرآیندهای انتقال جرم یا با سینتیک واکنش مربوطه محدود شود (فرآیندهای انتقال جرم در کل سهم مهم‌تری دارند). در بسیاری موارد، فرآیند رشد با پدیده نفوذ محدود می‌شود. در این حالت، فوق‌اشباعیت در لبه‌های بلور بیش از وجوه آن است. همین مسئله به جوانه‌زنی بلور از گوشه‌ها منتهی می‌شود و از ایجاد ساختار چند وجهی^[۸] منظم جلوگیری می‌کند. در حالت پیشرفته، این روند منجر به تشکیل بلورهای درخت‌سانی می‌شود. در شکل ۲ بلورهای چندوجهی (الف) و درخت‌سانی (ب) نشان داده شده است.



شکل ۲- ساختار

بلورهای چند وجهی (الف) و درخت‌سانی (ب) با در نظر گرفتن مراحل تشکیل

۲-۳- عمل آوری استوالد [۹]

حتی با کنترل کامل بر مراحل هسته زایی و رشد، باز هم اندازه ذرات می‌تواند دستخوش تغییراتی قرار گیرد. زمانی که محلول کلونیدی مدت زمانی باقی می‌ماند، به مرور ذرات کوچکتر حذف شده و ذرات باقی مانده بزرگ می‌شوند. این فرآیند تحت عنوان عمل آوری استوالد شناخته می‌شود. در اصل این ذرات کوچکتر هستند که قربانی می‌شوند تا در مقدار محدودی از ماده ذرات بزرگتر قابلیت رشد را داشته باشند. اساس فرآیند هضم رسوب [۱۰] نیز فرآیند عمل آوری استوالد است. در مواردی که بلور درشت اندازه نیاز است (برخلاف رویکرد سنتزی در نانو مواد)، رسوب‌های کلونیدی را برای چند ساعت در حضور حلال و حرارت قرار می‌دهند. در شکل زیر شمایی از عمل آوری استوالد آورده شده است:



شکل ۳- فرآیند عمل آوری استوالد.

مصرف ذرات ریز در محصول به تولید ذرات درشت‌تر می‌انجامد.

عمل آوری استوالد اساساً بر پایه تمایل ذاتی ذرات محلول به تشکیل ساختار پایدار (و با انرژی کمتر) حاصل می‌شود. اصولاً هرچه ذرات ریزتر باشند، نسبت اتم‌ها (یا مولکول‌های سطحی) نسبت به توده بالاتر است و این به معنی انرژی بیشتر برای کل ذرات تشکیل‌دهنده محلول می‌باشد. نتیجتاً فرآیند عمل آوری استوالد که در آن ذرات در کل به سمت افزایش اندازه پیش می‌روند، باعث حذف برخی ذرات با اندازه‌های کوچکتر و افزایش اندازه ذرات باقی‌مانده می‌شود. این پدیده نه تنها باعث انحراف در اندازه مورد انتظار برای ذرات محصول می‌شود، بلکه می‌تواند گستره پخش اندازه ذرات را تغییر دهد. در موارد پیشرفته، حتی دو گستره مجزا از ذرات با اندازه ریز و اندازه درشت از محصولات فراهم می‌آید.

۳- کنترل عملی اندازه ذرات

۳-۱- کنترل متغیرهای سنتز

در طول مرحله هسته‌زایی، تقریباً تمامی ذرات محصول متولد می‌شوند. در این مرحله است که تعداد بسیار زیادی از ذرات با اندازه بسیار کوچک تولید می‌شود. این در حالی است که کنترل بر مرحله رشد می‌تواند ذرات با اندازه همگن را ایجاد نماید. کنترل فرآیند هسته‌زایی نقشی اساسی در محصول نهایی دارد. همچنین فرآیندهای ثانویه‌ای همچون کلوخه‌ای شدن و عمل‌آوری استوالد نیز در اندازه محصول نهایی دخیل است. به دلیل آنکه فرآیندهای پیچیده هسته‌زایی، رشد و کلوخه‌ای شدن همه تقریباً همزمان صورت می‌گیرند، کنترل زیادی جهت تهیه ذرات تک‌پخش مورد نیاز است.

جهت کنترل کیفیت محصول سنتزی، در بسیاری از موارد سعی می‌شود تا فرآیند هسته‌زایی به‌طور کامل پیش از فرآیند رشد به اتمام برسد. در این حالت می‌توان امیدوار بود که ذراتی با اندازه یکسان به دست بیاید. در صورتی که این فرآیندها بایکدیگر تداخل داشته باشند، اندازه ذرات گستره وسیعی خواهد داشت. برای مثال بسته به نوع سنتز طراحی شده، در ابتدا شرایط شدیدی اعمال می‌شود تا بر اثر فوق اشباعیت بالا، هسته‌زایی در زمان کمی به اتمام برسد. در مرحله بعد، شرایط ملایم‌تری اعمال می‌شود. در این شرایط هسته‌زایی تا حد زیادی اتفاق نیفتاده اما فرآیند رشد پدیده قالب است. هسته‌های ایجاد شده در مرحله اولیه می‌توانند به صورت همگن رشد کنند و در نتیجه ذراتی با اندازه‌های کمابیش مشابه تهیه می‌شود.

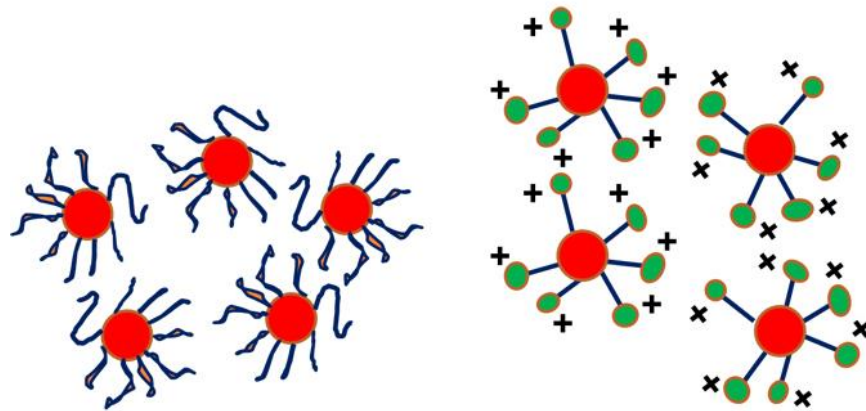
همانگونه که در تبیین مکانیسم واکنش‌های رسوبی بیان شده، فوق اشباعیت نقشی عمده را در آغاز و پیشرفت این فرآیند و همچنین کیفیت محصول نهایی بازی می‌کند. در سنتز نانومواد، فراهم آوردن ذرات بسیار ریز نانوکلوئیدی از واکنش رسوبی مطلوب است. اصولاً هر عاملی که فوق اشباعیت را در محلول افزایش دهد، به ریز شدن محصول نهایی (بدون در نظر گرفتن فرآیندهای ثانویه مثل عمل‌آوری و کلوخه‌ای شدن) یاری رسانده است. به‌طور تجربی ثابت شده که عواملی همچون حلالیت رسوب^[۱۱]، دما، غلظت واکنش‌گرها، شدت بهم‌خوردن محلول و اختلاط واکنش‌گرها و همچنین حضور عوامل کمپلکس‌دهنده^[۱۲] و پایدار کننده^[۱۳] می‌تواند در تعیین اندازه نهایی ذرات موثر باشد.

زمانی که محصول ذاتاً یک ترکیب نامحلول در آب است (با K_{sp} بسیار پایین)، فوق اشباعیت نیز عملاً بالاست. در مقابل برای ترکیباتی که تاحدی در محیط آبی انحلال پذیرند، کنترل ویژه شرایط جهت نیل به محصولی با کیفیت مطلوب، ضروری به‌نظر می‌رسد. برای مثال گاه با کنترل pH و دما می‌توان حلالیت محصول را تغییر داد و لذا بهینه‌کردن این مقادیر در فرآیند سنتز ضروری به‌نظر می‌رسد. در مقادیری از pH یا دما که حلالیت کمتر است، فوق اشباعیت بالاتر بوده و ذرات ریزتری به دست می‌آیند. در مقابل گاه اعمال دماهای بالاتر و واکنش تشکیل رسوب را تسریع نموده و با بالا بردن فوق اشباعیت بلورهای ریزتر را فراهم می‌آورد. هنگامی که فرآیند هسته‌زایی بر رشد ارجحیت دارد، تعداد زیادی از هسته‌های ریز و در شرایطی که رشد پدیده قالب است، تعداد کمی از ذرات درشت تهیه می‌شود. سرعت هسته‌زایی به‌طور شدید با فوق اشباع نسبی متغیر است، این در حالی است که فرآیند رشد تنها کمی با افزایش فوق اشباع نسبی افزایش می‌یابد.

۳-۲- پایدارسازی سطح نانوذرات

نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل بسیاری جهت به هم چسبیدن و کلوخه‌ای شدن دارند. در مقابل در نانو فناوری، ما به محلول‌های کلوئیدی پایدار و همچنین نانوپودرهای جداسازی شده از محلول نیازمندیم. در حالت کلی دو رویکرد برای پایدارسازی سطح نانوذرات و در نتیجه پیشگیری از پدیده کلوخه‌ای شدن ارائه شده است. رویکرد اول ایجاد دافعه بین نانوذرات است. بر این اساس ذرات در محلول از یکدیگر مجزا مانده و کلوخه‌ای شدن اتفاق نمی‌افتد. جهت نیل به این هدف از ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت‌ها، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی دیگر در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می‌شود. این ترکیبات معمولاً تحت عنوان عوامل پوشاننده^[۱۴] نیز شناخته می‌شوند. رویکرد دوم ایجاد دافعه الکترواستاتیک (واندروالس) در میان

نانوذرات است. در بسیاری موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی یون‌هایی نظیر هیدروکسید () و پروتون () یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد. لذا نانوذرات تشکیل شده هم‌بار بوده و یکدیگر را دفع می‌کنند. معمولاً جذب یون‌های هیدروکسید یا پروتون در pH های بسیار بالا یا پایین در محلول‌های آبی اتفاق می‌افتد. شمایی از هر دو رویکرد در شکل ۴ آورده شده است. گاه نیز عامل پایدارکننده می‌تواند هر دو نقش را به‌صورت هم‌زمان ایفا نماید.



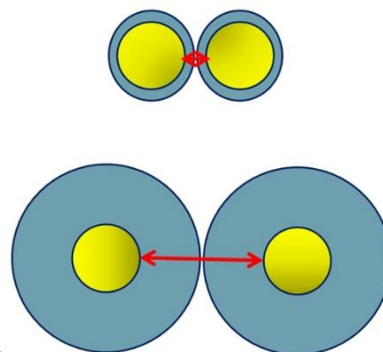
شکل ۴- عوامل پایدارکننده سطح

عوامل پایدارکننده فضایی

نانوذرات

عوامل پایدارکننده باردار

حتی در عدم حضور هر عامل پایدارکننده، لایه‌ای از یون‌ها اطراف ذرات کلوئیدی را فرا می‌گیرد. از آنجا که این لایه از دوبرخ لایه یون‌های اولیه [۱۵] و لایه یون‌های متقابل [۱۶] تشکیل شده است، لایه دوگانه نامیده می‌شود. لایه یون‌های اولیه و لایه یون‌های متقابل دارای بار ناهمنام‌اند و لایه دوگانه در کل خنثی است. لایه دوگانه به دلیل دافعه الکترواستاتیکی از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر جلوگیری می‌کند و لذا مانع از کلوخه‌ای شدن می‌شود. در نتیجه می‌توان گفت که ضخیم شدن این لایه نقشی عمده را در ممانعت از الحاق نانوذرات به یک دیگر و کلوخه‌ای شدن بازی می‌کند. در حالت عکس، کاهش ضخامت لایه دوگانه احتمال کلوخه‌ای شدن را افزایش می‌دهد. شکل ۵ این مورد را نشان می‌دهد.



شکل ۵- ساختار دو لایه پیرامون ذرات کلوئیدی

لایه دوگانه در محلولی با قدرت یونی پایین ضخیم است. قدرت یونی یک کمیت در شیمی تجزیه است که به مقدار یون‌های آزاد در محلول بستگی دارد. در یک محلول با قدرت یونی بالا، غلظت یون‌های آزاد زیاد است و لذا این باعث می‌شود تا لایه دوگانه فشرده شده و ضخامت کمتری داشته باشد. به صورت عکس، در قدرت یونی پایین، لایه دوگانه چگالی کمتری داشته و ضخیم می‌شود (امکان برخورد و کلوخه‌ای شدن ذرات کلونیدی کاهش می‌یابد). معمولاً لایه دوگانه ضخیم در pH های خنثی دست یافتنی است. در این مورد یون‌های H^+ یا OH^- کمی در محلول حضور دارند و لذا قدرت یونی محلول پایین است. همچنین هنگامی که در فرآیند سنتز نسبت افزودن پیش‌ماده‌ها به‌خوبی با یکدیگر تنظیم شده است، یون واکنشگر اضافی در محلول وجود ندارد و قدرت یونی پایین است. هرچند در این حالت نیز، هنوز یون‌های متقابل زیادی در محلول وجود دارند که (در صورت امکان) با شستشوی رسوب می‌توانند تا حد زیادی حذف شوند.

۳-۳- فرایندهای حرارتی ثانویه

بسیاری از ترکیباتی که با روش‌های هم‌رسوبی خصوصاً در دماهای پایین ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکل دارند. لذا برای به‌دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرایندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن یا بازپخت ضروری است. همچنین برای دستیابی به ساختارهای اکسیدی، معمولاً رسوب بدست آمده در مراحل اولیه تحت تخریب حرارتی قرار می‌گیرد. چنین فرایندهای حرارتی ثانویه‌ای می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کنترل بر اندازه ذرات محصول شوند. فرایندهایی همچون فرایندهای هیدروترمال^[۱۷] و سولوترمال^[۱۸] که فاقد مراحل عمل‌آوری ثانویه هستند از این رو بر سایر روش‌ها ارجحیت دارند.

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

اندازه و شکل محصولات فرایندهای هم‌رسوبی با کنترل متغیرهای متعددی قابل پیش‌بینی است. هرچند بسته به سامانه سنتزی و طبیعت محصول، شرایط بسیار متغیر است، اما اصولی به‌عنوان مکانیسم کلی بیان شده‌اند. مراحل هسته‌زایی، رشد از گام‌های اصلی سنتزهای رسوبی هستند. فوق‌اشباعیت عامل اصلی در این فرایندهاست. همچنین فرایندهای ثانویه‌ای همچون عمل‌آوری استوالد، بازپخت و کلسینه کردن می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن (تجمع) و رشد ناخواسته اندازه ذرات شوند. کنترل دقیق متغیرهای سنتز و همچنین استفاده از عوامل پایدار کننده می‌تواند کیفیت محصول نهایی را بالا ببرد.

برای مطالعه مطالب علمی بیشتر به [صفحه مقالات آموزشی](#) سایت باشگاه نانو مراجعه نمایید.

۵- منابع

[1]. Cushing, B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor, C.J., "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", Chemical Reviews, Vol. 104, pp. 3893-3946 (2004).

[2]. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 8th Edition, USA, Thomson Learning, (2004).

[3]. کاربرد)، چاپ اول، تهران، موسسه انتشارات عبدالرضا سیمچی، آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و (۱۳۸۷ علمی دانشگاه صنعتی شریف).

[4]. مسعود صلواتی نیاسری، زینب فرشته، نانوشیمی، روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها، چاپ اول، (1390) تهران، انتشارات سخنوران