

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



# روش رسوب دهی از فاز مایع

## سنتز نانوساختارها

- محسن سروری - دانشجوی دکتری تخصصی - شیمی - دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

## اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی

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

### روش‌های سنتز شیمیایی

در بسیاری از سنتزهای نانو، هدف تهیه نانوذرات تک‌پخش (Monodisperse) است. همچنین یک روند سنتز زمانی ارزشمند است که تغییرات در اندازه (Size Variation) ذرات محصول کمتر از ۵٪ باشد. نانوذراتی که گستره اندازه (Size Distribution) محدود دارند، خصوصیات همگن و ویژه‌ای را از خود نشان می‌دهند. تنها چنین نانوساختارهایی این قابلیت را دارند که به طور گسترده در محصولات صنعتی به کار روند. از این رو ارائه روش‌های سنتز نانومواد در مقیاس بالا (Large Scale) 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 (Precipitation) 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 (Wet Synthesis Methods) و یا سنتز از فاز محلول (Solution Phase Synthesis) 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 (Bottom Up Method) محسوب می‌شوند، توانایی مهندسی نانوساختار و همچنین اصلاح سطح (Surface Modification) را فراهم می‌آورند. همچنین روش‌های سنتز از فاز محلول همانند روش‌های فیزیکی (و برخلاف

بسیاری از روش‌های مکانیکی)، علاوه بر نانوپودرها قابلیت ساخت لایه‌نازک (Thin Film) با فناوری‌نانو را نیز دارا می‌باشند. این در حالی است که روش‌های شیمیایی در مقایسه با روش‌های فیزیکی اساساً به امکانات ساده‌تر و ارزانتری نیازمندند که این خود یک مزیت عمده در مقیاس تحقیقات آزمایشگاهی و همچنین تولیدات صنعتی محسوب می‌شود .

روش‌های تخریب حرارتی (Thermal Decomposition) ، سولوترمال و هیدروترمال (Solvothermal and Hydrothermal)، سنتز در میکروامولسیون (Microemulsion) یا مایسل معکوس (Reverse Micelle)، سل-ژل (Sol-Gel) و روش‌های ترسیب شیمیایی (Chemical Precipitation) از این دسته اند .

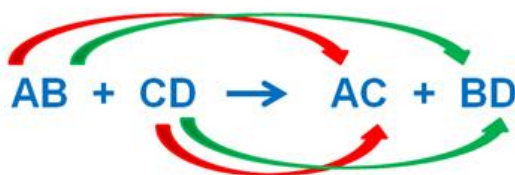
### روش ترسیب شیمیایی (Chemical Precipitation Synthesis)

می‌توان گفت که روش ترسیب شیمیایی، اصلی‌ترین و جزء اولین‌ها در میان روش‌های شیمیایی ساخت نانوذرات است. این روش گاه به طور دقیق‌تر روش هم رسوبی (Co-precipitation) نیز نامیده می‌شود، چرا که هم‌رسوبی فرآیندی است که در آن یک ماده 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 (Nucleation) و رشد (Growth) 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 (Amorphous) دارند. لذا برای به دست آوردن محصولات با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن (Calcination) یا بازپخت (Post Annealing) 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 .

## 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 (Coprecipitation) نامیده می‌شود. این‌ها مواردی همچون واکنش‌های رسوبی (Precipitation)، اکسایش-کاهش (Redox) و فرآیندهایی همچون آب‌کافت (Hydrolysis)، گرم‌کافت (Thermolysis)، بسپارش (Polymerization) و تراکم (Condensation) را شامل می‌شود. در زیر هریک از این واکنش‌ها به صورت مختصر آورده شده است.

واکنش‌های رسوبی (Precipitation Reactions): 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 (Metathesis Reaction) می‌توانند منجر به تولید جامد یونی کم‌محلول شوند که محصول رسوبی را ایجاد می‌کند. گاه این واکنش به طور ساده واکنش جانشینی دوگانه (Double Displacement) 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  $\text{Na}^+$  و  $\text{NO}_3^-$  وجود دارد. در اصل می‌توان گفت که این یون‌ها تنها نقش همراه (Contour Ion) یا ناظر (Spectator Ion) را داشته‌اند و خود در واکنش شرکت نکرده‌اند. با حذف یون‌های ناظر می‌توان واکنش کلی را به صورت زیر نوشت:



در این جا یون‌های نقره و کلرید (بر خلاف کاتیون سدیم و نیترات) تنها در غلظت بسیار پایین می‌توانند در کنار یکدیگر در محلول آبی حضور داشته باشند و سریعاً تشکیل رسوب می‌دهند. از طرف دیگر در جهت عکس معادله بالا می‌توان گفت که رسوب کلرید نقره به میزان کم در محیط آبی محلول است و یون‌های نقره و کلرید آزاد کمی برا اثر انحلال ناچیز آن در محیط ایجاد می‌گردد. یک واکنش جانشینی ترسیبی ساده با در نظر گرفتن ضرایب استوکیومتری می‌تواند به صورت زیر بیان شود:



رابطه تعادل ترمودینامیکی بین محصول و اجزای تشکیل دهنده‌ی واکنش بالا بر حسب غلظت (به جای فعالیت) با عبارت حاصلضرب حلالیت (Solubility Product) بیان می‌گردد:

$$K_{sp} = [\text{A}]^x [\text{B}]^y$$

عبارات درون براکت نشان دهنده غلظت گونه‌های A و B می‌باشند. مقادیر  $K_{sp}$  و در نتیجه حلالیت برای برخی ترکیبات از جمله هیدروکسیدها (Hydroxides)، کربنات‌ها (Carbonates)، اگزالات‌ها (Oxalates) و

کلکوژناید ها (Chalcogenides) در حلال آبی کوچک می باشد. مقادیر حاصل ضرب حلالیت در جداول مربوطه در کتاب های شیمی تجزیه آورده شده است.

واکنش های اکسایش-کاهش: (Redox) همانگونه که در بالا ذکر شد، هرچند 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 (Reduction) استفاده می شود. نیم واکنش احیای فلز در زیر آورده شده است:



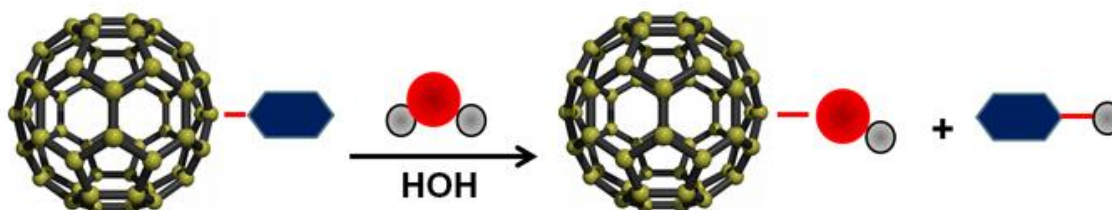
الکترون ( $ne$ ) در معادله بالا می تواند از اکسیداسیون یک عامل کاهنده شیمیایی فراهم می شود. در اصل همیشه در یک فرآیند اکسایش-کاهش شیمیایی (Redox)، دو ترکیب شیمیایی در کنار یکدیگر اکسید و احیا می شوند. ترکیبی که اکسید می شود الکترون آزاد می کند و لذا کاهنده (Reducing Agent) نامیده می شود. در مقابل می 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 ( $E^{\circ}$  Standard Electrode Potential) مربوط است. این کمیت ( $E^{\circ}$ ) 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.

فرآیند آب کافت: (Hydrolysis) در فرآیند آب کافت، با افزایش یک مولکول آب در ساختار مولکول شیمیایی، شکست در پیوند خاصی از مولکول اولیه اتفاق می افتد. به بیان ساده تر با دخالت یک مولکول 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 هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) و هیدرونیوم ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) تفکیک (Dissociation) می‌شود. گاه یون‌های هیدرونیوم به راحتی به صورت یون پروتون ( $\text{H}^+$ ) نمایش داده می‌شوند. واکنش تفکیک مولکول‌های آب در زیر آمده است:

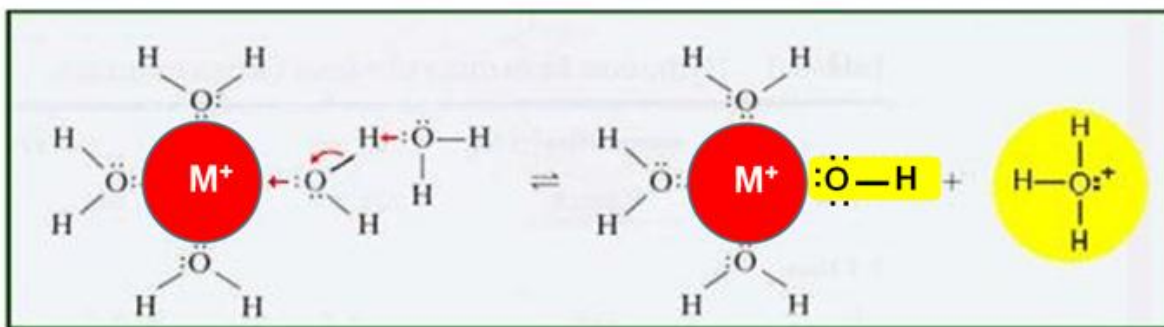


همچنین شکل ۱، فرآیند آب کافت را برای یک مولکول بزرگتر نشان می‌دهد.



شکل ۱- شمایی از فرآیند آب کافت یک گروه عاملی بر سطح ابرمولکول فولرن

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

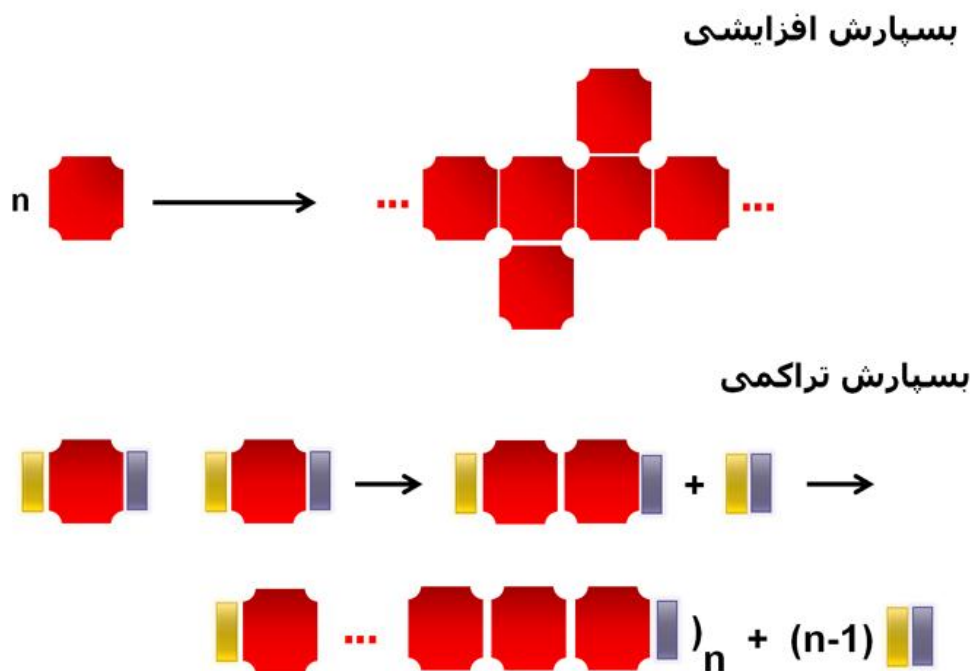


شکل ۲- فرآیند آب کافت برای یون‌های فلزی

در این مورد یون فلزی آب پوشیده (Hydrated) معمولاً در نهایت (بسته به pH محیط (به هیدروکسید فلز (Hydroxide) تبدیل می گردد. در بسیاری موارد، هیدروکسید فلزی پیش ماده مناسبی برای سنتز اکسیدهای فلزی است. تبدیل هیدروکسید به اکسید فلزی معمولاً با فرآیندهای تخریب حرارتی (Thermal Decomposition) صورت می گیرد. تبدیل مستقیم تیتانیوم کلرید ( $\text{TiCl}_3$ ) به اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) بر اثر آب کافت در حضور  $\text{NH}_4\text{OH}$  اتفاق می افتد.

فرآیند گرماکافت (Thermolysis): واکنش گرماکافت (یا گاه تحت عنوان تخریب حرارتی، Thermal Decomposition)، به تخریب شیمیایی و برگشت ناپذیر یک ماده در دمای بالا اطلاق می شود. اگر محصول باقی مانده از این فرآیند یک رسوب جامد باشد (مانند فرآیند تخریب حرارتی کمپلکس های فلز-آلی کربونیل فلزات)، می تواند به عنوان رویکردی جهت سنتز نانومواد مورد بررسی قرار گیرد. مقاله "سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی" به طور مناسبی این مبحث را پوشش داده است.

فرآیند بسپارش (Polymerization): در طی فرآیند بسپارش (پلیمریزاسیون)، مولکول های اولیه با پیوند شیمیایی به یکدیگر متصل شده و یک درشت مولکول را ایجاد می کنند. به مولکول های اولیه تک پار (Monomer) و به مولکول نهایی بسپار (Polymer) می گویند. فرآیندهای بسپارش می توانند افزایشی (Addition Polymerization) یا تراکمی (Condensation Polymerization) باشند. در فرآیند بسپارش افزایشی، مولکول های اولیه به سادگی به یکدیگر افزوده می شوند اما در بسپارش تراکمی این اضافه شدن با از دست دادن مولکول های ساده (مثل آب، الکل و ...) همراه است. شکل ۳ هر دو نوع فرآیند بسپارش را نمایش می دهد:



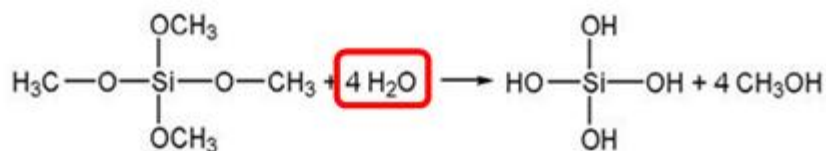
شکل ۳- شمایی از واکنش‌های بسیارشی و بسیارش تراکمی

نانوذرات پلیمری به‌خصوص در نانوپزشکی با استقبال فراوانی مواجه شده‌اند و این به دلیل زیست سازگاری و کاربرد گسترده آن‌ها در فرآیندهای انتقال دارو (Drug Delivery) می‌باشد.

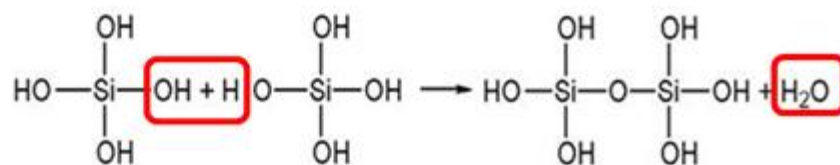
فرآیند تراکم (Condensation): به‌طور کلی در فرآیند تراکم با اتصال مولکول‌های تک‌پار به یکدیگر، مولکول‌هایی به‌عنوان محصول جانبی ایجاد می‌شوند. اگر مولکول آزاد شده آب باشد، این فرآیند عکس واکنش آب‌کافت به‌حساب می‌آید (در فرآیند آب‌کافت، بر اثر جذب آب، پیوند شیمیایی در مولکول شکسته می‌شود و در فرآیند تراکم، 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 گرانش (Viscosity) بیشتر می‌شود و به‌سمت فاز جامد حرکت می‌کند. معمول‌ترین مثال از این روند فرآیند تراکمی

گروه های سیلانول (Si-OH) و تشکیل شبکه  $\text{SiO}_2$  می باشد. گروه های سیلانول خود حاصل آب کافت گروه های آلکوکسید (Si-OR) است. در شکل زیر این واکنش آورده شده است.

**واکنش  
آب کافت**



**واکنش  
تراکم**



شکل ۴- واکنش تراکم و آب کافت به عنوان پایه ای ترین فرایندها در روش سنتزی سل-ژل

سنتزهای شیمیایی از مطلوب ترین روش های ساخت نانوذرات هستند. این روش ها که به روش های سنتز تر نیز معروفند، بر پایه ترسیب ترکیبی با حلالیت کم از محلول های آبی و غیر آبی عمل می کنند. از این دسته می توان به روش های سنتزی هم رسوبی، سنتز در میکروامولسیون، سنتز با گرماکافت، روش سل-ژل و روش های سولوترمال-هیدروترمال اشاره نمود. علاوه بر واکنش های رسوبی معمول که در شیمی واکنش های جانشینی خوانده می شوند، واکنش هایی نظیر اکسایش-کاهش نیز در روند سنتز نانوذرات به کار گرفته می شوند. همچنین روش های شیمیایی سنتز نانوذرات می توانند فرایندهایی همچون آب کافت، تراکم، بسپارش و گرماکافت مولکول های پیش ماده را در بر بگیرند. در مقالات اختصاصی مربوط به هر روش سنتزی، این مباحث به صورت مبسوط تر توضیح داده شده است.

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 کلوئیدی، رسوب‌های درشت‌تر را می‌توان به راحتی با فرآیندهایی همچون صاف کردن (Filtration)، سانتریفیوژ کردن (Centrifugation) و سرریز کردن (Decantation) 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.

### مکانیسم فرآیندهای ترسیبی

هرچند مکانیسم پیچیده ترسیب از محلول هنوز به‌طور کامل شناخته نشده است، اما به عنوان رویکردی پایین به بالا، مراحل هسته‌زایی (Nucleation) و رشد (Growth) دو بخش اصلی این فرآیند هستند.

### هسته‌زایی (Nucleation)

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 ملکول‌ها (انگشت‌شمار) به دور 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 (Nucleation Sites) ایجاد شوند، فرآیند تحت عنوان هسته‌زایی ناهمگن (Heterogeneous Nucleation) 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 هسته زایی همگن (Homogeneous Nucleation) گفته می‌شود. هسته زایی ناهمگن فرآیند محتمل تری است چرا که به انرژی پائین تری در مقایسه با رویکرد همگن نیازمند است.

معمولاً رسوب‌گیری از محلول تحت شرایط فوق اشباعیت (Supersaturation) 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. هرچه نسبت فوق بزرگتر باشد، محلول سریعتر به سمت رسوب‌گذاری پیش می‌رود.

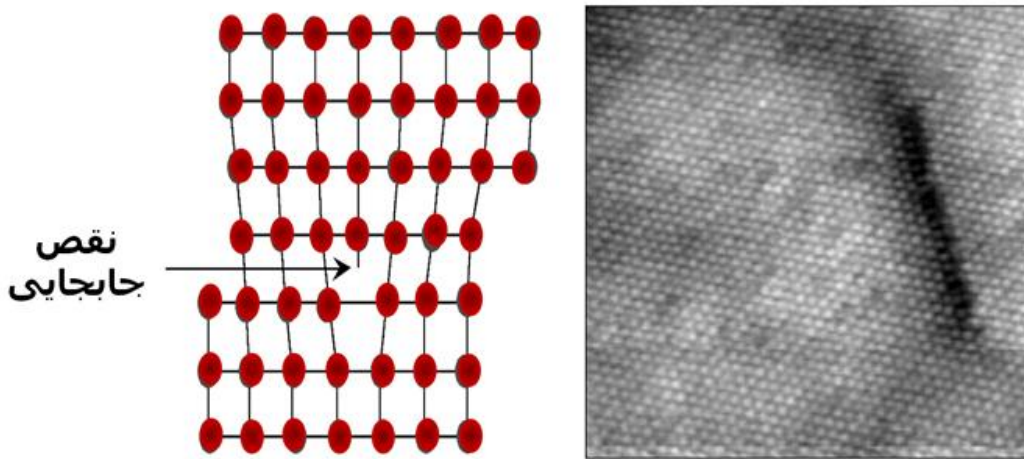
گاه نیز از مفهوم فوق اشباعیت نسبی (Relative Supersaturation) برای این منظور استفاده می‌شود. معادله کمی برای فوق اشباع نسبی در زیر آورده شده است:

$$\text{فوق اشباع نسبی} = (Q-S)/S$$

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 هسته زایی به صورت نمایی با فوق اشباعیت نسبی تغییر می‌کند.

## رشد (Growth)

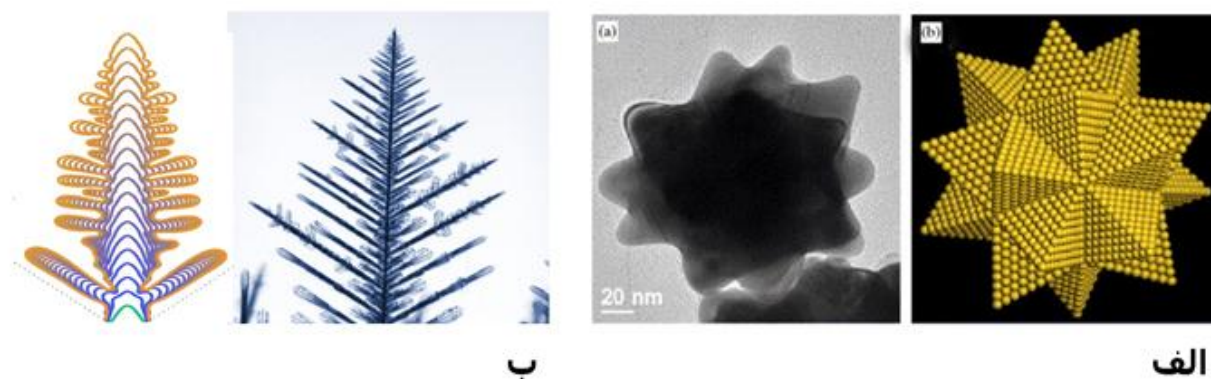
فرآیند رشد از هسته‌زایی هم پیچیده‌تر است. فرآیند رشد با افزودن واحدهای ساختاری بلور به یک‌دیگر (گاه اجزای ساختاری پلیمر و ...) و قرارگیری آن‌ها در جایگاه مناسب با جهت‌گیری درست اتفاق می‌افتد. از آن‌جا که در بسیاری موارد رشد بلور به سرعت پیش می‌رود، جهت‌گیری‌ها به درستی صورت نگرفته و بلور دارای نقص‌هایی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



شکل ۵- 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. (Anisotropic) رشد می‌تواند با فرآیندهای انتقال جرم (Mass-transfer) 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. (Diffusion Controlled) 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

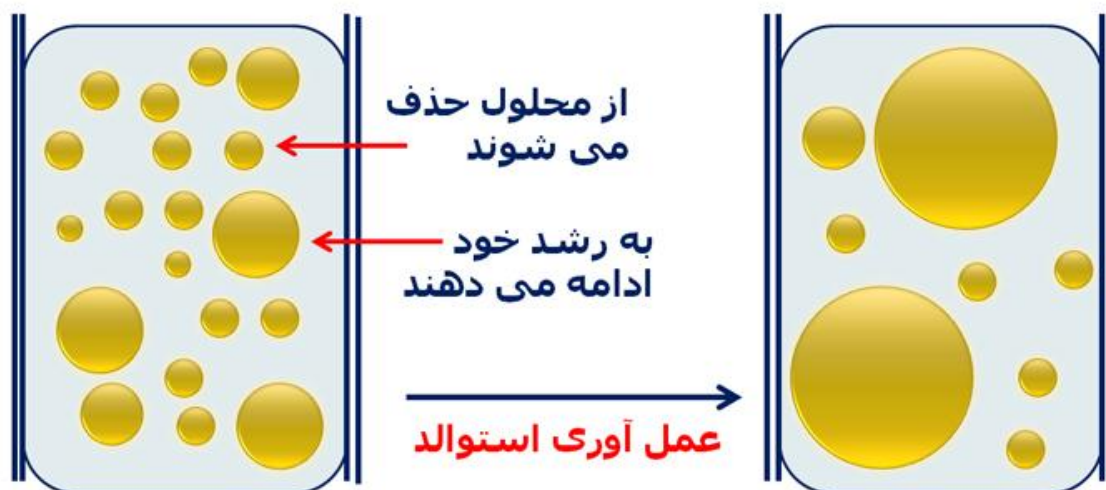
وجهی (Polyhedral) منظم جلوگیری می‌کند. در حالت پیشرفته، این روند منجر به تشکیل بلورهای درخت‌سانی (Dendritic) می‌شود. در شکل ۲ بلورهای چندوجهی (الف) و درخت‌سانی (ب) نشان داده شده‌است.



شکل ۵- ساختار بلورهای چند وجهی (الف) و درخت‌سانی (ب) با در نظر گرفتن مراحل تشکیل

### عمل‌آوری استوالد (Ostwald Ripening)

حتی با کنترل کامل بر مراحل هسته زایی و رشد، بازهم 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 عمل‌آوری استوالد (Ostwald Ripening) 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 (Digestion) نیز فرآیند عمل‌آوری استوالد است. در مواردی که بلور درشت اندازه نیاز است (برخلاف رویکرد سنتزی در نانومواد)، رسوب‌های کلونیدی را برای چند ساعت در حضور حلال و حرارت قرار می‌دهند. در شکل زیر شمایی از عمل‌آوری استوالد آورده شده‌است:



شکل ۶- فرآیند عمل آوری استوالد. مصرف ذرات ریز در محصول به تولید ذرات درشت تر 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 (Bulk) بالاتر است و این به معنی انرژی بیشتر برای کل ذرات تشکیل دهنده 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 (Size Distribution) ذرات را تغییر دهد. در موارد پیشرفته، حتی دو گستره مجزا از ذرات با اندازه ریز و اندازه درشت از محصولات فراهم می‌آید.

## کنترل عملی اندازه ذرات

### 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 (Ostwald Ripening) 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 پیش‌از فرآیند رشد به‌تمام برسد. در این حالت می‌توان امیدوار بود که ذراتی با اندازه یکسان به‌دست 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 فوق‌اشباعیت 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.

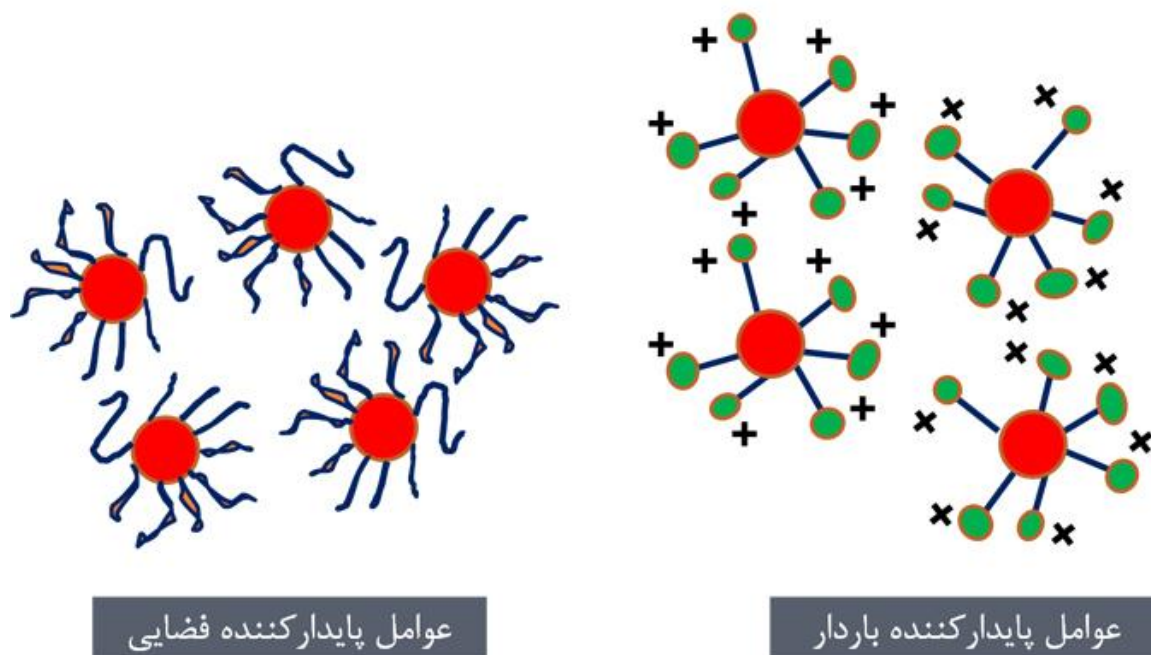
همانگونه که در تبیین مکانیسم واکنش‌های رسوبی بیان شده، فوق‌اشباعیت نقشی عمده را در آغاز و پیشرفت این فرآیند و همچنین کیفیت محصول نهایی بازی می‌کند. در سنتز نانومواد، فراهم آوردن ذرات بسیار ریز نانوکلوئیدی از واکنش رسوبی مطلوب است. اصولاً هر عاملی که فوق‌اشباعیت را در محلول افزایش دهد، به ریز شدن محصول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

زمانی که محصول ذاتا یک ترکیب نامحلول در آب است ( $K_{sp}$  بسیار پایین)، فوق اشباعیت نیز عملا بالاست. در مقابل برای ترکیباتی که تاحدی در محیط آبی انحلال پذیرند، کنترل ویژه شرایط جهت نیل به محصولی با کیفیت مطلوب، ضروری به نظر می رسد. برای مثال گاه با کنترل pH و دما می توان حلالیت محصول را تغییر داد و لذا بهینه کردن این مقادیر در فرآیند سنتز ضروری به نظر می رسد. در مقادیری از pH یا دما که حلالیت کمتر است، فوق اشباعیت بالاتر بوده و ذرات ریزتری به دست می آیند. در مقابل گاه اعمال دماهای بالاتر واکنش تشکیل رسوب را تسریع نموده و با بالا بردن فوق اشباعیت بلورهای ریزتر را فراهم می آورد. هنگامی که فرآیند هسته زایی بر رشد ارجحیت دارد، تعداد زیادی از هسته های ریز و در شرایطی که رشد پدیده قالب است، تعداد کمی از ذرات درشت تهیه می شود. سرعت هسته زایی به طور شدید با فوق اشباع نسبی تغییر است، این در حالی است که فرآیند رشد تنها کمی با افزایش فوق اشباع نسبی افزایش می یابد.

### پایدارسازی سطح نانوذرات

نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل بسیاری جهت بهم چسبیدن و کلوخه ای شدن (Aggregation) دارند. در مقابل در نانوفناوری، ما به محلول های 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 کلوخه ای شدن ارائه شده است. رویکرد اول ایجاد دافعه فضایی (Steric Repulsion) بین نانوذرات است. بر این اساس ذرات در محلول از یکدیگر مجزا مانده و کلوخه ای شدن اتفاق نمی افتد. جهت نیل به این هدف از ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت ها (Surfactants)، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی دیگر در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می شود. این ترکیبات معمولا تحت عنوان عوامل پوشاننده (Capping Agents) نیز شناخته می شوند. رویکرد دوم ایجاد دافعه الکترواستاتیک (واندروالس) در میان نانوذرات است. در بسیاری موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی (Chemisorption) یون هایی نظیر هیدروکسیل ( $OH^-$ ) و پروتون ( $H^+$ ) یا دیگر عوامل

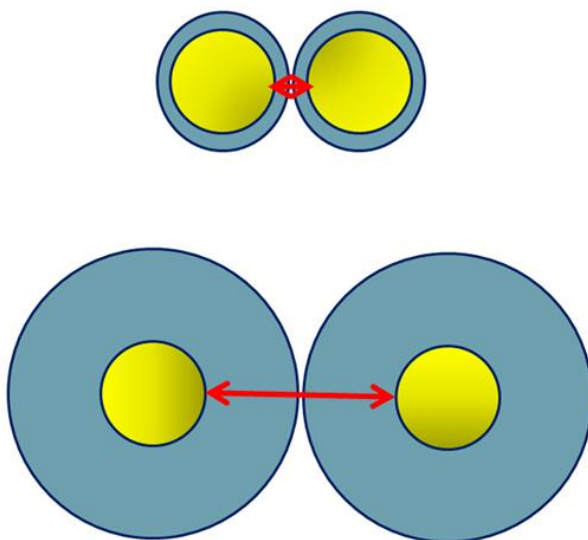
باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد. لذا نانوذرات تشکیل شده هم‌بار بوده و یک‌دیگر را دفع می‌کنند. معمولاً جذب یون‌های هیدروکسیل یا پروتون در pH های بسیار بالا یا پایین در محلول‌های آبی اتفاق می‌افتد. شمایی از هر دو رویکرد در شکل ۴ آورده شده است. گاه نیز عامل پایدار کننده می‌تواند هر دو نقش را به‌صورت هم‌زمان ایفا نماید.



شکل ۷- عوامل پایدار کننده سطح نانوذرات

حتی در عدم حضور هر عامل پایدار کننده، لایه‌ای از یون‌ها اطراف ذرات کلوئیدی را فرا می‌گیرد. از آنجا که این لایه از دوبرخش لایه یون‌های اولیه (Primary Layer) و لایه یون‌های متقابل (Counter Ion Layer) تشکیل شده‌است، لایه دوگانه (Double Layer) 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 ۸ ساختار دولایه پیرامون ذرات کلئیدی

لایه دوگانه در محلولی با قدرت یونی (Ionic Strength) 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 کلئیدی 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 به خوبی 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 (Counter Ion) زیادی در محلول وجود دارند که (در صورت امکان) با شستشوی رسوب می‌توانند تا حد زیادی حذف شوند.

### فرآیندهای حرارتی ثانویه

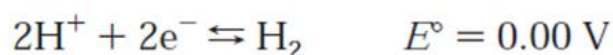
بسیاری از ترکیباتی که با روش‌های هم‌رسوبی خصوصا در دماهای پایین ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکل (Amorphous) دارند. لذا برای به‌دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن (Calcination) یا بازپخت (Post Annealing) ضروری است. همچنین برای دستیابی به ساختارهای اکسیدی، معمولا رسوب بدست آمده در مراحل اولیه تحت تخریب حرارتی قرار می‌گیرد. چنین فرآیندهای حرارتی ثانویه‌ای می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کنترل بر اندازه ذرات محصول شوند. فرآیندهایی همچون فرآیندهای هیدروترمال (Hydrothermal) و سولوترمال (Solvothermal) که فاقد مراحل عمل‌آوری ثانویه هستند از این رو بر سایر روش‌ها ارجحیت دارند.

اندازه و شکل محصولات فرآیندهای 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 فرآیندهاست. همچنین فرآیندهای ثانویه ای 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.

## سنتز نانوذرات فلزی از محلول آبی

### سنتز با کمک کاهنده‌های شیمیایی

شاید یکی از ساده‌ترین نانوساختارهایی که امروزه در صنایع نیز به‌طور گسترده مورد استفاده است، نانوذرات فلزی (Metal Nanoparticles - MNPs) باشد. بسیاری از نمک فلزات در محیط آبی محلول هستند. در سنتز های شیمیایی به منظور دستیابی به یک ساختار جامد فلزی، یک ترکیب شیمیایی کاهنده (Reducing Agent) به کار گرفته می‌شود. گاز هیدروژن ( $H_2$ ) همواره به عنوان یک عامل کاهنده استاندارد در شیمی شناخته می‌شود. مقدار  $E^\circ$  برای نیم‌واکنش کاهش یون پروتون به هیدروژن صفر ولت است. واکنش مربوط در زیر آورده شده است:



برای ترکیباتی که مقادیر  $E^\circ$  مثبت دارند، هیدروژن نقش یک کاهنده را بازی می‌کند. بسیاری از نمک‌های فلزی در محیط آبی از این دست‌اند. از دیگر ترکیبات کاهنده شیمیایی می‌توان به هیدرازین ( $N_2H_4$  - Hydrazine) و نمک‌های بوروهیدرید با فرمول  $ABH_4$  اشاره کرد. در یک ترکیب  $ABH_4$ ، A بیانگر یک فلز قلیایی (معمولاً Na) است. مقدار  $E^\circ$  برای هیدرازین و بوروهیدرید به ترتیب ۲۳۰- و ۴۸۰- میلی‌ولت می‌باشد. برای مثال یون  $AuCl_4^-$  که معمولاً به عنوان فرم یونی محلول در آب از طلا مورد استفاده قرار می‌گیرد، با  $E^\circ$  در حدود ۱+ ولت به عنوان یک اکسنده قوی محسوب می‌شود. علاوه بر عوامل کاهنده فوق، بسیاری از ترکیبات دیگر توسط نمک طلا اکسید می‌شوند و از این رو می‌توانند نمک طلا را به طلای فلزی ( $Au^0$ ) تبدیل کنند. بسیاری از اسیدهای آلی که با نام کربوکسیلیک اسیدها شناخته می‌شوند (یا در برخی موارد یون‌های کربوکسیلات

مربوطه) و همچنین بسیاری از الکلهای می توانند نقش کاهنده را در مقابل یون طلا به عنوان یک عامل اکسند قوی بازی کنند. به عنوان یک یون کربوکسیلاتی مرسوم، می توان از سدیم سیترات (Sodium Citrate) نام برد. علاوه بر نقش یک عامل کاهنده، سیترات همزمان نقش یک عامل پوشاننده (پایدارکننده) را نیز بازی می کند. درخصوص یونهای فلزی واسطه دیگر، مقدار  $E^{\cdot}$  معمولاً مقادیر منفی تری دارد و لذا در خصوص انتخاب عامل کاهنده باید دقت بیشتری به کار گرفته شود.

### کاهش فلزات با فرآیندهای الکتروشیمیایی

در صورتی که الکترون مورد نیاز برای کاهش یون فلزی در ازای یک ماده شیمیایی (کاهنده) بر سطح یک الکتروود فراهم آید، سنتز یک فرآیند الکتروشیمیایی نامیده می شود. همانگونه که ذکر شد، کاهندههای شیمیایی مختلف توانایی های متفاوتی برای کاهش کاتیونهای فلزی دارند (برحسب مقادیر  $E^{\cdot}$  و برای انواع مختلف سنتز باید کاهنده مناسبی انتخاب شود. در سامانههای الکتروشیمیایی، قدرت کاهندگی یک الکتروود تابعی از پتانسیل الکتریکی اعمال شده بر سطح است. عاملی همچون چگالی جریان (Current Density) نیز در حکم غلظت عوامل کاهنده دخالت دارد و می تواند به طور مستقیم بر فرآیندهای هسته زایی و رشد اثر بگذارد. همچنین نحوه اعمال پتانسیل (Waveform) نیز می تواند اثرگذار باشد. الکتروودی که فرآیند احیا بر سطح آن اتفاق می افتد اصطلاحاً تحت عنوان کاتد (Cathode) شناخته می شود. در این روشها نیز استفاده از عوامل پایدار کننده ضروری به نظر می رسد.

### کاهش فلزات با استفاده از فرآیندهای نوری

زمانی که پرتو نور پر انرژی به محلول آبی برخورد می کند، می تواند منجر به تخریب مولکولهای آب و در نتیجه آزاد سازی الکترونهایی (به صورت ناپایدار و گذرا) در محلول شود. اگر کاتیونهای فلزی همزمان در محیط آبی

مورد تابش حضور داشته باشند، می‌توانند با الکترون‌های ایجاد شده وارد واکنش شده و در نتیجه بدون حضور هیچ عامل کاهنده دیگری احیا شوند. مولکول‌های آب در این فرآیند خود به ترکیباتی مثل هیدروژن گازی، پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ )، رادیکال هیدروکسیل ( $OH\cdot$ )، رادیکال پروتون ( $H\cdot$ ) و ... تبدیل می‌شوند. هرچند در این زمینه گزارشاتی از فرآیند احیا توسط نور فرابنفش (UV) برای فلزاتی همچون نقره بیان شده‌است، پرتوهای قدرتمند تر همچون اشعه گاما برای فرآیند کاهشی مطلوب به‌نظر می‌رسد. تقریباً نانوذرات تمامی فلزات نجیب (Noble Metals) و برخی دیگر از فلزات الکترونگاتیو با این روش تهیه می‌شود. در این مورد نیز حضور عوامل پایدار کننده امری ضروری به‌نظر می‌رسد. همچنین افزودن الکل‌های کوتاه‌زنجیر (مثل متانول) نیز می‌تواند در فرآیند کاهشی نقشی موثر را بازی کند.

### سنتز اکسیدها از محلول آبی

در مقایسه با سنتز نانوذرات فلزی، سنتز اکسیدها فرآیندی پیچیده‌تر است. در یک رویکرد سنتزی، ماده اکسیدی به عنوان محصول اصلی مستقیماً ایجاد می‌شود. در رویکرد دیگر در ابتدا نانوذرات فلزی به عنوان پیش ماده سنتز شده و در مرحله بعد تحت تاثیر فرآیندهایی به نانو ساختارهای اکسیدی تبدیل می‌شوند. حضور عوامل پایدار کننده در این مورد نیز برای کنترل ساختار و همگنی در ابعاد نانو (پیشگیری از کلوخه‌ای شدن) ضروری است. در رویکرد دوم یا به طور کلی در مواردی که فرآیندهای دمایی (Annealing, Calcination) مورد نیاز است، میزانی از کلوخه‌ای شدن همواره دیده می‌شود. تهیه نانوذرات تک‌پخش با این روش به مهارت و کنترل ویژه نیاز دارد.

(الف) بسیاری از نانوذرات اکسید فلزی، با اعمال فرآیندهای دمایی (کلسینه کردن) بر ذرات هیدروکسید فلزی ( $M(OH)_n$ ) رسوب داده شده، سنتز می‌شوند. (ب) همچنین تشکیل اکسید فلزی می‌تواند بر اثر تخریب حرارتی رسوب‌های نانو ساختار کربنات، بی کربنات و اغزلات فلز باشد. (ج) سنتز مستقیم اکسیدهای فلزی (مثل  $TiO_2$ ) می‌تواند بر اثر فرآیند آب‌کافت (Hydrolysis) برخی نمک‌ها (مثل  $TiCl_3$ ) اتفاق بیفتد. (د) در رویکردی متفاوت

جهت تولید نانوذرات اکسید فلزی، می‌توان از کاهش نمک‌های محلول با عدد اکسایش بالاتر (برای فلز مرکزی) به محصول غیر محلول استفاده کرد. برای مثال نمک‌های  $K_2Cr_2O_7$  و  $KMnO_4$  در آب محلول می‌باشند و بر اثر کاهش به ترتیب به ترکیبات  $Cr_2O_3$  و  $Mn_2O_3$  تبدیل می‌شوند (که این ترکیبات در محیط آبی کم‌محلول و به‌صورت رسوب هستند).

### سنتز کلکوژناید های فلزی (Metal Chalcogenides)

عناصر هم‌گروه گوگرد (S)، همچون سلنیم (Se) و تلوریوم (Te) با عنوان کلکوژن (Chalcogen) و ترکیبات آن‌ها با فلزات تحت عنوان کلکوژناید های فلزی شناخته می‌شود. ترکیبات کلکوژناید فلزی (برای مثال سلنید کادمیم  $CdSe$ ) به دلیل خصوصیات نیمه‌رسانایی خود (به عنوان نقاط کوانتومی) امروزه از اهمیت بسیاری در مباحث اپتوالکترونیک برخوردارند. این ترکیبات به‌طور مستقیم می‌توانند از واکنش رسوبی میان نمک‌های کلکوژن (مثل  $Na_2S$ ) با کاتیون فلزی تهیه‌شوند. برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن و کنترل گستره اندازه (Size Distribution) ذرات، می‌توان از روش‌هایی مثل میکروآمولسیون (Microemulsion) استفاده نمود (می‌توانید به مقاله اختصاصی در خصوص این روش سنتزی مراجعه نمایید). راهکار متفاوت برای سنتز نانوذرات کلکوژناید فلز، استفاده از واکنش بین پیش‌ماده آلی از فلز (برای مثال  $Cd(CH_3)_2$ ) و پیش‌ماده آلی از کلکوژن مورد نظر (مثلاً  $R_3Si_2S$ ,  $R_3PSe$ ) است. معمولاً واکنش‌های فلز آلی (Organometallic) از نوع هسته‌دوستی (Nucleophilic) میان این دو پیش‌ماده اتفاق می‌افتد که منجر به سنتز کلکوژناید فلز می‌شود. برخلاف روش بالا (واکنش نمک‌های معدنی)، واکنش بین پیش‌ماده‌های آلی فلز و کلکوژن به انرژی فعال‌سازی بالا و در نتیجه اعمال حرارت نیازمند است و از همین طریق نیز سینتیک واکنش کنترل می‌شود. لذا می‌توان گفت که فرآیندهای هسته‌زایی و رشد با کنترل دما تنظیم می‌شوند. در این روش سنتزی معمولاً از یک حلال کوئوردینه کننده قوی مثل تری‌اکتیل فسفین (TOP) و تری‌اکتیل فسفین اکسید

(TOPO) استفاده می‌شود. علاوه بر کوئوردینه کردن فلز و کلکوژن، این حلال نقش عامل پایدار کننده را برای نانوبلورهای تشکیل شده بازی می‌کند.

### سنتز نانوذرات فلزی و اکسیدها از محلول‌های غیرآبی

در بسیاری موارد در شیمی، از حلال‌هایی غیر از آب در فرآیندهای مختلف از جمله سنتز استفاده می‌شود. این حلال‌ها که بیشتر ترکیبات حلالی آلی (Organic Solvents) هستند، در اصطلاح کلی به عنوان حلال‌های غیرآبی (Nonaqueous Solvents) شناخته می‌شوند. چنین حلال‌هایی از نظر بسیاری پارامترها مثل ثابت دی‌الکتریک (Dielectric Constant)، قطبیت (Polarity)، توانایی ایجاد پروتون (Protic and Aprotic Solvents) و توانایی کوئوردینه کردن (Coordination Ability) با آب متفاوت هستند. در برخی موارد این ترکیبات با نسبت مشخص با آب امتزاج پذیر بوده (مثل الکل‌های کوتاه زنجیر، استون و ...) و در بسیاری موارد نیز غیرقابل امتزاج هستند (تولون، کلروفرم و ...). براساس همین تفاوت‌های ساختاری و نقش اساسی حلال است که روند سنتز می‌تواند به کل با شرایط متفاوت پیش‌رود و محصول خاصی نیز به دست آید.

### سنتز نانوذرات فلزی در محیط غیرآبی

در سنتز نانوذرات فلزی در محیط غیرآبی، از آنجا که معمولاً نمک فلز و عامل کاهنده در محیط آبی قابل انحلال‌اند، سنتز در یک محیط دوفازی (حلال آبی و آلی در کنار هم) اتفاق می‌افتد. این سنتز زمانی ارزشمند است که نانوذرات اصلاح شده (Modified Nanoparticles) با مولکول‌های آلی (غیرقابل انحلال در آب) به عنوان محصول مورد نیاز باشد. برای مثال در سنتز نانوذرات طلا می‌توان ترکیبات پوشاننده آلکان-تیول (Alkane Thiol R-SH) که به طور معمول در آب غیرقابل انحلال‌اند را به کار برد. در خصوص نانوذرات طلا، روش‌های سنتز با عامل پوشاننده سیترات در فاز آبی (Citrate Redusction Method) و سنتز با کمک عوامل پایدار

کننده تیول در حلال غیرآبی (Thiol Stabilized Gold Nanoparticle) دو روش استاندارد محسوب می‌شوند که به کرات مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر لیگاندهای پوشاننده تیولی، لیگاندهای آمین‌دار، فسفین و سیلان نیز جهت اصلاح نانوذرات در حلال‌های آلی به کار گرفته می‌شوند. گستره زیاد لیگاندهای مورد استفاده می‌تواند منجر به ایجاد نانوذرات مختلف با خصوصیات منحصر به فرد شود. در برخی مطالعات نیز از جابجایی لیگاندها (Ligand Exchange) با یکدیگر صحبت شده است.

از آنجا که فاز آبی (معمولا حاوی نمک فلز یا عامل کاهنده شیمیایی) و فاز آلی (معمولا حاوی عامل پایدار کننده یا لیگاند اصلاح کننده سطح) امتزاج ناپذیرند، واکنش ترکیبات درون دوفاز با یکدیگر با مشکل مواجه می‌شود. جهت ایجاد واکنش‌پذیری، معمولا از فرآیند به هم خوردن شدید و یا عوامل کاتالیستی انتقال فاز (Phase Transfer Catalyst - PTC) استفاده می‌شود. کاتالیست‌های انتقال فاز مولکول‌هایی هستند که برای مثال ساختاری آلی دارند اما در مرکز مولکول فضایی آب دوست وجود دارد (یا ساختار برعکس). یون فلزی در حفره مرکزی یا بخش آب‌دوست کاتالیست انتقال فاز قرار می‌گیرد و از آنجا که به دلیل ساختار آلی، مولکول کاتالیست در فاز آلی محلول است، به راحتی فلز را با خود به فاز آلی می‌برد. برای مثال ساختارهای اتر تاجی (Crown Ethers) از این دسته‌اند. در مقاله اختصاصی "کاتالیست‌های انتقال فاز" این ترکیبات بیشتر معرفی شده‌اند. روش پلی‌اول (Polyol Method) الکل‌ها نیز به عنوان حلال‌های غیرآبی پتانسیل کاهش بسیاری از نمک‌های فلزی را دارند. در این روش سنتزی، الکل به عنوان حلال و همچنین عامل کاهنده مورد استفاده قرار می‌گیرد. مشکل حلال‌های الکلی معمول، کلوخه‌ای شدن محصول حتی در حضور عوامل پایدار کننده است. این مشکل در خصوص ترکیبات پلی‌اول (الکل با چندین گروه عاملی هیدروکسیل) کمتر مشاهده می‌شوند. این الکل‌ها نقش عوامل پایدار کننده را بازی کرده و در نقش یک لیگاند کی‌لیت دهنده (Chelating Agent) عمل می‌کنند. سنتز کاهشی فلزات بر این اساس به سنتز پلی‌اول (Polyol Synthesis Procedure) معروف است. معروف‌ترین پلی‌اول که در این مورد استفاده می‌شود، اتیلن‌گلیکول (Ethyleneglycol) است.

الکتریدها (Electrides): در مواردی که مقدار  $E^-$  برای تبدیل کاتیون فلزی به حالت اکسایش صفر (نانوذره فلزی) بسیار منفی است، کاهنده قوی عملاً در آب مورد استفاده نیست. دلیل آن است که در این حالت کاهنده (با  $E^-$  منفی تر از پتانسیل استاندارد احیای آب) آب را به گاز هیدروژن کاهش می‌دهد و لذا فرآیند سنتز به کل مختل می‌شود. در مقابل برخی حلال‌های آلی آپروتیک (Aprotic) قادرند تا با حل کردن فلزات قلیایی درون خود و تفکیک آن‌ها (در حضور یک عامل کی‌لیت دهنده قوی)، الکترون‌های حلال‌پوشی شده ( $e_s^-$ ) را فراهم آورند. به چنین محلول‌هایی از حلال‌های غیرآبی که حاوی الکترون‌های حلال‌پوشی شده (Solvated Electrons) هستند در اصطلاح آلکالید (Alkalide) و الکترید (Electride) گفته می‌شود. هرچند چنین محلول‌هایی بسیار ناپایدارند و باید در شرایط خلوص بالا و اتمسفر بی‌اثر تهیه شوند، اما کاهنده‌هایی بسیار قوی می‌باشند. همانگونه که ذکر شد، چنین محلول‌هایی قادرند تا بسیاری از فرآیندهای کاهشی را که در محلول آبی غیر ممکن است، به‌انجام برسانند.

### سنتز اکسیدها در محیط غیرآبی

در خصوص اکسیدهای فلزی، می‌توان اکسید بسیاری از ترکیبات همچون LiOH که در محیط آبی ایجاد نمی‌شود، را با کمک حلال غیرآبی سنتز کرد. در ابتدا نمک فلز (ممکن است همراه با نمک دیگر فلزات مطلوب) به صورت هیدروکسید در حلال مناسب رسوب داده شده و سپس محصول تحت تخریب حرارتی قرار می‌گیرد تا  $Li_2O$  تولید شود. همچنین در فرآیندهایی که همچون فرآیند سل-ژل بر پایه آب‌کافت استوارند، حلال غیرآبی توانایی کنترل پیشرفت آب‌کافت و در نتیجه تشکیل ذره محصول (یا ذره پیش‌ماده) را فراهم می‌آورد. چنین واکنش‌هایی در حلال آبی بی‌تناسب پیش می‌روند و محصول دلخواه دست‌یافتنی نیست.

## تولید نانوذرات با فرآیندهای تخریب حرارتی (Thermal Decomposition)

سنتز با روش تخریب حرارتی برپایه واکنش‌های گرماکافت (Thermolysis) اتفاق می‌افتد. هرگاه محصول واکنش گرماکافت در محیط واکنش به صورت رسوب باشد، کل فرآیند یک واکنش هم‌رسوبی به حساب آمده و می‌تواند جهت سنتز نانوذرات (البته در حضور عوامل پایدار کننده) مورد استفاده قرار گیرد. در این مورد از ترکیبات پیش‌ماده فلز-آلی (Organometallic Complexes) با پایداری حرارتی پایین و یک حلال با پایداری حرارتی بالا استفاده می‌شود. با انتخاب نوع پیش‌ماده (از نظر عدد اکسایش فلز مرکزی و نوع لیگاند متصل به فلز مرکزی)، نوع حلال، ترکیبات افزودنی و اتمسفر مورد استفاده بر رآکتور سنتز، می‌توان به نانوذرات فلزی خالص و یا اکسیدهای فلزی دست یافت. در مقاله‌ی اختصاصی مربوطه این روش به‌صورت کامل شرح داده شده است.

فرآیندهای سنتز رسوبی دستیاری شده با تابش ریزموج (Microwave Assisted Synthesis) معمولاً تابش ریزموج (Microwave) در مواردی کاربرد دارد که از یک حلال قطبی (آب، پلی‌الکل‌ها (پلی‌اول‌ها) و ...) در فرآیند سنتزی استفاده می‌شود. این مواد قطبی به خوبی انرژی ریزموج تابیده شده را جذب می‌کنند. هرچند در این بحث تابش ریز موج به‌سادگی به‌عنوان یک منبع انرژی مطرح شده است، اما مکانیسم اثر این پدیده در فرآیندهای سنتزی بسیار پیچیده تر است. تابش ریز موج به عنوان یک منبع انرژی برای پیشرفت واکنش‌های رسوبی مزایای بسیاری را فراهم می‌آورد. تابش ریزموج به‌صورت فراگیر است و یک‌نواخت کل محیط واکنش را تحت تاثیر خاص خود قرار می‌دهد. در نتیجه فرآیند ایجاد رسوب به‌طور یک‌نواخت و همزمان در تمامی حجم محلول اتفاق می‌افتد. همانگونه که در بحث مکانیسم روش‌های رسوبی ذکر شد، این روند می‌تواند به تولید ذراتی ریز و باگستره محدود از اندازه بی‌انجامد. از مزیت‌های دیگر روش ریزموج، تسریع سرعت واکنش و در نتیجه کامل شدن فرآیند سنتز در زمان‌های بسیار کوتاه است.

علاوه بر آب که به دلیل خصوصیات منحصر به فرد خود یک حلال استثنائی در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی محسوب می‌شود، پلی‌اول‌ها (Polyol) نیز حلالی ویژه محسوب می‌شوند. همانگونه که در بالا ذکر شده، پلی‌اول‌ها، علاوه بر خاصیت حلالی، تا حدودی نقش کاهنده را بازی نموده و همچنین می‌توانند بر ساختار نهایی محصول اثر گذار باشند. از آنجا که پلی‌اول‌ها به دلیل قطبیت بالا جاذب خوبی برای امواج ریزموج محسوب می‌شوند، روش سنتزی از ادغام این دو فرآیند ابداع شده است. (Plyol-Microwave Synthesis) این روش مزایای سنتز با روش ریزموج (زمان پایین و یک‌نواختی محصول) و همچنین مزایای روش پلی‌اول (ساختار کنترل شده و ویژه برای محصول) را داراست.

فرآیندهای سنتز رسوبی دستیاری شده با تابش فراصوت (Sonication Assisted Synthesis) تابش فراصوت نیز در فرآیند سنتزی به‌عنوان یک سامانه حرارتی معرفی می‌شود. با ورود امواج فراصوت به‌درون محلول، حباب‌های بسیار ریزی ایجاد می‌گردد. بر اثر فروپاشی حباب‌های ایجاد شده، انرژی زیادی در یک بازه زمانی بسیار کوتاه (در گستره نانو ثانیه و حتی کمتر) در حجم بسیار کوچک از محلول آزاد می‌شود. به این نقاط پرا انرژی درون محلول در اصطلاح نقطه داغ (Hotspot) می‌گویند. دما به‌صورت نقطه‌ای در این موارد حتی به ۵۰۰۰K نیز می‌رسد.

پدیده ایجاد نقطه‌داغ درون محلول که با بهره‌گیری از تابش فراصوت اتفاق می‌افتد، به دلیل آزاد نمودن مقدار زیادی از انرژی (در حجم و گستره زمان محدود)، می‌تواند در روند سنتزی نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. هرچند انرژی آزاد شده منجر به پیشرفت واکنش (معمولاً هسته‌زایی) و ایجاد ذرات ریز می‌شود، انرژی درست به‌همان سرعت نیز درون محلول پخش می‌شود. از همین روست که محصول واکنش‌های سونوشیمیایی معمولاً ذرات بی‌شکل (Amorphous) و غیربلوری هستند. همانگونه که در بالا نیز آورده شده، روش‌های سونوشیمیایی می‌توانند به خوبی با فرآیندهای سنتزی نیازمند دما مثل فرآیندهای تخریب حرارتی (Thermal

(Decomposition) تلفیق شوند. نانوذرات اکسیدی نیز در یک اتمسفر اکسنده می‌توانند با استفاده از تابش فراصوت تولید شوند.

سنتزهای هم‌رسوبی به‌عنوان گونه‌ای از سنتز نانوذرات با روش‌های شیمی مرطوب (شیمیایی) گستره خاصی از روش‌ها را در بر می‌گیرند. استفاده از پیش‌ماده‌ها و تولید محصولاتی با خصوصیات مختلف، استفاده از حلال‌ها و عوامل پایدارکننده متفاوت و همچنین بهره‌گیری از سامانه‌های انرژی‌زای متفاوت (دما دهی معمولی، ریزموج، تابش پرنرژی، سامانه‌های الکتروشیمیایی، فراصوت و ...) این روش‌ها را بسیار متنوع می‌کند. پایه تمامی این روش‌ها ترسیب پیش‌ماده‌ها از فاز محلول است. هریک از انواع این روش‌ها به‌صورت پیشرفته در مقالاتی دیگر آورده‌اند شده‌اند یا در آینده ارائه خواهند شد.

### سنتز نانوذرات با روش‌ها تخریب حرارتی (Thermal Decomposition Method)

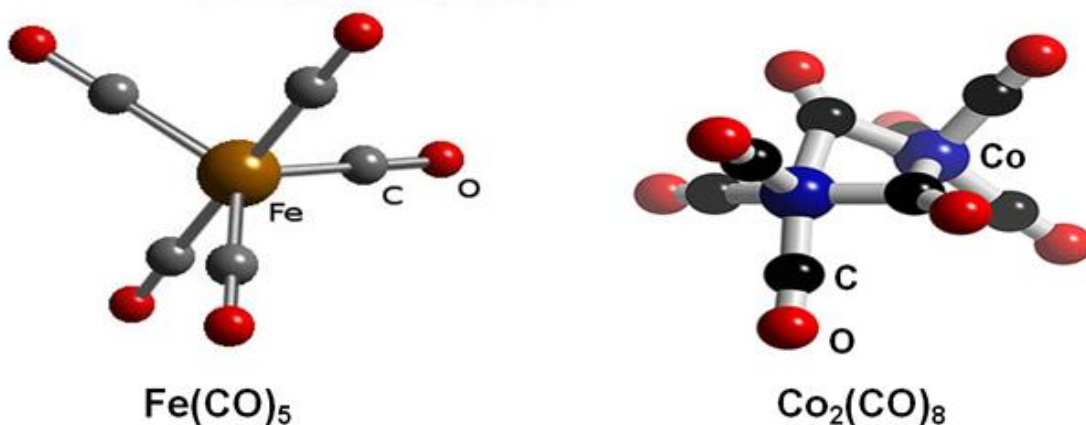
روش تخریب حرارتی به عنوان یکی از راه‌های سنتز نانومواد پیشنهاد شده است. به‌طور کلی در تخریب حرارتی (Thermal Decomposition)، ماده پس از رسیدن به دمای مشخصی دچار تخریب در ساختار شیمیایی خود می‌شود. از آن جهت که معمولاً در طول تخریب حرارتی پیوندهای شیمیایی باید شکسته شوند، معمولاً کل فرآیند گرماگیر (Endothermic) می‌باشد. این فرآیند با نام گرماکافت (Thermolysis) و گاه پیرولیز (Pyrolysis) نیز شناخته می‌شود. به‌طور دقیق‌تر، پیرولیز به واکنش‌های تخریب شیمیایی مواد شیمیایی اطلاق می‌شود که در آنها اکسیژن دخالتی ندارد. فرآیند تخریب حرارتی یک فرآیند برگشت‌ناپذیر (Irreversible) است. در روش تخریب حرارتی، از ترکیبات فلز-آلی (Organometallic Compounds) به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود

همانگونه که در مقالات دیگر (نظیر مقالات مواد نانومتخلخل ۲) در مورد این ترکیبات صحبت شده است، ترکیبات کمپلکسی فلز-آلی از شیمی کوئوردیناسیون (Coordination Chemistry) تبعیت می‌کنند. از همین رو گاه

به این ترکیبات کمپلکس های کوئوردیناسیونی (Coordination Complexes) هم گفته می شود. به بیان دیگر، در ترکیبات فلز-آلی، فلزات (یا یون های فلزی) به طور مستقیم با گروه های مولکولی (معمولا با ساختار کربنی) به نام لیگاند (Ligand) پیوند برقرار کرده اند. لیگاند ها که جزء آلی ترکیبات کمپلکسی فلز-آلی هستند، در دمای بالا دچار تخریب حرارتی می شوند، که این فرآیند اساس سنتز نانوذرات با این ترکیبات است.

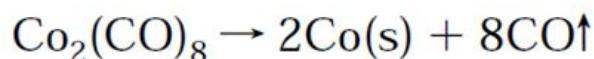
### پیش ماده های روش تخریب حرارتی

معمولا سنتز نانوذرات فلزی خالص (برای مثال نانوذرات فلزی Ag یا Au) با استفاده از کمپلکس هایی انجام می شود که در آن ها فلز از درجه اکسیداسیون پایین و یا صفر استفاده می کند. زمانی که مونوکسید کربن (CO) به عنوان لیگاند با فلزات پیوند کوئوردیناسیونی می دهد، لیگاند کربونیل (Carbonyl) نامیده می شود. معمولا کمپلکس های کربونیل با فلزات مرکزی در حالت اکسایش صفر تشکیل می شود و از این رو برای سنتزهای تخریب حرارتی مناسب است. در زمان تخریب نیز، لیگاندهای کربونیل به راحتی به صورت مولکول های گاز مونوکسید کربن از محلول خارج می شوند.



شکل ۸- ساختارهای کمپلکسی کربونیل آهن و کربونیل کبالت به عنوان پیش ماده های سنتز تخریب حرارتی

تشکیل نانوذرات آهن با حرارت دادن کمپلکس پنتاکربونیل آهن ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) در حضور اکتیل اتر به عنوان حلال و اولئیک اسید به عنوان پایدار کننده در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد سنتز شده است همچنین بسیاری از نانوذرات همچون نانوذرات نیکل، کروم، تنگستن و کبالت نیز از این روش سنتز شده اند. از این دست گرماکافت کمپلکس کربونیلی کبالت در دمای ۱۳۰ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر بی‌اثر گزارش شده است. در این روش از پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (Polyvinyl Pyrrolidone - PVP) به عنوان پایدار کننده استفاده شده است. واکنش مربوط با این فرآیند در زیر آورده شده است



آلکن ها (الفین‌ها) نیز از جمله لیگاندهای کاربردی دیگر هستند. ترکیبات کمپلکسی با آلکن ها نیز در دماهای نسبتاً پایین تخریب می‌شوند و فلز خالص به همراه لیگاند اولفینی را حاصل می‌کنند. لیگاندهایی مانند سیکلواکتان دیان، سیکلواکتاتتریان و لیگاندهای  $\pi$ -آلیل به عنوان مثال ذکر می‌شوند. همچنین استفاده کمپلکس‌های ساخته شده با لیگاند استیل استونات (acac) نیز مرسوم است.

به طور کلی استفاده از پیش ماده‌های فلز-آلی در بسیاری موارد گران قیمت تمام می‌شود. همچنین بسیاری از این ترکیبات سمی هستند و می‌توانند قابلیت آتش‌گیری بالایی نیز داشته باشند. تمامی این موارد می‌توانند از معایب سنتز با این روش به حساب آیند. لذا گسترش این روش به مقیاس‌های بالا و صنعتی نیازمند مهارت ویژه در تعریف فرآیند و انتخاب پیش‌ماده‌های مناسب است. در این روند باید سعی بر آن باشد تا از پیش ماده‌های فلزی ساده تر (نمک‌های فلزی) در کنار عوامل کمپلکس کننده مناسب جهت سنتز استفاده شود.

## سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی

### انواع رویکردهای سنتزی

سنتز با استفاده از ترکیبات فلز-آلی به طور کلی می‌تواند با دو رویکرد متفاوت صورت بگیرد: در رویکرد اول، ترکیب کمپلکس به حلالی داغ (با نقطه جوش بالا) (تزریق می‌شود. در این حالت به سرعت گرماکافت صورت گرفته و هسته‌ها در طول مرحله تزریق تشکیل می‌شوند. (Nucleation) به این دلیل که تشکیل هسته‌ها در حلال داغ به شدت صورت می‌گیرد، فرآیند رشد نسبت به هسته‌زایی محدود شده و اندازه ذرات جامد حاصل از تخریب حرارتی، در حد نانومتر خواهد بود. در رویکرد دوم، واکنش‌گرها (Reagents) که همان ترکیبات کمپلکسی هستند، در ابتدا در حلال با یکدیگر مخلوط شده و دمای حلال به مرور و به صورت برنامه‌ریزی شده بالا می‌رود. زمانی که دمای حلال به نقطه تخریب حرارتی می‌رسد، هسته‌ها شروع به تشکیل می‌کنند (مرحله هسته‌زایی). بنابر کنترل‌هایی که بر دما صورت می‌گیرد، ذرات جامد بعدی می‌توانند یا به هسته‌های جدید تبدیل شوند و یا بر سطح هسته‌های اولیه قرار بگیرند (که منجر به فرآیند رشد می‌شود). لذا در رویکرد دوم از سنتز نانوذرات با روش تجزیه گرمایی، فرآیند رشد با کنترل بیشتری پیش می‌رود و اندازه ذرات نهایی قابل کنترل تر است. با سرد نمودن ناگهانی ظرف واکنش، می‌توان به طور کامل از ادامه فرآیند رشد جلوگیری به عمل آورد. در برخی موارد نیز از دو کمپلکس متفاوت از پیش‌ماده استفاده می‌شود. هریک از این کمپلکس‌ها دمای تخریب خاص خود را دارند و لذا در محدوده دمایی خاصی شروع به تخریب می‌کنند. در این حالت هسته‌های اولیه معمولاً بر اثر تخریب حرارتی کمپلکس اول (با دمای تخریب پایین‌تر) و فرآیند رشد بر اثر تخریب کمپلکس دوم (پایدارتر از نظر حرارتی) اتفاق می‌افتد.

معمولاً محصولات حاصل از هردو رویکرد بالا می‌توانند تحت مرحله پیرسازی (Aging) قرار گیرند. در این مرحله ذرات محصول برای مدتی نسبتاً طولانی در حضور حلال و در دمای بالا قرار می‌گیرند. این امر باعث می‌شود تا

ذرات به مرور به هم پیوندند و ذرات بزرگتری را ایجاد نمایند. به این پدیده فرآیند عمل آوری استوالد (Ostwald Ripening) می گویند.

در صورتی که پارامترهایی نظیر دما، غلظت و زمان درست تنظیم شده باشند، ذراتی با تک پخشی و همگنی مطلوب با این روش حاصل می شود. قابل ذکر است که برای به دست آوردن محصولات با کیفیت بالاتر، می توان از ترکیبات پایدار کننده نیز در محیط واکنش بهره برد. در برخی موارد نیز منبع حرارتی می تواند از منابعی متفاوت تامین شود. تخریب حرارتی با استفاده از واکنش های شیمیایی-صوتی (Sonochemical) در حضور تابش پر انرژی فراصوت و یا استفاده از تابش ریزموج (Microwave) از این دسته اند.

### افزودنی های شیمیایی در روش تخریب حرارتی

همچون سایر روش های شیمیایی (روش های تر) تهیه نانومواد، افزودن ترکیبات شیمیایی خاص می تواند منجر به کنترل اندازه، شکل و ساختار محصول شود. این ترکیبات هرچند به طور مستقیم در فرآیندهای شیمیایی دخیل نمی شوند، اما بر اثر برهم کنش های متفاوت با ذرات محصول، اثر خود را اعمال می نمایند. از این دست مواد پلیمری نقشی اساسی در روند سنتز از طریق فرآیند گرماکافت دارند.

در ابتدا صرفاً از دید یک عامل پایدار کننده (Stabilizing Agent) به پلیمرها توجه می شد. تحقیقات بیشتر نشان داد که پلیمرها نقش کاتالیزوری را اعمال نموده و به عنوان جایگاهی برای هسته زایی ذرات عمل می کند. می توان گفت که در این روند پلیمرهای خاص دارای هترواتم های (Heteroatom) ویژه نقش عامل هسته دوست (Nucleophile) را بازی می کنند. لذا گروه های عاملی مختلف بر سطح پلیمر می توانند سینتیک کل واکنش را در برهم کنش با فلز و حدواسط های مختلف تغییر دهند و منجر به ایجاد محصول های متفاوتی شوند. نوع پلیمر مورد استفاده و غلظت پیش ماده دو عامل مهم در تعیین اندازه ذرات می باشد. به جز پلیمرها، حضور لیگاندهای

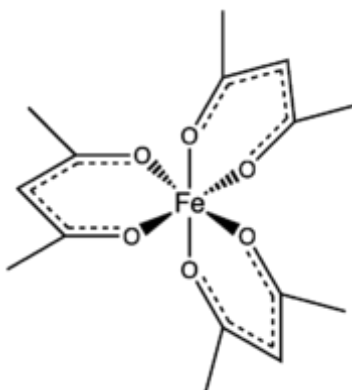
پوشاننده (Capping Ligand) و سورفکتانت‌ها (Surfactant) می‌تواند فرآیند رشد را کنترل نموده و از اکسیداسیون و همچنین کلوخه‌ای شدن (Aggregation) پیش‌گیری نماید.

### سنتز نانوذرات مغناطیسی (اکسید فلزی) با روش تخریب حرارتی

در صورتی که روند تخریب‌های حرارتی در دمای بالا صورت بگیرد، معمولاً بخشی از محصول به فرم اکسیدی بدست می‌آید. هرچند این رویکرد می‌تواند برای تهیه نانوذرات خالص (اکسید نشده) یک عیب به حساب آید، در مقابل می‌تواند مسیری برای تهیه بسیاری از اکسیدهای فلزی باشد. فرآیند اکسیداسیون می‌تواند در حضور عوامل اکسنده مختلف از جمله هوا و یا اکسنده‌های شیمیایی صورت بگیرد.

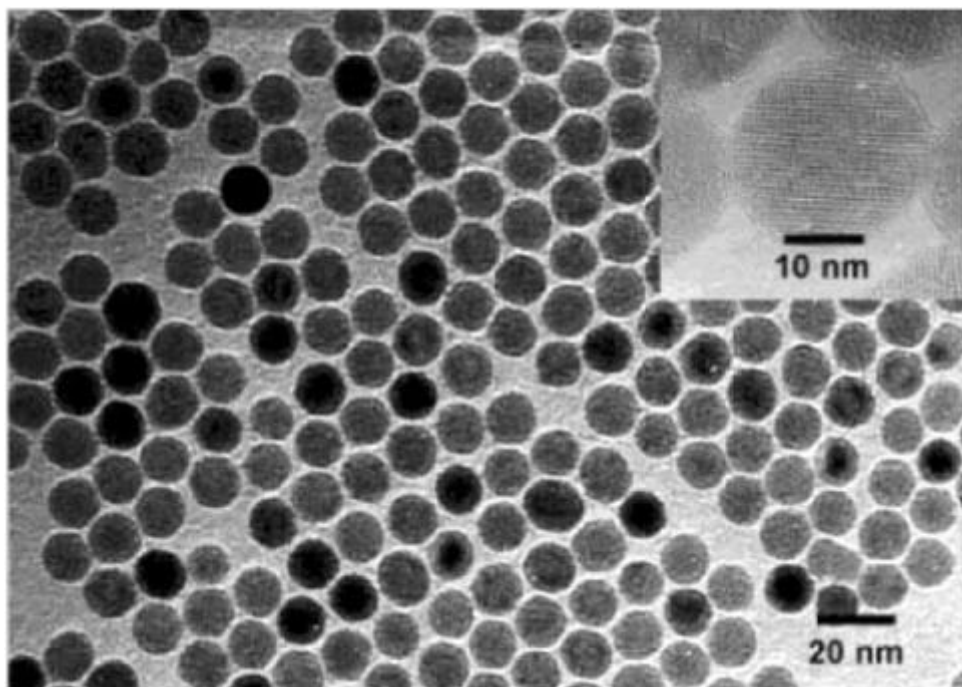
یکی از عوامل مهم در تعیین ساختار شیمیایی محصول نهایی، انتخاب پیش‌ماده فلز-آلی اولیه است. همانگونه که در بالا نیز ذکر شده، استفاده از پیش‌ماده‌هایی با عدد اکسایش صفر (یا پایین) برای عنصر مرکزی، منجر به سنتز ذرات غیر اکسیدی می‌شود (برای مثال کمپلکس‌های کربونیل آهن (0)). بر همین اساس، انتخاب پیش‌ماده‌هایی که در آن‌ها فلز عدد اکسایش بالا دارد (فلز مرکزی یک کاتیون باشد مثل کمپلکس‌های آهن (III)) می‌تواند منجر به سنتز محصولات اکسید فلز شود.

از جمله کمپلکس‌های مورد استفاده برای سنتز مستقیم نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، ساختارهای فلز-آلی حاوی لیگاند استیل استونات (Acetylacetonate-acac) می‌باشد که به صورت  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  نشان داده می‌شود. در این ساختار، عدد اکسایش آهن III است. ساختار این کمپلکس در شکل زیر آورده شده است:



شکل ۹- ساختار مولکولی کمپلکس  $\text{Fe}(\text{acac})_3$

همچنین می‌توان برای سنتز مستقیم اکسیدهای مغناطیسی آهن از تخریب حرارتی کمپلکس‌هایی از آهن با اولئیک اسید، اولیل‌آمین، اسیدهای چرب (Fatty Acids) و فنولاتر در محلول‌های غیرآبی استفاده کرد. به طور کلی نسبت اولیه واکنش‌گرها (پیش‌ماده آلی-فلزی، سورفکتانت و حلال) نقش اساسی در کنترل اندازه و ریخت‌شناسی محصول نهایی دارد. تصاویر TEM مربوط به نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  سنتز شده با روش تخریب حرارتی در شکل زیر آورده شده است. همگنی در پخش اندازه (Size Distribution) و همچنین تک‌پخش بودن (Monodispersity) ذرات در شکل به وضوح مشخص است.



شکل ۱۰- نانوذرات اکسید آهن سنتز شده با روش تخریب حرارتی

### سنتز سایر ترکیبات

علاوه بر نانوذرات فلزی خالص و همچنین نانوذرات اکسیدی، نانوذرات ترکیبات نیمه‌رسانا (نقاط کوانتومی) نیز می‌توانند با روش تخریب حرارتی تهیه شوند. به عنوان مثال، سنتز نانوذرات کلکوژناید کادمیم سelenide ( $\text{CdSe}$ ) با این روش گزارش شده است. در این گزارش، از مخلوطی از پیش ماده های فلز-آلی هردوترکیب در یک حلال مناسب استفاده شده است. نانوذرات در دمای ۲۳۰ تا ۲۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تشکیل می‌شوند. همچنین در برخی موارد روش‌های تخریب حرارتی با روش کاهش پلی‌اول (Polyol) به عنوان یکی از کاربردی ترین روش‌های سنتز نانوذرات ترکیب شده است. در این موارد علاوه بر پیش ماده فلز-آلی از یک فلز، نمکی از فلز دیگر نیز به یک ترکیب پلی‌اول (مثل اتیلن گلیکول) به عنوان حلال اضافه می‌شود. لذا در دماهای بالا فرآیند تخریب کمپلکس فلزی-آلی همزمان با کاهش نمک فلز دیگر اتفاق می‌افتد و ترکیبات دوفلزی با ساختار مختلف

تشکیل می‌شوند. در این مورد حلال پلی‌اول به عنوان یک کاهنده ملایم در تبدیل نمک فلز (یون فلزی) به نانوذره فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین پلی‌اول ها معمولا دمای جوش بالایی دارند که می‌توانند به عنوان حلال در فرآیندهای گرماکافت مورد استفاده قرار گیرند. این روند سنتزی برای تهیه نانوذرات FePt مورد استفاده قرار گرفته شده است.

روش تخریب حرارتی می‌تواند به عنوان یکی از رویکردهای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. اجزای اصلی در این روش سنتزی عبارت از یک یا چند پیش ماده آلی-فلزی، یک حلال با دمای جوش بالا و عوامل افزودنی مختلف (همچون عوامل پایدار کننده، عوامل اکسنده یا کاهنده و ...) است. جهت تولید ترکیبات خالص (برای مثال نانوذرات فلزی غیراکسیدی)، معمولا از دماهای پایین تر و اتمسفر گاز بی اثر استفاده می‌شود. سنتز نانوذرات فلزی خالص، نانوذرات اکسید فلزی (به خصوص نانوذرات اکسیدی مغناطیسی) و نانوذرات نیمه‌رسانا به عنوان قابلیت‌های این روش ذکر شده‌اند.

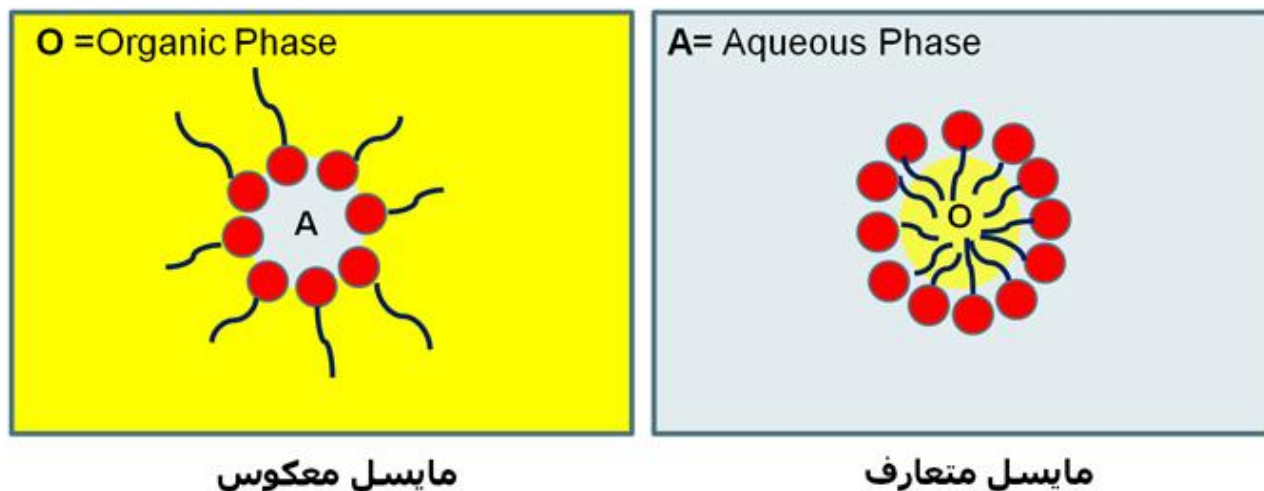
### روش های میکروامولسیون و مایسل معکوس

روش‌های تولید نانومواد به صورت تک‌پخش (Monodisperse) و با پخش اندازه (Size distribution) محدود منجر به افزایش کیفیت محصول می‌شوند. یکی از راه کارهای سنتزی جهت نیل به این هدف، استفاده از نانوراکتورها جهت سنتز نانوذرات می‌باشد. از جمله ساده‌ترین نانوراکتورهای مولکولی مایسل ها هستند. این اجتماعات مولکولی حاصل خودآرایی مولکول‌های سورفکتانت در حدفاصل فاز آبی و آلی است. میکروامولسیون‌ها مخلوط‌های همگن و تک پخش از مایسل‌ها هستند که از مخلوط کردن فاز آلی (روغنی)، فاز آبی و پایدار کننده ها (سورفکتانت‌ها) با نسبت مشخصی تهیه می‌شوند. در این مقاله به اصول تشکیل میکروامولسیون‌ها، اصول واکنش‌های سنتزی در مایسل‌ها و راهکارهای عملی پرداخته شده است.

## تشکیل تجمع‌های مایسلی

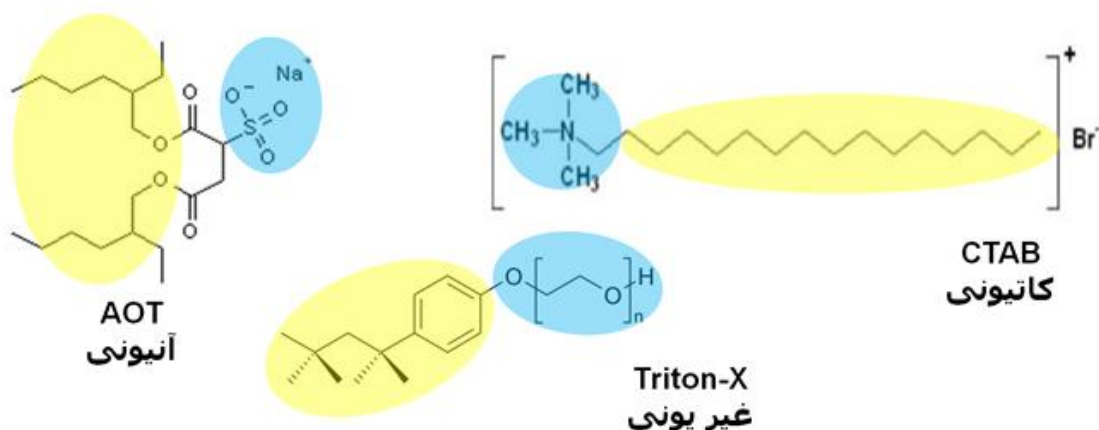
از میان برهم‌کنش‌های متفاوتی که بین حلال (Solvent) و حل‌شونده (Solute) اتفاق می‌افتد، یک مورد برهم‌کنش‌های آب‌گریزی (Hydrophobic Interactions) است. این می‌تواند منجر به تشکیل ساختارهای تجمعی (Aggregation) از حل‌شونده‌ها در یک حلال نامتجانس شود. معمولاً مولکول‌های یک حلال (و به خصوص آب) تمایل زیادی به یک‌دیگر دارند. تنها حل‌شونده‌هایی می‌توانند در محیط آبی حل شوند که قدرت تخریب جاذبه موجود در میان مولکول‌های آب را داشته باشند. در غیر این صورت آب، این حل‌شونده‌ها را به میان ساختار خود راه نمی‌دهد (از پخش شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند) و ساختارهای تجمعی تشکیل می‌شوند.

یکی از این ساختارهای تجمعی که به خصوص برای ترکیبات سورفکتانت (Surfactants) در حلال آبی مطرح است، ساختار مایسلی (Micelle) است. سورفکتانت‌ها مولکول‌هایی دوگانه‌دوست می‌باشند (Amphiphilic). این بدان معناست که این مولکول‌ها دارای یک بخش آب‌دوست و یک بخش آب‌گریز می‌باشند. زمانی که یک سورفکتانت در محیط آبی حل می‌شود، بخش‌های آب‌دوست (معمولاً سر آب‌دوست مولکول) به سمت آب متمایل است و در مقابل، انتهای آب‌گریز مولکول توسط مولکول‌های آب به شدت رانده می‌شود. لذا در غلظت‌های مناسب از سورفکتانت، تجمع‌های مولکولی تشکیل می‌شود. این به نحوی است که سر آب‌دوست به سمت بیرون (محیط آبی) متمایل بوده و انتهای آب‌گریز مولکول‌ها به سمت یک‌دیگر قرار می‌گیرند. به چنین ساختاری یک مایسل متعارف (Normal) گفته می‌شود. حال اگر همین سورفکتانت‌ها در یک محیط حلال آلی (Organic Solvents) حل شوند، به دلیل قطبیت نه‌چندان بالای حلال، این بار انتهای آب‌گریز به سمت حلال جهت‌گیری نموده و سرهای آب‌دوست با یک‌دیگر مجتمع می‌شوند (برای مطالعه بیشتر در این زمینه به مقاله "خودآرایی مولکولی" مراجعه نمایید). به چنین ساختاری که در حلال‌های آلی مشاهده می‌شود ساختار مایسل معکوس (Reverse) گفته می‌شود. تصاویر شمایی این ساختارهای تجمعی در شکل ۱ آورده شده است:



شکل ۱۱- شمای مایسل متعارف و مایسل معکوس

به عنوان نتیجه‌گیری از بحث بالا، زمانی که غلظت سورفکتانت از یک حد بحرانی (Critical Micelle Concentration, CMC) بالاتر می‌رود، اجتماعات مایسلی در حلال تشکیل می‌شوند. سورفکتانت‌ها در سه دسته‌ی کاتیونی، آنیونی و خنثی قرار می‌گیرند. در شکل ۲ از هریک از این سه دسته یک نمونه آورده شده است. سرهای آب دوست با رنگ آبی و انتهای آب‌گریز با رنگ زرد نمایش داده شده است.



شکل ۱۲- مثال‌هایی از سورفکتانت‌های کاتیونی، آنیونی و خنثی

مایسل‌ها به غیر از اشکال کروی می‌توانند ساختارهای دیگری نیز به خود بگیرند. در شکل ۳ شمایی از مایسل‌های کروی و استوانه‌ای آورده شده است.



شکل ۱۳- شمایی از مایسل‌های کروی و استوانه‌ای

### میکروامولسیون‌ها (Microemulsions)

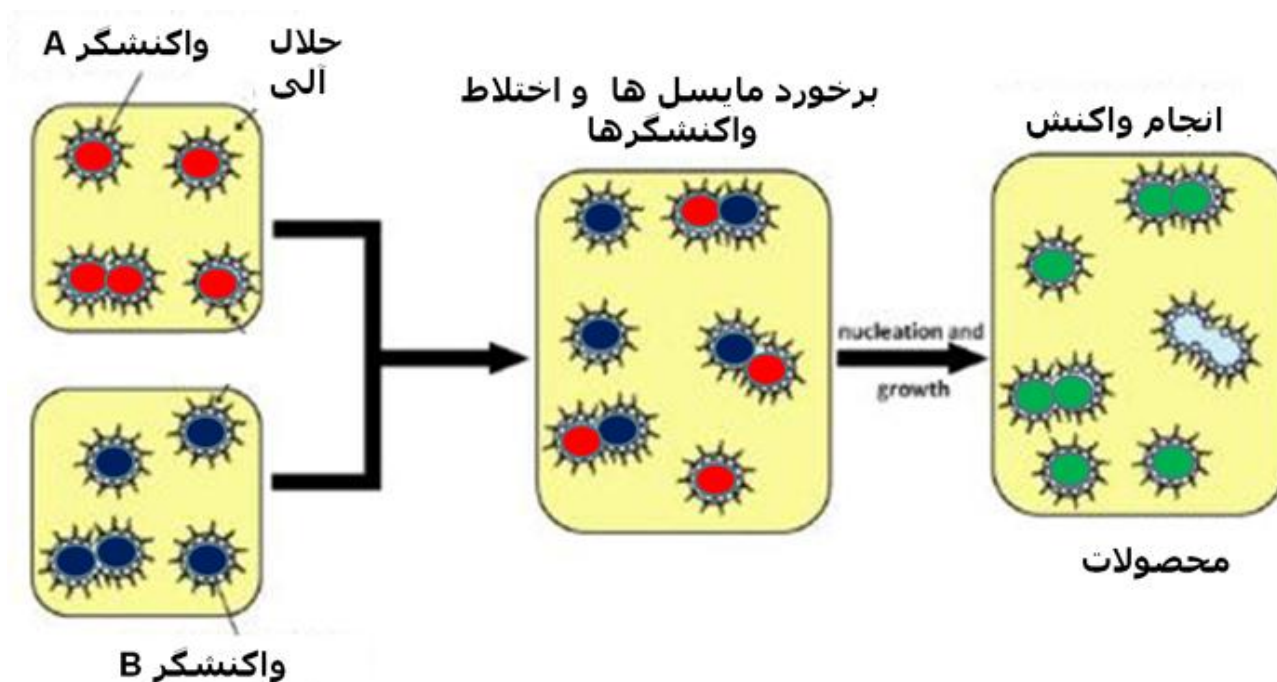
هسته‌مییانی در مایسل‌های معکوس مواد آب‌دوستی را که به راحتی در فاز آلی حل نمی‌شوند در فضای خود جای می‌دهد. همچنین در یک مایسل متعارف، این ترکیبات آب‌گریز هستند که در مرکز مایسل قرار می‌گیرند. از این خاصیت به فراوانی در فرآیندهای انتقال دارو و مواد زیستی به درون سلول‌ها بهره‌برده می‌شود. مولکول‌های روغن می‌توانند در صورت ورود به محلول آبی حاوی سورفکتانت، در هسته مایسل‌های تشکیل شده قرار گیرند و مخلوطی پایدار را ایجاد نمایند.

از این رو معمولاً تشکیل میکروامولسیون با مخلوط کردن یک حلال آبی، یک حلال آلی، سورفکتانت و ماده کمکی سورفکتانت (Co-surfactant) صورت می‌پذیرد. سورفکتانت کمکی معمولاً یک الکل یا یک آمین است. با آنکه یک میکروامولسیون سرشار از ساختارهای مایسلی است، کاملاً شفاف و همگن به نظر می‌رسد. این به آن دلیل

است که میکروامولسیون ها در اصل یک سیستم با پخش نانو (Nanodispersion) هستند. در خصوص سورفکتانت های باردار، در قسمت هایی که سرهای دارای بار تجمع می یابند، دافعه الکترواستاتیکی میان بارهای مشابه به وجود می آید که منجر به ناپایداری کل ساختار مایسل می گردد. سورفکتانت کمکی یک عامل فضا پرکن (Spacer) الکترونگاتیو است. این مولکول کمکی در بین قسمت های باردار سورفکتانت قرار می گیرد و با خنثی نمودن بارهای الکترواستاتیکی، بر پایداری کل تجمع مولکولی می افزاید. میکروامولسیون هایی که از مقدار زیادی حلال آلی ساخته می شوند و در آن ها مایسل ها ساختار معکوس دارند با نام میکروامولسیون آب در روغن (Water in Oil) شناخته می شوند .

### سنتز نانوذرات در نانورآکتورهای مایسلی

میکروامولسیون ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند و به همین دلیل نیز می توانند به عنوان نانورآکتور مورد استفاده قرار گیرند (به مقاله نانورآکتورها مراجعه نمایید). همچنین نانوذرات می توانند در محیط نانورآکتورهای مایسلی سنتز شوند. شکل و پخش اندازه ذرات سنتز شده در این نانورآکتورها، به شکل، اندازه و برهم کنش های میان مایسل های مورد استفاده بستگی دارد. از آنجا که معمولا پیش ماده های اولیه (به خصوص در تشکیل نانوذرات معدنی) محلول در آب هستند، از مایسل معکوس جهت سنتز به عنوان نانورآکتور استفاده می شود [۱]. به طور عمومی سنتز نانوذرات در ساختارهای مایسلی به دو روش صورت می پذیرد. روش اول شامل مخلوط کردن دومحصول با ساختار مایسل معکوس اما حاوی واکنش گرهای مختلف است. واکنش با برخورد نانورآکتورها به یکدیگر، تلفیق آن ها و تبادل مواد بین دو مایسل صورت می پذیرد. در شکل ۴ شمایی از این رویکرد آورده شده است. در روش دوم، تنها از یک محلول مایسل معکوس استفاده می شود. در این حالت واکنش بین واکنش گر حل شده در مایسل و واکنشگر حل شده در حلال آلی اتفاق می افتد.



شکل ۱۴- شمایی از روند سنتز نانوذرات با استفاده از روش میکروامولسیون

جذب سطحی (Adsorption) سورفکتانت بر سطح نانوذره از رشد بیش از حد آن درون یک میکروامولسیون جلوگیری می‌کند. لذا میکروامولسیون‌ها کمابیش می‌توانند در محدود کردن اندازه ذرات در حد مورد نیاز به کار روند.

### رویکرد عملی سنتز در میکروامولسیون

#### سنتز ترکیبات در میکروامولسیون معکوس

کاهش نمک‌های فلزی و سنتز نانوذرات فلزی خالص به راحتی می‌تواند با روش مایسل معکوس انجام شود. در این مورد، نمک فلزی در یک محلول مایسلی و ماده کاهنده در محلول مایسلی دیگر ریخته می‌شود و در نهایت با

یکدیگر اختلاط می‌یابند. عوامل کاهنده باید به صورتی انتخاب شوند که بر اجزای ساختاری مایسل بی‌اثر باشند و تنها با یون فلزی مورد نظر واکنش دهند.

همچنین نانوذراتی از اکسید فلزات، کربنات ها و سولفیدهای فلزی می‌توانند توسط واکنش‌های آبکافت (Hydrolysis) و ترسیب (Precipitation) با این روش سنتز شوند. برای مثال، نانوذره اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) می‌تواند با هیدرولیز نمک  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  درون مایسل‌ها اتفاق بیفتد. با کنترل کردن نسبت آب به پیش‌ماده فلزی یا با تغییر نسبت آب به سورفکتانت، اندازه نانوذره حاصل متغیر است. در رویکردی متفاوت نیز می‌توان به‌جای افزایش مستقیم، از یک میکروامولسیون مجزا حاوی آمونیاک نیز استفاده کرد.

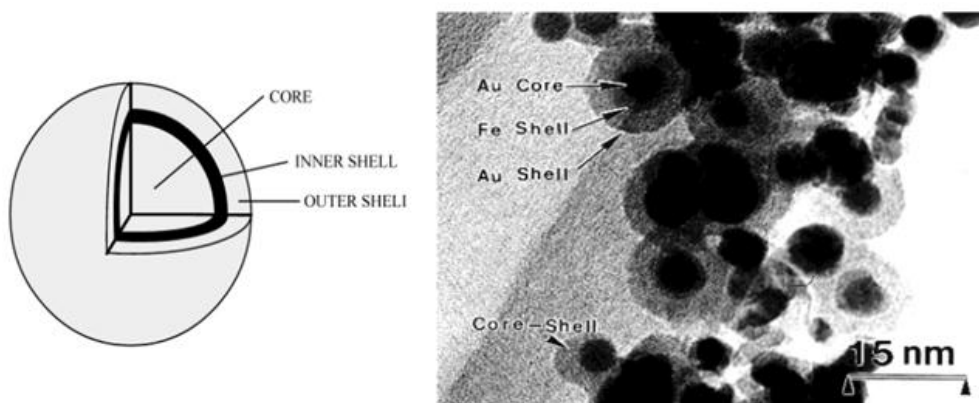
### سنتز نانوذرات در میکروامولسیون‌های متعارف (نرمال)

به عنوان مثالی از سنتز در میکروامولسیون‌های متعارف، می‌توان تهیه نانوذرات  $\text{SiO}_2$  را مثال زد. برای سنتز نانوذرات  $\text{SiO}_2$  از مایسل متعارف (نرمال) استفاده شده است. یک مایسل متعارف در اصل حاوی قطراتی (Droplets) از روغن (فاز آلی) است. پیش‌ماده Si که در فاز آلی محلول است، در محفظه مایسل‌ها حل می‌شود (همچنین بسیاری از ترکیبات فلز-آلی در قطرات روغنی حل‌شدنی هستند). مطابق با رویکرد دوم سنتز نانوذرات در مایسل‌ها، واکنش گر دیگر (آمونیاک) به حلال آبی (که مایسل‌ها در آن شناورند) اضافه می‌شود. نفوذ تدریجی آمونیاک در مایسل‌ها باعث شروع واکنش آب‌کافت (Hydrolysis) و سپس تراکم (Condensation) پیش ماده Si می‌شود و محصول نهایی ( $\text{SiO}_2$ ) سنتز می‌گردد. به طور کلی تلفیق روش میکروامولسیون با روش سل-ژل می‌تواند منجر به بهبود کیفیت سرامیک‌های بدست آمده شود. روش سل-ژل منجر به کنترل بهتر استوکیومتری در محصول می‌شود اما وجود میکروامولسیون کنترل اندازه ذرات و ریزدانه‌ها (Grains) را مهیا می‌سازد.

از میان مواد آلی نیز، سنتز پلیمرها به مراتب با استفاده از روش میکروامولسیون (متعارف) بررسی شده است

## سنتز ساختارهای پوسته-هسته با روش میکروامولسیون

در بسیاری از موارد پوشش دادن سطح نانوذرات با لایه‌ای محافظ (به خصوص در مورد نانوذرات مغناطیسی آهن) مورد نیاز است. در این مورد، پس از سنتز نانوذرات اولیه در میکروامولسیون‌ها، میکروامولسیونی دیگر حاوی نمک محلول از فلز پوسته اضافه می‌شود. بر اثر برخورد میسل‌ها به یکدیگر، یون‌های محلول از فلز پوسته به میسل‌های حاوی نانوذرات وارد شده و در واکنش با میسل‌های حاوی مواد کاهنده (که از مرحله سنتز اولیه باقی مانده اند یا در مراحل بعدی اضافه شده اند)، کاهش می‌یابند. لذا پوسته بر سطح نانوذره فلزی اولیه تشکیل می‌شود. این راهکار ایجاد ساختار پوسته-هسته، از نقایصی نیز برخوردار است. در صورتی که میسل حاوی یون‌های پوسته در ابتدا به یک میسل حاوی مواد کاهنده برخورد کند، نانوذره طلا (به صورت خالص) سریعاً تشکیل می‌شود. در این حال محصول حاوی نانوذرات طلا، نانوساختارهای پوسته-هسته و برخی نانوذرات اولیه (بدون پوسته) است. ساختارهای پیازی شکل (Onion Structures) که در اصل ساختارهای پوسته-هسته چند لایه می‌باشند، با همین رویکرد و با تکرار مراحل بالا تشکیل می‌شوند. در شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوساختار Au-Fe-Au برای مثال آورده شده است. ساختارهای پیازی شکل کاربرد گسترده‌ای در بحث های فوتونیک و تغییرپذیری (Tunability) در خواص نوری دارند.



شکل ۱۵- ساختار پیازی شکل Au-Fe-Au سنتز شده با روش میکروامولسیون

با ترکیب واکنش‌های سنتزی رسوبی، کاهش و آب‌کافت ساختارهای اکسیدی با پوشش فلزی، هسته‌های اکسیدی با پوشش اکسیدی و ساختارهای متنوع دیگر از این دست سنتز می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان از تولید نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با پوسته  $\text{SiO}_2$  با روش میکروامولسیون اشاره کرد.

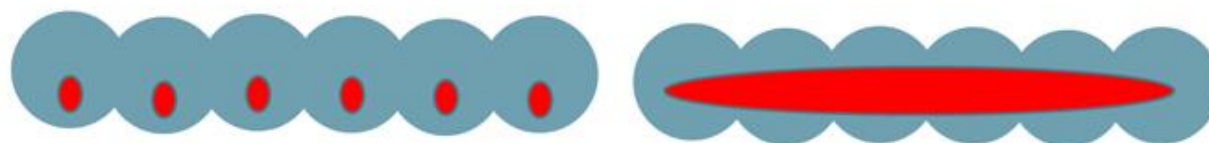
گاه هدف ترسیب پوسته‌ای از جنس هسته اولیه است. این روش یک روش رشد با استفاده از بذر-Seed (Mediated Growth) بوده که به روش Germ-Growth معروف است [۸]. این روش نیز مانند تمامی روش‌های مشابه منجر به تشکیل ذرات با اندازه کنترل شده و پخش اندازه محدود می‌شود (ذرات از نظر اندازه همگن هستند).

### سنتز و خودآرایی نانوساختارهای یک‌بعدی در میکروامولسیون

کنترل شکل محصولات نانوساختار بسیار پیچیده است و به عوامل مختلفی نسبت داده می‌شود. در برخی موارد نیز نانوذرات تک‌پخش خودآرایی نموده و ساختارهای ابرشبه‌ای (Superlattice) با خواص تجمعی (Collective) ایجاد می‌کنند. نانوذرات یک‌بعدی (۱-D) همچون نانوسیم‌ها، نانومیل‌ها و نانولوله‌ها از اهمیت زیادی در ساخت تجهیزات نانو برخوردارند. در کل دو مکانیسم جهت سنتز چنین نانوساختارهایی با روش میکروامولسیون ارائه شده است: رشد هدایت شده با استفاده از قالب (Template-directed Growth) و همچنین کلوخه‌ای شدن جهت دار (Oriented Aggregation).

در مکانیسم رشد هدایت شده با استفاده از قالب، نانوذرات آب (به عنوان مایسل معکوس) یک زنجیره را تشکیل می‌دهند. هسته‌زایی درون این ذرات صورت گرفته و فرآیند رشد منجر به تشکیل ساختارهای یک‌بعدی می‌شود. در مکانیسم دوم یعنی کلوخه‌ای شدن جهت‌دار، در ابتدا نانوذرات به صورت تک‌پخش درون مایسل‌ها تشکیل

می‌شوند و در مرحله بعد بر اثر هدایت مولکول‌های سورفکتانت یا سایر افزودنی‌ها، در راستای یک بعد خودآرایی می‌کنند. این در نهایت منجر به ایجاد یک نانوسیم تک‌بلوری می‌شود.



**رشد هدایت شده با استفاده از قالب**



**کلوخه‌ای شدن جهت دار**

شکل ۱۶- مکانیسم‌های مختلف سنتز نانو ساختارهای یک‌بعدی در میکروامولسیون

### عوامل موثر در انتخاب سورفکتانت

عوامل مختلفی در انتخاب سورفکتانت برای یک سیستم سنتزی دخیل هستند. به‌عنوان مهم‌ترین عامل، سورفکتانت‌ها باید نسبت به کلیه محتویات و مواد تشکیل دهنده مایسل واکنش‌ناپذیر (بی‌اثر) باشند. به خصوص زمانی که سیستم حاوی عوامل اکسید یا احیا کننده قوی است، باید به این مسئله دقت شود. همچنین وجود یون‌های همراه (Counter Ion) در یک سورفکتانت می‌تواند در روند کل سنتز مزاحمت ایجاد نماید. به عنوان

مثال سورفکتانت CTAB دارای یون همراه برمید ( $\text{Br}^-$ ) است. این یون همراه می‌تواند با یون  $\text{Ag}^+$  درون مایسل واکنش داده و رسوب ایجاد نماید.

میکروامولسیون‌ها یک ساختار سازمان یافته مناسب برای سنتز نانوذرات تک‌پخش با گستره اندازه محدود هستند. نانوذرات فلزی به راحتی با استفاده از فرآیندهای کاهش در این نانوراکتورها سنتز می‌شوند. همچنین اکسیدها، کربنات‌ها، سولفیدها و ... نیز با این روش تهیه شده‌اند. همچنین نانوساختارهای پوسته-هسته، نانوساختارهای چندلایه پیازی شکل و همچنین نانوپوشش‌های  $\text{SiO}_2$  می‌توانند با این روش تهیه شوند. همچنین گزارش‌های متعددی مبنی بر تهیه نانوذرات غیر کروی و خصوصاً نانوساختارهای یک‌بعدی نظیر نانوسیپ‌ها و نانومیل‌ها با این روش گزارش شده است.