

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

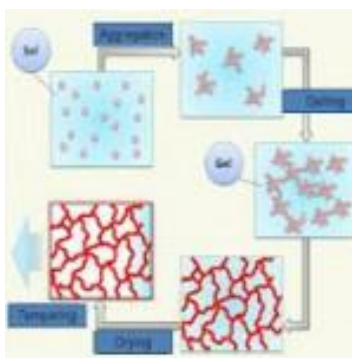
www.Iran-mavad.com



تهیه نانومواد با روش سل - ژل

نویسندگان : بیژن سرخوش - کارشناسی ارشد - مهندسی فناوری نانو - دانشگاه اصفهان

محسن سروری - دانشجوی دکتری تخصصی دانشگاه شیراز - گروه شیمی



فرآیند سل - ژل (Sol-gel) یک روش شیمیایی تر (Wet Chemical Method) برای سنتز انواع نانوساختارها به ویژه نانوذرات اکسید فلزی می باشد. در این روش پیش ماده مولکولی (معمولاً آلکوکسید فلزی) در آب یا الکل حل شده و با حرارت و همزدن در اثر هیدرولیز/الکلیز (معادلات ۱ و ۲) به ژل تبدیل می شود. حال باید ژل را خشک کرد که برای محلول الکلی می تواند با سوختن الکل انجام پذیرد. پس از خشک کردن ژل آنرا پودر می کنند و پودر حاصله را جهت کلسینه شدن (Calcination) حرارت می دهند. روش سل - ژل روش ارزانی است و به دلیل دمای پایین واکنش (Low Temperature Technique) می توان کنترل مناسبی بر ترکیب شیمیایی محصولات داشت. سل - ژل می تواند در فرآیند ساخت سرامیک ها به عنوان ماده قالب گیری در قالب استفاده شود (Casting) یا به عنوان حد واسط فیلم های خیلی نازک (Thin Films) از اکسیدهای فلزی برای فرآورده های مختلف استفاده شود. مواد حاصل از روش تهیه سل - ژل می تواند در کاربردهای متفاوت نوری (Optics)، الکترونیک، انرژی، سطح، سنسورهای زیستی (Biosensors)، دارویی و تکنولوژی جداسازی (مثل کروماتوگرافی - Chromatography) به کار برده شود.

روشهای زیادی، از جمله فرآیند سل- ژل (روش محلولی)، تراکم بخار خنثی، آلیاژسازی مکانیکی یا برخورد باگلوله های پر انرژی، روش پلاسما و روش های الکتروشیمیایی از روشهای معمول برای تولید نانو ذرات هستند. اگر چه همه روشهای ذکر شده برای تولید حجم زیادی از نانو مواد استفاده می شوند، اما روش سل- ژل دارای محبوبیت و کاربرد صنعتی بالاتری نسبت به سایر روش های موجود است و این امر بی علت نیست! سل - ژل هم اکنون می تواند نانو ذراتی با کیفیت بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) را در حجمی بالا تولید کند. این روش قادر است همزمان دو یا چند نوع نانو ذره را با هم تولید کند. مفهوم این جمله این است که با مخلوط کردن پیش ماده های سنتز دو یا چند فلز (یا اکسید فلز) مختلف با نسبت های معین قادر خواهیم بود که محصولات آلیاژی را در یک مرحله سنتز کنیم. البته روش های دیگری هم هستند که قادر به انجام چنین کاری می باشند (روش پلاسما و روش های الکتروشیمیایی و چگالش از فاز) ولی باید خاطر نشان کرد که در مقیاس صنعتی هیچ کدام از آنها قادر به رقابت با روش سل - ژل نیستند.

روش سل- ژل همچنین می تواند امکان ساخت کامپوزیتهای بسیار همگن و با خلوص بسیار بالا (با ۹۹,۹۹ درصد خلوص) را فراهم کند. همچنین این روش قادر است نسبت به روشهای رایج که محدوده دمایی بسیار بالایی (بین ۱۴۰۰ تا ۳۶۰۰ درجه سانتیگراد) دارند، نانو مواد سرامیکی و فلزی را در دماهای بسیار پایین تری (حدود ۷۰ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد) تولید کند.

از دیگر دلایل محبوبیت روش سل - ژل به اختصار می توان موارد زیر را ذکر کرد:

- 1) سنتز در دمای پائین
- 2) ابزار انجام آن ساده است
- 3) تهیه محصولاتی با خلوص بالا
- 4) راندمان تولید بسیار بالا
- 5) تولید قطعات اپتیکی با اشکال پیچیده
- 6) سنتز ترکیبات یکنواخت به صورت اکسیدهای کامپوزیتی
- 7) امکان طراحی ترکیب شیمیایی و به دست آوردن ترکیب همگن وجود دارد
- 8) امکان استفاده از محصول به اشکال خاص مثل الیاف ، آئروژل و تهیه پوشش سطوح
- 9) امکان استفاده از این فرایند برای سنتز مواد در حالت بی-شکل و به کارگیری آنها جهت لایه های نازک

10) تولید مواد دارای خواص فیزیکی اصلاح شده مانند ضریب انبساط حرارتی پایین و جذب اشعه UV کم و شفافیت اپتیکی بالا

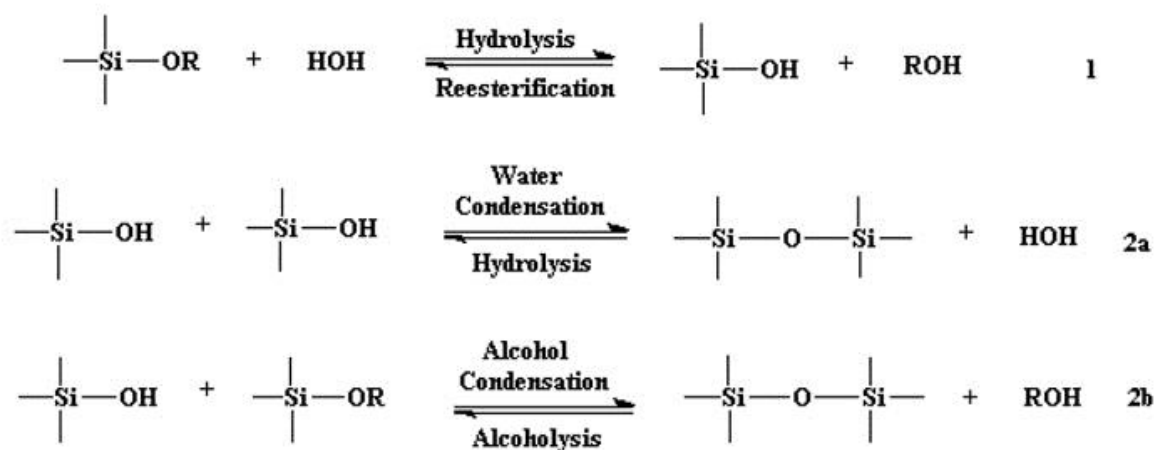
11) تولید مواد متخلخل که اجازه غنی شدن با ترکیبات آلی و پلیمری را می دهد

12) واکنش پذیری شیمیایی بالای پیش ماده ها به دلیل انجام فرایند در فاز محلول

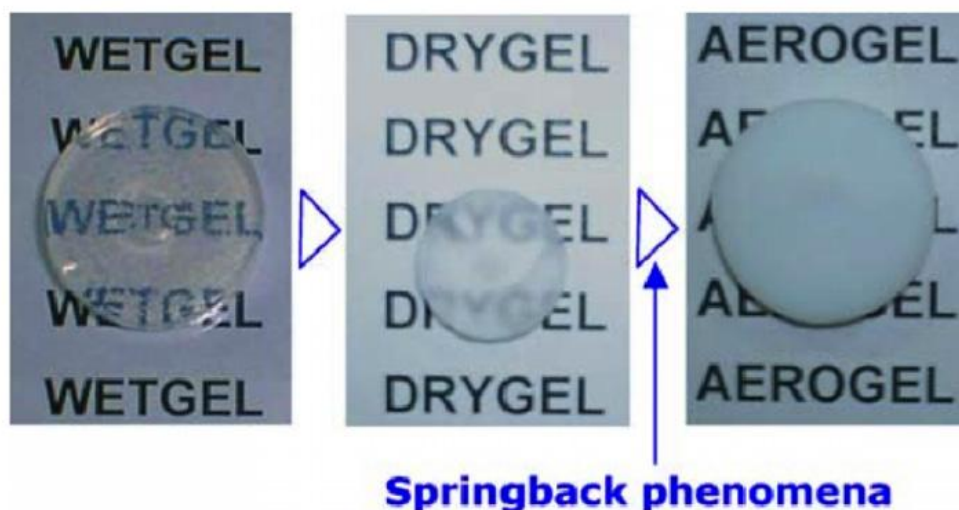
13) کنترل دقیق ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرهای مرحله اولیه تشکیل سل و تشکیل شبکه

14) سرمایه گذاری اولیه کم و در عین حال کیفیت بالای محصولات

فرآیند سل- ژل روش جدیدی نیست. در سال ۱۸۰۰ «ابل من» به طور اتفاقی مشاهده کرد که تتراکلرید سیلیکون (SiCl_4) که در ظرفی رها شده بود، ابتدا هیدرولیز و سپس به ژل تبدیل شد. در سال ۱۹۵۰ مطالعات گسترده ای در زمینه سنتز سرامیک ها و ساختارهای شیشه ای با استفاده از این روش آغاز شد. شایان ذکر است که با این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 سنتز شدند. آئروژل ها یکی از محصولات فرایند سل- ژل هستند. ساده ترین تعریف از یک آئروژل، ژلی خشک است که با حذف رطوبت از یک ژل مرطوب به دست آمده است. بسته به شیوه حذف رطوبت، ساختمان این ژل تا حد زیادی ساختار ژل خیس (ژل اولیه) را حفظ می کند. ژل خیس را می توان با فرایندهای مختلفی آماده کرد. به این روشها عموماً روشهای سل- ژل اطلاق می شود. در زیر واکنش های شیمیایی درگیر در روش سل ژل به اختصار آورده شده است:



شکل ۱- خلاصه واکنش های سل-ژل



شکل ۲- ژل خیس، ژل خشک، آئروژل

به طور کلی در هر فرآیند شیمیایی (Chemical Process) محصول بدست آمده، حاصل واکنش های شیمیایی مختلف است. در روند فرایند سل ژل نیز واکنش های مختلفی رخ می دهد تا محصول نهایی بدست آید. در این قسمت به بررسی تفصیلی مهمترین واکنش هایی خواهیم پرداخت که فرایند سل ژل بر پایه آنها بنا شده است.

2- مراحل فرایند سل ژل

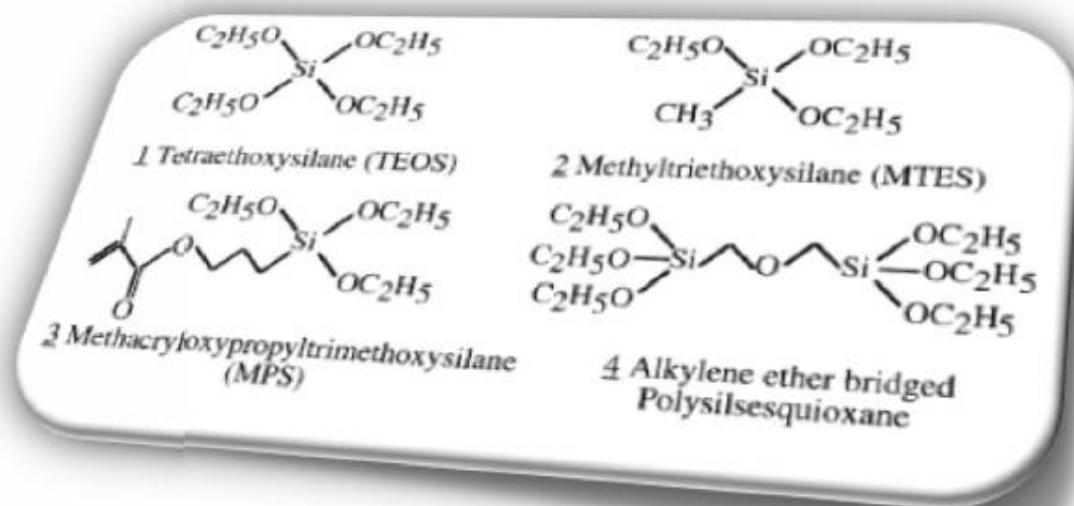
برای تولید محصول به روش سل - ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش ها را فراهم نمود.

1-2- تهیه محلول همگن (Homogeneous)

لازم است تا در ابتدا یک محلول همگن شامل حلال و پیش ماده هایی که قرار است در طول فرایند، محصول نهایی را شکل دهند آماده گردد. برای این کار ابتدا حلال (آب، الکل، حلال های آلی یا نسبتی از آنها) و پیش ماده (Precursor) را در یک ظرف حل می کنیم تا محلول همگن حاصل شود. گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت های معین استفاده شود تا پیش ماده ها به طور کامل در آن حل شود و محلول همگن حاصل شود. به عنوان مثال برخی از پیش ماده های آلی فلزی را ابتدا باید در یک حلال آلی قابل حل در آب حل کرد و سپس محلول حاصل را در آب حل نمود. اما در مواردی که پیش ماده مورد نظر نمک فلزی باشد به طور مستقیم در آب قابل حل بوده و نیازی به حلال آلی وجود ندارد.

پیش ماده های آلکوکسیدی بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند اما می توان به طریق دیگری غیر از مسیر الکوکسیدی نیز روش سل - ژل را پیش برد که به آن مسیر کلئیدی گفته می شود. راجع به مزایا و معایب هر کدام از دو مسیر بالا در مجالی دیگر به طور مفصل بحث خواهد شد.

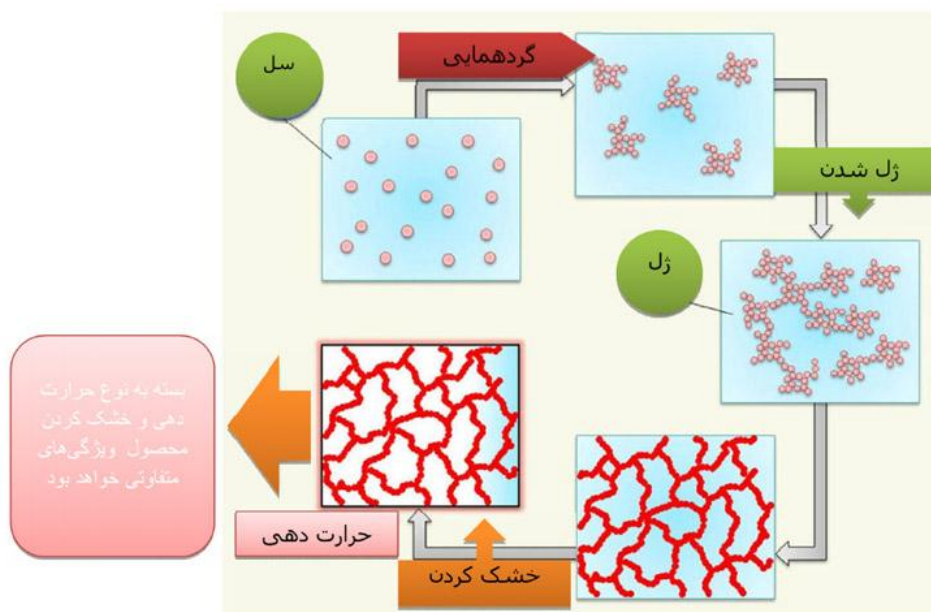
آلکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده روش سل ژل یک دسته از خانواده ترکیبات آلی فلزی می-باشند که شامل یک بنیان آلی متصل به یک عنصر فلزی یا شبه فلزی می باشند. مثالی که اخیرا بسیار مورد مطالعه قرار گرفته تترا اتوکسید سیلیسیم یا $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ می باشد. این پیش ماده با نام تترا اتوکسی سیلان (TEOS) نیز شناخته می شود. در شکل زیر چند نمونه از آغازگرها متداول برای سنتز اکسید سیلیسیم آورده شده است.



شکل ۳- چند نمونه از آغازگر های متداول برای سنتز SiO_2 با روش سل ژل

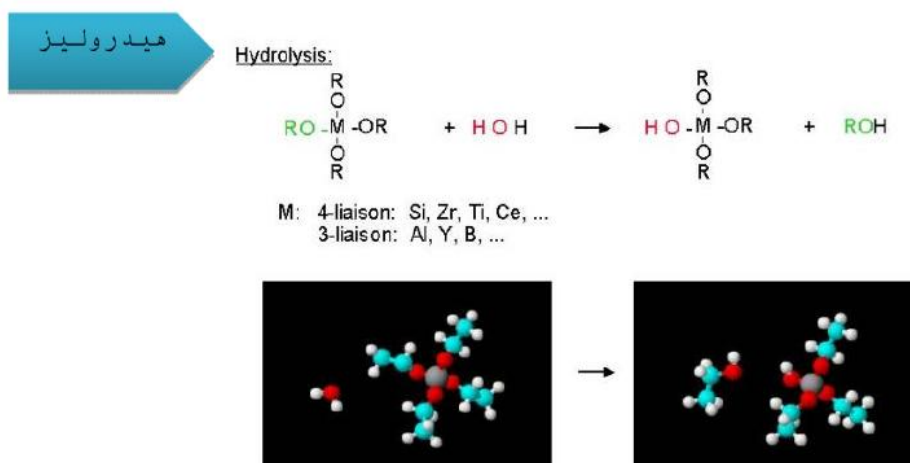
2-2 تشکیل سل (Sol)

پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد. می توان گفت که واکنش هیدرولیز (Hydrolysis) پایه این مرحله است. اصولا کلمه هیدرولیز از ترکیب دو کلمه هیدرو و لیز تشکیل شده و مفهوم آن تجزیه بوسیله آب است. اصطلاح تجزیه به هر موردی اطلاق می شود که یک حالت پیچیده به حالتی ساده تر تبدیل گردد. در شیمی گاهی آب می تواند مولکولی را شکسته و به مولکول های ساده تری تبدیل کند. به طور خلاصه به دسته ای از واکنش ها که در آن آب مولکولی را شکسته (بر اثر یک واکنش شیمیایی) و به مولکول های ساده تر تبدیل می کند اصطلاحا هیدرولیز می گوئیم.



شکل ۴- نمای کلی از تمامی مراحل سل ژل

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



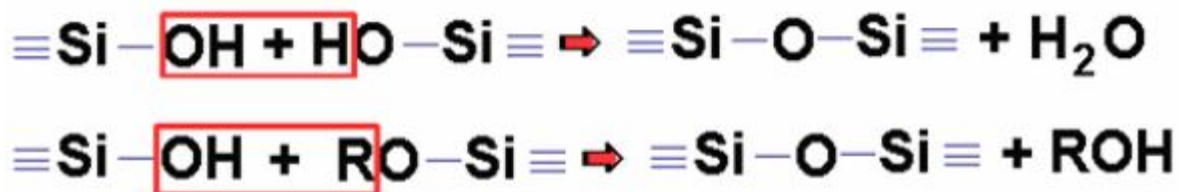
شکل ۵- نمای کلی از واکنش هیدرولیز

سل از کلمه انگلیسی Solution به معنای محلول گرفته شده و لذا محلولی است کلوئیدی از واکنش دهنده‌های مختلف، (مثل پیش ماده ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی ها مورد نیاز) که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شود. البته لازم است که به این نکته اشاره گردد که سل ها کمی با محلول های حقیقی متفاوت هستند. در محلول حقیقی جسم حل شونده به صورت اتم، مولکول و یا یون درحلال به طور یک نواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از ۱ nm تجاوز نمی کند. اما اگر اندازه ذرات بزرگتر از ۱۰۰ nm باشد، به تدریج ته نشین می شوند (مخلوط سوسپانسیونی). اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ متغیر باشد، معمولاً به صورت پراکنده در همه جای مخلوط باقی می ماند که به این گونه مخلوط ها کلویید می گویند. سل ها شامل ذرات بسیار ریز (کمتر از ۱۰۰ nm) پراکنده شده در فاز حلال هستند و در واقع یک محلول یا به اصطلاح درست تر مخلوط کلوئیدی را تشکیل می دهد. پس با توجه به همه توضیحات بالا می توان سل را اینگونه تعریف کرد که: " سل عبارتست از مخلوط جامد پراکنده شده در مایع که به علت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی (ماه ها) پایدار بماند و ته نشین نشود " .

مهمترین نکته ای که راجع به یک سل خوب و قابل قبول باید گفت این است که سل حاصل باید به گونه ای تهیه شود تا بتواند برای ماه ها پایدار باشد و رسوب نکند. به عبارت دیگر باید اندازه ذرات آنقدر کوچک باشد که حرکات براونی (Brownian Motion) ذرات بر نیروی جاذبه زمین غلبه کرده و ذرات ته نشین نشوند و و برای مدت طولانی همگن باقی بمانند. اگر سل حاصل دارای چنین ویژگی باشد می توان امیدوار بود تا محصولی همگن، خالص و با بازده بالا تولید شود.

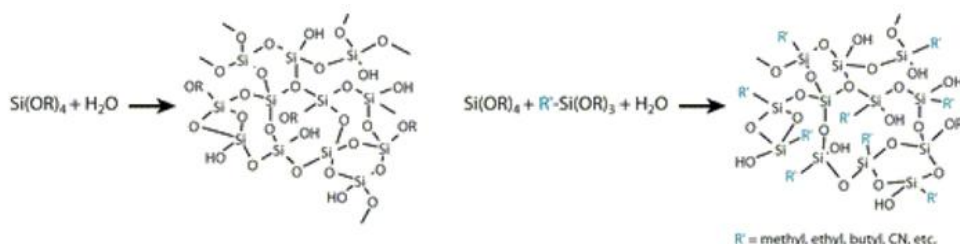
3-2-تشکیل ژل

برای این کار کافی است، محلول ساخته شده را به نوعی تحریک کرده، تا ذرات ریز پراکنده شده (که هر کدام شامل چند تا چند ده واحد مولکولی یا اتمی از آگارگر های مربوطه هستند) شروع به نوعی گردهمایی کنند. با ایجاد بر همکنش های (فیزیکی و شیمیایی) میان ذرات معلق پراکنده شده در محلول سل، آنها به صورت واحد هایی متشکل از چند ده هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول سه بعدی بی نهایت بزرگ می دهند که نوعاً تمام حجم ظرف واکنش را به خود اختصاص می دهد.



شکل ۶ - واکنش تراکم

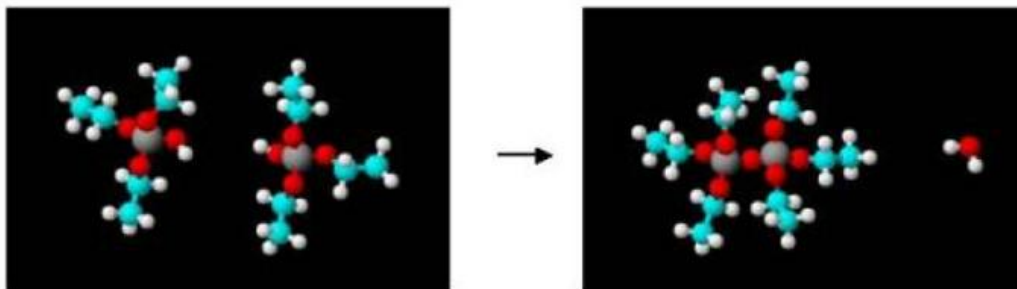
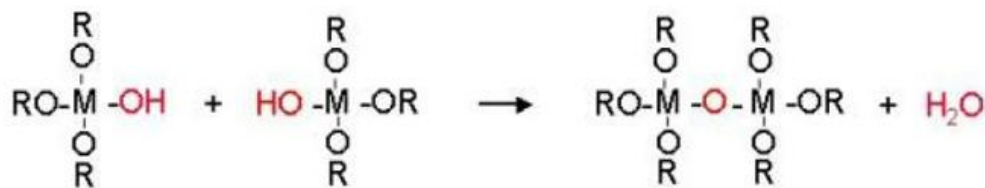
این مولکول غول پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می اندازد، و ژل خیس (Wet Gel) نام دارد.



شکل ۷ - نمای کلی برای واکنش تراکم و تبدیل به ژل

برای تولید ژل خیس نیاز به تحریک محلول سل داریم تا به ژل برسیم. این تحریک می تواند با استفاده از معرف مناسب (آب خالص یا آب به همراه NaOH , HCl) انجام شود. در واقع در مرحله تبدیل سل به ژل که توسط واکنش^۳هایی موسوم به تراکم (Condensation) کنترل می شوند، یک واکنش بسپارش معدنی (Inorganic Polymerization) به شمار می رود که محصول نهایی آن شبکه اکسیدی حاوی خوشه های اکسید فلزی M-O-M است.

واکنش تراکم



شکل ۸ - تصویر مدل سه بعدی مربوط به واکنش تراکم

واکنش تراکم دقیقاً عکس واکنش هیدرولیز است. در هیدرولیز مولکولی درشت با مصرف آب به اجزاء ساده تر تبدیل می شود، اما در تراکم دو مولکول ساده به هم می پیوندند و تشکیل یک مولکول پیچیده تر را می دهند. در حاشیه این ترکیب شدن یک مولکول کوچک مثل آب آزاد می شود. یک واکنش تراکمی وقتی انجام می شود که دو هیدروکسید (یا یک هیدروکسید + یک آلکوکسید) فلزی (M-OR+HO-M) با هم ترکیب می شوند تا یک اکسید فلزی (M-O-M) ایجاد کنند. ژل در نهایت به عنوان محلول ساخته می شود. در مرحله بعد باید به روشی حلال را از آن جدا کنیم تا فرآیند تکمیل شود. ژل ها انواع مختلفی دارند، که هر کدام خصوصیات و کاربردهای مخصوص به خود را دارند. بسته به نوع حلال مورد استفاده یا نوع روش خشک کردن، اسامی، ویژگی ها و کاربردهای آنها متفاوت خواهد بود.

روش سل ژل، روش ارزان و قابل دسترس برای تولید در حجم صنعتی می باشد. در این روش با ساخت یک محلول سل خوب (شفاف و پایدار) و تبدیل آن به ژل طی فرآیند هیدرولیز و در پی آن تراکم به محصول ژل خیس رسیده و با یکی از روش هایی که برای خشک کردن ژل خیس وجود دارد، ژل را خشک کرده و به محصول نهایی که یک ساختار جامد متخلخل است می رسیم. نحوه خشک کردن بستگی مستقیم به نوع محصول و ویژگی های آن دارد. در مقاله دیگر به تفصیل به این موارد پرداخته خواهد شد.

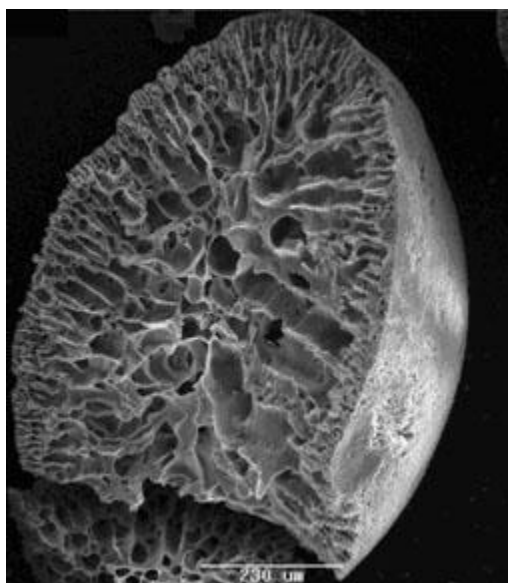
روش سل ژل و محصولات آن

فرآیند سل ژل یک روش سنتز پایین به بالا است. در این فرآیند، محصول حاصل از تعدادی واکنش های شیمیایی برگشت ناپذیر است. در حقیقت این واکنش ها باعث تبدیل مولکولهای محلول همگن اولیه به عنوان سل، به یک مولکول نامحدود، سنگین و سه بعدی پلیمری به عنوان ژل می شوند. بطور نمونه می توان واکنش هیدرولیزی که در پی آن واکنش تراکم رخ می دهد و محصول نهایی بدست می آید را به صورت زیر خلاصه کرد. [۱] (شکل ۱)



شکل ۱- نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل- ژل

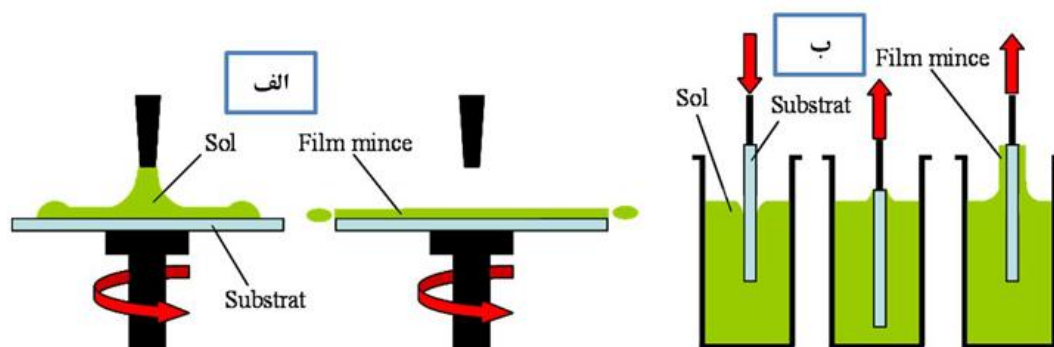
با مخلوط کردن نمک های اولیه متفاوت می توان سامانه های دوتایی یا سه تایی تولید نمود. هر کدام از نمک های اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش، بستگی به شرایطی چون pH، غلظت، حلال و دما دارد. ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی شکل می گیرد که این امر باعث بهم پیوستن حفرات شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض، ایجاد یک جامد صلب محکم می کنند. می توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می توان به صورتی طراحی کرد، که باعث بوجود آمدن تخلخل های نانو شود که در نتیجه آن، سطح ویژه بسیار بالاتری بدست خواهد آمد.



شکل ۲ - تصویر میکروسکوپ الکترونی تخلخل هایی در ابعاد نانو و افزایش سطح ویژه

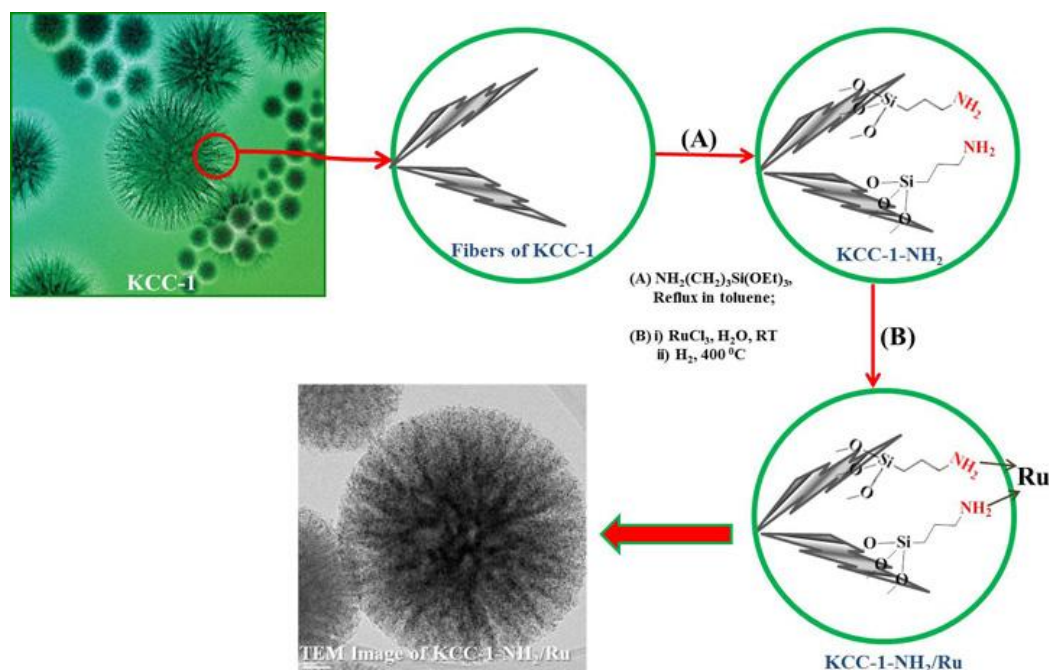
در فرآیند سل-ژل، تبدیل سل به حالت ژل اغلب به وسیله تغییر pH و یا تغییر غلظت محلول حاصل می شود. دلایل اصلی استفاده از فرآیند سل-ژل، تولید محصولی با خلوص بالا، توزیع اندازه ذرات باریک و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. اغلب روش سل-ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار می گیرد.

فرآیند سل-ژل شامل تغییر حالت سل به ژل با استفاده از تکنیک های مختلف و متفاوت است که در اکثر آنها از خشک نمودن آهسته و ملایم برای حذف حلال استفاده می شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در هنگام خشک شدن ژل، باید در طول فرآیند خشک کردن، نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود. ژل تولید شده قابلیت قالب ریزی (Casting) دارد و با استفاده از آن می توان قطعات قالب-گیری شده را ساخته و با خشک کردن آنها به یک قطعه یکپارچه دست یافت. قطعات که به این ترتیب بدست می آیند می توانند به عنوان صافی یا غشا مورد استفاده قرار گیرند. همچنین می توان با انجام فرآیندهای پوشش دهی چرخشی (Spin Coating) و یا غوطه وری فیلم های نازکی (Thin Films) به ضخامت ۵۰-۵۰۰ nm را بر روی یک زیر لایه تولید نمود. این فیلم های نازک تولید شده کاربردهای وسیعی از لحاظ الکترونیکی، کاربردهای سایشی یا شیمیایی دارند و علاوه بر این بر روی خواص اپتیکی نیز می تواند تأثیرگذار باشند. [۱-۲]



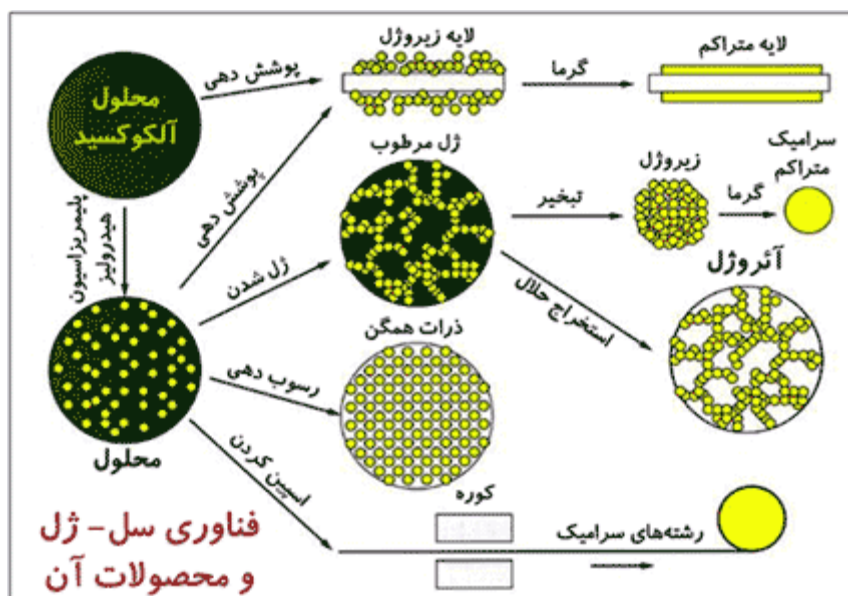
شکل ۳ - نمای کلی روش پوشش دهی (الف) چرخشی (ب) غوطه وری [۳]

تخلخل‌های پیوسته در مقیاس نانو می‌توانند به عنوان محلی جهت پرشدن (Loading) مواد ثانویه باشند. [۴] این عمل با استفاده از روش‌هایی نظیر تصفیه در فاز مذاب و یا واکنش‌های شیمیایی صورت می‌گیرد. این گونه مواد را در دسته نانوکامپوزیت‌ها طبقه‌بندی می‌کنند. یکی از استفاده‌های مفید از این مواد متخلخل این است که این خلل و فرج را با انواع کاتالیست‌های صنعتی پرمی کنند و بدلیل سطح فعال بسیار بالای این مواد متخلخل، بهره‌وری کاتالیستی بسیار افزایش یافته و موجب کاهش قیمت تمام شده محصول تولیدی می‌گردد.



شکل ۴ - تصویر نانو مواد متخلخل که بعد از اصلاح سطح، کاتالیست درون حفره‌های آن بارگذاری می‌شود. [۵]

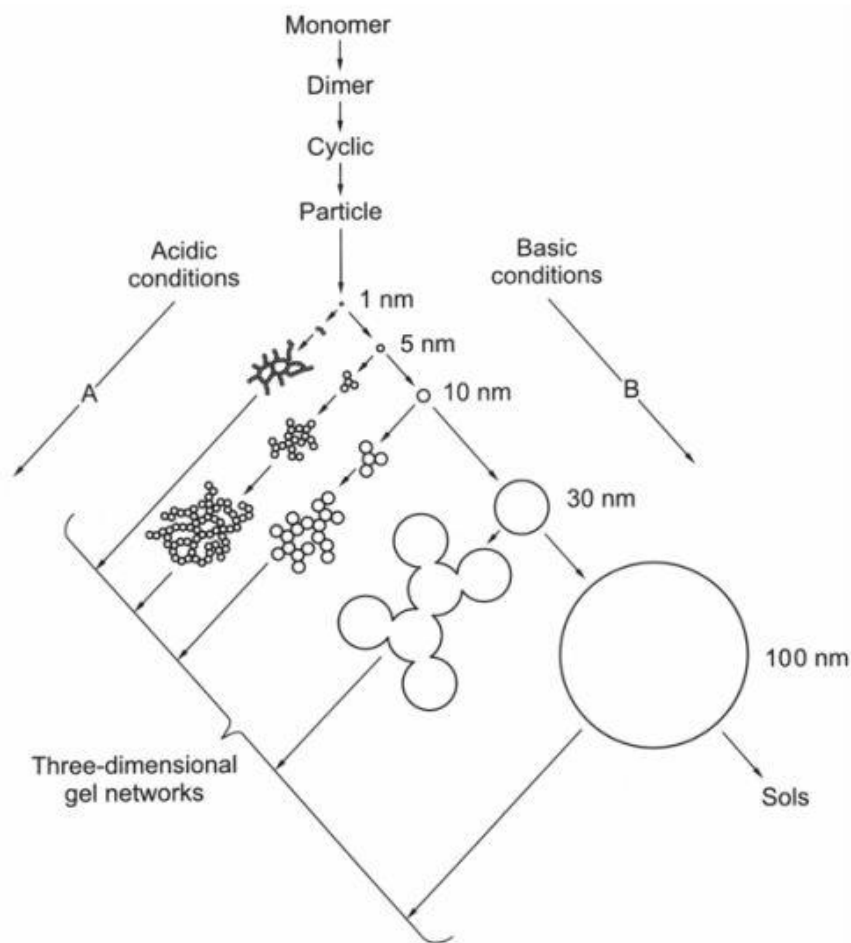
برای ایجاد قطعات نسبتاً متراکم باید از عملیات حرارتی (Sintering) استفاده نمود. سطح ویژه زیاد، باعث افزایش سرعت فشرده شدن ساختار (تراکم) می‌شود، ولی باید توجه داشت که افزایش دما جهت انجام فرآیند سینترینگ در عین حال مشکل رشد دانه‌ها را نیز به همراه خواهد داشت.



شکل ۵ - انواع فرآیندهای قابل انجام در سل-ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند

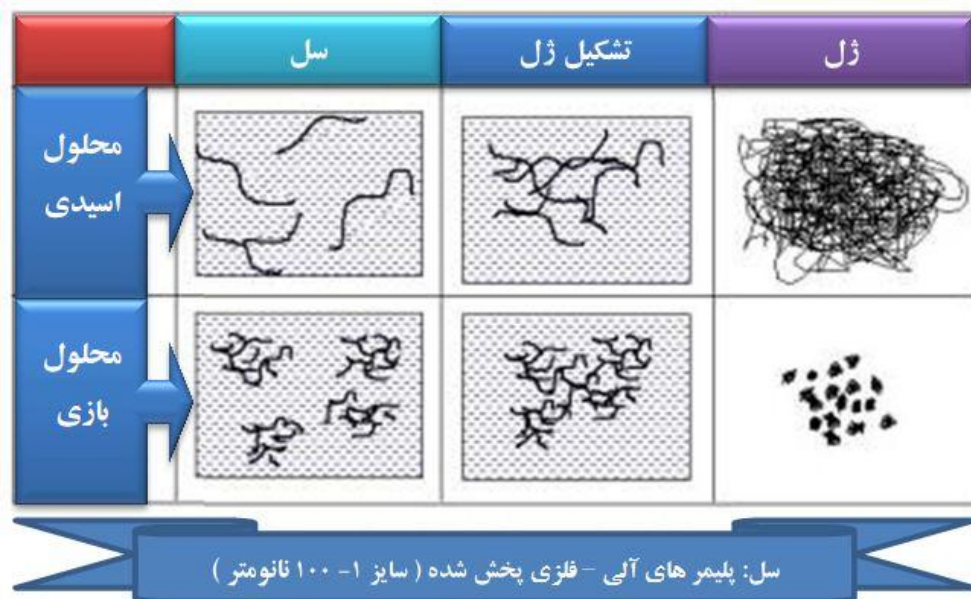
2 انتخاب کاتالیزور

واکنش دو ماده آب و آلکوکسید بسیار کند است و با افزودن الکل، محلول رقیق‌تر هم می‌شود، در نتیجه سرعت واکنش باز هم کاهش می‌یابد. برای افزایش سرعت واکنش، می‌توان از کاتالیزور استفاده کرد. کاتالیزوری را که برای تسریع واکنش مورد استفاده قرار می‌دهیم باید به گونه‌ای باشد که بعد از انجام واکنش بتوان آن را به راحتی از محیط خارج کرد. در گزارش محققان، هم از اسیدها و هم از بازها به عنوان کاتالیزور در آماده سازی ذرات سیلیس استفاده شده است که هر کدام مزایا و معایب خود را دارند (شکل ۶ را ببینید). در محیطی با خاصیت بازی، ذرات تا اندازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر به سرعت رشد می‌کنند. در این حالت، نیروهای دافعه باعث می‌شود که ذرات جدا از هم باقی بمانند. در محیط اسیدی، ذرات در اندازه ۲ تا ۴ نانومتر متوقف می‌شوند، ولی در ادامه فرآیند، به سرعت به هم می‌پیوندند و ذرات بزرگتر را تشکیل می‌دهند.



شکل ۶ - نمودار بستگی اندازه و شکل ذرات به pH از مرجع [۶]

برای سنتز نانو ذرات سیلیس، از کاتالیزور آمونیاک استفاده می‌شود. از مزایای آمونیاک این است که نقطه جوش پایین دارد و به سرعت از سیستم بیرون می‌رود. ولی از اسیدهایی چون اسید کلریدریک، نیتریک و استیک نیز می‌توان استفاده نمود که نقطه جوش بالایی دارند. اما در این حالت، خارج کردن آنها از محیط کار راحتی نیست. از معایب دیگر این کاتالیزورها این است که باعث به وجود آمدن محصولات جانبی می‌شوند و دیگر نمی‌توان محصول را با همان پیوندهای شیمیایی مورد نظر تهیه کرد.



شکل ۷ - اثر pH بر شکل محصول در مراحل مختلف

خشک کردن

از ویژگی ژل ها این است که می توانند شکل ظرفی که در آن تولید شده اند را به خود بگیرند [۶]. بسته به استحکام ساختار ژل، می توان یک تکه مستقل با حفره های بزرگ به دست آورد. از آنجا که در این وضعیت حلال یکی از اجزاء داخلی ژل محسوب می شود (شبکه را پابرجا نگه می دارد). حفظ ثبات ساختار حفره ها با برداشتن حلال بسیار دشوار است. معمولاً باید اجازه داد ساختار ژل قبل از خشک کردن، رسیده شود (کمی بماند) تا پیوندهای بین ذرات استوارتر گردد. این مرحله بین چند ساعت تا چند روز طول می کشد. به این فرآیند در اصطلاح پیرسازی (Aging) گفته می شود. [۶] طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه می دهد تا پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش گردد.



شکل ۸ - مراحل مختلف سل ژل و جایگاه فرآیند Aging در آن

در فرآیند سل-ژل، در مرحله اولیه مواد شیمیایی ذرات نانومتری به نام سل در محلول را می سازند. در مرحله بعد، این ذرات به هم متصل می شوند و شبکه سه بعدی جامدی به نام ژل ایجاد می کنند. بعد از فرآیند پیرسازی و تهیه ژل، را جدا می کنند. بعد از تهیه ژل از راه های مختلف فاز مایع (حلال) را جدا می کنند:

1. ماده را در محیط قرار دهیم تا خودبه خود خشک شود. در این حالت، ماده حاصله زروژل (Xerogel) نام می گیرد و حفره های کمتری دارد و متراکم است. زروژل به ژلی گفته می شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده است، به گونه ای که ساختار کمی متراکم تر و فشرده تر شده است و چروکیدگی نسبت به وضعیت ژل خیس در آن کاملاً مشهود است. (شکل ۹ را ببینید)

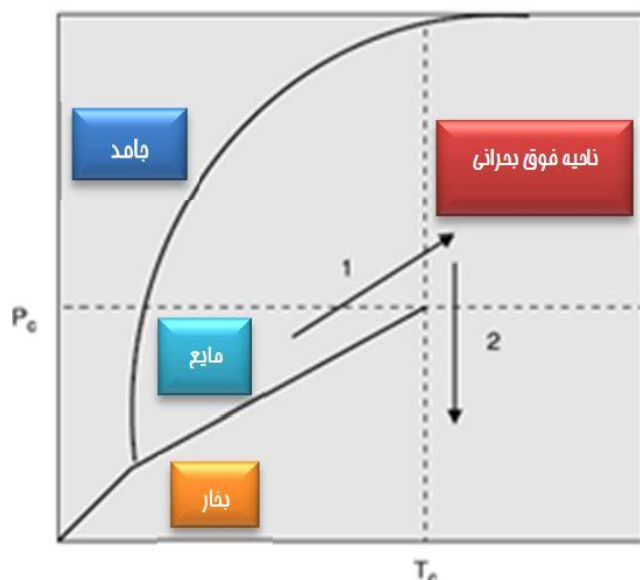
2. راه دیگر روش فوق بحرانی است که در آن تغییرات شبکه جامد به حداقل می رسد. ماده حاصل دارای شبکه متخلخل و پوکی است که آئروژل (Aerogel) نامیده می شود. آئروژل (ژل هوادار) نیز نوعی ژل خشک است. لذا حلال از داخل ژل خارج شده است. در این جا خروج حلال به گونه ای بوده که هیچ فشردگی (Contraction) یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً به این صورت تهیه می شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می دهند. بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد، و ژل با سطح ویژه بالا، با حفظ ساختار، در مقایسه با حالت ژل خیس بدست می آید. بر خلاف زروژل، در آئروژل تمامی خلل و فرج و ساختار حفظ شده و متراکم نمی شود.



تصویر ۹ - خشک کردن به وسیله تبخیر ساده و تولید زروژل [۸]

خشک کردن با یک فرآیند ساده تبخیر، و یا با حذف حلال در خلاء امکان پذیر است. در اثر نیروهای موینگی که از برهمکنش بین حلال و دیواره های ساختمان ماده در اثر تبخیر حلال ایجاد می شود، انتظار این است که میزان تخلخل کاهش یابد. اگر چنین باشد، بعد از خشک شدن ژل، این تغییر قابل بازگشت نیست. یک راه مقابله با این مشکل حذف سطح تماسی بین فاز گاز و مایع در سامانه است. این موضوع می تواند با برداشتن حلال ها در زمانی که در حالت فوق بحرانی شان هستند، حاصل شود. نقطه فوق بحرانی در نمودار فازی جایی است که گاز و مایع به صورت فازهای جدا از هم وجود ندارند. (شکل ۱۰ را ببینید). بنابراین، حلال بدون نیاز به تغییر فاز حذف می شود. یعنی، نیازی نیست حلال از فاز مایع به گاز تبدیل شده و سپس خارج شود. در این وضعیت حلال در فاز فوق بحرانی است (یعنی جایی که نه مایع است و نه گاز!) در

شکل ۱۰ پیکان ها و اعداد مسیرهای ممکن را برای رسیدن به این نقطه را نشان می دهد. ابتدا، در یک محفظه کاملاً بسته دما تا بالای نقطه بحرانی (T_c) افزایش می یابد، که فشار را از فشار بحرانی بالاتر می برد. (کمی بالاتر از P_c ، و در نتیجه حالت فوق بحرانی حاصل می شود.



شکل ۱۰- نمودار فازی فشار- دما برای رسیدن به شرایط بحرانی

در نمودار فازی فشار- دما، P_c و T_c به ترتیب به فشار و دمای بحرانی اشاره دارند. پیکان های ۱ و ۲ مسیر خشک کردن فوق بحرانی را نشان می دهند. در ابتدا، مایع با افزایش دما به سیال فوق بحرانی تبدیل می شود. فشار هم همزمان افزایش می یابد. در ادامه، با ثابت نگه داشتن دما، فشار پایین آورده می شود. بنابراین سیال فوق بحرانی به فاز گازی تبدیل می شود و از محیط خارج می گردد. در ادامه در عین حال که دما بالاتر از دمای بحرانی است، فشار کم می شود و به این ترتیب سیال فوق بحرانی مستقیماً به فاز بخار می رود و از داخل اتاق آزاد می شود. چون فشار لازم برای این کار برای حلال های معمولی بالاتر از ۶ مگاپاسکال است، به یک اتوکلاو (Autoclave) نیاز است. در حالی که الکل به دماهای بالایی برای رسیدن به حالت بحرانی نیاز دارد، (اتانول حدود ۲۴۳ درجه سانتیگراد CO_2) در دمایی حدود دمای اتاق (حدود ۳۱ درجه سانتیگراد) بحرانی می شود.

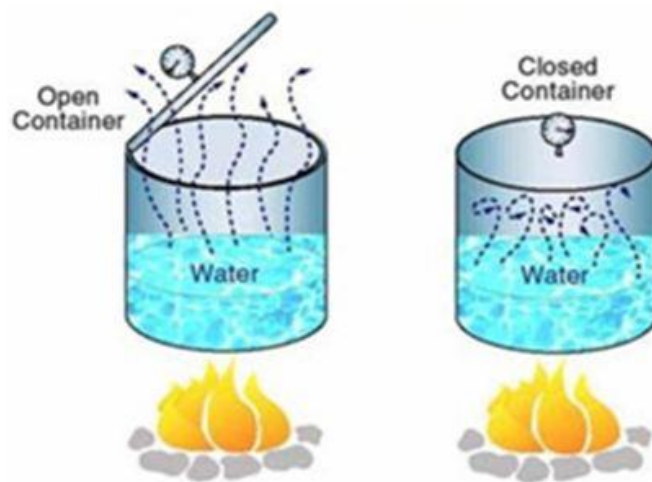
روش خشک کردن فوق بحرانی سرد (روش CO_2) این مزیت را دارد که ژل حاصل شده از این فرآیند تخلخل و سطح بالاتری دارد. این در حالی است که در دماهای بالا، (روش خشک کردن فوق بحرانی داغ) چهارچوب اولیه ژل خیس بهتر حفظ می شود.



شکل ۱۱ - نمونه ای از دستگاه اتوکلاو- با کنترل دما و فشار می توان به شرایط ایده آل برای واکنش رسید

3-1- چگونه یک سیال فوق بحرانی بسازیم؟

وقتی آب در دیگی سرباز داغ شود، دمای آن از دمای جوش بالاتر نمی رود حتی اگر تمام آب تبخیر شود. اما اگر آب را در یک محفظه بدون درز و کاملاً بسته داغ کنیم دمای، آن می تواند از دمای جوش خیلی بالاتر برود.

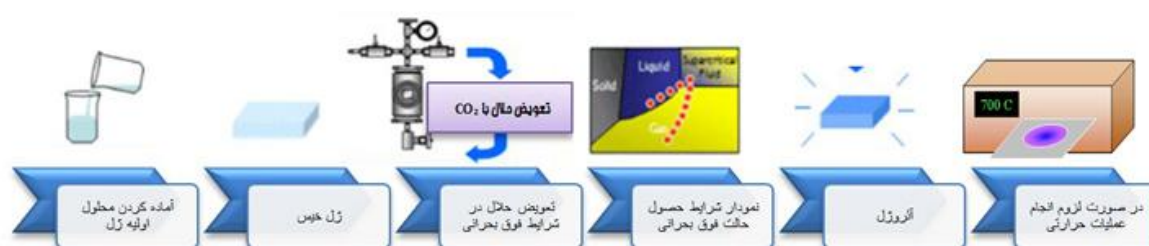


شکل ۱۲ - دستیابی به حالت فوق بحرانی به شرایط ویژه ای نیاز دارد.

برای حصول شرایط فوق بحرانی برای سیال، دستگاه هایی بطور تجاری وجود دارد. روشهای معمول فوق بحرانی معمولاً به زمان قابل توجهی برای فرآیند پیرسازی (مرحله پیش از خشک کردن) و همچنین مراحل شستشو برای برداشتن محصولات جانبی ممکن نیاز دارند. همچنین در مواردی که از روش سرد استفاده می شود، برای جایگزین کردن حلال اولیه با دی اکسید کربن این روش ها خیلی زمان بر بودند. برای سرعت دادن به فرآیند حذف حلال، چند گروه تحقیقاتی روشهای استخراج فوق بحرانی سریع (RSCE) را توسعه دادند.

4 بحث و نتیجه گیری

• مرور تصویری فرآیند سل- ژل در یک نگاه



شکل ۱۳- مروری مختصر بر فرآیند سل- ژل [۸]

• روش سل ژل با ساخت سل آغاز، با ژل شدن ادامه و با خشک کردن ژل پایان می-یابد.
 • در این روش، محلول همگن اولیه به سل تبدیل می شود، سپس سل را با تغییر غلظت یا pH تحریک می کنند تا به ژل تبدیل شود و در نهایت با یکی از روش های حلال زدایی آن را خشک می کنند.
 • نوع خشک کردن بر خواص ژل تأثیر مستقیم دارد.
 بسته به نوع کاربرد، روش های خشک کردن متفاوتی را می توان استفاده کرد.

• خشک کردن معمولی، ژلی متراکم تر و با تخلخل کمتر حاصل می کند. اما خشک کردن در حالت فوق بحرانی تخلخل ژل را حفظ کرده و سطح ویژه بالایی بوجود می آورد .

1. Niederberger M., Pinna N. "Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application (Engineering Materials and Processes)", Springer, (2009).
2. Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43, 2, 2008, 181-192
3. HANDBOOK of SOL–GEL SCIENCE and TECHNOLOGY Processing, Characterization and Applications edited by: Sumio Sakka Professor Emeritus of Kyoto University VOLUME I SOL–GEL PROCESSING Volume editor: Hiromitsu Kozuka Kansai University Suita, Osaka, Japa KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK, BOSTON, DORDRECHT, LONDON, MOSCOW
4. Sol–gel synthesis combined with solid–solid exchange method, a new alternative process to prepare improved Pd/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for methane combustion Catalysis Communications 27 (2012) 109–113
5. <http://nanocat.kaust.edu.sa/Pages/Nano-Catalysis.aspx>
6. Sol-Gel methods
7. Markus Niederberger• Nicola Pinna Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Formation, Assembly and Application