

روش سل ژل در نانو

آیدین مرادخانی*^۱ و آيسان قاصدی^۲

۱ دکتری پزشکی هسته ی دانشگاه ارومیه ، دانشمند رسمی در حوزه نانو،عضو رسمی سازمان پژوهشگران

ایران Aidin.nano1371@gmail.com

۲ دانشجوی کارشناسی علوم آزمایشگاه ، دانشگاه آزاد اسلامی aysangasedi48@gmail.com

* نویسنده مسئول: آیدین مرادخانی

چکیده

عملکرد sol-gel (سل ژل) یک روشی شیمیایی تر (Wet chemical method) برای سنتز انواع نانو ساختار ها به ویژه نانو ذرات اکسید فلزی اشاره کرد. در این روش یک پیش ماده مولکولی معمولا (الکوسید فلزی) در آب یا الکل حل شده و با حرارت و هم زدن در اثر هیدرولیز/الکلیز) به ژل تبدیل میشود میتوان گفت پس از خشک کردن ژل آن را پودر میکنند و پودر حاصله را جهت (کلسینه شدن / Calcination) حرارت میدهند روش sol gel یکی از ارزانهترین روش های دنیای نانو است و به دلیل دمای پایین واکنش بهینه است (low temperature technique) میتوان کنترل مناسبی بر ترکیبات شیمیایی داشت

واژگان کلیدی: نانو، سل ژل، اکسید تیتانیوم، سنتز

مقدمه

امروزه روش های زیادی برای ساخت نانو مواد استفاده میشود فناوری نانو یکی از کاربردهای مهم آن سنتز کردن مواد است از جمله فرایند سل ژل (روش محلولی ، تراکم خنثی ، آلیاژ سازی مکانیکی با برخورد گلوله های پر انرژی و ...) قادر به تولید انواع مواد در ابعاد نانو متدی است امروزه فناوری نانو یکی از الزامات فرا رشته ای است میتوان گفت قوانینی جدید و حتی رشته های جدید را وارد عرصه کرده است ، روش های ذکر شده برای ساخ نانو مواد در حجم زیاد استفاده میشود ، اما روش سل ژل دارای محبوبیت و کاربرد صنعتی بالاتری نسبت به سایر روش های موجود است.

میتوان گفت این موضوع بی علت نیست چرا که سل ژل هم اکنون میتواند نانو ذراتی با کیفیت بالا و ذرات با اندازه یکسان در حجم زیاد تولید کند. حتی این روش قادر است ۲ یا چند نوع نانو ذرات را هم زمان تولید کند.

Sol gel . را میتوان یکی از روش های متناوب دانست که برای سنتز کردن نانو ذرات استفاده میشود در کل میتوان گفت برای ساخت نانو مواد در جهات مختلف برای مصارف عایق بندی و حتی نانو سرامیک ها از روش sol gel میتوان استفاده کرد نانو کامپوزیت ها جزئی از این مواد هستند که میتوانند به روش سل ژل ساخته شود و مواد نانو متخلخل را بین ۲۰ تا ۵۰ نانومتر به روش سل ژل ساخت سل ژل یکی از ساده ترین روش های آن هیدرولیز کردن است که واکنش چندان پیچیده ای ندارد و به روش پله های M یا OR- هیدرولیز کرده و به عنوان یک حلال به روش فوق اشباع در سرامیک ها و عملکرد های دیگر استفاده شود

سل ژل میتواند کامپوزیت های بسیار همگن و با خلوص بسیار بالا (۹۹,۹۹٪) خلوص را فراهم سازد نانو موادی همچون نانو سرامیک ها و نانو ذرات فلزی را در دماهای بسیار پایین (۰ تا ۳۲۰) درجه سانتی گراد تولید میکند . از دیگر دلایل محبوبیت روش سل ژل میتوان به روش های زیر اشاره کرد .

سنتز در دمای پایین

ابزار انجام ساده است

تهیه محمولات با خلوص بالا

راندمان تولید بسیار بالا

میتوان گفت فرایند سل ژل روش جدیدی نیست چرا که این روش در سال ۱۸۰۰ میلادی توسط (ایبل من) به طور اتفاقی مشاهده شد که در آن تتراکلرید سیلیکون (SiCl₄) که در ظرفی رها شده و در مرحله اول میتوان گفت به روش هیدرولیز و سپس به ژل تبدیل میشود . در سال ۱۹۵۰ میلادی مطالعات وسیعی در زمینه سنتز نانو در بخش های سرامیک ها و ساختارهای شیشه ای صورت گرفت با این روش بسیاری از اکسیدهای غیر آلی مانند TiO₂، SiO₂، ZrO₂ سنتز شدند و همینطور آتروژل که یکی از محصولات فرایند سل ژل است ساده ترین تعریفی که میتوان از آتروژل داشت که در آن ژلی خشک است که با حذف رطوبت از یک ژل مرطوب به ماده خشک در می آید بسته به شیوه حذف رطوبت ساختار ژل خیس (ژل اولیه) خود را حفظ میکند و میتوان ژل خیس را با فرایند مختلفی آماده کرد به این روش عموماً روش سل ژل گفته میشود در شکل (۱-۱) لین عملکرد به صورت علمی مشخص شده است

مراحل فرایند سل ژل میتوان گفت فرایند سل ژل یکی از ابتدایی ترین روش ها برای واکنش است تهیه محلول هم گن (homogeneous) لازم است در ابتدا یک محلول هم گن شامل حلال و پیش ماده هایی که قرار است در طول این فرایند به عنوان یک محصول نهایی شکل گرفته و آماده گردد برای این کار ابتدا باید از حلال های چون آب - الکل - حلال های آلی و همینطور پیش ماده (precursor) را در یک ظرف حل کنند تا محلول همگن حاصل شود. در بعضی مواقع باید از ترکیب دو حلال با نسبت های معین استفاده شود تا با این روش پیش ماده ها به طور کامل در آن حل شود در نتیجه محلول همگن حاصل شود به عنوان مثال میتوان گفت 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 بعضی از مواقع نیز پیش ماده های ما نمک فلزی میباشد که به طور مستقیم در

آب قابل حل بوده و در نتیجه نیازی به حلال های آلی ندارند الکوکسیدی یکی از پیش ماده های مورد استفاده در روش سل ژل میباشد اما میتوان گفت به روش دیگری غیر از الکوکسیدی نیز در سل ژل میتوان استفاده کرد که آن مسیر کلوییدی نامیده میشود الکوکسید های فلزی یکی از پیش ماده ها در عملکرد سل ژل که دسته ای از خانواده ترکیبات آلی فلزی میباشد که شامل یک بنیان آلی که به یک عنصر فلزی یا یک شبه فلزی متصل میشود و موادی که امروزه بیشتر می توان گفت در روش سل ژل مورد استفاده قرار گرفته است ترا اتو کسید سیلیسیم یا $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ میباشد که این پیش ماده با نام (TEOS) شناخته میشود در شکل (۲-۱) شماتیک عملکرد واکنش در سل ژل اشاره شده است.

میتوان گفت از ساخت محلول که همگن بوده باید آن را به سل تبدیل کرد و میتوان گفت در این روش هیدرولیز کردن اولین پایه ی روش سل میباشد کلمه ی هیدرولیز از ۲ بخش هیدرو و لیز تشکیل شده است که مفهوم آن تجزیه به وسیله آبی است در یک حالت کلی به هر موردی اطلاق میشود که یک حالت پیچیده به یک حالت ساده تر تبدیل میشود در نتیجه در علوم شیمی گاهی وقت آب قادر است مولکولی را شکسته و به مولکول های ساده تری تبدیل کند به طور خلاصه به واکنش هایی که در آن آب مولکول شکسته و به یک مولکول ساده تبدیل میشود اصطلاحاً به آن هیدرولیز گفته میشود شکل (۳-۱) عملکرد علمی و فرمولاسیون را نشان می دهد

واکنش هیدرولیز چندان پیچیده نیست برای آغاز اولیه ی این فرایند کمی آب به محیط واکنش افزوده شده چرا که حضور آب باعث واکنش هیدرولیز بر روی پیش ماده میشود و به نوعی آن را فعال کرده تا ذرات داخل آن مانند اکسید فلزی گرد هم در آیند و تشکیل ذرات ریز و جامدی بدهند که حلال پراکنده شده و به چنین ترکیبی سل میگویند سل از کلمه انگلیسی سلیشن (solation) به معنای محلول گرفته و لذا محلولی است کلیدی از واکنش دهنده های مختلف مانند پیش ماده ها، حلال کاتالیز های اسیدی یا بازی و غیره که قرار است در واکنش در ادامه ی مراحل هیدرولیز به ژل تبدیل شود

فرآیند سل ژل یک تغییر حالت فیزیکی و شیمی می تواند باشد که سل به ژل تبدیل می شود با استفاده از این روش که خشک نوندن آهسته و ملایم برای حذف حلال استفاده می شود یکی از موارد روش سل ژل نکاتی است که باید در عملکرد آن دقت های لازم انجام شود چرا که در فرآیند سل-ژل انقباض اتفاق می افتد و در فرآیند خشک کردن باید عملیات آهسته انجام شود تا ماده ترک نخورد ژل تولید شده قابلیت قالب ریزی (Casting) دارد و با استفاده از آن می توان قطعات قالب گیری شده را ساخته و برای خشک کردن آنها به یک قطعه یکپارچه می توان دست یافت قطعاتی که از این روش بدست می آیند می توان در صافی یا غشاء مورد استفاده قرار گیرد و همچنین می توان با انجام این فرآیند پوشش دهی چرخشی (Spin Coating) و یا غوطه ور فیلم های نازک (Thin films) به ضخامت های بین ۵۰ تا ۵۰۰ nm را روی زیر لایه تولید می شود این لایه های تولید شده می توانند در بخش های صنعتی، پزشکی، الکترونیکی، ساختمان و... استفاده می شود در شکل (۴-۱) عملکرد غوطه ور شدن به صورت فنی شماتیک نشان داده شده است

تخلخل های پیوسته در مقیاس نانو می تواند به عنوان محلی جهت پر شدن مواد ثانویه می باشد این عملکرد در روش های متفاوتی همچون تصفیه در فاز مذاب و یا واکنش های شیمیایی صورت می گیرد این گونه مواد در بخش نانو کامپوزیت ها استفاده می شود و این خلل فرج را با انواع کاتالیست های صنعتی پر می شود این ماده ها به دلیل سطح ویژه بالای مواد بهره وری کاتالیست ها بسیار افزایش یافته و در نتیجه موجب کاهش قیمت تمام شده محصول تولیدی می گردد شکل (۵-۱) عملکرد کاتالیست های ماده بر روی سطح را نشان می دهد

نانو کامپوزیت

نانو مواد ابعادی بین (۰,۱,۲) دارند که در هنگام کار با آنها از چند حالت بیشتر خارج نیستند یا درون محیطی (مایع، و یا جامد) در محیط پراکنده می شود و یا بری سطحی قرار می گیرد و یا با نانو مواد دیگر قابلیت بارگذاری را دارد و همینطور می توان گفت اگر نانو مواد در یک محیط مایع پراکنده شود را می توان گفت محلول کلوییدی گفته می شود، کلویدها به طور گسترده برای

سنتز نانو مواد استفاده می شوند و می توان گفت امروزه بیشترین استفاده را در پزشکی دارند و استفاده مستقیم در مهندسی کمتر است

محلول کلئیدی در حالت خاصی می تواند حالت سه بعدی داشته باشد و در صفحات نمایشگر ها نیز استفاده می شود
روش تجربی

آزمایشگاه در دانشگاه آزاد مهاباد به سرپرستی دکتر آیدین مرادخانی به روش سل ژل اولین نانو ذرات اکسید تیتانیوم را ساخته شد جهت سنتز به روش سل-ژل ابتدا ۲۰ میلی لیتر ایزوپروپوکساید به ۴۰ میلی لیتر اسید استیک اضافه شد و روی همزن مغناطیسی (Hot Plate) به مدت پانزده دقیقه هم زده شد تا کاملاً همگن شود. سپس ۱۲۰ میلی لیتر آب مقطر به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه شد و به مدت دو ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ژل حاصله در دمای 90 °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و به دنبال آن عملیات کلسیناسیون در دمای 400 °C و مدت زمان ۴ ساعت انجام شد.

جهت سنتز به روش احتراقی ابتدا مقداری از اسید سیتریک در آب حل شد. در ادامه محلول تهیه شده از اسید سیتریک به تیتانیوم ایزوپروپوکساید اضافه شد در ادامه بعد از حل شدن و حرارت دیدن محلول مورد نظر بصورت ژل پایدار در می آید. سپس ژل تهیه شده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به منظور عملیات احتراق در کوره قرار داد شد. در ادامه رسوب جامد حاصل از این عملیات به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به منظور کلسینه شدن در کوره قرار داده شد.

۱- روش های تعیین خصوصیات نانوذرات

از آنالیز XRD برای شناسایی ساختار کریستالی ذرات سنتز شده در محدوده $2\theta = 5-90^\circ$ استفاده شده است. هم چنین از آنالیز FESEM (HITACHI مدل S-4160) جهت ریخت شناسی و مشخص شدن اندازه ذرات سنتز شده استفاده شد.

۲- روش ارزیابی عملکرد نانوذرات

برای ارزیابی خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، این نانو ذرات در فرایند حذف اسید فرمیک در حضور نور UV مورد استفاده قرار گرفتند. برای این منظور محلول اسید فرمیک با $\text{pH} = 4/5$ تهیه شد و مقدار مشخصی از پودر نانو ذرات سنتز شده به آن اضافه شد. سپس در معرض نور UV بر روی همزن مغناطیسی در دمای محیط همزده شد. حذف اسید فرمیک در محلول در واقع به معنای افزایش pH و رسیدن آن به مقدار خنثی می باشد. مقدار pH محلول با استفاده از دستگاه pH متر اندازه گیری شد. از نانوذرات اکسید روی و تیتانیوم دی اکسید سنتز شده با استفاده از روش احتراقی و نمونه ۳-ی صنعتی اکسید روی به منظور مقایسه، در حذف اسید فرمیک استفاده شد.

بحث و نتیجه گیری:

امروزه ساخت مواد در ابعاد نانو متری بسیار قابل اهمیت است چرا که صنعت و تکنولوژی های امروزه بیش از اندازه نیازمند نانو فناوری می باشد فرآیند سنتز و ساخت مواد در ابعاد نانو نیازمند روش های صحیح و کم هزینه می باشد برای این منظور استفاده از روش های سنتز نانو در بخش سل ژل برای دست یابی به مواد و ابزارآلات بسیار قابل توجه است ساخت نانو کامپوزیت های که هم در بخش پزشکی و هم در بخش مهندسی بسیار قابل اهمیت می باشد از جمله این مواد به ماده های کلئیدی اشاره کرد که در بعضی موارد سه بعدی و کامپوزیت هستند اشاره کرد

مراجع

- مقالات سایت آموزش فناوری نانو
- Niederberger M., Pinna N. "Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, (Formation, Assembly and Application (Engineering Materials and Processes)", Springer, (2009
- Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43, 2, 2008, 181-192
- . 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

- <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SpinDipSolGel.png>
- Poole Jr, Charles P., and Frank J. Owens. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, 2003.