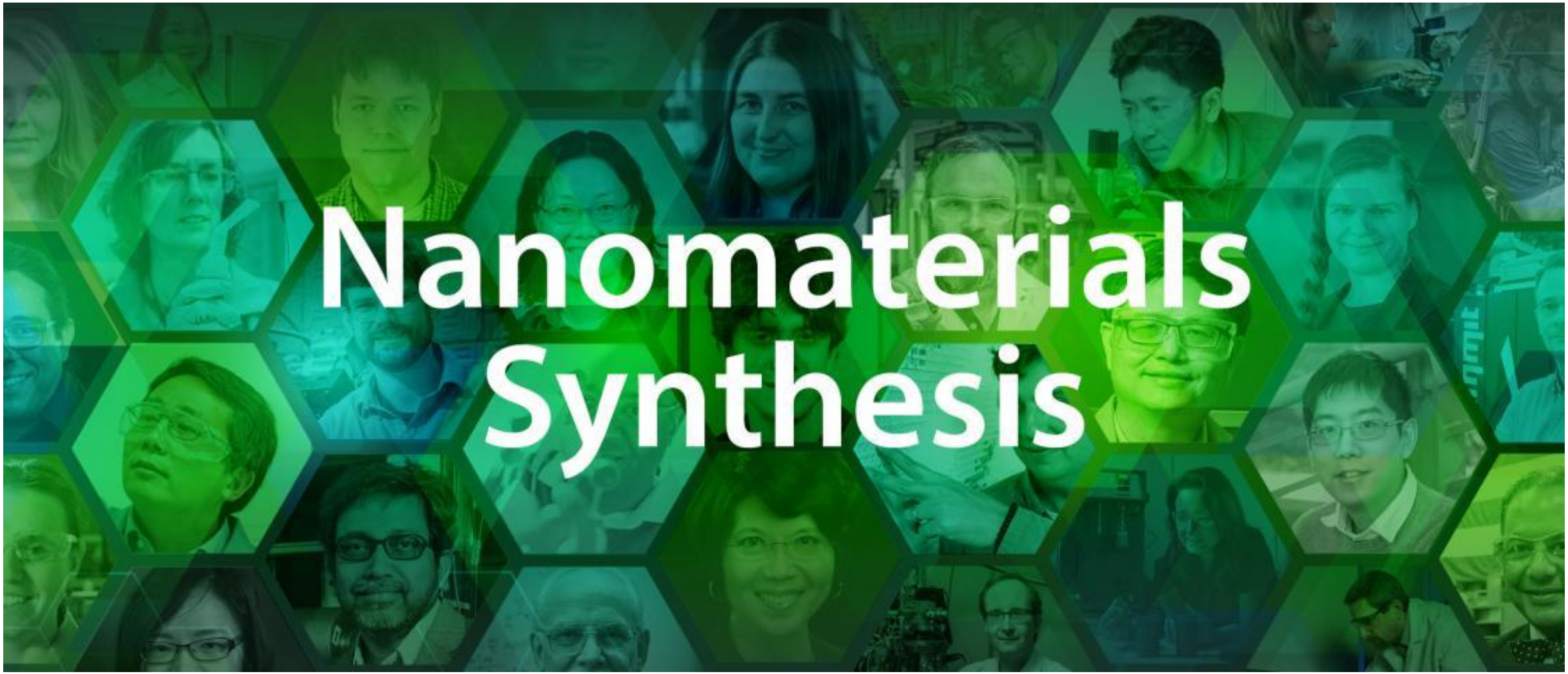
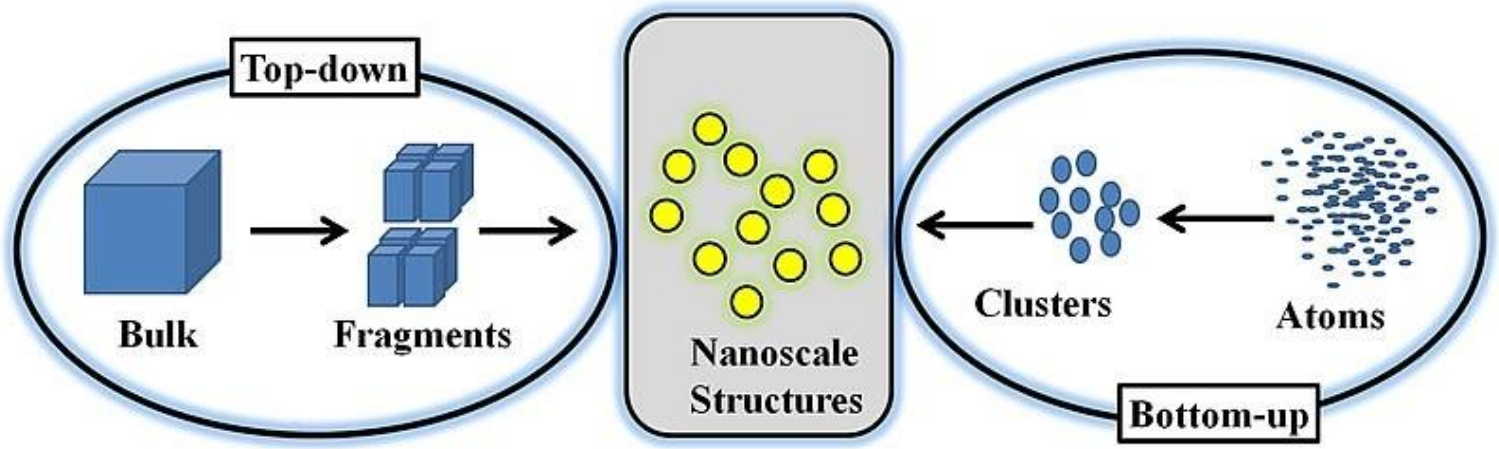

Nanomaterials
Synthesis



دو نگرش:

- نگرش بالا به پایین (top-down)
- نگرش پایین به بالا (Bottom-up)

- در نگرش بالا به پایین، با روش‌های مکانیکی یا شیمیایی، اندازه ماده مناسب آغازین کاهش می‌یابد.
- در نگرش پایین به بالا مربوط به تولید نانوساختارها بصورت اتم به اتم، ملکول به ملکول یا خوشه به خوشه است.

مشکل اصلی نگرش بالا به پایین:

- ایجاد نواقص کریستالی در ساختار سطح مواد
- تنش‌های داخلی، عیوب سطحی و آلودگی

نگرش پایین به بالا:

- نانوساختارهایی با عیوب کمتر، همگنی بیشتر در ترکیب شیمیایی و نظم کوتاه برد و بلند برد بهتری تولید می‌شود.
- نانومواد ساخته شده به حالت تعادل ترمودینامیکی نزدیکتر هستند.

نگرش بالا به پایین

الف) آلیاژسازی مکانیکی (MA)

- روش فرآوری پودر در حالت جامد است که شامل اتصال، شکستن و اتصال مجدد ذرات پودر در یک آسیا گلوله ای پرانرژی است.

کاربرد:

- تولید انواع فازهای آلیاژهای تعادلی و غیرتعادلی (شامل محلولهای جامد فوق اشباع، فازهای کریستالی نیمه پایدار و شبه پایدار، نانوساختارها و آلیاژهای آمورف)
- تولید سوپرآلیاژهای پایه نانوکامپوزیت فلزی مقاوم شده با ذرات پراکنده
- تولید نانوکامپوزیتهای زمینه پلیمری یا فلزی با پراکندگی یکنواخت نانوذرات
- ...

- در مورد سیستم‌های فلزی، در MA ممکن است واکنش‌های شیمیایی (مانند واکنش‌های مکانیکی-شیمیایی) در دماهای پایین‌تر از حد معمول مورد نیاز برای تولید فلزات خالص و نانوکامپوزیت‌ها انجام شوند.

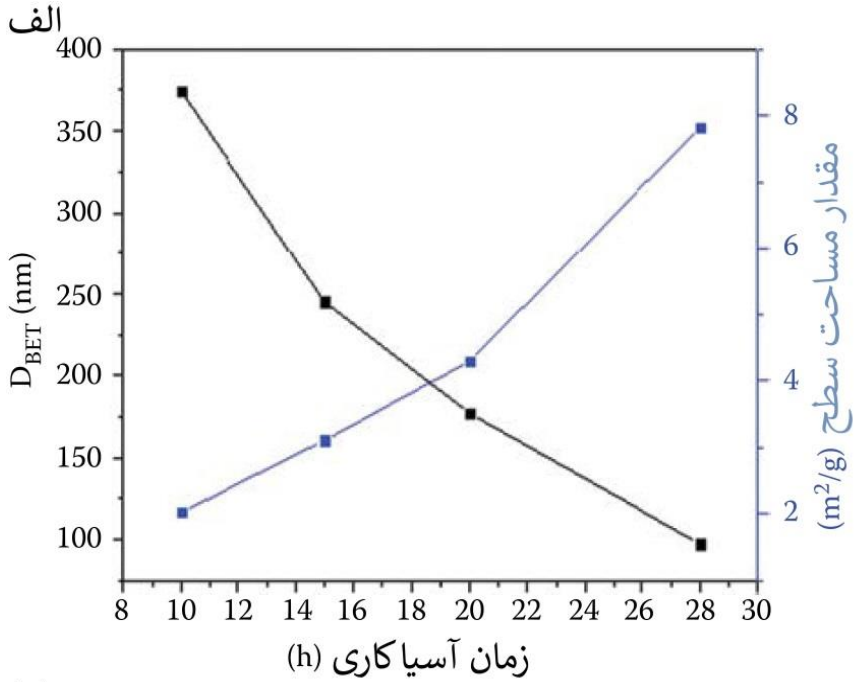
آلیاژسازی مکانیکی (MA) و آسیاب مکانیکی (MM):

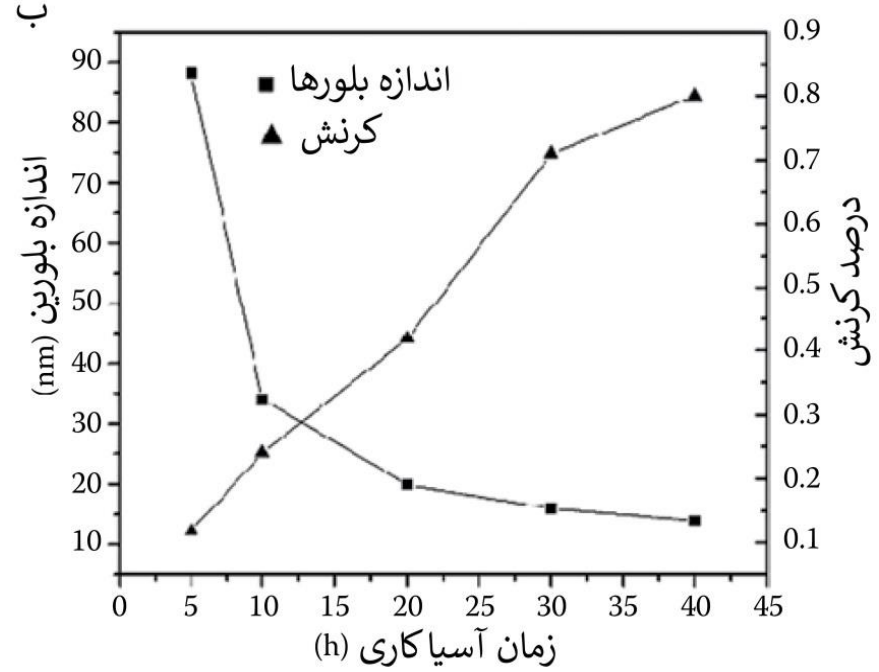
- MA: مخلوط‌های پودری (فلزات مختلف یا آلیاژها یا ترکیبات آنها) با هم ترکیب می‌شوند و شامل انتقال ماده برای به دست آوردن یک آلیاژ همگن است.
- در روش MM برای تولید پودرها با ترکیب یکنواخت، انتقال ماده رخ نمی‌دهد.
- روش MM نیاز به زمان کمتری نسبت به MA برای دستیابی به همان اثر وجود دارد، در حین فرآیند اکسیداسیون کمتری در پودرهای تشکیل دهنده در حین فرآیند اتفاق می‌افتد.
- اهداف اصلی MA یا آسیاب گلوله‌ای، کاهش اندازه ذرات و مخلوط کردن پرکننده‌ها با زمینه است.

- آسیاب گلوله‌ای پر انرژی (High-energy ball milling) یکی از ساده‌ترین روش‌های سنتز نانوذرات فلزی، آلیاژها و کامپوزیت‌ها است.
- انواع مختلف: سیاره‌ای، ارتعاشی، میله‌ای و غیره
- حرکت سیاره‌ای محفظه‌های (کاپ) آن
- محفظه‌ها بر روی یک صفحه نگهدارنده چرخان قرار دارند.
- محفظه ها دور محورهای خود می چرخند
- گلوله‌ها از جنس فولاد سخت شده یا کاربید تنگستن همراه پودر
- جنس محفظه‌ها و گلوله‌های آسیاب: آگات (عقیق)، کاربید تنگستن، زیرکونیا، نیترید سیلیکون، کوراندوم زینتر شده، فولاد کروم‌دار، فولاد Cr-Ni و پلی آمید پلاستیک

- برای آسیاب خشک یا تر مواد استفاده می‌شود.
- محفظه‌ها با کلاهک‌های کیپ بسته می‌شوند و با سرعت بالا در حول محور خود و نیز حول محور مرکزی می‌چرخند.
- چرخش محفظه‌ها، پودر را به دیواره می‌فشارد و پودر نیز به دیواره‌ها فشار می‌آورد
- مقدار انرژی که نمونه از گلوله‌ها دریافت می‌کند بستگی به نوع گلوله‌ها، مواد مورد نظر، نوع مواد آسیاب، اتمسفر آسیاب، محیط آسیاب (به عنوان مثال آسیاب خشک و یا آسیاب تر)، نسبت گلوله به پودر (BPR)، دما و مدت زمان دارد.

- مقدار پیشنهادی ball-to-powder ratio (BPR)، 10:1 است و حجمی کمتر از نصف حجم محفظه توصیه می‌شود تا کارایی بهتری حاصل شود.
- نسبت وزن گلوله به پودر (BPR) یک متغیر مهم در فرآیند MA است.
- این نسبت از مقدار پایین مانند ۱:۱ به مقدار بالا ۲۲۰:۱ تغییر می‌کند.
- هر چه BPR بیشتر باشد، زمان مورد نیاز برای دستیابی به محصول نهایی کوتاه‌تر خواهد بود.
- در یک BPR بالا، به دلیل افزایش نسبت وزن گلوله‌ها، تعداد برخوردها در هر واحد زمان افزایش یافته و در نهایت انرژی بیشتری به ذرات پودر منتقل می‌گردد، در نتیجه آلیاژ سازی سریعتر انجام می‌شود.
- به طور کلی حدود ۵۰٪ فضای محفظه خالی باقی می‌ماند تا گلوله‌های بتوانند حرکت کنند و با ضربه زدن انرژی را به پودر منتقل نمایند.





- با کنترل سرعت چرخش، مدت زمان آسیاب، مقدار BPR و سایر عوامل، ممکن است پودر ریز با چند ده نانومتر تولید شود.
- هر چه آسیاب با سرعت بیشتری بچرخد، انرژی بیشتری به پودر وارد خواهد شد. با این حال، حداکثر سرعت چرخش باید پایین‌تر از سرعت بحرانی برای تولید حداکثر انرژی برخورد باشد.
- اگر پودر برای زمان طولانی‌تر از میزان مورد نیاز، آسیاب شود مقدار آلودگی و شکل‌گیری برخی فازهای نامطلوب افزایش می‌یابد.

- پودرها در یک محفظه خلأ یا گاز خنثی (آرگون یا هلیوم) آسیاب می‌شوند تا بتوان از اکسیداسیون جلوگیری نمود.
- گاهی اوقات، یک عامل کنترل فرآیند (PCA) یا مواد فعال سطحی به ترکیب پودر حین فرآیند آسیاب افزوده می‌شود تا اثر جوش سرد را کاهش دهند.
- PCA بر روی سطح ذرات پودری جذب شده و جوش سرد بین ذرات پودر را به حداقل می‌رساند در نتیجه آگلومراسیون (در هم جوشی) را مهار می‌کند.
- در ضمن عوامل فعال سطحی جذب شده روی سطوح ذرات با جوش سرد تداخل پیدا کرده و تنش سطح مواد جامد را کاهش می‌دهد.

مواد بالک نانوساختار

- مواد با اندازه دانه ۱۰۰۰-۱۰۰nm: مواد فوق ریزدانه (UFG)
- مواد با اندازه دانه کوچکتر از ۱۰۰nm: مواد نانوساختار

- نسل جدیدی از محصولات فلزی با خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوت از مواد درشت دانه
- برخی خواص استثنایی نیز وجود دارد. در عین حالیکه استحکام در مواد فلزی فوق ریز بسیار بالاتر از مواد درشت دانه است، قابلیت شکل پذیری آنها نیز در حد خوبی است.
- مواد UFG حتی در دماهای پایین تر و نرخ کرنش های بالاتر، خاصیت شکل پذیری سوپر پلاستیک عالی از خود نشان می دهند.

- یکی از موثرترین روشهای فرآوری مواد فلزی فوق ریزدانه: تغییر شکل پلاستیک شدید

Severe Plastic Deformation, SPD

روشهای مبتنی بر رویکرد بالا به پایین:

۱. فرآیندهای مختلف ترمومکانیکی: کرنش پلاستیک با استفاده از روشهای معمول شکل دهی مانند نورد و اکستروژن به فلز اعمال می شود.

۲- فرآیند های تغییر شکل پلاستیک شدید

دو مشخصه مهم روشهای SPD:

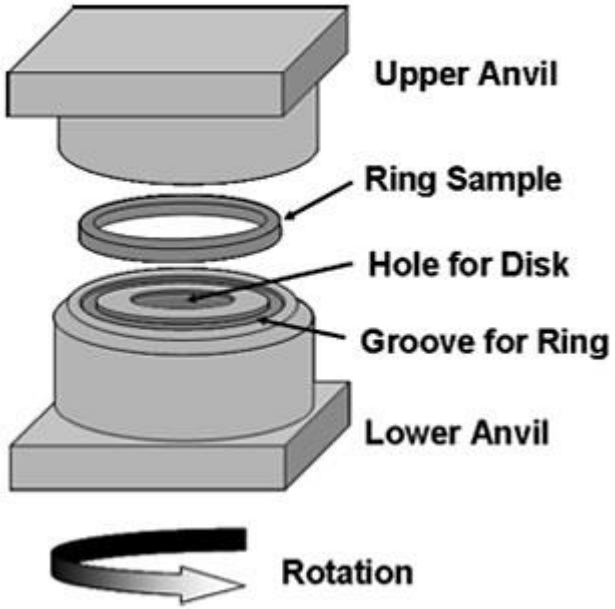
۱- حضور تنش هیدرواستاتیکی زیاد د ر روی نمونه، که به موجب آن شکل پذیری فلز بهبود یافته است و می توان کرنش های شدیدی را بدون بروز ترک در نمونه بر روی فلز اعمال کرد

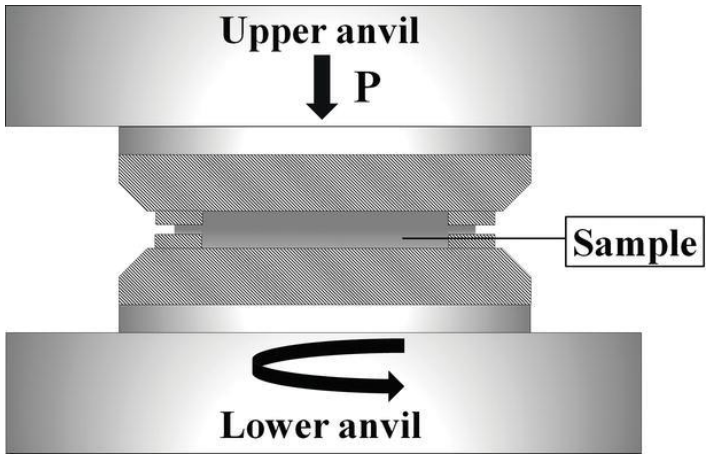
۲- در هر مرحله از تغییر شکل، معمولاً میزان کرنش اعمالی بر روی نمونه پایین می باشد . اما با تکرار دفعات اعمال کرنش، نمونه در نهایت کرنش شدید را متحمل می شود

- **برخی از انواع روشهای SPD:**

1. Equal Channel Angular Pressing (ECAP),
2. Accumulative Roll Bonding (ARB),
3. High Pressure Torsion (HPT),
4. Multi Directional Forging (MDF),
5. Twist Extrusion (TE),
6. Constrained Groove Pressing and Rolling (CGP and CGR),
7. Cyclic Channel Die Compression (CCDC),
8. Torsion Extrusion and Torsion after Extrusion (TE and TAE),
9. Hydrostatic Extrusion (HE).

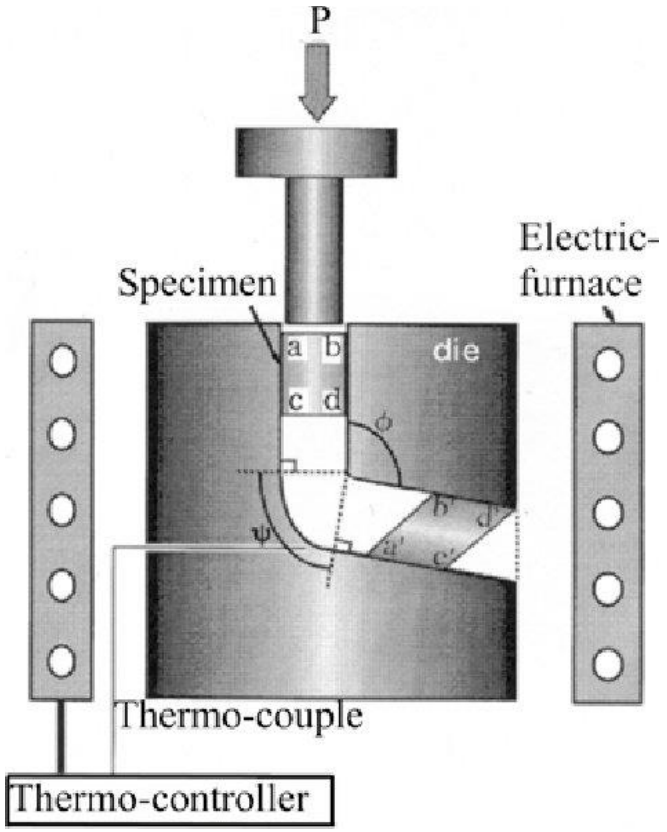
- بنابراین تغییر شکل پلاستیک شدید فرآیند شکل‌دهی فلزات است که در آن یک کرنش پلاستیک بسیار بزرگ به منظور ساخت فلزاتی با دانه‌های فوق ریز در یک فلز توده اعمال می‌گردد.
- در این روش، در یک شمشال با فشار زیاد، کرنش ایجاد شده که سبب به وجود آمدن مواد نانوساختاری و تقریباً عاری از تخلخل می‌گردد.
- دو تکنیک رایج SPD: پیچش با فشار بالا (HPT) و پرس در کانال زاویه‌دار (ECAP).





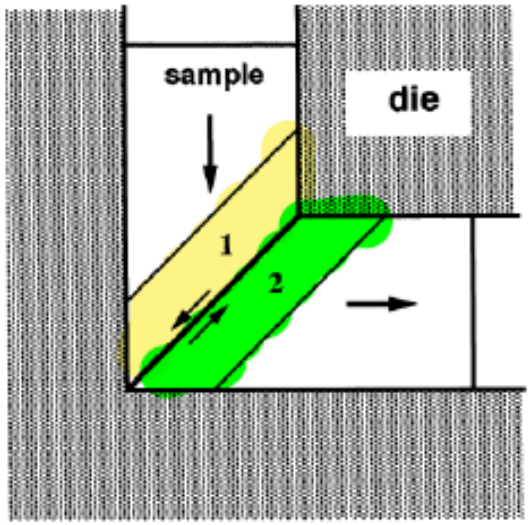
high-pressure torsion:

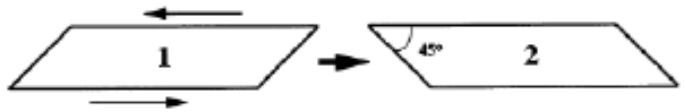
- نمونه دیسک-شکل با قطر ۱۰-۲۰mm و ضخامت ۲/۰-۵/۰mm بین سندان‌ها قرار گرفته و تحت فشار زیاد (تقریباً چند GPa) فشرده می-شود.
- چرخش سندان پایینی و نیروی اصطکاک منجر به ایجاد کرنش برشی در نمونه می‌گردد.
- به دلیل فشار زیاد اعمال شده، نمونه که تحت تغییر شکل قرار گرفته است حتی در کرنش‌های بالا نمی‌شکند و می‌تواند یک نانوساختار همگن با اندازه دانه معمولاً حدود ۱۰۰ نانومتر یا کمتر تولید شود.

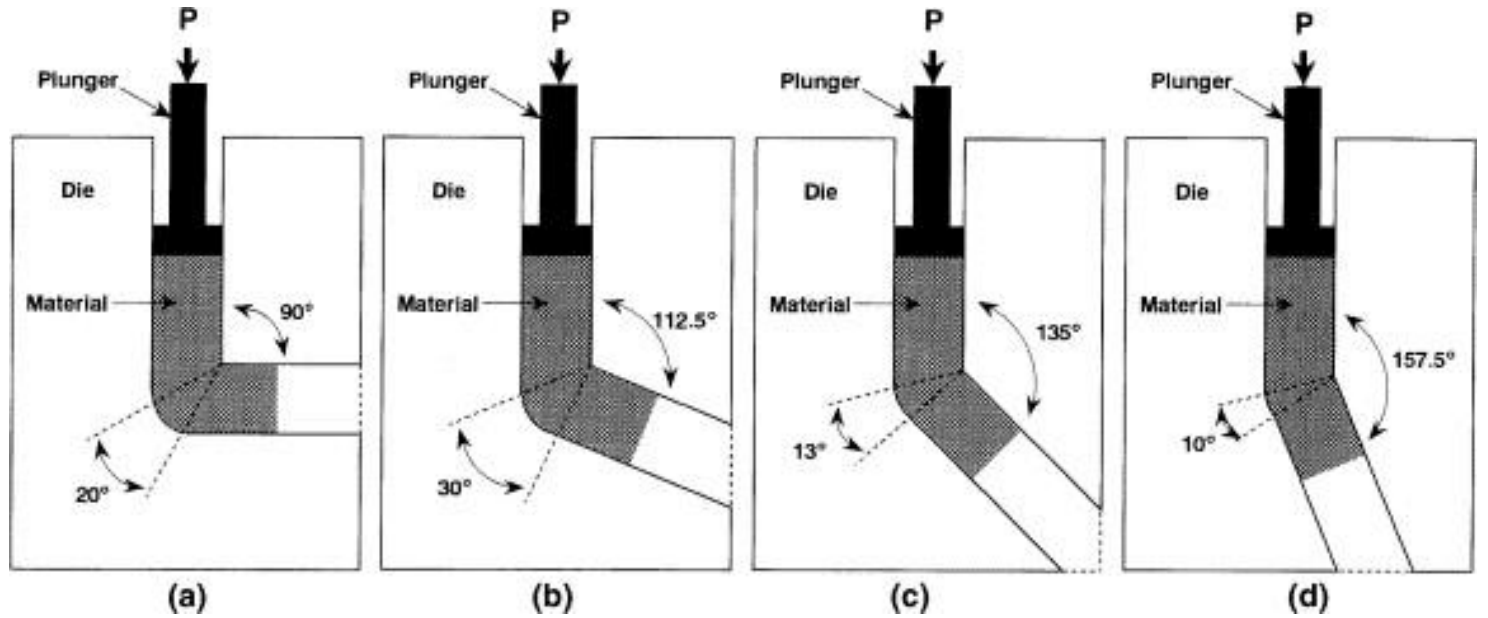


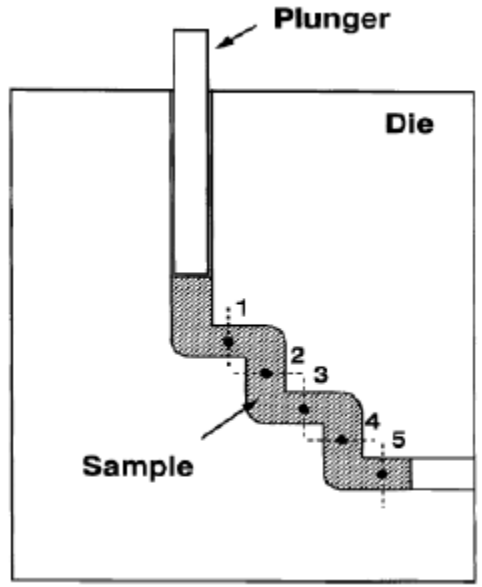
equal channel angular pressing:

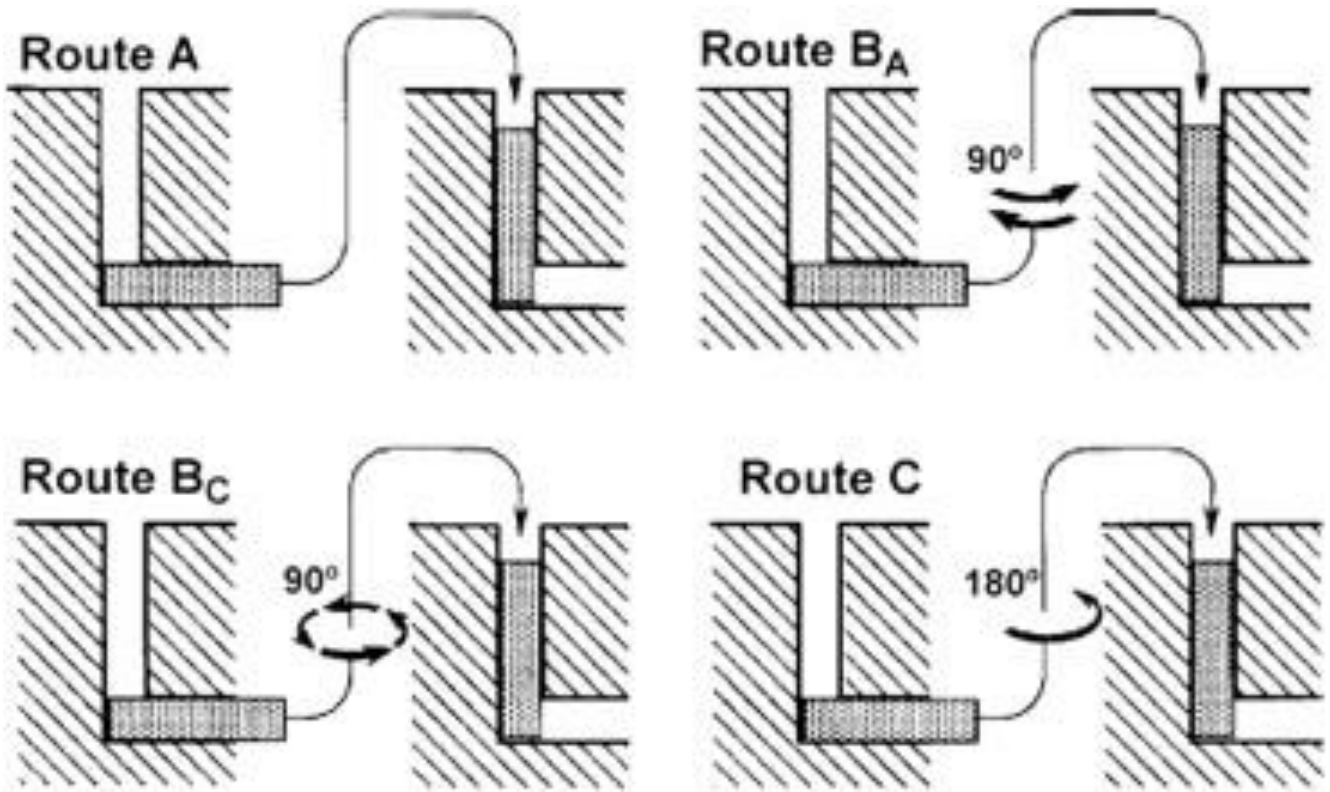
- شمش در یک قالب مخصوص از طریق دو کانال با مقطع مساوی در یک زاویه φ، معمولاً $60° < \varphi < 135°$ و اغلب $\varphi = 90°$ فشرده می‌شود.
- در هر پاس، نمونه، کرنشی حدود ۱ دریافت می‌کند.
- تکنیک ECAP ریزساختار فلزات خالص، آلیاژها و ترکیبات بین فلزی را با استفاده از کرنش با یک پاس یا کمتر اصلاح می‌کند.
- روش ECAP به طور عمده برای آلیاژهای غیر آهنی (مانند آلیاژهای Al و Mg) و برخی فولادهای کم کربن به کار می‌رود.


sample
die
1
2


1
45°
2


P
Plunger
Die
Material
90°
20°
(a)
112.5°
30°
(b)
135°
13°
(c)
157.5°
10°
(d)


Plunger
Die
1
2
3
4
5
Sample


Route A
Route B_A
90°
Route B_C
90°
Route C
180°

پارامترهای مهم به سه دسته عمده قابل تفکیک هستند:

- پارامترهایی که مستقیما به تجهیزات ECAP مرتبط می شوند مانند: زاویه بین دو کانال (زاویه مربوط به انحنای محل برخورد دو کانال)،
- پارامترهای مربوط به فرایند مانند: سرعت حرکت فکهای پرس، دمای تغییر شکل، اعمال فشار معکوس، تعداد مراحل و حالت های مختلف (مسیرهای) ECAP، شرایط اصطکاک حاکم در بین فلز و جداره داخلی قالب،
- بعضی از پارامترهای مرتبط با ماده اولیه: مانند حضور یا عدم حضور بافت تغییر شکل، اندازه دانه های اولیه، نوع و میزان عناصر آلیاژی و رسوبات.

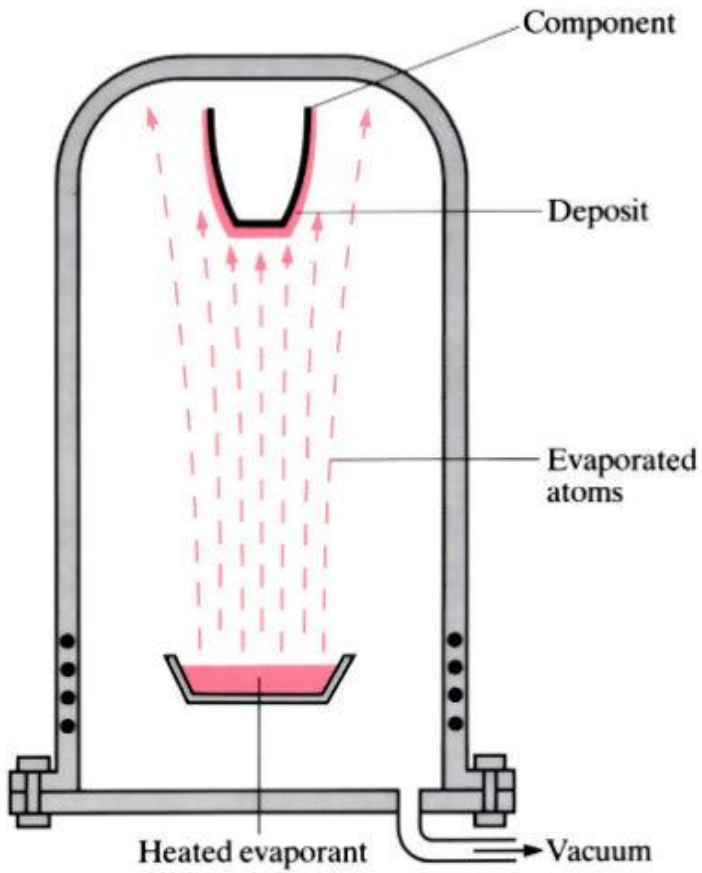
Accumulative Roll Bonding (ARB)

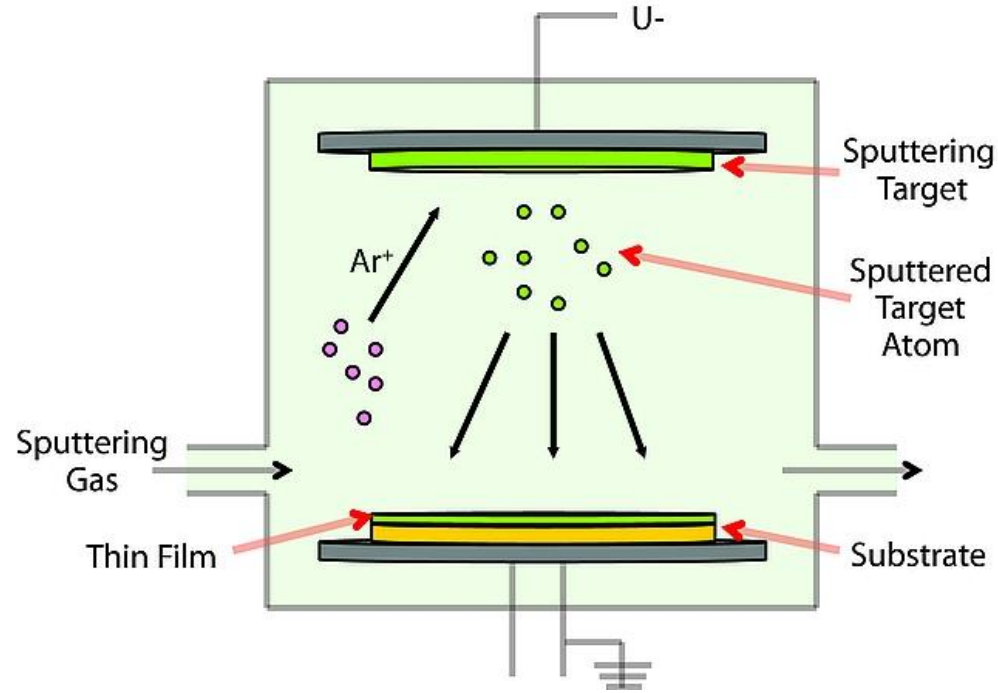
ج) لیتوگرافی

نگرش پایین به بالا

الف) رسوب دهی فیزیکی بخار (PVD)

- فرآیند انتقال گونه‌های رشد از یک منبع یا ماده هدف و رسوب دهی آنها بر روی یک زیرلایه برای تشکیل یک فیلم است.
- ضخامت رسوب‌ها می‌تواند از آنگستروم تا میلی‌متر متفاوت باشد.
- روش‌های PVD را می‌توان براساس نحوه کندن گونه‌ها از ماده هدف به دو گروه طبقه‌بندی کرد: تبخیر و کندوپاش.
- در تبخیر (evaporation)، گونه‌های رشد از منبع توسط ابزارهای حرارتی جدا می‌گردند،
- در کندپاش (sputtering)، اتم‌ها یا مولکول‌ها توسط اثر پلاسما از هدف جامد کنده می‌شوند.
- رسوب‌دهی فیلم نازک با روش تبخیر در یک فشار پایین انجام شده (10^{-3}-10^{-10} torr) و بنابراین، اتم‌ها و مولکول‌ها در فاز بخار پیش از نشستن روی زیرلایه با یکدیگر برخورد نمی‌کنند.


Component
Deposit
Evaporated atoms
Heated evaporant
Vacuum


U-
Sputtering Target
Ar+
Sputtered Target Atom
Sputtering Gas
Thin Film
Substrate

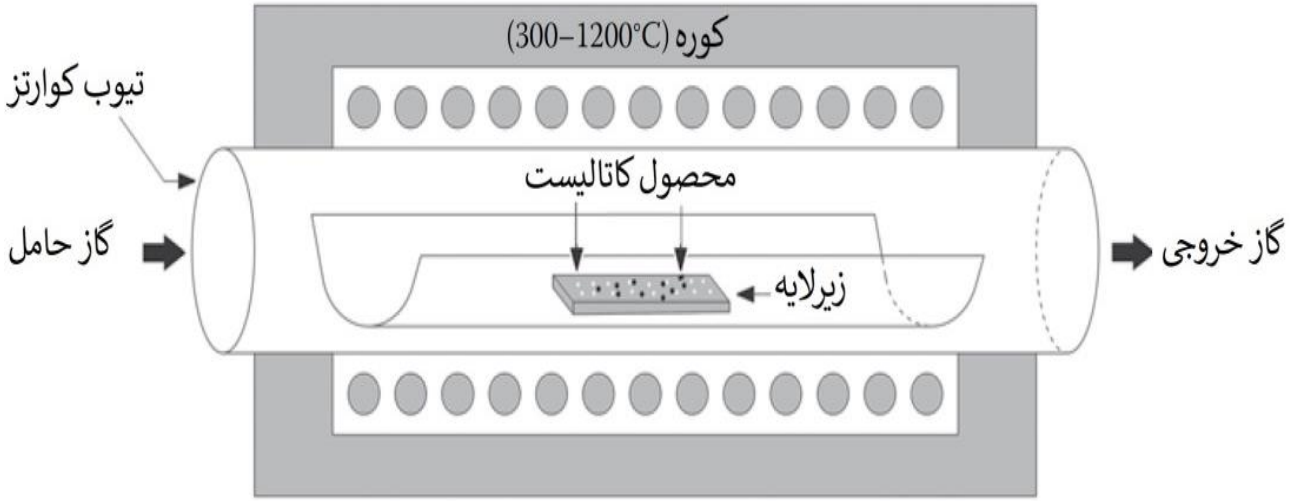
ب) رسوب دهی شیمیایی بخار (Chemical Vapor Deposition(CVD

- در روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار، فیلم نازکی از ماده جامد در اثر وقوع واکنش شیمیایی در فاز بخار تشکیل می‌شود.
- تعریف: CVD شامل جریانی از گاز یا گازهای حاوی ترکیب شیمیایی پیش‌ماده در یک محفظه است.
- جوانه زنی غیرهمگن و روی سطح زیرلایه انجام می شود.
- محفظه شامل یک یا چند سطح (زیرلایه) داغ است.
- با وقوع واکنش‌های شیمیایی در نزدیکی یا روی این سطوح داغ، رسوبی از پوشش مورد نظر روی آن‌ها می‌نشیند. در نتیجه، پوشش به صورت یک فیلم نازک روی سطح داغ تشکیل می‌شود.

• فرآیند CVD اساساً شامل دو مرحله مهم است:

(۱) انتقال مولکول گاز به منطقه واکنش و سپس انجام واکنش

(۲) ایجاد رسوب فیلم روی سطح زیرلایه.



- **انواع واکنشهای شیمیایی در CVD:**

(A) Pyrolysis or thermal decomposition

$$SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + 2H_2(g) \text{ at } 650°C$$

$$Ni(CO)_4(g) \rightarrow Ni(s) + 4CO(g) \text{ at } 180°C$$

(B) Reduction

$$SiCl_4\,(g) + 2H_2(g) \rightarrow Si(s) + 4HCl(g) \text{ at } 1200°C$$

$$WF_6(g) + 3H2(g) \rightarrow W(s) + 6HF(g) \text{ at } 300°C$$

(C) Oxidation

$$SiH_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2(g) \text{ at } 450°C$$

$$4PH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 2P_2O_5(s) + 6H_2(g) \text{ at } 450°C$$

(D) Compound formation

$$SiCl_4(g) + CH_4(g) \rightarrow SiC(s) + 4HCl(g) \text{ at } 1400°C$$

$$TiCl_4(g) + CH_4(g) \rightarrow TiC(s) + 4HCl(g) \text{ at } 1000°C$$

(E) Disproportionation

$$2\ GeI_2(g) \rightarrow Ge(s) + GeI_4(g) \text{ at } 300°C$$

(F) Reversible transfer

$$As_4(g) + As_2(g) + 6GaCl(g) + 3H_2(g) \rightarrow 6GaAs(s) + 6HCl(g) \text{ at } 750°C$$

- انواع CVD:

MOCVD (metalorganic CVD)

LPCVD (low pressure CVD)

aerosol-assisted CVD or AACVD

hot-wall **CVD**

cold-wall **CVD**

plasma enhanced or **PECVD**

laser assisted or **LACVD**

ج) روش شیمیایی تر یا کلوئیدی (Wet chemical)

- روش سنتز شیمیایی تر با واکنش های شیمیایی در فاز محلول و با استفاده از آغازگرها در شرایط آزمایشی مناسب اجرا می شود
- هر روش سنتز شیمیایی مرطوب با روش های دیگر متفاوت است
- بنابراین نمی توان یک قانون کلی برای این نوع روش های سنتز پیدا کرد.
- این روش سنتز برای تهیه نانومواد دو بعدی که با رویکردهای بالا به پایین قابل تهیه نیستند، استفاده می شود
- کلوئید به معنی توزیع ذرات کوچک در فازی جدا است. ممکن است کروی، میله ای، لوله ای و یا صفحه ای باشد

- استفاده از نیروی دافعه کلومبی، عوامل پوشاننده و غیرفعالساز
- در سنتز نانوذرات فلزی: آغازگرها، عاملهای احیا کننده و مواد شیمیایی دیگر
- رایج ترین آغازگرها: فلزات عنصری، نمکهای غیرآلی و کمپلکسهای فلزی
- عاملهای احیایی: سیترات سدیم، پرکسید هیدروژن، اسید سیتریک، CO، H2 و ...
- پایدار کننده پلیمری: PVA و پلی آکریلات سدیم

Precursors	*Formula*
Metal anode	Pd, Ni, Co
Palladium chloride	$PdCl_2$
Hydrogen hexachloroplatinate IV	H_2PtCl_6
Potassium tetrachloroplatinate II	K_2PtCl_4
Silver nitrate	$AgNO_3$
Silver tetraoxylchlorate	$AgClO_4$
Chloroauric acid	$HAuCl_4$
Rhodium chloride	$RhCl_3$

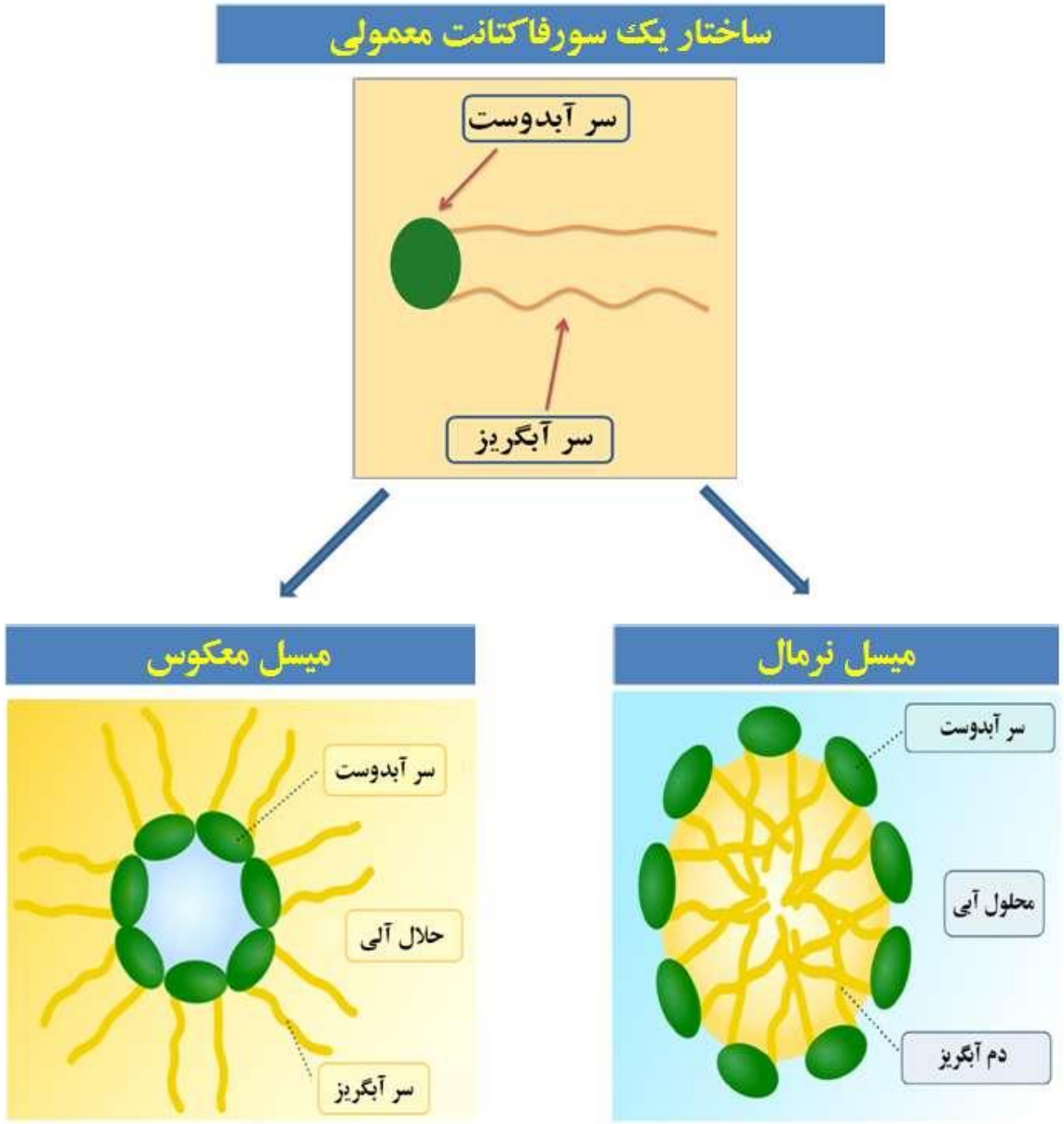
Reduction Reagents	
Hydrogen	H_2
Sodium citrate	$Na_3C_6H_5O_7$
Hydroxylamine hydrochloride	$NH_4OH + HCl$
Citric acid	$C_6H_8O_7$
Carbon monoxide	CO
Phosphorus in ether	P
Methanol	CH_3OH
Hydrogen peroxide	H_2O_2

Polymer stabilizers
Poly(vinylpyrrolidone), PVP
Polyvinylalcohol, PVA
Polyethyleneimine
Sodium polyphosphate
Sodium polyacrylate
Tetraalkylammonium halogenides

- تاثیر انواع احیا کننده روی اندازه و توزیع اندازه نانوذرات

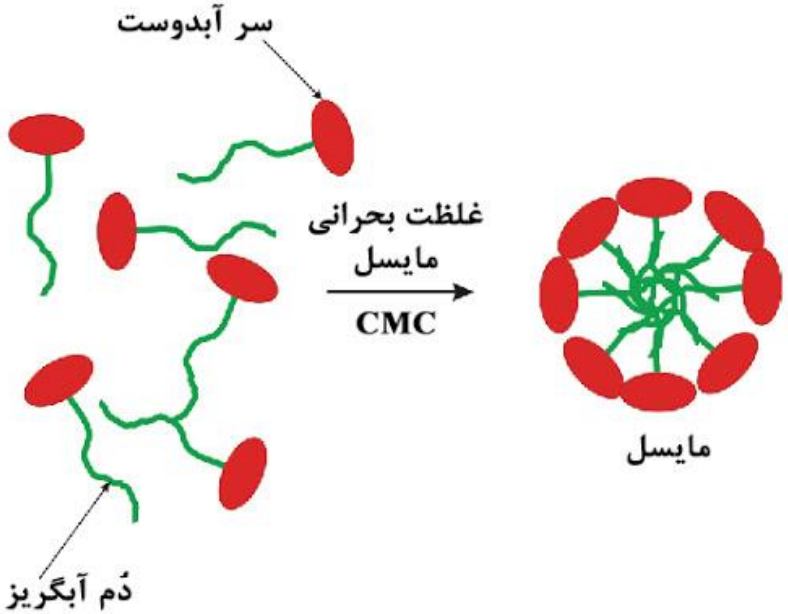
- واکنش احیای قوی = نرخ واکنش سریعتر= نانوذرات کوچکتر
- عامل احیا کننده ضعیف= کاهش سرعت واکنش= ذرات بزرگتر

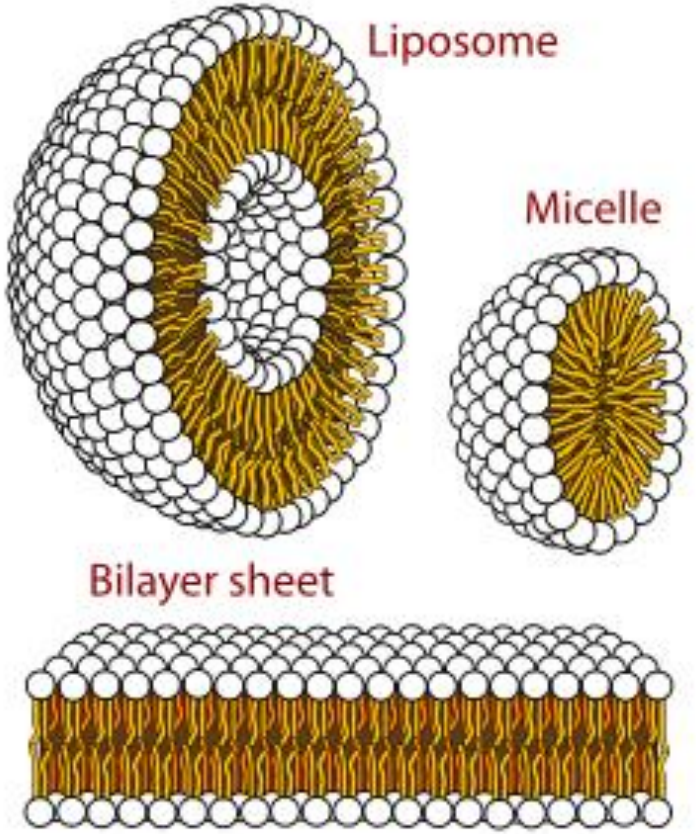
- روشهای سنتز Solvothermal، template synthesis، self-assembly و hot-injection از روشهای اصلی سنتز شیمیایی تر برای نانومواد دو بعدی هستند.



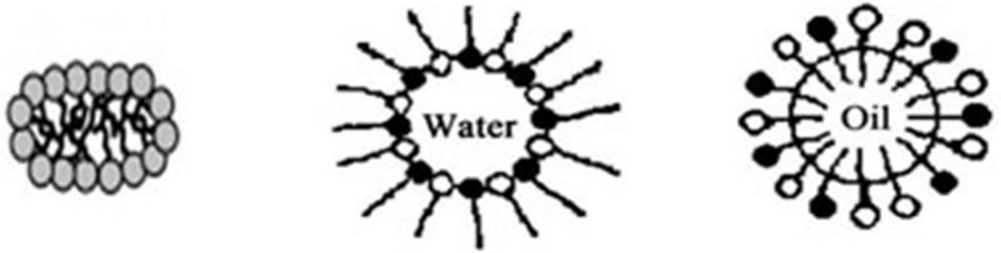
د) روش میکروامولسیون (سنتز درون مایسل)

- **مایسل (Micelle)**: تراکم مولکولهای سورفکتانت انتشار یافته در یک مایع کلوئیدی است که این سورفاکتانتهای یونی یک جاذبه الکترواستاتیک به یونهایی دارند که آنها را در محلول احاطه کرده اند.
- **مایسل**: گروهی از مواد فعال سطحی متراکم هستند که در یک کلویید مایع پراکنده‌اند.
- **سورفکتانت‌ها:** مولکول‌های آلی و دارای ویژگی دوگانه آبدوستی و آبگریزی می‌باشند.





میسل تک لایه | میسل کروی | میسل میله ای شکل



میسل بیضی | فاز معکوس | فاز نرمال

برش مقطعی از چند شکل
محتمل مایسل‌ها

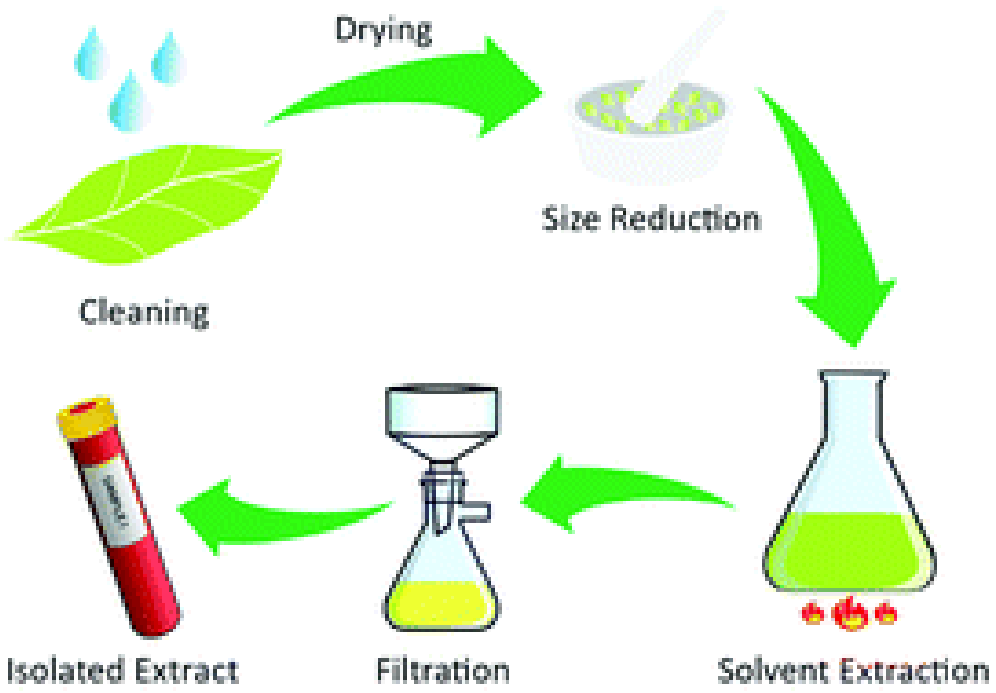
- مایسلها فقط هنگامی که غلظت سورفکتانت بیشتر از غلظت بحرانی تشکیل مایسل و دمای سیستم بیشتر از دمای بحرانی مایسل شود تشکیل میشوند.

تولید به کمک مایسل:

- واکنشها تنها بین مواد درون مایسل صورت میگیرد و رشد ذرات زمانی متوقف می شود که واکنشگر کامل مصرف شود.
- فضای مایسل محدود است=== محدودیت فضایی
- به غلظتی که در آن این مایسل ها شروع به تشکیل شدن می کنند غلظت بحرانی تشکیل ماسیل (CMC = Critical Micellization Concentrations) گویند

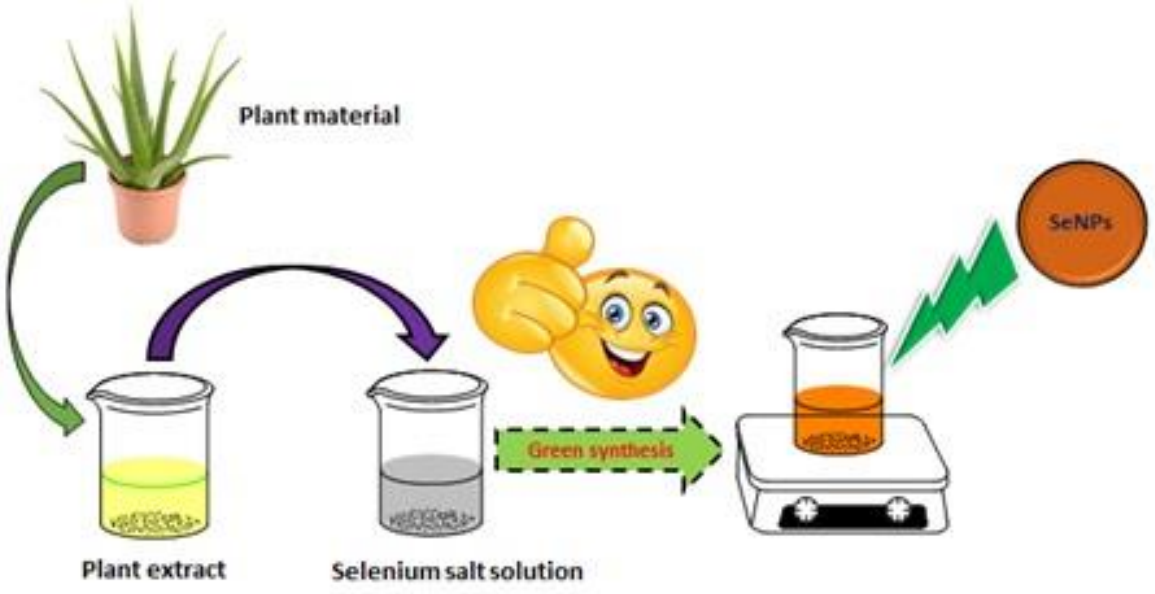
ه) روش شیمی سبز Green synthesis

- نانوذرات نجیب مانند طلا، نقره و پلاتین
- به روش شیمیایی تر(عامل احیا کننده: هیدرازین، بوروهیدرید سدیم و... و عامل پایدار کننده)
- معایب: آلایندگی مواد، محصولات جانبی خطرناک، مصرف انرژی بالا و ...



- روش شیمیایی سبز: محیط حلال- عامل احیا کننده- مواد پایدار ساز غیرسمی

- نگرش بیولوژیکی: استفاده از گیاهان، عصاره گیاهان، جلبک، قارچ، مخمر، باکتری، ویروس و ...
- برتری روش سنتز بر پایه گیاهان:
- پرهیز از آماده سازی و کشت خاص
- ایمن بودن
- زمان تولید نسبتا کوتاه
- هزینه پایینتر کشت
- فرآیند نسبتا ساده



- گیاهان: یونجه، لیمو، گشنیز، نعناع، قهوه، آلوئه ورا، گزنه و ...
- عصاره گیاهان بعنوان عامل احیا کننده و نیز پایدار کننده

- عصاره گیاهان حاوی آلکالوئیدهای زیست فعال، پروتئین ها، اسیدهای فنولیک و ... است
- سنتز نانوذرات فلزی: طلا، نقره، پلاتین و ...
- سنتز نانوذرات اکسیدی: CuO، SnO2، ZnO

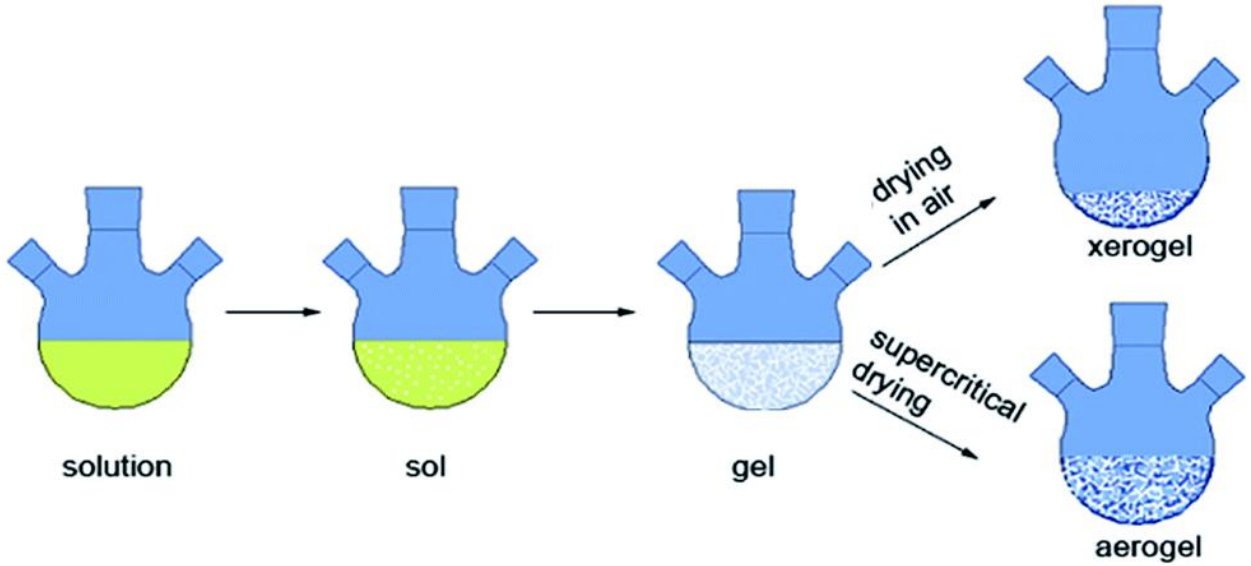
• و) روش سل–ژل (Sol-Gel)

معلق کلوئیدی از ذرات که در یک محیط آلی یا آبی پراکنده شده اند.

کلوئید: معلقی از ذرات جامد پراکنده

کاربرد: پودرها، الیاف، لایه نازک و ...

از جذابترین و متوع ترین روشهای سنتز



- **فرق سل با محلول؟؟**
- فرآیند سل-ژل بر پایه آب و یا بر پایه الکل

مزایای سل-ژل:

- در دمای پایین
- همگنی در ساختار
- زیرلایه شکلهای پیچیده تولید لایه با ضخامت یکسان

اصول فرآیند سل-ژل:

- هیدولیز(Hydrolysis) و چگالش (Codensation)

- **مراحل:**

۱) تهیه محلول همگن از پیش ماده ها، ۲) تولید یک سل همگن (با هیدرولیز)، ۳) تشکیل ژل (با چگالش)

- انواع آغازگر: الکوکسید فلزی M(OR)n، نمک معدنی، نمک آلی
- انواع حلال: آبی، آلی

Hydrolysis:

$$M(OEt)_4 + xH_2O \Leftrightarrow M(OEt)_{4-x}(OH)_x + xEtOH$$

Condensation:

$$M(OEt)_{4-x}(OH)_x + M(OEt)_{4-x}(OH)_x \Leftrightarrow (OEt)_{4-x}(OH)_{x-1}MOM(OEt)_{4-x}(OH)_{x-1} + H_2O$$

- محصول: MOM و MOH
- آمورف یا کریستالی

- Xerogel: اگر ژل توسط تبخیر ساده خشک شود
- Earogel: اگر ژل در شرایط فوق بحرانی و با CO_2 خشک شود

- **مشکل:** کنترل واکنش هیدرولیز و چگالش بخصوص در تولید اکسید چند جزئی
- **راه حل:** اصلاح آغازگر با لیگاندهای آلی مختلف، سل-ژل چند مرحله ای و ...

- **پارامترهای مؤثر در سل-ژل:**
- نوع آغازگر، نوع حلال، دما، زمان پیرسازی، غلظتها و ...

- **پایدارسازی**

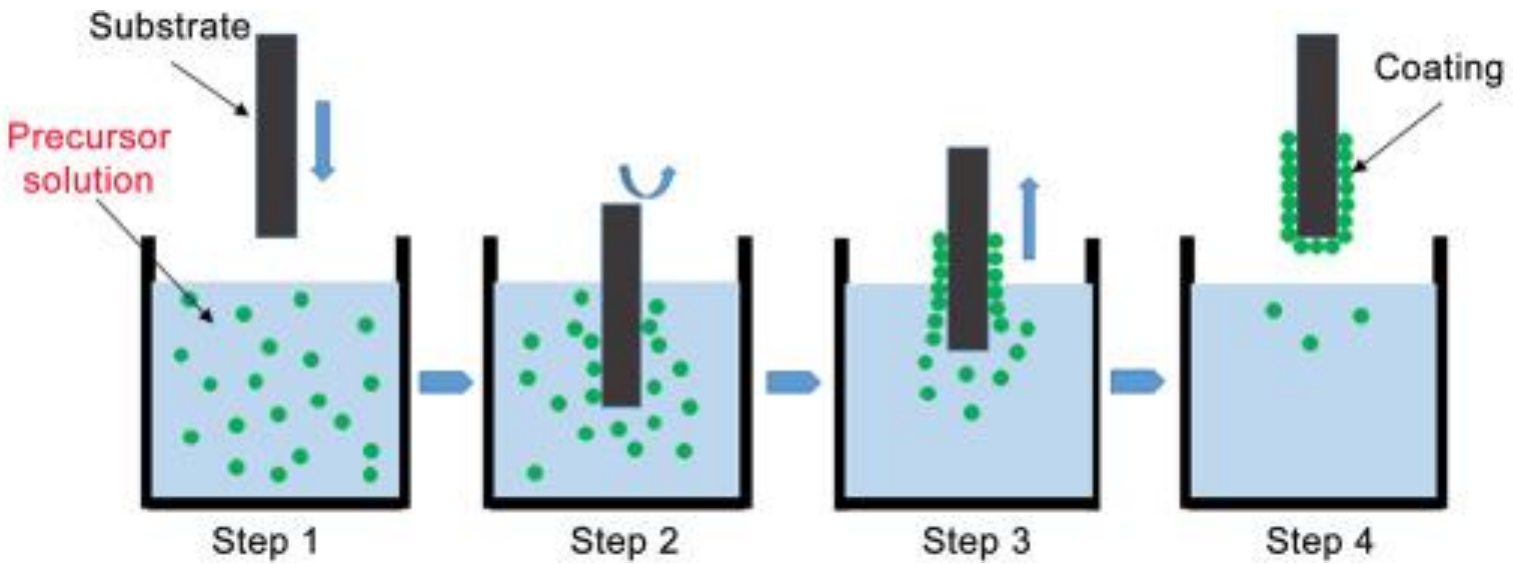
- برای تولید فیلم نازک با ضخامت 50-500nm

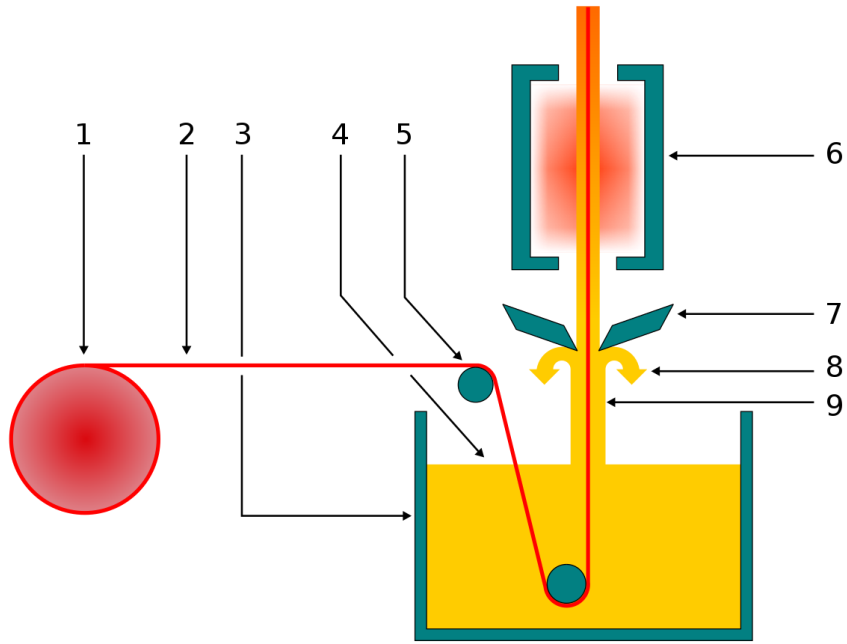
- **روشها:**

۱. غوطه وری

۲. چرخشی

۱. غوطه وری dip coating




1
2
3
4
5
6
7
8
9

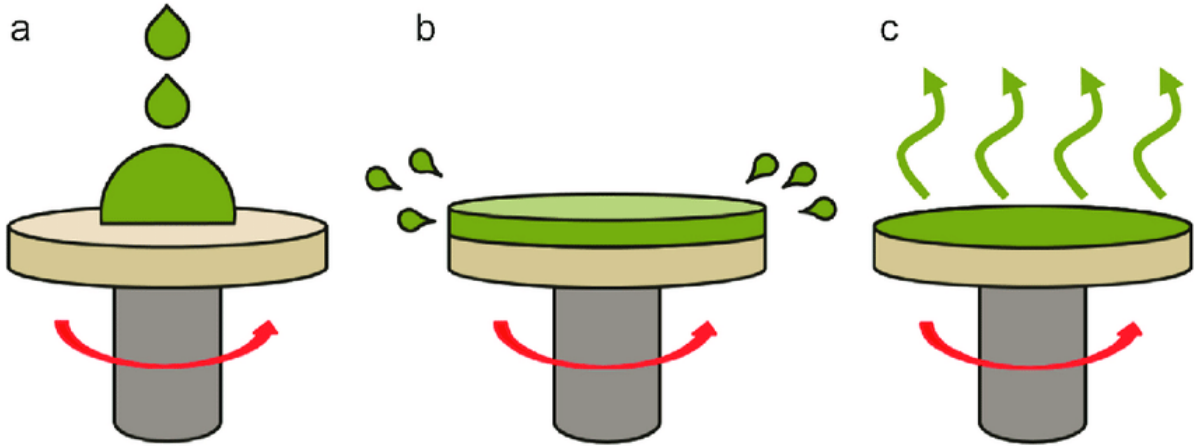
پارامترها:

- سرعت خروج زیرلایه
- ویسکوزیته
- وزن (ρg)
- زاویه

$$H = c_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}}$$

۲. چرخشی (spin coating)

- زیرلایه روی یک دستگاه گردان قرار میگیرد
- چند قطره سل روی آن ریخته می شود
- ریختن سل روی زیرلایه- شروع و پایان چرخش- تبخیر حلال



ه) روش هیدروترمال (Hydrothermal)

- از روش‌های پایین به بالا در ساخت نانوساختارهاست
- ابتدا مواد اولیه در داخل یک محلول آبی یا آلی حل شده و سپس وارد دستگاه اتوکلاو می‌شوند.
- در دستگاه اتوکلاو با افزایش دما و فشار، محلول مورد نظر وارد ناحیه بحرانی شده و مواد اولیه موجود در محلول با یکدیگر واکنش داده و با ایجاد فوق اشباع در محلول رسوب کرده و تشکیل نانوذرات را می‌دهند.

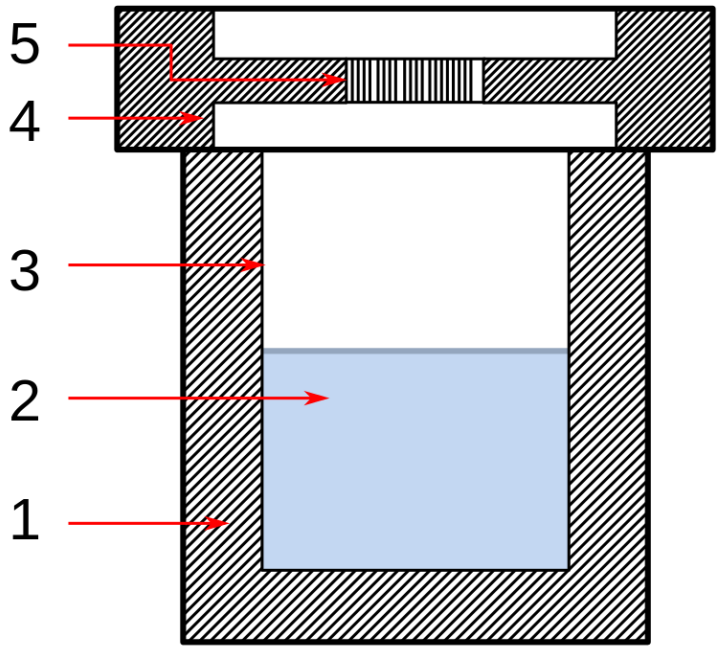
- هیدروترمال به عنوان روشی بر پایه شکل‌گیری و رشد کریستال‌ها در اثر واکنش‌های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب شناخته می‌شود.

- **مراحل:**
  - حل شدن واکنش دهنده‌ها در حلال مناسب
  - محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته می شود
  - اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهنده‌ها، تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود.
  - در اثر این حرارت‌دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده‌ها فراهم می‌شود.
  - پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت‌دهی متوقف می شود.
  - محصولات از اتوکلاو بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت‌دهی می‌شوند.

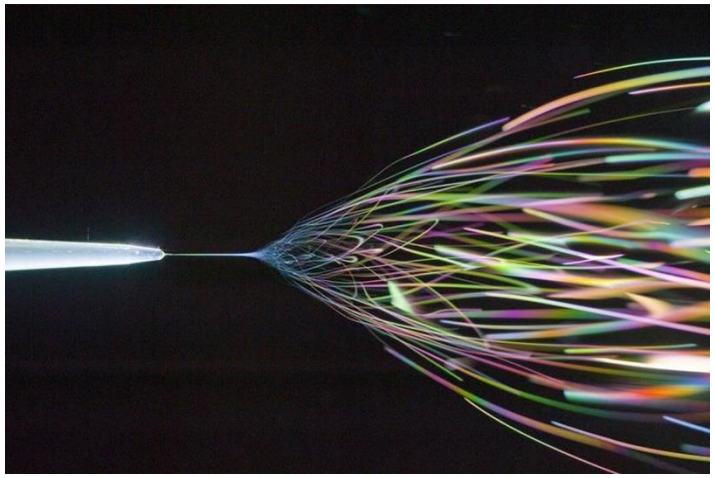
- **دمای بحرانی**: دمایی است که در بالاتر از آن دما نمی‌توان در ماده با افزایش فشار یا کاهش حجم تغییر فاز ایجاد کرد.
- **اتوکلاو**: از این وسیله برای ایجاد دما و فشار بالا جهت استریل کردن ابزارهای پزشکی و آزمایشگاهی و انجام برخی از واکنش‌ها که نیاز به دما و فشار بالا است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. ابعاد این وسیله از اندازه آزمایشگاهی که معمولا به شکل یک استوانه دردار است تا ابعاد صنعتی متغیر است.

- برخی از پارامترهای تعیین کننده شرایط سیستم واکنش؛ غلظت پیش ماده‌ها، pH، زمان، فشار، افزودنی‌های آلی و نوع قالب هستند.

- **ی) روش سولوترمال (Solvothermal)**
  - بسیار شبیه به روش هیدروترمال است
  - در اتوکلاو از جنس فولاد زنگ نزن انجام می‌شود
  - تنها تفاوت: محلول پیش ماده معمولاً غیر آبی است.
  - از واکنش‌های سولوترمال برای تهیهٔ میکرو و نانوذرات با مورفولوژی‌های مختلف استفاده می‌شود.



نمودار شماتیک سنتز سولوترمال: (۱) اتوکلاو از جنس استنلس استیل (۲) محلول پیش ساز (۳) آستر تفلون (۴) درب فولاد زنگ نزن (۵) فنر



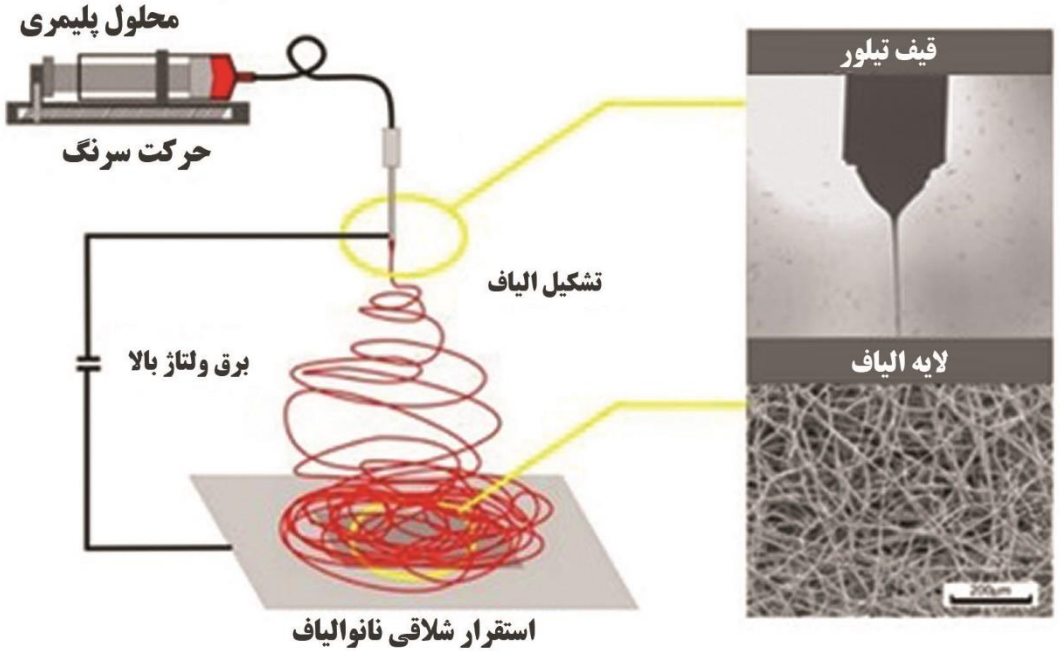
• سنتز نانو الیاف:

نانوالیاف یکی از مهمترین محصولات فناوری‌های نانو در بسیاری از حوزه‌ها به‌ویژه در پوشش‌های زخم، مهندسی بافت، حوزه‌های دارویی، صنایع نساجی، صنایع رنگ و پوشش، صنایع شیمیایی فناوری اطلاعات و ارتباطات، تولید و ذخیره‌سازی انرژی، بهینه‌سازی مصرف انرژی پیل‌های خورشیدی، محیط زیست، انواع حسگرهای زیستی و شیمیایی، حوزه‌های مرتبط با زیست فناوری کشاورزی و ... است.

روش‌های مختلفی برای ساخت الیاف با ویژگی‌های متنوع وجود دارد.

شکل‌های مختلف نانوالیاف: الیاف توخالی، الیاف متخلخل، الیاف هسته-پوسته

تنها روشی که قادر به تولید الیاف با طول زیاد و قطر نانومتری است روش الکتروریسی می‌باشد.



الکتروریسی (Electrospinning)

محلول یا مذاب از درون یک سوزن باریک یا نازل تغذیه می‌شود

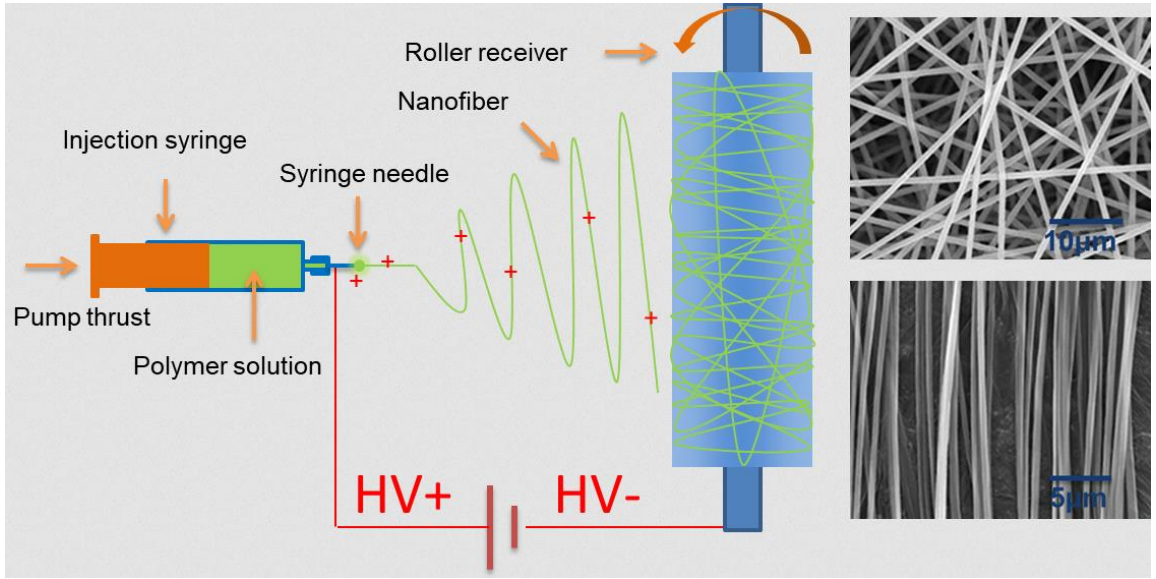
سوزن یا نازل همزمان الکترود هم است و با یک منبع برق ولتاژ بالا باردار شده و پتانسیل الکتریکی بالایی ایجاد می‌کند

الکتروریسی می‌تواند پایین به بالا یا بالا به پایین باشد

جمع‌کننده متصل به زمین است

میدان الکتریکی بین نوک سوزن و جمع‌کننده باعث کشیدن قطره محلول پلیمری و تغییر شکل آن بر اساس نیروهای الکترواستاتیکی می‌شود

وقتی الیاف به سمت هدف متصل به زمین می‌رود حلال تبخیر می‌شود



- بعد از آنکه الیاف از سوزن جدا شد حرکت آن بیشتر با نیروهای الکترواستاتیکی ایجاد شده از میدان الکتریکی خارجی و بار سطحی جمع شده روی نانوالیاف الکتروریسی شده ارتباط دارد. افزون بر این بارهای روی الیاف بارهای مخالف را روی الکترود جمع‌کننده افزایش می‌دهد که به جذب الیاف توسط جمع‌کننده کمک می‌کند.
- در فرآیند الکتروریسی پارامترهای متنوعی بر روی شکل و قطر الیاف تاثیر می‌گذارند: مانند ولتاژ کاری دستگاه، قطر سوزن، ثابت دی الکتریک محلول، ویسکوزیته محلول، دما، رطوبت و فاصله بین نوک سوزن و جمع‌کننده

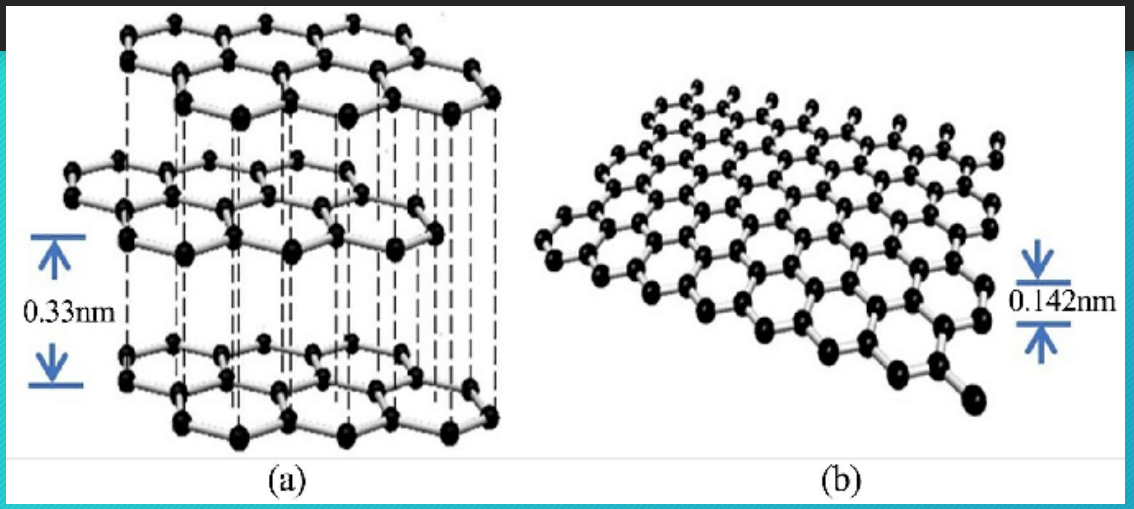
- انواع فرآیندهای الکتروریسی:

حبابی، مذاب، با روکش گازی، مغناطسی، تلفیقی، دو جزئی، بدون سوزن، گریز از مرکز و ...

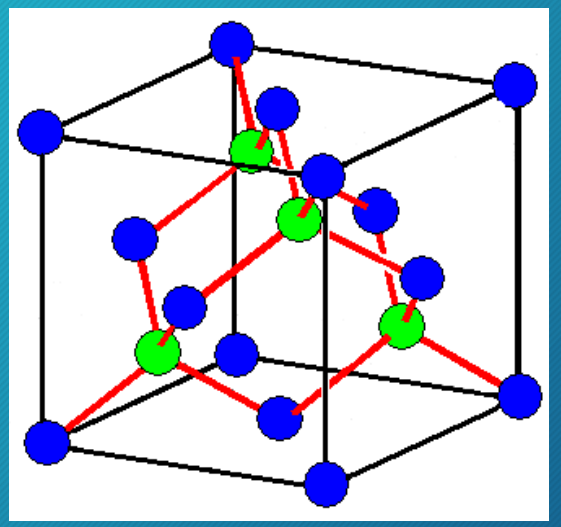
نانومواد کربنی

- حالتهای مختلف کربن:

الف) گرافیت

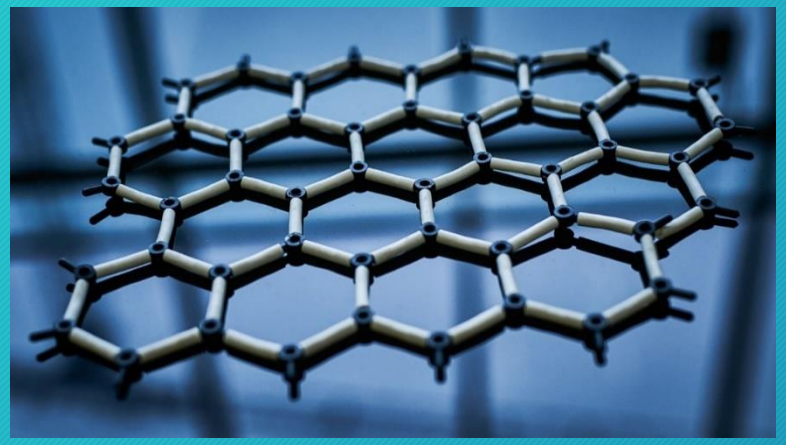


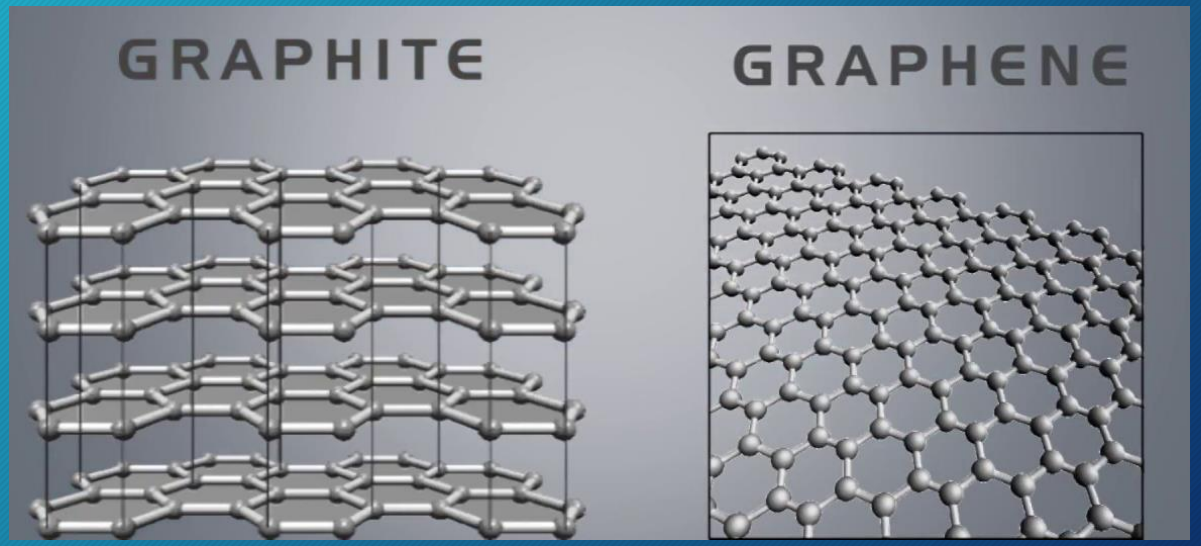
ب) الماس



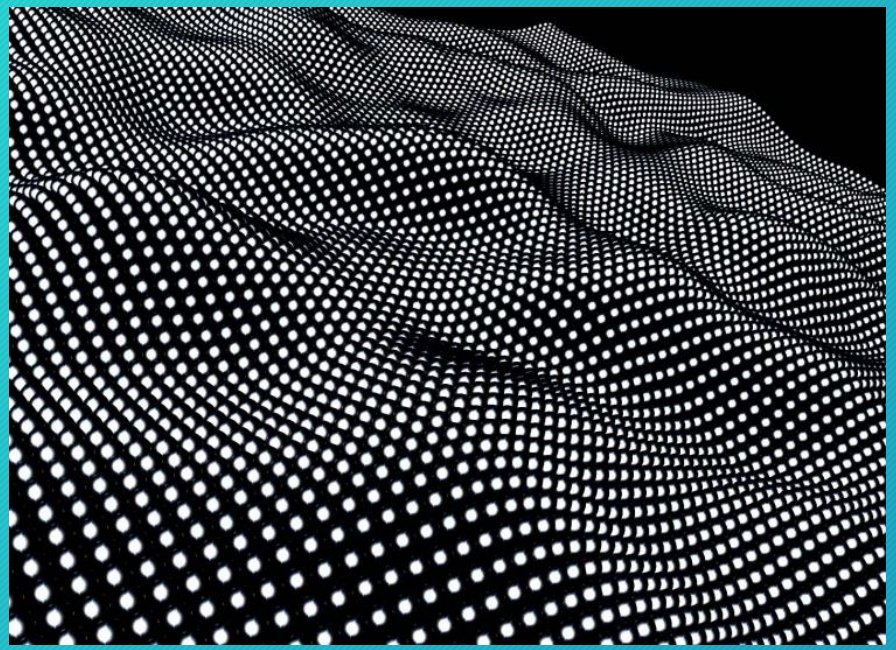
ج) گرافن

- گرافن (graphene) یک لایه اتم کربن با ضخامت یک اتم است که در یک شبکه شش ضلعی مرتب شده است. این ترکیب ماده اصلی سازنده گرافیت است.
- این ماده سازنده سایر مواد گرافیتی است. از آنجا که قطر اتم کربن معمولی حدود ۰,۳۳ نانومتر است، حدود ۳ میلیون لایه گرافن در ۱ میلی متر گرافیت وجود دارد.

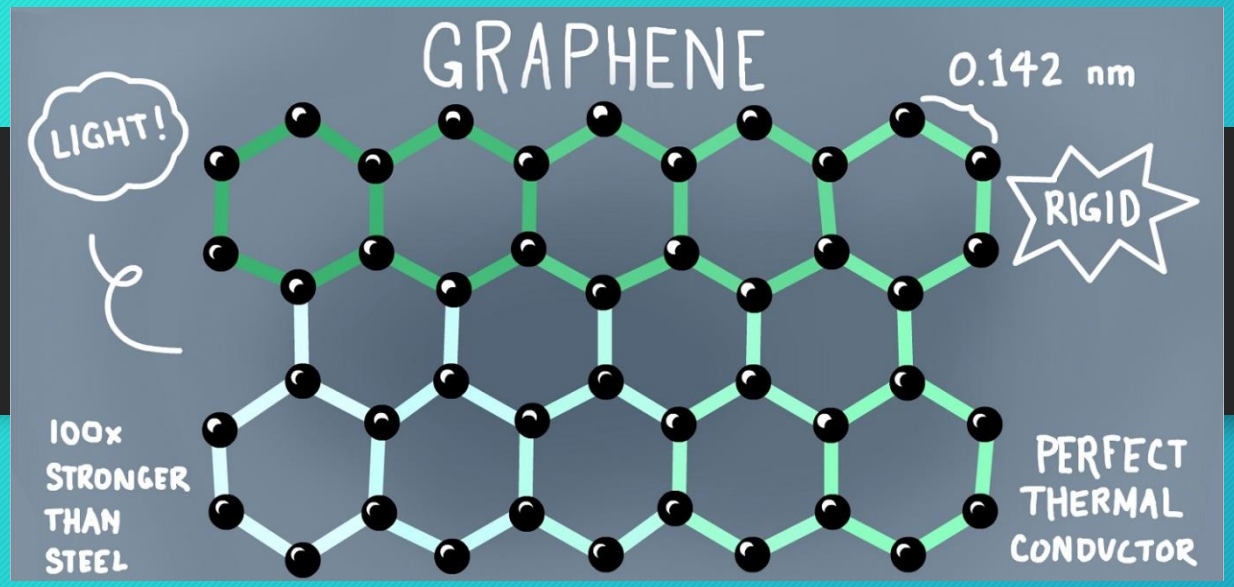




- گرافن آخرین دسته از دگرشکل‌های کربن است که کشف شد (سال۲۰۰۴).
- نوبل فیزیک سال ۲۰۱۰ نیز به کشف‌کنندگان این نانوساختار با اهمیت تعلق گرفت.
- دلیل کشف دیرهنگام این ساختار این بود که محققان اعلام کرده بودند که ساختاری از کربن که دارای یک صفحه صاف و مسطح باشد از لحاظ انرژی اصلا پایدار نخواهد بود و ایجاد نخواهد شد.
- اما بعدا دیده شد که در سطح گرافن اعوجاج‌های فراوانی (در اثر نوسانات دمایی) وجود دارد و وجود این اعوجاج‌ها مشکل عدم پایداری را رفع می‌کند.



وجود اعوجاج ذاتی بر روی صفحه گرافنی

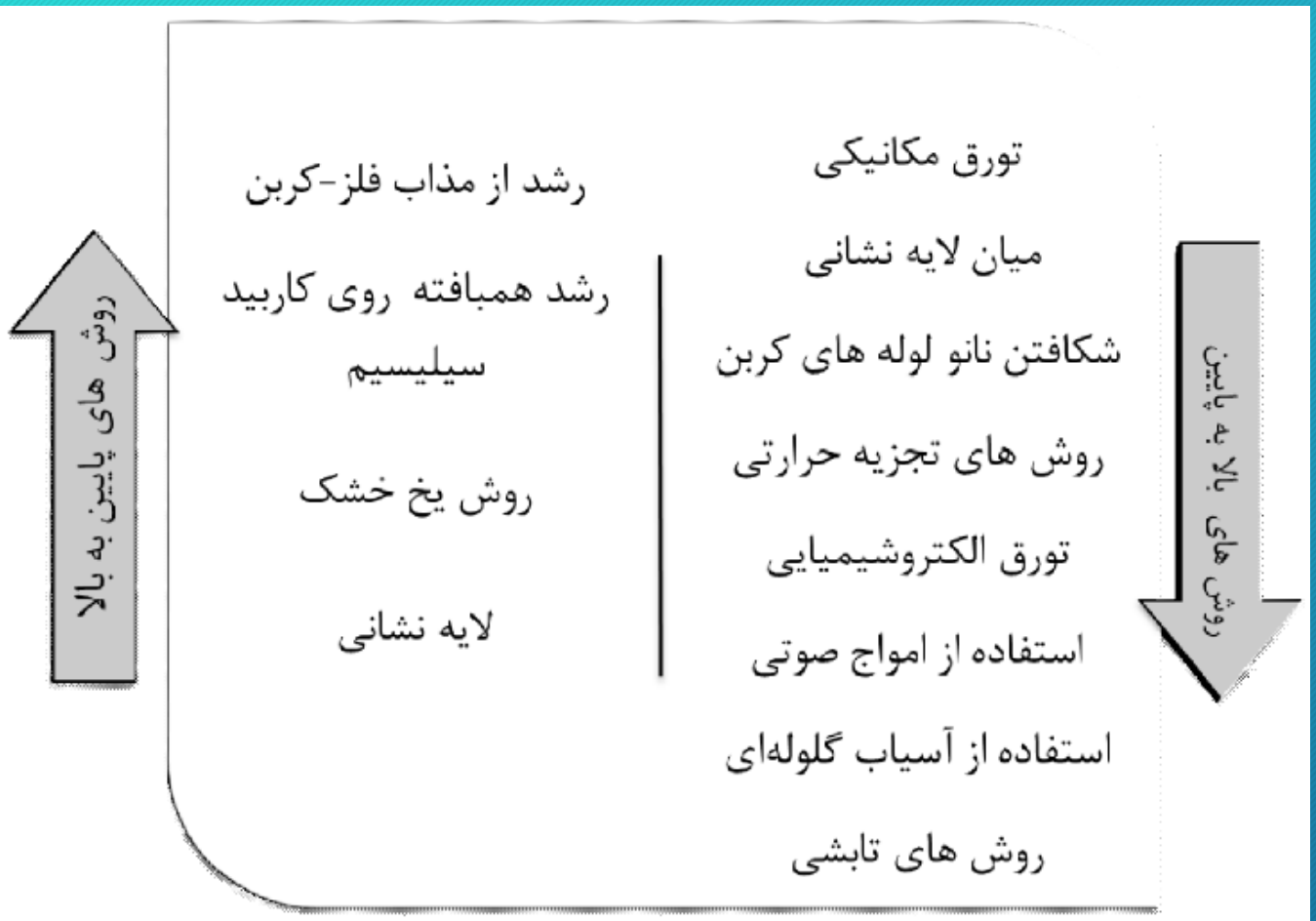


ویژگیها:

- نازکترین ماده شناخته شده با ضخامت یک اتم
- فوق العاده مستحکم است (حدود ۲۰۰ برابر قوی تر از فولاد)
- گرافن رسانای بسیار خوبی برای گرما و الکتریسیته است و توانایی جذب نور جالبی دارد.
- گرافن سخت تر از الماس و در عین حال انعطاف پذیرتر از لاستیک است.
- در واقع گرافن قوی ترین ماده شناخته شده است.
- تحرک بالای الکترون های آن که ۱۰۰ برابر سریعتر از سیلیکون هستند
- این ماده گرما را ۲ برابر بهتر از الماس هدایت می کند.
- رسانایی الکتریکی آن ۱۳ برابر بهتر از مس است و فقط ۲,۳٪ از نور بازتابنده را جذب می کند. شفافیت گرافن همچنین باعث خواص نوری منحصربه فرد برای یک تک لایه اتمی شده است.

روشهای تولید گرافن

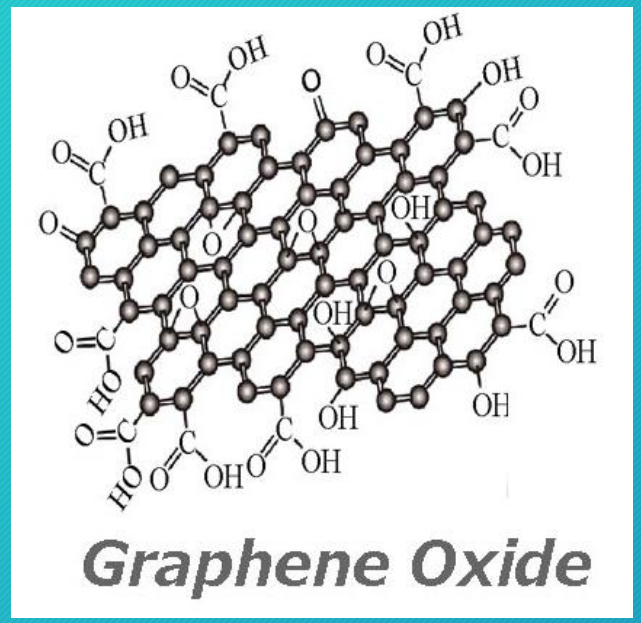
- لایه برداری الکتروشیمیایی گرافیت و تولید مستقیم گرافن
- تولید گرافن از اکسیدگرافیت
- ورقه‌های اکسید گرافن احیا نشده
- اکسید گرافن احیا شده
- تولید گرافن از مشتقات دیگر گرافیت

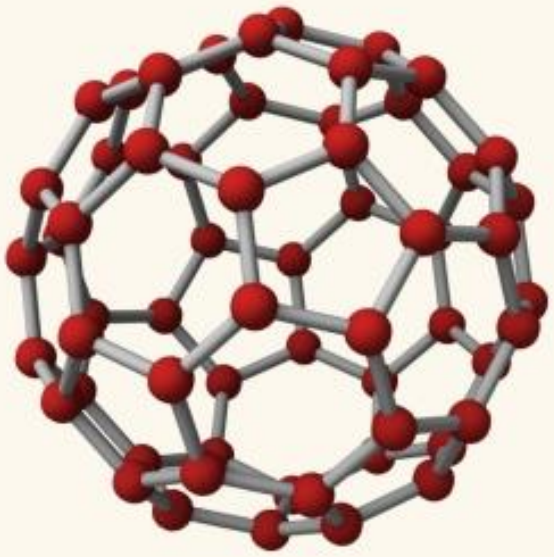


کاربردهای گرافن

- پوششهای محافظ در برابر خوردگی، خستگی و سایش و خراش
- پوششهای مقاوم در برابر شعله و احتراق به سبب پایداری حرارتی بالا
- خواص آنتی باکتریال و سازگاری با بافت ها و دارو سازی؛
- کاربرد در زیست حسگرها، حسگرهای گازی، حسگرهای شیمیایی؛
- کاربرد الکتروکاتالیست؛
- کاربرد در مبدلهای الکتروشیمیایی انرژی به سبب خواصی نظیر ابررسانایی، مساحت سطحی زیاد، تلورانس شیمیایی و شفافیت بالا؛
- مواد جاذب به واسطه ساختار دو بعدی و مساحت سطح ویژه بالایی گرافن و ترکیبات آن؛
- مواد کامپوزیتی بر اساس گرافن با مقاومت بالا و وزن کم قابلیت استفاده در ماهواره و صنعت هوافضا و رایانه
- و غیره

- اکسید گرافن چیست؟

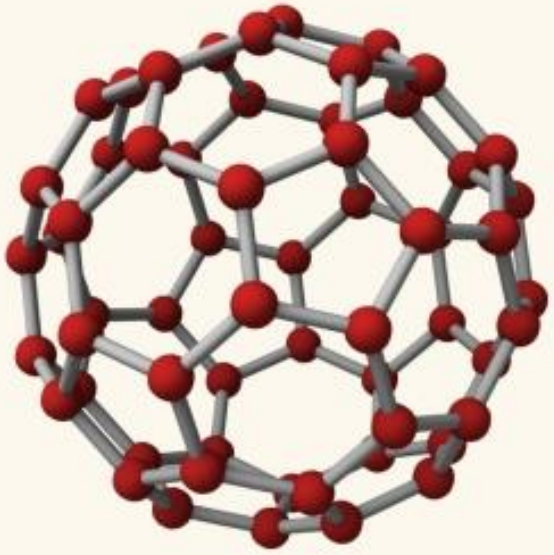




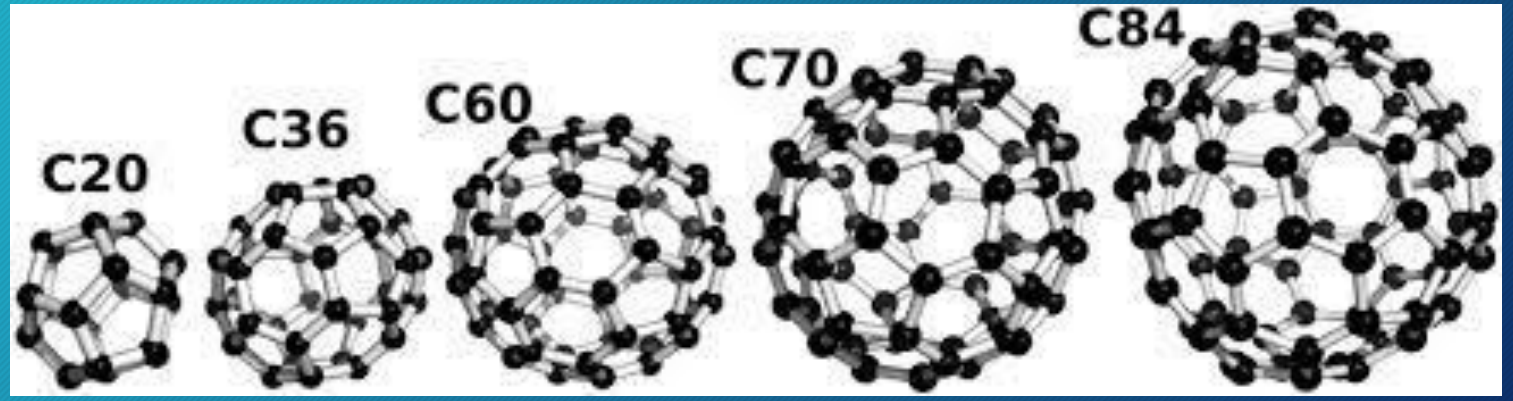
د) باکی بال ها (buckyball or fullerene)

- ساختارهای کربنی گلوله ای شکل و توخالی
- اکی بال نیز تصادفی کشف شد . در سال ۱۹۸۵ شیمیدان آمریکایی "ریچارد اسمالی" و شیمیدان انگلیسی "کروتو" باکی بال را کشف کردند
- نام "باک مینستر فولرن" به عنوان اسم اصلی و استاندارد این مولکول پذیرفته شد . این واژه از نام "**باک مینستر فولر**" معمار آمریکایی که طراح گنبد های ژئودزیک بود گرفته شده است . اما از آنجا که به کار بردن این اسم کمی دشوار بود و نیز ساختار اتمی آن شبیه یک توپ فوتبال بود از اسم باکی بال استفاده شد.

R. Buckminster Fuller



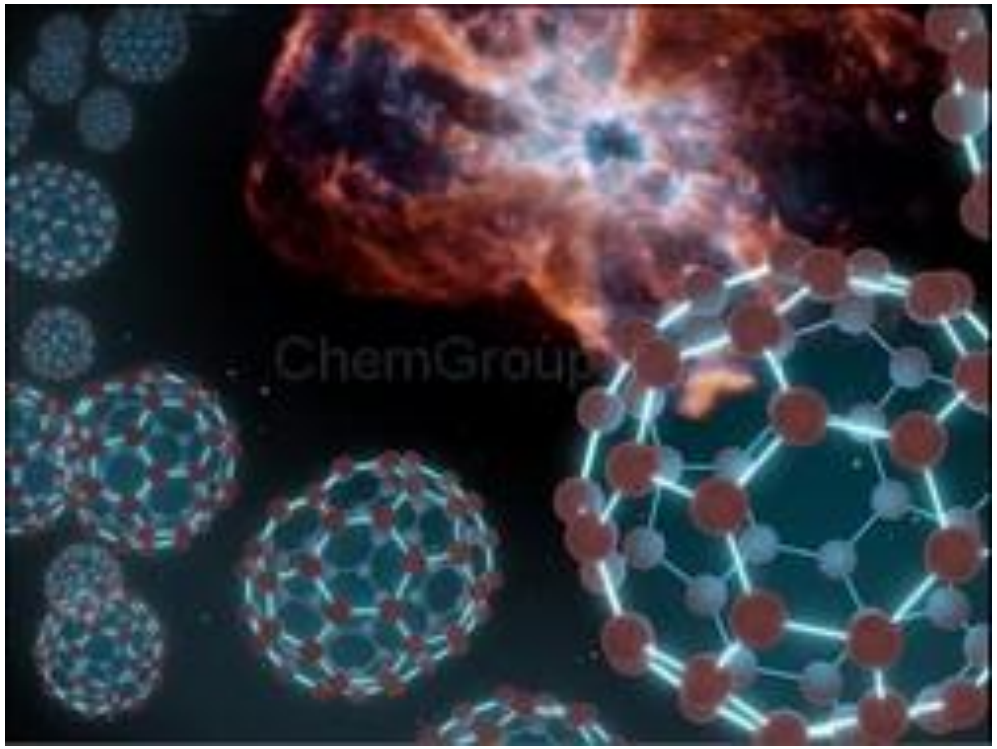
- معروفترین: C60 (فولرین fullerene)
- هر اتم سه پیوند غیر یکسان دارد
- C60 دارای ۲۰ شش ضلعی و ۱۲ پنج ضلعی است



خواص مولکول‌های باکی بال

- مولکول فولرن می‌تواند تحت شرایط خاص به عنوان نیمه‌رسانان، رسانا و فوق‌رسانا عمل کند.
- فولرن‌ها دارای خواص فوتوکرومیک هستند و به عبارتی عبور نور از آن‌ها بسته به شدت نور، تغییر می‌کند.
- قابلیت ترکیب‌شدن با انواع زیادی از مواد گوناگون، از جمله توانایی جاسازی مولکول‌های دیگر در درون آن و امکان جذب رادیکال‌های آزاد
- فولرن‌ها مولکول‌هایی نسبتاً بی‌خطر و خنثی هستند، با این وجود، خواصی دارند که امکان تولید مشتقات فعال از آن‌ها را فراهم می‌کند.

- با استفاده از تخلیه قوس الکتریکی بین دو الکترود گرافیتی در فشار 200tor از گاز هلیوم
- دوده و فولرین تشکیل می شود و روی دیواره با جریان آب سرد چگالش می شود.

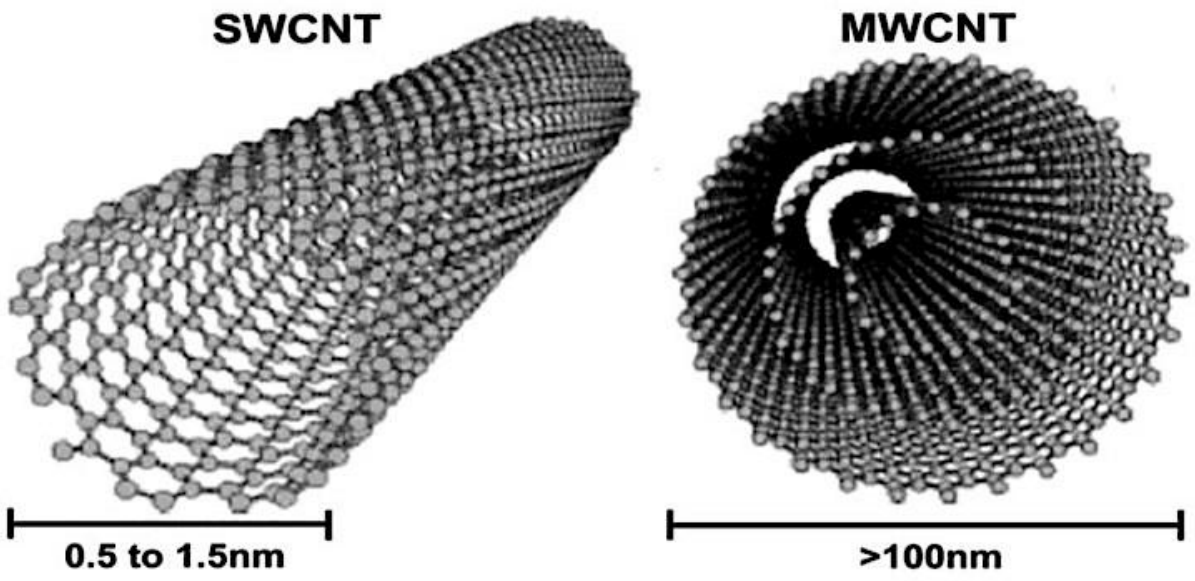


ه) نانولوله کربنی (carbon nano tube- CNT)

- ملکولهای استوانه ای شکل با انتهای باز یا بسته هستند.
- از ورقه های گرافن تشکیل شده اند.

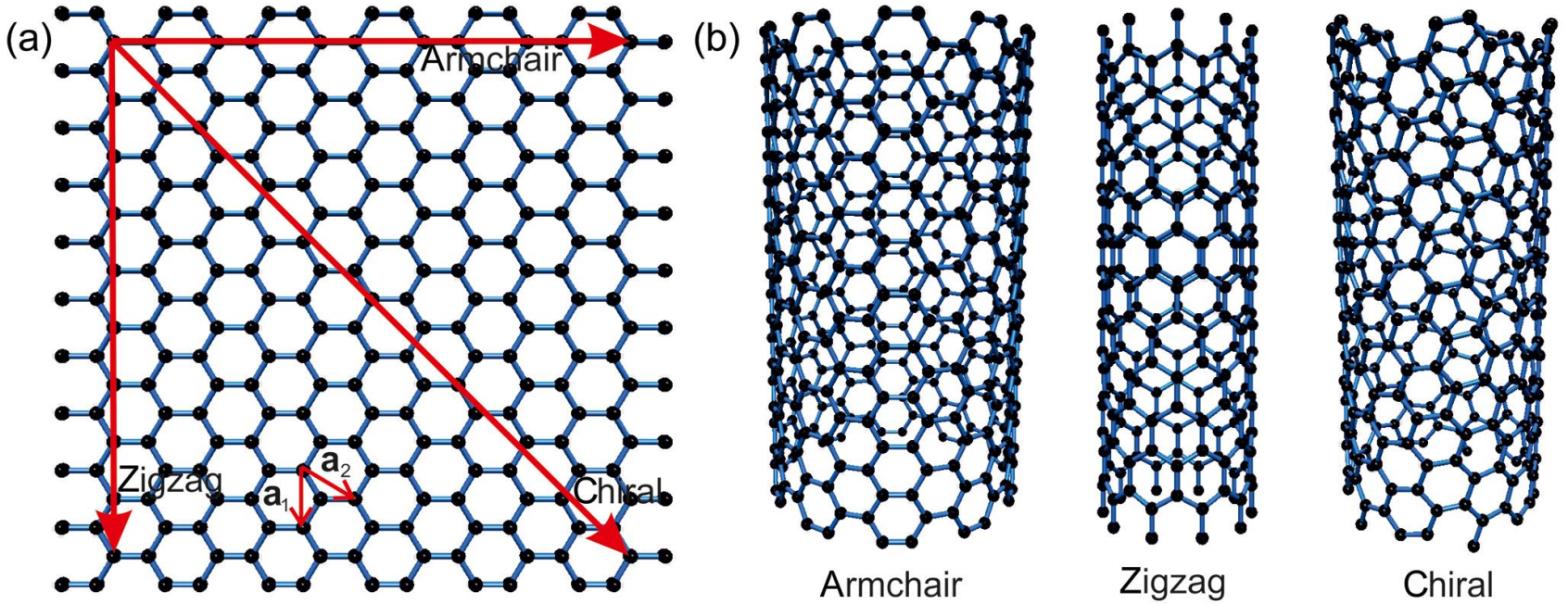
- تک دیواره (SWCNT)

- چند دیواره (MWCNT)



انواع CNT:

- صندلی
- زیگزاگ
- کایرال (نامتقارن)



روش سنتز:

- تبخیر یا قوس الکتریکی
- سایش لیزری
- پیرولیز
- PECVD
- و ...