دانشگاه صنعتی شاهرود

جلسه دوم

سنتز نانو ذرات

مهم ترین روش های سنتز نانو ذرات

- روش مکانیکی (بالا به پایین)
- الکترو ریسی مذاب
- لیتو گرافی
- روش مکانو شیمیایی
- روش ترسیب شیمیایی (پایین به بالا)
- سل – ژل
- روش هیدروترمال
- فرایند چگالش از فاز شیمیایی
- چگالش بخارات شیمیایی

۱- تولید نانوذرات به روش مکانیکی

خرد کردن و آسیا کردن مواد به وسیله گلوله طی چند دهه اخیر در صنعت رواج بسیاری پیدا کرده و آنچنان بهبود و پیشرفت داشته که به یکی از روش‌های تولید ذرات پیشرفته با خواصی ویژه تبدیل شده است.

اولین بار بنجامین در سال ۱۹۶۶ روش آلیاژ سازی مکانیکی را ابداع کرد. این روش شامل شکستن ذرات و جوش خوردن مجدد آنها درون یک محفظه بسته است که از تعدادی گلوله فلزی و یا گاهی سرامیکی تشکیل شده است. این روش برای تولید نانوپودرها، نانوکامپوزیت‌ها، نانوذرات اکسیدی، این روش، از جمله روش‌های تولید نانومواد با رویکرد بالا به پایین است.

روش کار به این شرح است که پودر مواد مورد نظر با نسبت مشخص درون محفظه ضد سایش ریخته می‌شود؛ پودرها درون محفظه با یکدیگر مخلوط شده و توسط حرکت مدام گلوله‌های مقاوم به سایش داخل محفظه دچار سایش و شکستن می‌شوند. ذرات تولید شده در اثر شکست، در اثر وجود اصطکاک و انرژی بالای درون محیط نیز به طور پیوسته با یکدیگر جوش می‌خورند. اعمال انرژی و ضربه مداوم توسط گلوله‌ها سبب خرد شدن و شکستن تدریجی ذرات تا اندازه‌های نانومتری می‌شود.

نمونه های گلوله های آسیاب کاری

عوامل موثر بر فرآیند

۱- نوع مواد اولیه

۲- افزودن مواد رقیق کننده

۳- زمان آسیاب

۴- سرعت چرخش آسیاب

۵- اندزه گلوله‌ها

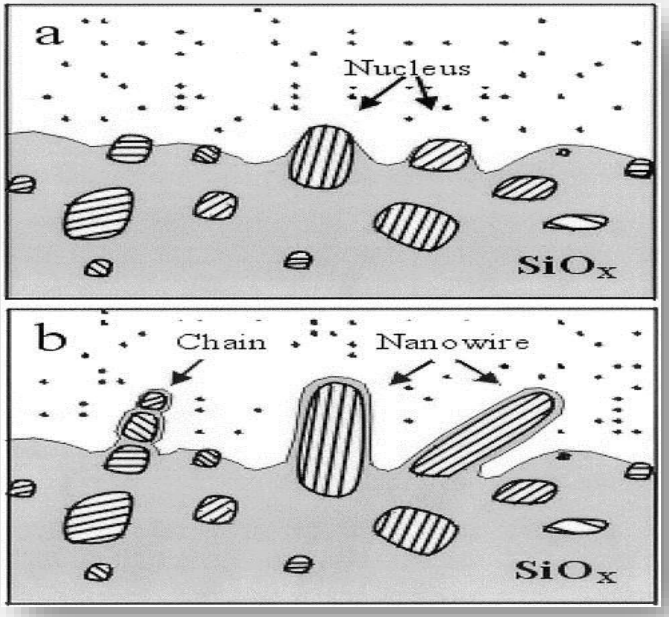
۶- شرایط عملیات حرارتی

مواد مهم تولید شده به روش آلیازسازی مکانیکی

- هیه مواد سخت مانند نیتریدها، کاربیدها، بوریدها و اکسیدها از دیگر زمینه‌های تحقیقاتی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی است.
- مثلا بوریدهای تیتانیم TiB2 و TiB، کاربیدهای تیتانیم و SiC از نمونه‌های مورد بررسی در این زمینه هستند.
- از آنجا که نیتریدهای فلزی و شبه‌فلزی TiN، Mg3N2، Cu3N، Si3N4، Mo2N، BN، VN، ZrN و WN دارای سختی زیاد، پایداری در دمای بالا، هدایت حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی بالایی هستند، از جمله مواد مهم قابل تولید به روش آلیاژسازی مکانیکی محسوب می‌شوند.

روش ترسیب شیمیایی

- روش ترسیب شیمیایی، اصلی ترین و جزء اولین‌ها در میان روش‌های شیمیایی ساخت نانوذرات است.
- این روش گاه به طور دقیق‌تر روش هم رسوبی (**Co-precipitation**) نیز نامیده می‌شود، چون...
- هم‌رسوبی فرآیندی است که در آن ماده ای محلول در محیط به ساختاری نامحلول تبدیل می‌شود.

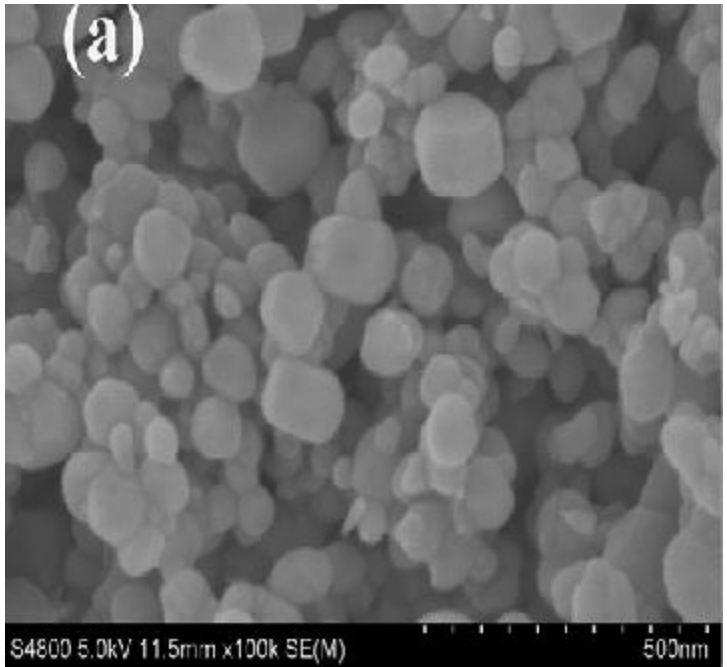


روش ترسیب شیمیایی

- بسیاری از ترکیباتی که با این روش (در دماهای پایین) ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکلند.
- لذا برای به‌دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب...
  - ✓ انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن یا بازپخت ضروری است.

✓ فرآیندهای حرارتی ثانویه می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کیفیت ذرات محصول شوند. از همین رو تهیه ذرات یکنواخت با روش ترسیب شیمیایی به سختی مهیا می‌شود.

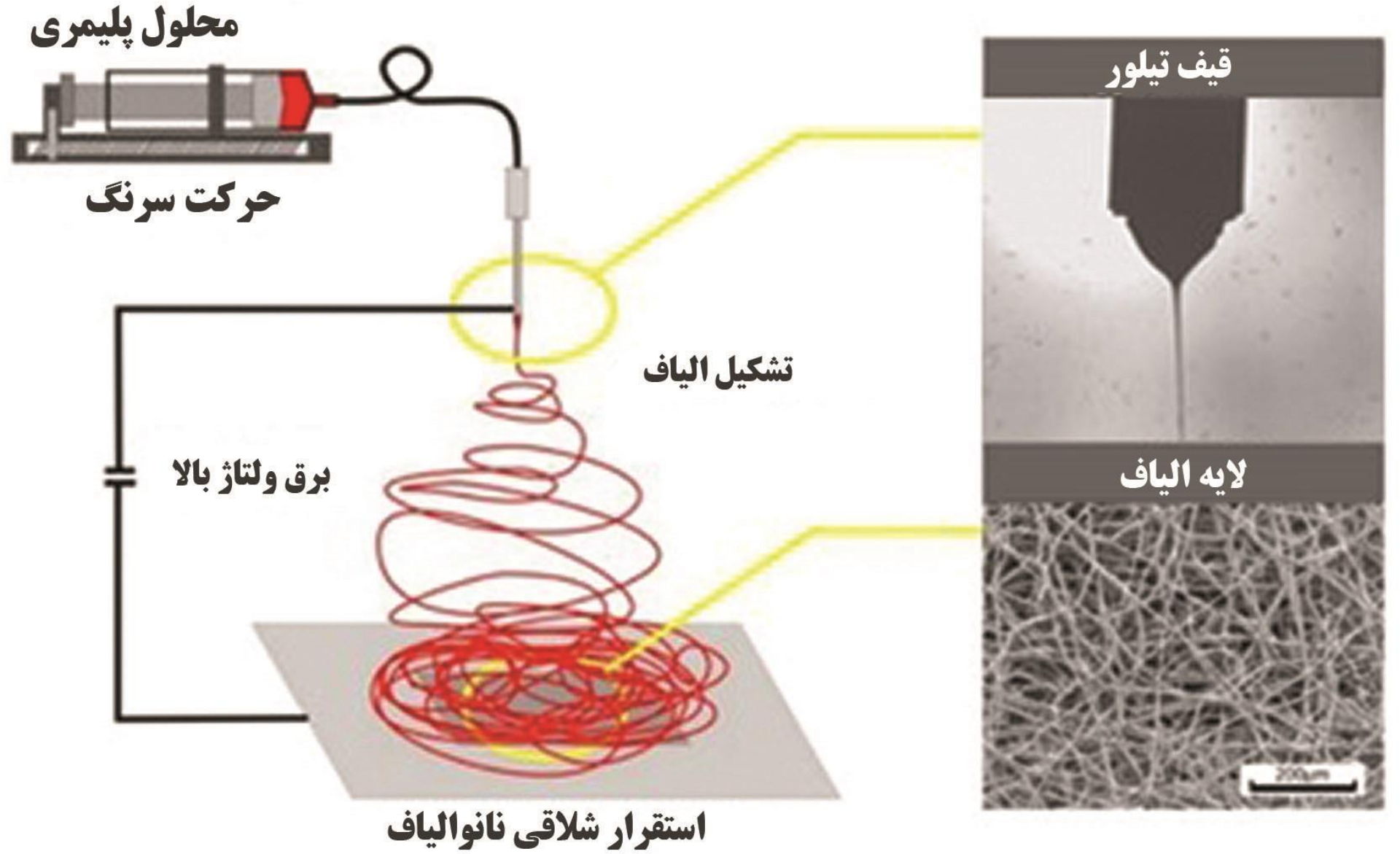
- پودر نانومتری اکسید روی با استفاده از پیش ماده رسوب های ZnOحاصله از رسوب مستقیم از طریق واکنش بین نیترات روی و کربنات آمونیوم در محلول آبی سنتز شده است



روش الکترو ریسی مذاب

- الکتروریسی یک روش ساده و ارزان در تولید الیاف بسیار نازک از محلول پلیمری می‌باشد. روشی با نیروی محرکه الکترواستاتیکی برای تولید نانوالیاف است. نانوالیاف از محلول مایع یا مذاب پلیمری که از لوله موئین به منطقه با میدان الکتریکی بالا تغذیه می‌شود، تشکیل می‌شوند.

- اندازه و ریزساختار نانوالیاف با متغیرهای عملیاتی متفاوتی کنترل می‌شود. این متغیرها شامل ویسکوزیته محلول، ولتاژ، نرخ تغذیه، هدایت محلول، فاصله هدف و لوله موئین و اندازه لوله هستند. نانوالیاف الکتروریسی شده معمولاً به‌صورت بی‌نظم یا جهت‌دار روی صفحه دوبعدی جمع آوری می‌شوند


محلول پلیمری
حرکت سرنگ
برق ولتاژ بالا
تشکیل الیاف
استقرار شلاقی نانوالیاف
قیف تیلور
لایه الیاف

- الکتروریسی فرآیندی ساده است که در آن محلول یا مذاب از درون یک سوزن باریک یا نازل تغذیه می‌شود.
- پمپ تغذیه این کار را انجام می‌دهد. این به تنظیم میزان دقیق ماده ورودی کمک می‌کند. محلول یا مذاب پلیمری با نرخ جریان مناسب و بهینه از روزنه خارج می‌شود.
- سوزن یا نازل همزمان الکترود هم است و با یک منبع برق ولتاژ بالا باردار شده و پتانسیل الکتریکی بالایی ایجاد می‌کند که بین ۵ تا ۳۰ کیلوولت در فضای بین سوزن سرنگ و یک جمع‌کننده فلزی با فاصله ۱۰ تا ۲۵ سانتی‌متر قرار گرفته است. جریان در زمان الکتروریسی در حد نانوآمپر تا میکروآمپر است.

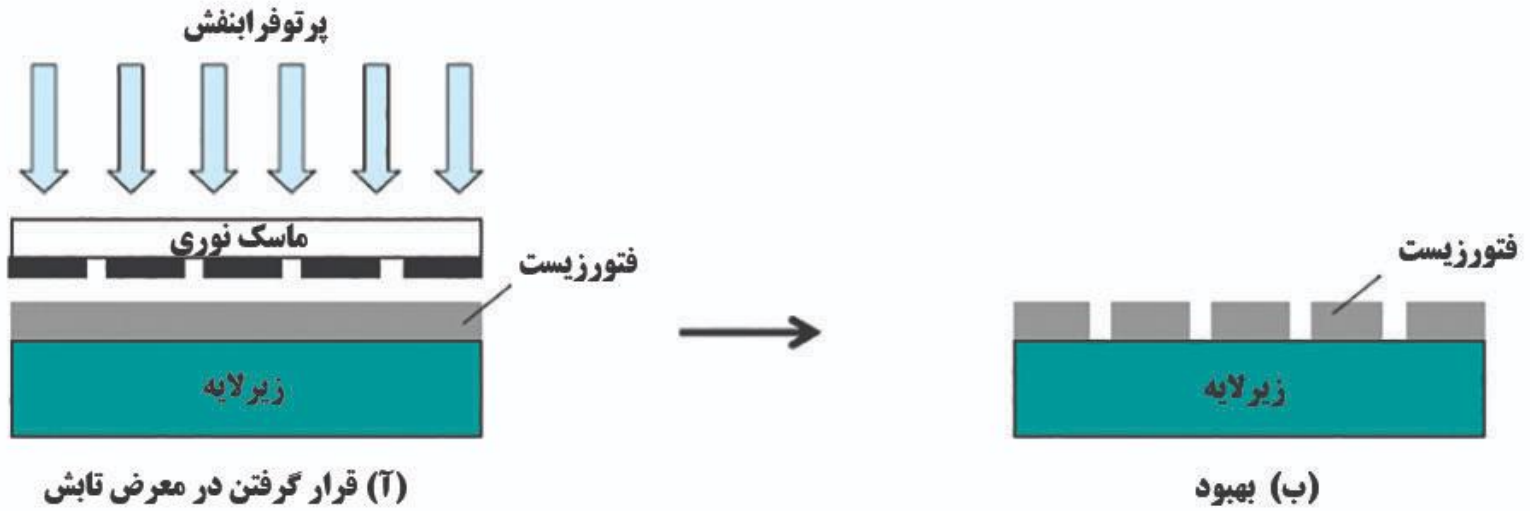
لیتوگرافی

- لیتوگرافی به طورکلی عملیات انتقال الگوهای هندسی روی یک زیرلایه است. لیتوگرافی به طور گسترده برای تولید ترانزیستورها، مدارهای مجتمع و قطعات الکترونیکی استفاده می‌شود. روش‌های لیتوگرافی به دو دسته تقسیم می‌شوند؛ لیتوگرافی با استفاده از ماسک و لیتوگرافی بدون ماسک.
- در لیتوگرافی با استفاده از ماسک، از یک قالب یا ماسک برای انتقال الگوها در یک سطح گسترده استفاده می‌شود و توان تولید چند ده ویفر در ساعت را مهیا می‌کند. انواع لیتوگرافی با ماسک شامل لیتوگرافی نوری و...
- از طرف دیگر لیتوگرافی بدون ماسک مانند لیتوگرافی باریکه الکترونی و .....الگوهای دلخواه را بدون استفاده از ماسک تولید می‌کنند.

لیتوگرافی نوری

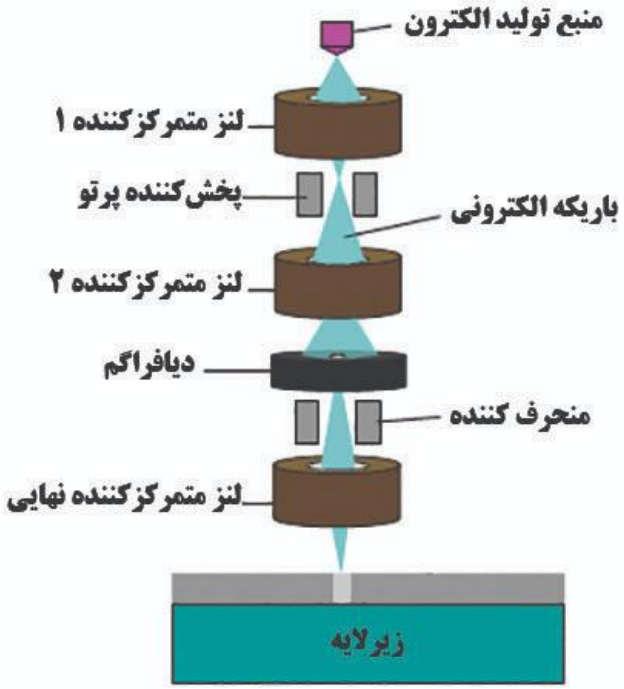
- طرح‌نگاری نوری یا لیتوگرافی نوری یا فوتولیتوگرافی فرآیندی است که در ریزساخت استفاده شده و برای ساخت الگو در بخش‌هایی از یک فیلم نازک یا روی کل یک ویفر استفاده می‌شود.

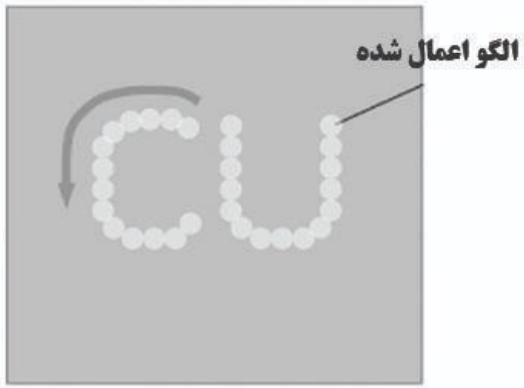
- در این فرایند پس از نشاندن یک لایه پلیمری حساس به نور (پلیمر واسط یا پلیمر مقاوم) روی سطح زیرلایه، پرتوی همگن از یک ماسک عبور کرده و طرحی روی پلیمر ایجاد می‌کند. در فرایند طرح‌نگاری نوری پس از ایجاد طرح روی پلیمر واسط، نواحی نور دیده، با مقاومت در برابر خوردگی، واسطه انتقال طرح به لایه زیرین می‌شوند؛ این فرایند بسیار شبیه به مُهرسازی با نور فرابنفش است؛ و در صنعت ساخت ادوات نیم‌رسانا نقش مهمی بازی می‌کند.



لیتوگرافی اشعه الکترونی

- لیتوگرافی باریکه الکترونی و باریکه یونی متمرکز روش‌های اصلی برای تولید الگوهای نانومتری هستند. در لیتوگرافی باریکه الکترونی از الکترون‌های شتاب‌دار که بر روی یک رزیست حساس به الکترون فرود می‌آیند، استفاده می‌شود باریکه الکترونی با قطر چند نانومتر، سطح رزیست می‌آورد





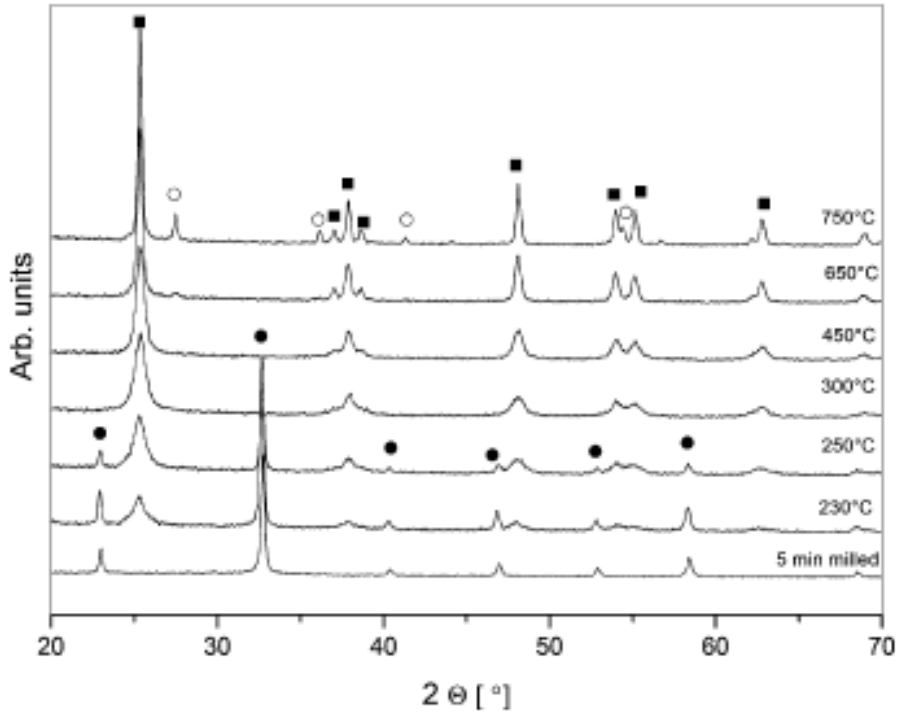
روش مکانو شیمیایی

در این روش، انرژی مکانیکی سبب فعال شدن واکنش شیمیایی می‌شود . این واکنش شامل احیای شیمیایی ترکیبات فلزی توسط یک احیا کننده در حین آسیاب کردن است.

بیلیل و پلچ از روش مکانوشیمیایی برای سنتز نانوذرات TiO_2 از $TiCl_4$ مایع و پودر $(NH_4)_2 Co_3$ استفاده کردند. آن‌ها از محفظه و گلوله‌هایی از جنس آلومینا برای آسیاب استفاده نمودند . نتایج نشان دادند که واکنش بین $TiCl_4$ و $(NH_4)_2 Co_3$ پس از آنیل کردن این ذرات در دماهای مختلف (۷۵۰ °C –۲۳۰) ذرات نانوبلوری تقریباً کروی شکل با میانگین اندازه ۵۰–۱۰ نانومتر حاصل می‌کند. محصول جانبی واکنش (NH_4Cl) با شسته شدن پودر حذف گردید. البته با آنیل کردن در دماهای بالاتر از C ۲۵۰ این فاز تبخیر و از محصول خارج شد و بنابراین دیگر به شستشوی پودرها نیازی وجود نداشت.

$$TiCl_4 + 3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow TiO_2 \cdot H_2O + 4NH_4Cl + 3CO_2 + 2NH_3,$$

$$\Delta H = -250\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

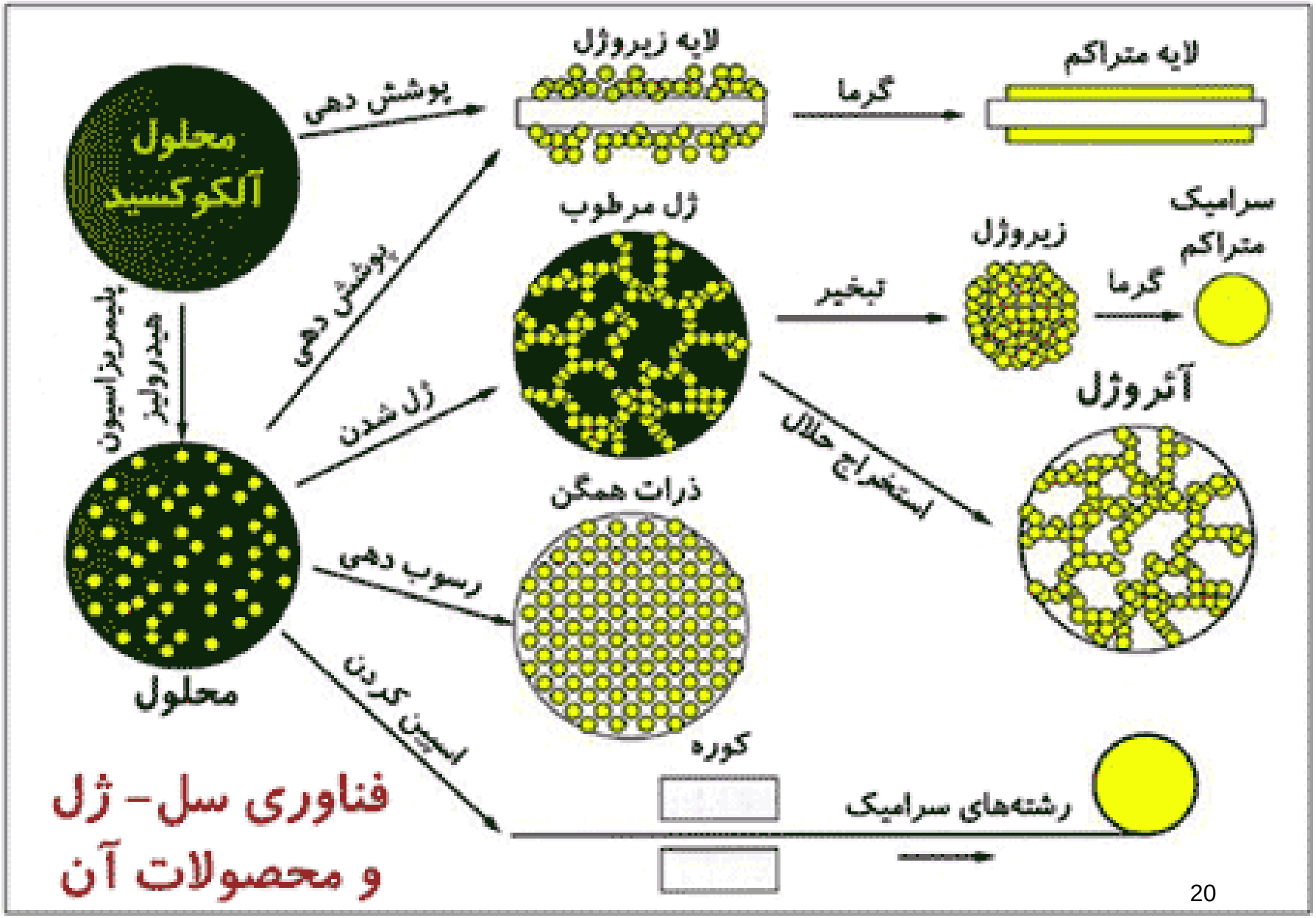


. XRD patterns of samples obtained after 5 min of milling the mixture $TiCl_4$ with $(NH_4)_2CO_3$ and annealing at different temperatures. (■) Anatase TiO_2; (●) NH_4Cl; (○) rutile TiO_2.

روش سل ژل

- **در** سال ۱۸۰۰ «ابل‌من» 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 گسترده‌ای در زمینه سنتز سرامیک‌ها و ساختارهای شیشه‌ای با استفاده از این روش آغاز شد.
- با این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند TiO_2 ، SiO_2، ZrO_2 سنتز شدند.

- در این روش...
  - یک محلول سل شفاف و پایدار ساخته می‌شود.
  - طی فرآیند هیدرولیز به ژل تبدیل می‌شود.
  - در پی تراکم به محصول ژل خیس می‌رسیم.
  - با یکی از روشهایی که برای خشک کردن ژل خیس وجود دارد، ژل را خشک کرده و به محصول نهایی که یک ساختار جامد متخلخل است، می‌رسیم.
- نحوه خشک کردن بستگی مستقیم به نوع محصول و ویژگی‌های آن دارد.


محلول
آلکوکسید
پلیمریزاسیون
هیدرولیز
محلول
پوشش دهی
لایه زیروژل
گرما
لایه متراکم
ژل مرطوب
پوشش دهی
ژل شدن
تبخیر
زیروژل
گرما
سرامیک
متراکم
آئروژل
استخراج حلال
ذرات همگن
رسوب دهی
اسپین کردن
کوره
رشته‌های سرامیک
فناوری سل- ژل
و محصولات آن

مزایای روش سل ژل

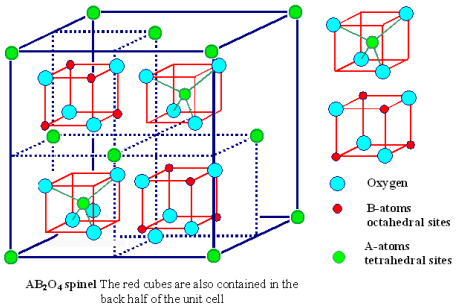
- ابزار انجام آن ساده است.
- سرمایه گداری آن کم و در عین حال کیفیت محصول بالا هست.
- خلوص محصول بدست آمده بالا هست.
- امکان طراحی ترکیب شیمیایی و به دست آوردن ترکیب همگن وجود دارد.
- فرایند را می توان در دمای کم ایجاد کرد.

روش هیدروترمال

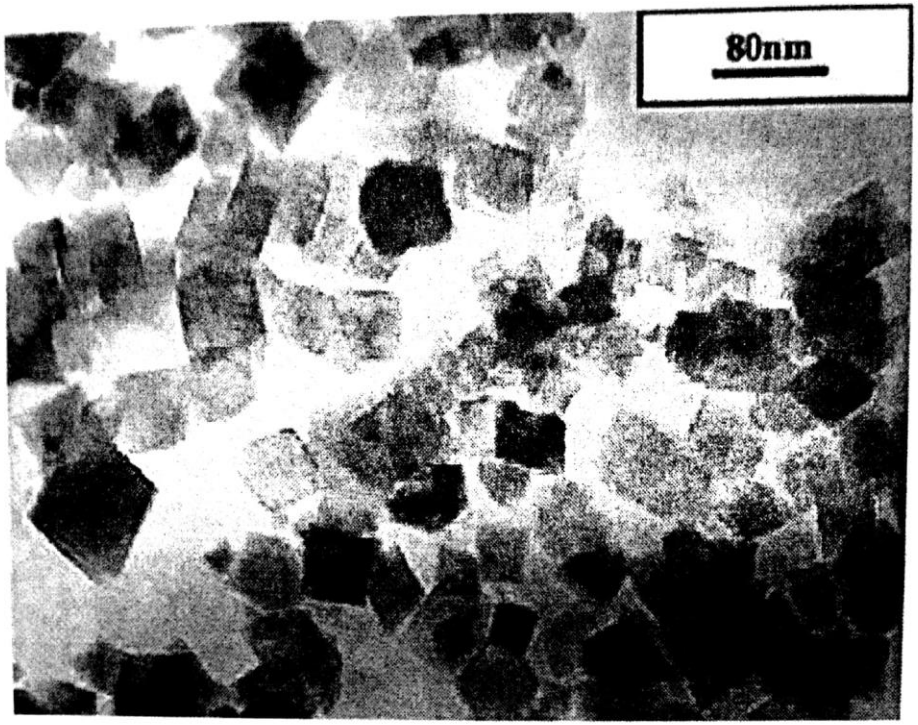
- اهمیت روش هیدروترمال برای سنتز ترکیبات معدنی بعد از سنتزتک کریستال های بزرگ کوارتز توسط ناکن و سنتز زئولیت توسط بارر به ترتیب در اواخر دهه ۱۹۳۰ و ۱۹٤۰ بیشتر مشخص شد.
- هیدروترمال را می توان به عنوان روشی برای سنتز مواد در آب داغ تحت فشار بالا تعریف کرد.
- رشد کریستال در یک محفظه به نام اتوکلاو انجام می گیرد.
- اتوکلاو معمولا یک محفظه استوانه ای از جنس فولاد زنگ نزن است که برای دما و فشار بالا در زمان های طولانی طراحی شده است.

مثالی از روش هیدروترمال

به عنوان مثال، $CoAl_2O_4$ یک اکسید دوتایی با ساختار اسپینل است. این اکسید به آبی تنارد معروف است و در صنعت سرامیک، شیشه، رنگ و تلویزیون‌های رنگی کاربرد وسیعی دارد. برای سنتز این نانورنگدانه به روش هیدروترمال می‌توان طبق مراحل زیر عمل کرد. ابتدا مواد اولیه $CoCl_2.6H_2O$ و $AlCl_3.6H_2O$ با نسبت‌های مولی $Co^{2+}/Al^{3+}=1:2$ را در آب حل کرده و pH محلول را با افزودن NaOH به حدود ۸/۵ می‌رسانند. ۶۰ میلی لیتر از این محلول را در داخل اتوکلاو با آستر تفلون ریخته و به مدت ۲۴ تا ۴۸ ساعت در دمای ۲۱۰ تا ۲۴۵ درجه سانتی‌گراد تحت فرایند هیدروترمال قرار می‌دهند.



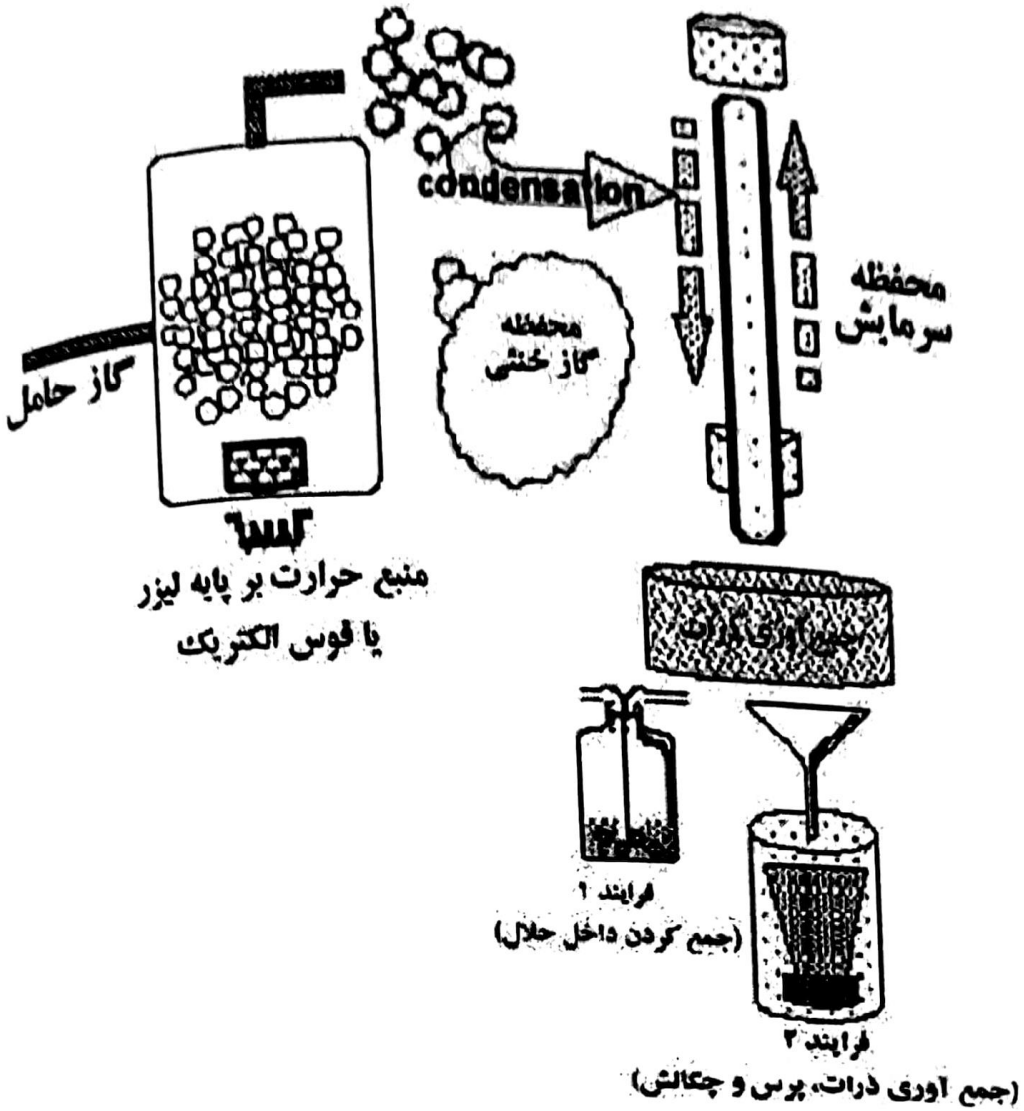
AB_2O_4 **spinel** The red cubes are also contained in the back half of the unit cell



تصویر TEM نانورنگدانه $CoAl_2O_4$ با اندازه ذرات در محدوده ۷۵–۶۵ نانومتر و به شکل هشت وجهی

فرایند چگالش از فاز گاز

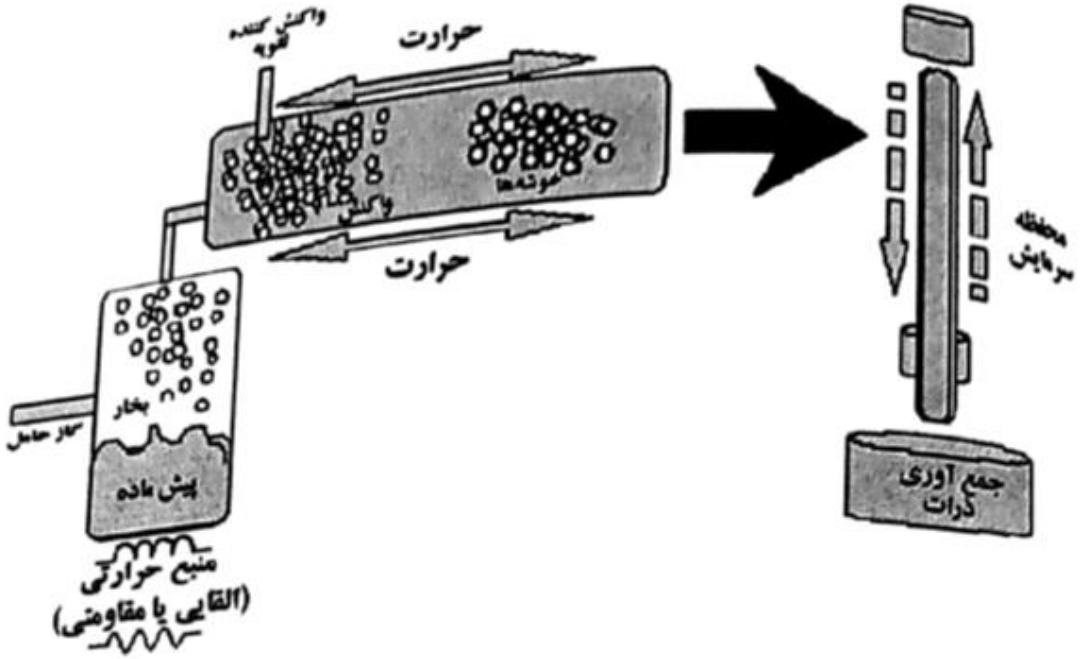
- در این روش یک فلز یا یک ماده معدنی بر اثر حرارت ناشی از اشعه الکترونی و یا جرقه در محیط حاوی گازهای خنثی تبخیر می شود.
- خوشه های اتمی از جوانه های همگن ایجاد می شوند و با ملحق شدن اتم های دیگر، رشد خوشه ها امکان پذیر می شود.
- با تغییر فشار گاز می توان زمان قرار گرفتن خو شه ها را در محیط کنترل کرد و در نتیجه از این طریق رشد ذرات را نیز تنظیم نمود.
- اندازه ذرات در محدوده بین ۲- ۵۰ نانومتر است.



نمای کلی از روش چگالش از فاز بخار

چگالش بخارات شیمیایی

- این روش شبیه CVD هست ولی بر خلاف روش رسوب شیمیایی از فاز بخارCVD که فقط لایه نازک ایجاد می کند، پودر نانو مقیاس هم می تواند سنتز کند.



نمای کلی از فرایند چگالش بخارات شیمیایی