

فصل: سل-ژل

نام بخش: معرفی روش سل-ژل

نویسنده: الناز باباخانی

مقدمه

سل-ژل را می‌توان متداول‌ترین روش تولید نانوذرات در فاز مایع با رویکرد پایین به بالا دانست؛ چراکه برای تولید نانوذرات با این روش نیاز به تجهیزات ویژه‌ای نیست و محصولات آن متنوع هستند.

۱- سل-ژل چیست؟

بطور کلی سل عبارت است از مخلوطی کلوئیدی که ذرات جامد آن بصورت معلق در مایع قرار دارند. کلوئید نیز مخلوطی است که ماده توزیع شده در آن بسیار کوچک (۱-۱۰۰ نانومتر) است. بین ذرات موجود در کلوئید نیروی ضعیف و کوتاه بردی وجود دارد که باعث حرکت براونی و تصادفی ذرات در محلول می‌شود.

ژل، ساختار پیوسته‌ای از مولکول‌های بزرگ آلی-فلزی است که حالت الاستیک دارد. ژل یک حالت بین مایع و جامد است که شکل خود را حفظ می‌کند.

به طور کلی، روش سل-ژل از دو مرحله **هیدرولیز** و متراکم سازی تشکیل شده است. مواد اولیه‌ای که در این فرآیند استفاده می‌شوند، معمولاً آلکوکسیدهای فلزات مورد نظر هستند. برای نمونه برای تولید آلومینا از آلکوکسیدهای آلومینیوم $(Al(OC_4H_9)_3)$ به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود. آلکوکسیدهای فلزی به راحتی با آب واکنش می‌دهند. از آنجا که یون هیدروکسیل به اتم فلز متصل می‌شود، واکنش مورد نظر هیدرولیز نامیده می‌شود.

هیدرولیز:

هیدرولیز یا آبکافت یک واکنش شیمیایی است که طی آن یک یا چند مولکول آب به یون‌های هیدروژن و هیدروکسیل شکسته می‌شود.

آلکوکسی:

آلکوکسی، لیگاندی است که از جدا کردن یک پروتون از هیدروکسیل یک الکل بوجود می‌آید. برای نمونه متوکسی ($-OCH_3$) از جدا کردن اتم H (پروتون) از متانول بدست می‌آید. بنابراین، یک آلکوکسید فلزی مانند $Al(OC_4H_9)_3$ از برقراری پیوند بین آلومینیوم با آلکوکسی n-بوتوکسی ($-C_4H_9O$) به دست می‌آید.

ممکن است واکنش هیدرولیز به طور کامل انجام نشود، به طوری که فلز به صورت جزئی هیدرولیز شود. در این شرایط، دو مولکول هیدرولیز شده به صورت جزئی با هم ترکیب شده و آب و الکل تولید می‌شوند. پس از انجام مرحله هیدرولیز، در مرحله متراکم سازی این مولکول‌های شکل گرفته آلی-فلزی به مرور زمان بزرگ می‌شوند تا اینکه به حد ماکروسکوپی می‌رسند. این مولکول‌ها آنقدر بزرگ هستند که به صورت اسکلت جامد در داخل مایع درمی‌آیند. این ساختار پیوسته که حالت الاستیک دارد، به ژل مرسوم است. به طور کلی، ایجاد ژل با شکل‌گیری توده‌های جرمی فراکتال (اشکال خود متشابه مانند گل کلم و امثال آن) آغاز می‌شود. برای درک این مطلب یک درخت را در نظر بگیرید که شاخه‌های فرعی آن از روی شاخه‌های اصلی رشد می‌کنند؛ رشد آنها تا جایی که این توده‌ها به هم برخورد کنند، ادامه می‌یابد. پس از این مرحله، توده‌ها به یکدیگر متصل می‌شوند و ژل ایجاد می‌شود. البته در این مرحله، تشکیل پیوندها در ژل متوقف نمی‌شود. اجزای شبکه ژل می‌توانند نزدیک به هم حرکت کنند تا میزان تراکم افزایش یابد. از طرف دیگر هنوز مقداری سل داخل شبکه ژل وجود دارد که با پیوستن به این شبکه باعث بزرگ‌تر شدن آن می‌شوند.

برخی از ژل‌ها میزان انقباض بیش از حدی را از خود نشان می‌دهند که به آن سینرژیس می‌گویند. انقباض شبکه ناشی از تشکیل پیوندها و یا جاذبه بین ذرات است که باعث خروج مایع از درون حفره‌ها می‌شود. انقباض ژل در هنگام فرآوری و یا به هنگام تبخیر مایع در حین خشک کردن، باعث تغییر شکل شبکه می‌شود. لازم به ذکر است خشک کردن به وسیله تبخیر تحت شرایط عادی منجر به افزایش موئینگی و انقباض شبکه می‌شود. ژل خشک شده با کاهش حجمی معادل ۵-۱۰ برابر حجم اولیه، زیروژل نام دارد. حال اگر ژل خیس داخل اتوکلاو قرار داده شود و تحت شرایط خاصی خشک شود، ممکن است میزان انقباض به دلیل حذف موئینگی

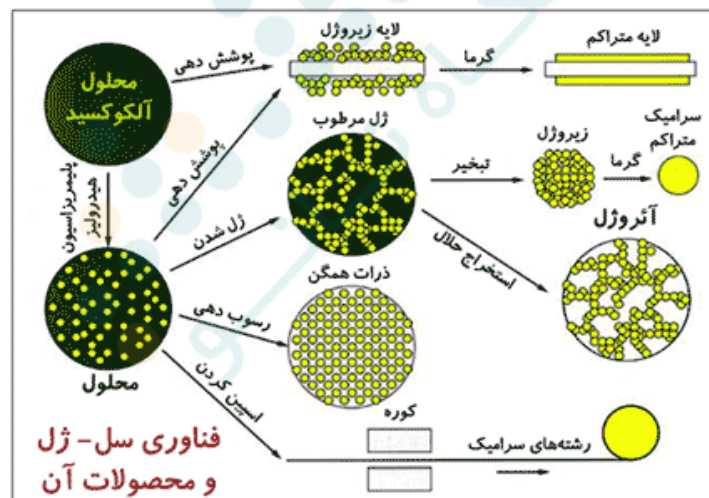
اندک باشد. که به این نوع از خشک کردن، خشک کردن بحرانی و محصول آن را نیز **آئروژل** می‌نامند که شامل هوا با درصد حجمی حدود یک درصد نسبت به جامد است.

کاربردهای آئروژل و زیروژل شامل ساخت سرامیک، زیرلایه‌های کاتالیستی و فیلترها، تولید نانوذرات اکسیدهای فلزی و ... است

اغلب ژل‌ها غیر کریستالی و آمورف (بی‌شکل) هستند، لذا برای ساخت سرامیک‌های بدون حفره، باید ژل را تا دمای بالا حرارت داد تا **تف جوشی** صورت گیرد.

تف جوشی:

تف جوشی فرآیندی است که در آن حفره‌ها بوسیله نیروی محرکه انرژی سطحی حذف می‌شوند که معمولاً با کریستالی شدن کامل یا جزیی ذرات سرامیک همراه است.



شکل ۱: فناوری سل-ژل و محصولات آن

۲- عوامل موثر بر فرآیند

واکنش‌های شیمیایی نقش اصلی را در کنترل فرآیند سل ایفا می‌کنند. فعالیت شیمیایی آلکوکسیدهای فلزی در فرآیندهای هیدرولیز و تراکم آنها به الکترون‌گاتیوی اتم‌های فلز، قابلیت آن در افزایش عدد کئوردیناسیون و

ساختار مولکولی آلکوکسیدهای فلزی (مونومر و الیگومر) بستگی دارد. میزان آب اضافه شده و چگونه اضافه کردن آن، درجه هیدرولیز و نوع الیگومر تشکیل شده را مشخص می‌کند. عوامل دیگری مانند قطبیت، محلول، دمای تکلیس و نوع عامل کی لیت کننده نیز بر این فرآیند موثرند. در زیر مهم‌ترین این عوامل مورد بررسی قرار می‌گیرند.

الیگومر:

الیگومر یا پیش پلیمر، ماده‌ای با جرم مولکولی کمتر از پلیمرها و ساخته شده از کمتر از ۱۰۰ واحد مونومری است.

۱-۲- دمای تکلیس

کلسیناسیون یا تکلیس اصطلاحی در علم مواد و شیمی است که به حرارت دادن مواد برای پیرولیز، حذف رطوبت، تشکیل ترکیبات واسط، انجام واکنش در حالت جامد و نفوذ گفته می‌شود. در شیمی به فرآیند تشکیل اکسید یک فلز یا ترکیبات دیگر در اثر حرارت دادن فلز در مجاورت هوا تکلیس گفته می‌شود.

بطور کلی با افزایش دمای تکلیس مشخصات نانوذرات تولیدی تحت تاثیر قرار می‌گیرند. این تاثیر معمولاً به صورت افزایش اندازه ذرات، افزایش میزان کریستالی شدن و در مواردی تغییر مورفولوژی است.

علاوه بر اثر دمای تکلیس بر اندازه ذرات، کریستالی شدن فازهای آمورف تولید شده نیز در روش سل-ژل حائز اهمیت است. در صورتیکه فازهای آمورف بوجود می‌آیند، با عملیات تکلیس در دمای مناسب می‌توان ساختار تعادلی کریستالی را به وجود آورد.

نکته دیگری که باید به آن توجه شود، امکان استحاله فازی نانوذرات سرامیکی تولیدی در هنگام کلسینه کردن است. معمولاً با افزایش دمای کلسینه، شرایط لازم برای تشکیل فازهای تعادلی فراهم می‌شود. به عبارت دیگر، نانوذرات تولیدی که ممکن است ساختار غیرمتعادل داشته باشند به حالت تعادل می‌رسند.

۲-۲- نوع عامل کی لیت کننده

کی لیت در شیمی به لیگاند دو یا چند دندانه‌ای گفته می‌شود، یعنی لیگاندی که بیش از یک قسمت از آن با فلز تشکیل کمپلکس دهد. عامل کی لیت کننده و غلظت نسبی آن، نقش مهمی بر فرآیند ژل سازی دارد، زیرا بر سرعت واکنش هیدرولیز موثر است. تحت این شرایط، اندازه و مورفولوژی نانوذرات تولیدی و همچنین درجه کریستالی بودن آن، به نوع و غلظت کی لیت کننده بستگی مستقیم دارد.

۳-۲- عامل جوانه زدن و pH محلول

عامل دیگری که بر مشخصات نانوذرات تولید شده با فرآیند سل-ژل تاثیرگذار است، PH محلول و اندازه و میزان جوانه‌های کریستالی است که به محلول اضافه می‌شوند. بدیهی است که اگر جوانه‌های اولیه در سیستم وجود داشته باشد، انرژی لازم برای جوانه‌زنی نانوذرات کاهش می‌یابد و با افزایش سرعت جوانه‌زنی، اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شوند. در برخی از مواقع، افزایش درجه کریستالی نانوذرات تولیدی در اثر افزودن جوانه‌زها گزارش شده است. برای نمونه در تولید نانوذرات $MgAl_2O_3$ مشاهده می‌شود که با افزودن ۳٪ جوانه‌زها، ذرات کریستالی بوجود می‌آیند.

pH محلول نیز اثر قابل توجهی بر فرآیند سل-ژل دارد. برای مثال در فراوری نانوذرات TiO_2 از الکوکسی تیتانیوم جهت کنترل pH از اسید کلریدریک استفاده شده است. استفاده از pH اسیدی موجب ریز شدن اندازه ذرات تا اندازه ۱۲ نانومتر شده است.

۳- مزایا و معایب فرآیند

از جمله مزایای روش سل-ژل عبارتند از:

- سنتز در دمای کم
- خلوص بالا
- همگنی مناسب
- کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات
- امکان ساخت مواد کریستالی و غیر کریستالی جدید
- استوکیومتری دقیق در تولید ماده نهایی
- امکان ساخت تمامی سرامیک‌های اکسیدی
- انعطاف‌پذیری تولید و کنترل محصول

معایب این روش نیز به شرح زیر است:

- قیمت بالای مواد اولیه مصرفی از قبیل آلکوکسیدهای فلزی
- زمان بردن مراحل واکنش

- چروک خوردگی یا شکستگی در سطح لایه‌های ایجاد شده و تکه تکه شدن نمونه در صورت ایجاد شوک‌های حرارتی و یا تبخیر ناگهانی

منابع

1. The sol-gel process-Larry L et al 1990
2. Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature-T.Anee Kuriakose et al 2004
3. Sol-gel chemistry of transition metal oxides- J. Livage et al 1988
4. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications-D. P. Macwan et al 2011
5. Edu.nano.ir

