مروری بر کنترل شکل نانو ذرات معدنی در محلول

اعظم پیرکرمی[۱]، مهدی قهاری [۲*]، امیر مسعود اعرابی[۳]

[۱] دانشجوی دکتری گروه پژوهشی نانو مواد، موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش
[۲] استادیار گروه پژوهشی نانو مواد، موسسه پژوهشی موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش
[۳] استادیار گروه رنگهای سرامیکی و لعاب، موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش

دکتر مهدی قهاری، نویسنده مسئول مقاله، استادیار گروه پژوهشی نانو مواد موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش

maghahari@icrc.ac.ir

چکیده: در چند دهه اخیر، مواد معدنی با شکل قابل کنترل به شدت در حوزه علوم نانو مورد توجه بوده است. کنترل شکل ناهمسانگرد و جدید نانو مواد معدنی متفاوت از مواد توده‌ای می‌باشد که باعث می‌شود خواص منحصر به فرد و قابل تنظیم آن‌ها کاربردهای گسترده‌ای در زیست پزشکی، کاتالیز، سوخت و سلول خورشیدی و ذخیره سازی داده‌های مغناطیسی داشته باشد. این مقاله مروری بررسی جامعی از نانو مواد معدنی با شکل قابل کنترل از طریق نظریه جوانه‌زنی و رشد و شرایط آزمایشگاهی کنترل شامل: فوق اشباع، سورفاکتانت و هسته ثانویه با ارائه گزارشی مختصر از کنترل شکل نانو مواد معدنی در طی فرآیند سنتز شیمی تر ارائه می‌نماید. پس از آن مکانیزم‌های معمول برای نانو مواد معدنی با شکل قابل کنترل و شکل کلی تشکیل نانو مواد برای هر مکانیزم به تفصیل شرح داده شده است. علاوه بر این مکانیزم‌های مشابه برای کنترل شکل نانو مواد معدنی نیز به وضوح شرح داده شد.

کلمات کلیدی: نانوذرات، سنتز، مورفولوژی، مکانیزم کنترل شکل

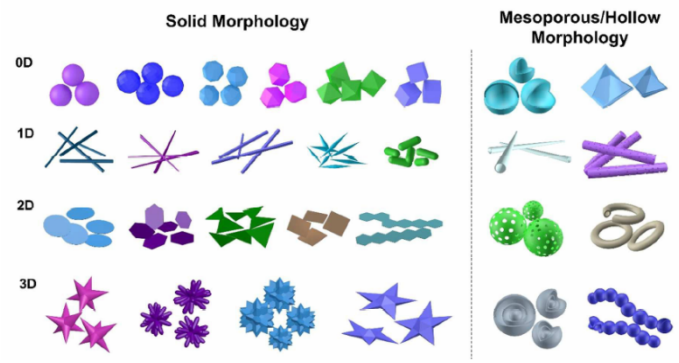
۱- مقدمه

نانو مواد به ویژه نانو مواد معدنی مانند: فلز، اکسید فلز، سولفات فلز، نقاط کوانتومی و غیره با خواص اساسی قابل توجهی را در توسعه زیست پزشکی، کاتالیز، سلول سوختی، حسگرها و ذخیره سازی داده‌های مغناطیسی به خود جلب نمودند[۱]. در بیش از دو یا سه دهه گذشته بیشتر پیشرفت‌ها در زمینه سنتز انواع نانو مواد معدنی و کاوش در کاربردهای متحول کننده آن‌ها صورت گرفته است. شرایط عمومی برای سنتز نانو مواد معدنی نشان می‌دهد که سنتز به وسیله دو رویکرد اساسی پایین به بالا و بالا به پایین انجام می‌گیرد [۲]. در محدوده ابعادی نانو ذرات معدنی، شکل آن‌ها را می‌توان به صورت صفر بعدی (ساختار همسانگرد)، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی (ساختار ناهمسانگرد) طبقه‌بندی نمود. نمونه جامد و شکل مزوپور / توخالی نانو ذرات معدنی بر اساس ابعاد در شکل ۱ نشان داده شده است. در مورد نانو ذرات معدنی صفر بعدی شکل‌های معمول شامل: کروی، شبه کروی، چهار ضلعی، هشت وجهی، مکعب و مورفولوژی با ساختار توخالی مربوطه می‌باشند. مورفولوژی یک بعدی نانو ذرات معدنی شامل: نانو لوله، نانو میله با نانو سیم، نانو شاتل، نانو کپسول‌ها، ساختارهای توخالی و غیره می‌باشد [۳]. دیسک حلقوی، صفحات شش ظلعی/ مثلثی/ چهار گوش، ورق‌ها، تسمه‌ها، نانو کره‌های مزوپور-توخالی، حلقه‌های توخالی و غیره مربوط به ابعاد دو بعدی می‌باشند [۴]. مورفولوژی سه بعدی نانو ذرات معدنی پیچیده است که شامل: نانو ساختارهای سوزنی شکل، نانو گل، نانو ستاره، نانو فریم، نانو ذرات چند پوسته‌ای توخالی، خوشه‌های توخالی و غیره می‌باشند [۵].

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

فصلنامه سرامیک ایران شماره ۴۸ زمستان ۹۵



شکل ۱- مورفولوژی نانوذرات معدنی مزوپور/ توخالی و جامد با شکل‌هایی با ساختارهای صفر، یک، دو بعدی و سایر ساختارهای سه بعدی پیچیده [۵].

در مقایسه با مورفولوژی همسانگرد ساده نانو ذرات معدنی، مورفولوژی‌های ناهمسانگرد نانو ذرات معدنی ویژگی‌های جدید و خواص فیزیکو شیمیایی منحصربه فردی به دلیل لبه‌های پله‌ای و مکان‌های پیچ خورده در سطح و نسبت سطح به حجم بالا در مقیاس نانو متری دارد. به عنوان مثال نانو ذرات چند وجهی طلا با وجوه با شاخص بالا خواص نوری و کاتالیزوری فوق العاده‌ای نشان می‌دهند [۶] نانو میله های طلا با نسبت طول و عرض متفاوت باندهای پلاسمون طولی و عرضی متفاوتی برای پراکندگی رامان سطحی بهبود یافته و زیست پزشکی از خود نشان می‌دهند [۷]. و نانو ذرات طلای شاخه‌ای با شکل‌های متفاوت (مانند ستاره و گل) [۷] توجه زیادی را در کاربردهایی مانند کاتالیز، پراکندگی رامان سطحی بهبود یافته و حسگرها به خود اختصاص دادند [۸]. در دهه‌های اخیر بیشتر تلاش‌ها صرف کنترل شکل نانو ذرات معدنی و بیشتر پیشرفت‌ها در سنتز نانو ذرات معدنی با شکل قابل کنترل و خواص وابسته به شکل انجام گرفته است [۹]. به طور کلی شکل گیری شکل نانو ذرات معدنی را می‌توان با کنترل رفتار سینتیکی یا ترمودینامیکی در حالت محلول تغییر یا کنترل نمود. به طور طبیعی کنترل ترمودینامیکی مورفولوژی نانو ذرات معدنی زمانی انجام می‌شود که واکنش با پتانسیل شیمیایی محلول واکنش به جلو می‌رود که به طور مستقیم به دما و درجه فوق اشباع محلول وابسته است. کنترل سینتیکی مورفولوژی ابعاد مختلف را می‌توان با تغییر شرایط واکنش تغیر داد که زمانی رخ می‌دهد که اتم‌های به تازگی تولید شده برخورد سریعی با تعداد کمتری از اتم‌ها در مناطق محلی با فوق اشباع بالا برای تشکیل هسته مطابق با نظریه جوانه‌زنی دارند. و سپس رشد هسته با فرآیند کنترل شده سینتیکی مربوط به تشکیل نانو ذرات با شکل ناهمسانگرد می‌باشد. بنابراین اثر هم افزایی جنبه‌های ترمودینامیک و سینتیکی نقشی مهم در تعیین شکل نهایی نانو ذرات معدنی دارند [۸]. اخیرا بیشتر تلاش‌ها و دیدگاه‌ها در مقالات معطوف به اثر تنظیم پارامترهای واکنش بر اندازه و شکل تکامل در به دام انداختن سنتز به کمک مولکول و سایر رویکردهای سنتزی جدید دارد [۱۰].

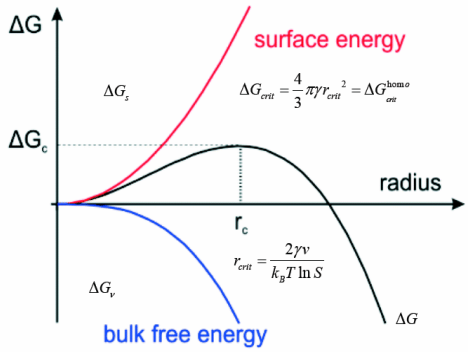
۲- جوانه‌زنی کلاسیک

تعریف و طبقه بندی جوانه‌زنی به وسیله مولین از سال ۱۹۶۱ شرح داده شده است به طوری که جوانه‌زنی فرآیندی است که به موجب آن فاز دوم از یک فاز ایجاد می‌شود [۱۱]. در حالت محلول ذرات جامد به عنوان فاز دوم در نظر گرفته می‌شوند که از فاز محلول پیش ماده‌ها به وسیله فرآیند جوانه‌زنی ایجاد شده‌اند. در اینجا اگر هسته جامد تولید شده از محلول توده‌ای فوق اشباع همگن، به عنوان هسته اولیه در نظر گرفته شود. در مقابل اگر هسته جدید تولید شده در محلول توده‌ای فوق اشباع در حضور سایر مواد یا ذرات با اجزای یکسان و متفاوت (مانند: ظرف، سطوح، ناخالصی و مرز دانه) به ترتیب به عنوان هسته ثانویه و هسته ناهمگن نامیده شود. علاوه بر این وقوع جوانه‌زنی ناهمگن و جوانه‌زنی ثانویه بسیار راحت‌تر از جوانه‌زنی اولیه است زیرا به دلیل وجود مکان‌های جوانه‌زنی پایدار در سیستم سد انرژی پایین است. همانطور که توسط مالین [۱۲]. و سایر محققین [۱۳] ارائه شده است، تشکیل هسته یکنواخت به عنوان یک فرآیند ترمودینامیکی با استفاده از درجه فوق اشباع محلول توده‌ای و انرژی آزاد کل (ΔG) نانو ذرات اکسید آهن به صورت مجموع انرژی آزاد سطح و انرژی آزاد توده (ΔGV) مدنظر قرار دارد. همانطور که در معادله ۱ نشان داده شده است.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

$$\Delta G = 4\pi r^2 y \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \qquad (۱$$

که در آن r و y به ترتیب شعاع ذره و انرژی سطح می‌باشند. با توجه به این که انرژی آزاد بلور توده‌ای ΔGV به صورت تغییر انرژی آزاد انتقال به واحد حجم ذرات می‌باشد و وابسته به دمای T، ثابت بولتزمن kB، حجم مولی آن v و نسبت فوق اشباع محلول توده S می‌باشد. که به صورت معادله $\Delta G_V = \frac{-2y}{r} = \frac{-2k_B T \ln(s)}{\upsilon}$ می‌باشد. علی الخصوص S به صورت نسبت غلظت مونومر در محلول C به غلظت مونومر تعادل C* در بلورها می‌باشد (S=C/C*). در محلول همگن فرآیند جوانه‌زنی با صرف هزینه انرژی آزاد افزایش یافته برای تشکیل سطح مشترک بین محلول توده‌ای و هسته جامد سطحی انجام می‌گیرد. هسته با شعاع تشکیل شده به مقدار زیاد به سطح فوق اشباع بستگی دارد و به سرعت افزایش و توزیع باریک فوق اشباع، منجر به ایجاد اندازه کوچک ذرات به صورت انرژی آزاد توده ΔGV تعریف می‌شود. مقدار بحرانی ΔG و شعاع بحرانی هسته که در محلول توده وجود دارد با استفاده از دیفرانسیل گیری از ΔG با توجه به شعاع r زمانی که ΔG در صفر تنظیم می‌شود $d(\Delta G_{crit})/dr=0$ که انرژی آزاد بحرانی در معادله ۲ ΔG_{crit}^{homo} را می‌دهد. به صورت مشخص برای به دست آوردن شعاع پایدار در محلول لازم است (شکل۲) [۱۴].



شکل ۲- نمودار انرژی آزاد جوانه‌زنی

سپس شعاع بحرانی مربوط به حداقل اندازه هسته باقی مانده در محلول بدون اینکه دوباره حل شود در معادله ۳ تعریف شده است.

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi y r_{crit^2} = \Delta G_{crit}^{homo} \qquad (۲$$

$$r_{crit} = \frac{-2y}{\Delta G_V} = \frac{2y\upsilon}{k_B T \ln S} \qquad (۳$$

سرعت جوانه‌زنی هسته N تشکیل شده به ازای واحد زمان که به صورت معادله سرعت واکنش آرنیوس نوشته شده معمولا برای سرعت فرآیند ترمودینامیکی به کار می‌رود.

$$\frac{dN}{dt} = A\exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{K_B T}\right) = A_{exp}\left(\frac{-16\pi y^3 \upsilon^3}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \qquad (۴$$

که درآن A یک عامل پیش نمایی است. مطابق معادله ۴ سرعت جوانه‌زنی می‌تواند با پارامترهای تجربی شامل: درجه فوق اشباع، دما و انرژی آزاد سطحی تغییر یابد و جزئیات این تاثیرات در بخش بعدی معرفی خواهند شد. غلظت بالاتر مونومر، دمای بالا و سطح انرژی بحرانی پایین‌تر برای سرعت جوانه‌زنی سریع مطلوب می‌باشند که منجر به جمعیت بالای هسته‌هایی با اندازه کوچک می‌شود همانطور که در تعداد زیادی از فرآیندهای سنتز نشان داده شده است [۱۵]. علاوه بر این برخی نظریه‌های جوانه‌زنی غیرکلاسیک مانند جوانه‌زنی دو مرحله‌ای بلورینه شدن پروتئین و تجمع آگلومره شده ذرات برای رسیدگی به فرآیندهای جوانه‌زنی مورد بررسی قرار گرفتند [۱۶].

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

۳- رشد کلاسیک و انحلال

بعد از جوانه زنی، رشد هسته به شدت شکل نانو ذرات را تعیین می‌کند که به طور ترمودینامیکی با کاهش انرژی آزاد سطحی توسط ذرات تولید شده انجام می‌شود. فرآیند رشد شامل نهشت ابتدایی (شامل اتم‌ها، مولکول‌ها، تجمعات یا ذرات) که با اتصال به نانو ذرات تشکیل شده در محیط رشد (پلاسما، مذاب، محلول، ژل و غیره) می‌باشد. این اتصال در مکان‌های سطحی هسته رخ می‌دهند. چگالی مکان‌های موجود بر روی سطح هسته درحال تشکیل همراه با سینتیک شرکت‌ای مکان‌ها نقش مهمی در تعیین سرعت رشد نانو ذرات دارند [۱۷]. در نظریه رشد کلاسیک، دو مکانیزم رشد وجود دارد که شامل واکنش سطحی و نفوذ مونومر به سطح ذره می‌باشد. همانطور که در قانون اول نفوذ فیک شرح داده شده است، اگر شار مونومر از سطح کروی نانو ذرات با شعاع x، سرعت نفوذ مونومرها از طریق این سطوح بدین صورت نوشته می‌شود:

$$\frac{dm}{dt} = JA = -4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \qquad (۵$$

که در آن J شار مونومر و D ثابت نفوذ می‌باشد. سرعت نفوذ مونومرها در نانو ذرات کروی با شعاع r در حالت پایدار در معادله بالا بدین ترتیب نوشته می‌شود:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi x r D(C_b - C_i) \qquad (۶$$

که در آن C_b غلظت مونومرها در محلول توده، C_i غلظت مونومر ها در فصل مشترک جامد/ مایع می‌باشد. به طور مشابه معادلات را می‌توان برای سرعت واکنش سطحی نوشت:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 k(C_b - C_i) \qquad (۷$$

که در آن k ضریب انتقال جرم، C_r غلظت تعادلی نانو ذرات جامد می‌باشد. اگر نفوذ عاملی محدود کننده و اندازه ذره با زمان تغییر نماید، نفوذ مونومرها بر روی سطح نانو ذرات در معادله ۸ داده شده است. به طور مشابه اگر واکنش سطحی عاملی محدود کننده باشد معادله ۷ را می‌توان به صورت معادله ۹ نوشت.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D\upsilon}{r(C_b - C_i)} \qquad (۸$$

$$\frac{dm}{dt} = k\upsilon(C_b - C_i) \qquad (۹$$

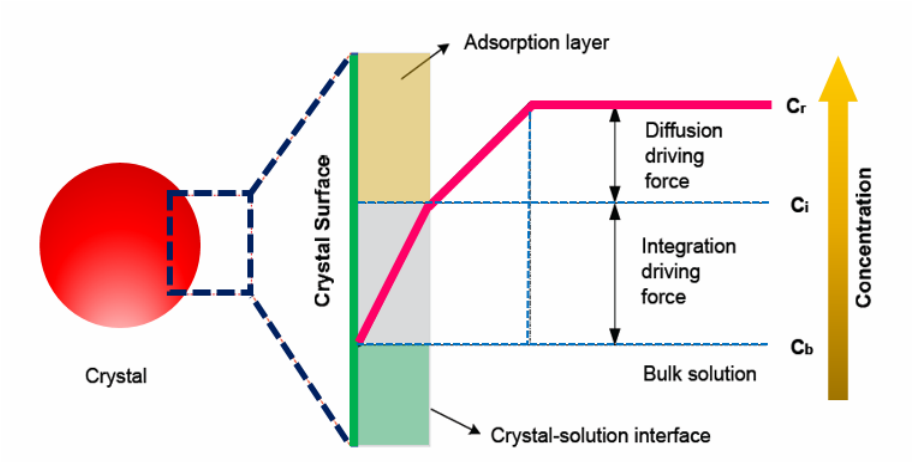
که در آن C_r حلالیت نانو ذرات و v حجم مولی توده نانو ذرات می‌باشد. رشد نانو ذرات دو عامل محدود کننده را به وسیله نفوذ و یا واکنش سطحی کنترل می‌کند و سپس افزایش اندازه ذرات با زمان در معادله ۱۰ نشان داده شده است:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D\upsilon}{(r + D/k)}(C_b - C_i) \qquad (۱۰$$

طرحی از غلظت به عنوان نیروی محرکه برای نفوذ و واکنش رشد بلور در شکل ۳ نشان داده شده است. فرآیند محدود به نفوذ و یا محدود به واکنش با غلظت‌های متفاوت پیش ماده مونومر، شکل نانو ذرات را با سرعت رشد تعیین می‌کند [۱۸]. در محلول با غلظت بالای پیش ماده مونومر محلول سرعت رشد با فرآیندهای محدود به نفوذ کنترل می‌شود. که نفوذ پیش ماده مونومر مرحله تعیین کننده سرعت می‌باشد. سپس پیش ماده مونومر بلافاصله بر روی سطح نانو ذرات از طریق واکنش توده محیط و حلال رسوب داده می‌شود. با این وجود در مورد فرآیندهای رشد محدود به واکنش وقتی غلظت پیش ماده مونومر پایین است و رشد به مقدار زیادی با واکنش سطحی مونومرها محدود شده است، سرعت رشد کل با استفاده از جوانه‌زنی نسبی و سرعت رشد مونومرها بر روی سطح نانو ذرات تعیین می‌شود. از معادلات ۸ و ۹ داریم که هردو فرآیند رشد محدود به نفوذ و واکنش توسط

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

غلظت پیش ماده مونومر پیش می‌روند. سپس رشد محدود به نفوذ و واکنش عاملی تعیین کننده برای کنترل اندازه و شکل نانو ذرات می‌باشد.



شکل ۳- مدل نفوذ – واکنش رشد بلورها با تاثیر غلظت در حالت محلول

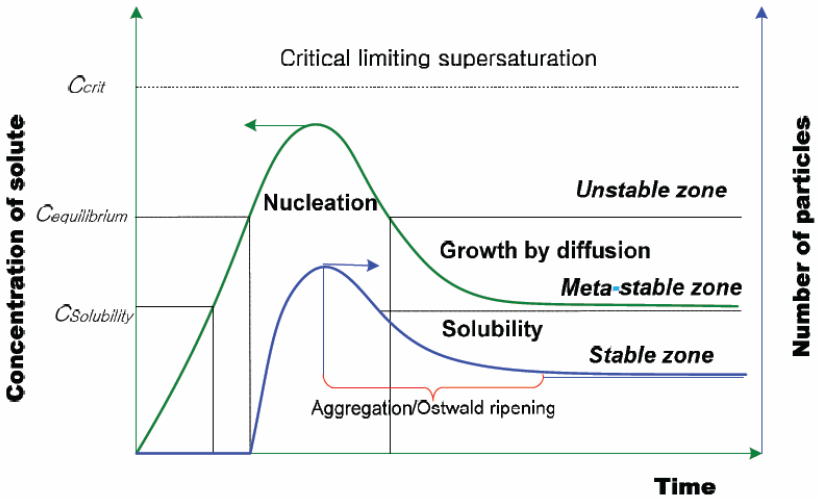
به طور معمول رشد محدود به نفوذ فرآیندی مطلوب برای تولید نانو ذرات با پخش یکنواخت می‌باشد اما رشد محدود به واکنش شکل نهایی نانو ذرات را تعیین می‌کند. در طی فرآیندهای رشد محدود به نفوذ لیگاندهای آلی یا سورفاکتانت‌های جذب شده بر روی سطوح نانو ذرات، وارد نمودن مانع نف روشی منعطف و موثر برای دست یابی به شکل کنترل شده با پخش یکنواخت اندازه می‌باشد. در اینجا لازم به ذکر است که وقوع رشد در شرایط گرادیان غلظت مثبت بین غلظت بالاتر توده محلول و غلظت تعادلی ذرات انجام می‌شود. درحالی که انحلال ذرات در مورد گرادیان غلظت منفی بین غلظت توده محلول و غلظت تعادلی بالاتر ذرات رخ می‌دهد. به طور معمول انحلال نانو ذرات توسط دما، pH، چند شکلی و اندازه القا می‌شود. اگرچه پارامتر ترمودینامیک دما اثر منفی بر انحلال نانو ذرات معدنی دارد. بنابراین پارامترهای معمول برای انحلال نانو ذرات معدنی چند شکلی و تغییرات pH در محلول می‌باشد. در عمل تغییر pH محلول مسیری موثر و مستقیم برای دست یابی به انحلال نانو ذرات معدنی (مانند افزودن یون هیدروژن، هیدروکسید و آمونیاک) [۱۹]. می‌باشد . و این اصول بر پایه توانایی ترکیب بین یون فلزی و هیدروکسیل می‌باشد که منجر به افزایش غلظت محلول با انحلال ذرات جامد می‌شود. اخیرا مطالعات زیادی در زمینه کنترل شکل از طریق فرآیند رشد – انحلال – تبلور مجدد با تنظیم pH محلول توده انجام گرفته است [۲۰]. علاوه بر این فرآیند انحلال – تبلور مجدد برای انتقال فاز نانو ذرات معدنی چند شکلی با شکل‌های متفاوت و تولید ساختار توخالی توسعه یافته است [۲۱].

۴- عوامل معمول در کنترل شکل

۴-۱- فوق اشباع

فوق اشباع معمولا به صورت تفاوت غلظت $\Delta C = C_b - C_r$ بیان می‌شود. در فرآیند سنتز متداول نانو ذرات معدنی اگرچه محلول واکنش شامل پیش ماده مونومر، عوامل کاهنده، حلال و یا پایدار کننده و سایر افزودنی‌ها می‌باشد فوق اشباع به غلظت پیش ماده مونومر یا نسبت پیش ماده مونومر به ترتیب در سیستم پیش ماده مونومری تنها یا چندتایی می‌باشد. از نقطه نظر نظریه جوانه‌زنی و رشد کلاسیک، فوق اشباع نقش مستقیم و عمده در تعیین سرعت جوانه‌زنی و رشد ایفا می‌کند [۲۲]. برای سنتز نانو ذرات معدنی در حالت محلول نظریه لامار برای جوانه‌زنی و رشد مورد مقبولیت عام قرار گرفته است که در آن نظریه جوانه‌زنی و رشد را می‌توان به دو مرحله تقسیم نمود که در شکل ۴ نشان داده شده است[۲۳].

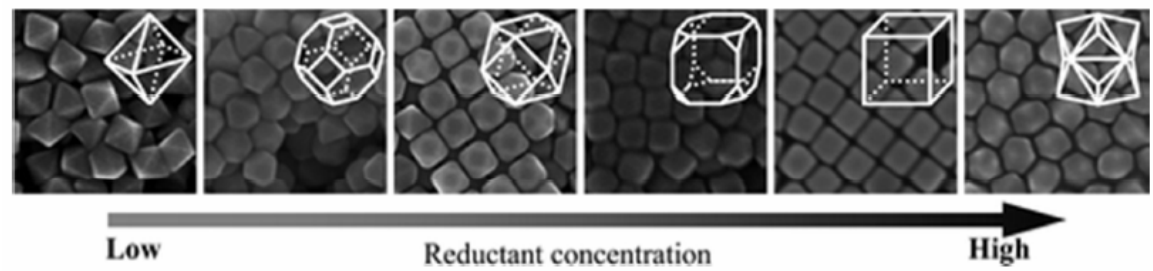
[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]



شکل ۴- نظریه لامار برای جوانه‌زنی و رشد و تغییر تعداد ذرات در طی فرآیند جوانه‌زنی و رشد

در مرحله نخست غلظت مونومرهای آزاد در محلول توده به سرعت افزایش یافته و منطقه شبه پایدار تا دست یابی به جوانه زنی پشت سرهم غلظت مونومرهای آزاد در محلول را به مقدار کافی مصرف می‌کند و افزایش تعداد ذرات جامد به سرعت رخ می‌دهد. درطی این فرآیند تعداد هسته و سرعت مصرف غلظت به طور عمده به سرعت جوانه‌زنی وابسته است. این یک جوانه‌زنی سریع است که قادر به کاهش تیز غلظت مونومر و تولید انبوه و سریع هسته‌ها می‌باشد. هسته‌ها تشکیل شده تحت کنترل نفوذ مونومرها همچنین باعث مصرف غلظت مونومرها در طی فرایند رشد می‌شود که باعث کاهش پیوسته غلظت مونومرها در محلول می‌شود. علاوه بر این تراکم/ تجمع یا کامل شدن استوالد و سایر مکانیزم‌ها ممکن است در میان تشکیل هسته رخ دهند که باعث کاهش تعداد ذرات جامد تا حالت تعادل توده محلول می‌شود [۲۴]. در طی فرآیند رشد اگر هسته‌های تولید شده تمایل به تشکیل نانو ذرات با انرژی پایین همراه با تامین انرژی کافی در محلول توده یا غلظت پایین پیش ماده مونومر تحت کنترل ترمودینامیک باشند معمولا باعث تشکیل نانو ذرات کروی یک بعدی، شبه کروی و سایر نانو ذرات همسانگرد می‌شود. در غیر این صورت رشد هسته توسط کنترل سینتیکی شکل ناهمسانگرد را در غلظت‌های بالاتر پیش ماده مونومر تشکیل می‌دهد. به عبارت دیگر افزایش سرعت فوق اشباع یا سرعت مصرف به شدت بر جوانه‌زنی و رشد تاثیر می‌گذارد که می‌تواند به طور مستقیم به وسیله غلظت پیش ماده مونومر، کئوردیناسیون حلال، اثر کی لیت کننده گی pH تغییر کند [۲۵] غلظت پیش ماده مونومر و فوق اشباع افزودنی‌ها به طور مستقیم به میزان قابل توجهی با افزودن انواع پیش ماده مونومر (تزریق یا دامپینگ) غلظت کاهنده یا نسبت کاهنده کئوردیناسیون با سایر یون‌ها یا عوامل و غیره تغییر می‌کند [۲۶]. در سنتز یک ظرفی یا مسیر با واسطه دانه [۲۷]. به خصوص عوامل کاهنده، نسبت بین پیش ماده و کاهنده پارامترهای مهمی برای کنترل سرعت تخلیه پیش ماده مونومر برای تشکیل نانو ذرات معدنی می‌باشند. مانند ترانیشی و همکارانش افزایش رو به رشد غلظت عامل کاهنده (آسکوربیک اسید) در محلول رشد، تکامل مورفولوژی چندوجهی نانو ذرات طلا از هشت وجهی به هشت وجهی کوتاه، هشت وجهی مکعبی، مکعبی کوتاه، مکعب و در نهایت ساختارهای تریس هشت وجهی تسهیل شده در مسیر به واسطه دانه را گزارش نمودند (شکل ۵). کنترل شکل نانو ذرات طلا به وسیله کاهنده آسکوربیک اسید به صورت اثر در معرض قرار گرفتن صفحات سطوح دانه‌های طلا در آسکوربیک اسید با غلظت‌های متفاوت توضیح داده شد.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]



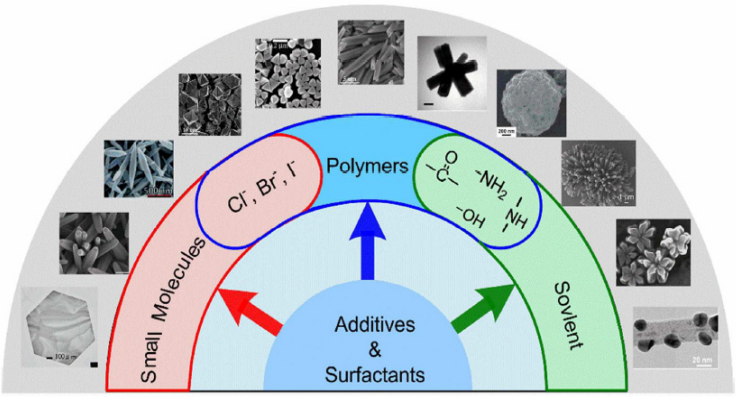
شکل ۵- تصاویر SEM نانوذرات طلا چند وجهی وابسته به غلظت کاهنده

با غلظت‌های بالای آسکوربیک اسید در محلول رشد دانه‌های طلا با وجوه شبکه بالاتر برای ساختار مکعبی مرکز وجه پر به دلیل رشد سریع دانه‌ها ساختار ناپایدار ترمودینامیکی تولید می‌کند. در مقابل با افزودن غلظت پایین آسکوربیک اسید تشکیل پایدار ترمودینامیکی با رسوب مقدار کوچک اتم‌ها بر روی دانه‌های طلا مطلوب است [۲۸]. علاوه بر این مقدار دانه نانو ذرات تاثیر فوق العاده‌ای بر روی شکل نهایی نانو ذرات معدنی در فرآیند با واسطه دانه به دلیل مساحت سطح برای رشد دارد [۲۹].

۴-۲-سورفاکتانت‌ها و افزودنی‌ها

بیشتر نانو ذرات معدنی تمایل به تجمع و تشکیل ذرات بزرگ تر با مورفولوژی‌های بی قاعده و نامطلوب در طی فرآیند رشد در محلول توده به دلیل انرژی آزاد سطح بالای اندازه نانومقیاس آنها دارند. برای رسیدگی به این کمبودها سورفاکتانت‌ها و افزودنی‌ها گزینه‌های خوبی برای شکل مدولاتور محلول توده با این انتظار که سورفاکتانت و افزودنی‌ها بر برخی وجوه نانو ذرات در حال رشد دینامیکی برای کاهش انرژی سطح آن‌ها و سرعت رشد قابل کنترل وجوه خاص برای مورفولوژی دلخواه نانو ذرات معدنی می‌باشند. علاوه بر این لایه‌های پایدارشده و تشکیل شده به وسیله سورفاکتانت و افزودنی‌ها بر روی سطوح نانو ذرات می‌تواند از ذرات در برابر تجمع در برابر محلول محافظت نماید [۳۰]. به طور کلی سورفاکتانت و افزودنی از گروه‌های عاملی و کئوردینه تشکیل شده‌اند که نقش مهمی به عنوان عامل به دام انداز برای جذب بر روی سطح در حال رشد نانو ذرات دارند. بنابراین توانایی جذب و پایدارکنندگی گروه های عاملی یا کئوردینه کننده برای گزینش عوامل به دام انداز مورد توجه قرار بگیرد. بدین ترتیب عوامل به دام انداز معمولا برای سنتز نانو ذرات معدنی با شکل قابل تنظیم مولکول‌های کوچک و پلیمرها هستند. گروه‌های عاملی یا کئوردینه کننده مولکول‌های کوچک یا پلیمرها مانند گروه‌های هیدروکسیل، آمین نوع اول، دوم و سوم [۳۱]، گروه‌های تیول و زنجیر آلکیل بزرگ به عنوان گروه‌های جذب شده انتخابی بر روی وجوه خاص نانو ذرات می‌باشند. پلیمرهای متداول شامل: پلی وینیل پیرولیدون [۳۲]، پلی آکریلیک اسید و پلی آلیل آمین هیدروکلرید [۳۳]، پلی اتر ایمید [۳۴]، پلی وینیل الکل [۳۵]، پلی اتیلن گلیکول و مثال‌هایی از پلیمرهای پلی اتیلن گلیکول دار می‌باشد [۳۶]. علاوه بر این برهمکنش قوی بین هالیدهای مولکول های کوچک و سطح نانو ذرات نقش کنترلی معمول دیگر برای تعدیل شکل نانوذره با رشد انتخابی مخصوصا برای فلزات جدید می‌باشد [۳۷]. جذب گروه‌های عاملی یا کئوردینه به صفحات بلوری مختلف هنگامی که از مولکول‌های کوچک یا پلیمرهایی با زنجیره طولانی استفاده می‌شود محدودیت ندارد [۳۸]. در اینجا ارتباط مولکول های کوچک، پلیمرها و حلال ها برای مدولاسیون شکل نانو ذرات و شکل معمول مواد مختلف با جذب گروه‌های عاملی یا کئوردینه به وضوح و به طور خلاصه در شکل ۶ خلاصه شده است [۳۹]. علاوه بر به کاربردن سورفاکتانت تنها و افزودنی به عنوان عامل به دام انداز مخلوط سورفاکتانت‌های مختلف همراه با هم باعث توانایی به دام انداختن در کنترل جوانه‌زنی و رشد نانو ذرات به دلیل بر هم کنش هم افزایی گروه‌های عاملی یا کئوردینه چندگانه با یون‌های فلزی یا وجوه نانو ذرات می‌شود [۴۰].

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]



شکل ۶- تصویری از افزودنی ها/ سورفاکتانت برای کنترل شکل نانوذرات معدنی با جذب انتخابی

سورفاکتانت دوتایی پلی وینیل پیرولیدون و نمک‌های هالید فلزی (MClx, x=1, 2, 3 مانند $FeCl_3$، $CuCl_2$ و NaCl) برای سنتز نانوصفحات طلای دو بعدی با مورفولوژی مثلثی و شش وجهی در فرآیند پلی ال افزوده می‌شوند. اگرچه پلی وینیل پیرولیدون در وجه برای تولید نانوصفحات طلا جذب می‌شود، یک سوسپانسیون مخلوط با نانوصفحات و ذرات کروی در غلظت‌های بالای پلی وینیل پیرولیدون به دست می‌آید. با کمک جذب نمک‌های هالید فلزی تنها نانوصفحات به دست می‌آیند [۴۱]. علاوه بر این سورفاکتانت‌ها به عنوان قالب‌های نرم در فرآیند امولسیون یا برخی واکنش‌ها معمول به کار می‌روند [۴۲]. در فرآیند سنتز امولسیون ساختارهای قابل تغییر قطرات شامل وزیگول، میسل و میسل های معکوس به عنوان راکتورهای نرم یا قالب فرض می‌شوند. به طور طبیعی این قالب‌های نرم از مولکول‌های متنوع شامل کوپلیمرهای دسته ای، بلورهای مایع و مولکول‌های زیستی بزرگ مانند اسیدهای چرب تشکیل شده‌اند [۴۳]. با به کاربردن پلی وینیل پیرولیدون، CTAB و SDS به عنوان قالب‌های نرم، نانوسیم‌های کبالت، نانو مکعب‌ها و ساختار کروی توخالی سنتز شدند.

۴-۳- مکانیزم‌های کنترل شکل

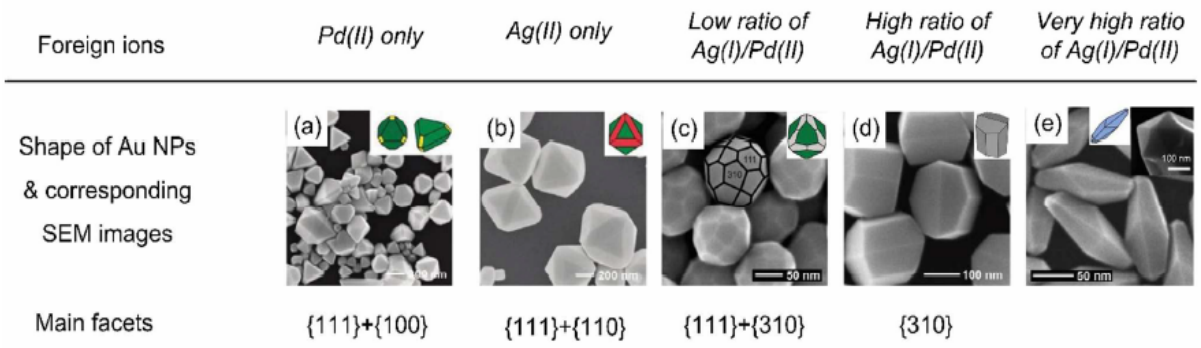
در سه دهه گذشته بیشتر تلاش‌ها به کنترل انواع نانو ذرات معدنی با شکل قابل تغییر و چندین مکانیزم مختلف از طریق فرآیند جوانه زنی و رشد آن‌ها در سطح کریستالوگرافی مانند جذب انتخابی و رشد، رسوب تحت پتانسیل، جهت گیری اتصال، خود تجمعی و غیره مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا قوانین اساسی هر مکانیزم برای کنترل شکل نانو ذرات معدنی بحث شده است. در نتیجه شکل کلی نانو ذرات معدنی به دست آمده با مکانیزم‌های مختلف توضیح داده شده است. در همین حال شباهت و تفاوت این مکانیزم‌ها تشریح شده است.

۴-۴-رشد جذب و رسوب تحت پتانسیل

طبق قانون وولف انرژی آزاد سطح به وسیله انرژی سطح و مساحت سطح تعیین می‌شود. به حداقل رساندن این انرژی سطح برای حجم معین باعث تشکیل شکل ناهمسانگرد نانو ذرات می‌شود. علاوه بر این بر اساس مدل دستورالعمل وولف سرعت رشد نانو ذرات به مقدار زیادی به انرژی آزاد سطح و پیچ خوردگی سطح نانو ذرات بستگی دارد [۴۴]. سطح ذرات با انرژی آزاد سطح بالا یا سطح با تعداد پیچ خوردگی بالا برای کاهش مساحت سطح سریع تر رشد می‌کند تا تعادل در سطح نانو ذرات برقرار شود. اما مورفولوژی نهایی نانو ذرات با کمترین سرعت رشد سطح بلورها تعیین می‌شود. تامین انرژی کافی به محلول توده باعث رشد سریع هسته تحت کنترل ترمودینامیک می‌شود که منجر به تشکیل نانو ذرات کروی شکل می‌شود. برای غلبه بر این مشکل اتصال انتخابی یا رشد در وجه خاص نانوذره با افزودن سورفاکتانت با افزودنی رایج و استراتژی موثری برای کاهش تنش سطحی و تغییر خواص سطح برای به دست آوردن شکل دلخواه نانو ذرات معدنی می‌شود. یک تئوری قابل قبول برای پیوند انتخابی بین سورفاکتانت و سطح نانوذره این است که وجه ذره با خواص متفاوت (وجه یونی با بارها، پیوند کئوردینه، پیوند دوقطبی خنثی یا بسیار قطبش پذیر همانند وجه بسیار آب گریز) باعث تشکیل بار الکتریکی که بارهای مخالف سورفاکتانت یا افزودنی را جذب یا کئوردینه می‌کند. اگرچه جذب یا کئوردیناسیون سورفاکتانت یا افزودنی در یک وجه خاص نانوذره به مقدار زیادی به غلظت و

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

ماهیت سورفاکتانت یا افزودنی بستگی دارد [۴۵]. همانطور که در بالا ذکر شد بخش افزودنی و سورفاکتانت انواع مولکول‌های کوچک و پلیمرها و حلال هایی با گروه‌های عاملی مختلف برای جذب انتخابی بر روی وجهی خاص برای مدوله کردن شکل نانو ذرات معدنی در دسترس هستند که در شکل ۶ نیز نشان داده شده است. مطابق این شکل نه تنها نانو ذرات ناهمسانگرد جدید تک جزئی تشکیل می‌شود بلکه نانو ذرات هسته –پوسته یا سایر ساختارهای پیچیده از این نانو ذرات با اجزای چندگانه توسط مکانیزم رشد انتخابی با افزودن سورفاکتانت‌ها و افزودنی‌های مختلف یا تغییر غلظت سورفاکتانت‌ها و افزودنی‌ها قابل تولید هستند. به عنوان مثال نانوبلورهای هسته– پوسته Au@Ag با مورفولوژی‌های مختلف با افزودن یون یدید به محلول رشد شامل اسکوربیک اسید، سود، CTAB و هسته نانوصفحات شش وجهی طلا سنتز شدند. تغییر قابل توجه مورفولوژی نانوبلورهای هسته– پوسته Au@Ag با افزودن عامل به دام انداز همراه با یون یدید به محلول رشد به دست آمد. که ناشی از تبدیل هسته نانوصفحات شش وجهی طلا به به نانوبلورهای هسته– پوسته Au@Ag دو هرمی با افزایش مقدار یون یدید می‌باشد. در حالی که تغییرات محسوسی در مورفولوژی نانوصفحات شش و جهی هسته – پوسته Au@Ag بدون افزودن یون یدید در محلول رشد مشاهده نشد. تغییر منطقی برای این تغییر مورفولوژی این است که افزودن یون یدید برای رسوب انتخابی و رشد نقره بر روی سطح نانوصفحات طلا با کاهش در پتانسیل اکسایش–کاهش سطح نانو بلورهای طلا مطلوب است [۴۶]. علاوه بر این پدیده دیگر رسوب تحت پتانسیل (UPD) که منجر به نشانش کاتیون فلز در انواع سوبستراها (مانند سطح فلز و اکسید فلز ذرات) با محدوده پتانسیل مثبت تر در مدولاسیون شکل نانو ذرات معدنی در طی فرآیند رشد نانو ذرات می‌شود. وقوع UPD به میزان زیادی به برهمکنش بهبود یافته میان فلز رسوب شونده و سوبسترای خارجی در طی فرآیند رشد به دلیل جابجایی پتانسیل آنها بستگی دارد. اختلاف پتانسیل بین رسوب تک لایه و توده‌ای منجر به بار جزیی اتم جذب شده می‌شود [۴۶]. سپس پیوند شیمیایی ناشی از این انتقال بار الکترون جزئی مزیتی برای رسوب مطلوب اولین تک لایه می‌شود. تغییر کاتیون‌های فلزی رسوب شده با نوع و مقدار مختلف در طی فرآیند UPD رشد ترجیحی را در جهت محور و وجوه برای تشکیل انواع نانو ذرات ناهمسانگرد حتی با وجوه با شاخص بالا را امکان پذیر می‌کند [۴۷]. مانند نانو ذرات طلا با شکل‌های مختلف با به کار بردن دو یون فلز خارجی پالادیوم و نقره برای رسوب بر روی سطح چند وجهی نانوبلورهای طلا در سنتز در یک ظرف پلی ال تولید شدند. نانو بلورهای اولیه طلا به سایر شکل‌های ناهمسانگرد شامل تتراهگزاهدرال کوتاه احاطه شده با وجوه (۳۱۰) و (۱۱۱)، منشور دی تتراگونال کوتاه احاطه شده با وجه (۳۱۰) و دوهرمی چند جفت با تغییر نسبت غلظت نقره به پالادیوم در محلول رشد (شکل۷) می‌باشد. قابل ذکر است که مورفولوژی نانوبلورهای طلا زمانی که نقره و پالادیوم به طور مجزا به کار رود متفاوت خواهد بود. طلای تتراهگزا هدرال احاطه شده با وجه (۱۱۰) تنها با نقره UPD تشکیل می‌شود در حالی که طلای اکتاهدرال کوتاه و صفحات مثلثی با وجوه (۱۰۰) با رسوب پالادیوم شکل می‌گیرند. علاوه بر این همانطور که توسط گروه مرکین تحقیق شد، یون نقره به عنوان عامل UPD برای ارزیابی انواع نانو ذرات طلا شکل قابل تنظیم با کنترل رشد نانو ذرات طلای موجود از طریق غیرفعال سازی سطحی (بیش از اثرات جنبشی) استفاده شد. کاهش پایداری لایه نقره رسوب شده تحت پتانسیل در حضور هالیدهای بزرگتر مربوط به تغییر شکل به دلیل قدرت نسبی $Ag^{+}/Ag0^{-}$ هالید و بر همکنش $Ag^{+}/Ag0^{-}$ هالید می‌باشد [۴۸].

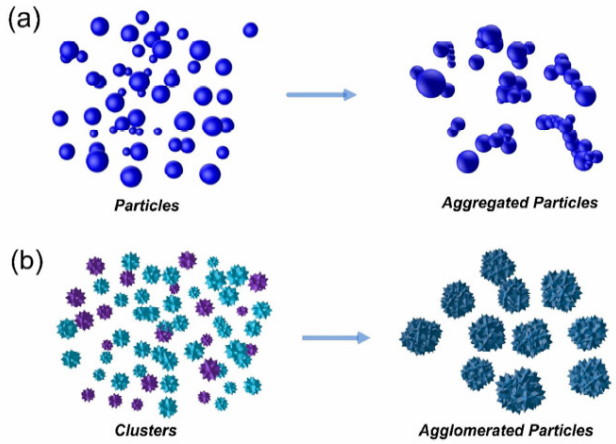


شکل ۷– (a-e) تکامل شکل نانوبلورهای طلا با حضور یون‌های خارجی نقره و پلادیوم (II) با فرآیند سنتز پلی ال

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

۴-۵- تجمع و تراکم

تجمع پدیده‌ای معمول و پیچیده برای برخورد نانو ذرات می‌باشد که باعث بروز شکل در بررسی خواص آن‌ها و کاربردهای مواد نانوساختار می‌شود. توضیحی منطقی و متداول برای تجمع میان نانو ذرات انرژی آزاد سطح بالای آن‌ها می‌باشد. دو پارامتر کلیدی برای وقوع تجمع لازم است که شامل جریان حرکت یا براونی که باعث می‌شود ذرات در مجاورت هم قرار گیرند و نیروی جاذبه بین ذره‌ای می‌باشد. بنابراین یک جاذبه مستقیم بین ذرات (مانند نیروهای واندروالس یا پیوند شیمیایی) برای تجمع نانو ذرات از طریق چنین جنبش و جاذبه‌ای شکل می‌گیرد. معمولا تجمع در محلول واکنش با غلظت بالای نانو ذرات، دمای بالا و سرعت هم زدن کند رخ می‌دهد. اگرچه همیشه از تجمع در فرآیندهای علم کلوئید به دلیل مورفولوژی غیرقابل کنترل آن، خواص نامطلوب آن و کاربردهای ناکارآمد در دهه‌های گذشته ممانعت شده است [۴۹]. برای جلوگیری از تجمع، پوشش با عامل به دام انداز و یا تغییر در بار سطحی نانو ذرات مسیرهای موثر و کارامد هستند. اخیرا با کمک عامل به دام انداز خارجی یا سورفاکتانت‌ها شکل‌های ناهمسانگرد مختلف نانو ذرات معدنی مانند سیم‌ها، چند وجهی‌ها، شبه مرجانی [۴۹] و غیره با کنترل تجمع به دست آمدند.



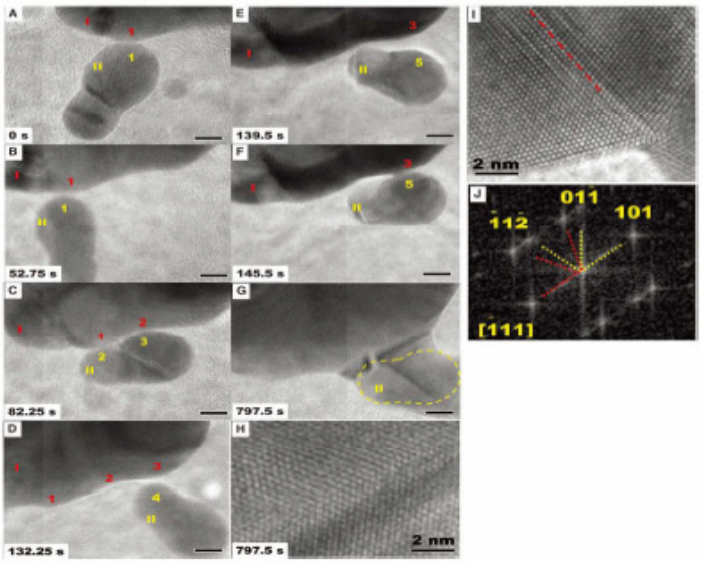
شکل ۸- تفاوت مکانیزم a) تجمع و b) تراکم

۴-۶-جهت گیری اتصال و خودتجمعی

در سال ۱۹۹۸ پن و بانفیلد مکانیزم رشد بلور مهمی را کشف کردند که جهت گیری اتصال نام نهادند (OA) [۵۰]، که شامل خودسازمان یافتگی خودبه خودی ذرات مجاور و رشد پیوسته ذرات خودسازمان یافته در مرحله ابتدایی است. سپس ذرات خودسازمان یافته جهت گیری کریستالوگرافی معمولی را با یگدیگر به اشتراک می‌گذارند و در سطح اشتراک مسطح به هم می‌پیوندند [۵۱]. در طی این فرآیند، همجوشی بین نانو ذرات از پیش تشکیل شده نیروی محرکه‌ای برای به اشتراک گذاری جهت گیری کریستالوگرافی می‌باشد. اگرچه این همجوشی که منجر به جهت گری کریستالوگرافی می‌شود تحت تاثیر عوامل دیگر در محلول واکنش قرار می‌گیرد منجر به تشکیل بلورهای هیبرید با جهت گیری ایزو، مزو بلور و تک بلور از مسیرهای متفاوت می‌شود [۵۲]. توضیح منطقی برای وقوع OA این است که اتصال ذرات به یگدیگر در وجوه با انرژی بالایشان برای حذف انرژی سطحی انجام می‌شود. بعد از چنین اتصالی، حذف این وجوه با انرژی بالا و همجوشی در کریستالوگرافی، ذرات ناهمسانگرد کامل ثانویه را می‌دهد. در طی فرآیند OA مراحل میانی ممکن است مربوط به اثر برخورد یا فرآیندهای تجمع و تراکم باشد. تحقیقات کنونی پیشنهاد می‌کند که OA ممکن است با برخورد نانو بلورهای جهت گیری شده در سوسپانسیون یا چرخش بی قاعده نانو ذرات در تماس با پیکربندی سطوح مشترک با انرژی پایین رخ دهد [۵۳]. بنابراین برخورد موفق یا تماس مستقیم عاملی کلیدی برای تشکیل ذرات ناهمسانگرد توسط OA در طی شرایط پخش یا تراکم می‌باشد. تا همین اواخر این گمانه رنی‌های فرآیند OA از طریق مشاهده مستقیم نانو ذرات آهن اکسی هیدروکسید تحت میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک بالا با استفاده از سلول مایع که در شکل ۹ نشان داده شده ثابت شد. با توجه به این مشاهدات ذرات تحت چرخش پیوسته و برهمکنش با یگدیگر قرار دارند تا زمانی که برخی ذرات به شبکه کاملی دست یابند. در فاصله کمتر از یک نانومتر پرش ناگهانی یک ذره بر روی ذره دیگر و تماس با یگدیگر، اتم جانبی با افزودن اتم در نقطه تماس اتصال ذرات با یگدیگر را

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

آغاز می‌کند، همانطور که در قسمت f و g شکل ۹ نشان داده شده است. این حذف سطح مشترک با سرعت ثابت با وابستگی پیچش انرژی آزاد گیبس ادامه می‌یابد. بر اساس شتاب‌های چرخشی و انتقالی محاسبه شده برهمکنش‌های قوی و مستقیم نیروی محرکه مستقیمی برای رشد ذرات به وسیله OA می‌باشد [۵۴]. علاوه بر این مشخص شده OA مکانیزمی عمده در کنترل رشد برای دست یابی به انواع نانوساختارهای ناهمسانگرد شامل: نانوساختارهای سه بعدی پیچیده با واحدهای سازنده هسته – پوسته می‌باشد [۵۵]. خودتجمعی مسیر متداول دیگری در طبیعت و در تکنولوژی برای پیکربندی مجدد شکل نانو ذرات معدنی می‌باشد که در آن سازمان‌های مستقلی از اجزاء در الگوها یا ساختارهایی بدون مداخله شکل می‌گیرند. روش خودتجمعی شامل خودتجمعی استاتیک و دینامیک است [۵۶]. در اینجا خود تجمعی از نوع استاتیک است که در سیستم‌های اتمی، یونی، مولکولی و بلورهای کلوئیدی با تعادل جهانی یا موضعی به طور معمول رخ می‌دهد اما بدون اتلاف انرژی همانطور که توسط وایتسایدز و گریبوسکی شرح داده شده است [۵۶]. در طی این فرآیند برهمکنش‌های کووالانسی ضعیف یا غیرکووالانسی تاثیر مهمی بر تشکیل خودتجمعی دارند. بنابراین انواع سورفاکتانت‌ها و لیگاندها پیکربندی مجدد انواع ساختارها را در طی خودتجمعی تسهیل می‌کنند [۵۷]. سان و همکارانش به طور موفقیت آمیزی شبکه نانوسیم پالادیم با طول چند نانومتر با افزودن سدیم سیترات در طی یک فرآیند خودتجمعی ذاتی اضافه نمودند که جذب الکترواستاتیک قوی بین نانو ذرات پالادیم و گروه‌های سیترات شکل گرفت [۵۸]. علاوه بر این لایه پوشش همچنین خود تجمعی را میان ذرات برای پیکربندی مجدد شکل ناهمسانگرد نانو ذرات القا می‌کند. کوجی و همکارانش نشان دادند که ساختار سه بعدی هسته – پوسته نانو حلقه‌های غیرقطبی هسته نانومیله‌ای طلا و پوسته مغناطیسی نیکل با خود تجمعی به طور موفقیت آمیزی سنتز شد. نخست دوقطبی مغناطیسی با کاهش انتخابی نیکل به درون نانو میله طلا به عنوان لایه پوششی القا شد سپس تجمع حلقه‌ای حلقه‌های جامد نیکل با هسته نانو میله طلا در شار برای نانو حلقه هسته– پوسته سه بعدی انجام گرفت [۵۹]. اگرچه خود تجمعی نانو ذرات معدنی بر روی سوبسترای دو بعدی با چندین عامل تعیین می‌شوند که شامل: پخش تک جزئی، شکل و ویژگی‌های سطح – جذب نانو ذرات، انواع سوبستراها و شرایط واکنش (غلظت نانو ذرات، دمای محیط، رطوبت و غیره) می‌باشد [۶۰]. با این وجود شایان ذکر است که میان OA و خود تجمعی برای کنترل شکل نانو ذرات تفاوت وجود دارد که خود تجمعی در مقایسه با OA که فرآیندی غیر کنترلی و به شدت به شرایط و فرآیند واکنش بستگی دارد فرآیندی قابل کنترل با مدیریت لیگاندها و اتصالات میات ذرات می‌باشد.



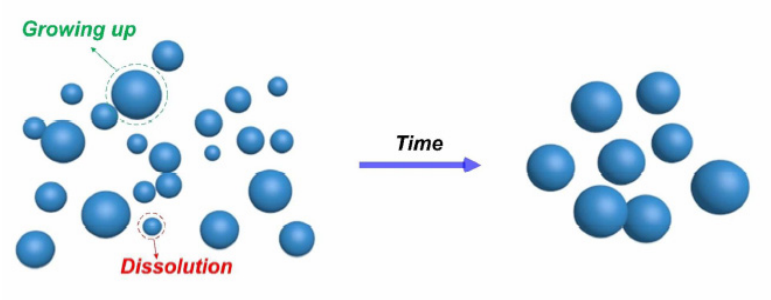
شکل ۹– توالی تصاویر فرآیند دینامیک‌های اتصال (A-G). سطح ذرات I و II باعث تماس گذرا در بسیاری از نقاط و جهات (نقاط ۱-۱، ۲-۱، ۳-۲ و ۴-۳) قبل از اتصال نهایی و رشد (نقطه ۵-۳). H) تصویر با وضوح بالا سطح مشترک در G نشان دهنده ساختار مضاعف می‌باشد. خطوط زرد رنگ در G نشان دهنده مرزهای اصلی متصل شده است. I) تصویر TEM با وضوح بالا و J) تبدیل فوریه سریع فصل مشترک، نشان دهنده رخداد دیگر OA می‌باشد که تشکیل (۱۰۱) فصل مشترک مضاعف بعد از اتصال را نشان می‌دهد. مرز دانه توسط خطوط در انشان داده شده است [۵۴].

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

۴-۷- استوالد رایپنینگ

فرآیند استوالد رایپنینگ که زبر شدن نیز نامیده می‌شود مکانیزمی متداول برای رشد انواع نانو مواد می‌باشد که نخست توسط استوالد در سال ۱۹۰۰ ابداع شد [۶۱]. این مکانیزم با افزایش پتانسیل شیمیایی نانو ذرات بر اساس فرآیند انحلال ذرات و رسوب مجدد یونی انجام می‌شود که منجر به افزایش اندازه ذره اما کاهش تعداد ذره می‌شود. همانطور که توسط رابطه گیبس – تامسون بیان می‌شود حالت تعادل محلی غلظت حل شونده در سطح ذرات بزرگتر پایین تر از ذرات کوچک تر است که منجر می‌شود یون حل شونده از سطح ذرات کوچکتر به سطح ذرات بزرگتر به دلیل گرادیان غلظت جریان یابند. ذرات بزرگتر با صرف ذرات کوچک تر تا حالت تعادل محلول توده‌ای رشد می‌کنند. همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است [۶۲].



شکل ۱۰-فرآیند رسیدن آستوالد

فرآیند رشد اغلب با نفوذ کنترل می‌شود اما معمولا نانو ذرات ی با شکل کروی یا شبه کروی ایجاد می‌شود. زیرا این اشکال از نظر ترمودینامیکی پایدارتر هستند [۱۸]. مدل کلاسیک سینتیک برای مکانیزم استوالد رایپنینگ به مدل لیفشیتز – اسلیوزوف – واگنر بر اساس معادله گیبس – تامسون معروف است.

$$\overline{D^n} - \overline{D_0^n} = k(t - t_0) \qquad (۱۱$$

که در آن D و D_0 به ترتیب اندازه متوسط ذره در زمان t و t_0 می‌باشند. k ثابت مواد وابسته به دما و n توان استوالد رایپنینگ می‌باشد. ظاهرا فرآیند استوالد رایپنینگ فرآیندی زمان بر است (۱۹۱). استوالد رایپنینگ به طور گسترده برای شرح و توضیح رشد ذره با اندازه نسبتا بزرگ در محلول استفاده می‌شود. علاوه بر این فرآیند استوالد رایپنینگ شامل انحلال ذرات کوچک تر و رشد ذرات بزرگ تر می‌باشد که می‌تواند برای پیکربندی شکل‌های پیچیده استفاده شود [۶۳].

۵- نتیجه‌گیری

تلاش‌های بسیاری برای سنتز تعداد بیشتر نانو مواد معدنی با شکل یکنواخت و قابل تنظیم انجام گرفته است. شکل کنترل شده نانو ذرات معدنی علاوه بر تعیین خواص فیزیکوشیمیایی ذاتی آنها کاربردهای نانو فناوری جدیدی را در حوزه زیست پزشکی، کاتالیز، الکترونیک، نوری و غیره را معرفی می‌کند. این مقاله مروری بررسی مختصری از نظریه کلاسیک جوانه‌زنی و رشد و عوامل تحت تاثیر و مکانیزم‌های کلی قابل قبول برای کنترل شکل نانو ذرات معدنی در جهت نظریه جوانه‌زنی و رشد ارائه می‌کند. در ابتدا مفاهیم اولیه نظریه بلوری شدن کلاسیک و عوامل کلی جوانه‌زنی و رشد بر کنترل شکل توضیح داده شد. با وجود پارامترهای اثر گذار کلی که لیست شده است، فرآیند واکنش توسط عوامل مختلفی پیچیده شده و به راحتی تاثیر پذیر است که منجر به عواملی نامشخص در کنترل شکل نانو ذرات معدنی می‌شود. بنابراین فرآیند واکنش و پارامترهای آن باید به مناسبی کنترل شوند. علاوه بر این تغییر شکل نانو ذرات معدنی از یک فرآیند آزمایش با مکانیزم رشد دیگر به دلیل فرآیندهای پیچیده واکنش قابل کنترل باشد. فرآیند جوانه‌زنی و رشد بلورها زمینه‌ای جالب و به خوبی توسعه یافته در طی فرآیندهای خنک کردن و تبلور ضد حلال می‌باشد که می‌تواند با فرآیند شبیه سازی مطابق معادله تعادل جمعیت ثابت شود.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

مراجع

[1] Xie, J. P.; Zhang, Q. B.; Lee, J. Y.; Wang, D. I. C., The synthesis of SERS-active gold nanoflower tags for in vivo applications. ACS Nano 2008, 2 (12), 2473-2480.

[2] Wu, W.; Jiang, C. Z.; Roy, V. A. L., Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. Nanoscale 2015, 7, 38-58.

[3] Lu, Z. X.; Huang, Y. F.; Zhang, L. M.; Xia, K.; Deng, Y.; He, N. Y., Preparation of gold nanorods using 1,2,4-Trihydroxybenzene as a reducing agent. J. Nanosci. Nanotechno. 2015, 15 (8), 6230-6235.

[4] Li, X. L.; Zhang, F. Q.; Ma, C.; Deng, Y.; Wang, Z. F.; Elingarami, S.; He, N. Y., Controllable synthesis of ZnO with various morphologies by hydrothermal method. J. Nanosci. Nanotechno. 2012, 12 (3), 2028-2036.

[5] Lv, H. L.; Ji, G. B.; Liu, W.; Zhang, H. Q.; Du, Y. W., Achieving hierarchical hollow carbon@Fe@Fe3O4 nanospheres with superior microwave absorption properties and lightweight features. J. Mater. Chem. C 2015, 3 (39), 10232 10241.

[6] Jing, H.; Zhang, Q. F.; Large, N.; Yu, C. M.; Blom, D. A.; Nordlander, P.; Wang, H., Tunable plasmonic nanoparticles with catalytically active high-index facets. Nano Lett.2014, 14 (6), 3674- 3682.

[7] Matefi-Tempfli, S.; Habouti, S.; Matefi-Tempfli, M.; Solterbeck, C. H.; Es-Souni, M.; Es- Souni, M., Self-standing corrugated Ag and Au-nanorods for plasmonic applications. J. Mater. Chem. 2011, 21 (17), 6269-6273.

[8] Zhang, H.; Jin, M. S.; Xiong, Y. J.; Lim, B.; Xia, Y. N., Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals and their catalytic applications. Acc. Chem. Res. 2013, 46 (8), 1783-1794.

[9] Ho, C. H.; Tsai, C. P.; Chung, C. C.; Tsai, C. Y.; Chen, F. R.; Lin, H. J.; Lai, C. H., Shape-controlled growth and shape-dependent cation site occupancy of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles. Chem. Mater. 2011, 23 (7), 1753-1760.

[10] Wu, W.; Wu, Z. H.; Yu, T.; Jiang, C. Z.; Kim, W. S., Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. Sci. Technol. Adv. Mat. 2015, 16 (2), 023501.

[11] Wagle, D. V.; Zhao, H.; Baker, G. A., Deep eutectic solvents: Sustainable media for nanoscale and functional materials. Acc. Chem. Res. 2014, 47 (8), 2299-2308.

[12] Mullin, J. W., Crystallization. 4th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford ; Boston, 2001, 594.

[13] Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S., Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. Chem. Rev. 2014, 114 (15), 7610-7630.

[14] Sun, Y. G., Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. Chem. Soc. Rev. 2013, 42 (7), 2497-2511.

[15] Sun, W.; Liu, H.; Hu, J. C.; Li, J., Controllable synthesis and morphology-dependent photocatalytic performance of anatase TiO2 nanoplates. RSC Adv. 2015, 5 (1), 513-520.

[16] Yang, Y.; Wang, H.; Ji, Z.; Han, Y. S.; Li, J. H., A switch from classic crystallization to non800 classic crystallization by controlling the diffusion of chemicals. Cryst. Eng. Comm. 2014, 16 (33), 801 7633-7637.

[17] Ackerman, D. M.; Evans, J. W., Boundary conditions for burton-cabrera-frank type step-flow models: Coarse-graining of discrete 2d deposition-diffusion equations. Multiscale Model. Sim. 2011, 9 (1), 59-88.

[18] Zong, R. L.; Wang, X. L.; Shi, S. K.; Zhu, Y. F., Kinetically controlled seed-mediated growth of narrow dispersed silver nanoparticles up to 120 nm: secondary nucleation, 807 size focusing, and Ostwald ripening. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16 (9), 4236-4241.

[19] Luo, Y. S.; Li, S. Q.; Ren, Q. F.; Liu, J. P.; Xing, L. L.; Wang, Y.; Yu, Y.; Jia, Z. J.; Li, J. L., Facile synthesis of flowerlike Cu_2O nanoarchitectures by a solution phase route. Cryst. Growth Des.2007, 7 (1), 87-92.

[20] Wang, S. C.; Ray-Kuang, C. B.; Hu, P. J., Morphological and phase control of tin oxide single-crystals synthesized by dissolution and recrystallization of bulk SnO powders. J. Eur. Ceram. Soc. 2011, 31 (14), 2447-2451.

[21] Obare, S. O.; Jana, N. R.; Murphy, C. J., Preparation of polystyrene- and silica-coated gold nanorods and their use as templates for the synthesis of hollow nanotubes. Nano Lett. 2001, 1 (11), 601-603.

[22] Do, T. O.; Nguyen, T. D.; Dinh, C. T., A general procedure to synthesize highly crystalline metal oxide and mixed oxide nanocrystals in aqueous medium and photocatalytic activity of metal/oxide nanohybrids. Nanoscale 2011, 3 (4), 1861-1873.

[23] Feigl, C. A.; Barnard, A. S.; Russo, S. P., Modelling polar wurtzite ZnS nanoparticles: the effect of sulphur supersaturation on size- and shape-dependent phase transformations. J. Mater. Chem. 2012, 22 (36), 18992-18998.

[24] Huang, Y.; Pemberton, J. E., Synthesis of uniform, spherical sub-100 nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model. Colloid Surf. A 2010, 360 (1-3), 175-183.

[25] Lin, H. X.; Lei, Z. C.; Jiang, Z. Y.; Hou, C. P.; Liu, D. Y.; Xu, M. M.; Tian, Z. Q.; Xie, Z. X., Supersaturation-dependent surface structure evolution: From ionic, molecular to metallic micro/nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135 (25), 9311-9314.

[26] Wang, X. G., Ammonium mediated hydrothermal synthesis of nanostructured hematite (α- Fe_2O_3) particles. Mater. Res. Bull. 2012, 47 (9), 2513-2517.

[27] Lee, J. Y.; Yu, Y.; Zhang, Q. B.; Lu, X. M., Seed-mediated synthesis of monodisperse concave trisoctahedral gold nanocrystals with controllable sizes. J. Phys. Chem. C 2010, 114 (25), 11119-11126.

[28] Eguchi, M.; Mitsui, D.; Wu, H. L.; Sato, R.; Teranishi, T., Simple reductant concentration dependent shape

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

control of polyhedral gold nanoparticles and their plasmonic properties. Langmuir 2012, 28 (24), 9021-9026.
[29] Wan, Y.; Guo, Z. R.; Jiang, X. L.; Fang, K.; Lu, X.; Zhang, Y.; Gu, N., Quasi-spherical silver nanoparticles: Aqueous synthesis and size control by the seed-mediated Lee-Meisel method. J. Colloid Interf. Sci. 2013, 394, 263-268.
[30] Xing, R. M.; Xu, F. L.; Liu, S. H.; Niu, J. Y., Surfactant-free fabrication of Fe3O4 nanospheres with selective shape. Mater. Lett. 2014, 134, 71-74.
[31] Jeong, Y. I.; Kim, D. H.; Chung, K. D.; Kim, Y. H.; Lee, Y. S.; Choi, K. C., Antitumor activity of trigonelline-incorporated chitosan nanoparticles. J. Nanosci. Nanotechno. 2014, 14 (8), 5633-5637.
[32] 109. Liu, L.; Wei, T.; Guan, X.; Zi, X.; He, H.; Dai, H., Size and morphology 987 adjustment of PVP988 stabilized silver and gold nanocrystals synthesized by hydrodynamic assisted self-assembly. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 8595-8600.
[33] Kim, K.; Park, H. K.; Kim, N. H., Silver-particle-based surface-enhanced Raman scattering spectroscopy for biomolecular sensing and recognition. Langmuir 2006, 22 (7), 3421-3427.
[34] Kuo, P. L.; Chen, C. C.; Jao, M. W., Effects of polymer micelles of alkylated polyethylenimines on generation of gold nanoparticles. J. Phys. Chem. B 2005, 109 (19), 9445-9450.
[35] Khan, Z.; Al-Nowaiser, F. M., Effect of poly(vinyl alcohol) on the size, shape, and rate of silver nanoparticles formation. J. Disper. Sci. Technol. 2011, 32 (11), 1655-1660.
[36] Yeap, S. P.; Toh, P. Y.; Ahmad, A. L.; Low, S. C.; Majetich, S. A.; Lim, J., Colloidal stability and magnetophoresis of gold-coated iron oxide nanorods in biological media. J. Phys. Chem. C 2012, 116 (42), 22561-22569.
[37] Tsuji, M.; Miyamae, N.; Hashimoto, M.; Nishio, M.; Hikino, S.; Ishigami, N.; Tanaka, I.,Shape and size controlled synthesis of gold nanocrystals using oxidative etching by AuCl4 - and Cl- 1020 anions in microwave-polyol process. Colloid Surf. A 2007, 302 (1-3), 587-598.
[38] Seo, D.; Park, J. C.; Song, H., Polyhedral gold nanocrystals with Oh symmetry: From octahedra to cubes. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128 (46), 14863-14870.
[39] Sayed, S. Y.; Wang, F.; Malac, M.; Li, P.; Wang, D.; Buriak, J., Preferential face deposition of gold nanoparticles on silicon nanowires by galvanic displacement. Cryst. Eng. Comm. 2012, 14 (16), 5230-5234.
[40] Wang, G. Z.; Shen, X. S.; Hong, X.; Zhu, W., Nanospheres of silver nanoparticles: agglomeration, surface morphology control and application as SERS substrates. Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11 (34), 7450-7454.
[41] Jiu, J. T.; Suganuma, K.; Nogi, M., Effect of additives on the morphology of single-crystal Au nanosheet synthesized using the polyol process. J. Mater. Sci. 2011, 46 (14), 4964-4970.
[42] Wang, W.; Howe, J. Y.; Li, Y. A.; Qiu, X. F.; Joy, D. C.; Paranthaman, M. P.; Doktycz, M. J.; Gu, B. H., A surfactant and template-free route for synthesizing ceria nanocrystals with tunable morphologies. J. Mater. Chem.2010, 20 (36), 7776-7781.
[43] Chang, W. G.; Shen, Y. H.; Xie, A. J.; Liu, X., Facile controlled synthesis of micro/nanostructure MCrO4 (M = Ba, Pb) by using Gemini surfactant C12-PEG-C12 as a soft template. Appl. Surf. Sci. 2010, 256 (13), 4292-4298.
[44] Ringe, E.; Van Duyne, R. P.; Marks, L. D., Wulff construction for alloy nanoparticles. Nano Lett. 2011, 11 (8), 3399-3403.
[45] Si, S.; Leduc, C.; Delville, M. H.; Lounis, B., Short gold nanorod growth revisited: The critical role of the bromide counterion. Chem. Phys. Chem. 2012, 13 (1), 193-202.
[46] Kim, J.; Hong, S.; Jang, H. J.; Choi, Y.; Park, S., Influence of iodide ions on morphology of 1018 silver growth on gold hexagonal nanoplates. J.Colloid Interf. Sci. 2013, 389, 71-76.
[47] Yu, Y.; Zhang, Q. B.; Xie, J. P.; Lee, J. Y., Engineering the architectural diversity of heterogeneous metallic nanocrystals. Nat. Commun. 2013, 4, 1454.
[48] Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, J.; Mirkin, C. A., Defining rules for the shape evolution of gold nanoparticles. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 1095 (35), 14542-14554.
[49] Li, D.; Kaner, R. B., Shape and aggregation control of nanoparticles: Not shaken, not stirred. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128 (3), 968-975.
[50] Penn, R. L.; Banfield, J. F., Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect1145 free nanocrystals. Science 1998, 281 (5379), 969-971.
[51] Zhang, J.; Huang, F.; Lin, Z., Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. Nanoscale 2010, 2 (1), 18-34.
[52] Munoz-Rojas, D.; Oro-Sole, J.; Gomez-Romero, P., From nanosnakes to nanosheets: A matrix-mediated shape evolution. J. Phys. Chem. C 2008, 112 (51), 20312-20318.
[53] Lee, E. J. H.; Ribeiro, C.; Longo, E.; Leite, E. R., Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. J. Phys. Chem. B 2005, 109 (44), 20842- 20846.
[54] Li, D.; Nielsen, M. H.; Lee, J. R.; Frandsen, C.; Banfield, J. F.; De Yoreo, J. J., Direction1154 specific interactions control crystal growth by oriented attachment. Science 2012, 336 (6084), 1014- 1018.
[55] Zhou, W. W.; Yan, B.; Cheng, C. W.; Cong, C. X.; Hu, H. L.; Fan, H. J.; Yu, T., Facile synthesis and shape evolution of highly symmetric 26-facet polyhedral microcrystals of Cu2O. Cryst. Eng. Comm. 2009, 11 (11), 2291-2296.
[56] Whitesides, G. M.; Grzybowski, B., Self-assembly at all scales. Science 2002, 295 (5564), 2418-2421.
[57] Lee, J. Y.; Zhang, Q. B.; Xie, J. P.; Yang, J. H., Monodisperse icosahedral Ag, Au, and Pd nanoparticles:

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]

Size control strategy and superlattice formation. ACS Nano 2009, 3 (1), 139-148.
[58] Wang, J. J.; Chen, Y. G.; Liu, H.; Li, R. Y.; Sun, X. L., Synthesis of Pd nanowire networks by a simple template-free and surfactant-free method and their application in formic acid electrooxidation. Electrochem. Commun. 2010, 12 (2), 219-222.
[59] Kooij, E. S.; Ahmed, W.; Laarman, R. P. B.; Hellenthal, C.; van Silfhout, A.; Poelsema, B., Dipole directed ring assembly of Ni-coated Au-nanorods. Chem. Commun. 2010, 46 (36), 6711-6713.
[60] Kumacheva, E.; Zhao, N.; Liu, K.; Greener, J.; Nie, Z. H., Close-packed superlattices of side-by-side assembled Au-CdSe nanorods. Nano Lett. 2009, 9 (8), 3077-3081.
[61] Ostwald, W., Uber die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflachenspannung fester Korper. Z. Phys. Chem. 1900, 34, 495.
[62] Noorduin, W. L.; Vlieg, E.; Kellogg, R. M.; Kaptein, B., From Ostwald ripening to single chirality. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48 (51), 9600-9606.
[63] Lin, M.; Tan, H. R.; Tan, J. P. Y.; Bai, S. Q., Understanding the growth mechanism of α-Fe_2O_3 nanoparticles through a controlled shape transformation. J. Phys. Chem. C 2013, 117 (21), 11242-11250.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.4.48.6.2]