



دانشگاه بین المللی امام خمینی



IMAM KHOMEINI  
INTERNATIONAL UNIVERSITY

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)  
دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد  
رشته شیمی معدنی

عنوان:

تهیه زروژل بدون ترک با منافذ یکنواخت در حد نانو

محبوبه تنهائی سیسی

استاد راهنما:

دکتر وحید محمدی

اساتید مشاور:

دکتر مسعود رجبی دکتر علی مرسلی

اسفند ۱۳۹۰

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است.....

تقدیم به پدر و مادرم  
که از نگاهشان صلابت  
از رفتارشان محبت  
و از صبرشان ایستادگی را آموختم  
و خواهرم که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من است.

## سپاس گزاری:

از زحمات استاد بزرگوار جناب آقای دکتر وحید محمدی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر مسعود رجبی و جناب آقای دکتر علی مرسلی اساتید مشاور که مرا از راهنمایی های خویش آگاه کردند سپاسگزارم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر شهریار غمامی و سرکار خانم دکتر آزاده تجردی که داوری رساله و شرکت در جلسه دفاع را تقبل فرمودند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

## چکیده:

زروژل یک ژل خشک (زرو یک کلمه یونانی به معنی خشک) است که بوسیله تبخیر مایع حفرات آن تحت شرایط محیط تهیه می‌شود. در این پروژه سیلیکا زروژل بدون ترک با منافذی در حد نانو به وسیله روش سل-ژل تهیه شد. یک محدودیت جدی روش سل-ژل ایجاد ترک در طی خشک شدن است که مانع کاربرد گسترده آن در تولید مونولیت ها و فیلم ها شده است. ترک ژل در طی خشک کردن ناشی از فشار ایجاد شده بوسیله مایع درون حفرات در سطح مشترک مایع-گاز است که سبب ایجاد فشار موینگی زیادی در شبکه می‌شود، کاهش فشار موینگی مایع داخل حفره بوسیله اضافه کردن افزودنی‌های شیمیایی کنترل کننده خشک شدن (DCCA) بدلیل کشش سطحی کمی که دارند مورد بررسی قرار گرفت، دی متیل فرمامید و گلیسرول بعنوان DCCA با نسبت های مولی ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲ نسبت به تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) در شرایط اسیدی با استفاده از اتانول بعنوان حلال و بدون حلال (در حمام آلتراسونیک) بررسی شدند. هم چنین از سورفاکتانتی مثل اکتیل آمین بعنوان قالب (template) برای حفره های شبکه زروژل در این پروژه مورد استفاده قرار گرفت، که در نهایت زروژل بدون ترک و شفاف با حفراتی در محدوده میکرو و مزو در حضور دی متیل فرمامید و گلیسرول بعنوان DCCA با نسبت مولی ۱ به TEOS در هر دو حالت با حلال و بدون حلال (در حمام آلتراسونیک) بدست آمد. سیلیکا زروژل بدون ترک هم چنین در حضور اکتیل آمین بعنوان سورفاکتانت و با استفاده از کاتالیست اسیدی HCl و HNO<sub>3</sub> بدست آمد. به منظور بررسی واکنش با استفاده از کاتالیست دو مرحله‌ای (اسیدی و بازی) از HCl بعنوان کاتالیست اسیدی و NH<sub>4</sub>OH بعنوان کاتالیست بازی استفاده شد و ژل حاصل پس از خشک شدن کاملاً یکنواخت و بدون ترک بود. تمامی نمونه های حاصل شفاف بودند. از تکنیک‌های FT-IR, SEM, FE-SEM, TG/DTA, BET جهت بررسی و شناسایی تعدادی از سیلیکا زروژل‌های تهیه شده استفاده گردید.

**واژه های کلیدی:** سیلیکا زروژل بدون ترک، فرآیند سل-ژل، DCCA، سورفاکتانت

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول: مقدمه

- ۱-۱) نانوتکنولوژی و اهمیت آن ..... ۱
- ۱-۲-۱) تاریخچه ..... ۲
- ۲-۲-۱) فرایند سل-ژل ..... ۳
- ۳-۲-۱) فراوری سل-ژل مواد سیلیکاتی ..... ۶
- ۴-۲-۱) هیدرولیز ..... ۸
- ۱-۴-۲-۱) کاتالیست ..... ۹
- ۲-۴-۲-۱) مکانیسم هیدرولیز با کاتالیست اسیدی ..... ۹
- ۳-۴-۲-۱) مکانیسم هیدرولیز با کاتالیست بازی ..... ۱۰
- ۵-۲-۱) نسبت مولی  $H_2O/Si$  ..... ۱۰
- ۶-۲-۱) تراکم ..... ۱۱
- ۱-۶-۲-۱) مکانیسم تراکم کاتالیست اسیدی ..... ۱۳
- ۲-۶-۲-۱) مکانیسم تراکم کاتالیست بازی ..... ۱۳
- ۷-۲-۱) انتقال سل-ژل ..... ۱۴
- ۸-۲-۱) کهنه کردن (زمان دهی) ..... ۱۵
- ۹-۲-۱) خشک کردن ..... ۱۶
- ۱-۹-۲-۱) راه های جلوگیری از ایجاد ترک در طی فرایند خشک کردن ..... ۱۷
- ۲-۹-۲-۱) سورفاکتانت ..... ۱۸
- ۱۰-۲-۱) سونوژل ..... ۲۰

۲۱	..... سیلیکاژل (۳-۱)
۲۱	..... مواد متخلخل (۴-۱)
۲۴	..... تقسیم بندی اندازه حفره براساس آیوپاک (۱-۴-۱)
۲۴	..... فواید فرآیند سل-ژل (۵-۱)
۲۵	..... کاربردها (۶-۱)
۲۶	..... روش های شناسایی سیلیکا زروژل (۷-۱)
۲۶	..... آنالیز حرارتی (۱-۷-۱)
۲۷	..... تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) (۱-۱-۷-۱)
۲۷	..... گرما وزن سنجی (TGA) (۲-۱-۷-۱)
۲۸	..... گرما وزن سنجی تفاضلی (DTG) (۳-۱-۷-۱)
۲۸	..... طیف سنجی FT-IR (۲-۷-۱)
۲۸	..... پراش پرتو ایکس (۳-۷-۱)
۲۹	..... میکروسکوپ الکترونی (SEM) (۴-۷-۱)
۳۱	..... آنالیز ساختار و تخلخل و اندازه گیری حفرات از طریق جذب سطحی نیتروژن (۵-۷-۱)
۳۹	..... هدف از انجام تحقیق (۸-۱)

## فصل دوم: قسمت تجربی

۴۰	..... دستگاههای مورد استفاده (۱-۲)
۴۰	..... طیف سنجی مادون قرمز FT-IR (۱-۱-۲)
۴۰	..... دستگاه آنالیز حرارتی TG, DTA, DTG (۲-۱-۲)
۴۰	..... پراش سنج پرتو ایکس (XRD) (۳-۱-۲)
۴۰	..... میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (۴-۱-۲)



- ۴۰-۱-۲) آنالیز مساحت سطح ویژه به روش (Brunauer-Emmett Teller) (BET) ..... ۴۰
- ۴۰-۱-۲) حمام آلتراسونیک ..... ۴۰
- ۴۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده ..... ۴۱
- ۴۱-۱-۳-۲) آزمایش ۱- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS ..... ۴۱
- ۴۱-۲-۳-۲) آزمایش ۲- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS در حضور اکتیل آمین ..... ۴۱
- ۴۲-۳-۳-۲) آزمایش ۳- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید ..... ۴۲
- ۴۲-۴-۳-۲) آزمایش ۴- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS در حضور گلیسرول ..... ۴۲
- ۴۲-۵-۳-۲) آزمایش ۵- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS با استفاده از نیتریک اسید ..... ۴۲
- ۴۳-۶-۳-۲) آزمایش ۶- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS با استفاده از نیتریک اسید در حضور اکتیل آمین ..... ۴۳
- ۴۳-۷-۳-۲) آزمایش ۷- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS با استفاده از کاتالیست دو مرحله‌ای ..... ۴۳
- ۴۳-۸-۳-۲) آزمایش ۸- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS بدون حلال ..... ۴۳
- ۴۴-۹-۳-۲) آزمایش ۹- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید بدون حلال ..... ۴۴
- ۴۴-۱۰-۳-۲) آزمایش ۱۰- تهیه سیلیکا زروژل از TEOS در حضور گلیسرول بدون حلال ..... ۴۴

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۵-۳-۱) بررسی واکنش های تهیه سیلیکا زروژل بدون ترک از تترا اتیل اورتو سیلیکات ..... ۴۵
- ۴۷-۳-۲) دانسیته و زمان ژلاسیون ..... ۴۷
- ۴۹-۳-۲) بررسی طیف های FT-IR ..... ۴۹
- ۵۵-۳-۳) بررسی تصاویر SEM ..... ۵۵
- ۵۹-۳-۴) بررسی ترموگرام های DTA, TGA ..... ۵۹
- ۶۳-۳-۵) بررسی الگوی پراش پرتو X ..... ۶۳
- ۶۴-۳-۶) آنالیز ساختار و تخلخل و اندازه گیری حفرات از طریق جذب سطحی نیتروژن ..... ۶۴

۷۲.....نتیجه گیری (۷-۳)

۷۳.....پیشنهادات برای ادامه کار (۸-۳)

۷۴.....منابع

پیوست

## فهرست اشکال

صفحه	عنوان
	فصل اول
۵.....	شکل (۱-۱) گزینه های فرآیند سل-ژل.....
۵.....	شکل (۲-۱) گزینه های فرآیند سل-ژل.....
۷.....	شکل (۳-۱) گروه های سیلیکون-اکسیژن مربوط به فرآوری سل-ژل.....
۷.....	شکل (۴-۱) واکنش هیدرولیز و تراکم سل-ژل.....
۹.....	شکل (۵-۱) هیدرولیز با کاتالیست اسیدی.....
۱۰.....	شکل (۶-۱) هیدرولیز با کاتالیست بازی.....
۱۱.....	شکل (۷-۱) زمان ژلاسیون به عنوان تابعی از نسبت $H_2O: TEOS$ .....
۱۳.....	شکل (۸-۱) تراکم با کاتالیست بازی.....
۱۴.....	شکل (۹-۱) طرح نسبت سرعت واکنش آلکوکسی سیلان در مقابل pH.....
۱۵.....	شکل (۱۰-۱) انتقال سل-ژل.....
۱۷.....	شکل (۱۱-۱) انقباض کشش سطحی در حفرات با اندازه های متفاوت.....
۱۹.....	شکل (۱۲-۱) انواع میسل ها.....
۱۹.....	شکل (۱۳-۱) تشکیل سیلیکای متخلخل در حضور سورفاکتانت.....
۲۳.....	شکل (۱۴-۱) سه نوع ماده با تخلخل متفاوت.....
۳۱.....	شکل (۱۵-۱) فرآیند جذب و واجذب گاز نیتروژن.....
۳۲.....	شکل (۱۶-۱) انواع ایزوترم های جذب فیزیکی.....
۳۳.....	شکل (۱۷-۱) فرآیند جذب روی میکروپور ها.....
۳۳.....	شکل (۱۸-۱) فرآیند جذب روی سطح غیر متخلخل.....

شکل (۱-۱۹) فرآیند جذب روی سطح مزوپور..... ۳۴

شکل (۱-۲۰) انواع خم های پس ماند..... ۳۴

شکل (۱-۲۱) t-plot الف - مزوپور ب- میکروپور..... ۳۸

## فصل سوم

شکل (۳-۱) تصویر الف) سیلیکا زروژل حاصل از TEOS ب) سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور اکتیل

آمین پ) سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید نسبت مولی TEOS:DMF = ۱:۱ (ت

سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور گلیسرول با نسبت مولی GLY:TEOS = ۱:۱..... ۴۶

شکل (۳-۲) طیف های FT-IR الف) آزمایش ۱: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS ب) آزمایش ۲: سیلیکا زروژل

حاصل از TEOS در حضور اکتیل آمین..... ۵۰

شکل (۳-۳) طیف های FT-IR آزمایش ۳: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید با

نسبت های مولی دی متیل فرمامید: TEOS برابر با الف) ۰/۲ ب) ۰/۵ پ) ۱ (ت ۲..... ۵۱

شکل (۳-۴) طیف های FT-IR آزمایش ۴: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور گلیسرول با نسبت های

مولی گلیسرول: TEOS برابر با الف) ۰/۲ ب) ۰/۵ پ) ۱..... ۵۲

شکل (۳-۵) طیف های FT-IR الف) آزمایش ۵: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS با استفاده از نیتریک اسید ب)

آزمایش ۶: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS با استفاده از اسید نیتریک در حضور اکتیل آمین..... ۵۳

شکل (۳-۶) طیف FT-IR آزمایش ۷: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS با استفاده از کاتالیست دو مرحله ای..... ۵۴

شکل (۳-۷) الف) SEM آزمایش ۱: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS ب) FE-SEM آزمایش ۲: سیلیکا زروژل

حاصل از TEOS در حضور اکتیل آمین..... ۵۶

شکل (۳-۸) الف) FE-SEM آزمایش ۳: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید با نسبت

مولی دی متیل فرمامید: TEOS = ۱:۱ ب) SEM آزمایش ۲: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در گلیسرول با

نسبت مولی گلیسرول : TEOS = ۱:۱..... ۵۷

شکل ۳-۹) الف) SEM آزمایش ۵: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS با استفاده از نیتریک اسید ب) SEM  
 آزمایش ۶: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS با استفاده از اسید نیتریک در حضور اکتیل آمین..... ۵۸

شکل ۳-۱۰) منحنی های TG/DTA الف) آزمایش ۱: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS ب) آزمایش ۲: سیلیکا  
 زروژل حاصل از TEOS در حضور اکتیل آمین..... ۵۹

شکل ۳-۱۱) منحنی های TG/DTA آزمایش ۳: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید  
 با نسبت های مولی دی متیل فرمامید: TEOS برابر با الف) ۰/۲ ب) ۰/۵ پ) ۱ ت) ۲..... ۶۰

شکل ۳-۱۲) منحنی های TG/DTA آزمایش ۴: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور گلیسرول با  
 نسبت های مولی گلیسرول: TEOS برابر با الف) ۰/۲ ب) ۰/۵ پ) ۱ ت) ۲..... ۶۱

شکل ۳-۱۳) منحنی های TG/DTA الف) آزمایش ۵: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS با استفاده از نیتریک اسید  
 ب) آزمایش ۶: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS با استفاده از نیتریک اسید در حضور اکتیل آمین..... ۶۲

شکل ۳-۱۴) منحنی های TG/DTA آزمایش ۷: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS با استفاده از کاتالیست دو  
 مرحله ای..... ۶۲

شکل ۳-۱۵) الف) الگوی پراش X در حضور اکتیل آمین ب) در حضور دی متیل فرمامید با نسبت مولی (به  
 TEOS..... ۶۳

شکل ۳-۱۶) ایزوترم جذب و واجذب N<sub>۲</sub> الف) آزمایش ۱: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS ب) آزمایش ۲: سیلیکا  
 زروژل حاصل از TEOS در حضور اکتیل آمین..... ۶۴

شکل ۳-۱۷) ایزوترم جذب و واجذب N<sub>۲</sub> آزمایش ۳: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل  
 فرمامید با نسبت مولی (به TEOS..... ۶۷

شکل ۳-۱۸) نمودار BJH الف) آزمایش ۱: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS..... ۶۸

شکل ۳-۱۹) نمودار BJH آزمایش ۲: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور اکتیل آمین..... ۶۹

شکل ۳-۲۰) نمودار BJH آزمایش ۳: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید با نسبت  
 مولی (به TEOS..... ۷۰

شکل ۳-۲۱) نمودار t-plot الف) آزمایش ۱: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS ب) آزمایش ۲: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور اکتیل آمین..... ۷۱

شکل ۳-۲۲) نمودار t-plot آزمایش ۳: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید با نسبت مولی ۱ به TEOS..... ۷۲

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱) خصوصیات یک جامد متخلخل.....	۲۳
جدول ۱-۳) ویژگی های سیلیکا زروژل.....	۴۷
جدول ۲-۳) ویژگی های سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید (DMF) با ۴ نسبت مولی متفاوت.....	۴۷
جدول ۳-۳) ویژگی های سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور گلیسرول (GLY) با ۴ نسبت مولی متفاوت.....	۴۸
جدول ۳-۴) ویژگی های سیلیکا زروژل حاصل از TEOS بدون حلال در حضور دی متیل فرمامید (DMF) با ۴ نسبت مولی متفاوت.....	۴۸
جدول ۳-۵) ویژگی های سیلیکا زروژل حاصل از TEOS بدون حلال در حضور گلیسرول (GLY) با ۴ نسبت مولی متفاوت.....	۴۸
جدول ۳-۶) ویژگی های فیزیکی الف) آزمایش ۱: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS ب) آزمایش ۲: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور اکتیل آمین پ) آزمایش ۳: سیلیکا زروژل حاصل از TEOS در حضور دی متیل فرمامید با نسبت مولی ۱ به TEOS.....	۶۵

### ۱-۱) نانو تکنولوژی<sup>۱</sup> و اهمیت آن

نانو تکنولوژی یعنی بررسی هر چیز در مقیاس میلیاردم آن،<sup>۱</sup> این ساده ترین و عامیانه ترین تعریفی است که می توان از نانو تکنولوژی ارائه داد. یک نانومتر برابر  $10^{-9}$  متر است، این عدد ۱۸ هزارم قطر موی انسان و یا ده برابر قطر یک اتم هیدروژن است. آلبرت فرانکس<sup>۲</sup> [۱] یکی از پیشگامان توسعه کاربردهای صنعتی نانو تکنولوژی معتقد است نانو تکنولوژی بخشی از علم و تکنولوژی است، که ابعاد کوچکترین ارقام با معنی در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر در آن نقش اساسی ایفا می کنند.<sup>۳</sup> فناوری نانو محدوده ای از تکنولوژی است که شامل ترکیبات، آلیاژها، وسایل، ابزارها و به طور کلی سیستم ها و سازه های گوناگون اتمی و مولکولی در ابعاد نانومتر می باشند، به عبارت دیگر نانو تکنولوژی شامل تولید کارآمد مواد، دستگاه ها، سیستم های با کنترل و دستکاری مواد در مقیاس ۱-۱۰۰nm و بهره برداری از خواص و پدیده های نو ظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته اند. منابع مختلف تعاریف مختلفی از فناوری نانو ارائه داده اند، اما کامل ترین تعریفی که می توان ارائه داد تعریف زیر است که شامل ۳ بخش است:

- ۱) توسعه فناوری و تحقیقات در سطوح اتمی، مولکولی یا ماکرومولکولی در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر
- ۲) تولید و استفاده از ساختارها، ابزارها و سیستم هایی که بخاطر اندازه کوچک، خواص و عملکرد نوینی دارند
- ۳) توانایی کنترل یا دستکاری در سطوح اتمی

یکی از ویژگی های مهم نانو تکنولوژی جنبه ی چند رشته ای بودن آن است. مفهوم چند رشته ای در نانو تکنولوژی بدان معنا است که نیروی کاری نانو تکنولوژی باید دارای بینش وسیعی از مفاهیم فیزیک، شیمی، زیست شناسی، اصول مهندسی و طراحی و کنترل فرآیند می باشد. به عنوان مثال علم زیست شناسی به دو دلیل مورد نیاز است: اولاً نانو تکنولوژی به شدت از سیستم های زیستی پیروی می کند، ثانیاً محصولات نانو کاربردهای چشمگیری در زیست پزشکی دارند. در نانو تکنولوژی علم شیمی مورد نیاز است، زیرا روش های پیوند مولکول ها با یکدیگر و چگونگی ترکیب مواد را به ما می آموزد. اصل بین رشته ای بودن نانو تکنولوژی بیانگر این حقیقت است که این علم رشته جدیدی نیست بلکه رویکرد جدید در همه رشته ها است و همه عرصه های مختلف علوم و فناوری را در بر می گیرد. اشیاء در مقیاس نانو شروع به تغییر رفتار می کنند و رفتار سطوح بر رفتار توده ای ماده غلبه می کند. در این مقیاس برخی روابط فیزیکی که برای مواد معمولی کاربرد دارند نقض می شوند، در حقیقت در این مقیاس قوانین فیزیکی کوانتوم وارد صحنه می شوند و امکان کنترل خواص ذاتی ماده از جمله دمای ذوب، خواص مغناطیسی، ظرفیت بار و حتی رنگ مواد، بدون تغییر در ترکیب شیمیایی وجود خواهد داشت. با توجه به اهمیت نانو تکنولوژی می توان گفت که نانو تکنولوژی منجر به انقلاب فناوری در هزاره جدید خواهد شد و کاربردهای آن پتانسیل عظیمی برای تاثیر

۱-Nanotechnology

۲-Albert Franks

در جهان دارد از کالاهای مصرفی گرفته تا الکترونیک، فناوری اطلاعات، بیوتکنولوژی، صنایع هوا و فضا، محیط زیست و حتی تمام بخش های اقتصادی نیز به طور عمده با تکنولوژی در ارتباط خواهند بود. به بیانی ساده نانوتکنولوژی منابع انرژی مورد نیاز بشر را تحت تاثیر قرار خواهد داد [۲] یکی از زمینه های مهم و جدید در نانوتکنولوژی، مطالعه بر روی مواد متخلخلی است که در ساختار خود حفرات نانومتری دارند.

### ۱-۲-۱) تاریخچه

فرآیندی که در سالهای اخیر توجه زیادی را در زمینه شیشه و سرامیک به خودش جلب کرده است فرآیند سل-ژل است. این فرآیند شبکه های معدنی متفاوتی را از سیلیکون یا آلکوکسید فلزات تولید می کند. از طریق این فرآیند شبکه های اکسید معدنی همگن با سختی دلخواه، شفافیت نوری، پایداری شیمیایی و تخلخل مناسب در دمای اتاق می تواند تولید شوند.

در سال ۱۸۴۶ میلادی یک شیمیدان فرانسوی بنام ابلمن<sup>۱</sup> اولین آلکوکسید فلزی را از  $\text{SiCl}_4$  و الکل تهیه کرد [۳] وی متوجه شد در صورتی که این ترکیب در معرض هوا قرار گیرد به ژل شیشه ای مانند شفافیت تبدیل می شود، به هر حال این مواد فقط برای شیمیدانان مورد توجه بودند [۴]. در سال ۱۸۵۰ مندلیف<sup>۲</sup> تصدیق کرد که از هیدرولیز  $\text{SiCl}_4$ ،  $\text{SiOH}_4$  حاصل می گردد که دستخوش واکنش های تراکم تکراری برای تشکیل پلی سیلوکسان ها با وزن مولکولی بالا می شود [۵]. در نهایت توسط کوفکن در سال ۱۹۳۰ تشخیص داده شد که آلکوکسیدها می توانند در تهیه فیلم های اکسیدی استفاده شوند [۶].

ژل های مشتق شده از نمک های آلی برای مدت زمان طولانی مورد مطالعه قرار گرفتند. گراهام<sup>۴</sup> نشان داد که آب در سیلیکاژل می تواند با حلال های آلی مبادله شود [۷]. ساختار شبکه ای سیلیکاژل ها در ۱۹۳۰ مورد پذیرش قرار گرفت. هارد<sup>۵</sup> در این زمینه نقش بسزایی را ایفا کرد زیرا وی ثابت کرد که سیلیکاژل باید از یک اسکلت سیلیسیک اسید که از یک فاز مایع پیوسته اطراف آن را در بر گرفته است تشکیل شده باشند [۸]. اکثر محققان تا قبل سال ۱۹۷۹ معتقد بودند که  $\text{Si(OH)}_4$  به زنجیرهای سیلوکسان پلیمریزه می شود. در همان زمان معدن شناسان علاقمند به استفاده از محلول ها و ژل ها برای تهیه پودرهای همگن به منظور استفاده در مطالعات تعدادی فازی شدند [۹، ۱۰]. این روش بعدها در انجمن سرامیک توسط ری<sup>۶</sup> برای تهیه پودرهای همگن مورد استفاده قرار گرفت [۱۱، ۱۲]. کار های پیشرفته زیادی هم علمی و هم تکنولوژی در صنعت سوخت هسته ای به سمت جلو انجام شد اما منتشر نشد [۱۳، ۱۴]، هدف از این کار تهیه کردن

۱-Ebelmen

۲-Mendeleev

۳-Geffcken

۴-Graham

۵-Hurd

۶-Roy



کره های کوچک (دهها میکرو متر) از اکسیدهای پرتو افشان بود که درون سلول های سوختی برای راکتورهای هسته ای بسته بندی شوند. رشد و تحقیق و پژوهش در زمینه سل-ژل در سال ۱۹۹۰ میلادی به حدی رسید که در حدود ۵۰۰۰۰ مقاله در سر تا سر دنیا در مورد فرآیند آن به چاپ رسید. مزیت فرایند سل-ژل این بود که از بوجود آمدن گرد و خاک زیاد چنانکه در فرایندهای متداول تهیه سرامیک ها وجود دارد اجتناب می گردد. در اواخر دهه شصت و اوایل دهه هفتاد به ژل ها توجه بیشتری شد. هیدرولیز و تراکم کنترل شده آلکوکسیدها برای تهیه شیشه های چند جزئی به طور مستقلی توسط لون<sup>۱</sup> و سایر افراد پیشرفت کرد [۱۵،۱۶]. اولین محصولات تجاری به روش سل-ژل در سال ۱۹۵۳ به بازار عرضه گردید. این گونه تولیدات توسط شرکت شات گلاسورک در سال ۱۹۵۹ با آینه های اتوماتیک آغاز شد و بوسیله پوشش های انعکاس متقابل در سال ۱۹۶۴ ادامه یافت [۱۷]. دامنه وسیعی از محصولات از قبیل الیاف، پودر های با اندازه ریز، جامدات متخلخل و پوشش های هم اکنون از طریق فرایند سل-ژل تولید می شوند. رشته های سرامیکی از پیش ماده های آلی فلزی بر پایه تجاری بوسیله شرکت های متعدد ساخته شدند [۱۸-۲۰]. یولداس<sup>۲</sup> [۲۱،۲۲] و یامان<sup>۳</sup> و همکارانش اثبات کردند [۲۳] که مونولایه ها می توانند به وسیله خشک شدن دقیق ژل ها تهیه شوند. به طور معمول تکنولوژی بر علم سل-ژل مقدم است اما قدم های بزرگی در چند سال اخیر در جهت درک محورهای بنیادی تهیه سرامیک های چند جزئی همگن از ژل های مشتق شده از آلکوکسید برداشته شده است.

### ۱-۲-۲) فرایند سل-ژل

فرآیند سل-ژل<sup>۴</sup> را می توان به صورت ایجاد شبکه اکسید از طریق واکنش های پلی تراکمی تصاعدی پیش ماده های مولکولی در محیط مایع یا به صورت فرایندی جهت تشکیل مواد از راه سل، ژل شدن سل و در نهایت خارج کردن حلال بیان کرد. این روش به عنوان "chimic douce" یا شیوه شیمی نرم برای سنتز مواد اکسیدی در نظر گرفته می شود. در حقیقت فرایند سل-ژل سنتز شبکه معدنی توسط واکنش های شیمیایی در محلول و در دمای پایین است که به دلیل تشکیل شبکه بی شکل (در مراحل اولیه) در مقابل فرایند کریستاله شدن در محلول قرار دارد. در اینجا لازم است که درباره بعضی از اصطلاحات کلیدی و رایج در این فرایند توضیح داده شود.

**کلوئید:** یک کلوئید یک تعلیق است که در آن فاز متراکم بسیار کوچک است و نیروهای جاذب قابل چشم پوشی هستند و برخوردها در گسترده کوچکی از قبیل نیروهای واندروالسی و بارهای سطحی می باشد.

۱-Levene

۲-Yoldas

۳-Yaman

۴-sol-gel

**سل:** سل ذرات جامد معلق پایدار کلوییدی یا بسپارهای در مایع می باشند ذرات می توانند بی شکل یا بلورین باشند.

**ژل:** ژل متشکل از شبکه متخلخلی است که به طور سه- بعدی، جامد و پیوسته بوده که با فازمایع (ژل تر) محاصره و حمایت می شود. در ژل های کلوییدی (ذره ای) شبکه از راه توده ای شدن ذرات کلوییدی ساخته می شوند در حالی که در ژل های بسپاری ذرات دارای ساختار بسپاری ناشی از تجمع واحدهای شیمیایی زیر-کلوییدی حاصل شده اند.

در کل ذرات سل می توانند با پیوندهای کووالانی نیروهای واندروالس یا پیوندهای هیدروژنی به هم متصل شوند. ژل ها همچنین می توانند با در گیر شدن زنجیره به های بسپاری تشکیل شوند. در اغلب سیستم های سل- ژل مورد استفاده در سنتز مواد ژل شدن مربوط به تشکیل پیوندهای کووالانی برگشت ناپذیر است. تشکیل ژل هنگامی که دیگر پیوندها در تشکیل ژل در گیر باشند می تواند برگشت پذیر باشد. الیاف ژل می تواند از سل کشیده شوند یا فیلم های نازک می توانند با فنون استاندارد پوشش دهی- غوطه وری یا چرخشی، افشانه ای تهیه شوند. ژل شدن در جریان تهیه فیلم یا فیبر در اثر تبخیر سریع حلال روی می دهد. انواع ژلها:

۱- هیدروژل: به طور کلی ژلها را در محیط آبی تهیه می کنند، اصطلاح هیدروژل به ژلی اطلاق می شود که حفرات آن توسط آب پر شده اند البته گاهی اوقات به آن اکواژل<sup>۱</sup> نیز گفته می شود.

۲- الکوژل<sup>۲</sup>: ژلی که حفرات آن با الکل پر شده باشد. ژلهایی که از خشک کردن الکوژل بدست می آیند دارای حفرات بیشتر و ساختار ژلی آبی تقریباً حفظ می شود و شکستگی کمتری در ساختار در هنگام خشک کردن اتفاق می افتد.

۳- زروژل<sup>۳</sup>: به ژلی گفته می شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده باشد به گونه ای که ساختار کمی متراکم تر و فشرده تر شده باشد و چروکیدگی نسبت به وضعیت هیدروژل در آن مشهود است، در ضمن سطح ویژه آن کاهش یافته است.

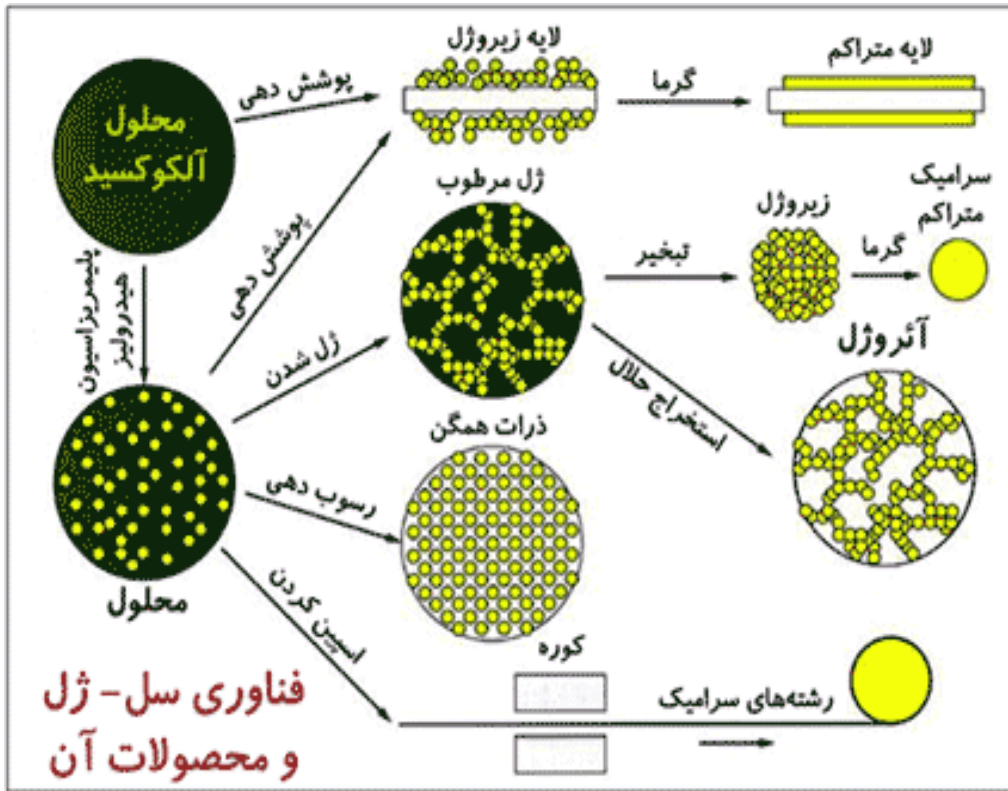
۴- آیروژل<sup>۴</sup>: در واقع نوعی ژل خشک است. بدین ترتیب که محلول داخل ژل خارج شده است به گونه ای که هیچ فشردگی یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. به طور کلی این نوع ژل بدین صورت تهیه می شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می دهند بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد و ژل با سطح ویژه بالا با حفظ ساختار در حالت هیدروژل بدست می آید. شکل های ۱-۱ و ۲-۱ بیانگر حالات مختلف ژل است .

۱-Equagel

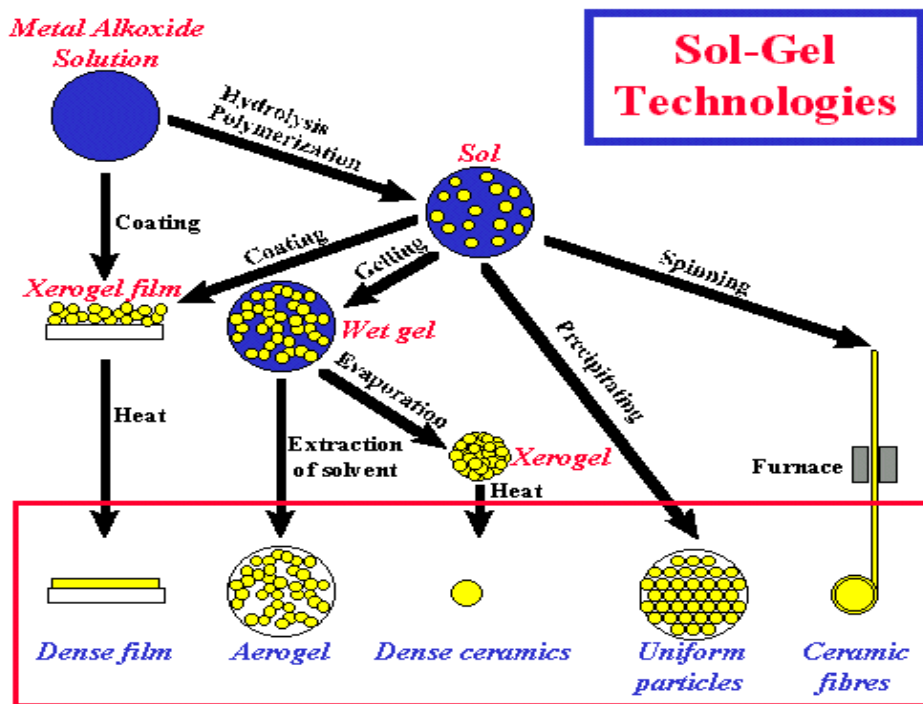
۲-Alcogel

۳-Xerogel

۴-Aerogel



شکل (۱-۱) گزینه های فرآیند سل-ژل



شکل (۲-۱) گزینه های فرآیند سل-ژل

همان طور که گفته شد ژل شدن همچنین می تواند پس از اینکه سل در قالب ریخته می شود روی دهد که در آن صورت ساخت اجسام یکپارچه با شکل های دلخواه ممکن می شود، خشک کردن با تبخیر مایع حفره ایجاد نیروهای موئین کرده که موجب چروکیدگی شبکه ژل می شود، ژل خشک شده حاصل " زروژل (زرو یعنی خشک)" نامیده می شود. حجم آن در مقایسه با ژل مرطوب اصلی با ضریب ۵ تا ۱۰ کاهش می یابد. به جهت تنش خشک کردن، جسم تخته ای ژل متلاشی شده و پودر به دست می آید. هنگامی که ژل مرطوب به نحوی خشک شود که ساختار حفره و شبکه آن حتی پس از خشک شدن حفظ شود ژل خشک شده " آیروژل" نامیده می شود. آیروژل ها معمولا پس از خشک کردن فوق بحرانی به دست می آیند و بنابراین هیچ فشار موئینی وجود نخواهد داشت. سرامیک های متراکم یا شیشه ها را می توان پس از عملیات حرارتی در دماهای به اندازه کافی بالا برای ایجاد سینتری شدن بر روی زیروژل ها یا آیروژل ها به دست آورد.

کاربرد شاخص مواد سل-ژل شامل تمام انواع پوشش ها، بسترهای کاتالیست ها، الیاف سرامیکی، پودر های الکترو سرامیکی، مواد عایق، شیشه های خلوص بالا و... می باشد [۲۴].

### ۱-۲-۳) فراوری سل-ژل مواد سیلیکاتی

عدد کوئوردیناسیون سیلیکون عموماً چهار است، هر چند گسترش کوئوردیناسیون در حالات واسطه می تواند روی دهد. در مقایسه با فلزات واسطه، سیلیکون کمتر الکتروپوزیتیو بوده و در نتیجه چندان نسبت به حمله هسته دوست حساس نیست، این موجب می شود که ترکیبات سیلیکون کاملاً پایدار بوده و کار با آنها آسان باشد. سیلیکاژل ها قطعا جزو موادی هستند که در شیمی معدنی به خوبی بررسی شده اند. انواع متفاوت پیش ماده ها برای تهیه سیلیکا ژل با فراوری سل-ژل قابل استفاده اند. مبنای فراوری سل-ژل استحاله گونه های حاوی Si-OR و Si-OH (شکل ۱-۳) به ترکیبات سایلوکسان می باشد. برای دستیابی به ذره یا حتی ژل، تعداد پیوندهای سایلوکسان می باید به حد اکثر و در نتیجه تعداد گروه های سایلانول و آلکوکسید به حداقل برسند.

پیش ماده های متفاوتی برای تهیه سیلیکاژل ها به شیوه سل-ژل قابل استفاده است. رایج ترین پیش ماده ها محلول مای سدیم سیلیکاتها ("شیشه آب") و سیلیکون آلکوکسیدها،  $Si(OR)_4$  می باشند. فرمول های شیشه آب اغلب به صورت " $Na_2SiO_3$ " نشان داده می شود. محلول های شیشه آب حاوی مخلوط هایی از گونه های سیلیکاتی متفاوت هستند. تترا اتوکسی سیلان رایج مصرفی برای فرآیند سل-ژل تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) می باشد، TEOS مایعی شفاف، قابل حل در آب، دانسیته ۰/۹۳۵۶ گرم بر لیتر، نقطه جوش  $168/8^{\circ}C$  و ویسکوزیته آن ۰/۱۷۹ پویز می باشد. تترا اتوکسی سیلان ها و مشتق های