

بررسی تأثیر pH و مقدار آمونیاک بر سنتز ذرات کروی سیلیس به روش سل-ژل

حامد یعقوبی^{۱*} و حسین سرپولکی^۲

چکیده

تا کنون بسیاری از شکل‌های سیلیس به عنوان یکی از اساسی‌ترین مواد سرامیکی شناخته شده‌اند، اما با مطرح شدن سیلیس کلونیدی، چشم اندازی وسیع در مقابل پژوهشگران دانش شیمی و مواد قرار گرفته است. در این پژوهش فرآیند سنتز نوعی سیلیس کلونیدی با عنوان سیلیس کروی پخش شده با اندازه‌ی حدود ۳۰۰-۱۰۰ نانومتر به روش سل-ژل در pH های گوناگون و نیز در مقادیر متفاوت آمونیاک به عنوان یک واکنشگر قلیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش مقدار آمونیاک، اندازه‌ی نانو ذرات سیلیس افزایش می‌یابد و در پی آن، تعداد گروه‌های آزاد سیلانول (Si-OH) روی سطح نانوسیلیس و نیز فعالیت سطحی آن‌ها کاهش می‌یابد؛ به این ترتیب برای سنتز نانو ذرات ریزتر سیلیس نیاز به آمونیاک کم‌تری است، اما کاهش مقدار آمونیاک خود منجر به کاهش بازده واکنش تولید نانوسیلیس از تترااتیل اورتوسیلیکات می‌گردد. در pH های اسیدی تنها لایه‌های ترک خورده‌ای از سیلیس مشاهده شد در حالی که در pH های قلیایی نانو ذرات سیلیس بدست آمد. بررسی‌های^۳ (FTIR) ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های آزاد سیلانول روی سطح نانوذرات سیلیس را به همراه پیوندهای سیلوکسان (Si-O-Si) نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: نانوسیلیکا، آمونیاک، سل-ژل، TEOS^۴

۱- فارغ التحصیل کارشناس ارشد مهندسی مواد- سرامیک از دانشگاه علم و صنعت ایران.

۲- دانشیار، دانشکده‌ی مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران.

*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: h.yaghobi@gmail.com, hsrpoolaky@just.ac.ir

3 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

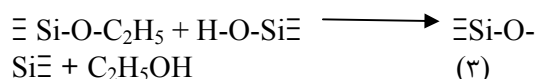
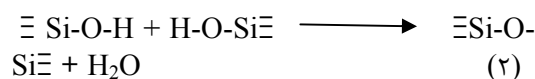
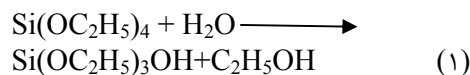
4 - Tetra Ethyl Ortho Silicate

پیشگفتار

نانو ذرات کروی سیلیس کاربردهایی وسیع در صنایع شیمیایی، کاتالیست‌ها، عایق‌های الکتریکی و حرارتی، کروموتوگرافی، پولیش‌های مکانیکی شیمیایی، لایه‌های نازک و زیرپایه‌های الکترونیکی دارد. کیفیت تمام این محصولات، وابسته به اندازه و توزیع اندازه‌ی نانو ذرات سیلیس دارد. توزیع پهن این ذرات و مقادیر متفاوت آلودگی‌های فلزی منجر به آغاز پژوهش‌ها برای تولید ذرات نانوسیلیس خالص‌تر با توزیع اندازه‌ی باریک‌تر شد. هم‌اکنون تلاش‌های زیادی در زمینه‌ی سنتز این نانو ذرات با کنترل اندازه، توزیع، شکل و درصد تخلخل برای کاربردهای یاد شده انجام گرفته است [۱-۳].

مروری بر منابع مطالعاتی

نانوذرات کروی شکل سیلیس نخستین بار به وسیله‌ی استوبر و همکارانش در سال ۱۹۶۸ سنتز گردید. فرآیند استوبر بر اساس هیدرولیز و پلیمریزاسیون تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) در محیط شامل اتانول و آب مقطر انجام می‌گیرد. در این فرآیند، آمونیاک به عنوان واکنشگر قلیایی و اسید هیدروکلوریک به عنوان واکنشگر اسیدی بکار گرفته شده است [۴-۷]. غلظت TEOS، آمونیاک، آب، حلال (الکل) و دمای واکنش پنج عامل مهم در کنترل اندازه و توزیع نانو ذرات سیلیس سنتز شده به روش استوبر است. روی هم رفته، این روش شامل هیدرولیز TEOS در آب با یک الکل با وزن مولکولی کم (متانول یا اتانول) به همراه واکنشگر آمونیاک است که می‌تواند شرایط تولید نانو ذرات کروی پراکنده شده‌ی سیلیس را در محدوده‌ی ۵ تا ۲۰۰۰ نانومتر فراهم نماید. این واکنش‌ها به صورت زیر ارایه شده اند [۱ و ۲].



واکنش نخست، هیدرولیز TEOS در آب با یک الکل با وزن مولکولی کم (اتانول) به همراه واکنشگر آمونیاک (شرایط قلیایی) است. در حالت کلی، این واکنش هیدرولیز TEOS منجر به تولید محصولی میانی به نام مونومر هیدرولیز شده تک‌مرحله‌ای^۱ با فرمول $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ می‌شود که در ادامه ذرات سیلیس از این محصول میانی بر اساس واکنش (۲) و (۳) تشکیل خواهند شد. واکنش دوم به دلیل تولید آب به واکنش water condensation و واکنش سوم به دلیل تولید الکل (اتانول) به واکنش alcohol condensation معروف است [۱ و ۵].

حضور آمونیاک سرعت هیدرولیز TEOS (واکنش ۱) و همچنین، سرعت condensation (واکنش های ۲ و ۳) را زیاد می‌کند و در نتیجه، اندازه‌ی ذرات سیلیس تشکیل شده نیز افزایش می‌یابد. بازده واکنش نیز با افزایش آمونیاک افزایش می‌یابد، با افزایش مقدار آمونیاک تا ۳ مول بر لیتر، بازده واکنش به بیشینه‌ی خود (۹۵ درصد) افزایش می‌یابد که نشان از پیشرفت کامل واکنش دارد. مقادیر کم‌تر آمونیاک برای کاهش اندازه‌ی ذرات و همچنین، توزیع باریک‌تر آن‌ها لازم است؛ البته، مقدار بازده‌ی واکنش کم می‌شود [۶ و ۲]. اصلی‌ترین مشکل فرآیند سنتز به روش استوبر، سنتز نانو ذرات کروی پخش شده^۲ و جلوگیری از آگلومره شدن آن‌هاست که این مشکل در اندازه‌های کم‌تر از ۱۲۰ نانومتر نیز بیش‌تر خود را نشان می‌دهد. از دیگر مشکلات این فرآیند می‌توان به مقادیر زیاد اتانول مصرفی (به عنوان حلال TEOS در ابتدا باید در محیط سنتز وجود داشته باشد) برای سنتز نانو ذرات پخش شده‌ی سیلیس اشاره کرد [۸].

کنترل شکل نانو ذرات در فرآیند سل-ژل نیز یکی دیگر از مشکلات است که متغیرهای زیادی به صورت همزمان بر آن عمل می‌کنند. بسته به روش سنتز، شکل ذرات کلوییدی می‌تواند از ذرات کروی منفرد تا آگلومره‌هایی با ساختارهای پیچیده تغییر کند. مقدار واکنشگر و pH از متغیرهای بسیار مهم در این واکنش‌هاست [۳ و ۵].

^۱ - Singly-hydrolyzed

^۲ - Disperse

ابتدا گمان می‌رفت که این ترک‌ها به دلیل سرعت زیاد خشک کردن نمونه‌هاست، اما حضور این ترک‌ها و عدم تشکیل نانو ذرات سیلیس حتی در نمونه‌هایی که با سرعت بسیار کم خشک شده بودند، این گمان را رد کرد.

در ادامه نیز پنداشته شد که عدم تشکیل نانو ذرات سیلیس به دلیل تنظیم نبودن pH سامانه است؛ به این منظور، یک سامانه با pH قلیایی در محدوده‌ی ۹ تا ۱۰ و یک سامانه‌ی دیگر با pH اسیدی در محدوده‌ی ۲ تا ۳ تهیه شد. برای محدوده‌ی pH قلیایی از NaOH و برای pH اسیدی از اسید نیتریک استفاده شد. تصاویر SEM برای این دو سامانه در شکل ۳ و ۴ به ترتیب نشان داده شده‌اند. در محدوده‌ی pH های قلیایی اگرچه نانو ذرات سیلیس تشکیل شده بودند، اما ذراتی بدون شکل مشخص و به صورت آگلومره‌های پراکنده در نقاط گوناگون بودند که از لحاظ علمی ارزش چندانی نداشتند. در محدوده‌ی pH های اسیدی بار دیگر همان لایه‌های ترک خورده‌ی سیلیس مشاهده شدند با این تفاوت که این لایه‌ها به صورت کاملاً مستطیل شکل و منظم مانند آنچه در شکل ۴ نشان داده شده است، تشکیل شده بودند و حتی تا بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر هم نانو ذرات سیلیس یافت نشد. به این ترتیب، کاملاً مشخص شده بود که با ترکیب شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش باید pH قلیایی باشد تا نانو ذرات سیلیس تشکیل شود؛ در نهایت، با بررسی‌های بیش‌تر مشخص گردید که برای هیدرولیز TEOS و تشکیل پیوندهای جدید (پلیمریزاسیون) بین مونومرهای آن برای ایجاد نانو ذرات سیلیس، به یک واکنشگر نیاز است که به دلیل اراییه‌ی شرایط قلیایی (pH) در محدوده‌ی ۹-۱۰) در سامانه و هم‌چنین، بر اساس مطالعات آمونیاک انتخاب گردید.

در نهایت، نانو ذرات کروی کاملاً پراکنده‌ی سیلیس به وسیله‌ی روش سل-ژل در مقادیر متفاوت آمونیاک، به عنوان یک واکنشگر قلیایی بدست آمد. بررسی‌های SEM، شکل کاملاً کروی نانو ذرات سیلیس و نیز عدم تشکیل هرگونه آگلومره را تایید می‌کند. شکل ۵، تصویر SEM از نانو ذرات کروی سیلیس سنتز شده را با ترکیب NI با میانگین قطر ۱۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. شکل ۶ و ۷ نیز به ترتیب تصاویر SEM از نانو ذرات کروی سیلیس

در این پژوهش سعی شده است تا نانو ذرات کروی شکل کاملاً پخش شده‌ی سیلیس با قطر یکسان (همگن در اندازه) به روش سل-ژل با مقادیر گوناگون آمونیاک به عنوان یک واکنشگر قلیایی سنتز و بررسی گردد.

مواد و روش‌ها

مواد مصرفی در این پژوهش شامل TEOS (Merck 99.9%)، اتانول خالص (Merck 99.9%)، آمونیاک و آب مقطر است. محدوده‌ی قابل قبول برای نسبت مولی مواد اولیه‌ی مصرفی در جدول ۱ نشان داده شده است. فرآیند سنتز نانو ذرات کاملاً پراکنده‌ی سیلیس در دمای اتاق مطابق با فرآیند اصلاح شده‌ی استوبر انجام شد. مراحل این فرآیند به صورت شماتیک در شکل ۱ نیز نشان داده شده است. در ابتدا آب مقطر و اتانول به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله‌ی هم‌زن مغناطیسی مخلوط شدند. سپس آمونیاک اضافه شد و هم‌زدن به مدت ۲۰ دقیقه دیگر ادامه یافت. در پایان TEOS قطره قطره با سرعت ثابت ۴۰ قطره در دقیقه به مخلوط افزوده شد. گفتنی است که در کل فرآیند سنتز، هم‌زدن درون یک بشر شیشه‌ای با درب بسته و به دور از تماس مخلوط با هوا صورت گرفت.

چهار نمونه با شرایط یکسان و مقادیر متفاوت آمونیاک به عنوان یک واکنشگر قلیایی تهیه و سپس به وسیله‌ی SEM و FTIR (SHIMADZU 4800S) بررسی شدند.

نتایج و بحث

مقدار آمونیاک به عنوان یک واکنشگر قلیایی برای سنتز نانو ذرات کروی سیلیس بسیار اهمیت دارد. در ابتدای این پژوهش، نمونه‌ای با ترکیب NO بدون کاربرد آمونیاک تهیه شد و پس از خشک کردن، بررسی‌های SEM و EDX روی آن‌ها انجام گرفت. نتایج نشان داد که اگرچه سیلیس تشکیل شده است، اما حتی تا بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر هیچ نانو ذره‌ای از سیلیس یافت نشد و تنها سیلیس به صورت یک لایه‌ی نازک با ترک‌های بسیار زیاد مشاهده شد. تصویر این لایه‌ی نازک ترک خورده‌ی سیلیس در شکل ۱ نشان داده شده است. در

قرمز به وسیله‌ی گروه‌های آزاد سیلانول ($\equiv\text{Si-OH}$) روی سطح نانو ذرات سیلیس کاهش می‌یابد. این پدیده به صورت ضمنی دلالت بر حضور کم‌تر این گروه از پیوندها روی سطح نانو ذرات سیلیس با قطر بیش‌تر دارد. به بیان دیگر، با افزایش قطر نانو ذرات سیلیس، سطح مخصوص (مساحت سطح در هر گرم سیلیس) و تعداد گروه‌های سیلانول ($\equiv\text{Si-OH}$) کاهش می‌یابد که کاملاً با نتایج سایر منابع در تطابق است [۲].

نتیجه گیری

مقدار آمونیاک به عنوان یک واکنشگر قلیایی برای سنتز نانو ذرات کروی شکل سیلیس به روش سل-ژل از آلکوکسید تترااتیل اورتوسیلیکات بسیار اهمیت دارد. این واکنشگر قلیایی با حضور خود می‌تواند نقشی موثر در هیدرولیز TEOS و سپس پلیمریزاسیون مونومرهای ایجاد شده داشته باشد، به گونه‌ای که حضور آمونیاک منجر به تولید نانو ذرات سیلیس کروی شکل کاملاً پخش شده می‌گردد و عدم حضور این ماده، فقط منجر به تشکیل لایه‌ای ترک خورده از سیلیس می‌شود. کاهش آمونیاک به نوبه‌ی خود باعث کاهش اندازه‌ی نانو ذرات سیلیس تا اندازه‌ی ۱۰۰ نانومتر می‌شود، هرچند کاهش آمونیاک منجر به کاهش بازدهی واکنش تشکیل نانو ذرات سیلیس نیز می‌شود؛ به این ترتیب، باید مقداری بهینه (در این پژوهش این مقدار بهینه در نسبت ۳ تا ۴ آمونیاک به TEOS بدست آمده است) برای آمونیاک در نظر گرفته شود تا افزون بر سنتز نانو ذرات ریزتر، راندمان قابل قبولی از واکنش نیز بدست آید. آنالیز FTIR حضور مقادیری بیش‌تر از پیوندهای سیلانول را در نانو ذرات ریزتر سیلیس نشان می‌دهد، این پیوندهای سیلانول نقشی مهم در تعیین فعالیت و شیمی سطح نانو ذرات سیلیس ایفا می‌کنند.

سنتز شده را با ترکیب N_2 و N_3 با میانگین قطر ۲۰۰ و ۳۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. شکل کروی، اندازه‌ی یکسان و همگن، ساختار کاملاً پراکنده و نیز عدم تشکیل هر گونه آگلومره از نانو ذرات در این تصاویر SEM مشخص است. آمونیاک به عنوان یک واکنشگر باعث افزایش سرعت هیدرولیز TEOS و همچنین، باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون مونومرهای هیدرولیز شده می‌شود که به نوبه‌ی خود باعث افزایش اندازه‌ی نانو ذرات سیلیس می‌گردد [۱۰، ۹، ۲]. شکل ۸، طیف EDX و آنالیز عنصری مربوط به این نانو ذرات را نیز نشان می‌دهد که حاکی از تشکیل SiO_2 است. سایر عناصر کشف شده در این آنالیز مربوط به پوشش لایه‌ی طلا برای رسانا شدن سطح نمونه‌ها در بررسی های SEM بوده است.

شبکه‌ی تتراهدرال SiO_4 سیلیس روی سطح ذرات، یا به اکسیژن پیوندهای سیلوکسان ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) یا به صورت یکی از پیوندهای سیلانول ($\equiv\text{Si-OH}$) پایان می‌یابد؛ غلظت این پیوندهای سیلانول ($\equiv\text{Si-OH}$) تعیین‌کننده‌ی مقدار فعالیت سطح نانو ذرات سیلیس است. این فعالیت مربوط به توانایی شرکت ذرات نانوسیلیس در واکنش‌های شیمیایی گوناگون، واکنش با سایر مواد و همچنین، میزان آب‌گریزی^۱ سطح است [۲].

شکل ۹ طیف FTIR را برای ذرات سیلیس سنتز شده به روش سل-ژل نشان می‌دهد. پیک ارتعاش کششی نامتقارن^۲ برای پیوندهای Si-O در عدد موج 1100 cm^{-1} و پیک ارتعاش کششی متقارن^۳ آن‌ها در عدد موج 800 cm^{-1} ، پیک ارتعاش کششی نامتقارن برای پیوندهای Si-OH در عدد موج 947 cm^{-1} و ارتعاش کششی O-H در عدد موج 3500 cm^{-1} را به وضوح نشان می‌دهد در حالی که تعداد زیادی از پیک‌ها در محدوده‌ی ۸۰۰ تا 1200 cm^{-1} نیز مربوط به روی هم افتادن^۴ پیک‌ها در پیوندهای گوناگون Si-OH ، SiO_2 و باقیمانده گروه‌های آلی از واکنش است [۶].

به صورت کلی نتیجه‌ی این آنالیز نشان می‌دهد که با افزایش قطر نانو ذرات سیلیس درصد جذب اشعه‌ی مادون

¹ - Hydrophobic Nature

² - Asymmetric stretch vibration

³ - Symmetric Stretch Vibration

⁴ - Superimposition

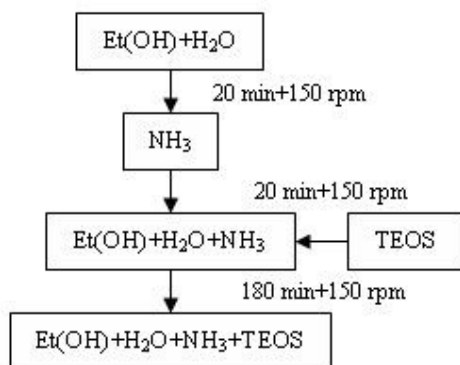
منابع

- 1- D.L. Green., and J.S. Lin., "Size, Volume Fraction and Nucleation of Stober Silica Nanoparticles", *Journal of Colloidal and Interface Science* 266, pages (346-358), 2003.
- 2- I.A. Rahman., "An Optimized sol-gel Synthesis of Stable Primary Equivalent Silica Particles", *Colloid and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects* 294, pages (102-100), 2007.
- 3- K.D. Kim., and H.T. Kim., "New Process for the Preparation of Monodispersed Spherical Silica Particles", *Journal American Ceramic Society*, Vol.85, NO.5, pages (1107-1113), 2002.
- 4- I.A. Rahman., P. Vejayakumaram., and C.S. Sipaut., "Effect of Drying Techniques on the Morphology of Silica Nanoparticles Synthesized via Sol-Gel Process", *Ceramic International*, 2007.
- 5- H.E. Bergana., and W.O. Roberts., *Colloidal Silica Fundamentals and Applications*, CRC press, pages (237-241, 637-640). 2006.
- 6- D.C.L. Vasconcelos., W.R. Campos., and V. Vasconcelos., "Influence of Process Parameters on the Morphological Evolution and Fractal Dimension of Sol-Gel Colloidal Silica Particles", *Materials Science and Engineering*, pages (53-58), 2002.
- 7- P.K. Jal., "Synthesis and Characterization of Nanosilica Prepared by Precipitation Method", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 240, pages (173-178), 2004.
- 8- J. Guo., X. Liu., and Y. Cheng., "Size Controllable Synthesis of Monodispersed Colloidal Silica Nanoparticles via Hydrolysis of Elemental Silicon", *Journal of Colloids and Interface Science*, pages (138-142), 2008.
- 9- T. Matsoukas., and E. Gulari., "Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides", *Journal Colloid Interface Science*, Vol. 132 (1), pages (13-21), 1988.
- 10- I.A. Rahman., P. Vejayakumaran., and C.S. Sipaut., "Effect of Anion Electrolytes on the Formation of Silica Nanoparticles via the Sol-Gel Process", *Ceramic International*, Vol. 32 (6), pages (691-699), 2000.

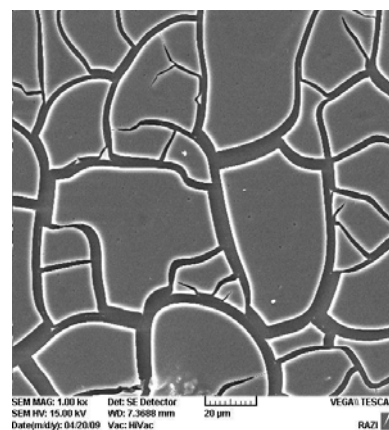
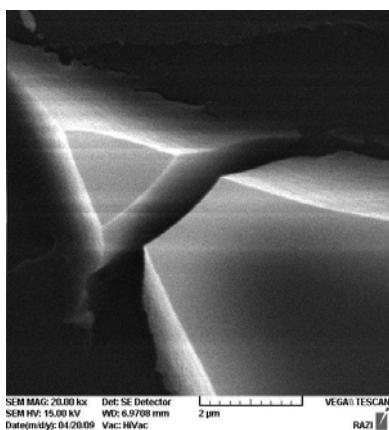
پیوست‌ها

جدول ۱- محدوده قابل قبول نسبت مولی برای $\frac{H_2O}{TEOS}$ و $\frac{Et(OH)}{TEOS}$ و نسبت مولی انتخاب شده $\frac{NH_3}{TEOS}$ در این پژوهش.

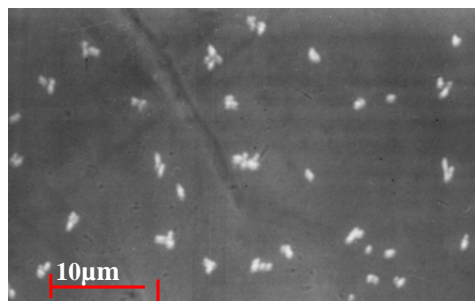
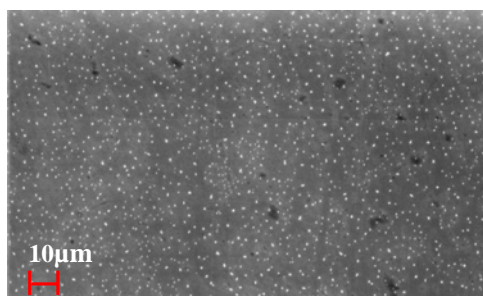
کد نمونه‌ها	N0	N1	N2	N3
نسبت مولی				
$\frac{H_2O}{TEOS}$		۵-۳۴		
$\frac{Et(OH)}{TEOS}$		۶-۶۰		
$\frac{NH_3}{TEOS}$	۰	۲-۳	۳-۴	۴-۵



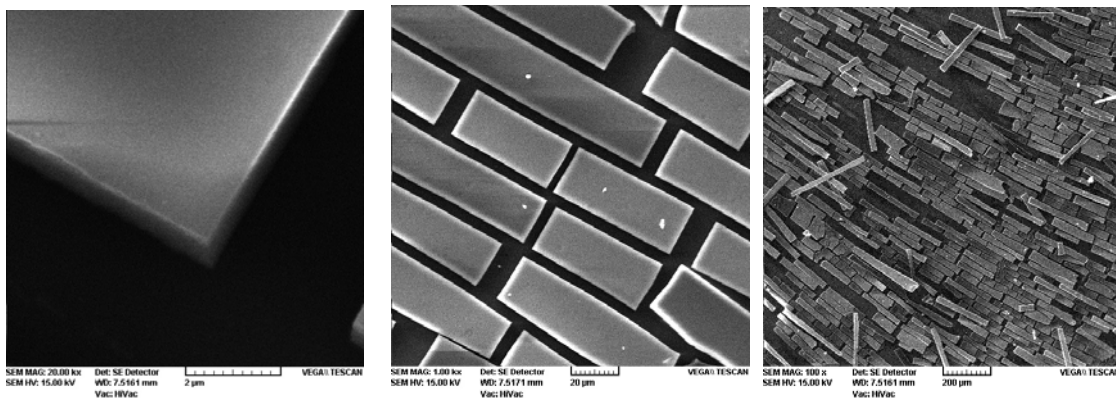
شکل ۱- مراحل فرآیند سنتز نانوذرات کروی کاملاً تراکنده سیلیس.



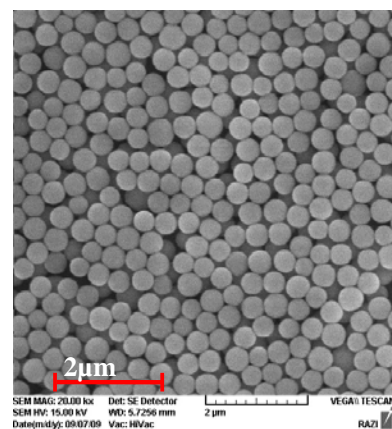
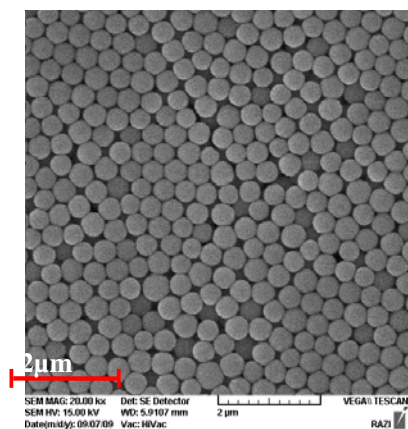
شکل ۲- تصویر SEM از لایه‌ی ترک خورده‌ی سیلیس ناشی از فرآیند سنتز بدون واکنشگر (آمونیاک) با نسبت ترکیب شیمیایی NO.



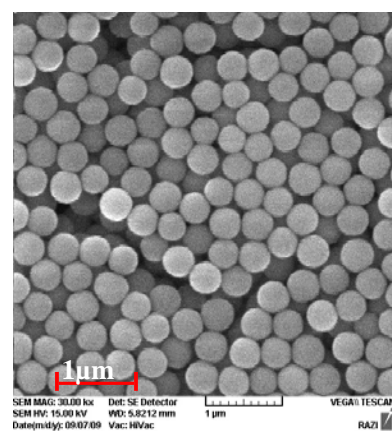
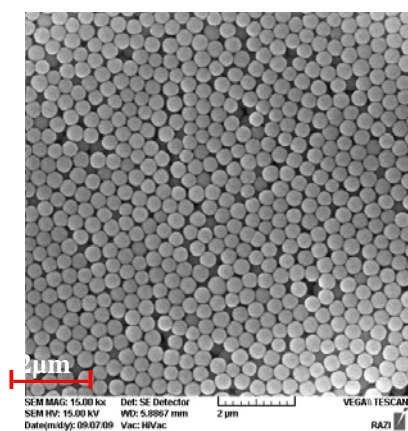
شکل ۳- نانو ذرات سیلیس تشکیل شده در نمونه‌ای بدون آمونیاک، اما در محدوده‌ی pH قلیایی (این نمونه حاوی NaOH است) نانو ذرات سیلیس بدون شکل مشخص که به صورت دسته‌های تراکنده‌ای تشکیل شده اند (بزرگنمایی راست ۲۵۰۰ و چپ ۵۰۰).



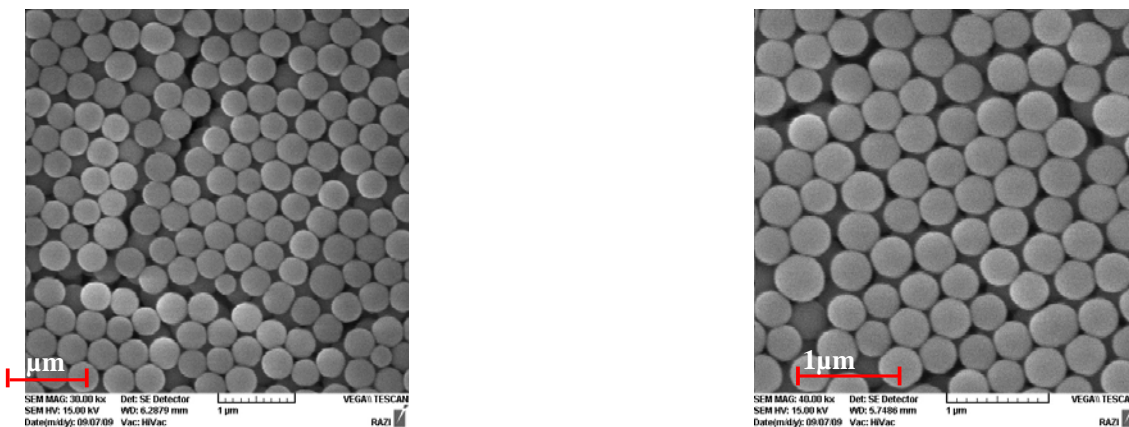
شکل ۴- تصویر SEM از لایه‌های ترک خورده‌ی سیلیس زمانی که pH سیستم با اسید نیتریک در محدوده‌ی ۳-۲ تنظیم شده بود.



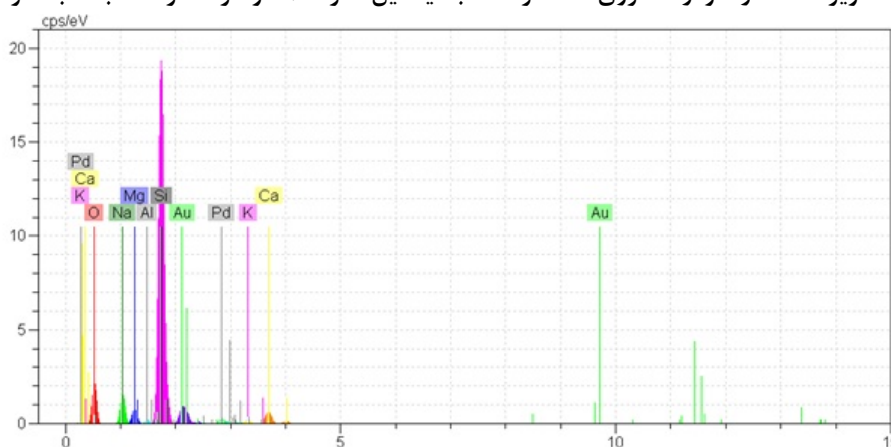
شکل ۵- تصویر SEM از نانو ذرات کروی کاملاً تراکنده با میانگین قطر ۱۰۰ نانومتر سنتز شده با نسبت ترکیب N1.



شکل ۶- تصویر SEM از نانو ذرات کروی کاملاً تراکنده با میانگین قطر ۲۰۰ نانومتر سنتز شده با نسبت ترکیب N2.

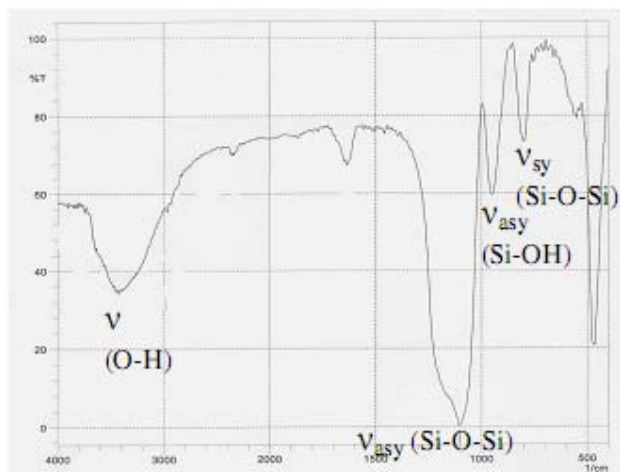


شکل ۷- تصویر SEM از نانوذرات کروی کاملاً تراکنده با میانگین قطر ۳۰۰ نانومتر سنتز شده با نسبت ترکیب N3.

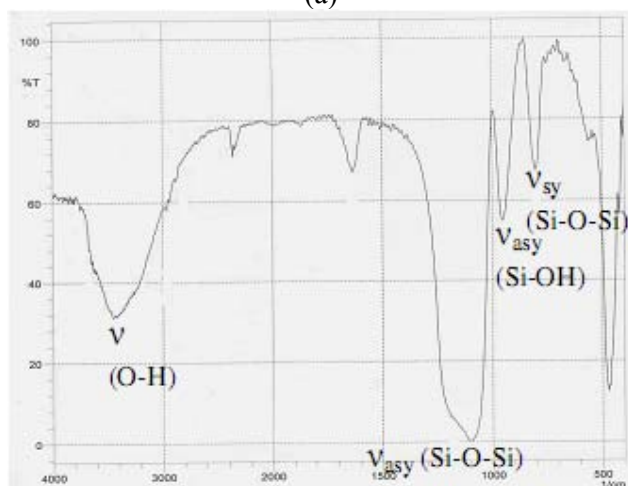


عنصر	Series	unn. C norm. C [Wt.-%] Atom. C	[Wt.-%]	[At.-%]
اکسیژن	K series	۲۴/۸۹	۲۶/۳۱	۴۲/۴۱
سدیم	K series	۴/۱۹	۴/۴۲	۴/۹۶
منیزیم	K series	۱/۹۲	۲/۰۳	۲/۱۵
آلومینیوم	K series	۰/۴۸	۰/۵۱	۰/۴۹
سیلیسیم	K series	۴۶/۲۷	۴۸/۹۰	۴۴/۹۰
پتاسیم	K series	۰/۸۰	۰/۸۴	۰/۵۵
کلسیم	K series	۳/۷۰	۳/۹۲	۲/۵۲
پالادیم	L series	۲/۶۳	۲/۷۸	۰/۶۷
طلا	M series	۹/۷۴	۱۰/۲۹	۱/۳۵
		۹۴/۶		جمع

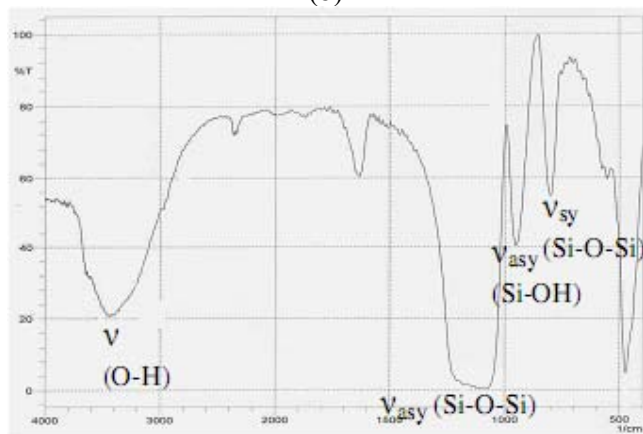
شکل ۸- طیف EDX و داده‌های آنالیز عنصری مربوط به نانو ذرات کروی شکل سیلیس کاملاً پراکنده سنتز شده به روش سل-ژل.



(a)



(b)



(c)

شکل ۹- نتیجه‌ی آنالیز FTIR برای نانو ذرات کروی سیلیس سنتز شده به روش سل-ژل (a) نمونه N3، (b) نمونه N2 و (c) نمونه N1

