

سنتر صوت شیمیایی، مشخصه یابی و کاربرد اکسیدهای فلزی نانومتخلخل

مهرناز قراگوزلو

تهران، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، گروه پژوهشی نانوفناوری

پيام‌نگار: gharagozlou@icrc.ac.ir

چکیده

اکسیدهای فلزی نانومتخلخل دسته مهمی از مواد متخلخل را شامل می‌شوند. به کمک روشهای مختلف می‌توان سطح ویژه آنها را افزایش داده و تخلخل‌هایی منظم با هندسه خاص و یکسان و با ابعاد از پیش تعیین شده برای کاربردهای مورد نیاز مانند جداسازی مولکولی در غشاهای، انتخاب مولکولی با دقت بالا در فرایندهای کاتالیزوری و دیگر کاربردهای مربوط به سطح تهیه نمود. مواد نانومتخلخل با روشهای متداول شامل هیدرولیز پیش ماده‌های معدنی (معمولاً آلوکسید^۱ فلزات) در محیط اسیدی، بازی و یا خنثی در حضور ماده فعال سطحی به عنوان ترکیب آلی شکل دهنده ساختار تهیه می‌شوند. اخیراً ثابت شده است که کاربرد روش صوت شیمی در سنتر اکسیدهای فلزی نانومتخلخل اثرات چشمگیری ایجاد می‌نماید. این روش زمان سنتر را تا چندین برابر کاهش می‌دهد و همچنین ساختارهای بسیار پایدار با سطح ویژه افزایش یافته ایجاد می‌کند. نتایج آزمایشگاهی بسیار خوبی در زمینه استفاده از صوت شیمی در تهیه اکسیدهای فلزی نانومتخلخل نظیر تیتانیم اکسید، سیلیس، زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ) و اکسیدهای آهن به دست آمده است. در این مقاله، سنتر صوت شیمیایی، مشخصه یابی و کاربرد اکسیدهای فلزی نانومتخلخل به روش شکل دهی با مواد فعال در سطح بیان می‌شود. در انتها تکدماهای جذب-واجذب، توزیع اندازه منافذ و کاربردهای اکسیدهای فلزی نانومتخلخل Co_3O_4 و Fe_2O_3 و SnO_2 مقایسه می‌شوند.

کلمات کلیدی: سنتر صوت شیمیایی، مواد نانومتخلخل، اکسیدهای فلزی، ماده فعال در سطح

۱- مقدمه

۲۵ کیلوهرتز در نظر گرفته می‌شود. نقطه مقابل این امواج، امواج فرصوت یا (مادون صوت) هستند که دارای فرکانس زیر حد پایین فرکانس شنوایی انسان (حدود ۲۰ هرتز) می‌باشند. امواج صوتی، امواج مکانیکی طولی هستند و قادرند در جامدات، مایعات و گازها منتشر شوند. ذرات مادی منتقل کننده این امواج، در راستای انتشار موج، نوسان می‌کنند [۱].

امواج فراصوت در موارد متنوعی نظیر صنایع غذایی، نانومواد، پزشکی، الکتروشیمی، محیط زیست، طراحی راکتورها و ... دارای

صوت شیمی^۲ از تلفیق شیمی و امواج اولتراسوند^۳ (فراصوت) حاصل شده است. فراصوت به آن دسته از امواج صوتی گفته می‌شود که فرکانس آنها بیشتر از بازه فرکانس شنوایی انسان است. بازه فرکانس شنوایی افراد متفاوت است و با بالا رفتن سن این بازه کاهش می‌یابد، ولی معمولاً بالاترین فرکانس شنوایی انسان حدود ۲۰ و یا

1. Alkoxide
2. Sonochemistry
3. Ultrasound

پاک‌کنندگی محلول‌های شیمیایی است. هنگامی که موج فراصوت از محلول تمیز کننده عبور می‌کند در آن حباب‌های میکروسکوپی از بخار ایجاد می‌شود. این حباب‌ها در هر ثانیه تقریباً ۲۰۰۰۰ مرتبه تشکیل شده و از بین می‌روند. در اثر این پدیده، فشار موضعی به حدود ۱۰۰۰ psi می‌رسد و حرارت زیادی تولید می‌شود. حباب‌های تولید شده به سطح قطعه ضربه زده و کلیه آلودگی‌های سطح، روغن، گریس و براده‌ها را پاک می‌کنند.

مواد نانومتخلخل در دهه ۱۹۹۰ کشف شدند و از آن پس کاندیدای مناسبی برای پژوهش‌های علمی محسوب می‌شوند [۲]. مواد نانومتخلخل کاربرد ویژه‌ای در فیلتراسیون^۱ (صاف کردن) در سطح اتمی و مولکولی دارند. این مواد منافذی تو در تو دارند و منافذشان یک الگوی تکرار انتقالی در فضای سه بعدی دارد. جامدات نانومتخلخل می‌توانند ترکیبات گوناگونی نظیر کربن، سیلیسیم، سیلیکات‌ها، پلیمرها، سرامیک‌ها، فلزات و ترکیبات آلی-فلزی داشته باشند. بسیاری از مواد متخلخل از نظر ترمودینامیکی پایدار نیستند و به محض این‌که بر انرژی جنبشی مرزها غلبه شود، از بین می‌روند. به عنوان مثال، سیلیکات متخلخل، ماده‌ای نیمه‌پایدار است که با افزایش دما و رسیدن به نقطه ذوب، ذرات اولیه آن در شبکه ذوب می‌شوند. در این مرحله، جدایش فلزات اتفاق می‌افتد و یک فاز سیلیکاتی نانومتخلخل ایجاد می‌شود. کنترل انرژی فصل مشترک و وضعیت نیمه‌پایدار حفرات نانومقیاس در هنگام ایجاد مواد نانومتخلخل از اهمیت خاصی برخوردار است.

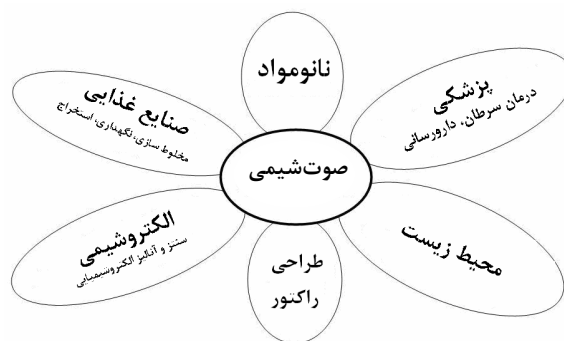
مواد نانومتخلخل را می‌توان بر اساس دو معیار اصلی دسته‌بندی کرد:

الف) طبقه‌بندی به وسیله اندازه منافذ: موادی با حفره‌های ریز (اندازه حفره‌های صفر تا ۲ نانومتر)، موادی با حفره‌های متوسط (اندازه حفره‌های ۲ تا ۴۰ نانومتر)، موادی با حفره‌های درشت (اندازه حفره‌های بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر)

ب) طبقه‌بندی بر اساس شبکه مواد: یکی از مهم‌ترین اهداف در زمینه مواد نانومتخلخل دست یافتن به ترکیبی شیمیایی با یک دسته منافذ در ساختار می‌باشد و این امر موجب می‌شود که مواد به دو دسته معدنی و آلی (مانند پلیمرها) تقسیم شوند.

اصلی‌ترین کاربرد مواد نانومتخلخل، سبک‌سازی مواد معدنی است به

کاربرد می‌باشند (شکل (۱)). در کاربردهای صنعتی، آزمون فراصوت یکی از روش‌های آزمون‌های غیر مخرب است. در این روش، امواج فراصوت با فرکانس بالا و با دامنه کم به داخل قطعات فرستاده می‌شوند. این امواج پس از برخورد به هر گسستگی بازتابیده می‌شوند. از روی دامنه و زمان بازگشت این امواج می‌توان به مشخصه‌های این گسستگی پی برد.

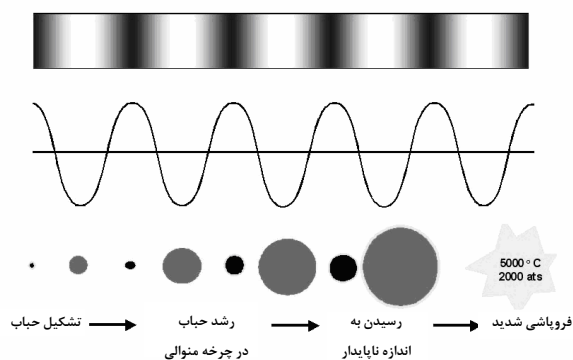


شکل ۱- کاربردهای صوت شیمی در زمینه‌های مختلف

از دیگر کاربردهای صوت شیمی می‌توان به اندازه‌گیری ضخامت و تشخیص عیوب موجود در قطعات اشاره کرد. یکی از امتیازات مهم این روش، توانایی آن در تشخیص عیوب بسیار کوچک به علت فرکانس بالای این امواج و در نتیجه طول موج بسیار کوچک آنهاست. در سامانه‌های امنیتی اماکن و خودروها از حسگر فراصوت برای تشخیص حرکت اشیاء به وفور استفاده می‌شود. از این سیستم برای کنترل سرعت خودروها نیز استفاده می‌گردد. در کشتی‌ها و زیر دریایی‌ها از این سیستم برای کنترل عمق دریا و پی بردن به وجود اشیاء داخل آب استفاده می‌شود. از رادارهای فراصوتی برای پی بردن به وجود اشیاء پرنده استفاده می‌گردد. عملیات فراصوتی بر روی مذاب، یک تکنولوژی جدید است که می‌تواند در بهبود کیفیت قطعه‌ها نقش بسیاری داشته باشد. تحقیق‌ها نشان داده‌اند که میدان امواج فراصوت، با ایجاد یک پدیده فیزیکی به نام حفره‌زایی، بر عملیات ذوب و همچنین فرایندهای حین انجماد از قبیل جوانه‌زنی، نفوذ و... تاثیر گذاشته و با حذف یا کاهش عیوب مرسوم در ریخته‌گری از قبیل حفره‌های گازی، جدایش‌ها و ناخالصی‌های بین فلزی خشن، باعث بهبود قابل توجه کیفیت محصولات تولیدی می‌شود. یکی دیگر از کاربردهای اصلی فراصوتی تقویت اثر

1. Filtration

واکنش پذیری شیمیایی تاثیر گذار است. در پدیده حفره‌زایی که در شکل (۲) نشان داده شده است، امواج فراصوت باعث تراکم مولکول‌های مایع می‌شوند که این امر منجر به تولید حباب‌هایی می‌شود که به سمت بالا حرکت می‌کنند. این حباب‌ها به بالا رفتن خود ادامه می‌دهند تا جایی که قادر به حفظ تراکم خود نباشند و از داخل می‌ترکند. با ترکیدن حباب‌ها، سیال احاطه‌کننده به سمت فضای خالی ایجاد شده هجوم می‌برد.



شکل ۲- طرح‌واره پدیده حفره‌زایی در اثر استفاده از امواج فراصوت

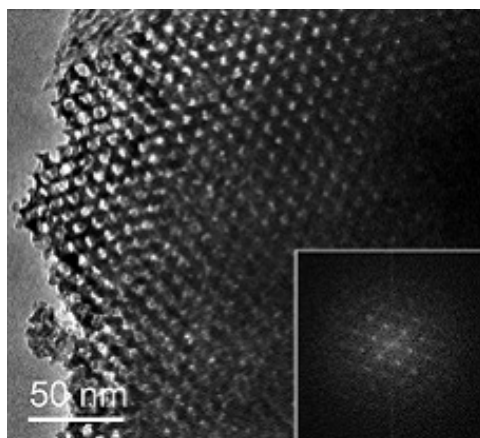
حفره‌زایی با به کار بردن امواج فراصوت با شدت بالا در مایعات از طریق تحمیل فشار سینوسی بر فشار ثابت محیطی ایجاد می‌شود. موج صوتی پراکنده شده در مایع، شامل امواج متراکم تناوبی با جریان فراصوت می‌باشد. میکروحباب‌های تشکیل شده، در اثر چرخه تراکم امواج فراصوت به شدت متلاشی می‌شوند. در طی چرخه تراکم، دمای حباب‌ها تا ۵۰۰۰ کلوین تخمین زده شده است که امواج ضربه‌ای با انرژی بالا با فشار چندین هزار اتمسفر ایجاد می‌کند [۱]. نتیجه نهایی دمای بالا انجام یک واکنش شیمیایی است. فشار بالا عاملی است برای افزایش تعداد برخورد مولکول‌ها، بالا بردن تحرک مولکول‌ها و کاهش حجم کل که باعث واکنش پذیری شیمیایی بالا می‌شود. وقتی موج به داخل مایع فرستاده می‌شود مولکول‌ها نزدیک هم قرار می‌گیرند و فشار مثبت ایجاد می‌شود و بلافاصله فشار منفی به وجود می‌آید و مولکول‌ها از هم دور می‌شوند و در نتیجه منطقه‌ای مثل خلاء بوجود می‌آید و در آن منطقه اگر ماده، حاوی گاز محلول باشد گاز آزاد می‌شود.

گونه‌ای که پایداری این ترکیبات شیمیایی را حفظ می‌کند و افزایش نیز می‌دهد. به عنوان مثال، آئروژل‌ها مواد نانومتخلخل فوق‌العاده سبک هستند و می‌توانند تا ۱۰۰ برابر وزن خودشان را به راحتی تحمل کنند. مساحت سطحی یک جامد، پس از نانومتخلخل شدن افزایش می‌یابد و این امر سبب بهبود خواص کاتالیزگری، جذبی و جذب سطحی آن می‌گردد. مساحت سطحی جامدات نانومتخلخل اغلب در حد چند صد مترمربع بر گرم است. با توجه به جذب سطحی بالای این مواد، می‌توان از آن‌ها به عنوان سرندهای مولکولی نیز استفاده کرد. در این صورت، این مواد با واکنش‌های سطحی، برخی از مولکول‌ها را جدا می‌کنند. مواد نانومتخلخل به دلیل سطح آزاد بالایی که دارند می‌توانند در واکنش‌های کاتالیزی نیز نقش مهمی داشته باشند.

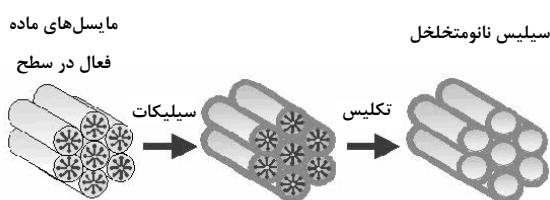
بهترین روش تولید تمام انواع مواد نانومتخلخل، قالب‌بندی است. به این ترتیب که یک ترکیب آلی (و گاهی اوقات معدنی) به عنوان نگهدارنده عمل می‌کند که در مراحل بعدی به صورت یک حفره در مواد نانومتخلخل درمی‌آید. قالب‌بندی، امکان کنترل توزیع اندازه و گاهی شکل منافذ را ممکن می‌سازد. از روش سل-ژل نیز می‌توان در ساخت مواد مبتنی بر ژل سود جست، مانند آئروژل‌ها که از انتشار یک گاز در یک ژل، به جامدی بسیار سبک (گاهی فقط چهار برابر سنگین‌تر از هوا) تبدیل می‌شود. روش‌های مرسوم لیتوگرافی و تلفیق لیتوگرافی نرم با حکاکی نیز، می‌توانند مواد نانومتخلخل ایجاد نمایند. به عنوان مثال، روش پرتو یونی به خوبی حفره‌های بزرگ و کوچک تولید می‌کند. روش دیگر، کنترل اندازه حفره‌ها در غشاهاست که در اواخر سال ۲۰۰۰ پدید آمد. در این روش، پرتو فرابنفش، مولکول‌ها را در لایه نازکی از سیلیکات خودآرا شده با ساختار متناوب، در هم می‌شکند. با قرار گرفتن محصول به دست آمده در معرض نور، جامد شدن سیلیس مطابق الگوی متناوب رخ می‌دهد. تغییر تابش نور به نحو بسیار منطقی اندازه حفره‌ها را تغییر می‌دهد [۲].

۲- مکانیسم عمل و خواص امواج فراصوت

استفاده از امواج فراصوت از دهه ۱۹۷۰ مورد توجه قرار گرفته است. با وجود این تحقیق‌های گسترده در این ارتباط، بیشتر در سالهای اخیر متمرکز شده است. نیروی فراصوت از طریق اثر حفره‌زایی در



شکل ۳- تصویر TEM سیلیس نانومتخلخل با قطر منافذ در محدوده ۲ تا ۵۰ نانومتر [۲]



شکل ۴- مراحل تهیه سیلیس نانومتخلخل با استفاده از مواد فعال در سطح

مواد فعال در سطح معمولاً ترکیبات آلی ای هستند که دارای گروههای آگریز با نقش دم و دنباله و گروههای آبدوست با نقش سر هستند بنابراین معمولاً به طور ناچیز در آب و حلالهای آلی حل می‌شوند. مواد فعال در سطح کشش سطحی آب را بوسیله جذب سطحی فصل مشترک هوا - آب کاهش می‌دهند و باعث کاهش کشش فصل مشترک آب و روغن بوسیله جذب سطحی فصل مشترک مایع-مایع می‌شوند. تعداد زیادی از مولکول‌های مواد فعال در سطح می‌توانند در تودهٔ محلول به هم وصل شوند و تشکیل توده‌ای به نام مایسل^۳ دهند. وقتی مایسل‌ها شروع به تشکیل شدن کردند دم آنها تشکیل یک هسته مانند یک قطره روغن می‌دهد و سر یونی آنها یک پوسته بیرونی می‌سازد که تماس مطلوب با آب را بهبود می‌بخشد. چگونگی فعل و انفعالات بین پیش ماده معدنی با مواد فعال در سطح عملکردی است که برای آن مدل‌های مختلفی

با عبور جریان الکتریکی از برخی پیزوسرامیک‌ها^۱، امواج فراصوت به وجود می‌آید. این پیزوسرامیک‌ها به صورت سری روی پایه مخزن فراصوتی قرار گرفته‌اند. عبور جریان الکتریکی از این اجزای کریستالی موجب می‌شود تا آنها ۴۰ هزار بار در ثانیه مرتعش شوند. به این ترتیب، انرژی الکتریکی به انرژی صوتی تبدیل می‌شود. با استفاده از امواج فراصوت، تبدیل شدن یک جسم به ذرات بسیار ریز امکان پذیر است. امواج فراصوت می‌توانند ساختمان فیزیکی بعضی از اجسام، بخصوص مایعات را تغییر دهند و آن را به صورت ذرات ریز درآورند. به وسیله امواج فراصوت می‌توان مایعات مخلوط نشدنی (مانند آب و روغن) را به صورت ریز در آورده آنها را باهم مخلوط کرد و بدین ترتیب از آنها امولسیون تهیه نمود. امواج فراصوت دارای خواص متعدد دیگری نیز هستند. مثلاً به وسیله این امواج می‌توان از محلولهای فلزی مختلف که در اثر الکترولیز رسوب می‌دهند، محلول کلونیدی آن فلز را بدست آورد. بدین طریق که محلول الکترولیتی را در میدان امواج فراصوت قرار می‌دهند تا در اثر پرتاب ذرات، از رسوب کردن آن جلوگیری شود.

۳- اکسیدهای فلزی نانومتخلخل

پس از اولین گزارش از منافذ سیلیس شش وجهی^۲ [۳] که به MCM-41 معروف است، مواد نانومتخلخل بسیاری با اشکال متفاوت گزارش شده‌اند. مهم‌ترین شکل‌ها برای سیلیس به جز MCM-41 عبارتند از مکعبی MCM-48 [۴] و ورقه‌ای MCM-50 [۵]. مواد نانومتخلخل به دلیل دارا بودن کاربردهای تجاری در کاتالیزورها و جداسازی شیمیایی، مورد توجه پژوهشگران هستند و تحقیقات زیادی در زمینه سنتز، شناسایی و فراروش این ترکیبات انجام شده است [۶].

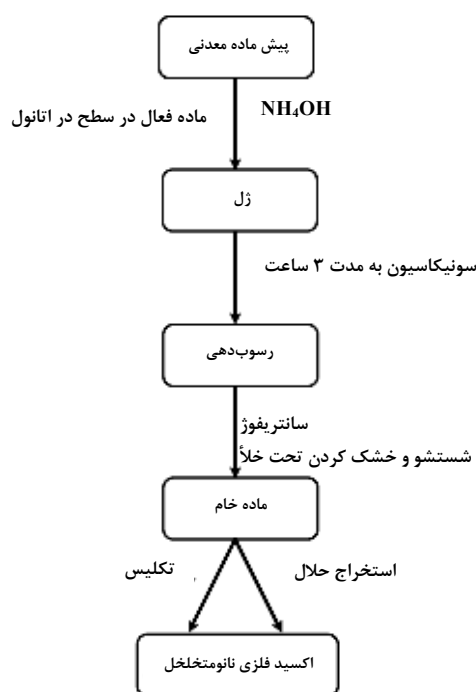
اکسیدهای فلزی نانومتخلخل با روشهای معمول نظیر هیدروترمال سنتز می‌شوند. اکثر این روشها بر پایه حضور مواد فعال در سطح (شکل (۴)) در محلولها باعث تشکیل مزوساختارهای معدنی از پیش ماده‌های معدنی قابل انحلال می‌شوند. ترکیبات فعال در سطح دارای سر آبدوست و قسمت انتهایی بلند آگریز در داخل همان مولکول هستند و به صورتی قرار دارند که کمترین تماس بین این دو قسمت برقرار است.

3. Micelle

1. Piezoceramic
2. Hexagonal

۴- استفاده از صوت‌شیمی در سنتز ترکیبات نانومتخلخل

طرح‌واره کلی برای سنتز اکسیدهای فلزی نانومتخلخل به روش صوت‌شیمی در شکل (۵) نشان داده شده است. در این مقاله از روش شکل دهی با مواد فعال در سطح برای تهیه اکسیدهای نانومتخلخل در محیط بازی استفاده شده است. پیش ماده معدنی، مواد فعال در سطح، pH مخلوط واکنش و سطح ویژه اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های مختلف در جدول (۱) آورده شده است.



شکل ۵- طرح‌واره روش تهیه اکسیدهای فلزی نانومتخلخل با استفاده از روش صوت‌شیمی

در یک آزمایش نوعی، ماده فعال در سطح در بالن ۱۰۰ میلی لیتری سونیکاسیون در حداقل مقدار اتانول حل شد. مقدار مورد نیاز از پیش ماده معدنی به محلول حاوی ماده فعال در سطح اضافه گردید و سپس بالن سونیکاسیون با آب مقطر دوبار تقطیر شده پر شد [۲۲-۱۵]. pH محلول با استفاده از NH_4OH در مقادیر ذکر شده در جدول (۱)، ثابت نگه داشته شد. سپس زل برای مدت ۳ ساعت تحت اثر امواج فراصوت قرار گرفت. رسوب به دست آمده سانتریفوژ گردید و سپس شسته و خشک شد. ماده فعال در سطح به وسیله

ایجاد شده است. نوع برهم کنش بین پیش ماده معدنی با مواد فعال در سطح به عنوان یک تفاوت شاخص در میان روشهای مختلف سنتز و نیز تشکیل دسته خاصی از مواد نانومتخلخل حاصل، مهم و قابل توجه است [۵].

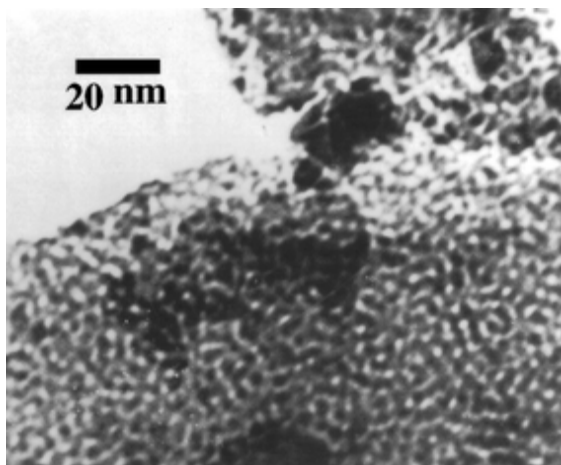
بنا به دلایل ذکر شده تلاش شده است تا از روش صوت‌شیمی برای به دست آوردن اکسیدهای فلزی نانومتخلخل استفاده شود. صوت‌شیمی در مکانیسم تشکیل مزوساختارها تاثیر نمی‌گذارد بلکه سرعت‌ها را افزایش می‌دهد. سرعت یک واکنش، روند تبدیل مواد واکنش دهنده به محصول را در مدت معینی نشان می‌دهد. سرعت واکنشها یکی از مهمترین بحثها در سینتیک شیمیایی است. شیمیدانها همیشه دنبال راهی هستند که سرعت واکنش مفید را بالا ببرند تا در زمان کوتاه، بازدهی بالایی داشته باشند و یا در پی راهی برای کاهش سرعت یا متوقف ساختن برخی واکنشهای مضر هستند.

مزیت اساسی استفاده از روش صوت‌شیمی برای تهیه اکسیدهای فلزی نانومتخلخل این است که مدت کل فرایند را تا چندین برابر کاهش می‌دهد. مشاهده شده است که این روش در مقایسه با روشهای متداول دیگر که نیازمند ۴۸-۷۲ ساعت زمان هستند، تنها نیازمند ۳ ساعت وقت است. به علاوه در مورد MCM-41 ثابت شده است که نمونه سنتز شده با استفاده از صوت‌شیمی، پایداری ترمودینامیکی بیشتری از نمونه سنتز شده به روش سل-ژل دارا می‌باشد. این پایداری به دیواره‌های نازکتر در نمونه صوت‌شیمی نسبت داده شده است [۱۰-۷].

سنتز اکسیدهای فلزی نانومتخلخل با استفاده از روش صوت‌شیمی شامل سیلیس، تیتانیم اکسید و YSZ گزارش شده است [۱۱]. یکی از نتایج مهم مربوط به سطح ویژه $850 \text{ (m}^2/\text{g)}$ است که برای تیتانیم اکسید نانومتخلخل به دست آمده است [۹].

در این مقاله نتایج استفاده از صوت‌شیمی برای تهیه اکسیدهای فلزات واسطه نظیر نیکل [۱۲]، کبالت [۱۲]، آهن [۱۳] و همچنین قلع [۱۴] ارائه شده است. در تمامی موارد، سطح ویژه این اکسیدهای فلزی کمتر از تیتانیم است اما سطح ویژه به دست آمده با نتایج به دست آمده برای اکسیدهای نانومتخلخل نیکل، کبالت، آهن و قلع سنتز شده توسط روشهای دیگر، مقایسه شده و بهبود یافته است.

تکلیس و یا استخراج حلال خارج می‌شود. مقدار خروج ماده فعال در سطح به وسیله طیف‌بینی IR و بررسی پیک در محدوده $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه CH_2 زنجیره آلکیلی، و همچنین، به وسیله آنالیز حرارتی (TGA) مقدار کاهش وزن ماده فعال در سطح کنترل می‌شود. در روش آنالیز حرارتی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ماده به عنوان تابعی از دما یا زمان معرفی می‌شود و در این حالت، نمونه را در معرض یک برنامه حرارتی قرار می‌دهند. شناسایی اکسیدهای فلزی نانومتخلخل، قبل و بعد از خروج ماده فعال در سطح به وسیله اندازه‌گیری پراش اشعه X صورت می‌گیرد [۲۲].



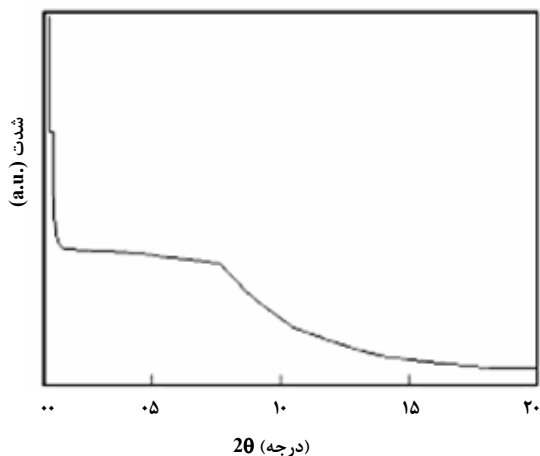
شکل ۶- تصویر TEM مربوط به NiO گرم شده تا دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت [۲۲]

برای سنتز اکسیدهای فلزی نانومتخلخل معمولاً از آلکوکسید فلزات به عنوان پیش ماده معدنی استفاده می‌شود. به دلیل الکترونگاتیوی کمتر فلزات واسطه در مقایسه با سیلیسیم، آلکوکسیدهای آنها واکنش هسته دوستی نظیر هیدرولیز و تراکم را به آسانی تحمل می‌کنند [۲۱]. این امر می‌تواند دلیلی باشد برای آنکه در اکثر موارد تلاشها در زمینه سنتز اکسیدهای نانومتخلخل فلزات واسطه با استفاده از آلکوکسیدها به عنوان پیش ماده ناموفق بوده است. صرف نظر از آن، آلکوکسیدها به عنوان پیش ماده، گران هم هستند. بنابراین پیش ماده‌های معدنی دیگر نظیر $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ با نتایج رضایتبخشی برای سنتز اکسیدهای فلزی نانومتخلخل NiO و Co_3O_4 آزمایش شده‌اند. مزو ساختار برای هر دو نمونه تا دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس پایدار بود. سطح ویژه اکسیدهای فلزی نانومتخلخل NiO و Co_3O_4 پس از حذف ماده فعال در سطح با تکلیس در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به ترتیب

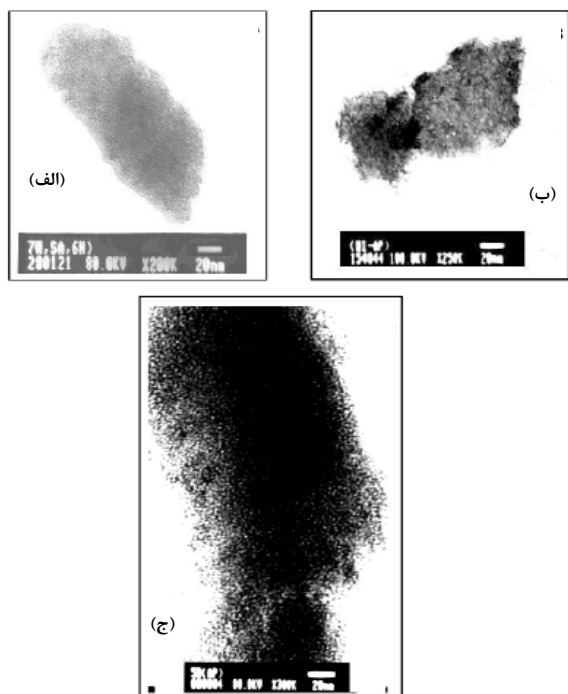
جدول ۱- شرایط واکنش‌ها شامل پیش ماده معدنی، مواد فعال در سطح استفاده شده، pH مخلوط واکنش و سطح ویژه اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های مختلف اکسیدهای فلزی

اکسید فلزی	پیش ماده معدنی	ماده فعال در سطح	pH	سطح ویژه (m^2/g)
آهن (III) اکسید	آهن (III) اتوکسید	ستیل تری‌متیل آمونیم برمید	۱۰/۶	۲۷۴
کبالت (III,II) اکسید	کبالت استیل استونانو	اکتادسیل آمین	۸/۵	۷۲
نیکل (II) اکسید	نیکل سولفات	ستیل تری‌متیل آمونیم برمید	۹/۰	۱۰۴
کبالت (III,II) اکسید	کبالت استات	ستیل تری‌متیل آمونیم برمید	۹/۰	۷۰
قلع (IV) اکسید	قلع اتوکسید	ستیل تری‌متیل آمونیم برمید	۱۰/۰	۱۵۶

این منافذ بسیار بی نظم و شبیه کرم خوردگی است. بنابراین بررسی مستقیم نیز شکل‌های منافذ با نظم کمتر را تایید می‌کند که فرضیه الگوی XRD با زاویه کوچک برای این مواد را محتمل‌تر می‌سازد.



شکل ۷- الگوی XRD با زاویه کوچک برای ترکیب SnO_2 نانومتخلخل [۹]



شکل ۸- تصاویر TEM برای Fe_2O_3 نانومتخلخل پس از استخراج حلال (الف)، NiO نانومتخلخل (ب) و SnO_2 نانومتخلخل (ج) [۹]

۵- ارزیابی تشکیل اکسیدهای فلزی نانومتخلخل

به منظور ارزیابی تشکیل اکسیدهای فلزی نانومتخلخل از مراحل زیر استفاده می‌شود. بررسی الگوی حاصل از XRD با زاویه کوچک، اندازه‌گیری سطح ویژه و سپس بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام می‌گیرد. این سه روش مهم برای شناسایی مواد نانومتخلخل است. شکل پیکها در تفرق پرتو X با زاویه کوچک (SAXS) دلیلی برای تشکیل منظم منافذ است. در نمونه‌های تهیه شده افزایش تقریبی ۷-۲ درجه (مقادیر ۲۰) در پیک‌های XRD مشاهده شد (شکل ۷). افزایش شدید در شدت پیک‌های XRD پس از خروج ماده فعال در سطح مشاهده می‌شود ولی پیک جدیدی حاصل نمی‌گردد. عدم حضور پیک در XRD با زاویه کوچک به دلیل عدم وجود نظم طولانی منافذ است و در نتیجه نظم منافذ محدود به یک محدوده کوچک و باریک است.

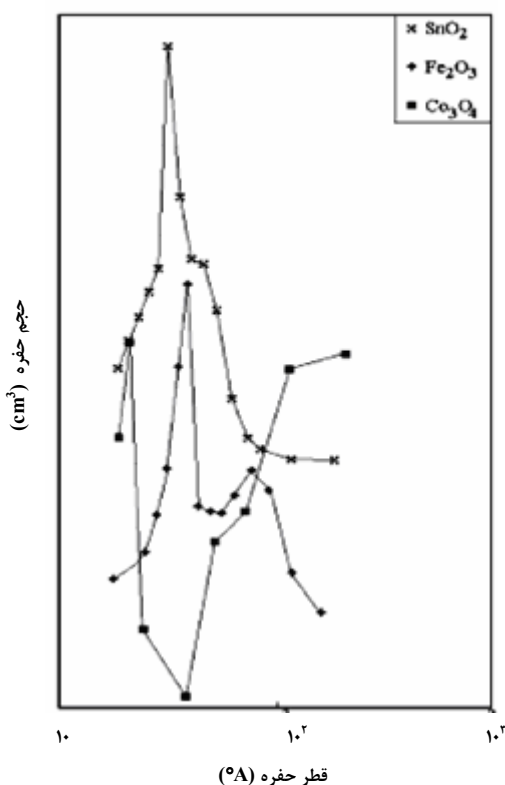
نظم کمتر در این ساختارهای متخلخل ممکن است به دلیل برهمکنش‌های الکتروستاتیک ضعیفتر بین ماده فعال در سطح و گونه‌های معدنی تهیه شده در مقایسه با ساختار MCM-41 باشد. اجزای معدنی با سر آب دوست مواد فعال در سطح بر هم کنش کرده و در یک ساختار جامد پیوسته متراکم می‌شوند. از طرف دیگر اندازه بزرگتر اجزای معدنی فلزی در مقایسه با سیلیکات ممکن است تشکیل کامل ساختار شبکه آلی-معدنی را محدود سازد و باعث مزوساختارهایی با نظم کمتر شود.

احتمال دوم، سرعت بالای واکنش است. گزارش شده است که سرعت پایین واکنش هیدرولیز باعث نظم‌دهی و ترتیب بندی بهتر مزو ساختارها می‌شود [۵]. دماهای موضعی بالا که در اثر متلاشی شدن حباب‌ها ایجاد می‌شود باعث افزایش سرعت واکنش می‌گردد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که احتمال اول، قابل قبولتر است زیرا سیگنالهای XRD با زاویه کوچک در مورد دیگر اکسیدهای فلزی نیز، با وجود دارا بودن سرعت‌های بالای واکنش، دیده شده است [۹].

روش بسیار مهم دیگر برای شناسایی اکسیدهای فلزی نانومتخلخل، بررسی مستقیم ساختار منافذ با استفاده از TEM است. تعدادی از تصاویر TEM مربوط به نمونه‌های تهیه شده در شکل (۸) نشان داده شده است. میانگین اندازه این ذرات اکسیدی ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر با تعداد زیادی منافذ کوچک به قطرهای ۲ تا ۵ نانومتر است. شکل

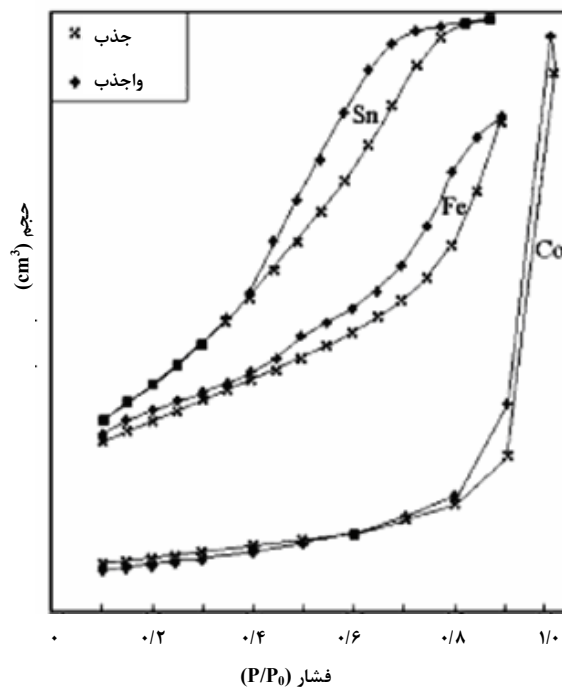
تعیین می‌شود [۱۵]. همچنین این نمودارها تایید می‌کنند که پیکهای شاخص در محدوده نانومتخلخل هستند که در شکل (۱۰) آورده شده است. سطح ویژه محاسبه شده نیز در جدول (۱) داده شده است.

همانطور که از تکدمای جذب-واجذب انتظار می‌رود، SnO_2 و Fe_2O_3 دارای سطح ویژه بیشتری در مقایسه با NiO و Co_3O_4 می‌باشند. ساختار متخلخل نسبتاً بهتر در Fe_2O_3 و SnO_2 که در منحنی هیستریزس جذب-واجذب نوع H_2 نیز مشاهده شد ممکن است دلیلی برای سطح ویژه بیشتر در مورد این دو ترکیب باشد. بزرگترین سطح ویژه برای Fe_2O_3 مشاهده شد که پس از استخراج کامل حلال به $274 \text{ (m}^2/\text{g)}$ رسیده است. بر خلاف Fe_2O_3 که استخراج حلال بزرگترین سطح ویژه را به دست می‌دهد، بزرگترین سطح ویژه برای SnO_2 پس از ۲ ساعت تکلیس در دمای 300°C درجه سلسیوس مقدار $156 \text{ (m}^2/\text{g)}$ اندازه‌گیری شده است. سطح ویژه کامپوزیت SnO_2 با مواد فعال در سطح، پس از ۱۲ ساعت استخراج حلال، فقط $92 \text{ (m}^2/\text{g)}$ بوده است.



شکل ۱۰- توزیع اندازه منافذ برای مواد نانومتخلخل SnO_2 , Fe_2O_3 و Co_3O_4 [۱۵]

سومین روش مهم برای شناسایی مواد نانومتخلخل، نقشه برداری از توزیع اندازه منافذ به وسیله جذب فیزیکی گازهای N_2 , O_2 , Ar است. تکدمای جذب - واجذب N_2 در دمای 77°K کلونین برای این اکسیدهای فلزی به دست آمد (شکل (۹)). نتایج نشان داد که بر اساس طبقه بندی IUPAC تکدماها برای SnO_2 و Fe_2O_3 از نوع H_2 بوده در حالی که برای Co_3O_4 و NiO با نوع H_3 مطابقت دارد [۱۵]. حضور منحنی هیستریزس نوع H_2 نشان می‌دهد که شعاع موثر تکه‌های نانومتخلخل به صورت نا همگن توزیع شده‌اند و شعاع موثر مدخل باریک ورودی اندازه یکسانی دارد. در صورتی که منحنی هیستریزس نوع H_3 اغلب مربوط به انبوهه‌ها^۴ یعنی ذراتی است که به سستی به یکدیگر متصلند و دارای ساختار متخلخل درز مانند می‌باشند.



شکل ۹- تکدمای جذب-واجذب برای مواد نانومتخلخل SnO_2 , Fe_2O_3 و Co_3O_4 [۱۵]

توزیع اندازه منافذ توزیع شده بر طبق روش برت-جوینر-هالند^۴ (BJH) و با استفاده از معادله هالسی^۵ برای ضخامت چند لایه‌ای

1. Isotherm
2. Hysteresis
3. Aggregates
4. Berrett-Joyner-Halend
5. Halsey

۶- کاربردهای مواد نانومتخلخل تهیه شده

از مواد نانومتخلخل تهیه شده در کاتالیزورها و سلولهای خورشیدی بر پایه رنگدانه استفاده می‌شود. اگر از ترکیب نانومتخلخل Fe_2O_3 به عنوان کاتالیزگر در واکنش اکسایش سیکلوهگزان در شرایط ملایم استفاده شود درصد تبدیل بالای سیکلوهگزان به سیکلوهگزان و سیکلوهگزانول با انتخاب شوندهگی بالا را نشان می‌دهد. کاتالیزگرهای مختلفی بر پایه آهن شامل نانوذرات آهن [۱۶]، اکسید آهن [۱۷]، Fe_2O_3 [۱۶] و $Fe_{20}Ni_{18}$ ته‌نشین شده داخل منافذ تیتانیم اکسید نانومتخلخل [۱۸] برای انجام این آزمایش و مقایسه نتایج امتحان شده‌اند. در میان تمام این کاتالیزورها، Fe_2O_3 ته‌نشین شده داخل منافذ تیتانیم اکسید نانومتخلخل (شکل (۱۱)) بهترین نتیجه را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر ۲۵/۸ درصد از واکنشگر به محصول تبدیل شده است، در صورتی که نسبت سیکلوهگزانول به سیکلوهگزان موجود در محصول ۱:۱/۵ بوده است. خواص کاتالیزگر به عوامل زیادی نظیر اندازه ذرات، سطح ویژه و وضعیت مکانی سطح وابسته است. علت مشاهده بهترین نتیجه کاتالیزگری با استفاده از Fe_2O_3 نانومتخلخل، می‌تواند ناشی از مجموعه این عوامل باشد.

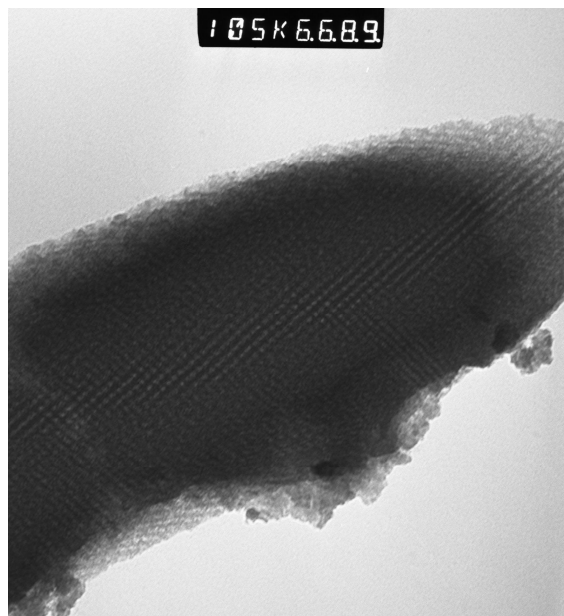
همچنین از NiO و Co_3O_4 متخلخل به عنوان کاتالیزگر برای همان واکنش استفاده شده است. تبدیل سیکلوهگزان به سیکلوهگزانول و سیکلوهگزانول با استفاده از کاتالیزگر Ni فقط به مقدار کمی صورت می‌گیرد. از طرفی کاتالیزگر متخلخل کبالت ۱۰ درصد، تبدیل سیکلوهگزان به سیکلوهگزانول و سیکلوهگزانول را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که از کاتالیزگرهای متعددی بر پایه کبالت شامل پودر کبالت، $Fe_{50}Co_{50}$ ، نانوذرات Co_3O_4 و $Fe-Co/TiO_2$ برای اکسایش سیکلوهگزان استفاده شده است [۱۷].

اگرچه عملکرد کاتالیزگرهای بر پایه کبالت به خوبی کاتالیزگرهای بر پایه آهن نیست، ولی از کبالت بی‌شکل برای اکسایش سیکلوهگزان در فشار ۴۰ اتمسفر اکسیژن (در دمای اتاق) استفاده شد و تبدیل ۴۱/۱ درصد به دست آمد [۱۶]. تحت شرایط ملایم، بیشترین تبدیل مشاهده شده برای آلیاژ $Fe-Co/TiO_2$ ، ۱۲/۵ درصد، با انتخاب‌گری بر حسب نسبت سیکلوهگزانول به سیکلوهگزانول ۱:۱ است. عملکرد کاتالیزگر نانومتخلخل Co_3O_4 ، با تبدیل ۱۰٪ و نسبت سیکلوهگزانول به سیکلوهگزانول ۱:۱/۵ قابل مقایسه است.

از SnO_2 متخلخل به عنوان ماده سازنده الکترود در سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه استفاده می‌شود. عملکرد این سلولها با استفاده از الکترودهای نیم‌رسانا با سطح ویژه بیشتر و شکاف نوار پهن‌تر به شدت بهبود می‌یابد. تاکنون بیشترین مطالعه بر روی الکترود نانومتخلخل TiO_2 که نیم‌رسانای با شکاف نوار پهن است و بیشترین کارایی تبدیلی انرژی را در سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه دارا می‌باشد انجام شده است [۱۹]. اگرچه در بعضی موارد، SnO_2 با وجود حساسیت کمتر، امتیازاتی در مقایسه با TiO_2 داشته است، به ویژه برای رنگدانه‌هایی که به دلیل ناهمخوانی انرژی نمی‌توانند در TiO_2 تزریق شوند. سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه که از SnO_2 متخلخل استفاده می‌کنند جریان $5 (mA/cm^2)$ ایجاد می‌کنند که با جریان سلولهای خورشیدی حساس به رنگدانه استاندارد بر پایه SnO_2 مطابقت دارد.

۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله، سنتز صوت‌شیمیایی، مشخصه‌یابی و کاربرد اکسیدهای فلزی نانومتخلخل فلزات واسطه شامل نیکل، کبالت، آهن و همچنین قلع ارائه شده است. در تمامی موارد سطح ویژه این



شکل ۱۱- تصویر TEM مربوط به منافذ تیتانیم اکسید نانومتخلخل [۱۸]

- silica with ultrasound radiation", Chem. Commun. 2119-2120, (2000).
- [8] Y. Wang, X. Tang, L. Yin, W. Huang, A. Gedanken, "Nanostructures for advanced polymeric composite materials", Adv. Mater. 12, 1137-1141, (2000).
- [9] Y. Wang and A. Gedanken, "Sonochemical synthesis of mesoporous titanium oxide with worm hole-like framework structures", Adv. Mater. 12, 1183-1186, (2000).
- [10] Y. Q. Wang, L. X. Yin, O. Palchik, Y. R. Hacoheh, Y. Koltypin, A. Gedanken, "Rapid synthesis of mesoporous yttrium-zirconium oxides with ultrasound irradiation", Langmuir 17, 4131-4133, (2001).
- [11] A. Gedanken, X. Tang, Y. Wang, N. Perkas, Y. Koltypin, M. V. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, "Using sonochemical methods for the preparation of mesoporous materials and for the deposition of catalysts into the mesopores", Chem. Eur. J. 7, 4546-4552, (2001).
- [12] D. N. Srivastava, N. Perkas, G. A. Seisenbaeva, Y. Koltypin, V. G. Kessler, A. Gedanken, "Sonochemical polymerization of diphenylmethane", Ultrason. Sonochem. 10, 1-9, (2003).
- [13] D. N. Srivastava, N. Perkas, A. Gedanken, I. Felner, "Sonochemical synthesis of mesoporous iron oxide and accounts of its magnetic and catalytic properties", J. Phys. Chem. B 106, 1878-1883, (2002).
- [14] D. N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban, A. Gedanken, "Sonochemical synthesis of mesoporous tin oxide", Langmuir 18, 4160-4164, (2002).
- [15] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pietotti, J. Rouquerol, T. Siemienieska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", Pure Appl. Chem. 57, 603-619, (1985).
- [16] V. Kesavan, S. P. Sivanand, S. Chandrasekaran, Y. Koltypin, A. Gedanken, "Catalytic aerobic oxidation of cycloalkanes with nanostructured amorphous metals and alloys", Angew. Chem. Int. Ed. 38, 3521-3523, (1999).
- [17] N. Perkas, Y. Koltypin, O. Palchik, A. Gedanken, S. Chandrasekaran, "Oxidation of cyclohexane with nanostructured amorphous transition metal oxide catalysts under mild conditions", Appl. Catal. A: General 209, 125-130, (2001).
- [18] N. Perkas, Y. Q. Wang, Y. Koltypin, A. Gedanken, S. Chandrasekaran, "Mesoporous iron titania catalyst for cyclohexane oxidation", Chem. Commun. 11, 988-989, (2001).
- [19] B. O. Regan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", Nature 353, 737-740, (1991).
- [20] S. Chappel, A. Zaban, "Nanoporous SnO₂ electrodes for dye sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO₂ colloids", Sol. Energ. Mat. Sol. C 71, 141-152, (2002).
- [21] A. Vioux, "Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides", Chem. Mater. 9, 2292-2299, (1997).
- [22] N. Venkathri, R. Srivastava, D. S. Yun, J. W. Yoo, "Synthesis of a novel class of mesoporous hollow silica from organic templates", Microporous Mesoporous Mater. 112, 147-150, (2008).

اکسیدهای فلزی کمتر از تیتانیوم است اما سطح ویژه به دست آمده با نتایج حاصل از اکسیدهای نانومتخلخل نیکل، کبالت، آهن و قلع سنتز شده توسط روشهای دیگر مقایسه شده و بهبود یافته است. به کمک روش صوت شیمی می توان سطح ویژه منافذ اکسیدهای نانومتخلخل را افزایش داد و تخلخلهایی منظم با هندسه خاص و یکسان و با ابعاد از پیش تعیین شده برای کاربردهای مورد نیاز مانند جداسازی مولکولی در غشاها، انتخاب مولکولی با دقت بالا در فرایندهای کاتالیزگری و دیگر کاربردهای مربوط به سطح تهیه نمود. روش صوت شیمی در سنتز اکسیدهای فلزی نانومتخلخل مدت سنتز را تا چندین برابر کاهش می دهد و همچنین ساختارهای بسیار پایدار با سطح ویژه افزایش یافته ایجاد می کند. تصاویر TEM نمونه های تهیه شده نشان می دهند که میانگین اندازه این ذرات اکسیدی ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر با تعداد زیادی منافذ کوچک به قطر ۲ تا ۵ نانومتر است. بر اساس نتایج تکدمای جذب-واجذب، Fe₂O₃ و SnO₂ دارای سطح ویژه بیشتری در مقایسه با NiO و Co₃O₄ می باشند. از مواد نانومتخلخل تهیه شده در کاتالیزرها و سلولهای خورشیدی بر پایه رنگدانه استفاده می شود.

مراجع

- [1] T. J. Mason (Ed.), Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry (Book), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 9-26, (1990).
- [2] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", Chem. Rev. 97, 2373-2420, (1997).
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", Nature 359, 710-712, (1992).
- [4] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, "Effect of surfactant/silica molar ratios on the phases and mechanistic implications", Chem. Mater. 6, 2317-2326, (1994).
- [5] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, "Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials", Angew. Chem. Int. Ed. 38, 56-77, (1999) and references cited therein.
- [6] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, "Tailored porous materials", Chem. Mater. 11, 2633-2656, (1999).
- [7] X. Tang, S. Liu, Y. Wang, W. Huang, Y. Koltypin, A. Gedanken, "Rapid synthesis of high quality MCM-41