

مروری بر سنتز نانوذرات مس به روش‌های کاهش شیمیایی و الکتروشیمیایی

رابعه پوراکبری^۱، مریم احتشام‌زاده^۲، حسن هاشمی پور رفسنجانی^{۳*}

۱- کرمان، دانشگاه شهید باهنر، بخش مهندسی مواد

۲- کرمان، دانشگاه شهید باهنر، بخش مهندسی شیمی

۳- کرمان، دانشگاه شهید باهنر، پژوهشکده صنایع معدنی

پیام نگار: H_hashemipour@mail.uk.ac.ir

چکیده

از میان نانوذرات فلزی گوناگون، نانوذرات مس به دلیل خواص کاتالیزی، هدایت الکتریکی و نوری ویژه توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از جمله روش‌های متداول جهت سنتز نانوذرات مس با امکان کنترل اندازه، ساختار کریستالی و یکنواختی آنها می‌توان به روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی اشاره کرد. در روش شیمیایی با استفاده از یک ماده کاهنده مناسب، از محلولی که متشکل از نمک فلز مورد نظر است، نانوذرات تولید می‌شوند. در حالی که در روش الکتروشیمیایی، سنتز نانوذرات با به کارگیری یک چگالی جریان مناسب و احیای آن بر سطح کاتد صورت می‌گیرد. تحقیقات نشان داده است که از جمله عوامل مؤثر بر کنترل توزیع اندازه و ساختار کریستالی نانوذرات در روش شیمیایی عوامل کاهنده و پایدارکننده، دما، ترکیب فلز، نوع حلال و عوامل دیگر و در روش الکتروشیمیایی چگالی جریان، غلظت فلز، دما و خواص دیگر می‌باشند. در این مقاله تلاش شده است ضمن مروری بر مبانی روش‌های سنتز شیمیایی و الکتروشیمیایی، اثر پارامترهای عملیاتی این روش‌ها بر خواص و اندازه نانوذرات شرح داده شود.

کلمات کلیدی: کاهش شیمیایی، کاهش الکتروشیمیایی، نانوذرات مس، عامل کاهنده، چگالی جریان

۱- مقدمه

طور ویژه‌ای جهت کاربرد در صفحات مداری پرینت شده^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله کاربردهای شیمیایی آن می‌توان به خواص کاتالیزی آنها در اکسایش فنول با اکسیژن مولکولی، اکسایش آلکانی تیول‌ها، جفت‌گیری‌های هالیدهای اپوکسی آلکیل اشاره کرد. علاوه بر این، نانوذرات مس نقش مهمی در سلول‌های سوخت اکسید جامد به عنوان ماده آندی فعال و افزایش هدایت گرمایی سیالات بر عهده دارند [۱].

در چند دهه اخیر نانومواد به دلیل دارا بودن تفاوت‌های بارز از لحاظ خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی و شیمیایی در مقایسه با مواد دارای ساختار و ابعاد میکرونی مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند. با توجه به اینکه فلز مس دارای خصوصیات مطلوبی نظیر رسانایی بالا، مقاومت به خوردگی مناسب، انعطاف‌پذیری زیاد، استحکام مطلوب و تا حد زیادی خواص غیر مغناطیسی است، امکان دستیابی بهتر به این خواص با کاهش اندازه پودر مس وجود دارد. نانوذرات مس به

1. PCBs

۲- کاهش شیمیایی

در این فرایند به عنوان یک روش تولید نانوذرات از پایین به بالا می‌توان از تولید ذرات بزرگ جلوگیری کرد. این فرایند، خود به دو صورت کاهش در فاز آبی و کاهش در فاز آلی تقسیم می‌شود. عوامل مؤثر در تولید نانوذرات فلزی به این روش عبارتند از:

- ۱) ترکیب فلز: مثل نمک‌های فلزی و کمپلکس‌های فلزی
- ۲) حلال‌ها: مثل آب، حلال‌های آلی قطبی و حلال‌های آلی ناقطبی
- ۳) عامل کاهنده: مثل گاز هیدروژن، ترکیبات هیدرید، کاهنده‌های آلی مانند الکلها و فلزات
- ۴) پایدارکننده‌ها (شامل عوامل پایدارکننده، لیگاندها، عوامل نگهدارنده، عوامل روئین‌کننده) و مکانیسم اثر آنها (شامل جلوگیری از رشد غیر قابل کنترل ذرات، جلوگیری از توده‌ای شدن ذرات، کنترل نرخ رشد، کنترل اندازه ذره و امکان حل شدن ذرات در حلال‌های مختلف)

در این فرایند برای جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات به دو طریق آنها را پایدار می‌کنند:

- ۱) پایداری الکترو استاتیک: جذب شدن یون‌ها بر روی سطح که لایه دوگانه الکتریکی تولید می‌کند و باعث تولید نیروی دافعه بین ذرات می‌شود.
- ۲) پایداری فضایی: احاطه شدن مرکز فلز توسط موادی که حجیم هستند از جمله بسپارها، مواد فعال در سطح و دیگر مواد حجیم پارامترهای مهمی که در این روش، قابل کنترل می‌باشند عبارتند از:

الف) متوسط اندازه که خود تحت تأثیر غلظت عامل کاهنده، سرعت هم زدن و دما است. ب) توزیع اندازه که به سرعت افزودن عامل کاهنده و سرعت هم زدن بستگی دارد، و ج) پایداری ذرات که متأثر از ترکیب محلول است [۵].

۱-۲ کاهش در فاز آبی

این روش تولید شامل دو مرحله است: در ابتدا یک عامل فعال در سطح یا لیگاند به محلول شامل کاتیون‌های فلزی اضافه می‌شود، در حین این کار سیستم به طور مرتب و با سرعت مناسب هم زده می‌شود تا محلولی همگن به دست آید. در مرحله دوم، عامل کاهنده با نرخ مناسبی به آن افزوده می‌شود (شکل (۱)).

روش‌های مختلفی جهت ساخت نانوذرات مواد گوناگون با امکان کنترل اندازه، ترکیب و یکنواختی آنها وجود دارد، ضمن اینکه ذرات تولیدی به روش‌های مختلف باید خواص متفاوتی مانند خواص فیزیکی (اندازه و توزیع اندازه ذره، حالت سطح)، خواص شیمیایی (فلز پایه و جزء ترکیبی، اجزای ناخالصی) و ویژگی‌های مکانیکی (وزن توده، توانایی پرس شدن) را در محصول توسعه بخشند [۲].

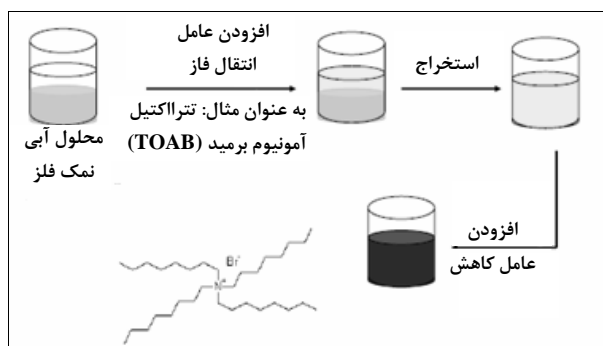
روش‌های فیزیکو شیمیایی شامل الکتروشیمی، نورشیمی، صوت‌شیمی، پرتوکافتی و حرارتی، روش‌های مؤثری هستند اما به تجهیزات خاص و هزینه‌های بالا نیاز دارند [۳]. در این میان تولید پودر به روش الکتروشیمی (الکترولیز) بیشتر مورد توجه است. دلیل آن، امکان کنترل فرایند تحت شرایطی است که پودرهایی با محدوده وسیعی از خواص تولید می‌شوند، به طوری که ابعاد و اشکال پودرهای الکترولیتی می‌توانند مناسبتر از پودرهای تولید شده توسط روش‌های دیگر باشند. طبق نظر پیسکر^۱ و ویژگی‌های معمولی این پودرها عبارتند از خلوص بالا، مقدار اکسیژن کم، مقاومت خوب در مقابل اکسایش، ذرات دندریتی شکل و استحکام خام مناسب [۴].

در روش‌های شیمیایی، نانومواد از طریق کاهش شیمیایی تحت شرایط متعادل و در حضور افزودنی‌های شیمیایی مانند بسپارها، مواد فعال در سطح و دندیرمها تولید می‌شوند. این افزودنی‌ها در ابتدا توسط یونهای فلزی جذب می‌شوند و سپس با تشکیل یک مایسل^۲ در اطراف آنها جهت ایجاد و کنترل رشد کریستال، با روئین کردن کامل سطح عمل می‌کنند. این روش، از قابلیت تولید نانو ساختارهای با شکل ویژه و ترکیب مناسب کریستالی و کنترل شده در یک حد بالا برخوردار است و همچنین دارای شرایط سنتز متعادل و هزینه نسبتاً پایین می‌باشد [۳].

در این مقاله مکانیزم، ضمن بررسی روش‌های کاهش شیمیایی و الکتروشیمیایی، مثالهایی از سنتز نانوذرات مس توسط این دو روش ذکر گردیده است. همچنین تلاش شده است تا با توضیح مکانیسم فرایندهای مربوطه، به تأثیر پارامترهای عملیاتی بر روی فرایند و در نتیجه بر روی خواص و اندازه ذرات محصول سنتز شده پرداخته شود.

1. Piessker
2. Micelle

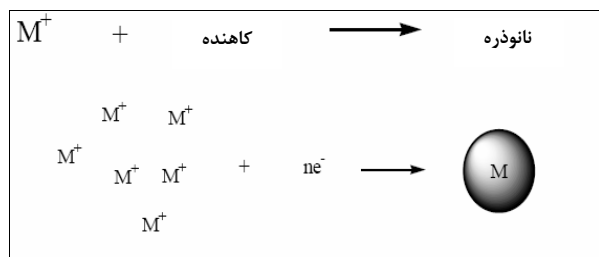
فاز آلی منتقل می‌شوند. این مرحله معمولاً بسیار زمانبر است و به دمای سیستم و نیز سرعت همزدن بستگی دارد. پس از انتقال کاتیون مس به فاز آلی، عامل پایدارکننده به شکل محلول به سیستم اضافه می‌شود و بعد از آن، عامل کاهنده را نیز که در یک حلال آلی حل شده است، به تدریج به سیستم اضافه می‌کنند. طرح اجمالی این روش در شکل (۲) مشاهده می‌شود. از جمله استخراج‌کننده‌های مورد استفاده می‌توان به اتیل‌اکسیل‌هیدروژن فسفات اشاره کرد [۷]. از حلال‌های آلی مورد استفاده می‌توان به هپتان، نرمال اکتان، نرمال هگزان، سیکلوهگزان که حلال‌های ناقطبی و قطبی بسیار ضعیف می‌باشند و به کلروفرم و متیل‌ایزوبوتیل کتون که حلال‌های قطبی هستند اشاره کرد. قطبی و ناقطبی بودن حلال‌ها بر میزان خلوص محصول به دست آمده تأثیر می‌گذارد، به طوری که در صورت استفاده از حلال‌های ناقطبی یا قطبی بسیار ضعیف، نانوذرات مس تولیدی خالص است در حالی که در مورد حلال‌های قطبی، مقداری اکسید مس نیز تولید می‌شود [۷].



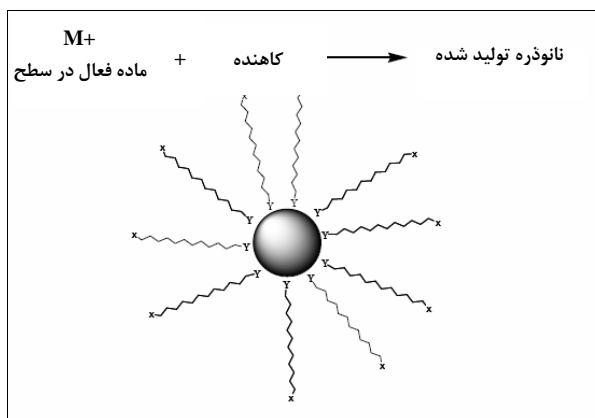
شکل ۲- طرح اجمالی روش کاهش در فاز آلی [۸]

۲-۳ عامل کاهنده

نقش عامل کاهنده، کاهش فلز در محلول است که در شکل (۳) به طور اجمالی نشان داده شده است.



شکل ۳- عملکرد کاهنده [۸]



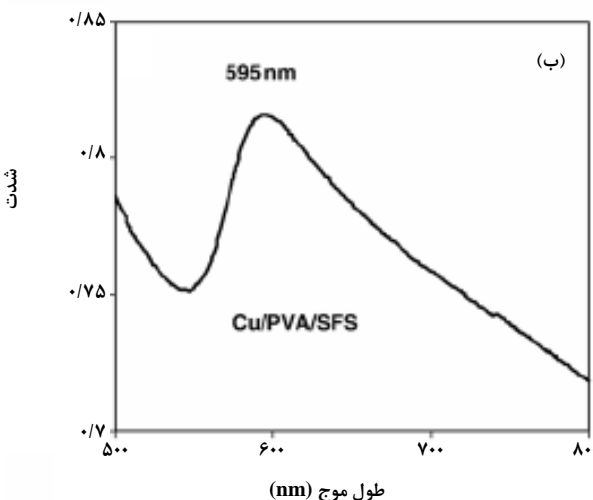
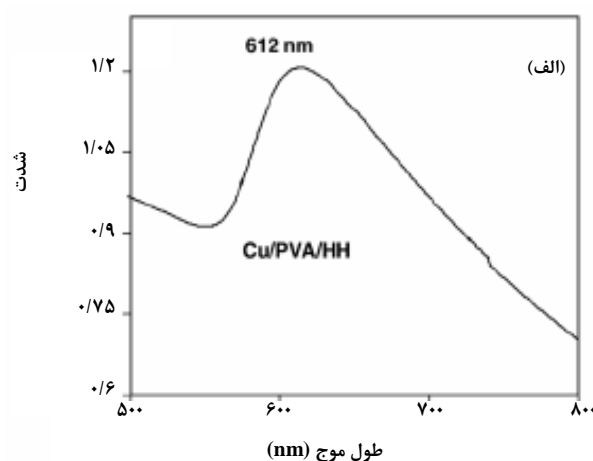
شکل ۱- کاهش فلز در فاز آبی [۵]

در اینجا یون‌های فلزی موجود در محلول ابتدا به صورت ساختار (فلز - لیگاند) درمی‌آیند و سپس با اضافه کردن مقدار کافی از محلول کاهنده به این محلول به تدریج، کاهش نمونه‌های (فلز - لیگاند) به صورت فلز آغاز می‌شود. در حین این عمل، غلظت فلز زیاد می‌شود تا به غلظت بحرانی می‌رسد و پس از آن به غلظت فوق بحرانی و سرانجام به غلظت مورد نیاز برای جوانه زنی می‌رسد. در این هنگام جوانه زنی ناگهانی بسیار سریع رخ داده و تعداد زیادی هسته در یک زمان کوتاه تشکیل می‌شوند. با ادامه این فرایند، غلظت فلز به مقداری کمتر از غلظت جوانه زنی و فوق بحرانی، یعنی به غلظت بحرانی می‌رسد. بنابراین یونهای فلزی تا زمانی که به صورت هسته کاهیده می‌شوند که سیستم به غلظت بحرانی برسد. در این هنگام، ذرات فلزی تولید شده با لیگاند استفاده شده استخراج می‌شوند. به منظور وفق دادن دو خواسته متضاد، یعنی ایجاد یک فوق بحرانی متعادل و در عین حال، تولید مقدار زیادی هسته برای دستیابی به بالاترین حد نانوذرات فلزی، این فرایند در سیستم‌های مجزا انجام می‌شود [۶].

۲-۲ احیا در فاز آلی

زمانی که ماده پایدارکننده در آب، کم‌محلول و یا نامحلول باشد کاهش را در فاز آلی انجام می‌دهند. بسیاری از نمک‌های فلزی قابلیت حل شدن در آب را دارند و به راحتی می‌توانند توسط عوامل استخراج حلال به حلال‌های آلی منتقل شده، سپس به طور مستقیم توسط عامل کاهنده در درون فاز آلی به اتم‌های فلزی کاهیده شوند. در این حالت، ابتدا نمک حاوی یون مس در آب حل می‌شود و سپس طی یک مرحله استخراج (مایع- مایع) کاتیون‌های مس به

آزمایشی کاملاً یکسان قابل مشاهده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، پیک UV به دست آمده برای نانوذرات مس کاهیده توسط هیدرازین در حدود ۶۱۲ nm است در حالی که این مقدار برای سدیم فرمالدهید سولفوکسیلات در حدود ۵۹۵ nm است، این امر نشان‌دهنده بهبود توزیع اندازه ذرات با حضور سدیم فرمالدهید سولفوکسیلات است [۱۲].



شکل ۴- طیف UV محلول‌های حاوی Cu/PVA تولید شده توسط (الف) هیدرازین (ب) SFS [۱۲]

از اسید آسکوربیک نیز در برخی موارد به عنوان کاهنده استفاده شده است [۶]. گلوکوز ماده دیگری است که جهت کاهش ذرات فلزی، زمانی که عمل کاهش در طی دو مرحله انجام می‌شود، به

از عوامل کاهنده که به طور معمول در آزمایش‌ها استفاده می‌شوند می‌توان به گاز هیدروژن، $(N_2H_4.H_2O)$ ، $(N_2H_4.2HCl)$ ، $NaBH_4$ و ABH_4 اشاره کرد [۸].

به طور تجربی ثابت شده است که عوامل کاهنده قوی، باعث افزایش هسته زایی شده و تشکیل و رشد هسته‌هایی با قطرهای کوچک را سرعت می‌بخشند. رشد این هسته‌ها به دو طریق صورت می‌گیرد: بر طبق یک نظریه، هسته‌های تشکیل شده در مرحله اول به یکدیگر می‌پیوندند و رشد می‌کنند در حالی که طبق نظریه دیگر، ذرات جامد تشکیل شده با برخورد به یون‌های فلزی تازه کاهیده بزرگ می‌شوند. در هر صورت اندازه نهایی به وسیله کنترل نرخهای جوانه زنی و رشد تعیین می‌شود و بنابراین سنتز کلوییدی کنترل شده^۱ اساس مؤثرترین روش سنتز نانوذرات است زیرا در آن، امکان تغییر دلخواه اندازه ذرات با تغییر نسبت نرخ جوانه زنی به رشد وجود دارد [۹].

نوع ماده کاهنده اثر مهمی در تولید نانوذرات دارد. زیرا با توجه به نوع آن، اگر کاهنده قوی باشد کاهش فلز به سرعت صورت می‌گیرد و بنابراین نرخ جوانه زنی زیاد می‌شود و در زمان کوتاهی تعداد زیادی ذره با اندازه کوچک حاصل می‌گردد. اما اگر کاهنده ضعیف باشد، سرعت کاهش کم می‌شود و سبب می‌گردد که زمان آزمایش افزایش یابد، بنابراین امکان رشد ذرات فراهم شده و ذرات بزرگتری به وجود می‌آیند [۱۰]. در کنار نوع ماده کاهنده، غلظت آن نیز عاملی مهم است، زیرا غلظت در کنترل سرعت واکنش‌های منجر به سنتز هسته‌ها مشخصاً تأثیر دارد [۱۱].

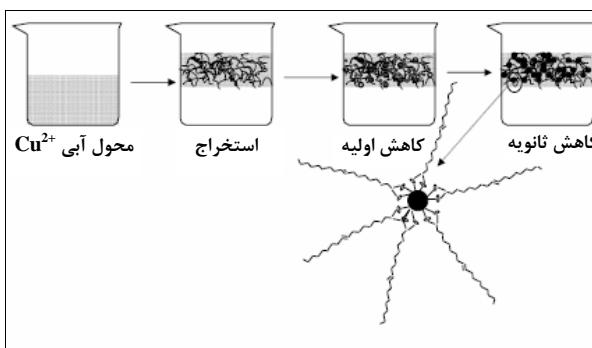
در اکثر تحقیقات، از هیدرازین (اغلب به صورت هیدرات هیدرازین) [۱۱ و ۱۲] و یا سدیم بوروهیدرید^۲ [۱۳] به عنوان کاهنده استفاده می‌شود. همچنین گاهی از سدیم فرمالدهید سولفوکسیلات^۳ استفاده می‌شود. اگر چه قدرت کاهندگی سدیم فرمالدهید سولفوکسیلات در حد متوسط است اما این امتیاز را دارد که از کاهش سریع مواد اجتناب کرده و بنابراین مانع تشکیل اکسید مس می‌شود. از طرف دیگر، این ماده علاوه بر احیا مس تا حدودی کار محافظت سطح ذرات را نیز انجام می‌دهد، این امر با مقایسه پیکهای UV به دست آمده برای هیدرازین و سدیم فرمالدهید سولفوکسیلات در شرایط

1. Controlled Colloidal Synthesis (CCS)
2. Sodium Borohydride ($NaBH_4$)
3. Sodium Formaldehyde Sulfoxylate (SFS)

معمولاً از بسپارها در سطح وسیعی استفاده می‌شود و واضح است که عامل محافظ به منظور تأثیر بیشتر نه تنها باید به سطح ذره بچسبد بلکه باید به طرز مناسبی در حلال پراکنده گردد. انتخاب عامل پایدارکننده با در نظر گرفتن انحلال پذیری کلویید فلزی، انتخاب حلال و توانایی این ماده در پایدار کردن ذرات فلزی احیا شده در حالت کلوییدی صورت می‌گیرد [۱۵]. در ضمن، هم نوع فلز و هم نوع پایدارکننده اثر مشخصی بر مقاومت به اکسایش ذرات دارند [۱۳]. پایدارکننده‌هایی که معمولاً استفاده می‌شوند عبارتند از: لیگاندهای آلی شامل تیول‌ها، آمین‌ها و فسفات‌ها، مواد فعال در سطح، بسپارها، حلال‌ها مثل اتر، تیواتر و پلی‌اگزامین‌ها شامل: $P_2W_{13}Nb_3O_{62}^{-9}$ ، $Mo_6O_{16}^{-2}$ و مواد مشابه [۸].

معمولاً لیگاندها را همراه با یک عامل پایدارکننده به کار می‌برند. از جمله لیگاندهای مورد استفاده می‌توان از آمونیاک نام برد. استفاده از آمونیاک به همراه اسید اولئیک به عنوان ماده پایدارکننده، باعث تولید نانوذرات مس کروی شکل با اندازه متوسط (۶۰-۷۰) nm که به خوبی در محلول پراکنده می‌شوند، می‌گردد. اثر آمونیاک در مقایسه با اثر لیگاندهایی همچون EDTA، اسید تارتریک و اسید سیتریک چشم گیرتر است [۶]. شکل (۶) نشان‌دهنده این موضوع است.

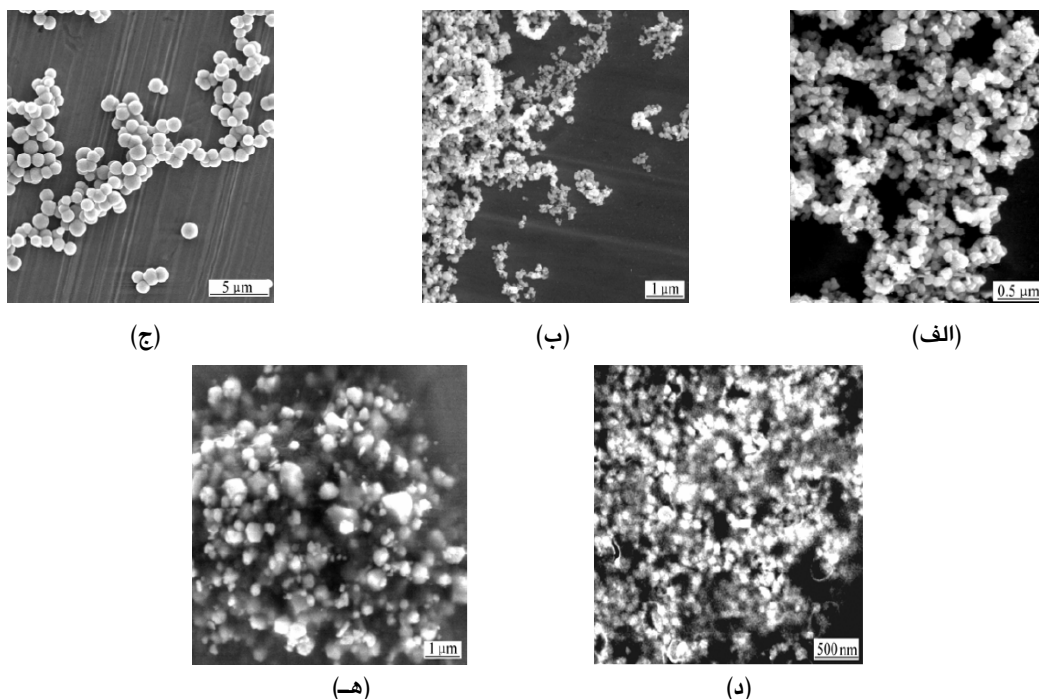
عنوان اولین ماده کاهنده، به کار می‌رود. دو مرحله‌ای شدن کاهش باعث جدایش مراحل جوانه زنی و رشد هسته‌ها می‌گردد، ضمن اینکه فرایند جوانه زنی را ضعیف می‌کند و ریخت‌شناسی نانوذرات مس تحت کنترل قرار می‌گیرد [۱۶]. شکل (۵) طرح اجمالی این روش را نشان می‌دهد.



شکل ۵- طرح اجمالی روش کاهش دو مرحله‌ای [۱۶]

۲-۴ عامل پایدارکننده

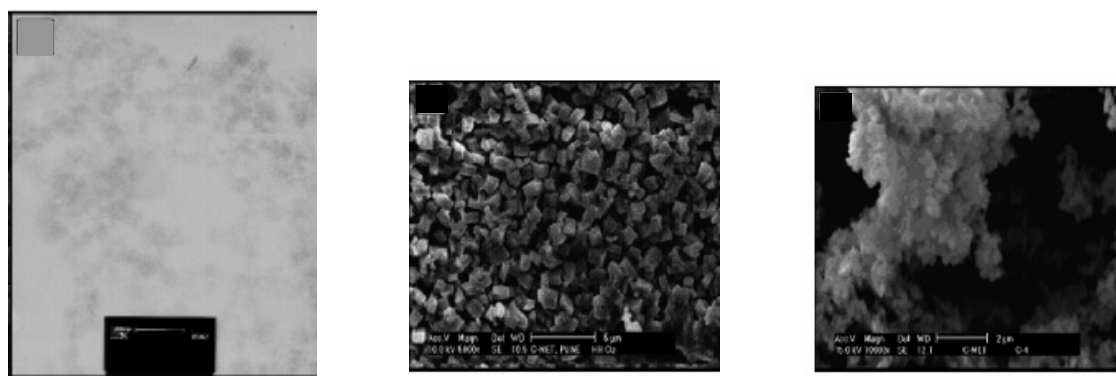
در اغلب موارد ذرات فلزی تولید شده ناپایدار هستند و تمایل زیادی به کلوخه شدن و اکسایش دارند. به وسیله جذب مولکول‌هایی مانند بسپارها، مواد فعال در سطح و یا لیگاندها در سطح ذرات و تشکیل یک لایه محافظ بر روی سطح، این مشکل می‌تواند مرتفع گردد.



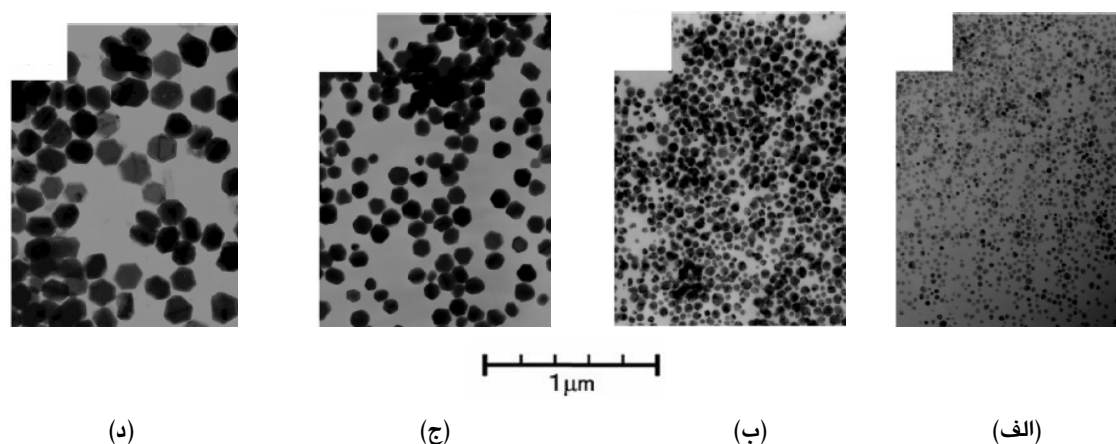
شکل ۶- تصاویر SEM نانوذرات مس (الف) آمونیاک لیگاند و اسید اسکوربیک پایدارکننده (ب) بدون لیگاند و هیپوفسفیته کاهنده (ج) اسیدسیتریک لیگاند و هیپوفسفیته کاهنده (د) EDTA لیگاند و هیپوفسفیته کاهنده (ه) اسید تارتریک لیگاند و هیپوفسفیته کاهنده [۶].

استفاده از ژلاتین به عنوان پایدارکننده و افزودن اسید مرکاپتواسیتیک به عنوان عامل کمپلکس ساز، ذراتی با اندازه متوسط $(175-45)$ nm تولید می‌کند. غلظت عامل کمپلکس ساز فاکتور مهمی در کنترل غلظت یونهای فلزی در محلول است که اندازه ذره را تعیین می‌کند به طوری که افزایش در غلظت آن باعث افزایش متوسط اندازه ذرات می‌شود. شکل (۸) نشان‌دهنده این موضوع است [۹].

از جمله بسپارهای پایدارکننده می‌توان به پلی وینیل الکل^۱ اشاره کرد که معمولاً در سنتز نانوذرات به کار می‌رود. نانوذرات مس تولید شده توسط این ماده به صورت کلوئیدی بوده و رشد کرده و به دلیل اینکه PVA دارای ماهیت آب‌گریزی است با اکسیژن محیط، وارد واکنش می‌شود و لذا منجر به حذف اکسیژن محیط می‌گردد. در حالی که در مقایسه با آن استفاده از اسید میریستیک^۲ و تری سیترات سدیم به عنوان پایدارکننده در سنتز نانوذرات مس، ذراتی با اندازه متوسط 30 nm به دست می‌آیند [۱۲] (شکل (۷)).

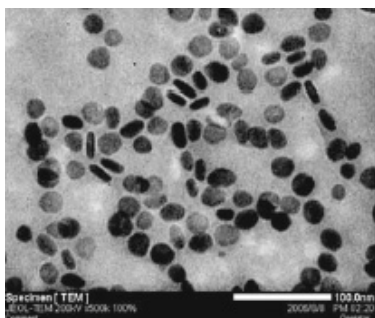


شکل ۷- تصاویر SEM، (الف) نانوذرات مس درگیر با اسید میریستیک (ب) نانوکامپوزیت Cu/PVA و (ج) تصویر TEM نانوکامپوزیت Cu/PVA [۱۲]

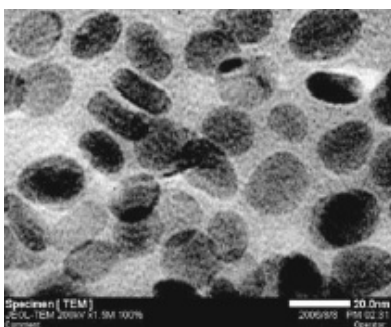


شکل ۸- تصاویر TEM ذرات ریز مس پایدار شده توسط ژلاتین با غلظت‌های متفاوت اسید مرکاپتواسیتیک (الف) $2/4$ (ب) ۹ (ج) 30 و (د) 50 mmol dm^{-3} [۹]

1. Poly Vinyl Alcohol(PVA)
2. Myristic Acid



(الف)



(ب)

شکل ۹- (الف) و (ب) تصاویر TEM نانوذرات مس تولید شده [۱۴]

۳- کاهش الکتروشیمیایی

اگر چه تاکنون از الکتروشیمی (برقکافت) به عنوان راهی برای تولید تعداد زیادی از نانو ذرات استفاده نشده است، اما باید در نظر داشت که این روش دارای مزایایی در مقایسه با روش شیمیایی در سنتز ذرات کوچک فلزی است در این روش، امکان تولید ذراتی با خلوص بالا که بتوانند به خوبی پرس و زینتر شوند، وجود دارد. بعلاوه در سال‌های اخیر ثابت شده است که با انواع مختلف الکترولیز نه تنها امکان تولید پودرهایی با محدوده وسیعی از خواص وجود دارد، بلکه امکان پیش بینی خواص ویژه‌ای که در تعیین کیفیت پودر مورد نظر مهم هستند نیز وجود دارد [۲].

برقکافت در واقع شامل انتقال الکترون‌ها در یک الکتروود است که خود آن وابسته به واکنشهای شیمیایی است. این واکنشهای انتقال الکترون، ظرفیتهای متغیر و ترکیبات میانی از جمله (یون - رادیکال)، رادیکالهای آزاد و نمونه‌های مشابه را تولید می‌کند. پارامترهای اصلی این روش شامل واکنش پذیری ذاتی اجزاء، طبیعت ماده الکتروود (شامل انرژی‌های سطحی و پدیده جذب متفاوت)، ویژگی‌های نفوذی نمونه‌ها در رسیدن به سطح الکتروود و یا ترک کردن آن، ساختارهای لایه‌های نفوذی، انتخاب محلول،

ستیل تری متیل آمونیوم بروماید^۱ پایدارکننده دیگری است که معمولاً در سنتز نانوذرات فلزی از جمله مس استفاده می‌شود. این ماده نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات و بهبود قابلیت پراکندگی بر عهده دارد. تغییر در غلظت آن باعث ایجاد یکسری تغییرات ناخواسته در نانوذرات می‌شود. مثلاً افزایش غلظت این ماده سبب جذب شیمیایی زنجیرهای دی کانتیول^۲ روی سطح نانوذرات مس می‌شود [۱۶].

همان طور که ذکر شد اسید اولئیک ماده پایدارکننده‌ای است که در سنتز نانوذرات مس به کار می‌رود، این ماده مانع توده‌ای شدن ذرات شده و باعث ماندگاری ذرات حاصله با خاصیت آب‌گریزی می‌شود که خود این امر مانع از اکسایش بعدی ذرات می‌گردد (هردوی این اتفاقات در مراحل رشد و سستشوی نانوذرات رخ می‌دهند). البته برای رسیدن به این مهم باید مقدار لازم و کافی اسید اولئیک در محلول وجود داشته باشد. بنابراین باید نسبت وزنی مناسب بین این ماده و نانوذرات مس یا هر فلز دیگر را محاسبه کرد. در اینجا پیوند شیمیایی بین اسید اولئیک و ذرات مس نقش مهمی در جلوگیری از اکسایش ذرات بر عهده دارند. متوسط اندازه ذرات مس به دست آمده در حضور اسید اولئیک در حدود ۳۰ nm است [۱۴]. شکل‌های (۹) (الف) و (ب) تصاویر TEM^۳ این نانوذرات را در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهند.

اگر عامل پایدارکننده از نوع تیول باشد، مقاومت به اکسایش ذرات با افزایش طول زنجیر کربنی تیول بهتر خواهد شد. مقایسه مقاومت به اکسایش نانوذرات مس با سه نوع مختلف تیول شامل اکتان تیول، دودکان تیول و هگزان تیول (C_6SH , $C_{12}SH$, $C_{18}SH$) این موضوع را ثابت می‌کند. اما تغییر غلظت این مواد اثر چندانی بر پایداری ذرات ندارد یعنی در غلظتهای بالا همان نتیجه‌ای به دست می‌آید که با نسبت مولی (۱:۱) تیول به مس به دست آمده است. اما در مقایسه با تیولها، اسید اولئیک رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد به طوری که در غلظتهای پایین، پایداری ذرات مس بسیار ناچیز است در حالی که با افزایش غلظت، این وضعیت، بهبود یافته و پایداری آنها زیاد می‌شود که حتی بهتر از حالتی است که تیول‌ها عامل پایدارکننده هستند [۱۳].

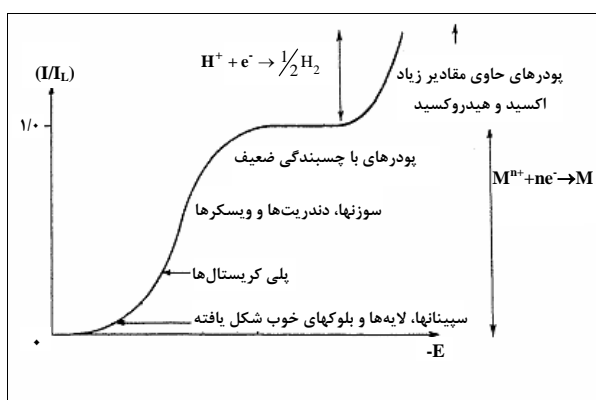
1. Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)
2. Decanethiol
3. Transmission Electron Microscopy

(۱) مرحله انتقال جرم در محلول: یعنی انتقال جرم از محلول به سوی الکتروود که می‌تواند به صورتهای پخش، مهاجرت و نیروهای مکانیکی (همرفت) عمل شود.

(۲) مرحله انتقال الکترون و تشکیل اتم‌های فلزی.

(۳) نفوذ اتم‌های فلزی به سطح و تشکیل شبکه بلوری.

در چگالی جریانهای پایین که در آبکاری استفاده می‌شود، نفوذ سطحی اتم‌های تازه پیوسته بر روی کاتد، نسبت به سرعت انتقال الکترون سریعتر صورت می‌گیرد و لذا اتم‌های تازه پیوسته فرصت دارند تا در شبکه بلوری در وضعیت مناسبی جاسازی شوند. بالعکس در شدت جریان‌های بالا که در تهیه پودر مس به کار می‌رود، اتم‌های تازه پیوسته نخواهند توانست با نظم کامل در شبکه بلوری مستقر شوند و شبکه بلوری کاملاً منظمی را تشکیل دهند و در نتیجه شبکه بلوری نسبتاً نامنظمی به وجود خواهد آمد. با افزایش بیشتر شدت جریان، رشد خارجی لایه‌ها شدت بیشتری پیدا می‌کند و لذا مرحله انتقال جرم در محلول، دخالت می‌کند و رشد دندریتی عملی می‌شود. وقتی که این نوع رشد حادث گردید، بعد از آن همین رشد مکانیزم غالب خواهد بود زیرا سرعت انتقال جرم در نوک‌ها، در این رژیم شدیدتر است. طبق شکل (۱۰) اگر شدت جریان بیشتر از I_L (شدت جریان حدی) باشد، علاوه بر کاهش یونهای مس گاز هیدروژن نیز کاهیده شده و مولکول‌های گازی آزاد می‌شوند و در نتیجه می‌توان به پودر مس دست یافت [۱۹].

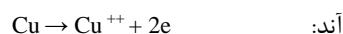
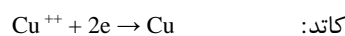


شکل ۱۰- شرایط آزاد شدن گاز هیدروژن بر روی کاتد و تشکیل پودر مس [۱۸]

بنابراین با افزایش چگالی جریان، چسبندگی مس در کاتد کاهش می‌یابد. زیرا فرصت لازم برای رسوب یون مس در کاتد در دسترس

الکتروولیت حمایت‌کننده و پارامترهای دیگر هستند. پارامترهای فرعی که توسط محققان کنترل می‌شوند عبارتند از: پتانسیل الکتروود به کار رفته، انتخاب روش‌های پتانسیل‌پایی یا پتانسیودینامیکی، غلظت نمونه‌ها و دمای برقکافت [۱۷].

در فرایند برقکافت مس، یون‌های مس با دریافت الکترون در کاتد کاهیده می‌شوند و به صورت مس در کاتد رسوب می‌کنند (در فرایند تولید پودر مس الکتروولیتی، آند از جنس محلول است). فلز مس در آند اکسید شده و به صورت محلول درمی‌آید و سپس در کاتد کاهیده می‌شود و رسوب می‌کند [۱۸]. در نتیجه واکنش‌های انجام شده در کاتد و آند به صورت زیر خواهند بود:

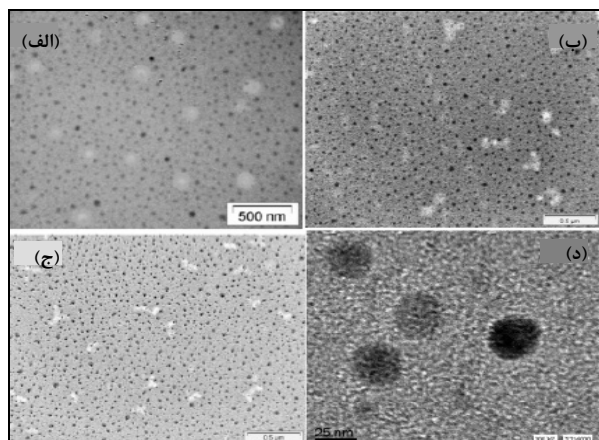


خواص مورد توجه در استفاده از پودر فلزی عبارتند از: اندازه و شکل ذرات، وزن توده‌ای، نرخ جریان، مقاومت به خوردگی، مساحت ویژه سطح، چگالی ظاهری و کیفیت تولیدات زینتر شده. این خواص بستگی به شکل و اندازه ذرات دارند که خود تحت تأثیر نوع برقکافت می‌باشند. برای رسیدن به محدوده مناسبی از خواص فوق الذکر، کنترل متغیرهایی مثل ترکیب الکتروولیت (جزء اسید و فلز)، دمای الکتروولیت، نرخ جریان الکتروولیت، چگالی جریان، اندازه و نوع کاتد، فاصله الکتروود و برداشت پودر مهم است. [۲].

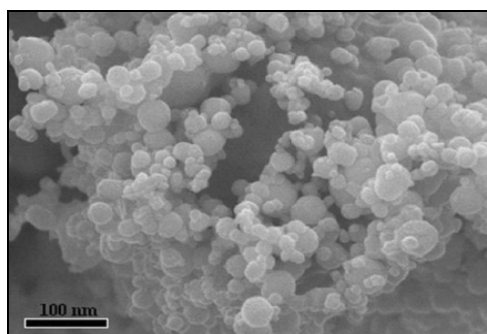
۳-۱ چگالی جریان

در فرایند تولید پودر مس الکتروولیتی بر خلاف آبکاری مس، اتم‌های مس رسوب شده بر روی کاتد بایستی به صورت ناپیوسته باشند تا به جای داشتن یک لایه مسی به پودر مس دست یابیم. به طور کلی فرایند رسوب دادن مس بر روی کاتد شامل دو مرحله جوانه زنی و رشد است. مرحله اول عبارت است از تشکیل هسته‌های یک فاز جدید بر روی سطح جسمی که عموماً ماهیت متفاوتی نسبت به فلز رسوب داده شده داراست. پس از این مرحله ترسیب‌های بعدی فلز و ضخیم شدن لایه‌ها تا رسیدن به ضخامت میکروسکوپی اتفاق می‌افتد که به این مرحله، مرحله رشد گفته می‌شود. رشد بلورهای مسی با نفوذ اتم‌های مسی به درون اتم‌های موجود در سطح صورت می‌گیرد [۱۹]. به طور کلی رشد فاز جدید حداقل شامل ۳ مرحله است:

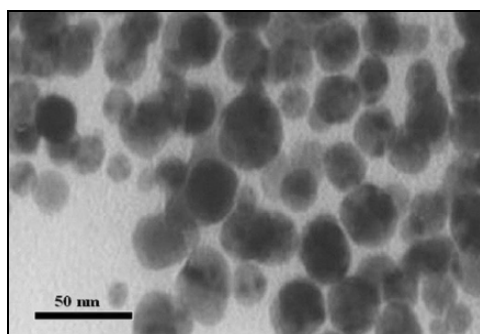
حالت جریان منقطع بیشتر است. با اعمال جریانی در حدود ۵ A ذراتی با اندازه (۶۰-۴۰) nm به دست می‌آیند [۲۲]. شکل (۱۲) نشان‌دهنده این امر است.



شکل ۱۱- تصاویر TEM نانوذرات مس: (الف) ۵۵ (ب) ۷۰ و (ج) 100 Ma/cm^2 (د) تصویر HRTEM نانوذرات مس تولید شده در چگالی جریان 55 Ma/cm^2 [۲۱]



(الف)



(ب)

شکل ۱۲- تصاویر (الف) SEM و (ب) TEM نانوذرات

مس خالص [۲۲]

نیست و یون مس پس از آنکه بار الکتریکی خود را از دست داد به خوبی جذب کاتد نمی‌شود. همان‌طور که بیان شد، در شدت جریانهای بالا، با نفوذ سطحی اتم‌های تازه مس، این اتم‌ها فرصت کافی ندارند تا در شبکه بلوری مستقر شوند و شبکه بلوری کاملاً نامنظم بوجود می‌آید و پودرها ریزتر می‌شوند. افزایش چگالی جریان کاتد، دو پدیده افزایش تشکیل پودر مس و کاهش غلظت مس در اطراف کاتد را بدنبال دارد. این شرایط در نتیجه گردش یا سیرکولاسیون اندک الکترولیت و کمبود نفوذ یونهای مس از آند است. به وجود آمدن این شرایط موجب متعاضد شدن بیشتر گاز هیدروژن از سطح پودر مس رسوب کرده بر روی کاتد و در نتیجه افزایش تخلخل و ریز شدن پودرهای مس می‌شود [۲۰].

در تولید پودر فلزی برای چگالی جریانهای پایین نرخ کاهش فلز و تعداد هسته‌ها کم است، بنابراین اندازه ذرات بزرگ است. با افزایش چگالی جریان، نرخ کاهش زیاد شده باعث تولید تعداد زیادی هسته و سبب تشکیل ذرات کوچکتر می‌شود. باید توجه کرد که با افزایش چگالی جریان، نرخ کاهش فلز بسیار سریعتر از نرخ جوانه زنی می‌شود و تقریباً تمام یون‌های فلز قبل از تشکیل هسته به اتم تبدیل می‌شوند. با این اتفاق، با افزایش بیشتر جریان، نرخ جوانه زنی افزایش نیافته و بنابراین تعداد هسته‌ها نیز در یک مقدار ثابت باقی می‌ماند. پس اثر افزایش چگالی جریان تا یک حد مشخص است و افزایش بیشتر در آن دیگر تأثیری بر اندازه ذرات ندارد [۲۱].

جریان ثابت را می‌توان به دو صورت جریان منقطع و یا پیوسته اعمال کرد. در حالت جریان منقطع، یک جریان ثابت و مشخص در زمانهای مشخص اعمال می‌شود. امتیاز این روش در کنترل کامل اندازه ذره تولید شده با به کارگیری چگالی جریان‌های مناسب و تنظیم صحیح زمان‌های قطع و وصل جریان است. نانوذرات مس تولید شده به این روش در سه چگالی جریان متفاوت (55 Ma/cm^2 ، ۷۰ و ۱۰۰ به ترتیب متوسط اندازه‌ای در حدود ۲۴، ۲۹ و ۱۰۰ nm را دارند. و همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش چگالی جریان، متوسط اندازه ذرات به طور محسوسی کاهش می‌یابد [۲۱]. شکل (۱۱) این موضوع را نشان می‌دهد.

در حالت جریان پیوسته، برای تولید پودر باید چگالی جریان‌های بالا را به کار برد تا رسوب ایجاد شده بر روی کاتد به صورت اسفنجی یا پودر باشد. با اعمال جریان به این صورت، اندازه نانوذرات نسبت به

مدت آزمایش، پارامتر دیگری است که نقش به سزایی در اندازه پودرهای تولید شده دارد. به گونه‌ای که با افزایش مدت آزمایش اندازه ذرات تولید شده افزایش می‌یابد. این امر با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها و تغییر مدت آزمایش به خوبی قابل مشاهده است. دلایل افزایش اندازه ذرات عبارتند از: (۱) در زمانهای طولانی مقدار زیادی ذره فلزی تولید می‌شود که به یکدیگر چسبیده و در واقع آگلومره، و بنابراین تبدیل به ذرات بزرگ می‌شوند. (۲) ذرات فلزی به عنوان الکتروود معلق عمل کرده و بنابراین مدت تخلیه غلظت مس را در محلول تغییر داده و سبب می‌شود که اندازه ذره بزرگ شود. زمانی این اتفاق رخ می‌دهد که ذرات تولید شده بر روی کاتد از سطح آن جدا شوند و به صورت معلق در محلول باقی بمانند، در این هنگام دو رخداد، رسوب ذرات بر روی کاتد و حرکت ذرات معلق به سمت کاتد رخ می‌دهد، که در اثر برخورد آنها به سطح پتانسیل آن را گرفته و مجدداً به محلول برمی‌گردند و به عنوان یون الکتریکی با بار منفی عمل می‌کنند. این ذرات شارژ شده به عنوان قسمتی از الکتروود عمل کرده و باعث کاهش بیشتر یونهای فلزی می‌شوند، و بنابراین منجر به رسوب الکتریکی بیشتر یونهای فلزی از محلول شده و سبب رشد ذرات می‌شوند. مشاهده شده است که افزایش زمان از دقیقه ۱۰ به دقیقه ۶۰ باعث افزایش اندازه نانوذرات از ۲۳ nm به ۳۸ nm می‌شود [۲۱].

۳-۳-۳-۳ درجه حرارت (دما)

درجه حرارت روی واکنش‌های ثانویه اثر تشدیدکننده دارد. با افزایش دما واکنش‌های ثانویه، تشدید، و باعث کاهش بازدهی جریان و افزایش مصرف انرژی الکتریکی می‌شود. بدین ترتیب بین درجه حرارت و چگالی جریان مناسب، یک رابطه مستقیم وجود دارد. از طرف دیگر با افزایش دما، مقاومت اهمی الکتروولیت افت می‌کند و نفوذ، سریعتر صورت می‌گیرد و تحرک یونهای مس زیاد می‌شود. در نتیجه سرعت رسوب کردن مس زیاد می‌شود و میزان پلاریزاسیون کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش دما، پودر مسی با اندازه دانه درشت به دست می‌آید [۲۰].

می‌توان گفت که دما به چند طریق بر روی رشد کریستال اثر می‌گذارد و در همه آنها دمای پایین‌تر موجب کوچکتر شدن اندازه

ذره می‌شود، زیرا در این دماها رشد کریستال، آهسته است. اولین اثری که دما دارد مربوط به ناپایداری ترمودینامیکی هسته‌هایی با اندازه‌های کمتر از مقدار بحرانی است یعنی در درجه حرارت‌های پایین سینتیک ناپایداری ذرات، مؤثرتر است. همان گونه که دما زیاد می‌شود فوق اشباع کاهش می‌یابد و منجر به کاهش چگالی جوانه زنی می‌شود و بنابراین در این حالت، اندازه ذره با افزایش دما، زیاد می‌شود. این هسته‌ها می‌توانند مجدداً حل شوند و یا اگر زمان لازم برای بزرگتر شدن از اندازه بحرانی را در اختیار داشته باشند به صورت ترمو دینامیکی پایدار می‌شوند (این مکانیزم معمولاً برای توضیح کاهش اندازه کلویید با توجه به کاهش دما به کار می‌رود). در اینجا حضور زیرلایه ناهمگن (الکتروود) که اثر پایداری اضافی بر روی هسته‌های بزرگتر از حد بحرانی دارد، قابل ذکر است [۲۱].

افزایش دمای الکتروولیت از 25°C به 50°C اندازه ذرات را از ۱۷ nm به ۶۲ nm تغییر می‌دهد. در ضمن اینکه آگلومره شدن ذرات نیز در سطح وسیعی رخ می‌دهد [۲۱].

۳-۴-۳-۴ غلظت یون مس

غلظت یون مس موجود در داخل الکتروولیت یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرایند تولید پودر مس الکتروولیتی است. با افزایش غلظت یون مس، تعداد جوانه‌های مس تشکیل شده بر روی کاتد افزایش می‌یابد و در نتیجه شرایط برای ایجاد یک شبکه بلوری پیوسته فراهم می‌شود و به جای تولید پودر مس ریز، پودرهای درشت تر یا یک لایه مسی بر روی کاتد تشکیل می‌شود. بنابراین با افزایش غلظت یون مس محلول، اندازه دانه و چگالی ظاهری پودر زیاد می‌شود [۲۳].

در الکتروولیت‌هایی با غلظت بالا از یونهای فلزی مورد نظر، پودرهای تولیدی مسطح‌اند و شکل یکنواختی دارند و به صورت خوشه‌های بزرگ دیده می‌شوند. در حالی که در الکتروولیت‌های با غلظت پایین، پودرهای تولید شده کوچک و زاویه‌دار هستند و به صورت خوشه‌هایی با اندازه‌های متفاوت دیده می‌شوند. بنابراین در تولید نانوذرات باید الکتروولیت‌هایی با غلظت پایین را به کار برد. بر طبق نظر پیسکر، استفاده از غلظت‌های بالای یونهای فلزی از جمله مس، چگالی پودر را افزایش می‌دهد ولی باعث کاهش میزان پودر ریز می‌شود [۲۴].

۵-۳ برداشت پودر

مهمی را نیز که در تعیین کیفیت پودر و هدف مورد نظر، اهمیت دارند پیش‌بینی کرد.

برداشت پودر از سطح کاتد در طول زمان رسوبگیری لازم و ضروری است. اگر پودر بر روی سطح باقی بماند مساحت سطح افزایش، و بنابراین، چگالی جریان کاتدی کاهش می‌یابد. این نکته بسیار مهمی است زیرا در بسیاری از الکترولیت‌ها، یک پودر تنها در چگالی جریانهای بالا رسوب می‌کند و تحت شرایط مشابه یک پوشش جامد در چگالی جریان‌های پایین تولید می‌شود. برای جدا کردن پودرهای مس از کاتد روش‌های مختلفی نظیر خراش دادن پیوسته سطح کاتد، برداشت منظم و پی در پی پوشش رها شده از صفحات کاتدی مسطح صورت می‌گیرد. دیگر روش‌ها شامل جریان برگشتی نوسانی، نوسان کاتد، استفاده از یک کاتد جیوه، یک کاتد چرخان، حمام دولابه، ویبراسیون و ارتعاش، انرژی فراصوتی، پاشیدن آب و یا پاشیدن محلول الکترولیت است [۲۱].

۴- نتیجه‌گیری

کاهش شیمیایی نانوذرات را تحت شرایط متعادل و در حضور افزودنی‌های شیمیایی مانند بسپارها، مواد فعال در سطح و دندریمرها تولید می‌کند. این افزودنی‌ها در ابتدا توسط یونهای فلزی جذب شده و سپس به عنوان یک حصار نامتجانس جهت ایجاد و نگهداری رشد کریستال، با روئین کردن کامل سطح عمل می‌کنند. این روش‌ها هرچند نانوذرات را به سادگی و با بازدهی خوبی تولید می‌کنند اما مشکل خلوص محصول را می‌توانند به دنبال داشته باشند زیرا همراه با ذرات تولید شده مقداری از نمک فلز مورد استفاده، عامل کاهش و عامل محافظ (که در صورت نیاز اضافه می‌شود) می‌توانند مشاهده شوند. از طرف دیگر پودر جامد تولید شده باید به طریقی از محلول جدا شود که شامل عملیاتی از قبیل تبخیر حلال یا جدایش به وسیله سانتریفوژ است که اغلب اینها انرژی و زمان زیادی لازم دارند.

روش الکتروشیمی دارای مزایایی نسبت به روش شیمیایی در سنتز ذرات کوچک فلزی است. در این روش امکان تولید ذراتی با خلوص بالا که بتوانند به خوبی پرس و وزین‌تر شوند، وجود دارد. در کنار این، در سال‌های اخیر ثابت شده است که با انواع مختلف برقکافت و کنترل شرایط آزمایشگاهی، نه تنها تولید پودرهایی با گستره وسیعی از خواص ممکن می‌شود بلکه این امکان وجود دارد که بتوان خواص

مراجع

- [1] Ling Huang, Eun-Sung Lee, Kwang-Bum Kim., "Electrodeposition of monodisperse copper nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite electrode with modulation potential method", *Colloids and Surface*, A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 262, P. 125-131, (2005).
- [2] M. G. Pavlovic, Lj.J.Pavlovic, E.R.Ivanovic, V.Radmilovic and K.I. Popov, "The effect of particle structure on apparent density of electrolytic copper powder", *J. Serb., Chem. Soc.*, Vol. 66, P.923-933, (2001).
- [3] Chang Chen, Li Wang, Guohua Jiang and Haojie Yu., "Chemical preparation of special- shaped metal nanomaterials through encapsulation or inducement in soft solution", *Rev.Adv. Mater Sci*, Vol. 11, P.1-18, (2006).
- [4] M.G.Pavlovic, Lj.J.Pavlovic, I.D.Doroslovacki, N.D.Nikolic., "The effect of benzoic acid on the corrosion and stabilisation of electrodeposited copper powder", *Hydrometallurgy*, Vol. 73, P.155-162, (2004).
- [5] Hayat, M. A. , Ed., "Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications", Academic Press: San Diego, Vol. 1, (1989).
- [6] Yang Jian-guang, Yang Sheng-hai, Tang Chao-bo, He Jing, Tang Mo-tang, "Synthesis of ultrafine copper particles by complex-reduction-extraction method", *Trans., Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 17, P.1181-1185, (2007).
- [7] Xinyu Song, Sixiu Sun, Weimin Zhang and Zhilei Yin., "A method for the synthesis of spherical copper nanoparticles in the organic phase", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 273, P.463-469, (2004).
- [8] A. N.Shipway, E. Katz, I. Willner, "Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical and sensoric applications", *ChemPhysChem*, Vol. 1, P.18-52, (2000).
- [9] Szilvia Papp, Rita Patakfalvi and Imre Dekany, "Formation and Stabilization of Noble Metal Nanoparticles", *CCACAA80*, P.493-502, (2007).
- [10] Nanfeng Zheng, Jie FAN and Galen D. Stucky, "One-Step One-Phase Synthesis of Monodisperse Noble-Metallic Nanoparticles and Their Colloidal Crystals", *J. AM. CHEM. SOC.* Vol. 128, P. 6550-6551, (2006).
- [11] Masanori Tomonari, Kiyonobu Ida, Hiromi Yamashita and Tetsu Yonezawa, "Size-Controlled Oxidation-Resistant Copper Fine Particles Covered by Biopolymer Nanoskin", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.. 8, P. 2468-2471, (2008).

- [12] P. K. Khanna, S. Gaikwad, P. V. Adhyapak, N. Singh, R. "Synthesis and characterization of copper nanoparticles", Marimuthu, Material Letters, Vol. 61, P. 4711-4714, (2007).
- [13] Petri Kannien, Christoffer Johans, Juha Merta, Kyosti Kontturi, "Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles", Colloid and Interface Science, Vol. 318, P. 88-95, (2008).
- [14] Yang Jian-guang, Zhou Yuang-lin, Takeshi Okamoto, Ryoichi Ichino, Maszumi Okido, "A new method for preparing hydrophobic nano-copper powders", J Mater Sci, Vol. 42, P. 7638-7642, (2007).
- [15] Schmid, G. (Ed.), "Nanoparticles: From theory to application", Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, P. 185-230, (2004).
- [16] Lei Chen, Dinyjun Zhang, Jianmin Chen, Huidi Zhou, Hongqi Wan, "The use of CTAB to control the size of copper nanoparticles and the concentration of alkylthiols on their surfaces", Materials Science and engineering A, 415, P. 156-161, (2006).
- [17] Walton David, "Sonochemical processes", 19th International congress on acoustics-ICA, Madrid, (2007).
- [18] Pletcher, D. and Walsh, F.C., "Industrial and electro-chemistry" 2nd ed, Chapman and Hall, London, P. 331-384, (1990).
- [19] مفیدی، جمشید، "الکتروشیمی صنعتی"، چاپ ششم، انتشارات دانشگاه تهران، ص ۶۱۴، (۱۳۷۷).
- [20] Durisinova, A., "Factor influencing quality of electrolytic copper powder", Powder Metallurgy, Vol. 34, No2, P. 139-141, (1991).
- [21] Iris Hass, Sangaraja Shanmugam and Aharon Gedanken, "Pulsed Sonochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly(N-vinylpyrrolidone)", J. Phys. Chem. B 110, P. 16947-16952, (2006).
- [22] Mohan Raja, J. Subha, Fathilah Binti, Sung Hun Ryu, "Synthesis of Copper Nanoparticles by Electroreduction Process", Material and Manufacturing Processes, Vol. 23, P. 782-785, (2008).
- [23] Pavlovic, M.G. et al, "The effect of some parameters of electrolysis on apparent density of electrolytic copper powder in galvanostatic deposition", Materials Science Forum, Vol. 352, P. 65-72, (2000).
- [24] R. Walker and S. J. Duncan, "The morphology and properties of electrodeposited copper powder", Surface Technology, Vol. 23, P. 301-321, (1984).