

# تولید پودرهای نانومتری نقره به روش چگالش گاز خنثی

رضا احمدی<sup>i</sup>، عبدالرضا سیم چی<sup>ii</sup>، سید مرتضی سید ریحانی<sup>iii</sup>

## چکیده

پودرهایی با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر در محدوده نانوپودرها قرار می گیرند. این پودرها، کاربردهای وسیعی در نانوکامپوزیت ها، میکروالکترونیک، کاتالیست های صنعتی، پوشش های ضد خوردگی و سایش، آلیاژسازی و تف جوشی در دمای پایین، مواد پزشکی، روانسازها، سوخت موشک و هواپیما، تصفیه محلول های آبی، بیومتریال ها، فیلتراسیون و حذف و زدودن باکتریها دارند. در این پژوهش، یک راکتور تولید نانوپودر به روش چگالش گاز خنثی<sup>1</sup> (IGC) طراحی و ساخته شده است. با استفاده از این راکتور و با تغییر دادن شرایط تولید مانند دما و فشار، محفظه، نرخ تبخیر و زمان آزمایش، نمونه های پودری نقره تهیه شد. سپس این نمونه ها توسط روش های مختلف آنالیز مانند EDX، SEM و TEM مطالعه شدند. نتیجه آزمایش ها نشان داد که پودرهایی با ابعاد ۲ تا ۶۰ نانومتر بسته به شرایطی قابل تولید هستند. شکل پودرها تقریباً کروی است ولی در همه نمونه ها آگلومراسیون و به هم چسبیده شدن مشاهده می شود. اندازه ذرات نیز با افزایش دمای تبخیر و فشار محفظه فزونی می یابد.

## کلمات کلیدی

نانوپودر، چگالش گاز خنثی (IGC)، نقره

## *Production of Silver Nanometric Powders via Inert Gas Condensation (IGC) method*

R. Ahmadi, A. Simchi, S. Seyedreyhani

Center of Excellence for Nanotechnology & Department of Material's Science and Engineering of Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

### ABSTRACT

Nanopowders are powders with particle size less than 100 nanometer. The applications of nanopowders are in the production and processing of nanocomposites, microelectronic, industrial catalists, coating, sintering at low temperature, lubricants, propellants, purification of aqueous solutions, biomaterials and filtration. In this work, a reactor for production of nanopowder using IGC method was designed and manufactured. By changing the production parameters such as chamber temperature and pressure, evaporation rate, precursor and evaporation time, silver powders were produced. The characteristics of the produced powders were studied using EDX, SEM and TEM techniques. The results showed that powders with particle size between 2-60 nm can be produced. These powders had spherical shape but they were very aggregated. The particle size increases with chamber pressure and temperature.

### KEYWORDS

Nanopowder, Gas Phase Condensation (IGC), Silver.

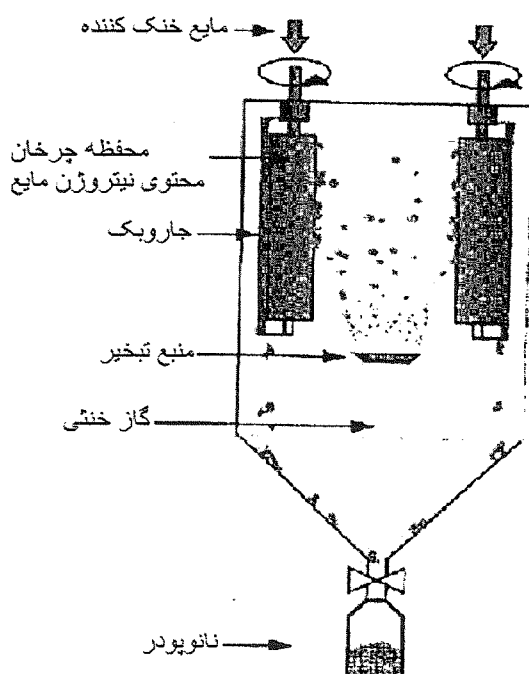
<sup>i</sup> دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف: [ahmadi\\_mtl@yahoo.com](mailto:ahmadi_mtl@yahoo.com)

<sup>ii</sup> دانشیار دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

<sup>iii</sup> استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

می کنند با یکدیگر برخورد می کنند و در نتیجه نیروهای قوی چسبندگی سطحی به هم می چسبند. شکل نهایی ذرات معمولاً غیر کروی و شامل رشته های به هم چسبیده است.

ج- انتلاف: این مکانیزم معمولاً به میزان وسیعی در مناطق با دمای بالای راکتور روی می دهد و منجر به تشکیل کلوخه هایی از ذرات ریز می گردد. شکل نهایی ذرات در این حالت معمولاً کروی است. در تولیدات صنعتی، ذرات اولیه از هم جدا نیستند، بلکه تشکیل مجموعه ها و کلوخه هایی می دهند. در مجموعه، ذرات اولیه با هم در سطوح و لبه ها تماس دارند و معمولاً به وسیله نیروها و تنشهای برشی از هم جدا نمی شوند. البته اگر نانوپودر در این حالت در مایع مناسب غوطه ور شود و تحت امواج ماورای صوت قرار گیرند می توان این کلوخه ها را شکست.



شکل (۱): شمایی از یک سیستم ساده IGC [۶].

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- طراحی و ساخت دستگاه IGC

در این پژوهش یک راکتور IGC با حجم تقریبی ۱۰۰ لیتر و فشار نهایی  $10^{-5}$  mbar طراحی و ساخته شد. به منظور تبخیر ماده اولیه از سیستم گرمایش مقاومتی و بوته مولیبدنی استفاده شد. از یک استوانه از جنس فولاد زنگ نزن 316L محتوی نیتروژن مایع با حجم تقریبی ۳ لیتر به عنوان سطح سردی که نانوپودر بر روی آن تشکیل می شود، استفاده شد. شکل (۲) تصویری از این دستگاه در حال کار را نشان می دهد.

روش های متعدد و متنوعی برای تولید نانوپودرهای فلزی و سرامیکی در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی ابداع شده اند [۳-۱]. به طور کلی روش های تولید نانوپودرها را می توان در سه گروه عمده سنتز از فاز گاز، جامد و مایع دسته بندی کرد. در میان فرآیندهای مختلف، روشهای تولید از فاز گاز طی چند سال اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند [۴ و ۵]. برخی از این روش ها عبارتند از: چگالش گاز خنثی، چگالش شیمیایی بخار<sup>۲</sup>، پلاسما با استفاده از امواج میکروویو<sup>۳</sup> و شعله احتراقی تحت فشار پایین<sup>۴</sup> [۱].

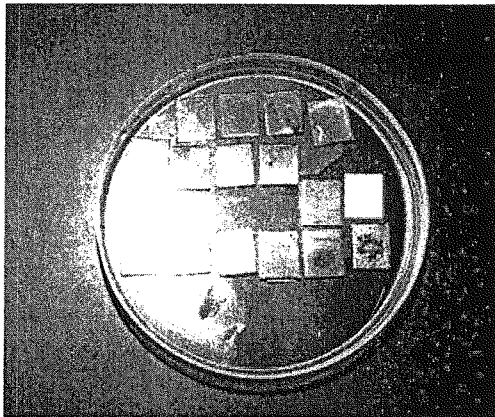
فرآیند چگالش گاز خنثی (IGC) اغلب برای تولید نانوپودرهای فلزی خشک (غیر سوسپانسیون) با خلوص زیاد مورد استفاده قرار می گیرد. اساس این روش بر کندانه کردن بخار فوق اشباع فلزات تحت گاز خنثی مانند هلیوم استوار است. بخار سازی ماده اولیه می تواند توسط روش های مختلفی مانند اتم پاشی، اشعه الکترونی، لیزر یا گرمایش مقاومتی انجام شود. ذرات بخار در اثر برخورد با اتم های گاز سرد به صورت همگن جوانه زنی می کنند. رشد ذرات که در میان جریان گاز حامل صورت می گیرد، منجر به توزیع باریک اندازه ذرات می شود. این ذرات در ادامه با توجه به شرایط آزمایش ممکن است به هم بچسبند و ذرات آگلومره تشکیل دهند. این ذرات سپس بر روی یک زمینه سرد که در محفظه طراحی شده است (مثلاً یک محفظه استوانه ای چرخان از جنس فولاد زنگ نزن که از نیتروژن مایع پر شده است) می نشینند و به تدریج به وسیله یک جاروبک جدا می شوند. نرخ تولید ۱ تا ۲ کیلوگرم در روز برای این روش گزارش شده است [۶]. در شکل (۱) شمایی از یک راکتور IGC تولید نانوپودر نشان داده شده است.

مکانیزم های عمده پیشنهاد شده برای تشکیل نانوپودرها از فاز گاز عبارتند از [۷ تا ۱۲]:

الف- رشد سطحی: واکنش شیمیایی مواد اولیه منجر به تشکیل کلاسترها و مونومرهای اولیه اتمی و جوانه زنی ابتدایی نانو ذرات می شود. این ذرات به وسیله واکنش و نشست اتم ها و مولکول های ماده اولیه روی سطح ذرات تازه تشکیل شده، رشد می کنند. این مکانیزم که در نرخ تبخیر کم و دمای نسبتاً پایین غالب است، موسوم به مکانیزم رشد سطحی است و منجر به تولید ذرات نانو با شکل کروی می شود.

ب- انعقاد: در مواردی که چگالی بالایی از ذرات اولیه در راکتور موجود باشند، مانند نرخ تولید بالا و اکثر فرآیندهای صنعتی تولید نانوپودر، ذراتی که به طور کاملاً تصادفی حرکت

آگلومراسیون باید از روی هم قرار گرفتن ذرات نانوپودر بر روی شبکه جلوگیری شود. در غیر این صورت نمونه ممکن است ضخیم شود و شفاف نباشد که برای مطالعه TEM مناسب نیست. نسبت حجمی نانوپودر به محلول نگهدارنده در این حالت ۱ به ۱۰۰۰ بود. نمونه های آماده شده در میکروسکوپ TEM فیلیپس مدل CM200 با ولتاژ ۲۰۰ KV مطالعه شدند.



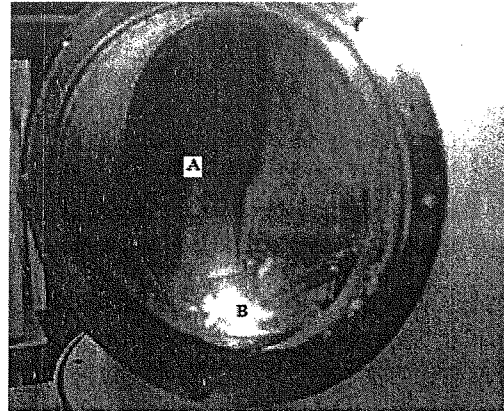
شکل (۳): ورقه های فولاد زنگ نزن که ذرات نانوپودر برای مطالعه SEM بر روی آنها نشانده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج SEM و EDX

در شکل های (۴) و (۵) تصاویر SEM و نتایج آنالیز EDX دو نمونه تهیه شده برای مطالعه SEM ارائه شده است. شکل (۴) تصویر SEM در بزرگ نمای ۵۰۰۰ برابر را برای پودر نقره تولیدی در فشار ۱ mbar گاز آرگون و دمای ۱۱۸۷ °C نشان می دهد. چنانچه از این شکل دریافت می شود آگلومراسیون شدید ذرات و ریزی آنها موجب شده است که تعیین اندازه دانه در این بزرگ نمایی مشکل باشد. با این وجود، در بعضی از مناطق مانند ذرات D، E و F که شدت آگلومراسیون کمتر است، اندازه ذره حدود ۵۰ nm به نظر می آید. شکل ذرات به ویژه در مناطقی مانند E به کروی نزدیک است.

شکل (۵) نتیجه آنالیز EDX نانوپودر نقره تولید شده در فشار ۱ mbar گاز آرگون و دمای ۱۱۸۷ °C را نشان می دهد. چنانچه مشاهده می شود فقط پیک اشعه X عنصر نقره در این نمونه مشخص است. بنابراین می توان گفت نانوپودر تولیدی غیر اکسیدی و خالص است. شایان ذکر است که رنگ نانوپودر نقره تشکیل شده روی ستون نیتروژن مایع در حین تولید و پس از گشودن در محفظه تیره بود. با توجه به تیره بودن رنگ پودر نقره تولیدی می توان به این نتیجه رسید که



شکل (۲): تصویری از محفظه IGC طراحی شده در این پژوهش در حال تولید نانوپودر.

A: ستون نیتروژن مایع، B: بوته مولیبدن در حال تبخیر نقره

#### ۳-۲- شرایط آزمایش

در کلیه آزمایش ها مقدار ماده تبخیر شده برابر ۱ گرم، نرخ تبخیر برابر ۲ mgr/s، فاصله محل تبخیر تا محل جمع آوری نمونه ها ۵ cm، دمای محل تشکیل نانوپودر ۱۹۶ °C- (دمای نیتروژن مایع) و نرخ تولید حدود ۵ گرم بر ساعت بود. دمای تبخیر ۱۰۲۴، ۱۱۸۷ و ۱۹۶۳ درجه سانتیگراد و فشار محفظه ۱،۰/۱ و ۱۰۰ میلی بار مورد تحقیق قرار گرفت.

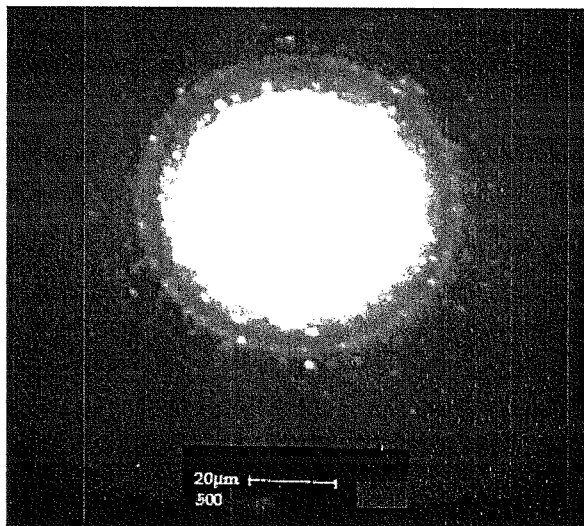
#### ۳-۲- مطالعه نانوپودرهای تولیدی

نانوپودرهای تولیدی پس از جمع آوری توسط میکروسکوپ های SEM و TEM مطالعه شدند. برای مطالعه این نمونه ها به کمک SEM، سوسپانسیونی از ذرات پودر در استون تهیه شد. سپس این سوسپانسیون در یک دستگاه آلتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد تا آگلومره ها شکسته شوند. یک قطره از این سوسپانسیون به وسیله پیپت، روی یک ورق فولاد زنگ نزن چکانده شد و پس از خشک کردن، برای مطالعه SEM مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۳). نسبت حجمی نانوپودر به محلول نگهدارنده برای آماده سازی نمونه های SEM در حدود ۱ به ۱۰۰ بود. نمونه ها به وسیله میکروسکوپ SEM ساخت شرکت فیلیپس مدل XL30 با تفنگ ترمیونیک هگزابوراید لانتانوم با ولتاژ ۲۰ KV مطالعه شدند. برای مطالعه TEM از یک شبکه (grid) مسی پوشش داده شده با کربن و با مش ۳۰۰ استفاده شد. نقش اصلی لایه کربن، نگهداری ذرات نانوپودر روی شبکه و جلوگیری از ورود آنها به ستون TEM است. نشانند ذرات نانوپودر بر روی شبکه مسی دقیقاً مشابه روش آماده سازی نمونه SEM بود، با این تفاوت که سوسپانسیون استفاده شده برای آماده سازی نمونه ها باید ترجیحاً رقیقتر باشد، زیرا علاوه بر کاهش

نشان می دهد. اندازه متوسط ذرات نانوپودر نقره در این نمونه بین ۵ تا ۱۰ نانومتر است. در این تصویر ذرات ۲ نانومتری نیز دیده می شود. در شکل (۷) تصویر طرح پراش مربوط به این نمونه نشان داده شده است که مطابق با ساختار کریستالی نقره است و نشان می دهد که ذرات تولیدی غیر اکسیدی و خالص هستند.

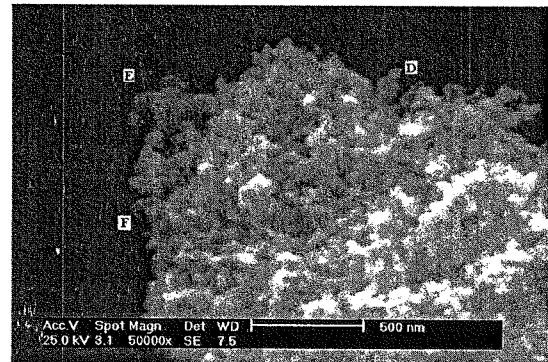


شکل (۶): تصویر TEM از نانوپودر نقره تولیدی در فشار ۰/۱ mbar و دمای ۱۰۲۴ °C با اندازه متوسط ذرات بین ۵ تا ۱۰ نانومتر. در این شکل ذراتی با ابعاد در حدود ۲ نانومتر نیز دیده می شوند.

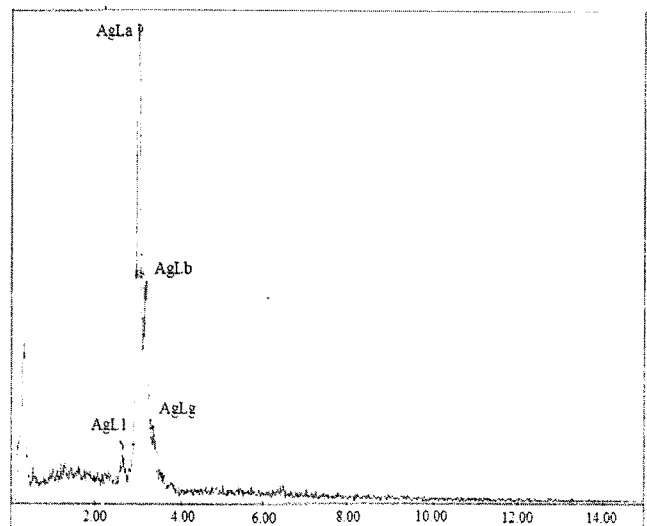


شکل (۷): تصویر طرح پراش نمونه نانوپودر تولیدی در فشار ۰/۱ mbar آرگون و دمای ۱۰۲۴ °C که مطابق با ساختمان کریستالی نقره است.

این ذرات مساحت سطحی ( $S_s$ ) بسیار بالایی دارند. بنابراین میزان جذب<sup>۷</sup> و نیز پراکندگی<sup>۸</sup> نور مرئی توسط سطح نمونه ها بسیار زیاد است. به عبارت دیگر، درصد پایداری از نور رسیده به سطح پودر، به چشم خواهد رسید و نانوپودر به صورت تیره دیده می شود. به هر جهت، نانوپودر نقره تولیدی به علت مقاومت بالای نقره در برابر اکسیداسیون و تغییرات شیمیایی دیگر، با وجود منطقه سطحی بالا غیر اکسیدی و خالص می باشد، اگر چه ممکن است دارای لایه نازک اکسیدی سطحی نیز باشد که با توجه به درصد کم توسط اشعه X قابل تشخیص نیست.



شکل (۴): تصویر SEM پودر نقره تولیدی در فشار ۱ mbar گاز آرگون و دمای ۱۱۸۷ °C.



شکل (۵): آنالیز EDX نانوپودر نقره تولیدی در فشار ۱ mbar و دمای ۱۱۸۷ °C.

### ۲-۳- نتایج TEM

با توجه به اندازه ریز ذرات، استفاده از TEM برای مطالعه نانوپودرها مناسب تر است. در شکل (۶) و (۷) تصویر TEM و طرح پراش نمونه های نانوپودر تولیدی نشان داده شده است. شکل (۶) تصویر TEM با بزرگ نمایی ۳۹۰۰۰۰ برابر از نانوپودر نقره تولیدی در فشار ۰/۱ mbar و دمای ۱۰۲۴ °C را

این شرایط سرعت رشد کمتر می شود و بنابراین انتظار می رود، اندازه ذرات کوچکتر شوند. با کاهش دمای تبخیر، سرعت تبخیر، میزان ماده در فاز گاز و نیز تحرک حرارتی ذرات کمتر می شود. بنابراین تعداد برخوردها کم شده و انتظار می رود سرعت رشد ذرات کاهش یابد. تحت این شرایط با کاهش دمای تبخیر نیز می بایست اندازه ذرات تولیدی کاهش یابد.

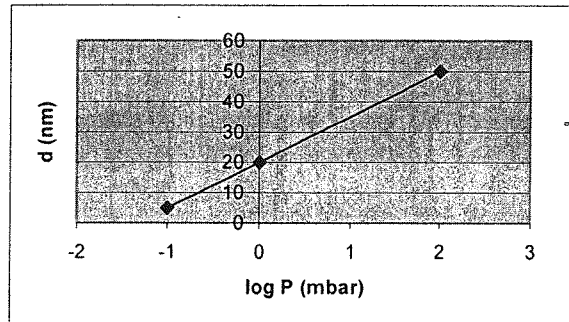
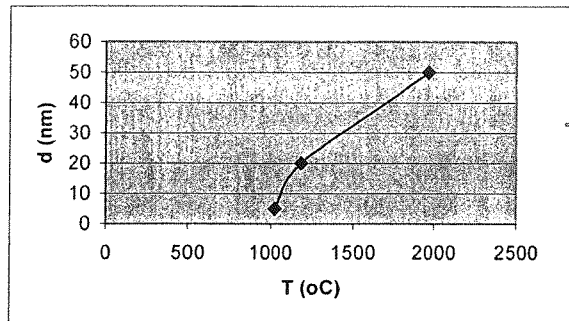
جدول ۱- شرایط تولید و اندازه ذرات نانوپودر نقره تولیدی در

دما و فشارهای مختلف

دما (°C)	۱۹۶۳	۱۱۸۷	۱۰۲۴
فشار محفظه (mbar)	۱۰۰	۱	۰/۱
اندازه متوسط ذرات (nm)	۵۰-۶۰	۲۰-۳۰	۵-۱۰

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک سیستم IGC برای تولید پودرهای نانومتری طراحی و ساخته شد. با تغییر دادن پارامترهای مختلف مانند دما و فشار، نانوپودرهای نقره با اندازه ذراتی در محدوده تقریبی ۲ تا ۶۰ نانومتر تولید شدند. در دمای تبخیر °C ۱۰۲۴ و فشار ۰/۱ mbar گاز آرگون، نانوپودر نقره با اندازه متوسط ذرات ۵ تا ۱۰ نانومتر بدست آمد. با افزایش دما به ۱۱۸۷ و فشار به ۱ mbar اندازه متوسط ذرات به ۲۰ تا ۳۰ نانومتر افزایش یافت. با افزایش دما به ۱۹۶۳ و فشار به ۱۰۰ mbar اندازه متوسط ذرات نقره به ۵۰ تا ۶۰ نانومتر رسید. به طور کلی دریافت شد که با کاهش فشار و دما، اندازه متوسط و شدت آگلومراسیون نانوپودرهای تولیدی کاهش می یابد.



شکل (۸): تغییرات اندازه متوسط ذرات نانوپودر نقره با دما و

فشار تولید نانوپودر

در جدول (۱) اثر شرایط تولید به متوسط اندازه ذرات نانوپودر نقره تولیدی با استفاده از تصاویر TEM ارائه شده است. در شکل (۸) نیز نمودار تغییرات متوسط اندازه نانوپودر نقره با فشار و دمای تبخیر نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود با کاهش دما و فشار محفظه اندازه و شدت آگلومراسیون ذرات نانوپودر کاهش یافته است. علت این موضوع را می توان با توجه به مکانیزم جوانه زنی و رشد توضیح داد. با کاهش فشار محفظه برخورد ذرات در فاز گاز کمتر می شود و احتمال به هم چسبیدگی کاهش می یابد. تحت

p.p. 1861-1865, 1998.

- [۹] N. A. Fuchs; "The Mechanics of Aerosols", Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [۱۰] W. C. Hinds; "Behavior and Measurement of Airborne Particles", Aerosol Technology \_ Properties, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [۱۱] W. Koch; S. K. Friedlander; "The Effect of Particle Coalescence on the Surface Area of a Coagulating Aerosol", J. Colloid Interface Science, Vol. 140, p.p. 419-421, 1990.
- [۱۲] T. Johannessen; S. E. Pratsinis; H. Livbjerg; "Computational Fluid- Particle Dynamics for the Flame Synthesis of Alumina Particles", Chemical Engineering Science, Vol. 55, p.p. 177-180, 2000.

#### زیر نویس ها

- <sup>۱</sup> Inert Gas Condensation  
<sup>۲</sup> Chemical Vapor Condensation  
<sup>۳</sup> Microwave Plasma  
<sup>۴</sup> Low Pressure Combustion Flame  
<sup>۵</sup> Coagulation  
<sup>۶</sup> Coalescence  
<sup>۷</sup> Absorbition  
<sup>۸</sup> Scattering

#### ۵- مراجع

- [۱] H. Hahn; "Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials", Nanostructured Materials, Vol. 9, p.p. 3-12, 1997.
- [۲] H. Eifert; D. Kupp; B. Gunther; "Production Methods and Applications of Low Impurity Metal Nanopowders", Powder Metallurgy, Vol. 43, p.p. 310-313, 2000.
- [۳] S. Iwama; T. Fukaya; K. Tanaka; K. Ohshita; Y. Sakai; "Nanocomposite Powders of Fe-C System Produced by the Flowing Gas Plasma Processing", Nanostructured Materials, Vol. 12, p.p. 241-244, 1999.
- [۴] www.Nanopowderenterprises.com
- [۵] www.Argonide.com
- [۶] H. Eifert; D. Kupp; B. Gunther; "Production Methods and Applications of Low Impurity Metal Nanopowders", Powder Metallurgy, Vol. 43, p.p. 310-313, 2000.
- [۷] D. W. Schaefer; A. J. Hurd; "Growth and Structure of Combustion Aerosols", Aerosol Science and Technology, Vol. 12, p.p. 876-879, 1990.
- [۸] S. E. Pratsinis; P. T. Spicer; "Competition between Gas Phase and Surface Oxidation of TiCl<sub>4</sub> during Synthesis of TiO<sub>2</sub> Particles", Chemical Engineering Science, Vol. 53,