

مطالعه انواع روش‌های سنتز نانوذرات با ساختار هسته-پوسته

معصومه بهروزه، علی ایزدبخش*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

چکیده

یکی از ساختارهای مهم نانوذرات، ساختار هسته-پوسته می‌باشد. در یک نانوساختار، این اتم‌های سطح هستند که نقش اصلی را ایفا می‌کنند و معمولاً اتم‌هایی که در مرکز یک نانو توده قرار می‌گیرند نقش عملکردی مستقیم ندارند. به وسیله سنتز نانومواد با ساختارهای هسته-پوسته با ترکیب‌های مختلف، می‌توان زیست‌سازگاری، آب دوستی یا آب گریزی سطحی و نیز پیوند آن‌ها با مولکول‌های زیستی را بهبود بخشید. در این مقاله روش‌های مختلف سنتز نانوساختارهای هسته-پوسته و پیشرفت‌های اخیر در این زمینه بیان شده است. روش‌های ساخت شامل استفاده از قالب‌گیری سخت (رسوب بخار شیمیایی)، قالب‌گیری نرم (مانند مایسل (میکروامولسیون متعارف)، مایسل معکوس (میکروامولسیون معکوس)، وسیکل‌ها، سل-ژل، دندریمر و روش‌های جدیدتر استفاده از قالب‌های فداشونده (جانشینی گالوانیکی) مورد بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: سنتز، نانوذرات، هسته-پوسته

ایمیل نویسنده مسئول: izardbakhsh@pgu.ac.ir

۱-مقدمه

در دو دهه اخیر نانوتکنولوژی به سرعت گسترش یافته است. نانوذرات به خاطر خصوصیات ساختاریشان دارای کارایی بالا برای بکارگیری در زمینه‌های مختلف علوم چون شیمی، فیزیک، الکترونیک، بیولوژی و پزشکی هستند. از مهم‌ترین خصوصیات منحصر به فرد می‌توان کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح را بیان کرد. افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می‌شود که اتم‌های واقع در سطح، اثر بسیار بیشتری نسبت به اتم‌های درون حجم ذرات بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی، واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد به گونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به الگومره^۱ یا کلوخه شدن دارند. به عنوان مثال، نانوذرات فلزی به محض قرار گرفتن در هوا به سرعت اکسید می‌شوند. تفاوت اصلی فناوری نانو با فناوری‌های دیگر در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. نانومواد دارای خواص کاتالیستی منحصر به فردی هستند. امروزه، از نانومواد به طور گسترده در تهیه نانو کاتالیست‌ها استفاده می‌شود [۱]. بسیاری از واکنش‌های مهم توسط نانومواد کاتالیز می‌شوند و این نانو کاتالیست‌ها بازده تولید محصول را به طور چشمگیری افزایش می‌دهند. خواص الکتریکی، نوری و مغناطیسی مواد در مقیاس نانو تغییر میکند. اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به حجم بسیار بالا و زیاد شدن تعداد اتم‌های روی سطح از جمله

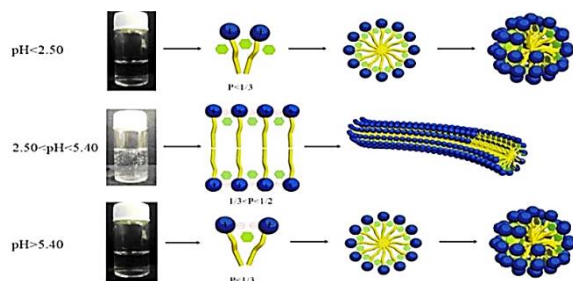
مهم‌ترین دلایل پیدایش خاصیت کاتالیستی در نانومواد هستند [۲]. بنابراین، این ذرات انرژی سطحی بسیار بالایی دارند و به شدت فعال‌اند و مستعد برای انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی هستند [۳]. نانومواد به صورت ذراتی با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر تعریف می‌شوند. نانوذرات بر اساس تعداد مواد تشکیل‌دهنده، به نانوذرات ساده و نانوذرات مرکب مانند ساختار متشکل از یک هسته (ماده داخلی) و یک پوسته (لایه بیرونی) می‌باشند. خواص این نانوذرات تحت تأثیر ماده هسته و پوسته است. با تغییر در مواد تشکیل‌دهنده یا تغییر نسبت هسته به پوسته می‌توان خواص این مواد را تغییر داد. چنین ساختارهایی دارای خواص جالب توجه و متفاوت نسبت به مواد تک جزئی هستند. پوشاندن ذرات با لایه‌ای نازک از یک ماده سازگار با آن، باعث می‌شود تا بررسی میان کنش بین ذرات و ذرات-زمینه امکان‌پذیر شود. ترکیب، ساختار و اندازه چنین ذراتی برای کنترل خواص مغناطیسی، نوری، مکانیکی، حرارتی، الکتریکی، الکتروپیتیکی و کاتالیستی آن‌ها قابل تغییر است و به عنوان مثال، یک پوسته که به عنوان محافظ انتخاب شده می‌تواند توانایی‌های شیمیایی هسته را بهبود بخشد و عملکرد آن را برای مدت طولانی برقرار نگه دارد [۴]. همچنین پوسته می‌تواند از اکسید شدن مواد هسته جلوگیری نماید. کاربرد ذرات نیز، نوع و اندازه آن‌ها را (که بر روی ویژگی‌شان تأثیر می‌گذارد) مشخص می‌کند [۵]. تاکنون روش‌های متنوعی برای تولید نانو کاتالیست هسته-پوسته مورد استفاده قرار گرفته‌اند که می‌توان آن‌ها را به سه گروه اصلی شامل سنتز با قالب‌گیری سخت، قالب‌گیری نرم و قالب‌های

¹Agglomeration

افزایش یافت و MoS_2 تشکیل شد. همچنین با انتقال فاز متوالی از MoO_3-x به واسطه MoO_2 ، در نهایت ساختارهای هسته-پوسته $\text{MoO}_2@\text{MoS}_2$ سنتز شدند.

۲-۳ سنتز نانوذرات هسته-پوسته با روش میکرومولسیون‌های متعارف (نرمال)

میکرومولسیون‌ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند و به همین دلیل نیز می‌توانند به عنوان نانوراکتور مورد استفاده قرار گیرند. همچنین نانوذرات می‌توانند در محیط نانوراکتورهای مایسلی سنتز شوند. شکل و پخش اندازه ذرات سنتز شده در این نانوراکتورها، به شکل، اندازه و برهم‌کنش‌های میان مایسل‌های مورد استفاده بستگی دارد که در شکل (۱) نشان داده شده است [۹].



شکل ۱- شکل‌گیری نانوراکتور مایسلی [۹]

به عنوان مثالی از سنتز در میکرومولسیون‌های متعارف، می‌توان تهیه نانوذرات SiO_2 را مثال زد. برای سنتز نانوذرات SiO_2 از مایسل متعارف استفاده شده است. یک مایسل متعارف در اصل حاوی قطراتی از روغن (فاز آلی) است. پیش‌ماده Si که در فاز آلی محلول است، در محفظه مایسل‌ها حل می‌شود (همچنین بسیاری از ترکیبات آلی-فلزی در قطرات روغنی حل‌شدنی هستند). واکنش‌گر دیگر (آمونیاک) به حلال آبی (که مایسل‌ها در آن شناورند) اضافه می‌شود. نفوذ تدریجی آمونیاک در مایسل‌ها باعث شروع واکنش آب‌کافت و سپس هیدرولیز پیش‌ماده Si می‌شود و محصول نهایی (SiO_2) سنتز می‌گردد [۶]. به طور کلی تلفیق روش میکرومولسیون با روش سل-ژل می‌تواند منجر به بهبود کیفیت سرامیک‌های به دست آمده شود. روش سل-ژل منجر به کنترل بهتر استوکیومتری در محصول می‌شود که در ادامه توضیح داده می‌شود. اما وجود میکرومولسیون، کنترل اندازه ذرات و ریزدانه‌ها را مهیا می‌سازد. از میان مواد آلی نیز، سنتز پلیمر با استفاده از روش میکرومولسیون (متعارف) بررسی شده است [۱۰]. چین^۳ و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۰۸ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{PS}@Au$ به روش مایسل متعارف را مورد مطالعه قرار دادند. ابتدا هسته پلی‌استایرن به روش مایسلی با مخلوط کردن PVP در حلال دی متیل فرماید (DMF) در آب اسیدی (pH=۲) به مدت ۲۴ h نگه داشته شد. سپس ۱ mL از محلول

فداشونده به روش‌هایی مانند رسوب بخار شیمیایی، مایسل (میکرومولسیون متعارف)، مایسل معکوس (میکرومولسیون معکوس)، وسیکل‌ها، سل-ژل، دندریمر و جانشینی گالوانیکی طبقه‌بندی کرد.

۲- انواع نانوذرات هسته-پوسته

انواع نانوذرات هسته-پوسته با توجه به نوع ماده موجود در هسته و همچنین نوع ماده مورد استفاده در پوسته نام‌گذاری می‌شوند. از آنجایی که مواد شیمیایی به طور عمده به دو گروه بزرگ مواد آلی و غیرآلی تقسیم‌بندی می‌شوند، نانوذرات هسته-پوسته به طور کلی به چهار گروه غیرآلی-غیرآلی، غیرآلی-آلی، آلی-غیرآلی و آلی-آلی تقسیم می‌شوند. البته در منابع مختلف انواع دیگری نانوذرات هسته-پوسته مانند نانوذرات هسته-پوسته فلز-اکسیدفلز مانند $\text{Au}@ZrO_2$ یا نانوذرات هسته-پوسته دو فلزی مانند $\text{Au}@Pt$ به صورت زیر مجموعه‌هایی از این چهار گروه دیده می‌شوند [۶].

۳- انواع روش‌های سنتز نانوذرات هسته-پوسته

۳-۱- سنتز نانوذرات هسته-پوسته با روش رسوب بخار شیمیایی^۱

در روش سنتز رسوب بخار شیمیایی، تولید نانوذرات از فاز بخار با واکنش شیمیایی انجام می‌شود. در این روش، ابتدا ماده اولیه با حرارت‌دهی تبخیر شده و توسط گازهای خنثی مانند هلیوم و آرگون به کوره منتقل می‌شوند. این ترکیبات در کوره و دمای $^{\circ}\text{C}$ ۸۰۰-۱۰۰۰ تجزیه حرارتی شده و یون‌های فعال ایجاد می‌کنند. سپس با دمیدن گاز فعالی مانند اکسیژن به محفظه و واکنش با یون‌های فعال موجود، جوانه‌زنی و تشکیل خوشه‌ها انجام می‌شود. با رشد خوشه‌های تشکیل شده از طریق برخورد و تجمع آن‌ها، نانوذرات تولید می‌شوند. سپس این نانوذرات در مسیر کاهش دما به بخش سرد راکتور منتقل شده، رسوب می‌کنند و با فیلتراسیون از محفظه خارج می‌شوند. روش سنتز رسوب بخار شیمیایی، قابلیت تولید نانوذرات هسته-پوسته با خلوص بالا و اندازه کنترل شده را دارد. همچنین این روش، روش مناسبی برای تولید نانوذرات اکسید فلزی است. با این وجود، انجام فرآیند در دماهای بالا، هزینه تجهیزات استفاده شده را افزایش می‌دهد. از طرفی در این روش علاوه بر محصول مورد نظر، ممکن است محصولات جانبی نیز تولید شوند که می‌توانند باعث بروز مشکلات خوردگی و آلودگی‌های زیست محیطی شوند [۷]. پارک^۲ و همکاران [۸] سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{MoO}_2@\text{MoS}_2$ با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی را مورد مطالعه قرار دادند. در ابتدا ۱۲۰ mg از پودر گوگرد به محلول حاوی MoO_3 اضافه شد، سپس ۳۰ mg از پودر MoO_3 در محیط واکنش و در دمای زیر $^{\circ}\text{C}$ ۶۸۰ سریع به MoO_3-x احیا شد. پس از آن دما به $^{\circ}\text{C}$ ۷۸۰ افزایش یافت، در ادامه مقدار گوگرد از ۱۲۰ mg به ۲۰۰ mg

^۳Chen

^۱Chemical Vapor Deposition

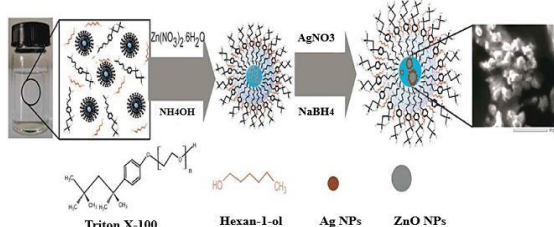
^۲Park

آبی اسیدی HAuCl_4 (pH=۲، ۸/۹ mg/mL) به ۱۸ mL از محلول اسیدی مایسلی اول (pH=۲، ۰/۰۲ mg/mL) اضافه شد و در دمای اتاق به مدت ۲۴ h همزده شد. همچنین مقدار مشخصی NaBH_4 به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ h دیگر همزدن ادامه یافت. در نهایت نانوذرات هسته-پوسته مایسلی PS@Au به دست آمدند.

۳-۳- سنتز نانوذرات هسته-پوسته با روش میکرومولسیون معکوس

مواد فعال سطحی را می‌توان اساسی‌ترین جزء سامانه‌های مایسل معکوس به شمار آورد. این مواد با داشتن دو بخش آب‌دوست و آب‌گریز و خاصیت خودسامانه‌ای، توانایی تشکیل پخش پایدار دو سیال امتزاج‌ناپذیر مانند فاز آبی در فاز آلی و برعکس را دارند. این مواد، سبب کاهش کشش بین سطحی و ناپایداری ترمودینامیکی ناشی از افزایش سطح مشترک بین دو فاز و کاهش سرعت به هم آمیختگی قطرات مایع پخش شده از طریق ایجاد مانع الکتریکی، فضایی و یا مکانیکی می‌شوند. به این صورت که مانع الکتریکی و فضایی، مانع نزدیک شدن بیش از حد ذرات به هم می‌شوند و مانع مکانیکی، مقاومت قطرات را زیاد کرده و یا هنگام برخورد مانع از انعقاد می‌شود. کاهش نمک‌های فلزی و سنتز نانوذرات فلزی خالص به راحتی می‌تواند با روش مایسل معکوس انجام شود. در این مورد، نمک فلزی در یک محلول مایسل معکوس و ماده کاهنده در محلول مایسلی دیگر ریخته می‌شود و در نهایت با یکدیگر اختلاط می‌یابند. عوامل کاهنده باید به صورتی انتخاب شوند که به اجزای ساختاری مایسل بی‌اثر باشند و تنها با یون فلزی موردنظر واکنش دهند. همچنین نانوذراتی از اکسید فلزات، کربنات‌ها و سولفیدهای فلزی می‌توانند توسط واکنش‌های آبکافت^۱ و ترسیب^۲ با این روش سنتز شوند. با کنترل کردن نسبت آب به پیش‌ماده فلزی یا با تغییر نسبت آب به سورفکتانت، اندازه نانوذره حاصل متغیر است، در رویکردی متفاوت نیز می‌توان به جای افزایش مستقیم، از یک میکرومولسیون مجزا حاوی آمونیاک نیز استفاده کرد [۱۲]. چین و همکاران [۱۳] در سال ۲۰۰۷ سنتز نانوذرات هسته-پوسته Ni@Au را به روش مایسل معکوس مورد بررسی قرار دادند. در این روش، هسته‌های نیکل توسط NaBH_4 احیا و مقدار w_0 (نسبت آب به سورفکتانت) ۷ انتخاب شد. برای شروع، ۳ mL از محلول آبی (۰/۵ M) NiCl_2 به ۳۶ mL محلول حاوی ۹ mL سورفکتانت Brij-30 و ۲۷ mL نرمال اکتان اضافه شد. سپس میکرومولسیون حاوی ۱ mL از ۳ M NaBH_4 به صورت قطره قطره به میکرومولسیون اول اضافه شد و محلول بلافاصله سیاه شد و نانوذرات نیکل به دست آمدند. برای اطمینان از احیا کامل NiCl_2 ، نسبت مولی NaBH_4 به NiCl_2 ۲ انتخاب و

محلول واکنش به مدت ۱۲ h تحت گاز آرگون نگه داشته شد. ۱۱ محلول میکرومولسیون معکوس حاوی ۱/۵ mL از (۰/۵ M) HAuCl_4 به محلول نانوذرات Ni اولیه با سرعت کم به صورت قطره قطره اضافه شد. مقدار w_0 محلول HAuCl_4 بدون هیچ تغییری بر روی ۷ نگه داشته شد. بنابراین، مقدار w_0 در طول فرآیند ثابت نگه داشته می‌شود. همچنین اندازه قطر و تعداد کل ذرات در محلول حفظ می‌شود که می‌تواند تشکیل پوسته طلا یکنواخت را تضمین کند. نسبت مولی نیکل به طلا بر روی ۲ تنظیم می‌شود تا پوسته طلا با ضخامت مناسبی بر روی نانوذرات Ni اولیه تشکیل شود. محلول تحت گاز آرگون به مدت ۱۲ h دیگر برای اطمینان از کامل بودن فرآیند نگهداری می‌شود. در نهایت نانوذرات هسته-پوسته Ni@Au در محلول به سرعت توسط سانتریفیوژ با اضافه کردن اتانول حاصل می‌شود. سپس ۲ مرتبه با مخلوط اتانول و استون برای حذف سورفکتانت‌ها و سایر ناخالصی‌ها شستشو می‌شوند. بعد از آن، نانوذرات تحت خلا در دمای اتاق به مدت ۱۲ h خشک شدند. در کار دیگری ستر و همکاران [۱۰] در سال ۲۰۱۴ سنتز نانوذرات هسته-پوسته ZnO@Ag را به روش میکرومولسیون معکوس مورد مطالعه قرار دادند. در این روش سنتز، ابتدا محلول ۰/۲۵ مولار از سورفکتانت TX-100 در هگزانول-سیکلوکسیان به نسبت مولی ۱:۴ تهیه شد. و در نهایت نانوذرات هسته-پوسته ZnO@Ag طی مراحل شکل (۲) به دست آمدند.



شکل ۲- مراحل سنتز نانوذرات هسته-پوسته ZnO@Ag به روش میکرومولسیون معکوس [۱۰]

دوان^۱ و همکاران [۱۴] در سال ۲۰۱۵ سنتز کاتالیست هسته-پوسته Ni@Au بر روی پایه کربنی را با روش میکرومولسیون معکوس از سورفکتانت Brij-30 و نرمال-اکتان و NaBH_4 به عنوان احیا کننده مورد بررسی قرار دادند. نسبت آب به سورفکتانت روی ۹ نگه داشته شد. کاتالیست‌های Ni@Au/C به دست آمدند. مراحل سنتز در شکل (۳) نشان داده شده است.

^۱ Sodium tetrahydridoborate

^۲Hydrolysis

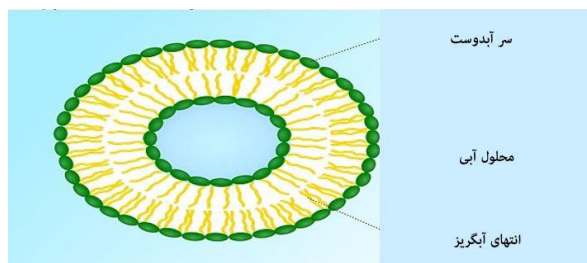
^۳Precipitation

^۴ Nickel(II) chloride

^۵Chloroauric Acid Tetrahydrate

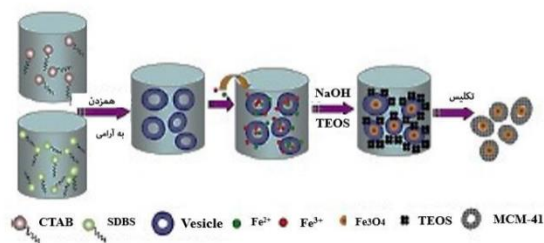
^۶Duan

قرار گرفته است و سر آب‌دوست آن به سمت بیرون هدایت شده است. وسیکله‌ها اغلب کروی هستند ولی می‌توانند اشکال دیگری نیز به خود بگیرند و می‌توانند تک لایه و یا چند لایه باشند که در شکل (۵) نشان داده شده است [۱۶].

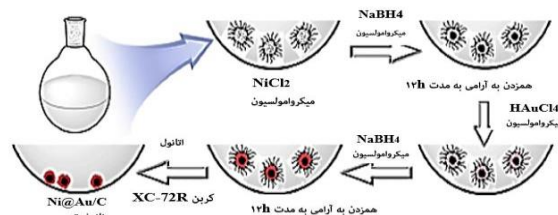


شکل ۵- نمایی از ساختار وسیکل [۱۷]

سانگ^۳ و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۱۵ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$ با روش وسیکلی را مورد مطالعه قرار دادند. در این روش سنتز، ابتدا وسیکله‌ها توسط مخلوط کردن CTAB و SDBS در غلظت کل $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ و مخلوط کردن نسبت مولی ۲:۱ به مدت ۱۲-۴۸ h در دمای 30°C تهیه شدند. سپس ۱/۰۸۸ gr از FeCl_2 (0.0067 mol) و 0.419 gr از FeCl_3 (0.0033 mol) به 50 mL محلول $0.031 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ از CTAB/SDBS (با نسبت مولی ۱:۲) اضافه شد و به مدت ۱۲ h نگهداری شد. مقدار pH محلول با اضافه کردن NaOH ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) بر روی ۸ تنظیم شد. مخلوط خاکستری رنگی از نانوذرات Fe_3O_4 در دمای اتاق به مدت ۱ h نگه داشته شد. بنابراین ۲۰ mL از TEOS (0.1 mol) به مخلوط اضافه شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه همزده شد. در نهایت نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$ به دست آمدند، چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شدند و تحت خلا در دمای 25°C به مدت ۴ h خشک و در دمای 550°C به مدت ۱۰ h تکلیس شدند. مراحل سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$ با روش وسیکلی در شکل (۶) نشان داده شده است.

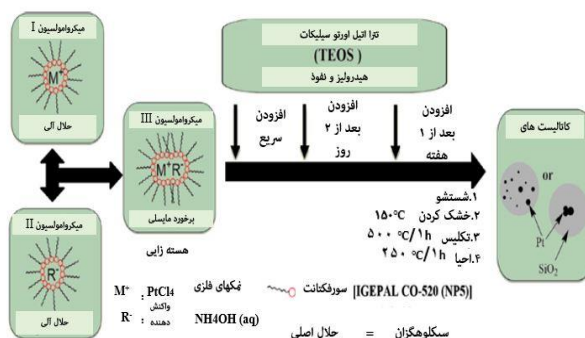


شکل ۶- مراحل سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$ با روش وسیکل [۱۸]



شکل ۳- مراحل سنتز نانوذرات هسته-پوسته Ni@Au/C به روش میکرومولسیون معکوس [۱۴]

همچنین آلمانا^۱ و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۱۶ سنتز نانوذرات هسته-پوسته Pt@SiO_2 را با روش مایسل معکوس مورد مطالعه قرار دادند. از محلول‌های میکرومولسیون آب در روغن که هر دو حاوی $17/2 \text{ mg}$ از سورفکتانت NP_5 ، $3/5 \text{ mL}$ از آب و 54 mL از سیکلوهگزان به نسبت مولی سیکلوهگزان/آب/ NP_5 ، $1/4/17$ استفاده گردید. مراحل سنتز هسته-پوسته Pt@SiO_2 در شکل (۴) نشان داده است.



شکل ۴- مراحل سنتز نانوذرات هسته-پوسته Pt@SiO_2 به روش مایسل معکوس [۱۵]

۴-۳- سنتز نانوذرات هسته-پوسته با روش وسیکل

هرگاه میزان پارامتر فشردگی در محلول آبی ماده فعال سطحی از یک مقدار بحرانی بیشتر شود، فرآیند انتقال فاز آغاز شده و مونومرهای ماده فعال سطحی شروع به تجمع در کنار یکدیگر می‌کنند. شکل و نوع تجمع به وجود آمده به پارامتر فشردگی بستگی دارد. زمانی که این پارامتر برای ماده فعال سطحی مورد استفاده در محلول آبی، 0.5 تا 1 بوده و دمای محلول به بالاتر از دمای کرافت آن و غلظت به بالاتر از غلظت بحرانی برسد، توده کلوییدی حاصل از تجمع خود به خودی مونومرهای ماده فعال سطحی را وسیکل می‌نامند. وسیکله‌ها را می‌توان به نوعی شکل کره‌ای شده مایسل‌های لایه‌ای در نظر گرفت. با این حساب در این نوع مایسل‌ها اندکی از فاز آبی هم در مرکز وسیکل به دام می‌افتد. وسیکل یک دو لایه‌ای است که هر مولکول در هر لایه با دم آب‌گریز خود به سمت دم آب‌گریز مولکول در لایه مقابل

³Song

⁴Mesoporous silica

⁵Cetyltrimethylammonium bromide

⁶Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate

¹Almana

²Nonylphenol Ethoxylate

۳-۵- سنتز نانوذرات هسته-پوسته با روش پلی‌ال^۱

فرآیند پلی‌ال، یکی از روش‌های تطبیقی‌پذیر و قوی برای تولید نانوساختارهای هسته-پوسته با طیف گسترده‌ای از اندازه و شکل است. با تغییر شرایط واکنش از قبیل دمای واکنش، غلظت واکنش‌دهنده‌ها، حضور بسیار ناچیز برخی یون‌ها، امکان کنترل بسیار بالای مراحل هسته‌گذاری، تشکیل دانه و رشد نانوساختار به وجود می‌آید. ترکیبات مورد استفاده در سنتز نانوذرات هسته-پوسته به روش پلی‌ال شامل پیش‌ماده‌های فلزی، حلال و عامل احیا کننده (ترکیبات پلی‌ال همچون اتیلن‌گلیکول، گلیسرول، ایزوپروپانول، پروپیلن گلیکول) و عامل پوشاننده (برای کنترل سرعت رشد نانوساختارها در فاز محلول از بسپارهایی مانند پلی وینیل پیرولیدون (PVP)) می‌شوند. مهم‌ترین مشخصه پلی‌ال‌ها این است که می‌توانند از برخی جهات به عنوان حلالی هم ارز با آب^۲ در نظر گرفته شوند، آن هم در حالی که نقطه جوش بالاتر از آب دارند. بنابراین پلی‌ال‌ها در انحلال ترکیبات مختلف مانند آب عمل می‌کنند و بدین ترتیب استفاده از مواد اولیه ساده و ارزان‌قیمت (مانند هالیدها، نیترات‌ها و سولفات‌ها) برای انجام سنتزهای مختلف ممکن خواهد بود [۱۹]. علاوه بر این، مانند زمانی که از آب استفاده می‌شود، در پلی‌ال‌ها نیز محصولات واکنش عموماً از حلالیت پایینی برخوردار بوده و به راحتی ته‌نشین خواهند شد. همه این‌ها در شرایطی است که قطبیت پلی‌ال‌ها بسیار کمتر از آب است و همین موضوع موجب حلالیت بیش‌تر ترکیبات و نمک‌هایی با قطبیت بالا در آب شده است. با این حال قطبیت پایین‌تر پلی‌ال‌ها با خاصیت کی‌لیت^۳ بودن پلی‌ال‌ها جبران شده و در مجموع منجر به حلالیت قابل مقایسه با آب برای آن‌ها می‌شود (در علم شیمی، عموماً ترکیباتی را که با فلزات کمپلکس تشکیل می‌دهند تحت عنوان لیگاند می‌شناسند و به دسته‌ای از لیگاندها که توانایی تشکیل کمپلکس و برهمکنش با یک فلز خاص را از طریق دو یا چند قسمت خود داشته باشند، کی‌لیت گفته می‌شود) [۶]. علاوه بر این، خاصیت کی‌لیت بودن پلی‌ال در کنترل فرآیندهای هسته‌زایی، رشد ذرات و تجمع نانوذرات نیز نقش بسیار کلیدی دارد. چرا که پلی‌ال‌ها به سطح ذرات (مخصوصاً ذرات اکسیدی) چسبیده و به عنوان پایدارکننده کلوییدی عمل می‌کنند. علاوه بر پایدارکنندگی کلوییدی بسیار خوب، نقطه جوش بالای پلی‌ال‌ها نیز برای آن‌ها یک مزیت به شمار می‌آید، از آن جهت که می‌توان سنتز نانوذرات با دماهای بالا ۳۲۰-۲۰۰ °C را بدون نیاز به فشارهای بالا یا استفاده از اتوکلاو به کار برد، استفاده از دمای بالا در سنتز نانوذرات، امکان تولید مستقیم نانوذرات بلورین در فاز مایع را فراهم می‌نماید. بدین ترتیب از انجام فرآیندهای بعدی که جهت افزایش بلورینگی صورت می‌گیرند و موجب رشد و انباشتگی غیرکنترل شده ذرات می‌شوند، جلوگیری به عمل خواهد آمد. در تضاد با نیاز به دماهای بالا برای تضمین بلورینگی مناسب نانوذرات مختلف،

برای ممانعت از تجمع نانوذرات به اعمال دماهای پایین نیاز است. در این‌جا، خواص کنوردیناسیونی پلی‌ال‌ها برای عامل‌دار کردن سطحی و پایدارکنندگی کلوییدی یکی از اصلی‌ترین عوامل در سنتزهای مبتنی بر پلی‌ال‌ها به شمار می‌آید [۱۹، ۲۰]. منظور از پیوند کنوردیناسیونی این است که بین ذرات فلزی و پلی‌ال به عنوان حلال برهم‌کنش‌ها یا پیوندهایی اتفاق می‌افتد که فلز تا حد زیادی پایدار می‌شود به عبارتی محیط نه تنها به عنوان کاهنده بلکه پایدارکننده نیز در سنتز وارد می‌شود که دلیل آن توانایی تشکیل پیوندهای کنوردیناسی است. در هر حال، سنتز نانوذرات هسته-پوسته به روش پلی‌ال را می‌توان شامل دو مرحله اصلی دانست. در مرحله اول عموماً یک نمک معدنی از ترکیب موردنظر را در پلی‌ال حل (به عنوان حلال) می‌نمایند [۶]. هر چند به عنوان مثال، نمک‌هایی مانند کبالت، نیکل یا مس استات آبدار به اندازه‌ای در اتیلن گلیکول محلول هستند که انحلال کامل به عنوان اولین قدم از واکنش مشاهده می‌شود، اما در برخی موارد، ماده اولیه به مقدار کمی در پلی‌ال محلول است. در این موارد، یک ترکیب حد واسط بین ماده اولیه و محصول نهایی به وجود می‌آید که آن را نیروی محرکه ادامه یافتن واکنش می‌دانند و در اکثر موارد عقیده بر این است که حلالیت ماده اولیه به اندازه‌ای است که منجر به تشکیل این حد واسط شود. البته ایجاد حد واسط بین ماده اولیه و محصول نهایی عمومیت زیادی ندارد ولی در برخی موارد مشاهده می‌گردد. در مرحله دوم، محلول واکنش را با استفاده از منابع گرمایش متداول یا امواج مایکروویو در معرض حرارت قرار می‌دهند. در اثر افزایش حرارت و رسیدن پلی‌ال به نقطه جوش خود، ترکیب مورد استفاده به عنوان ماده اولیه احیا گردیده (البته در برخی موارد که قدرت احیاکنندگی پلی‌ال کافی نیست، نیاز به افزودن عامل احیاکننده وجود دارد) و به صورت عنصری در می‌آید [۲۱]. در طی این مرحله، فلز عنصری در فاز مایع ایجاد شده و در اثر فرآیندهای هسته‌زایی و رشد ذرات، اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد و از آن‌جا که این روش یک روش سنتزی از پایین به بالا است، می‌توان با کنترل برخی پارامترها (مثل دما و زمان، غلظت مواد اولیه، ویسکوزیته و نوع پلی‌ال مورد استفاده و...)، میزان رشد ذرات را کنترل نمود و نانوذراتی با اندازه مشخص تولید نمود [۲۰، ۲۲]. طسوجی^۴ و همکاران [۲۳] در سال ۲۰۰۶ سنتز نانوذرات هسته-پوسته Au@Ag را با روش پلی‌ال مورد مطالعه قرار دادند. در این روش سنتز، ابتدا mM ۲/۴ از HAuCl₄.4H₂O در ۲۰ mL از محلول اتیلن گلیکول حل شد. سپس ۱ M از PVP به محلول اضافه شد. این مخلوط توسط تابش مایکروویو در حالت CW به مدت ۲ دقیقه گرم شد. پس از سرد شدن محلول تا دمای اتاق، AgNO₃ اضافه شد. نسبت مولی [HAuCl₄] / [AgNO₃] بین ۳۰-۳ تغییر بود. این محلول مجدداً تحت تابش مایکروویو به مدت ۲ دقیقه حرارت داده شد. در نهایت نانوذرات هسته-پوسته Au@Ag سنتز شدند. آلیوگلو^۵

^۴Tsuji

^۵Silver nitrate

^۶Alayoglu

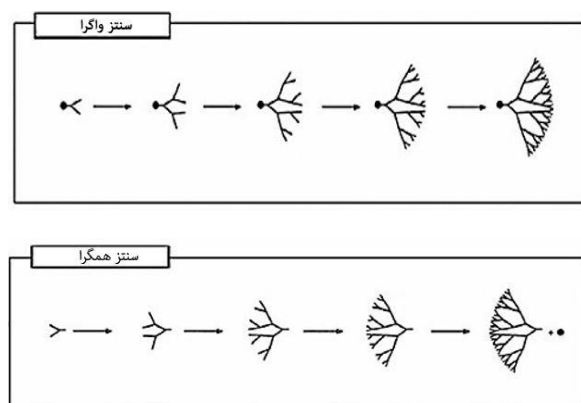
^۱ Polyol

^۲Water-Equivalent

^۳Chelate

شده به این شکل است که دندریمر از هسته مرکزی شروع به شاخه‌دار کردن می‌کند و مرحله به مرحله ادامه می‌یابد. به مرور جرم مولکولی دندریمر افزایش یافته و یک نانوذره شاخه‌دار با گروه‌های عاملی کاملاً مشخص به دست می‌آید. این روش به روش واگرا معروف است. روش دوم که توسط فرچت طراحی شده، به روش همگرا مرسوم است و به این صورت انجام می‌گیرد که از سطح ذره و به شکل همگرا تهیه می‌شود و با اتصال درخت‌های موجود، دندرون رشد می‌کند و در نهایت هسته مرکزی که تمام شاخه‌ها (دندرون‌ها) را به هم متصل می‌کند، تهیه می‌شود [۲۷].

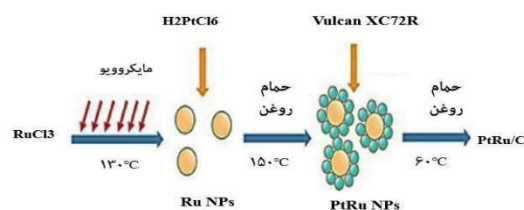
شکل (۸) روش سنتز واگرا و همگرا را نشان می‌دهد.



شکل ۸- روش سنتز واگرا و همگرا [۲۰]

در روش واگرا دندریمرها از هسته مولکول چند عاملی به سمت اطراف رشد می‌کنند. هسته مولکول (G_0) با مولکول‌های مونومر واکنش داده و اولین نسل (G_1) دندریمر را تولید می‌کند. در مرحله بعد این سطح جدید مولکول است که برای واکنش با مونومرهای بیشتر فعال می‌شود. این مراحل برای تشکیل نسل‌های بعد نیز تکرار می‌شود تا درخت‌سان به صورت لایه لایه ساخته شود ولی در روش همگرا لایه‌ها از بیرون به سمت داخل ساخته می‌شوند تا در نهایت به هسته نسل (G_0) منجر شوند. روش واگرایی برای تولید مقادیر زیاد درخت‌سان بسیار موفق است. اما مشکلاتی در واکنش‌های جانبی و واکنش‌های ناتمام در گروه پایانی آن به وقوع می‌پیوندد که منجر به نقص ساختاری این روش می‌شود. برای ممانعت از واکنش‌های جانبی و برای سرعت بخشیدن به واکنش اصلی، واکنشگرهای زیادی مورد نیاز است که این واکنشگرها باعث بروز مشکلاتی در تصفیه محصول نهایی می‌شوند. روش همگرایی به منظور رفع ضعف‌های روش سنتز واگرا توسعه داده شده است. در سنتز همگرا، درخت‌سان به صورت مرحله‌ای سنتز می‌شود. زمانی که بخش بازوهای پلیمری به حد کافی رشد کردند (که دندرون نامیده می‌شوند) آن‌گاه به هسته مولکول اصلی متصل می‌شوند [۲۸]. نکت^۵ و همکاران [۲۹] در سال ۲۰۰۷ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $Au@Pd$ را با روش

و همکاران [۲۴] در سال ۲۰۰۸، سنتز نانوذرات هسته-پوسته $Rh@Pt$ به روش پلی‌ال، بر پایه آلومینا را در اکسیداسیون مونوکسیدکربن مورد بررسی قرار دادند. ذرات هسته-پوسته $Rh@Pt$ با هسته‌های Rh ۳/۳، ۳/۳، ۲/۷ و با ضخامت پوسته‌های مختلف به دست آمدند. در این سنتز پایدارکننده PVP، اتیلن‌گلیکول، $PtCl_2$ و $RhCl_3$ استفاده شده است. در این روش سنتز ابتدا ۵۳/۳ mg از $RhCl_3$ و ۵۶ mg از PVP در ۱۰ mL اتیلن‌گلیکول و در دمای ۸۰°C حل شد. سپس ۴۰ mg از $NaBH_4$ به آن اضافه شد. مخلوط در دمای ۱۵۰°C گرم شد. در مرحله بعد ۱۴ mg از $PtCl_2$ در ۱۰ mL از سوسپانسیون کلوتیدی نانوذرات Rh حل شد، ۱۰ mL اتیلن‌گلیکول به آن اضافه شد و در دمای ۶۰°C همزده شد. در نهایت نانوذرات هسته-پوسته $Rh@Pt$ حاصل شدند. در اکسیداسیون مونوکسیدکربن، بارگذاری پلاتین بر روی پایه آلومینا ۱ درصد وزنی در دمای واکنش ۷۰°C با تبدیل ۵۰ درصد گزارش شد. در کار دیگری هو^۲ و همکاران [۲۵] در سال ۲۰۱۶ سنتز کاتالیست هسته-پوسته $Ru@Pt/C$ را با روش پلی‌ال مورد بررسی قرار دادند که در شکل (۷) مراحل روش سنتز کاتالیست هسته-پوسته $Ru@Pt/C$ نشان داده شده است.



شکل ۷- سنتز کاتالیست هسته-پوسته $Ru@Pt/C$ با روش پلی‌ال [۲۵]

۳-۶- سنتز نانوذرات هسته-پوسته با روش دندریمر^۴ (درخت‌سان)

واژه درخت‌سان از واژه یونانی (دندری) به معنی درخت شاخه‌دار و (مرورس) به معنی بخش شکل گرفته است. و اولین کشف درخت‌سان در سال ۱۹۸۰ میلادی به تحقیقات دونالد تومالیا و همکارانش درباره درخت‌سان PAMAM (پلی آمیدوآمین) مربوط می‌شود که این مولکول پر شاخه با نام درخت‌سان‌های PAMAM تومالیا است. درخت‌سان‌های PAMAM اولین خانواده از درخت‌سان‌هایی بوده که به صورت تجاری قابل عرضه شد و در آن زمان به طور وسیعی در تحقیقات دانشمندان مورد استفاده قرار گرفت [۲۶]. دندریمرها را می‌توان از انواع مونومرها (تک‌پارها) و مواد شیمیایی گوناگون تهیه کرد. دو روش کلی در تهیه دندریمرها وجود دارد، روش اول که توسط تومالیا طراحی

^۱Platinum(II) chloride

^۲Rhodium(III) chloride

^۳Hu

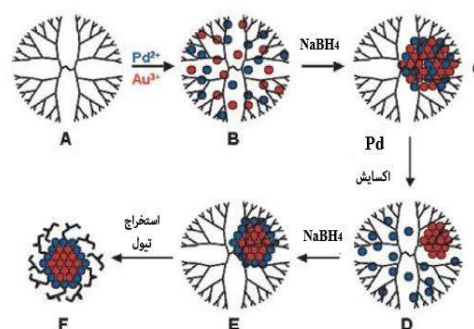
^۴Dendrimers

^۵Knecht

۷-۳ سنتز نانوذرات هسته-پوسته با روش سل-ژل^۲

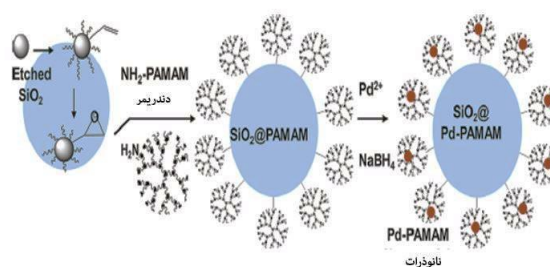
روش سل-ژل یکی از متداولترین روشها برای تولید نانوذرات هسته-پوسته و به خصوص نانوذرات اکسیدی مانند سیلیکا، تیتانیا و زیرکونیا است. در این روش، نانوذرات از تبدیل سل که مخلوط کلوییدی حاوی ذرات جامد معلق در مایع است به ژل که ساختاری الاستیک حاوی مولکولهای بزرگ آلی-فلزی است، حاصل می‌شوند. مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه سل، معمولاً نمک‌های مواد معدنی و یا آلکوکسیدهای فلزی هستند. آلکوکسیدها لیگاند‌هایی هستند که از جدا کردن یک پروتون از هیدروکسیل الکل‌ها حاصل می‌شوند. همچنین یک آلکوکسید فلزی از پیوند بین یک فلز با یک آلکوکسید حاصل می‌شود. اساس روش سل-ژل، انجام فرآیندهای هیدرولیز و تراکم است که منجر به هسته‌زایی و رشد ذرات می‌شود. آلکوکسیدهای فلزی توسط آب هیدرولیز شده و بر حسب تمایل آلکوکسید به واکنش با آب، مقدار آب موجود و کاتالیست استفاده شده، واکنش هیدرولیز می‌تواند به طور ناقص یا کامل انجام شود. تفاوت هیدرولیز ناقص و کامل در تعداد گروه‌های هیدروکسیلی است که با اتم فلز پیوند ایجاد کرده و جایگزین لیگاند‌های موجود می‌شوند که منجر به تفاوت استوکیومتری واکنش و در نتیجه مصرف و تولید مقادیر متفاوت آب و الکل می‌شود [۶]. اگر هیدرولیز به طور جزئی انجام شود، واکنش تراکم به دو حالت انجام می‌شود. در صورتی که دو مولکول به طور جزئی هیدرولیز شده شامل گروه‌های هیدروکسیل با هم ترکیب شوند، علاوه بر محصول، آب تولید شده و واکنش تراکم آبی^۳ نامیده می‌شود. اگر یک مولکول به طور جزئی هیدرولیز شده شامل گروه هیدروکسیل و یک مولکول هیدرولیز نشده شامل گروه آلکوکسید با هم ترکیب شوند، علاوه بر محصول، الکل تولید شده و واکنش تراکم الکلی^۴ نامیده می‌شود. پس از تشکیل ژل، می‌توان آن را با تبخیر در دمای محیط و یا تحت شرایط خاص در اتوکلاو خشک کرد که منجر به انقباض ژل می‌شود. انقباض ژل ناشی از تخریب ساختار تخلخل‌ها بر اثر آزاد شدن نیروی حاصل از ترکیدن حباب‌های نانومتری در نزدیک دیواره‌های ساختار ژل می‌باشد. در صورت تبخیر در شرایط معمولی، انقباض ژل ناشی از خشک کردن زیاد بوده و زیروژل^۵ تشکیل می‌شود که دارای چگالی بالاتر، تخلخل زیاد و اندازه حفرات کوچک است. در حالت تبخیر حلال در شرایط فوق بحرانی که در اتوکلاو صورت می‌گیرد، انقباض شبکه ژل کم‌تر بوده و آئروژل^۶ با تخلخل بالا و دانسیته پایین تشکیل می‌شود [۳۱]. از جمله مزایای سنتز هسته-پوسته به روش سل-ژل می‌توان به سهولت روش، درجه خلوص و همگنی بالای نانوذرات تولید شده، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و گران‌قیمت، تولید نانوذرات در دمای پایین، کنترل خوب اندازه و توزیع اندازه و

دندریمر مورد مطالعه قرار دادند. در ابتدا ۵ mL از محلول استوک دندریمر ۱۰۰ μM از $\text{G}_6\text{-OH PAMAM}$ در ۲۳۷ mL از آب رقیق شد. در مرحله دوم ۱۰ mM از K_2PdCl_4 در ۵/۹ آب تهیه شده به این محلول اضافه شد تا ترکیب $\text{OH}(\text{Pd}^{2+})_{118}$ تشکیل شود، سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد تا از کامل شدن واکنش اطمینان حاصل شود. در مرحله سوم، محلول $\text{G}_6\text{-OH PAMAM}$ به ۱۰ mM از HAuCl_4 در ۱/۴۵ mL آب اضافه شد. بنابراین محلول کم‌تر از ۱ دقیقه همزده شد. سپس ۱ M از محلول NaBH_4 در ۰/۳ M از محلول حاوی NaOH برای کاهش یون‌های فلزی با دندریمر تهیه شد. در نهایت نانوذرات هسته-پوسته سنتز شدند که مراحل سنتز در شکل (۹) نشان داده شده است.



شکل ۹ - مراحل سنتز نانوذرات هسته-پوسته Au@Pd با روش دندریمر [۲۹]

بایرادر^۱ و همکاران [۳۰] در سال ۲۰۱۱ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{SiO}_2@\text{Pd-PAMAM}$ را با روش دندریمر (درخت‌سان) مورد بررسی قرار دادند. مراحل این روش سنتز در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۱۰ - سنتز نانوساختار هسته-پوسته $\text{SiO}_2@\text{Pd-PAMAM}$ با روش دندریمر [۳۰]

اندازه نانوذرات با تغییر اندازه نانوراکتور درخت‌سان میزبان کنترل می‌شود و با افزایش اندازه درخت‌سان، نانوذرات بزرگ‌تری ایجاد می‌شود [۲۶].

^۲Sol-Gel

^۳Watre Condensation

^۴Alcohol Condensation

^۵Erogel

^۶Aerogel

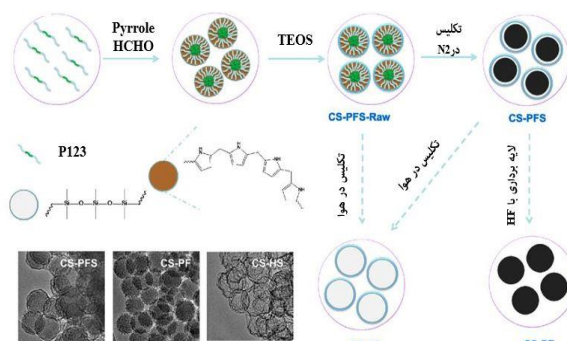
^۱Biradar

پلاتین نقش پوسته را ایفا می‌کند. همچنین در این مطالعه نانوذرات با هسته آلیاژی Pt-Cu و پوسته Pt با جابه‌جایی گالوانیکی Cu توسط Pt^{4+} در شرایط محیط و استخراج Cu واکنش نداده روی سطح با اسیدسولفوریک ۹ مولار سنتز گردید. یان و همکاران [۳۶] در سال ۲۰۱۶ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $Al@Ni$ با روش جانشینی گالوانیکی را مورد بررسی قرار دادند. در این سنتز Ni^{2+} در یک واکنش اکسیداسیون احیا با Al جابه‌جا می‌شود. همچنین در تحقیق دیگری از امکان واکنش جابه‌جایی گالوانیکی $Au/PtCl_4^{2-}$ و $Ag/PtCl_4^{2-}$ برای سنتز به ترتیب نانوذره $Au@Pt$ و $Ag@Pt$ استفاده گردید [۳۷]. جدول (۱) نانوذرات هسته-پوسته مختلف گزارش شده با روش سنتز و اندازه ذرات را نشان می‌دهد.

جدول ۱- روش‌های سنتز نانوذرات هسته-پوسته گزارش شده در منابع با اندازه ذرات

نانوذرات هسته-پوسته	روش سنتز هسته	روش سنتز پوسته	اندازه نانوذرات	منابع
Au@Pd	مایسل معکوس	-	۲ nm	[۲۸]
Pd@Au	دندریمر	دندریمر	۱-۳ nm	[۲۹]
SiO ₂ @PS	سل-ژل	پلیمریزاسیون	۱۰ nm	[۳۲]
Ag@Ni	پلی‌ال	پلی‌ال	۱۰۰ nm	[۳۹]
Ag@Cu	پلی‌ال	پلی‌ال	۲۰۰ nm	[۴۰]
Ni@NiO	پلی‌ال	پلی‌ال	۱۰ nm	[۴۱]
Pt@Ag	پلی‌ال	پلی‌ال	۲-۶ nm	[۴۲]
Ag@TiO ₂	سل-ژل	سل-ژل	۵۰ nm	[۴۳]
Ni@Cu	پلی‌ال	میکروامولسیون	۲۰ nm	[۴۴]
Ni@Ag	پلی‌ال	پلی‌ال	۱۶ nm	[۴۵]
Ag@Au	جانشینی گالوانیکی	پلی‌ال	۲۰-۱۰۰ nm	[۴۶]
Pt@Cu	دندریمر	Dp	۱/۵-۲ nm	[۲۸]
Au@Pt	جانشینی گالوانیکی	-	۱۲ nm	[۴۷]
Au@Pd	پلی‌ال	پلی‌ال	۲۰-۲۰۰ nm	[۴۸]
Pd@Pt	پلی‌ال	جانشینی گالوانیکی	۵-۲۰۰ nm	[۴۹]
Ni@Au	مایسل معکوس	مایسل معکوس	۱۱-۲۱ nm	[۱۴]
Fe ₃ O ₄ @MCM-41	وسیکل	میکروامولسیون	۲۰-۱۵۰ nm	[۱۸]
PS@Au	مایسل متعارف	مایسل متعارف	۳۰-۱۲۰ nm	[۱۱]
Al@Ni	جانشینی گالوانیکی	Dp	۵ μm	[۳۴]
Carbon@SiO ₂	سل-ژل	سل-ژل	۷۰-۱۰۰ nm	[۳۳]
Ni@NiO	سل-ژل	سل-ژل	۵-۱۰۰ nm	[۵۰]

تنوع نانوذرات تولیدی اشاره کرد. البته، این روش معایبی چون پیچیدگی کنترل شرایط فرآیند به دلیل درگیر بودن عوامل متعدد، عدم قابلیت تولید نانوذرات غیراکسیدی دارد که کاربردهای آن را در مواردی محدود می‌کند [۶]. شین^۱ و همکاران [۳۲] در سال ۲۰۱۰ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $PS@SiO_2$ را با روش سنتز سل-ژل مورد مطالعه قرار دادند. در این روش پلی‌استایرن به روش پلیمریزاسیون سنتز شد. سپس تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) توسط آلتراسونیک در محلول‌های سدیم دودسیل سولفات (SDS) به مدت ۱۰ دقیقه همگن‌سازی شد و بر روی ذرات پلی‌استایرن در محلول آبی حاوی (SDS) پراکنده شد. واکنش سل-ژل توسط اضافه کردن آمونیوم هیدروکسید فعال گردید. پس از ۶ h، محصول به دست آمده با آب شسته و تحت خلا خشک شد. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان نیتروژن در دمای ۵۵۰°C با شیب ۱۰ °C/min تکلیس شدند. همچنین در کار دیگری سیائو^۲ و همکاران [۳۳] در سال ۲۰۱۷ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $Carbon@SiO_2$ را با روش سل-ژل مورد بررسی قرار دادند. مراحل روش سنتز نانوذرات هسته-پوسته $Carbon@SiO_2$ در شکل (۱۱) نشان داده شده است.



شکل ۱۱- سنتز نانوذرات هسته-پوسته $Carbon@SiO_2$ با روش سل-ژل [۳۳]

۸-۳- سنتز نانوذرات هسته-پوسته با روش جانشینی گالوانیکی^۳

جانشینی گالوانیکی روش مناسبی برای تهیه نانوذرات هسته-پوسته می‌باشد در این روش بخشی از سطح هسته در مجاورت با یون‌های پوسته در یک واکنش اکسایش-کاهش از هسته جدا شده و یون‌های پوسته به جای آن‌ها روی هسته جایگزین می‌شوند. این روش به دلیل کنترل اندازه نانوذرات، هزینه کم تولید و پوشش فلزی بالا مورد توجه قرار گرفته است، فرآیند جانشینی گالوانیکی به طور قابل توجهی با شرایط واکنش تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۳۴]. سرکار و همکاران [۳۵] در سال ۲۰۱۰، سنتز نانوذرات هسته-پوسته $Cu@Pt$ به روش جانشینی گالوانیکی بر روی پایه کربنی را مورد بررسی قرار دادند که مس نقش هسته و نانوذره

^۱Shin

^۲Xiao

^۳ Galvanic displacement

۴- نتیجه گیری

در ساختار هسته-پوسته تا حد زیادی از مصرف فلزات گران بها در برخی کاربردها صرفه جویی می گردد. سطح بالا و گزینش پذیری عالی در نانوذرات هسته-پوسته باعث افزایش سرعت و بازده واکنش بالا می شود. به طور کلی می توان گفت استفاده از قالب گیری نرم نسبت به قالب گیری سخت و فداشونده بسیار قابل توجه قرار گرفته است، زیرا در قالب گیری سخت و فداشونده به دلیل بازده پایین محصول از مراحل ساخت چند مرحله ای و عدم دسترسی آسان به فضای داخلی ساختار و استحکام پایین ساختار پوسته ها کم تر مورد توجه قرار گرفته اند ولی استفاده از قالب گیری نرم بسیاری از معایب قالب گیری سخت و فداشونده را برطرف می کند و کارایی و عمومیت بالاتری دارد. از جمله استفاده از روش هایی مانند پلی ال ها به دلیل پایداری و پایداری خوب و نقطه جوش بالای پلی ال ها (باعث افزایش بلورینگی نانوذرات می شود و از رشد و انباشتگی غیر کنترل شده ذرات جلوگیری می کند) بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین استفاده از روش دندریمرها برای کنترل دقیق تر نانوذرات هسته-پوسته و رسیدن به اندازه مورد نظر روش مناسبی می باشد. همین طور روش مایسلی نیز یک گزینه مناسب برای سنتز ساختار هسته-پوسته به دلیل کنترل دقیق بر روی پارامترهای واکنش برای رسیدن به نانوذراتی با شکل و ابعاد دقیق می باشد. در نهایت روش های سنتز با استفاده از قالب نرم مانند میکرومولسیون متعارف و معکوس، سل-ژل و پلی ال به دلیل داشتن ویژگی هایی از قبیل سادگی فرآیند، هزینه پایین پیش ماده و تجهیزات، زمان کوتاه فرآیند و خلوص بالای محصولات، بیش تر از روش های دیگر استفاده می شوند و اندازه نانوذرات در آن ها بهتر قابل کنترل می باشد.

۵. منابع

- [9] C. Zheng, H. Lu, L. Wang, and Z. Huang, Journal of Dispersion Science and Technology, 38, 1330-1335, (2017).
- [10] S. S. Satter, M. Hoque, M. M. Rahman, M. Y. A. Mollah, and M. A. B. H. Susan, RSC Advances, 4, 20612-20615, (2014).
- [11] X. Chen, Y. An, D. Zhao, Z. He, Y. Zhang, J. Cheng, et al., Langmuir, 24, 8198-8204, (2008).
- [12] S. Sharma, N. Yadav, P. K. Chowdhury, and A. K. Ganguli, The Journal of Physical Chemistry B, 119, 11295-11306, (2015).
- [13] D. Chen, J. Li, C. Shi, X. Du, N. Zhao, J. Sheng, et al., Chemistry of materials, 19, 3405-3399, (2007).
- [14] D. Duan, J. Liang, H. Liu, X. You, H. Wei, G. Wei, et al., international journal of hydrogen energy, 40, 488-500, (2015).
- [15] N. Almana, S. P. Phivilay, P. Laveille, M. N. Hedhili, P. Fornasiero, K. Takanabe, et al., Journal of Catalysis, 340, 368-375, (2016).
- [16] F. Liebig, A. F. Thünnemann, and J. Koetz, Langmuir, 32, 10928-10935, (2016).
- [17] www.wikipedia.org.
- [18] W. Song, X. Liu, Y. Yang, X. Han, and Q. Deng, Chinese Journal of Chemical Engineering, 23, 1398-1402, (2015).
- [19] H. Dong, Y.-C. Chen, and C. Feldmann, Green Chemistry, 17, 4107-4132, (2015).
- [20] <http://edu.nano.ir>.
- [21] F. Fiévet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, et al., Chemical Society Reviews, (2018).
- [22] T. Alves, C. Kolodziej, C. Burda, and A. Franco Jr, Materials & Design, 146, 125-133, (2018).
- [23] M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, et al., Crystal growth & design, 6, 1801-1807, (2006).
- [24] S. Alayoglu and B. Eichhorn, Journal of the American Chemical Society, 130, 17479-17486, (2008).
- [25] Y. Hu, A. Zhu, Q. Zhang, and Q. Liu, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 11359-11368, (2016).
- [26] D. A. Tomalia, Progress in Polymer Science, 30, 294-324, (2005).
- [27] R. Sharma, N. Kottari, Y. M. Chabre, L. Abbassi, T. C. Shiao, and R. Roy, Chemical Communications, 5, 13300-13303, (2014).
- [1] V. Polshettiwar and R. S. Varma, Green Chemistry, 12, 743-754, (2010).
- [2] W. Liu, China Particuology, 3, 383-394, (2005).
- [3] S. Chaturvedi, P. N. Dave, and N. Shah, Journal of Saudi Chemical Society, 16, 307-325, (2012).
- [4] P. R. Sajanlal, T. S. Sreeprasad, A. K. Samal, and T. Pradeep, Nano reviews, 2, 5883, (2011).
- [5] R. Liu, F. Qu, Y. Guo, N. Yao, and R. D. Priestley, Chemical Communications, 50, 478-480, (2014).
- [6] R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria, Chemical reviews, 112, 2373-2433, (2011).
- [7] H.-F. Zhang, C.-M. Wang, and L.-S. Wang, Nano letters, 2, 941-944, (2002).
- [8] T. Park, M. Leem, H. Lee, W. Ahn, H. Kim, J. Kim, et al., The Journal of Physical Chemistry C, 121, 27693-27699, (2017).



- [48] M. Tsuji, K. Ikeda, M. Matsunaga, and K. Uto, *CrystEngComm*, 14, 3411-3423, (2012).
- [49] M. Miyakawa, N. Hiyoshi, M. Nishioka, H. Koda, K. Sato, A. Miyazawa, et al., *Nanoscale*, 6, 872, 8720-8725, (2014).
- [50] R. M. Silva, R. A. Raimundo, W. V. Fernandes, S. M. Torres, V. D. Silva, *Ceramics International*, 44, 6152-6156, (2018).
- [28] E. V. Carino and R. M. Crooks, *Langmuir*, 27, 4227-4235, (2011).
- [29] M. R. Knecht, M. G. Weir, A. I. Frenkel, and R. M. Crooks, *Chemistry of Materials*, 20, 1019-1028, (2007).
- [30] A. V. Biradar, A. A. Biradar, and T. Asefa, *Langmuir*, 27, 14408-14418, (2011).
- [31] D. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, *Journal of Materials Science*, 46, 3669-3686, (2011).
- [32] K. Shin, J.-J. Kim, and K.-D. Suh, *Journal of colloid and interface science*, 350, 581-585, (2010).
- [33] P.-W. Xiao, L. Zhao, Z.-Y. Sui, and B.-H. Han, *Langmuir*, 33, 6038-6045, (2017).
- [34] Y. Mahara, J. Ohyama, K. Sawabe, and A. Satsuma, *The Chemical Record*, (2018).
- [35] A. Sarkar and A. Manthiram, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 4725-4732, (2010).
- [36] L. Yuan, J. Hu, X. Weng, Q. Zhang, and L. Deng, *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 275-280, (2016).
- [37] S. Wojtyśiak, J. Solla-Gullón, P. Dłużewski, and A. Kudelski, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 178-183, (2014).
- [38] M.-L. Wu, D.-H. Chen, and T.-C. Huang, *Langmuir*, 17, 3877-3883, (2001).
- [39] M. Tsuji, S. Hikino, M. Matsunaga, Y. Sano, T. Hashizume, and H. Kawazumi, *Materials Letters*, 64, 1793-1797, (2010).
- [40] M. Tsuji, S. Hikino, R. Tanabe, and D. Yamaguchi, *Chemistry letters*, 39, 334-336, (2010).
- [41] O. Jayakumar and A. Tyagi, *International Journal of Nanotechnology*, 7, 852-860, (2010).
- [42] F. Papa, C. Negrila, A. Miyazaki, and I. Balint, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 5057, (2011).
- [43] S. F. Chin, S. C. Pang, and F. E. I. Dom, *Materials Letters*, 65, 2673-2675, (2011).
- [44] J.-H. Lin and V. V. Guliyants, *Applied Catalysis A: General*, 445, 187-194, (2012).
- [45] N. A. T. Nguyen, J. G. Park, and S.-H. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34, 2865-2870, (2013).
- [46] Y. Z. Fu, X. D. Xiang, J. H. Liao, and J. M. Wang, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, 1291-1295, (2008).
- [47] H. Li, H. Wu, Y. Zhai, X. Xu, and Y. Jin, *ACS Catalysis*, 3, 2045-2051, (2013).