بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به

پدر، مادر و همسر عزیزم

تشکر و قدردانی

خدای مهربان را به خاطر حضور در یکایک لحظات زندگی‌ام و کمک‌های بی دریغش شاکرم. از خدای مهربان که کمک کرد نقطه‌ی کوچکی در اقیانوس بزرگ علم باشم، سپاسگزارم.

تدوین این پایان‌نامه بدون حمایت، کار سخت و تلاش‌های بی‌وقفه‌ی تعداد زیادی ازعزیزانم ممکن نبود. لذا بر خود لازم می‌دانم از کلیه‌ی افرادی که در پیشرفت تحصیلی من سهم بسزایی داشتند، سپاسگزاری نمایم.

در ابتدا باید از پدر و مادر بزرگوارم و همسر عزیزم به خاطر همه‌ی کمک‌ها و حمایت‌های صمیمانه-شان قدردانی کنم. حضور گرم و توجه عمیق آن‌ها منبع انرژی من در تمام لحظات زندگی است. تشکر ویژه‌ام را به خواهر مهربان و برادران عزیزم تقدیم می کنم به خاطر تمام کمک‌ها و تشویق‌هایشان.

از تمامی اساتید عزیز و بزرگوارم به ویژه پروفسور گوهرشادی به خاطر تمامی راهنمایی‌ها، و صبرشان و از همه مهمتر رفتار دوستانه‌شان در طول دوران تحصیلی‌ام صمیمانه تشکر می‌نمایم. هر آنچه در حال حاضر میدانم به خاطر تلاش‌های شبانه روزی ایشان است و به خاطر تمام محبت‌های پروفسور گوهرشادی مدیون ایشان هستم.

لازم می‌دانم از تمامی دوستانم در دانشگاه فردوسی مشهد برای تمامی کمک‌ها و راهنمایی‌های ارزشمندشان تشکر نمایم.

دانشکده علوم پایه

پایان‌نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی گرایش شیمی فیزیک

بررسی اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری، ارتعاشی، نوری و رئولوژی نانوذرات زیرکونیا

مؤلف:

محبوبه حدادیان

استاد راهنما:

دکتر الهه گوهرشادی

استاد مشاور:

دکتر محمد حسن انتظاری

شهریور ماه ۱۳۹۰

چکیده

بررسی اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری، ارتعاشی، نوری و رئولوژی نانوذرات زیرکونیا

در بین سرامیک‌های پیشرفته دی اکسید زیرکونیوم، ZrO_2، یا زیرکونیا به سبب ویژگی‌های منحصر به فرد، توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است. مقاومت شیمیایی بسیار خوب، دیرگدازی، رسانایی یونی، طبیعت پلی‌مورفی، استحکام مکانیکی خوب، مقاومت بالا در برابر ترک خوردن، سختی، رسانایی حرارتی کم به همراه ضریب انبساط حرارتی بالا و گاف انرژی وسیع، ثابت دی الکتریک بالا، پایداری حرارتی خوب و مقاومت در برابر شوک حرارتی از جمله ویژگی‌های این سرامیک می‌باشند. به علاوه سازگاری زیستی خوب، این امکان را به زیرکونیا می‌بخشد که به عنوان مواد ترمیمی دندان به‌کار برده شود. اکسید فلزی زیرکونیا با داشتن خواص سودمند، پتانسیل عظیمی برای کاربردهای ساختاری، الکترونیکی و شیمیایی است.

در فشارهای معمولی، زیرکونیا سه پلی مورف مشخص دارد: منوکلینیک، تتراگونال و مکعبی. از نظر ترمودینامیک در دمای اتاق فرم مونوکلینیک پایدار می‌باشد ولیکن این فرم در دمای ۱۱۷۰ °C بصورت برگشت‌پذیر به ساختار تتراگونال تبدیل می‌شود. این تبدیل با انقباض حجمی ۳ تا ۵ درصدی همراه است.

روش‌های زیادی برای تهیه‌ی نانوپودر زیرکونیا با مساحت سطح بالا و با توزیع یکنواخت اندازه خلل و فرج بکارگرفته شده اند. در بین روش‌های تهیه، ماکروویو مزایای زیادی دارد که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان حرارت‌دهی یکنواخت و سریع و به تبع افزایش چشم‌گیر سرعت واکنش، بازده‌ی بالا، خلوص بالا و تشکیل سریع نانوذرات با توزیع اندازه‌ی محدود و بدون تجمع قابل توجه را نام برد.

در این پایان نامه، تحقق چهار هدف اصلی دنبال می‌شود. نخستین هدف، تهیه‌ی نانوذرات اکسید زیرکونیوم با استفاده از روش مایکروویو است که در آن زیرکونیوم اکسی نیترات به عنوان ماده‌ی اولیه به‌کار گرفته شده و رسوب حاصل به منظور ایجاد نمونه‌های مختلف، در دماهای متفاوت کلسینه شده است.

هدف دوم، مشخصه‌یابی پودرهای بدست آمده توسط پراش اشعه‌ی ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز، طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی مادون قرمز دور و طیف‌سنجی جذبی فرا بنفش-مرئی و بررسی اثر دمای کلسینه در خواص ساختاری، ارتعاشی و نوری نمونه‌ها با استفاده از این روش‌ها می‌باشد. سومین هدف این پایان نامه، اندازه‌گیری خواص نوری نانوذرات زیرکونیا یا به عبارتی تعیین گاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از طیف‌های جذبی فرا بنفش- مرئی آن‌ها می-باشد. در نهایت، این مطالعه به بررسی ویسکوزیته‌ی نانوسیال زیرکونیا-اتیلن‌گلیکول در دماها، کسر حجمی‌ها و سرعت برشی‌های مختلف می‌پردازد.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه ۱
۱-۱ مقدمه‌ای کوتاه بر فناوری نانو ۱
۱-۲ نانومواد ٤
۱-۲-۱ مواد بر پایه‌ی کربن ٦
۱-۲-۲ مواد بر پایه‌ی فلز ۷
۱-۲-۳ دندریمرها ۷
۱-۲-۴ کامپوزیت‌ها ۷
۱-۳ اکسیدهای فلزی ۷
۱-۴ اهداف این مطالعه ۱۰
فصل دوم: پیشینه‌ی تاریخی نانوذرات زیرکونیا ۱٦
فصل سوم: خواص رئولوژی نانوسیالات ۳۱
۳-۱رئولوژی ۳۱
۳-۲ انواع سیالات ۳۳
۳-۲-۱ انواع مختلف سیالات غیرنیوتنی ۳۵
۳-۳ اندازه‌گیری ویسکوزیته ۳۷
۳-۴ نانوسیالات ۳۸
۳-۵ خواص رئولوژی نانوسیالات ۳۹
۳-۵-۱ مطالعه نظری ٤۰
۳-۵-۲ تأثیر دما ٤۰
فصل چهارم: روش تجربی ٤۲
۴-۱ مواد ٤۳
۴-۲ روش تجربی ٤۳
۴-۳ روش‌های مشخصه‌یابی ٤٤
فصل پنجم: نتایج و بحث ٤۷
۵-۱ مشخصه‌یابی ٤٦
۵-۱-۱ آنالیز پراش پرتوی ایکس ٤٦

عنوان **صفحه**

۵-۱-۲ بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ۵۰
۵-۱-۳ طیف‌های ارتعاشی نمونه‌های زیرکونیا ۵۰
۵-۲ پایداری نانوسیال زیرکونیا- آب ۵٤
۵-۳ خواص نوری ۵۵
۵-۴ تفسیر داده‌های رئولوژی ۵۸
۵-۴-۱ آنالیز رفتار نانوسیالات ۵۸
۵-۴-۲ اثر کسر حجمی و سرعت برشی ٦۰
۵-۴-۳ مدل‌های نظری ٦۳
۵-۴-۴ وابستگی دمایی ویسکوزیته‌ی نانوسیالات ٦۳
۵-۵ نتیجه‌گیری ٦۵
۵-۶ کارهای پیشنهادی برای آینده ٦٦

فهرست جداول

جدول **صفحه**

جدول (۱- ۱) خواص و کاربردهای مواد اکسیدی..... ۸
جدول (۱- ۲) خواص فیزیکی و مکانیکی مهم زیرکونیا..... ۱۱
جدول (۱- ۳) برخی از کاربردهای زیرکونیا ۱۲
جدول (۴- ۱) نمونه‌ها و دماهای کلسینه کردن آن‌ها..... ۴۴
جدول (۵- ۱) مشخصات نمونه‌های زیرکونیا با توجه به الگوهای پراش..... ۴۸
جدول (۵- ۲) خواص نوری نانوذرات زیرکونیا..... ۵۵
جدول (۵- ۳) ثابت‌های تجربی معادله VFT و میانگین انحراف (D_m) بین مقادیر حاصل از معادله و مقادیر اندازه‌گیری شده..... ۶۴

فهرست اشکال

شکل **صفحه**

شکل (۱- ۱) طبقه‌بندی مواد نانو براساس ابعاد ۶

شکل (۱- ۲) نمایش شماتیک سه پلی مورف زیرکونیا (الف) منوکلینیک، (ب) تتراگونال و (ج) مکعبی ۱۳

شکل (۳- ۱) توصیف سرعت برشی، تنش برشی و ویسکوزیته براساس مدل دو صفحه‌ای ۳۲

شکل (۳- ۲) ارتباط بین سرعت برشی و تنش برشی در سیال نیوتنی ۳۴

شکل (۵- ۱) الگوهای پراش پرتوی ایکس نانوذرات زیرکونیا..... ۴۹

شکل (۵- ۲) تصویر TEM نانوذرات ZrO_2,500 با دو بزرگ‌نمایی ۵۰

شکل (۵- ۳) طیف‌های تبدیل فوریه مادون قرمز ۵۱

شکل (۵- ۴) طیف‌های مادون قرمز دور برای دو نمونه از نانوذرات زیرکونیا ۵۳

شکل (۵- ۵) طیف‌های رامان نانوذرات زیرکونیا. ۵۳

شکل (۵- ۶) پتانسیل زتای نانوذرات زیرکونیا پراکنده شده در آب دیونیزه در pHهای مختلف ۵۴

شکل (۵- ۷) طیف‌های فرابنفش- مرئی نانوذرات زیرکونیا..... ۵۷

شکل (۵- ۸) تنش برشی بر حسب سرعت برشی برای اتیلن گلیکول در دماهای مختلف. ۵۸

شکل (۵- ۹) ویسکوزیته‌ی نانوسیال (کسر حجمی ۰/۰۱ ٪) بر حسب سرعت برشی در دمای ^{o}C ۲۵.. ۵۹

شکل (۵- ۱۰) ویسکوزیته بر حسب سرعت برشی برای نانوسیالات زیرکونیا- اتیلن گلیکول در کسر حجمی (الف) ۱./ ٪(ب) ۰/۰۲٪ و (ج) ۰/۰۴٪ در دماهای مختلف ۶۰

شکل (۵- ۱۱) ویسکوزیته‌ی نانوسیالات زیرکونیا- اتیلن گلیکول به عنوان تابعی از کسر حجمی در سرعت‌های برشی متفاوت در دمای ^{o}C ۲۵. ..... ۶۱

شکل (۵- ۱۲) ویسکوزیته بر حسب سرعت برشی در کسر حجمی‌های مختلف در دماهای (الف) ۲۵، (ب) ۳۵ و (ج) ^{o}C ۴۵. ..... ۶۲

شکل (۵- ۱۳) مقایسه‌ی داده‌های تجربی برای نانوسیال زیرکونیا-اتیلن گلیکول (در دمای ^{o}C ۲۵ و سرعت برشی s^{-1}۱۰۰) و مقادیر نظری. ۶۳

شکل (۵- ۱۴) ویسکوزیته نانوسیالات زیرکونیا- اتیلن گلیکول به عنوان تابعی از دما در سرعت برشی ثابت (s^{-1}۸۵)، نقاط و خطوط به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و مقادیر محاسبه شده با استفاده از معادله‌ی VFT را نشان می‌دهند ۶۴

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه‌ای کوتاه بر فناوری نانو

امروزه ادغام صحیح اصول علمی مختلف تنها راه مدیریت چالش‌های پیش روی فناوری است. این چالش‌ها ناشی از نیازهای سیاسی، اجتماعی، اقتصادی و یا زیست محیطی می‌باشند. این امر در مورد فناوری نانو نیز صادق است چرا که این فناوری به سبب دربرگرفتن دامنه‌ای از قواعد علوم طبیعی شامل پزشکی و مهندسی، بسیار پیچیده است. در علم و فناوری نانو تفاوت‌های کلاسیک بین فیزیک، شیمی و زیست‌شناسی ناچیز می‌شود و ترادف آن‌ها معنای جدیدی از علوم طبیعی را پدید می‌آورد. همان طور که مکرراً گزارش شده است، تغییرات و احتمالات باورنکردنی عرضه شده توسط فناوری نانو آن را به تکنولوژی کلیدی قرن جدید مبدل کرده است [۱].

قرن حاضر توسط رشد سریع فناوری توصیف می‌شود و فناوری نانو نیز همچون سایر زمینه‌های فناوری با سرعت شگفت‌انگیزی در حال توسعه است. عرصه‌ی نانو تا سال ۱۹۵۹، زمانی که برنده‌ی جایزه نوبل فیزیک - ریچارد فینمن[1]- توجه خود را به امتیازات قلمروی «فوق‌العاده کوچک» معطوف کرد، ناشناخته بود. فناوری نانو طراحی، مشخصه‌یابی[2]، تهیه و کاربرد مواد، ابزار و سیستم‌ها توسط کنترل شکل و اندازه‌ی آن‌ها در مقیاس نانو است. مقیاس نانو گستره‌ی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر را پوشش می‌دهد.

1. Richard Feynman
2. Characterization

توصیفی دیگر از نانوتکنولوژی با تفاوتی جزئی به این صورت بیان می‌شود: «دستکاری دقیق، مدل سازی و تهیه‌ی کنترل شده‌ی مواد در مقیاس نانو جهت خلق مواد، ابزار و سیستم‌هایی براساس خواص و کاربردهای جدید» [۲]. غالباً، مواد در مقیاس نانو خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی بسیار متفاوتی را از همتاهای خود در ابعاد معمولی نشان می‌دهند. تشکیلات ملی نانوفناوری امریکا[1] تکنولوژی نانو را چنین توصیف می‌کند: «درک و کاربری مواد در ابعاد تقریباً ۱ تا ۱۰۰ نانومتر. فناوری نانو تصویر برداری، اندازه گیری، مدل سازی و دستکاری مواد در این مقیاس را دربرمی‌گیرد» [۳]. فناوری نانو ساخت آرایه‌هایی متنوع از نانومواد[2] را شامل می‌شود که دربرگیرنده‌ی نانواشیاء[3] و نانوذرات[4]هستند. نانومواد ترکیباتی هستند که در یک بعد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند، در حالی که نانواشیا دو بعد با اندازه‌ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند (مثل نانولوله‌ی کربنی[5]) و نانوذرات به صورت ذراتی تعریف می‌شوند که در سه بعد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر هستند [۴].

دو مزیت عمده در کار کردن در مقیاس نانو شایان توجه است. نخست این که، برای مخترعین و طراحان امکان کنترل ساخت مواد را از اساسی‌ترین مصالح، اتم‌ها و مولکول‌ها، فراهم می‌کند. این امر سبب خلق اشیایی در مقیاس ماکروسکوپی می‌شود که با دقتی بی‌سابقه مهندسی شده‌اند و نیز منجر به پیدایش موادی در مقیاس نانو و میکرو شده که تا پیش از این ممکن نبوده است. ثانیاً، غالب مواد در مقیاس نانو نسبت به مقیاس ماکروسکوپی، مشخصات بسیار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. به عنوان مثال، می‌توان به خاصیت آنتی بیوتیک قوی نقره در مقیاس نانو اشاره کرد. فناوری نانو به مهندسین این امکان را می‌دهد که ارتباطی سودمند با این مشخصات مفید برقرار کرده و مواد شناخته شده را مطابق با روش‌های جدید گسترش دهند [۵].

با کاهش اندازه‌ی مواد، نسبت سطح به حجم زیاد می‌شود، اثرات بین سطحی با اهمیت شده و مکانیک کوانتوم نقش کلیدی به خود می‌گیرد. این امر منجر به تغییر در خواص فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی، مکانیکی، نوری، مغناطیسی و دیگر خواص مواد می‌شود. به عنوان مثال، کاهش اندازه‌ی ذرات طلا به ۵ نانومتر نقطه‌ی ذوب آن را از ?C ۱۰۶۴ به تقریباً ۲۰۰ درجه پایین تر تغییر می‌دهد. گاف انرژی

1. National Nanotechnology Initiative
2. Nanomaterials
3. Nano-objects
4. Nanoparticles
5. Carbon nanotubes

سیلیکون ۱/۱ eV است ولی نانوسیمی از آن با ضخامت ۵ نانومتر گاف انرژی[1] حدود ۳ eV دارد. تعداد زیادی از این قبیل تغییرات جالب توجه در خواص مواد با کوچک شدن ابعاد در مقیاس نانو یافت می‌شوند [۶]. فناوری نانو امکان شناسایی و ساخت مواد جدید را با دقتی در سطح اتمی فراهم می‌کند که منجر به تشکیل موادی با امتیازات زیاد می‌شود. همان طور که در دوران گذشته فولاد نسبت به آهن و آهن نسبت به برنز این چنین بوده‌اند [۷].

در تعریف فناوری نانو سه عامل اندازه‌ی کوچک، خواص جدید و ادغام تکنولوژی در مواد و دستگاه‌ها نقش دارند. فناوری نانو دامنه‌ی وسیعی از علوم، مفاهیم، دانش، تخصص و مهارت هر سه شاخه علم کلاسیک شامل فیزیک، شیمی و زیست شناسی را دربرمی‌گیرد.

از نظر اقتصادی، به دلیل تمایل به کوچک‌سازی، افزایش سرعت، کاهش انرژی و هزینه، کارایی فناوری نانو رو به گسترش است. همان طور که اندازه‌ی مواد کوچک می‌شود، هزینه‌ها (نیاز به ماده، انرژی، کارخانه و نیروی انسانی) کاهش می‌یابد [۸]. خواص نوین حاصل از فناوری نانو، افقی به سوی نوآوری در انرژی، تولیدات و درمان بیماری‌ها می‌گشاید که خدمات قابل توجهی به جامعه ارائه می‌دهد [۹].

محصولات فناوری نانو که اخیراً به بازار ارائه شده‌اند شامل سویچ الکترونیکی با اندازه‌ی مولکولی، کرم ضد آفتاب بهبود یافته و درمان سرطان بر پایه‌ی فولرن[2] می‌باشند. درحال حاضر در پزشکی، از نانوسرامیک‌ها به عنوان عوامل جایگزین استخوان استفاده می‌شود. این سرامیک‌ها منجر به تکثیر ازتوبلاست (سلول‌های استخوان ساز) می‌شوند و خواص مکانیکی برجسته‌ای از خود نشان می‌دهند [۸].

وعده‌های این فناوری در فرآیندهای تهیه و محصولات بسیار گسترده است. در چند دهه‌ی آینده، کاربردهای بالقوه‌ی فناوری نانو می‌توانند به افزایش عظیمی در سرعت و ظرفیت ذخیره‌سازی کامپیوترها، بهبود نورپردازی و ذخیره سازی باتری‌ها، کاهش عمده در هزینه‌ی نمک زدایی از آب، تولید لباس‌هایی که هرگز کثیف نمی‌شوند و شیشه‌هایی که نیاز به تمیز کردن ندارند منجر شوند [۳]. علاوه بر توسعه در شاخه‌های علمی نظیر الکترونیک و روبوتیک[3]، انتظار می‌رود که فناوری نانو به پیشرفت‌های قابل توجهی در جریان اصلی کاربردهای پزشکی از جمله ژن درمانی[4]، تحویل دارو، تصویربرداری[1] و روش‌های نوین

1. Band gap energy
2. Fullerene-based
3. Robotics
4. Gene therapy

کشف مواد مخدر دست یابد [۱۰]. کاربردهای فناوری نانو در پزشکی و فیزیولوژی حاکی از بهره بردن از مواد و ابزاری است که برای اثرگذاری بر بدن در مقیاسی کوچک‌تر از سلول (مقیاس مولکولی) و بسیار تخصصی طراحی شده‌اند [۱۱]. پیش بینی می‌شود که فناوری نانو در صنایع دارو و بیوتکنولوژی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گیرد [۱۰].

فناوری نانو می‌تواند در یک، دو و یا سه بعد کاربرد داشته باشد. از جمله کاربردهای آن در یک بعد می‌توان به استفاده از پلاسمای اکسیژنی با ضخامت بیست و پنج اتم اشاره کرد که قادر است لایه‌ای از فسفید ایندیوم را به سیلیکون جهت تهیه‌ی یک تراشه‌ی کامپیوتری پیوند دهد که با استفاده از لیزرها به تبادل اطلاعات با سرعت صد برابر تجهیزات ارتباطی معمول می‌پردازد. تولید نانولوله کربنی با قطر یک نانومتر که ممکن است نهایتاً به چند سانتیمتر در طول برسد مثالی از کاربرد فناوری نانو در دو بعد می‌باشد. کاربرد در سه بعد، ساخت ذراتی کوچک را دربرمی‌گیرد که در هیچ یک از ابعاد از چند نانومتر تجاوز نمی‌کنند. این ذرات می‌توانند به عنوان جزئی از کرم‌های ضد آفتاب یا برای تحویل دارو به نوع خاصی از سلول در بدن استفاده شوند [۶].

۱-۲ نانومواد

دلیل اساسی که باعث می‌شود نانوتکنولوژی به عنوان یک مقوله‌ی جداگانه در نظر گرفته شود این است که مواد این تکنولوژی، متفاوت از مواد معمول رفتار می‌کنند. غالباً خواص مواد نانو توسط اصول فیزیکی و شیمیایی کلاسیک قابل پیش‌گویی نیستند. قواعد الکتریسیته که برای اشیاء بزرگ‌تر به کار می‌روند ممکن است در توصیف مواد نانو قابل کاربرد نباشند. ماده‌ای که در اندازه‌ی معمولی رسانای الکتریکی است می‌تواند در مقیاس نانو یک عایق الکتریسیته باشد و بالعکس [۳].

مواد در مقیاس نانو در ناحیه‌ای مابین اثرات کوانتومی مربوط به اتم‌ها و مولکول‌ها و خواص توده‌ای مواد قرار دارند، که در آن بسیاری از خواص فیزیکی مواد توسط پدیده‌هایی علم نانو کنترل می‌شوند. اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی مواد با تغییر از مقیاس ماکروسکوپی و میکروسکوپی به مقیاس نانو اصلاح می‌گردند. با کاهش اندازه‌ی مواد در یک یا چند بعد، خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به سبب افزایش فوق العاده‌ی نسبت سطح به حجم به صورت چشم‌گیری تغییر می‌کنند. در نتیجه، مساحت بزرگ سطح

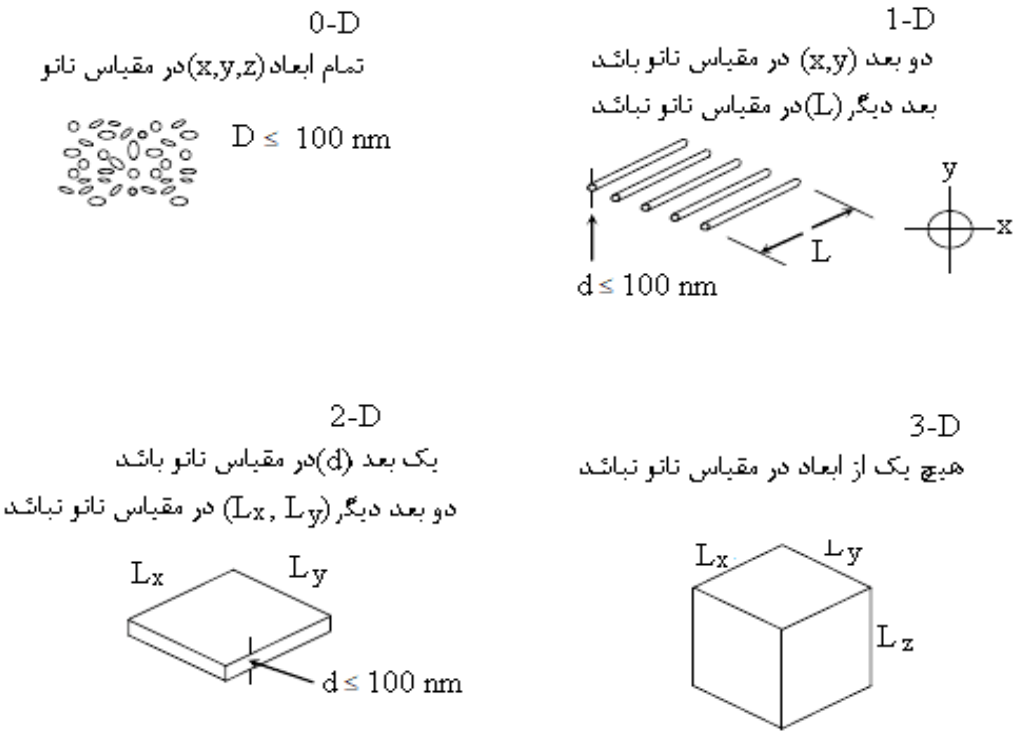
1. Imaging

نانوذرات در مقایسه با حجم آن‌ها نقش اساسی در ارائه‌ی خواص مهم این مواد ایفا می‌کند. چنین تغییراتی خواص نوری (جا به جایی استوک، رزونانس و ...)، شیمیایی (نورتابی شیمیایی، عامل‌دار کردن سطحی و ...)، الکترومغناطیسی (الکترونیکی، مغناطیسی، عایق و ...)، مکانیکی (دینامیک شبکه، استحکام مکانیکی و ...) و خواص حرارتی مواد را تحت تأثیر قرار می‌دهند که این امر منجر به بروز خواصی در مواد می‌شود که در اشیای ماکروسکوپی و میکروسکوپی با طبیعت شیمیایی یکسان یافت نمی‌شوند [۱۲]. ازجمله عواملی که مواد نانو را از سایر مواد متمایز می‌کند اهمیت ساختار در تعیین رفتار فیزیکی و زیستی آن‌ها می‌باشد. بعضی از متخصصین این عرصه ترجیح می‌دهند عبارت «مواد نانوساختار[1]» را به جای مواد نانو به‌کار برند.

مواد نانو قوی‌تر و سبک‌تر از مواد معمول هستند. این امر در حوزه‌ی حمل و نقل اثرات سودمند بی‌شماری را به دنبال دارد که از جمله می‌توان به افزایش کارایی سوخت، ایمنی بیشتر هواپیماها و اتومبیل‌ها تا بازرسی بهتر چمدان‌ها در فرودگاه‌ها اشاره کرد. مواد با ساختار نانو، شامل موادی با ابعاد کوچک هستند که از واحدهایی تشکیل شده‌اند که حداقل یک بعد آن‌ها اندازه‌ای کمتر از میکرون و یا در حد نانو دارد. گسترش هر علمی نیاز به طبقه‌بندی دارد. صدها ماده با ساختار نانو و نانوساختارهای بی-شماری در دهه‌ی گذشته به‌دست آمده‌اند. لذا دسته‌بندی آن‌ها بسیار ضروری به نظر می‌رسد. نخستین طرح طبقه‌بندی مواد نانو توسط گلیتر[2] [۱۳] پیشنهاد شد. در این طرح، فرم بلوری و ترکیب شیمیایی به عنوان اساس طبقه‌بندی در نظر گرفته می‌شود.

متداول‌ترین روش رده‌بندی نانومواد تشخیص آن‌ها براساس ابعاد می‌باشد. همان طور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است نانومواد می‌توانند به صورت صفر بعدی (0-D) مثل نانوذرات، یک بعدی (1-D) مانند نانوسیم ها، نانومیله‌ها و نانولوله‌ها، دو بعدی (2-D) و سه بعدی (3-D) تقسیم بندی شوند. این تقسیم‌بندی براساس تعداد ابعادی است که به مقیاس نانو (nm ۱۰۰>) محدود نمی‌شوند [۱۲].

1. Nanostructured materials
2. Gleiter



شکل (۱- ۱) طبقه‌بندی مواد نانو براساس ابعاد.

تعداد بی‌شماری از انواع مواد نانو طراحی و تهیه شده‌اند و انتظار می‌رود که انواع دیگری از آن‌ها نیز در آینده ظهور یابند. رایج‌ترین مواد نانو می‌توانند در چهار دسته قرار گیرند: مواد بر پایه‌ی کربن، مواد بر پایه‌ی فلز، دندریمرها[1] و کامپوزیت‌ها.

۱-۲-۱ مواد بر پایه‌ی کربن

این مواد عمدتاً از کربن تشکیل شده‌اند و غالباً شکل گوی تو خالی، بیضی‌شکل یا لوله به خود می-گیرند. مواد کربنی کروی و بیضوی فولرن نامیده می‌شوند و مواد کربنی را که استوانه‌ای شکل هستند نانولوله می‌نامند. این ذرات کاربردهای زیادی دارند که از جمله می‌توان فیلم‌ها و پوشش‌های اصلاح شده، مواد قوی‌تر اما سبک‌تر با کاربردهای الکترونیکی را نام برد.

1. Dendrimers

۱-۲-۲ مواد بر پایه‌ی فلز

این مواد نقاط کوانتومی[1]، نانوطلا، نانونقره و اکسیدهای فلزی مثل دی‌اکسید تیتانیوم را شامل می-شوند. یک نقطه‌ی کوانتومی کریستالی نیمه‌هادی با انباشتگی بالاست که از صدها تا هزارها اتم تشکیل شده است و اندازه‌ی آن از مرتبه‌ی چند نانومتر تا چند صد نانومتر می‌باشد که تغییر در اندازه‌ی این مواد، خواص نوری آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

۱-۲-۳ دندریمرها

دندریمرها، پلیمرهایی در اندازه‌ی نانومتر هستند که از واحدهای شاخه‌دار ساخته شده‌اند. سطح این مواد تعداد زیادی انتهای زنجیر دارد که آن‌ها را برای کاربردهای شیمیایی خاص مناسب می‌سازد. این خاصیت می‌تواند برای کاتالیزورها نیز سودمند باشد. چنین دندریمرهایی می‌توانند در تحویل دارو مفید واقع شوند، زیرا دندریمرهای سه بعدی دارای حفره‌هایی درونی هستند که مولکول‌های دیگر می‌توانند در آن‌ها قرار بگیرند.

۱-۲-۴ کامپوزیت‌ها

در کامپوزیت‌ها نانوذرات با نانوذرات دیگر یا با مواد از نوع توده[2] ترکیب می‌شوند. در حال حاضر، برای بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و عایق‌بندی، نانوذراتی مانند خاک رس، به دامنه‌ای از محصولات، از قطعات خودرو تا مواد بسته‌بندی، افزوده می‌شوند.

۱-۳ اکسیدهای فلزی

اکسیدهای فلزی مهم‌ترین گروه از مواد نانو هستند و به سبب خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی و کاتالیستی از نظر فناوری بسیار سودمند می‌باشند. لذا توجه بسیاری از دانشمندان مواد را به خود جلب کرده‌اند [۱۴]. ویژگی‌های اکسیدهای فلزی تمام گستره‌ی مواد، از فلزات تا نیمه هادی‌ها و عایق‌ها و تقریباً همه‌ی جنبه‌های علم مواد و فیزیک در ابررسانایی و مغناطیس را پوشش می‌دهند [۱۵]. بعضی از اکسیدهای مهم و کاربردهای آن‌ها در جدول (۱-۱) خلاصه شده‌اند.

1. Quantum dots
2. Bulk

جدول (۱- ۱) خواص و کاربردهای مواد اکسیدی.

اکسیدها	خواص	کاربردها
Al_2O_3, CeO_2	سختی	ساینده
TiO_2, CeO_2, Fe_2O_3	کاتالیستی	خالص‌سازی هوا و آب
M°/Al_2O_3 (M°= Cu, Ag, Pt, and Pd)	کاتالیزوری واکنش‌های اکسایش-کاهش	کاتالیزور گازهای خروجی از اگزوز اتومبیل
TiO_2, ZnO	جاذب نور ماوراء بنفش و مرئی خورشید	کاتالیزور نوری، کرم ضد آفتاب و رنگ
MTi/ZrO_3 (M=Ca, Sr, and Ba)	دی الکتریک	سنسورها[1]
γ-Fe_2O_3, $BaFe_{12}O_{19}$, MFe_2O_4	ابرپارامغناطیس [2]	تشخیص و رفع سرطان، سنسورها و دستگاه‌های حافظه
TiO_2, Fe_2O_3, MAl_2O_4, MCr_2O_4 (M= یون های فلزات واسطه) M/ZrO_2, ($M=Fe^{3+}$, Mn^{2+}, V^{4+})	رنگ	رنگدانه‌های سرامیکی
Eu^{3+}/Y_2O_3 (red)	لومینسانس	لامپ تصویر تلویزیون‌های رنگی
Al_2O_3, ZrO_2	دیرگدازی	سرامیک‌های سخت
Ni/YSZ, YSZ(Y_2O_3-ZrO_2)	الکترولیت و اتصال آند/کاتد	مواد سلول سوختی اکسید جامد

1. Sensors
2. Superparamagnetic

اخیراً به دلیل خواص غیرعادی نانوبلورهای اکسیدی، توجه زیادی به آن‌ها معطوف شده است. کاهش اندازه ذرات به ایجاد خواص جالب توجهی منجر می‌شود. مشخص شده است که همان طور که ذرات کوچک می‌شوند،

- فعالیت کاتالیزوری افزایش می‌یابد (Pt/Al_2O_3)،
- قدرت مکانیکی بالاتر می‌رود (دوده در لاستیک)،
- فعالیت فتوکاتالیزوری افزوده می‌شود (TiO_2)،
- لومینسانس نیمه هادی‌ها ارتقاء می‌یابد،
- جا به جایی آبی[1] طیف های نوری نقاط کوانتومی افزایش می‌یابد،
- سختی و استحکام فلزات و آلیاژها بالا می‌رود،
- رفتار ابر پارامغناطیسی اکسیدهای مغناطیسی پدیدار می‌شود.

نانوذرات اکسیدهای فلزی کاربردهای زیادی دارند. از جمله می‌توان به کاربرد آن‌ها درکاتالیزورها [۱۸-۱۶]، سنسورها [۲۲-۱۹]، مواد الکترونیکی (نوری) [۲۴ و۲۳]، پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی [۲۵]، ابزار فیزوالکتریک[2] [۲۶] و پاک‌سازی محیطی [۲۷] اشاره کرد. همچنین بعضی از نانوذرات اکسیدهای فلزی به طور گسترده در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند[۳۳-۲۸].

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بسیاری از مواد توسط انتخاب روش‌های تهیه‌ی آن‌ها تعیین می‌گردند. انتخاب روش سنتز برای کنترل ترکیب، ساختار و مورفولوژی[3] ماده‌ی مورد نظر بسیار مهم است. به عنوان مثال باریم هگزافریت ($BaFe_{12}O_{19}$) بسته به مورفولوژی و ترکیب، که خود تابعی از روش تهیه است، می‌تواند به عنوان آهنربای دائمی و یا به عنوان صفحه گرامافون استفاده شود [۱۴]. شیوه‌های متنوعی برای تهیه‌ی نانوذرات اکسیدهای فلزی گسترش یافته‌اند. برخی از این روش‌ها عبارتند از: روش‌های رسوب‌گیری [۳۴]، اسپری پلاسما [۳۵]، سل-ژل[4] [۳۷و۳۶]، میکروامولسیون [۳۸]، سنتز در فاز بخار

1. Blue-shift
2. Piezoelectric
3. Morphology
4. Sol-gel

[۳۹]، روش‌های مایکروویو [۳۹]، سایش توسط لیزر[1] [۴۲و۴۱]، روش سونوشیمیایی [۴۳]، تخلیه قوس الکتریکی [۴۴] و سنتز هیدروترمال [۴۶،۴۵].

۱-۴ اهداف این مطالعه

هر گاه سخن از واژه‌ی سرامیک به میان می‌آید غالباً در ذهن ما کاشی‌ها، گلدان‌ها، ابزار هنری، سفال و آجر تصور می‌شوند. این محصولات معمولاً به سرامیک‌های معمولی یا سرامیک‌های بر پایه‌ی سیلیکات نسبت داده می‌شوند. همان طور که این محصولات برای انسان مهم بوده و هستند، طبقه‌ی جدیدی از سرامیک‌ها نیز پدیدار شدند. که با عنوان سرامیک‌های پیشرفته، فنی، نوین و یا صنعتی شناخته می‌شوند و برای کاربردهایی نظیر بدنه‌ی سفینه‌های فضایی، اجزای موتور، استخوان و دندان‌های مصنوعی، کامپیوترها و سایر اجزای الکترونیکی و ابزار برشی استفاده می‌شوند.

در بین سرامیک های پیشرفته دی اکسید زیرکونیوم، ZrO_2، یا زیرکونیا به سبب ویژگی‌های منحصر به فرد، توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است. مقاومت شیمیایی بسیار خوب، دیرگدازی، رسانایی یونی، طبیعت پلی‌مورفی، استحکام مکانیکی خوب، مقاومت بالا در برابر ترک خوردن، سختی، رسانایی حرارتی کم به همراه ضریب انبساط حرارتی بالا و گاف انرژی[2] وسیع، ثابت دی الکتریک بالا، پایداری حرارتی خوب و مقاومت در برابر شوک حرارتی از جمله ویژگی‌های این سرامیک می‌باشند [۵۵-۴۷]. به‌علاوه سازگاری زیستی خوب، این امکان را به زیرکونیا می‌بخشد که به عنوان مواد ترمیمی دندان به کار برده شود[۵۶]. جدول (۲-۱) بعضی از خواص فیزیکی و مکانیکی مهم زیرکونیا را فهرست کرده است.

اکسید فلزی زیرکونیا با داشتن خواص سودمند، پتانسیل عظیمی برای کاربردهای ساختاری، الکترونیکی و شیمیایی است. در جدول (۳-۱) تعدادی از کاربردهای مفید اکسید زیرکونیا نمایش داده شده است.

1. Laser ablation
2. Band gap energy