

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی گرایش پیشرفته

بررسی سنتز نانوذرات مس به روش احیای شیمیایی

استادان راهنما:

دکتر حسن هاشمی پور رفسنجانی

دکتر مریم احتشامزاده

استاد مشاور:

دکتر ستار قادر

مؤلف:

پیمان رحیمی

آذر ماه ۱۳۸۸



دانشگاه شهید باهنر کرمان

این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد به

گروه مهندسی شیمی

دانشکده فنی مهندسی

دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچگونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمی شود

دانشجو: پیمان رحیمی

استادان راهنما: دکتر حسن هاشمی پور رفسنجانی - دکتر مریم احتشامزاده

استاد مشاور: دکتر ستار قادر

دور ۱:

دور ۲:

معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده:

حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه شهید باهنر کرمان است

تقدیم به:

روان پاک پدرم که نصایح ارزشمندش گران قدرترین میراث اوست

حضور مادرم که حیاتم وابسته به وجود گرمی اوست

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات فراوان اساتید گرامی آقای دکتر حسن هاشمی پور رفسنجانی و خانم دکتر مریم احتشام زاده که در انجام این پروژه بنده را راهنمایی کردند تشکر می‌نمایم. همچنین از آقای دکتر ستار قادر که به عنوان استاد مشاور کمک‌ها و راهنمایی‌های ارزنده‌ای به بنده نمودند نیز قدردانی می‌کنم.

بی شک انجام این پروژه بدون همکاری و کمک‌های فراوان دوستان گرامی میسر نبوده است. در این جا از زحمات بی‌دریغ آقایان حیدر عباسی، مهندس عباس زمزم، مهندس حجازی، مهندس مدنی، مهندس عمار نوری کوهبنانی، عبدالهادی ابراهیمی، روح‌ال.. عزیز، صادقی، نوری نژاد، اسمعیل زاده، همایون و خانم‌ها بهزادی، امیر تیموری، حاتمی، پورامینی و پورا کبری کمال تشکر و قدردانی را دارم و برایشان آرزوی موفقیت و پیروزی دارم.

چکیده

با توجه به گسترش روزافزون علم نانو تکنولوژی، نیاز به سنتز نانومواد روز به روز بیشتر می شود. در این میان نانوذرات مس به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند و کاربردهای فراوانشان در زمینه استفاده در ساختمان کاتالیست ها و لوازم الکتریکی، سنسورها، نانوسیالات، روان کننده ها و بسیاری از کاربردهای دیگر دارای اهمیت فراوانی در صنعت و تحقیقات می باشند.

در این پایان نامه به بررسی سنتز نانوپودر مس به روش احیای شیمیایی پرداخته شده است. نمک های سولفات مس، کلرید مس و نیترات مس به عنوان مواد پیش ساز مورد استفاده قرار گرفتند. سدیم بوروهیدرید به عنوان ماده احیاگر و پلیمر پلی وینیل پیرولیدون نیز به عنوان ماده پایدار کننده ذرات به کار گرفته شدند. در این پروژه محدوده دمای واکنش احیا و نیز محدوده غلظت مناسب واکنشگرها برای سنتز نانوپودر مس تعیین شدند. در شرایط بهینه دما و غلظت واکنشگرها، نانوذرات مس با اندازه میانگین ۳۰ نانومتر تولید شد. همچنین نتایج نشان داد که نانوذرات مس سنتز شده در اثر تماس با هوا با اکسیژن ترکیب شده و دوباره در آب حل می شوند بنابراین فرآیند سنتز نانوذرات مس و همچنین جداسازی و نگهداری آنها باید در اتمسفر خنثی انجام گیرد.

کلمات کلیدی: نانوذرات مس، پلی وینیل پیرولیدون، کنترل اندازه ذرات، احیای شیمیایی

فهرست مطالب

۱	پیشگفتار
۲	فصل اول: مقدمه
۳	۱-۱ نانوذرات فلزی از ابتدا تا کنون
۵	۲-۱ خواص ویژه نانوذرات فلزی
۵	۱-۲-۱ نسبت سطح به حجم بالا
۵	۲-۲-۱ خاصیت سوپر الاستیسیته مواد نانو کریستالی
۶	۳-۲-۱ خواص کوانتومی
۶	۴-۲-۱ خواص نوری نانوذرات
۷	۵-۲-۱ انتقال الکترون در نانوفلزات
۷	۶-۲-۱ خواص مغناطیسی
۷	۷-۲-۱ خاصیت سختی بالا
۸	۸-۲-۱ فعالیت شیمیایی بالا
۸	۳-۱ روش‌های تولید نانوذرات فلزی
۹	۱-۳-۱ روش‌های فیزیکی برای تولید نانوذرات فلزی
۱۰	۲-۳-۱ روش‌های شیمیایی برای تولید نانوذرات فلزی
۱۱	۳-۳-۱ روش‌های فیزیکی شیمیایی
۱۲	۴-۱ کاربردهای نانوذرات مس
۱۲	۱-۴-۱ استفاده از نانوذرات مس به عنوان کاتالیزور
۱۲	۲-۴-۱ روان کننده ها
۱۳	۳-۴-۱ نانوسیالات
۱۳	۴-۴-۱ سایر کاربردها
۱۳	۵-۱ مکانیسم تشکیل نانوذرات فلزی به روش احیای شیمیایی
۱۷	۶-۱ اکسیداسیون نانوذرات مس و تاثیر آن بر خواص نانوذرات مس
۱۸	۷-۱ روش‌های تشخیص نانوذرات مس و معرفی دستگاه‌ها

۱۸	۱-۷-۱ میکروسکوپ الکترونی عبوری
۱۹	۲-۷-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی
۱۹	۳-۷-۱ دستگاه اسپکتروفوتومتر اشعه فرابنفش
۲۰	۴-۷-۱ دستگاه زتاسایزر
۲۱	فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته
۲۶	فصل سوم: مواد، دستگاه‌ها و روش تحقیق
۲۷	۱-۳ مواد به کار رفته در سنتز نانوپودر مس
۲۹	۲-۳ دستگاه‌های به کار رفته
۲۹	۳-۳ نحوه تهیه نمک‌های مربوطه و محلول‌های پلیمری
۳۰	۴-۳ نحوه انجام آزمایشات سنتز نانوپودر مس
۳۱	۵-۳ نحوه انجام تست‌های مربوطه
۳۱	۱-۵-۳ تست UV-vis اسپکتروفوتومتری
۳۲	۲-۵-۳ تست تعیین اندازه ذرات با دستگاه زتاسایزر
۳۲	۳-۵-۳ تست تعیین اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۳۲	۴-۵-۳ تست تعیین اندازه و ترکیب ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۳۴	فصل چهارم: ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها
۳۵	۱-۴ نتایج آزمایشات اولیه برای تعیین محدوده دمای واکنش و غلظت واکنشگرها در سنتز نانوذرات
۳۵	۱-۱-۴ تعیین محدوده دمایی برای سنتز نانوذرات مس
۳۷	۲-۱-۴ تعیین محدوده غلظت پیش ساز برای سنتز نانوذرات مس
۳۸	۲-۴ بررسی تغییر شرایط واکنش بر اندازه ذرات تشکیل شده
۳۸	۱-۲-۴ بررسی اثر تغییرات غلظت واکنشگرها بر اندازه ذرات تشکیل شده
۴۱	۲-۲-۴ بررسی اثر تغییر دما بر اندازه ذرات تشکیل شده
۴۶	۳-۴ استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای تعیین اندازه و ترکیب شیمیایی ذرات
۴۸	۴-۴ بررسی رفتار ذرات تشکیل شده در اثر تماس آنها با اکسیژن هوا
۵۰	۵-۴ بررسی تاثیر افزایش pH محلول بر پایداری و اندازه ذرات تشکیل شده
۵۲	۶-۴ استفاده از پلیمر پکتین برای پایدارسازی نانوذرات مس

۵۳	۷-۴ بررسی نتایج تعیین توزیع اندازه نانوذرات مس توسط دستگاه زتا سائزر
۵۶	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۵۷	۵-۱ نتیجه گیری
۵۹	۵-۲ پیشنهادات
۶۰	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) مکانیسم تولید نانو ذرات فلزی ۱۴
- شکل (۲-۱) پایدارسازی ذرات در اثر آنیونهای پایدارکننده در اطراف فلز ۱۵
- شکل (۳-۱) پایدارسازی ذرات در اثر چسبیدن ماده پلیمری به سطح فلز ۱۵
- شکل (۴-۱) پایدارسازی ذرات توسط تجمع ماتریکس مولکولهای پایدارکننده در اطراف فلز ۱۶
- شکل (۵-۱) تشکیل نانو ذرات با اندازه‌های متفاوت در اثر برهم خوردن مراحل ایده آل ۱۷
- شکل (۱-۳) ساختار مولکولی پلی وینیل پیرولیدون ۲۸
- شکل (۱-۴) طیف جذبی اشعه فرابنفش بر حسب طول موج برای نانو ذرات مس ۳۶
- شکل (۲-۴) تصویر TEM مربوط به نمونه شماره (۱) جدول (۳-۴) ۴۰
- شکل (۳-۴) تصویر TEM مربوط به نمونه شماره (۲) جدول (۳-۴) ۴۰
- شکل (۴-۴) تصویر TEM مربوط به نمونه شماره (۴) جدول (۳-۴) ۴۱
- شکل (۵-۴) تصویر TEM ذرات تشکیل شده در دمای ۷۵ درجه ۴۲
- شکل (۶-۴) شماتیک تشکیل نانو ذرات با مدت زمان هسته‌زایی کوتاه ۴۴
- شکل (۷-۴) شماتیک تشکیل نانو ذرات با مدت زمان هسته‌زایی مناسب ۴۶
- شکل (۸-۴) شماتیک هسته‌زایی و رشد ذرات به صورت همزمان ۴۶
- شکل (۹-۴) تصویر SEM ذرات سنتز شده در نمونه شماره (۲) جدول (۳-۴) ۴۷
- شکل (۱۰-۴) تست EDS مربوط به نانو ذرات سنتز شده در نمونه (۲) جدول (۳-۴) ۴۸
- شکل (۱۱-۴) نمودار طیف جذبی اشعه فرابنفش ذرات سنتز شده ۴۹
- شکل (۱۲-۴) نمودار طیف جذبی اشعه فرابنفش ذرات سنتز شده پس از گذشت ۵ دقیقه از تماس آنها با هوا ۴۹
- شکل (۱۳-۴) نمودار طیف جذبی اشعه فرابنفش ذرات سنتز شده پس از گذشت ۱۰ دقیقه از تماس آنها با هوا ۵۰
- شکل (۱۴-۴) تصویر TEM ذرات سنتز شده در $pH=9$ ۵۱
- شکل (۱۵-۴) نمودار طیف جذبی اشعه فرابنفش ذرات سنتز شده با پکتین ۵۳
- شکل (۱۶-۴) داده‌های خروجی زتاسایزر برای نمونه شماره (۱) جدول (۵-۴) ۵۴
- شکل (۱۷-۴) داده‌های خروجی زتاسایزر برای نمونه شماره (۲) جدول (۵-۴) ۵۴

فهرست جدول‌ها

- ۳۶ جدول (۱-۴). شرایط مختلف دمایی برای سنتز نانو ذرات مس
- ۳۷ جدول (۲-۴) تاثیر غلظت پیش ساز بر واکنش سنتز
- ۳۹ جدول (۳-۴) آزمایشات انجام شده در ۶۰ درجه برای بررسی تاثیر غلظت واکنشگر بر اندازه ذرات
- ۴۲ جدول (۴-۴) نتیجه آزمایشات در دو دمای ۶۰ و ۷۵ درجه سانتی گراد
- ۵۳ جدول (۵-۴) اندازه میانگین گزارش شده توسط زتاسایزر برای نمونه‌های مختلف

پیش‌گفتار

با توجه به رشد تکنولوژی و پیشرفت قابل توجه وسایل اندازه‌گیری با دقت بالا در سال‌های اخیر، امکان بررسی مواد در ابعاد نانومتری ممکن شده است. در همین راستا در بسیاری از علوم مرتبط با مواد، شاخه‌ای به نام نانوتکنولوژی ایجاد شده است تا به بررسی ویژگی‌های این مواد و تغییرات و خصوصیات ماکروسکوپی خاصی که این مواد با تغییر در ویژگی‌های نانو پیدا می‌کند پردازد.

از جمله مواد نانومتری که کاربردهای متنوعی را در علوم مهندسی پیدا کرده است نانوذرات فلزی می‌باشد که با توجه به ویژگی‌های خاص خود توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند. نانوذرات مس از جمله نانوذرات فلزی است که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود مطالعات وسیعی را در حوزه نانوتکنولوژی به خود اختصاص داده است. خواص کاتالیزوری، کاربردهای متنوع در لوازم الکترونیکی و نوری، حسگرها و کاربردهای متنوع دیگر از جمله ویژگی‌های بارز این نانوذرات می‌باشد.

در این پایان‌نامه به بررسی سنتز نانوذرات مس به روش احیای شیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی از نمک‌های معمول مس و ماده احیاگر سدیم بوروهیدرید و ماده پلیمری پلی‌وینیل‌پیرولیدون به عنوان ماده پایدار کننده ذرات پرداخته شده است.

فصل اول پایان‌نامه کلیاتی در مورد نانوذرات مس، خواص، کاربردها، روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی سنتز نانوذرات، معرفی دستگاه‌های به کار رفته در تشخیص نانوذرات و نیز فرآیند شیمیایی و مکانیسم تشکیل نانوذرات می‌باشد. در فصل دوم خلاصه‌ای از تحقیقات انجام شده در زمینه تولید نانوذرات مس بیان شده است. در فصل سوم مواد به کار رفته، روش انجام آزمایشات و نیز تست‌های انجام شده برای تعیین اندازه ذرات شرح داده شده است. در فصل چهارم نیز به ارائه نتایج بدست آمده و تحلیل آنها پرداخته شده است. در فصل پنجم نیز جمع‌بندی و نتیجه‌گیری نهایی و نیز پیشنهاداتی برای ادامه تحقیقات بیان شده است.

فصل اول

مقدمه

۱-۱ نانوذرات فلزی از ابتدا تا کنون

اولین ساخته‌های بشری که در آنها از نانوفلزات استفاده شده است متعلق به قرن‌ها قبل از دوران مدرن امروزی می‌باشد. ایشیا کشف شده از منطقه لیکورگوس کالیس^۱ در شهر رم مربوط به قرن پنجم میلادی دارای نانوذرات طلا می‌باشند. رنگ آبی روی دیوارهای خرابه‌های چیچن ایتزا^۲ مربوط به تمدن مایاها به خاطر وجود نانوذرات آهن و کروم در ترکیب رنگ آنها می‌باشد. همچنین رنگ به کار رفته در کاشی کاری‌های یکی از مساجد تونس که مربوط به دوره خلفای عباسی می‌باشد دارای نانوذرات طلاست که در طول روز و بر حسب زاویه تابش نور آفتاب به رنگهای مختلفی دیده می‌شوند. بسیاری از منابع جان کانکل (۱۶۳۸-؟ میلادی) را به عنوان اولین فردی که به شکل سیستماتیک نانوذرات طلا را درون سیلیکای مذاب سنتز نموده است معرفی می‌کنند. محصول بدست آمده با این روش همان یاقوت سرخ شیشه‌ای است.

از نامه نگاری‌های بین مایکل فارادی و جورج گابریل (۱۸۵۶) می‌توان نتیجه گرفت که در آن زمان مایکل فارادی اعتقاد داشته که رنگ سرخ یاقوت شیشه‌ای ناشی از حضور ذرات بسیار ریز طلا درون سیلیکا می‌باشد که فارادی بر این اعتقاد بوده که وقتی ذرات فلزی بیش از اندازه کوچک شوند بشدت خواص انعکاسی و پخش شوندگی نور پیدا می‌کنند.

در نیمه اول قرن بیستم علاقه به نانوذرات فلزی فقط مربوط به خواص نوری این ذرات نبود. به عنوان مثال نانوذرات طلا به شکل پخش شده در آب به عنوان مدلی برای مطالعه علمی پایداری سیستم‌های کلوئیدی^۳ و نیز هسته‌زایی^۴ بودند.

¹ Lycorgus Chalice

² Chichen Itza

³ colloidal

⁴ Nucleation

همچنین استفاده از فلزات کلوئیدی به عنوان مواد رنگ‌کننده بافتهای سلولی در سال ۱۹۶۸ آغاز شد و با گسترش استفاده از میکروسکوپ الکترونی در بیولوژی سلولی استفاده از نانوذرات فلزی نیز عمومیت یافت.

در سال ۱۹۸۰، اندرسون هوندری و گرانکولیت استفاده از نانو کامپوزیت آلومینا-فلز را به عنوان جذب کننده‌های انتخابی نور خورشید مطرح کردند. همچنین استفاده از سایر سیستم‌های نانوفلزی به عنوان جاذب انتخابی نور خورشید در اوایل ۱۹۸۰ مطرح گردید.

همچنین در این سالها علاقه به بررسی خواص نوری نانوذرات افزایش پیدا کرد. با کشف پدیده پخش شونده‌گی سطحی رامان^۱ که مربوط به رزونانس پلاسمون^۲ در سطح نانوذرات می‌باشد، علاقه به بررسی ساختار نانوذرات غیر کروی و بررسی خواص خطی نوری^۳ نانوفلزات بیش از پیش افزایش پیدا کرد.

بسیاری از پیشرفتهای مربوط به نحوه سنتز و تئوری نانوذرات فلزی در اثر تلاشهای محققین برای کوانتیزه کردن اجزای سازنده نیمه‌هادی‌ها انجام شد. همچنین پتانسیل استفاده از نانوذرات فلزی به عنوان فوتوکاتالیزور و نیز کاربرد آنها در لوازم الکتریکی باعث علاقه بیشتر محققین به نانوذرات فلزی گردید.

همچنین تمایل دانشمندان علم شیمی معدنی به دانستن اینکه یک فلز باید از چه تعداد اتم تشکیل گردد تا خواص توده‌ای منحصر به خود را پیدا کند باعث شد که خواص اتمهای فلزی، نانوذرات که حد واسط بین اتمها و فلزات به شکل توده‌ای می‌باشند به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گیرد و در این میان علم کریستالوگرافی پیشرفتهای چشمگیری پیدا کرد.

همچنین در دهه ۹۰ میلادی نانوذرات فلزی به عنوان مولکولهای بزرگ فرض می‌شدند ولی همچنان نحوه استفاده از نانوذرات فلزی به عنوان بلوکهای سازنده ساختارهای بزرگ‌تر در مراحل ابتدایی خود

¹ Raman surface scattering

² Plasmon resonance

³ Linear optical properties

بود. در این دهه بود که پیلینی^۱ توانایی نانوذرات فلزی برای تشکیل شبکه‌های جهت دار^۲ را نشان داد. در دو دهه اخیر محققین بسیاری در زمینه‌های سنتز و بررسی خواص انواع نانوذرات فعالیت کرده‌اند و در جهت استفاده صنعتی از نانوذرات و نیز کشف خواص جدید نانوذرات فلزی تلاش نموده‌اند. استفاده گسترده نانوفلزات در صنایع مختلف مانند خودروسازی، صنایع فضایی و سایر صنایع نشان دهنده حجم تلاش‌های انجام شده است [۱].

۱-۲-۲-۱ خواص ویژه نانوذرات فلزی

۱-۲-۱-۲ نسبت سطح به حجم بالا

مواد در مقیاس نانومتری دارای نسبت سطح به حجم بسیار بالایی می‌باشند. اگر فرض شود که شعاع ذرات کروی باشد، نسبت سطح به حجم ($\frac{S}{V}$) را می‌توان از رابطه زیر بدست آورد

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \quad (1-1)$$

بنابراین نسبت سطح به حجم برای یک ذره کروی متناسب با $\frac{1}{r}$ می‌باشد و با کاهش شعاع ذره نسبت سطح به حجم ذره به شدت افزایش پیدا می‌کند. با ورود به مقیاس نانومتری افزایش قابل ملاحظه‌ای در سطح ذرات مشاهده می‌شود. برای مثال ۱ سانتی متر مکعب از ذرات با اندازه نانومتر مساحت فعالی برابر با ۱۰۰ متر مربع دارد. در کاربردهایی که در آنها سطح فعال واقعی نقش اساسی ایفا می‌کند مانند کاتالیزورها و نیز انتقال حرارت، نانوذرات مزایای بیشتری نسبت به تکنولوژی‌های فعلی دارند [۲].

۱-۲-۲-۱-۲ خاصیت سوپر الاستیسیته مواد نانو کریستالی

تغییر شکل پلاستیکی در دماهای بالا وقتی که نفوذ اتمی^۳ به طور قابل ملاحظه‌ای در مرز دانه‌ها و یا در درون شبکه‌ها افزایش می‌یابد رخ می‌دهد. بنابراین خزش نفوذی به عنوان مکانیزم حاکم در تغییر

¹ Pilieni

² Ordered Lattices

³ atomic diffusivity

شکل انجام می‌گیرد. خزش نفوذی (ε) که بیشتر مربوط به نفوذ مرز دانه‌ای است با رابطه زیر به اندازه دانه مرتبط می‌گردد

$$\varepsilon = \frac{B\Omega\sigma\delta D_{gb}}{d^3kT} \quad (2-1)$$

که در آن σ تنش کششی، Ω حجم اتمی، d میانگین اندازه دانه، B ثابت عددی، D_{gb} نفوذ مرز دانه‌ای، δ ضخامت مرز دانه و k ثابت بولتزمن می‌باشد. طبق این رابطه می‌توان گفت که خزش نفوذی فلزات خالص با اندازه‌های نانومتری حتی در دمای محیط نیز قابل انجام است. افزایش طول بیش از ۵۰۰۰ درصد برای نانو کریستالهای مس خالص در دمای اتاق گزارش شده است [۲].

۱-۲-۳ خواص کوانتومی

نانو ذرات فلزی دارای خواص کوانتومی می‌باشند که به خاطر اندازه کوچک آنها می‌باشد که در این مواد انرژی الکترونی همچون اتمها کمیتی گسسته است. با برانگیختن الکترونها در نانو ذرات، نور متصاعد شده دارای فرکانسی وابسته به اندازه خواهد داشت. برای ذرات کوچکتر نور متصاعد شده دارای فرکانس بالا خواهد بود [۲].

۱-۲-۴ خواص نوری نانو ذرات

یکی از خواص جالب نانو ذرات فلزی خواص نوری آنها می‌باشد که به شدت به اندازه و شکل آنها بستگی دارد. به عنوان مثال طلا در حالت توده‌ای به رنگ زرد می‌باشد در حالی که فیلم بسیار نازک آن به رنگ آبی می‌باشد. با کاهش اندازه نانو ذرات طلا به حدود ۳ نانومتر رنگ طلا نارنجی می‌شود. این خواص به خاطر تغییر در رزونانس پلاسمون سطحی^۱ می‌باشد. این رزونانس به خاطر نوسان الکترونهای آزاد فلز در اثر امواج الکترومغناطیس تاییده شده به ذرات می‌باشد. با این وجود فلزاتی

¹ Surface plasmon resonance

مانند طلا، نقره و مس و فلزات قلیایی در طیف مرئی دارای چنین خواصی هستند و چنین رنگهایی را در طیف مرئی ایجاد می‌کنند [۱].

۱-۲-۵ انتقال الکترون در نانوفلزات

تحقیقات نشان داده است که دستگاه‌های الکترونیکی ساخته شده در مقیاس نانومتری همانند مشابهین خود در مقیاس ماکروسکوپی عمل نمی‌کنند. در مقیاس نانومتری الکترونها به هنگام حرکت از قوانین مکانیک کوانتومی تبعیت می‌کنند و بر طبق این قوانین الکترونها از میان سطوح ذرات عبور می‌کنند و بنابراین جریان الکترونها در وسایلی که در ساختمان آنها از نانوذرات استفاده شده است همانند جریان الکترونها در سیمهای معمولی نخواهد بود [۱].

۱-۲-۶ خواص مغناطیسی

در مواد توده‌ای فرومغناطیسی، هر حوزه مغناطیسی دارای هزاران اتم است که در آنها چرخش الکترونها یکسان است. ولی در یک نانوذره، اندازه ذرات بسیار کوچکتر از حوزه‌های مغناطیسی هستند بنابراین یک ذره تقریباً مثل یک اتم عمل می‌کند. کاهش در اندازه ذرات باعث می‌شود که گشتاور مغناطیسی با انرژی حرارتی کمتری از یک جهت به جهت دیگر تغییر پیدا کند. بنابراین نحوه تغییر حوزه‌های مغناطیسی در مواد توده‌ای و نانوذرات با یکدیگر متفاوت است [۱].

۱-۲-۷ خاصیت سختی بالا

فیلمهای نانو ساختار به خاطر اندازه بسیار ریز دانه‌های آنها دارای استرس باقی مانده^۱ بسیار کمی هستند. دانه‌ها در مقیاس نانو دارای تعداد مرز دانه بیشتری در واحد حجم نسبت به مواد معمولی هستند. مرز دانه‌ها موانع موثری در جلوگیری از انتشار ترک و جابجایی که باعث شکست اجسام می‌شوند، می‌باشند. بنابراین با کاهش اندازه ذرات کریستالی از میکرو به نانو افزایش قابل ملاحظه‌ای در سختی و

^۱ residual stress

استحکام مواد ایجاد می‌شود. در برخی گزارشات آمده است که استحکام مواد نانو کریستالی ۵ برابر بیشتر از مواد میکرو کریستالی می‌باشد [۲].

۱-۲-۸ فعالیت شیمیایی بالا

با کاهش اندازه ذرات و رسیدن آنها به مقیاس نانو از یک طرف سطح در معرض واکنش ذرات به شدت افزایش می‌یابد و از طرف دیگر به دلیل تغییرات ایجاد شده در خواص الکترونی نانوذرات، واکنش پذیری آنها به شدت بالا می‌رود. به عنوان مثال انرژی یونیزاسیون نانوذرات آهن در واکنش با هیدروژن بر حسب تعداد خوشه‌های^۱ سازنده نانوذرات به شکل قابل توجهی تغییر پیدا می‌کند. بنابراین افزایش سطح ویژه و نیز کاهش انرژی یونیزاسیون به خاطر تغییر در خواص الکترونی آنها باعث فعال تر شدن نانوذرات نسبت به حالت توده‌ای مواد می‌گردد [۳].

۱-۳ روش‌های تولید نانوذرات فلزی

برای رساندن ذرات فلز به اندازه‌های نانومتری، روشهای گوناگونی وجود دارد. روش‌هایی که در آن توده فلز توسط روشهای صرفاً فیزیکی و در حالت جامد از اندازه‌های بزرگتر به اندازه‌های نانومتری می‌رسد اصطلاحاً روش‌های از بالا به پایین نامیده می‌شوند. در این روش‌ها کنترل اندازه و شکل ذرات تشکیل شده پیچیده می‌باشد. در مقابل روش‌هایی هم وجود دارد که در آنها برای تشکیل نانوذرات ابتدا اتمهای فلزی تشکیل می‌گردند و بعد با به هم چسبیدن اتمها خوشه‌ها تشکیل می‌شوند و از چسبیدن خوشه‌ها ذرات نانومتری تشکیل می‌شوند که این روش‌ها اصطلاحاً روش‌های پایین به بالا نامیده می‌شوند [۳].

برای تهیه نانوذرات فلزی به روش پایین به بالا می‌توان از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و یا ترکیب هر دو روش استفاده نمود. در روش‌های فیزیکی مصرف انرژی بسیار بالاست و معمولاً شامل مراحل تبخیر

^۱ Clusters

و چگالش است که هر دو نیازمند مصرف انرژی زیادی می‌باشند. در عین حال این روش‌ها را می‌توان برای تولید نانوذرات در مقیاس صنعتی به کار برد. در روش‌های شیمیایی نحوه کنترل اندازه و شکل نانوذرات از طریق کنترل پارامترهای موثر واکنش شیمیایی قابل کنترل می‌باشد و مصرف انرژی پایین است ولی این روشها صرفاً جهت تولید نانوذرات فلزی در مقیاس آزمایشگاهی و برای موارد تحقیقاتی دارای کاربرد است و امکان تولید صنعتی نانوذرات توسط این روشها بسیار پایین است.

۱-۳-۱ روش‌های فیزیکی برای تولید نانوذرات فلزی

یک دسته از این روش‌ها شامل تبخیر فلز و چگالش گازهای تشکیل شده بر روی سطح سرد و یا توسط گازهای سرد می‌باشد. تبخیر فلز را می‌توان توسط روش‌های حرارتی توسط شعله و یا حرارت دهی از طریق ایجاد قوس الکتریکی انجام داد و یا توسط تاباندن لیزر به سطح فلز که منجر به ذوب و تبخیر فلز می‌گردد انجام داد. روش دیگر برای تبخیر فلزات استفاده از امواج رادیویی با فرکانس زیاد می‌باشد. در این روش ابتدا مقدار ناچیزی از فلز توسط امواج پرانرژی ذوب شده و توسط این امواج معلق نگه داشته می‌شود. سپس توسط جریان سیال که از اطراف این قطره عبور می‌کند فلز مذاب تبخیر شده و وارد جریان سیال می‌گردد. از امواج پرانرژی مایکروویو، الکترون‌های پرانرژی و یا تاباندن اشعه یونی نیز می‌توان برای ذوب کردن فلزات استفاده نمود.

پس از تبخیر فلز چگالش بخارات صورت می‌گیرد. برای این کار می‌توان بخارات تولید شده را روی سطوح سرد چگالش نمود. روش دیگری که برای تشکیل نانوذرات در اثر چگالش بخارات فلزی وجود دارد به این شکل است که بخارات تشکیل شده توسط جریان سیال به محیط دیگر با سیالی سردتر انتقال می‌یابد و در آنجا چگالش می‌یابد و ذرات با چسبیدن به یکدیگر خوشه‌های فلزی را تشکیل می‌دهند. با استفاده از پدیده ترموفورسیس^۱ خوشه‌های یاد شده در اثر ایجاد گرادیان دمای زیاد

¹ Thermoforesis