





دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

عنوان پایان نامه

سنتز و شناسایی برخی ترکیبات فلزات قلیایی خاکی در ابعاد نانو با استفاده از

روش سونوشیمی

نگارش

محمد امین علوی

استاد راهنما

دکتر علی مرسلی

اسفند ۱۳۸۷

تقدیم به امیدهای زندگیم:

پدر و مادر عزیز و مهربانم

برادر و خواهر نازنینم

تقدیر و تشکر:

اکنون که به لطف خدای مهربان این دوره از تحصیل را به پایان می‌برم سپاس بی‌پایان خود را تقدیم می‌دارم به:

- استاد راهنمای گرانقدر و عزیزم جناب آقای دکتر مرسلی که از دانش فراوان، تجربه‌های ارزشمند، اخلاق نیکو و راهنمایی‌های مفید ایشان همواره بهره‌مند بودم.

- استاد مهربانم جناب آقای دکتر علیرضا محبوب که همواره من را مورد لطف و عنایت خود قرار دادند و همواره از تجربیات و راهنمایی‌های با ارزش ایشان بهره‌مند بودم.

- استاد دلسوزم جناب آقای دکتر خدایار قلی‌وند که از تجربیات گرانبهاء خود مرا بهره‌مند ساختند.

- استاد گرانقدر جناب آقای دکتر مصطفی محمدپور امینی که زحمت مطالعه، نظارت و تصحیح پایان نامه مرا به عهده گرفتند.

- سرکار خانم آزاده عسکری‌نژاد به پاس زحمات زیادی که برای به ثمر رسیدن این پایان نامه در طول این ۲ سال متقبل شدند و همواره از تجربیات و راهنمایی‌های با ارزش ایشان بهره‌مند بودم.

- جناب آقای حسنی، جناب آقای آهوپای، جناب آقای مهندس رضایی، سرکار خانم فردین دوست و سرکار خانم رحمانی به خاطر همکاری‌های با ارزشی که با اینجانب داشتند.

- دوستان مهربان و عزیزم در دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

در نتیجه‌ی واکنش استات فلز قلیایی حاکی با سدیم هیدروکسید تحت تأثیر امواج التراسونیک نانوساختارهایی از باریوم کربنات، استرانسیوم هیدروکسید و استرانسیوم کربنات، کلسیم هیدروکسید و منیزیم هیدروکسید سنتز شدند که با کلسینه کردن کلسیم هیدروکسید و منیزیم هیدروکسید به ترتیب در دمای ۶۰۰ و ۴۰۰ درجه ی سانتیگراد کلسیم اکسید و منیزیم اکسید را در ابعاد نانو سنتز کردیم. در این تحقیق سعی شد که نانوساختارهایی با مورفولوژی‌های مختلفی از این ترکیبات سنتز شوند و برای رسیدن به این هدف علاوه بر بررسی تأثیر قدرت دستگاه التراسونیک، تأثیر حضور PVA (پلی وینیل الکل) و سدیم نیترات بر روی مورفولوژی ذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفتند.

نتایج بیانگر این نکته بود که برای سنتز نانوساختارهای باریوم کربنات غلظت 0.1 M، زمان ۱ ساعت، قدرت 30-60W و ۲ گرم پلی وینیل الکل (PVA)، برای سنتز نانوساختارهای استرانسیوم کربنات و استرانسیوم هیدروکسید غلظت 0.05 M، زمان ۲ ساعت، قدرت 30-60 W و ۱ گرم نیترات سدیم، برای سنتز نانوذرات کلسیم هیدروکسید و کلسیم اکسید غلظت 0.1 M، زمان ۱ ساعت و قدرت 360-390 W، برای سنتز نانوذرات منیزیم هیدروکسید و منیزیم اکسید غلظت 0.1 M، زمان ۳۰ دقیقه و قدرت 120-150 W شرایط بهینه بودند.

علاوه بر تحقیق در زمینه‌ی نحوه‌ی سنتز مورفولوژی‌های مختلف از این نانوساختارها به بررسی نوع محصول نهایی واکنش نیز پرداختیم. ماهیت ترکیب نانوساختارهای بدست آمده با پراش پرتو ایکس پودری و اسپکتروسکوپی زیر قرمز مورد شناسایی قرار گرفت. مورفولوژی این نانوساختارها با میکروسکوپ الکترونی روبشی و رفتار حرارتی آنها با تجزیه گرمایی وزنی و تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژه: سونوشیمی؛ فلزات قلیایی حاکی؛ نانوساختارها

عنوان	شماره صفحه
فصل اول مقدمه.....	۱
۱-۱- نانوساختارها.....	۲
۱-۱-۱- طبقه‌بندی نانوساختارها.....	۲
جدول ۱-۱: مثالهایی از سیستم‌های با ابعاد کاهش یافته.....	۳
۱-۱-۲- نقش کاهش اندازه بر روی خواص ذرات.....	۴
۱-۲-۱- تغییر در انرژی سیستم.....	۴
۱-۲-۲- تغییر در ساختار سیستم.....	۵
جدول ۲-۱: اثرات مواد نانو و کاربردهای آنها در نتیجه‌ی کاهش اندازه ذرات.....	۶
۱-۲-۳- چگونه اندازه ذرات بر روی خواص ذرات مؤثر است:.....	۶
۱-۳-۱- معماری نانومقیاس.....	۸
۱-۳-۱-۱- فرایندهای بالا به پایین:.....	۸
۱-۳-۱-۲- فرایندهای پایین به بالا:.....	۹
۲-۱- مروری بر اهمیت ترکیبات فلزات قلیایی خاکی و روش‌های مورد استفاده جهت سنتز نانوساختارهای این ترکیبات.....	۹
۳-۱- روش‌های تولید نانوذرات.....	۱۳
۱-۳-۱- روش‌های حالت بخار.....	۱۳
۲-۳-۱- روش‌های حالت مایع.....	۱۶
۳-۳-۱- روش‌های حالت جامد.....	۱۸
۴-۳-۱- تکنیک التراسونیک.....	۲۰
جدول ۳-۱: عناوین کارهای انجام شده با استفاده از روش التراسونیک جهت ساخت نانومواد.....	۲۱
۴-۱- مقدمه‌ی التراسونیک.....	۲۱
۱-۴-۱- تاریخچه.....	۲۱
۲-۴-۱- سنتز مواد معدنی با ساختار نانو با استفاده از التراسونیک.....	۲۵
شکل ۱-۱: سنتز شیمیایی مواد با ساختار نانو.....	۲۶
۳-۴-۱- دستگاه التراسونیک.....	۳۰
شکل ۲-۱: نمایی از سیستم التراسونیک مورد استفاده جهت تولید امواج التراسونیک.....	۳۱
شکل ۳-۱: شمایی از پروب و میکروتیپ‌های رایج جهت استفاده در تولید امواج التراسونیک.....	۳۲
شکل ۴-۱: (الف): پروب با تیپ قابل جداکردن و تعویض (ب) شمایی از تیپ قبل و بعد از دفعات متوالی استفاده‌ی آن.....	۳۳
جدول ۴-۱: خلاصه‌ی انواع پروبها به همراه تیپ‌های مورد استفاده برای آنها.....	۳۴
۵-۱- مشخصه‌یابی مواد نانو.....	۳۴
۱-۵-۱- مشخصه‌یابی به وسیله پراش پرتو ایکس.....	۳۴
۲-۵-۱- میکروسکوپ الکترونی.....	۳۵

۳۶	۱-۲-۵-۱- میکروسکوپ الکترونی عبوری
۳۷	۱-۲-۵-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۴۰	فصل دوم بخش تجربی
۴۱	۱-۲- مشخصات دستگاه مورد استفاده
۴۱	۲-۲: مواد مورد استفاده
۴۱	۳-۲: سیستم آماده شده جهت سنتز
	شکل ۱-۲: شمایی از سیستم استفاده شده جهت تولید نانو ذرات باریم کربنات، استرانسیوم کربنات، کلسیم هیدروکسید و منیزیم هیدروکسید شامل ژنراتور، مبدل، سونوباکس
۴۲	۴-۲- سنتز نانوساختارهای باریم کربنات
۴۳	جدول ۱-۲- شرایط تجربی برای سنتز نانوساختارهای باریم کربنات
۴۳	۵-۲- سنتز نانوساختارهای استرانسیوم هیدروکسید و استرانسیوم کربنات
۴۴	جدول ۲-۲- شرایط تجربی برای سنتز نانوساختارهای استرانسیوم کربنات و استرانسیوم هیدروکسید
۴۴	۶-۲- سنتز نانوساختارهای کلسیم هیدروکسید و کلسیم اکسید
۴۵	جدول ۳-۲- شرایط تجربی برای سنتز نانو ذرات کلسیم هیدروکسید و کلسیم اکسید
۴۵	۷-۲- سنتز نانوساختارهای منیزیم هیدروکسید و منیزیم اکسید
۴۶	جدول ۴-۲- شرایط تجربی برای سنتز نانو ذرات منیزیم هیدروکسید و منیزیم اکسید
۴۸	فصل سوم نتایج و بحث
۴۹	۱-۳- نانوساختارهای باریم کربنات
۵۰	شکل ۱-۳- الگوی XRD باریم کربنات تهیه شده درالف) اتانول و ب) آب
	شکل ۲-۳- تصاویر SEM نانوذرات و نانو میله‌های باریم کربنات الف) نمونه‌ی شماره ۱، ب) نمونه‌ی شماره ۲ و ج) نمونه‌ی شماره ۳
۵۲	شکل ۳-۳- تصاویر SEM از الف) نمونه‌ی شماره ۴ و ب) نمونه‌ی شماره ۵
۵۴	شکل ۴-۳- تصویر SEM نمونه‌ی شماره ۶
۵۵	شکل ۵-۳- تصاویر SEM از نمونه‌ی شماره ۷ در بزرگنمایی الف) ۱۵۰۰۰، ب) ۳۰۰۰۰ و ج) ۶۰۰۰۰
۵۷	شکل ۶-۳- الف) هیستوگرام توزیع اندازه‌ی ذرات، ب) تصویر SEM و ج) آنالیز EDAX از نمونه‌ی شماره ۹
۵۷	شکل ۷-۳- منحنی TGA و DTA از نمونه‌ی شماره ۹
	شکل ۸-۳- الف) طیف IR نمونه‌ی شماره ۱، ب) طیف IR نمونه‌ی شماره ۸ و ج) تصویر SEM نمونه‌ی شماره ۸
۶۰	۸
۶۱	شکل ۹-۳- الگوی XRD باریم استات و باریم هیدروکسید که از واکنش تحت گاز آرگون به دست آمدند
۶۱	۲-۳- نانوساختارهای استرانسیوم هیدروکسید و استرانسیوم کربنات
	شکل ۱۰-۳- الف) الگوی XRD نمونه‌ی شماره ۱ که مخلوطی از نانوساختارهای $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ، $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ ، $SrCO_3$ است، ب) مخلوطی از نانو ساختارهای $Sr(OH)_2$ ، $SrCO_3$ که از حرارت مخلوط اول در دمای ۲۵۰ درجه‌ی سانتیگراد بدست آمده و ج) ذرات $SrCO_3$ که در نتیجه‌ی حرارت مخلوط اول در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد بدست می‌آید
۶۳	۶۳
۶۵	شکل ۱۱-۳- تصویر SEM از الف) نمونه‌ی شماره ۱ و ب) نمونه‌ی شماره ۲

- شکل ۳-۱۲- تصویر SEM از الف) نمونه‌ی شماره ۳ و ب) نمونه‌ی شماره ۴. ۶۶
- شکل ۳-۱۳- تصویر SEM از نمونه‌ی شماره ۶. ۶۷
- شکل ۳-۱۴- تصویر SEM از الف) نمونه‌ی شماره ۷ و ب) نمونه‌ی شماره ۸. ۶۸
- شکل ۳-۱۵- تصویر SEM از نمونه‌ی شماره ۵. ۶۹
- شکل ۳-۱۶- الف) تصویر SEM از نمونه‌ای که بدون التراسونیک تهیه شد و ب) الگوی XRD از همان نمونه. ۷۰
- شکل ۳-۱۷- الف) هیستوگرام توزیع اندازه‌ی ذرات، ب) آنالیز EDAX از نمونه‌ی شماره ۷. ۷۱
- شکل ۳-۱۸- منحنی TGA و DTA از الف) نمونه‌ی شماره ۷ (مخلوطی از $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ و SrCO_3)، ب) پس از حرارت دادن مخلوط در دمای ۲۵۰ درجه‌ی سانتیگراد، ج) پس از حرارت دادن مخلوط در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، تصویر SEM از د) نانوذرات استرانسیوم کربنات و استرانسیوم هیدروکسید پس از حرارت دادن مخلوط اولیه در دمای ۲۵۰ درجه‌ی سانتیگراد و ه) ذرات استرانسیوم کربنات پس از حرارت دادن مخلوط اولیه در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد. ۷۴
- شکل ۳-۱۹- طیف IR الف) نمونه‌ی شماره ۷ و ب) نمونه‌ی شماره ۷ پس از حرارت در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد. ۷۶
- ۳-۳- نانو ساختارهای کلسیم هیدروکسید و کلسیم اکسید. ۷۶**
- شکل ۳-۲۰- الگوی XRD الف) نمونه‌ی شماره ۱ (کلسیم هیدروکسید) و ب) نمونه‌ی شماره ۱ پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد (کلسیم اکسید). ۷۷
- شکل ۳-۲۱- تصویر SEM از الف) نمونه‌ی شماره ۱، ب) نمونه‌ی شماره ۲ و ج) نمونه‌ی شماره ۳. ۷۹
- شکل ۳-۲۲- تصویر SEM از الف) نمونه‌ی شماره ۴ و ب) نمونه‌ی شماره ۵. ۸۱
- شکل ۳-۲۳- تصویر SEM الف) نمونه‌ی شماره ۶ و ب) نمونه‌ی شماره ۷. ۸۲
- شکل ۳-۲۴- تصاویر SEM از نمونه‌ی شماره ۸ در بزرگنمایی الف) ۷۵۰۰، ب) ۳۰۰۰۰ و ج) ۶۰۰۰۰. ۸۳
- شکل ۳-۲۵- تصویر SEM الف) نمونه‌ی شماره ۱۰ و ب) نمونه‌ی شماره ۹. ۸۵
- شکل ۳-۲۶- تصویر SEM نانو ذرات کلسیم اکسید از الف) نمونه‌ی شماره ۱، ب) نمونه‌ی شماره ۷، ج) نمونه‌ی شماره ۵، د) نمونه‌ی شماره ۶ و ه) نمونه‌ی شماره ۹. ۸۷
- شکل ۳-۲۷- الگوی XRD نمونه‌های شماره ۷ و ۹ برای کلسیم هیدروکسید (با Ca نشان داده شده) و کلسیم اکسید (با CaO نشان داده شده). ۸۸
- شکل ۳-۲۸- الف و ب) تصاویر TEM و ج) الگوی پراش الکترون (ED) برای نمونه‌ی شماره ۱. ۸۹
- شکل ۳-۲۹- تصویر SEM الف) واکنش بدون التراسونیک و ب) واکنش با PVA در عدم حضور التراسونیک. ۹۰
- شکل ۳-۳۰- الف) هیستوگرام توزیع اندازه‌ی ذرات، ب) تصویر SEM و ج) آنالیز EDAX از نمونه‌ی شماره ۷. ۹۲
- جدول ۳-۱- مقادیر مساحت سطح ویژه BET و اندازه‌ی میانگین حفرات. ۹۳
- شکل ۳-۳۱- منحنی TGA و DTA نمونه‌ی شماره ۵. ۹۳
- شکل ۳-۳۲- طیف IR الف) نمونه‌ی شماره ۱ و ب) همان نمونه بعد از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد. ۹۵
- ۳-۴- نانو ساختارهای منیزیم هیدروکسید و منیزیم اکسید. ۹۵**
- شکل ۳-۳۳- الگوی XRD الف) نمونه‌ی شماره ۲ (منیزیم هیدروکسید) و ب) نمونه‌ی شماره ۲ پس از کلسینه شدن در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد (منیزیم اکسید). ۹۶
- شکل ۳-۳۴- تصویر SEM از الف) نمونه‌ی شماره ۱ و ب) نمونه‌ی شماره ۲. ۹۸

شکل ۳-۳۵- تصویر SEM از الف) نمونه‌ی شماره ۳، ب) نمونه‌ی شماره ۴، ج) نمونه‌ی شماره ۵ و د) نمونه‌ی شماره ۶.....	۱۰۰
شکل ۳-۳۶- تصویر SEM الف) نمونه‌ی شماره ۷ و ب) نمونه‌ی شماره ۸.....	۱۰۲
شکل ۳-۳۷- تصویر SEM الف) نمونه‌ی شماره ۹، ب) و ج) نمونه‌ی شماره ۱۰.....	۱۰۳
شکل ۳-۳۸- الف) تصویر SEM و ب) الگوی XRD از محصول واکنش بدون حضور امواج التراسونیک.....	۱۰۴
شکل ۳-۳۹- تصویر SEM نانوذرات منیزیم اکسید الف) نمونه‌ی شماره ۷، ب) نمونه‌ی شماره ۵ و ج) نمونه‌ی شماره ۱۰.....	۱۰۵
شکل ۳-۴۰- الف) هیستوگرام توزیع اندازه‌ی ذرات برای نمونه‌ی شماره ۷ و ب) آنالیز EDAX از نمونه‌ی شماره ۵.....	۱۰۶
جدول ۳-۲- مقادیر مساحت سطح ویژه BET و اندازه‌ی میانگین حفرات.....	۱۰۷
شکل ۳-۴۱- منحنی TGA و DTA نمونه‌ی شماره ۲.....	۱۰۸
شکل ۳-۴۲- طیف IR الف) نمونه‌ی شماره ۱، ب) همان نمونه بعد از کلسینه شدن در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و ج) همان نمونه پس از کلسینه شدن در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد.....	۱۱۰
نتیجه گیری.....	۱۱۳
مراجع.....	۱۱۵

فصل اول

مقدمه

۱-۱- نانو ساختارها

۱-۱-۱- طبقه بندی نانو ساختارها

بیشتر ویژگی‌های مواد جامد توسط آرایش سه بعدی نامحدود بلوک‌های سازنده خود در عوض ویژگی‌های خود بلوک‌های سازنده، مشخص می‌گردد. چه مقدار می‌توان اندازه ذرات یک ماده مستقل را در یک یا سه بعد کوچک نمود، در حالیکه آن ماده هنوز بتواند ویژگی‌های توده‌ای خود را حفظ نماید؟ برای مثال، یک تکه میکروسکوپی از لحاظ الکتریکی هادی می‌باشد در حالیکه یک اتم فلزی منفرد یا یک خوشه فلزی با تعداد محدودی از اتم‌ها هادی نمی‌باشند. بنابراین یک سؤال این خواهد بود که در حالیکه یک فلز بریده می‌شود و اندازه آن کاهش می‌یابد، در چه اندازه‌ای یک تکه از فلز خصلت الکتریکی خود را از دست خواهد داد؟ و یا عکس این قضیه، در چه اندازه‌ای یک خوشه اتمی فلزی از لحاظ الکتریکی هادی می‌شود وقتی که بتدریج اندازه آن بزرگ می‌گردد؟ این نشان می‌دهد که ویژگی‌های یک ماده می‌تواند بطور معنی داری با اندازه ذرات تغییر پیدا کند. این قضیه در مورد موادی که دارای اندازه‌ای در حد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشند، صادق است. عبارت "مواد نانو ساختار" یا "نانو مواد" به آن دسته از مواد اطلاق می‌گردد که دارای ابعاد نانومتری بوده به گونه‌ای که بر روی خواص فیزیکی یا شیمیایی آنها مؤثر باشند.

همانگونه که اشاره شد کاهش در ابعاد ذرات و یا محدود نمودن ذرات در یک راستای کریستالی- بلوری خاص، عموماً منجر به تغییر در ویژگی‌های فیزیکی سیستم در آن جهت خاص می‌گردد. از این رو یک طبقه‌بندی مواد و سیستم‌های نانو ساختار بر اساس تعداد ابعادی است که در محدوده‌ی نانومتری قرار می‌گیرند (جدول ۱-۱):

(الف) سیستم‌هایی که محدود به ۳ بعد می‌گردند

(ب) سیستم‌هایی که محدود به ۲ بعد می‌گردند

(ج) سیستم‌هایی که محدود به ۱ بعد می‌گردند

جدول ۱-۱: مثالهایی از سیستم‌های با ابعاد کاهش یافته

3D confinement

Fullerenes

Colloidal particles

Nanoparticles silicon

Activated carbons

Nitride and carbide particles in high-strength low-alloy steels

Semiconductors particles in a glass matrix for non-linear optical components

Semiconductor quantum dots (self-assembles and colloidal components)

2D confinement

Carbon nanotubes

Metal and magnetic nanowires

Oxide and carbide nanorods

Semiconductor quantum wires

1D confinement

Semiconductor quantum wells and super lattices

Clay platelets

Grain boundary films

Magnetic multi-layers

Langmuir-Blodgett films

نانوذرات و نانوحفره‌ها شامل حدود ۳ بعدی می‌باشند. در ادبیات نیمه هادی‌ها، چنین سیستم‌هایی اغلب شبه صفر بعدی نامیده می‌شوند، بطوریکه ساختار، اجازه‌ی هرگونه حرکت آزاد به ذره را در هر بعد نمی‌دهند. نانوذرات ممکن است یک آرایش تصادفی از اتم‌ها و مولکول‌های تشکیل

دهنده داشته باشند (مانند مواد آمورف یا شیشه ای) یا واحدهای اتمی و مولکولی درون یک ساختار اتمی منظم کریستالی باشند که الزاماً شبیه آنچه در سیستم‌های بزرگ مشاهده می‌گردد، نمی‌شود. اگر ساختار کریستالی باشد هر نانوذره می‌تواند از یک تک کریستال یا از تعداد متفاوتی از مناطق کریستالی یا دانه‌هایی با جهت کریستالی-بلوری متفاوت (پلی کریستالی)، تشکیل شده باشد. سیستم‌های محدود به ۲ بعد (یا شبه ۱ بعدی) شامل نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانورشته‌ها و نانوتیوپ‌ها می‌باشند که می‌توانند آمورف تک کریستالی یا چند کریستالی باشند. سیستم‌های محدود به یک بعد (یا شبه ۲ بعدی)، شامل صفحات، فیلم‌های نازک تشکیل شده بر روی یک سطح و مواد چند لایه‌ای می‌باشند که می‌توانند آمورف و کریستالی باشند [۱ و ۲].

۱-۱-۲- نقش کاهش اندازه بر روی خواص ذرات

۱-۱-۲-۱- تغییر در انرژی سیستم

وقتی اندازه‌ی ذرات کاهش پیدا می‌کند، نوارهای انرژی مجاز تا حدودی نسبت به مواد جامد توده‌ای باریک‌تر می‌گردد. تغییر در ساختار الکترونی منجر به تغییر در انرژی کلی سیستم می‌شود (با چشم پوشی از آنتروپی سیستم)، که این منجر به پایداری ترمودینامیکی سیستم با اندازه‌ی کاهش یافته نسبت به کریستال‌های مواد توده‌ای می‌گردد.

این امر ممکن است منجر به تغییر پایدارترین فرم یک ماده‌ی خاص گردد. نانوذرات یا نانولایه‌ها ممکن است یک فرم کریستالی متفاوت از مواد توده‌ای نرمال بپذیرند. برای مثال، برخی از فلزات (به عنوان نمونه در سیستم‌هایی همچون چند لایه‌های فلزی) که به صورت نرمال، یک ساختار کریستالی با آرایش اتمی هگزاگونال^۱ را می‌پذیرند با کاهش ابعاد ذرات یک ساختار با آرایش جدید کریستالی مکعبی مراکز وجوه پر fcc^۲، متفاوت از قبلی را بپذیرند [۳].

1- closed packed
2- faced-centered cubic

اگر یک تغییر کریستالی-بلوری متفاوت در نتیجه‌ی کاهش اندازه ذرات به زیر یک مقدار بحرانی توسط سیستم پذیرفته شود در آن صورت تغییری در دانسیته الکترونی خواهیم داشت که این امر در نهایت منجر به کاهش انرژی کل سیستم خواهد شد.

کاهش در اندازه‌ی ذرات ممکن است سبب تغییر در واکنش پذیری شیمیایی گردد که خود تابعی از ساختار و پرشدن سطوح الکترونی بیرونی تر^۱ می‌باشد. به همین ترتیب، ویژگی‌های فیزیکی مانند خواص الکترونی، گرمایی، نوری و مغناطیسی که به آرایش الکترونی لایه‌ی بیرونی وابسته است، ممکن است دستخوش تغییر گردد. برای مثال، سیستم‌های فلزی ممکن است در نتیجه‌ی کاهش اندازه ذرات، دچار انتقالات فلز-عایق^۲ گردند که این ناشی از تشکیل یک اختلاف باند انرژی ممنوعه^۳ می‌شود [۳].

۱-۱-۲-۲- تغییر در ساختار سیستم

برای فهم تغییرات مشاهده شده در سیستم، در نتیجه‌ی کاهش اندازه ذرات می‌بایست سهم اتم‌هایی که در تماس با یک سطح آزاد، به عنوان مثال برای یک نانوذره‌ی مجزا، و یا حدفصل درونی، مانند مرز دانه در یک جامد نانوکریستالی، می‌باشند را در نظر گرفت.

هم نسبت مساحت سطح به حجم (S/V) و هم مساحت سطح ویژه (m^2g^{-1}) یک سیستم به صورت عکس با اندازه ذره متناسب هستند و هر دو به صورت قابل ملاحظه‌ای برای ذره با اندازه‌ی کمتر از ۱۰۰ نانومتر در قطر افزایش می‌یابد.

عبارت مساحت سطح بزرگ، الزام‌هایی را برای انرژی کل سیستم به همراه دارد. این امر ممکن است منجر به پایداری ساختارهای شبه پایدار در سیستم‌های با ابعاد نانومتری گردد که متفاوت از

1- outermost electronic energy levels
2- undergo metal- insulator transitions
3- forbidden energy band gap

ساختار توده‌ای نرمال هستند و یا ممکن است سبب ایجاد یک آرایش ساده (بعد از انقباض و انبساط) شبکه کریستالی نرمال گردد که این خود سبب تغییر در دیگر خواص مکانیکی سیستم می‌گردد. واضح است که اگر یک اتم در سطح قرار داشته باشد، تعداد نزدیک‌ترین همسایگان آن کاهش می‌یابد، که منجر به اختلاف در ساختار پیوندی (که منجر به پدیده‌ی کشش سطحی یا انرژی سطحی می‌گردد) و الکترونی می‌گردد [۳].

در نانوذرات مجزای کوچک (به عنوان مثال در مواد نانوکریستالی)، سهم عمده‌ای از تعداد کل اتم‌ها در سطح یا نزدیک سطح قرار دارند. چنین اختلاف‌های ساختاری در سیستم‌های با اندازه ذرات کاهش یافته منجر به ویژگی‌های متفاوت نانو ساختارها نسبت به مواد توده‌ای معمول می‌گردد. نتایج این بحث بطور خلاصه در جدول ۱-۲ آورده شده است [۴].

جدول ۱-۲: اثرات مواد نانو و کاربردهای آنها در نتیجه‌ی کاهش اندازه ذرات

<i>Effects</i>	<i>Applications</i>
Higher surface to volume ratio, enhanced reactivity	Catalysis, solar cells, batteries, gas sensors
Lower percolation threshold	Conductivity of materials
Increased hardness with decreasing grain size	Hard coating, thin protection layers
Narrower band gap with decreasing grain size	Opto-electronics
Higher receptivity with decreasing grain size	Electronics, passive components, sensors
Increasing wear resistance	Hard coatings, tools
Lower melting sintering temperature	Processing of materials, low sintering materials
Improved transport kinetics	Batteries, hydrogen storage
Improved reliability	Nanoparticle encapsulated electronic components

۱-۲-۳- چگونه اندازه ذرات بر روی خواص ذرات مؤثر است:

بسیاری از خواص سیستم در نتیجه‌ی کاهش اندازه ذرات تغییر می‌یابد که عبارتند از:

الف) ویژگی‌های ساختاری:

افزایش در مساحت سطح و انرژی آزاد سطح با کاهش اندازه ذرات منجر به تغییر در فضای بین اتمی می‌گردد. برای شبکه‌های فلزی مس، فضای بین اتمی با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد [۴].

ب) ویژگی‌های گرمایی:

افزایش در انرژی سطح و تغییر در فضای بین اتمی به صورت تابعی از اندازه ذرات بر روی ویژگی‌های مکانیکی اثر می‌گذارد. برای مثال، نقطه ذوب طلا که یک ویژگی ترمودینامیکی توده‌ای می‌باشد به صورت خیلی سریع با اندازه ذرات کمتر از ۱۰ نانومتر کاهش می‌یابد [۵].

ج) ویژگی‌های شیمیایی:

تغییر در ساختار تابعی از ویژگی‌های الکترونی می‌باشد. پتانسیل یونیزاسیون (انرژی لازم برای خارج نمودن الکترون) برای شبکه‌های اتمی کوچک بزرگ‌تر از مواد توده‌ای می‌باشد. فرایند کاتالیز با استفاده از سیستم‌های نانوذرات سبب افزایش سرعت، گزینش پذیری و کارایی واکنش‌های شیمیایی می‌شود در حالیکه بطور همزمان میزان آلودگی و ضایعات کاهش می‌یابد [۶].

د) ویژگی‌های مکانیکی:

خواص مکانیکی همچون سختی و استحکام مکانیکی کاملاً به اندازه ذرات وابسته می‌باشد. برای مثال، نانوتیوب‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره دارای قدرت مکانیکی و الاستیک بالایی می‌باشند [۷].

ه) ویژگی‌های مغناطیسی:

در حالیکه مواد مغناطیسی توده‌ای اغلب تشکیل چندین میدان مغناطیسی می‌دهند، نانوذرات غالباً از یک میدان مغناطیسی تشکیل یافته‌اند و شامل یک پدیده که سوپر مغناطیس نامیده می‌شوند، می‌باشند. بسته به تعداد اتم‌ها یک نوسان در خصلت فرومغناطیس مشاهده می‌گردد [۸].

ز) ویژگی‌های نوری:

در نانو شبکه‌های کوچک، اثر کاهش اندازه بر روی ساختار الکترونی، بیشترین تاثیر را بر روی بالاترین (باند ظرفیت) و پایین‌ترین (باند هدایت) اوربیتال مولکولی اشغال شده دارد. نشر و جذب نوری وابسته به انتقالات الکترونی بین این حالت‌ها می‌باشد. محلول‌های کلوئیدی نانوذرات طلا دارای رنگ قرمز شدید می‌باشد که با افزایش اندازه ذرات سریعاً به رنگ زرد تغییر می‌یابد [۹].

ح) ویژگی‌های الکترونی:

تغییراتی که در ویژگی‌های الکترونی سیستم در نتیجه‌ی کاهش اندازه ذرات رخ می‌دهد اساساً به افزایش خصلت موجی الکترون‌ها (اثرات کوانتوم مکانیکی) مربوط می‌باشد. در این صورت این احتمال وجود دارد که با کاهش اندازه‌ی ذرات، ماده‌ی هادی به یک ماده‌ی عایق تبدیل گردد وقتی که اندازه ذرات به یک مقدار بحرانی برسد [۱۰].

۱-۱-۳- معماری نانومقیاس

یک طبقه‌بندی بسیار وسیع از روش‌هایی جهت ساخت نانوذرات که به صورت پایین به بالا، اتم به اتم و آنهایی که از بالا به پایین از طریق خارج نمودن و دوباره سازماندهی نمودن اتم‌ها جهت تشکیل ساختار مورد نظر، وجود دارد.

۱-۱-۳-۱- فرایندهای بالا به پایین:

این فرایندها شامل موارد زیر می‌باشند:

(الف) ماشین کردن

(ب) آسیاب کردن

(ج) فرایند لیتوگرافی

۱-۳-۲- فرایندهای پایین به بالا:

این فرایندها شامل سنتز شیمیایی، نشانندن تحت کنترل دقیق و رشد ذرات می‌گردد. سنتز شیمیایی می‌تواند در حالت جامد، مایع و گاز صورت بگیرد. تعدادی از روش‌های متداول که در فاز گاز یا مایع جهت ساخت نانو ساختارها استفاده می‌گردد عبارتند از:

(الف) روش نشانندن از فاز بخار^۱

(ب) روش سل-ژل

(ج) الکترونشست

۱-۲- مروری بر اهمیت ترکیبات فلزات قلیایی خاکی و روش‌های مورد استفاده جهت سنتز

نانوساختارهای این ترکیبات

ترکیبات معدنی به دلیل کاربرد گسترده در شیمی مواد مورد توجه قرار گرفته و دارای اهمیت صنعتی می‌باشند. خواص نانو مواد معدنی به شدت وابسته به مورفولوژی آن‌ها می‌باشد، لذا طراحی و سنتز کنترل شده‌ی نانو ساختارهایی با مورفولوژی‌ها و اندازه ذرات متنوع در مقادیر بالا از دیدگاه علوم پایه و تکنولوژی مورد اهمیت می‌باشد [۱۱]. در این تحقیق ترکیبات باریم کربنات، استرانسیوم هیدروکسید، استرانسیوم کربنات، کلسیم هیدروکسید، کلسیم اکسید، منیزیم هیدروکسید و منیزیم اکسید طی فرایند ساده‌ی سونوشیمی سنتز شدند که بطور خلاصه به اهمیت و روش‌های متداول سنتز این ترکیبات می‌پردازیم.

باریم کربنات در بین کربنات‌های فلزات سنگین ترکیب معدنی مهمی به دلیل پایداری ترمودینامیکی بالای کریستال‌های اصلاح شده‌ی آن و نیز در صنعت برای تولید نمک‌های باریم، رنگدانه‌ها، عدسی نوری، سرامیک، خازن الکتریکی و باریم فریت ماده‌ی مهمی می‌باشد [۱۲].

1-Vapor phase deposition

روش‌های مرسوم برای تهیه‌ی باریم کربنات عبارتند از: روش سولوترمال با حدواسط امولسیون^۱، روش میسل وارونه^۲، فرایند بلوری کردن نیمه پیوسته^۳، روش استفاده از قالب^۴، روش خودآرایی^۵ و روش نشست الکتروشیمیایی^۶. مروری بر منابع تأییدی بر این بود که نانوساختارهای باریم کربنات با روش التراسونیک تا به حال سنتز نشده و این اولین گزارش از سنتز این ترکیب معدنی مهم می‌باشد [۱۷-۱۲].

از آنجایی که مواد در ابعاد نانومتری خواص جدیدی که توجه زیادی در صنعت به آنها می‌شوند را از خود بروز می‌دهند توجه زیادی به سنتز و کاربرد آنها می‌شود [۱۸]. تا آنجا که استرانسیوم کربنات در صنایع مدرن الکترونیکی به عنوان ماده‌ی اولیه مهمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹]. به عنوان مثال در صنعت شیشه سازی این ماده جهت ساخت شیشه جلویی تلویزیون مورد استفاده قرار می‌گیرد که در این حالت اشعه‌ی X- لامپ کاتدی توسط استرانسیوم کربنات موجود در ساختار شیشه جذب می‌شود [۲۰]. همچنین استرانسیوم کربنات به دلیل داشتن یک فاز کریستالی به عنوان مدل برای سیستم‌های کریستالی زیستی به صورت گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱]. چندین سیستم منظم از قبیل خودآرایی تک لایه‌ها^۷، غشای استری بخار گرمایی^۸ و افزودنی‌های پلی آنیونی^۹ برای فراهم کردن شرایط کریستالی شدن استرانسیوم کربنات از محلول آبی طراحی و مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۱-۲۷]. تحقیقات ما نشان داد که استرانسیوم کربنات با روش التراسونیک تا بحال سنتز نشده و تحقیقات جامع تری برای یافتن روشی برای سنتز نانوساختار استرانسیوم هیدروکسید انجام شد که نتایج حاکی از این بود که روشی برای سنتز این ترکیب تا بحال گزارش نشده است و این روش اولین گزارش از سنتز نانوساختارهای استرانسیوم هیدروکسید می‌باشد.

1- microemulsion-mediated solvothermal route

2- reversed micelles method

3- semi-batch crystallizer process

4- template-assisted method

5- self-organized formation

6- electrodeposition

7- self-assembly monolayers

8- thermoevaporated stearic membrane

9- polyanionic additives

کلسیم اکسید (CaO) ماده‌ای است که به دلیل کاربرد متنوع در زمینه‌ی علم مواد به صورت گسترده‌ای مورد تحقیق قرار گرفته است. کلسیم اکسید خالص دارای ساختار شبکه‌ی مکعبی است [۲۸] و بدلیل خواص کاتالیستی که دارد به عنوان جزء سازنده در مواد کاتالیستی و سیمان مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۹]. کلسیم اکسید و آلیاژهای ۳ تایی آن به دلیل داشتن گاف پیوندی زیاد (7.1 eV)، ثابت دی الکتریک بالا (11.8) و توانایی تشکیل محلول‌های جامد و فازهای کریستالین ۳ تایی به عنوان مواد دی الکتریک جالب و نیز ترکیباتی که استحکام مکانیکی و تشعشعی بالایی از خود نشان می‌دهند، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳۰-۳۲]. اگرچه کلسیم اکسید خالص به دلیل توانایی برای تشکیل هیدروکسید نمی‌تواند به عنوان ترکیب پایدار در محیط مورد توجه باشد، روش‌های مختلفی برای تهیه‌ی نانو فیلم کلسیم اکسید بر روی سیلیکون مورد توجه بوده است [۳۳ و ۳۴]. مروری بر منابع نشان می‌دهد که این ترکیب تا به حال با روش التراسونیک سنتز نشده است.

اکسیدهای فلزی برای استفاده در ابزارهای الکترونیکی و نوری از مواد تکنولوژیکی بسیار مهم به شمار می‌آیند. در بین این اکسیدهای فلزی، منیزیم اکسید (MgO) بدلیل ظرفیت گرمایی پایین و دمای ذوب بالا بطور اختصاصی در عایق سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۵]. نانو منیزیم اکسید ماده‌ی بنیادی است که کاربردهای فراوانی دارد [۳۶ و ۳۷] اخیراً گزارش شده است [۳۸ و ۳۹] که نانو منیزیم اکسید بدلیل توانایی تولید آنیون سوپراکسید (O_2^-) در سطح خود عملکرد ضد باکتریایی خوبی در محیط‌های آبی از خود نشان می‌دهد. تحقیقات کلابند^۱، مارچین^۲ و همکارانشان [۴۰ و ۴۱] اثبات کرد که نانو منیزیم اکسید بعد از جذب گاز هالوژن فعالیت بالایی بر علیه باکتری‌ها، هاگ‌ها و ویروس‌ها به دلیل سطح فعال بالا، فراوانی در نقص شبکه و ذرات با بار مثبت که نتیجه‌ی آن اندرکنش قوی با باکتری‌ها و هاگ‌ها با بار منفی است [۴۲] از خود نشان می‌دهد.

1- Klabunde
2- Marchin