بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده مهندسی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد (گرایش خوردگی و حفاظت از مواد)

تولید پودر مس در ابعاد نانومتری به روش الکتروشیمیایی

توسط:

فردین خداپرست کازرونی

اساتید راهنما:

دکتر محمد جعفر هادیانفرد

دکتر محمد ابراهیم بحرالعلوم

شهریور ماه ۱۳۸۸

به نام خدا

تولید پودر مس در ابعاد نانومتری به روش الکتروشیمیایی

به وسیله‌ی:

فردین خداپرست کازرونی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

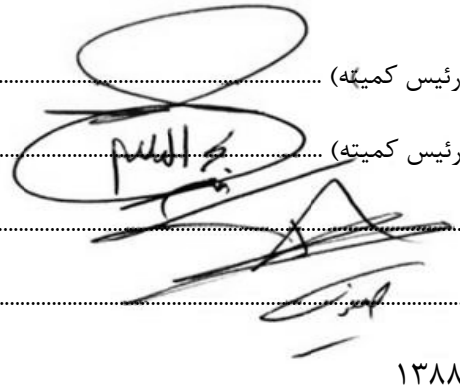
مهندسی مواد

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی



دکتر محمد جعفر هادیان فرد، استاد بخش مهندسی مواد (رئیس کمیته) .....

دکتر محمد ابراهیم بحرالعلوم، استاد بخش مهندسی مواد (رئیس کمیته) .....

دکتر محمود پاکشیر، استادیار بخش مهندسی مواد .....

دکتر افسانه صفوی، استاد بخش شیمی .....

شهریور ماه ۱۳۸۸

به نام خدا

اظهارنامه

اینجانب فردین خداپرست کازرونی (۸۵۰۹۸۴) دانشجوی رشته‌ی مهندسی مواد گرایش خوردگی و حفاظت از مواد دانشکده مهندسی، اظهار می کنم که این پژوهش حاصل تلاش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده ام نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته ام. همچنین اظهار می کنم که تحقیق و موضوع پایان نامه ام تکراری نیست و تعهد می نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین نامه مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: **فردین خداپرست کازرونی**

تاریخ و امضاء: ۱۷/ ۸/ ۱۳۸۸

تقدیم به پدر و مادر مهربان و فداکارم

سپاسگزاری

بر خود فرض می‌دانم که از اساتید راهنما آقایان دکتر هادیان فرد و دکتر بحرالعلوم که در طول این کار همراه و روشنگر راه بودند تشکر نمایم. همچنین از اساتید مشاور آقای دکتر پاکشیر به خاطر نظرات سودمندشان و خانم دکتر صفوی که از هیچ گونه کمکی دریغ ننمودند. علاوه بر این از همه بزرگوارانی که به نحوی در انجام این پژوهش یاری رسانیدند قدردانی می‌نمایم. از جمله از دوست گرامی آقای میثم شریف زاده که با همکاری ایشان بخشی از بررسی‌ها در دانشگاه NUS سنگاپور انجام شد و از آقای بنازاده و خانم صداقتی و سایر دانشجویان بخش شیمی دانشگاه شیراز که در پاره‌ای دیگر از امور یاری رساندند، همچنین از آقای نیکان اشرفی که تجارب ارزنده‌ای در اختیارم نهادند، تشکر می‌نمایم. افزون بر این بر خود فرض می‌دانم که از سایر اساتید و کارکنان آزمایشگاه و اداری بخش مهندسی مواد و دانشکده مهندسی دانشگاه شیراز که در این مدت از یاریشان بهره بردم تشکر و قدردانی نمایم.

چکیده

ساخت پودر مس در ابعاد نانو متری به روش الکتروشیمیایی

به کوشش:

فردین خداپرست کازرونی

ساخت و بررسی خواص نانو مواد، به علت خواص منحصر به فرد آنها و اهمیتی که در فن آوری های پیشرفته دارند، در سال های اخیر مورد توجه روز افزون قرار گرفته است. در این تحقیق از فرایند رسوب دهی الکتریکی در حضور آلتراسونیک برای ساخت نانوذرات مس بهره گرفته شد. با این انگیزه روش دو الکترود با تنظیم جریان به کار گرفته شد که در آن از یک ورقه از جنس مس به عنوان آند مصرفی و یک ورقه از جنس فولاد زنگ نزن به عنوان کاتد استفاده شد. حمام الکترولیتی حاوی یک سورفکتنت کاتیونی بود و از دو نوع مختلف، نوع اول شامل یون های مس از پیش حل شده در حمام و نوع دوم بدون این عامل بود. در هر دو حمام نانوذرات مس با متوسط ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm حاصل شد. مورفولوژی ذرات به دست آمده از هر دو حمام با استفاده از تصاویر TEM مورد بررسی قرار گرفت. دیده شد که مورفولوژی ذرات در حمام نخست به صورت کثیرالوجوه و در حمام دوم نانوذرات به صورت میله‌های دراز است. نانوذرات مس از نظر حساس بودن در مقابل اکسید شدن در هوا معروف می‌باشند. آنالیز تفرق اشعه X برای مطالعه اکسید شدن نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ های الکترونی روبشی و عبوری برای بررسی مورفولوژی و ابعاد ذرات استفاده شد. همچنین از دستگاه آنالیز ابعاد ذرات با استفاده از اشعه لیزر (LPSDA) برای تعیین ابعاد ذرات استفاده شد. روش آنالیز تفرق الکترونی ناحیه انتخاب شده (SAD) برای تعیین ساختار بلوری و بررسی اکسید شدن ذرات به کار گرفته شد.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل نخست: مقدمه ۱

فصل دوم : بررسی کارهای پیشین ۴

۲-۱ روش های تولید نانوذرات ۴

۲-۱-۱ روش های تولید و خواص پودر مس در ابعاد میکرونی ۵

۲-۲ روش های تولید نانوذرات مس و سایر فلزات در ابعاد زیرمیکرونی ۶

۲-۲-۱ روش های فیزیکی ۶

۲-۲-۲ روش های شیمیایی- محلولی ۷

۲-۳ روش رسوب دهی الکتریکی و استفاده از آن برای نانوذرات مس و سایر فلزات ۹

۲-۴ مبانی الکتروشیمی تولید پودر فلزی به روش رسوب دهی الکتریکی ۱۴

۲-۴-۱ پودر الکترولیتی و اثر دانسیته جریان بالا (بررسی تئوری های موجود) ۱۴

۲-۴-۲ رشد دندریتی ۱۷

۲-۵ امواج فراصوتی ۱۹

۲-۶ سینتیک و ترمودینامیک واکنش های شیمیایی و الکتروشیمیایی نانوذرات مس در آب ۲۱

۲-۶-۱ پایداری نانوذرات مس در برابر اکسید شدن در محیط آبی ۲۱

۲-۶-۲ پایداری نانوذرات در برابر اکسید شدن در هوا ۲۳

۲-۷ راه کارهای مورد استفاده برای پایدارسازی کلوییید ۲۴

۲-۷-۱ برهم کنش های ذرات، نیروهای واندروالسی و پیوند هیدروژنی (جاذبه) و نیروهای دافعه ۲۴

۲-۷-۲ نحوه کنترل ابعاد و جلوگیری از رشد نانوذرات ۲۵

۲-۸ انواع سورفکتانت و ویژگی های آن ها ۳۰
۲-۸-۱ میسل های مستقیم و معکوس ۳۳
۲-۸-۲ میکرو امولسیون ۳۴
فصل سوم: مواد و روش انجام کار ۳۵
۳-۱- مواد مورد استفاده ۳۵
۳-۱-۱- تعیین ترکیب حمام آبکاری الکتریکی ۳۵
۳-۱-۲- آماده سازی حمام آبکاری ۳۶
۳-۲- اجزا و نحوه کاردستگاه ساخت نانوذرات ۳۷
۳-۲-۱- سلول آبکاری ۳۹
۳-۲-۲- حمام فراصوتی ۳۹
۳-۲-۳- کاتد و آند ۴۰
۳-۲-۴- منبع تغذیه ۴۰
۳-۲-۵- آمپر متر دیجیتال ۴۱
۳-۳- تعیین دانسیته جریان رسوب دهی ۴۲
۳-۴- آزمایش های انجام شده ۴۴
۳-۴-۱- اندازه گیری ابعاد ذرات با استفاده از تفرق لیزر (LPSDA) ۴۴
۳-۴-۲- آنالیز تفرق اشعه X (XRD) ۴۶
۳-۴-۲-۱-تعیین ابعاد کریستال ها با استفاده از رابطه شرر ۴۶
۳-۴-۳- بررسی های میکروسکوپی ۴۷
۳-۴-۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۴۷
۳-۴-۳-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۴۷
۳-۴-۳-۳- آماده سازی نمونه های میکروسکوپ الکترونی ۴۸
فصل چهارم: نتایج، بحث و پیشنهادها ۴۹
۴-۱-نتایج ۴۹
۴-۱-۱- تعیین دانسیته جریان کاری ۴۹
۴-۱-۲- نتایج آنالیز XRD ۵۳
۴-۱-۳- تعیین ابعاد کریستال ها با استفاده از الگوی تفرق ۵۳

۴-۱-۴- تعیین دانه بندی و ابعاد نانوذرات با استفاده از دستگاه آنالیز ابعاد ذرات به کمک لیزر ۵۵
۴-۱-۵- تصاویر میکروسکوپی ۵۸
۴ -۲- بحث نتایج ۶۱
۴-۲-۱- بررسی اثر غلظت بر روی تغییرات دانسیته جریان حدی ۶۱
۴-۲-۳- بررسی مورفولوژی ذرات ۶۳
۴-۲-۳- مقایسه ابعاد تعیین شده با استفاده از PSA و رابطه شرر با تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها ۶۶
۴-۲-۴ بررسی ساختار کریستالی و ترکیب شیمیایی ۶۸
۴-۳- نتیجه گیری ۷۸
۴-۴- پیشنهادها برای ادامه تحقیق ۸۰
فهرست منابع ۸۱

فهرست جدول ها:

عنوان	صفحه
جدول ۲-۱- ساختار ملکولی تعدادی از سورفکتانت‌های معمول	۳۲
جدول ۲-۲- تاثیر غلظت سورفکتانت بر روی ساختار محلول دو جزئی آب- سورفکتانت	۳۳
جدول ۴-۱ ترکیب حمام آبکاری از نوع الف	۵۱
جدول ۴-۲ ترکیب حمام آبکاری از نوع ب	۵۲
جدول ۴-۳ دانسیته جریان حدی در حمام‌های تست شده	۵۳
جدول ۴-۴ شرایط تعیین شده برای حمام رسوب دهی الکتریکی	۵۴

فهرست شکل ها:

عنوان **صفحه**

شکل۲- ۱- پالس‌های جریان الکتریکی و امواج فراصوتی به صورت خارج فاز اعمال می‌شوند. ۱۲

شکل ۲-۲- الف- شمایی از دستگاه ساخت نانوذرات با کمک سونوترود و جریان پالسی... ۱۲

شکل۲-۳- انتقال شرایط رسوب دهی مس از حالت فشرده به پودری، با تغییرات اورپتانسیل... ۱۵

شکل ۲-۴- مکانیزم فرآیند انتقال بار در شرایط نزدیک به تعادل... ۱۸

شکل ۲- ۵- نمودار پتانسیل/ pH (دیاگرام پوربه) برای سیستم Cu/H2O ۲۲

شکل ۲-۶- روند فرآیندهایی که در طول رسوب‌دهی اتفاق می‌افتد. ۲۵

شکل ۲-۷- تصویر شماتیک یک نانوذره که با یک لایه ملکول‌های Surfactant در بر گرفته شده‌اند... ۲۸

شکل ۲-۸- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ذرات کلوییدی پلاتین... ۲۹

شکل ۲- ۹- تصویر شماتیک نحوه تشکیل میسل الف- مستقیم، ب- معکوس ... ۳۴

شکل ۳-۱- نمایی از نصب دستگاه رسوبدهی الکتریکی در حمام آلتراسونیک ۳۸

شکل ۳-۲- تصویر شماتیک اجزا و نحوه کار دستگاه ساخت نانوذرات... ۴۱

شکل ۳-۳- شاخه کاتدی منحنی پلاریزاسیون نمونه ساخته شده در... ۴۳

شکل۴-۱- منحنی پلاریزاسیون کاتدی حمام الف... ۵۱

شکل ۴-۳- الگوی تفرق اشعه X نمونه الف ۵۵

شکل ۴-۴- الگوی تفرق اشعه X نمونه ب ۵۵

شکل ۴-۵- آنالیز اندازه ذرات با استفاده از لیزر (PSA)، توزیع ابعاد ذرات نمونه الف، بلافاصله پس از ساخت ۵۶

شکل ۴-۶- آنالیز اندازه ذرات با استفاده از لیزر (PSA)، توزیع ابعادی نمونه الف در... ۵۷

شکل ۴-۷- توزیع ابعادی نمونه ب، ۱۰ دقیقه پس از ساخت ۵۷
شکل ۴- ۸- آنالیز اندازه ذرات با استفاده از لیزر (PSA)، توزیع ابعادی نمونه ب، ۲۰ دقیقه پس از ساخت ۵۸
شکل ۴-۹- آنالیز اندازه ذرات با استفاده از لیزر (PSA)، توزیع ابعادی نمونه ب، ۳۰ دقیقه پس از ساخت ۵۸
شکل ۴- ۱۰- توزیع ابعادی نمونه الف، پس از پراکنده‌سازی مجدد، یک ساعت پس از ساخت ۵۸
شکل ۴-۱۱ - توزیع ابعادی نمونه ب، پس از پراکنده‌سازی مجدد، یک ساعت پس از ساخت ۵۹
شکل ۴-۱۲- تصویر SEM نمونه حاصل از حمام الف ۶۱
شکل ۴-۱۳ - تصویر SEM نمونه الف ،تصویر ذرات توده‌ای ۶۱
شکل ۴-۱۴- تصویر TEM نمونه حاصل از حمام الف ۶۱
شکل ۴-۱۵- تصویر TEM نمونه حاصل از حمام ب، ذرات با مورفولوژی میله‌ای ۶۱
شکل۴-۱۶- تصویر TEM نمونه حاصل از حمام ب، ذرات با مورفولوژی توده‌ایی ۶۱
شکل۴-۱۷- تصویر TEM نمونه حاصل از حمام ب، ۶۱
شکل ۴-۱۸- فرایند خود آرایی سورفکتانت روی یک سطح آب گریز ۶۳
شکل ۴-۱۹- تصویر SEM از نمونه ساخته شده در حمام الف، در این تصویر رشد دندریتی به همراه ایجاد ساختار گل‌کلمی قابل مشاهده است. ۶۵
شکل ۴-۲۰- تصویر SEM از نمونه ساخته شده در حمام ب، در این جا تکرار ساختار گل‌کلمی به صورت فراکتالی دیده می‌شود. ۶۶
شکل ۴-۲۱- تصویر TEM نمونه الف، تارهای به هم چسبیده در بالای شکل، یک تار منفرد پایین سمت چپ ۶۹
شکل ۴-۲۲- دسته تارهای مشاهده شده در تصویر ۴-۲۱ با بزرگنمایی بالاتر ۶۹
شکل ۴-۲۳ تصویر TEM نمونه ساخته شده در حمام الف، یکی از تارهای منفرد ۶۹
شکل ۴-۲۴- تصویر TEM نمونه ساخته شده در حمام الف، ناحیه مربوط به الگوی تفرق SAD ... ۶۹
شکل ۴-۲۵ – الف- الگوی تفرق SAD ذره نشان داده شده در شکل۴-۲۴، ب- اندیس الگوی تفرق الکترونی صفحه (۱۱۱) FCC،[۴۱] ج انطباق اندیس ب با الگوی تفرق قسمت الف ۷۱
شکل۴-۲۶- تصویر TEM نمونه ساخته شده در حمام الف دسته‌ای از تارها به همراه الگوی تفرق SAD ۷۲
شکل۴-۲۷- تصویر TEM نمونه ساخته شده در حمام الف، یک تار منفرد... ۷۲

شکل ۴-۲۸ ، تصویر TEM نمونه ساخته شده در حمام الف، دو دسته از تارهای به هم چسبیده که در دو جهت متقاطع قرار گرفته‌اند. ۷۳
۴-۲۹ – الف) دوقلوییی ب) نابه جایی ج) آمورف ۷۳
شکل ۴-۳۰ تصویر TEM نمونه ساخته شده در حمام ب، کلوخه‌ای از نانوذرات میله‌ای و توده‌ای مس ۷۵
شکل ۴-۳۱ الگوی تفرق الکترونی از کلوخه شکل ۴۰-۳۰ ۷۵
شکل - ۴-۳۲ تصویر HRTEM نمونه ساخته شده در حمام ب، الف) دوقلویی ب) مرز دانه ج) سطح آزاد ۷۶
شکل ۴-۳۳ بخشی از تصویر HRTEM شکل ۴-۳۲ با بزرگنمایی بیشتر ۷۷
شکل ۴-۳۴ تصویر HRTEM نمونه ساخته شده در حمام ب ۷۷
شکل - ۴-۳۵ تصویر HRTEM نمونه ساخته شده در حمام ب ۷۸
شکل ۴-۳۶ - تصویر HRTEM ، نمونه ساخته شده در حمام ب ۷۹

فصل نخست: مقدمه

در دهه‌های اخیر نانومواد از این جهت مورد توجه قرار گرفته‌اند که نسبت به مواد با ساختارها و ابعاد میکرونی تفاوت‌های عمده‌ای از نظر خواص مختلف دارند؛ خواص مکانیکی متفاوت، برای نمونه استحکام کششی فوق‌العاده زیاد نانو لوله‌های کربن آن‌ها را به عنوان استحکام دهنده در ساخت مواد مرکب مورد توجه قرار داده است. اثرات کوانتومی در نانومواد بسیار قابل توجه است که برای نمونه بر این اساس نانو لوله‌ها به عنوان فیلتر هایی با توانایی کنترل عبور انتخابی مواد در ابعاد یونی و اتمی به کار گرفته شده‌اند. نسبت سطح به حجم بسیار زیاد نانوذرات و پوشش‌های نانومتری متخلخل، در ساخت کاتالیست‌هایی با بازدهی بسیار بالا و ساخت الکترودهای پیل‌های سوختی به عنوان یک منبع انرژی پاک اخیرا بسیار مورد توجه بوده است. نانو میله‌ها و نانوسیم‌ها در ساخت قطعات الکترونیکی بسیار مورد توجه‌اند. نانولوله‌ها امکان دست‌یابی به هسته سلول‌ها را فراهم آورده و از این جهت مورد توجه علم ژنتیک هستند. آن چه گفته شد، تنها چند نمونه از کاربردهای نانومواد است در حالی که هم اکنون در سطح جهانی دانش نانو در سطح بالایی به عنوان دانش روز به کار گرفته شده و در حال گسترش است، با جستجو در منابع اینترنتی می‌توانید چندین هزار کتاب و میلیون‌ها مقاله علمی منتشر شده بیابید، که طیف گسترده‌ای از آن‌ها در زمینه نانومواد می‌باشند.

نانومواد معمولا به موادی گفته می‌شود که واحدهای ساختاری آن‌ها، دست کم در یک جهت دارای ابعاد نانومتری باشد. با این اوصاف نانومواد را می‌توان در گروه‌هایی همچون مواد نانودانه، نانولایه‌ها، نانوذرات نانوسیم و نانومیله ها و ... دسته‌بندی کرد.

نانوذرات به موادی شامل ذرات مجزا از هم با ابعاد بین ۱-۱۰۰ nm در دو و یا سه بعد اطلاق می‌شوند. عمدتا ساخت نانوذرات با مورفولوژی کروی و یا میله‌ای مورد توجه است. در

صورتی که انحراف از مقدار میانگین اندازه ذرات کمتر از ۱۵٪ باشد معمولا تحت عنوان هم-پراکنش[1] و در صورتی که این مقدار در حدود ۲۰٪ باشد توزیع ابعادی محدود[2] نامیده می‌شود.

تولید و استفاده از پودر مس مدت زیادی است که مورد توجه بوده است. در یکصد سال گذشته فلز مس و آلیاژهای آن با عناصر دیگر همچون قلع و آنتیموان (بابیت[3]) برای تولید یاتاقان‌های خودروانساز به طور گسترده به کار گرفته شده است [۱]. یکی از روش‌های متداول تولید این مواد متالورژی پودر می‌باشد؛ با توجه به مزایایی که متالورژی پودر از نظر یکنواختی ترکیب (عدم جدایش) نسبت به ریخته‌گری گریز از مرکز دارد [۲]. به کارگیری پودرهای نانومتری مس برای ساختن قطعات آلیاژی و مس خالص، علاوه بر بهبود ریزساختار و خواص مکانیکی و متالورژیکی امکان تفجوشی[4] با کمک فرآیند احیاء توسط گاز هیدروژن تحت دماهای پایین‌تر (نزدیک به دمای اتاق) را فراهم می‌آورد [۳].

با توجه به رسانایی الکتریکی خوب فلز مس، این فلز همواره در ساخت قطعات الکترونیکی کاربرد فراوان داشته است. ذرات نانومتری مس به خصوص به صورت نانو میله و نانوسیم، می‌تواند کاربردهای مطلوبی برای اتصال الکتریکی اجزای مدارها و قطعات الکترونیکی داشته باشد.

از آنجا که در فرآیندهای کاتالیستی دو فازی واکنش‌های شیمیایی بیشتر در سطح جامد رخ می‌دهند، نانو ابعاد کردن ذرات کاتالیستی فلزی با توجه به نسبت سطح به حجم زیادی که دارند، بازدهی کاتالیست‌ها را به شدت افزایش می‌دهند، که نتیجه حاصل صرفه‌جویی اقتصادی خواهد بود [۴]. برای نمونه کاربرد نانوذرات مس به عنوان یک کاتالیست با دوام برای پیوند کربن – کربن در فرآیند ساخت ۲- نفتول از واکنش اکسیدی دو ملکول فنول ذکر شده است. همچنین به کارگیری نانوذرات مس به عنوان کاتالیست اکسیداسیون منواکسید کربن CO در دمای اتاق ذکر شده است [۵].

تولید پودر نانومتری مس همچون سایر مواد جدید، ارزش افزوده بالایی خواهد داشت که علاوه بر فراهم آوردن زمینه اشتغال و امکان ساخت محصولات ثانوی از آن، در صورت رسانیدن آن به مرحله تولید انبوه، بازگشت سرمایه سریع خواهد بود. هدف این پژوهش بررسی روش‌های

1) Monodisperse
2) Narrow Size Distribution
3) Babbitt
4) Sintering

ممکن برای تولید پودر فلز مس و ارائه و بهینه‌سازی یک روش عملی در نیل به این منظور خواهد بود که می‌تواند زمینه‌ای برای توسعه آن در حد تولید انبوه باشد.

فصل دوم : بررسی کارهای پیشین

۲-۱ روش های تولید نانوذرات

به طور کلی می‌توان روش‌های تولیدنانوذرات را در دو دسته کلی بالا به پایین (top down) و پایین به بالا (bottom up) بررسی کرد[۶]. رسوب‌دهی از سیال فوق بحرانی، سل-ژل، احیاء الکتروشیمیایی، احیاء توسط تابش و احیاء شیمیایی از جمله روش‌های پایین به بالا به شمار می‌آیند. در مقابل روش-هایی نظیر تجزیه حرارتی، کندن به کمک لیزر و آسیاب‌کاری مکانیکی را می‌توان از دسته روش‌های بالا به پایین دانست [۷].

از دید دیگر می‌توان این روش‌ها را در قالب روش‌های فیزیکی- مکانیکی و یا شیمیایی و الکتروشیمیایی بیان نمود. یک دسته از روش‌های فیزیکی شامل رسوب دهی از فاز گاز است که عیب عمده این روش دشواری کنترل آن برای رسیدن به محدوده باریک ابعاد ذرات است[۶]. روش‌های دیگر از این دست نظیر تجزیه حرارتی، جدا کردن با "laser"، رشد کاتالیستی با کمک"laser" و "sol-gel" گران هستند و قابلیت تولید انبوه ندارند[۸]. روش‌های شیمیایی به نسبت خیلی ارزان‌تر اند و برای تولید انبوه مناسب اند اما این عیب را نسبت به روش‌های قبل دارند که ذرات تولید شده به شدت مساعد کلوخه شدن هستند [۶]. برخی از روش‌های متداول تولید پودر نظیر آسیابکاری(milling)، grinding، jet milling، خرد کردن و اتمیزاسیون با هوا و آب، برای تولید پودر فلز مورد نظر در ابعاد نانو مناسب نیستند. برای مثال روش آسیاب کاری با انرژی بالا[1] صرفا نانو ساختاری شامل دانه‌های نانومتری ایجاد می‌کنند، در حالی که ذرات

1 – High energy milling

پودر-که متشکل از تعداد زیادی از این دانه‌های نانومتری است- معمولا ابعاد به مراتب بزرگتری خواهند داشت. علاوه بر این که ممکن است اثرات نامطلوبی بر روی محصول داشته باشند[۷]. روش‌های شیمیایی تولید نانوذرات در فاز گاز با استفاده از راکتورهای دمای بالا با روش گرمایشی شعله‌ای، جداره داغ، پلاسما ویا لیزر [۹] برای تولید نانوذرات سرامیکی به‌کار گرفته شده‌اند. کنترل ابعاد نانوذرات و پراکندگی ابعادی آن‌ها بسیار مهم است و از آنجا که در روشهای رسوب‌دهی گاز به خصوص در لحظات نخستین واکنش، احتمال به هم چسبیدن و در نتیجه رشد ذرات بسیار زیاد است، طراحی راکتور و کنترل فرایندها در آن نقش اساسی دارد.

۲-۱-۱ روش های تولید و خواص پودر مس در ابعاد میکرونی

تولید پودر مس در ابعاد میکرونی به خصوص از دهه ۱۹۲۰ میلادی که یاتاقان‌های خود روانساز ابداع شدند، بسیار مورد توجه بوده است.تاکنون روش‌های متنوعی برای تولید پودر مس در حجم صنعتی به کار گرفته شده است؛ احیاء ذرات اکسید مس، اتمیزاسیون با هوا و آب، روش احیاء الکترولیتی، که از این میان در حال حاضر روش اتمیزاسیون با آب بیشتر مورد توجه است[۶].

در روش احیائی، با احیاء ذرات اکسید مس توسط یک گاز احیا کننده نظیر هیدروژن در دمای بالا به مس احیا می‌شود. حاصل یک کیک متخلخل از ذرات سینتر شده خواهد بود که در مراحل بعدی با خرد کننده فکی و آسیاب کاری به پودر مس تبدیل می‌شود.

در روش رسوب‌دهی الکتریکی، سولفات مس در یک محیط آبی به همراه اسید سولفوریک الکترولیز می‌شود. اساس این روش تولید یک رسوب متخلخل و پودری مس بر روی سطح کاتد است که با برس کاری به صورت پودر جدا می‌شود. متغیرهای اصلی که موجب ایجاد چنین رسوبی به جای رسوب چسبنده می‌شوند، غلظت کم یون‌های مس در مقایسه با غلظت زیاد اسید و همچنین دانسیته جریان اعمالی زیاد می‌باشد. به علاوه دما، فاصله الکترودها، هم زدن و فاصله زمانی برسکاری به عنوان سایر عوامل کنترل کننده در تولید این پودرها ذکر شده‌اند.

در روش اتمیزاسیون فلز مس در یک کوره القایی و یا کوره سوختی ذوب شده و سپس توسط نازل‌هایی درون محیط خنک کننده آب یا هوا پاشیده می‌شود. کنترل ناخالصی‌ها در

فرایند ذوب انجام می‌شود و به این‌گونه امکان تولید پودر مس با خلوص بالا و هدایت الکتریکی و حرارتی خوب میسر می‌شود [۱].

۲-۲ روش های تولید نانوذرات مس و سایر فلزات در ابعاد زیرمیکرونی

طیف گسترده‌ای از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی توسط محققین برای ساخت نانوذرات فلزی با مورفولوژی و خواص مختلف به کار رفته است. در این بخش این روش‌ها با توجه به مطالب منتشر شده توسط سایر محققین، به طور خلاصه بررسی می‌شود.

۲-۲-۱ روش های فیزیکی

متداول‌ترین روش فیزیکی که برای ساخت نانوپودر مس و فلزات دیگر به کا ر گرفته شده روش تبخیر و تراکم می‌باشد. این روش به عنوان یک روش با قابلیت تولید بالا برای ساخت پودر فلزات مس، آهن ، کبالت، نیکل، قلع و آلومینیم گزارش شده است[۳]؛ در مرحله اول فلز توسط جریان القایی رادیو فرکانس (RF) ذوب می‌شود و سپس قطرات مذاب بر روی یک سطح تبخیر کننده در دمای ^{0}C ۲۰۰۰ تبخیر می‌شود. سپس بخار فوق گرم، وارد چگالنده شده و با جریان یک گاز خنک کننده و در شرایط فوق اشباع ذرات نانومتری فلز تولید می‌شود. تولید پودر از این روش نیازمند تجهیزات گرانقیمت و تکنولوژی خاصی می‌باشد. این روش علاوه بر مس برای تولید پودرهای نانومتری فلزات Fe, Co, Ni, Sn, Al نیز مورد استفاده قرار گرفته است. روش‌های مشابهی با استفاده از لیزر و پلاسما برای تولید مواد سرامیکی از روش تبخیر و تراکم به کار گرفته شده است [۶].

کندن نانوذرات از سطح فلز ومعلق سازی آن‌ها در محیط‌های آب و استون با استفاده از لیزر (laser ablation)، روش فیزیکی دیگری است که برای تولید نانوذرات طلا، نقره، پلاتین، کربن و سیلیسیم به کار رفته است[۱۱ ،۱۰]. در این روش از برخورد عمودی لیزر پالسی با فرکانس