

پژوهشگاه مواد و انرژی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته نانو مواد

موضوع

سنتز مکانیکی-شیمیایی ذرات اکسید نیکل نانوساختار و

بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر سنتز و خواص آنها

استاد راهنما(استادان راهنما):

دکتر امیر علی یوزباشی

دکتر کامران احمدی

نگارنده:

مینا قلی زاده

سال تحصیلی ۱۳۹۲-۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تأییدیه هیات داوران

(برای پایان نامه)

اعضای هیئت داوران، نسخه نهائی پایان نامه خانم: مینا قلی زاده

را با عنوان: سنتز مکانیکی-شیمیایی نانوذرات اکسیدنیکل و بررسی پارامترهای موثر روی خواص نوری

از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آن را برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد تأیید می کند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیئت داوران
	دکتر	امیرعلی یوزباشی	۱- استاد راهنما
	دکتر	کامران احمدی	۲- استادراهنما
			۲- استاد ممتحن
			۳- استاد ممتحن
			۴- نماینده تحصیلات تکمیلی

تقدیم

به پدر و مادرم به پاس تمام زحمات و از خود گذشتگیها

و به همسر و فرزندم به پاس صبر و راهنماییها

تشکر و قدردانی

سپاس خداوندی را که سخنوران از ستودن او عاجزند و حسابگران از شمارش نعمتهای او ناتوان و تلاشگران از ادای حق او درمانده‌اند. خدایی که افکار ژرف اندیش، ذات او را درک نمی‌کنند و دست غواصان علوم به او نخواهد رسید.

از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر امیرعلی یوزباشی ، به پاس زحمات بی دریغ و در اختیار قرار دادن تجربیات ارزشمندشان سپاسگذارم.

از زحمات مسئولین و کارمندان آزمایشگاه رشد بلور، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از زحمات مسئولین در آزمایشگاه XRD، بخش آسیاب، آزمایشگاه UV ، آزمایشگاه آنالیز حرارتی و PL، آزمایشگاه TEM و آزمایشگاه آنالیز FT-IR نهایت تشکر را دارم.

از کارکنان محترم کتابخانه بی نهایت سپاسگذارم.

از کارمندان و مسئولین تحصیلات تکمیلی کمال قدردانی را دارم.

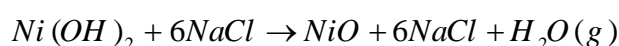
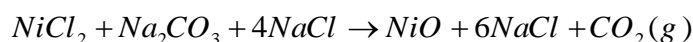
حق تالیف/گردآوری و تحقیق

این پروژه تحقیقاتی به شماره شناسه ۴۷۱۳۹۱۰۵۰ در پژوهشگاه مواد و انرژی به ثبت رسیده است و کلیه دستاوردهای تحقیقاتی شامل نتایج نظری، نتایج علمی و عملی، دانش فنی و سایر موارد مربوط به این پروژه متعلق به پژوهشگاه مواد و انرژی می باشد. بهره برداری از نتایج پروژه برای موسسات دولتی و غیر دولتی با مجوز پژوهشگاه مواد و انرژی و درج نام پژوهشگاه مواد و انرژی امکان پذیر است.

چکیده

سنتز نانوذرات مواد گوناگون از طریق روش های ساده و ارزان مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است و تلاش های زیادی در این زمینه در جریان است. روش مکانیکی شیمیایی یکی از این موارد است که با استفاده از آسیاب مکانیکی مخلوطی از واکنشگرهای مناسب، نانوذرات ترکیب موردنظر بطور مستقیم و یا از طریق تهیه نانوذرات یک ماده واسطه و عملیات حرارتی متعاقب آن، تهیه می شود. در کار تحقیقاتی حاضر، که بعنوان اولین تلاش ها در این زمینه، سنتز نانوذرات اکسید نیکل، که کاربردهای بسیار متنوعی در زمینه های گوناگون صنعتی دارد، به روش مکانیکی شیمیایی مورد تحقیق قرار گرفت. هدف از کار در این زمینه علاوه بر ارزیابی این روش در سنتز نانوذرات اکسید نیکل، مطالعه و بررسی روند انجام واکنش ها از طریق شناسایی محصولات واسطه طی عملیات مختلف، که تقریباً برای اولین بار انجام می گیرد، می باشد.

لذا بجای بررسی تاثیر پارامترهای گوناگون متداول بیشتر سعی شد تا تاثیر عملیات مختلف صورت گرفته مانند آسیاب، شستشو و عملیات حرارتی و ترتیب آنها در مسیر فرآیند سنتز مکانیکی شیمیایی، مورد مطالعه واقع شود تا از این طریق ضمن انتخاب صحیح ترتیب عملیات و شناسایی محصولات واسطه مسیر واکنش ها بسوی محصول نهایی یعنی اکسید نیکل مشخص شود. این کار با استفاده از دو مسیر واکنشی متفاوت زیر:



صورت گرفت. NaCl در هر دو واکنش فوق بعنوان رقیق کننده و عامل جلوگیری از آگلومراسیون ذرات، استفاده شده است. محصولات واکنش فوق در هر مرحله با استفاده از روش های UV-VIS (طیف سنجی فرابنفش) و TEM و XRD و TG-DSC و FT-IR و SEM و AAS تحت آنالیز و شناسایی قرار گرفتند.

نتایج نشان داد که طی مسیر اول، واکنش شیمیایی صورت گرفته و هیدروکسید نیکل بعنوان محصول نهایی تشکیل می شود، در صورتی که در مسیر دوم، انرژی آسیاب عمدتاً صرف ریز کردن ذرات واکنشگر

اصلی یعنی هیدروکسید نیکل و به تعبیری فعال سازی آن می شود. در هر دو مورد فوق، عملیات حرارتی محصولات آسیاب مکانیکی، بعنوان مرحله نهایی، منجر به سنتز نانوذرات اکسید نیکل گردید. فاز هیدروکسید نیکل بدست آمده از مسیر واکنشی اول، عمدتاً از نوع β -Ni(OH)₂ که از نظر ساختار کریستالی دارای نظم بیشتری می باشد و بمقدار جزئی فاز α -Ni(OH)₂ که اصولاً بعنوان فاز فعال، ناپایدار و از نظر ساختاری نامنظمتر هیدروکسید نیکل شناخته شده است، بود.

در صورتیکه از مسیر واکنشی دوم ترکیبی از فاز β -Ni(OH)₂ بعنوان فاز اصلی و فاز فرعی α -Ni(OH)₂ بطور مشخص حاصل شد.

زمان آسیاب پس از نیم ساعت تاثیر قابل توجهی در اندازه کریستالیت های محصول نهایی یعنی اکسید نیکل، در هر دو واکنش فوق نداشت و تقریباً در محدوده ۸-۱۰ نانومتر برای واکنش اول و ۹-۱۱ نانومتر برای واکنش دوم بدست آمد. نکته جالب توجه در این کار توزیع یکنواخت اندازه محصولات اکسید نیکل از هر دو روش است که بوضوح از طریق مطالعه TEM نمونه ها قابل مشاهده بود.

بررسی تاثیر ترتیب شستشو و عملیات حرارتی بر اندازه نانوذرات اکسید نیکل نشان داد که جداسازی عامل رقیق کننده یعنی کلرید سدیم قبل از عملیات حرارتی منجر به درشت تر شدن ذرات نسبت به حالتی که عملیات حرارتی با حضور عامل رقیق کننده انجام شده است، می شود.

در نهایت با بررسی نتایج بدست آمده که اکثر آنها برای اولین بار گزارش می شود، نتیجه گیری می شود که روش مکانیکی شیمیایی با استفاده از مسیلهای واکنشی ذکر شده، قابلیت تولید نانوذرات اکسید نیکل کوچکتر از ۱۰ نانومتر با توزیع یکنواخت ذرات را دارد که با توجه به سادگی و هزینه های پائین تولید از این روش، از اهمیت بسزایی برخوردار می باشد. در پایان ذکر این نکته بسیار ضروری است که مشاهده فاز α -Ni(OH)₂ در محصولات بدست آمده از مسیر دوم، از اهمیت زیادی برخوردار است چرا که این ماده قابلیت های زیادی را بعنوان ماده فعال واسطه در بسیاری از فرآیندهای زیربط بخصوص باتری ها دارد.

کلید واژه: سنتز مکانیکی-شیمیایی- نانوذرات اکسید نیکل-عملیات حرارتی-طیف سنجی فرا بنفش

فصل ۱ - مقدمه	۱۱
۱-۱ - پیشگفتار	۱۱
فصل ۲ - مروری بر منابع	۱۶
۱-۲ - فرآیند مکانیکی-شیمیایی	۱۶
۱-۱-۲ - عوامل موثر بر فرآیند	۱۹
۱-۱-۱-۲ - نوع مواد اولیه	۱۹
۱-۱-۲-۲ - افزودن مواد رقیق کننده	۲۰
۱-۱-۲-۳ - زمان آسیاب	۲۰
۱-۱-۲-۴ - سرعت چرخش آسیاب	۲۲
۱-۱-۲-۵ - اندازه گلوله های آسیاب	۲۳
۱-۱-۲-۶ - شرایط عملیات حرارتی	۲۳
۱-۲-۲ - مزایا و معایب فرآیند	۲۴
۱-۲-۳ - کاربردها	۳۰
2-2 - نانوذرات سنتز شده با فرآیند مکانیکی و مکانیکی-شیمیایی	۳۱
۱-۲-۲ - نانوذرات فلزی	۳۱
۲-۲-۲ - نانوذرات اکسیدی	۳۲
۳-۲ - اهمیت و کاربردهای اکسید نیکل	۳۵
۱-۳-۲ - ساختار کریستالی و خواص فیزیکی اکسید نیکل	۳۵
۲-۳-۲ - کاربردها و واکنش ها	۳۷
۴-۲ - روشهای متداول سنتز نانوذرات اکسید نیکل	۳۹
۱-۴-۲ - روش هیدروترمال	۳۹
۲-۴-۲ - روش نمک مذاب	۴۰
۳-۴-۲ - روش سل-ژل	۴۱
۴-۴-۲ - روش سونوشیمی	۴۲
۵-۴-۲ - روش رسوب دهی شیمیایی:	۴۵
۶-۴-۲ - روش مکانیکی- شیمیایی در سنتز نانوذرات:	۴۶
۱-۶-۴-۲ - سنتز نانوذرات اکسیدروی با روش مکانیکی-شیمیایی در دو مرحله	۴۶
• تاثیر دمای عملیات حرارتی روی خصوصیات نوری نانوذرات اکسیدروی	۴۷
• محاسبه انرژی باند ممنوعه و سایز نانوذرات با منحنی جذب و عبور UV	۴۹

•	تأثیر سرعت آسیاب روی خصوصیات نانوذرات اکسیدروی	۵۴
•	تأثیر ترتیب انجام مراحل در سایز و خصوصیات نوری نانوذرات اکسیدروی	۵۷
۲-۴-۲	سنتز نانوذرات اکسیدروی با روش مکانیکی-شیمیایی در یک مرحله	۵۹
۲-۵	روش مکانیکی-شیمیایی در سنتز نانوذرات اکسیدنیکل	۶۰
فصل ۳ - فعالیت‌های تجربی		
۳-۱	فرآیند اول سنتز نانو ذرات اکسید نیکل به روش واکنش مکانیکی شیمیایی با مواد اولیه $NiCl_2$	۶۱
	و $NaCl$ و Na_2CO_3	۶۱
۳-۱-۱	مواد اولیه	۶۱
۳-۱-۲	تجهیزات	۶۱
۳-۱-۳	کد نمونه ها	۶۲
۳-۱-۴	عملیات حرارتی نمونه ها	۶۲
۳-۱-۵	شستشوی نمونه ها	۶۳
۳-۱-۶	تکنیک های آنالیز و شناسایی ساختار نمونه ها	۶۳
۳-۱-۶-۱	آنالیز XRD	۶۳
۳-۱-۶-۲	آنالیز SEM	۶۳
۳-۱-۶-۳	آنالیز TEM	۶۴
۳-۱-۶-۴	آنالیز STA	۶۴
۳-۱-۶-۵	آنالیز طیف سنجی جذب اتمی AAS	۶۴
۳-۱-۶-۶	آنالیز FT-IR نمونه ها	۶۴
۳-۱-۶-۷	آنالیز طیف سنجی فرا بنفش (UV-vis)	۶۵
۳-۱-۶-۸	فلوچارت مراحل سنتز مکانیکی شیمیایی اکسید نیکل با استفاده از واکنشگرهای $NiCl_2$ و $NaCl$	۶۵
	Na_2CO_3	۶۵
۳-۲	فرآیند دوم سنتز نانو ذرات اکسید نیکل به روش آسیاب مکانیکی با مواد اولیه $Ni(OH)_2$ و	۶۶
	$NaCl$	۶۶
۳-۲-۱	مواد اولیه	۶۶
۳-۲-۲	روش انجام آسیاب و کد نمونه ها	۶۶
۳-۲-۳	عملیات حرارتی نمونه ها	۶۷
۳-۲-۴	شستشوی و خشک کردن نمونه ها	۶۷
۳-۲-۵	تکنیک های آنالیز و شناسایی نمونه ها	۶۸
۳-۲-۶	فلوچارت مراحل سنتز مکانیکی شیمیایی اکسید نیکل با استفاده از واکنشگرهای $Ni(OH)_2$	۶۸
	و $NaCl$	۶۸

فصل ۴ - ارائه نتایج و بحث ۶۹

4-1- نتایج روش اول جهت سنتز مکانیکی شیمیایی NiO با مواد اولیه NiCl_2 و Na_2CO_3 و NaCl ۶۹.

۴-۱-۱- نتایج روش اول سری a (نمونه های روش اول در زمان های آسیاب ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت) ۶۹

۴-۱-۱-۱- XRD نمونه ها پس از آسیاب ۶۹

۴-۱-۱-۲- XRD نمونه ها پس از شستشو و خشک کردن ۷۰

۴-۱-۱-۳- XRD نمونه ها پس از عملیات حرارتی ۷۱

۴-۱-۱-۴- تعیین سایز کریستالیت ها پس از عملیات حرارتی با روش ریتولد ۷۵

4-1-1-5- مقایسه ترتیب انجام مراحل عملیات حرارتی و شستشو برای نمونه a4 ۷۷

۴-۱-۱-۶- طیف سنجی اتمی جذبی عناصر (AAS) نمونه های سری a (نمونه های روش اول پس از آسیاب در

زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و شستشو) ۷۸

۴-۱-۱-۷- STA نمونه w4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو) ۷۸

شکل ۴-۱۱: STA نمونه w4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو) ۷۹

۴-۱-۱-۸- آنالیز FT-IR نمونه های سری a (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶

ساعت و شستشو) ۷۹

۴-۱-۱-۹- تصاویر SEM نمونه w4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو) ۸۷

۴-۱-۱-۱۰- تصاویر TEM نمونه a4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و عملیات حرارتی

و شستشو) ۸۸

۴-۱-۱-۱۱- مشاهدات جذب و عبور UV ۸۹

۴-۱-۱-۱۲- محاسبه انرژی باند ممنوعه نمونه های سری a (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های ۱/۲

و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) ۹۱

۴-۱-۲- نتایج روش دوم با مواد اولیه Ni(OH)_2 و NaCl ۹۴

4-1-2-1- XRD نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت)

۹۴

۴-۲-۱-۱- XRD نمونه ها پس از شستشو و خشک کردن ۹۵

۴-۲-۱-۳- XRD نمونه ها پس از عملیات حرارتی ۹۷

4-1-2-4- مقایسه ترتیب انجام مراحل عملیات حرارتی و شستشو برای نمونه b4 ۱۰۱

۴-۲-۱-۵- تعیین سایز اندازه کریستالیت ها پس از عملیات حرارتی و پس از شستشو با روش ریتولد ۱۰۲

۴-۲-۱-۶- STA نمونه u4 (نمونه b4 پس از آسیاب و شستشو) ۱۰۳

۴-۲-۱-۷- طیف سنجی اتمی جذبی عناصر (AAS) نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در

زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و شستشو) و نمونه Ni(OH)_2 سنتز شده ۱۰۴

۴-۲-۱-۸- آنالیز FT-IR نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶

ساعت و شستشو) ۱۰۵

۴-۲-۱-۹- تصاویر SEM نمونه u4 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو) ۱۱۲

4-1-2-10-	تصاویر TEM نمونه b4 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو).....	۱۱۳
۳-۱-۴	مطالعه خواص نوری.....	۱۱۴
۱-۳-۱-۴	جذب و عبور UV.....	۱۱۴
۲-۳-۱-۴	تاثیر سایز روی انرژی باند ممنوعه.....	۱۱۴
۳-۳-۱-۴	محاسبه انرژی باند ممنوعه نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو).....	۱۱۶
فصل ۵- نتیجه گیری و پیشنهادات.....		
۱-۵	نتیجه گیری.....	۱۲۰
۲-۵	پیشنهادات.....	۱۲۰
فهرست مراجع.....		
۱۲۴	واژه نامه فارسی به انگلیسی.....	۱۲۴
۱۲۶	واژه نامه انگلیسی به فارسی.....	۱۲۶

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: طبقه بندی فرآیندهای تولید نانومواد.....	۱۳
جدول ۱-۲: مقادیر هیدروژن، اکسیژن و کربن حاصل از تجزیه عوامل مختلف کنترل کننده فرآیند (به ازای هر گرم).....	۲۹
جدول ۲-۲: نمونه هایی از نانوذرات تولید شده به روش مکانیکی و شرایط فرآوری آنها.....	۳۰
جدول ۳-۲: نمونه واکنشهای مکانیکی شیمیایی و تغییرات آنتالپی همراه آن.....	۳۱
جدول ۴-۲: نمونه واکنشهای مکانیکی-شیمیایی.....	۳۲
جدول ۵-۲: خواص فیزیکی اکسید نیکل (بونسنیت).....	۳۶
جدول ۶-۲: آماده سازی نانوذرات ZnO با کلسینه شدن پیش ماده در دماهای مختلف به مدت ۳۰ دقیقه.....	۴۸
جدول ۷-۲: مقایسه روشهای سنتز نانوذرات اکسیدروی به روش مکانیکی - شیمیایی	Error! Bookmark not defined.
جدول ۱-۳: کد نمونه های سنتز شده در روش اول سنتز نانوذرات اکسید نیکل.....	۶۲
جدول ۲-۳: کد نمونه های نانوذرات اکسید نیکل سنتز شده با روش دوم آسیاب مکانیکی.....	۶۷
جدول ۱-۴: انداز زه کریستالیت ها با روش ریتولد.....	۷۶
جدول ۲-۴: میزان نیکل موجود در نمونه های سری a.....	۷۸
جدول ۳-۴: لبه جذب نمونه های سری a با توجه به منحنی لبه جذب شکل ۴-۲۰.....	۹۱
جدول ۴-۴: مقایسه گپ انرژی نمونه های سری a با فرمول تاک.....	۹۴
جدول ۵-۴: اندازه کریستالیت ها در فرآیند دوم با روش ریتولد.....	۱۰۲
جدول ۶-۴: میزان نیکل موجود در نمونه های سری b.....	۱۰۴
جدول ۷-۴: لبه جذب نمونه های سری b با توجه به منحنی لبه جذب شکل ۴-۴۴.....	۱۱۶
جدول ۸-۴: مقایسه گپ انرژی نمونه های سری b.....	۱۱۸

شکل ۱-۱: تقسیم بندی انواع نانومواد.....	۱۲
شکل ۱-۲: الگوی پراش اشعه X مربوط به پودرهای آسیاب شده (الف) و تکلیس شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت (ب) برای تولید نانوذرات اکسیدآیندیم به روش آسیاب مکانیکی- شیمیایی.....	۱۸
شکل ۲-۲: الگوی پراش اشعه X مربوط به پودرهای آسیاب شده (الف) و تکلیس شده به مدت یک ساعت در دمای ۵۰۰ (ب)، ۶۰۰ (ج) و ۸۰۰ درجه سانتیگراد (د) برای تولید نانوذرات اکسید کروم.....	۱۸
شکل ۳-۲: تصویر TEM نانوذرات اکسید کروم تولیدی به روش آسیاب مکانیکی- شیمیایی.....	۱۹
شکل ۴-۲: متوسط اندازه ذرات به دست آمده از آنالیزهای XRD, BET بر حسب زمان آسیاب در فرآیند تولید نانوذرات قلع.....	۲۱
شکل ۵-۲: فلوجارت فرآیند آسیاب مکانیکی.....	۲۱
شکل ۶-۲: منحنی سرعت آسیاب-سایز ذرات.....	۲۲
شکل ۷-۲: تصویر TEM نانوذرات $CoFe_2O_4$ تولیدی پس از ۶۴ ساعت آسیاب با سرعت (الف) 300rpm و (ب) 200rpm.....	۲۳
شکل ۸-۲: تغییر اندازه کریستالی نانوذرات In_2O_3 بر حسب دمای تکلیس.....	۲۴
شکل ۹-۲: میزان جذب نیتروژن در مخلوط Ti-Al بر حسب زمان آسیاب کاری.....	۲۷
شکل ۱۰-۲: تصویری از یک نمونه محفظه مجهز به دستکش به منظور کاهش آلودگی ناشی از هوای اطراف.....	۲۸
شکل ۱۱-۲: تصویر TEM نانو ذرات نیکل.....	۳۲
شکل ۱۲-۲: تصویر TEM نانو ذرات CeO_2	۳۳
شکل ۱۳-۲: سایز نانو ذرات CeO_2 به عنوان تابعی از دمای عملیات حرارتی.....	۳۴
شکل ۱۴-۲: طیف نانو ذرات ZnO سوسپانسیون آبی (0.01 wt%, 10 mm optical path length).....	۳۴
شکل ۱۵-۲: (الف) ساختار بلوری اکسید نیکل بر اساس چیدمان الگویی در جهت [۰۰۱] (ب) نانوذرات NiO سنتز شده.....	۳۶
شکل ۱۶-۲: نمودار انرژی بر حسب دما.....	۳۹
شکل ۱۷-۲: طرحواره ای از سنتز با روش نمک مذاب.....	۴۱

شکل ۲-۱۸: تصویر TEM نانوذرات اکسید نیکل سنتز شده به روش سونوشیمی ۴۴

شکل ۲-۱۹: تاثیر زمان آسیاب کاری روی سایز نانوکریستالهای ZnO برای نمونه با نسبت مولی NaCl/ZnCl₂ برابر با ۸ و عملیات حرارتی شده به مدت ۲ ساعت در دمای 600°C ۴۶

شکل ۲-۲۰: تاثیر دمای عملیات حرارتی روی سایز نانو کریستال برای نمونه با نسبت مولی NaCl/ZnCl₂ برابر با ۸ و زمان آسیاب به مدت ۶ ساعت ۴۷

شکل ۲-۲۱: عبور UV از نانو کامپوزیت اتانول/ZnO شامل (1X10⁻³M) نانو ذره ی ZnO ۴۸

شکل ۲-۲۲: جذب UV از نانو کامپوزیت اتانول/ZnO شامل (1X10⁻³M) نانو ذره ی ZnO ۴۹

شکل ۲-۲۳: روش به دست آوردن گاف انرژی (نقطه برخورد) ۵۰

شکل ۲-۲۴: منحنی جذب نانوذرات اکسید روی در دماهای آنیل مختلف ۵۲

شکل ۲-۲۵: XRD نمونه های (a) ZnO 350, (b) Cu-ZnO 350, (c) Cu-ZnO 650 ۵۳

شکل ۲-۲۶: منحنی جذب نمونه ها (ZnO 350, Cu-ZnO 350, Cu-ZnO 650) ۵۳

شکل ۲-۲۷: الگوی XRD نمونه ها در سرعت آسیاب 500rpm (a) و قبل از عملیات مکانوشیمیایی (b) ۶۰

دقیقه عملیات مکانوشیمیایی شده (c) ۱۲۰ دقیقه عملیات مکانوشیمیایی شده (d) ۶۰۰ دقیقه عملیات مکانوشیمیایی شده ۵۵

شکل ۲-۲۸: الگوی XRD نمونه ها در سرعت 500rpm (۶۰۰ دقیقه عملیات مکانوشیمیایی شده (b) ۶۰۰

دقیقه عملیات مکانوشیمیایی شده و گرما داده شده تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد (c) ۶۰۰ دقیقه عملیات مکانوشیمیایی شده و گرما داده شده تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد ۵۵

شکل ۲-۲۹: الگوی XRD نمونه ها در سرعت آسیاب 1000rpm (قبل از عملیات مکانوشیمیایی (b) ۳۰

دقیقه عملیات مکانوشیمیایی (c) ۶۰ دقیقه عملیات مکانوشیمیایی (d) ۹۰ دقیقه عملیات مکانوشیمیایی (e) ۱۲۰

دقیقه عملیات مکانوشیمیایی (f) ۱۲۰ دقیقه عملیات مکانوشیمیایی و بعد عملیات حرارتی در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد ۵۶

شکل ۲-۳۰: الگوی XRD پودرهای آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت (a) آسیاب شده (b) آسیاب و عملیات حرارتی شده (c) آسیاب شده و عملیات حرارتی و شسته شده (d) آسیاب و شسته شده ۵۷

شکل ۲-۳۱: سایز کریستالیت های نمونه "شسته شده" و "عملیات حرارتی و شسته شده" نانوذرات ZnO آسیاب شده برای زمان های مختلف ۵۸

شکل ۲-۳۲: (a) منحنی تاک جذب UV نانوذرات ZnO آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت (b) انرژی گپ "شسته شده" و "عملیات حرارتی و شسته شده" آسیاب شده برای زمان های مختلف ۵۸

شکل ۲-۳۳: تصاویر TEM نمونه ZnO روش تک مرحله ای، (a) بزرگنمایی کم و (b) بزرگنمایی زیاد ۵۹

شکل ۳-۱: آسیاب گلوله ای پراورشی جهت آسیاب نمونه ها ۶۱

شکل ۴-۱: XRD نمونه های سری a (نمونه های روش اول در زمان های آسیاب ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت) درست پس از آسیاب..... ۶۹

شکل ۴-۲: XRD نمونه های سری a (نمونه های روش اول در زمان های آسیاب ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت) پس از شستن با آب دیونیزه و خشک کردن..... ۷۰

شکل ۴-۳: مقایسه بین طیف های XRD نمونه a4 و w4 (نمونه های روش اول در زمان آسیاب ۶ ساعت به ترتیب a4 قبل از شستشو و w4 بعد از شستشو)..... ۷۱

شکل ۴-۴: XRD نمونه های نهایی سری a (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و پس از عملیات حرارتی)..... ۷۲

شکل ۴-۵: الگوی XRD نمونه a1 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۱/۲ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۷۳

شکل ۴-۶: الگوی XRD نمونه a2 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۱ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۷۳

شکل ۴-۷: الگوی XRD نمونه a3 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۳ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۷۴

شکل ۴-۸: الگوی XRD نمونه a4 (نمونه روش اول پس از آسیاب)..... ۷۴

شکل ۴-۹: XRD نمونه های نهایی سری a (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۷۵

شکل ۴-۱۰: مقایسه الگوی XRD نمونه a4 (نمونه روش اول با زمان آسیاب ۶ ساعت) در ترتیب انجام عملیات حرارتی و شستشو..... ۷۷

شکل ۴-۱۱: STA نمونه w4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو)..... ۷۹

شکل ۴-۱۲: آنالیز FT_IR نمونه ترکیب مواد اولیه NiCl₂ و NaCl و Na₂CO₃ قبل از آسیاب..... ۸۰

شکل ۴-۱۳: آنالیز FT_IR نمونه a1 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۱/۲ ساعت)..... ۸۱

شکل ۴-۱۴: آنالیز FT_IR نمونه a2 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۱ ساعت)..... ۸۱

شکل ۴-۱۵: آنالیز FT_IR نمونه a3 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۳ ساعت)..... ۸۲

شکل ۴-۱۶: آنالیز FT_IR نمونه a4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت)..... ۸۲

شکل ۴-۱۷: مقایسه بین آنالیز FT_IR نمونه a1 و a2 و a3 و a4 (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های به ترتیب ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت)..... ۸۳

شکل ۴-۱۸: آنالیز FT_IR نمونه w1 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۱/۲ و شستشو)..... ۸۴

شکل ۴-۱۹: آنالیز FT_IR نمونه w2 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۱ ساعت و شستشو)..... ۸۵

شکل ۴-۲۰: آنالیز FT_IR نمونه w3 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۳ ساعت و شستشو)..... ۸۵

شکل ۴-۲۱: آنالیز FT_IR نمونه w4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو)..... ۸۶

شکل ۴-۲۲: مقایسه آنالیز FT_IR نمونه های w1, w2, w3, w4 (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های به ترتیب ۶ و ۳ و ۱ و ۱/۲ ساعت و شستشو)..... ۸۶

شکل ۴-۲۳: تصاویر SEM نمونه w4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو) در بزرگنمایی های مختلف..... ۸۷

شکل ۴-۲۴: تصاویر TEM نمونه a4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) در بزرگنمایی های مختلف..... ۸۸

شکل ۴-۲۵: نمودار آنالیز شیمیایی نمونه a4 (نمونه روش اول پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۸۹

شکل ۴-۲۶: طیف عبور UV نمونه های سری a (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۹۰

شکل ۴-۲۷: طیف جذب UV نمونه های سری a (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۹۰

شکل ۴-۲۸: محاسبه انرژی باند ممنوعه نمونه های اکسید نیکل سری a (نمونه های روش اول پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) با فرمول تاک..... ۹۳

شکل ۴-۲۹: XRD نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت)..... ۹۵

شکل ۴-۳۰: XRD نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و شستشو)..... ۹۶

شکل ۴-۳۱: مقایسه بین طیف های XRD نمونه b4 و u4 (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و بترتیب a4 قبل از شستشو و u4 بعد از شستشو)..... ۹۷

شکل ۴-۳۲: XRD نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی)..... ۹۸

شکل ۴-۳۳: XRD نمونه b1 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۱/۲ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۹۹

شکل ۴-۳۴: XRD نمونه b2 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۱ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۹۹

شکل ۴-۳۵: XRD نمونه b3 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۳ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو)..... ۱۰۰

شکل ۴-۳۶: XRD نمونه b4 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) ۱۰۰.....

شکل ۴-۳۷: الگوی XRD نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) ۱۰۱.....

شکل ۴-۳۹: STA نمونه $Ni(OH)_2$ سنتز شده ۱۰۳.....

شکل ۴-۴۰: آنالیز FT_IR نمونه ترکیب مواد اولیه $Ni(OH)_2$ و NaCl قبل از آسیاب ۱۰۵.....

شکل ۴-۴۱: آنالیز FT_IR نمونه b1 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۱/۲ ساعت) ۱۰۶.....

شکل ۴-۴۲: آنالیز FT_IR نمونه b2 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۱ ساعت) ۱۰۷.....

شکل ۴-۴۳: آنالیز FT_IR نمونه b3 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۳ ساعت) ۱۰۷.....

شکل ۴-۴۴: آنالیز FT_IR نمونه b4 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت) ۱۰۸.....

شکل ۴-۴۵: مقایسه آنالیز FT_IR نمونه a1 و a2 و a3 و a4 (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های بترتیب ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت) ۱۰۸.....

شکل ۴-۴۶: آنالیز FT_IR نمونه u1 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۱/۲ ساعت و شستشو) ۱۰۹.....

شکل ۴-۴۷: آنالیز FT_IR نمونه u2 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۱ ساعت و شستشو) ۱۱۰.....

شکل ۴-۴۸: آنالیز FT_IR نمونه u3 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۳ ساعت و شستشو) ۱۱۰.....

شکل ۴-۴۹: آنالیز FT_IR نمونه u4 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو) ۱۱۱.....

شکل ۴-۵۰: مقایسه آنالیز FT_IR نمونه های u1, u2, u3, u4 (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های بترتیب ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و شستشو) ۱۱۱.....

شکل ۴-۵۱: تصاویر SEM نمونه u4 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و شستشو) در بزرگنمایی های مختلف ۱۱۲.....

شکل ۴-۵۲: تصاویر TEM نمونه b4 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) در بزرگنمایی های مختلف ۱۱۳.....

شکل ۴-۵۳: نمودار آنالیز شیمیایی نمونه b4 (نمونه روش دوم پس از آسیاب در زمان ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) ۱۱۴.....

شکل ۴-۵۴: طیف عبوری UV نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) ۱۱۵.....

شکل ۴-۵۵: طیف جذب UV نمونه های سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) ۱۱۵.....

شکل ۴-۵۶: محاسبه انرژی باند ممنوعه نمونه های اکسید نیکل سری b (نمونه های روش دوم پس از آسیاب در زمان های ۱/۲ و ۱ و ۳ و ۶ ساعت و عملیات حرارتی و شستشو) با فرمول تاک ۱۱۸.....

فصل ۱- مقدمه

۱-۱- پیشگفتار

از دهه ۱۹۲۰ دانشمندان دریافته‌اند که خواص مواد نظیر استحکام و قابلیت هدایت الکتریکی توسط ساختار اتمی و مولکولی آن‌ها تعیین می‌شود. بعدها دانش فوق منجر به ساخت مواد نیمه هادی شد که پایه و اساس صنعت الکترونیک کنونی است. در سالهای اخیر وبا ابداع ابزار فناوری نانو، علم مواد به نقطه‌ای رسیده است که توسط آن می‌توان ارتباط بین ساختار مواد و خواص آن‌ها را توصیف کرد.

منظور از یک ماده نانو ساختار، جامدی است که کریستال‌های تشکیل دهنده آن در مقیاس نانومتر قرار داشته باشد. به عبارت دیگر، این مواد از کریستال‌ها یا دانه‌های نانومتری تشکیل شده‌اند که از لحاظ ساختار اتمی، جهات کریستالوگرافی و یا ترکیب شیمیایی ممکن است با یکدیگر متفاوت باشند. معمولاً خواص این مواد متفاوت از جامداتی با ساختار میکرومتری است. اندازه دانه‌های ریزتر معمولاً منجر به استحکام مکانیکی بهتر می‌شود. گاهی ممکن است دانه‌های کریستال در محدوده نانومتر نباشند ولی فازهای ثانویه‌ای با ابعاد نانومتر در داخل جسم پراکنده شوند و خواص ماده را به شدت تحت تاثیر قرار دهند. برای نمونه در اثر پخش شدن ذرات کاربرد سیلیسیم با ابعاد ۱۰ نانومتر در داخل آلومینیم می‌توان استحکام مکانیکی را به شدت افزایش داد. این مواد که با نام نانوکامپوزیت شناخته می‌شوند دارای استحکام ویژه (نسبت استحکام به وزن) بالایی هستند و در صنایع هوافضا و حمل و نقل مصرف می‌شوند.

برای تعریف مواد نانو ساختار می‌توان از ابعاد هندسی جسم نیز کمک گرفت. در صورتی که ماده مورد نظر در سه بعد در مقیاس نانو قرار داشته باشد معمولاً از لفظ نانوذره استفاده می‌شود. این ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، فعالیت سطحی زیادی دارند و در پزشکی و داروسازی، دارورسانی، محافظت کننده‌ها، روانسازها، لوازم آرایشی و بهداشتی و کاتالیزورها مصرف می‌شوند. نانومیله‌ها و نانولوله‌ها مواد جامدی هستند که در دو بعد در مقیاس نانومتری می‌باشند و در مقیاسه با ویسکرها و لوله‌هایی با قطر میکرومتری، خواص مکانیکی-فیزیکی بهتری از خود نشان می‌دهند. استفاده از پوشش‌های نانومتری نیز مزایای فراوانی دارد. این مواد که فقط در یک بعد در مقیاس نانومتر هستند، مقاومت سایشی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند. همچنین لایه‌های نانومتری مغناطیسی به دلیل اثر ابعاد بر حوزه‌های مغناطیسی، رفتار متفاوتی را نسبت به مغناطیس‌های حجیم از خود نشان می‌دهند. همچنین لایه‌های نانومتری مغناطیسی به دلیل اثر ابعاد بر حوزه