

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد «M.Sc»
گرایش: سرامیک

عنوان:

سنتز نانو ساختارهای تیتانات کلسیم به روش فعال سازی مکانیکی

استاد راهنما

دکتر صاحبعلی منافی

استاد مشاور

دکتر سیدحسین بدیعی

نگارنده

رضا نمازی

تابستان 1393

سپاسگزاری

خدای را سپاس می‌گویم که بر من منت نهاد و توفیق داد تا بتوانم ماحصل آنچه را که به لطفش در این مدت در محضر اساتید بزرگوار و با تلاش بسیار آموختم، در این مجموعه به رشته تحریر درآورده و آن را به عنوان برگ پایانی بر این مقطع تحصیلی خود قرار دهم. در اینجا بر خود لازم می‌دانم از اساتید گرانقدرم جناب آقای **دکتر صاحبعلی منافی** و جناب آقای **دکتر سیدحسین بدیعی** که در طول انجام این تحقیق دلسوزانه راهنما، مشاور و راهگشای اینجانب بوده‌اند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از کلیه کارشناسان ارجمند آزمایشگاه‌ها **سرکار خانم مهندس نورانی** (کارشناس آزمایشگاه سرامیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود) و همچنین از کارشناسان آزمایشگاه SEM مرکز پژوهش متالورژی رازی سپاسگزارم.

تقدیم به

تقدیم به آنان که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر. توانشان همه رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپید گشت تا رویم سپید بماند. آنانکه فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه‌های جاودانگی زندگی من است. آنانکه راستی قامت در شکستگی قامتشان تجلی یافت.

در برابر وجود گرامیشان زانوی ادب بر زمین می‌نهم و با دلی مملو از عشق، محبت و خضوع بر دستانشان بوسه می‌زنم.

تقدیم به پدر و مادر دلسوزم و همسر عزیزم

سرو وجودشان سرسبز و استوار باد

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

1	چکیده
2	مقدمه

فصل اول: مروری بر منابع مطالعاتی

5	1-1-1-1 نانومواد
5	1-1-1-1 خواص نانومواد
6	2-1-1-1 دسته‌بندی نانومواد
7	3-1-1-1 تاریخچه نانوذرات
7	4-1-1-1 دسته‌بندی نانوذرات
8	5-1-1-1 نانوذرات مورد استفاده در حال حاضر
8	6-1-1-1 خواص مواد نانوساختار
9	7-1-1-1 خواص فیزیکی مواد نانوساختار
9	1-7-1-1-1 ضریب دیفوزیون
10	2-7-1-1-1 ضریب انبساط حرارتی
10	3-7-1-1-1 مقاومت الکتریکی
11	4-7-1-1-1 خواص مغناطیسی
11	2-1-2-1 ساختمان پروسکایت (ABO_3)
12	1-2-1-1 کلسیم تیتانات ($CaTiO_3$)
15	3-1-3-1 روش آلیاژسازی (فعال‌سازی) مکانیکی
19	1-3-1-1 مقدمه‌ای بر آسیاهای مکانیکی
20	1-1-3-1-1 آسیاب گلوله‌ای-ارتعاشی (Vibratory Ball Mill)
22	2-1-3-1-1 آسیاب‌های ساینده (Attritor Ball Mill)
24	3-1-3-1-1 آسیاب افقی غلتان (Tumbler Horizontal Mill)
24	1-3-1-3-1 آسیای افقی گلوله‌ای غلتان (Tumbler Horizontal Ball Mill)
26	2-3-1-3-1 آسیاب میل‌های غلتان (Tumbler Rod Mill)
26	4-1-3-1-1 آسیاب سیاره‌ای (Planetary Mill)
28	2-3-1-1 مشکلات و چالش‌های موجود در آلیاژسازی مکانیکی
29	1-2-3-1-1 آلودگی ناشی از اجزای ساینده آسیاب
30	2-2-3-1-1 آلودگی ناشی از اتمسفر آسیاکاری

- 32..... 1-3-2-3- آلودگی ناشی از عوامل کنترل کننده فرآیند
- 33..... 1-4- مروری بر پژوهش‌های صورت گرفته
- 34..... 1-4-1- سنتز CTO با آسیاکاری مخلوط CaO، $\text{Ca}(\text{OH})_2$ با آنتاز، روتایل
- 36..... 1-4-2- سنتز CTO به روش فعال‌سازی مکانیکی از مخلوط CaCO_3 و TiO_2
- 38..... 1-4-3- سنتز CTO به روش مکانیکی-شیمیایی از مخلوط CaCO_3 ، CaO و TiO_2

فصل دوم: روش تحقیق

- 42..... 2-1- مواد اولیه و چگونگی انجام آزمایشات
- 46..... 2-2- بررسی‌های فازی و مورفولوژی پودر

فصل سوم: نتایج و بحث

- 48..... 3-1- بررسی ماکروسکوپی پودر
- 48..... 3-2- بررسی‌های فازی (XRD)
- 61..... 3-2- بررسی طیف‌های FT-IR
- 63..... 3-3- بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی

فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

- 71..... 4-1- نتیجه‌گیری
- 72..... 4-2- پیشنهادات
- 73..... مراجع
- 76..... چکیده انگلیسی

فهرست جداول

- جدول (1-2). مقدار آنتالپی و آنتروپی جهت محاسبه انرژی آزاد..... 44
- جدول (2-2). شرایط آزمون‌های مختلف جهت سنتز نانوساختار کلسیم تیتانات..... 46
- جدول (1-3). مقادیر مورد استفاده در رابطه ویلیامسون-هال..... 52
- جدول (2-3). مقایسه مقدار متوسط اندازه دانه محاسبه شده با استفاده از رابطه شرر..... 55
- جدول (3-3). مقایسه مقدار متوسط اندازه دانه محاسبه شده با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال.... 56
- جدول (4-3). مقادیر 2θ ، α ، δ و $\sin^2 \theta$ برای خطوط پراش مربوط مربوط به نمونه CTO-3-90. 58
- جدول (5-3). مقادیر 2θ ، α ، δ و $\sin^2 \theta$ برای خطوط پراش مربوط مربوط به نمونه CTO-3-80. 58
- جدول (6-3). مقادیر 2θ ، α ، δ و $\sin^2 \theta$ برای خطوط پراش مربوط مربوط به نمونه CTO-3-70. 58

فهرست اشکال

- شکل (1-1). ساختمان پروسکایت..... 12
- شکل (2-1). ساختارهای کریستالی کلسیم تیتانات..... 13
- شکل (3-1). نحوه کار آسیاب گلوله‌ای-ارتعاشی و اجزای آن..... 20
- شکل (4-1). شماتیک عملکرد آسیاب گلوله‌ای-ارتعاشی با یک گلوله..... 21
- شکل (5-1). الف) آسیاب نوع SPEX8000 و ب) محفظه کاربید تنگستن به همراه گلوله و واشر جهت آببندی آن..... 22
- شکل (6-1). آسیاب ساینده به همراه بخش‌های مختلف آن، الف) شماتیک و ب) نمونه واقعی..... 22
- شکل (7-1). الف) شماتیکی از آسیاب ساینده افقی و ب) شکل واقعی آسیاب ساینده افقی..... 23
- شکل (8-1). الف) شماتیک عملکرد آسیاب افقی گلوله‌ای غلتان و ب) نمونه‌ای از این نوع آسیاب در ابعاد صنعتی..... 24
- شکل (9-1). طراحی جدید اعمال شده روی آسیاب افقی و محل قرارگیری آهنرباها در آسیاب افقی..... 25
- شکل (10-1). الف) یک نمونه از آسیاب سیاره‌ای مجهز به چهار محفظه و ب) شماتیک عملکرد و نحوه حرکت اجزای آسیاب..... 27
- شکل (11-1). میزان جذب نیتروژن در مخلوط Ti-Al بر حسب زمان آسیابکاری..... 31
- شکل (12-1). تصویری از یک نمونه محفظه مجهز به دستکش به منظور کاهش آلودگی ناشی از هوای اطراف..... 32
- شکل (12-1). الگوی پراش اشعه ایکس (a) مخلوط اکسید کلسیم-آنتاز و (b) اکسید کلسیم-روتایل..... 34
- شکل (13-1). الگوی پراش اشعه ایکس (a) مخلوط هیدروکسید کلسیم-آنتاز و (b) هیدروکسید کلسیم-روتایل..... 35
- شکل (14-1). آنالیز حرارتی، (a) مخلوط اکسید کلسیم-آنتاز و روتایل و (b) هیدروکسید کلسیم-آنتاز و روتایل..... 35
- شکل (15-1). آنالیز XRD، (a) مخلوط فیزیکی پایه روتایل، (b) مخلوط فیزیکی پایه آنتاز، (c) مخلوط آسیابکاری پایه روتایل و (d) مخلوط آسیابکاری پایه آنتاز..... 37
- شکل (16-1). آنالیز XRD از مخلوط پایه آنتاز آسیابکاری شده، (a) عملیات حرارتی در 750°C ، (b) 800°C و (c) 850°C و مخلوط پایه روتایل آسیابکاری شده، (d) عملیات حرارتی در 750°C و (e) 800°C و (f) 850°C 37
- شکل (17-1). آنالیز XRD از مخلوط آسیابکاری شده اکسید کلسیم-روتایل و کربنات کلسیم-روتایل..... 38
- شکل (18-1). آنالیز XRD از مخلوط آسیابکاری شده کربنات کلسیم-روتایل، در شرایطی که در محفظه پس از هر 15 دقیقه باز شده است..... 39
- شکل (19-1). آنالیز TG/DTA از مخلوط پودری کربنات کلسیم و روتایل، (a) آسیابکاری نشده، (b) آسیابکاری شده بدون باز نمودن درب محفظه برای 4 ساعت و (c) آسیابکاری شده برای 4 ساعت و باز نمودن درب محفظه پس از هر 15 دقیقه آسیابکاری..... 39

- شکل (20-1). تصاویر SEM پودر آسیاکاری شده برای 4 ساعت، (a) درب محفظه بسته، (b) درب محفظه بعد از 15 دقیقه باز شده و (c) مخلوط اکسید کلسیم و روتایل..... 40
- شکل (1-2). فلوجارت تهیه کلسیم تیتانات به روش فعال سازی مکانیکی..... 45
- شکل (1-3). الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه های CTO-1-100 و CTO-2-100..... 49
- شکل (2-3). الگوی پراش اشعه ایکس نمونه CTO-3-100..... 51
- شکل (3-3). نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون-هال برای مقادیر جدول (1-3)..... 52
- شکل (4-3). الگوی پراش اشعه ایکس نمونه CTO-3-90..... 53
- شکل (5-3). الگوی پراش اشعه ایکس نمونه CTO-3-80..... 54
- شکل (6-3). الگوی پراش اشعه ایکس نمونه CTO-3-70..... 54
- شکل (7-3). نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه CTO-3-80..... 55
- شکل (8-3). نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون-هال برای نمونه CTO-3-70..... 55
- شکل (9-3). منحنی تغییرات پارامتر شبکه کلسیم تیتانات با افزایش دمای عملیات حرارتی..... 59
- شکل (10-3). الگوی پراش اشعه ایکس نمونه CTO-3-60..... 61
- شکل (10-3). الگوی پراش اشعه ایکس نمونه CTO-3-50..... 61
- شکل (12-3). طیف FT-IR نمونه CTO-3-80..... 62
- شکل (13-3). طیف FT-IR نمونه CTO-3-70..... 63
- شکل (14-3). طیف FT-IR نمونه CTO-3-60..... 63
- شکل (15-3). تصاویر SEM از نمونه CTO-3-80 در بزرگنمایی، الف، ب) 20000 و ج، د) 30000..... 64
- شکل (16-3). آنالیز EDS از نمونه CTO-3-80..... 65
- شکل (17-3). تصاویر SEM از نمونه CTO-3-70 در بزرگنمایی، الف، ب) 20000 و ج، د) 30000..... 67
- شکل (18-3). آنالیز EDS از نمونه CTO-3-70..... 67
- شکل (19-3). آنالیز EDS از نمونه CTO-3-60..... 68
- شکل (20-3). آنالیز EDS از نمونه CTO-3-60..... 69

چکیده

در این پژوهش سنتز نانوساختارهای کلسیم تیتانات به روش فعال‌سازی مکانیکی صورت گرفت. سنتز این ترکیب در دماهای 500، 600، 700، 800، 900 و 1000 °C و زمان 1 ساعت مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر سرعت آسیاب و زمان آسیاکاری در تعیین شرایط بهینه جهت تولید این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت و طبق بررسی‌های صورت گرفته سرعت 300 rpm و زمان 30 ساعت آسیاکاری شرایط بهینه جهت تولید این ترکیب در نظر گرفته شد. از طرفی نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با مقدار 10 به 1 در نظر گرفته شد تا کمترین میزان آلودگی به پودر نهایی وارد شود. پودر نهایی به منظور بررسی فازی، ساختاری و مورفولوژی به ترتیب از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. طبق نتایج در دماهای 700 و 800 °C ترکیب تک فاز کلسیم تیتانات با متوسط اندازه دانه به ترتیب 13 و 23 nm بدست آمد. حضور فاز آنتاز در دماهای کمتر از 700 °C در الگوهای پراش مشاهده شد از طرفی در دماهای بیشتر از 800 °C تبدیل فازی آنتاز باقیمانده در مخلوط پودری به فاز روتایل رخ داده و در الگوهای پراش حضور پیک‌های مربوط به فاز روتایل شناسایی شد. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تایید کننده تشکیل کلسیم تیتانات در دماهای مذکور بوده و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده کروی بودن ذرات و ایجاد آگلومره در پودر بود.

کلمات کلیدی: کلسیم تیتانات، فعال‌سازی مکانیکی، پراش اشعه ایکس، ریزساختار.

نام ساختار پروسکایت بعد از کشف ماده معدنی (مینرال) کلسیم تیتانات با فرمول شیمیایی CaTiO_3 نامگذاری شد. در واقع این ترکیب را می‌توان به عنوان منشاء پیدایش ساختار پروسکایت معرفی کرد. فرمول کلی مواد پروسکایت ABX_3 می‌باشد که A و B به ترتیب نماینده کاتیون‌های فلزایی زمین (کلسیم (Ca)، باریم (Ba)، استرانسیم (Sr) و غیره) و فلزات انتقالی (آهن (Fe)، تیتانیوم (Ti)، نیکل (Ni) و غیره) و X نماینده یون‌های اکسیدی می‌باشند. این ساختار از به اشتراک‌گذاری گوشه‌های هشت وجهی‌های TiO_6 با اتم‌های کلسیم (Ca) که در گوشه‌های سلول واحد قرار می‌گیرند ایجاد می‌شود. از جمله ترکیباتی که با ساختار پروسکایت کریستالی می‌شوند می‌توان به کلسیم تیتانات (CaTiO_3 : CTO) اشاره کرد. ساختار کریستالی و تبدیلات فازی این ترکیب نه تنها در علم مواد بلکه در علوم زمین‌شناسی، فیزیک و شیمی نیز مورد توجه خاصی قرار گرفته است. کلسیم تیتانات معمولاً به عنوان قیاسی برای فازهای فورستریت و فایالیت ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$) که از جمله فازهای غالب در پوسته زمین می‌باشند مورد استفاده قرار می‌گیرد. CTO دارای سه فاز پلی‌مورفیک: مکعبی، تتراگونال و ارترومبیک می‌باشد، در دمایی پایین‌تر از دمای 1380 K به صورت ارترومبیک با گروه فضایی Pbnm بوده، در محدوده دمایی 1380-1500 K ارترومبیک با گروه فضایی Cmc21 و در 1500 K به تتراگونال با گروه فضایی I4/mcm تغییر حالت پیدا می‌کند. کلسیم تیتانات در بالاتر از دمای 1580 K به ساختار مکعبی با گروه فضایی Pm3m تبدیل می‌شود. از دیگر کاربردهای CTO می‌توان به استفاده گسترده آن در سرامیک‌های الکترونیکی اشاره کرد، همچنین می‌توان از آن به عنوان کاتالیزور، به منظور اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌های سبک بهره گرفت. CTO به عنوان اصلی‌ترین ترکیب در ساخت سینراک (سنگی مرکب از مواد مصنوعی که به منظور انهدام مواد پسماند هسته‌ای با تراز رادیواکتیو بالا) می‌باشد، زیرا این ترکیب توانایی تشکیل محلول‌های جامد گسترده‌ای را با فلزات کمیاب زمین داشته که به منظور انهدام پسماندهای هسته‌ای می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. امروزه سرامیک‌های پیشرفته تبدیل به اساسی‌ترین عامل در توسعه مدارهای یکپارچه در صنعت میکروالکترونیک گشته‌اند. در همین راستا در آینده‌ای نه چندان دور، کلسیم تیتانات نیز می‌تواند به عنوان مفیدترین ترکیب برای کاربرد در این زمینه مورد بهره‌برداری قرار گیرد. همچنین بسیاری از بدنه‌های کامپوزیتی مشتق شده از CTO می‌توانند در بسیاری از کاربردها مانند خازن‌ها و رزوناتورها مورد استفاده قرار گیرند. کلسیم تیتانات توسط حرارت دادن مخلوطی از اکسید کلسیم (CaO) و یا کربنات کلسیم (CaCO_3) به همراه دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) در حدود دمای 1650 K تشکیل می‌شود، اما مشکل این فرآیند آن است که بدلیل آنکه تمامی مواد در حالت پایدار می‌باشند تولید ترکیب مذکور به

این روش با مشکل مواجه می‌شود که از جمله این مشکلات می‌توان به، غیریکنواخت بودن نمونه، آلودگی ناخالصی‌ها، انجام فرآیند در دمای بالا، وجود ذرات درشت با اندازه‌های مختلف و توزیع غیریکنواخت اشاره کرد. سنتز به روش آلیاژسازی مکانیکی فرآیندی است که شامل زنجیره‌ای از فرآیندهای شکسته شدن ذرات و جوش سرد بین آنهاست. با شکسته شدن هر ذره سطوح فعال جدیدی ایجاد می‌شوند که آمادگی واکنش شیمیایی را داشته و انرژی لازم برای شروع پیوند شیمیایی بین هر زوج از این سطوح حین برخورد گلوله‌ها تأمین می‌شود. از جمله مزیت‌های این روش می‌توان به، کاهش دمای سینتر و آنیل، کاهش دمای دگرگونی فازی، کاهش دمای تجزیه حرارتی و افزایش واکنش پذیری پودرها اشاره کرد. در اکثر پژوهش‌های انجام شده به منظور سنتز کلسیم تیتانات به روش فعال‌سازی مکانیکی پس از اتمام عملیات آسیاکاری، نمونه تحت عملیات حرارتی در دماهای بالا قرار گرفته است. در این پژوهش سعی شد تا با استفاده از نسبت وزنی گلوله به پودر کم و زمان آسیاکاری مناسب در دماهای پایین و صرف حداقل انرژی، سنتز این ترکیب انجام شود. شواهد نشان دهنده تأثیر مثبت افزایش متغیرهای فرآیند فعال‌سازی مکانیکی همچون سرت و زمان آسیاکاری در انجام این پروسه بود.

فصل اول

مروری بر منابع مطالعاتی

1-1- نانو مواد

نانوفناوری، توانمندی تولید و ساخت مواد، ابزار و سیستم‌های جدید با در دست گرفتن کنترل در مقیاس نانومتری یا همان سطوح اتمی، مولکولی و استفاده از خواصی است که در این سطوح ظاهر می‌شوند. یک نانومتر برابر با یک میلیاردم متر می‌باشد. این اندازه 18000 بار کوچکتر از قطر یک تار موی انسان است. بطور میانگین 3 تا 6 اتم در کنار یکدیگر طولی معادل یک نانومتر را می‌سازند، که این خود به نوع اتم بستگی دارد. بطور کلی، فناوری نانو، گسترش، تولید و استفاده از ابزار و موادی است که ابعادشان در حدود 1-100 nm می‌باشد [1].

فناوری نانو به سه سطح قابل تقسیم است که شامل مواد، ابزارها و سیستم‌ها می‌باشند. موادی که در سطح نانو در این فناوری بکار می‌رود، را نانومواد می‌گویند. ماده نانو ساختار، به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر 100 نانومتر) باشد اطلاق می‌شود. این تعریف به وضوح انواع بسیار زیادی از ساختارها، اعم از ساخته دست بشر یا طبیعت را شامل می‌شود. منظور از یک ماده نانو ساختار، جامدی است که در سراسر بدنه آن انتظام اتمی، کریستال‌های تشکیل دهنده و ترکیب شیمیایی در مقیاس چند نانومتری گسترده شده باشند. در حقیقت این مواد متشکل از کریستال‌ها یا دانه‌های نانومتری هستند که هر کدام از آنها ممکن است از لحاظ ساختار اتمی، جهات کریستالوگرافی یا ترکیب شیمیایی با یکدیگر متفاوت باشند. همه مواد از جمله فلزات، نیمه هادی‌ها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها و پلیمرها در ابعاد نانو می‌توانند وجود داشته باشند. همچنین محدوده فناوری نانو می‌تواند به صورت ذرات بی‌شکل (آمورف)، کریستالی، آلی، غیر آلی و یا به صورت منفرد، مجتمع، پودر، کلوئیدی، سوسپانسیونی یا امولسیونی باشد [1].

1-1-1- خواص نانومواد

با گذر از مقیاس میکرو به نانو، با تغییر برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی روبرو می‌شویم که دو مورد مهم از آنها عبارتند از، افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی. افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد. افزایش سطح، واکنش‌پذیری نانومواد را به شدت افزایش می‌دهد، زیرا تعداد مولکول‌ها یا اتم‌های موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در توده نمونه بسیار زیاد است، بگونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره (Agglomeration) یا کلوخه‌ای شدن دارند. به عنوان مثال در مورد نانوذرات فلزی، به محض

قرارگیری در هوا، به سرعت اکسید می‌شوند. در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانومواد، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدار کننده را بایستی به آنها اضافه کرد که آنها را قادر می‌سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند. البته این خاصیت مزایایی هم در بر دارد. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها می‌باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می‌توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو موثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از این مواد، پیوندهای شیمیایی مستحکم‌تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار شده و استحکام آن به شدت افزایش می‌یابد [2-5].

علاوه بر این، افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می‌شود. تغییر در فاصله بین اتم‌های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات، تاثیر متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می‌دهد. این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه ذوب) تأثیرگذار است. به محض آنکه ذرات به اندازه کافی کوچک شوند، شروع به رفتار مکانیک کوانتومی می‌کنند. خواص نقاط کوانتومی مثالی از این دست است. نقاط کوانتومی کریستال‌هایی در اندازه نانو می‌باشند که از خود نور ساطع می‌کنند. انتشار نور توسط این نقاط در تشخیص پزشکی کاربردهای فراوانی دارد. این نقاط گاهی اتم‌های مصنوعی نامیده می‌شوند. چون الکترون‌های آزاد آنها مشابه الکترون‌های محبوس در اتم‌ها، حالات گسسته و مجازی از انرژی را اشغال می‌کنند. علاوه بر این، کوچکتر بودن ابعاد نانوذرات از طول موج بحرانی نور، آنها را نامرئی و شفاف می‌نماید. این خاصیت باعث شده است تا نانومواد برای مصارفی چون بسته‌بندی، مواد آرایشی و روکش‌ها مناسب باشند. مواد در مقیاس نانو، رفتار کاملاً متفاوت، نامنظم و کنترل نشده‌ای از خود بروز می‌دهند. با کوچکتر شدن ذرات خواص نیز تغییر خواهد کرد. مثلاً فلزات، سخت‌تر و سرامیک نرم‌تر می‌شود [2-5].

1-1-2- دسته‌بندی نانومواد

مواد در مقیاس نانو به دسته‌های زیر قابل تقسیم می‌باشند:

1- نانولایه‌ها

2- نانوخوشه‌ها یا نانوذرات

3- نانوکامپوزیت‌ها

4- نانولوله‌ها

5- نانوکریستال‌ها یا نانوساختارها [1]

1-1-3- تاریخچه نانوذرات

نانوذرات از زمان‌های بسیار دور مورد استفاده قرار می‌گرفتند. شاید اولین استفاده آنها در لعاب‌های چینی و سرامیک‌های تزئینی سلسله‌های ابتدایی چین بوده است (قرن 4 و 5). در یک جام رومی موسوم به جام لیکرگوس از نانوذرات طلا استفاده شده است تا رنگ‌های متفاوتی از جام بر حسب نحوه تابش نور (از جلو یا عقب) پدید آید. البته علت چنین اثراتی برای سازندگان آنها ناشناخته بوده است. کربن سیاه مشهورترین مثال از یک ماده نانوذره‌ای است که ده‌ها سال بطور انبوه تولید شده است. حدود 1/5 میلیون تن از این ماده در هر سال تولید می‌شود. البته نانوفناوری راهی برای استفاده آگاهانه و آزادانه از طبیعت نانومقیاس ماده است و کربن‌های سیاه مرسوم نمی‌توانند برچسب نانوفناوری را به خود بگیرند. با این حال قابلیت‌های تولید و آنالیز جدید در مقیاس نانو و پیشرفت‌های ایجاد شده در درک نظری رفتار نانومواد (که قطعاً به معنای نانوفناوری است) می‌تواند به صنعت کربن سیاه کمک نماید. گذشته از نانوذرات کربن موجود در تایرها، در دهه 1930 برای اولین بار روش‌های فرآوری فاز بخار جهت تولید نانوذرات بلوری مورد استفاده قرار گرفته شد [4].

1-1-4- دسته‌بندی نانوذرات

نانوذرات به دو دسته فلزی و غیرفلزی تقسیم می‌شوند. نانوذرات فلزی واکنش‌پذیری و فعالیت بالایی دارند و منجر به آلوده شدن آن حین تولید به ناخالصی‌ها می‌شود. نانوذرات غیرفلزی که بخاطر سازگاری با محیط‌های بیو، در بهداشت و درمان، تصفیه آب‌ها از باکتری‌ها و میکروارگانیسم‌ها و در شیمی سبز، بطور کلی کاربرد بیشتری پیدا کرده است [5].

1-1-5- نانوذرات مورد استفاده در حال حاضر

نانوذرات در دو فرم پودر خشک یا معلق در مایع (سوسپانسیون)، به صورت تجاری موجود می‌باشند. ترکیب دوم (سوسپانسیون)، به صورت ترکیب نانوذرات با یک مایع آلی یا آبی در بازار ارائه می‌شود. در این حالت ممکن است لازم باشد برای بدست آوردن ذرات تعلیق شده پایدار و یکنواخت، از اضافه شونده‌های شیمیایی (معرف سطح و تعلیق‌کننده‌ها) استفاده شود. در پروسه‌های بعدی، پودرهای نانو و محلول‌های آن، برای تولید پوشش، اجزا یا وسایلی که قابل تولید بوسیله مواد خام نیستند، استفاده می‌شود. در حال حاضر، مهمترین و بیشترین مواد نانوپودر که مورد استفاده قرار می‌گیرند، اکسیدهای

فلزات ساده هستند، مثل سیلیکا (SiO_2)، تیتانیا (TiO_2)، آلومینا (Al_2O_3)، اکسید آهن (Fe_2O_3)، اکسید روی (ZnO)، زیرکونیا (ZrO_2) و سریا (CeO_2). همچنین، اهمیت مخلوط اکسیدها مثل اکسید قلع ایندیم (ITO) و اکسید قلع-آنتیموان ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ یا ATO) در حال افزایش است [6].

اکسید آهن و سیلیکا جزء آن دسته از اکسیدهایی هستند که استفاده از آن سابقه بیشتری دارد. در حالیکه اکسیدهای نانوکریستالی تیتانیا، اکسید روی، سریا و ITO اخیراً وارد بازار شده‌اند. استفاده از انواع دیگر نانوذرات، شامل اکسیدهای پیچیده مختلف، فلزات، نیمه هادی‌ها و سرامیک‌های غیراکسیدی نیز در بسیاری از شرکت‌ها در حال گسترش است. به استثنای اکسیدهای نیمه هادی مثل تیتانیا و ITO، نانوکریستال‌های نیمه هادی هنوز بطور وسیع در کاربردهای تجاری مورد استفاده قرار نمی‌گیرند [6].

1-1-6- خواص مواد نانو ساختار

خواص مواد بطور قابل ملاحظه‌ای تابع ابعاد ساختار داخلی آنها می‌باشد. خواص مواد نانو ساختار بستگی به سه عامل مهم دارد که عبارتند از:

- 1- اندازه دانه‌ها یا فازهای تشکیل دهنده ماده
- 2- ساختار یا طبیعت فصل مشترک‌های موجود در آن شامل مرزدانه‌ها و فصل مشترک‌های بین فازی
- 3- ترکیب شیمیایی ماده

هرچند در برخی از موارد ممکن است تنها یکی از عوامل فوق نقش غالب در تعیین خواص ماده نانو ساختار را به عهده داشته باشد. در روش‌های مختلف تولید با کنترل متغیرهای فرآیند می‌توان کم و بیش این سه عامل را کنترل نموده و به خواص مورد نظر دست یافت. اما میزان توانایی کنترل این عوامل در همه روش‌های تولید یکسان نمی‌باشد. مواد نانو ساختار دارای این ویژگی مهم می‌باشند که فصل مشترک وسیعی در ساختار آنها وجود دارد و به این ترتیب کسر قابل ملاحظه‌ای از اتم‌ها در فصل مشترک‌ها قرار می‌گیرند. برای مثال در یک ماده نانوکریستال چنانچه دانه‌ها کروی و یا مکعبی با اندازه دانه d در نظر گرفته شوند نسبت سطح به حجم $6/d$ خواهد بود. با منظور نمودن ضخامت مرزدانه (δ) و در نظر گرفتن این واقعیت که هر مرزدانه بین دو دانه مجاور مشترک می‌باشد، درصد اتم‌هایی که در مرزدانه قرار می‌گیرند (X_b) از رابطه 1-1 تعیین می‌شود [7-9].

$$(1-1)$$

$$X_b = \frac{3\delta}{d} \times 100$$

اصولا با کاهش اندازه دانه‌ها کسری از اتم‌هایی که در مرزدانه‌ها قرار می‌گیرند با نرخ زیادی افزایش می‌یابد. بطوریکه در اندازه دانه 5 nm درصد اتم‌های موجود در مرزدانه‌ها با ضخامت 0/5 نانومتر 50 درصد می‌باشد. چنانچه ضخامت مرزدانه 1 nm در نظر گرفته شود 80 درصد اتم‌ها در مرز دانه‌ها قرار می‌گیرند. لذا پیش‌بینی می‌شود که در این حالت خواص ماده نانوکریستال به مقدار زیادی تحت تاثیر خواص مرزدانه‌ها قرار داشته باشد [8].

1-1-7- خواص فیزیکی مواد نانوساختار

1-1-7-1- ضریب دیفوزیون

مرزدانه‌ها و فصل مشترک‌های بین فازی به علت آرایش اتمی بازتر به عنوان مسیرهای دیفوزیون سریع در مواد پلی‌کریستال شناخته می‌شوند. بطوریکه انرژی اکتیواسیون دیفوزیون اتم‌ها از طریق مرزدانه‌ها در حدود نصف انرژی اکتیواسیون دیفوزیون آنها در داخل شبکه (از میان خود دانه‌ها) می‌باشد. تفاوت نرخ دیفوزیون در مرزدانه‌ها با خود دانه به خصوص در درجه حرارت‌های پایین اهمیت پیدا می‌کند. ضریب دیفوزیون با درجه حرارت به صورت تابع نمایی آرنیوسی تغییر می‌کند [9].

$$(2-1)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

در رابطه بالا D ضریب دیفوزیون، D_0 ضریب ثابت، Q انرژی اکتیواسیون دیفوزیون، T درجه حرارت (بر حسب کلوین) و R ثابت گازها می‌باشد. در مواد میکروکریستال سهم مرزدانه در کل دیفوزیون ناچیز است. اما در مواد نانوکریستال که مقدار زیادی مرزدانه وجود دارد پیش‌بینی می‌شود که نرخ دیفوزیون در مقایسه با مواد میکروکریستال به مقدار قابل ملاحظه‌ای بیشتر باشد [10].

1-1-7-2- ضریب انبساط حرارتی

نتایج ضد و نقیضی در خصوص تاثیر کاهش اندازه دانه‌ها بر روی ضریب انبساط حرارتی مواد گزارش شده است. اصولا بدلیل اینکه کسر بالایی از یک نانوساختار را مرزدانه‌ها تشکیل می‌دهند

انتظار می‌رود که ضریب انبساط حرارتی در نانوساختارها بیشتر باشد. نتایج اندازه‌گیری‌های انجام شده بر روی چندین فلز و آلیاژهای نانوکریستال این پیش‌بینی را تایید می‌کند. برای مثال گزارش شده است که ضریب انبساط حرارتی مس با اندازه دانه 8 nm در محدوده دمای 110 تا 293 درجه کلوین در حدود دو برابر نمونه مس تک کریستال می‌باشد [11].

1-1-7-3- مقاومت الکتریکی

در مواد نانوکریستال، همانند مواد میکروکریستال، مقاومت الکتریکی ویژه با افزایش درجه حرارت افزایش می‌یابد. اما این افزایش با کاهش اندازه دانه‌ها با نرخ بالاتری رخ می‌دهد. همچنین در یک درجه حرارت ثابت با کاهش اندازه دانه‌ها مقاومت الکتریکی ویژه به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. بدلیل بی‌نظمی آرایش اتم‌ها در مرزدانه‌ها الکترون در مسیر عبور خود از میان مرزدانه‌ها پراکنده شده که این خود افزایش مقاومت الکتریکی ماده را بدنبال دارد. بدیهی است که با کاهش اندازه دانه‌ها و به عبارت دیگر افزایش مساحت مرزدانه‌ها پراکندگی الکترون‌ها و در نتیجه مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد [11].

1-1-7-4- خواص مغناطیسی

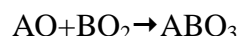
خواص مغناطیسی مواد نانوساختار یکی از پیچیده‌ترین خواص این مواد است و اطلاعات در این مورد محدود است. خواص فرومغناطیسی تمام مواد با تغییر فاصله بین اتم‌ها تغییر می‌کند. به همین دلیل ضریب مغناطش اشباع و دمای انتقال فرومغناطیس مواد نانوساختار در مقایسه با مواد معمولی به مقدار قابل توجهی کمتر است. به عنوان نمونه، از طریق متبلور ساختن فاز آمورف در آلیاژهای نانوساختار پایه آهن که در حین انجماد سریع تشکیل شده‌اند، می‌توان به خواص مغناطیسی جالبی دست یافت. با توجه به این موضوع فعالیت‌های زیادی به منظور ارتقاء خواص مغناطیس نرم آلیاژهای نانوساختار انجام گرفته است. از آنجاییکه این مواد دارای دانه‌های بسیار ریز آهن آلفا در یک زمینه آمورف می‌باشند به آنها Finement می‌گویند. روش‌های تولید دیگر غیر از متبلورسازی، نظیر آلیاژسازی مکانیکی (بدلیل اینکه باعث ایجاد کرنش‌های داخلی در ماده می‌گردند) روش مناسبی برای تولید آلیاژهای مغناطیسی نرم نیستند. ریزساختار مغناطیسی آهن نانوساختار با آهن آمورف یا پلی‌کریستال متفاوت می‌باشد. در مواد پلی‌کریستال و آلیاژهای آمورف حوزه‌های فرومغناطیسی توسط دیواره این حوزه‌ها از هم جدا شده‌اند در حالیکه در آهن نانوساختار، ساختار حوزه‌ای وجود ندارد. به عبارت دیگر هر دانه در آهن نانوساختار خود یک حوزه فرومغناطیس مجزا است. مشخصه دیگری که

مواد نانو ساختار از خود نشان می‌دهند اثر مگنتوکالوریک نامیده می‌شود. اگر یک ماده که دارای ذرات با خاصیت مغناطیسی کم در یک زمینه غیر مغناطیسی یا مغناطیسی بسیار ضعیف باشد، در یک میدان مغناطیسی قرار گیرد اسپین‌های مغناطیسی ذرات در جهت میدان قرار می‌گیرند. این افزایش در نظم مغناطیسی با کاهش در میزان آنتروپی ماده همراه خواهد بود. اگر این فرآیند به صورت آدیاباتیک انجام شود (یعنی تبادل حرارتی با محیط اطراف نداشته باشد) کاهش در آنتروپی اسپینی با افزایش آنتروپی شبکه جبران می‌شود و بنابراین دمای نمونه افزایش می‌یابد. این افزایش دما اصطلاحاً اثر مگنتوکالوریک نامیده می‌شود و یک فرآیند برگشت‌پذیر است، به این صورت که با حذف میدان مغناطیسی دمای نمونه کاهش می‌یابد [11-15].

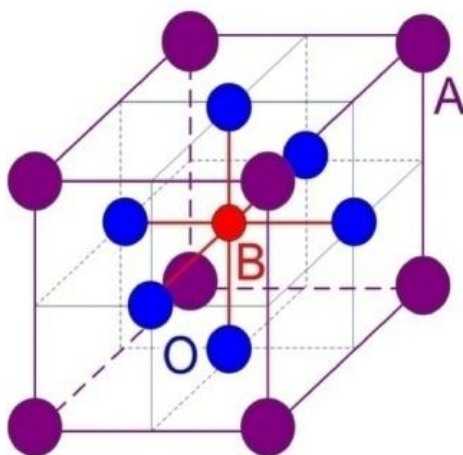
2-1- ساختمان پروسکایت (ABO_3)

این ساختار از ترکیب دو اکسید (AO ، BO_2) دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی تشکیل می‌شود که واکنش مربوط به صورت رابطه زیر می‌باشد:

$$(3-1)$$



شکل 1-1 نشان دهنده ساختمان پروسکایت مکعبی می‌باشد.



شکل (1-1). ساختمان پروسکایت [16].

انواع پروسکایت‌ها عبارتند از: