

به نام خدای خوبم



دانشکده فیزیک

گرایش نانوفیزیک

عنوان:

بررسی روشهای صنعتی سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی

مرضیه گلی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

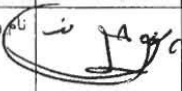
دانشکده : فیزیک

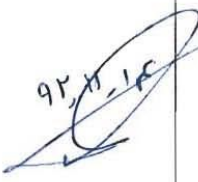
گروه : فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مرضیه گلی

تحت عنوان: بررسی روشهای صنعتی سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۱۴ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه بسیار مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر حمید هراتی زاده
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
			نام و نام خانوادگی : دکتر محمدباقر رحمانی
			نام و نام خانوادگی : دکتر سید ایمان حسینی
	نام و نام خانوادگی : دکتر مجتبی هاشم زاده		نام و نام خانوادگی :
 ۹۲.۱۱.۱۴			نام و نام خانوادگی :

برای دست‌های زحمت‌کش پدرم

و

چشمان مهربان مادرم

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس و درود پروردگار یکتا را، خدایی را که لطف بی کرانش همواره شامل حال بندگان و از جمله بنده حقیر بوده است. بی شک انجام این تحقیق بدون همراهی بزرگوارانی که همواره در طی مسیر مرا یاری نمودند، میسر نبود. در این راه خود را مدیون استاد عزیز و گرانقدرم جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده می دانم که علم و اخلاق را به من آموخت و بسیار خوشحالم که افتخار شاگردی ایشان را در این مرحله از زندگی داشته‌ام. از همکاری و مساعدت کارمندان محترم دانشکده فیزیک (خصوصاً سرکار خانم عرب، آقایان صفری و مهندس عسگری) و جناب آقای مهندس کبیریان در آزمایشگاه جذب اتمی و به‌ویژه سرکار خانم نورورزی در مدیریت خوابگاه خواهران تشکر و قدردانی می‌نمایم.

قدردانی می‌کنم از پدر و مادر گرانقدرم که سایه پر مهر و دعای خیرشان همواره آرامش‌بخش لحظات نگرانی و سخت زندگی من بوده‌است. از خانواده بزرگوارم به ویژه برادران عزیزم عباس و مجتبی و خواهران مهربانم زینب، زهرا، فاطمه، طیبه، عاطفه و خانواده شان، به خاطر تمامی زحماتی که متقبل شدند تشکر می‌کنم. از دوستان خوبم خانم‌ها محمدیان، حسین نیا، جلیلی ایزدی، نجفی، حسینیان، مشکوه و آقایان قزلو، ملکان، محمدیان، قرشی، مددی و ظفری و به‌علاوه از دوست عزیزم اعظم اشرفیان به خاطر تشویق و حمایتش که حضور گرمش را در کنارم نمونه بارز لطف خداوندگار می‌دانم، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

مرضیه گلی

بهمن ۱۳۹۲

تعهد نامه

اینجانب **مرضیه گلی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانوفیزیک** دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "**بررسی روش‌های صنعتی سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی**" تحت راهنمایی **دکتر حمید هراتی زاده** متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه

چکیده

از مهم‌ترین و پرکاربردترین نانو مواد، نانوساختارهای اکسید فلزی می باشد. این مواد با توجه به کاربردهای وسیعی که در بسیاری از صنایع دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. علاوه بر این نانوساختارهای اکسید فلزی کاربردهای ارزشمندی در صنایع لاستیک، پزشکی، آرایشی و بهداشتی و... دارند. به دلیل کاربردهای زیادی که این نانوساختارها در صنعت دارند بایستی روش‌های مقرون بصره و ارزان قیمت برای تولید این نانوساختارها توسعه داده شود. در این میان روش‌های متعددی جهت سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی پیشنهاد شده است که عمدتاً روش‌هایی پرهزینه و نیازمند به مواد اولیه گران قیمت و تجهیزات پیچیده می‌باشند بنابراین تعداد خیلی کمی از آنها کاربردهای تجاری دارند بنابراین از دیدگاه اقتصادی جهت تولید نانوساختارها مناسب نیستند.

هدف این پایان نامه ارائه روشی نیمه صنعتی و نسبتاً ارزان قیمت با امکانات موجود که عمدتاً در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود طراحی و ساخته شده است، برای تولید نانوساختارهای اکسید فلزی می‌باشد.

نانوساختارهای اکسید مس به دو روش اکسیداسیون حرارتی و تخلیه الکتریکی در محیط مایع و نانوساختارهای اکسید روی به روش تخلیه الکتریکی در محیط مایع انجام شده است که روش‌هایی ساده و مقرون بصره می‌باشد که نیازی به تجهیزات آزمایشگاهی پیچیده ندارد و مواد اولیه ارزان قیمت در این روش‌ها استفاده شده است. از نکات بارز این روش‌ها در عین سادگی و ارزان قیمت بودن، وجود پارامترها و عوامل مؤثر زیادی بر سیستم سنتز می‌باشد.

در این میان می‌توان در روش اکسیداسیون حرارتی پارامترهایی همچون دما و زمان اکسیداسیون را نام برد و در روش تخلیه الکتریکی در محیط مایع می‌توان پارامترهای فاصله بین الکترودها، ولتاژ، جریان AC و DC، شرایط محیطی سنتز، قطر الکترودها و نحوه قرار گرفتن الکترودها را نام برد که

هر یک از آن‌ها را در حد امکانات موجود مورد مطالعه قرار گرفته است. تغییر سیستماتیک هر یک از این عوامل، سبب ایجاد نانوساختارهای اکسید فلزی با ساختارهای مختلف و نرخ تولید متفاوت گردید که در بخش‌هایی از این پایان نامه چگونگی تأثیر هر یک از این عوامل بر خواص ساختاری و میزان تولید ارائه شده است.

جهت مشخصه یابی نانوساختارها از آنالیزهای مختلفی شامل پراش اشعه ایکس، پراکندگی دینامیکی نور، میکروسکوپ الکترونی روبشی و فلوئورسانس اشعه ایکس استفاده شده است.

کلمات کلیدی : نانوساختارهای اکسید فلزی، اکسیداسیون حرارتی، تخلیه الکتریکی، تولید انبوه

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1. **M.Goli** , H.Haratizadeh “ Investigation of Industrial Methods for Synthesis of Copper Oxide Nanostructures , International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2013) , Izmir-Turkey between September 3-6, 2013, Oral Presentation
2. **M.Goli** , H.Haratizadeh “Copper Oxide Nanostructures Synthesized by Using of Arc Discharge Method” 16th Iranian Physical Chemistry Conference University Of Mazandaran, Babolsar, Iran, 29-31 Oct.2013, Poster Presentation
3. **M.Goli** , H.Haratizadeh “Effect of Oxidation Time on The Formation of Copper Oxide Nanostructures” 16th Iranian Physical Chemistry Conference University Of Mazandaran, Babolsar, Iran, 29-31 Oct.2013, Poster Presentation
4. **M.Goli** , H.Haratizadeh “Investigation of Industrial Methods for Synthesis of Copper Oxide Nanostructures , Submitted to Journal of Nanomaterials,

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
افصل اول : آشنایی با نانوساختارهای اکسید فلزی و کاربردهای صنعتی آن ۱	
۱-۱ مقدمه ای بر نانوساختارها..... ۲	
۱-۲ نانوساختارهای اکسید فلزی و کاربردهای آن..... ۳	
• کاتالیز :..... ۶	
• جاذب : ۶	
• حسگرهای گازی ۷	
۱-۳ اهمیت تولید انبوه نانوساختارهای اکسید فلزی ۷	
۲ فصل دوم روش های سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی..... ۹	
۱-۲ سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی..... ۱۰	
۲-۲ روش اکسیداسیون حرارتی..... ۱۱	
۲-۲-۱ مکانیسم اکسیداسیون ۱۲	
۲-۲-۲ انرژی آزاد گیبس ۱۷	
۲-۲-۳ نمودار الینگام ۲۰	
۲-۲-۴ مکانیسم رشد نانوسیمهای اکسید فلزی..... ۲۱	
۲-۳ روش تخلیه قوس الکتریکی..... ۲۷	
۲-۳-۱ تقسیم بندی تخلیه الکتریکی ۲۹	

۲-۳-۲ مشخصات ولتاژ - جریان در تخلیه الکتریکی ۳۲

۲-۳-۳ پلاسمای قوس الکتریکی ۳۶

۲-۳-۴ ساز و کار فرآیند تخلیه قوس الکتریکی ۳۷

فصل سوم مروری بر مقالات و پژوهش‌های انجام شده ۴۱

۳-۱-۱ تحقیقات صورت گرفته در زمینه سنتز نانوساختارهای اکسید مس ۴۲

۳-۱-۲ سنتز و مشخصه یابی نانوگل های اکسید مس به روش هیدروترمال داخلی

مایکروویو ۴۲

۳-۱-۳ سنتز ، مکانیزم رشد و خواص حسگری نانوسیم‌های CuO در مقیاس‌های

بزرگ ۴۳

۳-۱-۴ تولید نانوسیم‌های اکسید مس به روش اکسیداسیون حرارتی ۴۴

۳-۱-۴ مشخصه یابی مقطع عرضی نانوسیم‌های اکسید مس رشد یافته به وسیله روش

اکسیداسیون حرارتی ۴۶

۳-۲ تحقیقات صورت گرفته در زمینه سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی به روش تخلیه

الکتریکی ۴۸

۳-۲-۱ نانوساختارهای کربنی ۴۹

۳-۲-۲ سنتز نانو ساختارهای اکسید روی به روش تخلیه قوس الکتریکی در آب ۴۹

۳-۲-۳ بررسی سنتز نانوذرات طلا و نقره به روش تخلیه قوس الکتریکی در آب مقطر ... ۵۰

فصل چهارم بررسی روش‌های صنعتی سنتز نانوساختارهای CuO و مقایسه

نرخ تولید ۵۳

۴-۱ خواص و کاربردهای صنعتی اکسید مس.....	۵۴
۴-۲ اکسیداسیون حرارتی.....	۵۵
۴-۲-۱ کوره الکتریکی ۱۱۰۰ درجه	۵۶
۴-۳ نتایج سنتز به روش اکسیداسیون حرارتی	۵۶
۴-۳-۱ بررسی اثر دمای اکسیداسیون.....	۵۸
۴-۳-۲ بررسی اثر زمان اکسیداسیون	۶۴
۴-۴ تخلیه الکتریکی در مایعات.....	۶۹
۴-۴-۱ ساخت راکتور	۷۰
۴-۵ نتایج سنتز به روش تخلیه الکتریکی در مایعات.....	۷۱
۴-۵-۱ تأثیر جریان AC و DC بر فرآیند سنتز	۷۲
۴-۵-۲ بررسی اثر ولتاژ	۷۵
۴-۵-۳ بررسی اثر فاصله ی بین الکترودها.....	۷۶
۴-۵-۴ بررسی شرایط محیطی در فرآیند سنتز CuO.....	۸۰
۴-۵-۵ بررسی اثر قطر الکترودها در میزان تولید نانوساختارهای CuO	۸۳
۴-۵-۶ نحوه قرار گرفتن الکترودها در میزان تولید نانوساختارهای CuO	۸۵
۴-۶ سنتز نانوساختارهای اکسید مس به روش تخلیه قوس الکتریکی.....	۸۸
۴-۷ نتایج حاصل از طیف سنجی XRF.....	۸۹
۴-۸ نتایج حاصل از آنالیز اندازه ذرات (Particle Size Analyzer).....	۹۲
۴-۹ خلاصه فصل	۹۲

فصل پنجم بررسی روش‌های صنعتی سنتز نانوساختارهای ZnO و مقایسه نرخ

تولید.....	۹۵
۱-۵ خواص و کاربردهای صنعتی اکسید روی.....	۹۶
۲-۵ نتایج سنتز نانوساختارهای اکسید روی به روش تخلیه قوس الکتریکی در	
مایعات.....	۹۸
۱-۲-۵ بررسی اثر فاصله ی بین الکترودها.....	۹۹
۲-۲-۵ بررسی اثر ولتاژ.....	۱۰۳
۳-۲-۵ بررسی شرایط محیطی در فرآیند سنتز ZnO.....	۱۰۴
۴-۲-۵ بررسی نحوه قرارگرفتن الکترودها در میزان تولید نانوساختارهای ZnO.....	۱۰۷
۳-۵ سنتز نانوساختارهای اکسید روی به روش تخلیه قوس الکتریکی.....	۱۰۹
۴-۵ نتایج حاصل از طیف سنجی XRF.....	۱۱۰
۵-۵ نتایج حاصل از آنالیز پراکندگی نور (DLS).....	۱۱۱
۶-۵ خلاصه فصل.....	۱۱۲
۷-۵ بحث و نتیجه گیری.....	۱۱۳
۸-۵ چشم انداز آینده.....	۱۱۴
منابع.....	۱۱۴

فهرست شکل‌ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۲: تشکیل لایه اکسیدی بر روی فلز [۱۱].....	۱۲
شکل ۲-۲: تصویر شماتیک فصل مشترک فلز- اکسید و اکسید- اکسیژن [۱۲].....	۱۴
شکل ۳-۲: نمودار شماتیک از ۴ مکانیسم ممکن جهت انتقال یون‌ها در واکنش اکسیداسیون (a) انتقال یون‌های اکسیژن از طریق مکانیسم درون شبکه اکسیژن (b) انتقال یون‌های اکسیژن بوسیله مکانیسم تهی‌جای اکسیژن (c) انتقال یون‌های فلزی توسط مکانیسم درون شبکه فلز (d) انتقال یون‌های فلز توسط مکانیسم تهی‌جای فلز [۱۲].....	۱۶
شکل ۴-۲: انطباق ΔG^0 بر حسب دمای اکسیداسیون و فشار اکسیژن در رابطه‌ی	
..... [۱۲] $\Delta G_0 = RT \ln PO_2$	۲۱
شکل ۵-۲: نمودار الینگام برای برخی فلزات [۱۲].....	۲۱
شکل ۶-۲: مدل جوانه زنی اکسید فلزی (a) غیرواکنشی (b) واکنش‌پذیر (c) نمودار ΔG_N وابسته به r [۱۲-۱۳].....	۲۴
شکل ۷-۲: تصویر شماتیک ۴ مرحله مکانیسم رشد نانوسیم‌های اکسید فلزی [۱۲].....	۲۶
شکل ۸-۲: تقسیم بندی تخلیه الکتریکی.....	۲۹
شکل ۹-۲: نواحی مختلف تخلیه الکتریکی.....	۳۰
شکل ۱۰-۲: منحنی مشخصه جریان- ولتاژ در تخلیه الکتریکی.....	۳۳
شکل ۱۱-۲: تصویر نقطه کاتدی و میکرو ذرات به وجود آمده ناشی از فشار ستون پلاسما.....	۳۶
شکل ۱۲-۲: تشکیل پلاسما و جوانه زنی اولیه نانوذرات.....	۳۹
شکل ۱۳-۲: نمای کلی مراحل چگالش و رشد نانوساختارها در محیط آب [۱۸].....	۴۰
شکل ۱-۳: تصویر SEM نانوگل‌های خاردار اکسید مس [۱۹].....	۴۳

- شکل ۳-۲: نانوسیم‌های رشد یافته در زمان ۷۲ ساعت در دماهای (a) 400°C ، (b) 430°C ، (c) 470°C ، (d) 450°C ۴۴
- شکل ۳-۳: تصاویر SEM دمای 400°C در زمان‌های ۵، ۲۰، ۴۰ و ۸ ساعت ۴۵
- شکل ۳-۴: تصاویر SEM در دماهای متفاوت (a) 300°C ، (b، c) 500°C در ۸ ساعت و (d) ۴۵
- شکل ۳-۵: طیف XRD ورقه مس و ورقه‌های مس در دماهای 300°C و 400°C و 500°C ۴۶
- شکل ۳-۶: تصاویر SEM نانوسیم‌ها در دماهای ۴۷
- (A) 300°C ، (B) 400°C ، (C) 500°C ، (D) 600°C ، (E) 700°C ، (F) 800°C در زمان ۲ ساعت ۴۷
- شکل ۳-۷: آنالیز DLS نمونه‌های سنتز شده در جریان‌های ۱۵، ۱۰، ۵، ۱ آمپر ۴۹
- شکل ۳-۸: تصاویر SEM نانوذرات (A) نقره، (B) طلا ۵۰
- شکل ۴-۱: کوره الکتریکی ساخت شرکت نانوشات ۵۶
- شکل ۴-۲: فویل مس بعد از اکسیداسیون ۵۸
- شکل ۴-۳: طیف XRD مربوط به نمونه‌های k_1 : 200°C ، k_2 : 400°C ، k_3 : 500°C ۵۹
- شکل ۴-۴: طیف XRD مربوط به نمونه‌های k_4 : 600°C ، k_5 : 700°C ۶۰
- شکل ۴-۵: طیف XRD مربوط به نمونه k_6 ۶۰
- شکل ۴-۶: تصاویر SEM نمونه‌ی K_2 (400°C) ۶۱
- شکل ۴-۷: تصاویر SEM نمونه‌ی K_4 (600°C) ۶۲
- شکل ۴-۸: تصاویر SEM نمونه‌ی K_5 (700°C) ۶۳
- شکل ۴-۹: تصاویر SEM نمونه‌ی K_6 (800°C) ۶۳
- شکل ۴-۱۰: طیف XRD مربوط به نمونه‌های S_1 (۴ ساعت، S_2 (۱۲ ساعت، S_3 (۱۸ ساعت ۶۶
- شکل ۴-۱۱: طیف XRD نمونه‌های S_4 و S_5 ۶۶
- شکل ۴-۱۲: تصویر SEM از مقطع عرضی نمونه S_5 ۶۷

- شکل ۴-۱۳ : تصاویر SEM نانوسیم های سنتز شده در نمونه S₅ ۶۷
- شکل ۴-۱۴ : نمای کلی مکانیزم رشد نانوسیمهای CuO ۶۸
- شکل ۴-۱۵ : طرحواره راکتور ساخته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود ۷۰
- شکل ۴-۱۶ : الف) نمونه سنتز شده با جریان DC ب) نمونه سنتز شده با جریان AC ۷۳
- شکل ۴-۱۷ : طیف XRD نمونه سنتز شده با منبع جریان AC ۷۴
- شکل ۴-۱۸ : طیف XRD نمونه سنتز شده با منبع جریان DC ۷۴
- شکل ۴-۱۹ : طیف XRD نمونه های V₁ ، V₂ ، V₃ ۷۶
- شکل ۴-۲۰ : طیف XRD نمونه های D₁ ، D₂ ، D₃ ، D₄ ۷۸
- شکل ۴-۲۱ : تصاویر SEM نمونه های سنتز شده در فواصل مختلف الف) ۷mm ب) ۵mm
- پ) ۳mm ت) ۱mm ۷۸
- شکل ۴-۲۲ : زنجیره مولکول های آب ۷۹
- شکل ۴-۲۳ : مکانیزم تشکیل نانو گل های اکسید مس در مقایسه با گل های خاردار ۷۹
- شکل ۴-۲۴ : طیف XRD مربوط به نمونه ی N₁ : A قبل از شستشو ، B) پس از شستشو .. ۸۱
- شکل ۴-۲۵ : طیف XRD مربوط به نمونه ی N₂ : A قبل از شستشو ، B) پس از شستشو . ۸۱
- شکل ۴-۲۶ : طیف XRD مربوط به نمونه های N₃ : A قبل از شستشو ، B) پس از شستشو ۸۲
- شکل ۴-۲۷ : طیف XRD نمونه G₁ : اکسید مس سنتز شده با الکتروود به قطر ۲ میلی متر... ۸۳
- شکل ۴-۲۸ : طیف XRD نمونه G₂ : اکسید مس سنتز شده با الکتروود به قطر ۸ میلی متر.... ۸۴
- شکل ۴-۲۹ : طیف XRD نمونه T₁ ۸۶
- شکل ۴-۳۰ : طیف XRD نمونه T₂ الف) بدون بازپخت ب) بازپخت در دمای ۴۰۰°C ۸۷
- شکل ۴-۳۱ : طیف XRD نمونه T₃ الف) بدون بازپخت ب) بازپخت در دمای ۴۰۰°C ۸۷
- شکل ۴-۳۲ : طیف XRD نمونه های سنتز شده در روش قوس الکتریکی ۸۹
- شکل ۴-۳۳ : نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه T₃ قبل از بازپخت ۹۰

- شکل ۴-۳۴ : نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه T_3 پس از بازپخت ۹۱
- شکل ۴-۳۵ : نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه G_2 ۹۱
- شکل ۴-۳۶ : نمودار اندازه توزیع ذرات نانوساختارهای CuO ۹۲
- شکل ۵-۱ : انواع ساختارهای گزارش شده در مورد اکسید روی ۹۶
- شکل ۵-۲ : ساختار متقارن غیرمرکزی در اکسید روی و بروز خاصیت پیزوالکتریک ۹۷
- شکل ۵-۳ : طیف XRD نمونه های D_{1z} ، D_{2z} ، D_{3z} و D_{4z} ۱۰۰
- شکل ۵-۴ : تصاویر SEM نانوجل های اکسید روی سنتز شده در فاصله ی ۷ میلی متر ۱۰۱
- شکل ۵-۵ : تصاویر SEM نانوذرات اکسید روی سنتز شده در فاصله ی ۵ میلی متر ۱۰۱
- شکل ۵-۶ : تصاویر SEM نانوذرات اکسید روی سنتز شده در فاصله ی ۳ میلی متر ۱۰۱
- شکل ۵-۷ : تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی سنتز شده در فاصله ی ۱ میلی متر ... ۱۰۲
- شکل ۵-۸ : طیف XRD نمونه های ZnO در ولتاژهای مختلف ۱۰۴
- شکل ۵-۹ : طیف XRD مربوط به نمونه ی N_{1z} (A) قبل از شستشو ، (B) پس از شستشو . ۱۰۵
- شکل ۵-۱۰ : طیف XRD مربوط به نمونه ی N_{2z} (A) قبل از شستشو ، (B) پس از شستشو ۱۰۶
- شکل ۵-۱۱ : تصاویر SEM نانومیله های اکسید روی نمونه N_{1z} ۱۰۶
- شکل ۵-۱۲ : تصاویر SEM نانو ذرات اکسید روی نمونه N_{2z} ۱۰۶
- شکل ۵-۱۳ : تصویر الکترودهای Zn قبل و بعد از تخلیه الکتریکی ۱۰۸
- شکل ۵-۱۴ : طیف پراش پرتو ایکس نمونه T_{1z} ۱۰۸
- شکل ۵-۱۵ : طیف پراش پرتو ایکس نمونه T_{2z} ۱۰۸
- شکل ۵-۱۶ : طیف XRD نمونههای A_{1z} و A_{2z} ۱۱۰
- شکل ۵-۱۷ : نمودار مربوط به آنالیز عنصری XRF نمونه T_{1z} ۱۱۱
- شکل ۵-۱۸ : نمودار اندازه توزیع ذرات نانوساختارهای ZnO ۱۱۲

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: مشخصات فیزیکی پلاسمای ناشی از انواع تخلیه الکتریکی [۱۷]	۳۷
جدول ۱-۳: نانوساختارهای اکسید فلزی مورد بررسی در تحقیقات صورت گرفته به روش	
اکسیداسیون حرارتی	۴۸
جدول ۲-۳: نانوساختارهای اکسید فلزی مورد بررسی در تحقیقات صورت گرفته به روش تخلیه	
الکتریکی	۵۱
جدول ۱-۴: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده به روش اکسیداسیون حرارتی در	
زمان ثابت	۵۸
جدول ۲-۴: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در دماهای متفاوت و آنالیز طیف XRD	
مربوط به آنها	۶۴
جدول ۳-۴: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده به روش اکسیداسیون حرارتی در	
دمای ثابت	۶۵
جدول ۴-۴: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در زمانهای متفاوت و آنالیز طیف XRD	
مربوط به آنها	۶۸
جدول ۵-۴: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در ولتاژهای متفاوت	۷۵
جدول ۶-۴: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در ولتاژهای متفاوت و آنالیز طیف XRD	
مربوط به آنها	۷۶
جدول ۷-۴: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در فواصل مختلف بین الکترودها	
جدول ۸-۴: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در فواصل مختلف و آنالیز طیف XRD	
مربوط به آنها	۸۰

- جدول ۴-۹ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در محیط NaCl ۸۰
- جدول ۴-۱۰ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در شرایط محیطی مختلف و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها ۸۲
- جدول ۴-۱۱ : کدشناسایی و مشخصات نمونه ها ۸۳
- جدول ۴-۱۲ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO با الکترودهایی با قطر متفاوت ۸۵
- جدول ۴-۱۳ : کدشناسایی و مشخصات نمونه ها ۸۶
- جدول ۴-۱۴ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO ۸۸
- جدول ۴-۱۵ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در روش قوس الکتریکی ۸۹
- جدول ۴-۱۶ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در روش قوس الکتریکی ۹۰
- جدول ۴-۱۷ : بررسی شرایط بهینه در میزان تولید نانوساختارهای اکسید مس ۹۳
- جدول ۵-۱ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در فواصل مختلف بین الکترودها ۹۹
- جدول ۵-۲ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO در فواصل مختلف و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها ۱۰۲
- جدول ۵-۳ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در ولتاژهای متفاوت ۱۰۳
- جدول ۵-۴ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO در ولتاژهای مختلف و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها ۱۰۴
- جدول ۵-۵ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در محیط NaCl ۱۰۵
- جدول ۵-۶ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO در شرایط محیطی مختلف و آنالیز طیف XRD ۱۰۷
- جدول ۵-۷ : کدشناسایی و مشخصات نمونه ها ۱۰۷
- جدول ۵-۸ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO ۱۰۹
- جدول ۵-۹ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در روش قوس الکتریکی ۱۰۹

جدول ۵-۱۰ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO در روش قوس الکتریکی ۱۱۰

جدول ۵-۱۱: بررسی شرایط بهینه در میزان تولید نانوساختارهای اکسید روی ۱۱۲

۱ فصل اول :

آشنایی با نانوساختارهای اکسید

فلزی و کاربردهای صنعتی آن

۱-۱ مقدمه ای بر نانو ساختارها

نانو فناوری در حوزه‌هایی کار می‌کند که در آن‌ها ابعاد در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر قرار دارد. به عبارتی دیگر، این فناوری با ساختارهای متنوعی از مواد سروکار دارد که ابعادی در محدوده یک میلیارد متر دارند [۱].

در واقع نانو فناوری ایجاد و بهره برداری از مواد، قطعات و سیستم‌ها در مقیاس‌های بسیار ریز و در حد نانومتری یعنی همان مقیاس‌ها و اندازه‌های اتمی و مولکولی است. نانو فناوری به روش‌های مناسب برای ساخت و سرهم بندی ساختارهای کارآمد که دارای حداقل یک بعد در ابعاد نانومتری باشند می‌پردازد. هدف نانوفناوری آگاهی و بهره گیری از این خصوصیات و ساخت و استفاده مؤثر از آن است. امروزه حوزه کاربردی این فناوری به تمامی شاخه‌های علوم کشیده شده و محبوبیت بین رشته ای یافته است. گستره کاربرد این فناوری در علوم پزشکی، زیستی، فیزیک و شیمی به حدی است که می‌توان از آن به عنوان یکی از انقلاب‌های بزرگ علمی دنیا نام برد. از آنجائیکه خواص مواد در مقیاس نانومتری اغلب به نحو مطلوبی تغییر می‌کنند، نانوفناوری پنجره ای جدید به دنیای مواد باز نموده است که محصول آن امکان ساخت مواد و تجهیزاتی با کارایی بیشتر است [۱].

تفاوت اصلی فناوری نانو با فناوری‌های دیگر در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. تنها کوچک بودن اندازه مدنظر نیست، بلکه زمانی که اندازه مواد در این مقیاس قرار می‌گیرند، خصوصیات ذاتی آنها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت خوردگی و تغییر می‌یابد. رفتارهای جدیدی که در مقیاس نانو مشاهده می‌گردند، لزوماً بر اساس رفتارهای مشاهده شده در ابعاد بزرگتر قابل پیش بینی نیستند. تغییرات مهم رفتاری عمدتاً ناشی از اثرات کوانتومی کاهش ابعاد^۱ به علت نزدیکی و قابل مقایسه بودن اندازه ذرات یا ریز ساختارها با مقیاس طولی میانگین پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی رخ می‌دهد.

¹ Quantum size effect

خصوصیات موجی شکل (مکانیک کوانتومی) الکترون‌ها در درون مواد و اندرکنش‌های اتمی در مقیاس نانو تحت تاثیر قرار می‌گیرد. با ایجاد ساختارهای نانومتری، کنترل خصوصیات اساسی مواد مانند ذوب، رفتار مغناطیسی، ظرفیت شارژ و حتی رنگ آنها بدون تغییر ترکیب شیمیایی مواد ممکن خواهد بود.

ساختارهای نانومقیاس نظیر نانو ذرات^۱ و نانو لایه ها^۲ دارای نسبت سطح به حجم خیلی بالایی هستند بنابراین اجزای ایده آلی برای استفاده در مواد کامپوزیت، واکنش‌های شیمیایی، انتقال دارو و ذخیره انرژی به شمار می‌روند. به عنوان مثال، سرامیک‌های نانوساختاری اغلب از سرامیک‌های ساخته شده در مقیاس میکرون که هزار بار بزرگتر از انواع نانومتری است و به سختی با چشم انسان قابل رؤیت است، سخت‌تر و محکم‌ترند.

به علت این که نانوساختارها خیلی کوچک هستند، می‌توانند در ساخت سیستم‌هایی به کار برده شوند که چگالی خیلی بیشتری نسبت به انواع مقیاس میکرون دارند. بنابراین مفاهیم تازه قطعات الکترونیکی با مدارات سریع‌تر، عملکردهای پیچیده‌تر و مصرف بسیار کمتر را می‌توان با کنترل واکنش و پیچیدگی نانوساختارها بطور هم‌زمان بدست آورد. این‌ها تنها مزایای اندکی از ساخت مواد در مقیاس نانو است [۱-۳].

۲-۱ نانوساختارهای اکسید فلزی و کاربردهای آن

اکسیدهای فلزی نقش بسیار مهمی در زمینه‌های مختلفی از علم مانند شیمی، فیزیک و مواد دارند. عناصر فلزی با به کارگیری تکنیک‌های گوناگون سنتز، می‌توانند ترکیبات متنوعی از اکسیدها را تشکیل دهند [۴].

به تازگی جوامع علمی و پژوهشی علاقه‌ی زیاد خود را به نانوساختارهای اکسید فلزی و

¹ NanoParticle

² NanoLayers

کاربردهای آن‌ها با توجه به روش‌های آسان، ایمن، سازگار با محیط زیست و ارزان و همچنین کاربردهای این مواد در ساخت دستگاه‌های ذخیره سازی انرژی، فتونیک^۱، حسگرها^۲ و مصارف پزشکی و بیولوژیکی نشان داده‌اند[۵].

اکسیدهای فلزی، به‌ویژه نانوساختارهای اکسید روی، مس و تیتانیوم را می‌توان در مورفولوژی-های مختلف مانند نانو ذرات، نانو مکعب^۳، نانومیل^۴، نانو سیم‌ها^۵، نانو نوارها^۶، نانوکمربندها^۷، نانوگل‌ها^۸ را با استفاده از روش‌های مقرون بصره شیمیایی و فیزیکی به‌صورت پودر، کلوئید و همچنین لایه‌های نانوساختاری تولید کرد. این مواد را برخلاف سایر نیم رساناهای III-V و سیلیکون که نیاز به بسترهای خاص و پرهزینه دارند، می‌توان بر روی هر نوع بستری از جمله فلزات، نیم رساناها، کریستال و هم‌چنین مواد آمورف، پلیمری و پلاستیک‌های انعطاف پذیر سنتز کرد[۴].

در حال حاضر، نانوساختارهای اکسید فلزی به‌طور گسترده در ساخت ارزان سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری، لیزرهای نانو^۹، ژنراتورهای نانو^{۱۰}، سنسورها و دستگاه‌های الکترونیکی مانند ترانزیستورها مورد استفاده قرار می‌گیرند[۴-۶].

نانوساختارهای اکسید روی پتانسیل بالایی در لیزرهای نانو، ژنراتورهای نانویی برای تبدیل انرژی مکانیکی به الکتریکی و LED ها دارند، اکسید تیتانیوم پتانسیل زیادی در سلول‌های خورشیدی و حفاظت محیط زیست، در حالی که اکسید مس کاربرد بسیاری در صنایع بیولوژیکی، پزشکی و ساخت دستگاه‌های الکترونیکی دارند[۴-۶].

¹ Photonics

² Sensors

³ Nano cubics

⁴ Nano rods

⁵ Nano wires

⁶ Nano tapes

⁷ Nano belts

⁸ Nano flower

⁹ Nano lasers

¹⁰ Nano generators

نانوساختارهای اکسید فلزی به طور گسترده در ساخت دستگاه‌های ذخیره سازی انرژی از جمله باتری‌های لیتیم یونی، سلول‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، ترانزیستورها، دستگاه‌های ساطع نور^۱ (LED)، تولید هیدروژن توسط تجزیه شیمیایی آب بر اثر نیروی تابشی و ذخیره سازی آن، تصفیه آب و هوا با تخریب و جذب آلاینده‌های آلی/معدنی و گازهای سمی، نظارت زیست محیطی توسط کاربردهای نانوساختارها در ساخت حسگرهای گازی، رطوبتی و حرارتی و آشکارسازهای نوری استفاده می‌شوند. نانوساختارهای اکسید فلزی کاربردهای ارزشمندی در علوم زیستی و پزشکی مانند رسانش دارو، درمان سرطان، تصویر برداری فلورسنت^۲ دارند [۴].

اکسیدهای فلزی واسطه، خاصیت فرو مغناطیسی قوی با دمای کوری بالایی دارند که به عنوان دستگاه‌های ذخیره سازی داده‌ها استفاده می‌شود. اکسیدهای فلزی واسطه مانند Al_2O_3 ، CuO ، ZnO و غیره نیم رساناهای مغناطیسی رقیق^۳ (DMS) نامیده می‌شود که در ساخت دستگاه‌های الکترونیکی بر پایه اسپین (اسپین‌ترونیک^۴) کاربرد دارند.

به طور مشابه اکسیدهای فلزی آلائیده شده با عناصر نادر خاکی مانند Eu ، Nd ، Sm و Tb به عنوان مواد فوسفوری برای ساخت LED ها، نمایشگرها و مواد لیزر استفاده می‌شود. انتظار می‌رود که اکسیدهای فلزی جایگزین خوبی برای سیلیکون و نیترایت‌های فلزی در دستگاه‌های گران قیمت الکترونیکی و مدارات مجتمع باشند [۴].

به تازگی نانوساختارهای اکسیدی از جمله CuO ، TiO_2 ، ZnO و... به دلیل قابل دسترس بودن و سنتز شیمیایی ساده و همچنین کاربردهای فوق‌العاده ای که این مواد دارند انقلابی در تحقیقات نانو مواد ایجاد کرده اند. در ادامه کاربردهای مهم دیگری از این نانو ساختارها توضیح داده شده است:

¹ Light Emitting Devices

² Fluorescent

³ Diluted Magnetic Semiconductors

⁴ Spintronics

• کاتالیست :

اکسیدهای فلزی کاربردهای صنعتی گسترده ای در زمینه کاتالیست‌ها به عنوان ترکیبات فعال و یا به عنوان پشتیبان دارند. روش‌های زیادی برای تغییر دادن نانوساختارها به منظور بهبود قابل توجهی در فعالیت‌های کاتالیستی و گزینش‌گری کاتالیست‌ها وجود دارد.

اساس کار کاتالیست‌ها به این شکل است که انرژی فعال سازی واکنش (انرژی اولیه برای انجام واکنش) را کاهش داده و در نتیجه سرعت واکنش را افزایش می‌دهند. بنابراین کاتالیست مناسب، بایستی سطح فعال زیادی داشته باشد و قابل جداسازی باشد. بنابراین مواد در ابعاد نانو می‌توانند سطح فعال بسیار زیادی را برای کاتالیست‌ها فراهم آورند. بنابراین نانوساختارها و خصوصاً نانوساختارهای فلزی و اکسید فلزی از اصلی ترین و پرکاربردترین کاتالیست‌های نانوساختار هستند [۴].

• جاذب :

آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از یون‌های رادیواکتیو که از پسماندهای معادن اورانیوم (مانند یون‌های ^{226}Ra)، محصولات واکنش شکافت هسته ای (مانند ^{90}Sr) و نشت راکتورهای هسته ای به وجود می‌آید که ممکن است در دراز مدت باعث بروز مشکلاتی شود و گاهی اوقات تهدیدات جدی برای سلامت یک جامعه دارد. جهت پرداختن به این مشکل جدی، تکنیک هایی جهت حذف یون‌های رادیواکتیو از محیط زیست (به طور عمده آب) و دفع ایمن آن‌ها توسعه یافته است. مسئله ای که در چنین فن‌آوری وجود دارد طراحی موادی است که قادر به جذب این یون‌ها به صورت برگشت ناپذیر، به صورت انتخابی و مؤثر باشند.

علاوه بر این مواد جاذب بایستی بسیار پایدار در برابر اشعه، مواد شیمیایی، تغییرات حرارتی و مکانیکی باشند، به طوریکه یون‌ها را بتوان با خیال راحت همراه با جاذب دور انداخت. در حال حاضر، جاذب‌های موجود مانند آلومینای فعال، زئولیت، کربن فعال و ژل سیلیکا نمی‌توانند این یون‌ها را بدون

خطر دفع کنند، بنابراین جاذب‌های جدید و بهتری برای پاسخگویی به این چالش‌ها مورد نیاز است.

انتظار می‌رود نانوساختارهای اکسید فلزی لایه لایه نقش برجسته ای را به عنوان جاذب مؤثر برای کاربردهایی که در بالا ذکر شد ایفا کنند. زیرا نانوساختارهای اکسید فلزی نسبت سطح به حجم بالایی در مقایسه با حالت کپه ای خود دارند بنابراین بسیار بهتر از اکسیدهای فلزی معمولی می‌توانند به عنوان جاذب عمل کنند [۴].

• حسگرهای گازی :

نانوساختارهای اکسید فلزی یکی از مهم‌ترین موادی هستند که در حسگرهای گازی به کار برده می‌شوند. اکسیدهای فلزی به دلیل حساسیت بالای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به محیط شیمیایی اطراف خود، حوزه ی وسیعی از الکترونیک را به خود اختصاص داده اند. بر این اساس، اکسیدهای فلزی از معروف‌ترین حسگرهای تجاری محسوب می‌شوند. مواد مختلفی برای کاربرد حسگرهای اکسید فلزی گزارش شده‌اند که شامل اکسیدهای فلزی تک عنصری مانند WO_3 ، SnO_2 ، ZnO ، Fe_2O_3 ، TiO_2 و یا اکسیدهای چند عنصری مانند SrTiO_3 ، MgAl_2O_4 ، BiFeO_2 می باشد [۷].

۳-۱ اهمیت تولید انبوه نانوساختارهای اکسید فلزی

اکسیدهای فلزی هزاران سال است که در کاربردهای متنوعی استفاده می‌شوند. برای مثال اکسید روی بطور سنتی به عنوان رنگدانه هایی سفید به عنوان ماده افزودنی به لاستیک‌ها استفاده شده است و امروزه نیز صنعت لاستیک مصرف کننده قابل توجه اکسید روی می‌باشد [۸].

از مهم‌ترین و پرکاربردترین نانومواد، نانوساختارهای اکسید فلزی هستند [۹]. این مواد با توجه به کاربردهای بسیاری که در صنعت دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. حال به دلیل کاربردهای زیادی که این نانوساختارها در صنعت دارند، بنابراین نیاز صنایع به این مواد بسیار زیاد خواهد بود، لذا تولید انبوه این نانوساختارها از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

تاکنون نانوساختارهای اکسید فلزی توسط طیف وسیعی از تکنیک‌های آزمایشگاهی سنتز شده‌اند که تنها تعداد خیلی کمی از آن‌ها کاربرد تجاری، صنعتی و قابلیت تولید انبوه را دارند بنابراین از دیدگاه اقتصادی می‌توانیم روش‌های تولید نانوساختارهای اکسید فلزی را به دو گروه تقسیم کنیم:

- روش‌های صنعتی کم هزینه
- روش‌های پرهزینه آزمایشگاهی

۲ فصل دوم

روش‌های سنتز نانوساختارهای

اکسید فلزی

۱-۲ سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی

از هر دو دیدگاه اساسی و صنعتی، توسعه روش‌های سیستماتیک جهت سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی یک چالش محسوب می‌شود. روش‌هایی که اغلب برای تولید اکسیدهای فلزی به صورت کپه ای استفاده می‌شود ممکن است هنگامی که هدف تولید نانوساختار و نانو مواد است مورد استفاده قرار نگیرند. به عنوان مثال، کاهش در اندازه ذرات توسط آسیاب مکانیکی، تنها می‌تواند رسیدن به سطح محدودی از دانه‌ها، در بهترین حالت $0.1\mu\text{m}$ را ممکن سازد. درحالی‌که روش‌های شیمیایی می‌توانند به طور مؤثر در کاهش سایز ذرات تا محدوده‌ی نانومتر استفاده شوند. یکی از روش‌هایی که به طور گسترده برای سنتز اکسیدهای فلزی سرامیکی فله ای استفاده می‌شود شامل حرارت دادن اجزا در کنار هم در دماهای بالا و مدت زمان طولانی است. با این حال دمای بالا (800°C) می‌تواند یک مشکل هنگام استفاده از این روش برای تولید نانوساختارهای اکسید فلزی ایجاد کند.

جهت کنترل بسیار بهتر، می‌توان محصولات نانوساختار را مستقیماً به وسیله هم رسوبی^۱ اجزای اکسیدی از محلول مایع و پس از آن آهکی کردن آن‌ها به دست آورد و یا می‌توان از روش‌های سنتز سل-ژل^۲ و میکرومولسیون^۳ استفاده کرد. این گونه روش‌ها به طور گسترده برای سنتز کاتالیست‌ها و سرامیک‌ها استفاده می‌شود. چگالش از فاز بخار شیمیایی^۴ (CVD) روشی است که در کاربردهای مختلف صنعتی و فن‌آوری (به عنوان مثال ساخت سنسورها و دستگاه‌های الکترونیکی) مورد استفاده قرار می‌گیرد که می‌تواند در سنتز نانوساختارهای اکسیدی بسیار مفید باشد. در طی دهه گذشته، رسوب لیزرپالسی (PLD)^۵ به عنوان روش کلی برای تولید نانو ذرات و فیلم‌های نازک اکسیدی ایجاد شده است [۴].

¹ Co-precipitation

² Sol-gel

³ Microemulsion

⁴ Chemical Vapor Deposition

⁵ Pulsed Laser Deposition

بنابراین تاکنون روش‌های زیادی از جمله اسپری پایرولیز^۱، سل-ژل، تکنیک‌های میکرومولسیون، روش‌های هیدروترمال^۲، مایکروویو^۳ و... جهت سنتز نانو مواد اکسیدی استفاده شده است [۹]. اما در این پایان نامه در پی یافتن روشی ساده، ارزان قیمت، دارای تجهیزات آزمایشگاهی ساده جهت تولید انبوه نانوساختارهای اکسید فلزی بوده ایم. همانطور که اشاره شد روش‌های تولید نانوساختارها به دو دسته روش‌های صنعتی کم‌هزینه و روش‌های آزمایشگاهی پرهزینه تقسیم می‌شود که تفاوت اصلی این دو روش در ماده‌ی اولیه مورد استفاده، انرژی مصرفی در فرآیند تولید و مقیاس تولید می باشد. که پس از بررسی های فراوان دو روش اکسیداسیون حرارتی^۴ و تخلیه الکتریکی^۵ را که در مقایسه با دیگر روش‌ها دارای سیستم آزمایشگاهی ساده بدون تجهیزات پیچیده، ناخالصی پایین، مراحل تولید کم که منجر به بازده بالا می‌گردد، مواد اولیه ارزان قیمت هستند را برگزیدیم. همچنین سادگی این روش‌ها امکان تولید انبوه نانو مواد اکسیدی در این روش‌ها را امکان‌پذیر می‌کند [۱۰].

در بخش‌های بعد مکانسیم عملکرد هر یک از روش‌های فوق توضیح داده می‌شود:

۲-۲ روش اکسیداسیون حرارتی

در این بخش مکانسیم رشد یک لایه‌ی اکسیدی بر روی فلز توسط انتقال الکترون‌ها و یون‌ها شرح داده می‌شود. روش اکسیداسیون حرارتی برای ساخت نانوسیم‌هایی با قیمت پایین و کیفیت بالا استفاده می‌شود. شرایط رشد در دماها و زمان‌های متفاوت کنترل می‌گردد. در واقع واکنش اکسیداسیون بر روی فلزات، نیمه رساناهای اکسید فلزی را تولید می‌کند [۱۱].

اکسیدهای فلزی سنتز شده در این روش ممکن است به صورت فله ای و یا نانو باشند که بستگی به شرایط رشد از جمله دما، زمان، کاتالیست فلزی و اتمسفر گازی دارد. تاکنون سنتز نانوسیم‌های

¹ Spray Pyrolysis

² Hydrothermal

³ Microwave

⁴ Thermal Oxidation

⁵ Electrical Discharge

CuO و ZnO توسط تکنیک اکسیداسیون بدون نیاز به کاتالیست فلزی تحت اتمسفر هوا انجام شده است [۱۲].

۱-۲-۲ مکانیسم اکسیداسیون

واکنش اکسیداسیون توسط دو واکنش که یکی از واکنش‌ها در دمای پایین‌تر از نقطه ذوب به- صورت زیر :



و در دماهای بالاتر از نقطه ذوب :



انجام می‌شود (M نماد فلز است). از رابطه ۱-۲ و ۲-۲ واضح است که محصول واکنش فاز جامد MO است که از ۲ واکنش دهنده مطابق

شکل ۱-۲ جدا شده است [۱۱-۱۲].

M	MO	O ₂
Metal	Metal Oxide	Gas

شکل ۱-۲: تشکیل لایه اکسیدی بر روی فلز [۱۱]

برای اینکه واکنش فوق اتفاق بیفتد بایستی یک و یا هر دو واکنش دهنده به سطح نفوذ کنند، برای مثال فلز بایستی از طریق فلز به سطح تماس اکسید/گاز منتقل شود و آنجا واکنش دهد و یا اکسیژن باید به سطح رابط فلز/ اکسید انتقال پیدا کند و واکنش دهد. بنابراین به‌طور خلاصه، مکانیسم به‌صورت نفوذ واکنش دهنده‌ها به لایه اکسیدی می‌باشد [۱۱].

تاکنون محققان زیادی سنتز نانوسیم‌هایی را به روش اکسیداسیون حرارتی گزارش کرده اند.

مکانیسم اکسیداسیون فلزات توسط واگنر^۱ نیز گزارش شده است. سرعت رشد اکسیداسیون بستگی به خواص انتقالی از جمله ضریب پخش دارد. پخش در یک بعد با قوانین فیک توصیف می‌شود، در واقع در قانون اول فیک گفته می‌شود که ماده از جاییکه بیشتر است به جاییکه کمتر است حرکت می‌کند. حال این قاعده‌ی تجربی به شکل یک رابطه‌ی ریاضی بصورت رابطه‌ی ۳-۲ نمایش داده می‌شود [۱۳]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad ۳-۲$$

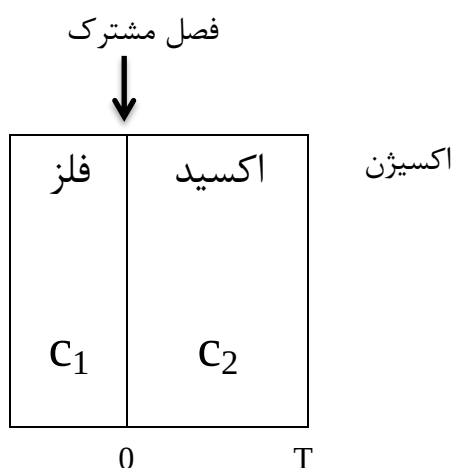
در رابطه فوق J شیب غلظت (شار جرمی)، c غلظت اکسیژن، D ضریب پخش و x فاصله می باشد و عبارت $\frac{\partial c}{\partial x}$ گرادیان غلظت می‌باشد. در رابطه ۳-۲ هنگامی که نسبت $\frac{J}{D}$ ثابت است و ایجاد شرایط مرزی ۴-۲ داریم :

$$c(x=0, t) = c_1, c(x=T, t) = c_2 \quad ۴-۲$$

بنابراین داریم :

$$-\frac{JT}{D} = (c_2 - c_1) \quad ۵-۲$$

c_2 غلظت مولکول‌های سطح ناحیه اکسید-اکسیژن و c_1 غلظت سطح فلز-اکسید است که در شکل ۲-۲ نمایش داده شده است [۱۲].



شکل ۲-۲: تصویر شماتیک فصل مشترک فلز-اکسید و اکسید-اکسیژن [۱۲]

¹ Wagner

فرض می‌کنیم که c_1 کوچک باشد چون تعداد اکسیژن بر روی فلز کم است. بنابراین معادله ۵-۲ به شکل زیر خواهد بود:

$$-\frac{JT}{D} = c_2 \quad ۶-۲$$

برای بقای جرم قانون اول فیک به صورت زیر است :

$$J = c^* \frac{dT}{dt} \quad ۷-۲$$

c^* غلظت اکسیژن در محصول اکسیژن است. از رابطه ۶-۲ و ۷-۲ داریم :

$$J = c^* \frac{dT}{dt} = \frac{-c_2 D}{T} \quad ۸-۲$$

معادله ادغام شده ۸-۲ بصورت زیر حل می‌شود:

$$T^2 = \frac{2c_2 D t}{c^*} \quad ۹-۲$$

K را ثابت سرعت سهموی در نظر گرفته که در رابطه ۱۰-۲ نشان داده شده است

$$k = \frac{2c_2 D}{c^*} \quad ۱۰-۲$$

که رابطه ۹-۲ اینگونه خواهد شد:

$$T^2 = K t \quad ۱۱-۲$$

از رابطه ۹-۲ و ۱۱-۲ می‌توان فهمید که ضخامت اکسید متناسب با ریشه دوم زمان است. اگرچه، ثابت سرعت سهموی برای اکسیدهای فلزی مختلف، متفاوت است [۱۲].

در حالت کلی فرآیند پخش از طریق نقص‌ها^۱ در شبکه اتفاق می‌افتد، که این نقص‌ها می‌توانند شامل تهی‌جای‌ها، دررفتگی‌ها، مرزدانه‌ها و..... باشند. بنابراین فرآیند پخش در واکنش اکسیداسیون توسط بسیاری از مکانیسم‌ها از جمله تهی‌جای فلز، تهی‌جای اکسیژن، بینابینی فلز و بینابینی اکسیژن ایجاد

¹ defects

می‌شود [۱۲-۱۳].

ابتدا واکنش اکسیداسیون فلزات در روی سطح، جائیکه فلز الکترون از دست می‌دهد و به شکل یون‌های M^{++} در می‌آید اتفاق می‌افتد. پس از آن الکترون از فلز به سطح منتقل می‌شود و اکسیژن و الکترون‌ها واکنش می‌دهند و اکسیژن جذب شده (یون اکسیژن) بر روی سطح قرار می‌گیرد. یون‌های جذب شده اکسیژن شامل O^{2-} ، O^- و O_2^- می‌باشد.



فرآیند پخش در سراسر لایه ی اکسیدی به علت یون‌های فلزی یا یون اکسیژن است که وابسته به سامانه انتقال یون‌ها است و می‌تواند توسط ۴ مکانیسم که در شکل ۳-۲ نشان داده شده است انجام شود [۱۲].

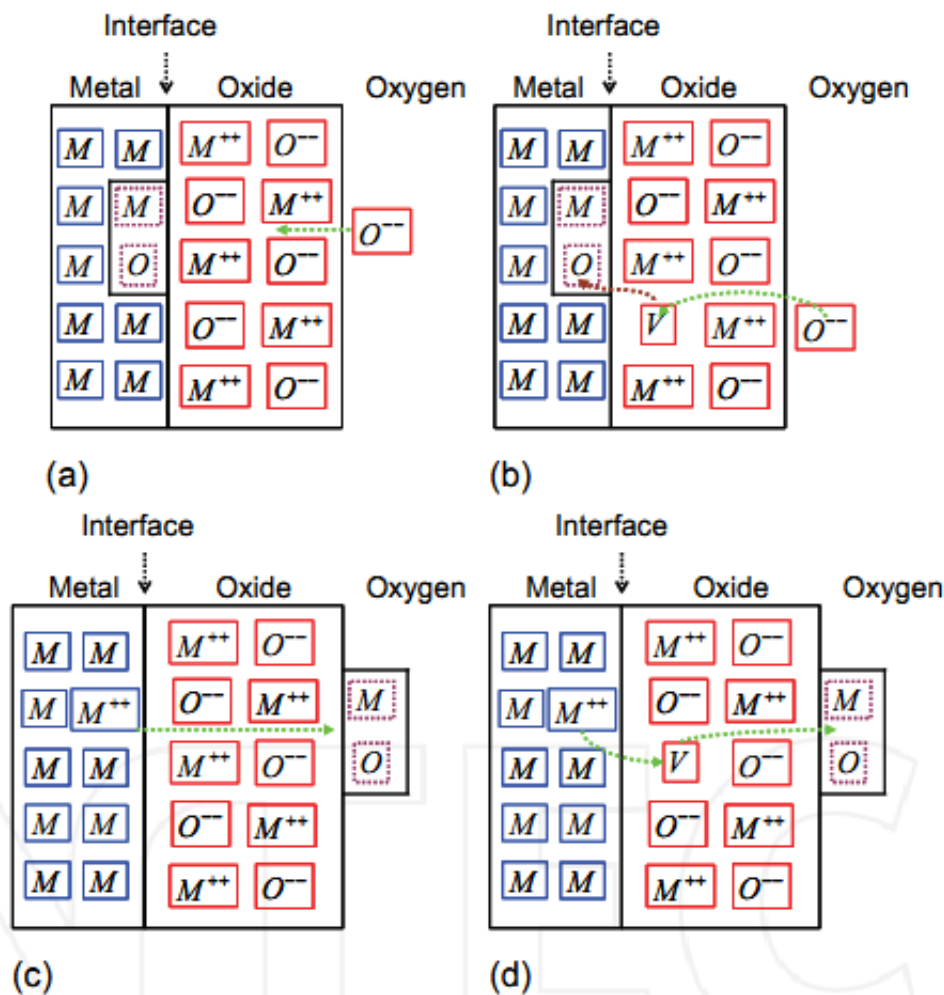
۱- در این مرحله انتقال یون‌ها توسط اکسیژن است که به دلیل مکانیسم بینابینی یون‌های اکسیژن که بیش از یون‌های فلزی هستند می‌باشد، که از مکانی بینابینی به مکانی در نزدیکترین همسایگی بدون جابجایی هریک از اتم‌های ماتریس انتقال پیدا می‌کند. بنابراین اکسید فلزی جدیدی در سطح مشترک اکسید-فلز همانطور که در شکل ۳-۲ دیده می‌شود تشکیل می‌شود.

۲- اگر تهی جای اکسیژن و یا مکان اشغال نشده‌ای در ماتریس اتم‌ها وجود داشته باشد، یون‌های اکسیژن موجود در نزدیکترین همسایگی می‌توانند از مکان خود به تهی جای انتقال پیدا کنند، که اکسید فلزی جدیدی در سطح رابط فلز-اکسید تشکیل می‌شود.

۳- در صورتیکه یون‌های فلزی بیش از یون‌های اکسیژن باشند، از مکانی در نزدیکترین

همسایگی بدون جابجایی دائم اتم‌های ماتریس انتقال پیدا می‌کند و در سطح مشترک اکسید/اکسیژن فلزی جدیدی را تشکیل می‌دهد.

۴- در صورتیکه مکان‌های اشغال نشده از یون‌های فلزی بر روی شبکه قرار داشته باشد، یون‌های فلزی می‌توانند از یکی از نزدیکترین همسایه‌ها به مکان اشغال نشده بپرند، که اکسید فلزی جدیدی در سطح مشترک اکسید-اکسیژن تشکیل می‌شود.



شکل ۳-۲: نمودار شماتیک از ۴ مکانیسم ممکن جهت انتقال یون‌ها در واکنش اکسیداسیون (a) انتقال یون‌های اکسیژن از طریق مکانیسم درون شبکه اکسیژن (b) انتقال یون‌های اکسیژن بوسیله مکانیسم تهی‌جای اکسیژن (c) انتقال یون‌های فلزی توسط مکانیسم درون شبکه فلز (d) انتقال یون‌های فلز توسط مکانیسم تهی‌جای فلز [۱۲]

اکسیدهای فلزی جدید در شکل ۳-۲ در قسمت a و b بصورت MO هستند در حالیکه در قسمت c و d به فرم M_2O می باشد.

۲-۲-۲ انرژی آزاد گیبس

همانطور که در بخش ۱-۲-۲ گفته شد اکسیداسیون حرارتی توسط دو واکنش ۱-۲ و ۲-۲ امکان پذیر خواهد بود که در صورتیکه فلز جامد باشد در پایین نقطه ذوب و فلز مایع در بالای نقطه ذوب شکل می گیرد. با این حال هر دو واکنش خودبخودی هستند. در واقع اینکه واکنشی امکان پذیر می باشد یا خیر به علم ترمودینامیک مرتبط است که پارامتر کمی مناسب جهت بررسی فرآیند ترمودینامیکی کمیت انرژی آزاد گیبس می باشد. انرژی آزاد گیبس توسط رابطه ی ۱۵-۲ داده می شود :

$$G = H - TS \quad 15-2$$

معمولاً انرژی آزاد گیبس با تغییر آنتروپی و آنتالپی تغییر می کند. اگر فرآیندی اتفاق بیفتد که سیستم از حالت اولیه به حالت ثانویه برود (تغییر حالت پیدا کند) با تغییر انرژی آزاد گیبس همراه است. بنابراین با توجه به قانون دوم ترمودینامیک یک واکنش زمانی خودبخودی قابل انجام است که :

$$\Delta G < 0$$

در ترمودینامیک پارامترهایی از قبیل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس بطور معمول مطلق هستند. انرژی آزاد گیبس در حالت استاندارد، در فشار ۱ atm و دمای ۲۹۸K می باشد. برای محاسبه انرژی آزاد گیبس ابتدا آنتالپی و آنتروپی واکنش را بصورت تغییر دو حالت ابتدایی و نهایی در نظر می گیریم که در نهایت برای واکنش اکسیداسیون انرژی آزاد گیبس مطابق معادله ۱۶-۲ خواهد شد:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{Product}^0 - \sum \Delta G_{reactants}^0 \quad 16-2$$

انرژی آزاد گیبس برای دما و فشار متفاوت بصورت رابطه زیر خواهد بود :

$$dG = -SdT + VdP \quad ۱۷-۲$$

برای سیستمی در دمای ثابت خواهیم داشت :

$$dG = VdP \quad ۱۸-۲$$

در اطراف اکسیژن فرض می شود که گاز ایده آل با فلز واکنش دهد و اکسید فلزی شکل بگیرد بنابراین رابطه ۱۹-۲ بصورت زیر بازنویسی می شود:

$$dG = \frac{RT}{P} dP \quad ۱۹-۲$$

با انتگرال گیری در حالت های ۱ و ۲ داریم:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad ۲۰-۲$$

از آنجائیکه حالت استاندارد در ۱ atm و ۲۹۸°K می باشد رابطه ی ۲۰-۲ بصورت زیر در خواهد آمد:

$$G = G^0 + RT \ln P \quad ۲۱-۲$$

رابطه ۲۱-۲ نشان می دهد که انرژی آزاد گیبس تابعی از فشار و دما است. با این حال این سیستم به دلیل اینکه رابطه ها خطی نیستند سیستم ایده آلی نیست. بنابراین برای گازهای واقعی تابع جدید فوگاسیته معرفی و تعریف شده است:

$$dG = RT d \ln f \quad ۲۲-۲$$

معادله ۲۲-۲ بین حالات اولیه و نهایی بصورت زیر خواهد شد:

$$\Delta G = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad ۲۳-۲$$

اکتیویته بصورت رابطه ی ۲۴-۲ تعریف می شود:

$$a = \frac{f}{f_0} \quad 24-2$$

f_0 فوگاسیته استاندارد می‌باشد. از رابطه ی ۲۳-۲ و ۲۴-۲ داریم:

$$G - G^0 = RT \ln a \quad 25-2$$

$$G = G^0 + RT \ln a$$

برای واکنش شیمیایی اکسیداسیون انرژی آزاد گیبس بصورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\Delta G = G_{MO} - G_M - \frac{1}{2} G_{O_2} \quad 26-2$$

با جایگذاری رابطه ی ۲۵-۲ خواهیم داشت:

$$\Delta G = (G_{MO}^0 + RT \ln a_{MO}) - (G_M^0 + RT \ln a_M) - \frac{1}{2} (G_{O_2}^0 + RT \ln a_{O_2}) \quad 27-2$$

هنگامی که :

$$\Delta G^0 = G_{MO}^0 - G_M^0 - \frac{1}{2} G_{O_2}^0 \quad 28-2$$

می‌توان نوشت :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{MO}}{a_M a_{O_2}^{1/2}} \quad 29-2$$

اکتیویته برای جامدات تقریباً یک است، در حالیکه اکتیویته اکسیژن با فشار اکسیژن برابر است بنابراین داریم :

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2} \quad 30-2$$

رابطه فوق پارامتر مهم انرژی آزاد گیبس در شرایط استاندارد بصورت تابعی از دما و فشار نشان داده شده است. سینتیک جوانه زنی اکسیدی برای تشکیل نانوساختارها بستگی به پخش یون‌های اکسیژن و یون‌های فلزی که توسط تغییرات انرژی آزاد گیبس اندازه گیری می‌شود دارد. روشی ساده برای واکنش اکسیداسیون در دما و فشارهای مختلف را می‌توان با نمودار الینگهام^۱ توصیف کرد که در بخش

¹ Ellingham

بعد توضیح داده می‌شود [۱۲-۱۳].

۳-۲-۲ نمودار الینگام

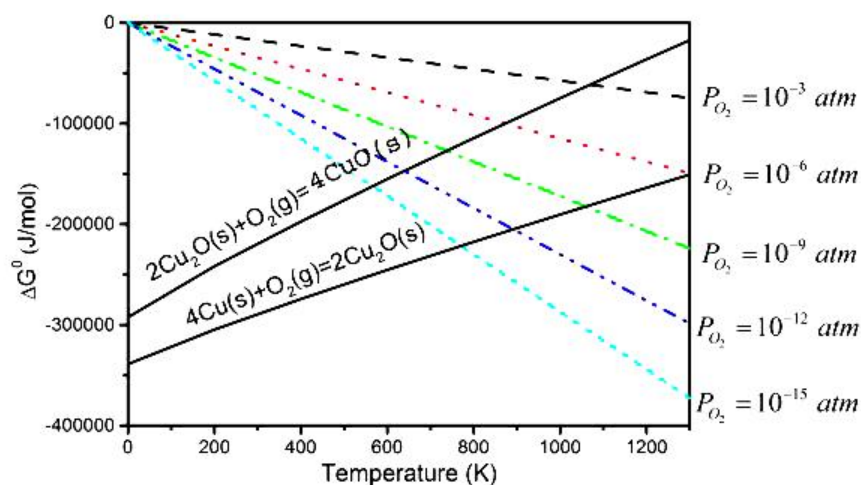
واکنش اکسیداسیون فلز وابسته به دما و فشار توسط رابطه ۳۰-۲ نشان داده شده است. نمودار الینگام روشی ساده برای در نظر گرفتن واکنش اکسیداسیون معرفی شده است. دما و فشار اکسید فلزی را می‌توان از لایه اکسیدی هنگامی که فلز، اکسیژن و اکسید فلزی در تعادل هستند بدست آورد ($\Delta G=0$).

$$\Delta G^0 = \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2} \quad ۳۱-۲$$

برای یک مول اکسیژن در واکنش شیمیایی اکسیداسیون معادله ۳۱-۲ به فرم زیر خواهد بود:

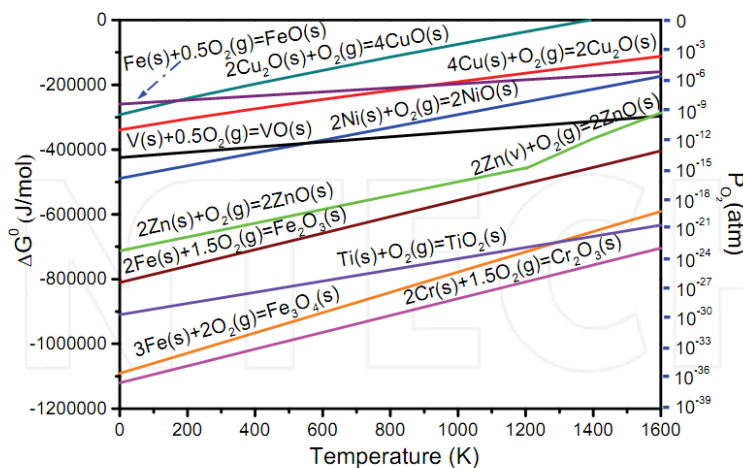
$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2} \quad ۳۲-۲$$

رابطه بین انرژی آزاد گیبس، دما و فشار اکسیژن در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود. در این شکل رابطه خطی بین انرژی آزاد گیبس و دما برای واکنش Cu به Cu_2O و CuO رسم شده است. در این رابطه خطی نقطه صفر انرژی آزاد گیبس از درجه حرارت مطلق صفر با شیب $R \ln P_{O_2}$ می‌گذرد.



شکل ۴-۲: انطباق ΔG^0 بر حسب دمای اکسیداسیون و فشار اکسیژن در رابطه $\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2}$ [۱۲]

محل تقاطع بین ۲ خط تعادل بین Cu و Cu_2O را در دما و فشار که می‌توانند اکسید فلزی را تشکیل دهند نشان می‌دهد. نمودار الینگام برای واکنش اکسیداسیون برخی فلزات جهت کنترل دما و فشار در شکل ۵-۲ نشان داده شده است [۱۲].



شکل ۵-۲: نمودار الینگام برای برخی فلزات [۱۲]

۲-۲-۴ مکانیسم رشد نانوسیم‌های اکسید فلزی

درک مکانیسم رشد در کنترل و طراحی نانوساختارها بسیار مهم است. تاکنون برای رشد نانوسیم‌ها مکانیسم رشد VS، VLS و مکانیسم رشد دررفتگی‌ها پیشنهاد شده است. در این بخش مکانیسم رشدی در شکل‌گیری نانوسیم‌ها رخ می‌دهد را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

مکانیسم رشد نانوسیم‌های اکسید فلزی در ۴ مرحله زیر ارائه شده است:

۱. جذب اکسیژن
۲. اکسیداسیون سطح برای تشکیل هسته
۳. آرایش هسته
۴. تشکیل نانوسیم‌ها

که در شکل ۲-۷ نشان داده شده است.

۱- جذب اکسیژن : بطور معمول مولکول‌های اکسیژن موجود در هوا همانطور که در بخش ۲-

۲-۱ توضیح داده شد با فرآیند پخش بر روی سطح فلز جذب می‌شوند. بسیاری از گزارش‌ها توسط مکانیسم تعامل O_2 با سطح فلز توضیح داده می‌شود.

۲- اکسیداسیون سطح برای تشکیل هسته: جوانه زنی اکسید فلزی به وسیله پخش یون‌های

اکسیژن و یا یون‌های فلزی در لایه اکسیدی و واکنش یون‌های فلزی با یون‌های اکسیژن برای تشکیل اکسید فلزی، در بخش ۲-۲-۱ مشاهده شد. جهت شکل گرفتن هسته‌ی اکسید فلزی در لایه اکسیدی، هسته‌های اکسید فلزی بین یون‌های اکسیژن و فلز انباشته شده و انرژی سطح را به حداقل می‌رسانند. این پدیده شبیه به رفتار انعقاد دو قطره آب است زمانی که آنها به یکدیگر متصل شده و پس از آن به جای آنکه جدا باقی بمانند تشکیل یک قطره بزرگتر را می‌دهند. به منظور توضیح مکانیزم رشد، تغییر انرژی آزاد گیبس در هسته (نه در هر مول) اکسید فلزی با شعاع r و حجم V بصورت رابطه ۲-۳۱ معرفی و تعریف شده است.

$$\Delta G_N = V\Delta G^0 + A_f\gamma_f \quad ۲-۳۳$$

در این رابطه A_f مساحت سطح و γ_f انرژی سطح (انرژی لازم برای تشکیل سطح جامد) است. با توجه به اینکه مقدار ΔG^0 معمولاً منفی است مقدار ΔG_N به دو مقدار انرژی سطح و انرژی حجم بستگی دارد. انرژی حجم متناسب با r^3 است اما انرژی سطح با r^2 متناسب است. بنابراین ΔG_N به عنوان تابعی از r خواهد بود که بیشترین مقدار آن در شعاع بحرانی r^* خواهد بود همانطور که در شکل ۲-۶ دیده می‌شود.

به عنوان مثال برای یک هسته همگن کروی، به شعاع بحرانی r^* می‌توان به سادگی $\left(\frac{dG_N}{dr}\right) = 0$

را در نظر گرفت و نوشت :

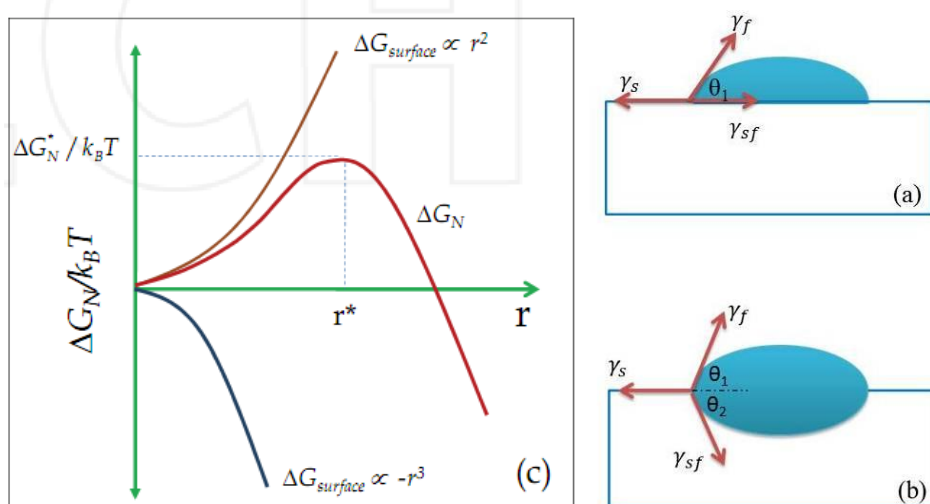
$$r^* = \frac{-2\gamma_f}{\Delta G^0} \quad ۳۴-۲$$

$$\Delta G_N^* = \frac{(\frac{16}{3})\pi\gamma_f}{(\Delta G^0)^2} \quad ۳۵-۲$$

علاوه بر این ، شعاع بحرانی حاکی از ثبات جوانه زنی می‌باشد. جوانه زنی در شعاع بیشتر از شعاع بحرانی پایدار خواهد بود و بطور خودبخودی رشد می‌کند. به عبارت دیگر، جوانه زنی پایدار با شعاع r زمانی شکل می‌گیرد که بتواند بر حداکثر انرژی فعال ΔG_N^* و یا $\Delta G_N(r^*)$ غلبه کند. در واقع ΔG_N^* بیانگر یک سد انرژی بحرانی در فرآیند تشکیل جوانه‌های پایدار می‌باشد [۱۲-۱۳].

با این حال شکل جوانه زنی توسط فرآیند اکسیداسیون از شکل کروی متفاوت است. بطور معمول جوانه زنی توسط فرآیند اکسیداسیون به احتمال زیاد به دو شکل جوانه زنی بدون واکنش و جوانه زنی واکنش پذیر که در شکل ۶-۲ نشان داده شده است. در صورتیکه با فلز واکنش ندهند جوانه زنی غیرواکنشی و اگر واکنش دهد جوانه زنی واکنش پذیر خواهد بود، که جوانه زنی ناهمگن نامیده می‌شوند.

جوانه زنی غیرواکنشی در شکل ۶-۲ دیده می‌شود را می‌توان به عنوان خوشه ای با شعاع R_1 و زاویه تماس θ_1 و که بر روی زیرلایه غیرواکنشی می‌باشد در نظر گرفت. در مقابل جوانه زنی واکنش پذیر همانطور که در شکل ۶-۲ دیده می‌شود را می‌توان به عنوان یک خوشه به شکل دو کلاهک در نظر گرفت که کلاهک بالا با شعاع r_1 و زاویه تماس θ_1 و کلاهک پایینی با شعاع تماس r_2 و زاویه θ_2 در نظر گرفت.



شکل ۲-۶: مدل جوانه زنی اکسید فلزی (a) غیرواکنشی (b) واکنش پذیر (c) نمودار ΔG_N وابسته به r [۱۲-۱۳]

مشابه جوانه زنی کرومی همگن، برای جوانه زنی ناهمگن هم می‌تواند توسط رابطه زیر داده شود:

$$\Delta G_N^* = \frac{\left(\frac{16}{3}\right) \pi \gamma_f^3}{(\Delta G^0)^2} f(\theta_1) \quad ۳۶-۲$$

و

$$\Delta G_N^* = \frac{\left(\frac{16}{3}\right) \pi \gamma_f^3}{(\Delta G^0)^2} h(\theta_1, \theta_2) \quad ۳۷-۲$$

که به ترتیب برای جوانه زنی غیر واکنشی و واکنش پذیر می‌باشد. بطور معمول $f(\theta_1)$ و $h(\theta_1, \theta_2)$ عامل شکل نامیده می‌شود که توسط روابط ۲-۳۸ و ۲-۳۹ داده شده است:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad ۳۸-۲$$

و

$$h(\theta_1, \theta_2) = \frac{\chi}{\gamma - 1} \left[\frac{\chi - 1}{\chi} + \frac{\sin \theta_2}{\chi \sin \theta_1} * \frac{\gamma_{sf}}{\gamma_f} \right] f(\theta_1) \quad ۳۹-۲$$

χ نسبت بین حجم فلز و اکسید است. لازم به ذکر است که ΔG_N برای هسته ناهمگن تابعی از عامل شکل است.

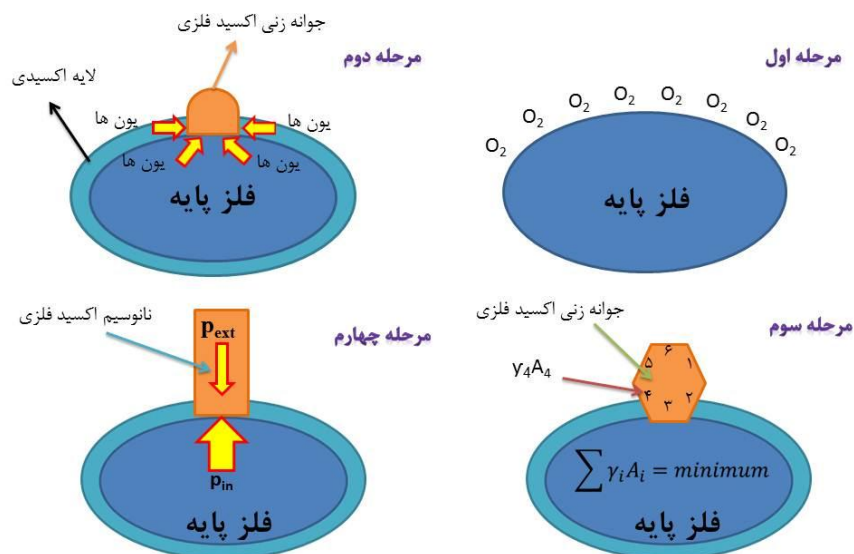
۳- **آرایش هسته:** تنظیم هسته های اکسید فلزی بر اساس احتمال هسته در به حداقل رساندن انرژی سطح طراحی شده است. از بحث بالا می توان نتیجه گرفت که جوانه زنی هنگامی اتفاق خواهد افتاد که به حداکثر انرژی فعال ΔG_N^* غلبه کند. بنابراین ما می توانیم احتمال جوانه زنی، P_N را بصورت زیر تعریف کنیم.

$$P_N = \frac{N}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta G_N^*}{K_B T}\right) \quad ۴۰-۲$$

در رابطه فوق N غلظت جوانه های بحرانی، N_0 چگالی جایگاه های جوانه های با شعاع بحرانی K_B, r^* ثابت بولتزمن و T درجه حرارت می باشد. بنابراین مقدار P_N بستگی به ۳ پارامتر دما، انرژی سطح و ΔG_0 دارد. جهت بررسی اثر دما مشاهده شد که با افزایش دما در ΔG_0 و سطح انرژی ثابت، احتمال جوانه زنی افزایش پیدا می کند. پس از آنکه هسته های اکسید فلزی تشکیل شدند. هسته ها سعی می کنند خود را طوری تنظیم کنند که احتمال جوانه زنی را به حداکثر مقدار خود و یا انرژی سطح را به کمترین مقدار خود برسانند.

$$\sum \gamma_i A_i = \text{minimum} \quad ۴۱-۲$$

زیر نویس i نشان دهنده شرایطی مطابق با سطح آزاد جوانه زنی، سطح تماس زیرلایه و سطح آزاد زیرلایه می باشد. بنابراین تنظیم هسته های اکسید فلزی بایستی بر اساس احتمال جوانه زنی بالا و سطح انرژی پایین طراحی شود. بنابراین آرایش جوانه زنی فقط مسیر رشد نانوسیم های اکسید فلزی را کنترل می کند.



شکل ۷-۲: تصویر شماتیک ۴ مرحله مکانیسم رشد نانوسیم‌های اکسید فلزی [۱۲]

۴- شکل گیری نانوسیم‌ها : نانوسیم‌ها به دلیل نیروی محرکه ای که از اختلاف فشار سطح در جوانه زنی اکسید فلزی و زیرلایه (فلز پایه) بوجود می‌آید تشکیل می‌شود. برای فشار درونی ذرات که شعاع r و انرژی سطح γ دارند با استفاده از معادله لاپلاس داریم:

$$P_i = P_g + \frac{2\gamma_i}{r_i} \quad ۴۲-۲$$

P_g فشار خارجی وارد بر اطراف آن است. زیر نویس i به فاز جامد و یا مایع برمی‌گردد. در حال حاضر جوانه زنی اکسید فلزی از یک فاز جامد با شعاع r_f بر روی زیر لایه پایه فلزی با شعاع r_l جذب می‌شود. در سطح مشترک بین جوانه زنی اکسید فلزی و زیرلایه، سطح انرژی γ_{sf} اختلاف فشار سطح مشترک خواهد بود.

$$P_s - P_l = \frac{2\gamma_s}{r_s} - \frac{2\gamma_l}{r_l} \quad ۴۳-۲$$

در این مورد زیرلایه و یا فلز پایه را با شعاع بزرگی ($r_l \gg 0$) در نظر گرفته شده است، بنابراین رابطه فوق بصورت مقابل خواهد شد:

$$d(P_s - P_l) = d\left(\frac{2\gamma_{sf}}{r_s}\right) \quad ۴۴-۲$$

در $r = \infty$ داریم :

$$\Delta P = P_s - P_l = \left(\frac{2\gamma_{sf}}{r_s}\right) \Big|_{r_s=r_s}^{r_s=r_\infty} = \left(\frac{2\gamma_{sf}}{r_s}\right) \quad ۴۵-۲$$

از این رابطه می‌توان فهمید که اختلاف فشار با شعاع جوانه زنی (r_s) رابطه‌ی عکس دارد. بطور معمول فشار به نیروی محرکه مرتبط است. بنابراین افزایش اختلاف فشار در سطح مشترک موجب افزایش نیروی محرکه می‌گردد که اندازه جوانه زنی کاهش پیدا می‌کند و باعث می‌شود که اکسید فلزی به بیرون هل داده شود و نانوسیم‌ها شکل بگیرند. نیروی محرکه هنگامی که سایز جوانه زنی کمتر از ۱۰۰ nm باشد به سرعت افزایش پیدا می‌کند [۱۲].

۳-۲ روش تخلیه قوس الکتریکی

تخلیه الکتریکی در گازهای با فشار کم از زمان پیدایش روش‌های تخلیه‌ی هوای یک محفظه، با پمپ‌های خلأ شناخته شده بودند. هوکسبی^۱ اولین کسی بود که در دهه ۱۷۰۵، با باردار کردن الکتروستاتیکی یک حباب شیشه‌ای که هوای درون آن به وسیله پمپ‌های خلأ آن زمان مکیده شده بود، تخلیه الکتریکی را بصورت مصنوعی ایجاد کرد. از آن زمان به بعد افراد دیگری نیز روی این پدیده و ساز و کارهای آن کار کردند. در سال‌های حدود ۱۸۵۰ گیلسر^۲ به این نکته پی برد که با استفاده از تخلیه الکتریکی در گازهای با فشار کم می‌توان نورهایی ایجاد کرد که ویژگی‌های طیفی گاز درون محفظه را نشان می‌دهد. در سال ۱۸۵۲ گروو^۳ برای اولین بار طی مطالعات وسیعش روی تخلیه الکتریکی متوجه پدیده جدیدی به نام کند و پاش^۴ شد. این پدیده عبارتست از کندن جنس کاتد به-وسیله یون‌های ایجاد شده در تخلیه و پاشیده شدن در اطراف کاتد که نتیجه آن ایجاد لایه‌ای نازک

^۱ Francis Hauksbee

^۲ Heinrich Geissler

^۳ Grovo

^۴ Sputtering

از جنس کاتد است. در اواخر قرن گذشته، هیوپت^۱ لامپ های تخلیه الکتریکی را از بخار جیوه با فشار مناسب ساخت و آنها را برای بررسی طیف های جیوه توسعه داد. از آن پس انواع لامپ های تخلیه الکتریکی گازی و یا با بخار فلزات ساخته و راهی بازارها شده اند. با استفاده از تخلیه الکتریکی، تابلوهای رنگارنگ و چشمگیر نئون و آرگون ساخته شده اند که هنوز هم مورد استفاده قرار می گیرند. سپس لامپ های تخلیه الکتریکی با کاتدهای رشته ای از جنس تنگستن ساخته شده اند که از آنها برای ایجاد الکترون از طریق پدیده گسیل گرما یونی (آزاد شدن الکترونها بر اثر گرما) استفاده می شود [۱۴].

در دهه های ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰ با استفاده از علوم و تکنولوژی آن زمان لامپ های فلئورسان ۱۲۰ سانتی متری با قطر حدود ۴ سانتی متر که با گاز آرگون و جیوه پر می شدند. برای نوردهی ساخته شدند و مورد استفاده قرار گرفتند. امروزه هم تخلیه های الکتریکی اساس کار لیزرهای گازی و نیم رسانا هستند و به عنوان منبع نوری برای ایجاد دمش های اپتیکی در لیزرهای حالت جامد، لوله های پرتو X و پرتوهای کاتدی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۴].

تخلیه الکتریکی عبارتست از عبور جریان الکتریکی از یک محیط عایق که دارای ضریب دی الکتریک ϵ است. این محیط می تواند خلا، گاز، هوا و یا مایع باشد. در اثر عبور جریان بر سد پتانسیل بین دو الکتروود غلبه شده و عمل شکست اتفاق خواهد افتاد. سپس محیط یونیزه شده و پلاسما تشکیل خواهد شد. در اثر تشکیل پلاسما که یک رسانای بسیار خوب است، جریان الکتریکی به راحتی از کاتد به سمت آند برقرار خواهد شد و قوس الکتریکی بین دو الکتروود شکل خواهد گرفت [۱۴].

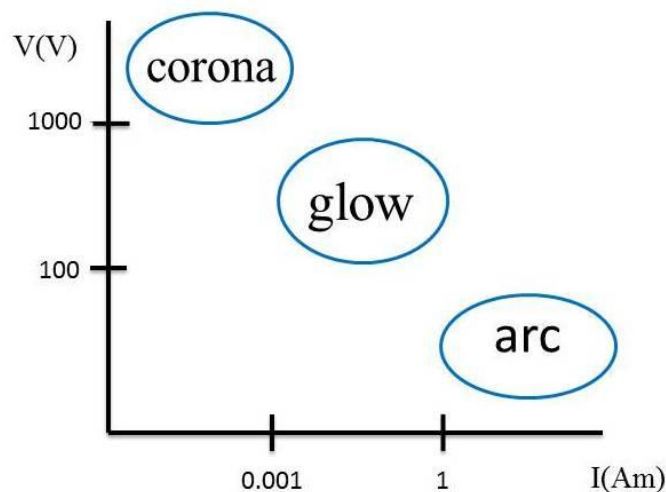
۲-۳-۱ تقسیم بندی تخلیه الکتریکی

تخلیه های الکتریکی را می توان به ۳ دسته کلی تقسیم بندی کرد :

¹ Peter Cooper Hyoper

- تخلیه کرونا^۱
- تخلیه قوس^۲
- تخلیه تابان^۳

این تقسیم بندی از نظر میزان ولتاژ و جریان است که در شکل ۸-۲ نشان داده شده است. تخلیه کرونا معمولا در ولتاژهای خیلی بالا و جریان های بسیار کم از مرتبه 10 kV و 0.1 mA اتفاق خواهد افتاد [۱۵].



شکل ۸-۲ : تقسیم بندی تخلیه الکتریکی

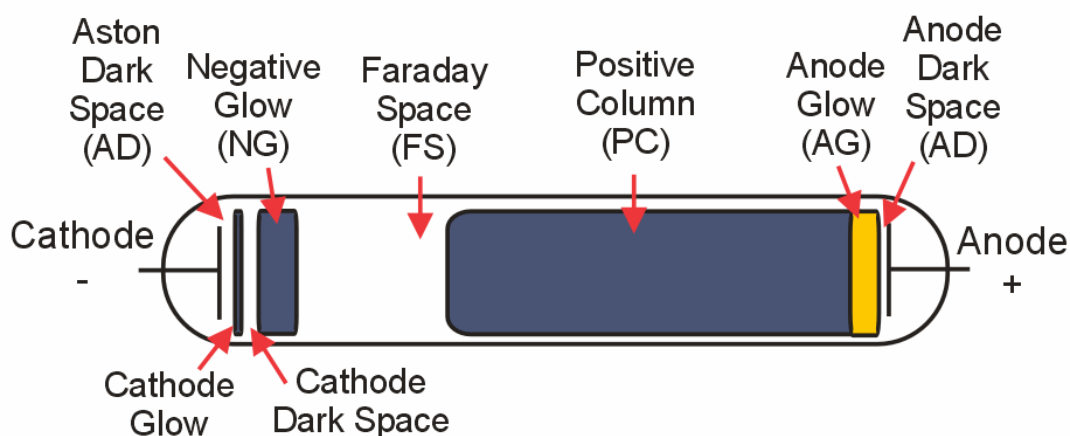
تخلیه قوس الکتریکی در جریان های بسیار بالا و ولتاژهای کم از مرتبه 10 A - 1000 A و 10 V اتفاق خواهد افتاد و تخلیه تابان در ولتاژ و جریان های بین این دو یعنی از مرتبه 100 V و 1 mA اتفاق می افتد. نواحی مختلف تخلیه الکتریکی در شکل ۹-۲ نشان داده شده است. در تخلیه نورانی بر اثر تهییج و یونش گاز از فضایی که در آن تخلیه الکتریکی انجام شده است، نوری که رنگ آن بستگی به نوع محیط دارد، ساطع می شود. صورت ظاهری تخلیه نورانی آنطور که در شکل دیده می شود، از قطب منفی به سمت قطب مثبت دارای نوارهای تاریک و روشن است که به ترتیب عبارتند از :

¹ Corona discharge

² Arc discharge

³ Glow discharge

۱. فضای تاریک استون^۱
۲. فضای روشن قطب منفی^۲
۳. فضای تاریک قطب منفی^۳
۴. فضای نورانی منفی^۴
۵. فضای تاریک فارادی^۵
۶. ستون مثبت^۶
۷. فضای نورانی قطب مثبت^۷
۸. فضای تاریک قطب مثبت^۸



شکل ۹-۲: نواحی مختلف تخلیه الکتریکی

۱- ناحیه تاریک استون: ناحیه بسیار نازکی در سمت راست کاتد است که میدان الکتریکی در آن بسیار قوی است. در این ناحیه الکترون‌ها شتاب گرفته و از کاتد دور می‌شوند. انرژی الکترون‌هایی که از کاتد جدا شده اند به اندازه کافی زیاد نیست که منجر به تحریک اتم‌ها و

¹ Aston dark space
² Cathode glow
³ Cathode dark space
⁴ Negative glow
⁵ Faraday dark space
⁶ Positive column
⁷ Anode glow
⁸ Anode dark space

گسیل نوری شود.

۲- ناحیه افروختگی کاتدی: در این ناحیه الکترون‌ها با عبور از ناحیه تاریک استون به انرژی-

هایی از مرتبه چند الکترون ولت رسیده اند. بنابراین دارای انرژی لازم برای تحریک اتم‌های خنثی هستند. طول‌موج‌هایی با انرژی بسیار کم (طول موج‌های بلند) از این ناحیه از تخلیه گسیل می‌شود.

۳- ناحیه تاریک کاتدی: در این ناحیه الکترون‌ها بسیار پرانرژی بوده و حد انرژی آنها بیشتر از

محدوده تحریک اتمی است و تعداد برخوردهایی در این ناحیه اتفاق می‌افتد، خیلی کم است. بدین سبب عمل برانگیختگی به‌ندرت صورت می‌گیرد ولی امکان یونش و ایجاد الکترون‌های ثانویه بیشتر است.

۴- ناحیه افروختگی منفی : این ناحیه روشن‌ترین قسمت تخلیه الکتریکی است. این ناحیه

دارای میدان الکتریکی ضعیف‌تر و طول بیشتر نسبت به سایر نواحی کاتدی است. در این ناحیه الکترون‌هایی که در نواحی کاتدی شتابدار شده اند و دارای سرعت‌های بالا هستند، سبب یونش اتم‌های خنثی می‌شوند و الکترون‌های ثانویه زیادی تولید می‌کنند. در واقع در این ناحیه تمام یون‌های مثبت مورد نیاز برای دشارژ تولید شده و به سمت کاتد شتاب می‌گیرند و باعث عمل کندوپاش در کاتد می‌شوند. الکترون‌های آهسته‌تر که در نواحی قبلی برخوردشان کشسان داشته اند، منجر به تحریک اتم‌ها شده و مسئول افروختگی این ناحیه هستند.

۵- ناحیه تاریک فارادی: الکترون‌هایی که در ناحیه قبل انرژی خود را در اثر برخوردهای

متوالی از دست داده اند بر اثر میدان الکتریکی اعمالی از آن ناحیه خارج شده و چون انرژی لازم برای برانگیختگی را ندارند، این ناحیه تاریک است.

۶- ناحیه ستون مثبت: با توجه به این‌که این ناحیه نسبت به سایر نواحی در تخلیه طولانی‌تر

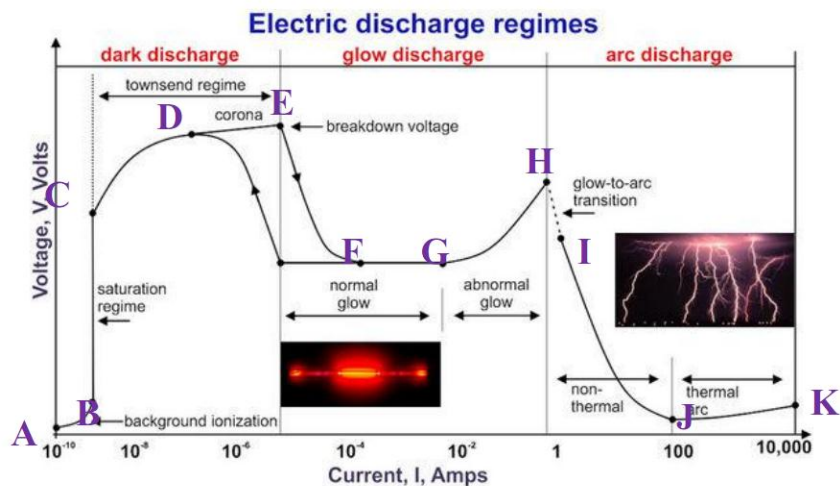
است، به آن ستون و از آن جهت که در محدوده قطب مثبت لوله تخلیه ایجاد می شود، آن را ستون مثبت می گویند. شدت میدان الکتریکی در این ناحیه کم و تقریباً یکنواخت است. این ناحیه با الکترون هایی که از ناحیه تاریک فاراده می آیند و از انرژی لازم برای یونش و تحریک برخوردار هستند، تغذیه می شوند. این ناحیه از نظر چگالی بار مثبت و منفی تقریباً خنثی است و از این جهت آن را پلاسما می نامند. هر چقدر طول تیوب تخلیه افزایش یابد (در فشار ثابت)، طول نواحی کاتدی ثابت باقی می ماند، در حالیکه طول ستون مثبت افزایش می یابد.

۷- ناحیه تاریک آندی : در انتهای ستون مثبت تخلیه الکتریکی، یک لایه بسیار نازک نسبتاً تاریک وجود دارد و الکترون هایی که انرژی خود را در برخوردهای متوالی در ستون مثبت از دست داده اند، از این ناحیه عبور می کنند و به طرف آند می روند.

۸- افروختگی آندی : الکترون هایی که ناحیه قبلی را پشت سر گذاشته اند، با انرژی مختصری- که طی آن کسب کرده اند، در نزدیکی یا حتی روی آند ایجاد لایه نازک تابناک می کنند. این الکترون ها با انرژی زیاد به آند برخورد کرده و دمای آند را بسیار بالا برده و در نتیجه اتم ها از سطح الکتروود آند بخار شده و کنده می شوند. از آن جا که اتم ها و مولکول های محیط های مختلف ترازهای انرژی متفاوتی دارند، نور حاصل از تخلیه الکتریکی هر محیطی رنگ خاص خود را دارد [۱۵].

۲-۳-۲ مشخصات ولتاژ - جریان در تخلیه الکتریکی

از شروع اعمال پتانسیل الکتریکی به یک محیط خاص تا رسیدن به افروختگی کامل، رفتار ولتاژ و جریان الکتریکی در محیط تغییر می کند. همان طور که در شکل ۲-۱۰ دیده می شود، منحنی مشخصه ولتاژ- جریان از سه قسمت اصلی شامل ناحیه تخلیه تاریک، ناحیه تخلیه تابان و ناحیه تخلیه قوسی تشکیل شده است. در زیر این نواحی با جزئیات بیشتری شرح داده شده است.



شکل ۱۰-۲: منحنی مشخصه جریان-ولتاژ در تخلیه الکتریکی

۱- **تخلیه تاریک**: ناحیه بین A تا E در منحنی مشخصه ولتاژ - جریان جزو ناحیه تخلیه تاریک محسوب می‌شود. علت آن است که به جز تخلیه کورنا، در بقیه حالات تخلیه به صورت نامرئی است.

A-B: جریان در این ناحیه ناشی از حرکت الکترون‌ها و یون‌های حاصل از تابش زمینه است. با اعمال اختلاف پتانسیل کم، این ذرات باردار در اثر میدان الکتریکی به سمت الکترودها حرکت کرده و جریان الکتریکی ضعیفی تولید می‌کنند. افزایش ولتاژ باعث می‌شود که نسبت بیشتری از الکترون‌ها و یون‌ها جاروب شوند، که این امر منجر به افزایش جریان می‌شود.

B-C: در این ناحیه جریان به حد اشباع می‌رسد، زیرا از یک طرف ولتاژ بین الکترودها به اندازه کافی بالا است که تمام الکترون‌ها و یون‌های موجود جاروب می‌شوند و از طرف دیگر آنقدر زیاد نیست که بتواند الکترون‌ها را به اندازه‌ای پر انرژی کند تا قابلیت آن‌را داشته باشد که اتم‌های خنثی را یونیزه کنند. جریان اشباع در این ناحیه به‌طور مستقیم بستگی به قدرت منابع خارجی دارد.

C-D: از نقطه C با افزایش ولتاژ، جریان بصورت نمایی شروع به رشد می‌کند. علت آن است که

الکترون‌های حاصل از تابش زمینه کیهانی انرژی لازم را برای یونش اتم‌های خنثی کسب کرده‌اند. با افزایش ولتاژ و در نتیجه افزایش میدان الکتریکی، الکترون‌های ثانویه تولید شده می‌توانند منجر به یونش سایر اتم‌های خنثی شده و در نتیجه بهمنی از الکترون‌ها را ایجاد کنند. این ناحیه را که جریان در آن به صورت نمایی رشد می‌کند را اصطلاحاً تخلیه تاوزند می‌گویند.

D-E : این ناحیه اصطلاحاً تخلیه کرونا نامیده می‌شود. تخلیه کرونا در نزدیکی لبه‌های تیز که میدان الکتریکی به صورت نقطه‌ای قوی است، رخ می‌دهد. اگر جریان کرونا بزرگ باشد، این تخلیه با چشم قابل دیدن است.

E-F : در این ناحیه جریان سریعاً افزایش می‌یابد. در نقطه E شکست رخ خواهد داد. در این نقطه به دلیل برخورد یون‌های مثبت با سطح کاتد، الکترون‌های ثانویه وارد محیط خواهند شد و هر الکترونی که از کاتد گسیل می‌شود، می‌تواند مولد بهمنی از الکترون‌ها باشد.

۲- تخلیه تابان : در رژیم تخلیه تابان همان‌طور که از نامش پیداست، پلاسما با افروختگی و تابش نور همراه است. افروختگی از آن جهت است که تعداد و انرژی الکترون‌ها برای تحریک اتم‌ها و تولید نور مرئی کافی است.

F-G : این ناحیه را تخلیه الکتریکی برافروخته بهنجار می‌نامند. در این ناحیه ولتاژ مستقل از جریان عبوری است. در واقع چگالی جریان الکتروستاتیک از کل جریان عبوری از این ناحیه است. این بدان معناست که پلاسما فقط با ناحیه کمی از سطح کاتد در جریان‌های پایین در تماس است. با افزایش جریان، نسبت سطح در گیر کاتد با پلاسما افزایش می‌یابد تا جایی که پلاسما تمام سطح کاتد را پر کرده و به نقطه G می‌رسیم.

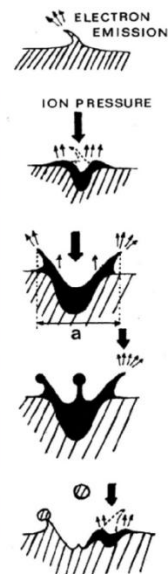
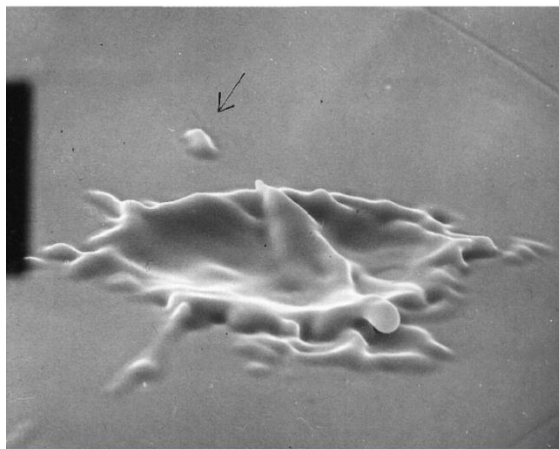
G-H : این ناحیه را تخلیه الکتریکی برافروخته نابهنجار می‌نامند. در این ناحیه با افزایش جریان، ولتاژ افزایش می‌یابد. زیرا تمام سطح کاتد با دشارژ اشغال شده و تنها راه افزایش جریان از طریق

افزایش ولتاژ است. این امر منجر به افزایش چگالی جریان عبوری و در نتیجه گرم شدن کاتد خواهد شد. در این ناحیه کندوپاش بیشتر از کاتد صورت می گیرد.

۳- تخلیه قوس :

H-K: در این ناحیه کاتد به اندازه ای گرم می شود که نشر الکترونی به صورت ترمیونیک صورت می گیرد. در واقع با بمباران یونی، سطح کاتد گرم می شود و کاتد به صورت برافروخته در می آید و موضعی به صورت نقطه ای گرم می شوند و در نتیجه الکترون های بیشتری از آن نقاط نشر شده و همچنین یون های بیشتری جذب می شوند و در نتیجه کاتد بیش از پیش گرم می شود. به این نقاط که در سطح الکتروود کاتد پدید می آیند نقاط کاتدی می گویند. این نقاط با گذشت زمان دمای خود را از دست داده و سرد می شوند. در نتیجه گسیل الکترون از آن ها نیز متوقف خواهد شد. این امر منجر به مرگ نقاط کاتدی و در نتیجه از بین رفتن تخلیه قوس الکتریکی خواهد شد. اما با تشکیل قوس الکتریکی یون هایی که در اثر میدان شتاب گرفته اند با سطح کاتد برخورد کرده و به طور موضعی دما را در محل برخورد بالا برده و در نتیجه نقاط کاتدی جدیدی به وجود می آیند که نقش گسیل الکترون را بر عهده دارند. در واقع با مرگ هر نقطه کاتدی، نقطه کاتدی دیگری پدید خواهد آمد که باعث پایداری تخلیه قوس الکتریکی خواهد شد. ابعاد نقاط کاتدی از مرتبه میکرومتر و طول عمر آن ها از مرتبه نانو ثانیه تا میکروثانیه است. با توجه به بالا بودن دما در این نقاط این مکان ها به صورت موضعی ذوب شده و به حالت مایع در می آیند. در نتیجه در اثر فشار ناشی از ستون مثبت (ستون پلاسما) ذرات بزرگی در اندازه های میکرونی از سطح کاتد به محیط پرتاب می شوند که باعث تشکیل ذرات درشت در این روش خواهد شد [۱۵].

تصویر نقاط کاتدی و ذرات میکرونی در شکل ۲-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۱-۲ : تصویر نقطه کاتدی و میکرو ذرات به وجود آمده ناشی از فشار ستون پلاسما

۳-۳-۲ پلاسمای قوس الکتریکی

پلاسما یک گاز بسیار داغ یونیزه است. گازی چنان داغ که برخوردهای شدید گرمایی، همه یا بیشتر اتم‌های آن را به یون‌های مثبت و الکترون‌های منفی تفکیک می‌کند. پلاسما حاوی ترکیبی از یون‌های مثبت، الکترون‌ها و اتم‌های خنثی است. میزان یونش بستگی به دما دارد. اگر دما پایین باشد پلاسما تعداد قابل توجهی اتم خنثی خواهد داشت و اگر دما بالا باشد، تقریباً همه اتم‌ها یونیزه خواهند شد. گاز معمولی هم مقداری الکترون و یون دارد اما نه آنقدر که به پلاسما تبدیل شود. اگر گاز را گرم و گرم‌تر کنیم و یا به آن انرژی دهیم به تدریج به پلاسما تبدیل شود. پلاسما را محیط شبه خنثی می‌نامند. به بیان دیگر پلاسما گاز شبه خنثایی از ذرات باردار (الکترون و یون) و خنثی است که رفتار جمعی از خود نشان می‌دهد. پلاسماهای موجود از نظر چگالی بارها و یا انرژی ذرات آن بسیار متنوع هستند. جدول ۱-۲ مشخصات پلاسما ناشی از انواع مختلف تخلیه الکتریکی شامل دماهای متعارف، غلظت حامل‌های بار، جریان تخلیه، توان تولید شده و غیره را نشان می‌دهد [۱۵-۱۶].

جدول ۱-۲: مشخصات فیزیکی پلاسمای ناشی از انواع تخلیه الکتریکی [۱۷]

نوع تخلیه	P (mmHg)	a (cm)	I (A)	P (w/cm ³)	N _e (cm ⁻³)	η	T _e (eV)	T _a (eV)	λ _e (cm)	r _D (cm)
فشار پایین	10 ⁻²	1	1	10	10 ¹¹	3*10 ⁻⁴	3-7	3*10 ⁻²	1	3*10 ⁻³
نورانی	1	1	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ¹⁰	3*10 ⁻⁷	1-3	3*10 ⁻²	10 ⁻²	5*10 ⁻²
قوس	1	1	10	10-10 ²	10 ¹³	3*10 ⁻⁴	0.5-2	10 ⁻¹	10 ⁻²	3*10 ⁻⁴
فرکانس فوق بالا	10	1	-	10	10 ⁻¹²	3*10 ⁻⁶	1-3	5*10 ⁻²	10 ⁻³	5*10 ⁻³
فشار بالا	10 ⁻³	1	1	10 ²	10 ¹⁵	3*10 ⁻⁵	0.5-1	0.5	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
فشار فوق بالا	10 ⁵	10 ⁻¹	1	10 ³ -10 ⁴	10 ¹⁷	3*10 ⁻⁵	0.5-1	0.5-1	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷
لیزر	10 ³	10 ⁻¹	-	10 ⁴	10 ¹⁷	3*10 ⁻³	1-3	1-3	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷

۲-۳-۴ ساز و کار فرآیند تخلیه قوس الکتریکی

لازم به یادآوری است که برای تخلیه الکتریکی در محیط مایع هنوز هیچ گونه مدلی حتی به صورت تقریبی پیشنهاد نشده است. ماهیت پیچیده تخلیه الکتریکی در محیط آب و برهمکنش اجزای تشکیل دهنده پلاسما با محیط مایع اطراف، لزوم دانستن شیمی پلاسما، چگالش بسیار سریع، همزمانی بسیاری از پدیده‌های فیزیکی و متغیر بودن بسیاری از عوامل در حین فرآیند تخلیه

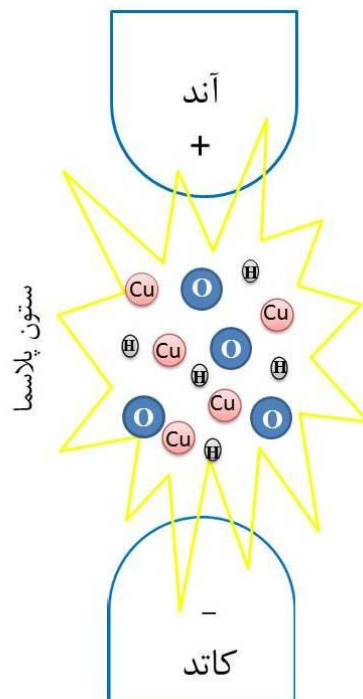
الکتریکی، در محیط آب دست به دست هم داده تا ارائه یک مدل دقیق برای تخلیه الکتریکی در محیط مایع و تشکیل نانوذرات براحتی میسر نباشد. مدل ارائه شده در این پژوهش بر اساس نتایج آزمایشگاهی و سایر پژوهش های انجام شده در این زمینه است.

یکی دیگر از نیازهای مهم در راستای پیشنهاد مدل مناسب داده برداری با سرعت پاسخ بسیار بالا برای بررسی مطالعه مراحل آغازین فرآیند تخلیه الکتریکی است. همچنین طیف سنجی پلاسمای تشکیل شده در حین فرآیند تخلیه الکتریکی می تواند به بسیاری از پرسش های اساسی در این زمینه جواب دهد. با توجه به پژوهش های انجام شده تاکنون و توانمندی های فعلی، پیشنهاد مدل تنها بر پایه داده های به دست آمده از آزمایش های انجام شده، ساخت و مشخصه یابی نانوذرات انجام می گیرد که بیشتر یک مدل کیفی خواهد بود.

همانگونه که پیش تر نیز بدان اشاره شد، با تماس دو الکتروود فلزی به یکدیگر به دلیل سطح مقطع تماس بسیار کوچک مقاومت الکتریکی زیادی در محل تماس ایجاد شده و به دلیل عبور جریان زیاد حرارت بسیار زیادی در نقطه تماس دو الکتروود ایجاد می شود. حرارت ایجاد شده باعث می شود تا یک نقطه از کاتد به طور موضعی تغییر شکل داده و به حالت مذاب درآید، که به آن نقطه کاتدی گویند. در نتیجه تابع کار سطح کاتد در محل تماس کاهش یافته و الکترون ها از سطح کاتد به صورت ترمیونیک خارج شده و به سمت آنند می روند. به دلیل حرارت بسیار زیادی که در محل تماس ایجاد می شود دما به صورت موضعی تا چند هزار کلوین بالا می رود. در نتیجه محیط مایع بین دو الکتروود به بخار و سپس به پلاسما تبدیل می شود. همان طور که پیش تر نیز به آن اشاره شد پلاسما یک محیط کاملاً رسانا است. در نتیجه الکترون ها به راحتی می توانند از کاتد به سمت آنند حرکت کنند و جریان الکتریکی را برقرار سازند. این امر منجر به تشکیل فرآیند قوس الکتریکی می گردد.

با افزایش دما و تشکیل پلاسما الکترون ها به سرعت از سمت کاتد شتاب گرفته و به آنند برخورد می کنند. در نتیجه این برخوردها دمای آنند بسیار بالا رفته و اتم ها از سطح آن بخار شده و وارد ناحیه

پلازما می‌شوند. در این مرحله جوانه زنی اتفاق می‌افتد و مراکز اولیه تولید نانوذرات شکل می‌گیرند. این مرحله برای الکترودهای مس که منجر به تشکیل نانوساختارهای اکسیدمس می‌شوند، در شکل ۱۲-۲ نشان داده شده است. در واقع تشکیل هر نانوساختار دارای سه مرحله اصلی است که عبارتند از:



شکل ۱۲-۲: تشکیل پلازما و جوانه زنی اولیه نانوذرات

۱- جوانه زنی^۱

۲- چگالش

۳- رشد

به دلیل انرژی جنبشی زیاد ذرات اولیه، این ذرات به سرعت با دیواره محیط مایع برخورد کرده و وارد آب می‌شوند و در نتیجه سریع سرد شده و چگالش آن‌ها حاصل می‌شود. بعد از فرآیند چگالش اگر عوامل کنترل کننده رشد در محیط مهیاً نباشند آنگاه نانوذرات در محیط مایع شروع به رشد خواهند کرد. در بهم چسبیدن نانوذرات اولیه و تشکیل نانوذرات بزرگتر باید شرایطی

¹Nucleation

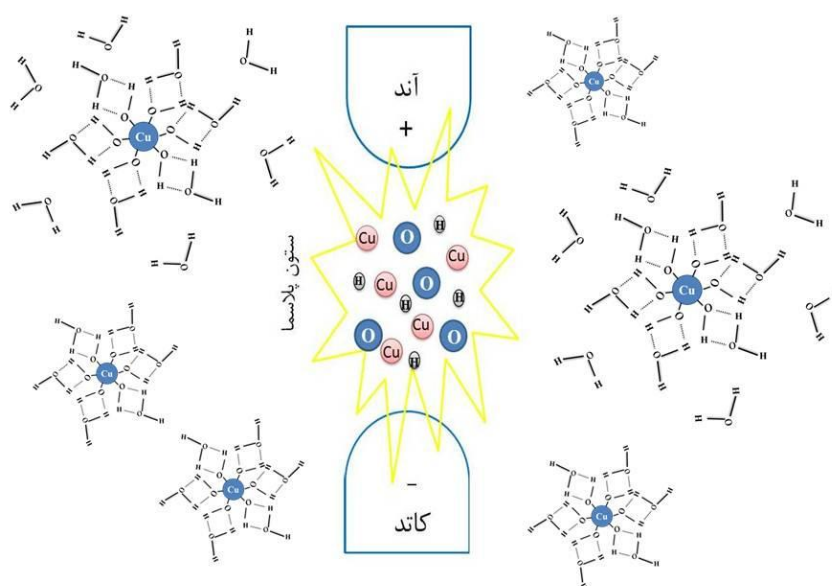
برقرار باشد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از :

- غلظت نانوذرات در یک حجم معین
- سازگاری فضای دو ذره
- نیروی جاذبه بین ذرات
- اندک بودن بار روی ذرات در نتیجه ضعیف بودن دو لایه الکتریکی
- نبودن و یا ضعیف بودن پوشش احتمالی روی ذرات

هر کدام از این شرایط در به هم چسبیدن نانو ذرات اولیه، شروع فرآیند رشد و افزایش اندازه

آنان بسیار مؤثر است. مراحل دوم و سوم، یعنی چگالش و رشد در محیط آب در شکل ۲-۱۳

نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۳: نمای کلی مراحل چگالش و رشد نانوساختارها در محیط آب [۱۸]

۳ فصل سوم

مروری بر مقالات و پژوهش‌های انجام شده

همانگونه که اشاره شد نانوساختارهای اکسید فلزی با توجه به کاربردهای فراوان، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. تحقیقات بسیاری در این زمینه در داخل و خارج کشور برای این دسته از نانوساختارها صورت پذیرفته که در ادامه به بررسی اجمالی گوشه ای از تحقیقات صورت گرفته در زمینه سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی به طور خاص اکسید مس و اکسید روی می پردازیم.

۱-۳ تحقیقات صورت گرفته در زمینه سنتز نانوساختارهای اکسید مس

۱-۱-۳ سنتز و مشخصه یابی نانوگل های اکسید مس به روش هیدروترمال داخلی

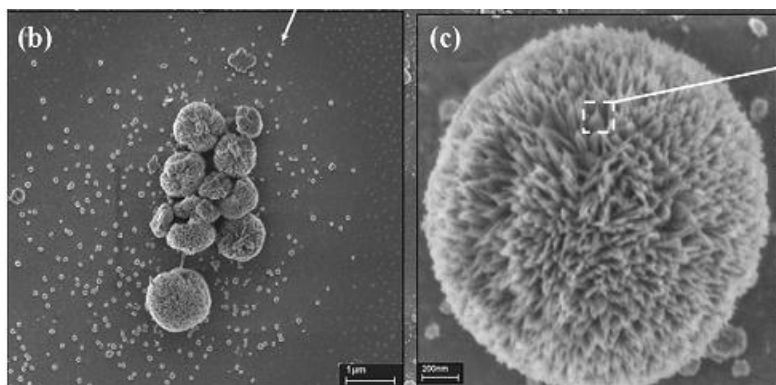
مایکروویو

در این پروژه ولانتی^۱ و همکارانش به سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای گل اکسید مس به روش هیدروترمال داخلی مایکروویو پرداختند.

مواد اولیه مورد استفاده در این روش عبارتست از $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ و PEG (پلی اتن glycol) که در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده است که پس از هم زدن NH_4OH را در حین همزدن به محلول اضافه کرده که رسوب آبی رنگ تشکیل شده است. محلول را در یک اتوکلاو^۲ قرار داده پس از آن درون مایکروویو در دمای 393°K به مدت ۱ ساعت حرارت داده شده است. نانوساختارهای گل CuO جمع آوری شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شده و در دمای 353°K خشک شدند. طیف XRD این نمونه ها ساختار اکسید مس را تایید کرده و تصاویر SEM نانوساختارهای گل اکسید مس را نشان می دهد [۱۹].

¹ Volanti

² Autoclave



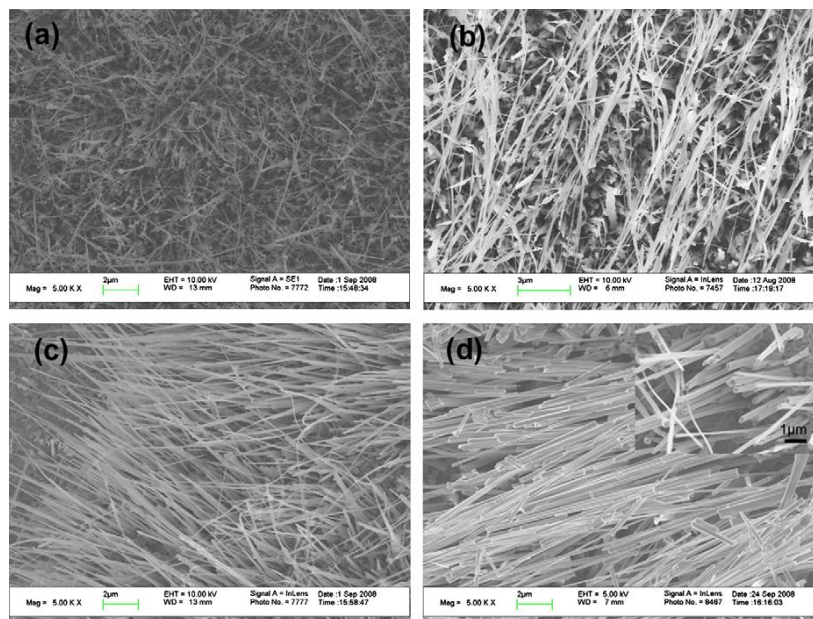
شکل ۱-۳: تصویر SEM نانوجل‌های خاردار اکسید مس [۱۹]

۲-۱-۳ سنتز ، مکانیزم رشد و خواص حسگری نانوسیم‌های CuO در مقیاس‌های بزرگ

در این پروژه ژانگ^۱ و همکارانش نانوسیم‌های CuO را در مقیاس بزرگ به‌وسیله یک روش ساده بدون نیاز به کاتالیز در فرآیند اکسیداسیون حرارتی در اتمسفر هوا به روی زیرلایه Cu رشد دادند. ماده اولیه در این روش فویل اکسید مس خالص (۹۹/۹۹۹) می‌باشد که پس از تمیزکاری لایه‌های مس در محلول اتانول و آب مقطر جهت بررسی پارامترهای زمان و دمای رشد در دماهای 400°C و 500°C و زمان‌های ۲۴-۹۶ ساعت رشد داده شدند.

در این پروژه نانوسیم‌های اکسید مس رشد داده شده است و طیف XRD ساختار CuO و Cu_2O را نشان داده که محتوای CuO با افزایش زمان از ۲۴h تا ۷۲h افزایش پیدا می‌کند که در واقع ساختار Cu_2O با افزایش زمان به CuO تبدیل می‌گردد. همچنین تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش زمان رشد منطقه تحت پوشش از نانوسیم‌های CuO بر روی زیرلایه مس توسعه پیدا می‌کند و همچنین نانوسیم‌ها متراکم‌تر خواهند شد. در نتیجه زمان رشد تأثیر مهمی در تشکیل ساختار CuO و طول و چگالی نانوسیم‌ها خواهد داشت اما تأثیری در قطر نانوسیم‌ها ندارد.

¹ Zhong



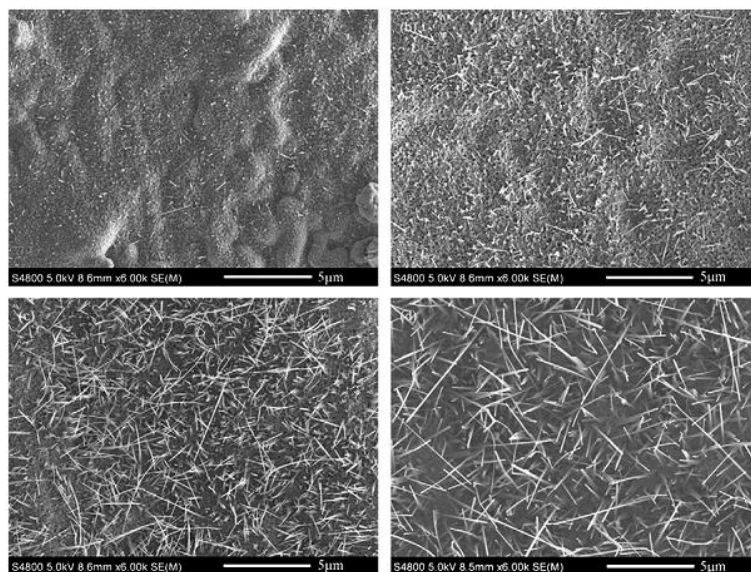
شکل ۳-۲: نانوسیم‌های رشد یافته در زمان ۷۲ ساعت در دماهای (a) ۴۰۰ °C، (b) ۴۰۰ °C، (c) ۴۳۰ °C، (d) ۴۵۰ °C، ۴۷۰ °C

همچنین در این پروژه پارامتر دما نیز در زمان یکسان بررسی شده است که از تصاویر SEM مشاهده شده است که با افزایش دما نانوسیم‌ها متراکم و قطر آنها نیز افزایش پیدا کرده است. ژانگ و همکارانش مکانیسم رشد نانوسیم‌ها را پخش یون‌های Cu و اکسیژن در لایه Cu_2O عنوان کرده اند [۲۰].

۳-۱-۳ تولید نانوسیم‌های اکسید مس به روش اکسیداسیون حرارتی

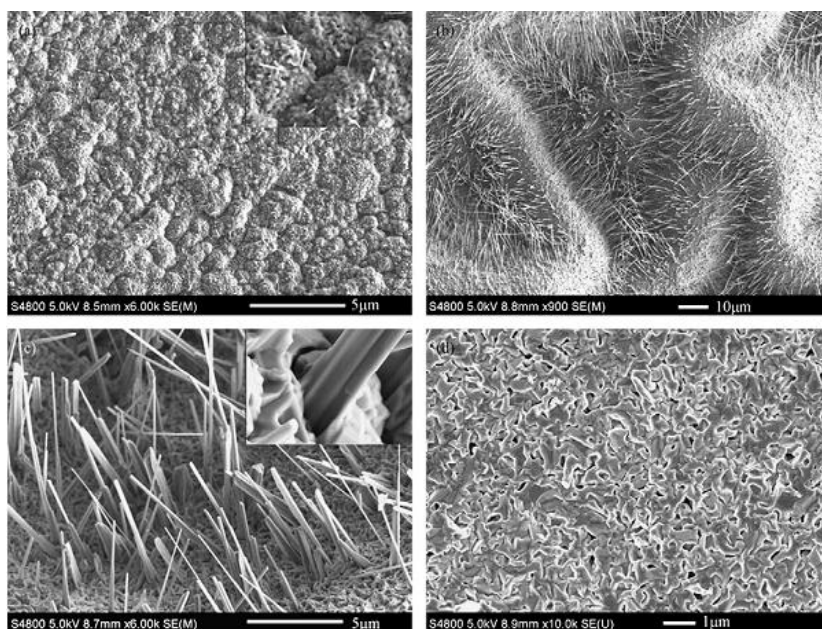
چن^۱ و همکارانش با قرار دادن ورقه ی مس در درون کوره و حرارت دادن آن نانوسیم‌های اکسید مس را سنتز کردند. در این کار پارامترهای دما و زمان مورد بررسی قرار گرفتند که مشاهده شد با افزایش زمان نانوسیم‌هایی با طول بلندتری سنتز شده اند بطوریکه در زمان‌های کم (۵/۰ ساعت) تقریباً هیچ نانوسیمی مشاهده نمی‌شود.

¹ Chen

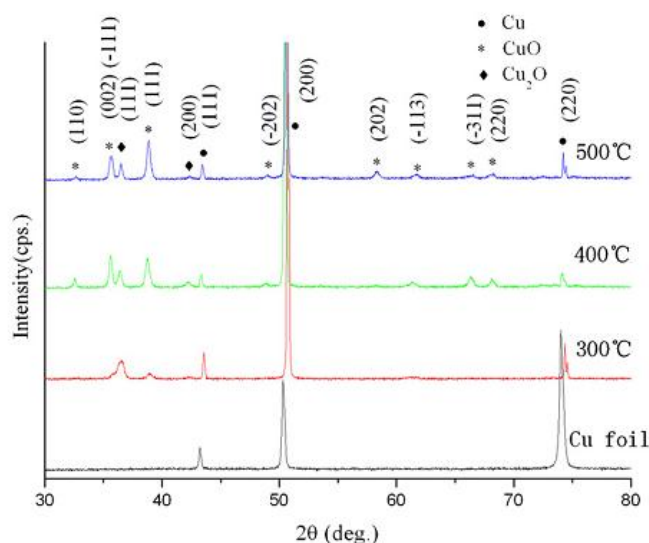


شکل ۳-۳: تصاویر SEM دمای 400°C در زمان‌های ۵، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت

همچنین با بررسی پارامتر دما مشاهده شد که در دماهای پایین هیچ نانوسیم وجود ندارد و با افزایش دما نانوسیم‌ها شکل می‌گیرند. که کاملاً منطبق با طیف XRD نمونه‌ها می‌باشد که در دماهای پایین تنها فاز Cu_2O مشاهده می‌شود و با افزایش دما فاز CuO تشکیل می‌گردد [۲۱].



شکل ۳-۴: تصاویر SEM در دماهای متفاوت (a) 300°C ، (b، c) 500°C در ۸ ساعت و (d) 500°C در ۲۴ ساعت



شکل ۵-۳: طیف XRD ورقه مس و ورقه‌های مس در دماهای ۳۰۰°C و ۴۰۰°C و ۵۰۰°C

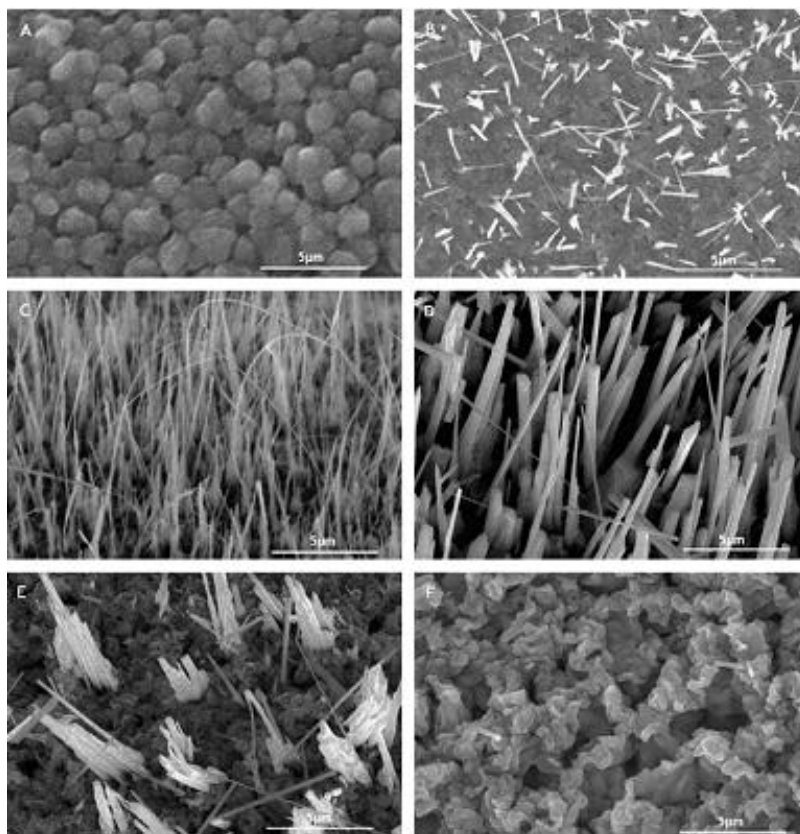
مکانیسم رشد نانوسیم‌ها در این پروژه ایجاد تنش‌های درونی بر روی زیرلایه مس و لایه اکسیدی و همچنین پخش یون‌های فلز و اکسیژن در سطح اکسید می‌باشد [۲۱].

۳-۱-۴ مشخصه یابی مقطع عرضی نانوسیم‌های اکسید مس رشد یافته به‌وسیله روش

اکسیداسیون حرارتی

در این پروژه لیانگ^۱ و همکارانش نانوسیم‌های اکسید مس را بر روی ورقه‌های مس رشد داده‌اند. جهت بررسی اثر دما در فرآیند رشد نانوسیم‌ها نمونه‌هایی را در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ در درون کوره قرار دادند که تصاویر SEM این نمونه‌ها در نمایش داده شده است که در دمای ۳۰۰°C نانوسیمی وجود ندارد و دانه‌های اکسید مس با قطر ۴۵۰ نانومتر مشاهده می‌شود ولی در دماهای بالاتر نانوسیم‌های اکسید مس رشد کرده‌اند که با افزایش دما تا ۷۰۰°C قطر نانوسیم‌ها افزایش پیدا کرده است اما در دمای ۸۰۰°C اثری از نانوسیم‌ها نیست و دانه‌های اکسید مس بزرگی دیده می‌شود.

¹ JianBo Liang



شکل ۳-۶: تصاویر SEM نانوسیم‌ها در دماهای (A) ۳۰۰، (B) ۴۰۰، (C) ۴۰۰، (D) ۵۰۰، (E) ۶۰۰ و (F) ۷۰۰°C در زمان ۲ ساعت

یانگ مکانیسم رشد نانوسیم‌ها را توسط مدل تنش توضیح داده است. در واقع اکسیداسیون موجب ایجاد تنش در فویل مس می‌گردد که با افزایش دما دررفتگی‌های شبکه و همچنین تنش‌های ناشی از دررفتگی شبکه نیز کوچکتر می‌گردد که رشد نانوسیم‌ها زمانی اتفاق می‌افتد که تنش‌ها در طول اکسیداسیون کاهش پیدا کرده باشد بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوسیم‌ها در زمان اکسیداسیون Cu_2O رشد نمی‌کنند [۲۲].

تحقیقات در این زمینه بسیار گسترده بوده و به همین دلیل تنها بطور خلاصه برخی دیگر از بررسی‌های صورت گرفته در جدول ۳-۱ آمده است.

جدول ۳-۱: نانوساختارهای اکسید فلزی مورد بررسی در تحقیقات صورت گرفته به روش اکسیداسیون حرارتی

ماده	دما (°C)	زمان اکسیداسیون	نوع ساختار	راستای رشد	قطر (nm)	مرجع
CuO	۴۰۰-۸۰۰	۱-۱۲h	نانوسیم	(۱۱۰)	—	۲۳
CuO	۴۰۰-۸۰۰	۴h	نانوسیم	(۰۱۰)	—	۲۴
CuO	۴۰۰-۷۰۰	۴h	نانوسیم	—	۵۰-۴۰۰	۲۵
CuO	۳۰۰-۹۰۰	۰/۵-۲۰h	نانوسیم	(۱۱۰)	۷۰-۱۰۰	۲۶
ZnO	۲۰۰-۴۰۰	۲h	نانوسیم	(۱۱۰)	۲۰-۱۵۰	۲۷
ZnO	۴۵۰-۶۵۰	۱h	نانوسیم	—	۵۲-۷۲	۲۸
ZnO	۵۳۰	۱۵min	نانوسیم	—	۲۰-۸۰	۲۹

۳-۲ تحقیقات صورت گرفته در زمینه سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی به روش تخلیه

الکتریکی

از روش تخلیه الکتریکی در محیط مایع در ابتدا برای ساخت نانولوله‌های کربنی استفاده شده است و به تدریج استفاده از این روش در ساخت نانوساختارهای غیر کربنی نیز در سال‌های اخیر آغاز شده است. این روش اولین بار توسط پروفیسور ایجیما^۱ در سال ۱۹۹۱ به کار برده شده که منجر به کشف نانولوله‌های کربنی شده است [۳۰]. از آن زمان به بعد تحقیقات بسیار زیادی جهت ساخت نانولوله‌های کربنی به روش تخلیه الکتریکی انجام شده است [۳۱]. ساخت نانوساختارهای غیر کربنی به روش تخلیه الکتریکی در محیط مایع از جمله نانوذرات فلزی در چند سال گذشته مورد توجه محققان بسیاری در سراسر جهان قرار گرفته است و استفاده از این روش جهت ساخت نانوساختارهای فلزی و اکسیدی به تازگی آغاز شده و حوزه تحقیقاتی گسترده‌ای جهت انجام یک پروژه تحقیقاتی به-

¹ Lijima

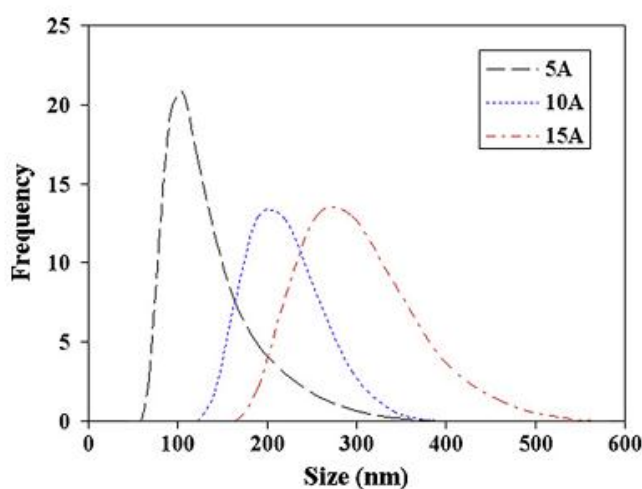
نظر می‌رسد. در ادامه برخی از کارهای انجام شده در زمینه سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی به روش تخلیه الکتریکی بیان شده است.

۱-۲-۳ نانوساختارهای کربنی

نانوساختارهای کربنی متفاوتی از جمله نانولوله‌های تک دیواره، چند دیواره، نانومیله‌های کربنی با روش تخلیه الکتریکی در محیط‌های مختلفی از قبیل خلا، پلاسما، اتمسفر هوا و محیط‌های مایع شامل مواد معدنی، آلی و آب دی‌یون تولید شده‌اند. جهت ساخت نانوساختارهای کربنی تخلیه الکتریکی بین دو الکترود از جنس گرافیت و با خلوص بالا (از مرتبه ۹۹/۹۹٪) استفاده می‌شود.

۲-۲-۳ سنتز نانو ساختارهای اکسید روی به روش تخلیه قوس الکتریکی در آب

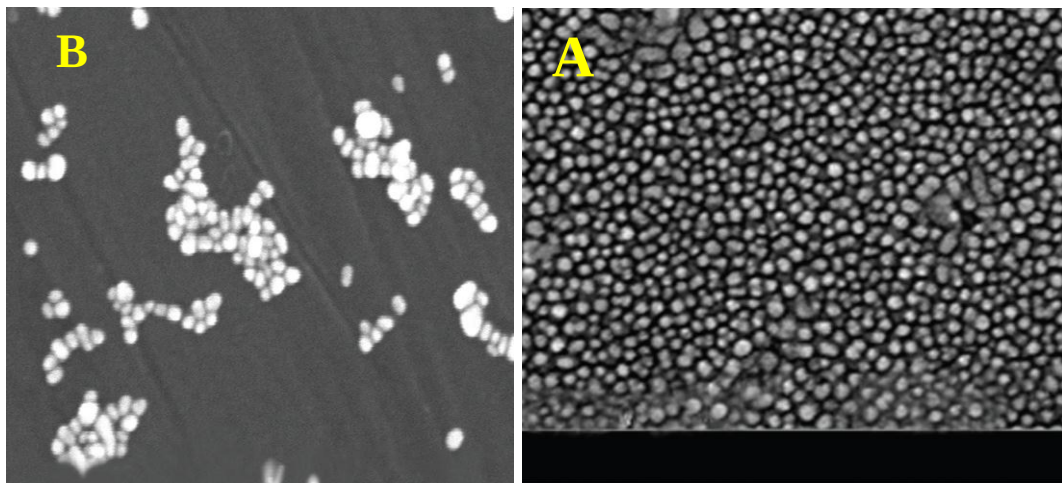
خانم دکتر ایرجی زاد و همکارانش در دانشگاه صنعتی شریف نانوذرات اکسید روی را به روش تخلیه قوس الکتریکی در جریان‌های بالا در آب مقطر سنتز کرده‌اند. که طیف XRD ساختار هگزاگونال اکسیدروی را با اندازه دانه‌های ۱۴ نانومتر که از رابطه ی دبای شرر بدست آمده را نشان می‌دهد. در این پروژه تاثیر جریان آرک بر روی سایز نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است با انجام آنالیز DLS مشاهده شده است که با افزایش جریان سایز ذرات افزایش پیدا کرده است [۳۲].



شکل ۳-۷: آنالیز DLS نمونه‌های سنتز شده در جریان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ آمپر

۳-۲-۳ بررسی سنتز نانوذرات طلا و نقره به روش تخلیه قوس الکتریکی در آب مقطر

تین^۱ و همکارانش در این پروژه با استفاده از سیم‌های طلا و نقره با خلوص بالا (۹۹/۹۹٪) در آب مقطر جهت سنتز استفاده شده است. در این پروژه پس از انجام فرآیند تخلیه قوس الکتریکی نانوذرات نقره و طلا درون محلول بصورت معلق قرار دارد. محلول بدست در سانتریفیوژ بصورت رسوب جمع‌آوری شده است. چند قطره از نانوذرات نقره (طلا) بر روی ویفر سیلیکونی رسانا قرار داده و حرارت داده شده است که تصاویر SEM نانوذرات طلا و نقره در شکل ۳-۸ مشاهده می‌شود. تین و همکارانش در این پروژه موفق به تولید نانوذرات طلا و نقره با استفاده از روش ساده تخلیه قوس الکتریکی در آب بدون افزودن هرگونه پایدار کننده ای به محلول شدند [۳۳].



شکل ۳-۸: تصاویر SEM نانوذرات (A) نقره، (B) طلا

تحقیقات دیگری که در این زمینه انجام شده است بطور خلاصه در جدول ۳-۲ آمده است.

¹ Tien

جدول ۳-۲: نانوساختارهای اکسید فلزی مورد بررسی در تحقیقات صورت گرفته به روش تخلیه الکتریکی

ماده	جریان	ولتاژ	محیط تخلیه الکتریکی	نوع ساختار	سایز (nm)	مرجع
WO ₃	۱۲۵-۱۸۵	—	آب مقطر	نانوذره	۳۰-۶۴	۳۳
TiO ₂	۲۰-۴۰	—	آب مقطر	نانوذره	۳۷-۵۹	۳۴
ZnO	۵-۱۵	—	آب مقطر	نانوذره	۱۵-۲۰	۳۵
CuO	۱۰-۵۰	—	اکسیژن	نانوذره	۸۰-۱۰۰	۳۶
ZrO ₂	۱۰-۲۰	—	آب مقطر	نانوذره	۲۱-۴۲	۳۷

۴ فصل چهارم

بررسی روش‌های صنعتی سنتز

نانوساختارهای CuO و مقایسه نرخ تولید

۱-۴ خواص و کاربردهای صنعتی اکسید مس

اکسید مس به عنوان یکی از مهم‌ترین نیم رساناهای فلزی به دو صورت تک ظرفیتی (Cu_2O) و دو ظرفیتی (CuO) وجود دارد، که اکسید تک ظرفیتی آن در دماهای پایین تری نسبت به اکسید دو ظرفیتی شکل می‌گیرد [۲۵]. Cu_2O نیمه هادی نوع n^1 با ساختار کریستالی مکعبی است که گاف نواری $2/4$ الکترون ولت دارد و CuO نیمه هادی نوع p^2 با ساختار کریستالی مونوکلینیک با گاف نواری $1/2$ الکترون ولت است [۳۸]. در سال‌های اخیر نانوساختارهای اکسیدمس به دلیل ویژگی‌های متفاوتی که نسبت به حالت حجیم (bulk) خود دارند، بسیار مورد توجه بوده اند.

تاکنون نانوساختارهای CuO مختلفی از جمله نانوذرات، نانو کمربندها، نانورینگ‌ها^۳، نانوسوزن‌ها^۴، نانوصفحه‌ها^۵، نانولوله‌ها^۶، نانومیل‌ها، نانوگل‌ها و..... سنتز شده است. در مقایسه با ساختارهای صفر بعدی، دو بعدی و سه بعدی اکسید مس، ساختارهای یک بعدی به ویژه نانو میله‌ها و نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی از جمله در دستگاه‌های الکترونیکی^۷ و صنعت اپتوالکترونیک دارند [۳۹-۴۱].

اکسید مس دارای خواصی مشابه کوپرات‌ها است که فقط پیوندهای Cu-O را شامل می‌شود، بنابراین می‌توانیم آن را به عنوان یک ماده اساسی در ابررساناهای TC^8 مورد استفاده قرار دهیم. همچنین برای استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ، باتری‌های لیتیم یونی، کاتالیزورهای ناهمگن، سلول‌های الکتروشیمیایی، سنسورهای گازی و..... استفاده می‌شود [۲۱].

حفاظت از محیط زیست، یکی از نگرانی‌های جدی است که به دلیل افزایش آلاینده‌های آلی در کشاورزی و صنایع مختلف باعث اثرات نامطلوبی بر روی محیط زیست می‌شود که CuO یکی از

¹ n-type

² p-type

³ NanoRings

⁴ Nanoneedles

⁵ Nanosheets

⁶ NanoTubes

⁷ Device

⁸ Critical Temperature

بهترین کاندیدا برای درمان این پساب ها و فاضلاب ها است [۴۱]. تاکنون نانوساختارهای اکسیدمس به روش های مختلفی از قبیل روش های شیمیایی، هیدروترمال، اکسیداسیون حرارتی، سل ژل، مکانیزم VLS، لیتوگرافی و.... سنتز شده است [۴۲].

همانگونه که از عنوان این پایان نامه مشخص است، هدف از انجام این پروژه بررسی روش های صنعتی سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی برای رسیدن به تولید انبوه این نانوساختارها است. در ابتدای کار، تولید نانوساختارهای اکسید مس در نظر گرفته شده است که برای رسیدن به این هدف از ۲ روش کمک گرفته شده است. روش های بکار رفته عبارتند از اکسیداسیون حرارتی و تخلیه الکتریکی در مایعات، که در روش اکسیداسیون حرارتی از کوره الکتریکی تیوپی در مجاورت اتمسفر هوا جهت سنتز استفاده شده است و در روش تخلیه الکتریکی با استفاده از راکتور ساخته شده در آزمایشگاه نانو و منبع تغذیه سنتز صورت پذیرفت. در ادامه این فصل فرایند سنتز نمونه های مختلف در این دو روش یک به یک تشریح شده است.

برای انجام آزمایشات مربوط به سنتز و همچنین مشخصه یابی نانوساختارها، تجهیزات و وسایلی مورد نیاز است که مهمترین آنها عبارتند از :

- کوره الکتریکی ۱۱۰۰ درجه
- منبع تغذیه
- راکتور ایجاد فرآیند تخلیه الکتریکی
- مواد اولیه شامل ورق های فلزی، الکترودهای فلزی و محیط های مایع مناسب
- آزمایش ها و تجهیزات مورد نیاز برای آنالیز، شناسایی و مشخصه یابی نانوساختارها

۲-۴ اکسیداسیون حرارتی

در این بخش جهت سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی از روش اکسیداسیون حرارتی استفاده شده

است که در این روش جهت سنتز از کوره الکتریکی ۱۱۰۰ درجه ساخته شده توسط تیم تحقیقاتی در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است که توضیح مختصری از کوره الکتریکی در اینجا آورده شده است.

۱-۲-۴ کوره الکتریکی ۱۱۰۰ درجه

این کوره به منظور اهدافی از جمله تهیه نانوساختارهای گوناگون (مانند نانولوله ها ، نانو ذرات ، نانوسیم ها و...) و همچنین به منظور عملیات حرارتی و کلسینه کردن نمونه های مختلف طراحی و ساخته شده است. این دستگاه با ایجاد حرارت موضعی (در شرایط خلأ) در درون لوله ای از جنس کوارتز (SiO_2) طبق برنامه ای تعریف شده به کنترلر، تغییرات دمایی مناسبی را ایجاد می کند که در شکل ۱-۴ نشان داده شده است.



شکل ۱-۴ : کوره الکتریکی ساخت شرکت نانوشات

۳-۴ نتایج سنتز به روش اکسیداسیون حرارتی

برای تهیه و ساخت نانوساختارهای اکسید مس به این روش چند مرحله بایستی انجام شود که در زیر به برخی از آنها اشاره می شود.

در این قسمت به بررسی چگونگی تولید نانوساختارهای اکسید مس پرداخته شده است. مواد اولیه لازم برای تولید نانوساختارهای اکسید مس در این روش ورقه های مس با خلوص قابل قبول می باشد. همانطور که مشخص است در یک روش نیمه صنعتی هم بایستی مواد اولیه قابل دسترس و مقرون بصرفه باشد و هم روش تولید ساده و نیازی به تجهیزات پیچیده ای نداشته باشد. بنابراین از آنجاییکه ماده اولیه در این روش ارزان قیمت می باشد برای تولید انبوه نانوساختارهای اکسید مس انتخاب شده است. در این روش عملیات حرارتی در مجاورت هوا بر روی ورقه های مس انجام می گردد و تحت اتمسفر خاصی نمی باشد.

روش کار به این صورت است که ابتدا ورقه های مس صنعتی با ضخامت حدود ۰/۲ میلی متر که درجه ی خلوص آنها با استفاده از آنالیز طیفسنجی فلئورسانس پرتو ایکس^۱ (XRF) ۹۹/۸ درصد اندازه گیری شده است به عنوان زیرلایه در نظر گرفته شد. ورقه های مس سریعاً در مجاورت هوا اکسید می شوند بنابراین به منظور از بین بردن لایه های اکسیدی از سطح آنها، ورقه های مس را به مدت ۱۰ دقیقه در محلول رقیقی از اسید سولفوریک (H_2SO_4) قرار داده سپس ورقه های مس با آب مقطر شستشو داده شده و به ترتیب در محلول اتانول و آب مقطر در حمام التراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. پس از آن ورقه های مس با گاز نیتروژن خشک شده و درون یک قایق آلومینا در محلی مناسب در کوره الکتریکی قرار گرفتند و دمای مورد نیاز جهت اکسیداسیون، شیب دمایی و مدت زمان ماندگاری در این دما تنظیم شد. لازم به ذکر است در همه ی این آزمایش ها شیب دمایی $8^{\circ}C/min$ انتخاب شده است. پس از اتمام فرآیند اکسیداسیون، نمونه های سنتز شده را از کوره خارج کرده که مشاهده شد که لایه های سیاه و شکننده اکسید مس بر روی زیر لایه مس تشکیل شده است. در شکل ۴-۲ تصویر ورقه مس پس از قرار دادن در کوره و اعمال دما نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود لایه سیاه و شکننده ای بر روی ورقه مس تشکیل شده است.

¹ X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy



شکل ۴-۲: فویل مس بعد از اکسیداسیون

در این پایان نامه اثر پارامترهای مؤثر در فرآیند اکسیداسیون اعم از دما و زمان اکسیداسیون بطور سیستماتیک بررسی شد که مشخصات ساختاری این نمونه ها در ادامه مورد بحث قرار گرفته شده است. بطوریکه این پارامترها بر مرفولوژی، ترکیب و ابعاد نانوساختارها تأثیر مستقیم دارند. جهت رسیدن به نتایج تکرار پذیر در تولید نانوساختارها، تشخیص و رسیدن به شرایط بهینه ی پارامترهای مورد بررسی هدفی بزرگ و مهم می باشد.

۴-۳-۱ بررسی اثر دمای اکسیداسیون

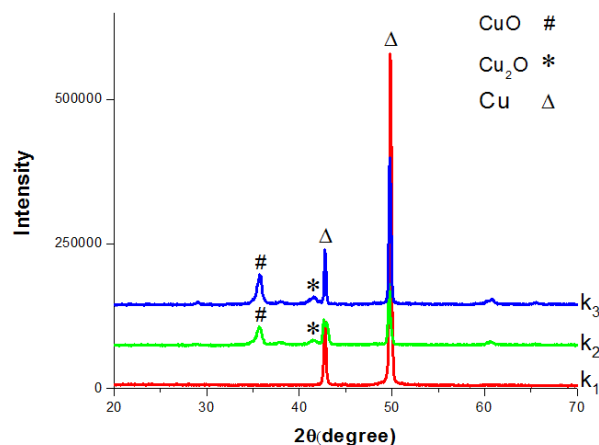
به منظور مطالعه ی اثر دمای اکسیداسیون در رشد نانوساختارهای CuO، ۶ نمونه را در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت آماده شد که در جدول ۴-۱ این نمونه ها نام گذاری شده است و طیف XRD نمونه ها در شکل ۴-۳ و شکل ۴-۴ و شکل ۴-۵ با یکدیگر مقایسه شده است.

جدول ۴-۱: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده به روش اکسیداسیون حرارتی در زمان ثابت

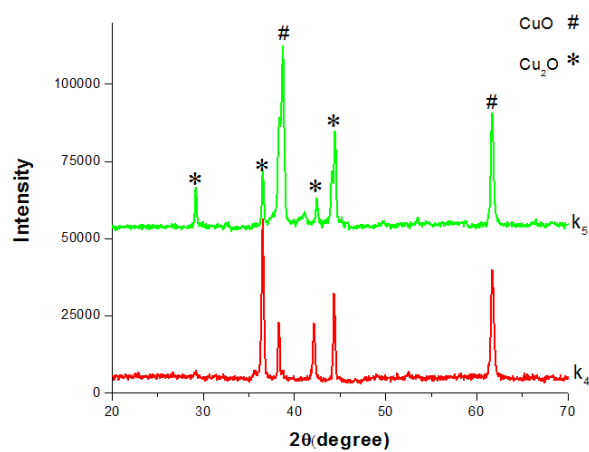
ردیف	کد نمونه	دمای اکسیداسیون (°C)	زمان اکسیداسیون (h)	شیب دمایی (°C/min)
۱	K ₁	۲۰۰	۴	۸
۲	K ₂	۴۰۰	۴	۸
۳	K ₃	۵۰۰	۴	۸
۴	K ₄	۶۰۰	۴	۸
۵	K ₅	۷۰۰	۴	۸
۶	K ₆	۸۰۰	۴	۸

نتایج حاصل از طیف XRD (شکل ۴-۳) نشان می دهد که در دمای 200°C هیچگونه ساختار اکسید مس تشکیل نشده است در واقع ورقه ی مس در این دما اکسید نشده و طیف XRD فقط ساختار Cu را نشان می دهد. با افزایش دما مشاهده می شود ساختار CuO و Cu_2O به مقدار کمی تشکیل می شود و از طرفی شدت پیک های مربوط به ساختار Cu با افزایش دما کاهش پیدا کرده است که این موضوع در طیف پراش پرتو ایکس نمونه های K_2 و K_3 مشاهده می شود. بطوریکه با افزایش دما تا 600°C و 700°C همانطور که در شکل ۴-۴ خواهیم دید ساختار Cu بطور کامل از بین رفته است.

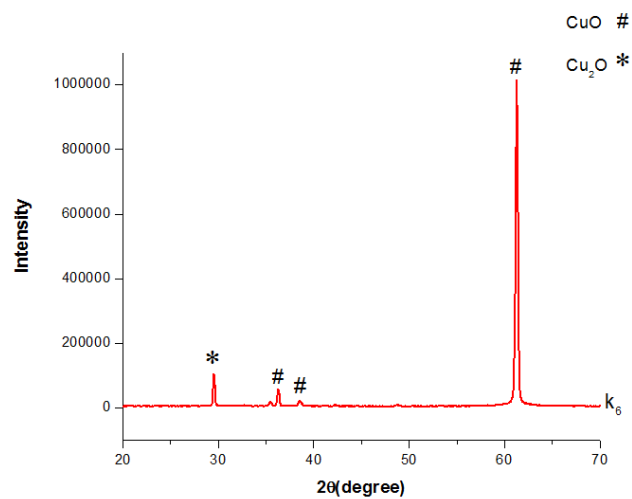
در شکل ۴-۴ و شکل ۵-۴ طیف های XRD نمونه های سنتز شده در دمای 600°C و 700°C و 800°C نشان داده شده است که در این نمونه ها ساختار CuO و Cu_2O تشکیل شده است که با افزایش دمای اکسیداسیون پیک های مربوط به ساختار Cu_2O کاهش یافته و پیک های CuO افزایش پیدا می کند که نشان می دهد با افزایش دما فرآیند اکسید شدن ورقه های مس کامل می شود.



شکل ۴-۳: طیف XRD مربوط به نمونه های k_1 : 200°C ، k_2 : 400°C ، k_3 : 500°C

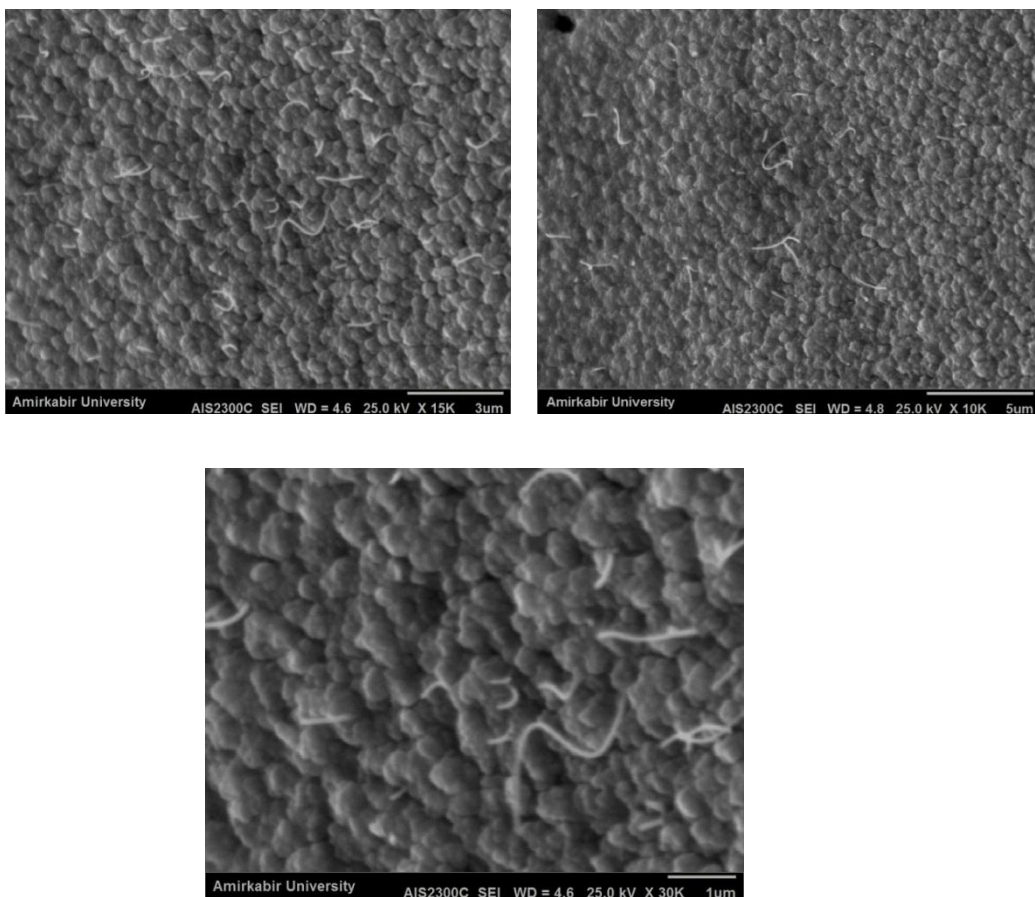


شکل ۴-۴: طیف XRD مربوط به نمونه های k_4 : 600°C : k_5 : 700°C



شکل ۴-۵: طیف XRD مربوط به نمونه k_6

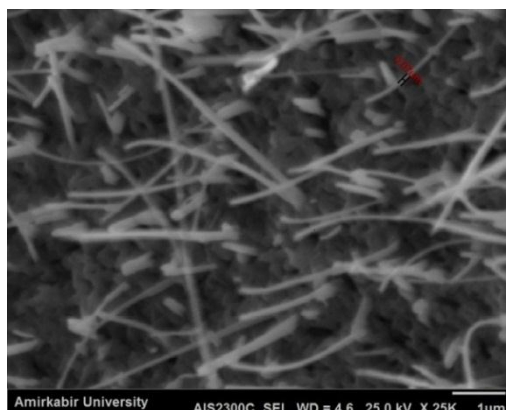
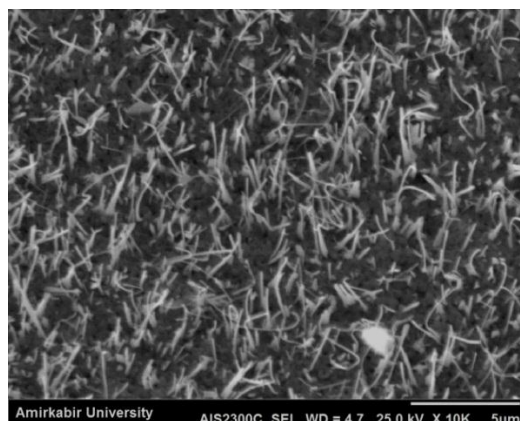
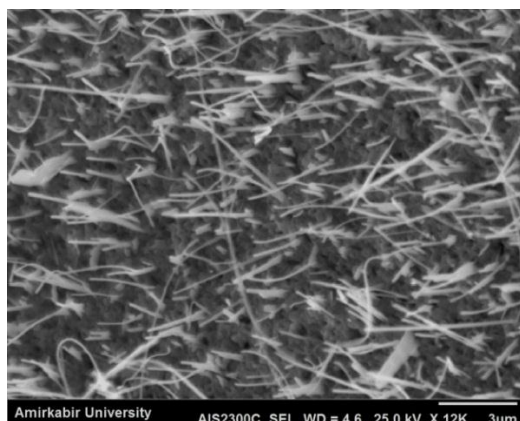
با توجه به آنالیز طیف‌های XRD می‌توان نتیجه گرفت که ابتدا Cu به آسانی اکسید شده و به دلیل اینکه انرژی آزاد گیبس Cu_2O پایین‌تر (منفی‌تر) از CuO است به لایه‌های Cu_2O تبدیل می‌گردد. بنابراین پس از تشکیل لایه Cu_2O ، این لایه به عنوان زیرلایه جهت جوانه زنی CuO در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۴-۶: تصاویر SEM نمونه K_2O (۴۰۰ °C)

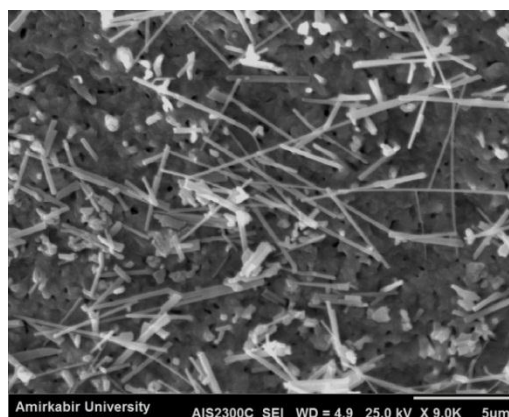
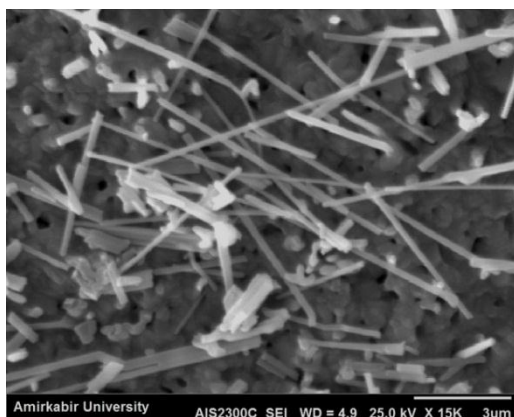
به منظور تعیین مورفولوژی نانوساختارها از آنالیز FESEM استفاده شده است. شکل ۴-۶ تصاویر نمونه K_2O نشان می‌دهد که دانه‌های تقریباً بزرگی با تعداد اندکی نانوسیم دیده می‌شود که همانطور که در طیف XRD بدست آمد این دانه‌ها مربوط به ساختار Cu_2O می‌باشد زیرا محصول اصلی در این نمونه بوده است.

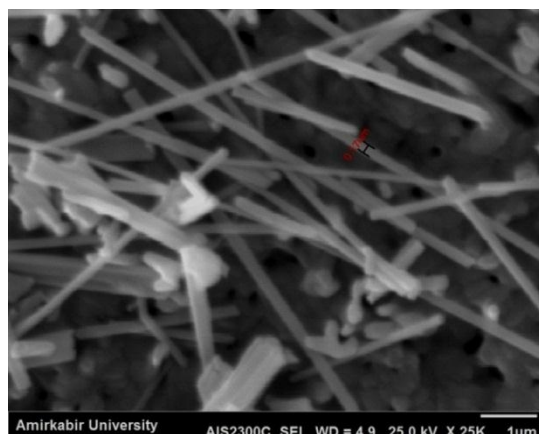
در نمونه K_4 مشاهده شد که با افزایش دما تا ۶۰۰ نانوسیم‌های بسیار کوچک اکسید مس در سطح نمونه ظاهر شده است که قطر حدود ۷۰ نانومتر می‌باشد و طول کوتاهی دارند (شکل ۴-۷).



شکل ۴-۷ : تصاویر SEM نمونه‌ی K_4 ($600^{\circ}C$)

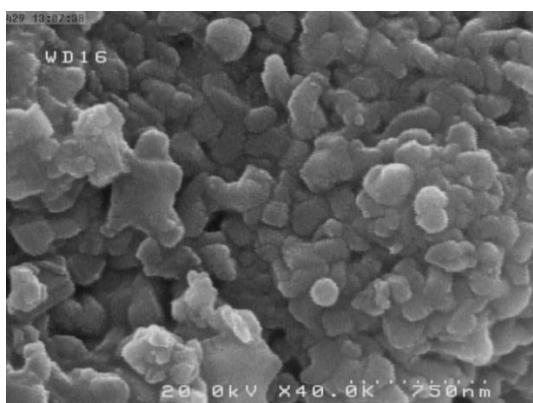
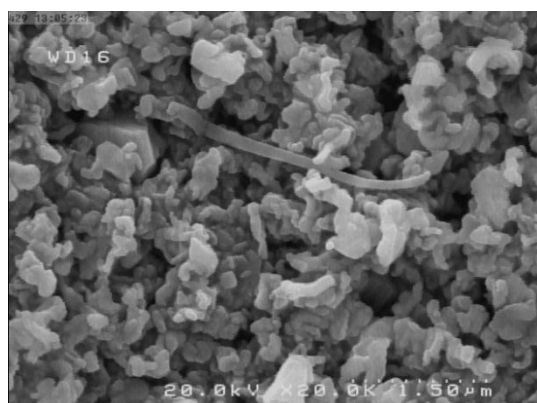
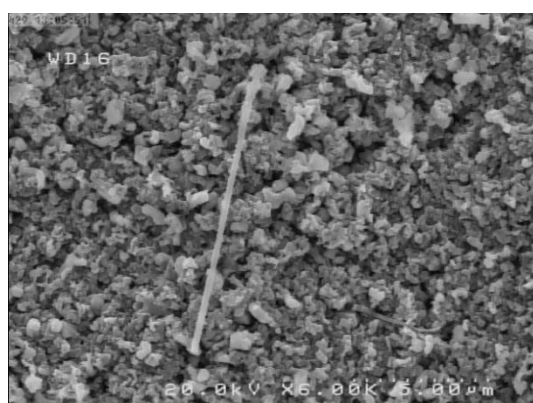
با افزایش دما تا ۷۰۰ در شکل ۴-۸ مشاهده می‌شود که طول نانوسیم‌ها و قطر آن‌ها افزایش پیدا کرده است بطوریکه قطر نانوسیم‌ها در این نمونه ۱۷۰ نانومتر می‌باشد و همچنین تراکم نانوسیم‌ها بر روی سطح نمونه کم شده است.





شکل ۴-۸: تصاویر SEM نمونه‌ی K_5 (۷۰۰°C)

در دمای ۸۰۰°C مشاهده می‌شود که تقریباً هیچ نانوسیمی در سطح نمونه وجود ندارد و کریستال‌هایی از اکسید مس مشاهده می‌شود.



شکل ۴-۹: تصاویر SEM نمونه‌ی K_6 (۸۰۰°C)

احتمال جوانه زنی به دما، انرژی آزاد گیبس و انرژی سطحی بستگی دارد. هنگامی که درجه‌ی حرارت اکسیداسیون افزایش پیدا می‌کند احتمال جوانه زنی افزایش یافته و در نتیجه چگالی سطحی

هسته‌های CuO افزایش می‌یابد حال به دلیل اینکه اندازه جوانه زنی بسیار بزرگ است طبق رابطه‌ی ۲-۴ که اختلاف فشار رابطه‌ی عکس با شعاع جوانه زنی دارد با افزایش r_s اختلاف فشار کاهش پیدا کرده و در نتیجه هیچ نیروی محرکه‌ای در سطح اکسید جهت رشد نانوسیم‌ها وجود ندارد به همین دلیل در نمونه‌ی k_6 (800°C) هیچگونه نانوسیمی مشاهده نشد.

در جدول ۲-۴ میزان تولید اکسید مس در هر یک از دماهای فوق و همچنین خلاصه‌ای از آنالیز طیف‌های XRD آنها را آورده شده است که همانطور که مشاهده شد در دمای 200°C اکسید مس تولید نشده است بنابراین خواهیم داشت:

جدول ۲-۴: خلاصه‌ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در دماهای متفاوت و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها

کد نمونه	نرخ تولید (mg/min)	آنالیز XRD		
		D(nm)	FWHM	2θ
K ₂	۰/۲	۱۰	۰/۷۷۸۵	۳۶/۱
K ₃	۰/۲۵	۱۴	۰/۷۷۹۹	۳۶/۱
K ₄	۰/۳۵	۳۷	۰/۲۳۲۱	۳۸/۸
K ₅	۰/۶	۱۶	۰/۴۲۴۶	۳۸/۸
K ₆	۰/۶	۳۳	۰/۲۸۰۱	۶۱/۳

در جدول فوق متوسط ابعاد بلورک (D) با استفاده از فرمول دبای-شرر محاسبه شده است:

$$D = \frac{0.09 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad ۱-۴$$

که در آن λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگی پهنا در نیمه بیشینه و θ زاویه پراش براگ است.

۲-۳-۴ بررسی اثر زمان اکسیداسیون

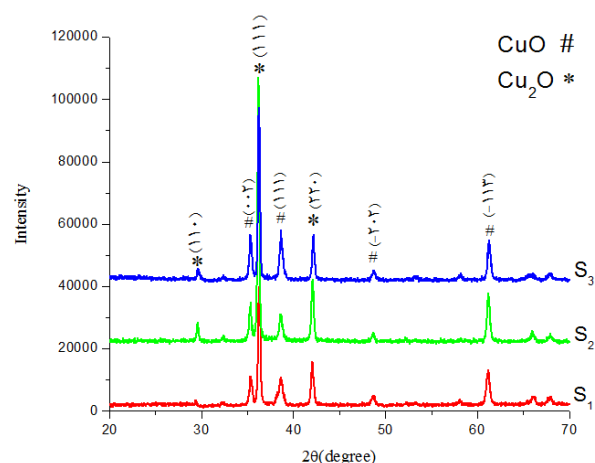
جهت بررسی اثر زمان اکسیداسیون بر روی تشکیل اکسید مس ابتدا ورقه‌های مس در شرایط کاملاً یکسان آماده شدند. پس از آن در دمای ثابت با زمان‌های متفاوت این فویل‌ها در درون کوره

قرار گرفتند. برای شروع کار نمونه هایی در دمای 500°C در مدت زمان های ۴، ۱۲ و ۱۸ ساعت تحت شرایط کاملاً یکسان در کوره الکتریکی قرار داده شد و پس از آن دو نمونه با دمای یکسان 470°C در مدت زمان ۷۲ و ۹۶ ساعت نیز مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۳-۴ کدشناسایی و مشخصات مربوط به فرآیند رشد نمونه های مورد مطالعه آمده است.

جدول ۳-۴: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده به روش اکسیداسیون حرارتی در دمای ثابت

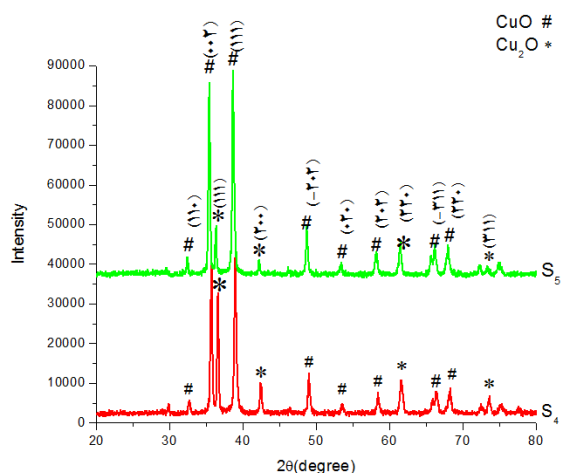
ردیف	کد نمونه	دمای اکسیداسیون ($^{\circ}\text{C}$)	زمان اکسیداسیون (h)	شیب دمایی ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
۱	S ₁	۵۰۰	۴	۸
۲	S ₂	۵۰۰	۱۲	۸
۳	S ₃	۵۰۰	۱۸	۸
۴	S ₄	۴۷۰	۷۲	۸
۵	S ₅	۴۷۰	۹۶	۸

طیف های XRD مربوط به ساختار نمونه های S₁، S₂ و S₃ که در شرایط یکسان و زمانهای متفاوت سنتز شده اند در شکل ۴-۱۰ آمده است. با بررسی طیف های زیر و آنالیز آنها با استفاده از نرم افزار X-Pert HighScore طبق الگوی موجود تشکیل ساختار CuO مشخص می باشد. همانطور که مشاهده می شود در هر ۳ نمونه هر دو ساختار CuO (اکسید مس دوظرفیتی) و Cu₂O (اکسید مس تک ظرفیتی) تشکیل شده است. با مشخص کردن صفحات براگ مربوط به پیک های اکسید مس همانطور که مشاهده می کنیم راستای ترجیحی در راستای صفحات (۱۱۱) می باشد که مربوط به ساختار Cu₂O است. با افزایش زمان اکسیداسیون شدت برخی پیک های مربوط به ساختار CuO افزایش پیدا کرده و شدت پیک های مربوط به ساختار Cu₂O کاهش پیدا کرده است که این موضوع را می توان در افزایش شدت پیک های $2\theta=35/5$ و $2\theta=38$ بوضوح مشاهده کرد.



شکل ۴-۱۰ : طیف XRD مربوط به نمونه های (S₁ ۴ساعت ، S₂ ۲ساعت ، S₃ ۱۸ساعت

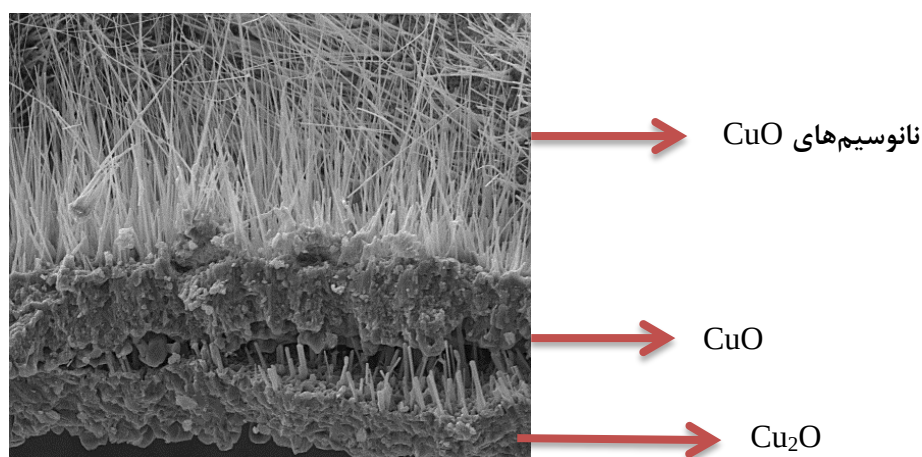
به منظور ارائه نتایج و مشاهدات دقیق تر این بار اثر زمان در زمان های طولانی تری مورد بررسی قرار داده شد، بنابراین ۲ نمونه با شرایط کاملاً مشابه و دمای یکسان ۴۷۰ °C در مدت زمان ۷۲ و ۹۶ ساعت در کوره قرار دادیم.



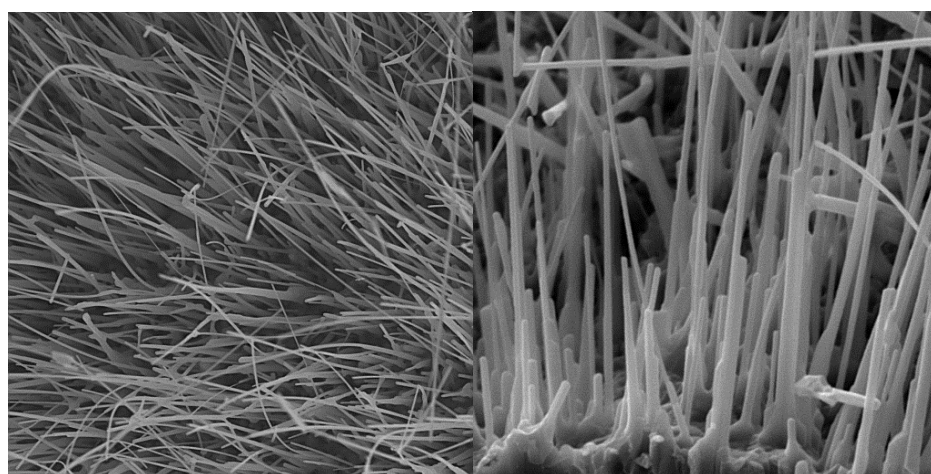
شکل ۴-۱۱ : طیف XRD نمونه های S₄ و S₅

طیف XRD حاصل از این نمونه ها در شکل ۴-۱۱ نشان می دهد که در هر دو نمونه S₄ و S₅ ساختار Cu₂O و CuO تشکیل شده است. همانطور که در شکل مشخص است با افزایش زمان اکسیداسیون از ۷۲ ساعت به ۹۶ ساعت، شدت پیک های مربوط به Cu₂O در زوایه ۷۳/۵ ، ۶۱/۵ ، ۴۲/۱۵ ، ۳۶/۲ = ۲θ با افزایش زمان اکسیداسیون کاهش می یابد و شدت پیک های مربوط به

ساختار CuO در زوایای $2\theta = 32/4$ ، $35/5$ ، $38/7$ ، $48/7$ ، $53/5$ ، $58/1$ ، $66/4$ ، 68 می‌کند. این نتایج حاکی از این است که با افزایش زمان اکسیداسیون ساختار CuO به Cu₂O تبدیل می‌گردد. بطوریکه در نمونه S₅ محصول اصلی فرآیند CuO با مقدار کمی Cu₂O می‌باشد. بنابراین همانگونه که مشخص است زمان اکسیداسیون عامل مهمی در تشکیل ساختار CuO در روش اکسیداسیون حرارتی می‌باشد. تصویر SEM از مقطع عرضی نمونه S₅ در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است که ابتدا لایه‌ی ضخیمی از Cu₂O و پس از آن لایه‌ای از CuO تشکیل شده است و بر روی آن نانوسیم‌های اکسید مس تشکیل شده است که دقیقاً منطبق بر مکانیسم رشد نانوسیم‌ها در روش اکسیداسیون حرارتی می‌باشد، شکل ۴-۱۳ نانوسیم‌های اکسید مس را نشان می‌دهد.

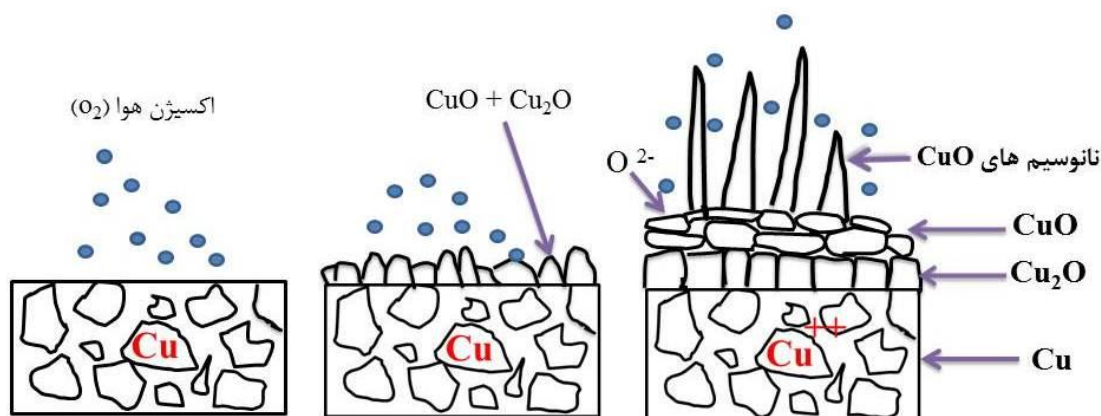


شکل ۴-۱۲: تصویر SEM از مقطع عرضی نمونه S₅



شکل ۴-۱۳: تصاویر SEM نانوسیم‌های سنتز شده در نمونه S₅

مکانیسم تشکیل نانوسیم‌ها به صورت شماتیک در شکل ۴-۱۴ آورده شده است.



شکل ۴-۱۴: نمای کلی مکانیزم رشد نانوسیم‌های CuO

از آنجائیکه هدف از انجام این پروژه تولید انبوه نانوساختارهای اکسید فلزی می باشد در جدول (۳-۴) اطلاعات مربوط به تولید نانوساختارها جمع آوری شده است. در این جدول نرخ تولید نانوساختارهای اکسید مس و خلاصه ای از نتایج حاصل از طیف XRD در هریک از شرایطی که در بالا توضیح داده شد، آمده است.

جدول ۴-۴: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در زمانهای متفاوت و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها

کد نمونه	نرخ تولید (mg/min)	آنالیز XRD		
		D(nm)	FWHM	2θ
S ₁	۰/۹۱	۲۷	۰/۳۰۹۲	۳۶/۲
S ₂	۱/۸	۶۶	۰/۱۲۴۲	۳۶/۲
S ₃	۱/۳	۳۲	۰/۲۶۱۱	۳۶/۲
S ₄	۰/۶۲	۱۳	۰/۶۳	۳۸/۷
S ₅	۰/۶۹	۲۳	۰/۳۱	۳۸/۷

با مقایسه داده های مربوط به سرعت تولید و همچنین سایز دانه های های بدست آمده از رابطه ی دبای شرر در نمونه های فوق ،نمونه ی S₃ هم از نظر میزان تولید و هم سایز بلورک ها شرایط

مطلوب‌تری دارد، بنابراین دمای 500°C و زمان ۱۸ ساعت شرایط بهینه‌ای برای تولید نانوساختارهای اکسید مس در بین این نمونه‌ها می‌باشد.

همچنین در نمونه‌های S_4 و S_5 با دمای 470°C و زمان‌های متفاوت، با افزایش زمان اکسیداسیون سرعت تولید اندکی افزایش پیدا کرده است اما با توجه به اینکه مقرون بصرفه بودن روش سنتز از مهم‌ترین پارامترهای تولید صنعتی می‌باشد نمونه S_4 با زمان اکسیداسیون ۷۲ ساعت شرایط مطلوبی در بین این دو نمونه دارد.

فرآیند شیمیایی که در این روش بر روی زیر لایه مس انجام می‌شود بصورت زیر می‌باشد :



همانطور که از واکنش‌های فوق مشاهده می‌شود، ابتدا ورقه‌های مس به اکسید مس تک ظرفیتی (Cu_2O) تبدیل شده در نهایت Cu_2O تولید شده در حضور اکسیژن هوا به اکسید مس دوظرفیتی (CuO) تبدیل می‌شود. در واقع لایه Cu_2O تشکیل شده به عنوان زیرلایه جهت رشد CuO عمل می‌کند. بنابراین در این روش، در ابتدای کار مس به اکسید مس تک ظرفیتی (Cu_2O) تبدیل می‌شود پس از آن با افزایش دما و یا زمان اکسیداسیون Cu_2O به CuO تبدیل می‌شود که این امر به دلیل انرژی آزاد گیبس مربوط به CuO و Cu_2O می‌باشد.

۴-۴ تخلیه الکتریکی در مایعات

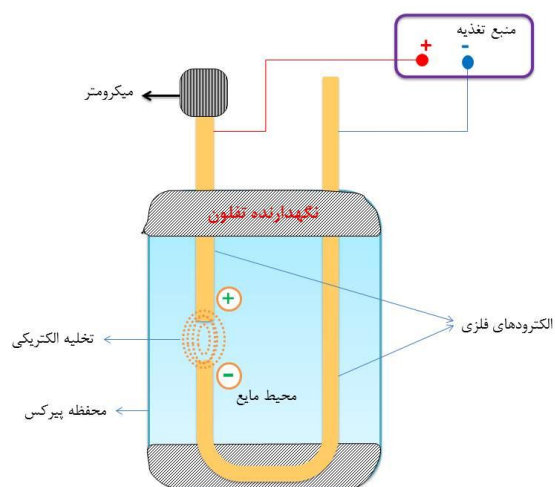
جهت سنتز نانوساختارهای اکسید مس با استفاده از روش تخلیه الکتریکی در مایعات، ابتدا درآزمایشگاه تحقیقاتی نانو دانشگاه صنعتی شاهرود شروع به ساخت دستگاهی برای سنتز نانوساختارها با استفاده از این روش شدیم. که در اینجا به بحث درباره‌ی هریک از اجزای دستگاه تخلیه الکتریکی می‌پردازیم.

۱-۴-۴ ساخت راکتور

در این مرحله که یکی از مراحل کلیدی انجام این پروژه است، یک محفظه واکنش جهت ایجاد عمل تخلیه الکتریکی بین ۲ الکترود آند و کاتد طراحی و سپس ساخته شد. در طراحی این راکتور سعی بر این بوده است که تا حد امکان راکتور ساده و بدون پیچیدگی خاص طراحی شود تا هم کار کردن با آن آسان شود و هم در صورت بروز هر گونه اشکال در آن به راحتی قابل طراحی و ساخت مجدد باشد. این راکتور از چندین قسمت متفاوت تشکیل شده است که به تفصیل در زیر آمده است :

- محفظه ی استوانه ای از جنس پیرکس به طول ۲۰ سانتی متر و قطر ۱۲ سانتی متر
- تفلون نسوز جهت اتصال آند و بستن بالای محفظه (به عنوان درپوش)
- تفلون نسوز جهت اتصال کاتد و بستن پایین
- میکرومتر (جهت حرکت دادن آند و ایجاد تخلیه الکتریکی و تنظیم نمودن فاصله ی بین آند و کاتد در حین انجام فرآیند)

در شکل ۴-۱۵ تصویری شماتیک از راکتور ساخته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود آورده شده است که قسمت‌های معرفی شده در بالا در شکل قابل مشاهده می باشد.



شکل ۴-۱۵ : طرحواره راکتور ساخته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود

۴-۵ نتایج سنتز به روش تخلیه الکتریکی در مایعات

در این روش با استفاده از دستگاه ساخته شده موفق به تولید نانو ساختارهای اکسید مس شدیم. از مزیت‌هایی که این روش برای صنعتی شدن، یعنی روشی ارزان قیمت برای تولید انبوه نانوساختارهای اکسید فلزی دارد می‌توان به مواد اولیه ارزان قیمت، انرژی مصرفی پایین و تجهیزات آزمایشگاهی ساده اشاره کرد.

نحوه برقراری تخلیه الکتریکی

مرحله اول : منبع تغذیه را روشن کرده که اختلاف پتانسیلی بین دو الکترود وجود دارد، ولی به علت مقاومت زیاد فضای بین الکترودها جریانی از مدار عبور نمی‌کند.

مرحله دوم : الکترودها را به یکدیگر نزدیک کرده که در این حالت اتصال کوتاه در مدار صورت گرفته و آمپر زیادی در حال عبور در نقطه تماس می‌باشد.

مرحله سوم : در این مرحله الکترودها از هم جدا می‌شوند و الکترون‌ها در بین ۲ الکترود حرکت می‌کنند که به اتم‌ها و مولکول‌های آب برخورد نموده و باعث یونیزه شدن اتم‌های آب می‌گردند. در اثر یونیزه شدن، آب رسانا شده و به دلیل اختلاف پتانسیل موجود، عبور جریان الکتریکی امکان پذیر شده و قوس الکتریکی تشکیل می‌گردد.

مرحله چهارم : مواد و گازهای یونیزه شده با بار مثبت به سمت قطب منفی جذب می‌شود و به سطح کاتد برخورد نموده و الکترون‌هایی که دارای بار منفی می‌باشند و به طرف قطب مثبت رفته و به آن برخورد می‌نمایند.

در این روش الکترودهای مس صنعتی با خلوص ۹۸٪ به عنوان ماده‌ی اولیه در این روش، در نظر گرفته شده است. ابتدا ۲ الکترود مس که یکی از الکترودها همواره آنند (قطب مثبت) و دیگری کاتد (قطب منفی) می‌باشد در نظر گرفته شد پس از آن با ایجاد تخلیه الکتریکی در بین این الکترودها با

استفاده از منبع تغذیه، تخلیه الکتریکی در فضای ما بین ۲ الکتروود بوجود می آید. در روش تخلیه الکتریکی در مایعات اکسیژن از بین ۲ الکتروود که با ولتاژ بالا تصفیه می شود عبور می کند. این تخلیه الکتریکی ایجاد شده بین دو الکتروود سبب تامین انرژی لازم برای شکستن پیوند های اکسیژن می شود. در اینجا جرقه ای (هاله ای) که بین دو الکتروود فلزی ایجاد می شود، فلز یک الکتروود را کنده و بصورت دوده روی دیگری متراکم می سازد.

همانطور که در بخش ۲-۳-۱ بیان شد تخلیه الکتریکی با توجه به جریان و ولتاژ به ۳ دسته تقسیم می گردد که در ابتدا با استفاده از روش تخلیه تابان نانوساختارهای اکسید مس سنتز شدند. جهت مطالعه ی سیستماتیک بر روی پارامترهای مؤثر در روش تخلیه الکتریکی تابان، پارامترهایی تاثیرگذار در نوع ساختار و مقدار ماده ی تولید شده در نظر گرفته شدند. ازجمله پارامترهایی که در این پایان نامه مورد مطالعه و بررسی قرار داده شده است عبارتند از نوع جریان، فاصله ی بین الکتروودها، مقدار ولتاژ، نوع محلول و اشاره کرد. که در ادامه به بحث درباره نتایج حاصل از هر یک از پارامترها می پردازیم.

۴-۵-۱ تأثیر جریان AC و DC بر فرآیند سنتز

هر دو جریان AC و DC در تخلیه الکتریکی تابان مورد استفاده قرار می گیرد. تفاوت این ۲ جریان در این است که جریان مستقیم (DC) یعنی اینکه الکترون ها در یک جهت حرکت می کنند (یک سو هستند) به عبارت دیگر یکی از قطب ها همواره مثبت و دیگری همواره قطب منفی است جهت حرکت الکترون ها از قطب منفی (کاتد) به قطب مثبت (آند) است و الکترون ها با سرعت زیاد به قطب مثبت برخورد می کنند و به دلیل بمباران الکترونی گرمای زیادی در قطب مثبت بوجود می آید. در حالیکه جریان متناوب (AC) یعنی جهت حرکت الکترون ها دو سوبه یا رفت و برگشتی است و جای قطب های جریان در هر ثانیه ۵۰ تا ۶۰ بار عوض می شود و لحظه هایی هم به صفر می رسد در این لحظه قوس قطع می شود و دوباره شکل می گیرد، بنابراین قوس پایداری کمتری دارد. قطب

مثبت و قطب منفی وجود ندارد و قطب ها را به هر کدام از الکترودها وصل کنیم نتیجه کار یکسان خواهد بود و گرما در هر دو الکتروود به طور مساوی توزیع می شود.

حال در این پایان نامه جهت بررسی اثرات حاصل از نوع جریان AC و DC ، نمونه هایی با هر دو جریان سنتز شده است. با در نظر گرفتن شرایط یکسان به دفعات با هر دو جریان AC و DC نانوساختارهای اکسید مس سنتز شدند، که متوجه تغییراتی در انجام فرآیند تخلیه الکتریکی شدیم.

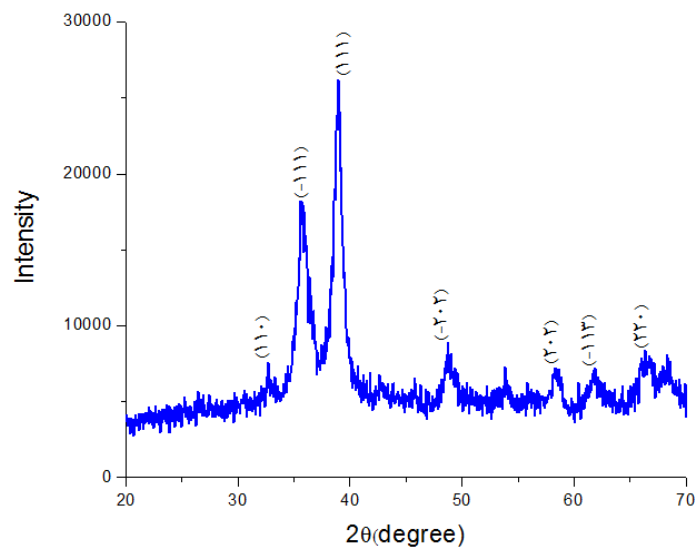
پس از اینکه الکترودها را به قطب های مثبت و منفی ۲ منبع تغذیه AC و DC متصل شدند سپس با گذشت مدت زمان یکسان مشاهده شد که فرآیند تخلیه الکتریکی در این دو متفاوت می باشد. همانطور که در شکل زیر مشاهده می شود پس از گذشت مدت زمان معینی از شروع سنتز نمونه ی سنتز شده با منبع جریان DC آبی رنگ می شود در حالیکه نمونه با منبع جریان AC تیره رنگ شده است. (شکل ۴-۱۶)



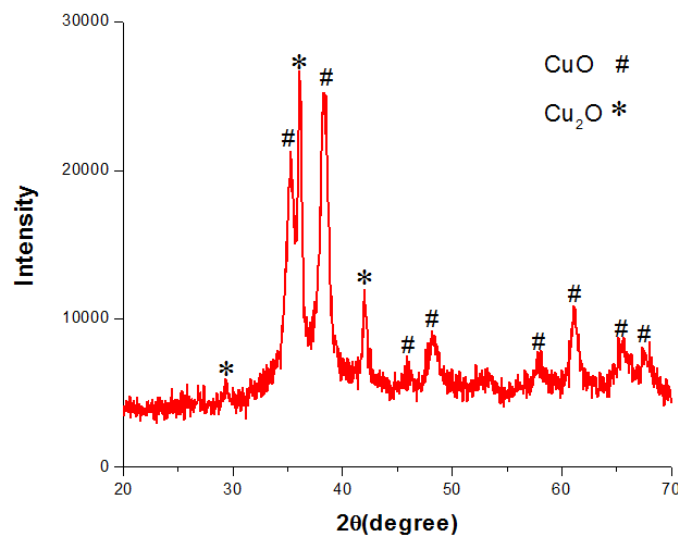
شکل ۴-۱۶ : الف (نمونه سنتز شده با جریان DC ب) نمونه سنتز شده با جریان AC

نمونه ی مربوط به جریان DC بعد از گذشت مدت زمان زیادی به ندرت تیره می شود، پس از پایان فرآیند سنتز و خشک کردن نمونه ها در هر دو حالت پودر اکسید مس حاصل شده است

که طیف XRD مربوط به آن‌ها در تصاویر زیر مشاهده می شود.



شکل ۴-۱۷ : طیف XRD نمونه سنتز شده با منبع جریان AC



شکل ۴-۱۸ : طیف XRD نمونه سنتز شده با منبع جریان DC

همانطور که در مشخص شده است در نمونه ای که با جریان AC سنتز شده است ساختار CuO

بطور کامل تشکیل شده است ولی در طیف XRD نمونه تولید شده با جریان DC در شکل (۳-۱۳)

علاوه بر پیک‌های مربوط به ساختار CuO ساختار Cu₂O نیز تشکیل شده است که این امر به این

دلیل است که دما در جریان DC کمتر از جریان AC می باشد بنابراین فرآیند اکسید شدن الکتروود مس کامل نشده است.

۲-۵-۴ بررسی اثر ولتاژ

از مهمترین پارامترهایی که در فرآیند تخلیه الکتریکی تابان وجود دارد ولتاژ می باشد. هر چه ولتاژ بین دو قطب جریان بیشتر باشد تخلیه الکتریکی (جهش الکترون‌ها) بین دو قطب از فاصله ی دورتر انجام می شود. انرژی مصرفی در تخلیه الکتریکی از حاصلضرب اختلاف پتانسیل در شدت جریان بدست می آید:

$$W = V.I$$

۲-۴

در این رابطه W توان الکتریکی بر حسب وات، V اختلاف پتانسیل بر حسب ولت و I شدت جریان بر حسب آمپر است.

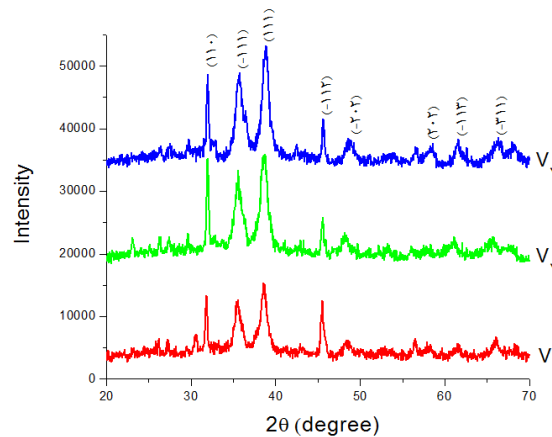
برای این منظور با استفاده از منبع تغذیه موجود در آزمایشگاه نمونه‌هایی با ولتاژهای مختلف مورد سنتز قرار داده شدند همانگونه که از نتایج بدست آمده است با افزایش ولتاژ مقدار ماده تولید شده افزایش پیدا می کند. در جدول زیر نمونه های سنتز شده در شرایط مختلف را نام گذاری شده است.

جدول ۴-۵: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در ولتاژهای متفاوت

ردیف	کد نمونه	ولتاژ (V)	فاصله ی بین الکتروودها (mm)
۱	V ₁	۱۰	۳
۲	V ₂	۲۰	۳
۳	V ₃	۳۰	۳

شکل ۴-۱۹ طیف‌های XRD مربوط به نمونه ها را نشان می دهد همانطور که مشخص است در

مورد هر ۳ نمونه ساختار اکسید مس تشکیل شده است که با افزایش ولتاژ، شدت پیک‌ها افزایش پیدا کرده است. در جدول ۴-۶ خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز نانوساختارهای اکسید مس آمده است که مشاهده می شود با افزایش ولتاژ، مقدار ماده تولید شده نیز افزایش پیدا کرده است.



شکل ۴-۱۹: طیف XRD نمونه های V_1 ، V_2 ، V_3

جدول ۴-۶: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در ولتاژهای متفاوت و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها

آنالیز XRD			نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکترو د مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ			
۶	۱/۵۵	۳۸/۸	۰/۹	۰/۵	V_1
۱۵	۰/۶	۳۸/۸	۱/۲	۰/۷	V_2
۱۰	۰/۸۴	۳۸/۸	۱/۸	۱/۱	V_3

۴-۵-۳ بررسی اثر فاصله ی بین الکترودها

در فرآیند تخلیه الکتریکی، هنگامی که ۲ الکتروود را به یکدیگر تماس داده و از هم دور می شوند، فاصله ی بین الکترودها در فرآیند سنتز نانوساختارها تأثیر بسزایی دارد، زیرا فاصله ی بین الکترودها در میزان شدت جریان عبوری و همچنین طول تخلیه الکتریکی نیز تأثیر گذار است. در واقع فاصله ی بین الکترودها همان طول تخلیه الکتریکی می باشد. برای بررسی این پارامتر الکترودها در فاصله های

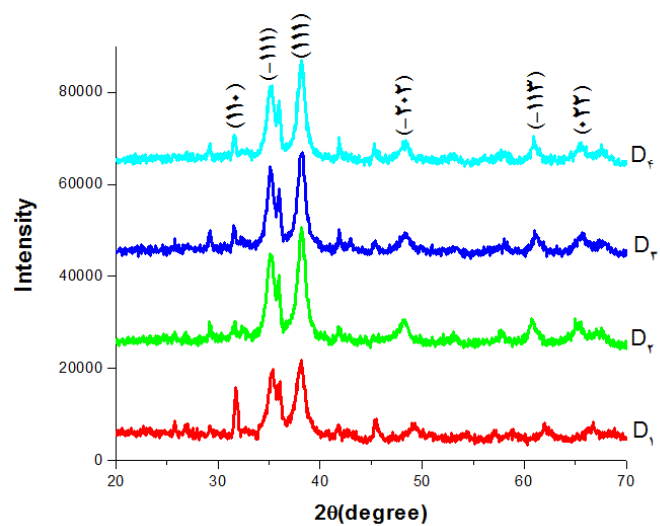
معینی از یکدیگر قرار داده شدند که در جدول ۷-۴ این نمونه ها نام گذاری شده اند همانطور که در طول فرآیند مشاهده شد هر چه فاصله ی بین ۲ الکتروود کمتر باشد فرآیند تخلیه الکتریکی با سرعت بیشتری انجام می پذیرد و در نتیجه یون ها به دلیل فاصله ی کم بین دو الکتروود رفت و آمد می کنند.

شکل ۴-۲۰ طیف پراش پرتو ایکس نمونه های D_1 ، D_2 ، D_3 و D_4 را نشان می دهد که پس از آنالیز طیف های بدست آمده مشاهده می شود که ساختار اکسید مس در همه نمونه ها تشکیل شده است بنابراین افزایش فاصله، تغییری در تشکیل ساختار اکسید مس ایجاد نمی کند.

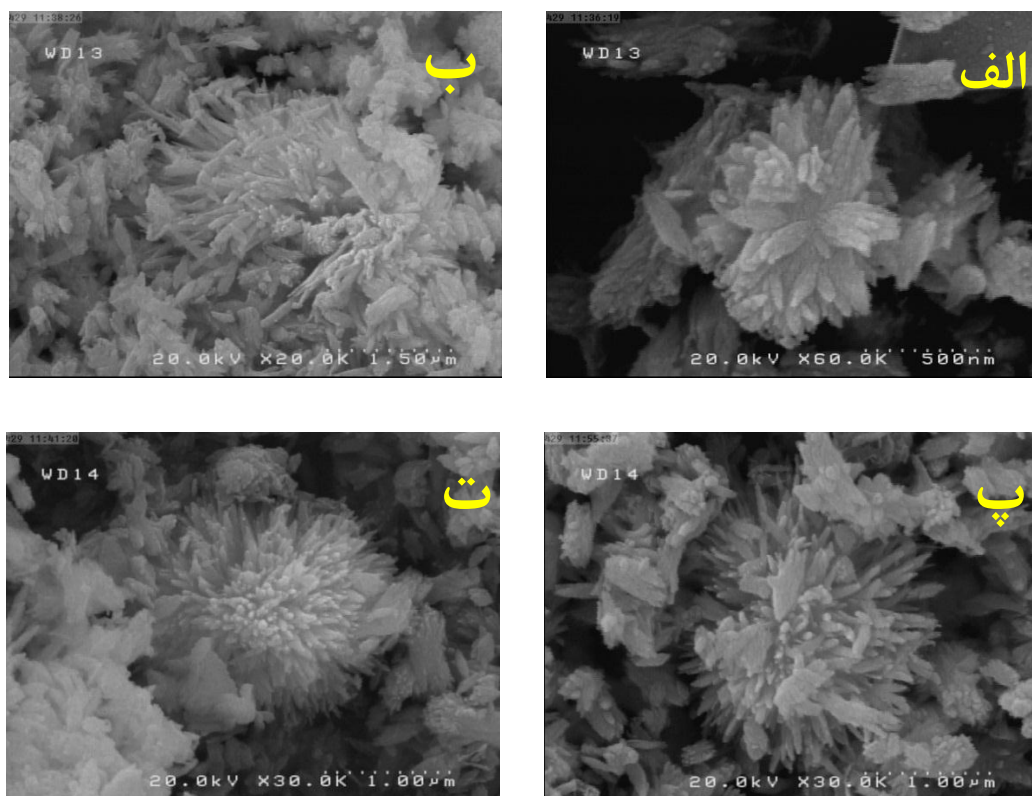
جدول ۷-۴ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در فواصل مختلف بین الکتروودها

ردیف	کد نمونه	فاصله ی بین الکتروودها (mm)	ولتاژ (V)
۱	D_1	۷	۳۲
۲	D_2	۵	۳۲
۳	D_3	۳	۳۲
۴	D_4	۱	۳۲

جهت بررسی مورفولوژی نمونه های معرفی شده در جدول ۷-۴ تصاویر این نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) گرفته شد، که در شکل ۴-۲۱ نانوجل های خاردار اکسید مس سنتز شده در فواصل مختلف را نشان می دهد. مشاهده می شود با کاهش فاصله ساختار نانوجل ها نظم بیشتری را پیدا می کند، بطوریکه در نمونه D_4 نانوجل های اکسید مس با نظم کامل مشاهده می شود.



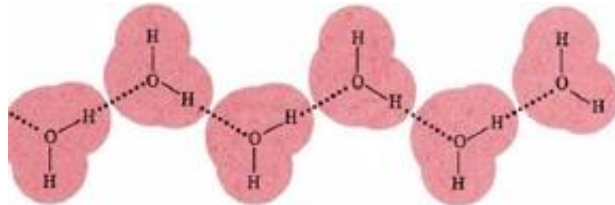
شکل ۴-۲۰: طیف XRD نمونه های D_1 ، D_2 ، D_3 ، D_4



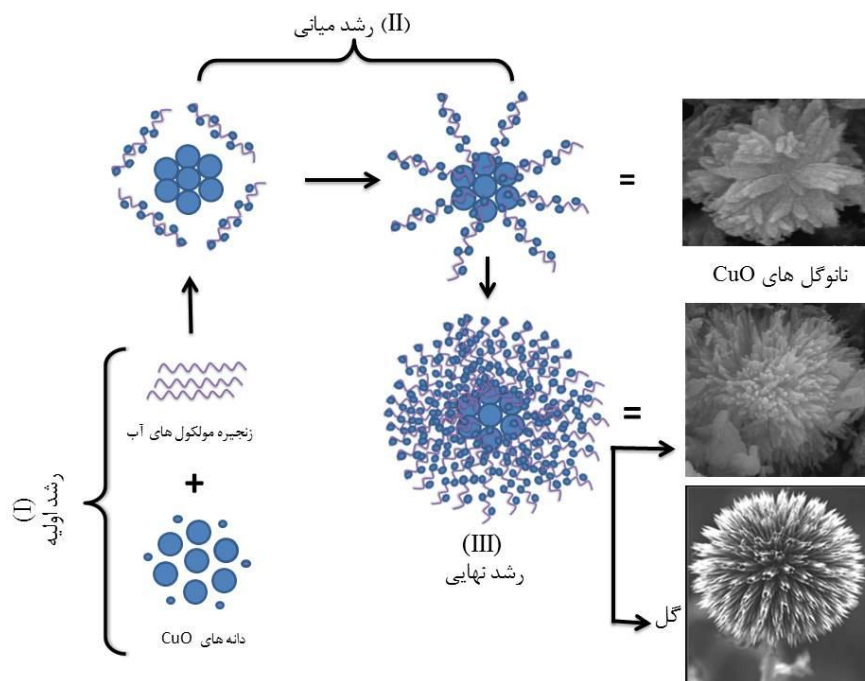
شکل ۴-۲۱: تصاویر SEM نمونه های سنتز شده در فواصل مختلف الف (۷mm ب) ۵mm پ) ۳mm ت) ۱mm

شکل ۴-۲۳ مکانیزم تشکیل نانوگل های خاردار اکسید مس بصورت شماتیک شرح داده شده

است که زنجیره مولکولی آب بصورت زیر خواهد بود:



شکل ۴-۲۲ زنجیره مولکول های آب



شکل ۴-۲۳ : مکانیزم تشکیل نانو گل های اکسید مس در مقایسه با گل های خاردار

در جدول ۴-۸ مشاهده می شود که با کاهش فاصله ی بین الکترودها در شرایطی کاملاً یکسان

نرخ تولید افزایش پیدا کرده است، بنابراین می توان نتیجه گرفت در شرایط کاملاً یکسان برای رسیدن

به مقدار تولید بیشتر فاصله ی بین الکترودها بایستی در کمترین حالت خود باشد.

جدول ۴-۸: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در فواصل مختلف و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها

کد نمونه	نرخ کاهش الکتروود مس (mg/min)	نرخ تولید (mg/min)	آنالیز XRD		
			2θ	FWHM	D(nm)
D ₁	۰/۲۲	۰/۶۸	۳۸/۱	۱/۲۵۱	۷
D ₂	۰/۲۲	۰/۹۵	۳۸/۱	۱/۰۰۰	۹
D ₃	۰/۴۵	۱/۱۴	۳۸/۱	۱/۷۶۴۱	۵
D ₄	۰/۴۸	۱/۲۵	۳۸/۱	۰/۷۴۴۱	۱۲

۴-۵-۴ بررسی شرایط محیطی در فرآیند سنتز CuO

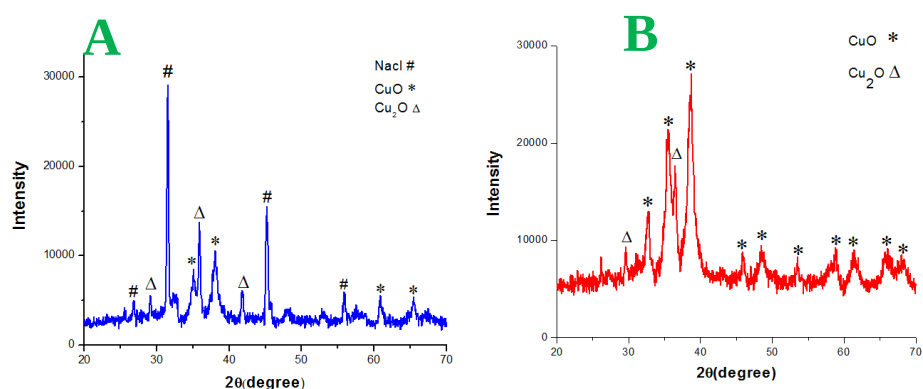
با توجه به اینکه در تمام فرآیندهایی که تاکنون انجام شده است محیط سنتز آب معمولی بوده است در واقع مقاومت محیط یکسان بوده است. حال برای اینکه تأثیر شرایط محیطی را در فرآیند سنتز مورد بررسی قرارگیرد مقداری NaCl به آب افزوده شد. برای این منظور، هر بار مقدار معینی نمک طعام (NaCl) به مقدار مشخصی آب اضافه شده است که تأثیر نمک اضافه شده در محلول آب طی فرآیند سنتز بررسی شد. برای این منظور مقادیر مشخصی از نمک طعام (۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ گرم) در ۴۵۰ cc آب حل شد. پس از آن دو الکتروود را در فاصله ۳ mm از یکدیگر قرار دادیم که در این حالت مشاهده شد که بر خلاف حالتی که محیط آب بوده است، در ولتاژ معینی، جریان بیشتری عبور می کند. در جدول ۴-۹ این نمونه ها نام گذاری شده و شرایط سنتز آنها بطور مختصر بیان شده است.

جدول ۴-۹: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در محیط NaCl

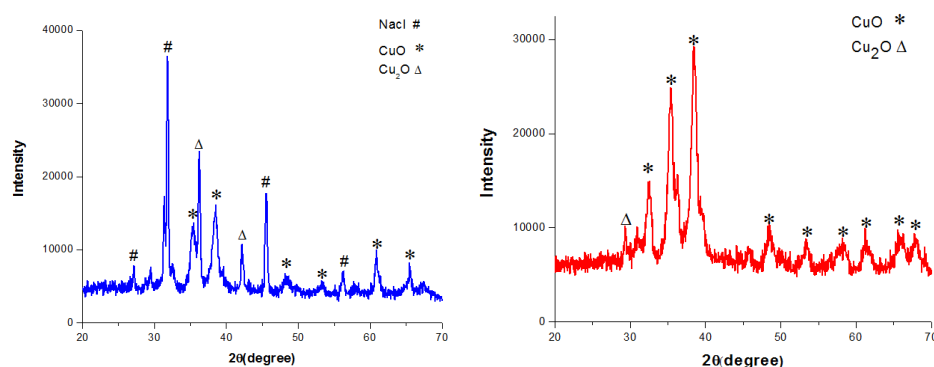
ردیف	کد نمونه	میزان نمک حل شده در ۴۵۰ cc آب	ولتاژ (V)	فاصله ی بین الکترودها (mm)
۱	N ₁	۰/۳	۳۲	۳
۲	N ₂	۰/۵	۳۲	۳
۳	N ₃	۰/۷	۳۲	۳

پس از سنتز نمونه ها در این حالت و خشک سازی نمونه ها در هر یک از شرایط فوق پودرهایی

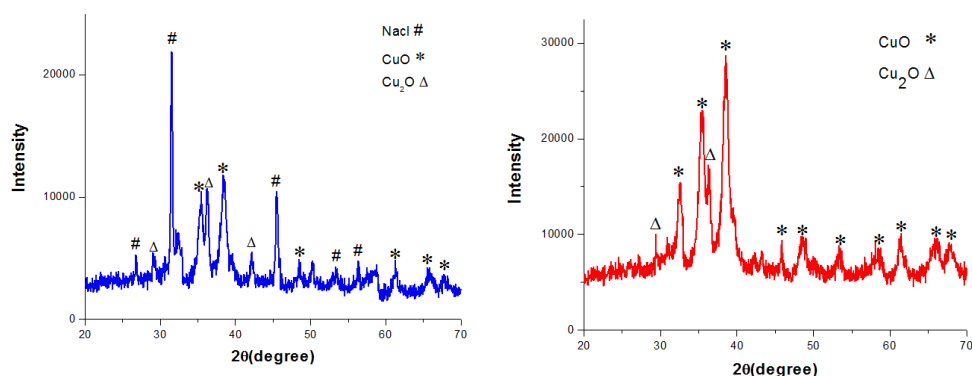
از اکسید مس حاصل شدند آنالیز طیف XRD حاصل از این نمونه ها نشان داد که پیک های ترجیحی در طیف ها مربوط به ساختار NaCl (نمک طعام) می باشد و ساختار CuO با خلوص و شدت کمتری تشکیل شده است. برای از بین بردن نمک طعام موجود در نمونه ها، هر یک از نمونه ها ۵ بار و هر بار به مدت ۲ دقیقه با آب مقطر شستشو داده شدند و پس از عملیات خشک سازی مجدداً طیف XRD از نمونه ها گرفته شد، که همانطور که در شکل های شکل ۴-۲۳، شکل ۴-۲۵ و شکل ۴-۲۶ مشاهده می شود پس از شستشوی پودرهای حاصل فاز NaCl بطور کامل از بین رفته است و پیک های مربوط به NaCl در زوایای 2θ ۲۷/۲، ۳۱/۸، ۴۵/۵، ۵۶/۳ از طیف XRD حذف شده است و همانگونه که در طیف XRD مشخص شده است پس از شستشو تنها پیک های مربوط به CuO و Cu₂O باقی مانده است.



شکل ۴-۲۴: طیف XRD مربوط به نمونه ی N₁ (A: قبل از شستشو، B: پس از شستشو)



شکل ۴-۲۵: طیف XRD مربوط به نمونه ی N₂ (A: قبل از شستشو، B: پس از شستشو)



شکل ۴-۲۶: طیف XRD مربوط به نمونه های N₃ (A) قبل از شستشو، (B) پس از شستشو

جدول ۴-۱۰ خلاصه ای از میزان ماده سنتز شده قبل و بعد از شستشو دادن نمونه ها و همچنین سرعت کاهش آند در طی فرآیند سنتز را نشان می دهد. همانطور که در این جدول نیز آمده است پس از شستشوی ماده اولیه ای که در محلول NaCl بوده است، مقدار ماده کاهش کرده است بنابراین سرعت تولید ماده کاهش پیدا کرده است، که این امر به دلیل از بین رفتن نمک طعام موجود در نمونه ها بوده است. در واقع در این قسمت از افزودن نمک برای بالابردن رسانایی محیط واکنش استفاده شده که پس از پایان سنتز ناخالصی حاصل از نمک موجود در نمونه ها بوسیله شستشو از بین برده شد. با این حال، سرعت تولید نسبت به زمانی که محلول واکنش، آب بوده است افزایش پیدا کرده است. که این را می توان با مقایسه جدول ۴-۱۰ و ردیف سوم جدول ۴-۸ نتیجه گرفت.

جدول ۴-۱۰: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در شرایط محیطی مختلف و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها

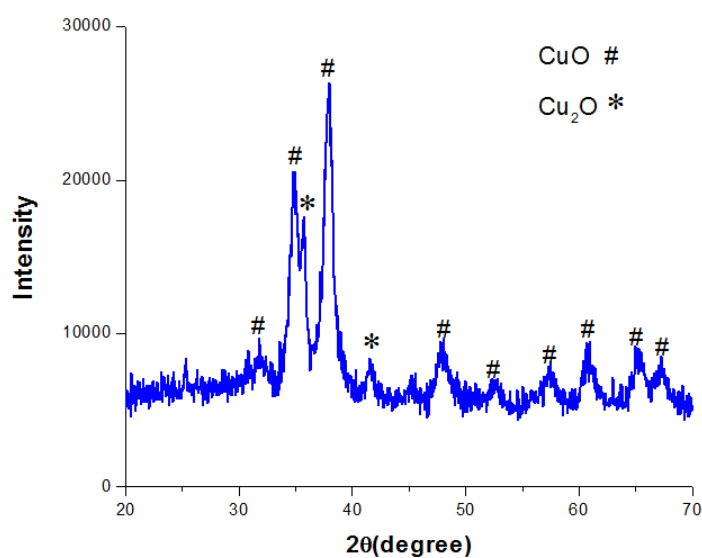
آنالیز XRD			نرخ تولید پس از شستشو (mg/min)	نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکتروود مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	۲θ				
۸	۰/۰۱۷۴	۳۸/۶	۲/۷	۴/۱	۲/۸	N ₁
۹	۰/۰۱۶۵	۳۸/۶	۵/۴	۸/۳	۴/۳	N ₂
۱۲	۰/۰۱۲۱	۳۸/۶	۵/۶	۶/۴	۴/۶	N ₃

۵-۵-۴ بررسی اثر قطر الکترودها در میزان تولید نانوساختارهای CuO

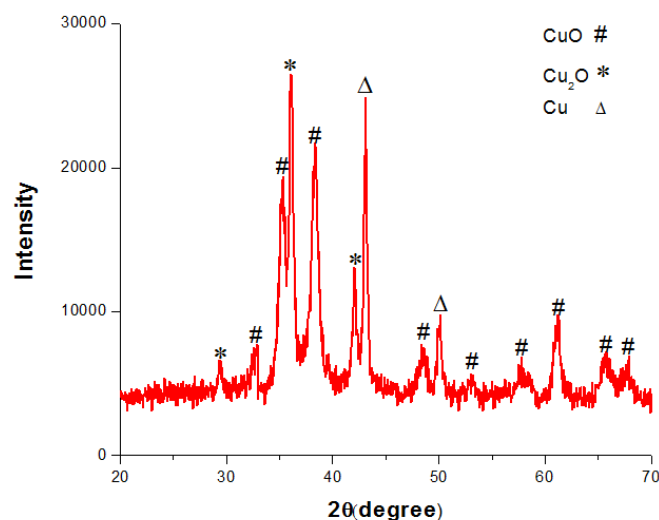
تاکنون در تمامی آزمایش هایی که انجام شده است از یک نوع الکترود با قطر مشخص استفاده شده است، حال جهت بررسی تأثیر قطر الکترودها در میزان تولید نانوساختارهای اکسید مس، از الکترودهایی با قطر بیشتر استفاده شده است. فرآیند سنتز کاملاً مشابه فرآیندهای قبلی می باشد که در جدول ۴-۱۱ آورده شده است.

جدول ۴-۱۱: کدشناسایی و مشخصات نمونه ها

ردیف	کد نمونه	قطر الکترودها (mm)	ولتاژ آرک (V)	فاصله ی بین الکترودها (mm)
۱	G ₁	۲	۳۲	۲
۲	G ₂	۸	۳۲	۲



شکل ۴-۲۷: طیف XRD نمونه G₁: اکسید مس سنتز شده با الکترود به قطر ۲ میلی متر



شکل ۴-۲۸: طیف XRD نمونه G_2 : اکسید مس سنتز شده با الکترود به قطر ۸ میلی متر

در واقع هنگامی که قطر الکترودها افزایش پیدا می کند سطح بزرگتری از الکترودها در مقابل یکدیگر قرار می گیرند که باعث می شود محیط پلاسمای ایجاد شده در بین الکترودها نیز افزایش پیدا می کند. که در این حالت تعداد الکترون و یون های بیشتری بین آند و کاتد به حرکت در می آیند، این افزایش تعداد الکترون ها و یون ها باعث می شود که الکترون های بیشتری از آند کنده شده و در محیط آب غوطه ور شوند. با افزایش قطر الکترود مطابق طیف XRD حاصل از این نمونه ها که در شکل ۴-۲۷ و شکل ۴-۲۸ آورده شده است ضمن اینکه ساختار اکسید مس تشکیل می شود، سرعت تولید نانوساختارهای اکسید مس افزایش پیدا کرده است.

در جدول زیر خلاصه ای از نتایج حاصل شده از این نمونه ها ذکر شده است که همانطور که مشخص است نرخ تولید در الکترودهای با قطر بیشتر تقریباً دو برابر شده است.

جدول ۴-۱۲: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO با الکترودهایی با قطر متفاوت

آنالیز XRD			نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکترو مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ			
۱۰	۰.۹۰۵۵	۳۸/۳	۱۱/۶	۹/۴	G ₁
۱۸	۰.۴۸۸۰	۳۸/۳	۲۴	۲۰	G ₂

۴-۵-۶ نحوه قرار گرفتن الکترودها در میزان تولید نانوساختارهای CuO

تاکنون در همه ی آزمایش هایی که در روش تخلیه الکتریکی برای تولید نانوساختارهای اکسید مس انجام شده است الکترودها را همانند شکل ۴-۱۵ در مقابل هم قرار داده شدند که پس از تماس الکترودها با هم و ایجاد تخلیه الکتریکی به میزان خیلی کمی از هم جدا شده و سنتز آغاز می شود. پس از بررسی ها و آزمایش های متفاوتی که انجام شد نتیجه این شد که سطح مقطع پلاسمای ایجاد شده تأثیر بسزایی در میزان تولید دارد، در واقع از آنجائیکه هدف این پایان نامه تولید انبوه نانوساختارهای اکسید فلزی می باشد توجه به این نکته بسیار حائز اهمیت است. بنابراین با ایجاد تغییر مختصری در Set Up ساخته شده و تنظیم فاصله ی مورد نظر الکترودها به صورت موازی در کنار یکدیگر قرار داده شدند.

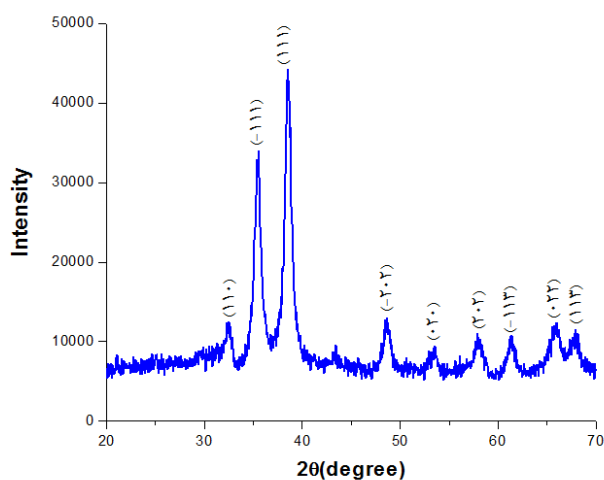
حال در این مرحله برای اینکه دقیقاً تأثیر سطح مقطع الکترودهایی که در روبروی هم قرار گرفته اند را بر میزان سنتز بررسی شود، الکترودها بصورت شانه ای در کنار یکدیگر قرار داده شدند. به این صورت که ابتدا ۲ الکترودها در روبروی هم قرار گرفتند، پس از آن ۴ الکترودها و ۶ الکترودها در روبروی هم قرار گرفتند. مشاهده شد که در هر حالت سطح مقطع آند و کاتدهایی که روبروی هم قرار می گیرند افزایش پیدا می کند و همچنین محیط پلاسمای ایجاد شده بزرگتر می شود. در جدول ۴-۱۳ این نمونه ها نام گذاری شده و خلاصه ای از شرایط سنتز آورده شده است.

جدول ۴-۱۳: کدشناسایی و مشخصات نمونه ها

ردیف	کد نمونه	تعداد الکترودها	ولتاژ (V)	فاصله ی بین الکترودها (mm)
۱	T ₁	۲	۳۲	۲
۲	T ₂	۴	۳۲	۲
۳	T ₃	۶	۳۲	۲

طیف XRD نمونه های معرفی شده که در شکل های شکل ۴-۲۹، شکل ۴-۳۰ و شکل ۴-۳۱

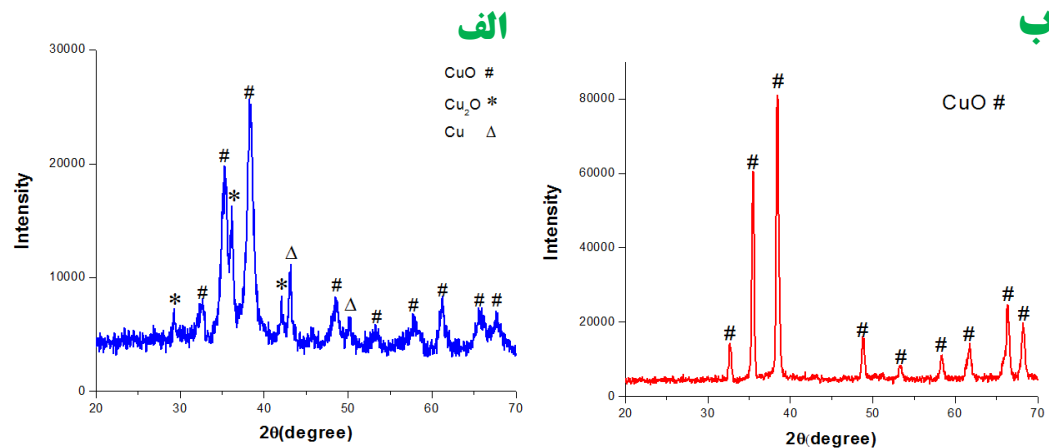
نمایش داده شده است تشکیل ساختار اکسید مس را تأیید می کند. آنالیز طیف پراش ایکس نمونه T₁ نشان می دهد که تنها ساختار تشکیل شده در این نمونه اکسید مس می باشد که صفحات بلوری آن در شکل ۴-۲۹ بطور کامل مشخص شده است که راستای ترجیحی رشد در راستای (۱۱۱) می باشد.



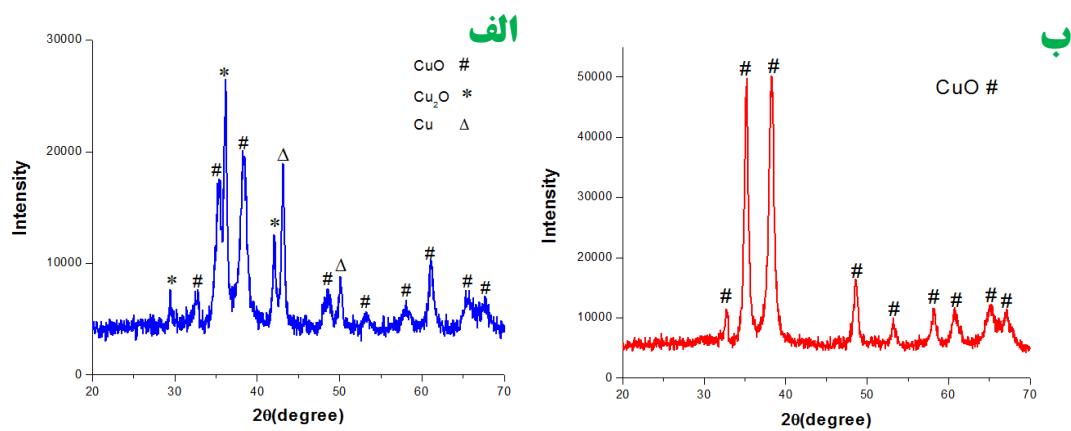
شکل ۴-۲۹: طیف XRD نمونه T₁

در صورتیکه طیف XRD مربوط به نمونه های T₂ و T₃ مشخص شده است ساختار Cu و Cu₂O را نیز نشان می دهد. حال از آنجائیکه هدف ما تولید CuO می باشد جهت از بین بردن این پیک ها و تبدیل این ساختارها به اکسید مس این نمونه ها را به مدت ۲ ساعت تحت گاز اکسیژن در کوره الکتریکی قرار داده شدند. پس از انجام عملیات بازپخت مجدداً طیف XRD مربوط به این نمونه ها

گرفته شد که مشاهده می شود پیک های مربوط به Cu و Cu_2O از بین رفته و تنها فاز موجود در نمونه اکسید مس می باشد. (شکل ۴-۳۰ و شکل ۴-۳۱ ب)



شکل ۴-۳۰: طیف XRD نمونه T_2 (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت در دمای 400°C



شکل ۴-۳۱: طیف XRD نمونه T_3 (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت در دمای 400°C

در جدول ۴-۱۴ مختصری از نتایج حاصل از سنتز نمونه های معرفی شده در جدول ۴-۱۳ آورده شده است بنابراین می توان نتیجه گرفت هر چه محیط پلاسما بزرگتر باشد میزان سنتز بصورت قابل توجهی افزایش پیدا می کند.

جدول ۴-۱۴ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO

آنالیز XRD			نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکترو مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ			
۱۵	۰/۵۹۷۰	۳۸/۶	۱۵	۱۱/۹	T ₁
۱۴	۰/۶۳۵۱	۳۸/۶	۲۱	۱۶/۶	T ₂
۸	۱/۰۸۴۵	۳۸/۶	۳۰	۲۴/۲	T ₃

۴-۶ سنتز نانوساختارهای اکسید مس به روش تخلیه قوس الکتریکی

همانگونه که در فصل ۲ توضیح داده شد پلاسمای ناشی از تخلیه الکتریکی بستگی به میزان جریان الکتریکی، فشار و.... دارد. بنابراین در این بخش به روش تخلیه قوس الکتریکی ($I > 1$) ساختارهای اکسید فلزی سنتز شده است.

در این روش نیز همانند روش تخلیه تابان از محیط آب به عنوان یک اکسید کننده جهت ساخت نانوساختارهای اکسیدی استفاده شد. در این روش جریان DC بالا (۵ تا ۲۰۰ آمپر بسته به دمای ذوب فلز هدف) بین دو الکترو فلزی به فاصله ی کمی از یکدیگر در محیط آب قرار دارند عبور می کند. با تماس ۲ الکترو به یکدیگر چگالی جریان بسیار بالایی در زمان بسیار کمی از دو الکترو عبور می کند و این امر منجر به بخار شدن اتم های فلز از سطح الکترو آند می شود.

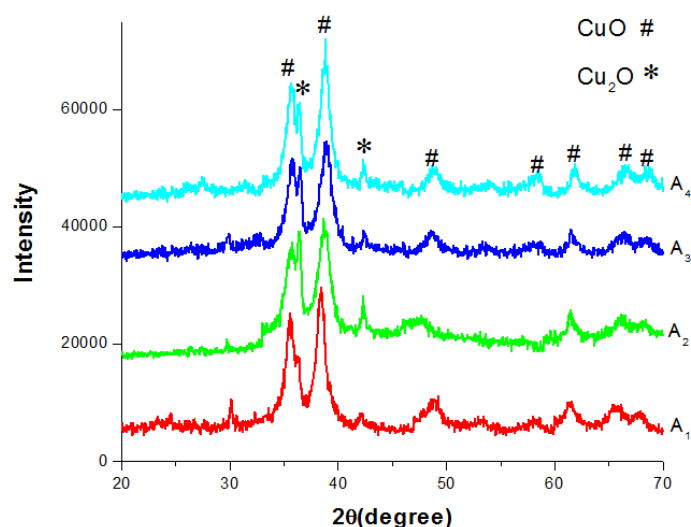
در اثر عبور جریان حرارت زیادی در نوک الکترودها اتفاق خواهد افتاد و دما به صورت موضعی تا $3000-4000^{\circ}\text{K}$ بالا خواهد رفت، در نتیجه محیط بین الکترودها کاملاً یونیزه شده و به پلاسما تبدیل خواهد شد. به دلیل تشکیل پلاسما که یک محیط کاملاً رسانا است جریان الکتریکی به راحتی از الکترو کاتد به الکترو آند برقرار شده و منجر به تشکیل قوس الکتریکی خواهد شد. عبور جریان قوس الکتریکی باعث شده تا دمای آند بالا رفته و اتم ها از سطح الکترو بخار شده و وارد محیط اطراف می شوند. اتم های بخار شده از سطح فلز به صورت خوشه هایی با ابعاد مختلف در محیط آب چگالش

حاصل کرده و پراکنده شده و نانوساختارهای مختلفی را تشکیل می‌دهند. در این پایان نامه نانوساختارهای اکسید مس و اکسید روی با استفاده از روش تخلیه قوس الکتریکی سنتز شده اند که نتایج حاصل از سنتز نانوساختارهای ZnO در بخش ۵-۳ آورده شده است. جدول ۴-۱۵ نمونه های اکسیدمس سنتز شده به روش قوس الکتریکی نام گذاری شده و شرایط سنتز به طور مختصر شرح داده شده است.

جدول ۴-۱۵ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در روش قوس الکتریکی

ردیف	کد نمونه	جریان آرک (Am)	فاصله ی بین الکترودها (mm)
۱	A ₁	۶۰	۵
۲	A ₂	۹۰	۵
۳	A ₃	۱۱۰	۵
۴	A ₄	۱۳۰	۵

شکل ۴-۳۲ طیف XRD نمونه های اکسید مس را نمایش می‌دهد که در هر ۴ نمونه ساختار اکسید مس را تایید می‌کند که در این ساختار Cu₂O نیز مشاهده می‌شود که با افزایش جریان پیک-های مربوط به ساختار Cu₂O افزایش پیدا کرده است.



شکل ۴-۳۲ : طیف XRD نمونه های سنتز شده در روش قوس الکتریکی

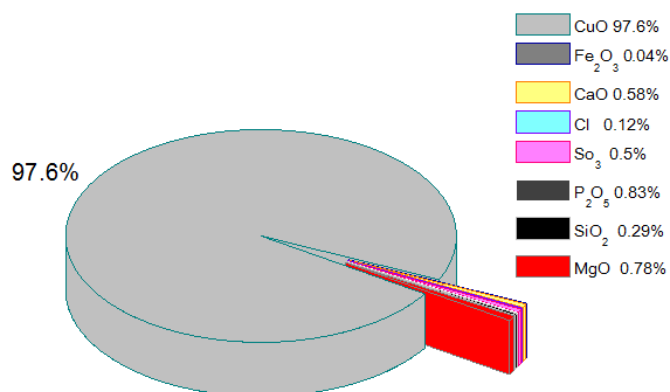
در جدول ۴-۱۶ مشاهده می‌شود که با افزایش جریان الکتریکی میزان خوردگی از سطح آند بیشتر شده و نرخ تولید محصول نیز افزایش می‌یابد. همچنین در جریان‌های بالاتر نرخ تولید محصول پایدارتر است.

جدول ۴-۱۶ : خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز CuO در روش قوس الکتریکی

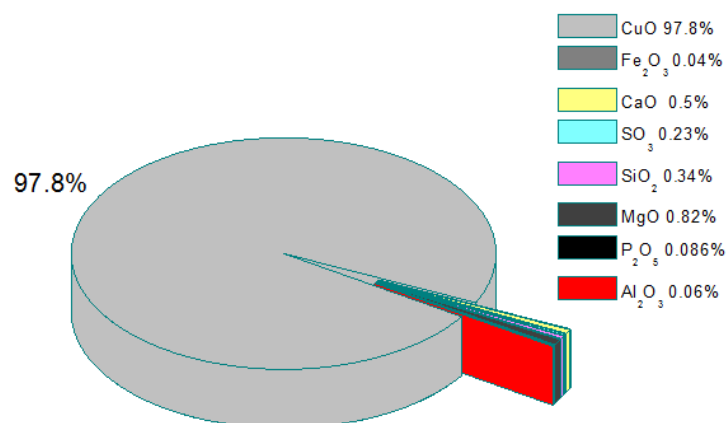
آنالیز XRD			نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکترود مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ			
۱۱	۰/۷۳	۳۸/۲	۳۶	۳۴/۳	A ₁
۱۵	۰/۵۵	۳۸/۲	۴۲	۴۰/۵	A ₂
۳۰	۰/۳	۳۸/۲	۴۳	۴۰/۵	A ₃
۱۳	۰/۶۹	۳۸/۲	۴۳/۵	۴۲	A ₄

۷-۴ نتایج حاصل از طیف سنجی XRF

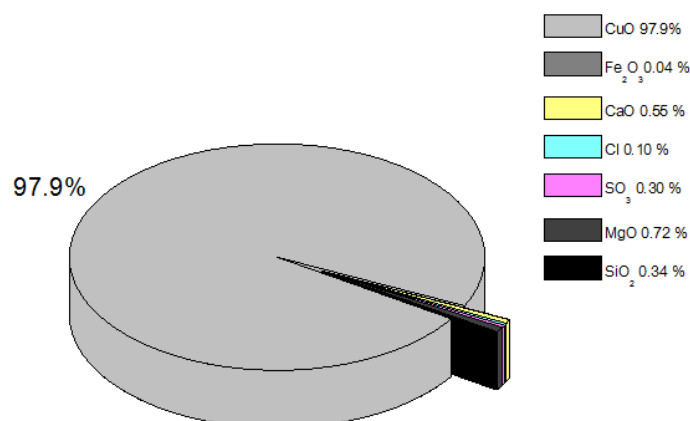
در این بخش برای آنالیز عنصری برخی از نمونه های سنتز شده و بررسی درصد خلوص نمونه ها از برخی از نمونه ها طیف XRF گرفته شده است که نتایج حاصل از این اندازه گیری ها در نمودارهای دایره ای زیر آمده است.



شکل ۴-۳: نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه T₃ قبل از بازپخت



شکل ۴-۳۴: نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه T₃ پس از بازپخت

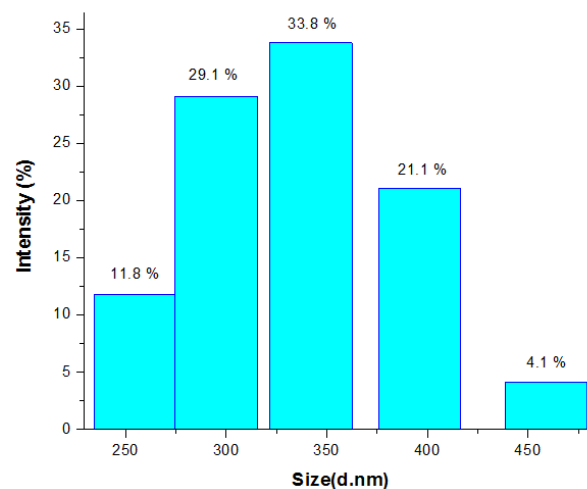


شکل ۴-۳۵: نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه G₂

از آنجائیکه در طیف XRD نمونه‌ی T₃ فازهای Cu و Cu₂O وجود داشت بنابراین این نمونه تحت بازپخت قرار گرفت که در آنالیز XRF نیز مشاهده می‌شود که درصد خلوص اندکی تغییر یافته است. با توجه به اینکه مس استفاده شده در این آزمایشات مس صنعتی بوده است درصد خلوص بدست کاملاً قابل قبول می‌باشد.

۸-۴ نتایج حاصل از آنالیز اندازه ذرات (Particle Size Analyzer)

به منظور مشاهده توزیع اندازه ذرات تشکیل شده از آنالیز DLS استفاده شد. جهت انجام این آنالیز مقدار بسیار کمی از اکسید مس در محلول متانول با استفاده از التراسونیک بطور کامل حل شد. نتایج حاصل از اندازه گیری در شکل ۴-۳۶ بیشترین سایز ذرات را در محدوده ۲۷۰ الی ۳۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. در این روش نحوه آماده سازی نمونه و شناسایی نوع حلال بسیار حائز اهمیت است.



شکل ۴-۳۶: نمودار اندازه توزیع ذرات نانوساختارهای CuO

۹-۴ خلاصه فصل

در این فصل نانوساختارهای اکسید مس با استفاده از روش‌های اکسیداسیون حرارتی و تخلیه الکتریکی با موفقیت سنتز شدند. در هریک از روش‌های فوق پارامترهای تاثیرگذار در میزان تولید و نوع ساختار مورد بررسی قرار گرفته شد که نتایج آنالیز ساختاری و میزان تولید هریک از نمونه‌ها شرح داده شد. با توجه به این موضوع که از اهداف این پایان نامه تولید نانوساختارهای اکسید فلزی در مقیاس نیمه صنعتی می‌باشد در جدول ۴-۱۷ با توجه به میزان تولید در هریک از پارامترهای مورد بررسی در روش‌های سنتز مناسب‌ترین شرایط از نظر میزان تولید و مقرون بصره بودن از نظر میزان

انرژی مصرفی معرفی شده است.

جدول ۴-۱۷: بررسی شرایط بهینه در میزان تولید نانوساختارهای اکسید مس

میزان تولید (mg/min)	شرایط بهینه	پارامتر بررسی شده		روش سنتز
۰/۶	K ₅	زمان		اکسیداسیون حرارتی
۱/۸	S ₄	۴۷۰ °C	دما	اکسیداسیون حرارتی
۰/۶۲	S ₂	۵۰۰ °C		
۱/۲۵	D ₄	فاصله ی بین الکترودها		تخلیه تابان
۱/۸	V ₃	ولتاژ		تخلیه تابان
۵/۶	N ₃	شرایط محیطی		تخلیه تابان
۲۴	G ₂	قطر الکترودها		تخلیه تابان
۳۰	T ₃	نحوه قرارگرفتن الکترودها		تخلیه تابان
۴۵	A ₁	جریان الکتریکی		تخلیه قوس

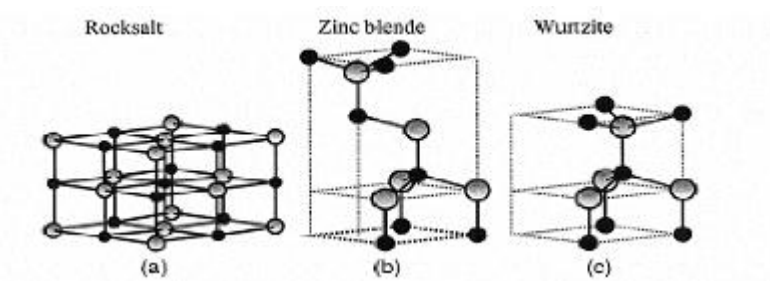
۵ فصل پنجم :

بررسی روش‌های صنعتی سنتز

نانوساختارهای ZnO و مقایسه نرخ تولید

۱-۵ خواص و کاربردهای صنعتی اکسید روی

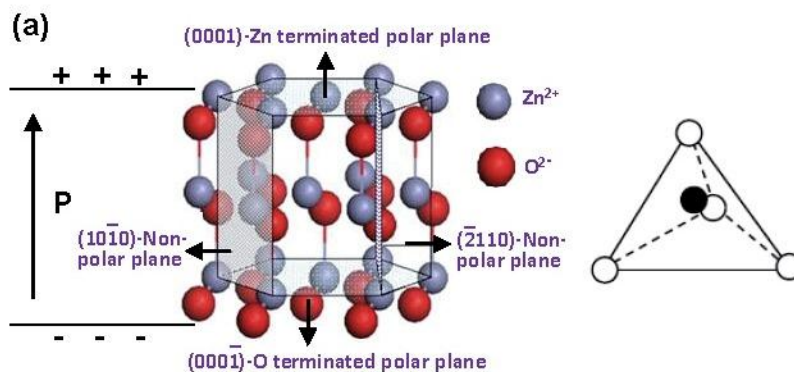
اکسید روی یکی از نیم‌رساناهای گروه II-IV با گاف انرژی مستقیم می باشد (با گاف انرژی ۳/۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق). بیشتر نیم رساناهای این گروه، ساختار شش گوشه wurtzite و یا ساختار Zinc-blend دارند. در چنین ساختاری هر آنیون با ۴ کاتیون در گوشه های یک چهار وجهی احاطه شده است. پیوند ها از نوع sp^3 کووالانسی می باشد هر چند مواردی از پیوندهای یونی نیز مشاهده گردیده است. اکسید روی نیز می تواند ساختارهای wurtzite، zinc-blend و rock salt را داشته باشد که پایدارترین ساختار مشاهده شده، ساختار wurtzite می باشد. از نظر تئوری نیز با محاسبه انرژی هم‌چسبی (cohesive) می توان نشان داد این ساختار حالت پایه ای برای ZnO می باشد و عموماً ساختار غالب و مشاهده شده در مقالات و آزمایشات نیز همین ساختار می باشد. شکل ۱-۵ نشان‌دهنده انواع ساختارهای مشاهده شده در این ماده می باشد.



شکل ۱-۵ : انواع ساختارهای گزارش شده در مورد اکسید روی

این نیمه رسانا در ساختار wurtzite دارای ساختاری ۶ ضلعی با پارامترهای شبکه ای a و c به ترتیب برابر ۰.۳۲۹۶ و ۰.۵۲۰۶۵ نانومتر است که از صفحاتی که متشکل از یونهای Zn^{+2} و O^{-2} به صورت چهارتایی می باشد، تشکیل می شود. این یونها متناوباً در راستای محور C قرار گرفته اند. چنین ساختاری در این ماده (ساختار متقارن غیر مرکزی) سبب بروز خواص پیزوالکتریکی می شود. که علت اصلی آن نیز قرار گیری سطوح بار مثبت (۰۰۰۱) و منفی (۰۰۰۱) می باشد. که باعث ایجاد

یک ممنوم دوقطبی و قطبیدگی در راستای محور c می شود که این موضوع در شکل ۵-۲ به وضوح قابل مشاهده است [۴۳].



شکل ۵-۲: ساختار متقارن غیرمرکزی در اکسید روی و بروز خاصیت پیزوالکتریک

یکی از موارد دیگری که سبب کاربردهای بسیاری برای این ماده شده است، انرژی بستگی اکسیتونی این ماده است که در حدود ۶۰ میلی الکترون ولت می باشد. این مقدار نسبت به سایر مواد مشابه در ادوات گسیل دهنده نور آبی و سبز بیشتر است. به عنوان نمونه برای ZnSe در حدود ۲۲ و برای GaN حدود ۲۵ میلی الکترون ولت می باشد. و این انرژی بستگی بالا سبب می شود زوج الکترون - حفره در دمای اتاق به حالت پایدار باقی بمانند.

از دیگر ویژگی‌های این ماده استحکام زیاد و دمای ذوب بالا می باشد که توانایی حمل جریان های بالا را دارد. ضمن اینکه اکسید روی در حالت عادی نوع n و لایه نازک آن شفاف بوده و می تواند در لیزرهای دیودی آبی، الکترودهای سلول خورشیدی و نمایشگرهای تخت استفاده شود. به عنوان برخی دیگر از ویژگی های این ماده می توان خاصیت نورگسیلی در نواحی سبز-آبی، خواص اپتیکی غیرخطی بالا، ضریب پیزوالکتریک بالا، ضریب هدایت گرمایی زیاد و خاصیت‌هایی از جمله جذب دو فوتون و خاصیت محدود کنندگی نوری را نیز اضافه نمود [۴۳].

اکسید روی هزاران سال است که برای کاربردهای متنوعی مورد استفاده قرار می گیرد. بنابراین

تولید سالانه نزدیک به ۱/۵ تن از اکسید روی می تواند قابل قبول باشد. پودر اکسید روی بطور سنتی به عنوان رنگدانه هایی سفید به عنوان ماده ی افزودنی به لاستیک ها استفاده می شود[۸].

در واقع ZnO در لاستیک ها برای کاهش دادن دفعات حرارت دادن و به عنوان یک عامل تقویت کننده استفاده می شود. امروزه صنعت لاستیک مصرف کننده قابل توجهی از اکسید روی است. دومین کاربرد وسیع ZnO در سرامیک، بطور خاص در صنعت کاشی می باشد. در واقع ظرفیت گرمایی نسبتاً بالا، رسانای حرارتی و پایداری در دماهای بالا و همچنین ضریب انبساط پایین این ماده ویژگی های مطلوبی در تولید سرامیک می باشد. همچنین کاربرد اکسید روی در صنعت پلاستیک، رنگدانه ها، پوشش ها، کاتالیست ها، در صنایع آرایشی و بهداشتی، پزشکی و دندانپزشکی بسیار قابل توجه می باشد[۸].

تاکنون روش های زیادی برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی در نظر گرفته شده است، باید این نکته را در نظر گرفت که فرآیندی که برای سنتز ZnO بکار گرفته می شود تأثیر زیادی بر خواص اکسید روی و همچنین کاربردهای مختلف آن دارد.

همانگونه که از عنوان پایان نامه مشخص است هدف از انجام این پایان نامه بررسی روش های صنعتی برای تولید نانوساختارهای اکسید فلزی می باشد، که در این فصل نانوساختارهای اکسید روی را مورد بررسی قرار داده ایم.

۵-۲ نتایج سنتز نانوساختارهای اکسید روی به روش تخلیه قوس الکتریکی در مایعات

نانوساختارهای اکسید روی که در این فصل بررسی می شوند به وسیله فرآیند تخلیه الکتریکی در مایعات سنتز شده اند. از آنجائیکه دمای ذوب فلز روی پایین تر از دمای ذوب الکترودهای فلزی دیگر مثل تنگستن، مس، تیتانیوم و نقره است. بنابراین به منظور ایجاد تخلیه الکتریکی بین الکترودهای روی به جریان کمتری نیاز هست.

فرآیند تخلیه الکتریکی بطور کامل در فصل ۴ تشریح شده است. جهت مطالعه سیستماتیک سنتز نانوساختارهای اکسید روی به بررسی پارامترهای مؤثر در ساختار، مورفولوژی و میزان تولید این نانوساختارها پرداخته شده است. از جمله پارامترهای مهم و تأثیرگذار در این فرآیند نوع جریان مورد استفاده، فاصله بین الکترودها، ولتاژ، همچنین شرایط محیطی و... می توان نام برد.

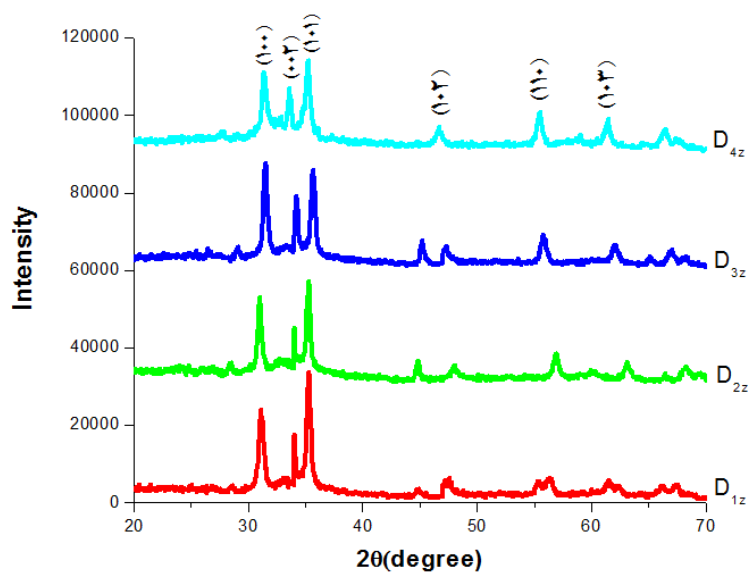
۱-۲-۵ بررسی اثر فاصله ی بین الکترودها

در این قسمت برای بررسی تأثیر فاصله ی بین الکترودها، ۲ الکتروود روی با خلوص ۹۸/۸ درصد را پس از تماس با یکدیگر و برقراری تخلیه الکتریکی در فاصله ی معین و ثابتی از هم قرار می دهیم. از آنجائیکه فاصله بین آند و کاتد در فرآیند تخلیه الکتریکی از پارامترهای بسیار مهم می باشد که در نرخ تولید نیز تأثیر بسزایی دارد، فاصله های مختلفی برای این منظور مورد بررسی قرار داده شد. در جدول ۱-۵ نمونه های سنتز شده در این قسمت نام گذاری شده و خلاصه ای از شرایط سنتز آنها آورده شده است.

جدول ۱-۵ : کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در فواصل مختلف بین الکترودها

ردیف	کد نمونه	فاصله ی بین الکترودها (mm)	ولتاژ (V)	جریان عبوری (Am)
۱	D _{1z}	۷	۳۲	۰/۰۶
۲	D _{2z}	۵	۳۲	۰/۰۶
۳	D _{3z}	۳	۳۲	۰/۰۶
۴	D _{4z}	۱	۳۲	۰/۰۶

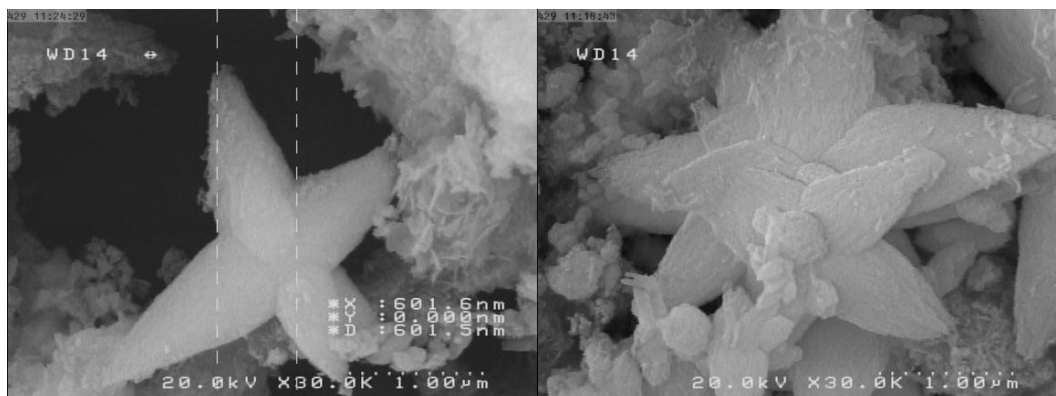
طیف XRD نمونه های معرفی شده در جدول فوق در شکل ۳-۵ آورده شده است که در تمامی شرایط ساختار اکسید روی با موفقیت سنتز شده است، که پیکهای مربوط به زوایای مشخص شده مطابق با نرم افزار X-pert highScore تشکیل ساختار اکسید روی را بخوبی نشان می دهد.



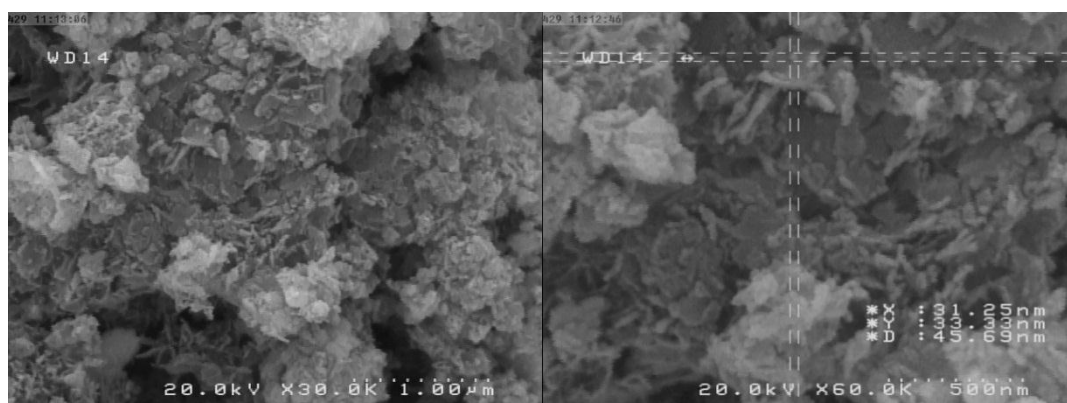
شکل ۵-۳: طیف XRD نمونه های D_{1z} ، D_{2z} ، D_{3z} و D_{4z}

به منظور تعیین اندازه نانوذرات و مطالعه ی مورفولوژی آنها از آنالیز FESEM استفاده شد. جهت آماده سازی نمونه ها پودر استخراجی از محلول اولیه با چسب به نگهدارنده نمونه چسبانده شدند سپس لایه ی بسیار نازکی از طلا با ضخامت ۱۰ نانومتر توسط روش اسپاترینگ بر روی آن لایه نشانی شدند. پس از آماده سازی نمونه ها تصاویر آنها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) گرفته شد.

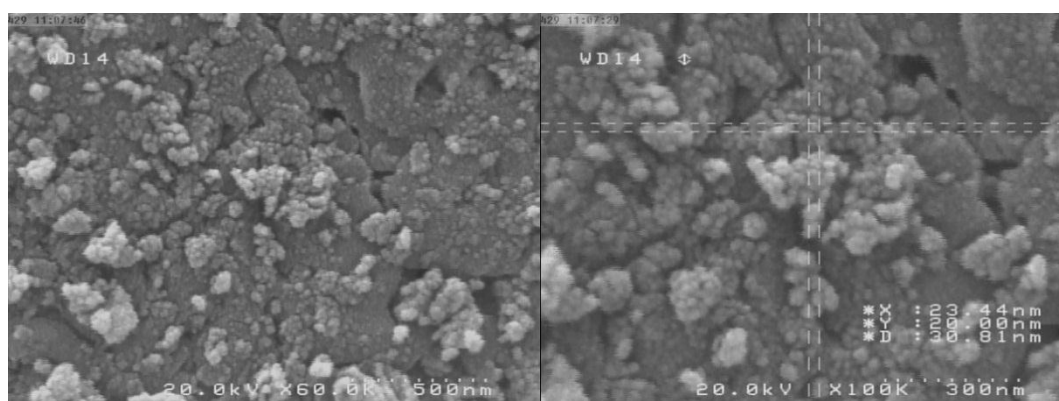
همانطور که در شکل ۵-۴، شکل ۵-۵، شکل ۵-۶ و شکل ۵-۷ مشاهده می شود در هر یک از نمونه های فوق مورفولوژی ZnO تغییر کرده است. در نمونه D_{1z} (فاصله ۷mm) نانو گل هایی از ZnO مشاهده می شود و در نمونه های D_{2z} و D_{3z} نانو ذراتی از اکسید روی دیده می شود که در نمونه D_{3z} این نانوذرات به صورت کروی بوده و یکنواخت تر می باشند و در نهایت در نمونه D_{4z} (فاصله ۱mm) نانومیله هایی از اکسید روی مشاهده می شود، بنابراین با تغییر فاصله ی الکترودها مورفولوژی نمونه ها کاملاً تغییر کرده که می توان با تغییر این پارامتر نانوساختارهای ZnO را با مورفولوژی های متنوع سنتز کرد.



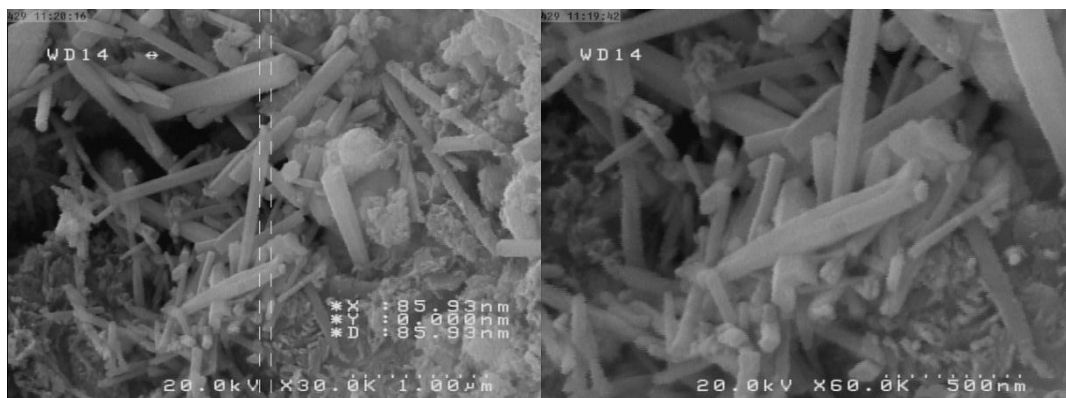
شکل ۴-۵: تصاویر SEM نانوجل های اکسید روی سنتز شده در فاصله ی ۷ میلی متر



شکل ۵-۵: تصاویر SEM نانوذرات اکسید روی سنتز شده در فاصله ی ۵ میلی متر



شکل ۶-۵: تصاویر SEM نانوذرات اکسید روی سنتز شده در فاصله ی ۳ میلی متر



شکل ۵-۷: تصاویر SEM نانو میله های اکسید روی سنتز شده در فاصله ی ۱ میلی متر

میزان سنتز نانوساختارهای اکسید روی در فاصله های مختلف و همچنین خلاصه ای از نتایج حاصل از آنالیز طیف XRD نمونه های سنتز شده در جدول ۵-۲ آورده شده است.

جدول ۵-۲: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO در فواصل مختلف و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها

آنالیز XRD			نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکتروود مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ			
۱۹	۰/۴۴	۳۵/۳	۱/۷	۱/۳	D _{1z}
۱۷	۰/۴۸	۳۵/۳	۱/۷	۱/۳	D _{2z}
۱۸	۰/۴۵	۳۵/۱	۱/۶	۱/۳	D _{3z}
۱۹	۰/۴۴	۳۵/۳	۱/۷	۱/۴	D _{4z}

در جدول فوق مشاهده می شود که کاهش فاصله ی بین الکتروودها در میزان تولید نانوساختارها تأثیری نداشته است و سایز دانه های به دست آمده از رابطه ی دبای شرر نیز تغییر چندانی نداشته است بنابراین می توان نتیجه گرفت پارامتر فاصله ی بین الکتروودها تنها بر روی مورفولوژی نمونه های ZnO تأثیر گذار بوده است و می توان با قرار دادن در فاصله های مشخص نانوساختارهای متنوعی از ZnO را سنتز کرد.

۵-۲-۲ بررسی اثر ولتاژ

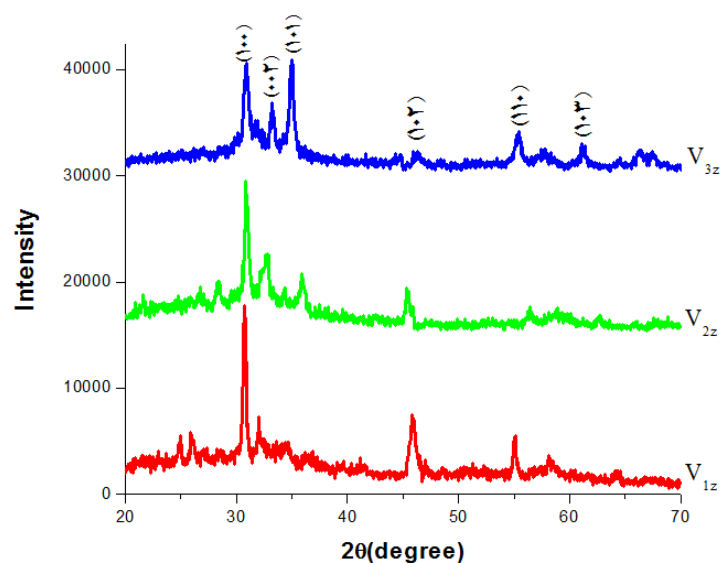
در این بخش جهت بررسی اثر ولتاژ در تشکیل نانوساختارهای اکسید روی، الکترودهایی در شرایط کاملاً یکسان با ولتاژهای متفاوت قرار داده شدند، همانطور که اشاره شد از آنجائیکه اکسید روی دمای ذوب پایین تری نسبت به سایر فلزات دارد بنابراین در جریان‌ها و ولتاژهای پایین تری نسبت به سایر فلزات در این روش سنتز می‌شود.

برای بررسی اثر ولتاژ، در سه آزمایش کاملاً یکسان الکترودهایی از جنس روی را در ولتاژهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ولت قرار داده شدند که در جدول ۵-۳ این نمونه‌ها نام گذاری شده و بطورمختصر شرایط سنتز نمونه‌ها شرح داده شده است.

جدول ۵-۳: کدشناسایی و مشخصات نمونه‌های سنتز شده در ولتاژهای متفاوت

ردیف	کد نمونه	فاصله ی بین الکترودها (mm)	ولتاژ (V)	جریان عبوری (Am)
۱	V _{1z}	۳	۱۰	۰/۰۳
۲	V _{2z}	۳	۲۰	۰/۰۵
۳	V _{3z}	۳	۳۰	۰/۰۸

پس از انجام فرآیند تخلیه الکتریکی و خشک سازی نمونه‌ها، جهت بررسی آنالیز ساختاری و تشکیل فاز آنالیز XRD نمونه‌های بدست آمده را انجام داده که در شکل ۵-۸ پراش اشعه X مربوط به نمونه‌هایی با ولتاژهای متفاوت مشاهده می‌شود، پس از آنالیز طیف‌ها مشاهده شد که با افزایش ولتاژ ساختار ZnO به‌طور کامل‌تری تشکیل شده است. بطوریکه پیک‌های مربوط به زوایای $2\theta = 34/5^\circ$ و $2\theta = 36^\circ$ که مربوط به ساختار ZnO می‌باشند در نمونه‌ی V_{1z} مشاهده نمی‌شوند و با افزایش ولتاژ در نمونه‌های دیگر به‌وجود آمده است.



شکل ۵-۸: طیف XRD نمونه های ZnO در ولتاژهای مختلف

جهت بررسی اثر ولتاژ در نرخ تولید نانوساختارهای اکسید روی و همچنین سرعت خوردگی آند در جدول ۴-۵ خلاصه ای از نتایج بدست آمده از میزان سنتز و همچنین نتایج بدست آمده از طیف های XRD آمده است.

جدول ۴-۵: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO در ولتاژهای مختلف و آنالیز طیف XRD مربوط به آنها

آنالیز XRD			نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکتروود مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ			
۲۷	۰/۴۱	۳۱/۹	۱/۲۵	۱/۱	V _{1z}
۱۱	۰/۷۳	۳۱/۹	۱/۸	۱/۳	V _{2z}
۱۱	۰/۷۲	۳۱/۹	۲/۵	۱/۶	V _{3z}

۳-۲-۵ بررسی شرایط محیطی در فرآیند سنتز ZnO

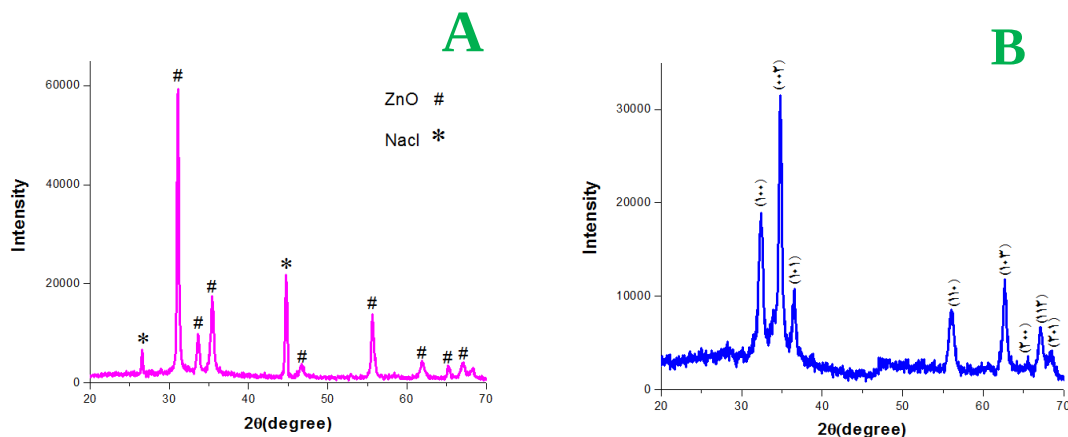
از آنجائیکه نوع محلول استفاده شده در فرآیند تخلیه الکتریکی در میزان رسانایی محیط پلاسما (شکل گیری قوس الکتریکی) مؤثر می باشد. در این بخش برای بررسی این موضوع، فرآیند تخلیه

الکتریکی را در محیط آب نمک (محلول NaCl) انجام داده شد.

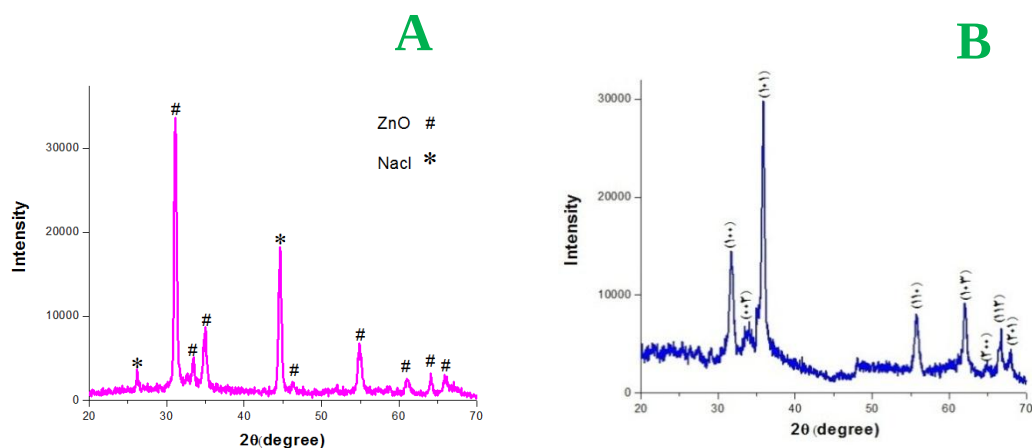
جدول ۵-۵: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در محیط NaCl

ردیف	کد نمونه	میزان نمک حل شده در ۴۵۰ cc آب	ولتاژ (V)	جریان عبوری (Am)	فاصله ی بین الکترودها (mm)
۱	N _{1z}	۰/۳	۳۲	۰/۲۲	۳
۲	N _{2z}	۰/۵	۳۲	۰/۲۲	۳

در طی انجام فرآیند مشاهده شد که با افزودن NaCl به آب در واقع رسانایی افزایش پیدا می کند و جریان بیشتری از الکترودها عبور می کند که این امر موجب حرکت سریع الکترون ها و یون ها شده بنابراین الکترون ها با سرعت بیشتری از سطح آند کنده شده و همچنین نرخ تولید افزایش پیدا می کند. پس از انجام فرآیند تخلیه الکتریکی و خشک سازی نمونه ها، طیف XRD حاصل از این نمونه ها وجود فاز NaCl را در این نمونه ها نشان می دهد که برای از بین بردن آن هریک از پودرها ۵ بار و هر بار به مدت ۲ دقیقه با آب مقطر شسته شدند و پس از آن مجدداً طیف XRD نمونه ها گرفته شد که همانطور که در شکل ۵-۹ و شکل ۵-۱۰ مشاهده می شود فاز NaCl کاملاً از بین رفته است.

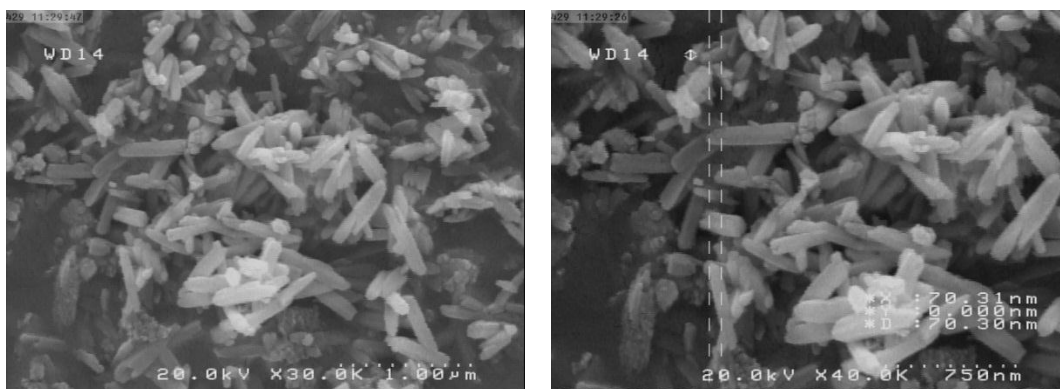


شکل ۵-۹: طیف XRD مربوط به نمونه ی N_{1z} (A: قبل از شستشو ، B) پس از شستشو

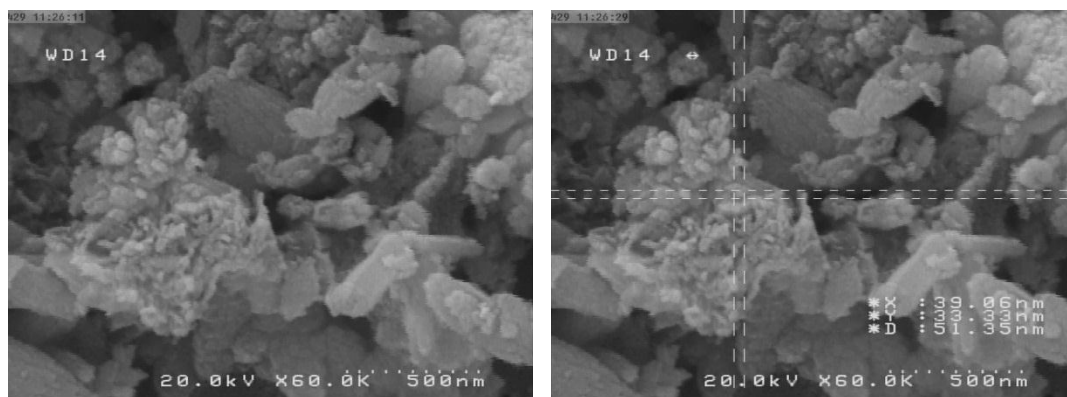


شکل ۵-۱۰: طیف XRD مربوط به نمونه ی N_{2z} (A) قبل از شستشو ، (B) پس از شستشو

شکل ۵-۱۱ و شکل ۵-۱۲ تصاویر SEM این دو نمونه را نشان می‌دهند. در نمونه N_{1z} نانومیله های ZnO مشاهده می‌شود که با جهت‌گیری های مختلف تشکیل شده است و در نمونه N_{2z} نانو ذرات ZnO مشاهده می‌شود.



شکل ۵-۱۱: تصاویر SEM نانومیله های اکسید روی نمونه N_{1z}



شکل ۵-۱۲: تصاویر SEM نانو ذرات اکسید روی نمونه N_{2z}

جدول ۵-۶: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO در شرایط محیطی مختلف و آنالیز طیف XRD

آنالیز XRD			نرخ تولید پس از شستشو (mg/min)	نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکتروود مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ				
۲۶	۰/۳۲	۳۴/۷	۶/۲	۱۱/۲	۴/۵	N _{1z}
۱۹	۰/۴۴	۳۵/۸	۸/۳	۱۴/۴	۵/۴	N _{2z}

در جدول ۵-۶ میزان تولید نانوساختارهای ZnO قبل و پس از شستشو مشاهده می‌شود که با مقایسه این مقادیر با جدول ۴-۵ نرخ تولید اکسیدروی بطور چشمگیری با افزودن NaCl افزایش پیدا کرده است.

۴-۲-۵ بررسی نحوه قرارگرفتن الکتروودها در میزان تولید نانوساختارهای ZnO

از آنجائیکه از اهداف این پایان نامه افزایش میزان سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی می‌باشد، جهت بررسی تأثیر سطح مقطع پلاسمای ایجاد شده بین ۲ الکتروود بر روی میزان تولید نانوساختارها در این بخش الکتروودها به‌صورت شانه ای در مقابل یکدیگر قرار داده شده است. شرایط سنتز این نمونه ها در جدول ۵-۷ خلاصه شده است.

جدول ۵-۷: کدشناسایی و مشخصات نمونه ها

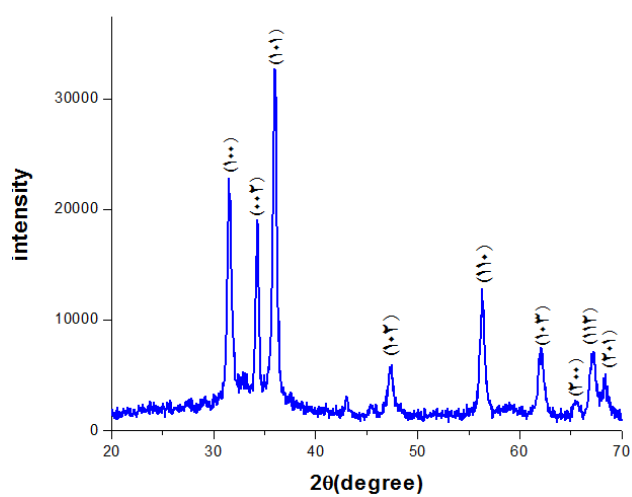
ردیف	کد نمونه	تعداد الکتروودها	ولتاژ (V)	فاصله ی بین الکتروودها (mm)
۱	T _{1z}	۲	۳۲	۲
۳	T _{2z}	۶	۳۲	۲

شکل ۵-۱۳ تصویر الکتروودهای روی را قبل و پس از انجام تخلیه الکتریکی نشان می‌دهد، همانگونه که در شکل مشخص است پس از تخلیه الکتریکی الکتروود Zn که به قطب مثبت متصل بوده

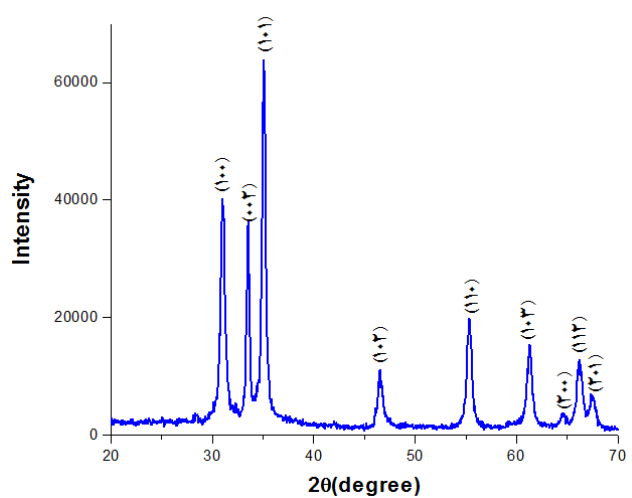
است (آند) خورده شده است در حالیکه الکترود متصل به قطب منفی (کاتد) هیچ تغییری نکرده است.



شکل ۵-۱۳: تصویر الکترودهای Zn قبل و بعد از تخلیه الکتریکی



شکل ۵-۱۴: طیف پراش پرتو ایکس نمونه T_{1z}



شکل ۵-۱۵: طیف پراش پرتو ایکس نمونه T_{2z}

شکل ۵-۱۴ و شکل ۵-۱۵ طیف پراش پرتو ایکس این دو نمونه را نشان می‌دهد. تمامی پیک‌ها در این نمونه‌ها مطابق کارت مرجع ۰۲۰۸-۰۷۹-۰۱ نرم افزار X-Pert مربوط به ساختار هگزاگونال اکسید روی می‌باشد و هیچ پیک دیگری در آن مشاهده نمی‌شود.

همانطور که در جدول ۵-۸ مشاهده می‌شود در این نمونه‌ها میزان تولید به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. که در واقع تأثیر سطح مقطع پلاسمای تخلیه الکتریکی در میزان سنتز را نشان می‌دهند.

جدول ۵-۸: خلاصه ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO

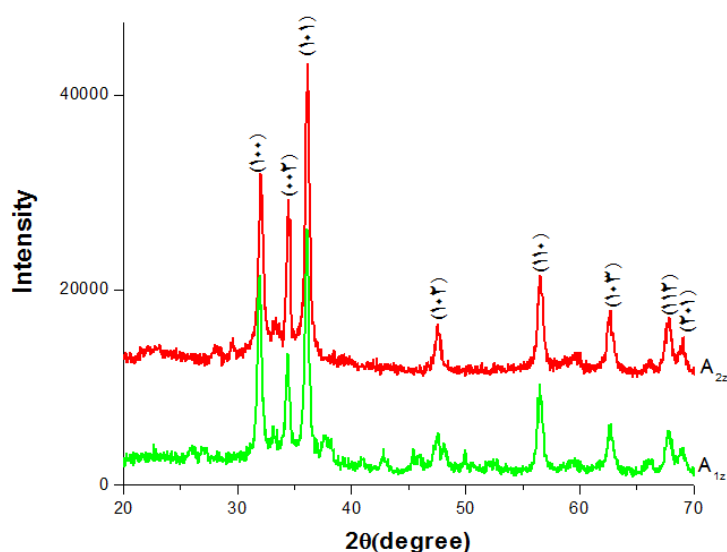
آنالیز XRD			نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکتروود روی (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ			
۱۶	۰/۵	۳۵/۸	۷/۵	۵/۱	T _{1z}
۱۹	۰/۴۳	۳۵/۲	۳۰	۲۱/۹	T _{2z}

۳-۵ سنتز نانوساختارهای اکسید روی به روش تخلیه قوس الکتریکی

در این بخش نیز الکترودهایی از جنس روی در شرایط کاملاً یکسان با جریان‌های متفاوتی در محیط آب قرار داده شدند که پس از ایجاد قوس الکتریکی فرآیند سنتز شروع شد. در جدول ۵-۹ خلاصه ای از شرایط سنتز آورده شده است. طیف XRD حاصل از نمونه‌ها تشکیل ساختار ZnO را تایید می‌کند.

جدول ۵-۹: کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده در روش قوس الکتریکی

ردیف	کد نمونه	جریان آرک (Am)	فاصله ی بین الکترودها (mm)
۱	A _{1z}	۳۰	۳
۲	A _{2z}	۹۰	۳



شکل ۵-۱۶: طیف XRD نمونه‌های A_{1z} و A_{2z}

جدول ۵-۱۰ خلاصه‌ای از میزان تولید و نتایج XRD آورده شده است که مشاهده می‌شود در مورد اکسید روی نیز با افزایش جریان میزان تولید به دلیل افزایش خوردگی آند افزایش پیدا کرده است.

جدول ۵-۱۰: خلاصه‌ای از نتایج حاصل از سنتز ZnO در روش قوس الکتریکی

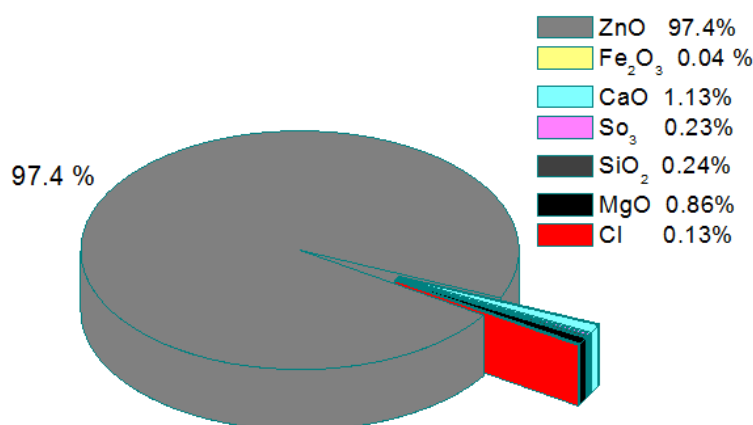
آنالیز XRD			نرخ تولید (mg/min)	نرخ کاهش الکترود مس (mg/min)	کد نمونه
D(nm)	FWHM	2θ			
۲۱	۰/۴	۳۶	۱۹	۱۷	A_{1z}
۱۷	۰/۴۸	۳۶	۲۸	۲۶/۵	A_{2z}

۴-۵ نتایج حاصل از طیف سنجی XRF

این تکنیک توانایی انجام آنالیز عنصری به صورت کیفی و نیمه کمی نمونه‌ها به خصوص نمونه های معدنی را داراست. در اثر تابش اشعه ایکس و برانگیختگی نمونه، انتقال الکترونی در لایه‌های مختلف اتم انجام می‌شود که هر انتقال الکترونی همراه با نشر یک خط طیفی اشعه ایکس است. طول

موج خطوط طیفی نشر شده مبنای تجزیه کیفی عناصر و شدت پرتوها، متناسب با فراوانی یا کمیت عناصر موجود در نمونه است.

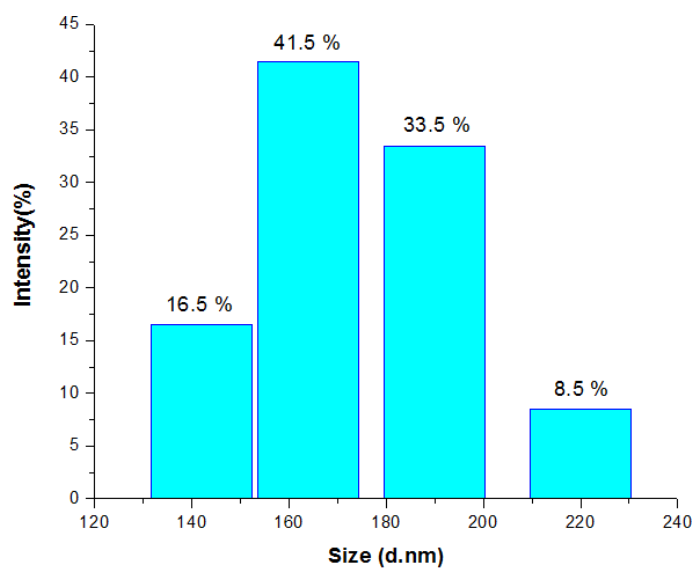
جهت بررسی خلوص نمونه های سنتز شده آنالیز XRF برخی از نمونه ها انجام شده است. دستگاه XRF قابلیت آنالیز به صورت عنصری و اکسیدی را دارد که در اینجا برای بدست آوردن خلوص نانوساختارهای ZnO آنالیز اکسیدی بر روی نمونه ی T_{2z} انجام شده است که نتایج حاصل از آن در شکل ۵-۱۷ به صورت نموداری دایره ای رسم شده است.



شکل ۵-۱۷ نمودار مربوط به آنالیز عنصری XRF نمونه T_{1z}

۵-۵ نتایج حاصل از آنالیز پراکندگی نور (DLS)

به منظور مشاهده توزیع اندازه ذرات تشکیل شده از آنالیز DLS استفاده شد. شکل ۵-۱۸ نتایج حاصل از آنالیز DLS را نشان می دهد، همانگونه که مشخص شده است در این شکل توزیع سایز ذرات نشان داده شده است که بیشترین ذرات در محدوده ی ۱۶۰ نانومتر می باشند.



شکل ۵-۱۸: نمودار اندازه توزیع ذرات نانوساختارهای ZnO

۶-۵ خلاصه فصل

در این فصل نانوساختارهای اکسید روی با استفاده از روش تخلیه الکتریکی سنتز شدند که جهت رسیدن به مقیاس نیمه صنعتی پارامترهای تأثیر گذار در این روش بررسی شدند که در جدول ۵-۱۱ شرایط بهینه در هر یک از پارامترها با توجه به میزان تولید و انرژی مصرفی آمده است.

جدول ۵-۱۱: بررسی شرایط بهینه در میزان تولید نانوساختارهای اکسید روی

میزان تولید (mg/min)	شرایط بهینه	پارامتر بررسی شده	روش سنتز
۱/۷	D _{1z}	فاصله ی بین الکترودها	تخلیه تابان
۲/۵	V _{3z}	ولتاژ	تخلیه تابان
۸/۳	N _{2z}	شرایط محیطی	تخلیه تابان
۳۰	T _{2z}	نحوه قرار گرفتن الکترودها	تخلیه تابان
۲۸	A _{2z}	جریان الکتریکی	تخلیه قوس

۷-۵ بحث و نتیجه گیری

در این پایان نامه جهت رسیدن به تولید نیمه صنعتی نانوساختارهای اکسید فلزی روش‌های مختلفی آزموده شد تا روشی مناسب جهت تولید انبوه یافت شود. روش‌هایی که برای این منظور بیشتر مدنظر است بایستی روشی ساده، کم هزینه، مقرون بصرفه با تجهیزات آزمایشگاهی ساده و مواد اولیه ارزان قیمت باشد که برای تولید انبوه و صنعتی این نانوساختارها مناسب باشد.

۱- نانوساختارهای اکسیدمس به روش اکسیداسیون حرارتی سنتز شدند. نانوسیم‌های اکسید مس با کیفیتی عالی در دماهای متفاوت در این دما رشد داده شدند. مکانیسم رشد این نانوسیم‌ها در این روش مکانیسم پخش یون‌ها به دلیل نقص‌ها و دررفتگی‌ها می‌باشد. در این روش اثر پارامترهای مهمی اعم از زمان اکسیداسیون و دمای اکسیداسیون در میزان تولید و رشد نانوسیم‌ها به صورت سیستماتیک مطالعه شد.

۲- نانوساختارهای اکسید مس و اکسید روی با استفاده از روش تخلیه الکتریکی در آب که نسبت به سایر روش‌ها به دلیل ارزان قیمت بودن، قابل دسترس بودن، سادگی و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده همچون خلاء، بازده تولید بالا و قابلیت تولید در حجم‌های زیاد به منظور کاربردهای صنعتی، تک مرحله ای بودن روش ساخت و کاهش مراحل تولید بطور موفقیت آمیزی تولید شدند. مطالعه سیستماتیک بر روی پارامترهای مؤثر در این روش از جمله فاصله بین الکترودها، ولتاژ، جریان الکتریکی، قطر الکترودها، نحوه قرار گرفتن الکترودها انجام شد. بازدهی تولید در این روش نسبت به سایر روش‌های دیگر رشد نانوسیم‌های اکسید فلزی بسیار بالاتر است بطوریکه برای تولید انبوه مناسب به نظر می‌رسد.

۳- مهمترین دستاورد این پروژه تولید نانوساختارهای اکسید مس و اکسید روی در مقیاس نیمه صنعتی با استفاده از روش ساده و ارزان قیمت تخلیه الکتریکی می‌باشد که در این

روش با استفاده از امکانات آزمایشگاهی موجود نانوساختارهای اکسید مس با نرخ تولید 45mg/min و نانوساختارهای اکسید روی با نرخ تولید 30mg/min تولید شده اند.

۸-۵ چشم انداز آینده

در این پروژه نانوساختارهای اکسید فلزی به روش اکسیداسیون حرارتی و تخلیه الکتریکی سنتز شدند که چندین زمینه جالی جهت تحقیق یافت شد که به دلیل محدودیت زمان موفق به انجام آن نشده ایم بنابراین به عنوان پیشنهاد برای سایر محققان آورده شده است:

۱- تولید نانوسیم‌های اکسید فلزی‌های دیگر با استفاده از روش اکسیداسیون حرارتی که به دلیل ارزان قیمت بودن ماده اولیه مقرون بصرفه خواهد بود.

۲- در روش تخلیه الکتریکی با تعویض الکترودهای آند و کاتد می‌توان نانوساختارهای بسیار متنوعی را از جمله نانوساختارهای فلزی و اکسیدی تولید کرد.

۳- بررسی پارامترهای مؤثر دیگر در روش تخلیه الکتریکی برای رسیدن به تولید بیشتر نانوساختارهای اکسید فلزی

۴- انجام فرآیند تخلیه الکتریکی در محیط‌های خلاء، گاز آرگون و اکسیژن

۵- استفاده از نانوساختارهای تولید شده در این پایان نامه جهت کاربردهای حسگری، اپتیکی

منابع :

- [۱] عبدالرضا سیمچی، (۱۳۸۷) " آشنایی با نانوذرات: خواص، روش‌های تولید و کاربرد" چاپ اول، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ص ۱۰
- [۲] علی بهاری، (۱۳۸۷) "مقدمه‌ای بر نانوفیزیک" چاپ اول، انتشارات دانشگاه مازندران، بابلسر، ص ۱۵
- [۳] چارلز پی. پول، فرانک جی. اونسز (۲۰۰۳) "مقدمه ای بر نانوفناوری" نیما تقوی نیا، چاپ دوم، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ص ۶
- [4] Zhanfeng Zheng, (2009), PhD. Thesis, " Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications", School of Physical and Chemical Sciences Inorganic Materials Research group, Qrup, queensland university of technology
- [5] S.C. Singh, D.P. Singh, J. Singh, P.K. Dubey, R.S. Tiwari and O.N. Srivastava, (2010), " Metal Oxide Nanostructures; Synthesis, Characterizations and Applications"
- [6] Rupesh S. Devan , Ranjit A. Patil , Jin-Han Lin , and Yuan-Ron Ma. (2012) One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications, J. Adv. Funct. Mater 22, 3326–3370
- [۷]برزگر، م (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "مقایسه عملکرد حسگرهای گازی نانوساختار و حسگرهای لایه نازک اکسید، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود
- [8] Amir Moezzi, Andrew M. McDonagh, Michael B. Cortie (2012), " Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications" **Chem. Eng J** 185– 186 ,1– 22
- [9] C.Y. Wang, G.M. Zhu, S.L. Zhao, Z.Y. Chen, Z.G. Lin (2001), " The preparation of various metal oxides/hydroxides and their morphology control by a novel arc-discharge method" **Mater. Research Bull** 36, 2333–2337
- [10] A. A. Ashkarran (2011), " Metal and Metal Oxide Nanostructures Prepared by Electrical Arc Discharge Method in Liquids" J Clust Sci , 22:233–266

[11] N. Birks, G. H. Meier and F. S. Pettit,(2006),” **Introduction to the high-temperature oxidation of metals**”, Cambridge University Press,UK, 2nd Edition,53

[12] Paola Prete(2010),Nanowires, Intech,India, First published,pp 97

[13]Ohring,Milton (2001) ,”**Materials Science of Thin Films(Deposition & Structure)**”Academic Press,California,second Edition,25

[14] Efimova. V (2011), PhD. Thesis,” Study in analytical glow discharge spectrometry and its application in materials science” Department of Mechanical Engineering, Technical University of Dresden,pp 11

[15] Fridman, Alexander A.; Kennedy, Lawrence A,(2004)” **Plasma Physics and Engineering**” Taylor & Francis Routledge,New York,pp305

[17]C.V.Budtz,(2001), PhD thesis ”studies of electrical plasma discharges” Aarhus university, Denmark,pp5

[۱۷] آشکاران، ع (۱۳۸۸)، پایان نامه دکترا: " ساخت نانوذرات به روش تخلیه قوس الکتریکی

در محیط مایع و مشخصه یابی آن،دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

[18] Der-Chi Tien, Liang-Chia Chen, Nguyen Van Thai, and Sana Ashraf, (2010)” Study of Ag and Au Nanoparticles Synthesized by Arc Discharge in Deionized Water” J. Nanomaterials, 634757, 9

[19] D.P. Volanti, D. Keyson, L.S. Cavalcante, A.Z. Simões, M.R. Joya, E. Longo, J.A. Varela, P.S. Pizani, A.G. Souza(2008) "Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave"J. Alloys and Compounds 459:537–542

[20] s.M.L. Zhong, D.C. Zeng, Z.W. Liu, H.Y. Yu, X.C. Zhong, W.Q. Qi,(2010) “Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowire” Acta Mater 58: 5926–5932

[21] J.T. Chen, F. Zhang, J. Wang, G.A. Zhang, B.B. Miao, X.Y. Fan, D. Yan, P.X. Yan,(2008)” CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route” J. Alloys and Compounds 454 :268–273

[22] JianBo Liang, Naoki Kishi, Tetsuo Soga, Takashi Jimbo, (2010)”Cross-sectional

characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils” *Applied Surface Science* 257 :62–66

[23] S.C. Vanithakumari, S.L. Shinde, K.K. Nanda, **(2011)**” Controlled synthesis of CuO nanostructures on Cu foil, rod and grid” *Materials Science and Engineering B* 176 :669–678

[24] Manmeet Kaur, K.P. Muthe, S.K. Deshpande, Shipra Choudhury, J.B. Singh, Neetika Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi **(2006)**” Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper” *J. Crystal Growth* 289 : 670–675

[25] C.H. Xu, C.H. Woo, S.Q. Shi **(2004)**” Formation of CuO nanowires on Cu foil” *Chemical Physics Letters* 399 :62–66

[26] L.S. Huang, S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, Y.N. Lu, S.Z. Shi, **(2004)** ,”Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method” *J. Crystal Growth* 260 :130–135

[27] S. Ren, Y.F. Bai, Jun Chen, S.Z. Deng, N.S. Xu, Q.B. Wu, Shihe Yang **(2007)**” Catalyst-free synthesis of ZnO nanowire arrays on zinc substrate by low temperature thermal oxidation” *J. Mater. Lett* 61 : 666–670

[28] Mohammad Reza Khanlary, Vahid Vahedi and Ali Reyhani, **(2010)**,”Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires by Thermal Oxidation of Zn Thin Films at Various Temperatures”, *J. Molecules* 17, 5021-5029

[29] I. Mihailova , V. Gerbreder, E. Tamanis, E. Sledevskis , R. Viter, P. Sarajevs **(2013)**”Synthesis of ZnO nanoneedles by thermal oxidation of Zn thin films” *J. Non-Crystalline Solids* 377: 212–216

[30] S. Iijima, ‘Helical microtubules of graphitic carbon’, *Nature* 354, 56–58 **(1991)**

[31] Debasis Bera, **(2005)** PhD thesis “arc-discharge in solution: a novel synthesis method for carbon nanotubes and in situ decoration of carbon nanotubes with nanoparticles” department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering in the College of Engineering and Computer Science, university of Central Florida

[32] Ali Akbar Ashkarran, Azam Irajizad, Seyed Mohammad Mahdavi , Mohammad Mahdi Ahadian **(2009)**” ZnO nanoparticles prepared by electrical arc discharge method in water” *Materials Chemistry and Physics* 118 :6–8

[33] D.-C. Tien, C.-Y. Liao, J.-C. Huang, K.-H. Tseng, J.-K. Lung, T.-T. Tsung, W.-S.

Kao, T.-H. Tsai, T.-W. Cheng, B.-S. Yu, H.-M. Lin and L. Stobinski,(2008), "Novel technique for preparing a nano-silver water suspension by the arc-discharge method" **Rev.Adv.Mater.Sci.** 18:750-756

[۳۴] اشکاران، علی اکبر ؛ ایرجی زاد، اعظم ؛ احدیان، محمد مهدی ؛ مهدوی اردکانی، سید احمد (۱۳۸۶) "ساخت نانوذرات اکسید تنگستن به روش تخلیه قوس الکتریکی در محیط آب" کنفرانس فیزیک ایران، ص ۱

[35] A. A. Ashkarran ,M. Kavianipour , S. M. Aghigh ,S. A. Ahmadi Afshar , S. Saviz , A. Iraj Zad,(2010), "On the Formation of TiO₂ Nanoparticles Via Submerged Arc Discharge Technique: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties" **J Clust Sci** 21:753–766

[36] Ali Akbar Ashkarran , Azam Iraj zad ,Seyed Mohammad Mahdavi · Mohammad Mahdi Ahadian(2010) "Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared via submerged arc discharge method" **Appl Phys A** 100: 1097–1102

[۳۷] طاهری ، رسول ؛ فرید، منصور ؛ کاظمی نژاد، ایرج (۱۳۹۱) "بررسی تاثیر تغییرات فشار راکتور و جریانهای الکتریکی عبوری بر اندازه، فاز و درجه خلوص نانوذرات اکسیدمس (CuO) تولید شده به روش تخلیه قوس الکتریکی در محیط اکسیژن" کنفرانس ماده چگال ایران، ۱، شاهرود

[38] Ali Akbar Ashkarran, Seyedeh Arezoo Ahmadi Afshar, Seyed Mahyad Aghigh, Mona kavianipour(2010) "Photocatalytic activity of ZrO₂ nanoparticles prepared by electrical arc discharge method in water" **Polyhedron** 29 :1370–1374

[۳۹] احمدوند ، حسن ؛ محمدپور، راحله ؛ ایرجی زاد، اعظم ؛ فردین دوست، سمیه (۱۳۹۱) "رشد و مشخصه‌یابی آرایه‌های نانوسیمی CuO بر روی پایه مس" کنفرانس فیزیک ایران، ۱، یزد

[40] S. Jana, S. Das, N.S. Das, K.K. Chattopadhyay,(2010), "CuO nanostructures on copper foil by a simple wet chemical route at room temperature" **Materials Research Bulletin** 45 :693-698

[41] R. Al-Gaashani, S. Radiman, N. Tabet, A. Razak Daud,(2011),” Synthesis and optical properties of CuO nanostructures obtained via a novel thermal decomposition method” **J. Alloys and Compounds** 509 :8761– 8769

[42] Xueqin Liu, Zhen Li , Qiang Zhang, Fei Li, Tao Kong ,(2012), “ CuO nanowires prepared via a facile solution route and their photocatalytic property “**J. Mater Lett** 72 :49–52

[۴۳] موسوی ، هادی (۱۳۹۱)، پایان نامه دکترا ، "سنتز شیمیایی و بررسی خواص اپتیکی

نانوساختارهای نیمه رسانا با گاف نواری پهن" دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

Abstract :

Metal-Oxide nanostructures are of the most common and also most important nano materials. In addition metal oxide nano structures also have valuable applications in tire industry, medic, cosmetic and so on. Because of the large number of applications these nanostructures have in industry, it is necessary to develop efficient synthesis methods. Various methods have been suggested for synthesis of metal-oxide nanostructures most of theme require expensive starting materials and also complex instruments. Thus, nearly all of them are not economical.

The aim of this thesis is to find a semi-industrial method to produce metal-oxide nanostructures regarding to facilities which are accessible in Shahrood University of Technology.

Copper oxide nanostructures have been synthesized through tow separated methods; thermal oxidation and electrical discharge in solution. Zinc oxide nanostructures have also synthesized by electrical discharge in solution which is simple and cost effective method and needs no complex instruments. Furthermore low cost starting materials have been used in this methods. The methods have various parameters and effective factors that can be applied to synthesis process.

Among this, parameters like temperature and oxidation time can name for thermal oxidation method and distance between electrodes, voltage, AC and DC current, synthesis condition, electrodes diameter and placing condition could name for electrical discharge. Systematic change of each parameter resulted in different nanostructures with various structures and production rate. Some of this effects are investigated in some parts of this thesis. X-ray Diffraction, Dynamic light scattering, Scanning Electron Microscope and X-ray fluorescence have been used for characterization of synthesized nanostructures.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

**Investigation of Industrial Methods for Synthesis of Metal oxide
Nanostructures**

Marzie Goli

Supervisor:

Dr. Hamid Haratizadeh

February 2014