

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



مروری بر روش‌های تهیه نانوپودرهای سرامیکی

چکیده

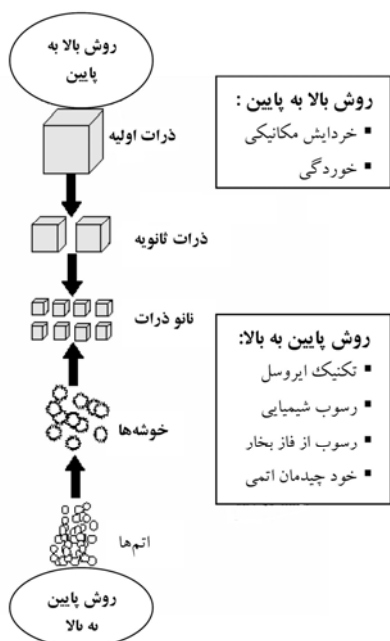
بی شک رویکرد جدید به مقوله نانو و خواص فوق العاده‌ای که در ابعاد نانومتری به دست می‌آید انقلابی شگرف در علم مهندسی مواد و به خصوص دانش سرامیک را سبب شده است. با توجه به اینکه فرآیند تولید سرامیک‌های مهندسی و سازه‌ای همواره متکی بر استفاده از مواد اولیه‌ای با درجه خلوص و همگنی بالا و پودری دارای اندازه و توزیع اندازه دانه مناسب است و نیز با در نظر گرفتن خواص منحصر به فرد نانوپودرها پرداختن به روش‌های تولید نانوپودرهای سرامیکی ضروری به نظر می‌رسد. همان‌گونه که مواد نانومتری کاربردهای مختلفی دارند، روش‌های سنتز مختلفی نیز برای این مواد ابداع و به کار گرفته شده است. در این مقاله تلاش شده است تا تعدادی از روش‌های مطرح در زمینه سنتز مواد نانومقیاس مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

مقدمه

مواد نانومقیاس را می‌توان از دو روش سنتز بالا و سنتز از پایین تهیه کرد. این بدین معناست که می‌توان یک ساختار نانومقیاس را با جمع کردن و چیدن اتم‌ها و یا با شکستن و خردایش ذرات درشت‌تر تهیه کرد (شکل ۱). بنابراین برای سنتز مواد نانومقیاس نیاز به تلفیق روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی است.

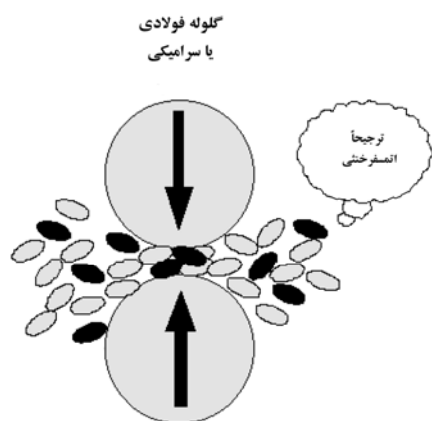
روش‌های تولید مواد نانو ساختار

روش‌های مختلفی برای رسیدن به مواد نانو ساختار وجود دارد که این روش‌ها از لحاظ ترمودینامیکی، به صورت تعادلی و غیرتعادلی امکان تهیه چنین ساختارهایی را به محققان داده است.

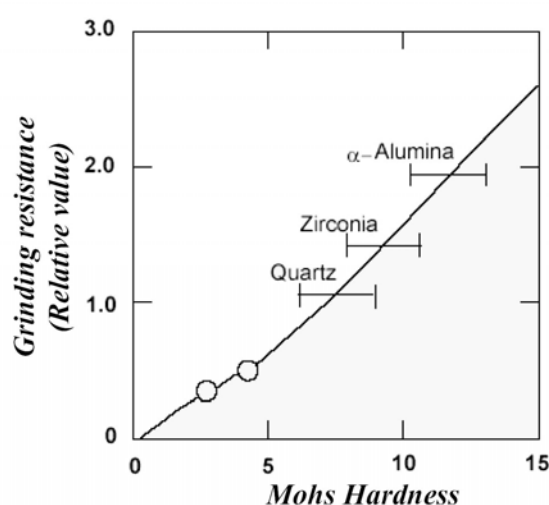


شکل ۱: بیان ساده‌ای از فرآیند تولید پودر به روش بالا به پایین و پایین به بالا با ذکر روش‌های مطرح

۱ خردایش و کار مکانیکی



شکل ۲: شکل ساده‌ای از فرایند کار مکانیکی



شکل ۳: ارتباط مقاومت به خردشدن مواد مختلف با سختی (معیار موهس)

۲ سنتز به روش شیمی تر

سنتز شیمیایی مواد نانومتری می‌تواند به دو طریقه سنتز بالا به پایین و سنتز پایین به بالا انجام گیرد. به عنوان مثال اچ کردن تک بلورها در یک محلول مناسب و یا سنتز سیلیکون به روش اچ الکتروشیمیایی از روشهای بالا به پایین می‌باشند. تکنیک‌های سل-ژل و رسوب از فاز مایع که در آنها می‌توان با یک ماده آغازین مناسب به ترکیب نانوساختار موردنظر دست یافت از روش‌های پایین به بالا به حساب می‌آیند. در ادامه برخی از روش‌های مطرح از این گروه، معرفی می‌شود.

خردایش مکانیکی یک روش مرسوم و مثال واضحی از تکنیک بالا به پایین در سنتز مواد نانوساختار است که برخلاف روش پایین به بالا مواد از خوشه‌های اتمی اولیه تشکیل نشده و تنها از طریق خردشدن و تغییر فرم پلاستیک شدید این مواد تهیه می‌شوند. به دلیل سهولت و تجهیزات نسبتاً ارزان قیمت (در مقیاس آزمایشگاهی) و قابلیت سنتز اکثر مواد، این روش کاربرد فراوانی یافته است. در عین حال می‌توان این روش را به سادگی برای تولید در مقیاس صنعتی به کار گرفت. عمده محدودیت‌های این روش، آلودگی ناشی از محیط و اتمسفر آسیاب و نیز متراکم شدن و آلودگی الگومره شدن ذرات در حین آسیاب است.

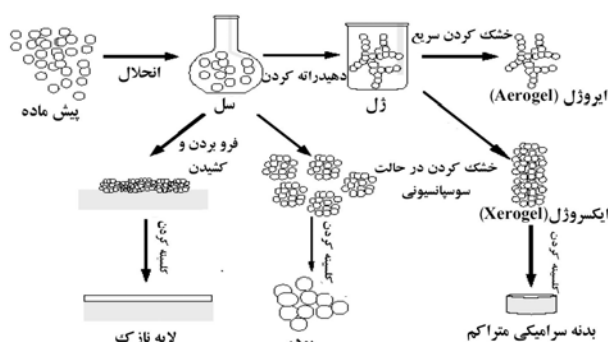
در این فرایند معمولاً از آسیاب‌های ماهواره‌ای با انرژی بالا^۱، استفاده می‌شود. نانوذرات براساس تنش‌های برشی وارده بر ذرات تولید می‌شوند. انرژی دستگاه از طریق گلوله‌های آسیاب به ذرات وارد می‌شود (شکل ۲). میزان انرژی به سرعت لغزش، اندازه و تعداد گلوله‌ها، نسبت وزنی گلوله به پودر، زمان آسیاب و اتمسفر آسیاب بستگی دارد. به طور مثال بیان شده که آسیاب در محیط مایعات سرمازا^۲، سبب افزایش تردی پودر می‌شود. از سوی دیگر از اکسید شدن ذرات حساس به اکسیداسیون باید جلوگیری شود، به همین منظور تولید برخی مواد به خصوص مواد غیراکسیدی در اتمسفر خاصی صورت می‌پذیرد. در صورتی که انرژی به میزان کافی وجود داشته باشد، می‌توان کامپوزیت همگنی از اجزاء مختلف را در ابعاد نانومتری تهیه کرد. براساس انرژی آسیاب و نیز ترمودینامیک واکنش‌های رخ داده مواد به صورت بلوری و یا آمورف و تک فاز و یا چند فاز سنتز می‌شوند. در این روش برای خردایش از مواد دارای سختی بالا (شکل ۳) مانند Al_2O_3 و ZrO_2 به عنوان گلوله استفاده می‌شود[۱].

۱-High Energy Shaker

۲-Cryogenic

۲-۱ سل-ژل

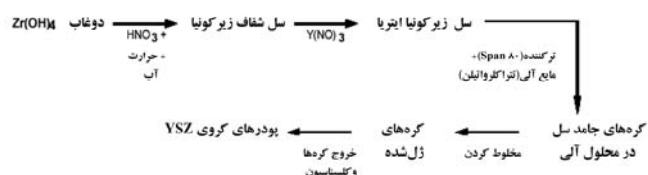
فرایند سل-ژل متداولترین روش شیمیایی برای تولید مواد نانومتری است. در این فرایند یک شبکه غیرآلی به صورت یک سوسپانسیون کلئیدی (سل) تهیه شده و در نهایت طی فرایند تشکیل ژل، فاز مایع از آن خارج می‌شود. ماده آغازین این روش فلزات حاوی لیگاندهای فعال و یا ذرات کلئیدی اکسیدی پخش شده در محیط آب و یا اسید رقیق می‌باشد. با کنترل فرایند تبدیل سل به ژل می‌توان اندازه و شکل ذرات را کنترل کرد و در نهایت با کلسیناسیون ژل، می‌توان اکسید ماده موردنظر را تولید کرد. دو روش اصلی برای سنتز ژل در دمای اتاق وجود دارد. یکی از این روش‌ها استفاده از ذرات کلئیدی ترکیب موردنظر می‌باشد که به طور پایداری تشکیل سل داده است و طی فرایند تغییر غلظت نمک و یا pH محیط به صورت شبکه‌ای ژل مانند استحصال می‌شود. روش دیگر استفاده از آلکوکسیدهای فلزی حل شده در محیط الکل است که در گام اول سل حاصل طی فرایند هیدرولیز، که سبب جانشینی گروه‌های OH- به جای گروه‌های OR- می‌شود، به صورت ژل رسوب می‌کند. جزئیات روش سل-ژل در شکل (۴) به خوبی نشان داده می‌شود



شکل ۴: شماتیکی از فرایند سل-ژل برای تولید نانو مواد.

در شکل (۵) فرایند سنتز پودر زیرکونیای پایدار شده به روش سل-ژل نشان داده شده است. معمولاً در حین دهیدراته کردن، ژل اکسیدی زینتر شده و رشد دانه در آن نیز رخ می‌دهد. برای جلوگیری از این صدمات و عیوب

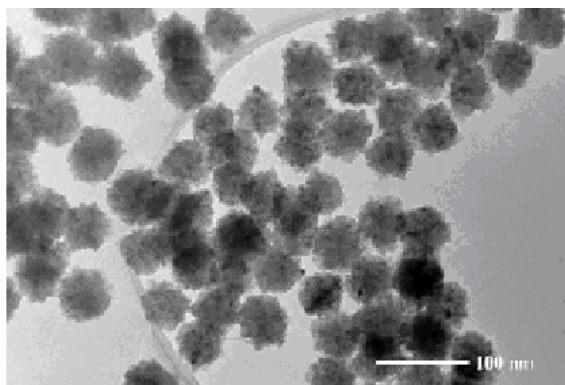
سعی می‌شود قطعه حاصل در دما و فشار خاصی دهیدراته شود. عمده دلیل توجه به این روش، سنتز مواد غیرآلی نظیر شیشه‌ها، شیشه سرامیک‌ها و یا مواد سرامیکی در دمای خیلی پایین به نسبت سایر روش‌هاست.



شکل ۵: فرایند سنتز پودر نانوسایز زیرکونیا پایدار شده

۲-۲ واکنش‌های جامد-مایع

ذرات بسیار ریزدانه از طریق رسوب از محلول نیز تولید می‌شوند که به طریقه جوانه‌زنی و رشد در محلول پیش می‌رود. به طور مثال می‌توان به پودر TiO_2 با اندازه ذرات ۷۰-۳۰۰nm حاصل از رسوب محلول تترا ایزوپروپوکساید تیتانیم و نیز پودر ZnS حاصل از واکنش محلول نمک روی با تیواستامید اشاره کرد [۱۱].



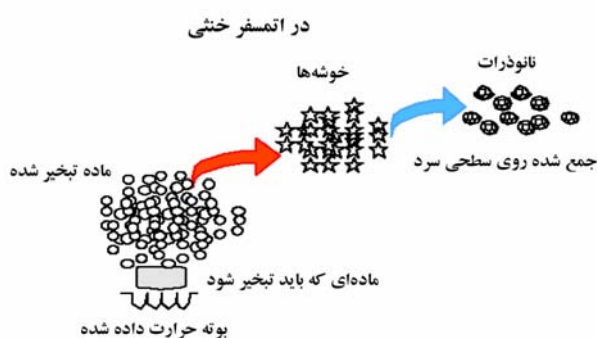
شکل ۶: تصویر TEM از پودر ZnS تولید شده به روش رسوب از محلول.

۳ سنتز از فاز گاز

کلیه روش‌هایی که در آن پودر از واکنش یک یا چند گاز به دست می‌آید، جزء این گروه محسوب می‌شوند. در این روش به دلیل کنترل دقیق شرایط سنتز، توانایی کنترل اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی پودر بالاست. قبل از

مختلفی را وارد محفظه راکتور می کنند. عامل محرک رشد جوانه های ایجاد شده فوق اشباع ماندن ناحیه بخار است. با کنترل سرعت خروج جوانه ها از محیط فوق اشباع می توان اندازه ذرات را کنترل کرد. اندازه و نحوه توزیع خوشه های اتمی به پارامترهای زیر بستگی دارد:

- ۱- سرعت تبخیر شدن (میزان انرژی اعمالی به سیستم)
 - ۲- سرعت متراکم شدن
 - ۳- سرعت خروج خوشه ها
- به دلیل سادگی این روش، امکان تبدیل آن از مقیاس آزمایشگاهی به صنعتی وجود دارد.



شکل ۷: بیان ساده ای از سنتز مواد نانوسایز از فاز گاز

۳-۲ پیرولیز پاششی با استفاده از شعله

در این روش ماده آغازین به صورت ذرات ریز در آورده شده (پودر شده) و ترکیبات زاید آن در معرض شعله می سوزد. برای مثال در این روش ZrO_2 از ماده آغازین $Zr(CH_3CH_2CH_2O)_4$ به دست می آید. از سوی دیگر با تغییر شعله می توان مواد مختلفی را سنتز کرد. به عنوان مثال تتراکلرید سیلیسیم با قرار گرفتن در معرض شعله اکسیدی هیدروژن تولید ذرات نانومقیاس SiO_2 می کند (شکل ۸). محدوده اندازه ذرات حاصل از این روش در حدود ۴۰-۷۰ نانومتر است.

با تغییر نوع شعله به شعله انفجاری می توان محصولات نانومقیاس در حجم انبوه تولید کرد، به همین منظور ماده آغازین را در محفظه ای با مخلوط گازی چون اکسیژن و

توضیح برخی از روش های سنتز از فاز گازی به برخی از جنبه های کلی این تکنیک اشاره می شود. با استفاده از روش رسوب شیمیایی بخار (CVD)^۱، بسته به کاربرد مورد نظر، می توان با کنترل شرایط پودری با ترکیب همگن و یا غیر همگن سنتز کرد. در روش CVD همگن، ذرات در درون فاز گاز تشکیل شده و به دلیل نیروی محرکه ناشی از گرادیان دمایی به طرف بیرون رشد می کنند. ولی در روش CVD غیرهمگن، جامد روی سطح یک زیرپایه که نقش کاتالیزور را دارد تشکیل می شود.

روش سنتز از فاز گازی مدام در حال توسعه و تغییر و تحول می باشد. مزایای ذاتی این روش عبارتند از:

- کنترل دقیق اندازه، شکل، درجه بلوری بودن و ترکیب شیمیایی پودر حاصل
 - خلوص بالای محصول نهایی
 - کنترل راحت مکانیزم های واکنش
- این روش مبتنی بر تشکیل خوشه های کوچکی از اتم هاست و از متراکم شدن این خوشه ها نانوپودر تولید می شود. تراکم خوشه ها زمانی که بخار فوق اشباع شود و در داخل آن خوشه های اتمی تشکیل شده باشند، رخ می دهد.

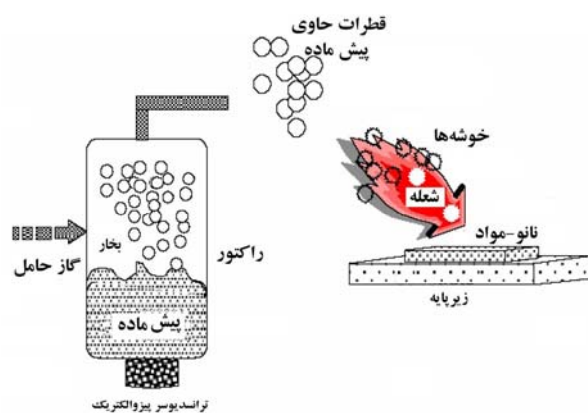
۳-۱ سنتز از فاز گاز در کوره

استفاده از کوره ساده ترین شکل سنتز از فاز گاز و مطلوب برای مواد با فشار بخار بالاست. انرژی حرارتی به روش قوس الکتریکی و یا توسط اشعه الکترونی به ماده اولیه داده می شود. اتم های ماده اولیه بخار شده و وارد محیط راکتور می شوند. اتمسفر محیط خنثی و یا حاوی گاز واکنش دهنده است. برای مواد با فشار بخار پایین، از ماده آغازین مناسبی مانند ترکیبات آلی-فلزی استفاده می شود. اتم های داغ بخار شده از ماده آغازین با ایجاد جوانه همگن سبب کاهش انرژی سیستم شده و در نهایت متراکم می شوند (شکل ۷). برای سنتز کامپوزیت پودری، گازهای

استیلن و یا اکسیژن و هیدروژن ترکیب می‌کنند. در اثر انفجار، انرژی لازم برای سنتز مواد ایجاد می‌شود. از معایب این روش آگلومره شدن محصول نهایی است. برای کنترل اندازه ابعاد محصول نهایی باید شعله کاملاً یکنواخت و کنترل شده باشد. با توجه به اکسیدی بودن محیط سنتز، این روش برای تولید پودرهای اکسیدی مناسب است.

۳-۳ فرایند چگالش از گاز^۱

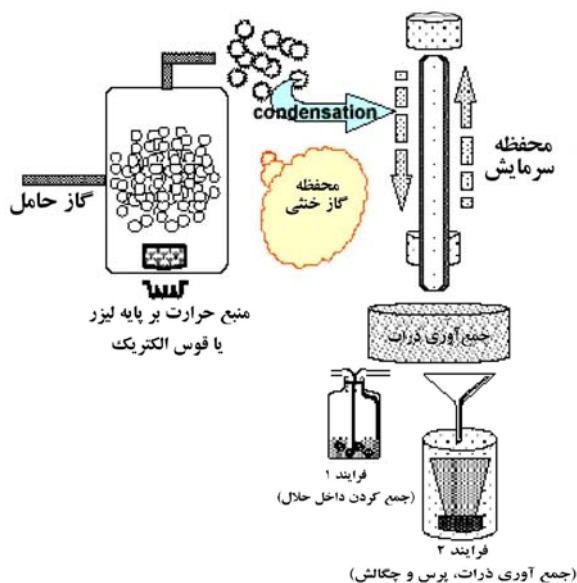
در این روش یک فلز یا یک ماده معدنی بر اثر حرارت ناشی از اعمال اشعه الکترونی و یا جرقه در فشار ۵۰-۱ mbar در محیط گازهایی چون آرگون، نئون و کریپتون تبخیر می‌شود. سپس خوشه‌های اتمی از جوانه‌های عمگن ایجاد می‌شوند و با ملحق شدن اتم‌های دیگر رشد خوشه‌ها امکان پذیر می‌شود. با تغییر فشار گاز می‌توان زمان قرار گرفتن خوشه‌ها را در محیط کنترل کرد و در نتیجه از این طریق رشد ذرات را نیز تنظیم کرد. بیان ساده‌ای از نحوه سنتز پودر نانومتری به روش مذکور در شکل (۹) نشان داده شده است. توزیع اندازه ذرات پودر حاصل از یک توزیع نرمال تبعیت می‌کند. برای جمع آوری ذرات تهیه شده از یک چرخ دوار خنک شونده به وسیله نیتروژن مایع بهره گرفته می‌شود. اندازه ذرات در محدوده ۵۰-۲ nm بوده و در ضمن پودر حاصل آگلومره نیست.



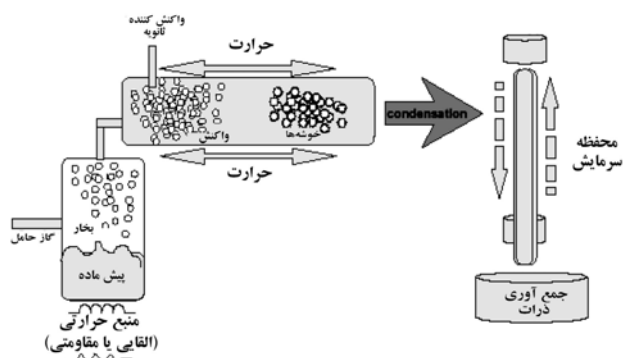
شکل ۸: شماتیک از روش پیرولیز پاششی

۴ چگالش بخارات شیمیایی^۲

همان گونه که در شکل (۱۰) دیده می‌شود، برخلاف روش قبل در این روش از یک دیواره داغ راکتور استفاده شده است. بسته به پارامترهای فرایند می‌توان جوانه زنی نانوذرات را در این روش کنترل کرد.



شکل ۹: شمایی از فرایند چگالش از فاز بخار



شکل ۱۰: بیان ساده‌ای از روش چگالش بخارات شیمیایی (CVC)

در روش‌های جدید چگالش بخارات شیمیایی (CVC) تلاش می‌شود که با بهینه کردن پارامترهای موثر، جوانه زنی همگن ذرات در جریان گاز را تشویق نمایند. به طوری که مشخص شده است که با تنظیم زمان ماندگاری در راکتور

تکنیک بکار رفته	نانو- مواد حاصل از این تکنیک
واکنش‌های فاز گاز	فلزات، آلیاژها، اکسی و کاربید این فلزات Ag, Cu, Ti, Ni, W, Zr,... ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , SiC, C ₃ N ₄
رسوب شیمیایی	فلزات، آلیاژها، سرامیک‌ها و سرامت‌ها Au, Ag, Cu, Ni, Fe, ZnSe, Fe-Cu, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Ti ₂ O ₃ , Ni- Al ₂ O ₃
واکنش‌های شیمیایی به کمک پلاسما	سرامیک‌های نانو فاز ZrO ₂ , TiN, Si ₃ N ₄ , SiC, TiO ₂ , BN, NbTiCN

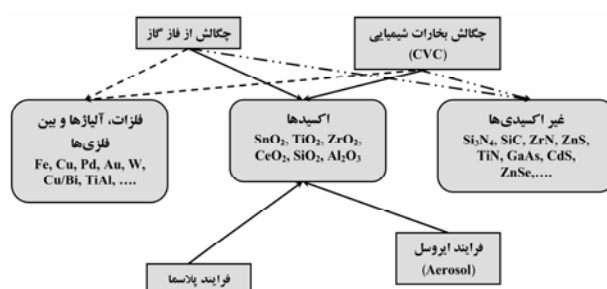
برگرفته از:

J. Dutta, H.Hofmann, “[Nanomaterials](#)”, SFIT, ۲۰۰۳.

می‌توان به این مهم دست یافت. زمان ماندگاری را می‌توان با کنترل فشار گاز ورودی و نیز دمای دیواره داغ راکتور تغییر داد. در حقیقت با کنترل پارامترهای فوق می‌توان هم پودر نانومتری تولید کرد و هم لایه‌های نازک از مواد را بر روی زیر پایه قرار داد. در راحت‌ترین روش CVC، یک پیش ماده آلی-فلزی به داخل ناحیه داغ راکتور وارد شده و در این ناحیه با کنترل فرایندها می‌توان پودر نانومقیاس موردنظر را سنتز کرد. این روش نسبت به روش‌های قبل امکان سنتز انواع کاربیدها، نیتrideها و نیز سنتز پودرهای ترکیبی نظیر BaTiO₃ را دارد. در این روش برخلاف روش CVD که تنها فیلم نازک ایجاد می‌نماید، پودر نانومقیاس نیز سنتز می‌شود. در روش CVC، فرایند پیوسته بوده و محصول بیشتری می‌توان سنتز کرد.

تقریباً کلیه نانوپودرها را می‌توان به روش سنتز از فاز گاز تولید کرد. بسته به نوع پودری که سنتز می‌شود باید روشی مناسب انتخاب شود تا خلوص، اندازه ذرات، درجه آلودگی و نوع فاز پودر سنتزی، مناسب کاربرد مورد نظر باشد.

شکل ۱۲، روش‌های مختلف جهت سنتز مواد نانومتری فلزی و یا سرامیکی را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۱، روش‌های مختلف سنتز از فاز گازی برای سنتز انواع مواد سرامیکی و فلزی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲: روش‌های مختلف جهت سنتز مواد نانومتری فلزی و سرامیکی

جدول ۱: برخی از تکنیک‌های مختلف برای سنتز تعدادی از مواد سرامیکی و فلزی