

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک گرایش نانو فیزیک

سنتز نانو کامپوزیت هیبرید فولرن - آلومینات روی و بررسی ساختار و خواص آن

نگارنده:

پگاه طولابی

استاد راهنما:

دکتر رضا سپه وند

شهریور ۱۳۹۵

تقدیم بہ:

پدر عزیزم؛ مفہوم بی دریغ مہربانی و صداقت

مادر مہربانم؛ آئینہ سی افتادگی، عاطفہ و پارسائی

خواہران؛ ہمیشہ ہمراہم: پروا و بر تو

و

تقدیم بہ، ہمراہ و، ہمسفر زندگی ام: ہمسر مہربانم

بشکر و قدردانی

اکنون که به لطف و عنایت خدای متعال، توفیق یافتیم تا دوره کارشناسی ارشد خود را به پایان رسانیم بر خود لازم می دانم تا به رسم ادب از تمامی عزیزانی که در طول این مدت صمیمانه مرا مورد عنایت و راهنمایی خود قرار داده اند کمال بشکر و قدردانی را داشته باشم:

در ابتدا از پدر و مادر عزیزم پاس گزارم که هر آنچه دارم نتیجه سال ها زحمات این دو بزرگوار است.

از همسر مهربانم که همواره مشوقم بوده و وجودش مایه دلگرمی ام.

از استاد بزرگوارم، جناب آقای دکتر ضابطه وند به خاطر راهنمایی های ارزشمندشان در تمامی مراحل تحقیق و محارث این پایان نامه، و توفیق حضور در محضر تدریس ایشان.

از اساتید بزرگوارم، جناب آقای دکتر علی بهاری و سرکار خانم دکتر صبا میوند که زحمات و داوری این پایان نامه را به عهده گرفتند کمال پاس و بشکر را دارم. از بھکاری و محبت دوستان بسیار عزیزم که در طول این مدت مرا مورد لطف و محبت خالصانه ی خویش قرار دادند، از صمیم قلب بشکر می کنم.

تعهد نامه

اینجانب پگاه طولابی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده سنتز نانوکامپوزیت هیبرید فولرن – آلومینات روی و بررسی ساختار و خواص آن تحت راهنمایی دکتر رضا سپه وند متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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 پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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 ، برنامه‌های رایانه‌ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده: فولرن‌ها مولکول‌هایی قفس مانند هستند که از گرما دادن گرافیت تشکیل می‌شوند و دارای شکل هندسی بیست وجهی برش خورده هستند. فولرن به خاطر ساختار منحصر به فرد، خواص نوری، مکانیکی، زیست‌سازگاری، دارو رسانی و دیگر خواص بی شمار آن بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در همین راستا، پژوهش‌های زیادی بر روی عامل دار کردن و اتصال فولرن به پلیمرها و مولکول‌های مختلف برای افزایش حلالیت و بهبود خواص آن صورت گرفته است و ساخت نانو کامپوزیت‌های جدید را در زمینه‌های گوناگون فراهم کرده است. مواد با ساختار اسپینلی به دلیل ثبات حرارتی، ویژگی‌های مغناطیسی، الکتریکی و نوری توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. از میان این مواد، آلومینات روی (گاهنیت) به عنوان یک بستر کاتالیزوری با خواص مطلوب مانند ثبات حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی بالا، دمای کلوخه‌ای شدن پایین، انتشار و انعطاف‌پذیری بهتر، اسیدیته سطح کم و آب‌گریزی شناخته شده است. با توجه به این خصوصیات، به عنوان ماده درجه حرارت بالا، کاتالیزور، پشتیبان کاتالیزور و پوشش‌های نوری مورد استفاده قرار گرفته است. به همین دلیل، تولید نانو کامپوزیت آن و استفاده از فولرن در ترکیب می‌تواند با کاربردهای بسیاری همراه باشد. در این پژوهش، ابتدا نانو ذرات آلومینات روی با فرمول $ZnAl_2O_4$ و سپس نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ به روش هیدروترمال تهیه شده و اثر دمای پخت بر ساختار و خواص نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها توسط پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی اشعه فرابنفش-مرئی (UV-Vis) بررسی شدند. اندازه نمونه‌ها با استفاده از داده‌های XRD محاسبه شد. ساختار نمونه با استفاده از طیف FT-IR مورد تأیید قرار گرفت. تصاویر TEM نمونه نشان داد که نانو کامپوزیت مورد نظر در بستری از فولرن تشکیل شده است و اندازه آن با اندازه به دست آمده از XRD همخوانی دارد. تصاویر SEM نیز نشان داد که ذرات به شکل کروی تشکیل شده‌اند.

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت - اسپینل - فولرن - آلومینات روی

فصل اول : مقدمه ای بر فناوری نانو

- ۱-۱. فناوری نانو ۲
- ۲-۱. تقسیم بندی نانوذرات ۴
- ۱-۲-۱. نانوذرات فلزی ۴
- 1-2-2. نانوذرات سرامیکی ۴
- ۳-۲-۱. نانوذرات نیمه‌رسانا (نقاط کوانتومی) ۵
- ۳-۱. نانوکامپوزیت‌ها ۵
- ۱-۳-۱. انواع نانوکامپوزیت‌ها ۶
- ۴-۱. کربن و آلوتروپ‌های آن ۷
- ۱-۴-۱. الماس ۷
- ۲-۴-۱. گرافیت ۸
- ۳-۴-۱. گرافن ۹
- ۴-۴-۱. نانولوله‌های کربنی ۹
- ۵-۴-۱. فولرن ۱۱
- ۱-۵-۴-۱. تاریخچه فولرن‌ها ۱۱
- ۲-۵-۴-۱. شکل ظاهری و خواص فیزیکی فولرن‌ها ۱۲
- ۳-۵-۴-۱. تولید فولرن‌ها ۱۲
- ۴-۵-۴-۱. کاربردهای فولرن‌ها ۱۳
- ۵-۱. اسپینل‌ها ۱۴
- ۱-۵-۱. تعریف اسپینل ۱۴
- ۲-۵-۱. منشأ پیدایش اسپینل‌ها ۱۴
- ۳-۵-۱. ساختار اسپینل ۱۵
- ۱-۳-۵-۱. اسپینل نرمال ۱۶
- ۲-۳-۵-۱. اسپینل معکوس ۱۶
- ۴-۵-۱. خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل‌ها ۱۶
- ۵-۵-۱. کاربرد اسپینل‌ها ۱۶
- ۶-۱. آلومینات روی ۱۷
- ۱-۶-۱. خاصیت کاتالیزتی آلومینات روی ۱۸
- ۲-۶-۱. خاصیت نورتابی آلومینات روی ۱۸

۱۹	۳-۶-۱. کاربردهای دیگر آلومینات روی
۱۹	۱-۳-۶-۱. تولید بیودیزل
۲۰	۲-۳-۶-۱. تصفیه هوا
۲۰	۳-۳-۶-۱. تصفیه آب
۲۱	۴-۳-۶-۱. حسگرهای رطوبت
۲۱	۵-۳-۶-۱. روان کننده
۲۲	۴-۶-۱. روش های تهیه آلومینات روی
۲۲	۱-۴-۶-۱. روش هیدروترمال

فصل دوم : نانو ابزارها و روش های آنالیز و مشخصه یابی

۲۶	۱-۲. مقدمه
۲۶	۲-۲. روش های میکروسکوپی
۲۶	۱-۲-۲. میکروسکوپ الکترونی روبشی
۲۸	۲-۲-۲. میکروسکوپ الکترونی عبوری
۲۹	۳-۲. روش های براساس پراش
۳۰	۱-۳-۲. پراش اشعه ایکس
۳۲	۴-۲. روش های طیف سنجی
۳۲	۱-۴-۲. طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)
۳۳	۲-۴-۲. طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV)
۳۴	۳-۴-۲. طیف سنجی توزیع انرژی اشعه ایکس (EDX)

فصل سوم : بخش تجربی

۳۸	۱-۳. مقدمه
۳۸	۱-۱-۳. مواد
۳۸	۲-۱-۳. تجهیزات آزمایشگاهی
۳۸	۳-۱-۳. دستگاه ها
۳۹	۲-۳. تهیه نمونه ها
۳۹	۱-۲-۳. عامل دار کردن فولرن توسط گروه های عاملی هیدروکسی (OH)
۳۹	۲-۲-۳. تهیه نانوذرات آلومینات روی
۴۰	۳-۲-۳. تهیه نانوکامپوزیت هیبرید فولرن-آلومینات روی

فصل چهارم : آنالیز و نتیجه گیری

۴۲	۱-۴. مقدمه
۴۲	۲-۴. مشخصه یابی نمونه ها
۴۲	۱-۲-۴. طیف سنجی مادون قرمز
۴۶	۲-۲-۴. طیف پراش اشعه ایکس (XRD)
۴۹	۳-۲-۴. طیف سنجی فرابنفش - مرئی
۵۱	۴-۲-۴. بررسی نمونه ها با استفاده از تصویر SEM
۵۳	۵-۲-۴. بررسی نمونه با استفاده از EDX
۵۷	۶-۲-۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری
۵۸	نتیجه گیری
۵۹	منابع:

۱۷	جدول ۱-۱. انواع کانی های اسپینل موجود در طبیعت
۶۳	جدول ۱-۴. درصد وزنی و درصد اتمی عناصر موجود در نانو ذرات $ZnAl_2O_4$
۶۵	جدول ۲-۴. درصد وزنی و درصد اتمی عناصر موجود در نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$

- شکل ۱-۱. جام لیکرگوس، متعلق به قرن چهارم پس از میلاد ۲
- شکل ۲-۱. انواع فرم‌های کربنی (الف): فولرن، (ب): نانولوله کربنی، (ج): گرافن، (د): گرافیت ۹
- شکل ۳-۱. ساختار شبکه‌ای الماس مکعبی ۱۰
- شکل ۴-۱. ساختار شش ضلعی گرافیت ۱۰
- شکل ۵-۱. ساختار گرافن ۱۱
- شکل ۶-۱. پیچیده شدن صفحه‌ی گرافیت و تشکیل نانو لوله‌ی کربنی ۱۲
- شکل ۷-۱. (الف) نانولوله‌های تک جداره (ب) نانو لوله‌های چند جداره ۱۳
- شکل ۸-۱. تصویر شماتیکی از فولرن (الف) C_{70} ، (ب) C_{60} ۱۵
- شکل ۹-۱. ساختار بلوری اسپینل با فرمول AB_2O_4 . کره‌های سفید بزرگ یون‌های اکسیژن و کره‌های خاکستری و سیاه کوچک به ترتیب نشان دهنده‌ی جایگاه‌های چهار وجهی (A) و هشت وجهی (B) می‌باشند. ۱۹
- شکل ۱۰-۱. ساختار بلوری $ZnAl_2O_4$ ۲۱
- شکل ۱-۲. میکروسکوپ الکترونی روبشی ۳۳
- شکل ۲-۲. دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری ۳۵
- شکل ۳-۲. بازتاب باریکه پرتو ایکس که تحت زاویه θ بر دو صفحه موازی به فاصله d از هم فرود آمده است. ۳۶
- شکل ۴-۲. دستگاه XRD ۳۸
- شکل ۵-۲. دستگاه طیف سنج مادون قرمز ۳۹
- شکل ۶-۲. دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی ۴۰
- شکل ۷-۲. نمایش ترازهای متفاوت الکترونی ۴۱
- شکل ۱-۳. شمای از عامل دار شدن فولرن توسط گروه‌های عاملی هیدروکسی ۴۶
- شکل ۱-۴. طیف FT-IR مربوط به الف) فولرن ب) فولرنول ۵۰
- شکل ۲-۴. طیف FT-IR نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ تهیه شده در دمای $180^\circ C$ ۵۱
- شکل ۳-۴. الف. طیف FT-IR نمونه $C_{60}-ZnAl_2O_4$ تهیه شده در دمای $180^\circ C$ ۵۲
- شکل ۳-۴. ب. طیف FT-IR نمونه $C_{60}-ZnAl_2O_4$ پخت داده شده در کوره در دمای $360^\circ C$ ۵۳
- شکل ۳-۴. ج. طیف FT-IR نمونه $C_{60}-ZnAl_2O_4$ پخت داده شده در کوره در دمای $540^\circ C$ ۵۳
- شکل ۴-۴. طیف XRD نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ ۵۴
- شکل ۵-۴. الف. طیف XRD نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ تهیه شده در دمای $180^\circ C$ ۵۵
- شکل ۵-۴. ب. طیف نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ نمونه پخت داده شده در کوره دمای $360^\circ C$ ۵۶
- شکل ۵-۴. ج. طیف نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ نمونه پخت داده شده در کوره دمای $540^\circ C$ ۵۶
- شکل ۶-۴. الف. طیف UV نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ ۵۷
- شکل ۶-۴. ب. طیف UV نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ ۵۸
- شکل ۷-۴. محاسبه شکاف نوار (E_g) نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ ۵۹
- شکل ۸-۴. الف. تصاویر SEM مربوط به نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ ۶۰
- شکل ۸-۴. ب. تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ ۶۱
- شکل ۹-۴. طیف EDX نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ ۶۲
- شکل ۱۰-۴. توزیع ذرات در نمونه $ZnAl_2O_4$ ۶۳
- شکل ۱۱-۴. طیف EDX نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ ۶۴

-
- شکل ۴-۱۲. توزیع ذرات در سطح نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ ۶۵
- شکل ۴-۱۳. تصاویر TEM نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ در بزرگ نمایی های مختلف ۶۶

فصل اول

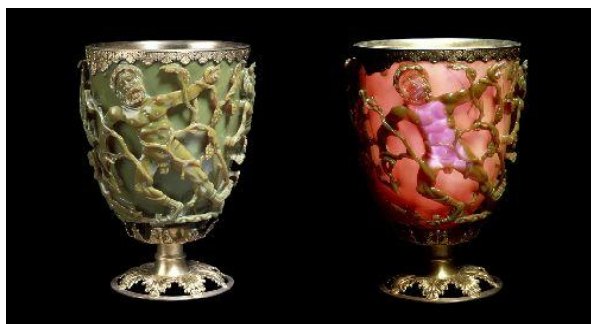
مقدمه‌ای بر فناوری نانو

۱-۱. فناوری نانو

اصطلاح نانو از واژه‌ی یونانی Nanus به معنای کوتوله گرفته شده است. معادل لاتین این کلمه، دوارف^۱ به معنای کوتوله و کوتاه قد می‌باشد. نانو نیز مانند دیگر پیشوندها نظیر: دسی، سانتی، میلی، میکرو و... بیانگر مقیاس و به اندازه‌ی یک میلیاردم (10^{-9}) است. بنابراین یک نانومتر به معنای یک میلیاردم متر (10^{-9} m) است [۱].

فناوری نانو، توانمندی تولید مواد، ابزار و سیستم‌های جدید در سطح مولکولی و اتمی (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) است و به دنبال این است که با استفاده از خواص جدیدی که در مقیاس نانو ظاهر می‌شود محصولات جدیدی بسازد. به عبارت دیگر، فناوری نانو شامل دستکاری مواد در حوزه‌ی اتم‌ها بوده که شامل قرار دادن اتم‌ها در جای خاص خود می‌باشد و اجازه می‌دهد تا موادی سبک تر، محکم تر، تمیزتر، ارزان تر و با دقت ابعادی بالاتر ساخته شوند. این فناوری نوین می‌تواند با تغییر ساختار و نحوه‌ی چینش اتم‌ها و مولکول‌ها (بدون تغییر ترکیب شیمیایی ماده)، سختی، رسانایی الکتریکی و گرمایی، نقطه‌ی ذوب، رنگ، رفتار مغناطیسی و ده‌ها خصلت دیگر مواد را تغییر دهد [۲].

مشخص نیست که برای اولین بار چه زمانی بشر از مواد نانو مقیاس استفاده کرده است. مشهور است که در قرن چهارم پس از میلاد، شیشه‌سازان رومی شیشه‌هایی حاوی فلزات نانو مقیاس می‌ساختند. یک محصول مصنوعی ساخته شده در این دوره، جام لیکرگوس^۲ نام دارد که در موزه بریتانیای لندن نگهداری می‌شود. این جام از شیشه‌ی آهکی کربنات سدیم ساخته شده و حاوی نانو ذرات طلا و نقره است. وقتی که منبع نور داخل این جام قرار می‌گیرد، رنگ جام از سبز به قرمز تیره تغییر می‌کند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ جام لیکرگوس، متعلق به قرن چهارم پس از میلاد.

در سال ۱۹۵۹، ریچارد فاینمن^۳ در گردهمایی انجمن فیزیک آمریکا یک سخنرانی نظری و پیشگویانه با عنوان "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" ایراد کرد که در آن فرضیه‌ی رایج به امکان و ظرفیت موادی با اندازه‌ی نانو مطرح شده بود. با وجود موفقیت‌هایی که توسط بسیاری افراد دیگر تا آن زمان کسب شده بود، فاینمن را به عنوان پایه گذار علم نانو می‌دانند. در سال ۱۹۷۴، پروفسور نوریوتانیگوچی^۴، مدرس علوم دانشگاه توکیو، نخستین بار واژه‌ی "فناوری نانو" را به کار گرفت. او در مقاله‌ی ای با نام "مفهوم اساسی فناوری نانو" اشاره می‌کند که فناوری نانو، اساساً مجموعه‌ی ای

¹Dwarf

²Lycurgus

³Richard Feynman

⁴Norio Taniguchi

از فرآیندهای تفکیک، ادغام و تشکیل مواد در حد یک اتم یا یک مولکول است. در دهه‌ی ۱۹۸۰، ایده‌ی این تعریف به طور وسیع تر توسط دکتر اریک درکسلر^۱ (نویسنده‌ی کتاب موتورهای خلقت) مورد بررسی قرار گرفت. فناوری نانو و نانو علوم، در اوایل دهه‌ی ۱۹۸۰ با تولد علم کلاستر^۲ و اختراع میکروسکوپ تونل زنی پیمایشی آغاز به کار کرد. این توسعه، سبب کشف فولرن در سال ۱۹۸۶ و نانولوله‌های کربنی طی چند سال بعد شد. تحول دیگر این فناوری مربوط به ساخت بلورهای نیمه هادی بود که منجر به افزایش شدید تعداد نانو ذرات اکسید فلزی نقاط کوانتوم^۳ گردید. میکروسکوپ نیروی اتمی ۵ سال بعد از میکروسکوپ تونل زنی پیمایشی اختراع شد تا با کمک آن بتوان اتم‌ها را بررسی کرد [۳-۶].

فناوری نانو به سه سطح قابل تقسیم است: مواد، ابزار و سیستم‌ها. موادی را که در سطح نانو در این فناوری به کار می‌روند "نانو مواد"^۴ می‌گویند. ماده‌ی نانو ساختار، به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد اطلاق می‌گردد. همه مواد از جمله فلزات، نیمه هادی‌ها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها و پلیمرها می‌توانند در ابعاد نانو وجود داشته باشند. هم چنین محدوده‌ی فناوری نانو می‌تواند به صورت ذرات بی شکل (آمورف)، کریستالی، آلی، غیرآلی و یا به صورت منفرد، مجتمع، پودر، کلوییدی، سوسپانسیونی یا امولسیونی باشد [۷].

برای تعریف مواد نانو ساختار می‌توان از ابعاد هندسی جسم نیز کمک گرفت. در صورتی که ماده‌ی مورد نظر در سه بعد در مقیاس نانو قرار داشته باشد معمولاً از لفظ "نانو ذره"^۵ استفاده می‌شود. نانوذرات از ده‌ها یا صدها اتم یا مولکول و با اندازه‌ها و مورفولوژی‌های مختلف (آمورف، بلوری، کروی شکل، سوزنی شکل و...) ساخته شده‌اند. تغییر اندازه‌ی ذرات از مقیاس میکرو به نانو، باعث تغییر برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی می‌شود که دو مورد مهم از آن‌ها عبارتند از: افزایش نسبت سطح به حجم و ورود اندازه‌ی ذرات به محدوده‌ی اثرات کوانتومی. افزایش نسبت سطح به حجم که به تدریج با کاهش اندازه‌ی ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. افزایش سطح، واکنش پذیری نانو مواد را به شدت افزایش می‌دهد، زیرا تعداد مولکول‌ها یا اتم‌های موجود در سطح، در مقایسه با تعداد اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در توده‌ی نمونه بسیار زیاد است به گونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند. به عنوان مثال در مورد نانو ذرات فلزی، به محض قرارگیری در هوا، به سرعت اکسید می‌شوند. در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانو مواد، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، باید یک پایدارکننده^۶ را به آن‌ها اضافه کرد که آن‌ها را قادر می‌سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند. البته این خاصیت مزایایی هم در بر دارد. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها می‌باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می‌توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید و یا در تولید نانو کامپوزیت‌ها با استفاده از این مواد، پیوندهای شیمیایی مستحکم تری بین ماده‌ی زمینه و ذرات، برقرار شده و استحکام آن به شدت افزایش می‌یابد. علاوه بر این، افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله‌ی بین ذرات یا فاصله‌ی بین اتم‌های ذرات می‌شود. تغییر در فاصله‌ی بین اتم‌های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا

¹Eric Drexler

²Cluster

³Quantum dots

⁴Nano materials

⁵Nanoparticle

⁶Agglomeration

⁷Surfactant

در نانو ذرات، تأثیر متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می‌دهد. این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه‌ی ذوب) تأثیرگذار است [۸].

۱-۲. تقسیم بندی نانوذرات

نانو ذرات با گستره‌ی وسیعی از مواد ساخته می‌شوند که متداول‌ترین آن‌ها نانو ذرات فلزی، سرامیکی و نیمه رسانا می‌باشند.

۱-۲-۱. نانوذرات فلزی

نانو ذرات فلزی، مهم‌ترین گروه از مواد نانو می‌باشند که به سبب خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی کاربردهای زیادی دارند [۹]. آن‌ها می‌توانند بدون ذوب شدن، در دماهای پایین تر از دمای ذوب، با یک جامد آمیخته شوند که منجر به آسان شدن فرآیند تولید روکش‌ها و بهبود کیفیت آن‌ها، خصوصاً در وسایل الکترونیکی نظیر خازن می‌گردند. با کاهش اندازه‌ی ذرات، خواص قابل توجهی در آن‌ها ایجاد می‌شود که عبارتند از:

• فعالیت کاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد.

• قدرت مکانیکی بیشتر می‌شود.

• سختی و استحکام فلزات و آلیاژها زیاد می‌شود.

نانو ذرات فلزی، در دماهای پایین تر نسبت به گونه‌های غیر نانو، به مواد توده‌ای تبدیل شده که این عامل، هزینه ساخت آن‌ها را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد. بررسی‌ها نشان داد که اندازه، ریخت، پایداری و خواص نانو ذرات فلزی به شدت متأثر از شرایط آزمایش، سرعت برهم‌کنش یون‌های فلزی با عوامل کاهنده و فرآیندهای جذبی عامل پایدار کننده با نانو ذرات فلزی است. این نانوذرات کاربردهای مهمی در کاتالیزورها، تشخیص‌های پزشکی و اپتیک دارند [۱۰].

۱-۲-۲. نانوذرات سرامیکی

نانو ذرات سرامیکی، رایج‌ترین نانو ذرات هستند که به سرامیک‌های اکسید فلزی، نظیر اکسید تیتانیوم، روی، آلومینیوم، آهن و نانو ذرات سیلیکاتی که عموماً به شکل ذرات نانو مقیاسی خاک رس تقسیم می‌شوند. طبق تعریف، حداقل باید یکی از ابعاد نانو ذرات کمتر از صد نانومتر باشد. نانوذرات سرامیکی فلزی یا اکسید فلزی تمایل به داشتن اندازه‌ی یکسانی در هر سه بعد از دو یا سه نانومتر تا صد نانومتر دارند که به وسیله‌ی نیروهای الکتروستاتیک به یکدیگر چسبیده‌اند و به شکل پودر بسیار ریزی رسوب می‌کنند. وقتی اندازه‌ی نانو ذرات کاهش می‌یابد، نسبت سطح مؤثر به حجم ذرات افزایش یافته، اثرات سطحی قوی‌تر شده و خواص کاتالیستی افزایش می‌یابد. به همین دلیل نانوذرات به عنوان کاتالیزور در زمینه‌هایی نظیر باتری‌ها، پیل‌های سوختی و انواع فرآیندهای صنعتی قابل استفاده هستند. بیشتر بودن سهم اتم‌ها در سطح نانو ذرات نیز خواص فیزیکی آن‌ها را تغییر می‌دهد. مثلاً سرامیک‌هایی که به طور عادی شکننده‌اند، نرم‌تر می‌شوند. در نتیجه افزایش سطح نانوذرات تأثیر زیادی در کارایی و کاربرد آن‌ها دارد. برای نمونه، نانوذرات سیلیکاتی برای به دست آوردن خاصیت آبگریزی‌پیشتر، باید به صورت شیمیایی اصلاح شوند [۱۱]. به علت

¹Hydrophobicity

ویژگی‌های فوق‌العاده که نانو‌سرامیک‌ها دارند، طراحان محصولات می‌توانند از آن‌ها به عنوان مواد اولیه مورد نیاز برای ساخت محصولی مستحکم‌تر که در گستره‌ی دمایی بیشتری کار می‌کند استفاده کنند. از سوی دیگر تولید نانو‌سرامیک‌ها در دماهای پایین‌تر، موفقیت بزرگی است که منجر به تولید اقتصادی محصولات بی‌کاستی و با دقت بالا می‌شود. با توجه به ویژگی‌های متفاوت مغناطیسی، نوری، الکتریکی، کاتالیزوری و دیگر ویژگی‌های نانو‌سرامیک‌ها، هم‌اکنون این مواد به سرعت رو به گسترش‌اند و به کارگیری آن‌ها برای کاربردهای گوناگون لازم است. ویژگی‌های یکتای نانو‌سرامیک‌ها، بازه‌ی گسترده‌ای از کاربردها از جمله قطعات سرامیکی با دوام برای موتورهای خودکار و سیم‌های ابرسانای انعطاف‌پذیر به همراه دارد [۱۲].

۱-۲-۳. نانوذرات نیمه رسانا (نقاط کوانتومی)

همان‌طور که گفته شد، به محض آن که ذرات به اندازه‌ی کافی کوچک شوند، شروع به رفتار مکانیک کوانتومی می‌کنند. در نقاط کوانتومی، الکترون‌ها درست مثل وضعیت یک اتم، ترازهای گسسته‌ای از انرژی را اشغال می‌کنند، به همین علت به آن‌ها اتم‌های مصنوعی نیز گفته می‌شود. نقاط کوانتومی در سه بعد، نانو هستند. این ترکیبات به دلیل بازه کوانتومی بالا، در زمینه‌ی اپتیکی کاربرد دارند. انتشار نور توسط این نقاط، در تشخیص پزشکی کاربردهای فراوانی دارد. همچنین نانو ذرات نیمه رسانا، با تحریک الکتریکی یا تابش طول موج‌های مختلف، فلورسانس می‌نمایند. به این شکلکه فرکانسی از نور را جذب کرده و در فرکانس مشخصی که تابع اندازه‌ی آن‌هاست به نشر نور می‌پردازند. به عنوان مثال کادمیم سلنید دارای خاصیت فلورسانس می‌باشد، در حالی که ذرات ۲۵ نانومتری در منطقه سبز، فلورسانس می‌کنند. ذرات ۷ نانومتری در ناحیه قرمز این کار را انجام می‌دهند. این ویژگی باعث شده که این ترکیبات در مواد فوتوکرومیک، الکتروکرومیک (موادی که به ترتیب بر اثر اعمال نور یا الکتریسیته تغییر رنگ می‌دهند) و پیل‌های خورشیدی کاربرد داشته باشند [۱۳].

۱-۳-۳. نانو کامپوزیت‌ها

کامپوزیت، ترکیبی از دو یا چند ماده‌ی غیر یکسان است که ماده‌ی حاصل دارای خاصیت بهتری نسبت به تک تک مواد می‌باشد. یک کامپوزیت، زمانی نانو کامپوزیت محسوب می‌شود که یک یا چند جزء آن در مقیاس نانو متری (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) قرار گیرد. تبدیل کامپوزیت به نانو کامپوزیت، سبب افزایش استحکام، کشش، انعطاف پذیری و... می‌شود [۱۴]. علت اینکه این مواد نسبت به کامپوزیت‌های متداول خواص ویژه و مطلوب تری از خود نشان می‌دهند این است که نیروهای بین سطح مشترک تقویت‌کننده و زمینه در یک نانو کامپوزیت، به علت ابعاد نانومتری ذرات تقویت‌کننده، نسبت به اندازه‌ی این نیروها در یک کامپوزیت معمولی قوی‌تر می‌باشند [۱۵]. فاز نانو ساختارهای به کار رفته در نانو کامپوزیت‌ها می‌تواند از نانو مواد صفر بعدی (مانند نقاط کوانتومی)، یک بعدی (مانند نانو تیوب‌ها و نانو سیم‌ها)، دو بعدی (مانند نانو پوشش‌ها) و سه بعدی تشکیل شود. به‌طور کلی نانو کامپوزیت‌ها می‌توانند خواص بهبود یافته‌ی مکانیکی، الکتریکی، نوری، الکتروشیمیایی، کاتالیستی و ساختاری از خود نشان دهند. از خصوصیات متنوع نانو کامپوزیت‌ها می‌توان به بالا بودن نسبت سطح به حجم، انعطاف پذیری بالا بدون کاهش استحکام، مقاومت در برابر خراشیدگی و همچنین خواص نوری مطلوب مانند شفافیت که به اندازه ذرات بستگی دارد اشاره کرد [۱۴].

۱-۳-۱. انواع نانو کامپوزیت ها

نانو کامپوزیت‌ها از دو قسمت اصلی زمینه (ماتریس) و تقویت کننده تشکیل شده اند. نانو کامپوزیت‌ها از لحاظ جنس زمینه به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱. نانو کامپوزیت های زمینه پلیمری^۱

نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری از یک رزین پلیمری (پلاستیک تقویت شده مولکول درشت) به عنوان زمینه با رشته ای به عنوان عامل تقویت کننده تشکیل شده است. این دسته از نانو کامپوزیت‌ها توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده اند. دلایل گسترش این نوع نانو کامپوزیت ها خواص بی نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آن هاست. نانو کامپوزیت های پلیمری عموماً دارای استحکام بالا، وزن کم، پایداری حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی بالا و مقاومت شیمیایی بالایی هستند. این دسته از کامپوزیت ها به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند به طور گسترده‌ای در صنایع خودرو، هوا-فضا بسته بندی مواد غذایی گسترش یافته اند. از دیگر کاربردهای نانو کامپوزیت‌های پلیمری پوشش‌های مقاوم به سایش، پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی، پلاستیک‌های رسانا، حسگرها می‌باشند.

۲. نانو کامپوزیت های زمینه فلزی^۲

کامپوزیت های زمینه فلزی، به سیستم هایی گفته می‌شود که بر مبنای فلزات یا آلیاژ بنا نهاده شده که با تقویت کننده های نانومتری فلزی یا غیر فلزی ترکیب و مخلوط شده باشند. برتری های این نوع کامپوزیت نسبت به کامپوزیت های زمینه پلیمری، دمای عملکرد بالاتر، عدم اشتعال و مقاومت بیشتر در برابر تهاجم سیالات آلی است. البته لازم به ذکر است این نوع کامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، هزینه‌ی تولید بیشتری داشته و در نتیجه استفاده از آن ها نیز محدودتر است. کامپوزیت‌های زمینه فلزی، کم وزن و سبک بوده و به علت استحکام و سختی بالا در کاربردهای مهندسی مهم مانند صنایع خودرو و هوا - فضا استفاده می‌شوند.

۳. نانو کامپوزیت های زمینه سرامیکی^۳

به مواد (معمولاً جامدی) که بخش عمده‌ی تشکیل دهنده‌ی آن ها غیر فلزی و غیر آلی باشد، سرامیک گفته می‌شود. سرامیک ها خواص بسیار خوبی نظیر مقاومت حرارتی بالا، پایداری شیمیایی خوب و استحکام مکانیکی مناسبی دارند، اما به دلیل پیوندهای یونی و کووالانس موجود در سرامیک‌ها چقرمگی شکست آن‌ها پایین است و تغییر شکل پلاستیک این مواد محدود می‌باشد. به منظور رفع این مشکل با اضافه کردن و جداسازی الیاف و ذرات مناسب، می‌توان چقرمگی شکست را بالا برد. اگر این تقویت کننده ها ابعاد نانومتری داشته باشند بالاترین چقرمگی شکست به دست می‌آید. این دسته از کامپوزیت‌ها به دلیل مقاومت عالی در برابر اکسایش در دمای بالا، بهترین گزینه برای استفاده در دماهای زیاد و تنش‌های شدید هستند؛ به ویژه در قطعات مهندسی که می‌بایست استحکام در دمای بالا داشته باشند.

¹Polymer matrix nanocomposites

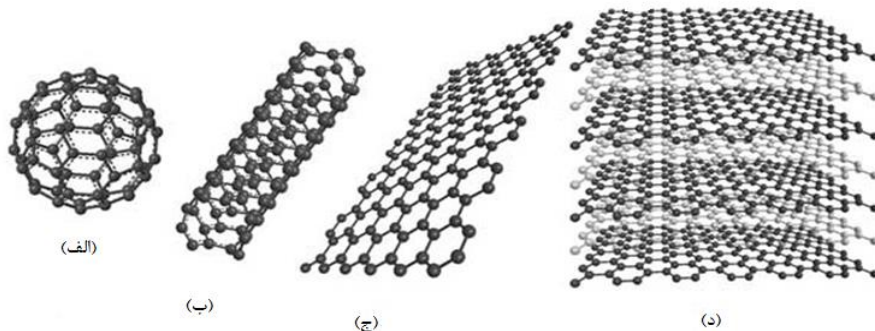
²Metal matrix nanocomposites

³Ceramic matrix nanocomposites

کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی تنها کامپوزیت‌هایی هستند که بالای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد استحکام خود را حفظ می‌کنند.

۴-۱. کربن و آلوتروپ‌های آن

کربن یکی از عناصر شگفت‌انگیز طبیعت است و به دلیل داشتن توانایی ایجاد ساختارها و اشکال گوناگون یک استثنا به شمار می‌رود. کاربردهای متعدد آن در زندگی بشر نیز، به خوبی این نکته را تأیید می‌کند. تمایل اتم کربن به تشکیل پیوند با اتم‌های کوچک دیگر از جمله کربن و اندازه‌ی بسیار کوچک آن امکان پیوندهای متعدد را به وجود آورده است به طوری که حدود ده میلیون ترکیب کربنی شناخته شده است. ترکیبات کربن، زیربنای حیات را در زمین می‌سازند و چرخه‌ی کربن-نیتروژن، قسمتی از انرژی تولید شده توسط خورشید و ستارگان دیگر را تأمین می‌کند. کربن در تمامی جانداران وجود داشته و پایه‌ی شیمی آلی را تشکیل می‌دهد [۱۶]. کربن عنصری است با نماد شیمیایی C و عدد اتمی ۶ که در گروه ۱۴ از جدول تناوبی قرار دارد. این عنصر ۶ الکترون دارد که ۴ تا آن‌ها در لایه‌های انرژی بیرونی قرار دارند. اوربیتال‌های S و P مربوط به لایه‌های بیرونی انرژی مشابهی دارند. یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد کربن این است که اتم‌های آن می‌توانند با طول‌های دلخواه به هم متصل شوند که در بین سایر عناصر، مشابهی برای آن نداریم. به فرم‌هایی از یک عنصر که به صورت اتمی یا مولکولی در طبیعت وجود دارند آلوتروپ (دگر شکل) گفته می‌شود. در واقع، آلوتروپ‌های یک عنصر، از لحاظ ساختار شیمیایی همسان اند اما ویژگی‌های فیزیکی متفاوتی (اعم از چگالی، انحلال‌پذیری و...) دارند. آلوتروپ‌های کربن عبارتند از: الماس، گرافیت، گرافن، نانو لوله‌های کربنی و فولرن (شکل ۱-۲).



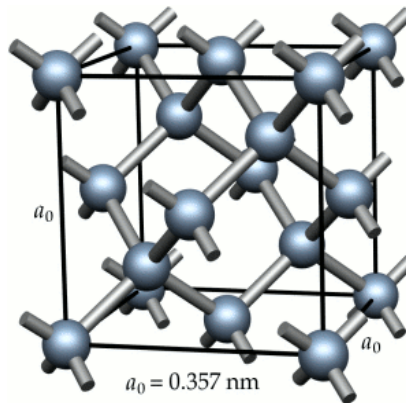
شکل ۱-۲. انواع فرم‌های کربنی (الف): فولرن، (ب): نانولوله کربنی، (ج): گرافن، (د): گرافیت.

۱-۴-۱. الماس^۱

الماس فرم بلورین کربن با چگالی 3.5 g/cm^3 یکی از سخت‌ترین و دیرگدازترین مواد شناخته شده است. تمامی پیوندهای (C-C) کووالانسی و طول آن‌ها برابر $1/54$ آنگستروم می‌باشد. در الماس هر اتم کربن با اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 به چهار اتم کربن دیگر با آرایش چهار وجهی و با زوایای $109/5$ درجه پیوند یافته است. ساختار کریستالی الماس که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است به صورت مکعبی مرکزدار (FCC)^۱ با ثابت شبکه $356/68 \text{ pm}$ می‌باشد.

^۱Diamond

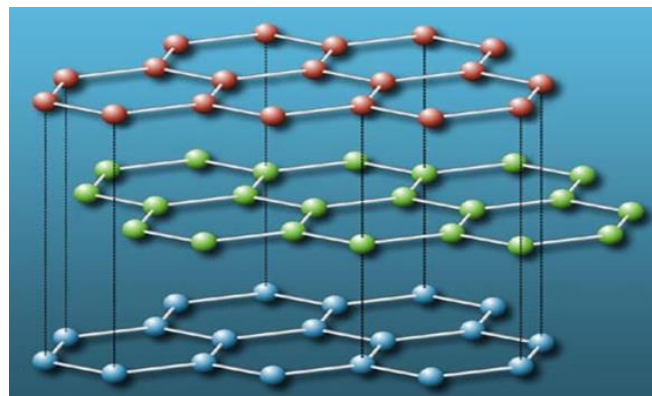
الماس مانند تمام جامدهای کووالانسی دیگر، نقطه ذوب بسیار بالایی دارد، زیرا باید بر تمام پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های کربن غلبه کنیم که این امر نیاز به گرمای زیادی دارد. الماس به دلیل شفاف و زیبا بودن و هم چنین عدم تمایل به واکنش پذیری، برای تهیه زینت آلات در جواهر سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از سویی به دلیل سختی زیاد، الماس در تهیه نوک مته ها و ابزار برش کاربرد دارد [۱۷].



شکل ۱-۳. ساختار شبکه ای الماس مکعبی.

۱-۴-۲. گرافیت^۱

گرافیت پایدارترین شکل کربن در شرایط استاندارد است که به جهت نرم بودن و رنگ سیاهش در ساخت نوک مداد مورد استفاده قرار می‌گیرد. گرافیت ساختار لایه لایه داشته و از قرار گرفتن ۶ اتم کربن به صورت شش ضلعی منظم پدید آمده است. اتم‌های کربن در گرافیت دارای هیبریداسیون SP^2 هستند. این اتم‌ها با پیوند کووالانسی به هم متصل اند و نمی‌توانند با کربنی خارج از این لایه پیوند کووالانسی تشکیل دهند، بنابراین یک لایه گرافیت از طریق پیوند واندروالس - که پیوند ضعیفی است - به لایه‌های زیرین متصل است. این خاصیت سبب می‌شود لایه‌های گرافیت به راحتی روی هم بلغزند. به همین دلیل از این ترکیب برای روان کاری و روغن کاری استفاده می‌شود. گرافیت بر خلاف الماس هادی جریان الکتریسیته است. ساختار شش ضلعی گرافیت در شکل (۱-۴) نشان داده شده است [۱۸].

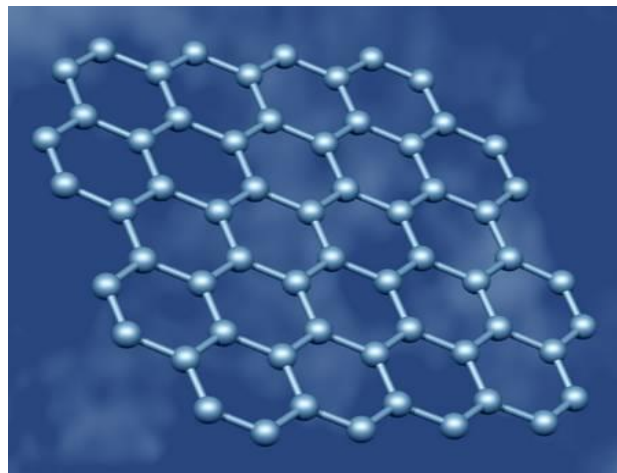


شکل ۱-۴. ساختار شش ضلعی گرافیت.

¹Graphite

۱-۴-۳. گرافن^۱

گرافن ورقه ای دو بعدی از اتم های کربن در یک پیکر بندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است که در آن اتم های کربن با هیبرید SP^2 به هم متصل شده اند. در یک صفحه گرافن هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است. طول پیوند کربن - کربن در گرافن 0.142 نانو متر و زوایای بین آن ها با یکدیگر مساوی و برابر با 120 درجه است. پیوند بین اتم های کربن در گرافن از نوع کووالانسی بوده و بسیار محکم می باشد [۱۹]. گرافن سخت ترین و نازک ترین ماده ای است که بشر تاکنون به آن دست یافته است. تحمل این ماده در برابر فشاری که موجب از هم گسیختگی شود 200 تا 300 برابر فولاد و حتی سخت تر از الماس است. این ماده با وجود این که ساختار متراکمی دارد به علت ضخامت بسیار اندکش که برابر با ضخامت یک اتم کربن است نور را از خود عبور می دهد و از شفافیت بالایی برخوردار است. همچنین آسانی تهیه و رسانا بودن این ماده که حتی رساناتر از مس است و قابلیت آن در عبور دادن گرما و جریان الکتریسیته آن را به گزینه ای جدید در استفاده از صفحه های نوری و کامپیوترها تبدیل کرده است. گرافن بسیار سبک و انعطاف پذیر است و به سبب داشتن این ویژگی ها به یک ابر ماده تبدیل شده است [۲۰]. شکل (۵-۱) تصویری از ساختار گرافن را نشان می دهد.



شکل ۱-۵. ساختار گرافن.

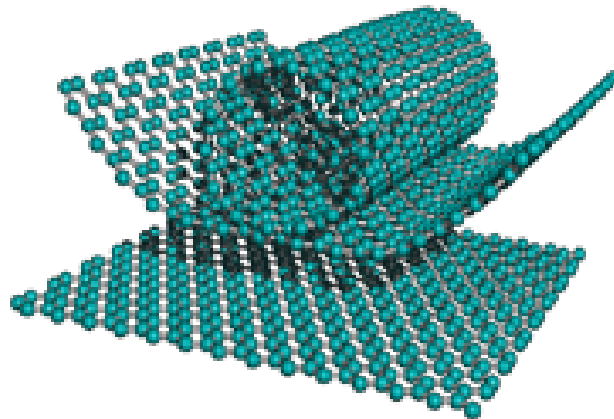
۱-۴-۴. نانو لوله های کربنی^۲

در یک نانو لوله ای کربنی، اتم های کربن در ساختاری استوانه ای آرایش یافته اند، یعنی یک لوله ای توخالی که جنس دیواره اش از اتم های کربن است. آرایش اتم های کربن در دیواره ای این ساختار استوانه ای، دقیقاً مشابه آرایش کربن در صفحات گرافیت است. هنگامی که صفحات گرافیت در هم پیچیده می شوند، نانو لوله های کربنی را تشکیل می دهند. در واقع، نانو لوله ای کربنی، گرافیتی است که به شکل لوله درآمده باشد (شکل ۱-۶). نانو لوله ها از محکم ترین موادی هستند که تاکنون برای انسان شناخته شده است. نانو لوله ها مقاومت کششی و فشاری چندین برابر فولاد دارند، در حالی که

¹Graphene

²Carbon Nanotubes

وزن آن‌ها چندین بار کمتر از وزن فولاد هم اندازه با آن است. بیشتر مواد به علت وجود عیوب در ساختارشان در اثر خم شدن می‌شکنند، اما نانو لوله های کربنی بسیار مرتجع بوده و با حذف فشار از روی نانو لوله بدون ایجاد تخریب در ساختارشان به حالت اولیه برمی‌گردند. نانو لوله ها با توجه به شکل ساختار (زیگزاگ تا صندلی) می‌توانند نارسانا، نیمه رسانا یا رسانا و حتی می‌توانند در دماهای بالا نیز ابر رسانا باشند. در نانولوله های رسانا، چگالی جریان می‌تواند هزاران بار بیشتر از فلزاتی مانند مس و نقره باشند. نانولوله های کربنی در مقایسه با الماس و گرافیت دارای هدایت حرارتی بسیار بالاتری هستند. به دلیل وجود انحنا و قوس در سطح نانو لوله های کربنی، این مواد در مقایسه با گرافیت بسیار واکنش پذیرتر هستند. در نانو لوله های چند دیواره هر نانو لوله می‌تواند درون نانو لوله ی دیگر بدون هیچ اصطکاکی بچرخد [۲۱].



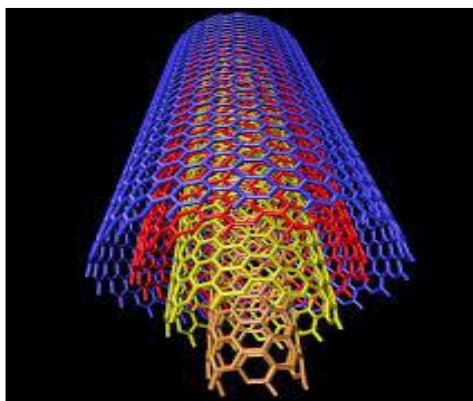
شکل ۱-۶. پیچیده شدن صفحه‌ی گرافیت و تشکیل نانو لوله ی کربنی.

نانو لوله های کربنی بر اساس تعداد لایه های تشکیل دهنده ی آن ها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

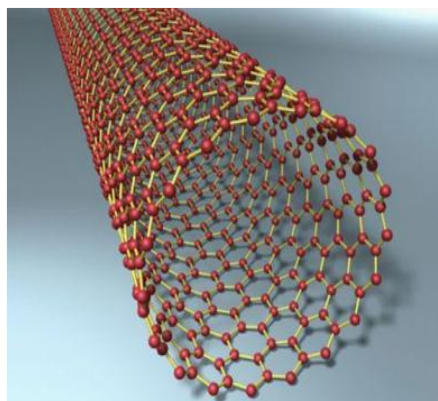
- ۱- نانو لوله های کربنی تک جداره (SWCNTs): این نوع نانو لوله ها تنها از یک استوانه‌ی گرافیتی تشکیل شده اند که دارای قطری در حدود ۱ تا ۱۰ نانو متر و طولی در حدود چندین میکرو متر می‌باشند.
- ۲- نانو لوله های کربنی چند جداره (MWCNTs): این نانو لوله ها از چندین دیواره هم محور (۲ تا ۵۰ جداره) تشکیل شده اند و دارای قطر خارجی بین ۵ تا ۱۵ نانو متر و قطر داخلی بین ۲ تا ۸ نانومتر می‌باشند. فاصله ی بین دیواره ها در نانو لوله های چند دیواره حدود فاصله ی بین صفحات گرافیت یعنی 0.344 نانو متر است [۲۲].

¹Single Wall Carbon Nanotubes

²Multi Wall Carbon Nanotubes



(ب)



(الف)

شکل ۱-۷. الف) نانولوله های تک جداره (ب) نانولوله های چند جداره.

۱-۴-۵. فولرن^۱

فولرن ها مولکول هایی قفس مانند هستند که شکل هندسی بیست وجهی برش خورده دارند. این مولکول ها می توانند به فرم C_{60} ، C_{70} ، C_{78} و... باشند. معروف ترین فولرن ها C_{60} و C_{70} می باشند. این مولکول ها به علت شبیه بودن به توپ فوتبال، به آن ها باکی بال هم می گویند [۲۳].

۱-۴-۵-۱. تاریخچه فولرن ها

در سال ۱۹۶۶ دانشمندی به نام دالس پرای اولین بار در مورد توانایی تولید ساختارهای بسته ای از اتم های کربن بحث نمود. چهار سال بعد، در سال ۱۹۷۰ دانشمندی به نام اسوا^۲ در تحقیقاتش راجع به ساختارهای کربنی موجود در طبیعت یک مولکول کربنی C_{60} را با ساختاری شبیه توپ فوتبال متصور شد، تا این که در سال ۱۹۸۴ در اثر تبخیر لیزری گرافیت، خوشه های بزرگ کربنی C_n در آزمایشگاه مشاهده شد. (n مقادیری بین ۳۰ تا ۹۰ دارد). کشف اصلی فولرن در سال ۱۹۸۵ رخ داد. در این سال، سه دانشمند به نام های کروتو^۳، اسمالی^۴ و کرل^۵ بر روی فرآیندی برای تولید خوشه های کربنی ستاره ای شکل مطالعه می کردند. این روش به وسیله متمرکز کردن لیزر روی یک گرافیت انجام شد. بعد از انجام این آزمایش و طی انجام یک سری آزمایش های طیف سنجی روی محصولات تولید شده، مولکول های C_{60}

^۱Fullerene

^۲Dulles

^۳Osawa

^۴Koroto

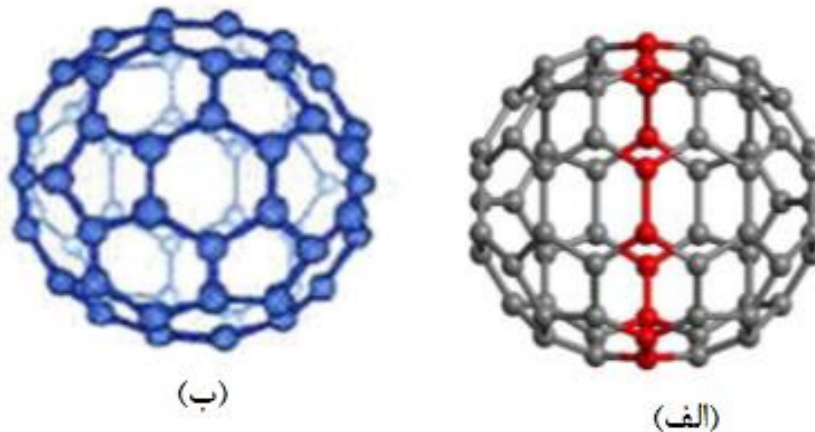
^۵Smally

^۶Curl

در مواد تولید شده کشف شدند. پس از آنکه باک مینستر فولر^۱، معمار آمریکایی، گنبد‌های ژئودزی (شبیه ساز C₆₀) را طراحی نمود، مولکول C₆₀، فولرن نامیده شد [۲۴].

۱-۴-۵-۲. شکل ظاهری و خواص فیزیکی فولرن ها

کلیه فولرن ها شامل ۱۲ حلقه پنج تایی کربن در ساختار خود می‌باشند، بنابراین کوچکترین فولرن که فقط از ۱۲ حلقه پنج تایی ساخته شده شامل ۲۰ کربن است (C₂₀). با توجه به این که به ازای هر حلقه شش تایی، به تعداد کربن های فولرن، دو عدد اضافه می شود، C₆₀ شامل ۱۲ حلقه پنج تایی و ۲۰ حلقه شش تایی خواهد بود. مولکول C₇₀ دارای ۲۵ حلقه شش تایی در ساختار خود می‌باشد. نحوه آرایش حلقه ها در مولکول C₆₀ به این صورت است که اطراف هر حلقه پنج تایی، ۵ حلقه شش تایی و اطراف هر حلقه شش تایی، ۳ حلقه شش تایی به صورت یک در میان قرار گرفته است. بنابراین هر اتم کربن در مولکول C₆₀ بین دو حلقه شش تایی و یک حلقه پنج تایی مشترک است [۲۵]. مولکول C₆₀ دارای حرکت وضعی بوده و با سرعت صد میلیون دور بر ثانیه به دور خود می‌چرخد. قطر مولکول C₆₀، ۱۰ آنگستروم می‌باشد و این مولکول در سیستم مکعبی مرکز پر، متبلور می‌شود. این مولکول، در اثر فشار و کاهش حجم، تا حدودی خواص الماس را از خود نشان می‌دهد. جالب است بدانیم که مولکول C₆₀ درست مانند یک توپ، اگر به مانعی برخورد کند بر می‌گردد. همچنین مولکول C₇₀ مانند یک اسفنج اگر حتی تا ۷۰ درصد فشرده شود ساختاری سخت تر از حالت اولیه می‌یابد اما پس از رها شدن دوباره به حالت اولیه بر می‌گردد [۲۶].



شکل ۱-۸. تصویر شماتیکی از فولرن (الف) C₇₀، (ب) C₆₀.

۱-۴-۵-۳. تولید فولرن ها

برای تولید فولرن ها از فرآیند کراشمر^۲، هافمن^۳ و از دستگاهی به نام سوت^۴ استفاده می‌کنند. نحوه‌ی عمل به این صورت است که ابتدا محفظه شامل میله های گرافیت را از هوا خالی نموده سپس از گاز بی اثر (معمولاً هلیوم) تحت

¹Buckminster Fuller

²Kratschmer

³Huffman

⁴Soot

فشار ۱۰۰ تا ۲۰۰ تور پر می‌کنند. در این دستگاه، در اثر ایجاد یک قوس الکتریکی بین دو میله گرافیت، گرافیت تبخیر شده و به صورت دوده درمی‌آید. با تنظیم شرایط دستگاه (از جمله ولتاژ و جریان، سرعت، افزایش دمای قوس، نوع گاز بی اثر، فشار و...) می‌توانند درصد C₆₀ و C₇₀ تولید شده در دوده را بالا برند. (دوده شامل C₆₀، C₇₀ و فولرن‌های بالاتر است). فولرن موجود در دوده توسط تولوئن استخراج شده و در اثر تصعید، C₆₀ را به صورت خالص به دست می‌دهد. در صورتی که اجزاء محلول تولوئن استخراج شده توسط کروماتوگرافی بر روی ستون آلومینا با حلال هگزان جداسازی کردند، C₆₀ و C₇₀ به صورت جداگانه حاصل خواهند شد [۲۷].

۱-۴-۵-۴. کاربردهای فولرن‌ها

در صورت افزوده شدن گروه‌های عاملی به سطح فولرن، خواص این مولکول تحت تأثیر قرار می‌گیرد و ویژگی‌هایی از قبیل حلالیت و واکنش پذیری فولرن را می‌توان بهبود بخشید. این امر باعث شد رقابت میان شیمی دانان برای سنتز این نانو ذره و مشتقات اصلاح برون وجهی آن بالا گیرد. مشتقاتی که در زمینه‌های گوناگون کاربردهای فراوانی دارند. فولرن‌ها مولکول‌های بیش از حد قوی هستند و تحمل فشارهای بسیار زیادی دارند به طوری که پس از تحمل فشار در حدود ۳۰۰۰ اتمسفر به شکل اولیه خود بر می‌گردند. همچنین دارای چگالی کم و وزن بسیار سبک هستند، در نتیجه از آن‌ها برای تولید نانو کامپوزیت‌های سبک‌تر و مقاوم‌تر استفاده می‌شود [۲۸]. درون فولرن‌ها می‌توان برخی آنزیم‌ها و یا داروها و هورمون‌های مورد نیاز بدن را قرار داد، به این ترتیب در نانو پزشکی از این مواد استفاده می‌کنند، به طوری که یکی از جدیدترین کاربردهای فولرن‌ها برای مبارزه با ویروس ایدز می‌باشد که آنزیم ضد این ویروس، درون فولرن‌ها قرار داده شده و وارد بدن می‌شود که خود فولرن نیز در این مبارزه به آنزیم‌های دیگر کمک می‌کند و نتایج امیدوارکننده‌ای در این زمینه به دست آمده است. بیشتر دارو سازان به دنبال استفاده از فولرن‌ها در دارو برای کنترل آسیب‌های عصبی، بیماری آلزایمر و... هستند. در زمینه تصویربرداری پزشکی MRI نیز از مشتقات فولرن‌های درون وجهی فلزاتی مانند Gd که دارای سمیت و عوارض جانبی کمتری می‌باشند، استفاده می‌شود [۲۹]. عده‌ای از مواد که بر پایه فولرن‌ها هستند آینده‌ای خوب را در زمینه‌ی علم اپتیک از خود نشان می‌دهند. فولرن‌ها در برابر نور بسیار حساس

می‌باشند. فرکانس نور هنگامی که از میان لایه‌های فولرن می‌گذرد دو برابر می‌شود، در این حالت بعضی از فولرن‌ها نقش محدود کننده‌های نوری (اپتیکال) را می‌توانند بازی کنند و شدت نور را می‌توانند در حدودی که باعث آسیب نمی‌شود، حفظ کنند و با تغییر طول موج نور، خواص الکتریکی این مواد به شدت تغییر می‌کند و در کل کاربردهای زیادی در فوتونیک دارند. مولکول‌های فولرن به وسیله پیوندهای ضعیفی که ناشی از نیروهای واندروالسی بین آن‌ها می‌باشد به هم می‌چسبند، به همین خاطر امروزه برای روان کاری در مقیاس نانو متری از آن‌ها استفاده می‌شود. هم چنین این ویژگی برای خودرو سازی و اتلاف حرارت اصطکاکی کمتر کاربرد دارد.

¹Exohedral
²Endohedral

۱-۵. اسپینل ها^۱

۱-۵-۱. تعریف اسپینل

اسپینل ها گروهی از اکسیدهای مهم مواد معدنی با ساختارهای مشابه فرمول عمومی AB_2O_4 هستند که در سیستم کریستالی مکعبی متبلور می شوند. حرف A نشان دهنده ی کاتیون فلزی دو ظرفیتی نظیر Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Mg ، Cu است و B کاتیون سه ظرفیتی نظیر Al, Fe, Cr می باشد. ترکیب اکسیدهای اسپینلی محدوده ی مهمی از ترکیبات سرامیکی با خواص خیلی جالب الکتریکی، مکانیکی، مغناطیسی و نوری هستند [۳۰].

۱-۵-۲. منشأ پیدایش اسپینل ها

اسپینل در لغت به معنای کانی شیشه ای سخت است. اسپینل ها از گروه ترکیبات هم شکل هستند که در طبیعت به صورت کانی های مطابق با جدول (۱-۱) یافت می شوند.

جدول ۱-۱. انواع کانی های اسپینل موجود در طبیعت

فرمول شیمیایی	نام اسپینل
$MgAl_2O_4$	Spinel
$(Mg, Fe) Al_2O_4$	Ceylonite (pleonaste)
$Mg (Al-Fe)_2O_4$	Chlorspinel
$(Mg-Fe)(Al, Fe-Cr)_2O_4$	Picotite
$FeAl_2O_4$	Hercynite
$ZnAl_2O_4$	Gahnite
$(Zn-Fe-Mn)(Al-Fe)_2O_4$	Disluite
$(Zn-Fe-Mg) (Al-Fe)O_4$	Kreittonite
$FeFe_2O_4$	Magnetite
$MgFe_2O_4$	Magnesioferrite
$(Fe-Zn-Mn) (Fe -Mn)_2O_4$	Franklinite
$(Mn-Mg) (Fe, Mn)_2O_4$	Jacobsite
$(Fe, Mg)(Cr, Fe)_2O_4$	Chromite

به دلیل جانشینی هایی که توسط اکسیدهای هم شکل اتفاق می افتد، ترکیبات مینرال هایی که منشأ طبیعی دارند به طور زیادی تغییر می کنند. بنابراین در حالت گاهنیت^۲ یا $ZnAl_2O_4$ اگر آهن دو ظرفیتی و منیزیا جانشین بخشی از روی شوند و اگر آهن سه ظرفیتی جانشین بخشی از آلومینا گردد، مخلوط ایزومرفیکی به نام کریتونیت^۴ تشکیل می شود که دارای فرمول $(Zn-Fe-Mg) (Al-Fe)O_4$ می باشد. وجود گاهنیت در دیواره های برج تقطیر روی، توسط اسکات^۵ مشاهده شده است. وی بیان کرد که یک بخش کوچکی از ماده ی دیواره تا حدودی کریستالی و بخشی به صورت

^۱Spinel

^۲Isomorphic

^۳Gahnite

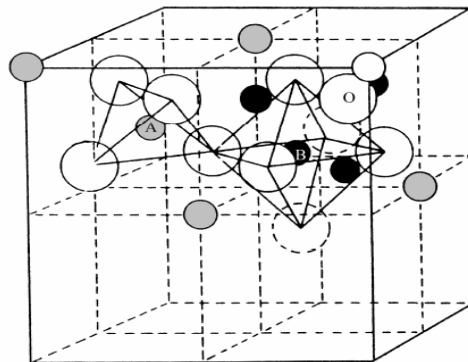
^۴Kreittonite

^۵Scott

شیشه ای وجود دارد. ماده‌ی اصلی زمینه به طور کامل تغییر یافته است. آلومینا با روی، اکسید شده واکنش داده و تشکیل اسپینل می‌دهد. در صورتی که سیلیس به صورت تردیمیت و یا به صورت سیلیکات‌های روی و آهن ظاهر می‌شود. اسپینل‌های دیگر همانند آلومینات منگنز که در سرباره‌ها یافت می‌شود، ممکن است تحت شرایط موجود در فرآیندهای صنعتی تشکیل گردند، اگرچه به طور خالص در طبیعت یافت نمی‌شوند. مگنتیت یا فریت آهن دو ظرفیتی یک محصول کوره می‌باشد و تشکیل مقیاس و حد آهن سیاه فلز کاری را می‌دهد. در حقیقت، در چنین شرایط کنترل شده‌ای، اسپینل‌های خالص تری نسبت به اسپینل‌های موجود در طبیعت، تولید می‌شود. اسامی اسپینل‌هایی که منشأ طبیعی دارند قبلاً ارائه شده‌اند. جدول (۱-۱) نیز این حقیقت را نشان می‌دهد، زیرا اغلب آن‌هایی که در طبیعت پیدایش یافته‌اند از مخلوط‌های هم‌شکل از اسپینل‌های مختلف هستند؛ حتی اسپینل کرومیت به جز در شهاب سنگ‌ها پیدا نمی‌شود. در نتیجه شرایط کنترل شده‌ی موجود در آزمایشگاه معمولاً برای تشکیل اسپینل‌های خالص ضروری است [۳۱ و ۳۲].

۱-۵-۳. ساختار اسپینل

در ساختار اسپینل، شکل (۱-۹)، یون‌های اکسیژن دارای آرایش FCC هستند. در این ساختار، چهار حفره‌ی هشت وجهی و هشت حفره‌ی چهار وجهی وجود دارد. هشت سلول واحد این ساختار به نحوی قرار می‌گیرند که سلول واحدی حاوی ۳۲ یون اکسیژن، ۱۶ کاتیون چهار وجهی و ۸ کاتیون هشت وجهی تشکیل شود. (۳۲ یون و ۶۴ حفره‌ی چهار وجهی و ۳۲ حفره‌ی هشت وجهی به وسیله‌ی کاتیون‌ها اشغال می‌گردد). چگونگی پخش و آرایش کاتیون‌ها بین این دو محل باعث ایجاد دو حالت مختلف اسپینل می‌گردد که به آن‌ها اسپینل نرمال و اسپینل معکوس گفته می‌شود [۳۳].



شکل ۱-۹. ساختار بلوری اسپینل با فرمول AB_2O_4 . کره‌های سفید بزرگ یون‌های اکسیژن و کره‌های خاکستری و سیاه کوچک به ترتیب نشان دهنده‌ی جایگاه‌های چهار وجهی (A) و هشت وجهی (B) می‌باشند.

۱-۳-۵-۱. اسپینل نرمال^۱

در اسپینل نرمال، کاتیون دو ظرفیتی یک هشتم مکان های چهار وجهی و کاتیون سه ظرفیتی، نیمی از حفره های هشت وجهی را پر کرده اند. فرمول کلی اسپینل نرمال به صورت $[A]_{tet} [B_2]_{oct} O_4$ نمایش داده می شود. این ساختار در $MnAl_2O_4$ ، $NiAl_2O_4$ ، $CoAl_2O_4$ ، $FeAl_2O_4$ ، $CdFe_2O_4$ ، $ZnAl_2O_4$ ، $MgAl_2O_4$ مشاهده می شود [۳۴].

۱-۳-۵-۲. اسپینل معکوس^۲

در اسپینل معکوس تمام یون های A^{2+} و نیمی از یون های B^{3+} در مواضع هشت وجهی و نیمی دیگر از یون های B^{3+} در مواضع چهار وجهی قرار می گیرند. فرمول کلی اسپینل معکوس به صورت $[B]_{tet} [A, B]_{oct} O_4$ نمایش داده می شود. این ساختار متداول تر بوده و در Fe_3O_4 و بسیاری فریت های دیگر که خواص مغناطیسی آن ها از اهمیت زیادی برخوردار است، مشاهده می شود. البته ساختارهای میان این دو حد هم وجود دارد که توزیع کاتیون ها در حفره ها اتفاقی است و برای مشخص کردن آن ها از پارامتر γ استفاده می شود که تعداد کاتیون A در حفرات هشت وجهی را نشان می دهد. فرمول کلی این ترکیبات به صورت $[B_y A_x]_{tet} [A_{1-x} B_{2-y}]_{oct} O_4$ است که در آن $0 \leq \gamma \leq 1$ می باشد [۳۵].

۱-۴-۵-۱. خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل ها

ویژگی های شیمیایی و فیزیکی اسپینل ها علاوه بر ماهیت A و B به چگونگی پخش این کاتیون ها در حفره های چهار وجهی و هشت وجهی ساختار بلوری هم وابسته می باشد. به دلیل این که مورفولوژی و اندازه ذرات، همگی بر روی خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل، تأثیر می گذارد بنابراین انتخاب روش تهیه ی آن حائز اهمیت می باشد و با تغییر روش تهیه و کنترل آن در طول مسیر واکنش، می توان قدرت مکانیکی، خواص الکتریکی و مقاومت در برابر حملات شیمیایی و دیگر ویژگی های قطعات تهیه شده از اسپینل را تغییر داد.

۱-۵-۵-۱. کاربرد اسپینل ها

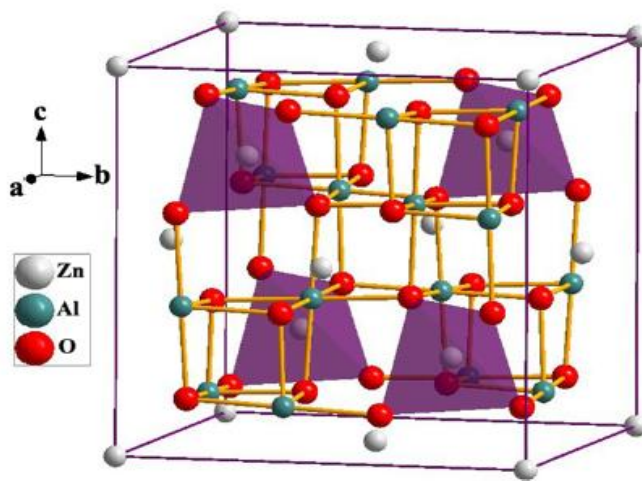
مواد با ساختار اسپینلی به دلیل داشتن ویژگی هایی نظیر پایداری حرارتی بالا، خواص مغناطیسی، الکتریکی و اپتیکی در حوزه های کاربردی گوناگونی مورد استفاده قرار می گیرند. مثلاً در صنعت به عنوان رنگدانه، کاتالیست، مواد نسوز، مواد مغناطیسی، نیم رسانا، پوشش های نوری، نمایشگرهای الکترو لومینسانس، سنسور، سرامیک های الکترونیکی و... به کار می روند [۳۶]. هم چنین اسپینل ها به سبب اینکه موادی پایدار با مقاومت بالا در مقابل اسیدها هستند و چون نقطه ذوب بالایی دارند به عنوان بستر کاتالیستی به کار برده می شوند [۳۷]. اسپینل یون های فلزات واسطه آلومینیوم (MA_2O) که در آن $M=Mn, Zn, Ni, Fe, Co$ می باشد، کاتالیزگرهای واکنش های فیشر-تریش هستند [۳۸]. افزون بر آن، کاتالیزگرهای مناسبی نیز در عملیات شیمیایی ناهمگن مانند سوختن کاتالیتیکی هیدروکربن ها و اکسایش و کاهش گزینشی مولکول های آلی گوناگون می باشند [۳۹].

¹Normal Spinel
^۲SpinelInverse
³Fischer-Tropsch

۶-۱. آلومینات روی

آلومینات روی با فرمول شیمیایی $ZnAl_2O_4$ از خانواده اکسیدهای دوتایی اسپینل و دارای ساختار اسپینل نرمال است. نام معدنی این ماده، گاهنیتی باشد که شیمی دان و کانی شناس سوئدی، گاهن^۱ آن را شناسایی کرده است. این کانی به سختی در H_2SO_4 حل می شود و دارای ZnO ، 39% و 44% و Al_2O_3 ، 61% و 55% می باشد که نخستینبار در ایتالیا کشف شد [۴۰].

$ZnAl_2O_4$ ساختار مکعبی فشرده با گروه فضایی $Fd3m$ دارد که همچون دیگر اسپینل ها در هر سلول واحد دارای ۳۲ اتم اکسیژن است. $ZnAl_2O_4$ همچنین دارای ۱۶ حفره هشت وجهی پر شده با اتم های Al و ۸ حفره ی چهار وجهی پر شده با اتم های Zn می باشد. ساختار بلوری $ZnAl_2O_4$ در شکل (۱-۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۰. ساختار بلوری $ZnAl_2O_4$.

در سال های اخیر سنتز نانو ذرات سرامیکی به علت خواص نوری، الکترونیکی و قابلیت چگالش بهتر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند که از میان آن ها آلومینات روی به دلیل پایداری دمایی مقاومت مکانیکی بالا، پایداری شیمیایی، شکل پذیری، اسیدیته سطحی پایین، بازده کوانتومی بالا، رفتار آب گریزی و ویژگی های نوری و کاتالیستی عالی، در صنایع گوناگون شیمیایی، نوری، سرامیکی و الکتریکی کاربرد دارد. ویژگی های اپتیکی، این ماده را برای رنگدانه های سرامیکی و پوشش ها مطلوب می سازد. آلومینات روی می تواند به عنوان فاز ثانویه در لایه های لعابی کاشی و سرامیک های سفید به منظور بهبود مقاومت در برابر سایش استفاده شود. آلومینات روی به دلیل قیمت ارزان تر و همچنین کاهش مشکلات زیست محیطی می تواند جایگزین مناسبی برای سایر مواد با ساختار اسپینلی مانند آلومینات کبالت باشد و به عنوان نانو رنگدانه مورد استفاده قرار گیرد [۴۱ و ۴۲]. از طرفی آلومینات روی را می توان یک نانو کامپوزیت با زمینه ی فلزی - سرامیکی به شمار آورد. نانو کامپوزیت های زمینه آلومینیوم به دلیل وزن کم، نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی خوب، خواص مکانیکی مطلوب در دمای بالا، مقاومت به سایش بالا و ضریب انبساط حرارتی کم دارای کاربردهای ساختاری و غیر ساختاری زیادی می باشند. بیشترین کاربرد این مواد در صنایع دفاع، هوا - فضا، خودرو سازی و تجهیزات

^۱Gahn

ورزشی می‌باشد [۴۳]. همچنین $ZnAl_2O_4$ ویژگی ارتعاشی دارد که سبب می‌شود از آن در طیف سنجی های رامان و مادون قرمز استفاده شود.

۱-۶-۱. خاصیت کاتالیستی آلومینات روی

نانو کاتالیست ها موادی مهم در فرآیندهای شیمیایی، تولید انرژی، صرفه جویی در انرژی و جلوگیری از آلودگی های زیست محیطی محسوب می‌شوند. تبدیل نفت خام، زغال سنگ و گاز طبیعی به سوخت‌ها و تولید محصولات متنوع پتروشیمی و شیمیایی و کنترل انتشار مونوکسید کربن، هیدروکربن ها و مونوکسید نیتروژن بر اساس فناوری های کاتالیستی انجام می‌شود. از کاربردهای عمده نانو کاتالیست‌ها می‌توان به کاربردهای آن‌ها در تولید بنزین با عدد اکتان بالا، خالص سازی آب، پیل های سوختی، صرفه جویی در انرژی، پیش‌رانه های جامد موشک، تولید بیودیزل، پزشکی، رنگ، سلول های خورشیدی با فیلم نازک و... اشاره کرد [۴۴]. در کاربردهای کاتالیزوری، اسپینل آلومینات روی به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن به سبب داشتن ویژگی هایی نظیر نقطه ذوب بالا، ماده‌ای بسیار پایدار با مقاومت قوی در برابر اسیدها و بازها، مساحت سطح نسبتاً بالا، سازگار با محیط زیست، غیر سمی و ارزان بودن، مورد توجه قرار گرفته است. به طور کلی برای افزایش بازدهی کاتالیزگر دو عامل حائز اهمیت است: مساحت سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل، که آلومینات روی با داشتن این ویژگی ها به عنوان جاذب و بستر کاتالیستی بسیار مناسبی به کار گرفته می‌شود. به عنوان مثال، تأثیر کاتالیزورهای $Pd/ZnAl_2O_4$ و $Pt/ZnAl_2O_4$ بخاطر پایداری حرارتی قابل توجه در فعالیت کاتالیزوری احتراق هیدروکربن‌های سبک مورد بررسی قرار گرفته است [۴۵ و ۴۶]. هم چنین آلومینات روی بستر مناسبی برای فلزات گوناگون در واکنش های آلی کاتالیستی مانند آگیری الکل های سیر شده جهت اولفین ها، تهیه متانول و الکل‌های سنگین، تهیه پلی متیل بنزن‌ها، تهیه استایرن از استوفنون‌ها، ایزومریزاسیون پیوندهای دو گانه آلکن‌ها و غیره می‌باشد [۴۷].

۱-۶-۲. خاصیت نورتابی آلومینات روی

به نشر نور از یک ماده که در اثر حرارت دهی نباشد، نورتابی گفته می‌شود و معمولاً فسفر آبه ماده‌ای گفته می‌شود که خاصیت نورتابی (لومینسانس) دارد. اصولاً به هر باز ترکیب تابشی که از یک تراز الکترونی برانگیخته صورت می‌گیرد، به جز بازتاب، تابش جسم سیاه و لیزر، لومینسانس گفته می‌شود. برای برانگیختگی اپتیکی یک ماده روش‌های متفاوتی وجود دارد: برانگیختگی با یک منبع نور (فوتولومینسانس)^۴، برانگیختگی با باریکه الکترونی (کاتدولومینسانس)^۵ و برانگیختگی با گرما (ترمولومینسانس)^۶ و غیره.

تولید مواد سرامیکی قابل اطمینان و قابل تکثیر برای کاربردهای تکنولوژی جدید نظیر ساخت فسفرهای مورد استفاده در نمایشگرها نیازمند شناخت دقیق ویژگی های پودری آن‌ها از جمله ترکیب شیمیایی همگن، سطوح ناخالصی پایین، اندازه ذرات پایین، توزیع باریک اندازه ذرات و جلوگیری از توده ای شدن است. آلومینات روی سرامیکی است که پایداری

¹Dehydration

²Phosphor

³Luminescence

⁴Photoluminescence

⁵Cathodoluminescence

⁶Thermoluminescence

زیادی در حرارت بالا، آب‌گریزی، اسیدپتیه کم و مقاومت به سایش بالایی دارد. این ماده هم چنین توجه زیادی را در زمینه‌های مختلف مانند پوشش‌های نوری منعکس‌کننده در کاربردهای هوا - فضا به عنوان یک ماده فسفر و به عنوان یک اکسید هدایت‌کننده الکترون به وسیله انتقال اشعه‌ی ماوراءبنفش جلب کرده است. خواص نورتابی آلومینات روی جفت شده^۱ با یون‌های فلزی خاکی نادر مانند $[Co^{2+} [48], Mn^{2+} [49], Tb^{3+} [50], Dy^{3+} [51]]$ و مانند آن به علت خواص نورتابی منحصر به فرد ناشی از ثبات و بازده کوانتومی بالای انتشار آن‌ها مورد توجه محققین مختلفی قرار گرفته است. با معرفی یون‌های خاکی نادر به شبکه‌های مختلف، مواد می‌توانند کاربردهای بالقوه‌ای در زمینه‌های مختلف از قبیل تقویت‌کننده‌های نوری یا لیزرها، فسفرها، فوتوکاتالیست‌ها، حسگرها، بیومواد، تصویربرداری از سلول‌های سرطانی و غیره به خصوص زمانی که اندازه ذرات به مقیاس نانو کاهش می‌یابد، پیدا کنند [52].

مواد جامد جفت شده با تریبیوم (Tb) به دلیل کاربرد در زمینه‌های گوناگون از قبیل دستگاه‌های صفحه نمایش، آشکارسازهای اشعه ایکس، دستگاه سی تی اسکن، لیزرها و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از ترکیب Tb^{3+} با $ZnAl_2O_4$ خاصیت لومینسانس ایجاد می‌شود که به عنوان رنگدانه برای کاشی‌های سنگی سرامیکی از آن استفاده می‌شود [53]. اخیراً Garcia-Hpolito و همکاران، فیلم $ZnAl_2O_4:Tb$ را تهیه کردند و نتیجه گرفتند که افزایش غلظت یون تریبیوم می‌تواند عملکرد این ترکیب را به حداکثر برساند [54]. آلومینات روی وقتی که با Co^{2+} ، Mn^{2+} یا کاتیون‌های خاکی کمیاب جفت می‌شود خاصیت لومینسانس نشان می‌دهد و می‌تواند به عنوان یک ماده‌ی کاندولومینسانس استفاده شود. ترکیب کردن یون Mn^{2+} با $ZnAl_2O_4$ خاصیت سوپر پارامغناطیس ایجاد می‌کند که می‌تواند در کاربردهای کاتالیستی، مغناطیسی و اپتوالکترونیکی استفاده شود [55]. یون‌های Cr^{3+} توجه زیادی را در توسعه دیودهای لیزری جلب کرده‌اند اما تاکنون فقط گزارش‌های کمی در مورد مطالعات فوتولومینسانس و حرارتی Cr^{3+} جفت شده با $ZnAl_2O_4$ ارائه شده است. از این‌رو تلاش‌های فراوانی برای گسترش نانو فسفرهای Cr^{3+} : $ZnAl_2O_4$ صورت گرفته است که می‌تواند برای کاربردهای فراوانی به خصوص در دیودهای انتشار نور سفید امیدوار کننده باشد [56].

۱-۶-۳. کاربردهای دیگر آلومینات روی

خواص فوق سبب شده که آلومینات روی کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف مانند تولید بیودیزل، پیل‌های سوختی، تصفیه آب، تصفیه هوا، حسگرهای رطوبت، روان‌کننده، ساخت وسایل اپتوالکترونیک نظیر نمایشگرهای صفحه تخت، دیودهای نشر نور، دیودهای لیزری، آشکارسازهای نوری، سلول‌های خورشیدی و غیره داشته باشد. برخی از این کاربردها به اختصار توضیح داده شده است.

۱-۶-۳-۱. تولید بیودیزل

به علت آلودگی محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی و همچنین پایان پذیر بودن منابع آن‌ها، نیاز به منابع جدید انرژی در جهان امروزی هر چه بیشتر حس می‌شود [57]. بیودیزل که به عنوان منوالکیل استرهای اسیدهای چرب تعریف می‌شود به عنوان یکی از سوخت‌های تجدید پذیر پاک، توجه بسیاری از تحقیقات را به خود جلب کرده است. استفاده از بیودیزل باعث کاهش انتشار دی‌اکسید کربن در محیط می‌شود. روش معمول برای تولید بیودیزل، واکنش

¹Doped

استری شدن روغن ترانس و الکل با کاتالیست های همگن است. از آن جا که استفاده از کاتالیست های همگن نیاز به مقادیر زیاد آب دارد و نیز با توجه به پسماندهای مایعی که پس از استفاده از این نوع کاتالیست ها باعث آلودگی زیست محیطی می شوند روش جدیدی به نام روش سبز توسعه یافته است که بر مبنای استفاده از کاتالیست های ناهمگن قرار دارد. در صنعت، پایداری کاتالیزگرهای ناهمگن بسیار حائز اهمیت است و در تولید بیودیزل به وسیله تبادلی استری از کاتالیزگرهای ناهمگن استفاده می شود، که در آن کاتالیزگر، نامحلول در متانول و روغن می باشد. از آن جهت که آلومینات روی دارای سطح مقطع وسیع و تخلخل می باشد و نیز کاتالیزورهای آلومینات روی بر خلاف بسیاری دیگر از کاتالیزورهای ناهمگن در فشار و دمای بالا پایدار هستند، این ویژگی ها باعث این شده که از آن در تبادلی استری برای تولید بیودیزل استفاده شود. این کاتالیزور در واکنش تبادلی استری روغن با متانول در یک فرآیند مداوم، پایداری و فعالیت خوبی از خود نشان داده است. علاوه بر این، برای تولید گلیسرین با کیفیت بالا، بدون نیاز به فرآیندهایی نظیر شست و شو و تقطیر، مورد استفاده قرار می گیرد [۵۸].

۱-۶-۳-۲. تصفیه هوا

نانو پوشش های تصفیه کننده هوا بر روی سطوح خارجی ساختمان ها و جاده ها به ویژه در نقاط پرتردد و دارای آلودگی قابل استفاده هستند. به کارگیری این پوشش ها یکی از راه های کاهش خسارت ناشی از آلودگی هوا، به ویژه کاهش درصد ترکیبات آلی فرار^۱ (VOCs) مانند تولوئن و... محسوب می گردد [۵۹]. هم اکنون این نوع پوشش ها به دو شکل پوشش های آلی و غیر آلی تولید می شوند. عامل تأثیرگذار مهم در عملکرد این دسته از پوشش های هوشمند، اکسیدهای فلزی نیمه هادی و فوتوکاتالیست هایی نظیر $ZnAl_2O_4$ ، TiO_2 و WO_3 می باشد که از میان آن ها استفاده از $ZnAl_2O_4$ به دلیل پایداری شیمیایی زیاد، سمیت کم و ارزان بودن برای تصفیه هوا به خصوص حذف ترکیبات آروماتیک سمی رایج است [۶۰]. اکسایش فوتوکاتالیستی، آلودگی هوا را تجزیه و برطرف می کند. به منظور واکنش پذیری بیشتر، عملکرد کاتالیزوری روتنیوم (Ru) پشتیبانی شده با اسپینل $ZnAl_2O_4$ جهت اکسایش کامل متان مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به جهت افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی، از نانو کاتالیزور $ZnAl_2O_4$ به همراه TiO_2 برای بهبود عملکرد تصفیه هوا استفاده شده است [۶۱].

۱-۶-۳-۳. تصفیه آب

ترکیبات نیمه رسانای بسیاری نظیر ZnO ، CdO ، Fe_2O_3 و غیره وجود دارد که به طور گسترده ای به عنوان فوتوکاتالیست هایی برای تخریب نوری آلودگی های آلی و غیرآلی آب مورد استفاده قرار گرفته اند. اخیراً استفاده از مواد نیمه رسانای مختلف جهت تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی در آب و هوا از قبیل رنگ ها (رنگدانه ها) [۶۲]، فنول ها [۶۳]، آفت کش ها [۶۴]، استون [۶۵] و غیره توجه فراوانی را به خود جلب کرده است. به عنوان یک سیستم اکسید اسپینلی، نانوکریستال های $ZnAl_2O_4$ به عنوان فوتوکاتالیست در تخریب تولوئن گازی استفاده می شوند [۶۶]. با افزودن مقدار مناسبی فلز نقره به آلومینات روی متخلخل با ساختار میله مانند و تشکیل نانو کاتالیزور $Ag/ZnAl_2O_4$ می توان فعالیت فوتوکاتالیستی آلومینات روی را تا حد قابل توجهی افزایش داد، زیرا این کاتالیزور جذب نوری بالایی در ناحیه فرابنفش (UV) ایجاد کرده و با افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی در تخریب تولوئن مؤثر خواهد بود [۶۷]. همان طور که

¹Volatile Organic Compounds

می‌دانیم مساحت سطح بالای نانو ذرات برای اهداف کاتالیستی و فوتوکاتالیستی اهمیت زیادی دارد. اخیراً از $ZnAl_2O_4$ جفت شده با ZnO برای بالا بردن خاصیت فوتوکاتالیستی و به منظور رنگ زدایی متیل اورانژ به عنوان یک ماده‌ی آلاینده از آب استفاده شده است [۶۸]. همچنین مطالعات و پژوهش‌های دیگری نیز در این زمینه انجام شده است که حذف آلاینده‌ای رنگی تحت عنوان RR141 توسط فوتوکاتالیزور متخلخل $ZnAl_2O_4$ نمونه‌ای از آن هاست. به این ترتیب که پس از قرار گرفتن به مدت ۱۸۰ دقیقه در معرض نور خورشید، کل رنگ از آب زدوده می‌شود [۶۹].

۱-۶-۳-۴. حسگرهای رطوبت

رطوبت یک پارامتر فیزیکی است که بر درجه‌ی خشکی در جو دلالت دارد و یک عامل بسیار مهم در صنایع غذایی، تکنولوژی، نساجی و مکان‌هایی مانند انبارهای ذخیره‌سازی، بیمارستان‌ها، موزه‌ها و غیره می‌باشد. بنابراین لازم است طراحی حسگرهای رطوبت به خوبی انجام شود. این حسگرها باید دارای مشخصه‌هایی نظیر حساسیت بالا، قابلیت پایداری و ثبات بالا، واکنش سریع، قابلیت بازیافت، پسماند کم و... باشند [۷۰]. مواد سنجش رطوبت عبارتند از: سرامیک‌ها کامپوزیت‌ها و پلیمرها که هر کدام محاسن خاص و شرایط استفاده مخصوص به خود را دارند. در سال‌های اخیر مواد سرامیکی به علت حساسیت بالا و بی‌اثری شیمیایی توجه زیادی را جهت استفاده برای حسگرها مخصوصاً حسگرهای رطوبت به خود جلب کرده‌اند. حسگرهای سرامیکی متخلخل نسبت به حسگرهای فیلم مانند، حساسیت بالاتری به رطوبت نشان می‌دهند که این شاید به دلیل ظرفیت بزرگتر آن‌ها نسبت به جذب آب باشد. از میان مواد موجود، اکسیدهای فلزی با ساختار اسپینل اغلب استفاده می‌شوند به عنوان سیستم‌هایی با قابلیت تولید مجدد (تجدید پذیر)، حساسیت بالا و زمان واکنش کوتاه. سرامیک‌های اکسید فلزی نظیر TiO_2 [۷۱]، ZnO [۷۲]، Al_2O_3 [۷۳] و غیره تاکنون بخاطر ویژگی جذب آب عالی‌شان برای ساخت حسگرهای رطوبتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این میان، نانوساختارهای میله مانند متخلخل آلومینات روی ($ZnAl_2O_4$) علاوه بر داشتن ویژگی‌های مذکور به سبب داشتن مساحت سطح بزرگ $93/2 \text{ m}^2/\text{g}$ و توزیع اندازه‌ی نسبتاً باریک می‌توانند برای این هدف استفاده شوند [۷۴]. به عنوان مثال از آلومینات روی به عنوان ماده‌ی زمینه در نانوکامپوزیت $(Sr \text{ II})/ZnAl_2O_4$ برای سنجش رطوبت استفاده شده است [۷۵].

۱-۶-۳-۵. روان کننده

نزدیک به یک سوم انرژی در جهان به خاطر اصطکاک و سایش بیش از حد قطعات سازنده دستگاه‌ها مصرف می‌شود که باید به طریقی جایگزین شود. بنابراین نیاز مبرمی برای کاهش اصطکاک و سایش وجود دارد. بهبود عملکرد روان کننده از روغن روان کننده یک راه حل عالی برای حل این مشکل است. در سال‌های اخیر نانو ذرات به عنوان مواد افزودنی روان کننده با توجه به خواص منحصر به فردشان از قبیل قابلیت‌های ضد سایش به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بنابراین کیفیت بالای مواد افزودنی روان کننده امکان صرفه جویی بیشتر در انرژی را ممکن می‌سازد و هزینه‌های نگهداری و تعمیر را پایین می‌آورد [۷۶]. نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ به دلیل پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، آب‌گریزی و سطح اسیدیته کم برای استفاده‌های ضد سایش بسیار مهم است. هم‌چنین نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ دارای توزیع

¹Reactive Red

اندازه باریک و پراکندگی خوبی در روغن روان کننده هستند، بنابراین به عنوان مواد افزودنی روان کننده، خواص ضد سایش و ضد اصطکاک خوبی از خود نشان داده اند [۷۷].

۱-۶-۴. روش های تهیه آلومینات روی

روش های متعددی برای تولید نانو ذرات اسپینلی آلومینات وجود دارد که از میان آن ها متداول ترین روش های شیمیایی به کار گرفته شده برای تهیه نانو ذرات آلومینات روی عبارتند از: واکنش های حالت جامد^۱، روش هم رسوبی^۲، روش سل-ژل^۳، روش میکرو ویو^۴، روش میکرو امولسیون^۵، روش احتراقی^۶، روش هیدروترمال^۷ و غیره [۷۸ و ۷۹]. به دلیل این که در این پژوهش از روش هیدروترمال استفاده شده است در ادامه تنها به بررسی این روش می پردازیم.

۱-۶-۴-۱. روش هیدروترمال

هیدروترمال اساساً ریشه‌ی ژئوفیزیکی دارد. تعریف کلمه هیدروترمال تحت تغییراتی از عبارت اصلی یونانی کلمه «هیدروز» به معنای آب و کلمه «ترموز» به معنای گرما حاصل شده است. این عبارت برای اولین بار توسط زمین شناس انگلیسی به نام مورچیسون^۸ (۱۷۹۲-۱۸۷۱ میلادی) برای شرح عملکرد آب در فشار و دمای بالا در اعمال تغییرات روی پوسته زمین و تشکیل صخره ها به کار رفته است.

اخیراً یوشیمورا^۹ و بیراپا^{۱۰} فرآیند هیدروترمال را به صورت تمام واکنش شیمیایی غیرهمگن در حضور حلال (خواه آبی باشد یا غیر آبی) و دمای بالاتر از دمای اتاق و فشار بزرگتر از یک اتمسفر در یک سیستم بسته تعریف کرده اند [۸۰]. ولی معمولاً واکنش های غیرهمگن در حضور حلال های غیرآبی را روش سولووترمال می نامند. کلمه هیدروترمال عمدتاً به هر نوع واکنش ناهمگن در حضور حلال آبی در دماهایی بالاتر از دمای بحرانی و در نتیجه در فشارهای بالا اطلاق می شود؛ به عبارت دیگر، هیدروترمال فرآیندی است که با واکنش های ناهمگن در محیط های آبی و دماهای بیشتر از دمای اتاق و فشار بالای یک اتمسفر برای تهیه سرامیک ها، تک بلورهای توده و ذرات ریز یا نانو ذرات به کار گرفته می شود. این روش بر پایه‌ی حرارت دادن نمک های فلزی، اکسیدها، هیدروکسیدها یا پودرهای فلزی در محلول یا سوسپانسیون (در آب) در دما و فشاری بالاتر از نقطه‌ی جوش مایع بنا شده است. این فرآیند را در سه مرحله می توان خلاصه کرد: در مرحله نخست مواد اولیه (نمک های فلزی، اکسید، پودر فلزی) در اتوکلاو قرار گرفته و به شکل محلول در می آید. در دومین مرحله واکنش شیمیایی یا فرآیندهای تجزیه در شرایط هیدروترمال اتفاق می افتد. در آخرین مرحله وقتی که بیشترین حد اشباع حاصل شد، حالت جدیدی از ترکیبات شروع به شکل گیری می کنند. مهم ترین برتری روش هیدروترمال، تهیه یک مرحله ای، گوناگونی و انعطاف پذیری این روش است. این روش با محیط زیست بسیار

¹Solid-state Reactions

²Co-precipitation Method

³Sol-Gel Method

⁴Microwave Method

⁵Microemulsion Method

⁶Combustion Method

⁷Hydrothermal Method

⁸Murchison

⁹Yoshimura

¹⁰Byrappa

سازگار است، چون در محیطی کاملاً بسته در دماهای کمتر از سایر روش ها اتفاق می افتد. افزون بر این، کمتر بودن دمای واکنش باعث کنترل بهتر استوکیومتری، به هم چسبیدگی کمتر ذرات و رشد بلوری می گردد. بر اساس مشاهدات به دست آمده، روش هیدروترمال، برای تولید پودرهای خیلی ریز با خلوص و کیفیت بالا، استوکیومتری کنترل شده، توزیع اندازه ذرات باریک، مورفولوژی کنترل شده، هم شکل بودن، نقایص کمتر ذرات فشرده، بلورینگی و تکرار پذیری بالا، کنترل میکرو ساختار و واکنش پذیری و قابلیت تراکم بالا روش ایده آلی است. علاوه بر آن چه گفته شد، فرآیند هیدروترمال برای تولید مواد پیشرفته‌ی فناوری نانو از قبیل تولید نانو فلزات، نانو اکسیدهای فلزی پیشرفته، نانو ذرات سولفید فلزی، نانو مواد کربنی، نانو لوله ها (تک دیواره و چند دیواره) نیز مورد استفاده قرار گرفته اند. به این ترتیب، روش هیدروترمال، یکی از با ارزش ترین شیوه‌های ساخت نانو ذرات در سال های اخیر به شمار می آید [۸۱ و ۸۲].

فصل دوم

نانو ابزارها و روش‌های آنالیز و مشخصه‌یابی

۲-۱. مقدمه

تکنیک های آنالیز مواد فراوان و بسیار متنوع اند. هم اکنون بیش از ۵۰ روش مختلف وجود دارند که برای تعیین عناصر تشکیل دهنده مواد، ساختار کریستالی، ترکیب شیمیایی، اندازه، جنس و نوع فازها و ریزساختارهای مواد مورد استفاده قرار می گیرند. اگرچه روش های مختلفی برای طبقه بندی این تکنیک ها ارائه شده است، ولی دسته بندی آنها بر اساس ماهیت شناسایی و آنالیز، ساده و کاربردی تر است. بنابراین به معرفی این روش ها در سه گروه پرداخته می شود که این سه گروه عبارتند از: روش های میکروسکوپی، روش های بر اساس پراش و روش های طیف سنجی. در ادامه، برخی از تکنیک های شناسایی که در این پایان نامه استفاده شده اند مورد بررسی قرار می گیرند.

۲-۲. روش های میکروسکوپی

میکروسکوپ های الکترونی به خاطر محدودیت میکروسکوپ های نوری توسعه پیدا کرده اند. میکروسکوپ های نوری، تصویری از جسم با قدرت تفکیک $0.2\mu\text{m}$ می سازند. البته امکان بزرگ کردن تصویر تا ۱۴۰۰ برابر وجود دارد. واضح است با چنین بزرگ نمایی و قدرت تفکیکی نمی توان ساختارهای نانو متری را مشاهده کرد. در این حالت بهتر است از میکروسکوپ های الکترونی استفاده شود. از آنجا که انرژی الکترون ها بسیار بیشتر از فوتون های نور مرئی است و طول موج بسیار کوچکتری نیز دارند، بنابراین می توان به بزرگ نمایی های بسیار بالاتر با قدرت تفکیک بیشتر دست یافت.

دو نوع متداول این میکروسکوپ های الکترونی عبارتند از:

۱. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱

۲. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۲

۲-۲-۱. میکروسکوپ الکترونی روبشی

این میکروسکوپ، یکی از روش های تولید تصاویر به وسیله ی روبش یک پرتو الکترونی روی سطح نمونه است. با این روش تصاویر سه بعدی از سطح نمونه به دست می آید. اصول عملکرد SEM بر سه اصل استوار است:

۱- برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه

۲- امکان تولید و کنترل مشخصه های پرتوی الکترونی روبشگر در میدان های الکتریکی و مغناطیسی

۳- امکان آشکارسازی پرتوهای ساطع شده از سوی نمونه در اثر برهم کنش آن با پرتوی الکترونی ورودی

^۱Scanning Electron Microscopy

^۲Transmission Electron Microscopy

در SEM، نمونه با پرتو الکترونی باریکی به قطر ۱۰۰ آنگستروم بمباران می‌شود. در اثر برخورد پرتوهای الکترونی به نمونه، الکترون‌های ماده برانگیخته می‌شوند و در هنگام بازگشت به مدار اصلی خود به شکل پرتو الکترونی از سطح نمونه منتشر شده و توسط یک آشکار ساز جمع‌آوری و آنالیز می‌شوند. این پرتوهای برگشتی از نمونه، برای مشخصه‌یابی خواص مختلفی از ماده از قبیل: ترکیب شیمیایی، پستی و بلندی سطح، کریستالوگرافی، خواص الکتریکی و مغناطیسی و... به کار می‌روند. در SEM درخشندگی و وضوح هر نقطه از تصویر، بستگی به شدت (تعداد) الکترون‌های بازگشتی از سطح نمونه دارد که آن نیز شدیداً وابسته به کیفیت موضعی سطح است. بدین ترتیب می‌توان معیاری از پستی و بلندی سطح به دست آورد. در تصاویر به دست آمده، نقاط روشن نشان‌دهنده‌ی سطح برجسته و نقاط تیره تر تصویر، نشان‌دهنده‌ی سوراخ‌ها و فرو رفتگی‌های سطحی است. سطوحی که با میکروسکوپ الکترونی SEM بررسی می‌شوند باید رسانا باشند، زیرا اگر عایق باشد، در اثر برخورد الکترون‌ها سطح باردار شده و مسیر حرکت الکترون‌های برگشتی را تغییر خواهند داد و در نتیجه تصویر واضحی از سطح نمونه به دست نخواهد آمد. برای رفع این مشکل معمولاً یک لایه نازک طلا یا گرافیت روی سطوح نارسانا رسوب می‌دهند تا سطح رسانا شود. هم‌چنین نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا مانند آب، محلول‌های پاک‌کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقی مانده باشند [۸۳]. ستون حرکت الکترون‌ها و نیز محفظه‌ی نگه‌دارنده‌ی نمونه در SEM باید تحت خلأ بسیار بالایی باشد، زیرا مولکول‌های گاز باقی مانده در محیط باعث پراکنده شدن پرتوهای الکترونی می‌شوند که در نتیجه الکترون‌ها در سرعت‌های مختلفی حرکت کرده و عیب‌رنگی در تصویر به وجود می‌آید. هم‌چنین خلأ پایین منجر به تسریع اکسیداسیون رشته‌ی تنگستنی، تخلیه‌ی الکتریکی و آلودگی نمونه می‌شود. انجام مطالعات میکروسکوپی با SEM مزایای بسیاری چون عمق میدان بالا، بزرگ‌نمایی و حد تفکیک زیاد، متنوع بودن نتایج، دستیابی به تصاویر سه بعدی و... را به همراه دارد که باعث شده کاربردهای گسترده‌ای در علوم مختلف داشته باشد.

محدودیت‌های این دستگاه عبارتند از:

- ۱- کیفیت تصویر سطوح تخت، نظیر نمونه‌هایی که پولیش و حکاکی متالوگرافی شده‌اند، معمولاً در بزرگ‌نمایی کمتر از ۳۰۰ تا ۴۰۰ برابر، به خوبی میکروسکوپ نوری نیست.
- ۲- قدرت تفکیک حکاکی بسیار بهتر از میکروسکوپ نوری است، ولی پایین‌تر از میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ عبوری روبشی است.

دستگاه SEM استفاده شده در این تحقیق مدل Mira 3 LMU ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک می‌باشد که نمایی از آن در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل ۲-۱. میکروسکوپ الکترونی روبشی.

۲-۲-۲. میکروسکوپ الکترونی عبوری

این میکروسکوپ، ابزاری ویژه در مشخص نمودن ساختار و مورفولوژی مواد محسوب می‌شود که مطالعات ریز ساختاری مواد با قدرت تفکیک بالا و بزرگ‌نمایی خیلی زیاد را امکان‌پذیر می‌سازد. علاوه بر این، از این میکروسکوپ جهت مطالعات ساختارهای بلور، تقارن، جهت گیری و نقایص بلوری می‌توان استفاده نمود. تعیین خصوصیات ریز ساختاری فلزها، سرامیک‌ها، مواد معدنی، پلیمرها و مواد بیولوژیکی در بزرگ‌نمایی بسیار زیاد و همچنین شناسایی (ترکیب شیمیایی و ساختاری بلوری)، فازهای غیر آلی، رسوب‌ها و آلودگی‌ها از مهم‌ترین کاربردهای این نوع میکروسکوپ می‌باشد. این موارد سبب شده است که TEM امروزه به یک ابزار مهم در بسیاری از تحقیقات پیشرفته‌ی فیزیک، شیمی، بلور شناسی، علم مواد و زیست‌شناسی شناخته شود. اصول ساختمان این میکروسکوپ مشابه میکروسکوپ نوری است اما پرتوهای مورد استفاده به جای فوتون‌ها، از الکترون‌ها که طول موج شان در حد آنگستروم است تشکیل شده‌اند. تولید الکترون از طریق گرم نمودن فیلامان تنگستن صورت می‌گیرد. این الکترون‌ها به وسیله اختلاف پتانسیلی تا ۱۲۰ کیلو ولت شتاب می‌گیرند. دسته پرتو الکترونی توسط دو کندانسور الکترومغناطیسی کانونی می‌شود. تصویر بر روی یک پرده فلورسنت تشکیل شده و با یک ذره بین دو چشمی تنظیم می‌گردد. این تصویر بر روی صفحات عکاسی که در زیر پرده فلورسنت قرار دارند و یا مونیتهورهای دستگاه ثبت می‌شود.

استفاده‌های عمومی که از میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌شود عبارتند از:

- تصویر گرفتن از ریز ساختار با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ برابر و جزئیات ساختاری با قدرت تفکیک کمتر از ۱ nm

۱

- آنالیز عنصری کیفی و کمی اجزایی به کوچکی ۳۰ nm

- تعیین ساختار و جهت بلوری اجزایی به کوچکی ۳۰ nm

- تهیه‌ی تصویر صفحات بلوری با فاصله کمتر از ۱ nm

محدودیت‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری عبارتند از:

- نمونه‌سازی خسته‌کننده است و ممکن است دستیابی به یک روش مناسب، هفته‌ها طول بکشد.

- قدرت تفکیک تصویر حدود ۰/۲ nm است.

• حداقل اندازه‌ی ناحیه‌ی آنالیز شده قطر 30 nm دارد. حد حساسیت تقریباً $0/5$ تا 1 درصد وزنی است. صحت آنالیز کمی به طور نسبی حدود 5 تا 15 درصد است. در میکروسکوپ‌های متداول، آنالیز کمی معمولاً فقط برای عناصر با عدد اتمی کمتر از 11 امکان‌پذیر است. بعضی دستگاه‌ها حتی به صورت کیفی هم فقط عناصری با عدد اتمی بزرگتر از 11 را می‌توانند آنالیز کنند. در عین حال، آشکارسازهای بدون پنجره یا آشکارسازهای با پنجره‌های بسیار نازک از فرموار¹ یا پلیمرهای دیگر وجود دارند که محدوده‌ی آنالیزی را تا عنصر بور گسترش می‌دهند.

• حداقل ناحیه‌ی آنالیز شده در حدود 30 nm قطر دارد. شناسایی ساختار بلوری به فازها و ترکیباتی محدود می‌شود که در جدول‌های پراش پودری ذکر شده اند (تقریباً 40000 فاز و ترکیب). تعیین رابطه‌ی جهتی بین دو فاز مجاور فقط وقتی امکان دارد که بتوان ساختار بلوری فاز را تعیین نمود. تعیین کامل گروه‌های نقطه‌ای و فضایی فقط با استفاده از تکنیک‌های خاص میکرو پراش، امکان‌پذیر است. در شکل (۲-۲) می‌توان نمایی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری را مشاهده کرد. دستگاه TEM مورد استفاده در این تحقیق مدل EM10C-100KV ساخت شرکت Zeiss آلمانی- باشد.



شکل ۲-۲. دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری.

۳-۲. روش‌های بر اساس پراش

پراش یکی از خصوصیات تابش الکترومغناطیس است که باعث می‌شود تابش الکترومغناطیس در حین عبور از یک روزنه و یا لبه منحرف شود. با کاهش ابعاد روزنه به سمت طول موج اشعه الکترومغناطیس، اثرات پراش اشعه بیشتر خواهد شد. با استفاده از پراش اشعه ایکس، الکترون‌ها و یا نوترون‌ها و اثر برخورد آن‌ها با ماده می‌توان ابعاد کریستالی مواد را اندازه‌گیری کرد. الکترون‌ها و نوترون‌ها نیز خواص موجی دارند که طول موج آن‌ها بستگی دارد. علاوه بر این هر کدام از این روش‌ها خصوصیات متفاوتی دارند مثلاً عمق نفوذ نوترون از اشعه ایکس بیشتر و اشعه ایکس از الکترون بیشتر است.

¹Formvar

۲-۳-۱. پراش اشعه ایکس^۱

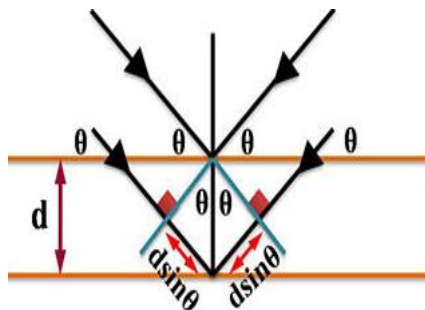
پراش (تفرق) اشعه‌ی ایکس یا به اختصار XRD روشی برای مطالعه‌ی ساختار مواد بلوری است که در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط لاهه کشف شد و توسط ویلیام هنری براگ و ویلیام لورنس براگ جهت بررسی ساختار کریستال‌ها به کار گرفته شد.

ناحیه پرتو X در طیف امواج الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و پرتو فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار کریستالی از جمله ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین فاز و اندازه کریستال‌ها، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر به دست آورد.

در روش پراش اشعه ایکس معمولاً از پرتوهای تک فام با انرژی مشخص استفاده می‌شود. با برخورد این پرتو به جسم کریستالی، مطابق قانون براگ [۸۴]، پراکندگی اتفاق می‌افتد. قانون براگ گویای این مطلب است که تقویت بازتابش شده از سطح کریستالی زمانی حاصل می‌شود که اختلاف دو مسیر برای دو تابش نورانی برابر مضرب کاملی از طول موج باشد:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (۱-۲)$$

در این رابطه همان‌طور که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است، d فاصله سطوح کریستال، λ طول موج اشعه، θ زاویه پراکندگی و n یک عدد صحیح است که معمولاً مقدار $n=1$ را دارد.



شکل ۲-۳. بازتاب باریکه پرتو ایکس که تحت زاویه θ بر دو صفحه موازی به فاصله d از هم فرود آمده است.

هر صفحه‌ی بلور شناختی، سه مشخصه‌ی h ، k و l دارد که برای یک بلور مکعبی، آن‌ها نسبت‌های نقاطی هستند که محل برخورد صفحات با محورهای مختصات کارتزین می‌باشند. برای یک بلور مکعبی با ثابت شبکه a ، فاصله‌ی d بین صفحات موازی با مشخصه‌ی hkl شکل ساده‌ی زیر را دارد:

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad (۲-۲)$$

^۱X-ray diffraction

^۲Bragg

بنابراین صفحات با مشخصه‌های بزرگتر، زاویه‌ی پراش (θ) بزرگتری دارند. دامنه‌ی خطوط پرتوی ایکس از صفحات بلور شناختی مختلف نیز به این مشخصه‌های hkl بستگی دارد و البته بعضی صفحات دامنه‌ی صفر دارند؛ این دامنه‌های نسبی به تشخیص نوع ساختار کمک می‌کنند. به عنوان مثال، برای یک شبکه تک اتمی مرکز حجمی، تنها صفحاتی قله‌های پراش قابل مشاهده تولید می‌کنند که برای آن‌ها $h+k+l = n$ یک عدد صحیح زوج است و برای یک شبکه مکعبی مرکز سطحی، تنها خطوط پراش قابل مشاهده آن‌هایی هستند که یا همه‌ی مشخصه‌هایشان زوج و یا همه‌ی آن‌ها فرد باشند. علاوه بر آنالیز مواد می‌توان از این تکنیک برای تعیین اندازه دانه‌های مواد نانو ساختار و همچنین تنش‌های پسماند در جسم استفاده کرد. می‌دانیم که پهنای پیک‌های پرتوی ایکس با اندازه کریستال‌ها ارتباط دارد. این ارتباط توسط معادله شرر^۱ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$D = k\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (3-2)$$

که λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه براگ، D اندازه دانه‌های کریستال، β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع^۲ (FWHM) و K مشخصه پرتو است [۸۵]. در شناسایی نانو ذرات، اگر اندازه ذرات در محدوده دانه‌های کریستالی باشد، آنگاه روش XRD برای تخمین اندازه ذرات قابل استفاده است.

XRD تکنیکی کم هزینه و پر کاربرد می‌باشد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلأ می‌باشد که باعث کاهش هزینه‌ی ساخت می‌شود و آن را در جایگاهی برتر نسبت به تکنیک‌های الکترونی قرار می‌دهد. همچنین تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب می‌باشد و نیاز به آماده‌سازی سخت و مشکل ندارد. از معایب XRD می‌توان به رزولوشن و تفکیک پایین و شدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی اشاره نمود. در این تحقیق از دستگاه XRD مدل X'Pert Pro، ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند استفاده شد (شکل ۲-۴). طول موج پرتو ایکس $1/\lambda 405$ آنگستروم می‌باشد. الگوی پراش نمونه‌ها در محدوده‌ی 2θ از 0° تا 80° درجه ثبت شده است. نمونه‌ها روی یک صفحه‌ی تخت فلزی درون محفظه‌ی دستگاه XRD قرار می‌گیرند. با شروع آزمایش، اشعه‌ی ایکس به نمونه‌ها می‌تابد، همزمان آشکار ساز شروع به حرکت می‌کند و در زوایای مختلف نسبت به سطح نمونه قرار می‌گیرد تا شدت پرتوهای پراش یافته در هر زاویه را ثبت کند.

¹Scherrer

²Full Width at half maximum



شکل ۲-۴. دستگاه XRD .

۲-۴. روش های طیف سنجی

استفاده از جذب، نشر و یا پراش امواج الکترومغناطیس تو سطر اتم‌ها و یا مولکول‌ها را طیف سنجی گویند. در این بخش برخی از این روش‌ها به اختصار توضیح داده شده‌اند.

۲-۴-۱. طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

طیف سنجی مادون قرمز به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی می‌باشد که عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک‌های ماکزیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. در این روش از یک پرتو نور مادون قرمز استفاده می‌شود. معمولاً پرتو نور متمرکز نیست ولی امکان تمرکز تا قطرهای حدود $20\ \mu\text{m}$ وجود دارد. در اثر برخورد نور به جسم، بخشی از فوتون‌ها منعکس می‌شوند. در صورتی که جسم شفاف یا فیلم نازک باشد، این نور از داخل جسم عبور می‌کند. به هر حال، شدت فوتون‌های برگشتی یا عبوری، از شدت نور ارسالی کمتر است. به دلیل این که طول موج‌هایی که در آن‌ها جذب فوتون اتفاق افتاده است همسان با طول موج ارتعاشی باندهای شیمیایی است، بنابراین از روی نسبت شدت نور ورودی به انعکاسی (I/I_0) می‌توان نوع باند و گروه‌های اتمی را که در ارتعاش هستند، تشخیص داد. طیف مادون قرمز در حقیقت منحنی نسبت شدت نور (I/I_0) بر حسب فرکانس است. طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، اعم از آلی یا معدنی، فرکانس‌های متفاوتی از اشعه‌ی الکترومغناطیس را در ناحیه‌ی مادون قرمز جذب می‌کنند. از طیف مادون قرمز می‌توان همانند اثر انگشت در انسان، برای شناسایی مولکول‌ها استفاده کرد. هم چنین این طیف اطلاعاتی را در مورد ساختمان شیمیایی یک مولکول در اختیار ما قرار می‌دهد. برای شناسایی کیفی یک نمونه‌ی مجهول، نوع گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن، طیف مادون قرمز نمونه را رسم

¹Fourier Transform Infrared Spectroscopy

نموده و با مراجعه به جداول مربوطه که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و اجسام را نشان می‌دهند، طول موج یا عدد موج گروه‌ها و پیوندها را شناسایی می‌کنند [۸۶]. حدود ۹۵٪ کاربرد این دستگاه کیفی بوده که از روی محل پیک صورت می‌گیرد. همچنین قابلیت شناسایی و جداسازی مخلوط ایزومرهای نظیر ارتو، متا و پارا را دارا می‌باشد. برای اندازه‌گیری کمی در این دستگاه از سطح زیر پیک استفاده شده که متناسب با غلظت نمونه می‌باشد. در آزمایشگاه‌ها دو نوع دستگاه طیف سنج وجود دارد؛ دستگاه‌های تفکیکی (پراکندگی) و تبدیل فوریه (FT). هر دو دستگاه، طیف‌های ترکیبات را در محدوده‌ی 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} فراهم می‌کند. ویژگی FT-IR این است که تمام طول موج‌های ناحیه طیفی مورد نظر در یک زمان به نمونه تابیده می‌شود. در حالی که در روش‌های پاشنده تنها بخش کوچکی از طول موج‌ها در یک زمان به نمونه می‌رسند. بنابراین سرعت قدرت تفکیک و نسبت سیگنال به نویز در روش تبدیل فوریه برتری قابل ملاحظه‌ای نسبت به روش معمولی IR دارد. در این تحقیق از دستگاه طیف سنج NICOLT 320 استفاده شده است. در شکل (۲-۵) تصویر دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز مورد استفاده در این تحقیق مشاهده می‌شود.



شکل ۲-۵. دستگاه طیف سنج مادون قرمز.

۲-۴-۲. طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV)

جذب^۱ فرآیندی است که در آن یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانس‌های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب نموده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می‌کند. وقتی تابش مداومی از یک ماده شفاف عبور می‌کند مقداری از پرتو جذب و بخشی نیز عبور می‌کند. اگر پرتو عبوری، از یک منشور عبور داده شود طیفی را ایجاد می‌کند که فواصلی بین آن‌ها قرار دارد. در اثر جذب انرژی، اتم‌ها یا مولکول‌ها از یک حالت انرژی کم (حالت پایه) به یک حالت انرژی برانگیخته منتقل می‌شوند. چنین فرآیندی کوانتومی است و مقدار انرژی پرتو جذب شده کاملاً معادل اختلاف انرژی بین حالت برانگیخته و حالت پایه است. علت جذب انرژی توسط اتم‌ها، انتقالات بین ترازهای الکترونی است. به طور کلی دو نوع الکترون مسئول جذب فرابنفش - مرئی در مولکول‌های آلی هستند. الکترون‌های پیوندی که مستقیم در تشکیل پیوند شرکت دارند و بنابراین با بیش از یک اتم همراهند و الکترون‌های خارجی غیر پیوندی که تا حد زیادی حول اتم‌هایی مانند اکسیژن، هالوژن، گوگرد و نیتروژن مستقرند. در طیف سنجی فرابنفش - مرئی طول موج‌هایی از ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانو متر به یک ماده تابیده می‌شود. در جایی که این ماده جذب داشته باشد یک پیک مشاهده می‌شود. هر چه غلظت ماده بیشتر باشد پیک جذبی بزرگتر خواهد بود. از روی پیک جذبی به نوع ماده و فاصله بین ترازها پی می‌برند. در این

^۱Ultra Violet-visible

تحقیق برای طیف سنجی فرابنفش - مرئی از دستگاه طیف سنج مدل Shimadzu استفاده شده است که در شکل (۲-۶) تصویری از این دستگاه را مشاهده می‌کنید.

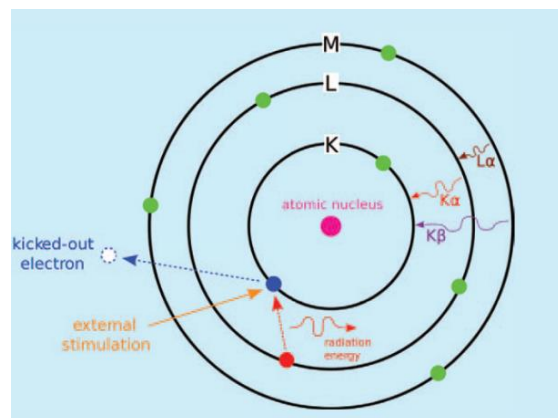


شکل ۲-۶. دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی.

۲-۴-۳. طیف سنجی توزیع انرژی اشعه ایکس^۱ (EDX)

تکنیک EDX که گاهی اوقات به آن EDS یا EDAX هم می‌گویند روشی برای مشخص کردن ترکیب عنصری یک نمونه یا بخشی از یک نمونه است. EDX به تنهایی به کار نمی‌رود بلکه سیستمی است که به همراه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM بوده و در حقیقت بخشی از این میکروسکوپ به شمار می‌رود. در این روش، سطح نمونه توسط پرتو الکترونی بمباران می‌شود. در اثر برخورد الکترون‌ها به نمونه، برخی از الکترون‌های اتم از جای خودشان خارج می‌شوند. برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون‌های ترازهای بالاتر به محل خالی ایجاد شده مهاجرت کرده، جای خالی را پر می‌کند. برای انجام این عمل، الکترون‌های ترازهای بالاتر که دارای انرژی بیشتری هستند باید بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی تراز جدید رسیده، پایدار شوند که در این حالت، انرژی به صورت پرتو X منتشر می‌شود. مقدار انرژی آزاد شده به ترازهایی که الکترون از آن جدا شده و یا به آن مهاجرت کرده بستگی دارد. از طرفی، اتم‌های هر عنصر در حین انتقال از تراز به تراز دیگر، پرتو X (با مقدار انرژی منحصر به فرد) از خودشان ساطع می‌کنند. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده در حین بمباران الکترونی یک نمونه می‌توان نوع اتم موجود در آن را مشخص نمود که نتایج آن به صورت یک طیف EDX نشان داده می‌شود. نکته دارای اهمیت در خصوص طیف EDX، تفاوت در نوع پرتو X آزاد شده است. به طور مثال، اگر الکترون از تراز L به تراز K مهاجرت کند به پیک پرتو X آزاد شده، پیک ka و به پیک ناشی از رفتن الکترون از تراز M به تراز K پیک $k\beta$ می‌گویند. همچنین ممکن است الکترون از تراز M به تراز L برود که در این صورت به پیک پرتو X آزاد شده، پیک La گفته می‌شود (شکل ۲-۷)

¹Energy-dispersive X-ray Spectroscopy



شکل ۲-۷. نمایش ترازهای متفاوت الکترونی.

استفاده از سیستم EDX در میکروسکوپ الکترونی روبشی، نیازمند نمونه با ضخامت زیاد است. لذا در این روش، پرتو الکترونی در قسمت وسیعی از ناحیه مورد نظر نفوذ کرده، مقدار متوسطی را به دست می‌دهد که برای شناسایی ساختارهای ریز مناسب نیست. همچنین سیستم EDX حضور عناصر با عدد اتمی کمتر از ۵ را نمی‌تواند تشخیص دهد [۸۷].

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱. مقدمه

در این تحقیق ابتدا نانوذرات $ZnAl_2O_4$ و سپس نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ به روش هیدروترمال تهیه شدند. مواد، تجهیزات آزمایشگاهی و دستگاه های مورد استفاده در این طرح پژوهشی به شرح ذیل می باشند:

۳-۱-۱. مواد

موادی که در این طرح پژوهشی مورد استفاده قرار گرفته اند عبارتند از:

۱- نیترات روی شش آبه با فرمول شیمیایی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

۲- نیترات آلومینیوم نه آبه با فرمول شیمیایی $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

۳- اوره

۴- ایزوپروپانول

۵- اتانول

۶- متانول

۷- سدیم هیدروکسید (NaOH)

۸- فولرن C_{60}

۹- پلی اتیلن گلیکول (MW=400)

۱۰- تولوئن

که این مواد از شرکت مرک خریداری شده اند.

۳-۱-۲. تجهیزات آزمایشگاهی

برای انجام آزمایش ها از ترازوی دیجیتالی (مدل Sartorius Te 64 ساخت آلمان با دقت $mg \ 0.1$) جهت توزین مواد خام، از دستگاه امواج فراصوتی یا آلتراسونیک (مدل parosonic 2600s ساخت شرکت پارس نهند ایران) به منظور حل شدن و ترکیب بهتر مواد با هم، هیتر - استیرر (مدل RH basic2IKA ساخت ژاپن) به منظور حرارت دادن مواد و همچنین استفاده از چرخش مغناطیسی برای نمونه ها، آون حرارتی (مدل D-91126 Schwabach FRG memmert ساخت آلمان) برای خشک کردن نمونه های تهیه شده، اتوکلاو $CC \ 50$ ، کوره الکتریکی (مدل Han young nux N1) برای پخت در جو هوا و فشار یک اتمسفر و دماهای 360 و 540 درجه سانتی گراد استفاده شد.

۳-۱-۳. دستگاه ها

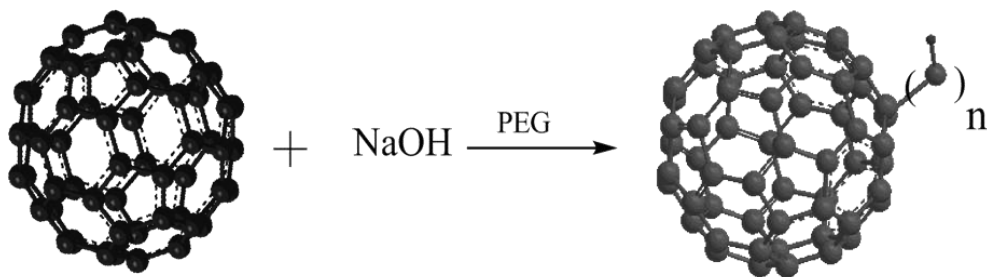
در این پژوهش، طیف های FT-IR با دستگاه اسپکتروفوتومتر نیکولت (NIKOLT 320)، هم چنین طیف های UV-Vis با استفاده از اسپکتروفوتومتر (مدل Shimadzu 1650 pc) دانشگاه لرستان ثبت شدند. برای تعیین فاز و اندازه گیری میانگین قطر ذرات از دستگاه XRD موجود در دانشگاه کاشان استفاده شد. برای تصاویر SEM از دستگاه موجود در دانشگاه لرستان و تصاویر TEM دستگاه شرکت دی پترونیک تهران استفاده گردید.

۲-۳. تهیه نمونه ها

در تهیه نانو کامپوزیت هیبرید فولرن - نانو ذرات آلومینات روی، ابتدا فولرن را با گروه های عاملی OH عامل دار کرده و فولرنول را تهیه نموده، سپس نانوذرات آلومینات روی و سرانجام نانوکامپوزیت هیبرید فولرن - آلومینات روی را تهیه می کنیم.

۱-۲-۳. عامل دار کردن فولرن توسط گروه های عاملی هیدروکسی (OH)

برای عامل دار کردن فولرن توسط گروه های عاملی هیدروکسی، ۰/۰۵ گرم فولرن (C₆₀) را در ۶۰ سی سی تولوئن حل کرده و تحت همزن مغناطیسی قرار می دهیم. رنگ این محلول ارغوانی است. در ظرف دیگری محلولی ۲۵ مولار از سدیم هیدروکسید (NaOH) تهیه می کنیم و ۲ سی سی از این محلول را به صورت آهسته و قطره قطره به محلول فولرن در حال استیرر می افزاییم. جهت تسریع، پایداری واکنش و جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات، ۱ سی سی پلی اتیلن گلیکول (PEG 400) را با ۱ سی سی آب مقطر مخلوط و به طور آهسته و قطره قطره به محلول اضافه می کنیم. در این مرحله، رنگ محلول از ارغوانی به سفید تغییر می کند. سپس محلول را به مدت ۴۸ ساعت در جو اکسیژن تحت استیرر قرار می دهیم. پس از ۴۸ ساعت، جهت تبخیر حلال های موجود، واکنش را به مدت ۹۶ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار می دهیم تا خشک شود و پودری قهوه ای رنگ به دست آید. ۱۶ میلی لیتر آب مقطر به این پودر اضافه می کنیم، به مدت ۶ ساعت تحت استیرر در جو اکسیژن و سپس به منظور خشک شدن به مدت ۴۸ ساعت تحت دمای ۴۰ °C قرار می دهیم. بعد از ۴۸ ساعت محلول کاملاً خشک شده است. به آن ۳۲ میلی لیتر آب دو بار تقطیر اضافه کرده و هم می زنیم، از کاغذ صافی عبور می دهیم، محلول ته ظرف را برداشته و به مدت ۴۸ ساعت تحت دمای ۴۰ °C خشک نموده، مقداری متانول به ماده می افزاییم و یک ساعت تحت استیرر قرار داده و سپس آن را از کاغذ صافی عبور می دهیم. رسوب های روی کاغذ صافی و ته ظرف را برداشته، ۳۲ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده و به مدت ۴۸ ساعت تحت دمای ۴۰ °C خشک می کنیم. ماده ی به دست آمده، فولرن عامل دار شده (فولرنول) می باشد. شمای آن را در شکل (۱-۳) مشاهده می کنید.



شکل ۱-۳. شمایی از عامل دار شدن فولرن توسط گروه های عاملی هیدروکسی.

۲-۲-۳. تهیه نانو ذرات آلومینات روی

برای تهیه نانو ذرات آلومینات روی (ZnAl₂O₄) به روش هیدروترمال ابتدا ۱/۱۹ گرم نیترات روی شش آبه با فرمول Zn(NO₃).6H₂O، ۳ گرم نیترات آلومینیوم نه آبه Al(NO₃).9H₂O و ۴/۸ گرم اوره (به عنوان سوخت) را در ۸۰

میلی لیتر از مخلوط آب و ایزوپروپانول حل می‌کنیم، تحت استیرر شدید قرار می‌دهیم تا یک محلول شفاف به دست آید. محلول را به اتوکلاو منتقل کرده و مجموعه‌ی اتوکلاو به همراه محلول درون آن را به مدت ۱۲ ساعت و در دمای 180°C داخل آن قرار می‌دهیم. به اتوکلاو اجازه می‌دهیم تا به طور طبیعی و در دمای محیط سرد شود. سپس محلول را از اتوکلاو خارج می‌کنیم، روی کاغذ صافی می‌ریزیم و با اتانول و آب دو بار تقطیر شست و شو می‌دهیم. پس از یک یا دو بار شست و شو دادن، ماده‌ی سفید رنگ ژل مانندی روی کاغذ صافی باقی می‌ماند که آن را برداشته و به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای 70°C خشک می‌کنیم. رسوب سفید رنگ به دست آمده، نانو ذرات ZnAl_2O_4 می‌باشد.

۳-۲-۳. تهیه نانو کامپوزیت هیبرید فولرن-آلومینات روی

برای تهیه نانو کامپوزیت $\text{C}_{60}\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$ به روش هیدروترمال ابتدا مقدار $0/01$ گرم فولرنول را به نیترات روی، نیترات آلومینیوم و اوره (با همان مقادیری که در قسمت قبل ذکر شد) اضافه می‌کنیم. این مواد را در 80 میلی لیتر مخلوط آب و ایزوپروپانول حل نموده و بقیه مراحل را نیز همانند آنچه در قسمت قبل بیان شد انجام می‌دهیم، با این تفاوت که این بار، ماده (رسوب) به دست آمده اندکی کدرتر و تقریباً خاکستری رنگ می‌باشد که بخاطر وجود فولرنول در آن است.

نانو کامپوزیت به دست آمده را به سه قسمت تقسیم کرده، دو قسمت آن را به منظور حذف ناخالصی تحت دماهای 360°C و 540°C هر یک به مدت ۴ ساعت در کوره پخت می‌دهیم.

فصل چهارم

آنالیز و نتیجه گیری

۴-۱. مقدمه

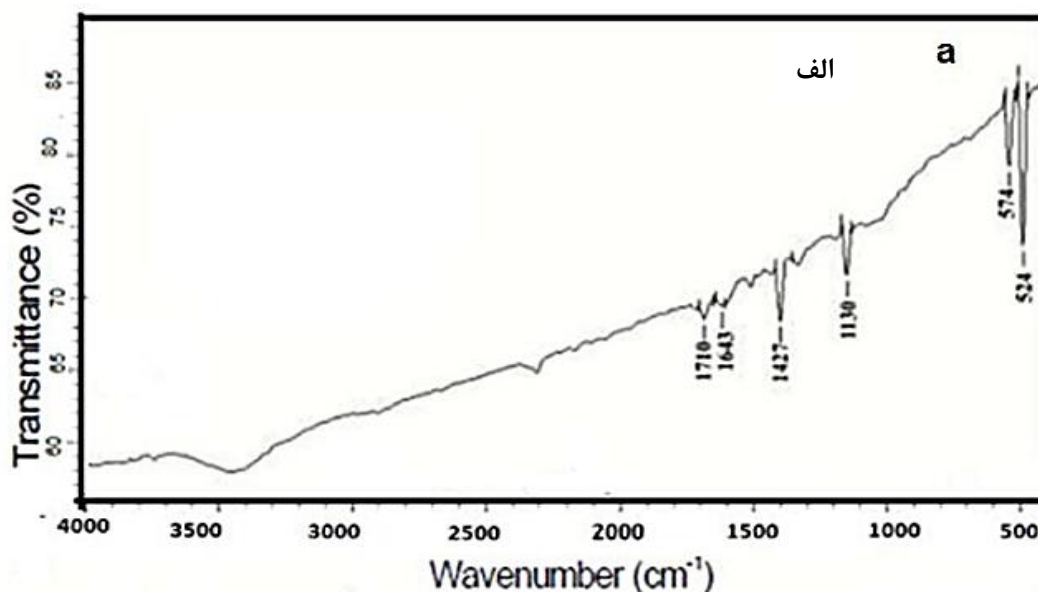
نانو ذرات آلومینات روی و همچنین نانو کامپوزیت فولرن - آلومینات روی به روش هیدروترمال تهیه شدند. مشخصه یابی نمونه‌ها با استفاده از روش‌های مختلفی انجام گرفت که در این فصل به بررسی آن‌ها می‌پردازیم.

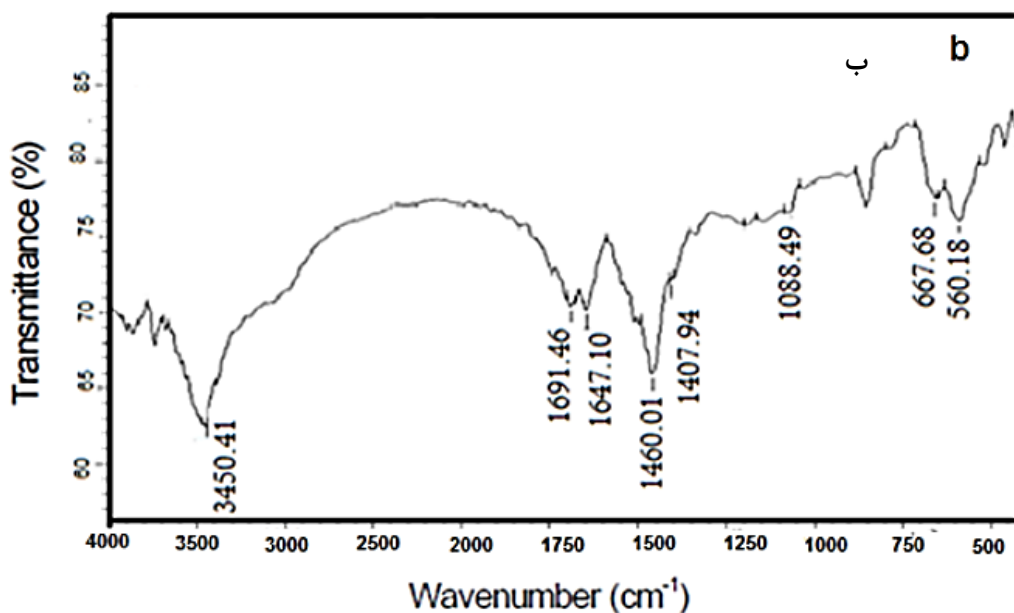
۴-۲. مشخصه یابی نمونه‌ها

مشخصه‌یابی نمونه‌ها با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس، طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی جذبی ماوراء بنفش - مرئی صورت گرفت. همچنین شکل و اندازه نمونه‌ها با استفاده از تصاویر SEM و TEM بررسی شد. با استفاده از آزمون تجزیه عنصری، عناصر موجود در نمونه‌ها شناسایی و معین شد، هم‌چنین توزیع مربوط به این عناصر در تصاویر مشخص شده‌اند.

۴-۲-۱. طیف سنجی مادون قرمز

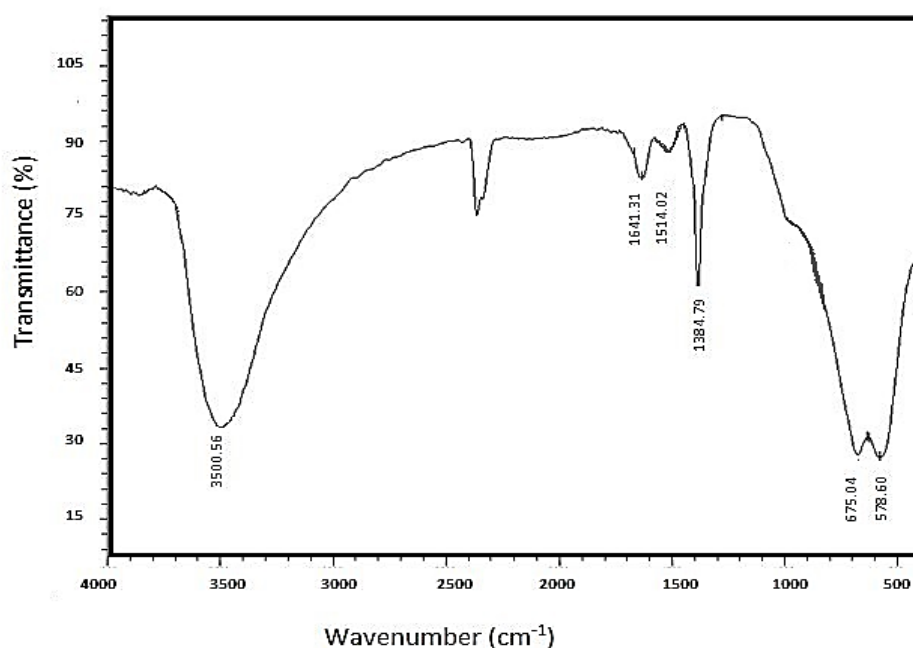
در شکل (۴-۱) طیف FT-IR مربوط به فولرن و فولرنول مشاهده می‌شود. شکل (۴-۱-الف) مربوط به فولرن است که در آن پیک‌های واقع در 524cm^{-1} و 574cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-C و پیک‌های واقع در 1427cm^{-1} و 1643cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C=C می‌باشند. پیک واقع در 1130cm^{-1} مربوط به C=O است که کشش فولرن با اکسیژن هوا می‌باشد. در شکل (۴-۱-ب) که مربوط به فولرنول است حضور گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح فولرن تأیید می‌شود. وقتی فولرنول سنتز می‌شود پیک‌های موجود در فولرن به علت رزونانسی که این مولکول دارد، در فولرنول مقداری جا به جا می‌شود. بنابراین پیک‌های موجود در 516cm^{-1} و 613cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-C، پیک‌های واقع در 1452cm^{-1} و 1643cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C=C و پیک واقع در 1033cm^{-1} مربوط به C-O کششی می‌باشد. علاوه بر این، پیک‌هایی در 3456cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات کششی O-H و پیک موجود در 1328cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات خمشی O-H است، حضور گروه‌های هیدروکسیل را بر روی سطح فولرن تأیید می‌کنند.





شکل ۴-۱. طیف FT-IR مربوط به الف) فولرن ب) فولرنول.

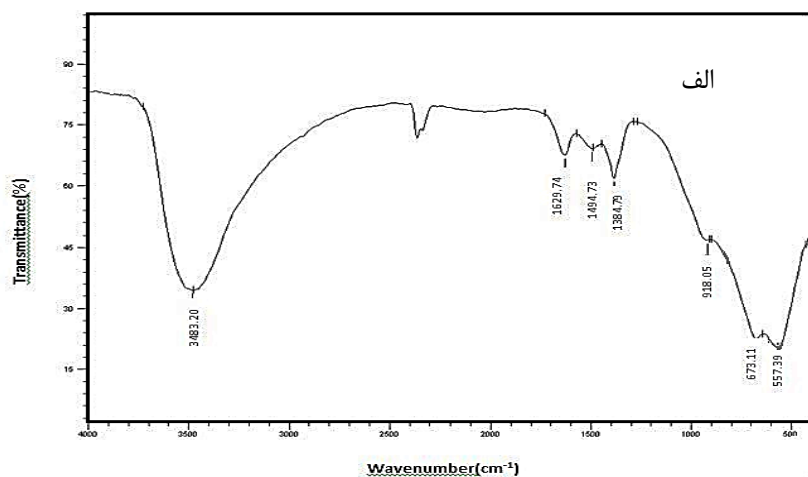
در شکل (۲-۴) طیف FT-IR نانوذرات $ZnAl_2O_4$ که در دمای $180^\circ C$ تهیه شده اند مشاهده می‌گردد. دو پیک واقع در 557 cm^{-1} و 673 cm^{-1} مشخصه های ساختار اسپینل آلومینات روی هستند که پیک موجود در 578 cm^{-1} به ارتعاشات کششی Al-O و پیک واقع در 675 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی O-Al-O گروه‌های هشت وجهی AlO_6 در ترکیب اسپینل $ZnAl_2O_4$ نسبت داده می‌شود. پیک واقع در 1384 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه های O-H آب و پیک پهنی که در 3500 cm^{-1} مشاهده می‌شود مشابه با مد ارتعاشی گروه O-H آب است. پیک واقع در 1514 cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشی ضعیف از گروه های نشأت گرفته از ترکیبات آلی و پیک 1640 cm^{-1} ارتعاش تغییر شکل یک مولکول آب را نشان می‌دهد. نوار موجود در 2380 cm^{-1} به اثرات جذب CO_2 موجود در هوا مربوط می‌باشد [۸۸].



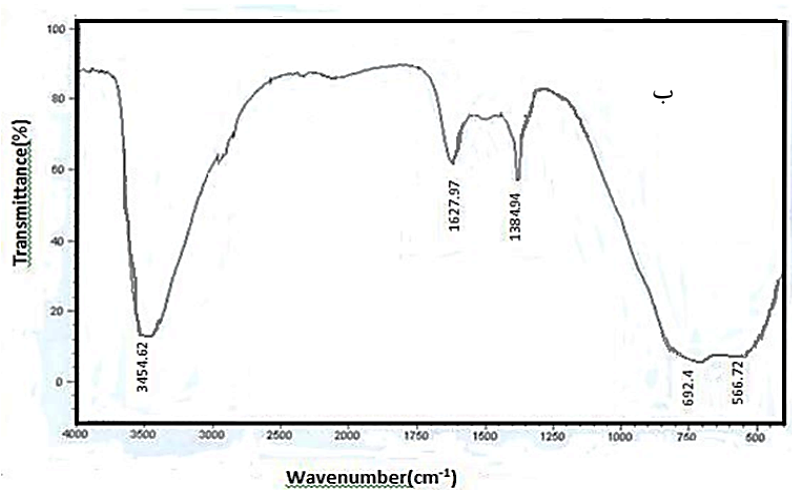
شکل ۴-۲. طیف FT-IR نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ تهیه شده در دمای $180^\circ C$.

شکل‌های (۳-۴) طیف FT-IR نانو کامپوزیت هیبرید $C_{60}-ZnAl_2O_4$ تهیه شده به روش هیدروترمال در ناحیه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهند. شکل (۴-۳-الف)، مربوط به طیف نانو کامپوزیت هیبرید $C_{60}-ZnAl_2O_4$ می‌باشد که در دمای $180^\circ C$ و به مدت ۱۲ ساعت سنتز شده است. در این تصویر پیک‌های واقع در 557 cm^{-1} و 673 cm^{-1} وجود آلومینات روی در نمونه را تأیید می‌کنند. نوارهای جذبی در 3483 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه O-H می‌باشد. پیک‌های واقع در 1494 cm^{-1} و 1629 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $C=C$ موجود در فولرن است که به علت رزونانس مولکول فولرن اندکی جا به جا شده‌اند. نوار موجود در محدوده 2380 cm^{-1} به اثرات جذب CO_2 موجود در هوا مربوط می‌باشد. نوارهای جذبی مشاهده شده مشخص می‌کند ماده خالص نشده است. به همین دلیل نانو کامپوزیت مذکور را در کوره تحت دماهای $360^\circ C$ در این سانتی‌گراد (شکل ۴-۳-ب) و $540^\circ C$ درجه سانتی‌گراد (شکل ۴-۳-ج) هر یک به مدت ۴ ساعت قرار داده ایم. در این تصاویر، پیک‌های واقع در محدوده $500-750\text{ cm}^{-1}$ وجود آلومینات روی و پیک‌های واقع در نواحی 1627 cm^{-1}

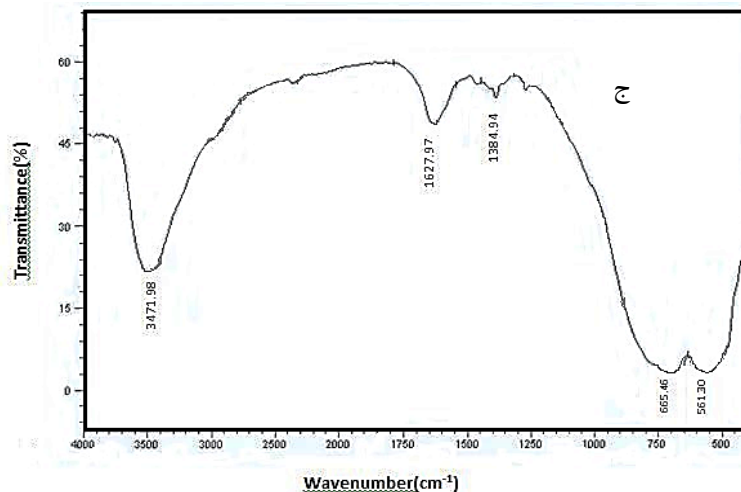
1384 cm^{-1} و 3483 cm^{-1} وجود فولرن در نمونه را تأیید می‌کنند. در شکل (۴-۳-الف)، در ناحیه 918 cm^{-1} پیکی مشاهده می‌شود که احتمالاً مربوط به وجود ناخالصی در نمونه است، زیرا با پخت دادن نمونه در کوره در دماهای $360^\circ C$ و $540^\circ C$ از بین رفته است. نتیجه‌ی دیگری که از مقایسه این طیف‌ها حاصل می‌شود این است که با افزایش دمای پخت، گروه‌های مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی O-H دارای پیک جذبی کوتاه‌تر می‌شوند.



شکل ۴-۳-الف. طیف FT-IR نمونه $C_{60}-ZnAl_2O_4$ تهیه شده در دمای $180^\circ C$.



شکل ۴-۳-ب. طیف FT-IR نمونه $C_{60}-ZnAl_2O_4$ پخت داده شده در کوره در دمای $360^\circ C$.



شکل ۴-۳-ج. طیف FT-IR نمونه $C_{60}-ZnAl_2O_4$ پخت داده شده در کوره در دمای $540^\circ C$.

۴-۲-۲. طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

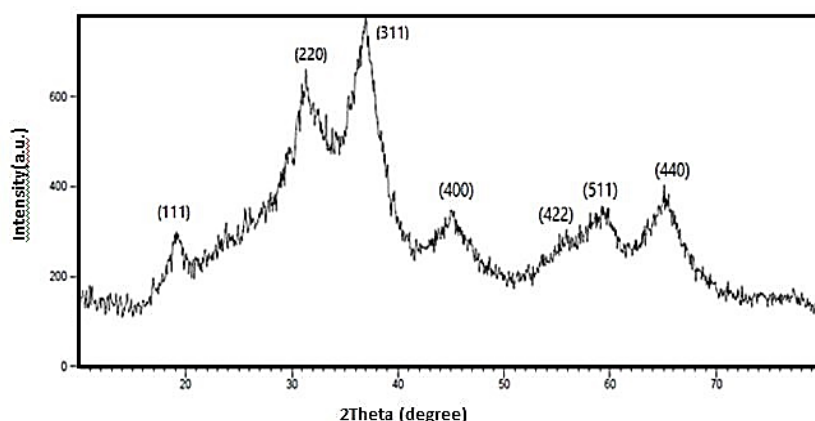
برای تعیین ساختار بلوری و همچنین محاسبه اندازه ذرات از پراش پرتو ایکس استفاده کردیم. برای محاسبه اندازه ذرات از رابطه دبای شرر استفاده می‌شود که رابطه آن به صورت زیر می‌باشد:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1-4)$$

در اینجا λ طول موج اشعه ایکس بر حسب آنگستروم، θ زاویه پراش، β پهنای قله بر حسب درجه در نصف شدت ماکزیمم است که برای تبدیل آن به رادیان از فرمول زیر استفاده می‌شود:

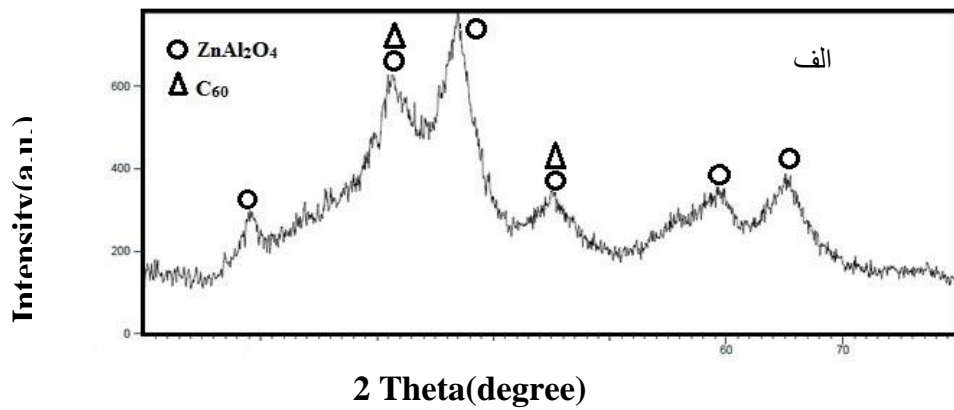
$$\beta = \frac{\beta \times 2 \times 3.1416}{360} \quad (2-4)$$

شکل (۴-۴) الگوی پراش نانو ذرات آلومینات روی را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در زاویه‌های θ برابر با $19/50$ ، $31/29$ ، $36/91$ ، $44/93$ ، $55/47$ ، $59/44$ ، $65/31$ درجه به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) است که بیانگر وجود ساختار مکعبی آلومینات روی می‌باشد. با استفاده از رابطه‌ی شرر اندازه متوسط نانو ذرات آلومینات روی برابر با $25/96 \text{ nm}$ به دست آمد.

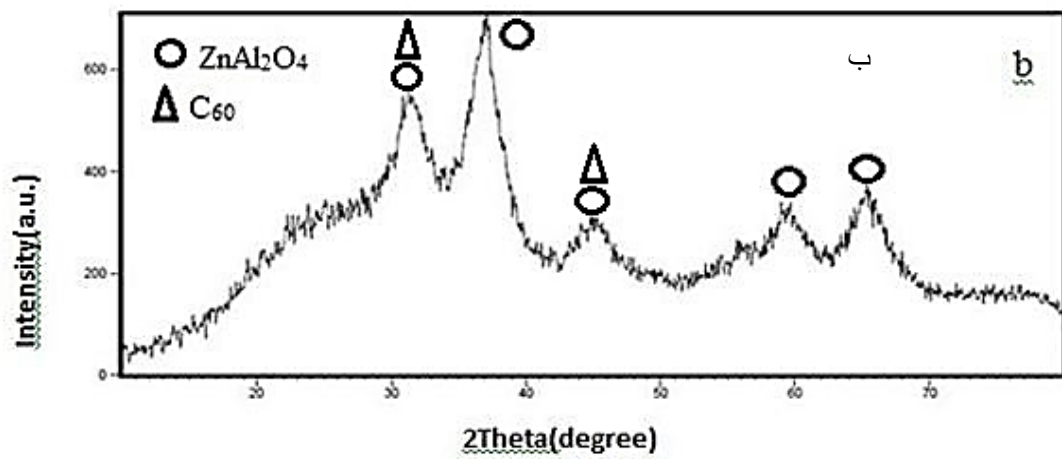


شکل ۴-۴. طیف XRD نانو ذرات $ZnAl_2O_4$

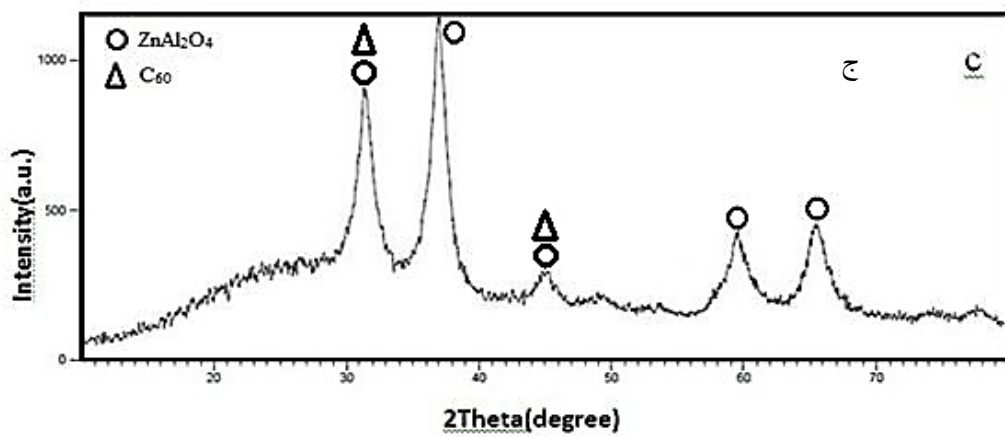
شکل (۴-۵-الف) طیف مربوط به نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ نمونه تهیه شده در دمای 180° درجه سانتی گراد و به مدت ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در θ برابر با $19/20$ ، $36/88$ ، $59/38$ و $65/12$ درجه مربوط به نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ می‌باشد. پیک‌های واقع در θ برابر با $31/25$ و $45/06$ درجه که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۳۱۱) و (۴۲۲) می‌باشند وجود فولرن در نمونه را تأیید می‌کنند و با پیک‌های آلومینات روی واقع در این نواحی هم پوشانی دارند. اندازه متوسط نانو کامپوزیت فولرن-آلومینات روی با استفاده از رابطه‌ی شرر، $15/91$ nm به دست آمد. به منظور حذف ناخالصی‌ها، نانو کامپوزیت فوق را در کوره قرار دادیم که شکل‌های (۴-۵-ب) و (۴-۵-ج) طیف XRD مربوط به نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ را که به ترتیب در دماهای 360° و 540° درجه‌ی سانتی‌گراد، هر یک به مدت ۴ ساعت قرار داده شده‌اند را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در θ برابر با $36/95$ ، $59/45$ ، $65/40$ درجه نشان دهنده‌ی وجود آلومینات روی در نمونه می‌باشند و پیک‌های ظاهر شده در زوایای θ برابر با $31/37$ و $45/10$ درجه وجود فولرن را در نمونه تأیید می‌کنند. همچنین در شکل (۴-۵-الف) پیکی در $19/20$ درجه مشاهده می‌شود که به علت وجود ناخالصی در نمونه بوده بنابراین در شکل‌های (۴-۵-ب) و (۴-۵-ج) که نانو کامپوزیت را در کوره قرار داده‌ایم از بین رفته است. نتیجه‌ی دیگری که از مقایسه‌ی این سه طیف حاصل می‌شود این است که با افزایش دمای پخت، قله‌ها تیزتر شده و پهنای آن‌ها کاهش می‌یابد. همان طور که می‌دانیم پهنای قله‌ها در طیف پراش با اندازه‌ی نانو ذره نسبت عکس دارد. بنابراین با افزایش دما، پهنای قله‌ها کمتر شده و اندازه‌ی نانو ذرات برای این نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد که این مطلب با محاسبات به دست آمده از معادله دبا - شرر نیز همخوانی دارد. با استفاده از این معادله، میانگین اندازه‌ی کریستال‌ها برای نانو کامپوزیت کلسینه شده در دمای 360° درجه سانتی‌گراد برابر $17/38$ nm و برای نانو کامپوزیت کلسینه شده در دمای 540° درجه سانتی‌گراد برابر $38/93$ nm به دست آمد.



شکل ۴-۵-الف. طیف XRD نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ تهیه شده در دمای $180^\circ C$.



شکل ۴-۵-ب. طیف نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ نمونه پخت داده شده در کوره دمای $360^\circ C$.

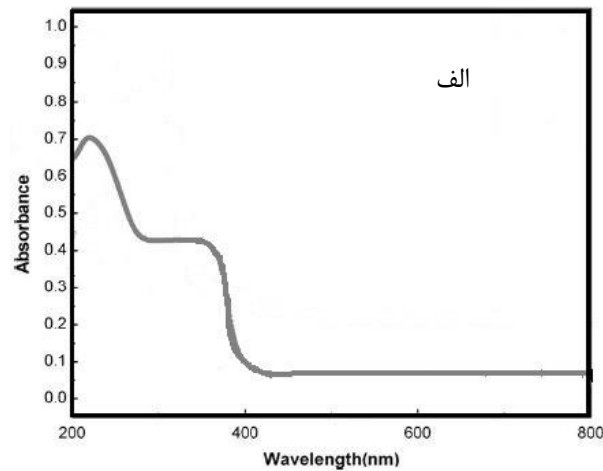


شکل ۴-۵-ج. طیف نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ نمونه پخت داده شده در کوره دمای $540^\circ C$.

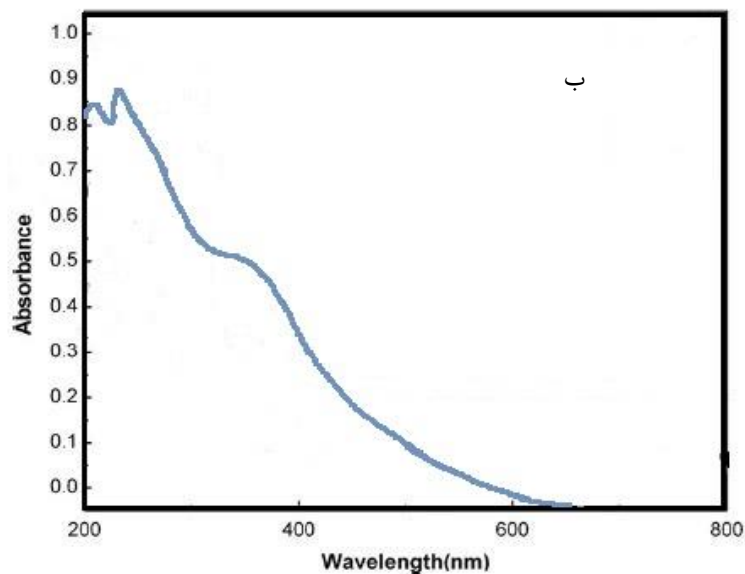
۳-۲-۴. طیف سنجی فرابنفش - مرئی

طیف سنجی فرابنفش - مرئی روشی کیفی است که برای بررسی انتقالات الکترونی در مولکول و جامدات مورد استفاده قرار می‌گیرد. الکترون‌ها در مولکول‌ها با جذب تابش‌های الکترومغناطیس در محدوده فرابنفش (۲۰۰-۴۰۰ nm)، مرئی (۴۰۰-۸۰۰ nm) و نزدیک قرمز (۲۵۰-۸۰۰ nm) دستخوش تبدلات الکتریکی می‌شوند. شکل (۴-۶) طیف UV مربوط به الف: نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ و ب: نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ می‌باشد. در این شکل‌ها تمامی پیک‌ها در نواحی ۲۰۰-۴۰۰ nm ظاهر شده‌اند که مربوط به ناحیه‌ی فرابنفش (UV) از طیف امواج الکترومغناطیس می‌باشد. دو مورد از اطلاعات مهمی که از ناحیه‌ی UV به دست می‌آیند عبارتند از: شکاف نوار و وجود نقایص اسپینلی.

در شکل (۴-۶-الف) که طیف UV مربوط به نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ است. پیک جذبی واقع در محدوده‌ی ۲۱۵ nm-۲۲۰ نتیجه‌ی ای از تحریک باند به باند الکترون است (انتقال گذار الکترونی بین اوربیتال‌های ۲P پر شده‌ی O و اوربیتال‌های ۳S خالی Al) و مربوط هستند به شکاف نوار. همچنین شانه‌ی گسترده‌ی مشاهده شده در محدوده‌ی ۳۲۰-۴۰۰ nm مربوط می‌شود به تحریک الکترونی بین اوربیتال‌های ۴S خالی Zn و اوربیتال‌های ۲P پر شده‌ی O که به خواص ذاتی اسپینل‌ها بستگی دارد و احتمالاً ناشی از برخی نقایص ساختار اسپینلی است. شکل (۴-۶-ب) طیف UV مربوط به نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ را نشان می‌دهد. علاوه بر پیک‌های آلومینات روی پیک جذبی دیگری در ناحیه‌ی ۲۰۳ nm مشاهده می‌شود که مربوط به فولرنول است.



شکل ۴-۶-الف. طیف UV نانو ذرات $ZnAl_2O_4$.

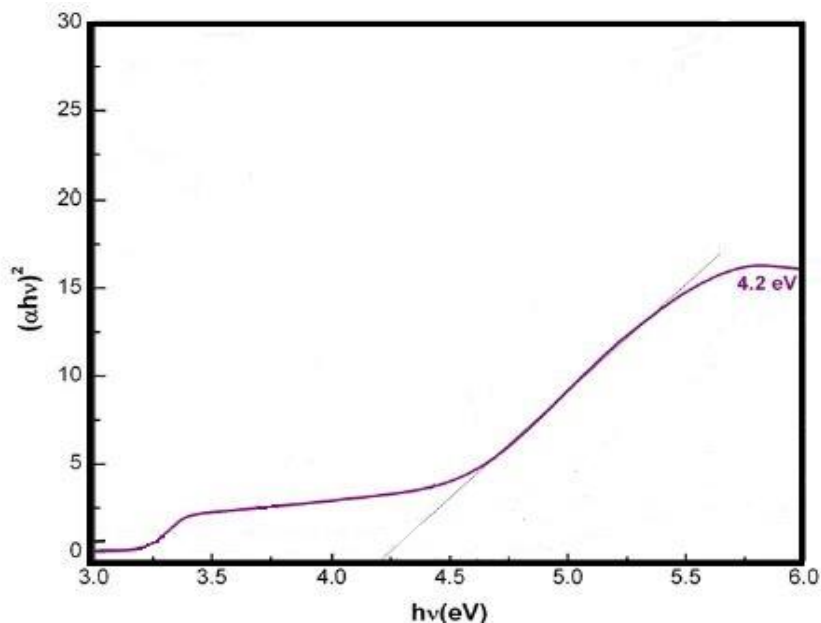


شکل ۴-۶-ب. طیف UV نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$.

همان طور که در قسمت‌های قبل نیز گفته شد، آلومینات روی یک نیمه رسانا با شکاف انرژی وسیع (۳/۸ eV) می‌باشد و شکاف انرژی آن (E_g) از طریق رابطه‌ی زیر قابل محاسبه است. در این فرمول $h\nu$ انرژی فوتون بر حسب الکترون ولت (eV)، A ضریب جذب (جذب مولی) و B ضریب ثابتی مربوط به ماده است.

$$(Ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (۳-۴)$$

در شکل (۴-۷) منحنی $(Ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ رسم شده است. شکاف انرژی از محل تقاطع خط مماس بر منحنی با محور $h\nu$ به آسانی قابل محاسبه است. در این مورد شکاف انرژی برای نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ برابر $4/2$ eV به دست آمد که با مقدار ذرات در حالت بالک تفاوت دارد. از این اختلاف به عنوان نتیجه‌ای از ابعاد نانو متری ذرات تعبیر می‌شود.



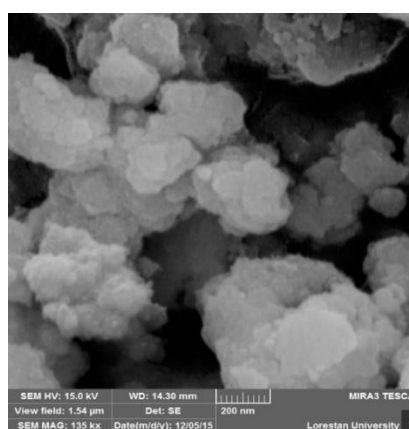
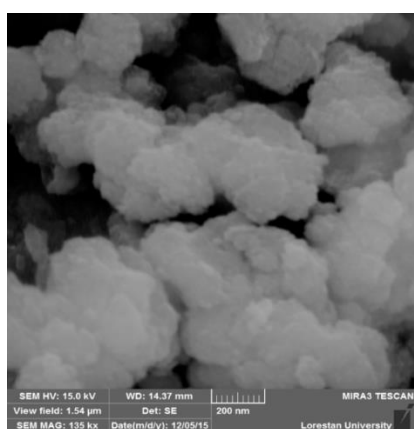
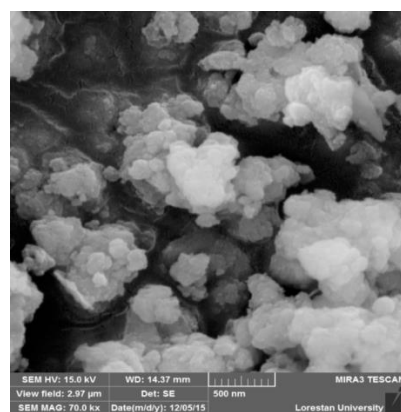
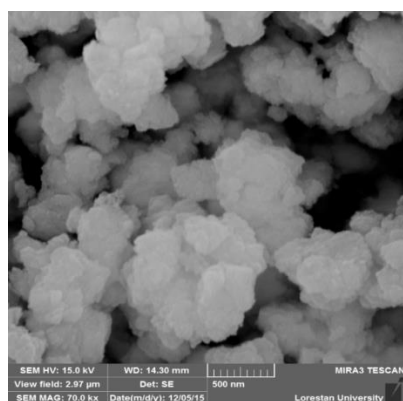
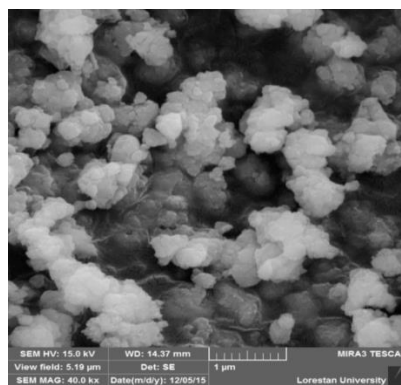
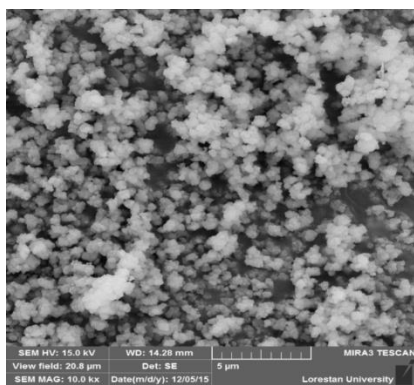
شکل ۴-۷. محاسبه شکاف نوار (E_g) نانو ذرات $ZnAl_2O_4$.

۴-۲-۴. بررسی نمونه ها با استفاده از تصویر SEM

شکل (۴-۸) تصاویر SEM مربوط به الف: نانوذرات آلومینات روی و ب: نانوکامپوزیت هیبرید فولرن- آلومینات روی را در بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهند.

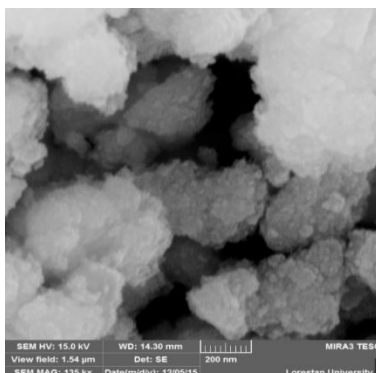
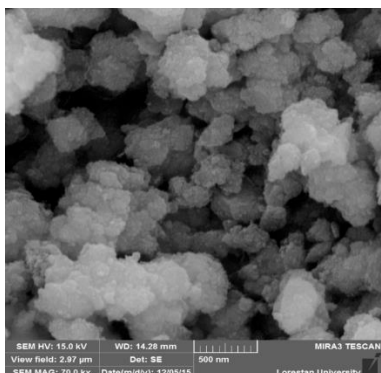
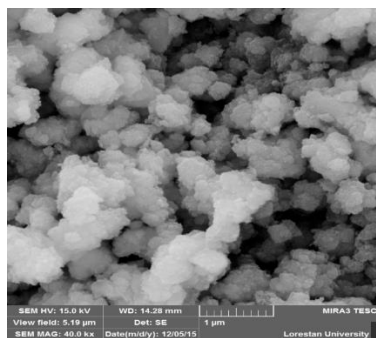
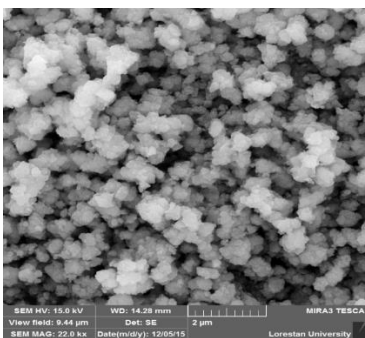
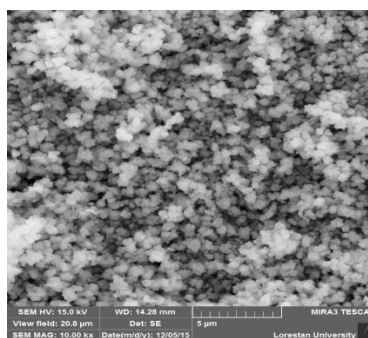
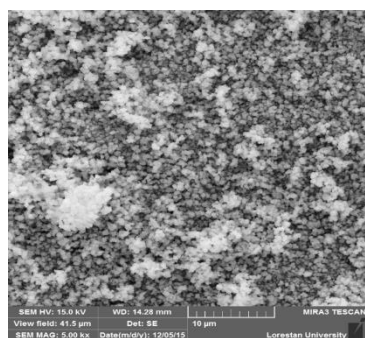
میکروسکوپ الکترونی روبشی اطلاعاتی درباره شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم را می‌دهد. هر چند تصاویری که از این نوع میکروسکوپ ها به دست می‌آید، جهت بررسی مورفولوژی بسیار مفید است، اما استفاده از این تکنیک نقایصی هم دارد. به عنوان مثال، اندازه ذرات وقتی از تصاویر SEM محاسبه می‌شوند، خیلی دقیق نمی‌باشند و معمولاً بزرگتر از اندازه‌ی واقعی ذره به دست می‌آید، زیرا در تکنیک SEM، تنها ذرات موجود در سطح و مورفولوژی سطح دیده می‌شود و ذرات نانو در سطح به دلیل کوچکی بیش از حد، به صورت توده در می‌آیند.

شکل (۴-۸-الف) تصاویر SEM مربوط به نانوذرات آلومینات روی تهیه شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشند. از مشاهده تصاویر نتیجه می‌گیریم که ذرات دارای مورفولوژی کروی هستند. همچنین با توجه به مقیاس درج شده در تصاویر، اندازه نانو ذرات با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD و رابطه شرر هم‌خوانی دارد.



شکل ۴-۸-الف. تصاویر SEM مربوط به نانوذرات $ZnAl_2O_4$

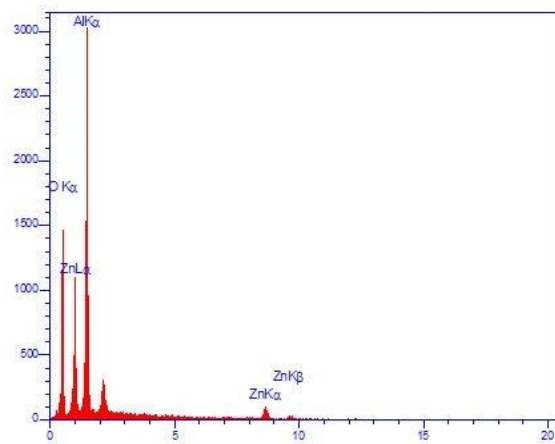
شکل (۴-۸-ب) تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ را نشان می‌دهد. با مشاهده این تصاویر و مقایسه آن‌ها با تصاویر نانو ذرات $ZnAl_2O_4$ نتیجه می‌گیریم که با افزودن فولرن به نمونه و تشکیل نانوکامپوزیت، مورفولوژی تغییر نکرده است. با توجه به مقیاس درج شده روی تصاویر، اندازه ذرات نانوکامپوزیت نیز با اندازه به دست آمده از آنالیز XRD و معادله شرر هم‌خوانی دارد.



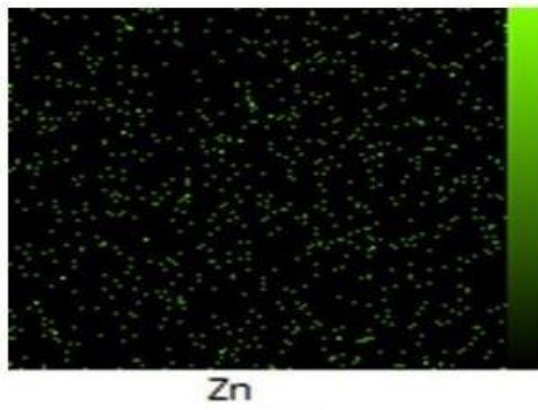
شکل ۴-۸-ب. تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت C_{60} - $ZnAl_2O_4$.

۴-۲-۵. بررسی نمونه با استفاده از EDX

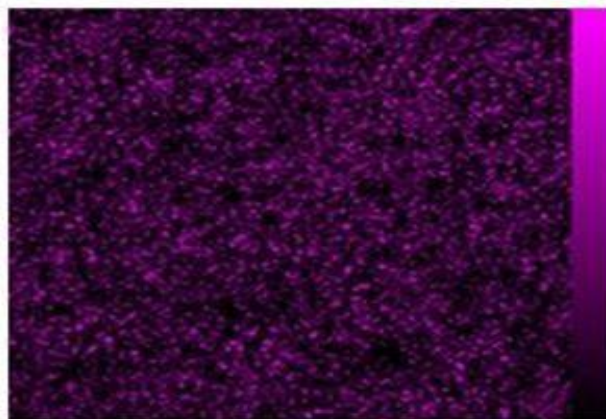
عناصر موجود در نمونه‌ها با آزمون تجزیه عنصری شناسایی و معین شد. شکل (۹-۴) طیف EDX مربوط به نانوذرات $ZnAl_2O_4$ را نشان می‌دهد. این طیف وجود عناصر روی، آلومینیوم و اکسیژن را در نمونه نشان می‌دهد. هر یک از پیک‌های نشان داده شده در این نمودار مختص یک اتم بوده و بنابراین نشانگر فقط یک عنصر می‌باشند. پیک‌های با ارتفاع بیشتر در طیف به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. شکل (۱۰-۴) توزیع ذرات O و $AlZn$ را در سطح نمونه‌نشان می‌دهد. همچنین در جدول (۱-۴) نتایج حاصل از این آزمون برای نمونه‌ی شامل نانوذرات $ZnAl_2O_4$ نشان داده شده است.



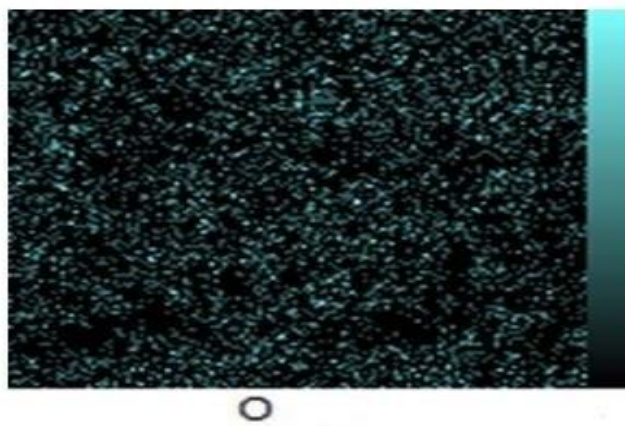
شکل ۴-۹. طیف EDX نانو ذرات $ZnAl_2O_4$.



Zn



Al

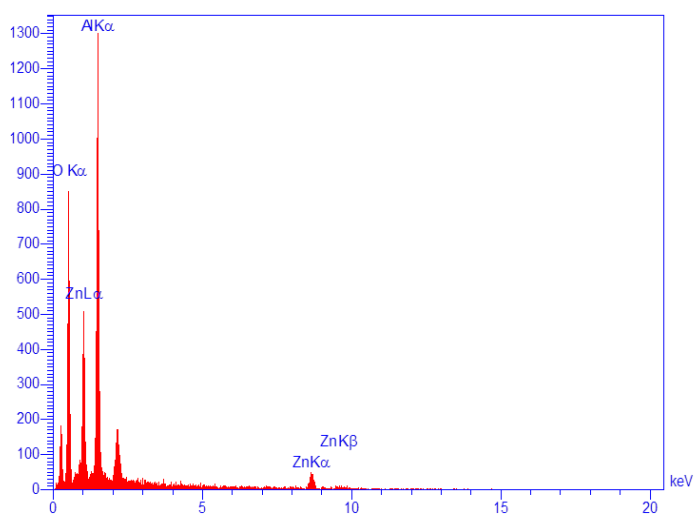


شکل ۴-۱۰. توزیع ذرات در نمونه $ZnAl_2O_4$.

جدول ۴-۱. درصد وزنی و درصد اتمی عناصر موجود در نانو ذرات $ZnAl_2O_4$

درصد اتمی			درصد وزنی		
O	Al	Zn	O	Al	Zn
۶۵/۷۷	۱۳/۷۸	۱/۵۱	۶۰/۱۳	۲۱/۲۴	۵/۶۳

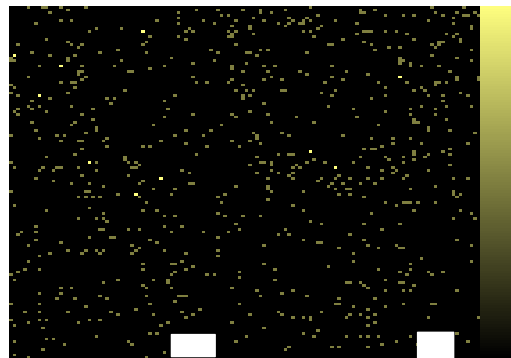
شکل (۴-۱۱) نمودار طیف EDX مربوط به نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ را نشان می‌دهد. علاوه بر عناصر روی، آلومینیوم و اکسیژن، وجود عنصر کربن دلیلی بر وجود فولرن در نمونه و تشکیل نانوکامپوزیت است. در شکل‌های (۴-۱۲)، توزیع نانو ذرات O, Al, Zn و C را در سطح نانوکامپوزیت می‌توان مشاهده نمود. همچنین در جدول (۴-۲) نتایج حاصل از این آزمون برای نمونه‌ی فولرن-آلومینات روی نشان داده شده است.



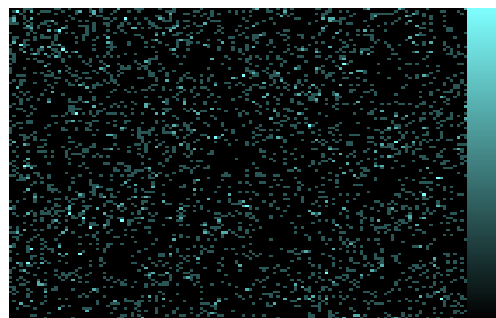
شکل ۴-۱۱. طیف EDX نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$.



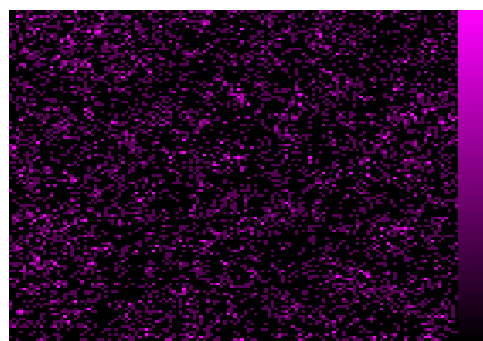
1 Kα



2 C Kα



3 Al Kα



3 Zn Kα

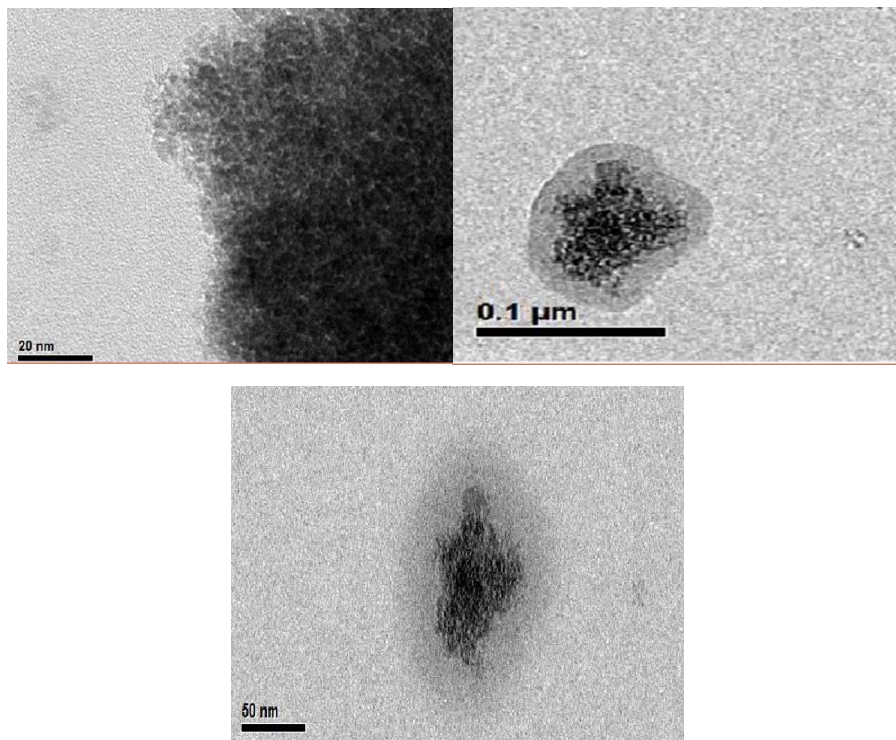
شکل ۴-۱۲. توزیع ذرات در سطح نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$.

جدول ۴-۲. درصد وزنی و درصد اتمی عناصر موجود در نانو کامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$

درصد اتمی				درصد وزنی			
C	O	Al	Zn	C	O	Al	Zn
۳۹/۳۰	۵۳/۶۱	۶/۴۷	۰/۶۳	۳۰/۵۵	۵۵/۵۱	۱۱/۲۹	۲/۶۵

۴-۲-۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

شکل (۴-۱۳) تصاویر TEM نانوکامپوزیت هیبرید فولرن - آلومینات روی را در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. این تصاویر به وضوح تشکیل نانوکامپوزیت را نشان می‌دهند. همان‌گونه که از این تصاویر بر می‌آید اندازه متوسط ذرات با نتایج تخمینی توسط رابطه شرر هم‌خوانی دارد. تصاویر حالت پوسته - هسته را نشان می‌دهد و مشاهده می‌شود که فولرن اطراف نانوذرات را احاطه کرده است.



شکل ۴-۱۳. تصاویر TEM نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ در بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوذرات $ZnAl_2O_4$ و نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ به روش هیدروترمال با موفقیت سنتز شدند و خواص این نمونه‌ها بررسی گردید. نتایج طیف سنجی مادون قرمز وجود پیوندهای کربن را بر روی سطح نانوذرات آلومینات روی تأیید کرد. پیک‌های مشخصه‌ی نانوذرات آلومینات روی در ناحیه عدد موجی $400-800\text{ nm}$ مشاهده گردید. با استفاده از رابطه‌ی شرر و داده‌های موجود در آنالیز XRD اندازه نانوذرات برای $ZnAl_2O_4$ برابر با $25/96\text{ nm}$ و برای نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ (تهیه شده در دمای 180°C درجه سانتی‌گراد و به مدت 12 ساعت) برابر با $15/91\text{ nm}$ به دست آمد. به منظور حذف ناخالصی‌ها، نانوکامپوزیت مذکور در دماهای 360°C و 540°C درجه سانتی‌گراد هر یک به مدت 4 ساعت درون کوره پخت داده شد. با استفاده از نتایج طیف XRD و رابطه‌ی شرر اندازه‌ی نانو ذرات برای نمونه‌ی $C_{60}-ZnAl_2O_4$ در دمای 360°C درجه سانتی‌گراد برابر با $17/38\text{ nm}$ و برای نمونه‌ی $C_{60}-ZnAl_2O_4$ که در دمای 540°C درجه سانتی‌گراد در کوره پخت داده شد برابر با $38/93\text{ nm}$ به دست آمد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای پخت، اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که ذرات به صورت کروی و تقریباً یکنواخت تشکیل شده اند و اندازه نانوذرات با نتایج حاصل از رابطه‌ی شرر همخوانی دارد. آزمون تجزیه عنصری EDX وجود عناصر اکسیژن، آلومینیوم و روی را در نمونه‌ای که فقط شامل نانوذرات $ZnAl_2O_4$ بود تأیید کرد. همچنین این آنالیز نشان داد که در نمونه‌ی شامل نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ علاوه بر عناصر فوق، کربن نیز وجود دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که نانوذرات در بستری از فولرن تشکیل شده‌اند و اندازه‌ی آن‌ها با نتایج به دست آمده از رابطه‌ی شرر همخوانی دارد.

نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ به دلیل داشتن قابلیت اتصال به انواع پلیمرها و داروها به خاطر وجود فولرن و همچنین غیر سمی بودن آلومینات روی، می‌تواند به عنوان دارورسان استفاده شود. از طرفی فولرن و آلومینات روی هر دو خاصیت آب‌گریزی دارند. شکل کروی فولرن‌ها باعث ایجاد توانایی و قرار گرفتن مولکول‌های فولرن در محلول‌های آب‌گریز آنزیم‌ها یا سلول‌ها می‌شود و این عمل باعث ایجاد خواص دارویی جالبی می‌گردد. هم‌چنین آلومینات روی و فولرن هر دو دارای خواص نظیر استحکام زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی و روان‌سازی بالا هستند. بنابراین نانوکامپوزیت $C_{60}-ZnAl_2O_4$ می‌تواند کاربردهای زیادی در صنعت به ویژه صنعت سرامیک داشته باشد. علاوه بر این‌ها نانوکامپوزیت مذکور به جهت داشتن خواص نوری و نورتایی می‌تواند در ساخت انواع وسایل الکترونیکی و اپتو الکترونیکی مورد استفاده قرار گیرد.

- [1] Wilson M., Kannangara K., Smith G., Simmons M. (2004) "Basic Science and Emerging Technologies" **Nanotechnology.**, University of New South Wales Press Ltd., 290 pages.
- [2] Burzo E. (2003) "Magnetic Nanostructures: from Fundamental Studies to Technical Applications", Lecture at International Summer School: Magnetism of Nanoscopic Systems and Hybrid Structures, Brasov, pp 1-8.
- [3] Feynman R.P. (1960) "There's plenty of room at the bottom" **Engin Sci.**, ۲۳, ۵, pp 22-36.
- [4] Taniguchi, N. (1974) On the basic concept of "Nano-Technology" . proc Intl Conf Prod Eng Tokyo, Japan Society of Precision Engineering, 18-23.
- [5] Drexler, K.E. (1986) "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology" Garden City, NY: Doubleday., pp243-283.
- [6] Reed M.A., et al. (1993), "**Observation of discrete electronic states in a zerodimensional semiconductor nanostructure**", vol. 214, Phys Rev Lett, pp 243-254.
- [7] فتح الله کریم زاده، احسان قاسمعلی، سامان سالمی زاده، "نانو مواد؛ خواص، تولید و کاربرد"، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.
- [8] J. R. Brock (1997) "**nanostructured materials: science & technology**" vol 27, Advances in Chemical Engineering, Academic Press; 1 edition 222 pages.
- [9] Henglien A., and Meisel D. (1998) "Spectrophotometric Observations of the Adsorption of Organosulfur Compounds on Colloidal Silver Nanoparticles" **J. Phys. Chem. B** 102, 43, pp 8364-8366.
- [10] Vandeginste B. G. M., Rutan S. C. (1997) "**handbook of chemometrics and qualimetrics**": part a.vol.20a, data handling in science and technology, Elsevier 876 pages.
- [11] <http://www.nano.ir/paper.php?Paper Code=370>.

[12] Pitkeyhly M. J. (2004) "Nanomaterials-the driving force" **Mater. Today.**, 7, pp 20-29.

[13] Miguel A Correa-Duarte, Michael Giersig, Luis M Liz-Marzan. (1998) "Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure" **Chemical Physics Letters.**, 286, pp 497-501.

[14] Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. (2003), "**Nanocomposite Science and Technology**" nano materials., Vol 12(2), 239 pages.

[15] مرایی، عبدالعلی، بصری، سید حسن، «پوشش های نانو کامپوزیتی سرامیکی»، مرجع مهندسی عمران، سیویلیکا، ۱۳۹۳.

[16] Delgado J. L., Heranz M. A., N. Martina N. (2008) "Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays" **Journal of Materials Chemistry**, 18, pp 1417-1426.

[17] Aziz A. A., Bakar S. A. Rusop M. (2010) "Carbon Nanostructured Materials" **Carbon and Oxide Nanostructures.**, 5, pp 165 – 193.

[18] Gui Yang, Yufeng Zhang, Xunwang Yan. (2013) "Electronic structure and optical properties of a new type of semiconductor material: graphene monoxide" **Journal of Semiconductors.**, 34, 8, College of Physics & Electrical Engineering, Anyang Normal University.

[19] Heyrovská R. (2008) "Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon" **Graphene.**, 5, 2.

[20] Castro Neto, A. H. Novoselov, K. (2011) "Two-Dimensional Crystals: Beyond Graphene" **Materials Express.**, 1, pp 10-17(8).

[21] Paul Holister, Tim E. Harper, Cristina Román Vas, CMP Científica (2003) Courtesy of A. Rochefort, Nano-CERCA, University of Montreal, Canada., Vol 8, pp 153-164.

[22] Yakobson B.I., Rouff R. S. (2000) "controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes" **J. Phys. Chem. B** 104, 8764-8776.

[23] Wakai H, Shinno T. (2009) "A novel polymer-grafted C₆₀ fullerene having both hydrophilic and hydrophobic chains" **Materials Chemistry and Physics.**, 118, pp 142-147.

- [24] Kroto H. W., Heath J. R. O., Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. (1985) " C_{60} : Buckminsterfullerene" **Nature.**, 318, pp 162-163.
- [25] Holister p., RomanC., Tim Harper T. (2003) "**Nanocrystalline Materials**" Vol 1, Cientifica, nr 4, 12.
- [26] Nedzvetsky V., Andrievsky G., Chachibaia T. (2012) "Differences in Antioxidant/Protective Efficacy of Hydrated C_{60} Fullerene Nanostructures in Liver and Brain of Rats with Streptozotocin-Induced Diabetes" **Diabetes Metab.**, 3, pp 1-8.
- [27] Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R. (1990) "Solid C_{60} : a new form of carbon" **Nature.**, 347, pp 354-358.
- [28] Rafiee M. A., Yavari F., Rafiee J., Koratkar N. (2011) "Fullerene–epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading" **J Nanopart Res.**, 13, pp 733–737.
- [29] Partha R., Lackey M., Hirsch A., Casscells S., Conyers J. (2007) " Self assembly of amphiphilic C_{60} fullerene derivatives into nanoscale supramolecular structures" **Journal of Nanobiotechnology.**, 5:6.
- [30] Radishevskaya N. I., Kasatskii N. G., Chapskaya Yu. A., Lepakova O. K., Kitler V. D., Naiborodenko Yu. S., Vereshchagin V. V. (2006) "Self-propagating high-temperature synthesis of spinel-type pigments" **Glass and Ceramics.**, 63, pp 52-54.
- [31] Luz A. P., Tomba Martinez A. G., Braulio M. A. L., Pandolfelli V. C. (2011) "Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag" **ceramics international.**, 37, pp 1191-1201.
- [32] Ribeiro S., Rodrigues J. A. (2010) "the influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables" **ceramics international.**, 36, pp 263-274.
- [33] Sreeja V., Smitha T. S., Nand D., Ajithkumar T. G., Joy P. A. (2008) "Size Dependent Coordination Behavior and Cation Distribution in $MgAl_2O_4$ Nanoparticles from ^{27}Al Solid State NMR Studies" **Phys. Chem.**, 112, 38, pp14737–14744.
- [34] Fortin J. P. (2007) "Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia" **J. Am. Chem. Soc.**, 129, 9, pp 2628-2635.

- [35] Brian Mitchell S. (2004) “**An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers**” 1st Edition ” Jhon Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 3(2), 10-12.
- [36] Tzing W.S., Tuan W. H., Mater J. (1996) “The strength of duplex $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$ composite” **Sci. Lett.**, 15, pp 1395–1396.
- [37] Farhadi S., Panahandehjoo S. (2010) “Spinel-type zinc aluminate (ZnAl_2O_4) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions” **Appl, Catal., A Gen.**, 382, pp293-302.
- [38] Tsyganok A., Tsunoda T., Hamakawa S., Suzuki K., Takehira K., Hayakawa T. (2003) “Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg–Al layered double hydroxides” **Journal of Catalysis.**, 213, pp 191-203.
- [39] Kapoor N., Klabunde J. (2003) “High surface area homogeneous nanocrystalline bimetallic oxides obtained by hydrolysis of bimetallic μ -oxo alkoxides” **J. Mater. Chem.**, 13, pp 410-414.
- [40] Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. (1962) “**Rock forming minerals, non-silicates**”, Vol 2, Longmans Green and Co, Longmans, London, UK, 390 pages.
- [41] L. K. C. de Souza, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, L. E. B. Soledade, I. M.G. dos Santos, G. Souza, T. Scheller, R. S. Ange´lica and C. E. F. da Costa (2009) “Blue pigments based on $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method” **Dyes Pigm.**, 81, pp 187–192.
- [42] Popović J., Tkalčec E., Gržeta B., Kurajica S. and Rakvin B. (2009) “Inverse spinel structure of Codoped gahnite” **Am. Mineral.**, 94, pp 771–776.
- [43] Mahboob H., Sajjadi S. A., Zebarjad S.M. (2008) “Synthesis of $\text{Al-al}_2\text{O}_3$ Nano-Composite by Mechanical Alloying and Evaluation of the Effect of Ball Milling Time on the Microstructure and Mechanical Properties”, **The International conference on MEMS and nanotechnology**, 8, pp 13-15.
- [44] Chaturvedi S., Dave P. N., Shah N. K. (2011) “Applications of nano-catalyst in new era” **Journal of Saudi Chemical Society.**, 16, pp 307-325.

- [45] Zawadzki M., Wrzyszczyk J. (2001) "Catalytic alkylation of phenol with methanol over zinc aluminate" **Mater Res Bull.**, 27, pp 305-313.
- [46] Zawadzki M. (2007) "Pd and ZnAl₂O₄ nanoparticles prepared by microwave-solvothermal method as catalyst precursors" **Journal of Alloys and Compounds.**, 439, pp 312–320.
- [47] Lei W., Lu W. Z., Zhu J. H., Wang X. H. (2007) "Microwave dielectric properties of ZnAl₂O₄–TiO₂ spinel-based composites" **Materials Letters.**, 61, pp 19-20.
- [48] Duan X., Yuan D., Cheng X., Sun Z., Sun H., Xu D., Lv M. (2005) "Preparation of Co²⁺-doped ZnAl₂O₄ nanoparticles by citrate sol–gel method" **Journal of Alloys and Compounds.**, 386 pp 311-314.
- [49] Singh V., Chakradhar R.P.S, Rao J.L., Kim D.K., (2008) "Characterization, EPR and luminescence studies of ZnAl₂O₄:Mn phosphors" **J. Lumin.**, 128, pp 394–402.
- [50] Menon S., Dhabekar B., Alagu Raja E., More S. P., Gundu Rao T. K., Kher R. K. (2008) "TSL OSL and ESR studies in ZnAl₂O₄:Tb phosphor" **J.Lumin.**, 128, pp 1673–1678.
- [51] Ravikumar B.S., Nagabhushana H., Sunitha D.V., Sharma S.C., Nagabhushana B.M., Shivakumara C. (2014) "Synthesis and luminescent properties of Tb³⁺ activated cadmium silicate nanophosphor" **J. Alloys Comp.**, 592 pp 319-327.
- [52] Gedanken A., Reisfeld R., Sominski L., Zhong Z., Koltypin Y., Panczer G., Gaft M., Minti H. (2000) "Time-dependence of luminescence of nanoparticles of Eu₂O₃ and Tb₂O₃ deposited on and doped in alumina" **Appl. Phys. Lett.**, 77, pp 945-947.
- [53] Psuja P., Hreniak D., Strek W. (2014) "Non-thermal plasma-driven synthesis of Eu³⁺:Y₂O₃ nanosized phosphors" **J. Nanopart Res.**, 16(1), 2176.
- [54] García-Hipólito M., Corona-Ocampo A., Alvarez-Fregoso O., Martínez E., Guzmán-Mendoza J., Falco C. (2004) "Characterization of ZnAl₂O₄: Tb luminescent films deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique" **Phys. Status Solidi A.**, 201, pp 72-79.
- [55] Lou Z., Hao J. (2005) "Cathodoluminescent characteristics of green-emitting ZnAl₂O₄:Mn thin-film phosphors" **Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.**, 80, pp151-154.

- [56] Ravikmar B.S., Nagabhushana H., Sharma S.C., Vidya Y. S., Anantharaju K.S. (2015) “Calotropis procera mediated combustion synthesis of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanophosphors: Structural and luminescence studies” **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.**, 136, pp 1027-1037.
- [57] Orecchini F., Bocci E. (2007) “Biomass hydrogen for the realization of closed cycles of energy resources” **Energy.**, 32, pp 1006-1011.
- [58] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J. A. (2005) “New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants” **Catal. Today.**, 106, pp 190-192.
- [59] Gamage J., Zhang Z. (2010) “Applications of Photocatalytic Disinfection” **International Journal of Photoenergy.**, 11 pages.
- [60] Li X., Zhua Z., Zhaoa Q., Wangb L. (2011) “Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl_2O_4 prepared by different methods: A comparative study” **Journal of Hazardous Materials.**, 186, pp 2089–2096.
- [61] Vrankic M., Grz̃eta B., Mandic V., Tkalc̃ec E., Miloševic S., C̃eh M., Rakvin B. (2012), "Structure, microstructure and photoluminescence of nanocrystalline Ti-doped gahnite", **Journal of Alloys and Compounds.**, 543, pp 213–220.
- [62] Foletto E.F., Jahn S.J., Moreira R.F.P.M. (2012) “Synthesis of ZnAl_2O_4 nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process” **Microporous and Mesoporous Materials.**, 163 pp 29-33.
- [63] Sobczynski A., Duczmal L., Zmudzinski W., Mol. Catal J. (2004) “Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO_2 photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway” **Applied Catalysis A General.**, 334, pp 386-393.
- [64] Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D. (2008) “Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO_2 coated media” **Chemosph.**, 70, pp 381–386.

- [65] Yu J., Zhang L., Cheng B., Su Y. (2007) “The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition” **J. Phys. Chem. B** **2003.**, 107, 50, pp 13871-13879.
- [66] Mandlimath R.,T., Umamahesh B., Sathiyarayanan K. (2014) “Rapid one pot synthesis of xanthene derivatives by an efficient and reusable nano-ZnAl₂O₄ – An insight into a new process” **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.**, **391**, pp 198-207.
- [67] Zhu Z., Zhao Q., Li X., Li Y., Sun C., Zhang G., Cao Y. (2012) “Photocatalytic performances and activities of ZnAl₂O₄ nanorods loaded with Ag towards toluene” **Chemical Engineering Journal.**, 203, pp 43–51.
- [68] Zhao X. F., Wang L., Xu X., Lei X. D., Xu S. L., Zhang F.Z. (2012) “Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl₂O₄ nanocomposite with ZnAl₂O₄ dispersed inside ZnO network” **AIChE Journal.**, 58, pp 573–582.
- [69] Edson Luiz Foletto, Suellen Battiston, Jana Marimon Simoes, Mariana Moro Bassaco, Leticia Severo Fagundes Pereira, Erico Marlon de Moraes Flores, Edson Irineu Muller (2012) “Synthesis of ZnAl₂O₄ nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process” **Microporous and Mesoporous Materials.**, 163, pp 29–33.
- [70] Huang T. H., Chou J. C., Sun T. P., Hsiung S. K. (2008) “A device for skin moisture and environment humidity detection” **Sensors and Actuators B.**, 134, pp 206–212.
- [71] Faia P. M., Furtado C. S., Ferreira A. J. (2004) “Humidity sensing properties of a thick-film titania prepared by a slow spinning process” **Sensors and Actuators B.**, 101, pp 183–190.
- [72] Zhang Y., Yu K., Ouyang S., Luo L., Hu H., Zhang O., Zhu Z. (2005) “Detection of humidity based on quartz crystal microbalance coated with ZnO nanostructure films” **Physica B.**, 368, pp 94–99.
- [73] Cheng B. C., Tian B. X., Xie C. C., Xiao Y. H., Lei S. J. (2011) “Highly sensitive humidity sensor based on amorphous Al₂O₃ nanotubes” **Journal of Materials Chemistry.**, 21, pp 1907-1912.
- [74] Cheng B. C., Qu S. C., Zhou H. Y., Wang Z. G. (2006) “Porous ZnAl₂O₄ spinel nanorods doped Eu³⁺: synthesis and photoluminescence” **Nanotechnology.**, 17, 12, 2982.

- [75] Judith Vijaya J., John Kennedy L., Meenakshisundaram A., G. Sekaran G., Nagaraja K. S. (2007) "Humidity sensing characteristics of sol-gel derived Sr(II)-added ZnAl₂O₄ composites" **Sensors and Actuators B.**, 127, pp 619–624.
- [76] Sen Z. B., Shi X.B., Yi X., Fei G., Jing S. P., Xiong W.Y. (2011) "CU nanoparticles effect on the tribological properties of hydrosilicate powders as lubricant additive for steel-steel contacts" **Tribol. Int.** 44, pp 878–886.
- [77] Liu R.D., Wei X.C., Tao D.H., Zhao Y. (2010) "Study of Preparation and Tribological Properties of Rare Earth Nanoparticles in Lubricating Oil" **Tribol. Int.** 43, pp 1082–1086.
- [78] Moreno E.M., Zayat M., Morales M. P., Serna C. J., Roig A., Levy D. (2002) "Preparation of narrow size distribution superparamagnetic α -Fe₂O₃ nanoparticles in a sol-gel transparent SiO₂ matrix" **Langmuir** 18, pp 4972–4978.
- [79] Liu C., Zou B., Rondinone A. J., Zhang Z. J. (2000) "Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic MnFe₂O₄ spinel ferrite nanocrystallites" **J. Phys. Chem. B.** 104, pp 1141–1145.
- [80] Yoshimura M., Byrappa K. (2008) "Hydrothermal processing of materials: past, present and future" **J. Mater. Sci.**, 43, pp 2085-2103.
- [81] A. Martinez et al. (2010) "Role of the Hydrothermal Synthesis Conditions on the Structure and Morphology of Co-Doped Y₂O₃:Er³⁺-Yb³⁺ Nanostructured Materials" **Journal of Nano Research** ., 9, pp 109-116.
- [82] Chen Z., Shi E. (2002) " Synthesis of mono-dispersed ZnAl₂O₄ powders under hydrothermal conditions" **Mater.Lett.**, 56, 601-605.
- [83] Prasad P. N., John Wiley & Sons. (2004) "Nanophotonics", 7, pp 381-397.
- [84] Prevey P. (1986) "X-ray Diffraction Residual Stress Techniques" **American Society for Metals.**, pp 380-392.
- [85] Seery M. K., George R., Floris P., and Pillai S. C. (2007) "Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis" **Journal of Photochemistry and Photobiology.**, 189, pp 258–263.
- [86] Schmitt J., Flemming H. C. (1998), "FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis", **International Biodeterioration & Biodegradation.**, 41, pp 1-11.

[87] Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Lyman C. E., Lifshin E., Sawyer L.C., Michael J. R. (2003) “**Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**”, vol 9, third ed, Springer, New York, pp 484.

[88] Nakamoto K. (2009). “**Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**”, sixth ed., Wiley, New York.

Abstract

Fullerenes are cage-like molecules that are formed by heating graphite and has cut icosahedral geometry form. Fullerene has been considered by researchers due to unique structure and optical, mechanical properties, biocompatibility, drug delivery and other abundant properties. In this regard, many studies have been conducted on functionalizing and connection of Fullerene to polymers and different molecules for increasing solubility and improving its properties and have provided structure of new nanocomposites in different fields.

Spinel structure materials have attracted many people due to their thermal stability, magnetic, electronic and optical properties. Among these materials, zinc aluminate (Gahnite) has drawn considerable attention as a catalytic material with desirable properties such as high thermal stability, high mechanical resistance, low temperature sinterability, better diffusion and ductility, low surface acidity and hydrophobicity. Due to these properties, it was used as a high temperature material, catalyst, catalyst support and optical coating. For this reason, production of nanocomposite and use of Fullerene in the composite can be accompanied by many applications.

In this research, zinc aluminate nanoparticles with formula of $ZnAl_2O_4$ and then C_{60} - $ZnAl_2O_4$ nanocomposite with hydrothermal method were prepared and effect of baking temperature on

Structure and properties of the samples was studied. The samples were characterized by Xray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and ultraviolet visible (UV-VIS) spectroscopy. The sample size was obtained by using XRD data. The sample structure was confirmed by spectrum FT-IR. TEM pictures of sample showed that nanocomposites are made in the context of fullerenes and its size corresponds to the size obtained from XRD. SEM pictures showed that the particles are ideal and spherical in shape.

Keywords

Nanocomposite, Zinc Aluminate, Fullerene, Spinel



Shahrood University of Technology

Faculty of physics

A Thesis Presented for the Degree of Master of Science in Nano physics

Synthesis of nanocomposite of fullerene zinc aluminate hybrid
and investigation of its structure and properties

By:

Pegah Toolabi

Supervisors:

Dr. Reza Sepahvand

September 2016