

سنتز نانوساختارهای اکسید آهن هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به روش آسیاکاری مکانیکی و مقایسه آن با روش سل-ژل

اسماعیل کوهستانیان^۱، علی اصغر روحانی^۱ و ایمان فرح‌بخش^{۲*}

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی شیمی، شاهرود، ایران

۲- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، دانشکده مهندسی، قوچان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۰۷/۰۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۰/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۲/۱۶

چکیده

در این تحقیق، به بررسی نانوساختارهای هماتیت سنتز شده بوسیله فرآیند آسیاکاری گلوله‌ای در محیط تر پرداخته شده است. ساختار و مورفولوژی نمونه‌ها در طی فرآیند آسیاکاری بوسیله آنالیزهای XRD و SEM تعیین گردید. تصویر TEM از پودر سنتز شده دستیابی به ابعاد نانو را تایید می‌کند. اندازه دانه از روی الگوهای XRD به کمک رابطه ویلیامسون-هال تخمین زده شد. کرنش شبکه نانوساختارهای هماتیت سنتز شده بوسیله این روش با افزایش زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد، در حالیکه متوسط اندازه ذرات با افزایش زمان آسیاکاری مکانیکی کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج XRD اندازه دانه نانوساختار هماتیت سنتز شده به روش آسیاکاری مکانیکی در حدود ۳۰ nm تخمین زده شد. همچنین توزیع یکنواخت و مورفولوژی کروی پودر سنتز شده به این روش، به وضوح در تصاویر SEM مشهود است. با افزایش نسبت وزنی سیال به پودر (R) اندازه نانوساختار سنتز شده به این روش کاهش می‌یابد. در پایان نتایج سنتز به روش آسیاکاری مکانیکی با روش سل-ژل مورد مقایسه قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: سنتز، آسیاکاری تر، سل-ژل، هماتیت، ریزساختار.

۱- مقدمه

نتیجه پودر اولیه به شدت کار سخت خواهد شد، ذرات پودر خرد شده و کاهش اندازه تا رسیدن به ابعاد نانو ادامه می‌یابد [۳]. روش آسیاکاری مکانیکی با تسریع سینتیک بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و تغییر حالت‌های متالورژیکی وقوع آنها را در دمای محیط امکان‌پذیر می‌سازد [۴]. در نتیجه با این روش بسیاری از مواد و ساختارها در حالت جامد قابل تولید است [۵]. تجهیزات ساده، عدم نیاز به درجه حرارت بالا و انجام عملیات تولید تنها در طی یک مرحله، از ویژگی‌های روش آسیاکاری مکانیکی است که می‌تواند تولید بسیاری از مواد و آلیاژها

آسیاکاری مکانیکی روشی جدید جهت سنتز فلزات غیرفلزوری و سایر فلزات غیرتعدالی می‌باشد [۱]. مکانیزم اصلی عملیات آسیاکاری مکانیکی، تکرار فرآیند جوش سرد و شکست ذرات می‌باشد که با گذشت زمان منجر به تولید نانوساختار می‌گردد [۲]. با توجه به این که در اثر برخورد شدید گلوله‌ها به یکدیگر و قرار گرفتن ذرات پودر بین آنها، عیوب کریستالی (از جمله نابجایی‌ها و جاهای خالی اتمی) به شدت افزایش خواهند یافت، در

* عهده‌دار مکاتبات: ایمان فرح‌بخش

نشانی: قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، دانشکده مهندسی

تلفن: ۰۵۸۵-۶۲۲۳۳۸۱، دورنگار: ۰۵۸۵-۶۲۲۳۳۸۱، پست الکترونیکی: farahbakhsh@iust.ac.ir

در یک آسیای مخلوط کن ارتعاشی ذرات خالص هماتیت با اندازه متوسط ۱۴ nm را بدست آوردند. اسناچز و همکاران [۱۹] عملیات مکانوشیمی پودر ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) در هوا و اتانول را طی زمان‌های مختلف با استفاده از آسیای سیاره‌ای مورد مطالعه قرار دادند. آنها با آسیاکاری تحت اتمسفر هوا یک مگنتیت جدید سنتز کردند. لمین [۲۰] خصوصیات میکروساختاری نانوساختار هماتیت سنتز شده به روش آسیاکاری مکانیکی را با استفاده از آنالیز پروفایل‌های خطوط XRD، FE-SEM و FT-IR تعیین نموده است. او نشان داد که فرآیند آسیاکاری مکانیکی پودر میکرونی هماتیت می‌تواند برای تولید نانوساختار هماتیت بدون تغییر فاز استفاده شود، به طوری که با افزایش زمان آسیاکاری کرنش شبکه آن افزایش می‌یابد. دینگ و همکاران [۲۱] آسیاکاری مکانیکی پودرهای آهن و هماتیت را مورد مطالعه قرار دادند. آنها ساختار و خواص مغناطیسی پودرهای آسیا شده بصورت مکانیکی و حرارت داده شده $x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_3$ را که x بین صفر تا ۱ متغیر است مورد مطالعه قرار دادند. آنها مشاهده کردند که نانوکریستال‌های نیمه پایدار FeO بعد از بازپخت در 250°C تا 400°C درجه سلیسیوس، به نانوکریستال‌های Fe_3O_4 تجزیه می‌شوند و در دمای بازپخت بالاتر از 500°C ، دوباره به حالت FeO در می‌آیند. آنها همچنین گزارش دادند که نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ که بوسیله تجزیه بعد از بازپخت در 300°C بدست می‌آیند، خاصیت مغناطیسی بالاتری دارند. دینگ و همکاران در پژوهشی دیگر [۲۲] با سنتز نانوساختار هماتیت بوسیله فرآیند مکانوشیمیایی نشان دادند که آسیاکاری مکانیکی $\text{FeCl}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ و منجر به تشکیل مخلوط FeOOH می‌شود که با بازپخت در 200°C یا بالاتر به علت دی‌هیدراسیون FeOOH منجر به تشکیل ذرات هماتیته در حدود ۲۰ تا ۵۰ می‌شود. گویا [۲۳] پودر میکرونی Fe_3O_4 با متوسط اندازه ذرات ۰/۵ میکرومتر را در یک آسیای سیاره‌ای مدل 4 Frisch Pulverisette تحت آسیاکاری تر در مایع حمال متانول قرار داد. او در روند آزمایش خود به جای نسبت وزنی گلوله به پودر، نسبت وزنی پودر مگنتیت به مجموع وزن پودر و متانول را در نظر گرفت (R) و آن را تغییر داد و نانوساختاری در

را به کمک این فرآیند، مقرون به صرفه‌تر از روش‌های متداول سازد [۶]. در سال‌های اخیر، آسیاکاری مکانیکی به طور گسترده‌ای جهت سنتز فلزات مغناطیسی جدید از جمله آهنرباهای دائمی [۸،۷] هیدروکسیدهای آهن و پودرهای بسیار ریز [۹] استفاده شده است.

در این میان نانوذرات هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند که این به علت خواص بی‌نظیرشان از جمله سوپر پارامگناطیس بودن آنهاست [۱۰]. چنین خصوصیتی کاربرد نانوذرات هماتیت را در بسیاری زمینه‌ها از جمله مغناطیس، کاتالیست، فرآیند پوشش‌دهی، الکتروشیمی، بیوتکنولوژی، کاربردهای مهندسی پزشکی و غیره گسترش می‌دهد. به عنوان مثال این نانوذرات یکی از متداول‌ترین کاتالیست‌های استفاده شده در صنایع شیمیایی هستند [۱۱] و می‌توانند به عنوان سنسور گازی جهت شناسایی گازهای قابل احتراق مثل اتان و پروپان بکار رود [۱۲،۱۳]. روش‌های مختلفی جهت سنتز نانواکسید آهن از قبیل ماکروویو، رسوب فاز مایع، سل-ژل و آسیاکاری مکانیکی مورد استفاده قرار گرفته است. از میان روش‌های مذکور، روش آسیاکاری مکانیکی به دلیل سهولت انجام روش، هزینه کم و تولید در مقیاس انبوه بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته است [۱۴]. مطالعات زیادی در زمینه سنتز نانوذرات ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) انجام شده است. ذوجیک و همکاران [۱۵] رفتار نانوساختار ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) در هوا و اتمسفرهای اکسیژن با استفاده از یک آسیای سیاره‌ای مورد بررسی و مطالعه قرار دادند. آنها مشاهده کردند که $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ کاملاً به Fe_3O_4 تبدیل می‌شود و در دراز مدت چه در اتمسفر هوا و چه در اتمسفر اکسیژن به فاز Fe_{1-x}O تبدیل می‌شود.

تبدیل ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به Fe_3O_4 به روش آسیاکاری تر پودر ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) تحت شرایط انرژی پایین در خلا توسط کمپبل و همکارانش [۱۶] مورد مطالعه قرار گرفت. راندریان تواندرو و همکاران [۱۷] تبدیل فازی هماتیت به مگنتیت را در طول عملیات آسیاکاری مکانیکی در اتانول مورد بررسی قرار دادند. آنها نشان دادند که مگنتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) می‌تواند به صورت مستقیم از هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) بعد از ۴۸ ساعت آسیاکاری تولید شود. بروزی و همکاران [۱۸] بعد از ۱۰ ساعت آسیاکاری ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

به روش سل-ژل بهبود یافته در محدوده ۲۲ تا ۵۶ nm سننتز نموده و ساختار و خصوصیات مغناطیسی آن را بررسی نمودند. آنها در مطالعات خود دریافتند که متوسط اندازه ذرات با افزایش غلظت اسید سیتریک کاهش می‌یابد.

هدف از انجام این پژوهش سننتز نانوساختار هماتیت به روش آسیاکاری تر و بررسی تاثیر پارامترهای مدت زمان فرآیند آسیاکاری مکانیکی، مدت زمان ته‌نشینی و نسبت وزنی سیال به پودر (R) بر روی اندازه نانوساختار سننتز شده می‌باشد. در پایان نتایج سننتز به روش آسیاکاری مکانیکی با روش سل-ژل مورد مقایسه قرار گرفته است. جهت بررسی ریزساختار، توزیع ذرات و مورفولوژی سطح این نانوساختار از پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. همچنین جهت اطمینان از دستیابی به ساختار نانو از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

۹ نمونه حاوی پودر ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و متانول تجاری خریداری شده از شرکت مرک (Merck) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آسیاکاری مکانیکی در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای مدل 5 Fritsch Pulverisette انجام شده است. محفظه و گلوله‌ها از جنس فولاد سخت کاری شده می‌باشد. جهت جلوگیری از واکنش‌های ناخواسته، تمام مراحل آزمایش از جمله، شارژ مواد اولیه به داخل محفظه، قرار گرفتن محفظه داخل آسیا و نهایتاً تخلیه محصول نهایی، تحت اتمسفر کنترل شده آرگون (Glove Box) انجام گردید. در این مطالعه به جای پارامتر نسبت وزنی گلوله به پودر (Ball to Powder Ratio: BPR) از تعریف جدیدی به نام نسبت وزنی سیال (متانول) به وزن پودر که به اختصار با R نمایش داده شده استفاده گردید که مطابق این تعریف BPR خود تابعی از R بوده و با آن تغییر می‌کند که به صورت نسبت وزنی سیال به پودر تعریف شده است. پس از سننتز، محلول را درون کیف دکانتور شیشه‌ای تخلیه نموده و مشاهده شد که بعد از گذشت ۱

محدوده اندازه دانه ۷ تا ۱۰ nm را در شرایط مختلف آسیاکاری مکانیکی تر سننتز نمود. وانگ و همکاران [۲۴] نانوساختار هماتیت را به کمک آسیاکاری مکانیکی پودر $\alpha\text{-FeOOH}$ به مدت ۹۰ ساعت در یک آسیای پر انرژی سننتز کردند. نتایج آنها نشان می‌دهد بعد از ۹۰ ساعت آسیاکاری مکانیکی با سرعت ۲۰۰ rpm نانوساختار هماتیت با اندازه دانه حدود ۲۰ nm شکل می‌گیرد. مکانیزم واکنش از این قرار است که ذرات $\alpha\text{-FeOOH}$ در طول فرآیند آسیاکاری مکانیکی کاهش یافته تا در نهایت به ذرات سوپرپارامغناطیس $\alpha\text{-FeOOH}$ تبدیل می‌شوند که با انجام فرآیند مکانوشیمیایی در طول فرآیند آسیاکاری مکانیکی این ذرات دهیدراته شده و به نانوساختار هماتیت تبدیل می‌شوند [۲۴]. مستقیمی و عطایی نانوذرات هماتیت را با استفاده از روش سل-ژل تهیه کردند [۳۲]. آنها جهت انجام عمل سننتز، نیترات آهن با غلظت معین ۰/۲ مولار را در اتانول حل کرده و سپس جهت رسوب‌دهی و تشکیل ژل محلول اتانول حاوی اسید تارتاریک را با غلظت ۰/۴ مولار به صورت آهسته و قطره قطره به محلول حاوی یون آهن (III) اضافه کردند. سپس ژل قهوه‌ای رنگ حاصل را در 70°C حرارت داده تا کاملاً خشک شود. در نهایت ماده خشک شده را در هاون پودر کرده و در دماهای $300-600^\circ\text{C}$ در کوره موفلی برای زمان‌های ۱، ۳ و ۵ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار دادند. آنها با حرارت دهی در 600°C به مدت ۵ ساعت بیشترین خلوص نانوذرات هماتیت با اندازه متوسط ۸۰ nm را بدست آوردند. وو (Woo) و همکاران [۲۵] نانوذرات میله‌ای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را به ترتیب با ابعاد ۵ nm و ۶ قطر و طول ۱۷ nm با روش سل-ژل تولید نمودند. به این ترتیب که $1/3$ گرم کلرید آهن سه ظرفیتی در ۱ میلی‌لیتر آب و ۹ میلی‌لیتر اسید اولئیک و ۱۵۰ میلی‌لیتر بنزین اتر مخلوط نمودند. سپس بعد از ۳۰ دقیقه هم‌زدن رسوب ژل قهوه‌ای شکل گرفت. ژل تولیدی چهار بار با اتانول شستشو و خشک شد. پودر خشک شده در تترالین در دمای 168°C در حضور هوا برای تولید $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با رسوب قرمز و در دمای 217°C در حضور نیتروژن به مدت ۱۰ ساعت جهت رسوب قهوه‌ای $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ قرار گرفت. اکبر و همکاران [۲۶] نانوذرات اکسید آهن را

بر حسب رادیان، η کرنش شبکه و θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش می‌باشد. در نتیجه پس از رسم خط مربوط به تغییرات $B\cos\theta$ بر حسب $2\sin\theta$ با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط به ترتیب مقدار کرنش شبکه بر حسب درصد و اندازه متوسط کریستالیت‌ها بر حسب آنگستروم محاسبه می‌شود. مورفولوژی نانوساختار اکسید آهن سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY EM3200 مورد بررسی قرار گرفت. همچنین جهت تایید رسیدن به ساختار نانو از پودر سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تصویر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج حاصل از آسیاکاری مکانیکی

الگوهای پراش اشعه ایکس پودر خام و پودرهای آسیاکاری شده در شرایط مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های حاصل با پیک‌های استاندارد هماتیت کد 00-013-0534 توسط نرم افزار X'Pert HighScore مطابقت داده شد. لذا این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که به کمک فرآیند آسیاکاری مکانیکی می‌توان از پودر میکرونی ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به نانوساختار ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) بدون تغییر فاز دست یافت. به طور کلی، شکل ۱ پهن‌شدگی، تغییر مکان و کاهش شدت پیک‌ها با افزایش زمان آسیاکاری مکانیکی را نشان می‌دهد.

پهن‌شدگی پیک‌ها با افزایش زمان آسیاکاری نشان دهنده کاهش اندازه دانه می‌باشد [۲۸]. در مراحل اولیه آسیاکاری کاهش اندازه دانه سریع‌تر اتفاق افتاده و در زمان‌های آسیاکاری بالاتر، روندی آهسته‌تر را دنبال می‌کند. با ادامه فرآیند آسیاکاری از ۱۰ ساعت تا مدت زمان‌های ۳۰ و ۶۰ ساعت پیک‌های پراش پهن‌تر شده و اندازه دانه کوچکتر می‌گردد. با کوچکتر شدن اندازه دانه و با افزایش مرز دانه‌ها، نسبت سطح به حجم دانه‌ها افزایش یافته و تعداد اتم‌هایی که در سطح قرار می‌گیرند بیشتر می‌شود، بنابراین تعداد پیوندهای آزاد اتم‌ها بیشتر شده و نیروی متوسطی که هر اتم از سوی اتم‌های دیگر احساس می‌کند، کمتر می‌شود و این امر باعث افزایش پارامتر شبکه و کرنش شبکه در دانه‌های کوچکتر می‌گردد.

ساعت لایه‌های گوناگونی تشکیل می‌شود که هر لایه نشان دهنده نانوساختارهایی با ابعاد نسبتاً یکسان و یکنواخت و متفاوت با لایه‌های دیگر می‌باشد که نتایج SEM نیز صحت این ادعا را تایید می‌کند. لذا جهت بررسی این مطلب، محلول سنتز شده در کلیه مراحل هر ۱۵ دقیقه به داخل یک ظرف شیشه‌ای جداگانه تخلیه شد. فرآیند آسیاکاری در سه نسبت R مختلف ۸، ۱۵ و ۳۰ انجام گردید. فرآیند آسیاکاری در زمان‌های ۱۰، ۳۰ و ۶۰ ساعت و با سرعت ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه انجام گرفت. جهت جلوگیری از حرارت اضافی، بعد از هر ۱ ساعت آسیاکاری مکانیکی دستگاه به مدت ۱۰ دقیقه خاموش گردید. شرایط آزمایش‌های انجام شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: شرایط آزمایشات انجام شده.

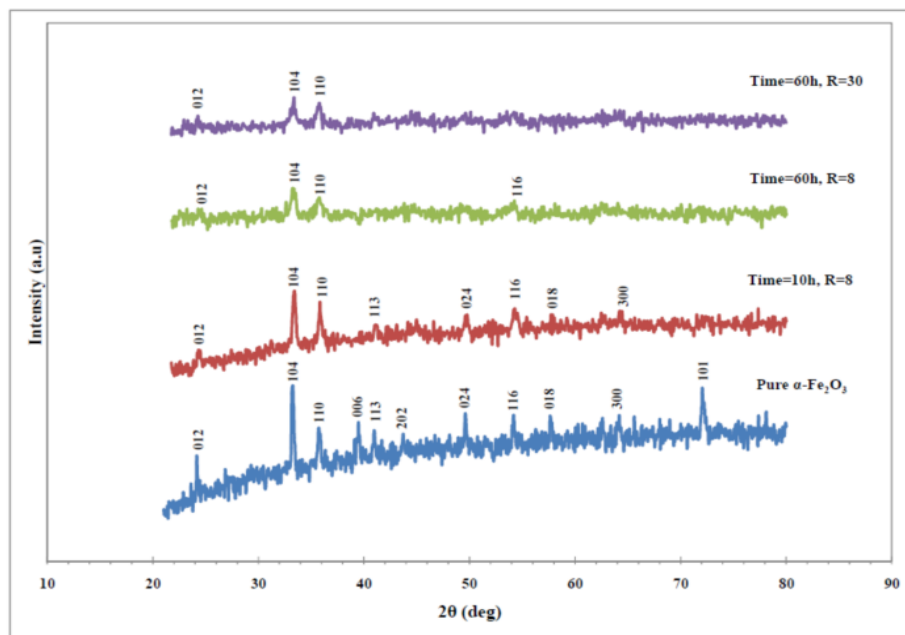
شماره آزمایش	زمان آسیاکاری (h)	R
۱	۱۰	۸
۲	۱۰	۱۵
۳	۱۰	۳۰
۴	۳۰	۸
۵	۳۰	۱۵
۶	۳۰	۳۰
۷	۶۰	۸
۸	۶۰	۱۵
۹	۶۰	۳۰

۳-۲- مشخصات ریزساختاری

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه XRD مدل D8 Advance با اشعه $\text{CuK}\alpha$ (طول موج $\lambda=1.5418\text{\AA}$) در گستره 2θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. پهنای خطوط پراش اشعه X متاثر از اندازه کریستالیت و کرنش‌های داخلی است [۲۰]. به منظور بدست آوردن این دو پارامتر از رابطه ویلیامسون-هال (Williamson-Hall) استفاده شد [۳۱، ۳۵]:

$$B\cos\theta = K\lambda/D + 2\eta\sin\theta \quad (1)$$

در این رابطه K مقداری ثابت است که در حدود ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود، λ طول موج اشعه ایکس برابر با $\lambda=1.5418\text{\AA}$ و B پهنای پیک در نیمه حداکثر شدت پیک



شکل ۱: الگوهای پراش اشعه ایکس در شرایط مختلف آسیاکاری مکانیکی و سرعت ۳۰۰ rpm.

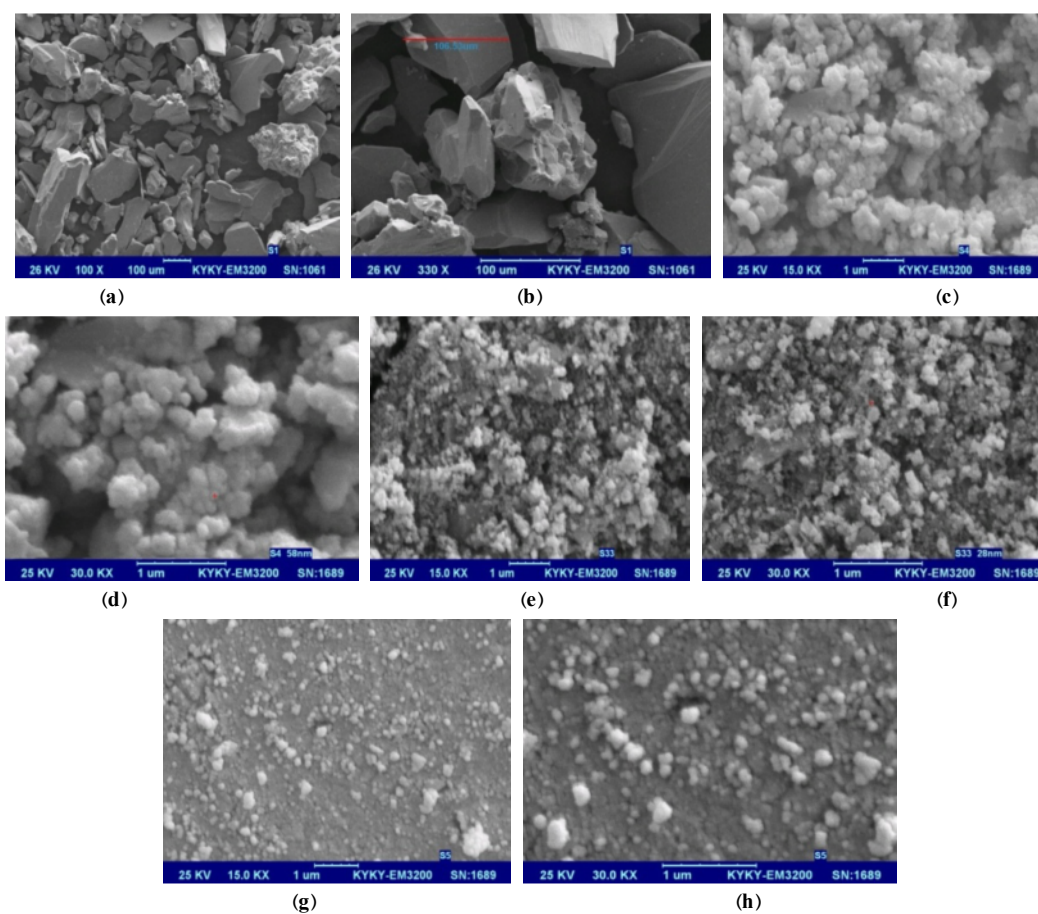
جدول ۲: کرنش شبکه و اندازه دانه نانوساختار سنتز شده در شرایط مختلف آسیاکاری مکانیکی.

شماره نمونه	پودر خام	۱	۸	۹
مدت زمان آسیاکاری مکانیکی	۰	۱۰	۶۰	۶۰
R	-	۸	۸	۳۰
اندازه دانه	۵ μm	۴۰ nm	۳۰ nm	۳۰
کرنش شبکه (%)	۰/۲۵۹	۰/۳۰۲	۰/۴۰۰	۰/۴۰۱

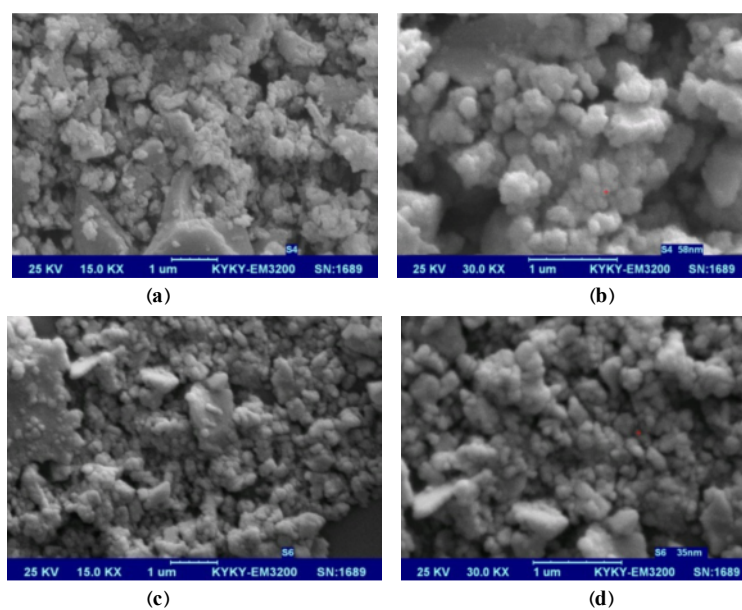
از گلوله‌ها در طی فرآیند آسیاکاری مکانیکی است. مورفولوژی نانوساختار سنتز شده کروی و نیمه کروی با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۵۰ nm است که به علت داشتن نسبت سطح به حجم بالا در کره یکی از ایده‌آل‌ترین مورفولوژی‌ها جهت کاربردهای مختلف می‌باشد. در شکل ۳ با مقایسه تصاویر مشخص می‌شود که با افزایش R اندازه نانوساختار سنتز شده کاهش می‌یابد. زیرا R تابعی از BPR می‌باشد، بنابراین با افزایش این نسبت انرژی بیشتری بر پودر وارد شده و ذرات ریزتر می‌شوند. حضور مایع سبب می‌شود پدیده شکست بر جوش سرد غلبه کرده و اندازه ذرات کاهش یابد. در شکل ۴ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های آسیاکاری شده برای مدت زمان ۳۰ ساعت و نسبت وزنی سیال به پودر R=۸ ارائه شده است. تصاویر مربوط به محصول سنتز یک نمونه، با زمان ته‌نشینی متفاوت است.

همچنین با افزایش نسبت وزنی سیال به پودر (R)، به طور متوسط مقدار جرم کمتری از ذرات پودر در هر ضربه بین گلوله‌ها قرار می‌گیرند، لذا انرژی بیشتری از طرف گلوله‌ها به پودر وارد شده و در نتیجه اندازه دانه‌ها کوچکتر می‌گردد. به طور خلاصه با افزایش زمان آسیاکاری مکانیکی پیک‌ها پهن‌تر شده و شدت نسبی آنها کاهش می‌یابد، در نتیجه اندازه دانه کاهش یافته و کرنش شبکه افزایش می‌یابد. نتایج به طور خلاصه در جدول ۲ آورده شده است که با تحقیقات قبلی انجام شده همخوانی مناسبی را نشان می‌دهد [۲۰، ۲۹].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM نمونه‌ها قبل و بعد از آسیاکاری در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق تصاویر بعد از آسیاکاری، کاهش قابل توجهی در اندازه نانوساختار با یکنواختی بیشتر دیده می‌شود که این به علت افزایش تعداد برخورد گلوله‌ها و افزایش انرژی حاصله

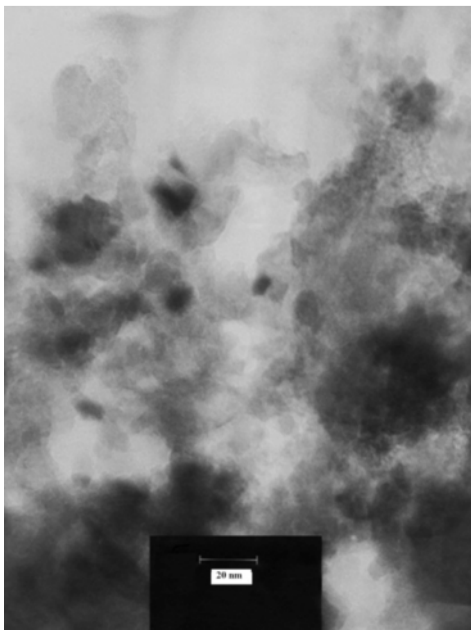


شکل ۲: تصاویر SEM از پودر $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ برای $R=15$ و زمان‌های مختلف آسیابکاری مکانیکی، (a) پودر خام، (b) پودر خام در بزرگنمایی بالا، (c) پس از ۱۰ ساعت آسیابکاری، (d) پس از ۱۰ ساعت آسیابکاری در بزرگنمایی بالا، (e) پس از ۳۰ ساعت آسیابکاری، (f) پس از ۳۰ ساعت آسیابکاری در بزرگنمایی بالا، (g) پس از ۶۰ ساعت آسیابکاری و (h) پس از ۶۰ ساعت آسیابکاری در بزرگنمایی بالا.



شکل ۳: تصاویر SEM از پودر $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ برای ۱۰ ساعت آسیابکاری مکانیکی و مقادیر R مختلف، (a) $R=15$ ، (b) $R=15$ در بزرگنمایی بالا، (c) $R=30$ و (d) $R=30$ در بزرگنمایی بالا.

ابعاد ریزتر و توزیع یکنواخت‌تر دست یافت. در شکل ۵ تصویر TEM نانوساختار (α -Fe₂O₃) برای ۳۰ ساعت آسیاکاری مکانیکی و R=۳۰ نشان داده شده است که رسیدن به ساختار نانو را تایید می‌کند. همانطور که از شکل مشخص است نانوساختار هماتیت سنتز شده دارای مورفولوژی کروی است. میانگین اندازه دانه هماتیت سنتز شده، ۱۲ nm بدست آمد. دلیل اختلاف شکل ذرات در SEM و TEM این است که، در TEM آماده‌سازی توسط دستگاه الکترونیکی انجام شده و ذرات از همدیگر جدا شده در نتیجه شکل نامنظمی که در SEM مشاهده شده بر اثر دستگاه الکترونیکی از بین رفته و شکل ذرات بهتر گزارش شده است.

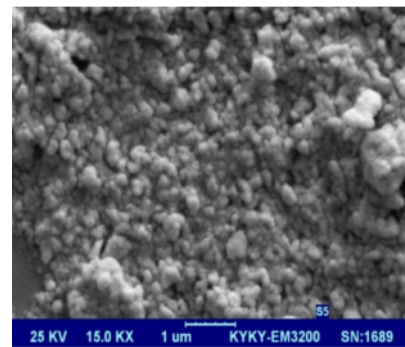


شکل ۵: تصویر TEM از پودر (α -Fe₂O₃) در مدت زمان ۳۰ ساعت آسیاکاری مکانیکی و R=۳۰.

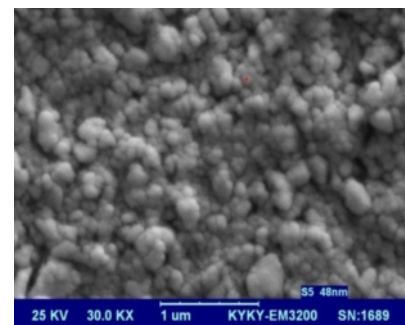
۲-۳- مقایسه نتایج سنتز نانواکسید آهن به روش آسیاکاری مکانیکی با روش سل-ژل

در این قسمت با توجه به مقایسه نتایج نانواکسید آهن سنتز شده به روش آسیاکاری تر در این تحقیق و همچنین نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به روش سل-ژل با توجه به مراجع ارائه شده، نتایج زیر حاصل می‌گردد:

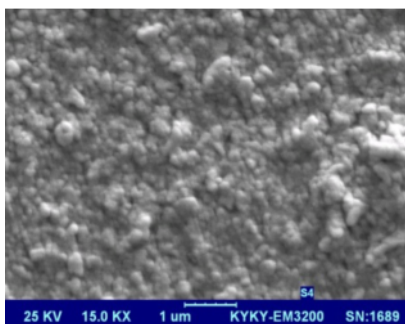
۱- یکی از مهمترین معایب روش آسیاکاری مکانیکی امکان آلودگی پودر ناشی از اجزای ساینده آسیا (گلوله و محفظه آسیاکاری) می‌باشد که عناصر آهن و کروم از



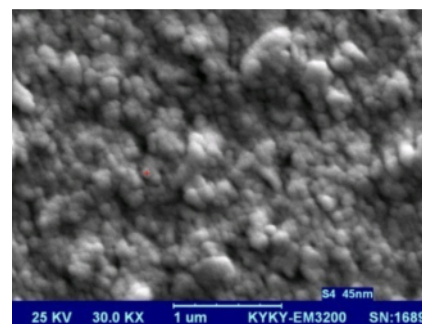
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۴: تصاویر SEM از پودر (α -Fe₂O₃) در مدت زمان ۳۰ ساعت و R=۸ و زمان ته‌نشینی متفاوت، (a) زمان ته‌نشینی ۴۵ دقیقه، (b) زمان ته‌نشینی ۴۵ دقیقه در بزرگنمایی بالا، (c) زمان ته‌نشینی ۷۵ دقیقه و (d) زمان ته‌نشینی ۷۵ دقیقه در بزرگنمایی بالا.

نتایج مقایسه بیانگر آن است که با گذشت زمان بیشتر جهت ته‌نشینی به دلیل نیروی ثقل می‌توان به ذراتی با

یکدیگر تجمع نموده و آگلومره شده‌اند. این حالت در شکل ۶c به وضوح مشهود است.

۵- در سنتز به روش آسیاکاری مکانیکی، چنانچه توضیح داده شد، فرآیند سنتز طی یک مرحله انجام گرفت و سایر عملیات به منظور دستیابی به نانوساختاری با توزیع اندازه یکسان بود که لذا انجام فرآیند سنتز به این روش را بسیار ساده می‌نماید. اما روش سل-ژل نسبت به روش آسیاکاری مکانیکی دارای فرآیند پیچیده‌تری است. چرا که شیمی آبی یون‌های فلزی گذرا تا حدودی پیچیده است. در حقیقت ایجاد تعداد زیادی از اجزاء اولیگومری وابسته به حالت اکسیداسیون، pH و یا غلظت محلول، فرآیند را پیچیده می‌کند [۳۴]. همچنین ایجاد ژل به وسیله رسوب‌گیری از مواد اولیه معدنی روشی پیچیده است، زیرا عوامل مختلفی چون pH، غلظت محلول، نحوه اضافه کردن، میزان اختلاط واکنش‌گرها، دما، ترکیب شیمیایی محلول آبی و حتی هندسه ظرف اثر زیادی بر تشکیل ژل دارد.

۶- در روش آسیاکاری مکانیکی با ایجاد یک اتمسفر خنثی نظیر گاز آرگون درون محفظه از انجام واکنش‌های جانبی ناخواسته مثل تولید Fe_3O_4 جلوگیری کرده که طیف XRD به وضوح نشان داد که با استفاده از فرآیند آسیاکاری گلوله‌ای می‌توان از پودر میکرونی هماتیت به ساختاری با ابعاد نانومتری بدون تغییر فاز یا انجام واکنش‌های جانبی ناخواسته دست یافت. اما در روش سل-ژل آنیون‌های موجود در محلول ممکن است یک ماده جدید با قابلیت واکنش شیمیایی مختلف در هنگام هیدرولیز و تراکم ایجاد کنند. این یون‌ها بر روی توزیع، ساختار و حتی ترکیب شیمیایی فاز جامد تولیدی اثر می‌گذارند. در ضمن، حذف این آنیون‌ها از محصول اکسید فلزی دشوار است.

۷- در هر دو فرآیند سنتز در دمای پایین انجام می‌شود. اما در روش سل-ژل جهت استحاله کامل از فاز مگ‌هماتیت به هماتیت و همچنین افزایش خلوص، نیاز به عملیات حرارت دهی (تا $600^\circ C$) بود.

بطوریکه نتایج آزمایشات انجام شده به روش سل-ژل حاکی از آن بود که حتی تا دمای $300^\circ C$ هنوز استحاله $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ شروع نشده است.

جمله آلودگی‌های رایج در پودر تهیه شده به روش آسیاکاری مکانیکی هستند که البته روش‌هایی برای مرتفع نمودن این مساله پیشنهاد شده است که از جمله این راهکارها می‌توان به آسیاکاری در محیط تر و انتخاب گلوله و محفظه از جنس سخت‌تر و حتی الامکان مشابه با ترکیب شیمیایی پودر مصرفی اشاره کرد [۳۳]. اما روش سل-ژل معمولاً دارای خلوص بالایی است [۳۰]. اما در این آزمایش با توجه به اینکه آسیاکاری در محیط تر انجام گرفت پدیده اصطکاک و سایش ناشی از اجزای ساینده گلوله و محفظه آسیاکاری کاهش یافته و همچنین با توجه به مرغوب بودن جنس محفظه و گلوله‌های مصرفی و هم جنس بودن آنها با پودر سنتزی، انحرافی در نتایج XRD از پیک‌های مربوط به هماتیت مشاهده نشد (شکل ۱)، بطوریکه به کمک نرم‌افزار X'Pert HighScore پیک‌های حاصل با پیک‌های استاندارد هماتیت کد 00-013-0534 مطابقت داده شد و صحت این مطلب تایید گردید.

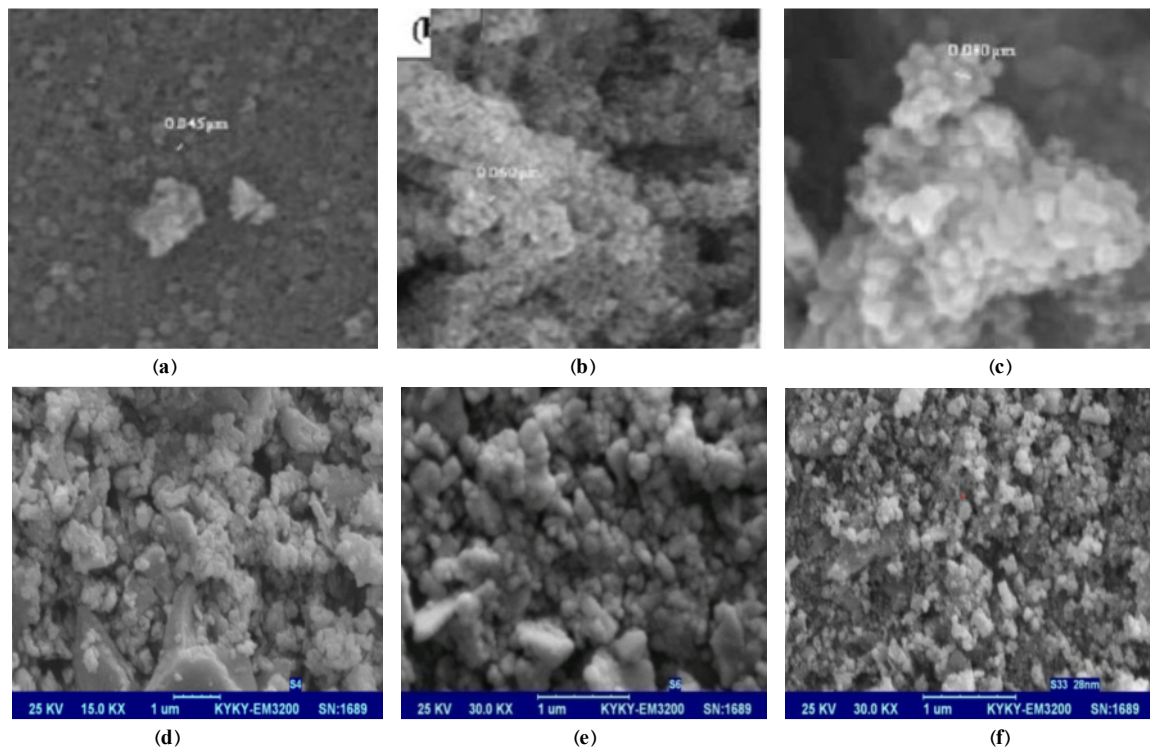
۲- روش آسیاکاری مکانیکی امکان سنتز پودر در مقدار انبوه را برای ما فراهم می‌کند که بنابراین توجیه‌پذیری این روش را به لحاظ اقتصادی تایید می‌کند. اما میزان پودر سنتز شده در روش سل-ژل در مقایسه با روش آسیاکاری مکانیکی بسیار اندک می‌باشد که لذا برای فرآیندهای صنعتی به منظور تولید انبوه مقرون به صرفه اقتصادی نیست.

۳- روش سل-ژل عموماً برای اکسیدهای فلزی کاربرد داشته و استفاده می‌شود. اما روش آسیاکاری مکانیکی امکان تولید نانوساختارهای مختلف فلزی و غیرفلزی را فراهم می‌کند [۳۴].

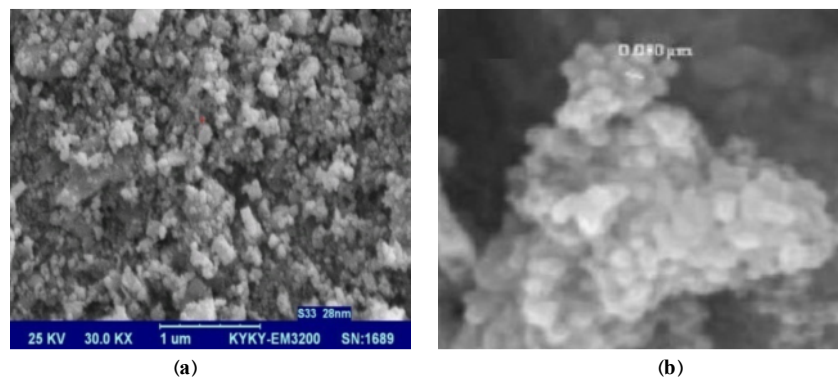
۴- روش سل-ژل به عنوان یکی از روش‌های سنتز مواد از پایین به بالا، همگنی و توزیع یکنواخت بیشتری نسبت به آسیاکاری مکانیکی می‌دهد [۳۰]. در روش آسیاکاری مکانیکی با افزایش زمان آسیاکاری و همچنین افزایش نسبت R این مشکل تا حد زیادی مرتفع می‌شود.

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM از پودر $(\alpha-Fe_2O_3)$ سنتز شده به روش آسیاکاری مکانیکی و همچنین روش سل-ژل را نشان می‌دهد.

بعلاوه ملاحظه می‌شود که نانوذرات هماتیت سنتز شده به روش سل-ژل به منظور کاهش انرژی سطحی در کنار



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM از پودر $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر سنتز به روش سل-ژل و آنیل شده به مدت ۲ ساعت، (a) در 400°C ، (b) در 500°C ، (c) در 600°C [۳۲] سنتز به روش آسیاکاری مکانیکی، (d) ۱۰ ساعت و $\text{Ratio}=15$ ، (e) ۱۰ ساعت و $\text{Ratio}=30$ و (f) ۳۰ ساعت و $\text{Ratio}=15$.



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM از پودر $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر، (a) سنتز به روش سل-ژل و آنیل شده به مدت ۲ ساعت در 600°C [۳۲] و (b) سنتز به روش آسیاکاری تر به مدت ۳۰ ساعت و $\text{Ratio}=15$.

متوسط اندازه ذرات به کمک تصاویر SEM در حدود 50 nm بدست آمد که در شکل (Ya) مشاهده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در روش آسیاکاری که یکی از روش‌های کم‌هزینه جهت تولید انبوه نانومواد می‌باشد به علت وجود دو پدیده جوش

همچنین پیک‌ها نشان‌دهنده حضور فاز $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به عنوان فاز غالب است و لذا عملیات حرارت دهی تا دمای 600°C ادامه پیدا کرد که این موضوع سبب افزایش اندازه نانوذرات تولیدی تا متوسط 80 nm نانومتر گردید که در شکل (Yb) به وضوح نشان داده شده است [۳۲]. اما در روش آسیاکاری مکانیکی عملیات سنتز در یک مرحله انجام شد و نیاز به عملیات حرارت دهی وجود نداشت و

خلاف روش سل-ژل نیاز به انجام فرآیندهای پیچیده شیمیایی و حرارت‌دهی ندارد. علاوه بر این مقایسه نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات سنتز شده به روش آسیاکاری مکانیکی در محیط تر، با تدابیر خاص در نظر گرفته شده در این تحقیق، متوسط اندازه کوچکتری را در مقابل ذرات سنتز شده به روش سل-ژل دارند.

مراجع

- [1] I. Farahbakhsh, A. Zakeri, P. Manikandan, S. Tanaka, K. Hokamoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 2011, 7.
- [2] I. Farahbakhsh, A. Zakeri, P. Manikandan, K. Hokamoto, *Applied Surface Science*, **257**, 2011, 2830.
- [3] J.S. Benjamin, *Metal Powder Report*, **45**, 1990, 122.
- [4] I. Farahbakhsh, S. Tabaian, J. Vahdati, *Advanced Materials Research*, **83**, 2010, 36.
- [5] T.P. Yadav, R.M. Yadav, D.P. Singh, *Nanoscience and Nanotechnology*, **2**, 2012, 22.
- [6] I. Farahbakhsh, A. Farahbakhsh, O. Ramazani, S. Sohrabi, "Mechano-chemical Synthesis of Nano-leaded Brass from Oxidized Raw Materials and the Effect of Milling time," *5th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, Xiamen, China, January 2010.
- [7] M. Zandrahimi, M.D. Chermahini, M. Mirbeik, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 2011, 669.
- [8] J. Ding, P. McCormick, R. Street, *Journal of Alloys and Compounds*, **189**, 1992, 83.
- [9] J. Ding, W. Miao, P. McCormick, R. Street, *Applied Physics Letters*, **67**, 1995, 3804.
- [10] R. Arbain, M. Othman, S. Palaniandy, *Minerals Engineering*, **24**, 2011, 1.
- [11] N. Mimura, I. Takahara, M. Saito, T. Hattori, K. Ohkuma, M. Ando, *Catalysis Today*, **45**, 1998, 61.
- [12] M. Matsuoka, Y. Nakatani, H. Ohido, " γ -Fe₂O₃ Ceramic Gas Sensor", Matsushita National Technical Report, 1978.
- [13] L. Huo, W. Li, L. Lu, H. Cui, S. Xi, J. Wang, B. Zhao, Y. Shen, Z. Lu, *Chemistry of Materials*, **12**, 2000, 790.
- [14] M. Sopicka-Lizer, "*High-energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*", Woodhead Publishing Limited, 2010.
- [15] M. Zdujic, C. Jovalekic, L. Karanovic, M. Mitric, *Materials Science and Engineering*, **262**, 1999, 204.
- [16] S. Campbell, W. Kaczmarek, G.M. Wang, *Nanostructured Materials*, **6**, 1995, 735.
- [17] N. Randrianantoandro, A. Mercier, M. Hervieu, J. Grenèche, *Materials Letters*, **47**, 2001, 150.
- [18] R. Borzi, S. Stewart, G. Punte, R. Mercader, M. Vasquez-Mansilla, R. Zysler, E. Cabanillas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **205**, 1999, 234.
- [19] L. Sanchez, J. Arboleda, C. Saragovi, R. Zysler, C. Barrero, *Physica B: Condensed Matter*, **389**, 2007, 145.
- [20] O. Lemine, *Superlattices and Microstructures*, **45**, 2009, 576.
- [21] J. Ding, T. Tsuzuki, P. McCormick, *Nanostructured Materials*, **8**, 1997, 75.
- [22] J. Ding, T. Tsuzuki, and P. McCormick, *Nanostructured Materials*, **8**, 1997, 739.
- [23] G. F. Goya, *Solid State Communications*, **130**, 2004, 783.
- [24] L.L. Wang, J.S. Jiang, *Physica B: Condensed Matter*, **390**, 2007, 23.
- [25] K. Woo, H.J. Lee, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272**, 2004, E1155.

سرد و شکست، محصول نهایی دارای توزیع گسترده‌ای در ابعاد نانومتری تا میکرونی می‌باشد که این موضوع یکی از ایرادهای اساسی سنتز به روش آسیاکاری مکانیکی است. اما پژوهش حاضر توانست با استفاده از روش آسیاکاری تر و دادن زمان بهینه ته‌نشینی جهت جداسازی فازهای مختلف نانوساختار سنتز شده با ابعاد گوناگون به توزیع انتخابی و یکنواخت‌تری در دامنه محدود دست پیدا کند. بعلاوه یکی از مهمترین معایب روش آسیاکاری مکانیکی آلودگی پودر ناشی از اجزای ساینده آسیا (گلوله و محفظه آسیاکاری) می‌باشد. با توجه به اینکه آسیاکاری در محیط تر انجام گرفت پدیده اصطکاک و سایش ناشی از اجزای ساینده گلوله و محفظه آسیاکاری کمتر شده و همچنین با توجه به مرغوب بودن جنس محفظه و گلوله‌های مصرفی انحرافی در نتایج XRD از پیک‌های مربوط به هماتیت مشاهده نشد و به این ترتیب یکی دیگر از معایب سنتز مواد به کمک آسیاکاری مکانیکی، با توجه به تدابیر خاص در نظر گرفته شده در این پژوهش مرتفع گردید. با توجه به نتایج SEM و XRD تاثیر پارامتر زمان آسیاکاری بر روی شکل و اندازه نانوساختار سنتز شده نسبت به سایر پارامترهای بررسی شده در این تحقیق بیشتر است. اندازه دانه نانوساختار سنتز شده با استفاده از آنالیز XRD به کمک رابطه ویلیامسون- هال در حدود ۳۰ nm بدست آمد. با توجه به نتایج XRD مشخص شد که با افزایش زمان آسیاکاری مکانیکی اندازه دانه ذرات سنتز شده کاهش یافته و کرنش شبکه افزایش می‌یابد. نتایج مطلوب بدست آمده در این روش مربوط به اندازه، مورفولوژی، فاز و ساختار مواد سنتز شده می‌باشد که اندازه کریستالیت آن حدود ۳۰ nm می‌باشد که آنها را در زمره ذرات اکسید آهن سوپرپارامغناطیس فوق‌ریز که قطر ذرات در آنها کمتر از ۵۰ نانومتر است قرار می‌دهد. مورفولوژی نیز به صورت کروی و نیمه کروی است که به علت داشتن نسبت سطح به حجم بالا در کره یکی از ایده‌آل‌ترین مورفولوژی‌ها جهت کاربردهای مختلف می‌باشد.

یافته‌های این پژوهش و مقایسه آن با سنتز به روش سل-ژل قابلیت و توجیه اقتصادی این روش را برای تولید و کاربرد در مقیاس صنعتی تایید می‌کند. فرآیند آسیاکاری مکانیکی در یک مرحله قابل انجام بوده و بر

سل-زل و بررسی تاثیر شرایط عملیات حرارتی روی مورفولوژی و ساختار آن"، هفتمین کنگره سرامیک ایران، اردیبهشت ماه ۱۳۸۸.

[۳۳] ابوالقاسم عطائی، سعید شیبانی، غلامرضا خیاطی، سعید اسدی کوهنجان، "الیاز سازی و فعال سازی مکانیکی فناوری تهیه نانومواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی تهران، ۱۳۸۵، ص ۷۷-۱۰۰.

[۳۴] عبدالرضا سیمچی، "آشنایی با نانوذرات"، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۷، ص ۹۲-۷۹.

[۳۵] صاحبعلی منافی، مجتبی جعفریان، "سنتر نانوذرات کلسیم تیتانات به روش MASHS"، فصلنامه نانومواد، شماره ۹، ۱۳۹۱، ۴۰-۴۸.

[26] S. Akbar, S. Hasanain, N. Azmat, M. Nadeem, *ArXiv preprint cond-mat/0408480*, 2004.

[27] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *Microscopy and Microanalysis*, **4**, 1998, 513.

[28] A. Djekoun, B. Bouzabata, A. Otmani, J. Greneche, *Catalysis Today*, **89**, 2004, 319.

[29] P. Pourghahramani, E. Altin, M.R. Mallembakam, W. Peukert, E. Forssberg, *Powder Technology*, **186**, 2008, 9.

[30] X. Zhang, W. Ren, H. Cui, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **58**, 2011, 232.

[31] F. Tavangarian, R. Emadi, *Materials Research Bulletin*, **45**, 2010, 388.

[۳۲] هما مستقیمی، ابوالقاسم عطائی، "سنتر نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به روش