

ستز میکرومکعب‌های حفره‌دار کلسیم تیتانات به روش هیدروترمال

سید سلمان سید افجهی^۱، مجتبی جعفریان^۲

^۱ دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی مواد،

^۲ گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب

Jafarian_67@yahoo.com

چکیده:

در کار حاضر، روش مناسبی برای تولید میکروذرات کلسیم تیتانات به روش هیدروترمال بدون نیاز به سورفتانات و با استفاده از غلظت بالای هیدروکسید پتاسیم به عنوان مینeralizer گزارش شده است. بورسی‌های فازی و ساختاری به ترتیب با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌ستجی مادون قرمز (FT-IR) تایید کننده تشکیل ترکیب تک فاز کلسیم تیتانات بدون حضور فاز ثانویه پس از ۳ ساعت قرارگیری محلول کلوریدی در اتوکلاو در دمای ۲۵۰ °C با درجه بلورینگ در حدود ۹۶/۳۳٪ بود. همچنین طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورفولوژی ذرات کاملاً به صورت میکرومکعب‌های حفره دار و با توزیعی یکنواخت با ابعاد تقریبی ۲ میکرومتر و قطری در حدود ۲۰ nm تخمین زده شد. در حقیقت روش هیدروترمال روشنی مناسب برای تولید میکروذرات کلسیم تیتانات با مورفولوژی مطلوب برای کاربردهای تجاری می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۰ آبان ۱۳۹۴

پذیرش: ۱ بهمن ۱۳۹۴

کلید واژه:

کلسیم تیتانات، هیدروترمال، ریزساختار، مورفولوژی.

ویژگی‌های الکتریکی منحصریفرد و نیز گذار فاز در دماهای مختلف که می‌تواند شدیداً روی خواص شیمیایی و فیزیکی تأثیرگذار باشد، در علوم مختلف از جمله علم مواد، زمین‌شناسی، شیمی و فیزیک جایگاه ویژه‌ای دارد [۸]. این ماده مقاومت به خوردگی بالایی در برابر محلول‌های کاستیک (بخارات مواد قلیایی) دارد. همچنین این ماده ثابت دی‌الکتریک بالا و اتلاف دی‌الکتریک پایینی داشته و این خصوصیات امکان استفاده از کلسیم تیتانات را در کاربردهای دی‌الکتریک ماکروویو به عنوان رزوناتور (تشدید

۱- مقدمه

کلسیم تیتانات یکی از مهمترین اکسیدهای فروالکتریک از خانواده پروسکایتها با فرمول کلی ABO_3 و از خانواده جامدات بلوری است که در آن A فلز ۲ ظرفیتی و B یک فلز چهار ظرفیتی می‌باشند [۴-۱]. در دمای بالا پارالکتریک و دارای ساختار پروسکایت مکعبی ایده‌آل با گروه فضایی Pm3m و در دمای اتاق فروالکتریک و دارای ساختار ارتورومبیک با گروه فضایی Pnma است [۷-۵]. این ماده بدلیل خواص دی‌الکتریک و مغناطیسی غیرعادی و



طريق محاسبات ترمودیناميكى، توجه بيشترى به شيمى محلول فرآيند هيدرورترمال شده است که منجر به انتخاب آسان حلال مناسب و گستره دمایي- فشارى مناسب مى شود [۳۰-۲۶]. در رابطه با ستنتر پودر کلسیم تیتانات پژوهش‌های متعددی صورت گرفته، با اين حال فرآيندهای ستنتر مورد استفاده نيازمند زمان‌های واکنش بالا، قيمت مواد اوليه بالا و شرایطی خاص مى باشد [۳۵-۳۱]. در اين راسته، مى توان به پژوهش پاتيل و همكاران [۳۶] اشاره نمود که از روش اعمال حرارت با امواج مایکروويو استفاده نمودند هر چند نياز به دماهای بالايی همچون ۵۰۰ و ۷۰۰ °C برای اين توليد اين ترکيب بود. يانگ و همكاران [۳۷] به منظور دستيابي به اين ترکيب از روش سولولورترمال و مواد اوليه شامل نيترات کلسیم $(Ca(NO_3)_2)$ و تیتانیوم n-بوتوکساید در پلی‌اتیلن گلیكول استفاده نمودند و برای توليد ذراتی با موافلوزی مکعبی عمليات در دماي ۱۸۰ °C به مدت ۱۵ h انجام شد. دانگ و همكاران [۳۸] نيز به روش هيدرورترمال در شرایطي که از دماي ۱۶۰ °C به مدت ۳۶ h و غلظت ۱۲ مولار NaOH استفاده نمودند موفق به توليد ميكروهرم‌های توپر مستطيلي شدند. مواد اوليه مورد استفاده آن‌ها شامل کلسیم كلريد ۲ آبه، تیتانیوم n-بوتوکساید و مخلوطی از آب و اتانول بود. در گزارش صورت گرفته توسط ساير پژوهشگران در رابطه با موافلوزی بدست آمده به روش هيدرورترمال تاکنون موافلوزی مکعب مستطيل‌های يك دست و يا مکعب مربع‌های دوقلو گزارش شده است چه به منظور ستنتر ترکيب تک فاز کلسیم تیتانات و چه به منظور ايجاد پوششی بر روی فلز تیتانیوم به روش شيمىابي،

كننده) و فيلتر ممکن مى سازد [۱۲-۹]. در رابطه با چگونگي توليد اين ماده روش‌های حالت جامد و شيمىابي وجود داشته که از بين روش‌های موجود دو روش آلياًزسازی مکانيكي و هيدرورترمال بيشتر مورد استفاده قرار مى گيرند. توليد پودر کلسیم تیتانات به روش حالت جامد حاوی مشكلات متعددی از جمله، توليد در دماي بالا، غيرهموژن بودن محصول نهايى، آلوده شدن توسط ناخالصي‌ها با توزيع اندازه ذرات غيريکسان اشاره نمود. اما در روش‌های شيمىابي همچون روش هيدرورترمال متوسط دماهای استفاده شده در طول اين فرآيند بدليل پايين بودن نه تنها منجر به کاهش هزينه‌های انرژي مصرفی بلکه افزایش واکنش‌پذيری مواد مى شود [۱۷-۱۲]. در اين روش اكسيدهای تک فاز با خلوص بالا در دماها و فشارهای نسبتاً پايين تر از روش‌های حالت جامد و با نرخی سريع تر و با كمترین ميزان آلودگی توليد مى شوند. استفاده از آسترهاي پلاستيكي در اين روش از هرگونه آلودگي محفظه‌های تحت فشار جلوگيری مى نماید. اين روش، توليد ساده‌ترین و سخت‌ترین مواد با خواص فيزيكي-شيمىابي دلخواه را فراهم مى سازد. روش هيدرورترمال در مقايسه با ساير روش‌های مرسوم مزاياي داشته که مى توان به ذخیره انرژي، سادگی، قيمت ارزان، كنترل هسته‌زايی بهتر، عاري از آلودگي (چون واکنش در محيط بسته انجام مى شود)، پراکندگي بهتر، سرعت بالاي واکنش، كنترل شكل بهتر، دماي عملياتي كمتر در حضور حلال مناسب و غيره اشاره کرد [۲۲-۱۸]. اگر چه اين فرآيند در مقايسه با فرآيند آسياكارى با رسوب بخار به زمان بيشترى نياز دارد ولی توليد ذرات بلورين را با كنترل بهتر اندازه و شكل فراهم مى سازد [۲۶-۲۳]. در سال‌های اخير از



با pH برابر ۱ تشکیل شد. سپس با استفاده از محلول ۱۶ مولار هیدروکسید پتاسیم (KOH)، میزان pH محلول به ۱۳ رسانده شد و به مدت ۲ h همزده شد. محلول کلئیدی کاملاً پایدار و سفید رنگی تشکیل شد. سپس ۸۰ میلی لیتر از محلول کلئیدی در ظرف تفلون ۱۰۰ میلی لیتری اتوکلاو ریخته شد و در دماهای ۲۰۰ و ۲۵۰°C در مدت زمان ۳ h نگهداری گردید. بعد از گذشت مدت زمان مشخص، اتوکلاو در داخل کوره تا دمای اتاق سرد گردید تا به دمای محیط برسد. سپس پودر حاصل با آب مقطر و اتانول چندین بار شستشو داده شد و سرانجام در دمای ۶۰ °C به مدت ۴ ساعت در خشک کن قرار داده شد تا جامد باقیمانده بر روی کاغذ صافی به صورت پودر کاملاً خشک در آید. برای شناسایی ترکیب فازی پودر سنتز شده از روش پراش اشعه ایکس استفاده شد. از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل XMD 300 که منبع X-ray مورد استفاده در آن تفng نشر کننده CuK α بود استفاده شد و انجام عملیات پراش در محدوده ۱۰-۷۰ درجه صورت گرفت. همچنین طیفسنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Bruker استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA//TESCAN-LMU استفاده شد. جهت بررسی Zeiss-EM10C-80 ریزساختاری از دستگاه TEM مدل Formvar Carbon Coated Grid Cu Mesh 300 KV استفاده شد. گرید^۲ استفاده شده برای نمونه ها بود.

از غلظت KOH یا NaOH به عنوان مهمترین فاکتور در تعیین شکل و اندازه ذرات کلسیم تیتانات تولیدی یاد شده است. نه تنها غلظت میزرازرهایی همچون NaOH و KOH بر روی شکل و اندازه ذرات تاثیرگذار است بلکه حضور این میزرازرهای در تشکیل تمامی مکعب ها به صورت هموژن نیز تاثیر بسزایی دارد. برای این منظور در این پژوهش به بررسی غلظت های بیشتر کانی ساز^۱ و از طرفی دماهای بالاتر و زمان های کمتر برای سنتز این ترکیب و تاثیر آن ها بر مورفولوژی ذرات کلسیم تیتانات پرداخته شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش به منظور سنتز کلسیم تیتانات به روش هیدروترمال از مواد اولیه شامل تتراکلرید تیتانیوم (TiCl₄) و کلسیم کلرید ۲ آبه (CaCl₂.2H₂O) با نسبت مولی ۱ استفاده شد. در جدول ۱ و شکل ۱ به ترتیب مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه بکار رفته و مراحل مختلف سنتز کلسیم تیتانات به روش هیدروترمال آورده شده است. به منظور سنتز کلسیم تیتانات به روش هیدروترمال در ابتدا مقدار ۵/۵ cc تتراکلرید تیتانیوم در ۵۰ cc آب مقطر در دمای صفر درجه سانتیگراد و در حمام بخ ریخته شد و به مدت ۱ ساعت همزده شد، سپس مقدار ۷/۳۵ g کلرید کلسیم در ۵۰ cc آب مقطر ریخته شد و در این حالت نیز به مدت ۱ ساعت همزده شد. پس از تشکیل سل پایدار در هر دو حالت، محلول حاوی تتراکلرید تیتانیوم به صورت قطره قطره به محلول کلسیم کلرید اضافه شد و سل سفید رنگی

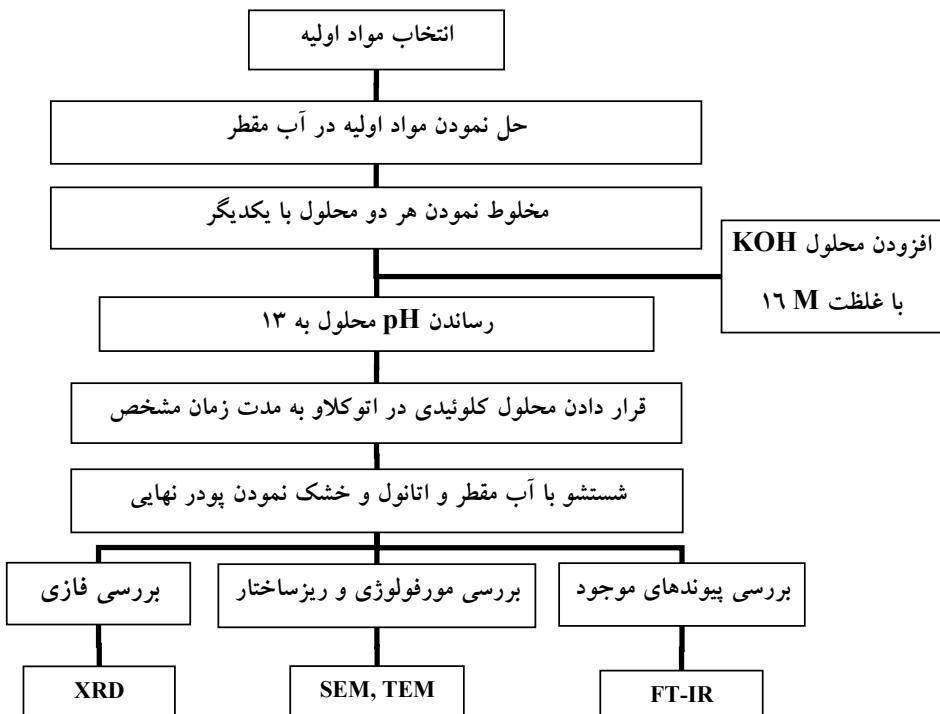
² Grid

^۱ Mineralizer



جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده جهت سنتز کلسیم تیتانات.

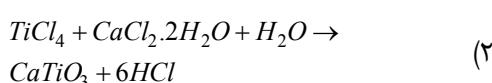
ترکیب	فرمول شیمیایی	دانسیته (g/cm ³)	جرم مولکولی (g/mol)	حلایت در آب
تتراکلرید تیتانیوم	TiCl ₄	۱۸۹/۶۷۹	۱/۷۲۶	واکنش می‌دهد
کلرید کلسیم ۲ آبه	CaCl ₂ .2H ₂ O	۱۱۰/۹۸	۱/۸۵	۸۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر آب در دمای محیط



شکل ۱- فلوچارت تهیه کلسیم تیتانات به روش هیدروترمال.

سنتز کلسیم تیتانات از طریق واکنش بین مواد اولیه در دمای اتاق، از طریق رابطه انرژی آزاد گیبس (رابطه ۱) مورد بررسی قرار گرفت.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1)$$



جدول ۲، مربوط به مقادیر آنتروپی و آنتالپی مواد اولیه و کلسیم تیتانات می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- بررسی ترمودینامیکی انجام‌پذیری واکنش

به منظور بررسی انجام‌پذیری واکنش در دمای اتاق و دماهای بالاتر، مقدار آنتالپی و آنتروپی در دمای اتاق در رابطه انرژی آزاد قرار داده شد و میزان انرژی آزاد محاسبه شد که منفی بودن آن نشان‌دهنده انجام‌پذیری واکنش سنتز تیتانات کلسیم در دمای اتاق و دماهای بالاتر است. امکان



تیتانات حاصل شده است. فاز کلسیم تیتانات با کارت استاندارد به شماره ۰۴۲-۰۴۲۳، ساختار کریستالی ارتومبیک و با پارامترهای شبکه a , b و c به ترتیب برابر با $۵/۴۳$ و $۷/۶۵$ و $۵/۳۹$ آنگستروم کاملاً مطابقت دارد. پیک‌های موجود در زوایای $۲۶/۰۳$, $۴۷/۴۹$, $۳۳/۱۱$, $۵۹/۳۵$ و $۶۹/۴۸$ که پیک‌های غالب و اصلی در الگوی پراش نمونه کلسیم تیتانات بوده، مربوط به دسته صفحات به ترتیب (۱۱۱) , (۱۲۱) , (۲۰۲) , (۲۴۰) و (۲۴۲) می‌باشد. به جهت محاسبه میزان درجه بلورینگی از نرم‌افزار Origin استفاده شد. طبق رابطه 4 درجه بلورینگی برای نمونه سنتز شده در دمای 250°C برابر با $۹۶/۳۳\%$ محاسبه گردید.

[۴۱] [۴]

\times (مساحت کل/مساحت بخش کریستالی) = درصد بلورینگی
مکانیزم تشکیل ذرات کلسیم تیتانات در روش هیدروترمال را می‌توان این چنین بیان نمود که در ابتدا در اثر حل‌سازی Cl^- , H^+ , TiO(OH)_2 تتراکلرید تیتانیوم در آب مقطر Ca^{2+} با یکدیگر مخلوط شده و سلی پایدار تشکیل می‌شود. سپس محلول KOH مولار اضافه شده که به عنوان مینرال‌ایزرن عمل نموده و pH محلول را به 13 می‌رساند. گروه‌های OH^- جفت نشده حاصل از هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید تیتانیوم، خوش‌های کلسیم را ترک کرده و آن‌ها را قادر به واکنش سریع با خوش‌های هیدروکسید تیتانیوم می‌کند. بنابراین تحت شرایط هیدروترمال و 13 pH محلول، رسوب کلسیم تیتانات شکل می‌گیرد. فشار و دمای

جدول ۲- مقادیر آنتالپی و آنتروپی جهت محاسبه انرژی آزاد گیبس [۴۰].

ماده	$\Delta S(\text{J/molK})$	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$
TiCl_4	$۲۵۲/۴$	$۸۰۴/۲$
CaCl_2	$۱۰۸/۴$	۷۹۵
HCl	۱۸۶	$۹۲/۳$
H_2O	$۶۹/۹$	$۲۸۵/۸$
CaTiO_3	$۹۳/۷$	$۱۶۶۰/۶$

طبق مقادیر جدول ۲ و رابطه ۱ مقادیر آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس واکنش به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta H_{298}^o = -329.4 \text{ kJ/mol}$$

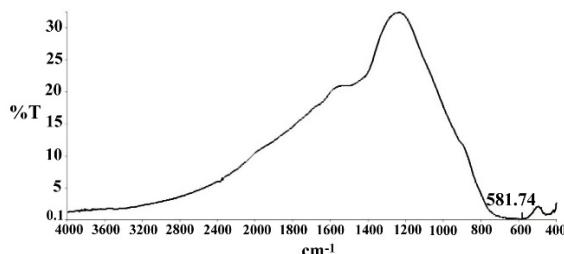
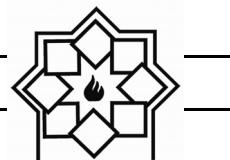
$$\Delta S_{298}^o = 779 \text{ J/molK} \quad (۳)$$

$$\Delta G^o = -561.542 \text{ kJ/mol}$$

همانطور که ملاحظه می‌شود مقدار منفی انرژی آزاد گیبس نشان دهنده انجام پذیری واکنش در دمای اتاق و دماهای بالاتر می‌باشد.

۲-۳- بررسی فازی (XRD)

شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه‌های تهیه شده در دماهای 200 و 250°C به همراه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مرجع به شماره کارت ۰۴۲-۰۴۲۳ می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود پیک‌های مربوط به ترکیب کلسیم تیتانات در الگوی پراش مربوط به نمونه تولید شده در دمای 200°C وجود دارد که نسبت سیگنال به نویز پایین نشان دهنده آمورف بودن بخش اعظمی از نمونه حاصل می‌باشد. برای این منظور دمای مورد نیاز جهت تولید پودر کلسیم تیتانات به 250°C افزایش داده شد. همانطور که ملاحظه می‌شود در این حالت ترکیب تک فاز کلسیم

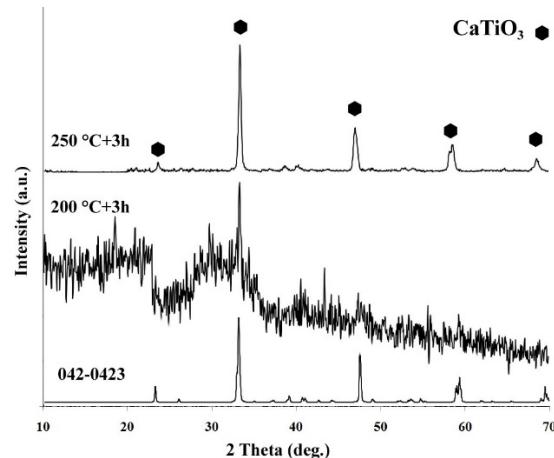


شکل ۳- آنالیز FT-IR از نمونه کلسیم تیتانات سنتز شده در دمای 250°C به مدت ۳ h.

۴-۳- بررسی ریزساختاری با SEM و TEM

شکل ۴ نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه سنتز شده در در دمای 250°C به مدت زمان ۳ h می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود بیش از ۹۵٪ مورفولوژی ذرات به صورت مکعب مستطیل‌های یکنواخت با حفره‌ای در وسط آن‌ها می‌باشند. طول مکعب مستطیل‌ها به طور میانگین ۲ میکرومتر و قطری در حدود 200 nm می‌باشند. افزایش اندازه ذرات در صورت استفاده از غلظت میکرالایزر بالاتر می‌تواند به دلیل کاهش نرخ جوانه‌زنی نسبت به نرخ رشد بوده که این دلیل محتمل‌ترین علت برای افزایش اندازه ذرات در صورت استفاده از غلظت ۱۵ مولار هیدروکسید پتاسیم می‌باشد. پس از جوانه‌زنی و تشکیل کلسیم تیتانات صفحات (۱۱۱) و (۰۰۲) در جهت [۱۲۱] رشد می‌کنند و منجر به تشکیل ذراتی مکعب مستطیل شکل یا به عبارتی منشورهای مکعبی خواهد شد. اما آنچه در مورفولوژی ذرات در کار حاضر مشاهده شد حضور حفره‌ای استوانه‌ای شکل در وسط مکعب مستطیل‌ها بود که به طور کامل در کل طول محور c قرار گرفته است. این احتمال وجود دارد که فرآیند سینتیکی رشد شامل دو مرحله باشد. در مرحله اول ذرات اولیه تجمع یافته و ساختار

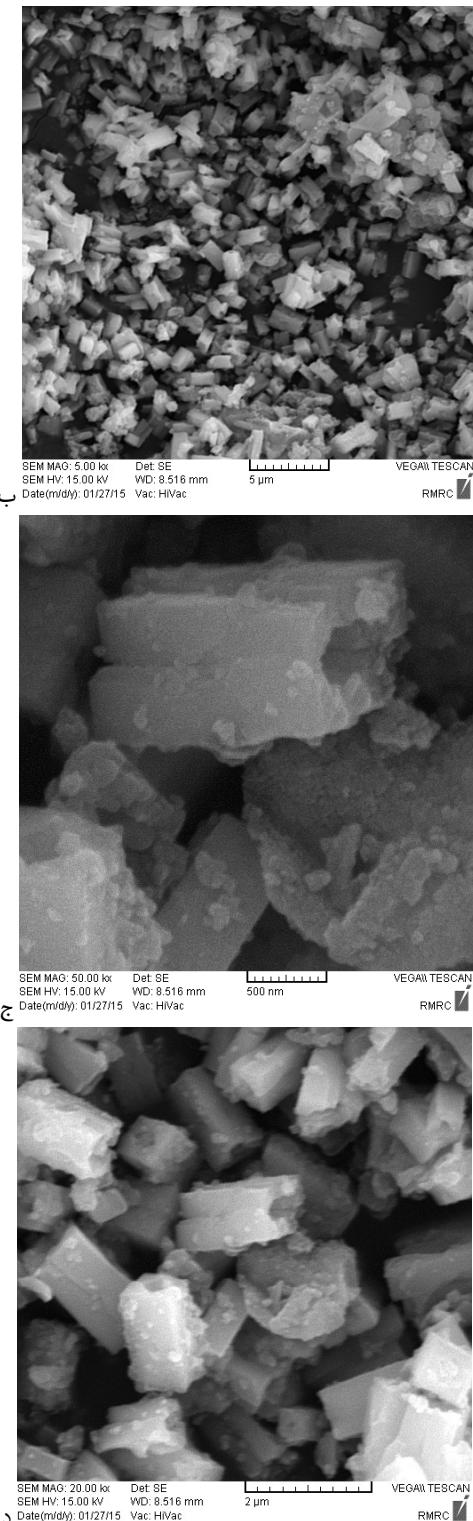
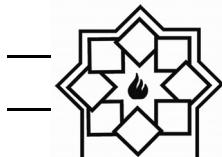
بالای هیدروترمال منجر به تسريع بیشتر واکنش خوش‌های کلسیم با خوش‌های هیدروکسید تیتانیوم می‌شود و از طرفی pH بالای محلول منجر به واکنش رو به جلوی تشکیل کلسیم تیتانات می‌شود. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها مشاهده شده است [۳۸-۳۲].



شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای 200°C و 250°C به مدت ۳ h.

۳-۳- بررسی نتایج FT-IR

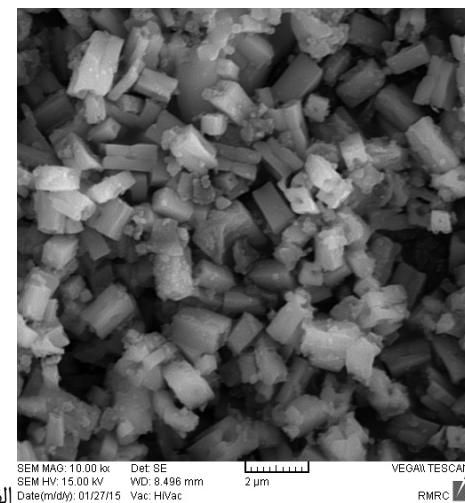
طیف‌سنجدی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی بکار می‌رود. شکل ۳ نشان دهنده نتایج آنالیز طیف‌سنجدی مادون 250°C قرمز از نمونه کلسیم تیتانات سنتز شده در دمای 250°C می‌باشد. باندهای مناسب به تشکیل تیتانات کلسیم حاصل از ترکیب در محدوده بین $4000-1000\text{ cm}^{-1}$ قرار دارد. دو باند در 441 cm^{-1} و 581 cm^{-1} مربوط به گروه‌های Ti-O کششی در تیتانات‌های بازی هستند. با توجه به مواد سازنده، این قله‌ها به تیتانات کلسیم نسبت داده می‌شوند.



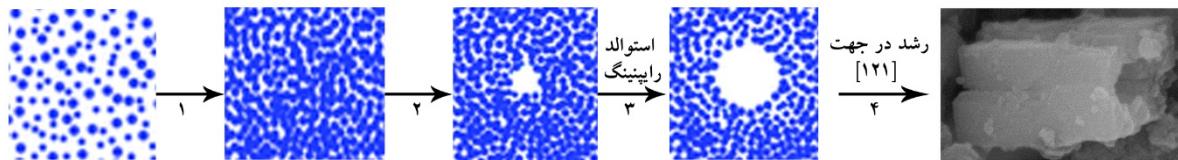
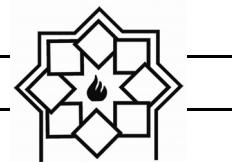
شکل ۴- تصاویر SEM از ذرات کلسیم تیتانات سنتز شده

در دمای 250°C به مدت ۳ h

مزوبلور ایجاد می‌گردد و در مرحله دوم، رشد ذرات بر اساس فرآیند استوالد رایپنینگ^۱ انجام می‌پذیرد. در این پدیده درشت شدن فازی که در واقع رشد متوسط اندازه ذرات می‌باشد، با مصرف شدن ذرات ریز موجود در سیستم همراه است. این ذرات ریز ابتدا تحلیل می‌روند و در نهایت ناپدید می‌شوند. انرژی‌های آزاد ذرات ریزتر که دارای خمیدگی‌های هندسی بزرگتر هستند، بیشتر از انرژی آزاد ذرات درشت‌تری است که دارای خمیدگی‌های هندسی کوچکتر است. به عبارت دیگر، ذرات کوچکتر دارای نسبت سطح به حجم بیشتری نسبت به ذرات درشت‌تر هستند و بنابراین، مقدار انرژی سطحی آن‌ها بر واحد حجم، بیشتر است. این پدیده در دماهای بالا و در طی تغییرات ساختاری متعاقب، ایجاد می‌شود. نیروی محرکه این پدیده، کاهش انرژی سطح مشترک می‌باشد. در نتیجه ذرات با اندازه متوسط تمایل دارند در طی فرآیند استوالد رایپنینگ (مطابق شکل ۵)، رشد کنند [۳۶-۳۹].



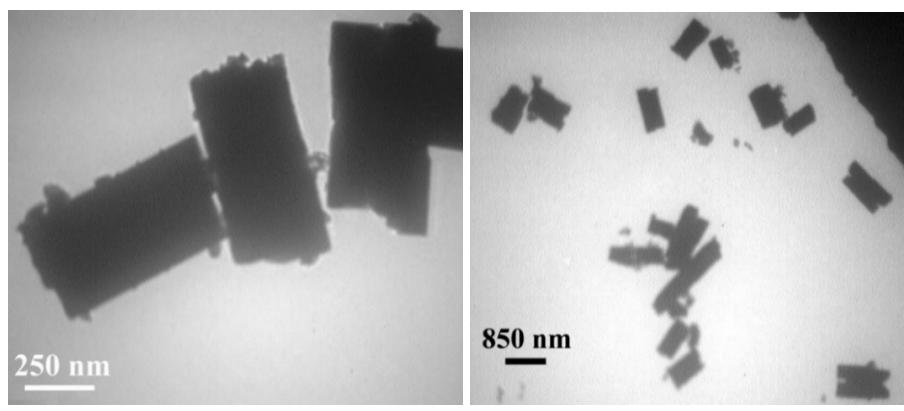
^۱ Ostwald ripening



شکل ۵- طرح‌واره چگونگی تشکیل ذرات کلسیم تیتانات با مورفولوژی مکعب‌های حفره‌دار.

۲۵۰°C می‌باشد. تصاویر TEM نیز تایید کننده مورفولوژی مستطیل شکل ذرات کلسیم تیتانات می‌باشد. با توجه به اینکه ضخامت جداره‌های مکعب مستطیل‌ها زیاد می‌باشد در این صورت امکان تشخیص توخالی بودن ذرات در تصاویر TEM امکان‌پذیر نیست و صرفاً مستطیل‌های سیاه رنگ قابل تشخیص می‌باشد.

این کار با جذب اتم‌های ماده حل شونده بر روی این ذرات، اتفاق می‌افتد. اتم‌های جذب شده با مصرف شدن ذرات کوچک‌تر موجود در سیستم، فراهم می‌شوند. در طی زمان، یک فرآیند نفوذ رقابتی ایجاد می‌شود و موجب می‌شود تا اندازه متوسط ذرات افزایش یابد و دانسیته تعداد آن‌ها کاهش یابد. شکل ۶ نیز تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی عبوری از کلسیم تیتانات سنتز شده در دمای



شکل ۶- تصاویر TEM از ذرات کلسیم تیتانات سنتز شده در دمای ۲۵۰ °C به مدت ۳ h در بزرگنمایی، (الف) ۱۶۰۰۰ X و (ب) ۲۰۰۰ X.

ارتومبیک می‌باشند. همچنین آنالیز FT-IR تایید کننده تشکیل پیوندهای موجود در این ترکیب بود. از طرفی تصاویر SEM و TEM نیز نشان داد که میکروذرات کلسیم تیتانات تشکیل شده از کلرید کلسیم ۲ آبه و تتراکلرید تیتانیوم به عنوان مواد اولیه به صورت مکعب مستطیل‌های حفره‌دار با توزیع اندازه ذرات باریک با طولی در حدود ۲

۴- نتیجه‌گیری

میکروذرات کلسیم تیتانات سنتز شده به روش هیدروترمال بوسیله آنالیزهای XRD، FT-IR، SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس نشان داد که ذرات حاوی فاز کلسیم تیتانات با ساختار کریستالی

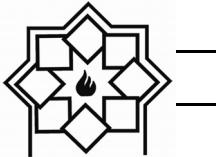


- "Nanocrystalline CaTiO₃ prepared by soft-chemical route", *Physica E*, Vol. 25, pp. 421-424, (2005).
- [8] T. Tsumura, K. Matsuoka, M., Toyoda, "Formation and Annealing of CaTiO₃ and SrTiO₃ Nanoparticles in KOH Solution", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 26, pp. 33-38, (2010).
- [9] S. Yoon, J. Dornseiffer, Y. Xiong, D. Gruner, Z. Shen, S. Iwaya, C. Pithan, R. Waser, "Spark plasma sintering of nanocrystalline CaTiO₃ powders: Consolidation behavior and dielectric characteristics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 1723-1731, (2011).
- [10] R. Velchuri, B. Vijaya Kumar, V. Rama Devi, G. Prasad, M. Vithal, "Solid state metathesis synthesis of CaTiO₃, PbTiO₃, K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ and Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 1485-1489, (2010).
- [11] K. Yasui, T. Tuziuti, K. Kato, "Numerical simulations of sonochemical production of CaTiO₃ nanoparticles", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 18, pp. 1211-1217, (2011).
- [12] Y. He, T. Zhang, W. Zheng, "Humidity sensing properties of CaTiO₃ nanofiber prepared via electrospinning", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 146, pp. 98-102, (2010).
- [13] S. K. Durrani, Y. Khan, N. Ahmed, M. Ahmad, M.A. Hussain, "Hydrothermal Growth of Calcium Titanate Nanowires from Titania", *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 8, pp. 562-569, (2011).
- [14] L. Mario, E. C. Moreira, S. Gabriela, M. Valeria, R. Longo, R. Valmor, I.B. Bernardi, J.A. Varela, "Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight", *ActaMaterialia*, Vol. 57, pp. 5174-5185, (2009).
- [15] F. Zhang, S. Chen, C. Lin, Y. Yin, "Anodic-hydrothermal preparation of

میکرومتر و قطری در حدود ۲۰۰ nm می‌باشند. که علت تشکیل ذراتی با این مورفولوژی تجمع اولیه نانوذرات و ایجاد بلورهای با اندازه مزو در نهایت رشد ذرات بر اساس فرآیند استوالد رایپنینگ توجیه شد.

مراجع

- [1] G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 797-818, (1999).
- [2] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 61, pp. 1267-324, (1998).
- [3] H. A. Avila, L. A. Ramajo, M. M. Reboreda, M. S. Castro, R. Parra, "Hydrothermal synthesis of CaTiO₃ from different Ti-precursors and microstructural and electrical properties of sintered samples with submicrometric grain size", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 2383-2390, (2011).
- [4] H. Hayashi, T. Noguchi, N. M. Islam, Y. Hakuta, Y. Imai, V. N. Ueno, "Hydrothermal synthesis of CaTiO₃ nanoparticles using a supercritical continuous flow reaction system", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 312, pp. 1968-1972, (2010).
- [5] Y. Xie, S. Yin, T. Hashimoto, Y. Tokano, A. Sasaki, T. Sato, "Low temperature synthesis of tetragonal CaTiO₃ by a novel composite-hydroxide-mediated approach and its dielectric properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, pp. 699-704, (2010).
- [6] M. Zeng, "Surface reaction characteristics at low temperature synthesis CaTiO₃ particles by barium hydroxide aqueous solution and titanium tetrakisopropoxide", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 6636-6643, (2011).
- [7] S. K. Manik, S. K. Pradhan, M. Pal,



- [23] Q. Zhang, Y. Li, Z. Ren, Z. Ahmad, X. Li, "Synthesis of porous CaTiO₃ nanotubes with tunable hollow structures via single-nozzle electrospinning", Materials Letters, Vol. 152, pp. 82-85, (2015).

[24] J. M. Polfus, W. Xing, M. F. Sunding, S. M. Hanetho, P. Inge Dahl, "Doping strategies for increased oxygen permeability of CaTiO₃ based membranes", Journal of Membrane Science, Vol. 482, pp. 137-143, (2015).

[25] L. S. Cavalcante, M. F. C. Gurgel, E. C. Paris, A. Z. Simoes, M. R. Joya, J. A. Varela, P. S. Pizani, "Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti, Zr)O₃ thin films", Acta Mater., Vol. 55, pp. 6416-6426, (2007).

[26] L. S. Cavalcante, A. Z. Simoes, J. C. Sczancoski, V. M. Longo, R. Erlo, M. T. Escote, E. Longo, J. A. Varela, "SrZrO₃ powders obtained by chemical method: synthesis, characterization and optical absorption behaviour", Solid State Sci., Vol. 9, pp. 1020-1027, (2007).

[27] D. Keyson, D. P. Volanti, L. S. Cavalcante, A. Z. Simoes, I. A. Souza, J.S. Vasconcelos, J. A. Varela, E. Longo, "Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃ powders", J. Mater. Process. Technol., Vol. 189, pp. 316-319, (2007).

[28] Y. Li, S. Qin, F. Seifert, "Phase transitions in A-site substituted perovskite compounds: the (Ca_{2x}Na_xLa_x)TiO₃ (0≥x≥0.5) solid solution", J. Solid State Chem., Vol. 180, pp. 824-833, (2007).

[29] S. Lazaro, J. Milanez, A.T. de Figueiredo, V. M. Longo, V. R. Mastelaro, F. S. De Vicente, A. C. Hernandes, J. A. Varela, E. Longo, "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier", Appl. Phys.

prism-shaped CaTiO₃ structure on titanium surface", Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 3092-3096, (2011).

[16] L. M. Lozano-Sanchez, S. W. Lee, T. Sekinoc, V. Rodriguez Gonzalez, "Practical microwave-induced hydrothermal synthesis of rectangular prism-like CaTiO₃", Cryst. Eng. Comm., Vol. 15, pp. 2359-2362, (2013).

[17] A. F. Demiro, A. Imhof, BaTiO₃, SrTiO₃, "CaTiO₃, and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Particles: A General Approach for Monodisperse Colloidal Perovskites", Chem. Mater., Vol. 21, pp. 3002-3007, (2009).

[18] W. Dong, B. Song, W. Meng, G. Zhao, G. Han, "A simple solvothermal process to synthesize CaTiO₃ microspheres and its photocatalytic properties", Applied Surface Science, Vol. 349, pp. 272-278, (2015).

[19] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martinez-Duart, "Testing sol-gel CaTiO₃ coatings for biocompatible applications", Materials Science and Engineering: C, Vol. 23, pp. 447-450, (2003).

[20] J. Jiang, D. Fang, C. Lu, Z. Dou, G. Wang, F. Zhang, T. Zhang, "Solid-state reaction mechanism and microwave dielectric properties of CaTiO₃-LaAlO₃ ceramics", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 638, pp. 443-447, (2015).

[21] T. MartelliMazzo, G. Santilli do Nascimento Libanori, M. Lucio Moreira, W. Avansi Jr., V. Roberto Mastelaro, J. Arana Varela, E. Longo, "Influence of titanium precursor on photoluminescent emission of micro-cube-shaped CaTiO₃", Journal of Luminescence, Vol. 165, pp. 130-137, (2015).

[22] L. H. Oliveira, J. Savioli, A. P. Moura, I. C. Nogueira, M. S. Li, E. Longo, "Investigation of structural and optical properties of CaTiO₃ powders doped with Mg²⁺ and Eu³⁺ ions", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 131, pp. 253-260, (2015).



(2008).

- [38] W. Dong, B. Li, Y. Li, X. Wang, An, L., Li, C., Chen, B., Wang, G., Shi, Z., "General approach to well-defined perovskite $M\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ba, SrCa, and Mg}$) nanostructures", *J. Physical Chemistry C*, Vol. 115, pp. 3918-3925, (2011).

- [39] X. Yang, J. Fu, C. Jin, J. Chen, C. Liang, M. Wu, W. Zhou, "Formation Mechanism of CaTiO_3 Hollow Crystals with Different Microstructures", *J. AM. CHEM. SOC.*, Vol. 132, pp. 14279-14287, (2010).

[٤٠] علی سعیدی، مقدمه‌ای بر ترمودینامیک مواد، جلد اول، ص ٩٩-٩٠.

[٤١] صاحبعلی منافی، مجتبی جعفریان و شهرزاد شریعتی، "بررسی اثر پارامترهای مختلف در فرآیند هیدروترمال، در سنتز نانو ساختارهای TiO_2 ", مجله نانومواد، سال ٥، شماره ١٤، ص ١٢٢-١١٥، ١٣٩٢.

- Lett., Vol. 90, pp. 111904-111906, (2007).
- [30] P. Chakraborty, P. R. Choudhury, S.B. Krupanidhi, "Structural and dielectric behavior of pulsed laser ablated $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin film and asymmetric multilayer of SrTiO_3 and CaTiO_3 ", *J. Crystal Growth*, Vol. 337, pp. 7-12, (2011).
- [31] J. A. Dawson, X., Li, C. L. Freeman, J. H. Harding, D.C. Sinclair, "The application of a new potential model to the rare-earth doping of SrTiO_3 and CaTiO_3 ", *J. Materials Chemistry C*, Vol. 1, pp. 1574-1582, (2013).
- [32] O. Yabuhara, Y. Nukaga, M. Ohtake, F. Kurino, M. Futamoto, "Epitaxial growth of Co thin films on SrTiO_3 single-crystal substrates", *J. Magnetics Society of Japan*, Vol. 34, pp. 78-91, (2010).
- [33] H. Zhang, G. Chen, X. He, J. Xu, "Electronic structure and photocatalytic properties of Ag-La codoped CaTiO_3 ", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 516, pp. 91-95, (2012).
- [34] M. J. Pan, B. A. Bender, "A bimodal grain size model for predicting the dielectric constant of calcium copper titanate ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, pp. 2611-2614, (2005).
- [35] S. H. Hong, D. Y. Kim, H. M. Park, Y. M. Kim, "Electric and dielectric properties of Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 90, pp. 2118-2121, (2007).
- [36] B. M. Patil, R. S. Srinivasa, S. R. Dharwadkar, "Synthesis of CaTiO_3 from calcium titanyl oxalate hexahydrate (CTO) as precursor employing microwave heating technique", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, pp. 225-229, (2007).
- [37] X. Yang, I. D. Williams, J. Chen, J. Wang, H. Xu, H. Konishi, Y. Pan, C. Liang, M. Wu, "Perovskite hollow cubes: morphological control, three-dimensional twinning and intensely enhanced photoluminescence", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18, pp. 3543-3546,