

## سنتز میکرومکعب‌های حفره‌دار کلسیم تیتانات به روش هیدروترمال

سید سلمان سید افقهی<sup>۱</sup>، مجتبی جعفریان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی مواد،  
<sup>۲</sup> 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 سورفکتانت و با استفاده از غلظت بالای هیدروکسید پتاسیم به عنوان مینرالایزر گزارش شده است. بررسی‌های فازی و ساختاری به ترتیب با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) تأیید کننده تشکیل ترکیب تک فاز کلسیم تیتانات بدون حضور فاز ثانویه پس از ۳ ساعت قرارگیری محلول کلونیدی در اتوکلاو در دمای ۲۵۰ °C با درجه بلورینگی در حدود ۹۶/۳۳٪ بود. همچنین طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی (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 ۲۰۰nm تخمین زده شد. در حقیقت روش هیدروترمال روشی مناسب برای تولید میکروذرات کلسیم تیتانات با مورفولوژی مطلوب برای کاربردهای تجاری می‌باشد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۰ آبان ۱۳۹۴

پذیرش: ۱ بهمن ۱۳۹۴

### کلید واژه:

کلسیم تیتانات، هیدروترمال، ریزساختار، مورفولوژی.

## ۱- مقدمه

ویژگی‌های الکتریکی منحصریفرود 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

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 [۱-۴]. 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 [۵-۷]. این ماده بدلیل خواص دی‌الکتریک و مغناطیسی غیرعادی و



کننده) و فیلتر ممکن می‌سازد [۹-۱۲]. در رابطه با چگونگی تولید این ماده روش‌های حالت جامد و شیمیایی وجود داشته که از بین روش‌های موجود دو روش آلیاژسازی مکانیکی و هیدروترمال بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. تولید پودر کلسیم تیتانات به روش حالت جامد حاوی مشکلات متعددی از جمله، تولید در دمای بالا، غیرهموژن بودن محصول نهایی، آلوده شدن توسط ناخالصی‌ها با توزیع اندازه ذرات غیریکسان اشاره نمود. اما در روش‌های شیمیایی همچون روش هیدروترمال متوسط دماهای استفاده شده در طول این فرآیند بدلیل پایین بودن نه تنها منجر به کاهش هزینه‌های انرژی مصرفی بلکه افزایش واکنش‌پذیری مواد می‌شود [۱۲-۱۷]. در این روش اکسیدهایی تک فاز با خلوص بالا در دماها و فشارهای نسبتاً پایین‌تر از روش‌های حالت جامد و با نرخ سریع‌تر و با کمترین میزان آلودگی تولید می‌شوند. استفاده از آسترهای پلاستیکی در این روش از هرگونه آلودگی محفظه‌های تحت فشار جلوگیری می‌نماید. این روش، تولید ساده‌ترین و سخت‌ترین مواد با خواص فیزیکی-شیمیایی دلخواه را فراهم می‌سازد. روش هیدروترمال در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم مزایایی داشته که می‌توان به ذخیره انرژی، سادگی، قیمت ارزان، کنترل هسته‌زایی بهتر، عاری از آلودگی (چون واکنش در محیط بسته انجام می‌شود)، پراکندگی بهتر، سرعت بالای واکنش، کنترل شکل بهتر، دمای عملیاتی کمتر در حضور حلال مناسب و غیره اشاره کرد [۱۸-۲۲]. اگر چه این فرآیند در مقایسه با فرآیند آسیاکاری با رسوب بخار به زمان بیشتری نیاز دارد ولی تولید ذرات بلورین را با کنترل بهتر اندازه و شکل فراهم می‌سازد [۲۳-۲۶]. در سال‌های اخیر از

طریق محاسبات ترمودینامیکی، توجه بیشتری به شیمی محلول فرآیند هیدروترمال شده است که منجر به انتخاب آسان حلال مناسب و گستره دمایی-فشاری مناسب می‌شود [۲۶-۳۰]. در رابطه با سنتز پودر کلسیم تیتانات پژوهش‌های متعددی صورت گرفته، با این حال فرآیندهای سنتز مورد استفاده نیازمند زمان‌های واکنش بالا، قیمت مواد اولیه بالا و شرایطی خاص می‌باشد [۳۱-۳۵]. در این راستا، می‌توان به پژوهش پاتیل و همکاران [۳۶] اشاره نمود که از روش اعمال حرارت با امواج مایکروویو استفاده نمودند هر چند نیاز به دماهای بالایی همچون ۵۰۰ °C و ۷۰۰ °C برای این تولید این ترکیب بود. یانگ و همکاران [۳۷] به منظور دستیابی به این ترکیب از روش سولوترمال و مواد اولیه شامل نترات کلسیم  $(Ca(NO_3)_2)$  و تیتانیوم n-بوتوکساید در پلی‌اتیلن گلیکول استفاده نمودند و برای تولید ذراتی با مورفولوژی مکعبی عملیات در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۱۵ h انجام شد. دانگ و همکاران [۳۸] نیز به روش هیدروترمال در شرایطی که از دمای ۱۶۰ °C به مدت ۳۶ h و غلظت ۱۲ مولار NaOH استفاده نمودند موفق به تولید میکروهرم‌های توپر مستطیلی شدند. مواد اولیه مورد استفاده آن‌ها شامل کلسیم کلرید ۲ آبه، تیتانیوم n-بوتوکساید و مخلوطی از آب و اتانول بود. در گزارش صورت گرفته توسط سایر پژوهشگران در رابطه با مورفولوژی بدست آمده به روش هیدروترمال تاکنون مورفولوژی مکعب مستطیل‌های یک دست و یا مکعب مربع‌های دوقلو گزارش شده است [۱۳، ۱۵، ۱۸، ۳۷، ۳۹]. در تمامی پژوهش‌های صورت گرفته چه به منظور سنتز ترکیب تک فاز کلسیم تیتانات و چه به منظور ایجاد پوششی بر روی فلز تیتانیوم به روش شیمیایی،



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 کلوئیدی کاملاً پایدار و سفید رنگی تشکیل شد. سپس ۸۰ میلی لیتر از محلول کلوئیدی 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 تفنگ نشر کننده  $CuK_{\alpha}$  بود استفاده شد و انجام عملیات پراش در محدوده ۷۰-۱۰ 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 ریزساختاری از دستگاه TEM مدل Zeiss-EM10C-80 KV استفاده شد. گرید<sup>۲</sup> استفاده شده برای نمونه‌ها Formvar Carbon Coated Grid Cu Mesh 300 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 مینرالایزهای همچون NaOH و KOH بر روی شکل و اندازه ذرات تاثیرگذار است بلکه حضور این مینرالایزرها در تشکیل تمامی مکعب‌ها به صورت هموزن نیز تاثیر بسزایی دارد. برای این منظور در این پژوهش به بررسی غلظت‌های بیشتر کانی ساز<sup>۱</sup> و از طرفی دماهای بالاتر و زمان‌های کمتر برای سنتز این ترکیب و تاثیر آن‌ها 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 ( $TiCl_4$ ) و کلسیم کلرید ۲ آبه ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) 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 یخ 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

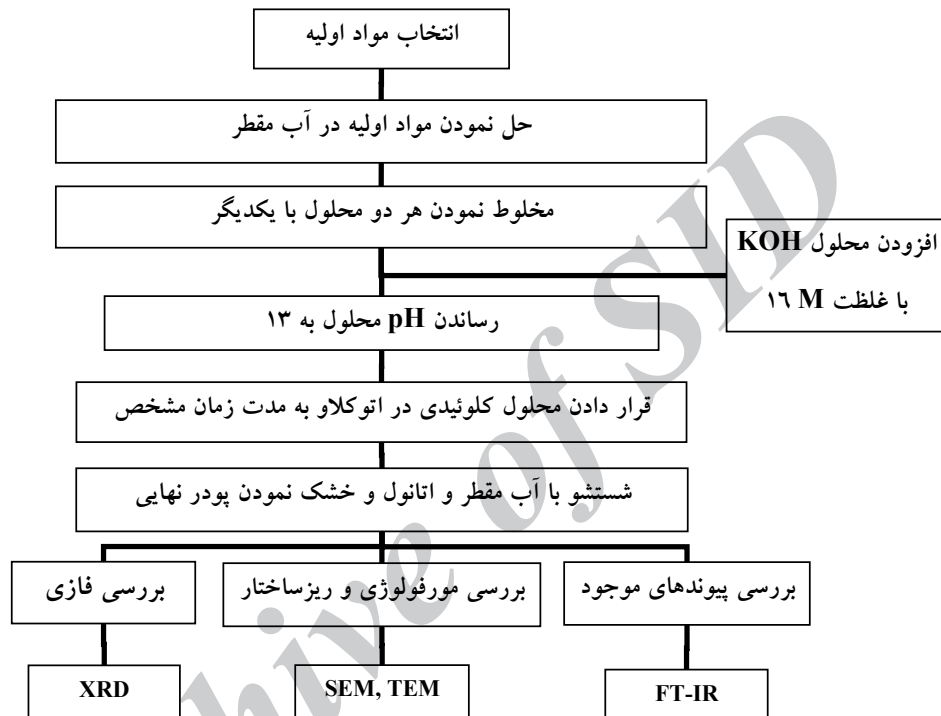
<sup>2</sup> Grid

<sup>1</sup> Mineralizer



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

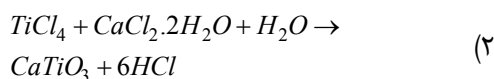
ترکیب	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	حلالیت در آب
تتراکلرید تیتانیوم	TiCl <sub>4</sub>	۱۸۹/۶۷۹	۱/۷۲۶	واکنش می‌دهد
کلرید کلسیم ۲ آبه	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	۱۱۰/۹۸	۱/۸۵	۸۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب در دمای محیط



شکل ۱- فلوجارت 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

#### ۳-۱- 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



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

ماده	$\Delta S(J/molK)$	$-\Delta H(kJ/mol)$
TiCl <sub>4</sub>	۲۵۲/۴	۸۰۴/۲
CaCl <sub>2</sub>	۱۰۸/۴	۷۹۵
HCl	۱۸۶	۹۲/۳
H <sub>2</sub> O	۶۹/۹	۲۸۵/۸
CaTiO <sub>3</sub>	۹۳/۷	۱۶۶۰/۶

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

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

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

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

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)

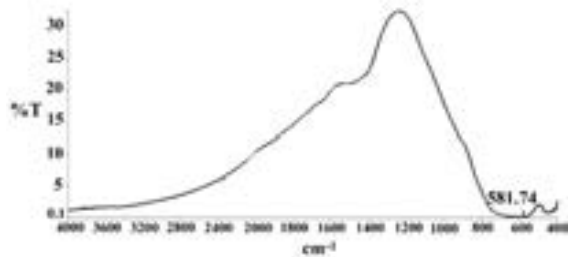
شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۲۰۰ و ۲۵۰ °C به همراه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مرجع به شماره کارت ۰۴۲-۰۴۲۳ می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود پیک‌های مربوط به ترکیب کلسیم تیتانات در الگوی پراش مربوط به نمونه تولید شده در دمای ۲۰۰ °C وجود دارد که نسبت سیگنال به نویز پایین نشان دهنده آمورف بودن بخش اعظمی از نمونه حاصل می‌باشد. برای این منظور دمای مورد نیاز جهت تولید پودر کلسیم تیتانات به ۲۵۰ °C افزایش داده شد. همانطور که ملاحظه می‌شود در این حالت ترکیب تک فاز کلسیم

تیتانات حاصل شده است. فاز کلسیم تیتانات با کارت استاندارد به شماره ۰۴۲۳-۰۴۲، ساختار کریستالی ارترومبیک و با پارامترهای شبکه a، b و c به ترتیب برابر با ۵/۴۳، ۷/۶۵ و ۵/۳۹ آنگستروم کاملاً مطابقت دارد. پیک‌های موجود در زوایای ۲۶/۰۳، ۳۳/۱۱، ۴۷/۴۹، 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) می‌باشند. به جهت محاسبه میزان درجه بلورینگی از نرم‌افزار Origin استفاده شد. طبق رابطه ۴ درجه بلورینگی برای نمونه سنتز شده در دمای ۲۵۰ °C برابر با ۹۶/۳۳٪ محاسبه گردید.

$$(۴) [۴۱]$$

۱۰۰×(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 تتراکلرید تیتانیوم در آب مقطر TiO(OH)<sub>2</sub>، H<sup>+</sup> و Cl<sup>-</sup> تولید می‌شوند. به همین ترتیب پس از حل‌سازی کلرید کلسیم در آب مقطر نیز مشابه حالت قبل Ca(OH)<sub>2</sub>، H<sup>+</sup> و Cl<sup>-</sup> تولید می‌شوند. سپس دو محلول حاوی یون‌های Ti<sup>4+</sup> و Ca<sup>2+</sup> با یکدیگر مخلوط شده و سلی پایدار تشکیل می‌شود. سپس محلول KOH ۱۶ مولار اضافه شده که به عنوان مینرالایزر عمل نموده و pH محلول را به ۱۳ می‌رساند. گروه‌های OH<sup>-</sup> جفت نشده حاصل از هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید تیتانیوم، خوشه‌های کلسیم را ترک کرده و آن‌ها را قادر به واکنش سریع با خوشه‌های هیدروکسید تیتانیوم می‌کند. بنابراین تحت شرایط هیدروترمال و pH ۱۳ محلول، رسوب کلسیم تیتانات شکل می‌گیرد. فشار و دمای

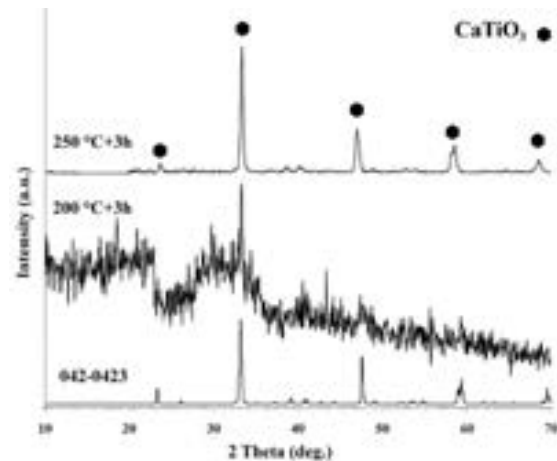


شکل ۳- آنالیز FT-IR از نمونه کلسیم تیتانات سنتز شده در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ h.

### ۳-۴- بررسی ریزساختاری با SEM و TEM

شکل ۴ نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه سنتز شده در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  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 ۲۰۰ nm می‌باشند. افزایش اندازه ذرات در صورت استفاده از غلظت مینرالایزر 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 (۲۰۲) 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 تسریع بیشتر واکنش خوشه‌های کلسیم با خوشه‌های 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 [۳۲-۳۸].



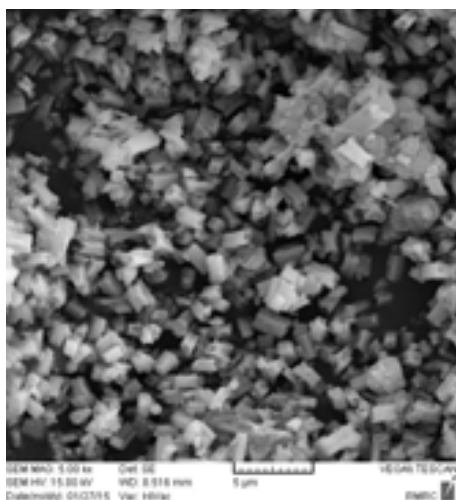
شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  و ۲۰۰ در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ h.

### ۳-۳- بررسی نتایج FT-IR

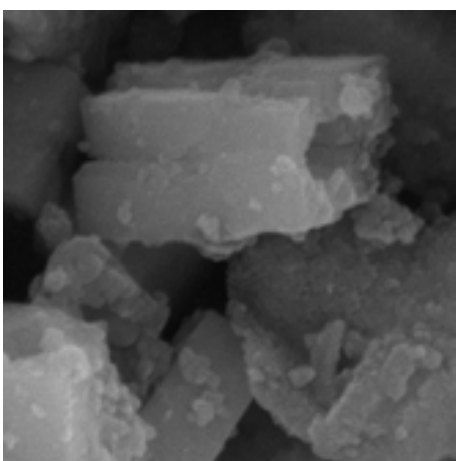
طیف‌سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی بکار می‌رود. شکل ۳ نشان دهنده نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز از نمونه کلسیم تیتانات سنتز شده در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. باندهای منتسب به تشکیل تیتانات کلسیم حاصل از ترکیب در محدوده بین  $1000-400\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد. دو باند در  $441\text{ cm}^{-1}$  و  $581\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های Ti-O کششی در تیتانات‌های بازی هستند. با توجه به مواد سازنده، این قله‌ها به تیتانات کلسیم نسبت داده می‌شوند.



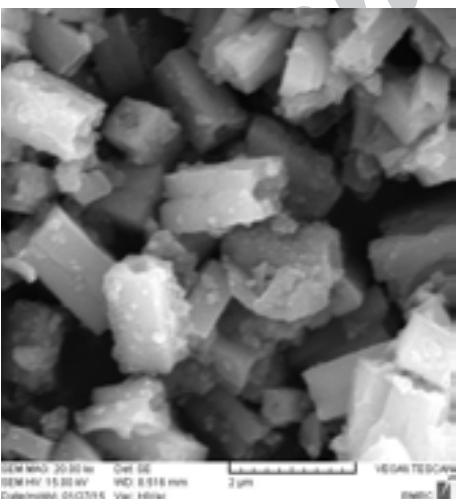
مروبلور ایجاد می‌گردد و در مرحله دوم، رشد ذرات بر اساس فرآیند استوالد رایپنینگ<sup>۱</sup> انجام می‌پذیرد. در این پدیده درشت شدن فازی که در واقع رشد متوسط اندازه ذرات می‌باشد، با مصرف شدن ذرات ریز موجود در سیستم همراه است. این ذرات ریز ابتدا تحلیل می‌روند و در نهایت ناپدید می‌شوند. انرژی‌های آزاد ذرات 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 سطحی مشترک می‌باشد. در نتیجه ذرات با اندازه متوسط تمایل دارند در طی فرآیند استوالد رایپنینگ (مطابق شکل ۵)، رشد کنند [۳۶-۳۹].



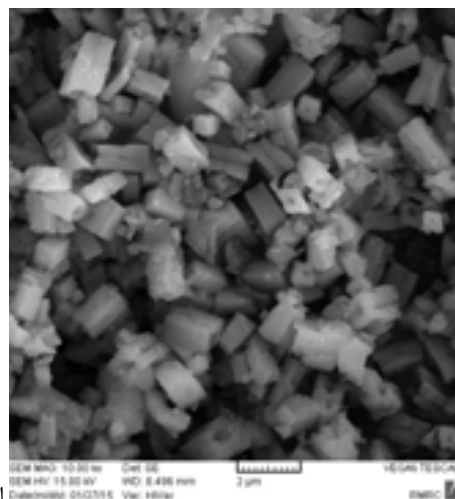
ب



ج



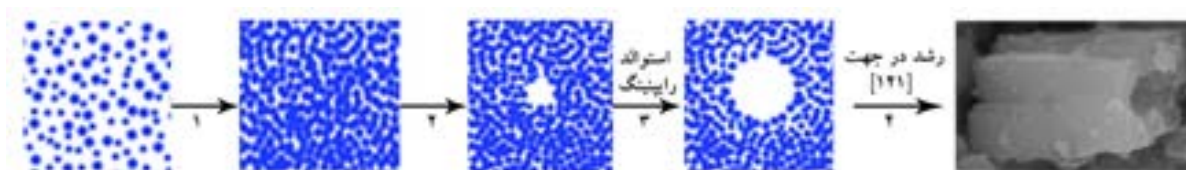
د



الف

شکل ۴- تصاویر SEM از ذرات کلسیم تیتانات سنتز شده در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ h.

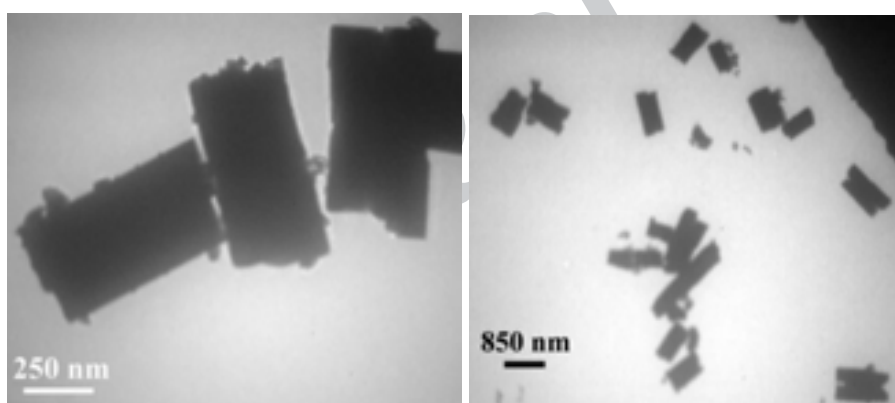
<sup>1</sup> Ostwald ripening



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



ب

الف

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

ارترومییک 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  $\text{CaTiO}_3$  prepared by soft-chemical route", *Physica E*, Vol. 25, pp. 421-424, (2005).
- [8] T. Tsumura, K. Matsuoka, M., Toyoda, "Formation and Annealing of  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  and  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 1485-1489, (2010).
- [11] K. Yasui, T. Tuziuti, K. Kato, "Numerical simulations of sonochemical production of  $\text{CaTiO}_3$  nanoparticles", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 18, pp. 1211-1217, (2011).
- [12] Y. He, T. Zhang, W. Zheng, "Humidity sensing properties of  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight", *Acta Materialia*, 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. Reboredo, M. S. Castro, R. Parra, "Hydrothermal synthesis of  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  particles by barium hydroxide aqueous solution and titanium tetraisopropoxide", *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  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  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, "SrZrO<sub>3</sub> 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  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$  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  $(\text{Ca}_{2x}\text{Na}_x\text{La}_x)\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 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. Hernandez, J. A. Varela, E. Longo, "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the  $\text{CaTiO}_3$  lattice modifier", *Appl. Phys.* prism-shaped  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$ ", *Cryst. Eng. Comm.*, Vol. 15, pp. 2359-2362, (2013).
- [17] A. F. Demiro, A. Imhof,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , " $\text{CaTiO}_3$ , and  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3\text{-LaAlO}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$ ", *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  $\text{CaTiO}_3$  powders doped with  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  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  $MTiO_3$  ( $M = Ba, SrCa,$  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).
- [۴۰] علی سعیدی، مقدمه‌ای بر ترمودینامیک مواد، جلد اول، ص ۹۰-۹۹.
- [۴۱] صاحبعلی منافی، مجتبی جعفریان و شهرزاد شریعتی، "بررسی اثر پارامترهای مختلف در فرآیند هیدروترمال، در سنتز نانو ساختارهای  $TiO_2$ "، مجله نانومواد، سال ۵، شماره ۱۴، ص ۱۱۵-۱۲۲، ۱۳۹۲.
- [30] P. Chakraborty, P. R. Choudhury, S.B. Krupanidhi, "Structural and dielectric behavior of pulsed laser ablated  $Sr_{0.6}Ca_{0.4}TiO_3$  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. Magnetism 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  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  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, (2007).