



نانوذرات $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$: سنتز و شناسایی

علی اکبر دهنوخلجی

دکتری شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

alidkhalaji@yahoo.com

ارسال: اسفند ۹۶ پذیرش: فروردین ۹۷

چکیده

در این مقاله، $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ با استفاده از روش تخریب حرارتی حالت جامد کامپوزیت $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2/\text{PVA}$ در دمای 600°C به مدت ۱ ساعت تهیه شدند. نانوذرات $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ به کمک تکنیک‌های طیف‌سنجی ارتعاشی (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شدند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که نانوذرات تهیه شده مخلوطی از Co_3O_4 و CoO می‌باشند. نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری و جو نانوذراتی با ابعاد مختلفی از ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر و شکل‌های مختلفی را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: کامپوزیت، نانوذرات کبالت اکسید، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری

۱- مقدمه

کبالت در مجاورت اکسیژن اکسید شده و سه اکسید مختلف با فرمول CoO (کبالت (II) اکسید) [۱]، Co_2O_3 (کبالت (III) اکسید) و Co_3O_4 (کبالت (III, II) اکسید) تولید می‌کند. CoO به صورت رنگ‌های مختلفی از سبز زیتونی تا قرمز وجود داشته و بیشترین کاربرد آن در صنایع سرامیکی به عنوان افزودنی برای تولید رنگ آبی است [۱]. این اکسید ساختاری مکعبی مشابه منیزیم اکسید داشته [۲] و در دمای زیر 16°C درجه سلسیوس خاصیت آنتی‌فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهد [۳]. پایدارترین اکسید کبالت Co_3O_4 است. جامدی سیاه رنگ که خصلت آنتی‌فرومغناطیسی دارد. این اکسید ساختار اسپینل نرمال دارد که در آن یون کبالت (II) در حفره‌های چهاروجهی و یون کبالت (III) در حفره‌های هشت‌وجهی ساختار تنگچین مکعبی تشکیل شده از یون‌های اکسیژن قرار می‌گیرند [۴]. کبالت (III) اکسید ناپایدارتر است، با این حال گزارشاتی در مورد تهیه این اکسید وجود دارد [۵]. بیشترین کاربرد این اکسید در سفید کننده‌ها است. CoO در دماهای 600°C تا 700°C درجه سلسیوس به Co_3O_4 تبدیل می‌شود، اما در دماهای بالاتر از

۹۰۰ درجه کاملاً پایدار است [۴]. نانوذرات کبالت اکسید به دلیل کاربردهای متنوعی مانند استفاده در باتری‌های لیتیومی [۶]، سنسورهای گازی [۷] و غیره دارند در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. از دلایل استفاده Co_3O_4 در باتری‌های لیتیومی می‌توان به داشتن نسبت سطح به حجم بالا و داشتن مسیری کوتاه برای جابه‌جایی یون لیتیوم نسبت به نیکل اکسید و آهن اکسید اشاره کرد [۶]. این اکسید سنسور خوبی برای تالون، استون و بخارات گازی دیگر بوده به گونه‌ای که پاسخی سریع با حساسیت بالا برای غلظت‌های پایین آن‌ها در دمای اتاق از خود نشان می‌دهد. بنابراین از پتانسیل بالایی برای ردیابی مواد آلی قابل اشتعال و گازهای سمی دارد [۷]. روش‌های مختلفی مانند هیدروترمال [۸]، تخریب حرارتی [۹]، مایکروویو [۱۰] و غیره برای تهیه نانوذرات کبالت اکسید وجود دارد، که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند. روش هیدروترمال روشی تک مرحله‌ای بوده که افزایش بازده و کاهش زمان را به همراه دارد. همچنین در این روش از مواد اولیه کمتری برای تهیه نانوذرات استفاده می‌شود [۸]. این روش بسیار ساده بوده که توانایی کنترل کردن اندازه و شکل ذرات به کمک این روش وجود دارد. مهمترین عیب این روش بازده پایین آن نسبت به بقیه روش‌ها است. روش تخریب حرارتی نیز برای تهیه نانوذرات کبالت استفاده شده است [۹]. در این روش با استفاده از کمپلکس‌های مختلف کبالت به‌عنوان پیش ماده تامین کننده کبالت در دماهای بالا (قرار دادن در کوره) می‌توان نانوذراتی خالص با شکل مشخص را تهیه کرد. صلواتی و همکارانش با استفاده از تخریب حرارتی کمپلکس $[\text{Co}(\text{salen})]$ در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در جو هوا نانوذرات Co_3O_4 را تهیه کردند [۱۱]. در این مقاله مخلولی از نانوذرات $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ با استفاده از از مخلوط کمپلکس $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ و پلی‌وینیل الکل در حلال متانول و کلسینه کردن آن در دمای ۶۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت تهیه و شناسایی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

تمامی مواد اولیه (نمک‌های کلرید آمونیوم، کبالت (II) کلرید ۶ آبه، پلی‌وینیل‌الکل، محلول آمونیاک، آب اکسیژنه و اسید کلریدریک) از شرکت‌های مرک و آلدریچ تهیه و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه‌ها

طیف ارتعاشی نانوذرات با دستگاه پراش پراش پرتو ایکس توسط دستگاه بروکر مدل RX1 با استفاده از قرص KBr و در ناحیه اعداد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ و الگوی پراش پرتو ایکس توسط دستگاه بروکر مدل AXS diffractometer D8 ADVANCE با استفاده از منبع تابش $\text{Cu-K}\alpha$ در $2\theta = 10^\circ-80^\circ$ ثبت شدند. عکس میکروسکوپ عبوری با استفاده از دستگاه JEOL JEM 140 با ولتاژ ۱۲۰ کیلوولت بدست آمد.

۲-۳- تهیه کامپوزیت $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2/\text{PVA}$

به محلول ۱ گرم کلرید آمونیوم در ۱۰ میلی‌لیتر متانول در حین هم زدن ابتدا ۶ میلی‌لیتر محلول آمونیاک غلیظ و سپس ۴ گرم کبالت (II) کلرید ۶ آبه اضافه شد. در ادامه ۲ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از آن ۶ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ را قطره قطره اضافه کرده و به مدت ۰/۵ ساعت روی حمام آب گرم قرار داده

شد. در حین حرارت دادن مخلوط، محلول حاوی ۵ گرم پلی‌وینیل‌الکل حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر آب گرم را به آن اضافه کرده، مخلوط نهایی را روی حمام آب گرم قرار دادیم تا کاملاً خشک شد.

۴-۲- تهیه نانوذرات کبالت اکسید

کامپوزیت $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2/PVA$ تهیه شده را در یک هاون چینی ریخته و به صورت پودر کاملاً یکنواختی درآورده و داخل کوره با دمای ۶۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. بعد از این مدت، پودر سیاه رنگ حاصل با حداقل متانول شسته و در مجاورت هوا خشک شد.

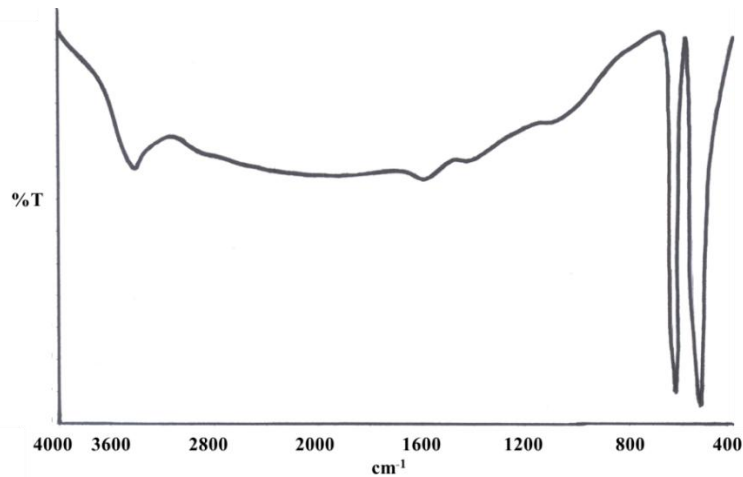
۳- بحث و نتایج

۳-۱- طیف ارتعاشی نانوذرات

طیف ارتعاشی نانوذرات تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های پهن و ضعیفی در ناحیه 1602 cm^{-1} و 3404 cm^{-1} دیده می‌شود که نشان‌دهنده ارتعاش پیوند O-H رطوبت یا آب جذب شده بر روی سطح نانوذرات است [۱۲]. دو پیک قوی و تیز در ناحیه 533 cm^{-1} و 627 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش پیوندهای $Co^{II}-O$ و $Co^{III}-O$ می‌باشند [۱۲]، که وجود این دو پیک قوی خود دلیلی بر تشکیل نانوذرات Co_3O_4/CoO می‌باشند. در طیف ارتعاشی نانوذرات پیک‌های مربوط به ارتعاش لیگاند‌های آمونیاک و همچنین ناخالصی‌های دیگر دیده نمی‌شود که خارج شدن کامل لیگاند‌های آمونیاک را در اثر تخریب حرارتی تایید می‌کند.

۳-۲- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات در شکل ۲ نشان داده شده است. در جدول شماره ۱، اطلاعات کامل مربوط به زوایا، شدت و پهنای نیمه ارتفاع هر پیک ارائه شده است. پیک‌های ظاهر شده در الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات در زوایای $36/50$ ، $42/41$ ، $61/48$ و $77/49$ مربوط به نانوذرات CoO با کد کارت مرجع $04-009-0402$ و پیک‌های ظاهر شده در زوایای $19/01$ ، $31/28$ ، $36/85$ ، $38/58$ ، $44/83$ ، $45/42$ ، $55/64$ ، $59/36$ و $65/25$ مربوط به نانوذرات Co_3O_4 با کد کارت مرجع $1532-01-080$ می‌باشند. کوتاه بودن ارتفاع پیک‌های مشخص کننده CoO احتمالاً گویای این نکته هستند که در دمای مورد نظر، CoO ناپایدار بوده و به Co_3O_4 تبدیل می‌شود. در این الگوی پراش پیک‌های مربوط به ناخالصی کبالت کلرید و غیره مشاهده نمی‌شود. با استفاده از پهنای نیمه ارتفاع بلندترین پیک (پیک ظاهر شده در زاویه $36/85$) و به کمک معادله شرر، $D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$ ، میانگین اندازه نانوذرات در حدود $93/1$ نانومتر بدست آمد. تصویر میکروسکوپ عبوری نانوذرات (شکل ۳) نیز این اندازه را تایید می‌کند.

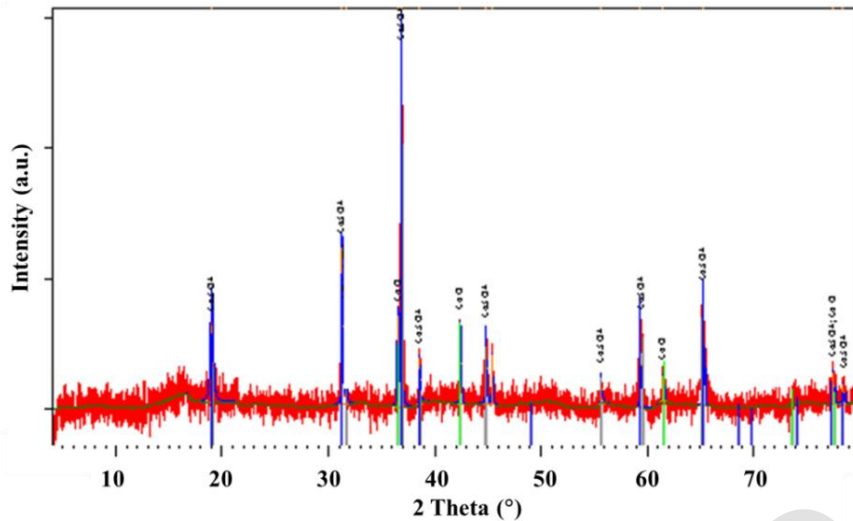
شکل ۱- طیف ارتعاشی نانوذرات $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ تهیه شده

جدول ۱- اطلاعات کامل مربوط به زوایای طاهر شدن، شدت و پهنای نیمه ارتفاع هر پیک

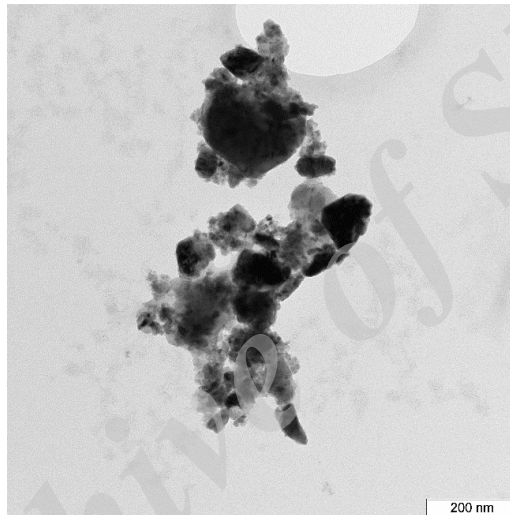
پهنای نیمه ارتفاع	شدت	زاویه	پهنای نیمه ارتفاع	شدت	زاویه
۰/۰۹۰	۱۳/۱۲	۴۵/۴۲	۰/۳۰۷	۲۰/۲۷	۱۹/۰۱
۰/۰۹۰	۷/۰۳	۵۵/۶۴	۰/۰۹۰	۴۰/۹۹	۳۱/۲۸
۰/۰۹۰	۲۱/۹۹	۵۹/۳۶	۰/۰۹۰	۲۳/۸۴	۳۶/۵۰
۰/۰۹۰	۷/۱۳	۶۲/۴۹	۰/۰۹۰	۱۰۰	۳۶/۸۵
۰/۰۹۰	۲۹/۱۱	۶۵/۲۵	۰/۰۹۰	۱۲/۲۷	۳۸/۵۸
۰/۰۹۰	۸/۶۲	۷۷/۴۹	۰/۰۹۰	۲۱/۰۱	۴۲/۴۱
۰/۰۹۰	۵/۵۴	۷۸/۴۴	۰/۰۹۰	۱۸/۸۷	۴۴/۸۳

۳-۳- تصاویر میکروسکوپ عبوری نانوذرات

شکل ۳ تصویر میکروسکوپ عبوری (TEM) نانوذرات تهیه شده را نشان می‌دهد. این تصویر نشان می‌دهد که اندازه و شکل نانوذرات تهیه شده یکسان نبوده و دارای شکل‌های مختلف و اندازه ذرات متفاوتی از حدود ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر می‌باشند. اختلاف در اندازه و شکل نانوذرات را می‌توان به دلیل وجود دو نوع کبالت اکسید مختلف CoO و Co_3O_4 به صورت همزمان در نمونه تهیه شده نسبت داد. شکل نشان می‌دهد که نانوذرات با اندازه کوچکتر حالت تجمعی (کلوخه‌ای) داشته و به یکدیگر یا نانوذرات بزرگتر چسبیده‌اند.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات تهیه شده



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ عبوری (TEM) نانوذرات تهیه شده

۴- نتیجه گیری

در این مقاله نانوذرات $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ با استفاده از روش تخریب حرارتی از کامپوزیت $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2/\text{PVA}$ تهیه و شناسایی شدند. نتایج حاصل از طیف ارتعاشی و الگوی پراش پرتو ایکس تشکیل نانوذرات اکسید کبالت را به صورت مخلوطی از Co_3O_4 و CoO تایید کرد. عدم وجود پیک‌های دیگر در طیف ارتعاشی و الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات حاصل، نشان دهنده خلوص آن‌ها می‌باشد. همچنین کوتاه بودن ارتفاع پیک‌های مربوط به CoO گویای پایداری کمتر این اکسید در دمای استفاده شده و تبدیل شدن آن به Co_3O_4 است. به کمک معادله شرر میانگین اندازه نانوذرات $93/1$ محاسبه که تصویر میکروسکوپ عبوری نیز این مقدار را تایید می‌کند.

۵- تشکر و قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه گلستان در انجام این مقاله کمال تشکر را دارم.

1. Safety (MSDS) data for cobalt oxide (2008). The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University. Retrieved.
2. Kannan, B., Seehra, MS. (1987). Phys. Rev. B. 35, 6847.
3. Silinsky, PS., Seehra, MS. (1981). Phys. Rev. B. 24, 419.
4. Greenwood, NN., Earnshaw, A. (1997). Chemistry of the Elements (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
5. Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemical Compounds. McGraw-Hill.
6. Ryu, J., Kim, SW., Kang, K., Park, CB. (2010). ACS Nano. 4, 159.
7. Park, J., Shen, X., Wang, G. (2009). Sens. Actuators B 136, 494.
8. Titirici, MM., Antonietti, M., Thomas, A. (2006). Chem. Mater. 18, 3808.
9. Sharma, JK., Srivastava, P., Singh, G., Akhtar, MS., Ameen, S. (2015). Mater. Sci. Eng. B. 193, 181.
10. Li, L., Ren, J. (2006). Mater. Res. Bull. 41, 2286.
11. Salavati-Niasari, M., Khansari, A. (2015). Compt. Ren. Chimie 17, 352.
12. Farhadi, S., Pourzare, K., Bazgir, S. (2014). J. All. Compd. 587, 632.

Co₃O₄/CoO nanoparticles: Synthesis and Characterization

Aliakbar Dehno Khalaji¹

Department of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran

alidkhalaji@yahoo.com

Abstract

In this paper, Co₃O₄/CoO nanoparticles prepared from solid state thermal decomposition of [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂/PVA composite at 600 °C for 1 h. Co₃O₄/CoO nanoparticles was characterized by Fourier transformed infra-red spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM). XRD results show that nanoparticles contain mixture of CoO and Co₃O₄. TEM results show that the crystalline size of nanoparticles is in 50 – 500 nm.

Keywords: Composite, Cobalt oxide nanoparticles, XRD, TEM

¹ Tel: +981732245882