

سنتز اکسیدهای مختلط نانو ساختار $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ با استفاده از سوخت کیتوزان و احتراق هیبریدی

مارال هاشمیپور^۱، لیلا ترکیان^{۲*} و مریم دقیقی اصلی^۳

- ۱- کارشناس ارشد شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
 ۲- استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
 ۳- استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۴، بازنگری: خرداد ۱۳۹۴، پذیرش: تیر ۱۳۹۴

چکیده: اکسیدهای مختلط $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) با ساختار اسپینلی به روش احتراق هیبریدی با استفاده از ریز موج و کوره تهیه شد. ترکیب کیتوزان به عنوان یک سوخت جدید و دوستدار محیط زیست در این فرایند مورد استفاده قرار گرفت. روش پراش پرتو ایکس (XRD) برای بررسی فازهای بلوری فرآورده‌ها و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای ریخت‌شناسی، طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) برای مطالعات ارتعاش مولکولی و شناسایی گروه‌های شیمیایی، مورد استفاده قرار گرفتند. امکان سنجی و بررسی تهیه نانو ذرات اسپینلی با نسبت‌های متغیر کبالت و روی با استفاده از سوخت جدید کیتوزان و بررسی اثر دمای تکلیس هدف اصلی این پژوهش بود.

واژه‌های کلیدی: نانو رنگدانه، روی آلومینات، کبالت آلومینات، ریز موج

مقدمه

(به دلیل داشتن خواص سمی) زیادی را به همراه دارد [۳]. به همین دلیل پژوهشگران سعی کرده‌اند مصرف کبالت را با جایگزین سازی کامل یا جزئی آن با فلزاتی مانند روی (برای مثال، اسپینل ZnAl_2O_4 گاهنیت به‌عنوان جایگزینی کامل کبالت با روی و اسپینل $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$) به‌عنوان جایگزینی جزئی آن، بهینه کرده و بدین طریق از مشکلات زیست‌محیطی بکاهند. از جمله روش‌های شیمیایی تر برای تهیه این نانو اسپینل می‌توان به هم رسوبی، سل ژل، روش آب‌گرمایی، پلیمریزاسیون و تخریب حرارتی پیش ماده‌های آلی اشاره کرد [۴].

پوپویک و همکارانش از روش سل ژل برای ساخت این رنگدانه‌ها استفاده کردند [۵]. آن‌ها مشاهده کردند که افزودن کبالت باعث یک افزایش غیریکنواخت در عامل شبکه و به وجود

در سال‌های اخیر توجه زیادی به سنتز نانو رنگدانه‌ها شده است. در بررسی برای بهبود ویژگی مواد کاتالیستی توجه ویژه‌ای به ساختارهای اسپینلی شده است [۶]. به نظر می‌رسد که از میان این مواد، روی کبالت آلومینات با داشتن ویژگی‌هایی از قبیل پایداری حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی بالا و آب‌گریز بودن، انتخاب مناسبی برای تهیه نانو رنگدانه‌ها است. کبالت آلومینات CoAl_2O_4 با رنگ معروف به آبی تبارد (آبی فیروزه‌ای) یک اسپینل نرمال است که در آن آلومینیم در موقعیت‌های هشت‌وجهی و کبالت در موقعیت‌های چهاروجهی قرار می‌گیرد [۲]. این ترکیب به‌طور گسترده به‌عنوان رنگدانه سرامیکی معدنی آبی استفاده می‌شود. ولی کبالت گران‌قیمت بوده و استفاده از آن مشکلات زیست‌محیطی

بخش تجربی

برای تهیه ترکیبات $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) نمک‌های نیترات آلومینیم، کبالت و روی به نسبت استوکیومتری لازم و با توجه به مقدار x توزین و در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر یون زدایی شده حل شد. محلول شفاف به دست آمده به مدت یک ساعت باهم زن مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. در مرحله بعد، ترکیب کیتوزان به‌عنوان سوخت به صورت جداگانه در ۱۰۰ میلی لیتر استیک اسید ریخته و هم زده شد تا به طور کامل در اسید حل شود. سپس، سوخت به محلول اولیه افزوده شده و با هم زن مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد گرم داده شد تا ماده‌ای ژله‌ای به دست آید. ژل به دست آمده در ریز موج با بالاترین توان، به مدت ۱۰ دقیقه گرما دید که در همان چند لحظه آغازی، ژل شروع به جوشیدن کرد و در یک لحظه مشتعل شد و گازهای به‌دست آمده از اشتعال از محیط خارج شدند. ماده به دست آمده از این مرحله به صورت ورقه‌های لاستیکی بود که برای اطمینان از حذف سوخت‌ها و مواد آلی، ماده به دست آمده از مرحله ریزموج به مدت دو ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره قرار داده شد تا فرایند کلسینه شدن اتفاق افتد.

نتیجه‌ها و بحث

نمونه‌های سنتز شده با روش‌های IR، XRD، TEM، SEM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند که در زیر به بررسی آن‌ها پرداخته می‌شود.

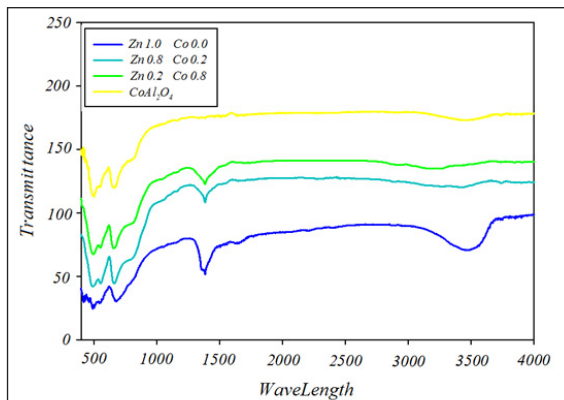
بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف فرسرخ (IR)

فرایند اسپینلی با مقادیرهای متفاوت کبالت و روی

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیبات $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. مقایسه الگوی پراش این ترکیبات با الگوهای استاندارد تشکیل فازهای اسپینلی به ترتیب کبالت آلومینات، زینک آلومینات و نیز $Zn_{0.2}Co_{0.8}Al_2O_4$ را اثبات می‌کند. به بیان دیگر مقایسه الگوی‌های پرتو x این

آمدن ساختار اسپینل معکوس شد. البته در خصوص روش سل-ژل، مسأله‌های دیگری مانند گران بودن واکنشگرها، طولانی بودن زمان آزمایش، احتمال باقی ماندن آب یا واکنشگرها و تشکیل ترک در حین خشک و گرم کردن نمونه را نیز باید از جمله معایب مهم به‌شمار آورد [۶]. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر در سنتز رنگدانه‌ها به کار گرفته شده، استفاده از انرژی ریزموج است. سنتز ذرات از طریق ریزموج دارای مزیت‌های عمده‌ای از قبیل سریع‌تر بودن واکنش، تمیزتر بودن سازوکار عمل و اقتصادی‌تر بودن (به لحاظ انرژی) است [۷]. در این مقاله تهیه نانو رنگدانه‌های $Al_2O_3Co_xZn_{1-x}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) با متوسط اندازه ذرات حدود (۵۰ تا ۶۰ نانومتر) به روش ریز مولی-کوره ارایه می‌شود. روی آلومینات به‌طور گسترده به‌عنوان ماده‌ای سرمایی با ویژگی مانند دمای بالا و ویژگی فوتو الکترونی فرابنفش، به‌عنوان پوشش‌های نوری-الکترونی و یا کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی و صنعت پتروشیمی استفاده می‌شود [۸]. از دیگر ویژگی‌های مهم آلومینات روی می‌توان به ویژگی‌های نوری آن اشاره کرد، آلومینات روی به دلیل استقامت گرمایی بالایی که دارد به‌عنوان یک کاتالیست حمایت‌کننده نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌تازگی ویژگی‌های نوری آلومینات روی مورد بررسی قرار گرفته است و گزارش شده که پلی کریستال آلومینات روی یک نوار نوری حدود ۳۲۰ نانومتر دارد و یک بازتابنده قوی در طول موج کمتر از ۳۰۰ نانومتر به حساب می‌آید. بنابراین، آلومینات روی دارای کاربردهایی در فرآورده‌های نوری الکترونی که در ناحیه ماورا بنفش قرار دارند، است [۹]. مطالعات روی ویژگی‌های نوری و کاتالیستی آلومینات روی توسط پژوهشگران زیادی انجام شده است. اما گزارش‌ها به روی ویژگی‌های دی الکتریکی این ماده به‌تازگی مورد بررسی قرار گرفته است. ویژگی‌های مغناطیسی یکی دیگر از ویژگی‌های فیزیکی آلومینات روی است، آلومینات روی می‌تواند به‌عنوان همتای غیر مغناطیسی روی فریت و یک الگوی ایده آل برای آزمون فرضیه‌ی مهاجرت یون‌های روی به جایگاه هشت وجهی (B) به‌عنوان دلیلی برای کاهش اندازه در ویژگی استاندارد در نظر گرفته شود [۱۰].

است. پیک واقع شده در 680.75 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی AlO_6 از AlO_6 و پیک ناحیه 1382.71 cm^{-1} مربوط به ارتعاش آنیون نیترات ($-\text{NO}_3$) است. پیک ضعیف موجود در ناحیه 1649.80 cm^{-1} مربوط به مولکول‌های آزاد آب است [۱۱]. پیک واقع شده در ناحیه 3475.10 cm^{-1} مربوط به کشش پیوند OH را نشان می‌دهد.



شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به ترکیبات $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.8, 1$)

الگوهای پراش پرتو ایکس در دماهای متفاوت

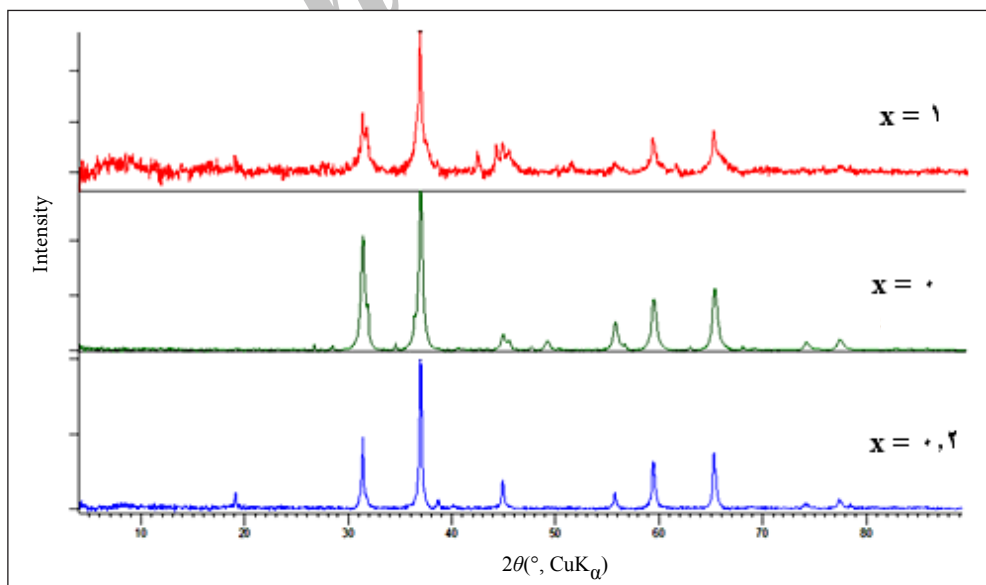
برای بررسی اثر دمای تکلیس بر ویژگی‌های فرآورده اسپینلی تولید شده، پیش‌ماده تهیه شده برای ترکیب $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$ در دو دمای 600 و 900 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت

نمونه‌ها با الگوهای اسپینل استاندارد وجود فاز اسپینلی را به‌عنوان تنها فاز به‌وجود آمده در واکنش اثبات می‌کند. در مورد سایر مقادیر x نیز الگوهای پراش پرتو ایکس با نتیجه‌های مشابه حضور فازهای اسپینلی مطلوب را نشان دادند. اندازه دانه‌های بلوری تهیه شده ابتدا با استفاده از نتیجه‌های پراش پرتو ایکس به دست آمده برای هر فرآورده‌ها محاسبه و در جدول ۱ ارایه شده است.

جدول ۱ اندازه‌ی دانه‌های بلوری ذرات به دست آمده به وسیله‌ی رابطه دبای-شرر

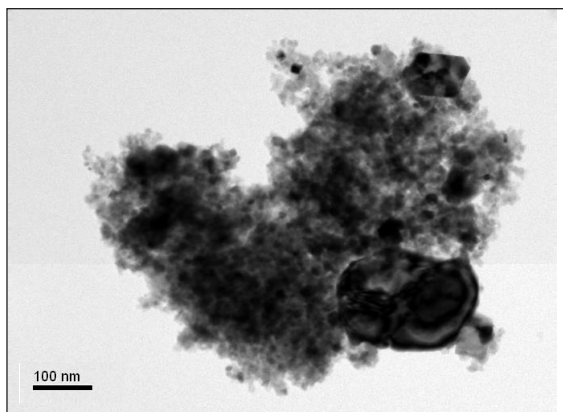
نمونه	$2\theta(^{\circ})$	FWHM [$2\theta(^{\circ})$]	اندازه بلورها
CoAl_2O_4	۳۶٫۹۸۸	۰٫۲۰۰	۴۱٫۹
ZnAl_2O_4	۳۶٫۹۴۰	۰٫۱۵۳	۵۴٫۷
$\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$	۳۷٫۹۲۰	۰٫۱۵۳	۵۴٫۹

شکل ۲ طیف IR پودرهای تهیه شده با مقادیرهای متفاوت x به روش احتراق در گستره 400 تا 4000 cm^{-1} را نشان می‌دهد. به طور معمول پیک‌های زنجیره ای موجود در گستره 500 تا 1000 cm^{-1} نوارهای مشخصه گروه‌های اسپینلی هستند. پیک در ناحیه $501/40 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی Zn-O از ZnO_4

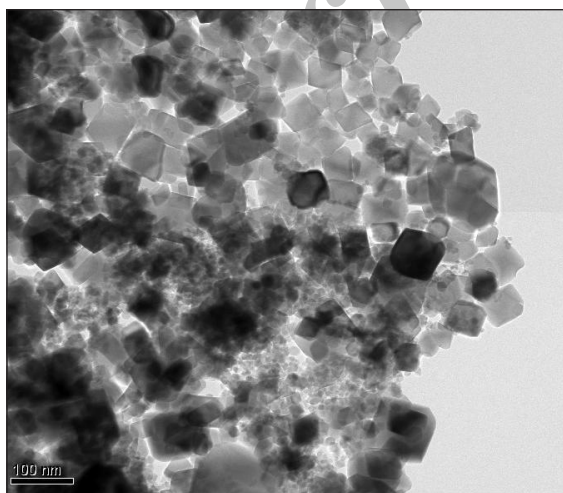


شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیبات $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ پس از تکلیس پیش ماده‌ها در دمای 900 درجه سانتی‌گراد

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد (شکل‌های ۴ و ۵). همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود فرآورده تکلیس شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت ابری و فاقد مرزبندی دانه‌ای بوده و هیچ‌گونه ساختار بلوری هندسی خاصی در آن دیده نمی‌شود. اما در شکل ۵ حضور دانه‌هایی با مرزدانه‌های مجزا و شکل‌های هندسی وجه دارنانو ذرات روی کبات آلومینات قابل تشخیص است. با توجه به مقیاس ارایه شده میانگین اندازه ذرات به دست آمده از ریز نگار میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، ۵۰ تا ۶۰ نانومتر است.



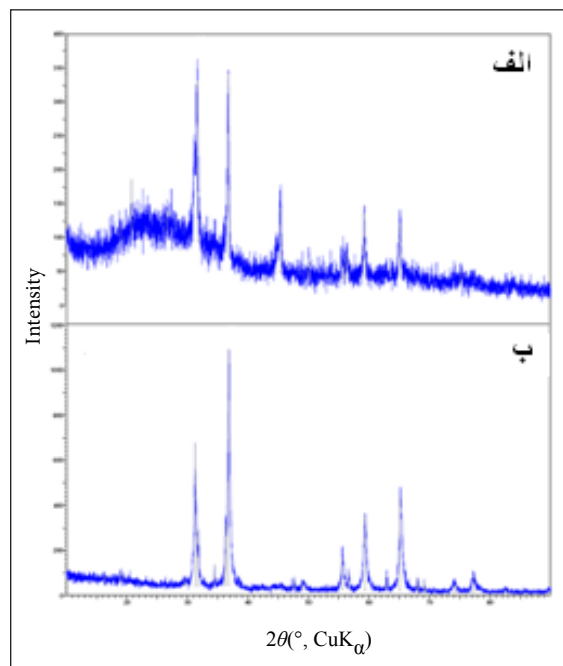
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به ترکیب $Co_{0.2}Zn_{0.8}Al_2O_4$ پس از تکلیس پیش ماده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به ترکیب $Co_{0.2}Zn_{0.8}Al_2O_4$ پس از تکلیس پیش ماده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد

تکلیس شد. برای تعیین ساختار فرآورده‌های به دست آمده از پراش پرتو ایکس استفاده شد. شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودرهای کلسینه شده در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد. الگوی مربوط به فرآورده تکلیس در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد افزون بر درجه بلورینگی پایین و حضور فاز شبه آمورفی که از عدم یکنواختی خط زمینه قابل تشخیص است، در ناحیه $2\theta = 46^\circ$ پیک به نسبت پرشدتی را نشان می‌دهد که با مقایسه با الگوهای پراش پرتو ایکس استاندارد به ترکیب اکسید روی مربوط می‌شود. افزایش درصد بلورینگی همراه با حذف پیک‌های کم شدت زمینه، ناپدید شدن پیک مربوط به اکسید روی ($2\theta = 46^\circ$) و ظهور کامل پیک‌های مشخصه فاز اسپینلی، همگی دلالت بر تشکیل کامل فاز اسپینلی داشته و نشان دهنده لزوم کلسینه شدن در دمای بالای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برای تکلیس کامل و ایجاد فاز خالص اسپینل روی کبات آلومینات است.

برای بررسی اثر دمای تکلیس بر ریخت و اندازه نانوذرات کلسینه شده در دو دمای ۶۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد از



شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیب $Co_{0.2}Zn_{0.8}Al_2O_4$ پس از تکلیس پیش ماده (الف) در دمای ۶۰۰ و (ب) درجه سانتی‌گراد

حد تشخیص دستگاه، تک فاز است. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری حاکی از اندازه ذرات ۵۰ تا ۶۰ نانومتری پودرها و نیز ریز ساختار هندسی آنها است. نتیجه طیف IR و حضور پیکها در گستره ۵۰۰ تا 1000 cm^{-1} تشکیل فاز اسپینل را نشان می‌دهد که با نتیجه‌های به دست آمده از الگوی XRD مطابقت دارد.

نتیجه گیری

نانوذرات اسپینلی با ترکیب $(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ با استفاده از روش احتراق و تکلیم هیبریدی به کمک ریزموچها و نیز کوره الکتریکی تهیه شدند. الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که نمونه کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در

مراجع

- [1] Gul, I.H.; Maqsood, A.; Naeem, M.; NaeemAshiq, M.; J. Alloys Compd., 507, 201, 2010.
- [2] Tielens, F.; Calatayud, M.; Franco, R.; Recio, J.M.; Perez-Ramirez, M.; Minot, C.; J. Phys. Chem., B 110, 988, 2006.
- [3] Ballarini, N.; Cavani, F.; Passeri, S.; Pesaresi, L.; Lee, A.F.; Wilson, K.; Appl. Catal. A: Gen., 366, 184, 2009.
- [4] Sakavatu-Niasari, M.; Davar, F.; Mater. Lett., 63, 441, 2009.
- [5] Bersuker, I.B.; Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [6] Burns, R.; Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, vol. 5, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [7] Maurizio, C.; El-Habra, N.; Rossetto, G.; Merlini, M.; Cattaruzza, E.; Pandolfo, L.; Casarin, M.; Chem. Mater., 22, 1933, 2010.
- [8] Walsh, A.; Yan, Y.; Al-Jassim, M.M.; Wei, S.-H.; J. Phys. Chem. C 112 (2008) 12044.
- [9] Duan, X.L.; Yuan, D.R.; Sun, Z.H.; Luan, C.N.; Pan, D.Y.; Xu, D.; Lv, M.K.; J. Alloys Compd., 386, 311, 2005.
- [10] Cavalcante, P.M.T.; Dondi, M.; Guarini, G.; Raimondo, M.; Baldil, G.; Dyes Pigments, 80, 226, 2009.
- [11] Ahmed, I.S.; Mater. Res. Bull., 46, 2548–2553, 2011.

Synthesis of mixed metal oxides of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ through hybrid combustion method by applying chitosan as a fuel

M. Hashempour¹, L. Torkian^{2,*} and M. Daghighi-Asli³

1. MSc in Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, College of Basic Sciences, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, College of Basic Sciences, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: May 2015, Revised: June 2015, Accepted: July 2015

Abstract: Nanostructured mixed metal oxides of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x= 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) with a spinel structure were synthesized through a hybrid combustion method using microwave irradiation and electrical furnace and also chitosan as an environmentally benign fuel. The products were characterized with various techniques including X-ray diffraction (XRD) for structural, crystallinity, and morphological studies; transmission electron microscopy (TEM) for particle size evaluation; Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) for molecular vibration studies and identification of the chemical groups. The objective of this work was exploring the possibility of synthesis of spinel nano particles by different ratios of cobalt and zinc, applying chitosan as a new fuel and investigation of calcination temperature effects.

Keywords: Nano pigment, Zinc aluminate, Cobalt aluminate, Microwave Combustion.