

اثر pH بر سنتز نانوپودر آلومینا تولید شده به روش شیمی تر

سید علی حسن زاده تبریزی*^۱ و احسان طاهری نساج^۲

۱- عضو هیأت علمی گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۲- دانشیار، گروه مواد، دانشگاه تربیت مدرس

*tabrizi1980@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۸۹/۰۵/۲۰، تاریخ پذیرش: ۸۹/۰۸/۰۱)

چکیده

آلومینا یکی از سرامیک‌های مهم مهندسی می‌باشد که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در تحقیق حاضر نانوپودر آلومینا به روش شیمی تر و با استفاده از $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ و پودر Al ساخته شد. نانوپودر حاصل با استفاده از آنالیزهای XRD، DTA-TG، BET و SEM مورد مطالعه قرار گرفت. اثر pH بر فازهای تشکیل شده، سطح ویژه، رفتار حرارتی نانوپودر و مورفولوژی ذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد در pH بازی فاز کریستالی AIOOH تشکیل می‌شود در حالی که در محیط اسیدی پودر به دست آمده آمورف می‌باشد. با افزایش درجه حرارت در نهایت فاز آلفا آلومینا در نمونه‌ها تشکیل شد. سطح ویژه پودر به دست آمده در محیط بازی و کلسینه شده در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حدود $170 \text{ m}^2/\text{g}$ بود در حالی که در محیط اسیدی حدود $55 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. اندازه ذرات نانوپودر تولیدی در حالت بازی کوچکتر از حالت اسیدی بود.

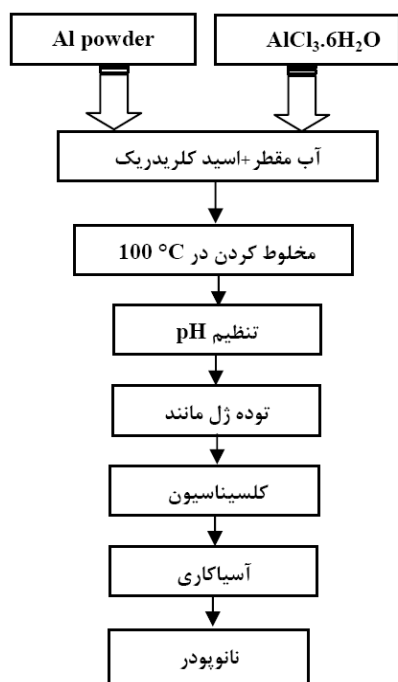
واژه‌های کلیدی:

نانوپودر، آلومینا، pH، شیمی تر، تغییرات فازی.

۱- مقدمه

باعث افزایش استحکام، داکتیلیته و شکل‌پذیری سرامیک‌ها شوند. همچنین از نانوذرات می‌توان برای ایجاد پوشش‌های شفاف نیز استفاده نمود. نانوپودر آلومینا در سال‌های اخیر برای ساخت قطعاتی با سختی و مقاومت به سایش بالا و همچنین به عنوان ماده اولیه در صنعت کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است [۲ و ۳]. همچنین این ماده در صنایع اپتوالکترونیک، الکترونیک و نانوکامپوزیت‌های پایه سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این با توجه به اینکه دمای سینتر با استفاده از

از سرامیک‌های مهم اکسیدی می‌توان به آلومینا اشاره کرد. این ماده کاربردهای مختلفی در الکترونیک، اپتوالکترونیک، صنایع نسوز و صنایع نفت و پتروشیمی به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست دارد [۱ و ۲]. مواد نانو در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد به علت داشتن سطح ویژه و عیوب بالا دارای خواص ویژه‌ای می‌باشند که در حالت میکرونی این قابلیت‌ها را ندارند. به طور مثال ذرات در ابعاد نانو می‌توانند



شکل (۱): نحوه سنتز نانوپودر.

تا چندین ساعت در ۹۵ درجه سانتی گراد مخلوط شدند که در نتیجه آن یک محلول شفاف تشکیل شد. در این حالت pH محلول، اسیدی و در حدود ۲ بود و پس از گذشت ۳ ساعت توده ژل ماندی تشکیل شد. برای بررسی اثر pH در محیط بازی، از آمونیاک (مرک) استفاده شد. به طوری که پس از تشکیل محلول، آمونیاک به آن اضافه شد ($\text{pH} = 9$) که در نتیجه آن محصول سفید رنگی به دست آمد. سپس محصولات به دست آمده در pHهای اسیدی و بازی در ۸۵ درجه سانتی گراد خشک شدند. پودرهای به دست آمده آسیاب گردید تا ذرات آگلومره شده از هم جدا شوند و در دماهای مختلف کلسینه شدند. مراحل انجام عملیات در شکل (۱) نشان داده شده است.

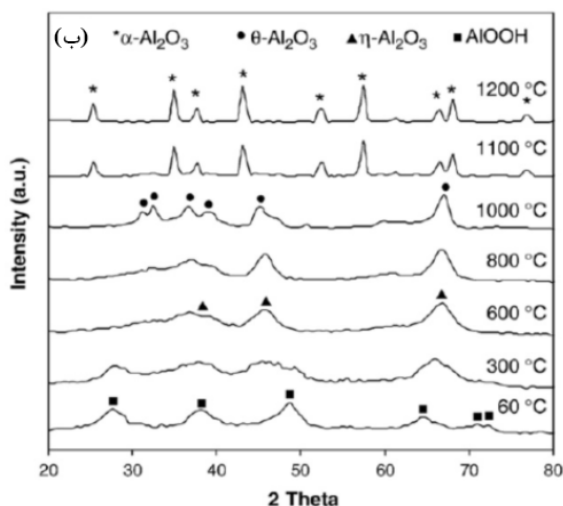
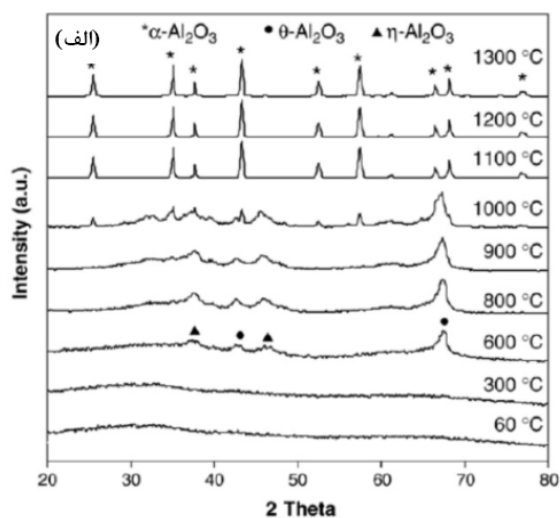
به منظور تشخیص فازهای مختلف از آنالیز تفرق اشعه ایکس و دستگاه Philips Xpert با $\text{CuK}\alpha = 1.4506 \text{ \AA}$ استفاده شد. آنالیز حرارتی تا درجه حرارت ۹۰۰ درجه سانتی گراد و با استفاده از STA 1640 انجام شد. برای بررسی اندازه دانه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL 30 شرکت Philips استفاده شد. منحنی‌های جذب- و جذب نپروژن با استفاده از

نانوپودرها کاهش می‌یابد، می‌توان از نانوپودر آلومینا به عنوان ماده اولیه در ساخت قطعات آلومینایی استفاده کرد به طوری که این قطعات در دمایی پایین‌تر از پودرهای معمول میکرونی به دانسیته بالا می‌رسند.

روش‌های مختلفی برای ساختن مواد نانو ساختار وجود دارد. به طور مثال می‌توان به روش‌هایی چون آسیاب کاری مکانیکی [۴]، روش‌های واکنش فاز بخار [۵]، روش رسوبی [۶]، سل-ژل [۷] و روش احتراقی [۸] اشاره کرد. روش آسیاب کاری معمولاً به زمان‌های طولانی نیاز دارد و این فرآیند سبب ورود ناخالصی‌ها به محصول نهایی می‌شود. روش‌های سنتز از فاز بخار معمولاً نیاز به تجهیزات گران قیمت دارد و همچنین نرخ تولید در این روش‌ها بالا نمی‌باشد. از میان روش‌های موجود، روش‌های شیمی تر به علت خلوص بالای محصول تولیدی، قابلیت کنترل فرآیند تولید و هموزن بودن محصول بسیار مورد توجه می‌باشد [۹]. یکی از مهمترین پارامترهای کنترل کننده خواص در محصول به دست آمده از روش شیمی تر، pH محیط می‌باشد. با توجه به اثر pH بر خواص نهایی پودر تولیدی، بررسی این مقوله حائز اهمیت می‌باشد. بنابراین هدف از تحقیق حاضر تولید نانوپودر آلومینا به روش شیمی تر و با استفاده از نمک کلرید آلومینیوم و پودر آلومینیوم و بررسی اثر pH بر خواص نهایی نانوپودر می‌باشد. با توجه به اینکه در روش‌های شیمی تر معمولاً محدوده pH، حدود ۹ و ۱۰ برای محیط‌های بازی و حدود ۲ و ۳ برای محیط‌های اسیدی معمول می‌باشد در این تحقیق pH ۲ و ۹ برای بررسی اثر pH انتخاب شد.

۲- مواد و روش تحقیق

از کلرید آلومینیوم (مرک^۱)، پودر آلومینیوم و اسید کلریدریک (مرک) به عنوان مواد اولیه استفاده شد. پودر آلومینیوم در دانشگاه مالک اشتر ساخته شده و دارای خلوصی در حدود ۹۹/۶٪ است. ابعاد پودر آلومینیوم در حدود ۳۵ میکرون بود. برای ساخت نانوپودر آلومینا ابتدا کلرید آلومینیوم و پودر آلومینیوم به مخلوط آب و اسید کلریدریک اضافه شد. این مواد



شکل (۲): الگوی اشعه X آلومینا تولید شده در
(الف) pH = ۲ و (ب) pH = ۹.

هیدروکسیدی تجزیه می‌شوند. در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای میانی θ و η تشکیل می‌شوند. با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های مربوط به فاز آلومینای α ظاهر می‌شود. در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز α کاملاً پایدار می‌گردد و فازهای میانی ناپدید می‌شوند.

شکل (۲-ب) نشان‌دهنده الگوهای اشعه X نمونه تولید شده در محیط بازی می‌باشد. در این محیط پودر تولید شده دارای فاز کریستالی بوهامیت (AlOOH) است. با افزایش درجه حرارت

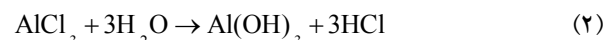
دستگاه BEL Japan Inc. به دست آمد. برای این منظور نمونه‌ها در ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و در فشار 10^{-5} mm Hg گاز زدایی شد و سپس با استفاده از گاز نیتروژن ایزوترم‌ها جذب-واجذب رسم شد. سطح ویژه نمونه‌ها با استفاده از منحنی‌های جذب-واجذب و با روش BET^۲ تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

واکنش‌های احتمالی انجام شده را در pHهای مختلف، می‌توان به صورت زیر بیان نمود. پس از مخلوط کردن مواد اولیه، در مرحله اول آلومینیوم بر اساس واکنش (۱) با اسید کلریدریک واکنش داده و کلرید آلومینیوم تولید می‌کند.

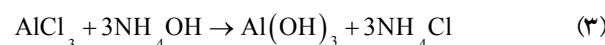


در محیط‌های اسیدی واکنش‌های هیدرولیز صورت گرفته و کلرید آلومینیوم هیدراته تولید می‌شود (واکنش ۲).



پس از آن گروه‌های هیدراته با یکدیگر اتصال پیدا کرده که در اثر این فرآیند یک توده ژل مانند تشکیل می‌شود.

در محیط‌های بازی گروه‌های هیدراته بر اساس واکنش (۳) تشکیل می‌شوند.

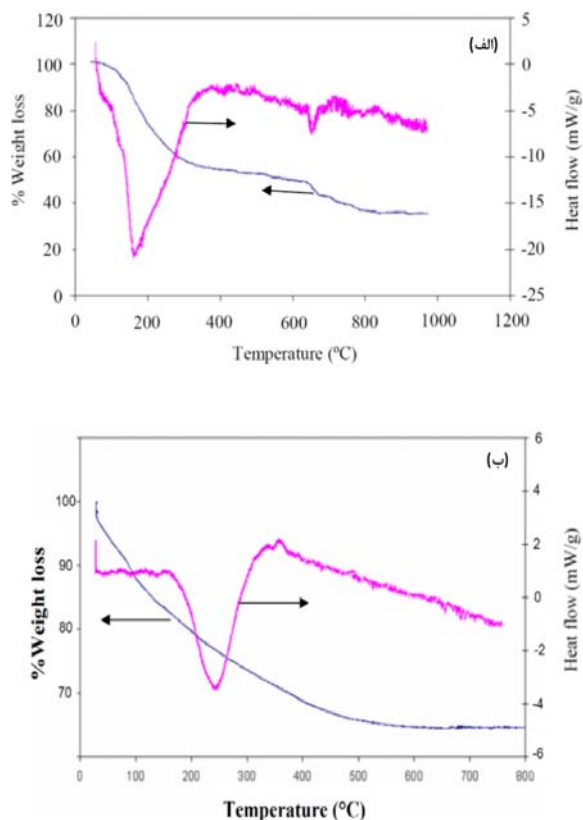


سپس در مرحله پیر شدن گروه $\text{Al}(\text{OH})_3$ بر اساس واکنش (۴) به گروه AlOOH تبدیل می‌شود [۱۰]:



گروه‌های هیدروکسیدی طی فرآیند کلسیناسیون به آلومینا تبدیل می‌شوند.

شکل (۲) نشان‌دهنده الگوی اشعه ایکس، پودر در دماهای مختلف و در دو محیط اسیدی و بازی می‌باشد. همانطور که از شکل (۲-الف) مشخص می‌باشد پودر تولید شده در محیط اسیدی در دماهای ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کاملاً آمورف می‌باشد. در واقع پودر در دماهای پایین از گروه‌های هیدروکسید آلومینیوم تشکیل یافته است که با افزایش دما گروه‌های



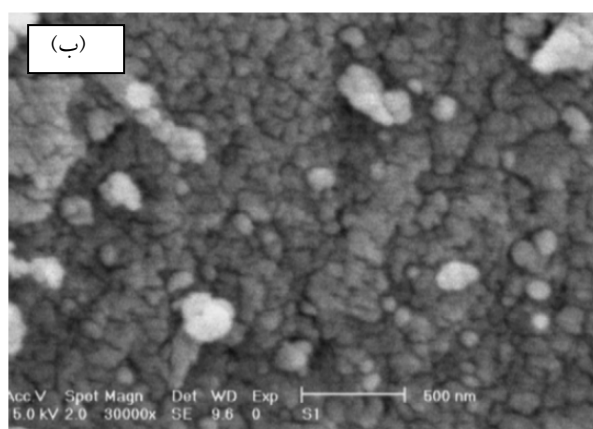
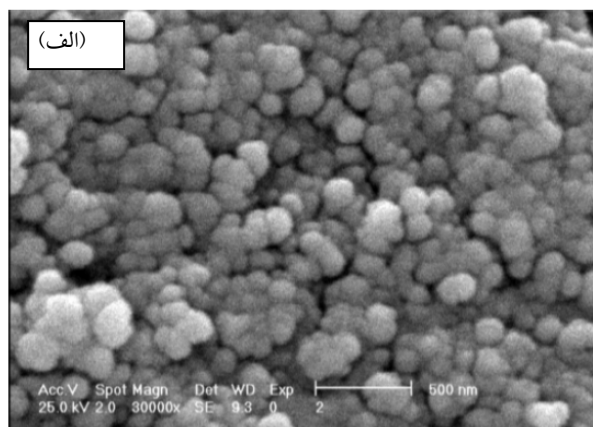
شکل (۳): منحنی‌های DTA و TG مربوط به نمونه تولید شده در الف) pH = ۲ و ب) pH = ۹.

جذب شده و آب ساختاری است. منحنی TG حدود ۳۴ درصد کاهش وزن تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد. کاهش وزن مهمی بعد از این درجه حرارت مشاهده نمی‌شود. با مقایسه شکل (۳-الف) و (۳-ب) می‌توان نتیجه گرفت که کاهش وزن در حالت اسیدی بیشتر از حالت بازی می‌باشد. به نظر می‌رسد در حالت اسیدی مقدار آب محبوس شده و مواد فرار در ساختار بیشتر از حالت بازی می‌باشد. علاوه بر این، پیک گرماگیر در نمونه تهیه شده در pH بازی به سمت دماهای بالاتر متمایل شده است. با این حال مواد فرار در محیط بازی در دماهای پایین‌تر خارج می‌شوند به طوری که تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزن متوقف می‌شود در حالی که برای پودر تولید شده در محیط اسیدی کاهش وزن تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد.

فاز بوهامیت تجزیه می‌شود و فاز η -آلومینا در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شود. در محدوده ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای θ و η وجود دارند. با افزایش درجه حرارت تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک‌های مربوط به α -آلومینا ظاهر می‌شوند. نتایج به دست آمده در دو محیط اسیدی و بازی نشان می‌دهد که فاز آلفا آلومینا در حدود ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شود در حالی که نتایج دیگر محققین، تبدیل فازهای میانی به فاز آلفا آلومینا در حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده است. کاهش درجه حرارت تبدیلات فازی به نانو کریستال بودن و سطح ویژه بالای پودرها نسبت داده می‌شود [۱۱]. همچنین از مقایسه شکل (۲-الف) و (۲-ب) می‌توان نتیجه گرفت که در pH های بازی فاز کریستالی بوهامیت تشکیل می‌شود در حالی که در pH های اسیدی فاز آمورف تشکیل شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در pH های بازی، انرژی اکتیواسیون کریستالیزاسیون کاهش می‌یابد.

شکل (۳-الف) نتایج حاصل از آنالیز DTA و TG نمونه تولید شده در حالت اسیدی را نشان می‌دهد. همانطور که از منحنی DTA مشخص است یک پیک گرماگیر در ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد که مربوط به خروج آب جذب شده و آب ساختاری نمونه می‌باشد. منحنی TG حدود ۴۲ درصد کاهش وزن تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همچنین یک پیک گرماگیر در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد که به علت خروج مواد فرار باقیمانده می‌باشد. همزمان با این پیک، یک کاهش وزن حدود ۵ درصدی نیز در منحنی TG قابل مشاهده می‌باشد. علاوه بر این از نرخ کاهش وزن با افزایش درجه حرارت کاسته می‌شود و در حدود ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن متوقف می‌گردد که دلالت بر خروج کامل مواد فرار از پودر دارد. در مجموع حدود ۶۲ درصد کاهش وزن در این نمونه مشاهده می‌شود.

شکل (۳-ب) آنالیز DTA و TG را برای نمونه تولید شده در pH بازی نشان می‌دهد. در منحنی DTA یک پیک گرماگیر در ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که مربوط به خروج آب

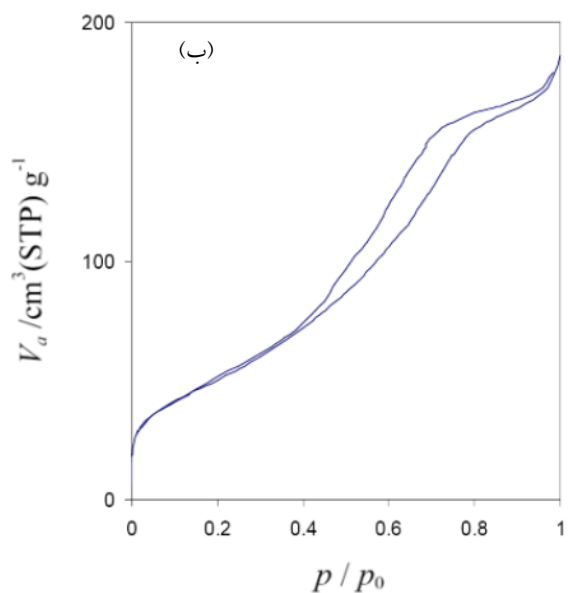
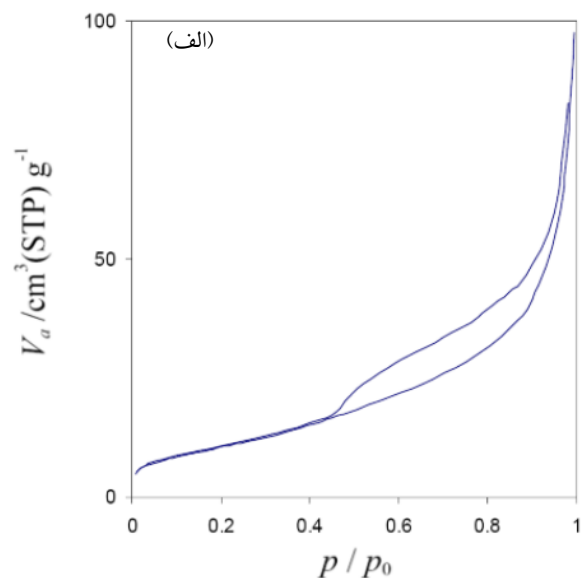


شکل (۵): تصاویر SEM نمونه‌های تولید شده در
الف) pH = ۲ و ب) pH = ۹.

نمونه‌ها به علت وجود نیروی موینگی تخلخل‌ها می‌باشد [۱۲].
سطح ویژه به دست آمده از منحنی‌ها برای پودرهای تولید شده
در حالت اسیدی و بازی به ترتیب $55 \text{ m}^2/\text{g}$ و $170 \text{ m}^2/\text{g}$ به
دست آمد.

همانطور که مشخص است در حالت بازی سطح ویژه پودرهای
تولید شده بسیار بالاتر است. بنابراین در کاربردهایی که استفاده
کاتالستی بیشتر مورد نظر می‌باشد و در نتیجه سطح ویژه بالا
اهمیت دارد، محیط‌های بازی نسبت به محیط‌های اسیدی
ارجحیت دارند.

تصاویر SEM نمونه‌های تولید شده در حالت اسیدی و بازی در
شکل (۵) نشان داده شده است. نانوپودر تولیدی در pH اسیدی
(شکل ۵-الف) ابعادی در حدود ۸۰ تا ۱۵۰ نانومتر دارد. ذرات
به شکل کروی می‌باشند. تشکیل ذرات کروی در روش‌های



شکل (۴): منحنی جذب-وا جذب نمونه‌های تولید شده در الف) pH = ۲ و
ب) pH = ۹ پس از کلسینه شدن در 900°C .

شکل (۴) منحنی‌های ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن را برای
پودرهای تولید شده در محیط اسیدی و بازی و کلسینه شده در
۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. بر اساس طبقه‌بندی
IUPAC^۳، منحنی‌های ایزوترم از نوع IV می‌باشد که مربوط به
مواد با تخلخل‌های مزو می‌باشد. وجود حلقه هیستریزس در این

- [3] H. Gleiter, "Nanocrystalline Materials", Progress Material Science, Vol. 33, pp. 223-315, 1989.
- [4] M. L. Panchula, J. Y. Ying, "Mechanical Synthesis of Nanocrystalline α -Al₂O₃ Seeds for Enhanced Transformation Kinetics", Nanostructured Material, Vol. 9, pp. 161-164, 1997.
- [5] K. Kamata, T. Mochizuki, S. Matsumoto, A. Yamada, K. Miyokawa, "Preparation of Submicrometer Al₂O₃ Powder by Gas-Phase Oxidation of Tris (Acetylacetonato) Alumina (III)", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68, pp. C-193-C-194, 1985.
- [6] J. G. Li, X. D. Sun, "Synthesis and Sintering Behavior of a Nanocrystalline α -Alumina Powder", Acta Material, Vol. 48, pp. 3103-3112, 2000.
- [7] W. M. Zeng, L. Gao, J. K. Guo, "A New Sol-Gel Route Using Inorganic Salt for Synthesizing Al₂O₃ Nanopowders", Nanostructured Material, Vol. 10, pp. 543-550, 1998.
- [8] J. J. Kingsley, K. C. Patil, "A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle α -Alumina and Related Oxide Materials", Materials Letters, Vol. 6, pp. 427-432, 1988.
- [9] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, "Sol-Gel Synthesis and Characterization of Al₂O₃-CeO₂ Composite Nanopowder", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 494, pp. 289-294, 2010.
- [10] K. M. Parida, A. C. Pradhan, J. Das, N. Sahu, "Synthesis and Characterization of Nano-Sized Porous Gamma-Alumina by Control Precipitation Method", Material Chemistry and Physics, Vol. 113, pp. 244-248, 2009.
- [11] D. Sarkar, D. Mohapatra, S. Ray, S. Bhattacharyya, S. Adak, N. Adak, N. Mitra, "Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived ZrO₂ Doped Al₂O₃ Nanopowder", Ceramics International, Vol. 33, pp. 1275-1282, 2007.
- [12] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, "Effects of Milling and Calcination Temperature on the Compressibility and Sinterability of a Nanocrystalline Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ Composite Powder", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, pp. 3546-3551, 2008.
- [13] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, M. Mazaheri, M. Aminzare, S. K. Sadrezaad, "Reverse Precipitation Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanopowder", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 491, pp. 499-502, 2010.
- [14] S. Kwon, G. L. Messing, "The Effect of Particle Solubility on the Strength of Nanocrystalline Agglomerates: Boehmite", Nanostructured Material. Vol. 8, pp. 399-418, 1997.

۶- بی نوشت

- 1- Merck
- 2- Brunauer-Emmett-Teller
- 3- International Union of Pure and Applied Chemistry

دیگر سنتز شیمیایی نیز مشاهده شده است [۱۳].

در حالت بازی (شکل ۵-ب) همانطور که مشخص است ذرات تشکیل شده ریزتر و آگلومره تر از ذرات تولیدی در محیط اسیدی می باشند.

وجود آگلومرها در روش های شیمی تر در طی خشک شدن پودر اتفاق می افتد زمانی که در اثر تبخیر آب یک نیروی چسبندگی شدید بین ذرات ایجاد می شود و در نتیجه آگلومرها به وجود می آیند [۱۴].

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر نانوپودر آلومینا به روش شیمی تر تولید شد و سپس اثر pH بر فازهای تشکیل شده، سطح ویژه، رفتار حرارتی نانوپودر و مورفولوژی ذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در این تحقیق به شرح زیر می باشند:

۱- pH اثر مهمی را در نوع فازهای تشکیل شده دارد به طوری که در pH = ۹ فاز بوهمایت تشکیل می شود و در pH = ۲ پودر با ساختار آمورف تشکیل می گردد. این فازها با افزایش درجه حرارت، ابتدا به فازهای میانی آلومینا (θ و η) و در درجه حرارت های بالاتر به آلفا- آلومینا تبدیل می شوند.

۲- پودر تولید شده در محیط های اسیدی، کاهش وزن بیشتری را نسبت به نمونه های تهیه شده در محیط های بازی نشان می دهد.

۳- سطح ویژه نمونه های تولیدی در pH بازی حدود $170 \text{ m}^2/\text{g}$ بود در حالی که در نمونه های به دست آمده در pH اسیدی حدود $55 \text{ m}^2/\text{g}$ حاصل شد.

۴- نانوپودر تولیدی در حالت بازی ریزتر از حالت اسیدی بود.

۵- مراجع

- [1] I. Ganesh, P. M. C. Torres, J. M. F. Ferreira, "Densification Ability of Combustion-Derived Al₂O₃ Powders, Ceramics International", Vol. 35, pp. 179-1173, 2009.
- [2] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu, Y. Zhu, J. Guo, "Agglomeration of α -Al₂O₃ Powders Prepared by Gel Combustion, Ceramics International", Vol. 34, pp. 1539-1542, 2008.