

# بررسی پارامترهای موثر در سنتز نانو کریستال های اسپینل $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ به روش پلی اکریل آمید

مهسا جعفری<sup>۱</sup>، سید علی حسن زاده تبریزی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد،

اصفهان، ایران

۲- استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد،

اصفهان، ایران

\*tabrizi1980@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۶/۱۶، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۸/۱۱)

## چکیده

هدف از انجام این تحقیق بررسی عملکرد روش ژل پلی اکریل آمید در تولید نانوذرات  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  و هم چنین بررسی تأثیر نسبت مونومرها به نمک (۵/۰ و ۲) و اثر دما بر خواص نهایی این نانو رنگدانه سرامیکی است. نیترات کبالت و آلومینیوم نیترات به عنوان نمک اولیه با نسبت ۲:۱ استفاده شدند. به این منظور، نحوه تشکیل ژل و ساختار این نانو رنگدانه توسط آزمایشات XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار اسپینلی  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  بعد از کلسیناسیون در دمای  $1200-600^\circ\text{C}$  تشکیل شده است. محدوده اندازه ذرات در حدود  $48\text{ nm}$  بوده است. با توجه به نتایج در دماهای مختلف کلسینه، اندازه ذرات متفاوتی به دست می آید.

## کلمات کلیدی:

رنگدانه آبی، اسپینل  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ، پلی اکریل آمید.

## ۱- مقدمه

بالایی دارند [۳]. یکی از رنگدانه هایی که امروزه مورد استفاده قرار می گیرد رنگدانه آبی  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  با ساختار اسپینلی است که به آبی تاردار (آبی فیروزه ای) نیز معروف است [۴].  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  یک رنگدانه پایدار در برابر حرارت، مواد شیمیایی از جمله اسیدهای قوی، اتمسفر و انرژی خورشیدی است و در صنایع

رنگدانه ها با ساختار اسپینلی و با فرمول کلی  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$  در صنایع مختلف مانند پیرسلان، سرامیک، پلاستیک، شیشه و... مورد استفاده قرار می گیرند. A نشان دهنده کاتیون هایی است که در جایگاه های چهار وجهی قرار می گیرند و B نشان دهنده کاتیون هایی که در جایگاه هشت وجهی قرار می گیرند [۱ و ۲]. ساختارهای نوع اسپینلی پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد

در این پژوهش از مواد اولیه شامل آلومینیوم نترات ۹آبه  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  و نترات کبالت ۶آبه  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  به عنوان پیش ماده استفاده شد. هم چنین از اکریل آمید (AM)، متیلن بیس اکریل آمید (MBAM)، آمونیوم پرسولفات (APS) و تترا متیل اتیلن دی آمین (TEMED) به ترتیب به عنوان مونومر اصلی، اتصال دهنده عرضی، آغازگر و شتاب دهنده استفاده شده است.

### ۲-۲- روش کار

مراحل ساخت رنگدانه شامل توزین مواد اولیه، انحلال، فرآیند ژل شدن، خشک و کلسینه کردن می باشد. ابتدا مواد اولیه  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به نسبت ۱:۲ در آب حل شدند. سپس اکریل آمید و متیلن بیس اکریل آمید با نسبت ۱:۲۲ به محلول اضافه شدند. عملیات اختلاط محلول به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت یکنواخت انجام شد. به محض این که محلول شفاف به دست آمد، آغازگر و شتاب دهنده اضافه شدند. از این مرحله به بعد فرآیند ژل شدن آغاز گردید که این کار بر روی هیتر با دمای  $30^\circ\text{C}$  انجام شد. پس از چند دقیقه ژلی کاملاً شفاف به دست آمد که در آن یون های فلز مورد محلول به وسیله شبکه پلیمری اکریل آمید محبوس شده اند.

بعد از این مرحله، ژل تشکیل شده به مدت ۳ ساعت در خشک کن با دمای  $110^\circ\text{C}$  قرار گرفت. بعد از عملیات خشک کردن، ژل در کوره در دماهای مختلف با نرخ حرارتی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  کلسینه شد. در نهایت محصول به صورت پودر آبی رنگ به دست آمد.

داده های XRD از پودرهای سنتز شده برای شناسایی فازها و تعیین اندازه کریستال ها با دستگاه X'PERT PRO Philips و با استفاده از تابش  $\text{CuK}\alpha$ ، در رنج  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$  به دست آمد. ساختار و مورفولوژی پودرهای سنتز شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MV2300 بررسی شد. تحلیل حرارتی

رنگ، لیاف، سیمان، شیشه، بدنه های سرامیکی و لامپ های تلویزیون رنگی استفاده می شود [۵-۶].

روش مرسوم تولید پودر آلومینا کبالت، روش واکنش حالت جامد بوده که پودر در دمای حدود  $1300^\circ\text{C}$  و در مدت زمان طولانی سنتز شده است [۷].

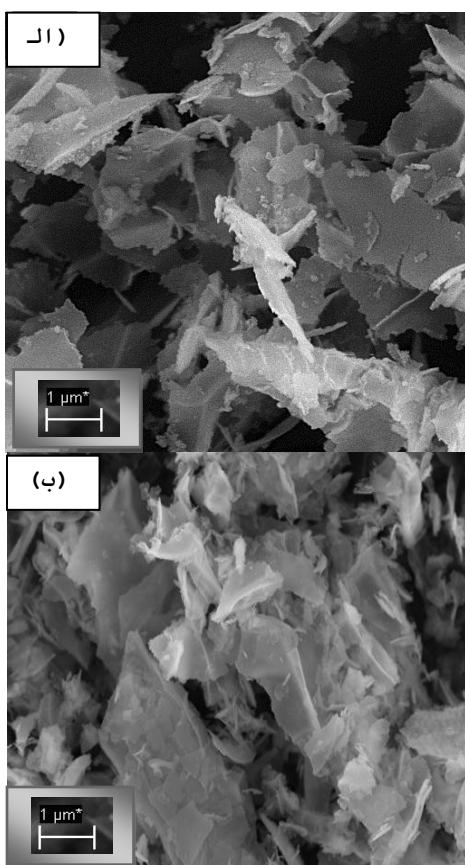
اخیراً تلاش ها برای سنتز در دمای پایین و با روش های شیمی تر مانند روش سل-ژل [۷]، احتراقی [۳]، هیدروترمال [۷] و... بوده است. همچنین گزارش شده است که روش سنتز اثر زیادی بر خواص نهایی محصول دارد [۸-۱۲]. در فرآیند سل ژل معمولاً از مواد اولیه آلکوکسیدی برای ایجاد یک شبکه جامد توسط واکنشهای هیدرولیز و چگالش استفاده میگردد. مهمترین ایراد این روش، نیاز به زمان نسبتاً طولانی و نیز استفاده از مواد اولیه گران قیمت آلکوکسیدی است. به علاوه رفتار شیمیایی متفاوت کاتیونها، کنترل این روش را برای تولید اکسیدهای دو یا چند جزئی مشکل می سازد [۱۳].

فرآیند هیدروترمال ممکن است در کنترل مورفولوژی و ترکیب شیمیایی نانو ذرات مؤثر باشد اما نیاز به مدت زمان طولانی (معمولاً ۲۴ ساعت) برای تولید محصول نهایی دارد [۱۴]. از آنجایی که روش سنتز تأثیر بسیار مهمی بر خواص محصول نهایی از جمله رنگ و اندازه ذرات آن دارد، استفاده از یک روش جدید نیاز است.

روش پلی اکریل آمید یک روش ساده، ارزان، سریع و تکرارپذیر برای تولید نانو پودرهای مختلف است [۱۵].

مشخص است که این روش، یک روش مناسب برای تهیه نانو ذرات آلومینا کبالت می باشد، چرا که ذرات  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  با اندازه نانو در مقایسه با رنگدانه های معمولی آبی کبالت با کیفیت بهتری در لامپ تلویزیون رنگی عمل می کند.

در پژوهش حاضر، تولید نانو کریستال های آلومینا کبالت به روش ژل پلی اکریل آمید انجام شده است. سنتز  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  به روش پلی اکریل آمید و بررسی اثر نسبت مونومر بر نمک بر ساختار و اندازه ذرات رنگدانه به عنوان هدف تحقیق در نظر گرفته شده است.



شکل (۱): تصاویر SEM از نمونه های کلسینه شده با نسبت مونومر به نمک (الف): ۰/۵ و (ب): ۲

### ۳-۲- اثر اعمال حرارت بر روی زمان ژل شدن

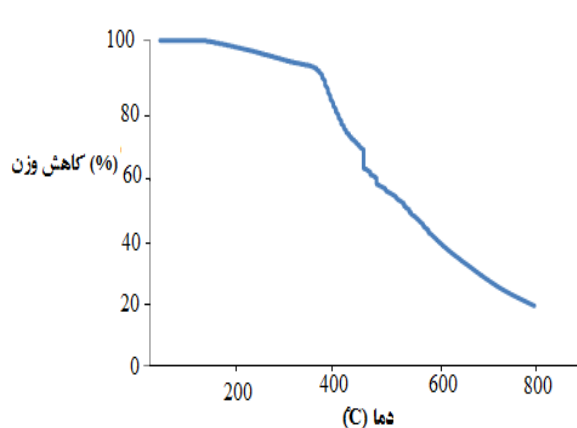
همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده زمان ژل شدن بر حسب درجه حرارت های مختلف اعمال شده بر محلول، ارائه شده است. طبق نمودار، دما اثر قابل توجهی بر فرایند ژل شدن دارد. محلول بدون اعمال حرارت (در دمای محیط)، زمان زیادی نیاز دارد که به ژل تبدیل شود و این زمان در حدود ۹۰ دقیقه می باشد، ولی با اندکی اعمال حرارت، زمان به شدت کاهش می یابد. این امر به دلیل این است که، رادیکال های آزاد با اعمال حرارت سریع تر ایجاد می شوند. ایجاد الکترون جفت نشده در TEMED و در نتیجه آن تشکیل زنجیره و حلقه ها در زمان کوتاه تری انجام می شود.

نمونه نیز با آزمایش TG توسط دستگاه Netzsch, mod. 409 بر روی ژل خشک شده انجام شد. به این منظور ۱۰mg از ژل با نرخ حرارتی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و تدمای  $800^\circ\text{C}$  حرارت دهی شد.

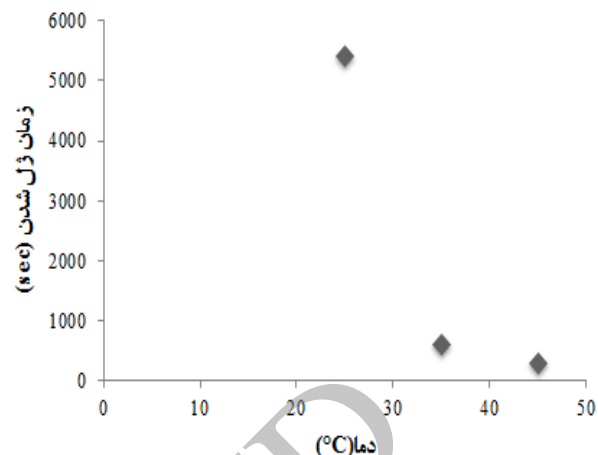
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- نسبت مونومر به نمک

نسبت مونومر به نمک (M/S) تأثیر به سزایی در شبکه پلیمری و اندازه ذرات پودرها دارد. در شکل ۱ مقادیر مختلف نسبت مونومر به نمک ۰/۵ و ۲ با میکروسکوپ الکترونی SEM بررسی شده است. یک ساختار ورقه ای در هر دو نسبت نمک دیده می شود. همچنین نتایج نشان می دهد که افزایش نسبت مونومر به نمک باعث ریز دانه شدن ذرات به دست آمده می شود. مرحله اول در تشکیل ژل واکنش بین APS و TEMED است که باعث ایجاد یک الکترون ظرفیت جفت نشده در مولکول TEMED می گردد. حال این مولکول فعال می تواند به مولکول های AM یا MBAM متصل شود به این ترتیب که الکترون جفت نشده به واحد AM منتقل می شود و به همین ترتیب اتصال زنجیرها ادامه می یابد و مرکز فعال پلیمر مرحله به مرحله به انتهای آزاد زنجیر منتقل می گردد. اگر محلول فقط شامل مولکول های AM باشد زنجیر ایجاد شده همواره خطی خواهد بود و اتصال عرضی ایجاد نخواهد شد ولی در صورتی که از مولکول های اتصال دهنده عرضی استفاده شود، در طول پلیمریزه شدن، مولکول MBAM می تواند دو زنجیر را همزمان اتصال دهد و پیوندی شیمیایی بین آنها برقرار کند. در نتیجه ژل پلی اکریل آمید به صورت شبکه ای متشکل از اتصالات عرضی و شاخه ها و حلقه های درونی رشد می کند و اصطلاحاً شبکه ای سه بعدی حاصل می شود [۱۳]. بنابراین با افزایش نسبت مونومر به نمک، شبکه پلیمر به طور کامل تری اطراف کاتیون های فلزی تشکیل می شود که سبب ریزتر شدن ذرات می شود. همچنین این شبکه مانند قالبی برای کاتیون های فلزی عمل کرده که سبب تشکیل محصولات ورقه ای خواهد شد.



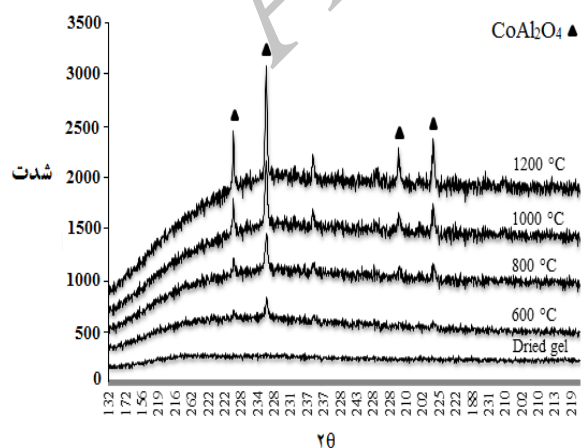
شکل (۳): نمودار آنالیز حرارتی TG از ژل به دست آمده به روش پلی اکریل آمید



شکل (۲): اثر تغییر دما بر زمان ژل شدن

### ۳-۴- ساختار بلوری

آنالیز XRD از پودرهای کلسینه شده در دماهای مختلف و ژل خشک شده در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  گرفته شده و در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است، ژل خشک شده کاملاً آمورف بوده و هیچ پیکی در آن نمایان نیست. طبق شکل، تشکیل فاز کریستالی از دمای حدود  $600^{\circ}\text{C}$  شروع شده است در این دما پیک های ریزی دیده می شود. با افزایش دما تا  $1200^{\circ}\text{C}$ ، شدت پیک ها زیاد شده که نشان از تشکیل فاز کریستالی  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  می باشد. علاوه بر این، فاز واکنش نکرده مانند اکسید آلومینیوم و یا اکسید کبالت نیز در الگوی اشعه ایکس دیده نمی شود. عدم وجود فاز های واکنش نکرده در این روش به مخلوط شدن یکنواخت و در حد مولکولی مواد اولیه نسبت داده می شود.



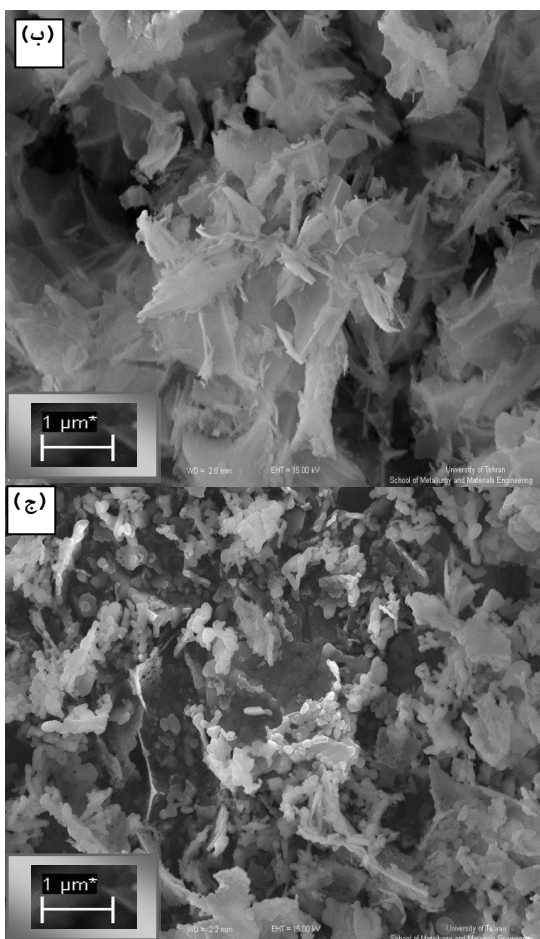
شکل (۴): نمودار XRD حاصل از پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف

### ۳-۳- تبلور $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

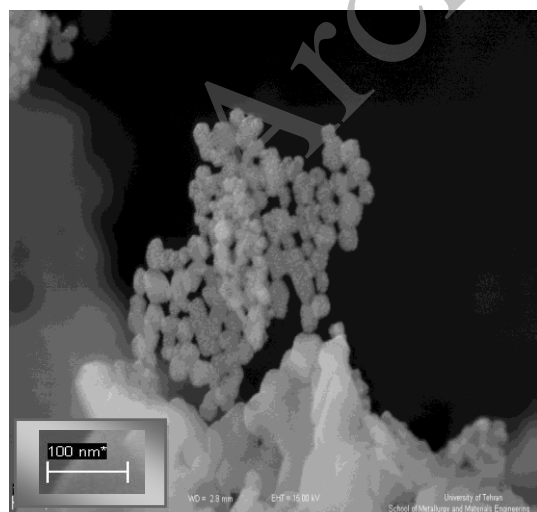
یکی از روش هایی که برای اثبات ایجاد ساختار بلوری و خالص ذرات آلومینا کبالت می توان استفاده کرد، آنالیز حرارتی من جمله نمودار TG است. تصویر ۳ نمودار TG از پودر به دست آمده به روش ژل پلی اکریل آمید را نشان می دهد. نمودار TG، کاهش وزن کلی پودر تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  را ۸۷٪ گزارش می دهد که این کاهش وزن در دو مرحله انجام شده است. اولین مرحله کاهش وزن حدود ۲۵٪ است که در رنج دمایی  $410^{\circ}\text{C}$  -  $1140^{\circ}\text{C}$  اتفاق افتاده است. دومین مرحله در رنج دمایی  $410^{\circ}\text{C}$  -  $568^{\circ}\text{C}$  و در حدود ۶۲٪ می باشد. اولین کاهش وزن را می توان به تجزیه زنجیره های جانبی پلی اکریل آمید نسبت داد. دومین کاهش وزن گرمازا در دمای  $464^{\circ}\text{C}$  رخ داده که به دلیل تجزیه زنجیره های داخلی و مستحکم پلی اکریل آمید و خروج نیترات ها در داخل ساختار بوده است. از دمای  $569^{\circ}\text{C}$  به بعد کاهش وزن اندک رخ می دهد که نشان می دهد کربن و مواد آلی هنوز در شبکه وجود دارند. حدس زده می شود در دمای بالاتر از  $800^{\circ}\text{C}$  به طور کامل از بین روند.

## ۳-۵- مورفولوژی ذرات

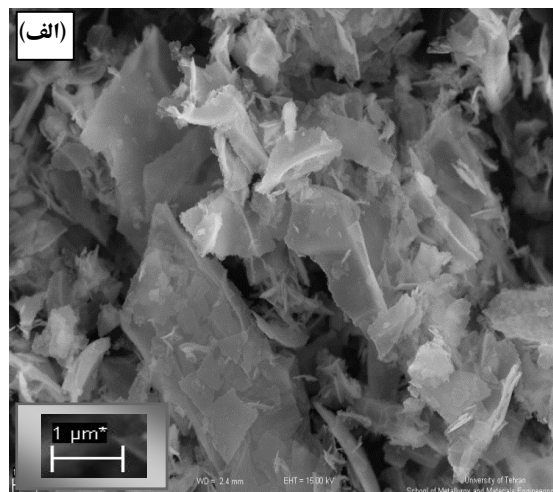
با استفاده از تصاویر SEM تهیه شده مورفولوژی و اندازه دانه های رنگدانه آلومینا کبالت بررسی شده است. این تصاویر در شکل ۵ نشان داده شده اند. لازم به ذکر است که تصاویر SEM از نمونه های تکلیس شده در دماهای  $800^{\circ}C$ ،  $1000^{\circ}C$  و  $1200^{\circ}C$  با نسبت مونومر به نمک ۲ می باشد. تصویر الف نمونه تکلیس شده در  $800^{\circ}C$ ، اشاره می کند که نمونه دارای ساختار صفحه ای می باشد که این صفحات به صورت صفحات پهن و بسیار نازک با ذرات بسیار ریز هستند. ایجاد ساختار صفحه ای می تواند به دلیل استفاده از این روش سنتز و تشکیل شبکه پلیمری اکریل آمید باشد. با افزایش دما از  $800^{\circ}C$  به  $1000^{\circ}C$  این صفحات شکسته شده اند که به دلیل تجزیه مواد فرار باقیمانده در شبکه پلیمری می باشد (شکل ۵ب). در دمای  $1200^{\circ}C$ ، یک تغییر ناگهانی در شکل و اندازه ذرات رخ می دهد به طوری که در این دما ذرات تشکیل شده بیشتر به صورت ذرات همگن با ساختار نسبتاً کروی هستند و به طور چشمگیری اندازه ذرات افزایش یافته است (شکل ۵ج). بنابراین بر اساس نتایج، افزایش دما باعث خرد شدن صفحات به ذرات کوچکتر می شود. با توجه به وجود کربن ناشی از شبکه پلیمری بین ذرات و خروج کربن به صورت گاز با افزایش دما، سبب ایجاد تنش بین صفحات شده که باعث شکسته شدن آنها به قطعات کوچکتر می شود.



شکل (۵): تصاویر SEM از نمونه های سنتز شده در دماهای: (الف):  $800^{\circ}C$  (ب):  $1000^{\circ}C$ ، (ج):  $1200^{\circ}C$



شکل (۶): تصویر SEM با بزرگنمایی بالا از ساختار صفحات (نمونه کلسینه شده در دمای  $1000^{\circ}C$ )



- [5] M. S. Niasari, M. F. Khouzani & F. Davar, "Bright blue pigment  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nanocrystals prepared by modified sol-gel method", *Sol-Gel SciTechnol*, Vol. 52, pp. 321-327, 2008.
- I. Mindru, G. Marinescu, D. Gingasu, L. Patron, C. Ghicab & M. Giurginca, "Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel via complexation method", *Mat Chem and Phy*, Vol. 122, pp. 491-497, 2011.
- [6] F. Yu, J. Yang, J. Ma, J. Du & Y. Zhou, "Preparation of nanosized  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  powders by sol-gel and sol-gel-hydrothermal methods", *Alloy. Compd*, Vol. 468, pp. 443-446, 2009.
- [7] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, "Optimization of the synthesis parameters of high surface area ceria nanopowder prepared by surfactant assisted precipitation method", *Appl Surf Sc*, Vol. 257, pp. 10595-10600, 2011.
- [8] R. Pournajaf, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi & M. Ghashang, "Effect of surfactants on the synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  nanocomposite using a reverse microemulsion method", *Ceram Int*, Vol. 40, pp. 4933-4937, 2014.
- [9] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi & E. Taheri-Nassaj, "Compressibility and sinterability of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$  nanocomposite powder synthesized by an aqueous sol-gel method", *Alloy. Compd*, Vol. 506, pp. 640-644, 2010.
- [10] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, & E. Taheri-Nassaj, "Polyacrylamide gel synthesis and sintering of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{: Eu}^{3+}$  nanopowder", *Ceram Int*, Vol. 39, pp. 6313-6317, 2013.
- [11] S. Shojaei, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi & M. Ghashang, "Reverse microemulsion synthesis and characterization of  $\text{CaSnO}_3$  nanoparticles", *Ceram Int*, Vol. 40, pp. 9609-9613, 2014.
- [12] م. طهماسب پور، ع. بابالو، م. رضایی و م. رضوی، "آنالیز حرارتی شبکه پلیمری اکریل آمید در تولید پودر نانومتری آلومینا"، یازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، آذر ۱۳۸۵.
- [13] J. Chandradass, M. Balasubramanian & K. H. Kim, "Size effect on the magnetic property of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nanopowders prepared by reverse miscelle processing", *Alloy. Compd*, Vol. 506, pp. 395-399, 2010.

برای بررسی دقیق تر ساختار این صفحات از بزرگنمایی بالای میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد (شکل ۶). همانطور که مشخص است صفحات خود از ذرات در ابعاد ۴۸ نانومتر ساخته شده اند که با اتصال به یک دیگر در جهت های مشخص چنین ساختاری را ایجاد نموده اند. مورفولوژی این دانه ها کروی است.

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل می توان نتیجه گرفت که روش ژل پلی اکریل یک روش بسیار مناسب برای سنتز رنگدانه آبی  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  می باشد چرا که تشکیل فاز اسپینلی  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  بدون هیچ ناخالصی در دمای حدود  $600^\circ\text{C}$  اتفاق می افتد. هم چنین با این روش می توان به ذراتی با ساختار صفحه ای و اندازه نانومتری رسید. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان داد که نسبت مونومر به نمک تأثیر زیادی بر اندازه ذرات می گذارد. به طوری که نسبت مونومر به نمک ۲ اندازه ذرات ریزتری را در ساختار باعث می شود.

#### ۵- مراجع

- [1] D. V. Sanghani, G. R. Abrams & P. J. Smith, "A structural investigation of some tin-based coloured ceramic pigments", *Br. Ceram. Soc.* Vol. 80, pp. 210-214, 1981.
- [2] J. Alarcon, P. Escribano & R. M. Marín, "Co(II) Based Ceramic Pigments", *Br. Ceram. Trans*, Vol. 84, pp. 170-172, 1985.
- [3] W. Li, J. Guo & J. Li, "Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel powder by low temperature combustion", *J. Eur. Ceram. Soc*, Vol. 23, pp. 2289-2295, 2003.
- [۴] ش. سالم، س. ح. جزایری، ف. بندیولی، ع. اله وردی و م. شیروانی، " بررسی تأثیر میزان pH در تولید نانو ذرات آلومینا-کبالت به روش سنتز احتراقی"، نشریه علوم و فناوری رنگ، شماره ۵، ص. ۳۴۵-۳۵۲، سال ۱۳۹۰.

- [14] S. Chemlal, M. Sghyar, M. Rafiq, A. Larbot & L. Cot, "Elabration DE Membranes DE Spinlle DE Cobalt  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ET DE Spinlle DE Mananese Mn  $\text{Al}_2\text{O}_4$  Pour L'ultrafiltration", Ann. Chim. Sci. Mat, Vol. 25, pp. 577-582, 2000.

Archive of SID