

سنتر و بررسی خواص لومینسانس نانو ذرات اسپینل آلومینات منیزیم دوپ شده با ساماریوم به روش هم رسوبی

مژده ملک پور*^۱، سید علی حسن زاده تبریزی^۲، علی صفار تلوری^۳

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

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

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی هسته ای و علوم پایه، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

*عهده دار مکاتبات: Malekpourmoghdeh@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۸/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۲۰)

چکیده: نانو کریستال های اسپینل آلومینات منیزیم $MgAl_2O_4$ به روش هم رسوبی در مجاورت سورفکتانت سنتر شدند. عملیات کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت انجام گردید. جهت بررسی خواص لومینسانس اسپینل آلومینات منیزیم درصد های وزنی مختلف ساماریوم به اسپینل آلومینات منیزیم افزوده شده است. با استفاده از XRD, FT-IR, TEM, DTA/TG, PL خصوصیات ساختاری مشخصه یابی شدند. نتایج XRD نشان دادند که نانو کریستال های اسپینل آلومینات منیزیم در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در مجاورت CTAB به عنوان سورفکتانت کاتیونی فاز $MgAl_2O_4$ تشکیل شده است. نتایج طیف لومینسانس نشان می دهد که با افزایش مقدار ساماریوم بعد از ۰/۱۵ درصد وزنی پدیده فرونشانی غلظت رخ می دهد و باعث کاهش شدت خواص لومینسانس گردیده است.

واژه های کلیدی:

اسپینل آلومینات منیزیم، هم رسوبی، سورفکتانت، ساماریوم، لومینسانس.

۱- مقدمه

حالت پایه درآمده و انرژی خود را به صورت تابش آزاد می کند. تنها نانو مواد و ترکیبات مولکولی خاصی قادر به نشر لومینسانس می باشند. ترکیبات مولکولی لومینسانس دهنده به سه دسته کلی ترکیبات آلی، ترکیبات معدنی و ترکیبات فلزی - آلی تقسیم بندی می شوند. ترکیبات لومینسانس دهنده در مقیاس نانو وابسته به مواد تشکیل دهنده به طور کلی در چهار دسته نقاط کوانتومی نیمه هادی، خوشه های فلزی در ابعاد نانو، نانو مواد مختلط شده با فلزات و کامپوزیت ها و هیبریدهای آلی - معدنی قرار می گیرند [۲]. ساماریوم از خاکهای فلزی نادر می باشد.

امروزه نانوذرات به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. اسپینل آلومینات منیزیم یکی از معروف ترین مواد سرامیکی از نوع اکسید فلزی است. اسپینل آلومینات منیزیم به دلیل داشتن خواص ویژه ای همچون نقطه ذوب بالا، مقاومت بالا به شوک های حرارتی، ضریب انبساط حرارتی پایین و همچون داشتن خصوصیات کاتالیستی و استحکام مکانیکی بالا کاربردهای بسیار مهم و وسیعی در صنعت پیدا کرده است [۱]. لومینسانس فرآیندی است که در آن ماده از حالت برانگیخته به

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- تهیه اسپینل آلومینات منیزیم

در تهیه اسپینل $MgAl_2O_4$ ، از روش هم رسوبی همراه با سورفکتانت استفاده شده است. از نیترات منیزیم $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، نیترات آلومینات $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، سورفکتانت کاتیونی، آمونیاک و نیترات ساماریوم به عنوان مواد اولیه در این سنتز استفاده شدند. همه مواد مصرفی از نوع مرکب بودند که در جدول ۱ آمده است.

اکسید ساماریوم در شیشه های اپتیکی برای جذب اشعه مادون قرمز مؤثر است [۳-۴]. سنتز اسپینل با واکنش حالت جامد در مقایسه با سایر روشهای توسعه یافته نیازمند دمای بالا و زمان زیادی است که سبب کلوخه ی شدن ذرات پودر حاصل و رشد آنها می گردد. بنابراین استفاده از روش های سل - ژل، هم رسوبی، خشک کردن پاششی و روش های امولسیون گسترش پیدا کرده است. در این تحقیق از روش هم رسوبی با سورفکتانت استفاده شده است [۵-۶].

جدول (۱): مواد اولیه مصرفی

نام ماده	فرمول شیمیایی	وزن فرمولی g/mol	شرکت
نیترات منیزیم شش آبه	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	۲۵۶/۴۱	Merck
نیترات آلومینیوم نه آبه	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	۳۷۵/۱۳	Merck
نیترات ساماریوم	$Sm(NO_3)_2$	۳۳۶/۶	Merck
آمونیاک	NH_3	۱۷/۰۳۱	Merck
CTAB	$C_{19}H_{42}BrN$	۳۶۴/۴۵	Merck

نمونه بدست آمده را بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شده است.

بعد از انجام این مراحل نمونه به حالت رفلکس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شده است. بعد از اتمام رفلکس نمونه را با آب مقطر و اتانول (C_2H_5OH) شستشو داده تا یون های موجود از بین برود و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت درون خشک قرار داده شده است (شکل ۱).

به منظور بررسی ساختارهای کریستالی و فازهای بوجود آمده، پودر حاصل به مدت ۲ ساعت در ماهای ۸۰۰ - ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد درون کوره قرار داده شده تا نمونه کلسینه شود.

۲-۲- فرآیند تولید نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیم دوپ شده با ساماریوم

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر را به داخل بشر ریخته و ۰/۵ درصد وزنی CATB را به آب مقطر اضافه نموده و بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد قرار داده شده است تا سورفکتانت CTAB به طور کامل درون آب مقطر حل گردید. سپس منیزیم نیترات $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و آلومینیوم نیترات $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ را به محلول اضافه کرده و اجازه داده تا نمک ها به طور کامل در محلول آب و سورفکتانت CTAB حل گردد. سپس نیترات ساماریوم را با ۰/۰۵، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵ درصد وزنی به محلول اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شده است. جهت ایجاد رسوب از آمونیاک استفاده شده است. آمونیاک را به صورت قطره قطره به محلول اضافه کرده و در حین اضافه نمودن آمونیاک pH محلول را اندازه گیری نموده تا به $pH=9/5$ برسد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه

$$\beta = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} \ln \beta = \ln \frac{k\lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos\theta} \quad (2)$$

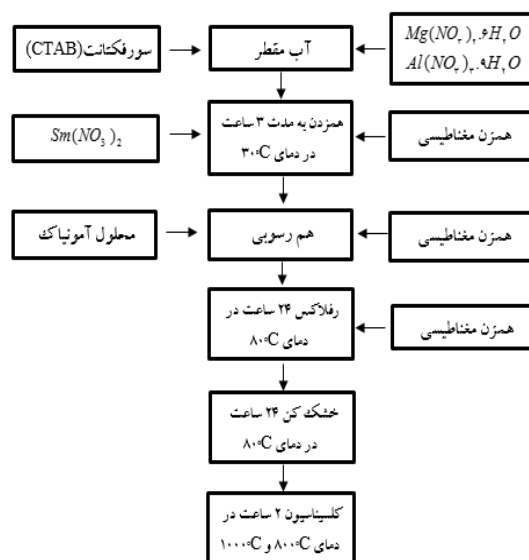
حال می توان با رسم $\ln \beta$ بر حسب $\ln 1/\cos\theta$ و بدست آوردن خطی و با استفاده از عرض از مبدأ خط بدست آمده که برابر با $\ln k\lambda/L$ می باشد و با داشتن $K=0.89$ و $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ یعنی اندازه کریستال را بدست آورد. طیف سنج مادون قرمز مدل FT-IR-6300، ساخت کشور ژاپن در تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ استفاده شد. میکروسکوپ های الکترونی عبوری^۲ ابزارهای ویژه ای در مشخص نمودن ساختار و مورفولوژی مواد محسوب می شوند که مطالعات ریزساختاری مواد با قدرت تفکیک بالا، و بزرگنمایی خیلی زیاد را امکان پذیر می سازند. علاوه بر این از این میکروسکوپ ها جهت مطالعات ساختارهای بلور، تقارن، جهت جلوگیری و نقائص بلوری می توان استفاده نمود.

دستگاه آنالیز حرارتی DTA-TG^۳ بر مبنای بررسی چگونگی تغییرات نمونه در طول گرمایش براساس یک برنامه حرارتی خاص استوار است. این تغییرات می تواند شامل تغییرات کریستالی، فازی، ساختمانی، از دست دادن آب مولکول، تجزیه شیمیایی و غیره می باشد. دستگاه آنالیز حرارتی که در این مورد استفاده قرار گرفته است STA409PC Luxx ساخت شرکت NETZSCH آلمان است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج DTA/TG نمونه سنتز شده قبل از کلسینه کردن

شکل (۲) منحنی های آنالیز حرارتی همزمان را که مربوط به تغییرات وزنی و تحولات گرمایی ایجاد شده در نمونه با افزایش دما با سرعت ۱۰ C/min در اتمسفر هوا را نشان می دهد. در منحنی TG سه کاهش وزن مشاهده می شود. اولین کاهش وزن در حدود ۴٪ وزنی در ۱۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به خروج آب از توده پیش ماده می باشد. بیشترین افت وزنی در حدود ۵۶٪ وزنی همراه با پیک اگرترمییک منحنی DTA در حدود دمای



شکل (۱): مراحل انجام فرآیند هم رسوبی اسپینل آلومینات منیزیم

۳-۲- مشخصه یابی نمونه های تولید شده

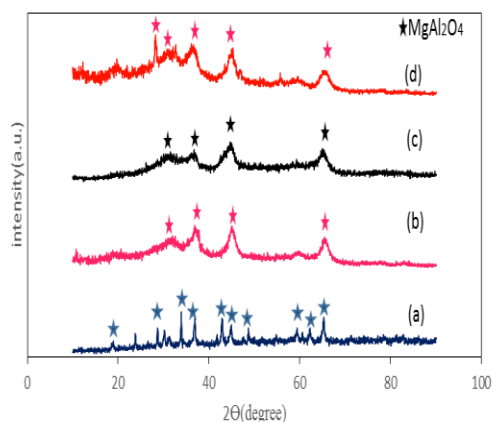
پودرهای تولیدی در این مرحله توسط آزمون پراش پرتو ایکس مشخصه یابی شده اند. الگوهای پراش با استفاده از لامپ CuKα با طول موج $\lambda=1/542 \text{ \AA}$ در محدوده زاویه $2\theta=10$ تا $2\theta=100$ ، اندازه گام 0.05 است. فازهای موجود در هر الگو از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک های پراش با استفاده از نرم افزار Xpert براساس اطلاعات موجود در کارت های استاندارد موجود و تعیین گردید [۷]. از آنجا که خواص مواد نانو کریستال به شدت تحت تأثیر اندازه کریستال و کرنش داخلی آنها تعیین شود. به منظور تعیین اندازه کریستال نانوذرات تهیه شده از روش شرر اصلاح شده استفاده گردید. در این روش از رسم نمودار $\ln \beta$ در مقابل $\ln 1/\cos\theta$ به روش کمترین مربعات خطاء استفاده از عرض از مبدأ نمودار اندازه دانه گزارش می شود [۸].

با توجه به فرمول شرر دو پارامتر متغیر در این فرمول θ و β می باشند.

اکنون با استفاده از یک پارامتر ثابت K، اندازه کریستال را می توان بدست آورد:

$$L = m d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} = \frac{\text{Const}}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

درصد وزنی ساماریوم و منحنی d حاوی ۰/۳۵ درصد وزنی ساماریوم می باشد. بر اساس نتایج الگوی پراش پرتو ایکس مشخص است نانواسپینل $MgAl_2O_4$ در تمامی نمونه ها به صورت تک فاز تولید شده است.

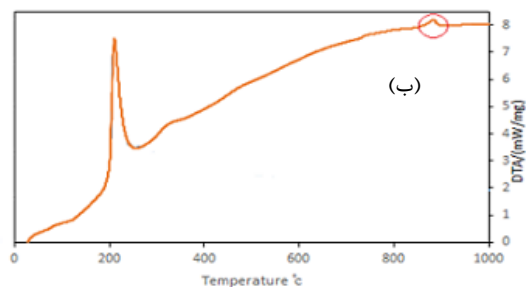
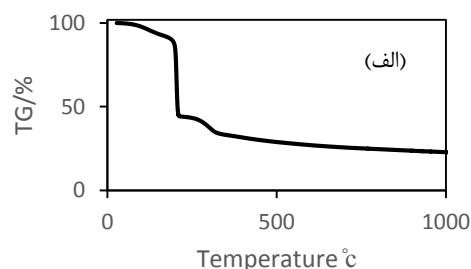


شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس از نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد (a): بدون ساماریوم، (b): ۰/۰۵ درصد وزنی ساماریوم، (c): ۰/۱۵ درصد وزنی ساماریوم و (d): ۰/۳۵ درصد وزنی ساماریوم

۳-۳- بررسی نتایج طیف FT-IR پیش ماده برای $Sm^{3+}:MgAl_2O_4$

به منظور بررسی نوع پیوند های تشکیل شده، همچنین پیوند های مربوط به بخش هایی از پیش ماده که در اثر حرارت از بین می رود از طیف FT-IR استفاده شده است. شکل (۴a) مربوط به پیش ماده قبل از کلسینه کردن می باشد. باند جذبی مشاهده شده در 1641 و 3580 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H می باشد [۷]. ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک مربوط به عامل فعال ساز سطحی CTAB موجود در نمونه در 2851 و 2919 cm^{-1} نمایان شده است. باندهای جذبی مربوط به یون نترات در 1314 cm^{-1} و 1426 cm^{-1} و همچنین باند جذبی مربوط به Al-O و Mg-O در 825 و 680 و 450 ظاهر شده است [۱۰]. در منحنی (۴b) ارتعاشات کششی آلیفاتیک که مربوط به عامل فعال ساز سطحی CTAB می باشد بعد از کلسینه شدن در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت به صورت کامل از بین رفته است.

۱۸۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد که بیانگر تجزیه، سوختن کربن و خروج گازهایی چون CO ، CO_2 ، H_2O ، NH_3 می باشد [۷]. احتمال داده می شود تا قبل از ۴۰۰ درجه سانتیگراد فازهای MgO و Al_2O_3 از $Mg(OH)_2$ و $Al(OH)_3$ تشکیل می شود. با توجه به پیک گرماده مشاهده شده در دمای ۸۸۰ درجه سانتیگراد این ناحیه، می تواند مربوط به تبدیل فاز MgO و Al_2O_3 به اسپینل $MgAl_2O_4$ باشد. با توجه به نتایج بدست آمده از تحقیقات گذشته مدت زمان کلسینه کردن می تواند بر روی تشکیل فاز تأثیر گذار باشد [۹].

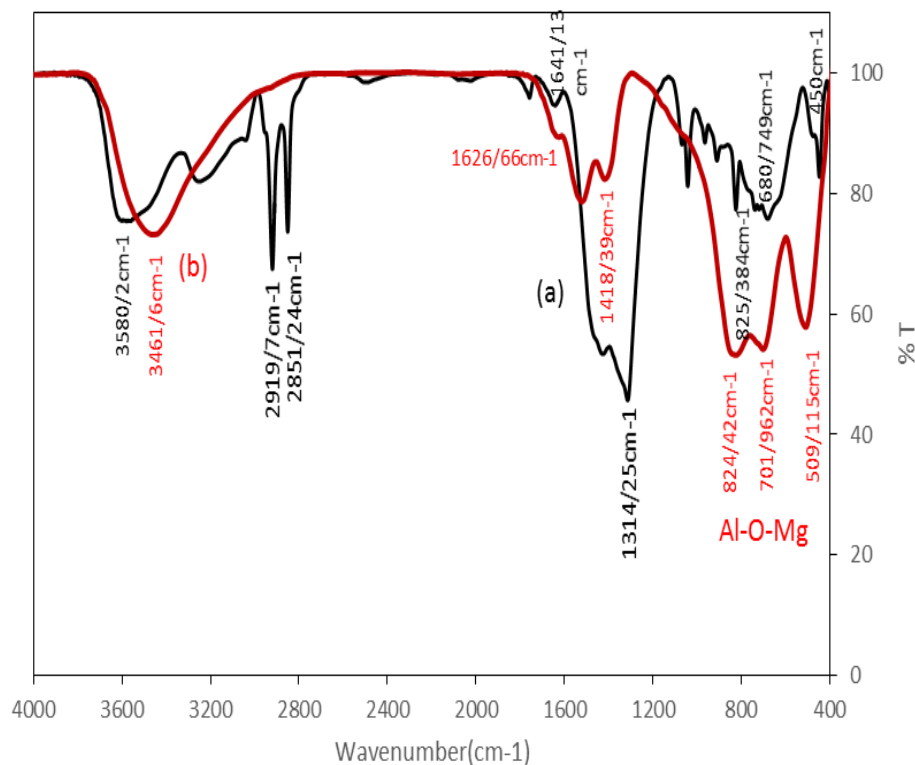


شکل (۲): منحنی آنالیز حرارتی: (الف): TG و (ب): DTA

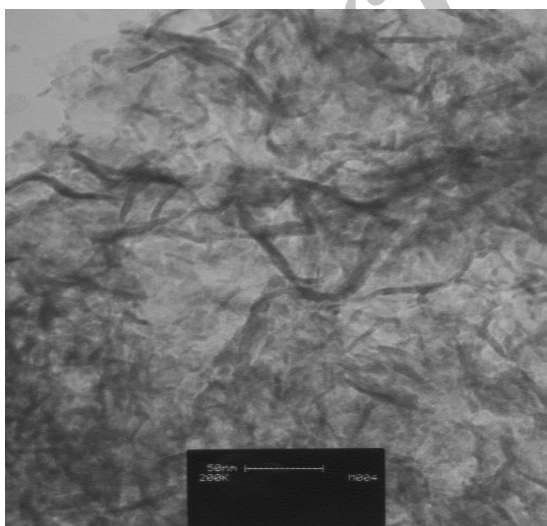
۳-۲- بررسی الگو پراش پرتو ایکس نانواسپینل $MgAl_2O_4$ در حضور سورفکتانت ها مختلف

بر اساس نتایج بدست آمده دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای کلسینه برای سنتز نمونه های حاوی ساماریوم انتخاب شد. در شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های سنتز شده در مجاورت سورفکتانت CTAB و با درصد های مختلف ساماریوم در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد می باشد. الگو a مربوط به نمونه ای است که در آن ساماریوم استفاده نشده است، الگوی b حاوی ۰/۰۵ درصد وزنی ساماریوم، منحنی C حاوی ۰/۱۵

همچنین شدت باندهای جذبی مربوط به یون نیترات نیز بعد از کلسینه شدن کاهش پیدا کرده است. باند جذبی مربوط به Al-O-Mg (فلز - اکسیژن - فلز) در 509 و 701 و 824 و 1314 و 1418 و 1626 cm^{-1} ظاهر شده است [۱۱].



شکل (۴): طیف FT-IR: (a): نمونه قبل از کلسینه و (b): نمونه بعد از کلسینه در دمای 800 درجه سانتیگراد



شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو اسپینل MgAl_2O_4 در

دمای 800 درجه سانتیگراد

۴-۳- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو

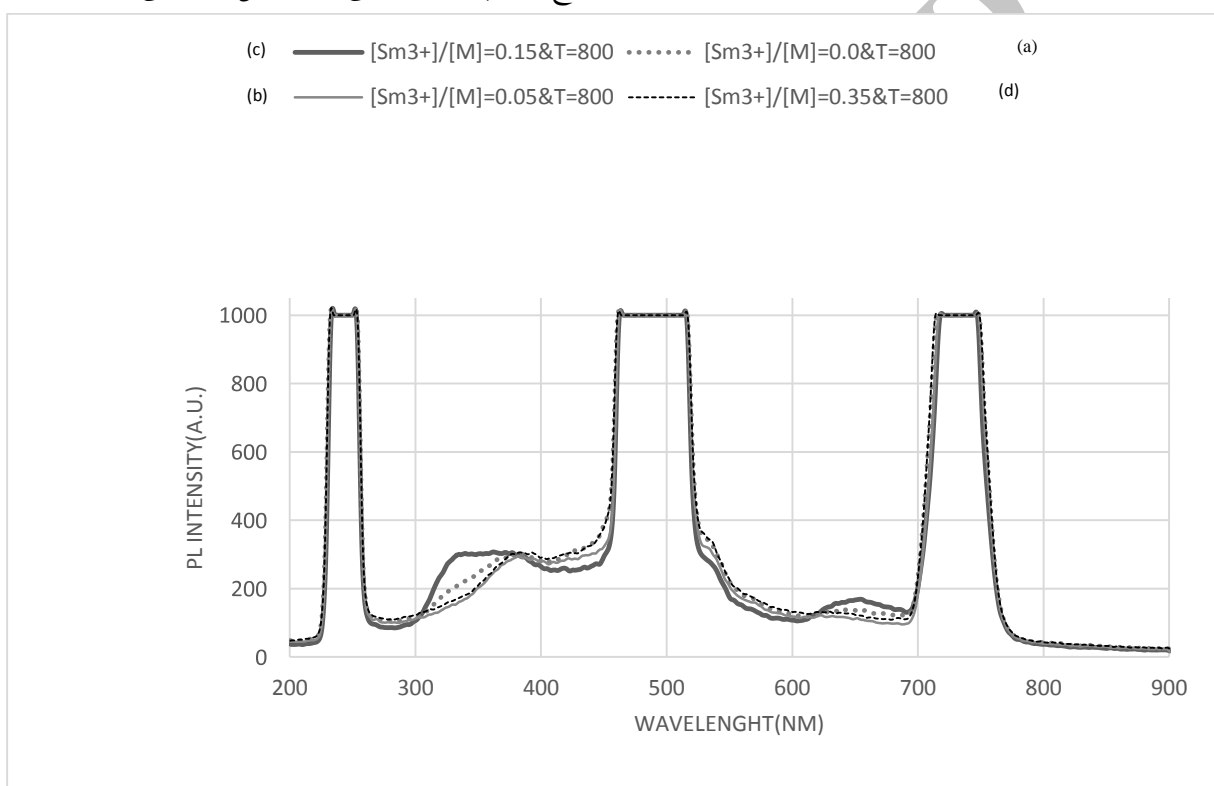
اسپینل MgAl_2O_4 دوپ شده با ساماریوم

شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو اسپینل MgAl_2O_4 دوپ شده با ساماریوم در دمای 800 درجه سانتیگراد را نشان می دهد. همانطور که در تصویر مشخص است نانو اسپینل MgAl_2O_4 به شکل الیافی می باشد. اندازه قطر این بلورک ها 8 نانومتر و طول آنها 55 نانومتر می باشد.

۳-۵- بررسی طیف لومینسانس نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ دوپ شده با ساماریوم

همانطور که مشخص است با افزودن ساماریوم و ایجاد ترازهای فرعی در زمینه باعث بهبود خواص لومینسانس شده است. شکل (۶) مقایسه نمونه ها در چهار حالت می باشد. منحنی a میزان ساماریوم صفر درصد می باشد و نشان می دهد که $MgAl_2O_4$ دارای خاصیت لومینسانس بسیار کمی می باشد. منحنی b نمونه با ۰/۰۵ درصد وزنی ساماریوم می باشد، این طیف مربوط به

محدوده مرئی و دارای رنگ بنفش است و نسبت به منحنی a شدت لومینسانس افزایش یافته است. منحنی c نمونه با ۰/۱۵ درصد وزنی ساماریوم را نشان می دهد همان گونه که مشخص است شدت در این طیف نسبت به نمونه قبل نیز افزایش داشته است. همچنین منحنی d مربوط به نمونه با ۰/۳۵ درصد وزنی ساماریوم می باشد، در منحنی d با افزایش میزان ساماریوم با کاهش شدت لومینسانس روبه رو شده و تصور می شود که این رخ داد با پدیده فرونشانی غلظت قابل توجهی می باشد. [۱۲].



شکل (۶): طیف تحریک در $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$: (a) بدون ساماریوم، (b) ۰/۰۵ درصد وزنی ساماریوم، (c) ۰/۱۵ درصد وزنی ساماریوم و (d) ۰/۳۵ درصد وزنی ساماریوم

۴- نتیجه گیری

- ۱- نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ دوپ شده با نسبت های مختلف ساماریوم در مجاورت سورفکتانت CTAB سنتز شده اند.
- ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ دوپ شده با ساماریوم نشان می دهد ذرات سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به صورت الیافی می باشد.

۳- نتایج طیف لومینسانس نشان داده است با افزایش میزان افزودنی ساماریوم خاصیت لومینسانس افزایش یافته ولی این افزایش از یک مرحله به بعد باعث کاهش خاصیت لومینسانس می شود و پدیده فرونشانی غلظت رخ می دهد.

۵- مراجع

- [1] J. Bai, et al., "Mixture of fuels approach for solution combustion synthesis of nanoscale $MgAl_2O_4$

[12] Y. Fujimoto, et al., "Vanadium-doped MgAl₂O₄ crystals as white light source", Journal of Luminescence, Vol. 128, pp. 282-286, 2008.

powders", Advanced Powder Technology, Vol. 22, pp. 72-76, 2011.

[۲] م. بهپور، دیگران، "طیف سنجی لومینسانس"، انتشارات جاودانه جنگل، چاپ اول، تهران، ۱۳۸۷.

۶- پی نوشت

- [1] Fourier Transform Infrared Spectroscopy
 [2] Transmission Electron Microscope
 [3] Thermogravimetry
 [4] Differential Thermal analysis

[۳] ش. شجاعی و ع. حسن زاده تبریزی، "بررسی خواص لومینسنت CaSnO₃:Sr²⁺ تهیه شده توسط روش میکروامولسیون با استفاده از فعال کننده سطحی تریتون"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۲، تابستان، ۱۳۹۴.

[۴] م. محمودی، م. کاوانلوئی و ح. ملکی قلعه، "بررسی اثر افزودنی ساماریوم بر خواص مغناطیسی فریت های لیتیم تولید شده به روش آسیاب کاری پر انرژی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۳، پاییز، ۱۳۹۳.

[5] K. Hideki, et al., "Emission properties of Sm(III) complex having remarkably deep-red emission band", journal of Alloys and Compounds, Vol. 488, pp. 612-614, 2009.

[۶] ع. سیمچی، "آشنای با نانو ذرات (خواص، روشهای تولید و کاربرد)"، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، چاپ اول، تهران، ۱۳۸۷.

[7] S. C. Tjong & H.Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 45, pp. 1-88, 2004.

[8] A. Monshi, et al., "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", World Journal of Nano Science and Engineering, Vol. 2, pp. 154-160, 2012.

[9] E. Navaei, et al., "Synthesis of Mesoporous Nanocrystalline MgAl₂O₄ Spinel via Surfactant Assisted Precipitation Route", Powder Technology, Vol. 198, pp. 275-278, 2010.

[10] A. Katelnikovas, et al., "Characterization of cerium-doped yttrium aluminium garnet nanopowders synthesized via sol-gel process", Chemical Engineering Communications, Vol. 195, pp. 758-769, 2008.

[11] J. Chandradass & Ki Hyeon Kim, "Effect of precursor ratios on the synthesis of MgAl₂O₄ nanoparticles by a reverse microemulsion method", Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 11, pp. 96-99, 2010.

Precipitation synthesis and luminescence properties of $MgAl_2O_4$ nanoparticles doped with samarium

Mozhdeh Malekpour^{*1}, Seyed Ali Hassanzadeh Tabrizi², Ali Saffar Teluri³

1- M.Sc., Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

2- Associate Professor Faculty of Materials Science and Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

3- Assistant Professor, Faculty of Science, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

*Corresponding author: malekpourmozhdeh@gmail.com

Abstract

A surfactant assisted Co-Precipitation method was employed for the synthesis of magnesium aluminate spinel with nanocrystalline size and high specific surface area. Calcination operations were performed in 800-1000° C for two hours.

Different percentages of samarium were doped to magnesium aluminate spinel to examine the properties of magnesium aluminate spinel. The prepared samples were characterized by thermal gravimetric and differential thermal gravimetric analyses (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Transmission electron microscopy (TEM), and photoluminescence spectrum (PL). XRD results showed that nanocrystals of magnesium aluminate spinel were influenced by the type of surfactant in 800° C. The results of luminescence spectrum show that by increasing the amount of samarium after 0.15 of weight percentage, concentration suppression happens and reduces the intensity of luminescence properties.

Key words:

Magnesium Aluminate, Co-Precipitation, Surfactant, Samarium, Luminescence.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Mozhdeh Malekpour, Seyed Ali Hassanzadeh Tabrizi, Ali Saffar Teluri, Precipitation synthesis and luminescence properties of $MgAl_2O_4$ nanoparticles doped with samarium, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(2), 131-138.