

## بررسی تاثیر نسبت مولار Al:Mg بر خواص ساختاری نانوکاتالیست NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO تولیدی به روش سل - ژل اصلاح شده

علی عبیداوی<sup>۱\*</sup> و سهراب سنجابی<sup>۲</sup>

### چکیده

در این پژوهش، نانوکریستال‌های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO با استفاده از روش سل-ژل اصلاح و با ۲۰ درصد وزنی نیکل تهیه شدند. هدف از این پژوهش، بررسی تاثیر نسبت مولار Al:Mg بر خواص ساختاری نانوذرات مانند فازهای بدست آمده، اندازه کریستالی نانوذرات، ریخت شناسی سطح، مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه و حجم حفرات است. برای این منظور نانوساختارهایی در هفت نسبت مولار گوناگون (۴:۱، ۳:۱، ۲:۱، ۱:۴، ۱:۳، ۱:۲، ۱:۱) سنتز شدند. مشخصه‌یابی این نانوکریستال‌ها با استفاده از آنالیزهای دستگاهی XRD, FTIR, FESEM-EDX, TGA-DSC, BET-BJH و TEM انجام شد. نتایج بدست آمده از XRD نشان دادند که با افزایش نسبت مولار آلومینیوم به منیزیم، محلول جامد NiO. MgO جای خود را به فاز NiO می‌دهد که با افزایش این نسبت، اندازه کریستالی فاز NiO کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در نسبت مولار Al:Mg:۳:۱ نزدیک به ۱۱ نانومتر رسید، اما، با افزایش نسبت مولار منیزیم به آلومینیوم از ۱:۱ به ۱:۴، هیچ پیکی مبنی بر حضور فاز NiO مشاهده نشد و با افزایش این نسبت اندازه کریستالیت به ترتیب از ۶/۷ تا ۹/۸ نانومتر افزایش یافت. بررسی‌های ریخت شناسی سطح به وسیله FESEM نشان می‌دهد که ذرات دارای ابعاد نانومتری هستند و مورفولوژی ذرات در نسبت‌های مولار گوناگون آلومینیوم و منیزیم تغییر می‌کند. هم‌چنین، با افزایش نسبت مولار Al: Mg از ۲:۱ به ۱:۳ سطح ویژه نانوکریستال‌های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO از ۱۲۰ m<sup>2</sup>/g به ۱۰۰ m<sup>2</sup>/g کاهش یافت. تصاویر TEM و الگوی تفرق الکترونی انتخابی نانوذرات با نسبت مولار Al:Mg:۲:۱ به ترتیب تایید کننده ساختار مزو حفره و نانوکریستالی بودن کاتالیست‌ها بود.

واژه های کلیدی: پایه آلومینا- منیزیا، خواص ساختاری، سل - ژل اصلاح شده، نانوکاتالیست نیکل، مساحت سطح ویژه.

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز، گروه مهندسی مواد، اهواز، ایران.

۲- دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی مواد، تهران، ایران.

\*- نویسنده مسئول مقاله: aliobedavi@yahoo.com

## پیشگفتار

یکی از زمینه های چالش برانگیز در مواد متخلخل، طراحی و سنتز ساختارهای شیمیایی با مساحت سطح بالاست. نانوذرات اکسید فلزی بدلیل خواص بسیار خوب شیمیایی، مکانیکی، مغناطیسی، الکترونیکی و ... از جمله مواد مهم و پرکاربرد به عنوان کاتالیست، سنسور، مواد نوری و مغناطیسی هستند [۶-۱]. از جمله این مواد کاتالیست نیکل بر پایه های اکسیدی گوناگون مانند  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $Al_2O_3-MgO$ , ... است [۷-۱۰]. امروزه از نیکل بر پایه آلومینا و منیزیا به عنوان کاتالیست جهت تولید گاز سنتز که از فرآیندهای ریفرمینگ متان بدست می آید، استفاده می شود. گاز سنتز مخلوطی از هیدروژن و منوکسید کربن است که در فرآیندهای شیمیایی و متالورژی متعددی بکار گرفته می شود. گازهای یاد شده در صنایع پتروشیمی برای تولید فرآورده های پتروشیمی همچون سنتز آمونیاک، متانول، فیشر-تروپش، و تولید کربنات... و در صنایع فولاد جهت تولید آهن اسفنجی در فرآیند ریفرمینگ متان استفاده می شود [۷-۱۰].

تا کنون کاتالیست نیکل بر پایه های اکسیدی به روش های گوناگونی سنتز شده است که از جمله این روش ها می توان به روش هم رسوبی، تلقیح، سل-ژل و ... اشاره کرد [۱۱-۱۵]. در این پژوهش، برای سنتز نانوکریستال های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO از نوعی روش سل-ژل موسوم به روش سل-ژل اصلاح شده (پچینی) استفاده شد. روش سل-ژل اصلاح شده، یکی از روش های بسیار مفید برای تهیه پودرهای نانومتری همگن و با اندازه بسیار ریز است. پچینی در سال ۱۹۶۷ با معرفی روشی به همین نام که در واقع اصلاحی بر روش سل-ژل کلاسیک است، توانست در پیچه ای جدید را برای سنتز ساختارهای فلزی بگشاید. با این که روش سل-ژل در سنتز ساختارهای اکسیدی تاریخچه طولانی دارد، ولی استفاده از روش سل-ژل اصلاح شده (روش پچینی) در سنتز نانو ساختارهای اکسید فلزی کم تر از یک دهه قدمت دارد. اساس شیمی این روش آب زدایی (استری شدن) از یک کربوکسیلیک اسید و یک الکل است. در حقیقت، روش پچینی بیان می کند که تشکیل رزین پلیمری از راه پلی استری شدن بین

کمپلکس های فلز-کیلیت با استفاده از آلفا-هیدروکسی کربوکسیلیک اسیدها (مانند سیتریک و مالئیک اسید) و الکل پلی هیدروکسی (مانند اتیلن گلیکول) می باشد. سیتریک اسید (CA) و اتیلن گلیکول (EG) جفتی هستند که در بیش تر فرآیندهای پچینی بکار می روند [۱۶]. از مزایای روش سل-ژل اصلاح شده می توان به همگنی، خلوص بسیار زیاد نانوذرات تولیدی، کاهش دمای سینترینگ، استفاده از مواد اولیه ارزان، غیر سمی بودن و عدم نیاز به تجهیزات و دستگاههای پیچیده و گران قیمت اشاره کرد [۱۷-۱۹]. روی هم رفته، خواص ساختاری مناسب همچون مساحت سطح و خلل و فرج بالا، توزیع اندازه حفرات متوسط و همگن، اندازه کریستالیت کوچک فلز فعال (مانند نیکل و ...) و پایه کاتالیست نقشی مهم بر فعالیت و پایداری کاتالیستی در فرآیند ریفرمینگ متان ایفاء می کنند [۲۰].

امروزه رایجترین روش تولید هیدروژن، ریفرمینگ گاز طبیعی (متان) می باشد که تقریباً ۴۸ درصد هیدروژن جهان از این روش تولید می شود. شایان ذکر است که این مقدار در آمریکا بیش از ۹۰ درصد است. گاز سنتز را می توان با استفاده از فرآیندهای کاتالیزوری و غیرکاتالیزوری تولید کرد. یکی از فرآیندهای تولید گاز سنتز، ریفرمینگ بخار<sup>۱</sup> هیدوکربن های سبک نظیر متان و هیدوکربن های سنگین نظیر نفتا می باشد. یکی از مهم ترین فرآیندهای تولید گاز سنتز، فرایند ریفرمینگ خشک متان<sup>۲</sup> می باشد چرا که دی اکسید کربن و متان (خوراک اولیه این فرایند) هر دو از گازهای گلخانه ای<sup>۳</sup> می باشند و تاثیرات مخربی بر محیط زیست نظیر گرم شدن هر چه بیش تر زمین، افزایش خشکسالی، باران های اسیدی و غیره دارند. در حقیقت، ریفرمینگ خشک متان نه تنها دو گاز گلخانه ای را حذف می کند، بلکه منجر به تولید محصول ارزشمند گاز سنتز می شود.

از آن جایی که روش های سنتز گوناگون تاثیر زیادی بر روی خواص ساختاری، فیزیکی و شیمیایی کاتالیست ها دارند، از این رو در این پژوهش، جهت بررسی تاثیر نسبت مولار Al: Mg بر فازهای بدست آمده، اندازه کریستالی

<sup>1</sup> - Steam reforming of methane

<sup>2</sup> - Dry reforming of methane

<sup>3</sup> - Greenhouse gas

و حذف حلال آلی، زیروژل نسبا خشک شده را به مدت یک ساعت و در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  در اون قرار داده می شود. در این حالت، پودر خاکستری رنگ به عنوان پیش ماده کاتالیست بدست آمد. پیش ماده بدست آمده به مدت ۶ ساعت در کوره و در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  حرارت داده شد.

### روش های بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی

#### نانوکریستال های $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

ساختار فازی و کریستالی نمونه ها به وسیله آنالیز پراش پرتو X (X-ray diffraction) با استفاده از دستگاه پراش مدل Philips Xpert، با ولتاژ  $40\text{ kV}$  و جریان  $35\text{ mA}$  پرتونگاری با تشعشع  $\text{CuK}\alpha$ ،  $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$  مشخص شد. نمونه ها در محدوده  $90^{\circ}$  -  $10^{\circ}$  با گام  $0.02$  مورد آنالیز قرار گرفتند. هم چنین، با استفاده از داده های XRD اندازه کریستالیت NiO را می توان با استفاده از رابطه دبی - شرر که در معادله (۱) آمده است، به صورت تخمینی اندازه گیری کرد که [۲۱].

معادله (۱) 
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$
 در این رابطه  $\beta$  پهنای نصف

ارتفاع پیک بیشینه است،  $D$  اندازه کریستالیت و  $K$  عددی ثابت، در حدود  $0.9$  است،  $\lambda$  طول موج اشعه  $X$  است که از روی دستگاه خوانده می شود و  $\theta$  زاویه ای است که از روی محور افقی XRD خوانده می شود. هم چنین، طیف های بدست آمده با استفاده از نرم افزار X'Pert HighScore آنالیز شدند. برای تعیین ترکیب شیمیایی از آنالیز (Energy Dispersive X-ray) EDX از دستگاه SEM مدل VEGA که در محدوده ولتاژ  $5$  تا  $30\text{ kV}$  کار می کند، استفاده شد. هم چنین، ریخت شناسی سطح و اندازه ذرات تشکیل شده به وسیله یک دستگاه SEM دیگر به نام FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) مشخص شد. طیف زیر قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) به کمک دستگاه طیف نگار Perkin Elmer مدل BX-II در سل های KBr بدست آمد. جهت بررسی چگونگی تخریب ساختاری کاتالیزورهای تهیه شده و تعیین دمای عملیات حرارتی مناسب جهت کلسیناسیون کاتالیزورها و هم چنین، پایداری گرمایی نمونه ها از آنالیز حرارتی که

نانوذرات، ریخت شناسی سطح ذرات، مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه و حجم حفرات نانوکاتالیست های  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ، هفت کاتالیست با نسبت های گوناگون آلومینیوم به منیزیم به روش سل-ژل سنتز شدند و تاثیر این نسبت بر خواص آن ها مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد و روش پژوهش

از نیترات نیکل آبدار  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات آلومینیوم  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  و نیترات منیزیم  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  به عنوان پیش ماده های نیکل، آلومینیوم و منیزیم استفاده شد و از اسید سیتریک بی آب  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$  به عنوان عامل ژل کننده و از دی اتیلن گلیکول مونو اتیلن اتر به عنوان حلال استفاده شد. همه مواد مصرفی با درجه خلوص بالا و از نوع مرک بودند.

### روش پژوهش

برای بررسی تاثیر نسبت مولار آلومینیوم به منیزیم بر خواص فیزیکی و شیمیایی نانوکریستال های  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  هفت کاتالیست با نسبت های مولار گوناگون سنتز شدند. در حالی که مقدار نیکل  $20$  درصد وزنی، دما و زمان عملیات حرارتی کلسیناسیون برای همه نانوکاتالیست ها ثابت بود. برای این منظور، در ابتدا مقدار مناسبی از نیترات نیکل را در دی اتیلن گلیکول مونو اتیلن اتر (DGME) حل کرده و سپس اسید سیتریک را به آرامی به محلول بالا اضافه شد و در همزن به مدت یک ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. در ادامه به ترتیب نیترات آلومینیوم و نیترات منیزیم را در DGME و در نسبت های مولار گوناگون  $\text{Al: Mg}$  ( $1:1$ ،  $1:2$ ،  $1:3$ ،  $1:4$ ،  $2:1$ ،  $3:1$ ،  $4:1$ ) حل شدند و به آرامی به این محلول اضافه شدند. پس از اضافه کردن پیش ماده های آلومینیوم و منیزیم، برای ایجاد یک محلول همگن به ترتیب هر یک را در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت تحت همزن قرار گرفت در این صورت کمپلکسی از کاتیون های فلزی - سیترات ایجاد می شود. با حرارت بیش تر محلول تا دمای  $130^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت، باقی مانده حلال تبخیر شده، محلول ویسکوز می شود و در انتها تبدیل به زیروژل می شود. برای تکمیل خشک شدن

متعلق به تبخیر آب جذب شده روی سطح و در ساختمان پیش ماده است. دومین مرحله‌ی کاهش وزن در گستره دمایی °C ۴۰۰-۲۷۵ اتفاق می‌افتد که به تخریب ترکیب‌های آلی (اکسیداسیون ترکیبات آلی) و خروج نیترات‌ها (تجزیه نیترات‌ها) مربوط می‌شود. در واقع خروج گروه‌های کربنی و نیتروژنی در اثر ترکیب با اکسیژن و تبدیل به گازهای CO<sub>x</sub> و NO<sub>x</sub> مانند CO<sub>2</sub> و NO انجام می‌گیرد که با توجه به نمودار DSC، پیک گرمای تیز در دمای °C ۳۱۰ مربوط به این تحولات می‌باشد که باعث شده است، بیش‌ترین مقدار کاهش وزن (مقدار کاهش وزن در این مرحله ۶۳/۹۴۵ درصد می‌باشد) به این مرحله اختصاص داشته باشد. سومین مرحله کاهش وزن در دماهای حدود °C ۴۰۰-۶۰۰ رخ می‌دهد که این مقدار در حدود ۱۵/۴۷۱ درصد پیش ماده اولیه است که به دی‌هیدرواکسیداسیون هیدروکسیدهای Al و Mg و تجزیه کمپلکس‌های نیکل (Ni-MgAl) نسبت داد که نتایج بدست آمده از این قسمت سازگاری بسیار خوبی با نتایج تسیگانوک و همکارانش دارد [۲۲]. آخرین پیک گرما زا در دمای °C ۷۴۰ رخ می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نانوکریستال‌های آلومینات منیزیم (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) که در شکل ۱- (ب) آورده شده است، وجود این پیک گرمازا مربوط به تشکیل فاز اسپینل آلومینات منیزیم می‌باشد که در دمای بالاتر از °C ۷۰۰ تشکیل شده است. فاز اسپینل آلومینات منیزیم پایه کاتالیزور را تشکیل می‌دهد.

#### بررسی طیف مادون قرمز FT-IR نانوکریستال‌های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به نانوکریستال‌های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO را نشان می‌دهد که منحنی (الف) مربوط به پیش از کلسینه کردن و منحنی (ب) مربوط به بعد از کلسینه کردن پیش ماده است.

شامل آنالیز گرماورزی (TGA) و گرماسنجی افتراقی (DSC) می‌باشد، استفاده شد. بدین منظور نمونه‌ها در محدوده دمای اتاق تا دمای °C ۱۰۰۰ و با نرخ افزایشی °C/min ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. جهت این آنالیز از اتمسفر N<sub>2</sub> با دبی ثابت ۱۰ ml/min از دستگاه (Pl Thermal Science STA 1500) استفاده شد. برای تعیین دقیق اندازه ذرات و ساختار نانوکریستال‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips CM30 که با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵۰ کیلوولت کار می‌کرد، استفاده شد.

بمنظور بررسی تاثیر نسبت مولار Al: Mg بر مساحت سطح ویژه، حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات نانوکریستال‌های تهیه شده، از روش جذب و دفع نیتروژن (آنالیز BET<sup>۱</sup> برای محاسبه مساحت سطح ویژه کاتالیزور و از روش BJH<sup>۲</sup> برای تعیین توزیع اندازه و حجم حفرات) استفاده شد. این آنالیز با استفاده از یک دستگاه اتوماتیک جذب سطحی گاز به نام Belsorp mini II ساخت شرکت ژاپنی BelJapan انجام شد. پیش از اندازه‌گیری، لازم است آب و دیگر گازهای موجود در ظرف اندازه‌گیری و از روی سطح نمونه حذف شود. برای این منظور نمونه‌ها در دمای °C ۲۵۰ و به مدت ۴ ساعت گاززدایی شده‌اند.

#### نتایج و بحث

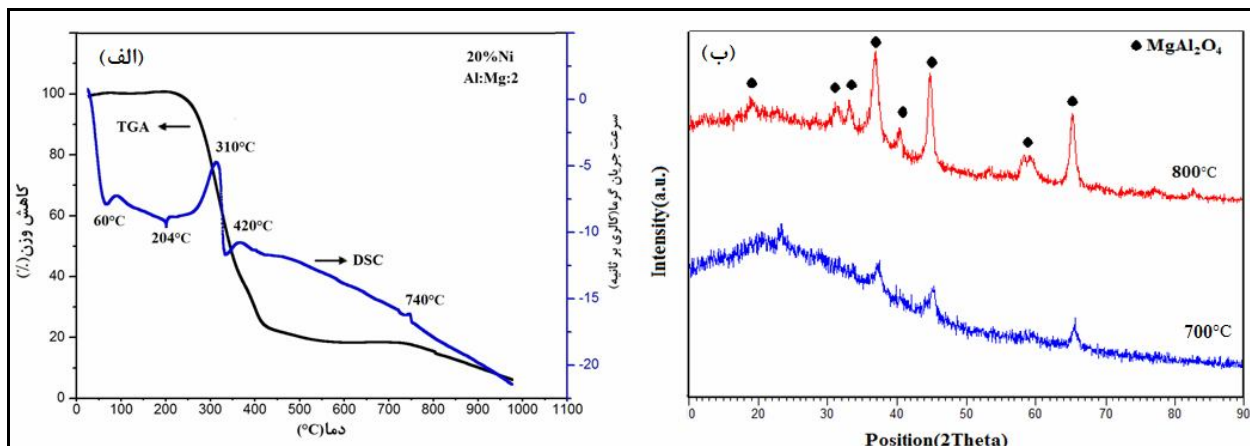
##### نتایج بدست آمده از آنالیز حرارتی TGA-DSC

شکل ۱- (الف) و (ب) به ترتیب نمودارهای آنالیز حرارتی (TGA-DSC) پیش ماده و الگوی پراش اشعه ایکس نانوکریستال‌های آلومینات منیزیم (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) را نشان می‌دهد.

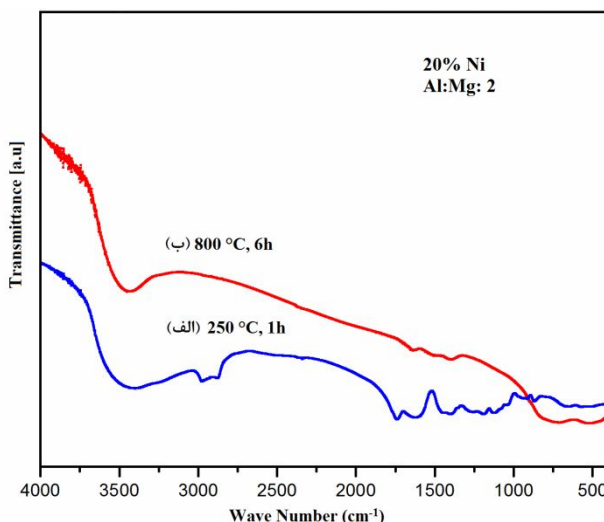
در هر دو نانوکریستال، نسبت مولار Al: Mg دو می‌باشد. درصد کاهش وزن کلی، حدود ۸۲٪ وزن پیش‌ماده اولیه است و این کاهش وزن در سه مرحله رخ می‌دهد. نخستین مرحله کاهش وزن، از دمای °C ۵۳/۶۶ شروع می‌شود و تا دمای °C ۲۰۴ ادامه می‌یابد. این مقدار کاهش وزن در حدود ۲/۰۵۴ درصد پیش ماده اولیه می‌باشد و دو پیک گرماگیر در دماهای °C ۶۰ و °C ۲۰۴ به ترتیب

<sup>1</sup>- Brunauer-Emmett-Teller

<sup>2</sup>-Barrett-Joyner-Halenda



شکل ۱- الف: نمودار آنالیز گرمای (TGA) و گرماسنجی افتراقی (DSC) نانوکریستال های  $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . ب: الگوهای پراش اشعه X نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیم ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) تهیه شده به روش سل-ژل اصلاح شده و کلسینه شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$ .



شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به نانوکریستال های  $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . منحنی الف مربوط به قبل از کلسینه کردن و منحنی ب مربوط به پس از کلسینه کردن در دمای  $800^\circ\text{C}$  و به مدت ۶ ساعت.

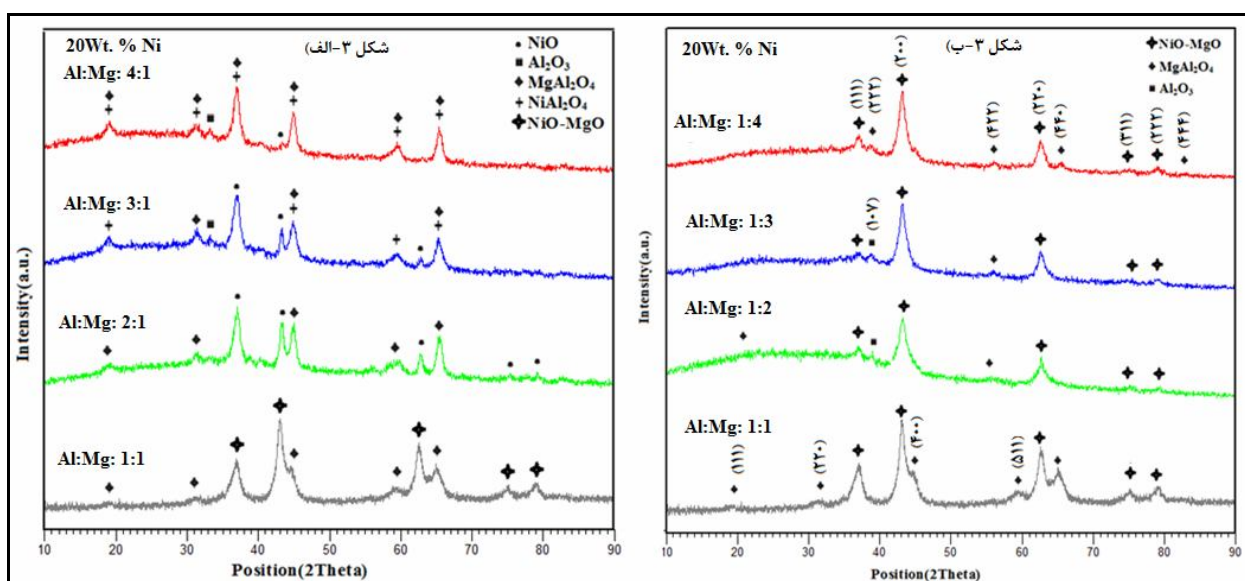
همان گونه که در منحنی (الف) (پیش از کلسینه کردن) دیده می شود، تعداد و شدت پیک های جذب ظاهر شده، خیلی زیاد است که ناشی از حضور مواد آلی، کمپلکس های فلز- یون های سترات و غیره می باشد. پیک ظاهر شده در عدد موج  $3450\text{ cm}^{-1}$  به علت ارتعاش کششی O-H آب می باشد که ناشی از جذب آب در پیش ماده می باشد. پیک های جذبی در اعداد موج  $2991\text{ cm}^{-1}$ ،  $2929\text{ cm}^{-1}$ ،  $2907\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند C-H،  $3075\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند  $=\text{CH}_2$  هستند که از گروه الکل ها می باشند. همچنین، پیک های جذب شده در اعداد موج  $1358\text{ cm}^{-1}$ ،

همان گونه که در منحنی (الف) (پیش از کلسینه کردن) دیده می شود، تعداد و شدت پیک های جذب ظاهر شده، خیلی زیاد است که ناشی از حضور مواد آلی، کمپلکس های فلز- یون های سترات و غیره می باشد. پیک ظاهر شده در عدد موج  $3450\text{ cm}^{-1}$  به علت ارتعاش کششی O-H آب می باشد که ناشی از جذب آب در پیش ماده می باشد. پیک های جذبی در اعداد موج  $2991\text{ cm}^{-1}$ ،  $2929\text{ cm}^{-1}$ ،  $2907\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند C-H،  $3075\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند  $=\text{CH}_2$  هستند که از گروه الکل ها می باشند. همچنین، پیک های جذب شده در اعداد موج  $1358\text{ cm}^{-1}$ ،

آمده‌اند. معمولاً پیک‌های جذبی در محدوده  $700\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای ارتعاشی فلز-اکسیژن می‌باشند. پیک‌های جذبی NiO در محدوده  $700\text{ cm}^{-1}$  -  $600\text{ cm}^{-1}$ ،  $536\text{ cm}^{-1}$  و  $448\text{ cm}^{-1}$  -  $446\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. هم‌چنین، پیک جذبی مربوط به پیوندهای Al-O-Mg در محدوده  $690\text{ cm}^{-1}$  -  $531\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. ارتعاشات کششی و خمشی در اعداد موج  $3450\text{ cm}^{-1}$ ،  $1663\text{ cm}^{-1}$  و  $1639\text{ cm}^{-1}$  در نانوکاتالیزورهای NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO، مربوط به پیوند O-H آب است که این نشان دهنده این مطلب است که در سطح این ذرات مقدار بسیار کمی آب از راه

### نتایج XRD نانوکریستال های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

شکل ۳- (الف) و (ب) الگوهای پراش اشعه X برای نانوکریستال‌های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO که در دمای  $800^\circ\text{C}$  و به مدت ۶ ساعت کلسینه شدند را در نسبت های مولار گوناگون Al: Mg نشان می‌دهد.



شکل ۳- الگوهای پراش اشعه X نانوکاتالیزورهای NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO کلسینه شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  و به مدت ۶ ساعت: تاثیر نسبت های مولار Al:Mg گوناگون بر فازهای بدست آمده.

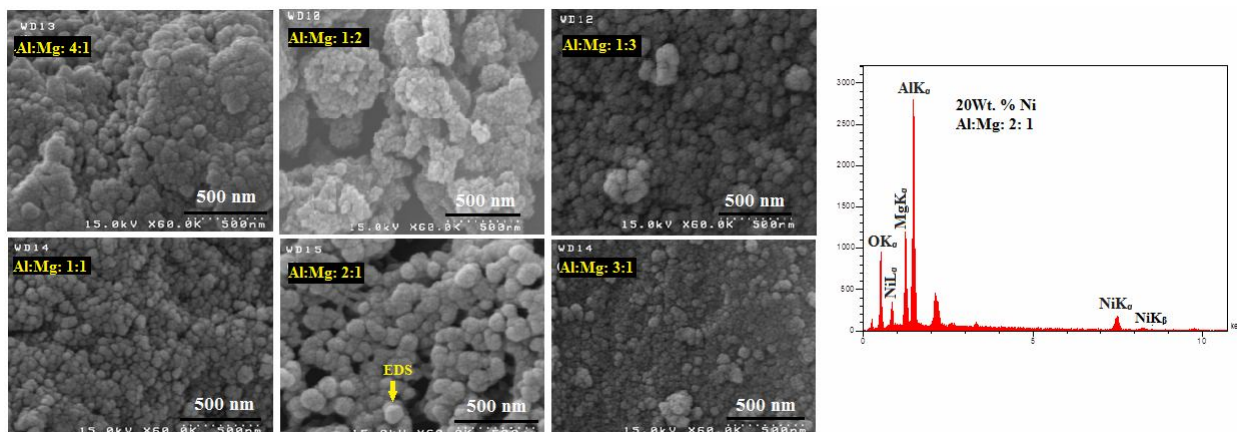
NiO کاهش می‌یابد به گونه ای که انداز کریستالی NiO با استفاده از رابطه شرر در نسبت مولار Al:Mg:۳ حدود ۱۱ نانومتر برآورد شد. شناسایی فاز حاصله از آنالیز XRD در نسبت مولار Al:Mg:۲ نشان می‌دهد که فاز NiO در زوایای  $37/0.805^\circ$ ،  $43/3.585^\circ$ ،  $62/8.064^\circ$ ،  $75/3.905^\circ$  و  $79/3.297^\circ$  به ترتیب دارای صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) و فاز MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در زوایای  $59/6.963^\circ$ ،  $44/9.723^\circ$ ،  $31/2.853^\circ$ ،  $19/1.412^\circ$  و  $65/3.141^\circ$  به ترتیب در صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۴۴۰) که هر دو فاز دارای شبکه بلوری FCC هستند، ظاهر می‌شود. همان گونه که در شکل ۳- (ب) دیده می‌شود، داده‌های بدست آمده از آنالیز اشعه

نتایج آنالیز اشعه X در نسبت مولار Al:Mg:۱ نشان می‌دهد که نیکل با منیزیم تشکیل محلول جامد NiO.MgO می‌دهد. این محلول جامد در زوایای  $37/1.243^\circ$ ،  $43/0.208^\circ$ ،  $62/5.531^\circ$ ،  $75/0.008^\circ$  و  $79/1.771^\circ$  به ترتیب به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) تعلق دارند. در این نسبت، فاز MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در زوایای  $19/2.427^\circ$ ،  $44/7.022^\circ$ ،  $59/2.004^\circ$  و  $64/9.266^\circ$  به ترتیب در صفحات (۱۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ظاهر می‌شود، اما در نسبت‌های مولار Al:Mg ۲ و ۳ نیکل به صورت فاز NiO حضور دارد. با افزایش نسبت مولار Al:Mg، پیک مربوط به اکسید نیکل پهن‌تر می‌شود که در نتیجه اندازه کریستالی

کمتر از ۱۰ نانومتر به وسیله رابطه شرر محاسبه شد. نتایج بدست آمده از پژوهش‌های ما و همکارانش [۲۶] و همچنین، زو و همکاران [۲۷] نشان داده است که حضور فازهای  $MgO.NiO$  و  $MgAl_2O_4$  باعث افزایش فعالیت و پایداری کاتالیزور در فرایند ریفرمینگ متان خواهند شد. آن‌ها علت این امر را کوچک بودن اندازه کریستالی نیکل و پراکندگی بالا آن و همچنین، ایجاد پیوندهای قوی نیکل-پایه کاتالیزور در هنگام تشکیل محلول جامد  $MgO.NiO$  اعلام کردند.

### بررسی نتایج FESEM-EDX

شکل ۴ ریخت شناسی سطح نانوکریستال‌های  $NiO/Al_2O_3-MgO$  که با نسبت‌های مولار  $Al:Mg$  گوناگون تهیه شدند و در دمای  $800^\circ C$  و به مدت ۶ ساعت کلسینه شده‌اند را نشان می‌دهد.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی در نسبت‌های مولار آلومینیوم به منیزیم گوناگون به همراه آنالیز EDX

همان‌گونه که دیده می‌شود، شکل ذرات در نسبت مولار  $Al:Mg:1:1$  کروی هستند و به شدت آگلومره شدند، ولی در مقیاس نانومتری هستند. اندازه ذرات تشکیل شده در محدوده ۶۰-۲۰ نانومتر برآورد شد. با افزایش نسبت مولار  $Al:Mg$  از ۱:۱ به ۴:۱ ذرات از حالت کروی خارج شده و به شکل گل کلمی در می‌آیند. همچنین، ریخت شناسی ذرات با کاهش نسبت مولار  $Al:Mg$  از ۱:۱ به ۱:۳ از حالت کروی به شکل ذرات گل کلمی به شدت بهم چسبیده تغییر می‌کنند. مقدار نیکل بارگذاری شده روی پایه کاتالیزور  $Al_2O_3-MgO$  نیز به

همان‌گونه پیکی مبنی بر تشکیل ذرات  $NiO$  را نشان نمی‌دهد و در همه نسبت‌های مولار محلول جامد  $MgO.NiO$  تشکیل شده است که با افزایش این نسبت فاز  $Al_2O_3$  جای خود را به فاز  $MgAl_2O_4$  می‌دهد. همچنین، با افزایش این نسبت شدت فاز اسپنل آلومینات منیزیم ( $MgAl_2O_4$ ) افزایش می‌یابد که نتایج این بخش سازگاری کامل با پژوهش‌های صورت گرفته به وسیله یان و همکاران دارد [۲۵]. همچنین، با کاهش نسبت مولار  $Al:Mg$  از ۱:۴ به نسبت ۱:۱ پیک‌ها کمی پهن‌تر شده‌اند که کاهش اندازه کریستالی کاتالیزور را در پی دارد. هر چند کاهش اندازه کریستالی زیاد محسوس نیست، ولی حضور فاز  $MgO.NiO$  باعث شده است تا ذرات نیکل با حضور در این فاز به خوبی روی سطح کاتالیزور پخش شوند و در نتیجه باعث کوچک بودن اندازه کریستالی در همه کاتالیزورهای تهیه شده باشد، به گونه‌ای که میانگین اندازه کریستالی فاز  $MgO.NiO$  برای همه کاتالیزورها

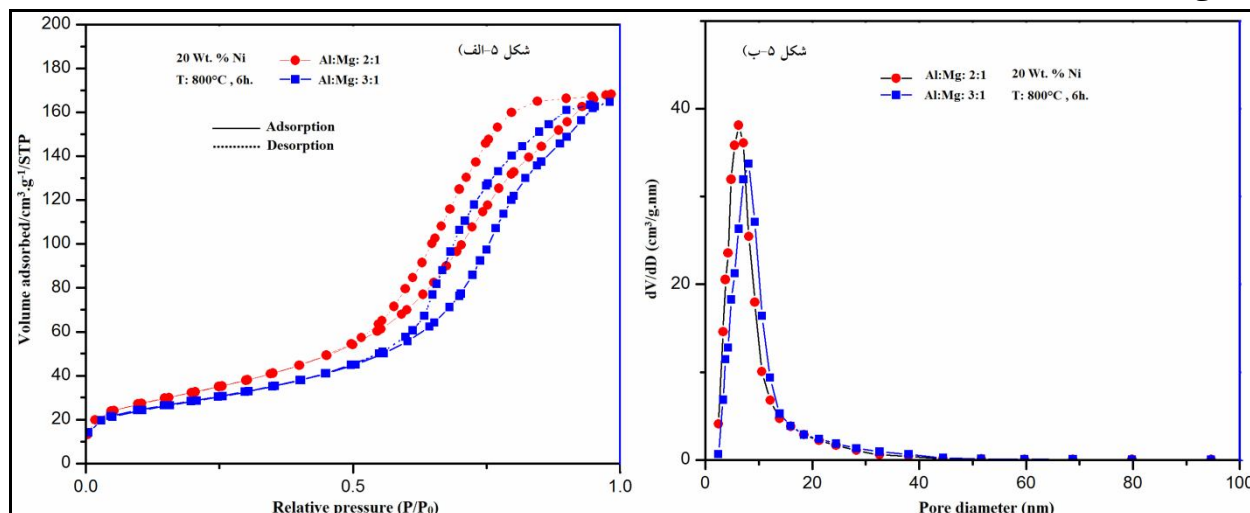
### بررسی نتایج بدست آمده از آنالیز جذب سطحی نیتروژن (BET-BJH)

جهت بررسی تاثیر نسبت مولار  $Al:Mg$  بر سطح ویژه، نوع و اندازه حفرات، توزیع اندازه حفرات و حجم

بررسی نتایج بدست آمده از آنالیز جذب سطحی نیتروژن (BET-BJH)

گرفته شد. شکل ۵-الف) و (ب) به ترتیب نمودارهای جذب/وا جذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات بدست آمده از روش BJH را نشان می دهد.

حفرات ۲ نمونه با نسبت مولار Al:Mg: ۲:۱، ۳:۱ تهیه شدند. تمامی پارامترهای سنتز و مقدار مواد اولیه مانند نیکل بارگذاری شده (۲۰ درصد وزنی)، دما و زمان عملیات حرارتی کلسیناسیون (۸۰۰ °C و ۱ ساعت) ثابت در نظر



شکل ۵-الف- نمودارهای جذب/وا جذب نیتروژن نانوکریستال های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO و ب: توزیع اندازه حفرات نانوکریستال ها در نسبت های مولار Al:Mg: ۱:۳، ۲:۱.

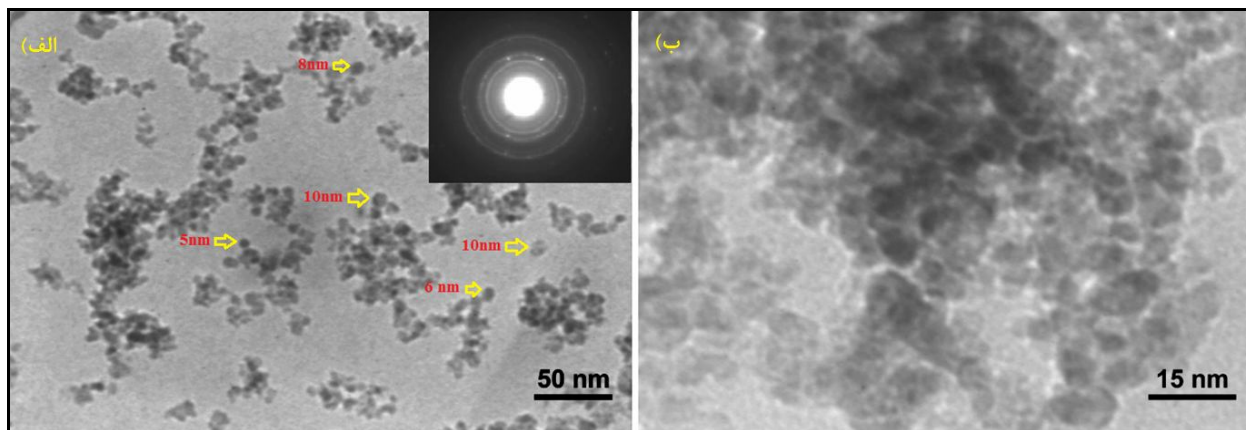
نسبت مولار ۲:۱، مساحت سطح ویژه در این نسبت بیشتر از نسبت مولار ۳:۱ است. همچنین، نتایج بدست آمده از آنالیز BJH نشان می دهد که نانوکاتالیست های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO در نسبت مولار Al:Mg ۳:۱ نسبت به ۲:۱ دارای حفرات کوچک تر می باشد در حالی که توزیع اندازه حفرات در هر دو نمونه تقریباً یکسان است. اختلاف کم در توزیع اندازه حفرات را می توان به یکسان بودن میزان اسید سیتریک استفاده شده در ساخت کاتالیست ها دانست.

#### بررسی نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکریستال های NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO در دو مقیاس گوناگون به همراه الگوی پراش الکترونی انتخابی نشان داده شده است. نسبت مولار Al:Mg: ۲:۱ است. همان گونه که در شکل ۶-الف) دیده می شود، ذرات تشکیل دهنده کاتالیست کمی اگلومره، از نظر اندازه یکنواخت، بسیار ریز و در ابعاد نانومتری هستند.

نوع ایزوترم جذب/وا جذب نیتروژن (شکل ۵-الف)) برای نانوکریستال های تهیه شده در هر دو نسبت مولار Al:Mg ۲:۱، ۳:۱ از نوع IV است که بیانگر وجود ساختار مزوحفره در کاتالیزورهای تهیه شده می باشد. بر اساس طبقه بندی IUPAC، به حفرات ۲-۵۰ نانومتر، مزوحفره گفته می شود. همچنین، نتایج بدست آمده از آنالیز جذب سطحی نیتروژن نشان دهنده بالا بودن مساحت سطح ویژه برای هر دو نمونه بود. با افزایش نسبت مولار Al:Mg مساحت سطح ویژه کاهش پیدا کرد به گونه ای که مساحت سطح ویژه در نسبت های مولار Al:Mg: ۲:۱ و Al:Mg: ۳:۱ به ترتیب ۱۲۰ m<sup>2</sup>/g و ۱۰۰ m<sup>2</sup>/g می باشد. علت این امر را می توان این گونه توضیح داد که با توجه به نتایج XRD و در نسبت مولار Al:Mg: ۲:۱ فاز اسپینل آلومینات منیزیم (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) تشکیل شده است در حالی که در نسبت مولار ۳:۱ افزون بر تشکیل فاز اسپینل آلومینات منیزیم، فاز اسپینل آلومینات نیکل نیز تشکیل شده است که به مراتب دارای مساحت سطح کمتری نسبت به اسپینل آلومینات منیزیم دارد. بنابراین، به دلیل تشکیل پایه کاتالیست تک فاز در





شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  با نسبت مولار  $\text{Al}:\text{Mg}:2:1$  به همراه الگوی پراش الکترونی انتخابی در دو مقیاس گوناگون.

۲- نتایج بدست آمده از آنالیز اشعه ایکس نشان دادند که تغییر نسبت مولار  $\text{Al}:\text{Mg}$  بر روی فازهای بدست آمده و اندازه کریستالیت آن‌ها بسیار تاثیر گذار است به گونه ای که با افزایش نسبت مولار  $\text{Al}:\text{Mg}$  از ۱:۱ به ۴:۱ محلول جامد  $\text{NiO}:\text{MgO}$  جای خود را به فاز  $\text{NiO}$  می دهد و اندازه کریستالیت تا ۱۱ نانومتر در نسبت ۳ کاهش می یابد، اما با کاهش نسبت  $\text{Al}:\text{Mg}$  از ۱:۱ به نسبت ۱:۴ هیچ پیکی مبنی بر حضور فاز  $\text{NiO}$  در الگوهای پراش ظاهر نشد و نیکل به صورت محلول جامد  $\text{NiO}:\text{MgO}$  وجود داشت.

۳- نتایج بدست آمده از بررسی های ریخت شناسی سطح به وسیله ESEM نشان دادند که ذرات در ابعاد نانومتری هستند، ولی به شدت آگلومره شدند و شکل ذرات در نسبت های مولار  $\text{Al}:\text{Mg}$  گوناگون متفاوت بود. همچنین، نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و الگوی پراش الکترونی انتخابی در کاتالیستی با نسبت ۲:۱  $\text{Al}:\text{Mg}$ ، نشان دادند که اندازه ذرات بسیار ریز در حدود ۱۰ نانومتر و نانوکریستالی هستند. ایجاد پایه کاتالیست تک فاز اسپینل آلومینات منیزیم ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) در نسبت مولار ۲:۱  $\text{Al}:\text{Mg}$  نسبت به ۳:۱  $\text{Al}:\text{Mg}$  که در آن افزون بر تشکیل آلومینات منیزیم، آلومینات نیکل تشکیل شده بود، موجب افزایش مساحت سطح ویژه در حدود  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  شد. در حالی که در هر دو نسبت، ساختار مزو حفره به وسیله آنالیز BJH ثابت شد و به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز تایید شد.

تعیین اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار ImageJ انجام شد که میانگین اندازه ذرات با میانگین گیری از ۲۰ ذره در حدود ۱۰ نانو متر برآورد شد. همچنین، در شکل ۶- الف) الگوی پراش الکترونی انتخابی را نشان می دهد که به صورت حلقه های پیوسته می باشد و نشان دهنده نانوکریستالی بودن نانوذرات است. در شکل ۶- ب) که مقیاس ۱۵ نانومتر است می توان حفرات کاتالیست را به روشنی دید که در محدوده ساختار مزوحفره می باشند. بنابراین، می توان گفت نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تایید کننده نتایج بدست آمده از آنالیز جذب سطحی نیتروژن است.

## نتیجه گیری

نانوکریستال های  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  با استفاده از روش سل-ژل اصلاح شده سنتز شدند و بمنظور تاثیر نسبت مولار نسبت  $\text{Al}:\text{Mg}$ ، هفت نسبت گوناگون سنتز شدند، در حالی که مقدار نیکل (۲۰ Wt.%) و دما و زمان عملیات حرارتی کلسیناسیون ( $800^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت) ثابت بود. نتایج بدست آمده به شرح زیر می باشد:

۱- نتایج بدست آمده از آنالیز FTIR و TGA-DSC نشان دادند که دمای  $800^\circ\text{C}$  جهت انجام عملیات حرارتی کلسیناسیون مناسب است و به خوبی باعث تخریب و از بین بردن مواد آلی و نیترات ها می شود و در نهایت، با توجه به آنالیز XRD ثابت شد که نانوکریستال های بدست آمده خالص و عاری از هر گونه مواد آلی هستند.

## سپاسگزاری

بدین وسیله نویسنده این مقاله، از دانشگاه آزاد اسلامی

واحد اهواز به دلیل حمایت های بی دریغ آن واحد دانشگاهی سپاسگزاری می نماید.

## References

- 1-L. Zhou, J. Xuand F. Wang, "Metal Oxide Nanoparticles from Inorganic Sources via a Simple and General Method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol 97, pp. 137–142, 2006.
- 2-W.Trakarnpruk and C. Sukkaew, "Preparation of Ni/MgOZrO<sub>2</sub>Nanocrystals by Citrate Sol–Gel Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 460, pp. 565–569, 2008.
- 3- G.A. El-Shobaky, S.A. El-Molla and A.M.I. Ali, "Catalytic Promotion of NiO/MgO System by Doping with Some Transition Metal Cations", *Applied Catalysis A: General*, Vol 253, pp. 417–425, 2003.
- 4-P.G. Savva, K. Goundani and J. Vakros, "Benzene Hydrogenation Over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Conventional and Sol–Gel Techniques", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 79, pp. 199–207, 2008.
- 5-Sh. Tao, F. Gao and X. Liu, "Preparation and Gas Sensing Properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at Reduced Temperature", *Materials Science and Engineering B*, Vol 77, pp. 172–176, 2000.
- 6-W. Cai and J. Wan, "Facile Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles in Liquid Polyols", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 305, pp. 366–370, 2007.
- 7-Ch. Wu and T. Williams, "Hydrogen Production from Steam Reforming of Ethanol with Nano-Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared at Different Ni to Citric Acid Ratios Using a Sol–Gel Method", *Applied Catalysis B :Environmental*, Vol 102, pp. 251–259, 2011.
- 8-N. Srisirivat, S. Therdthianwong and A. Therdthianwong, "Oxidative Steam Reforming of Ethanol Over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Promoted by CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>", *Int J Hydrogen Energy*, Vol 34, pp. 2224–2234, 2009.
- 9-Y. H. Wang, H. M. Liu and B.Q. Xu, "Durable Ni/MgO Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane: Activity and Metal–Support Interaction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol 299, pp. 44–52, 2009.
- 10-J.R. Nielsen, "New Aspects of Syngas Production and Use", *Catal Today*, Vol 36, pp. 159–164, 2000.
- 11-G. Jianjun, L. Hui and Z. Hong, "Dry Reforming of Methane Over Nickel Catalysts Supported Onmagnesium Aluminate Spinel", *Applied Catalysis A: General*, Vol 273, pp. 75–82, 2004.
- 12-T. Andrey, T. Tatsuo and H. Satoshi, "Dry reforming of Methane over Catalysts Derived from Nickel-Containing Mg-Al Layered Double Hydroxides", *Journal of Catalysis*, Vol 213, pp. 191–203, 2003.
- 13-G. Goncalves, M.K. Lenzi, O.A.A. Santos and L.M.M. Jorge, "Preparation and Characterization of Nickel Based Catalysts on Silica, Alumina and Titania Obtained by Sol–Gel Method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 352, pp. 3697–3704, 2006.
- 14-L. Chen and X. Sun, "Preparation and Characterization of Porous MgO and NiO/MgONanocomposites", *Applied Catalysis A: General*, Vol 265, pp. 123–128, 2004.
- 15-S. Zhang and J. Wang, "Effect of Calcination Temperature on Structure and Performance of Ni/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol 17, pp. 179–183, 2008.
- 16-Pechini, " Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor" MP Patent US no. 3330697. 1967.

- 17-M. Salavati-Niasari, F. Davar and M. Farhadi, 23-H. Qiao, Zh. Wei and H. Yang, "Synthesis and Characterization of Spinel-Type  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  Nanocrystalline by Modified Sol-Gel Method", *J Sol-Gel SciTechnol*, Vol 51, pp. 48-52, 2009.
- 18-M. Salavati-Niasari, F. Davar and M. Farhadi, "Bright Blue Pigment  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Nanocrystals Prepared by Modified Sol-Gel Method", *J Sol-Gel SciTechnol*, Vol 52, pp. 321-327, 2009.
- ۱۹-اعظم حیدری، مجید جعفری و علی صفار تلوری، سنتز و مشخصه یابی کامپوزیت های نانوکریستالی اکسید روی با سطح ویژه بالا نشانده شده در زمینه سلیکا-آلومینا به روش سل-ژل، مجله مواد نوین/جلد ۴ شماره ۱ پاییز ۱۳۹۲.
- 20- R. Jenkins, R.L. Snyder (eds), *Chemical Analysis: Intro-Duction to X-Ray Powder Difractometry*. Wiley, New York, p 90.1996.
- 21-K. Young Koo and H-S.Roh, "A Highly Effective and Stable Nano-Sized Ni/MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst for Gas to Liquids (GTL) Process", *Int J Hydrogen Energy*, Vol 33, pp. 2036-2043, 2008.
- 22-A. I. Tsyganok, M. Ina and T. Tsunod, "Rational Design of Mg-Al Mixed Oxide-Supported Bimetallic Catalysts for Dry Reforming of Methane", *Applied Catalysis A: General*, Vol 292, pp. 328-343, 2005.
- 24-P.Y. Lee, H. Suematsu and T. Yano, "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel by Polymerized Complex Method", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol 8, pp. 911-917, 2006.
- 25-K. Young, K., H.S. Rohb and T.S. Yu, "Coke Study on MgO-promoted Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst in Combined  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  Reforming of Methane for Gas to Liquid (GTL) Process", *Applied Catalysis A: General*, Vol 340, pp. 183-190, 2008.
- 26-Li. M. Wang, X. Li and S. Wang, "Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming over Nickel Based Catalyst Derived from Ni/Mg/Al Hydrotalcite-like Compounds", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 35, pp. 6699-6708, 2010.
- 27-Y.H. Wang, H.M. Liu and B.Q. Xu, "Durable Ni/MgO Catalysts for  $\text{CO}_2$  Reforming of Methane: Activity and Metal-Support Interaction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol 299, pp. 44-52, 2009.