

سنتر و بررسی نانو بلورهای اکسید کبالت (Co_3O_4)

سید لطف الله شریفی آل هاشم¹، حمید رضا شکور²، پرویز حسینخانی³

چکیده: در این تحقیق نانو بلورهای اکسید کبالت به روش رسوب گیری از کبالت II توسط واکنشگرهای مختلف سنتز شده اند: (1) واکنش نیترات کبالت با اگزالییک اسید، (2) واکنش نیترات کبالت با محلول پتاس. از نمونه (1) نانو میله‌های اکسید کبالت و از نمونه (2) نانو ذرات اکسید کبالت بدست آمده است. ویژگی‌های هر دو نمونه بوسیله طیف پراش پرتو ایکس، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی فرو سرخ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که همه نانو ساختارها بدست آمده از هر دو نمونه دارای ساختار بلوری مکعبی می‌باشند. با استفاده از رابطه شرر اندازه قطر متوسط نانو میله‌ها بدست آمده از نمونه (1) در حدود 40 نانومتر و اندازه متوسط نانو ذرات بدست آمده از نمونه (2) در حدود 16/5 نانومتر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اکسید کبالت، نانو میله، نانو ذره، روش رسوب گیری.

های اکسید کبالت در هر یک از موارد فوق تا حد قابل ملاحظه‌ای به اندازه ذرات نانویی بستگی دارد. علاوه بر انواع روش‌های فیزیکی، تاکنون روش‌های شیمیایی زیادی برای تولید نانو ذرات اکسید کبالت به کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش سل - ژل، روش اکسایش کاهش، روش اکسایش ژل هیدروترمال و روش تجزیه نمک‌های کبالت اشاره کرد [5]. در تمامی روش‌های فوق سنتر نانو ذرات با مشکلاتی همراه است. در این تحقیق نانو ذرات و نانو میله‌های اکسید کبالت توسط روش رسوب گیری تهیه شده‌اند. روش رسوب گیری به دلیل تهیه نانو ساختارها در محیط‌های آبی و سهولت انجام آن مورد توجه ما قرار گرفته است.

2. بخش تجربی

در نمونه (1) مقداری کبالت نیترات شش آب و اگزالییک اسید را با نسبت مولی 0/2:1 در 25 میلی لیتر اتانول با هم مخلوط می‌کنیم. مخلوط را توسط

1. مقدمه

ذرات با اندازه نانو به دلیل ویژگی‌های بی-ظیرشان در نتیجه اثرات محدودیت در کوانتوم و یا اثرات سطحی در نانو کریستال‌ها از دهه 1980 به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند [1]. از بین این ذرات نانویی، نانو ذرات اکسیدهای فلزی واسطه به دلیل ویژگی‌های خاص در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [2].

اکسید کبالت یکی از مهمترین اکسیدهای فلزی واسطه می‌باشد که در زمینه‌های مختلفی نظیر: حسگرهای گازی، مواد مغناطیسی، وسایل الکترونیک، سامانه‌های الکتروشیمیایی، سلول‌های خورشیدی و کاتالیست‌ها کاربرد دارد [3و4]. قابلیت

(1) مربی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام حسین (ع) slsharifi@yahoo.com

(2) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام حسین (ع)

(3) استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام حسین (ع) phkhani@hotmail.com



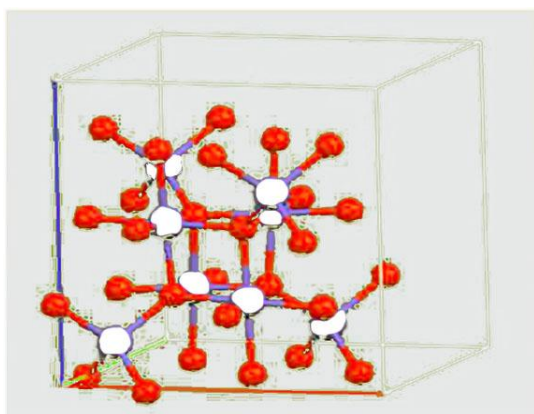
طیف پراش پرتوی ایکس (XRD) توسط دستگاه Scifert 3003 TT و با تابش $(\text{Cu} - k_\alpha)$ با طول موج 1/54 انگستروم و با سرعت گام های 0/05 درجه در ثانیه بدست آمده است. تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه TESCAN-VEGAII و با ولتاژ 15 kV انجام شده است. طیف فرو سرخ (IR) توسط دستگاه 783 PERKIN-ELMER تهیه گردیده است.

3. بحث و نتایج

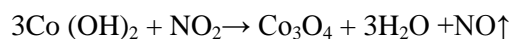
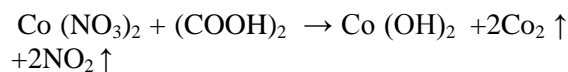
3-1. مشخصات فیزیکی و شیمیایی اکسید

کبالت

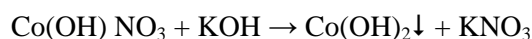
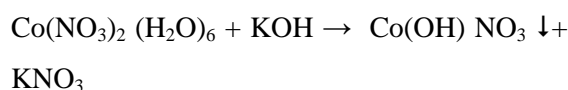
اکسید کبالت (Co_3O_4) دارای جرم مولکولی 80/240 گرم بوده و 42/73٪ آنرا کبالت و 58/26٪ بقیه را اکسیژن تشکیل می دهد. اکسید کبالت از بلورهای هشت سطحی سیاه یا خاکستری با سیستم مکعبی تشکیل شده است (شکل 1). نمونه های صنعتی Co_3O_4 دارای رنگ سیاه بوده و 71٪ آنرا کبالت تشکیل می دهد [6]. توزیع کاتیون ها در اسپینل Co_3O_4 به صورت $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ نشان داده می شود.

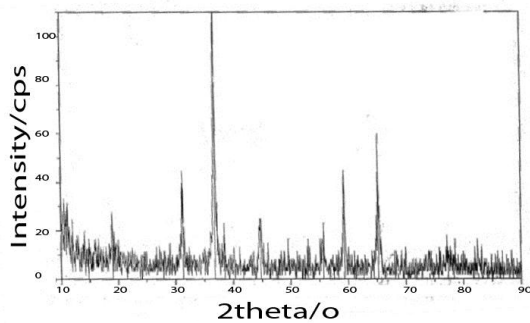


همزن مغناطیسی به مدت 5 ساعت در دمای اتاق ($T=295\text{ K}$) هم می زنیم تا اینکه رسوب به رنگ صورتی ظاهر می گردد. رسوب را بعد از جمع آوری با اتانول شسته تا تمامی ترکیبات اضافی و واکنشگر های اولیه که واکنش نداده اند کاملاً از بین بروند. رسوب ژله ای را در دمای 353 K خشک کرده و مقداری از آن را به عنوان نمونه جهت شناسایی رسوب با طیف سنجی فروسرخ جدا می کنیم. بقیه رسوب را به مدت 3/5 ساعت در دمای 523 K درون کوره قرار می دهیم تا نانو میله های اکسید کبالت مورد نظر تهیه گردد.

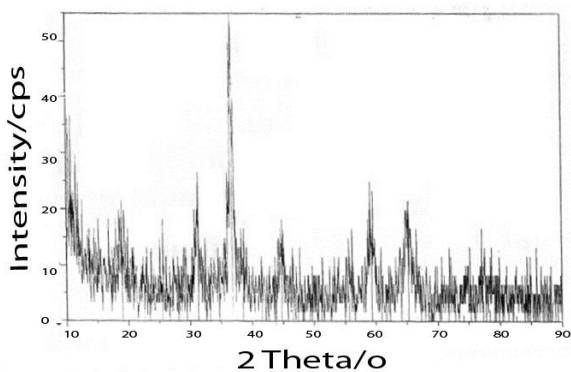


در نمونه (2) مقدار معینی از هیدراکسید پتاسیم و نیترات کبالت شش آبه را جداگانه در دو ظرف به نسبت های مولی 1 به 0/2 در آب مقطر حل نموده سپس محلول نیترات کبالت را به آرامی به محلول پتاس اضافه می کنیم و همزمان محلول را توسط همزن مغناطیسی به هم می زنیم. رنگ محلول در ابتدا آبی بوده و سپس به رنگ صورتی تند در می آید. مخلوط هیدراکسید کبالت II پس از یک ساعت هم خوردن در اثر تماس با اکسیژن هوا تبدیل به هیدراکسید کبالت III می شود. در طی فرایند اکسیداسیون رنگ محلول بتدریج از صورتی به قهوه ای تبدیل می شود. رسوب هیدراکسید کبالت III را بعد از جمع آوری، خوب با آب شسته و در دمای اتاق خشک می کنیم. رسوب هیدراکسید کبالت III را برای کلسینه کردن به مدت 2 ساعت در دمای 573 K قرار می دهیم تا نانوذرات اکسید کبالت Co_3O_4 تشکیل گردند.





شکل 2: طیف پراش پرتو ایکس نانو میله‌های اکسید کبالت که در دمای 523 K کلسینه شده اند



شکل 3: طیف پراش پرتو ایکس ذرات اکسید کبالت که در دمای 573 K کلسینه شده اند

در این رابطه k ثابت شرر می‌باشد و مقدار آن $0/9$ است. λ طول موج پرتو ایکس بر حسب انگستروم، β پهنا در نیمه بیشینه بوده و بر حسب رادیان بیان می‌شود. D اندازه قطر ذرات نانو بر حسب نانو متر می‌باشد.

با استفاده از رابطه شکر و دی‌ده‌های طیف پراش پرتو ایکس نمونه θ 2θ λ D قطر متوسط نانو میله‌های اکسید کبالت (Co_3O_4) تقریباً $40/7$ نانومتر و با استفاده از داده‌های طیف پراش پرتو ایکس نمونه (2)، قطر متوسط نانو ذرات اکسید کبالت (Co_3O_4) تقریباً $16/5$ نانومتر محاسبه شده است.

بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (شکل 5) نانو میله‌های اکسید کبالت که از نمونه (1) بدست آمده نشان می‌دهد اندازه متوسط قطر نانو

شکل 1: ساختار بلوری اکسید کبالت Co_3O_4 (اتم درشت، اتم کبالت و اتم ریز، اتم اکسیژن می باشد)

کاتیون داخل پراتنز به صورت اوکتاهدالی و کاتیون بیرونی به صورت تتراهدرالی با یون اکسیژن کئورینه می شوند. این کمپلکس تا دمای 1073 K پایدار بوده و در دمای بیشتر از 1173 K به CoO تجزیه می شود [7].

2-3. بررسی نمونه ها

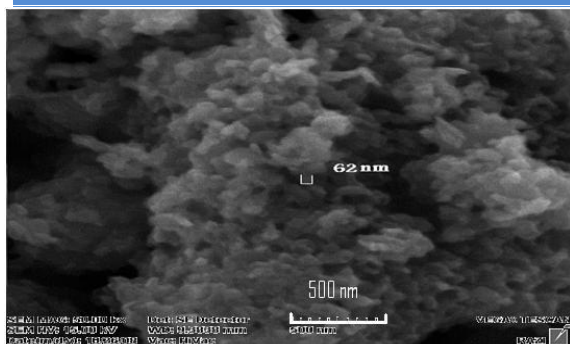
نمونه‌های تهیه شده اکسید کبالت توسط طیف سنجی پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شکل (2) طیف پراش پرتو ایکس نانو میله‌های بدست آمده از نمونه (1) و شکل (3) طیف پراش پرتو ایکس نانو ذرات بدست آمده از نمونه (2) را نشان می‌دهد. بررسی این طیف‌ها نشان می‌دهد که هشت قله اصلی این دو طیف که به ترتیب مربوط به صفحات (111)، (220)، (311)، (222)، (400)، (422)، (511)، (440) می‌باشند، منطبق با ساختار مکعبی اکسید کبالت (JCPDS NO. 43-1003) با پارامتر شبکه $a=8/0722$ انگستروم می باشد [8].

با جایگذاری داده‌های مربوط به قله اصلی متناظر با صفحه (311) در رابطه شرر [10,9] می‌توان اندازه ذرات نانویی هر دو نمونه را بدست آورد. رابطه شرر^۱ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$(1)$$

1) scherrer

2) scanning electron microscope



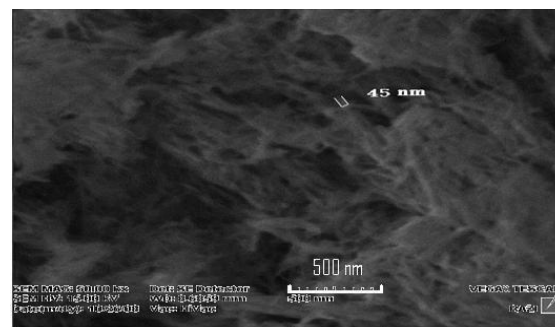
شکل 5: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات اکسید کبالت تهیه شده از هیدرواکسید کبالت III

قله جذبی در ناحیه $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده ارتعاش کششی OH و قله جذبی در ناحیه $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی O-H یا M-ONO₂ می باشد و قله جذبی بین $1400-1350\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی N-O یا Co-NO₂ می باشد و طیفهای جذبی در ناحیه $500-700\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی اکسید فلزی (Co=O) و N-N می باشند [11]. همانگونه که در طیفهای فروسرخ مربوط به نانوذرات اکسید کبالت که از کلسینه شدن هیدرواکسید کبالت II در دمای 523 K بدست آمده (نمونه 1) (شکل 7) و طیف فروسرخ مربوط به نانوذرات اکسید کبالت (Co₃O₄) که از کلسینه شدن رسوب هیدرواکسید کبالت III در دمای 573 K بدست آمده است (نمونه 2) (شکل 9) پیداست با افزایش دمای کوره ارتعاشات کششی OH و Co-NO₂ (یا N-O) و ارتعاشات خمشی H₂O کاهش می یابد. در این طیفها افزایش درصد جذب به نسبت افزایش دمای کوره در ناحیه $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ و $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ مؤید حذف ناخالصیهای عاملهای هیدروکسیدی، آب، NO₂ از محصول می باشد و طیفهای جذبی در ناحیههای $3600-2500\text{ cm}^{-1}$ بیانگر جذب آب توسط KBr می باشد. افزایش طول موجهای نوارهای طیفی در ناحیه زیر 500 cm^{-1} به طول موجهای

میللهای اکسید کبالت (Co₃O₄) تقریباً 45 نانومتر می باشد.

شکل (6) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات اکسید کبالت که از نمونه (2) بدست آمده را نشان می دهد. بررسی این تصویر نشان می دهد اندازه متوسط قطر نانو ذرات اکسید کبالت (Co₃O₄) تقریباً 62 نانومتر می باشد.

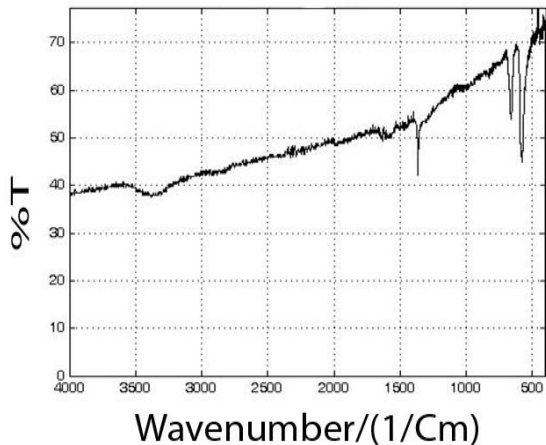
همانگونه که در شکل (5) و (6) دیده می شود نانو میلها و نانو ذرات اکسید کبالت (Co₃O₄) به هم چسبیده اند و بصورت خوشه ای در شکل نمایان هستند. این چسبندگیها توسط حمام فراصوتی و مولکولهای فعال سطحی یا عاملهای پوششی در هنگام سنتز هیدرواکسید کبالت قابل مهار بوده و تا حدود زیادی از بین می روند.



شکل 4: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیلها اکسید کبالت تهیه شده از هیدرواکسید کبالت II

در طیف فروسرخ مربوط به نانو هیدرواکسید کبالت II بدست آمده از نمونه (1) که در دمای 353 K خشک شده اند (شکل 7) و در طیف فروسرخ مربوط به هیدرواکسید کبالت III بدست آمده از نمونه (2) که در دمای اتاق خشک شده است (شکل 9) چندین جذب همراه با قلههای آن مشاهده می گردد.

شکل 8: طیف فروسرخ هیدراکسید کبالت III تهیه شده از نیترات کبالت و پتاس



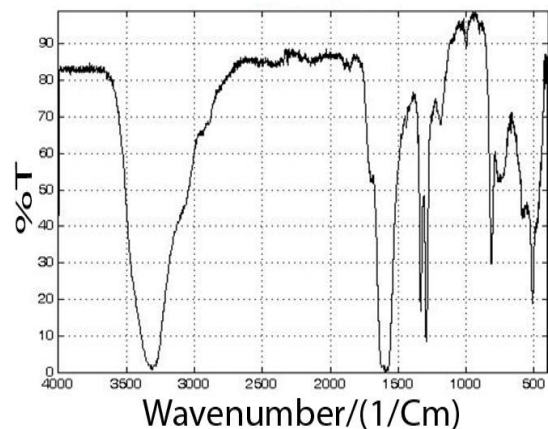
شکل 9: طیف فروسرخ نانوذرات اکسید کبالت که از کلسینه شدن هیدراکسید کبالت III در دمای 573 K بدست آمده است.

در اینجا طیف‌های جذبی در ناحیه 595 cm^{-1} و 661 cm^{-1} نشان دهنده حالت پیوندی ν (Co-O) است و این موضوع به نوبه خود تشکیل نانو ساختارهای بلوری (Co_3O_4) را مورد تایید قرار می‌دهد [13, 14].

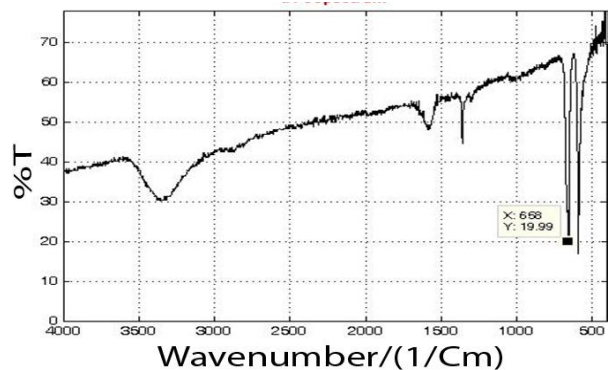
4. نتیجه گیری

- 1- طیف های پراش پرتو ایکس برای هر دو نمونه بیانگر ساختار بلوری مکعبی می باشد.
- 2- سنتز نانو بلورهای اکسید کبالت با نیترات کبالت در مجاورت واکنشگر هیدرواکسید پتاسیم ، نانو ذرات با ریخت کروی و در معرض اسید اگزالیک، نانو میله مهیا می شود.
- 3- با استفاده از رابطه شرر اندازه میانگین ذرات نانو برابر $16/5$ نانو متر و قطر میانگین نانو میله ها برابر 40 نانو متر محاسبه شده است.
- 4- پس از کلسینه شدن نمونه ها در دمای بیش از 500K طیف فرو سرخ از آنها دریافت شد، طیف ها خالص بودن نمونه ها را تایید می کنند.

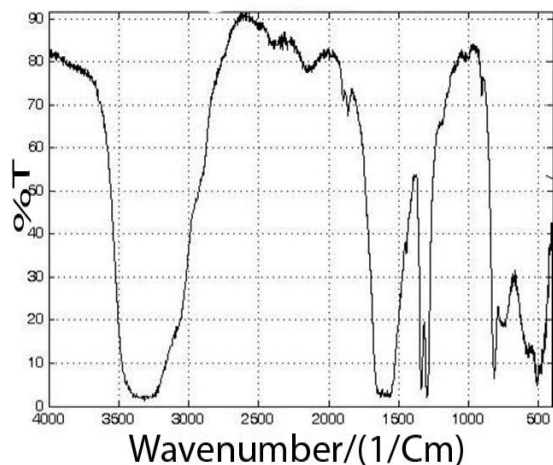
بالاتر از 595 cm^{-1} و 661 cm^{-1} نشانگر انتقال‌های متداول اکسید کبالت (Co_3O_4) به یک درجه بالاتر پیوندی است [12].



شکل 6: طیف فروسرخ از نانو هیدرواکسید کبالت II که در دمای 353 K خشک شده است



شکل 7: طیف فروسرخ نانومیله‌های اکسید کبالت که از کلسینه شدن نانو هیدرواکسید کبالت II در دمای K بدست آمده است



- [7] Jiang Y., Wu Y., Xie B., Xie Y., Qian Y., *Material Chemistry and Physics*, 74, 2002, pp.234-237.
- [8] Rao K. V., Sunandan C. S., *Solid State Communications* 148 , 2008, pp.32-37.
- [9] Cuility B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Philippines. 1978.
- [10] Gaddsdén J. A., *Infrared Spectra of Minerals & Related Inorganic Compounds*, 1st Ed., Butter Worth.
- [11] Guan H. Y., Sao G.L., Wenetal S. B., *Mater. Chem. Phys* 82 , 2003, pp. 1002.
- [12] Sun L., Li H., Ren L., Ha C., *Solide State Science* 11, 2009, pp.108-112.
- [13] Pejova B., Isahi A., Najdoski M., *Mater. Res. Ball* 36, 2001, pp. 161.

مراجع

- [1] Koshizaki N., Narazaki A., Sasaki T., *Scripta Matter*, 44, 2001, pp.1925-1928.
- [2] chen Y., Zhang Y., Fu S., *Materials Letters* 61, 2007, pp.701-705.
- [3] [Ahmed J., Ahmad T., Ramanujacharg K. V., Lofland S. E., Ganguli A. K., *J. Collod interface Sci* 321, 2008, pp. 434-441.
- [4] Salabas E. L., Rumpelcker A., Kleitz F., Rada F., Scha F., *Nano Lett* 6, 2006, pp. 2977.
- [5] <http://www.nanoamor.com>.
- [6] Tang C. W., Wang C. B., Chein S. H., *Termo Chimica Acta* 473, 2008, pp.68-73.

