

سنتز آهن (III) اکسید نانوساختار با سطح ویژه بالا با استفاده از دستگاه خشک کن دی اکسید کربن فوق بحرانی تولید داخل

الهه بابایی، امین بازیاری*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: هدف از انجام این پژوهش تولید آهن (III) اکسید نانوساختار با سطح ویژه و تخلخل بالا بود. در این پژوهش نانوساختار مبتنی بر آهن (III) اکسید با استفاده از روش سل-ژل سنتز شد. ژل‌های حاصل با استفاده از دو روش خشک کردن در فشار محیط (در دمای 80°C) و خشک کردن دی اکسید کربن فوق بحرانی، خشک شدند. سپس آتروژل و زروژل اکسید آهن تولید شده در دمای 350°C و به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. مشخصات ساختاری و شیمیایی نانوساختارهای آهن (III) اکسید کلسینه شده با استفاده از آنالیزهای مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب نیتروژن (BET) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که آتروژل آهن (III) اکسید متشکل از نانو ذره‌های کروی شکل است. الگو پراش پرتو ایکس نیز نشان می‌دهد که آتروژل حاصل دارای فاز بلوری هماتیت خالص ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) است. به علاوه آتروژل تولید شده دارای سطح ویژه $140\text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفره‌ها $0.32\text{ cm}^3/\text{g}$ و میانگین قطر حفره‌ها $8/9\text{ nm}$ است و زروژل تولید شده نیز دارای سطح ویژه $65\text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفره‌ها $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ و میانگین قطر حفره‌ها $10/8\text{ nm}$ است؛ بنابراین نتیجه‌های آنالیز BET تأیید می‌کند که خشک کردن اکسید آهن نانوساختار با استفاده از روش خشک کردن فوق بحرانی، منجر به حفظ بهتر ساختار متخلخل آن می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: خشک کن فوق بحرانی، دی اکسید کربن فوق بحرانی، آتروژل، اکسید آهن، هماتیت، نانوذره.

KEYWORDS: Supercritical Dryer, Supercritical CO_2 , Aerogel, Iron Oxide, Hematite, Nanoparticle.

مقدمه

توسط کیستلر^۱ در سال ۱۹۳۱ میلادی، در کالیفرنیا ساخته شد. کیستلر برای اثبات وجود شبکه جامد در ژل خیس، مایع درون منافذ ژل را به هدف حفظ ساختار جامد، در حالت فوق بحرانی خارج کرد و اولین آتروژل را تهیه و معرفی نمود [۲]. آتروژل‌ها سبک‌ترین مواد جامدی هستند که امروزه در مقیاس صنعتی شناخته شده و تولید می‌شوند. در حال حاضر،

آتروژل‌ها مواد نانو ساختاری هستند که دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند: چگالی کم، سطح ویژه زیاد، تخلخل بالا و غیره هستند. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردی که آتروژل‌ها دارند، می‌توانند رسانا یا عایق، شفاف یا کاملاً سیاه، کاتالیزور و یا جاذب فوق العاده‌ای باشند [۱]. به طور معمول آتروژل‌ها از روش سل-ژل سنتز می‌شوند. اولین آتروژل

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: abazyari@iust.ac.ir

(۱) Kister

به انواع خاصی از ژل‌ها محدود نمی‌شود. در روش خشک کردن فوق بحرانی سیالی که به صورت مایع در ژل وجود دارد، با افزایش دما و فشار به سیال فوق بحرانی تبدیل می‌شود و سپس با ثابت نگه داشتن دما و کاهش فشار وارد فاز گازی می‌شود. افزایش دما و فشار بیش از نقطه بحرانی یک مایع یا گاز، منجر به انتقال آن به فاز فوق بحرانی می‌شود. در این حالت دانسیته مایع به علت افزایش دما کاهش و دانسیته گاز به علت افزایش فشار افزایش می‌یابد و در پایان دانسیته دو فاز با هم برابر می‌شود، به همین دلیل در نقطه بحرانی هیچ تفاوتی بین فاز مایع و گاز وجود ندارد. در حالت فوق بحرانی مولکول‌های موجود در سیال با سرعت از یکدیگر عبور می‌کنند و به هم نمی‌چسبند، از این رو کشش سطحی در سیال فوق بحرانی نزدیک به صفر است؛ بنابراین در روش خشک کردن فوق بحرانی نیز فشار موینگی ایجاد نمی‌شود. عدم وجود کشش سطحی و فشار موینگی در روش باعث می‌شود تا ژل با جمع شدگی و بسیار کمی خشک شود و ساختار ژل تقریباً سالم بماند [۷]. خشک کردن فوق بحرانی با کاهش کشش سطحی سیال درون منافذ ژل در زمان خارج شدن آن، می‌تواند باعث ایجاد ویژگی‌های منحصربه‌فردی در خواص نوری، الکتریکی، شیمیایی و فیزیکی آئروژل‌ها شود و کاربرد آن‌ها را نیز گسترش دهد [۸]. یک مزیت قابل توجه در روش خشک کردن فوق بحرانی این است که حلال مورد استفاده در فرآیند سنتز می‌تواند از طیف وسیعی از حلال‌ها انتخاب شود. در فرآیند خشک کردن فوق بحرانی، می‌توان از حلال‌های آلی گوناگونی مانند اتانول، متانول و غیره استفاده کرد. نقطه بحرانی رایج‌ترین حلال‌های آلی بالاتر از 200°C است و فشار بحرانی آن‌ها در محدوده $40\text{--}80\text{ bar}$ است. به علت بالا بودن دمای نقطه بحرانی حلال‌های آلی، در صورت انتشار تصادفی و کنترل نشده آن‌ها، خطر آتش سوزی وجود دارد. به علاوه دمای بالای فرآیند ممکن است به مواد حساس به حرارت مانند داروها آسیب رساند [۹]. سیال دی‌اکسید کربن به دلیل سازگاری با محیط زیست، غیر سمی و غیر قابل اشتعال بودن برای استفاده در فرآیند خشک کردن فوق بحرانی گزینه کم‌خطر و بسیار مناسبی است به علاوه سیال دی‌اکسید کربن دارای ظرفیت بالایی برای انحلال حلال موجود در منافذ ژل، بدون خاصیت خوردگی و ارزان است. از این رو اگر مایع درون ژل با یک سیال ایده‌آل مانند دی‌اکسید کربن که علاوه بر دمای پایین نقطه بحرانی، از نظر ایمنی و پایداری شیمیایی، برتر از حلال‌های آلی است تعویض شود، فرآیند خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین و با ایمنی بیشتر انجام می‌شود [۱۰]. استفاده از سیال دی‌اکسید کربن فوق بحرانی با دمای

تولید صنعتی آئروژل‌ها عمدتاً به آئروژل‌های مبتنی بر سیلیس، کربن و مقادیر کمی آئروژل‌های آلی محدود می‌شود [۳]. آئروژل‌ها برحسب ترکیب شیمیایی به چهار گروه تقسیم می‌شوند که هر کدام در زمینه‌های خاصی کاربرد دارند. این چهار گروه عبارتند از: آئروژل‌های معدنی، آئروژل‌های آلی، آئروژل‌های کربنی و آئروژل‌های هیبریدی یا کامپوزیتی. واژه آئروژل، ساختار هندسی خاصی از ماده را توصیف می‌کند که به نوع ماده و به یک روش سنتز محدود نمی‌شود. از این رو تنوع مواد و کاربرد آئروژل‌ها بسیار زیاد است [۴]. آئروژل‌ها مواد ظریفی هستند که با حذف دقیق حلال در یک فرآیند خشک کردن ویژه از ژل‌های خیس تهیه می‌شوند. خارج نمودن حلال درون منافذ ژل بدون فروپاشی ساختار متخلخل ژل و جلوگیری از جمع شدن و ترک خوردن آن، یک چالش اساسی در تهیه آئروژل‌ها است. خشک کردن مهم‌ترین مرحله در بین مراحل تولید مواد نانو ساختار است که تعیین‌کننده خواص و کاربرد محصول نهایی است [۵]. به طور معمول از روش‌هایی که برای خشک کردن آئروژل‌ها استفاده می‌شود می‌توان به ۱- خشک کردن در فشار محیط، ۲- خشک کردن انجمادی و ۳- خشک کردن در شرایط فوق بحرانی اشاره کرد. در روش خشک کردن در فشار محیط که روش معمول خشک کردن است، ماده‌ای به نام زروژل تولید می‌شود. این روش خشک کردن مشکلاتی همچون از بین رفتن شفافیت، کاهش سطح ویژه، بسته شدن حفره‌های باز، افزایش چگالی، کاهش خواص عایق حرارتی و صوتی، ترک خوردن دیواره‌های ژل و تخریب ساختار را به همراه دارد. دلیل این پدیده‌ها بالا بودن فشار موینگی در زمان خروج حلال از منافذ ژل خیس است. از این رو مهم‌ترین عامل در خشک کردن مواد نانو ساختار، کاهش کشش سطحی مایع درون منافذ ژل است. روش خشک کردن انجمادی با کاهش دما، زیر دمای تبلور حلال موجود در منافذ ژل صورت می‌گیرد. سپس حلال با کاهش فشار در دمای ثابت، تصعید شده و به صورت بخار خارج می‌شود. در این روش نیز انبساط حلال موجود در منافذ ژل باعث ایجاد تنش‌هایی می‌شود که منجر به تخریب دیواره حفره‌ها، کوچک شدن ژل، کاهش سطح ویژه، کاهش میزان تخلخل و افزایش اندازه حفره‌ها می‌گردد. این پدیده این واقعیت را توضیح می‌دهد که بیشتر محصولات تولید شده با روش خشک کردن انجمادی، پودری هستند و تولید ژل یکپارچه در این روش دشوار است [۶]. روش خشک کردن فوق بحرانی قدیمی‌ترین و مرسوم‌ترین روش برای تهیه آئروژل‌ها است. خشک کردن فوق بحرانی ژل مهم‌ترین مرحله تولید آئروژل‌ها محسوب می‌شود، زیرا امکان حفظ منافذ و ساختار سه‌بعدی ژل را فراهم می‌کند. این روش

قابلیت کاربرد دارند. عملکرد اکسید آهن در کاربردهای فوق، در صورتی که با سطح ویژه بالا باشند، می‌تواند تا حد زیادی بهبود یافته و منجر به خواص شیمیایی، ساختاری، الکتریکی، مغناطیسی بسیار جالبی شوند [۱۷-۱۹]. به عنوان مثال آئروژل‌های اکسید آهن می‌توانند در زمینه تولید کاتالیزورهای بهبود یافته، فوتوکاتالیست‌هایی با واکنش‌پذیری بهتر جهت حذف آلاینده‌های آلی و جاذب‌هایی با سیتتیک جذب سریع و ظرفیت جذب بالاتر آلاینده‌های شیمیایی کاربرد داشته باشند.

ژل‌های اکسید آهن را می‌توان در حلال‌های آبی و غیر آبی، با استفاده از انواع نمک‌های معدنی فلز که نسبتاً ارزان و در دسترس هستند، تهیه کرد. اگر پیش ماده $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ یا FeCl_3 در آب هیدرولیز شود، می‌توانند ژل Fe_2O_3 را ایجاد کنند؛ اما اگر پیش ماده $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در آب حل شود، ژلی تشکیل نمی‌شود و محصول حاصل رسوب خواهد بود. از این رو پارامترهایی که بر تشکیل ژل متخلخل تأثیرگذار هستند، عبارت‌اند از: نوع نمک پیش ماده، مقدار آب، نوع حلال و غلظت اپوکسید [۱۳].

در آزمایشی که اولین بار توسط گاش برای تولید آئروژل اکسید آهن انجام شد، از اتانول خشک به عنوان حلال در فرآیند سل-ژل استفاده شد، اما در این پژوهش با توجه به این که در روش خشک کردن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی می‌توان از انواع گوناگونی از حلال‌های آلی استفاده کرد، از ۲-پروپانول به عنوان حلال در فرآیند سنتز استفاده شد؛ این امر هزینه‌های تولید آئروژل را کاهش داد. به علاوه گاش و همکاران آئروژل تولید شده را کلسینه نکردند، بنابراین آئروژل حاصل آمورف بود اما در این پژوهش برای بررسی فاز بلوری اکسید آهن، آئروژل حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای 350°C کلسینه شد [۱۴].

هدف از انجام این پژوهش تولید آهن (III) اکسید نانو ساختار با سطح ویژه و تخلخل بالا برای استفاده در زمینه‌های گوناگون پژوهشی و صنعتی بود. این هدف با استفاده از روش خشک کردن فوق بحرانی محقق گردید، زیرا بهترین روش خشک کردن مواد نانو ساختار که منجر به حفظ ساختار متخلخل و ایجاد خواص کاربردی در آن‌ها می‌شود، روش خشک کردن فوق بحرانی است. برای استفاده از روش خشک کردن فوق بحرانی و تولید انواع آئروژل‌ها یک دستگاه خشک کن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ساخته شد. برای سنتز ژل اکسید آهن از روش سل-ژل معدنی که روشی ساده و ارزان است، استفاده شد. جهت مقایسه روش‌های

بحرانی پایین (31°C)، تولید آئروژل‌های خاصی که به دما حساس هستند، مانند: آئروژل‌های پلیمری و زیستی (مانند داروها) را محقق کرد [۱۱]. تا دهه ۱۹۹۰ استفاده از روش خشک کردن فوق بحرانی و سنتز آئروژل‌های اکسید فلز بسیار دشوار بود، زیرا هیچ روش سنتز مناسبی برای ساخت ژل‌های اکسید فلز توسط نمک‌های معدنی آن‌ها وجود نداشت. گاش^۱ در اواسط دهه ۱۹۹۰ میلادی، تکنیک جدیدی برای سنتز ژل‌های اکسید فلز ایجاد کرد. در این روش به جای استفاده از آلوکسیدهای فلزی که گران هستند و یا در دسترس نیستند، از نمک‌های یونی فلزات به عنوان پیش ماده استفاده شد. این روش، روشی نسبتاً ساده، ارزان و موفق برای سنتز آئروژل‌های یکپارچه است و به نام روش سل-ژل معدنی پراکنده^۲ (DIS) شناخته می‌شود. در این روش ژل شدن نمک‌های معدنی فلز به کمک اپوکسید اتفاق می‌افتاد که منجر به تولید ژل‌های قوی‌تر و با یکنواختی بسیار بهتر می‌شود [۱۲]. اپوکسید به عنوان یک جاذب پروتون برای افزایش یکنواخت pH در محلول عمل می‌کند و منجر به افزایش تراکم و ایجاد یک ژل همگن می‌شود. مدت زمان ژل شدن به میزان سرعت افزایش pH بستگی دارد. در pH بالاتر، مدت زمان ژل شدن کمتر است اما pH محلول نباید به میزان قابل توجهی افزایش یابد. میزان افزایش pH به واکنش و مقدار اپوکسید بستگی دارد [۱۳]. اپوکسیدها کاتالیزور نیستند و به عنوان عامل ژل سازی در فرآیند تشکیل ژل، مصرف می‌شوند. هویت اپوکسید و غلظت آن تا حد زیادی بر ویژگی‌های ساختاری آئروژل‌ها تأثیرگذار است؛ بنابراین انتخاب اپوکسید کنترل خوبی را روی سطح و تخلخل آئروژل‌ها فراهم می‌کند [۱۴].

اکسیدهای آهن ترکیبات پایدار هستند که در زمینه‌های گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند. از طریق ترکیب شدن ویژگی‌های اکسید آهن مانند: هدایت الکتریکی و حرارتی خوب، فعالیت کاتالیزوری و ویژگی‌های آئروژل‌ها مانند: سطح ویژه بالا، چگالی کم و تخلخل زیاد، ویژگی‌های منحصر به فردی در آئروژل‌های اکسید آهن ایجاد می‌شود که منجر به افزایش کاربرد آن‌ها در زمینه‌های گوناگون می‌گردد [۱۵]. آئروژل‌های اکسید آهن دارای خاصیت مغناطیسی و رسانایی الکتریکی هستند که آن‌ها را برای کاربرد در حوزه زیست پزشکی مناسب می‌سازد [۱۶]. همچنین این مواد در تهیه رنگدانه‌های غیر آلی، مواد مغناطیسی یا مواد اولیه در تولید فریت‌ها (برای سرامیک، آهنرباهای دائمی، رسانه‌های ذخیره سازی دیجیتال، نوارهای مغناطیسی)، کاتالیزورها (هیدروژن‌زدایی اتیل بنزن به استایرن، فیشر-تروپش)، پایه کاتالیست، جاذب‌ها، فوتوکاتالیست‌ها، مواد ضد خوردگی و غیره

(۱) Gash

(۲) Dispersed inorganic sol-gel method

یعنی در فشار بیش از ۵۸ bar استفاده شود. فشار فرآیند اساساً توسط حجم نسبی دی‌اکسید کربن مایع وارد شده از سیلندر به دستگاه خشک کن فوق بحرانی تعیین می‌شود. حجم ورودی دی‌اکسید کربن را می‌توان با دمای اولیه دستگاه کنترل کرد [۲۰]. در این دستگاه انتقال دی‌اکسید کربن مایع از مخزن آن (کپسول) به محفظه حاوی نمونه بدون استفاده از پمپ‌های گران قیمت و تنها با ایجاد اختلاف دما بین محفظه و کپسول انجام می‌شود. این امر، نه تنها کنترل پذیری فرآیند خشک کردن را دو چندان می‌کند بلکه باعث افزایش ایمنی می‌شود. برای ایجاد اختلاف فشار بین سیلندر CO₂ و دستگاه چندین روش وجود دارد، به عنوان مثال: گرم کردن سیلندر CO₂ یکی از روش‌های ایجاد اختلاف فشار جهت افزایش حجم سیال دی‌اکسید کربن ورودی است؛ اما از نظر ایمنی و مصرف انرژی روش مناسبی نیست. بهترین روش سرد کردن دستگاه خشک کن فوق بحرانی است. از این رو یک سیستم گرمایش و سرمایش کاملاً خودکار و با دقت دمایی ۰/۱ درجه سانتیگراد برای دستگاه خشک کن فوق بحرانی طراحی شد. استفاده از این سیستم در کنترل بهتر دمای دستگاه، ایمنی بیشتر، جلوگیری از جمع شدن ژل در دماهای بالا و تولید آئروژل‌های حساس به دما مانند: داروها، بسیار مؤثر است. فشار دستگاه تحت نظارت اپراتور کنترل می‌شود. دستگاه ساخته شده قابلیت عملکرد در محدوده دمایی ۵ °C تا ۹۰ °C و فشاری بیش از ۱۴۰ bar را دارد. در شکل ۱ شماتیکی از دستگاه خشک کن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ساخته شده نشان داده شده است و در جدول ۱ نیز نام، ویژگی‌ها و کاربرد تجهیزات به کار رفته در دستگاه که در شکل ۱ نیز شماره گذاری شده است، آمده است.

در ابتدای فرآیند خشک کردن فوق بحرانی، حلال مایع موجود در منافذ ژل خیس با دی‌اکسید کربن مایع تعویض شد. مرحله تعویض حلال در مدت ۳ روز انجام و در این مدت دی‌اکسید کربن مایع ۳ بار تعویض شد سپس با استفاده از سیستم گرمایش اتوماتیک طراحی شده، دمای دستگاه خشک کن تا ۵۰ °C افزایش یافت. فشار نیز به دنبال افزایش دما به بیش از ۱۱۰ bar رسید. ژل اکسید آهن به مدت ۳ ساعت در شرایط فوق بحرانی نگه داشته شد. سپس با ثابت نگه داشتن دما، فشار درون دستگاه خشک کن فوق بحرانی با سرعت حدود ۱۰ bar/min کاهش یافت. بعد از خنک شدن دستگاه خشک کن، آئروژل اکسید آهن از آن خارج شد. آئروژل و زروژل اکسید آهن تولید شده در دمای ۳۵۰ °C و به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. شکل ۲ تصویری از آئروژل آهن (III) اکسید را قبل از فرآیند کلسینه نشان می‌دهد.

خشک کردن مواد نانوساختار و بررسی عملکرد دستگاه خشک کن فوق بحرانی ساخته شده، ژل‌های اکسید آهن به دوروش خشک کردن در فشار محیط (در دمای ۸۰ °C) و خشک کردن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی خشک شدند.

بخش تجربی

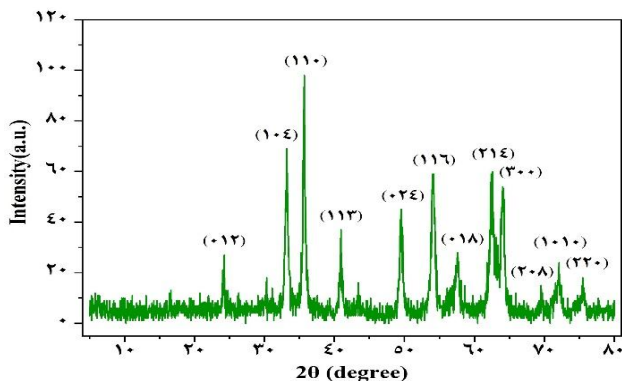
سنتز ژل آهن (III) اکسید

برای سنتز ژل اکسید آهن از پیش ماده آهن (III) نیترات نه آبه (Fe(NO₃)₃.9H₂O)، ۲-پروپانول و پروپیلن اکسید (اپوکسید) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. به منظور سنتز ژل اکسید آهن به روش سل-ژل، ابتدا مقدار ۰/۶۵ g نمک آهن (III) نیترات نه آبه در ۳/۵ ml (۱/۶ mmol) ۲-پروپانول، حل شد و مشاهده شد که پس از انجام واکنش الکل کافت^۱ یک محلول همگن، پایدار، شفاف و نارنجی قرمز ایجاد شد. سپس مقدار ۱/۰ (۱۷ mmol) پروپیلن اکسید به عنوان اپوکسید، به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد. بعد از گذشت حدود ۵ دقیقه ژل یکپارچه و قهوه‌ای رنگی تشکیل شد. به منظور افزایش استحکام و بهبود خواص مکانیکی آئروژل اکسید آهن، ژل خیس به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت [۱۴]. به منظور مقایسه روش‌های خشک کردن مواد نانوساختار، ژل‌های حاصل به دوروش خشک کردن در فشار محیط و خشک کردن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی خشک شدند. در روش خشک کردن در فشار محیط که روش معمول خشک کردن است، ژل اکسید آهن در آون و در دمای ۸۰ °C به مدت یک شب قرار گرفت و زروژل اکسید آهن تولید شد. برای تولید آئروژل اکسید آهن نیز از دستگاه خشک کن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی تولید داخل استفاده شد.

خشک کردن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

برای خشک کردن آئروژل‌ها با روش خشک کردن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، به دستگاه خشک کن فوق بحرانی نیاز است. از این رو یک دستگاه خشک کن فوق بحرانی ساده، سازگار با محیط زیست، کم هزینه و ایمن طراحی و ساخته شد. در فرآیند خشک کردن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی حلال موجود در منافذ ژل با دی‌اکسید کربن مایع تبادل می‌شود و منافذ ژل با دی‌اکسید کربن مایع پر می‌شود. از آنجایی که دی‌اکسید کربن در شرایط محیط به صورت مایع وجود ندارد، برای این که بتوان یک ژل را در دی‌اکسید کربن مایع خیساند، باید از دی‌اکسید کربن در فشاری که می‌تواند به صورت فاز مایع باشد،

(۱) Alcoholysis



شکل ۳ - طیف پراش پرتو ایکس آتروژل آهن (III) اکسید کلسینه شده در دما 350°C و به مدت ۴ ساعت

دستگاه‌های مورد استفاده جهت آنالیز XRD مدل Ultima IV ساخت شرکت ژاپنی Rigaku، آنالیز BET مدل Mini II ساخت شرکت ژاپنی Belsorp و آنالیز FESEM مدل Mira III ساخت شرکت Tescan در جمهوری چک بود. در آنالیز جذب و واجذب نیتروژن برای اندازه‌گیری صحیح سطح ویژه، به حذف مواد جذب شده توسط نمونه‌ها و رطوبت زدایی از آن‌ها نیاز است. از این رو آتروژل و زروژل اکسید آهن در خلأ و به مدت ۳ ساعت و در دمای 200°C گاز زدایی شدند.

نتیجه‌ها و بحث

آنالیز پراش پرتو ایکس

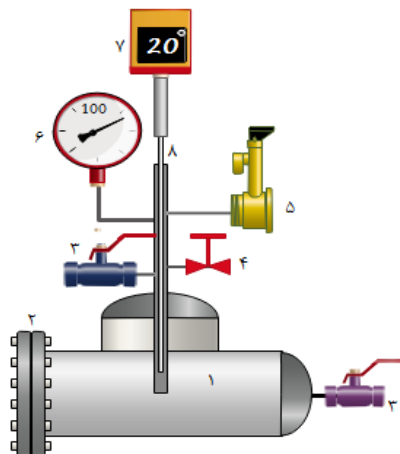
طیف پراش پرتو ایکس آتروژل آهن اکسید کلسینه شده در دمای 350°C در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های مشخص شده با 2θ های $7.1/9$ ، $6.9/6$ ، $6.4/6$ ، $6.2/4$ ، $5.7/5$ ، $5.4/4$ ، $4.9/4$ ، $4.0/8$ ، $3.5/6$ ، $3.3/1$ ، $2.4/1$ و $7.5/4$ درجه به خوبی با کارت استاندارد JCPDS با شماره ۰۶۶۴-۳۳ مطابقت دارد که نشان دهنده ساختار هماتیت خالص است [۲۱]. این پیک‌ها به ترتیب صفحات اتمی (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۱۱۸)، (۲۱۴)، (۳۰۰)، (۰۲۸)، (۱۰۱۰)، (۲۲۰) را نشان می‌دهند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که آتروژل آهن (III) اکسید سنتز شده دارای فاز بلوری و ساختار بلوری هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) خالص است. میانگین اندازه بلورک آتروژل آهن (III) اکسید با استفاده از معادله (۱) که معادله شرر نام دارد، مقدار $9/4\text{ nm}$ محاسبه شد.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در معادله شرر D متوسط اندازه بلورک (بر حسب نانومتر)، λ طول موج پرتو ایکس، K ثابت شرر که به طور معمول برابر 0.9 در نظر گرفته می‌شود، β پهناي قله در نصف ارتفاع بلندترین قله (بر حسب رادیان) و θ زاویه پیک (بر حسب درجه) است [۲۳-۲۴].

جدول ۱ - نام، ویژگی‌ها و کاربرد تجهیزات شماره گذاری شده در شکل ۱

کاربرد	نام و ویژگی‌های تجهیز	۱
محل انجام فرآیند خشک کردن	سهراب (محفظه)، استنلس استیل 316 ، کلاس 3000	۱
درب دستگاه	فلنج اسلیپون، استنلس استیل 304 ، کلاس 300	۲
ورود دی‌اکسید کربن مایع و خروج یخ خشک دی‌اکسید کربن	شیر توپی، استنلس استیل 316 ، 3000 psi	۳
کنترل فشار درون دستگاه به صورت دستی	شیر سوزنی، استنلس استیل 316 ، 3000 psi	۴
کنترل فشار به صورت خودکار (کالیبره شده در فشار 135 bar)	شیر اطمینان، استنلس استیل 316 ، 3000 psi	۵
نمایشگر فشار	گیج فشار (مانومتر)، استنلس استیل 316	۶
نمایشگر دما	کنترلر دما PID	۷
اندازه‌گیری دمای درون دستگاه	سنسور دما	۸



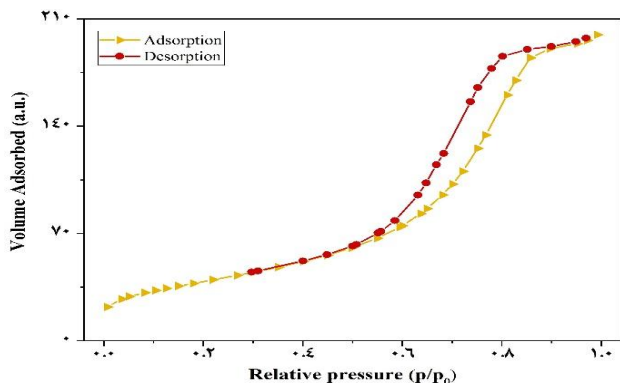
شکل ۱ - شماتیکی از دستگاه خشک کن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی



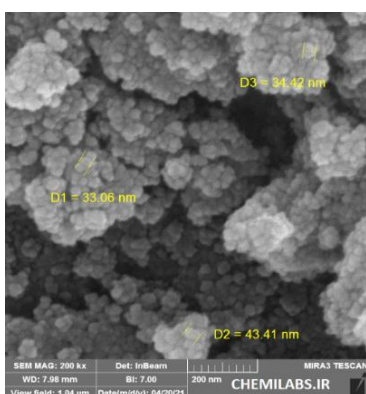
شکل ۲ - تصویری از آتروژل آهن (III) اکسید قبل از کلسینه شدن

آنالیزهای مشخصه‌یابی

مشخصات ساختاری، فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای آهن (III) اکسید تولید شده با استفاده از آنالیزهای مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب نیتروژن (BET&BJH) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۵ - نمودار جذب و واجذب نیتروژن آئروژل آهن (III) اکسید کلسینه شده در دما ۳۵۰ °C و به مدت ۴ ساعت



شکل ۶ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آئروژل آهن (III) اکسید

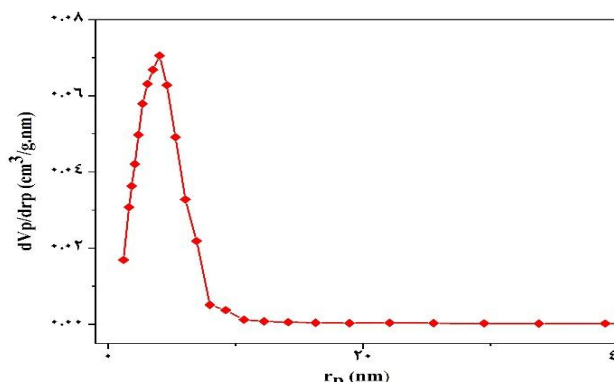
این نوع حلقه پسماند نشان دهنده وجود حفره‌هایی استوانه‌ای شکل در ساختار آئروژل اکسید آهن است.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰۰ برابر برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذره‌های آئروژل آهن (III) اکسید ارائه شده است. با توجه به شکل، آئروژل سنتز شده از نانو ذره‌های کروی شکل، به هم پیوسته و تا حدی ادغام شده تشکیل شده است و اندازه نانو ذره‌ها تقریباً یکنواخت است. با توجه به نتیجه‌های آنالیزهای XRD و FESEM بلورک‌های آئروژل اکسید آهن با میانگین اندازه ۹/۴ nm بر اثر پدیده زیترینگ به یکدیگر می‌پیوندند و نانوذره‌هایی با اندازه‌های مشخص شده در شکل ۶ را تشکیل می‌دهند. در شکل حفره‌هایی با ابعاد گوناگون دیده می‌شود که حفره‌هایی باز هستند. در روش خشک شدن فوق بحرانی به دلیل جریان داشتن سیال فوق بحرانی درون حفره‌ها تا انتهای مراحل خشک شدن، حفره‌های باز زیادی در ساختار باقی می‌ماند که کاربرد آئروژل‌های اکسید فلزی را به عنوان پایه کاتالیست و جاذب افزایش می‌دهد.

جدول ۲ - مشخصات ساختاری آهن (III) اکسید نانوساختار

نمونه	دمای کلسیناسیون (°C)	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	مرجع
آئروژل آهن اکسید	۳۵۰	۱۴۰	۰/۳۲	۸/۹	این پژوهش
زروژل آهن اکسید	۳۵۰	۶۵	۰/۱۸	۱۰/۸	این پژوهش
زروژل آهن اکسید	۴۰۰	۱۳	۰/۱۱	۲۸/۸۱	[۲۵]



شکل ۴ - توزیع اندازه حفره‌های آئروژل آهن (III) اکسید کلسینه شده در دما ۳۵۰ °C و به مدت ۴ ساعت

آنالیز جذب و واجذب نیتروژن

داده‌های حاصل از آنالیز BET و مشخصات ساختاری آئروژل و زروژل آهن (III) اکسید سنتز شده در جدول ۲ آمده است. جهت مقایسه داده‌های به دست آمده، نتیجه‌های آنالیز BET پژوهش دیگری در جدول ۲ ارائه شده است.

همان طور که مشاهده می‌شود آئروژل تولید شده دارای سطح ویژه بالایی (۱۴۰ m²/g) است. نتیجه‌ها نشان داد استفاده از روش خشک کردن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی منجر به حفظ بهتر ساختار متخلخل آهن (III) اکسید می‌شود. شکل ۴ نشان دهنده نمودار توزیع اندازه حفره‌های آئروژل آهن (III) اکسید است که توسط آنالیز BJH به دست آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود بیشترین توزیع اندازه حفره‌های آئروژل اکسید آهن کلسینه شده در دمای ۳۵۰ °C در محدوده ۸ nm متمرکز شده است؛ بنابراین آئروژل سنتز شده دارای ساختار مزوپور با اندازه حفره‌های تقریباً یکنواخت است. شکل ۵ نمودار جذب و واجذب نیتروژن آئروژل آهن (III) اکسید تولید شده را نشان می‌دهد. بر اساس طبقه‌بندی ایوپاک، ایزوترم آئروژل سنتز شده، ایزوترم نوع IV است که نشان دهنده ساختار مزوحفره نمونه است. به علاوه حلقه پسماند ایجاد شده از نوع H1 است.

نتیجه‌گیری

هدف از انجام این پژوهش تولید آهن (III) اکسید نانوساختار با سطح ویژه و تخلخل بالا برای استفاده در زمینه‌های گوناگون پژوهشی و صنعتی بود. در این پژوهش ژل متخلخل آهن (III) اکسید با استفاده از سه ماده شیمیایی نمک آهن (III) نترات نه آبه، ۲-پروپانول (حلال) و پروپیلن اکسید (اپوکسید) و به روش ژل-سل سنتز شد. ژل‌های حاصل به دو روش خشک کردن در فشار محیط (در دمای °C ۸۰) و خشک کردن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی خشک شدند. سپس آئروژل و زروژل تولید شده در دمای °C ۳۵۰ و به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. مشخصات ساختاری و شیمیایی نانوساختارهای آهن (III) اکسید با استفاده از آنالیزهای مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، جذب و واجذب نیتروژن (BET&BJH) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که آئروژل آهن (III) اکسید دارای ساختار مزوپور است و از نانو ذره‌های کروی شکل و به هم پیوسته تشکیل شده است. الگوهای پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که آئروژل به دست آمده هماتیت خالص ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) است. با استفاده از معادله شرر، میانگین اندازه بلورک آئروژل ۹/۴ nm محاسبه شد.

مراجع

- [1] Moral M., Rueda M., Mato R. Martín Á., "View Cell Investigation of Silica Aerogels During Supercritical Drying: Analysis of Size Variation and Mass Transfer Mechanisms", *J. Supercritical Fluids*, **92**: 24-30 (2014).
- [2] Stergar J. Maver1U., "Review of Aerogel-Based Materials in Biomedical Applications", *J. Sol-Gel Sci Technol*, **77**: 738-752 (2016).
- [3] Smirnova I. Gurikov P., "Aerogels in Chemical Engineering : Strategies toward Tailor-Made Aerogels", *J. Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **8**: 307-334 (2018).
- [4] Pierre C. Pajonk M., "Chemistry of Aerogels and Their Applications", *J. Chem. Rev.*, **102**: 4243-4266 (2002).
- [5] Ganesan K., Budtova T., Ratke L., Gurikov P., Baudron V., Preibisch I., Niemeyer P., Smirnova I. Milow B., "Review on the Production of Polysaccharide Aerogel Particles", *J. Materials*, **11**: 21-44 (2018).
- [6] Ziegler C., Wolf A., Liu W., Herrmann K., Gaponik N., Eychmglger A., "Modern Inorganic Aerogels", *J. Angew.Chem. Int. Ed.*, **56**: 13200-13221 (2017).
- [7] Kawagishi K., Saito H., Furukawa H. Horie K., "Superior Nanoporous Polyimides via Supercritical CO₂ Drying of Jungle-Gym-Type Polyimide Gels", *J. of Macromol Rapid Commun*, **28**: 96-100 (2007).
- [8] Pierre C., "History of Aerogels", *J. Materials and Technologies*, Springer. New York, NY, 3-18, (2011).
- [9] Barrios B., Calderon J., "Aerogel Composites : A Review" *J. Polymers*, **11**: 726 (2019).

آئروژل تولید شده دارای سطح ویژه $140 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفره‌ها $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ و میانگین قطر حفره‌ها $8/9 \text{ nm}$ است. زروژل تولید شده نیز دارای سطح ویژه $65 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم حفره‌ها $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ و میانگین قطر حفره‌ها $10/8 \text{ nm}$ است؛ بنابراین نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز BET تأیید می‌کند که خشک کردن اکسید آهن نانوساختار با استفاده از دستگاه خشک کن دی‌اکسید کربن فوق بحرانی ساخته شده، منجر به حفظ بهتر ساختار متخلخل آن می‌گردد. دستگاه خشک کن فوق بحرانی ساخته شده قابلیت عملکرد در محدوده دمایی °C ۵ تا °C ۹۰ و فشار بیش از ۱۴۰ bar را دارد. همچنین سیستم گرمایش و سرمایش خودکار دستگاه خشک کن با دقت دمایی °C ۰/۱ عمل می‌کند. از آئروژل اکسید آهن سنتز شده در این پژوهش می‌توان به عنوان فتوکاتالیست یا جاذب در حذف آلاینده‌های آلی موجود در پساب صنایع گوناگون مانند نساجی، داروسازی، پالایش نفت و پتروشیمی یا به عنوان کاتالیست در فرآیندهای گوناگون از جمله تولید مونواستایرن از اتیل بنزن و سنتز فیشر-تروپیش استفاده نمود.

تاریخ دریافت: ۱۷ / ۰۵ / ۱۴۰۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۵ / ۰۹ / ۱۴۰۰

- [10] Mißfeldt F., Gurikov P., Lo-lsberg W., Weinrich D., Lied F., Fricke M., Smirnova I., "Continuous Supercritical Drying of Aerogel Particles: Proof of Concept", *J. Ind. Eng. Chem. Res*, **59**: 11284-11295 (2020).
- [11] González A., Camino-Reya C., Alnaiefb M., Zetzla C. Smirnovaa I., "Supercritical Drying of Aerogels Using CO₂: Effect of Extraction Time on the End Material Textural Properties", *J. Supercritical Fluids*, **66**: 297-30617 (2012).
- [12] Sui R. Charpentier P., "Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol-Gel Chemistry in Supercritical Fluids", *J. Chem. Rev*, **112**: 3057-3082 (2012).
- [13] Gash A., Tillotson T., Satcher J., John J. Poco F., "Use of Epoxides in the Sol-Gel Synthesis of Porous Iron (III) Oxide Monoliths from Fe (III) Salts", *J. Chem. Mater*, **13**: 999-1007 (2001).
- [14] Gash E., Satcher H., Simpson L. "Strong Akaganeite Aerogel Monoliths Using Epoxides: Synthesis and Characterization", *J. Chem. Mater*, **15**: 3268-3275 (2003).
- [15] Kido Y., Nakanishi K., Miyasaka A., Kanamori K., "Synthesis of Monolithic Hierarchically Porous Iron-Based Xerogels from Iron (III) Salts via an Epoxide-Mediated Sol-Gel Process," *J. Chem. Mater*, **24**: 2071-2077 (2012).
- [16] Durãesa L., Moutinho A. Seabra J., "Characterization of Iron (III) Oxide/Hydroxide Nanostructured Materials Produced by Sol-Gel Technology Based on the Fe(NO₃)₃·9H₂O-C₂H₅OH-CH₃CHCH₂O System" *J. Materials Chemistry and Physics*, **130**: 548-560 (2011).
- [17] Cornell R. M., Schwertmann U., "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", *Wiley-VCH, Weinheim*, (2003).
- [18] Zboril R., Mashlan M., Petridis D., "Iron (III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications" *J. Chem. Mater*, **14**: 969-982 (2002).
- [19] Tillotson T. M., Gash A. E., Simpson R. L., Hrubesh L. W., Satcher Jr J. H., Poco J. F., "Nanostructured Energetic Materials Using Sol-Gel Methodologies", *J. Non-Cryst. Solids*, **285**: 338-345 (2001).
- [20] Bommel J. Haan B., "Drying of Silica Gels with Supercritical Carbon Dioxide", *J. Materials Science*, **29**: 943-948 (1994).
- [21] Babaei E., Bazyari A., "Effects of drying conditions on physicochemical properties of epoxide sol-gel derived α -Fe₂O₃ and NiO: A comparison between xerogels and aerogels", *J. Ceramics International*, **48**: 33340-33349 (2022).
- [22] Kazemi H., Shahhosseini S., Bazyari A., Amiri M., "A study on the effects of textural properties of γ -Al₂O₃ support on CO₂ capture capacity of Na₂CO₃", *J. Process Safety and Environmental Protection*, **138**: 176-185 (2020).
- [23] Arvaneh R., Fard A. A., Bazyari A., Alavi S. M., Abnavi F. J., "Effects of Ce, La, Cu, and Fe promoters on Ni/MgAl₂O₄ catalysts in steam reforming of propane", *J. Korean Journal of Chemical Engineering*, **36**: 1033-1041 (2019).
- [24] Azizzadeh Fard, A., Bazyari, A., Alavi, S. M., Aghamiri, A. R., "The effects of cobalt and cerium promoters on hydrogen production performance of alumina-supported nickel catalysts in propane steam reforming", *J. Chemical Technology & Biotechnology*, **95**: 3241-3251 (2020).
- [25] Tomić Z., Marija M., Vuksanović, Veljović Đ., Đokić V. Aleksandar D., "Photocatalytic Degradation of Bisphenol with α -Fe₂O₃ Fibers and Particles", *J. Science of Sintering*, **51**: 265-276 (2019).