

نانوکامپوزیت‌های Cu-Cr-O و Cu-Cr-O.Zn-Cr-O: تولید و بررسی اثر پارامترهای گوناگون بر روی ترکیب، ریخت شناسی و دانه بندی آنها

مسلم ستوده خواه⁺*

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

احمد زارع، مریم توتونچی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

چکیده: در این پژوهش، تولید نانوکامپوزیت‌های Cu-Cr-O و Cu-Cr-O.Zn-Cr-O به روش هم‌رسوبی و به دنبال آن کلسینه کردن ماده پیش‌ساز در pH=9 انجام شد. تأثیر موادی مانند نمک‌های آلومینیوم نیترات و روی نیترات، فعال‌کننده‌های سطحی PEG-400 و PEG-600 و شرایط گوناگون کلسینه کردن ماده پیش‌ساز بر ساختار بلوری، ترکیب و ریخت شناسی نانوکامپوزیت بررسی شد. نانوکامپوزیت‌های تولید شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو X (EDX) شناسایی شدند. طبق نتیجه‌های به دست آمده، زمانی که نمک‌های استفاده شده مس (II) نیترات و آمونیوم دی کرومات بدون فعال‌کننده سطحی باشد، ترکیب نانوکامپوزیت شامل ترکیب‌های CuO و اسپینل Cu₂Cr₂O₄ خواهد بود. در حالی که در حضور فعال‌کننده‌های سطحی PEG-400 و PEG-600 افزون بر Cu₂Cr₂O₄ و CuO، مقدار بسیار اندکی Cu₂Cr₂O₄ نیز در ساختار دیده می‌شود. حضور این ماده می‌تواند به دلیل کاهش تعداد کمی از کاتیون‌های Cu²⁺ به Cu⁺ در اسپینل، با حضور مقدار اندکی از فعال‌کننده سطحی باقی مانده در هنگام سنتز ماده پیش‌ساز باشد. افزوده شدن نمک روی (II) نیترات، باعث افزوده شدن اسپینل ZnCr₂O₄ به اسپینل CuCr₂O₄ و حذف CuO از نانوکامپوزیت می‌شود. در حالی که افزودن نمک آلومینیوم نیترات به مواد اولیه نخستین، باعث ورود Al₂O₃ به ساختار نانوکامپوزیت در کنار CuCr₂O₄ و CuO می‌شود. ساختار اسپینلی CuAl₂O₄ در این جا تشکیل نمی‌شود چون اسپینل CuCr₂O₄ طبق نظریه میدان بلور از اسپینل CuAl₂O₄ (که دارای یون‌های d⁰ Al³⁺ است) پایدارتر است. نتیجه‌های SEM مشخص کرد که شرایط گوناگون کلسیناسیون ماده‌ی پیش‌ساز و فعال‌کننده سطحی بر روی ریخت‌شناسی و دانه‌بندی و اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت تأثیرگذار است. بهترین نانوکامپوزیت از نظر یکنواختی اندازه ذره‌ها و ریز بودن، نمونه‌ای است که مواد اولیه شامل Zn(NO₃)₂·9H₂O، Cu(NO₃)₂·3H₂O و (NH₄)₂Cr₂O₇ است و ماده پیش‌ساز دو ساعت در دمای ۴۰۰°C و دو ساعت در دمای ۶۰۰°C کلسینه می‌شود. ترکیب ذره‌ها در این جا شامل دو اسپینل CuCr₂O₄ و ZnCr₂O₄ و ریخت‌شناسی ذره‌ها شامل نانو صفحه‌های کوچکی با ضخامت در حدود ۱۵ نانومتر است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت؛ هم‌رسوبی؛ فعال‌کننده سطحی؛ شرایط کلسیناسیون.

KEYWORDS: Calcination conditions; Co-precipitation; Surfactant; Nano-composite.

⁺ E-mail: setoodehkhah@kashanu.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

مقدمه

امروزه تولید نانو کامپوزیت‌های نیم‌هادی اسپینلی با فرمول عمومی AB_2O_4 که A و B به ترتیب کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی هستند به دلیل کاربردهای گسترده‌ای که دارند اهمیت زیادی یافته است [۴-۱]. در بین این اسپینل‌ها، وقتی B فلز کروم باشد اسپینل، کرومیت فلزی خواهد بود. زمانی که نمکی از مس (II) مانند مس (II) نیترات و نمکی از کروم (VI) مانند آمونیوم دی کرومات در محیط قلیایی ترکیب شوند، مس کرومات قلیایی تهیه می‌شود که از کلسیناسیون این ماده پیش‌ساز، نانو کامپوزیتی شامل $CuCr_2O_4$ و CuO به دست می‌آید. کرومیت‌های فلزی و به ویژه نانو کامپوزیت‌های $Cu-Cr-O$ به دلیل کاربردهای تجاری گسترده‌ای که به عنوان کاتالیزگر دارند جایگاه ویژه‌ای به عنوان مواد کاربردی چند منظوره در بین مواد معدنی یافته‌اند. کاربردهای کاتالیستی این مواد شامل موردی‌هایی مانند تجزیه مواد آلی، هیدروژن‌دار کردن و هیدروژن زدایی الکل‌ها، تولید فوتوکاتالیستی H_2 ، استفاده به عنوان مواد ضد باکتری، استفاده برای کنترل آلودگی هوا مانند پاک‌سازی هوا از دود آگزوز اتوموبیل‌ها، و غیره می‌باشد [۱۶-۵]. ولی کاربرد گسترده‌ای که این مواد را از گذشته تا به امروز در صنایع دفاعی دارای کاربرد ویژه کرده است، کاربرد این مواد به عنوان اصلاح کننده برای سوخت جامد موشک‌ها و سفینه‌های فضایی است [۲۲-۱۷]. از این رو تولید این مواد و پژوهش در زمینه مواردی که می‌تواند بر روی ترکیب و ریخت‌شناسی این مواد اثرگذار باشد دارای اهمیت است. نانو کامپوزیت‌های کرومیت مس ($CuCr_2O_4.CuO$) به روش‌های گوناگونی مانند هم‌رسوبی و سپس کلسیناسیون ماده پیش‌ساز، سل - ژل و هیدروترمال تولید می‌شوند [۲۵-۲۳]. از برتری‌های روش هم‌رسوبی و سپس کلسیناسیون ماده پیش‌ساز، آسان بودن و کم‌هزینه بودن آن است که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است.

هدف از انجام این پژوهش این است که در کنار نمک‌هایی که منبع تولید نانو کامپوزیت $CuCr_2O_4.CuO$ هستند، تأثیر نمک‌های فلزی دیگری مانند $Al(NO_3)_3$ و $Zn(NO_3)_2$ بر روی ساختار و دانه بندی و ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت بررسی شود. افزون بر این پژوهش شود که اثر دما و شرایط مختلف کلسیناسیون و دو فعال کننده سطحی پلیمری بر روی ترکیب و دانه بندی نانو کامپوزیت چیست.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

همه مواد استفاده شده شامل مس (II) نیترات سه آبه $(Cu(NO_3)_2.3H_2O)$ ، روی (II) نیترات $(Zn(NO_3)_2)$ ، آلومینیوم نیترات نه آبه $(Al(NO_3)_3.9H_2O)$ ، آمونیوم دی کرومات $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ، آمونیاک ۲۵٪ و پلی اتیلن گلیکول با جرم مولی ۶۰۰ گرم بر مول (PEG-600) و پلی اتیلن گلیکول با جرم مولی ۴۰۰ گرم بر مول (PEG-400) از شرکت مرک (Merck) خریداری شدند. همه مواد شیمیایی به کار برده شده دارای خلوص بالا بوده و بدون خالص‌سازی بیش‌تر مصرف شدند.

دستگاه‌های مورد استفاده

الگوهای پراش پرتو ایکس، با دستگاه Phillips Xpert X-ray powder diffractometer با منبع تابش تک‌رنگ CuK_{α} SEM با میکروسکوپ الکترونی Vega مجهز به دستگاه اسکن EDX ساخت شرکت Tescan کشور چک انجام شد.

تولید نمونه‌ها

یک محلول آبی از حل کردن ۱/۵ میلی‌مول (۰/۳۶ گرم) مس (II) نیترات سه آبه $(Cu(NO_3)_2.3H_2O)$ در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد، سپس یک محلول آبی از حل کردن ۱/۵ میلی‌مول (۰/۳۸ گرم) آمونیوم دی کرومات $(NH_4)_2Cr_2O_7$ در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و توسط آمونیاک بازی شد (نسبت مولی مس/کروم برابر با ۰/۵ است). در مرحله بعد محلول بازی قطره قطره و به آرامی به محلول اول افزوده شد. در تمام مدت افزودن محلول، pH محلول به وسیله آمونیاک در ۹ ثابت نگه داشته شد. رسوب قهوه‌ای مایل به قرمز تشکیل شده در نتیجه‌ی افزودن دو محلول به یکدیگر، کرومات بازی مس $(Cu(OH)_2.NH_4CrO_4)$ است که توسط کاغذ صافی صاف شده و سه مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شده، و به مدت شش ساعت در دمای $110^{\circ}C$ در آن خشک می‌شود. این ماده پیش‌ساز به منظور پژوهش در مورد شرایط گوناگون کلسیناسیون بر روی نمونه، در دو شرایط کلسیناسیون متفاوت کلسینه شد: نمونه اول ۲ ساعت در $400^{\circ}C$ و سپس بی‌درنگ ۲ ساعت $600^{\circ}C$ و نمونه دوم ۴ ساعت در دمای $600^{\circ}C$ (N_2 و N_1).

جدول ۱- شرایط گوناگون تولید نانوکامپوزیت‌ها.

شرایط کلسینه	واکنش دهنده‌ها	نانو ذره‌ها
۲ ساعت در ۴۰۰ °C و ۲ ساعت ۶۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	N_1
۴ ساعت در دمای ۶۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	N_2
۲ ساعت در ۴۰۰ °C و ۲ ساعت ۶۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	N_3
۴ ساعت در دمای ۶۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	N_4
۲ ساعت در ۴۰۰ °C و ۲ ساعت ۶۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	N_5
۴ ساعت در دمای ۶۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	N_6
۴ ساعت در دمای ۷۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	N_7
۴ ساعت در دمای ۸۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	N_8
۴ ساعت در دمای ۶۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$^1\text{N}_9$
۴ ساعت در دمای ۶۰۰ °C	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$^2\text{N}_{10}$

۲- تولید در حضور ماده فعال سطحی PEG-600

۱- تولید در حضور ماده فال سطحی PEG-400

در $2\theta = 37/8$ دیده می‌شود، شدیدترین پیک اختصاصی ترکیب CuO می‌باشد. در ترکیب نمونه تنها بلورهای CuCr_2O_4 با فاز بلوری مکعبی (متناسب با مرجع با شماره کارت ۰۵۰۹-۰۲۶) و CuO با فاز بلوری مونوکلینیک (متناسب با مرجع با شماره کارت ۱۰۲۱-۷۴) تشکیل شده‌اند و پیک اضافی دیگری شامل سایر اکسیدهای کروم مانند CrO_3 یا Cr_2O_3 در این دمای کلسیناسیون نمونه، در الگوی XRD دیده نمی‌شود. با توجه به شدت نه چندان زیاد پیک اختصاصی CuO می‌توان تشخیص داد که قسمت عمده نانوکامپوزیت از اسپینل CuCr_2O_4 تشکیل شده است. پیک‌ها نسبتاً پهن هستند که نشان دهنده‌ی اندازه کوچک بلورها می‌باشد. با توجه به الگوی XRD می‌توان تشخیص داد که نمونه N_2 ساختار بلوری اندکی بهتری دارد. اما در هر دو نمونه ساختار بلوری ترکیب‌ها به خوبی شکل گرفته است. به این ترتیب می‌توان گفت که این دو شرایط کلسینه متفاوت تأثیر زیادی بر روی ترکیب نمونه‌ها نمی‌گذارد.

شکل ۲ الگوی XRD نمونه‌های N_3 و N_4 را نشان می‌دهد. به منظور پژوهش در مورد تأثیر نمک $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ بر ترکیب نانوکامپوزیت Cu-Cr-O از این نمک که منبع یون Zn^{2+} استفاده شد. الگوی XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که در حضور این نمک نانوکامپوزیت از بلورهای ZnCr_2O_4 با فاز بلوری مکعبی (متناسب با مرجع با شماره کارت ۱۱۰۷-۲۲) در کنار بلورهای CuCr_2O_4 با فاز بلوری مکعبی (متناسب با مرجع با شماره کارت ۰۵۰۹-۲۶) تشکیل شده است. از روی پیک‌های نمونه می‌توان تشخیص داد که پیک بالاترین شدت مربوط به CuO که در نمونه‌های N_1 و N_2 در $2\theta = 37/7$ دیده شد در نمونه‌های N_3 و N_4 تقریباً از بین رفته است.

نمونه‌های N_3 ، N_4 ، N_5 و N_6 همانند با شرایط بالا تولید شد با این تفاوت که در دو نمونه اول محلول آبی شامل ۰/۵ میلی‌مول (۰/۱۹ گرم) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ و ۱ میلی‌مول (۰/۲۴ گرم) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ است و دو نمونه دوم شامل ۰/۵ میلی‌مول (۰/۱۹ گرم) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و ۱ میلی‌مول (۰/۲۴ گرم) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ می‌باشد.

نمونه‌های N_7 و N_8 همانند با نمونه N_1 و N_2 تولید شدند با این تفاوت که ماده پیش ساز در دمای ۷۰۰ °C و ۸۰۰ °C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

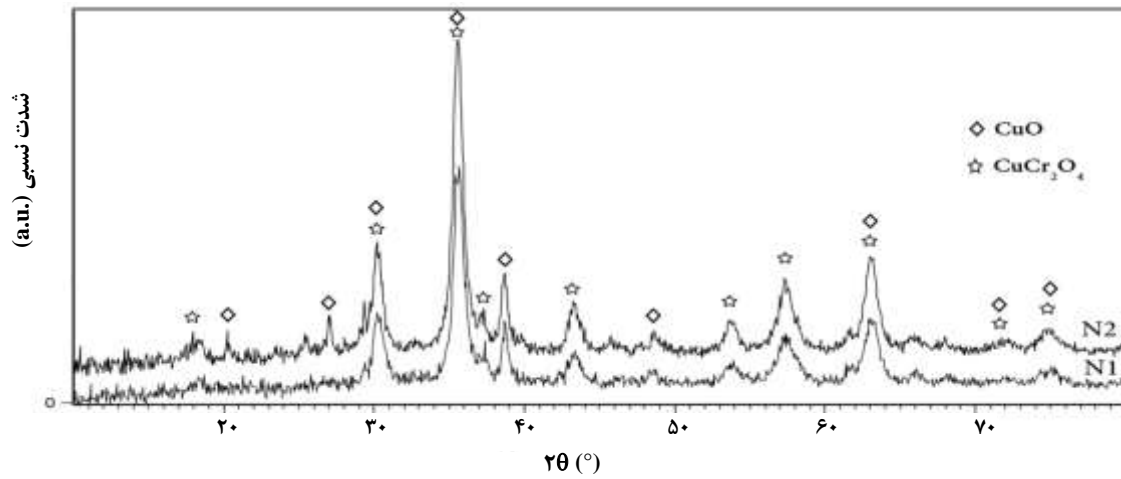
نمونه‌های N_9 و N_{10} مشابه با دو نمونه اول و در حضور ماده فعال سطحی PEG-400 و PEG-600 به نسبت مولی ۰/۳ نسبت به نمک مس (II) تولید شدند و ماده پیش ساز به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰۰ °C کلسینه شد. شرایط تولید نمونه‌ها به طور خلاصه در جدول ۱ نشان داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

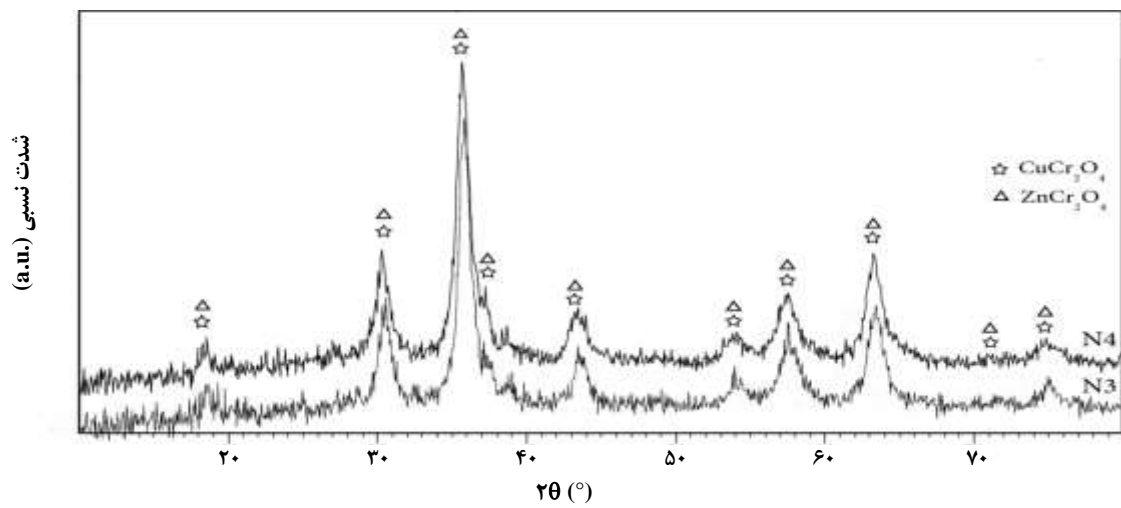
شناسایی نانوذره‌های مس کرومیت با الگوی XRD

ساختار بلوری و ترکیب نمونه‌ها با روش پراش پرتو ایکس شناسایی شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های N_1 و N_2 را نشان می‌دهد.

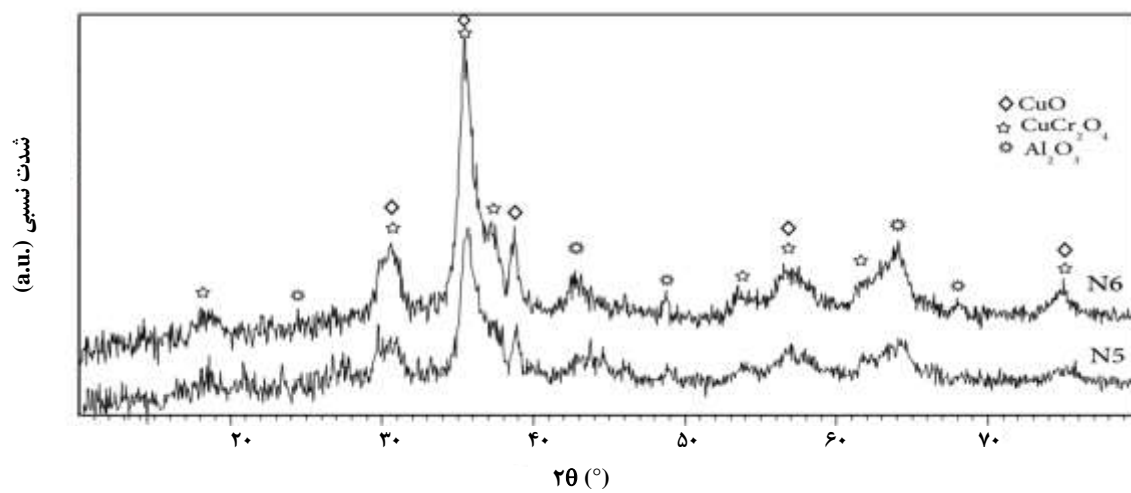
الگوی XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که در هر دو نمونه پیک اصلی در $2\theta = 35/1$ دیده می‌شود که مربوط به انعکاس در صفحه [۳۱۱] است و نشان دهنده تشکیل ترکیب اسپینل CuCr_2O_4 است و پیکی که



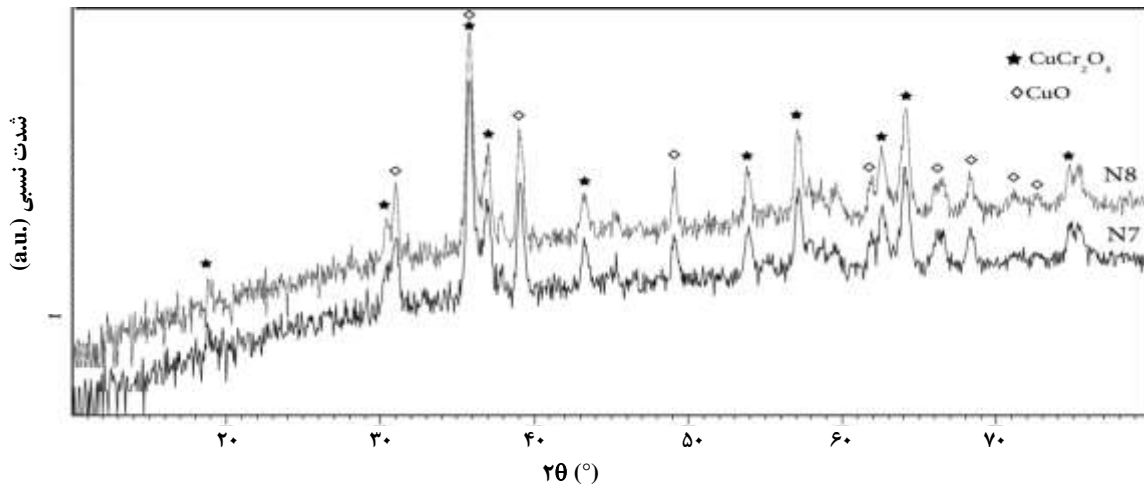
شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های N1 و N2



شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌های N3 و N4



شکل ۳- الگوی XRD نمونه‌های N5 و N6



شکل ۴- الگوی XRD نمونه‌های N7 و N8

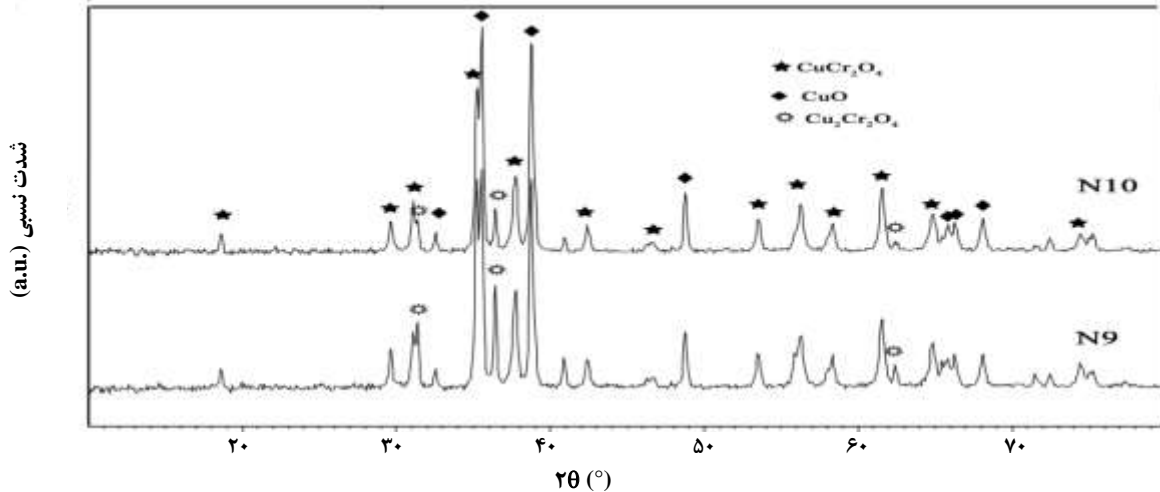
دو نمونه N7 و N8 از ترکیبات CuCr_2O_4 (متناسب هستند با مرجع با شماره کارت ۲۶-۰۵۰۹) و CuO (متناسب هستند با مرجع با شماره کارت (۱۲۶۸-۸۰) تشکیل شده‌اند. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است وقتی که دمای کلسیناسیون به 700°C و 800°C افزایش می‌یابد، ساختار بلوری نمونه‌ها بهبود می‌یابد و پیک‌ها تیزتر شده و تعداد آن‌ها افزایش می‌یابد. افزون بر این با بالا رفتن دمای کلسیناسیون ماده پیش‌ساز، از روی شدت پیک $2\theta=38/7$ که مربوط به CuO می‌باشد، می‌توان تشخیص داد که بر مقدار ترکیب CuO در نانوکامپوزیت افزوده می‌شود. همان‌گونه که شکل ۳ نشان می‌دهد پیک‌های XRD در این نمونه‌ها به طور کامل باریک است که نشان دهنده اندازه بزرگ بلور در این نمونه‌ها می‌باشد. الگوهای XRD نمونه‌های N9 و N10 در شکل ۵ نشان داده شده است.

هر دو نمونه در حضور ماده فعال سطحی PEG-400 و PEG600 و کلسیناسیون در دمای 600°C تولید شده‌اند. دو نمونه به طور عمده از ترکیب‌های CuCr_2O_4 (متناسب با مرجع با شماره کارت ۳۴-۰۴۲۴) و CuO (متناسب با مرجع با شماره کارت ۸۰-۱۹۱۶) تشکیل شده‌اند. از روی شدت بالای پیک $2\theta=38/7$ می‌توان تشخیص داد که حضور ماده فعال سطحی باعث افزایش چشمگیر CuO در نانوکامپوزیت می‌شود. یعنی در حضور ماده فعال سطحی که یون‌ها را دوره می‌کند، رسیدن یون‌ها به یکدیگر برای تشکیل اسپینل CuCr_2O_4 نسبت به CuO سخت‌تر شده است و بنابراین نسبت مقدار CuO به اسپینل CuCr_2O_4 در نانوکامپوزیت بالاتر رفته است. در هر دو نمونه مقدار اندکی از $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (متناسب با مرجع با شماره کارت ۰۵-۰۶۶۸) می‌شود، که برآمده از واکنش بین CuO و CuCr_2O_4 در دمای 800°C و بالاتر است [۱۷].

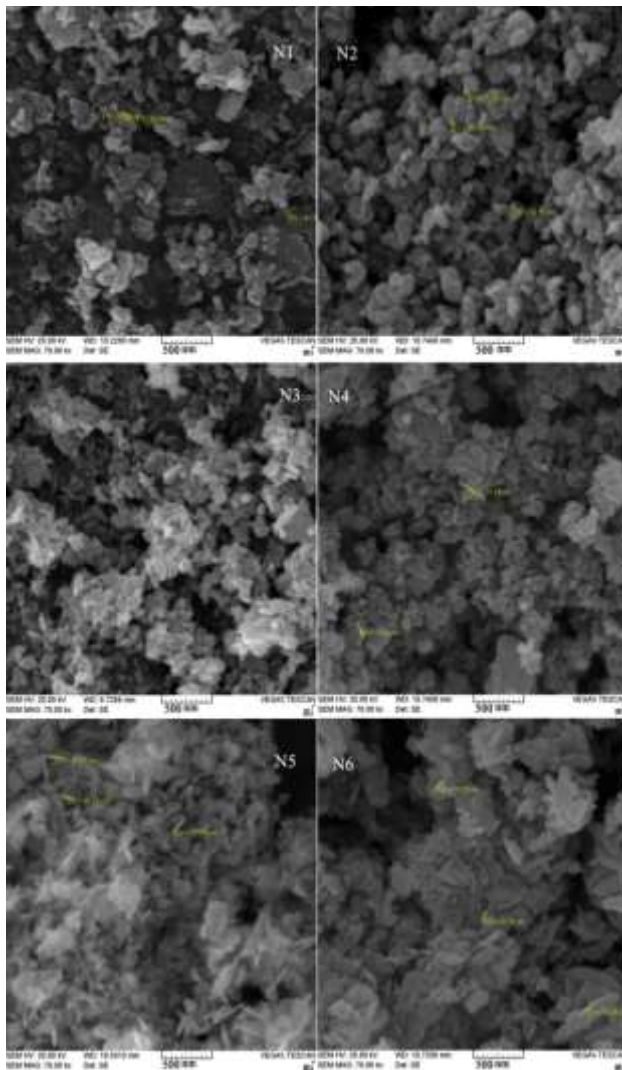
یعنی در حضور نمک $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در ماده اولیه، ساختار نانوکامپوزیت شامل اسپینل‌های CuCr_2O_4 و ZnCr_2O_4 بدون حضور CuO خواهد بود. الگوی XRD نمونه‌های N5 و N6 در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌گونه که الگوی XRD نشان می‌دهد، در حضور یون Al^{3+} در کنار یون‌های Cu^{2+} و Cr^{3+} در محلول، ساختار نانوکامپوزیت از CuCr_2O_4 (متناسب با مرجع با شماره کارت ۲۶-۰۵۰۹)، CuO (متناسب با مرجع با شماره کارت ۴۸-۱۵۸۴) و Al_2O_3 با فاز بلوری هگزاگونال (متناسب با مرجع با شماره کارت ۲۶-۰۰۳۱) تشکیل شده است. با استفاده از نمک $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در کنار نمک‌های $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، Al_2O_3 وارد ساختار نانو کامپوزیت می‌شود. Al^{3+} در این‌جا قادر به تشکیل اسپینل CuAl_2O_4 نیست، یعنی یون Al^{3+} نمی‌تواند همانند یون Cr^{3+} اسپینل CuAl_2O_4 تشکیل دهد. دلیل این امر را می‌توان به پایداری کمتر اسپینل CuAl_2O_4 نسبت به CuCr_2O_4 نسبت داد. زیرا انرژی پایداری میدان بلور برای یون Al^{3+} (d^0) صفر است در حالی که برای یون Cr^{3+} (d^3) مقدار $12Dq$ است. بنابراین اسپینل CuCr_2O_4 آنقدر پایدارتر از CuAl_2O_4 هست که در حضور یون Al^{3+} اسپینل CuAl_2O_4 تشکیل نشود. از سوی دیگر الگوی XRD نشان می‌دهد در این‌جا ساختار بلوری نانوکامپوزیت به خوبی نمونه‌های پیش شکل نگرفته است به ویژه در نمونه N5.

اسپینل CuAl_2O_4 به روش‌های دیگر و در غیاب یون Cr^{3+} و در حضور یون Cu^{2+} و Al^{3+} یا از واکنش Al_2O_3 و CuO در دماهای بالا تولید شده است [۲۹-۲۶]. الگوی XRD نمونه‌های N7 و N8 در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۵- الگوی XRD نمونه‌های N9 و N10



شکل ۶- تصاویر SEM نمونه‌های N1-N6.

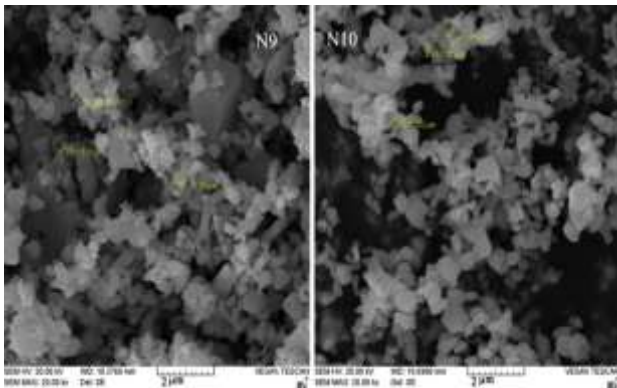
اما دمای کلسیناسیون ماده پیش‌ساز در این جا 600°C است؛ شاید بتوان حضور $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ را در این جا ناشی از کاهش تعداد کمی از کاتیون‌های Cu^{2+} به Cu^+ در ساختار اسپینل در حضور مقدار اندکی از ماده فعال سطحی باقی مانده (که دارای گروه‌های OH^- هستند) در ماده پیش‌ساز دانست.

افزون بر این در این جا تعداد پیک‌ها نسبت به قبل بیش‌تر شده است و پیک‌ها تیزتر شده‌اند؛ علت تعدد پیک‌ها و تیزتر شدن آن‌ها، حضور سورفکتانت‌های پلیمری آب‌دوست است که یون‌های مثبت و منفی را دوره می‌کند و سرعت رسیدن یون‌ها به یکدیگر را کاهش داده و باعث رشد بلور می‌شود و با رشد بلور پهنای پیک در نصف ارتفاع برای پیک‌های XRD کاهش یافته و پیک‌ها تیزتر می‌شوند.

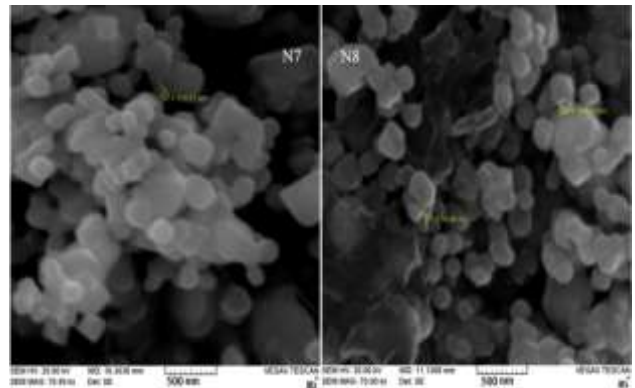
بررسی تصاویر SEM نانوذره‌ها

دانه‌بندی و ریخت‌شناسی نمونه‌های تولید شده از طریق تصاویر SEM مورد پژوهش قرار گرفت.

شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های N_1 - N_6 را نشان می‌دهد. نمونه N_1 تقریباً به صورت نانو تیغه‌هایی درآمده است که اندازه‌های بین $45-30$ نانومتر دارند. در مقایسه بین N_1 و N_2 که در شرایط گوناگون کلسینه شده‌اند، یکنواختی دانه بندی ذره‌ها در N_2 به طور کامل بهبود یافته است و اندازه ذرات ریزتر شده است. اندازه ذره‌ها در این جا بین $30-20$ نانومتر است. بهبودی دانه بندی و یکنواختی ذره‌ها در نمونه‌های N_3 نسبت به N_4 و N_5 نسبت به N_6 نیز دیده می‌شود. ریخت‌شناسی نمونه‌های N_3 - N_6 مشابه N_1 و N_2 به صورت نانو تیغه‌هایی است که البته اندازه نسبت به پیش ریزتر شده است و یکنواختی ذره‌ها بهتر شده است.



شکل ۸ - تصاویرهای SEM نمونه‌های N9 و N10.



شکل ۷ - تصاویرهای SEM نمونه‌های N7 و N8.

اندازه بلور ذره‌های تولید شده در حضور ماده فعال سطحی، بزرگ‌تر از نمونه‌های بدون ماده فعال سطحی است. افزودن برای این، به دلیل اثر ماده فعال سطحی تجمع یافتگی ذره‌ها نسبت به زمانی که ماده پیش‌ساز در همین دما کلسینه می‌شود، به طور کامل کاهش یافته است. در این جا ریخت‌شناسی ذره‌های ترکیبی است از ذره‌های کروی و ذره‌های مکعبی. در مقایسه بین PEG-400 و PEG-600 اندازه ذره‌ها به یکدیگر شبیه است. از روی تصاویرهای SEM چنین به نظر می‌رسد که تک پخش بودن نمونه در حضور ماده فعال سطحی PEG-600 اندکی بیش‌تر از PEG-400 است.

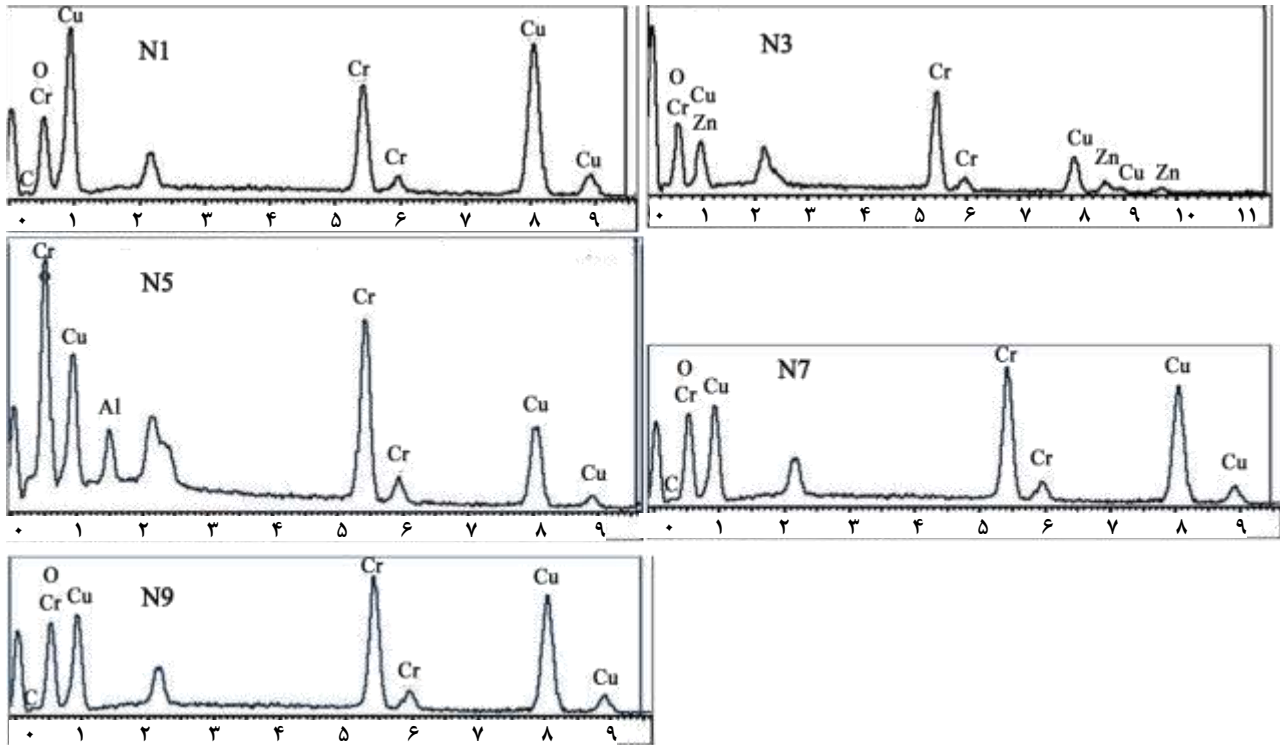
بررسی آنالیزهای EDX

به منظور آگاهی یافتن از عنصرهای موجود در نمونه‌های تولید شده، از نمونه‌ها طیف EDX گرفته شد. هر چند طیف‌سنجی EDX یک روش نیمه کمی است و مقدار عنصرهای موجود در نمونه را با دقت بالا و دقیقاً مطابق با انتظار و مقدار ماده اولیه نشان نمی‌دهد اما می‌توان با این طیف‌سنجی نوع عنصرهای حاضر در نمونه را مشخص کرد. شکل ۹ طیف‌های EDX نمونه‌های تولید شده را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۹ نشان داده شده است در نمونه‌ی N3 که با حضور نمک $Zn(NO_3)_2$ تولید شده است، در طیف EDX فلز Zn دیده می‌شود. حضور فلز Zn، فاز بلوری $ZnCr_2O_4$ را اثبات می‌کند هر چند پیک‌های طیف XRD دو اسپینل $CuCr_2O_4$ و $ZnCr_2O_4$ با یکدیگر به طور کامل همپوشانی دارند. در نمونه N5 که از نمک $Al(NO_3)_3$ استفاده شده است حضور فلز Al نمایان است. در سایر نمونه‌ها نیز پیک‌های به دست آمده مطابق با عنصرهای قابل انتظار است.

در بین نمونه‌های تولید شده‌ی حاضر، یکنواختی ذره‌ها در N4 از همه بهتر است و همین نمونه دارای ریزترین اندازه ذره‌ها در حدود ۱۵ نانومتر نیز هست. بنابراین تصاویرهای SEM ثابت می‌کند که کلسیناسیون ماده پیش‌ساز ۲ ساعت در دمای $400^\circ C$ و دو ساعت در دمای $600^\circ C$ هم از نظر ریخت‌شناسی و هم از نظر ریزی ذره‌ها نتیجه‌های بهتری نسبت به کلسیناسیون ۴ ساعت در دمای $600^\circ C$ خواهد داشت. از سوی دیگر در همه نانوذره‌ها به دلیل اندازه ریز، تجمع یافتگی در ذره‌ها دیده می‌شود. همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد، با افزایش دمای کلسیناسیون ماده پیش‌ساز به $700^\circ C$ و $800^\circ C$ در نمونه‌های N7 و N8 بلورینگی ذره‌ها به طور کامل بهبود یافته است و تجمع یافتگی ذره‌ها کاهش یافته است اما در مقابل اندازه ذره‌ها بزرگ‌تر شده است. ریخت‌شناسی ذرات در هر دو نمونه (در نمونه N7 به طور مشخص - تر) به صورت ترکیبی از ذره‌های کروی و مکعبی در آمده است و یکنواختی و دانه بندی ذرات در نمونه N7 اندکی بهتر از نمونه N8 است. اندازه ذرات در دو نمونه به تقریب بین ۷۵ تا حدود ۱۵۰ نانومتر است.

برای پژوهش در مورد اثر فعال سطحی به تولید نانو کامپوزیت Cu-Cr-O از دو ماده فعال سطحی PEG-400 و PEG-600 استفاده شد. شکل ۸ تصاویرهای تولید نانو کامپوزیت، در حضور PEG-400 (نمونه N9) و PEG-600 (نمونه N10) را نشان می‌دهد. در حضور ماده فعال سطحی PEG، تشکیل پیوند بین گروه‌های اتری (-O-) و گروه‌های OH که اطراف یون‌ها در محلول را پوشانده‌اند باعث می‌شود که یون‌ها از یکدیگر جدا شده و این جدا شدن یون‌ها باعث کند شدن پیوستن آن‌ها به یکدیگر در ماده پیش‌ساز شده و در نتیجه رشد بلورها می‌شود افزون بر این، این فرایند باعث کنترل اندازه ذره‌ها نیز شده و تجمع یافتگی را کاهش داده و یکنواختی اندازه ذره‌ها را نیز بهتر می‌کند [۳۰].



شکل ۹- طیف‌های EDX تعدادی از نمونه‌های تولید شده.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، در مرحله اول، تولید نانوکامپوزیت‌های Cu-Cr-O به روش هم‌رسوبی و سپس کلسیناسیون ماده پیش‌ساز روشی آسان و کم‌هزینه است با موفقیت انجام شد. نتیجه‌های کار با الگوی XRD مشخص کرد که حضور نمک‌های منبع یون Cu^{2+} و Cr^{3+} با نسبت ۲ به ۱ منجر به تولید ساختار نانوکامپوزیت $\text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuO}$ می‌شود. حضور نمک $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ به عنوان منبع یون Zn^{2+} می‌تواند باعث حضور اسپینل ZnCr_2O_4 در کنار اسپینل CuCr_2O_4 و عدم تشکیل CuO در ساختار نانوکامپوزیت شود. ولی حضور یون Al^{3+} نمی‌تواند اسپینل CuAl_2O_4 تولید کند و به صورت Al_2O_3 در نانوکامپوزیت دیده می‌شود. افزون بر این، طبق نتیجه‌های XRD در حضور فعال‌کننده‌های سطحی پلیمری، مقدار اندکی $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ در نانوکامپوزیت در کنار CuCr_2O_4 و CuO دیده می‌شود. نتیجه‌ها XRD همچنین نشان داد که در دمای بالاتر کلسیناسیون ماده‌ی پیش‌ساز و همچنین حضور ماده فعال سطحی، مقدار CuO در نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. تصویرهای SEM نانو ذره‌ها آشکار کرد که در نمونه‌های N_1 - N_6 که دمای کلسیناسیون از 600°C بالاتر نمی‌رود، کلسیناسیون نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در

400°C و ۲ ساعت در 600°C منجر ریزتر شدن و یکنواختی بیشتر ذره‌ها می‌شود. ریزترین اندازه ذره‌ها در این نمونه‌ها در نمونه N_4 با اندازه ذره‌های حدود ۱۵ نانومتر دیده شد. با افزایش دمای کلسیناسیون به دماهای 700°C و 800°C تجمع یافتگی کاهش می‌یابد ولی اندازه ذره‌ها افزایش می‌یابد، اندازه ذره‌ها در این شرایط در بازه‌ی ۷۰ تا ۱۵۰ نانومتر است. در حضور مواد فعال‌کننده سطحی پلیمری آبدوست، تجمع یافتگی نمونه‌ها به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و بلورینگی بسیار بهتر می‌شود ولی اندازه ذره‌ها افزایش می‌یابد. تک‌پخش بودن نمونه‌ای که در حضور ماده فعال‌کننده سطحی PEG-600 تولید شده است اندکی بهتر از PEG-400 است.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه کاشان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۱۷

مراجع

- [1] Geng Q., Zhao X., Gao X., Yang S., Liu G., [Low-Temperature Combustion Synthesis of CuCr₂O₄ Spinel Powder For Spectrally Selective Paints](#), *J. Sol. Gel. Sci. Technol.*, **61**: 281-288 (2012).
- [2] Yazdanbakhsh M., Khosravi I., Mashhoori M.S., Rahimizadeh M., Shiri A., Bakavoli M., [Synthesis, Characterization and Application of Nano-Sized Co₂CrO₄ Spinel Catalyst for Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides](#), *Mater. Res. Bull.*, **47**: 413-418 (2012).
- [3] Rahmatolahzadeh R. Mousavi-Kamazani M. Shobeiri S.A., [Facile Co-Precipitation-Calcination Synthesis of CuCo₂O₄ Nanostructures Using Novel Precursors for Degradation of Azo Dyes](#), *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **27**: 313-322 (2016).
- [4] Karimi-Jaberi Z., Moaddeli, M.S., Setoodehkah M., Nazarifar M.R., [Nano-Copper Chromite \(Nano-CuCr₂O₄\): a Novel and Efficient Catalyst for the Synthesis of Biscoumarin and Pyrano\[C\]Chromene Derivatives In Water At Room Temperature](#), *Res. Chem. Intermed.*, **42**: 4641-4650 (2016).
- [5] Shiau C.Y., Chen S., Tsai J.C., Lin S.I., [Effect of Zinc Addition on Copper Catalyst in Isoamyl Alcohol Dehydrogenation](#), *Appl. Catal. A: Gen.*, **198**: 95-102 (2000).
- [6] Crivello M., Pe´rez, C., Fern´andez J., Eimer G., Herrero E., Casuscelli S., Rodr´ıguez Castell´on, E., [Synthesis and Characterization Of Cr/Cu/Mg Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcite-Type Compounds and Their Application in the Dehydrogenation of Isoamylic Alcohol](#), *Appl. Catal. A: Gen.*, **317**: 11-19 (2007).
- [7] Shankha S.A., Ghosh S., Bal R., [Surfactant Promoted Synthesis Of CuCr₂O₄ Spinel Nanoparticles: A Recyclable Catalyst for One-Pot Synthesis of Acetophenone from Ethylbenzene](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**: 20056-20063 (2014).
- [8] Shankha S.A., Ghosh S., Bal R., [Catalytic Oxidation of Aniline to Azoxybenzene Over CuCr₂O₄ Spinel Nanoparticle Catalyst](#), *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**: 584-589 (2014).
- [9] Santacesaria E. Carotenuto G. Tesser R. Di Serio M., [Ethanol Dehydrogenation to Ethyl Acetate by Using Copper and Copper Chromite Catalysts](#), *Chem. Engin. J.*, **179**: 209-220 (2012).
- [10] Keenan L.D. Brent H., Shanks H., [Active Species of Copper Chromite Catalyst in C–O Hydrogenolysis of 5-Methylfurfuryl Alcohol](#), *J. Catalysis*, **285**: 235-241 (2012).
- [11] Musil J., Blazek J., Fajfrlik K., Cerstvy R., Proksova S., [Antibacterial Cr–Cu–O Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering](#), *J. App. Surf. Sci.*, **276**: 660-666 (2013).
- [12] Valdes-Solis T., Marban G., Fuertes A.B., [Nanosized Catalysts for the Production of Hydrogen by Methanol Steam Reforming](#), *Catal. Today*, **116**: 354-360 (2006).
- [13] Hana X., Zhoua R., Lai G., Yue B., Zheng X., [Effect of Transition metal \(Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu\) on the Hydrogenation Properties of Chloronitrobenzene over Pt/TiO₂ Catalysts](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **209**: 83-87 (2004).
- [14] Sobeiri S.A., Mousavi-Kamazani M., Beshkar F., [Facile Mechanical Milling Synthesis of NiCr₂O₄ Using Novel Organometallic Precursors and Investigation of its Photocatalytic Activity](#), *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**: 8108-8115 (2017).
- [15] Hosseini S.A., Alvarez-Galvan M.C., G.Fierro J.L., Niaei A., Salari D., [MCr₂O₄ \(M=Co, Cu, and Zn\) Nanospinel for 2-Propanol Combustion: Correlation of Structural Properties with Catalytic Performance and Stability](#), *Ceram. Int.*, **39**: 9253–9261 (2013).

- [16] Hosseini S.A., Niaei A., Salari D., Alvarez-Galvan M.C., Fierro J.L.G., [Study of Correlation between Activity and Structural Properties of Cu-\(Cr, Mn and Co\)₂ Nano Mixed Oxides in VOC Combustion](#), *Ceram. Int.*, **40**: 6157–6163 (2014).
- [17] Sathiskumar P.S., Thomas C.R., Madras G., [Solution Combustion Synthesis of Nanosized Copper Chromite and its use as a Burn Rate Modifier In Solid Propellants](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**: 10108-10116 (2012).
- [18] visvanth J.V., vijayarshan P., Mohan T., Rao N.V.S., Gupta A., venkataraman A., [Copper Chromite as Ballistic Modifier in a Typical Solid Rocket Propellant Composition: A Novel Synthetic Route Involved](#), *J. Energ. Mater.*, **69**: 1-13 (2017).
- [19] Patil P.R., Krishnamurthy V.N., Joshi S.S., [Effect of Nano-Copper Oxide and Copper Chromite on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Propell. Explos. Pyrotec.*, **33**: 266-270 (2008).
- [20] Snoop A.P., Rajeev R., George B.K., [Synthesis and Characterization of a Novel Copper Chromite Catalyst for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate](#), *Thermochim. Acta*, **606**: 34-40 (2015).
- [۲۱] حسینی، سید قربان؛ حدادی پور، زهرا؛ سنتز نانوکامپوزیت گرافن/Fe₃O₄ و بررسی فعالیت کاتالیزی آن بر رفتار احتراقی آمونیوم پرکلرات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی/ایران، (۳)۳۷: ۷۱ تا ۷۹ (۱۳۹۷).
- [22] Campos E.A., Dutra R.C.L., Rezende L.C., Diniz M.F., Nawa W.M.D., Iha K., [Performance Evaluation of Commercial Copper Chromites as Burning Rate Catalyst for Solid Propellants](#), *J. Aerosp. Technol. Manage.*, **2**: 323-330 (2010).
- [23] Kawamoto A.M., Pardini L.C., Rezende L.C., [Synthesis of Copper Chromite Catalyst](#), *Aerosp. Sci. Technol.*, **8**: 591-598 (2004).
- [24] Prasad R., Singh P., [Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalyst: A Review](#), *Bull. Chem. React. Engine. Catal.*, **6**: 63-113 (2011).
- [25] Tavakoli H., Saraf Mamoozey R., Zarei A.R., [Inverse Co-precipitation Synthesis of Copper Chromite Nanoparticles](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.(IJCCE)*, **35**(1): 51-55 (2016).
- [26] Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Pournajaf R., Moradi-Faradonbeh A., Sadeghinejad S., [Nanostructured CuAl₂O₄: Co-precipitation Synthesis, Optical and Photocatalytic Properties](#), *Ceram. Int.*, **42**: 14121-14125 (2016).
- [27] Kwak B.K., Park D.S., Yun Y.S., Yi J., [Preparation and Characterization of Nanocrystalline CuAl₂O₄ Spinel Catalysts By Sol–Gel Method for the Hydrogenolysis of Glycerol](#), *Catal. Commun.*, **24**: 90-95 (2012).
- [28] Yanyan J., Jinggang L., Xiaotao S., Guiling N., Chengyu W., Xiumei G., [CuAl₂O₄ Powder Synthesis by Sol-Gel Method and its Photodegradation Property under Visible Light Irradiation](#), *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, **42**: 41-45 (2007).
- [29] Lv W., Luo Z., Yang H., Liu B., Weng W., Liu J., [Effect of Processing Conditions on Sonochemical Synthesis of Nanosized Copper Aluminate Powders](#), *Ultrason. Sonochem.*, **17**: 344-351 (2010).
- [30] Hu Z., Qin Y., Zhou H., Kang J., Zhai S., Gao H., [Preparation and Photoelectric Properties of CuCr₂O₄ Nanopowders](#), *Adv. Mater. Res.*, **974**: 284-286 (2011).