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

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

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

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

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

*عهده دار مکاتبات: Malekpourmozhdeh@gmail.com

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

چکیده: نانو کریستال های اسپینل آلومینات منیزیم $MGAl_2O_4$ به روش هم رسوبی در مجاورت سورفکتانت سنتز شدند. عملیات کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت انجام گردید. جهت بررسی خواص لومینسانس اسپینل آلومینات منیزیم درصد های وزنی مختلف ساماریوم به اسپینل آلومینات منیزیم افزوده شده است. با استفاده از XRD, FT-IR, TEM, DTA/TG, PL خصوصیات ساختاری مشخصه یابی شدند. نتایج XRD نشان دادند که نانو کریستال های اسپینل آلومینات منیزیم در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در مجاورت CTAB به عنوان سورفکتانت کاتیونی فاز $MgAl_2O_4$ تشکیل شده است. نتایج طیف لومینسانس نشان می دهد که با افزایش مقدار ساماریوم بعد از ۰/۱۵ درصد وزنی پدیده فرونشانی غلظت رخ می دهد و باعث کاهش شدت خواص لومینسانس گردیده است.

واژه‌های کلیدی:

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

۱- مقدمه

امروزه نانوذرات به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربرد های فراوانی که دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است.اسپنیل آلومینات منیزیم یکی از معروف ترین مواد سرامیکی از نوع اکسید فلزی است. اسپنیل آلومینات منیزیم به دلیل داشتن خواص ویژه ای همچون نقطه ذوب بالا، مقاومت بالا به شوک های حرارتی، ضریب انبساط حرارتی پایین و همچون داشتن خصوصیات کاتالیستی و استحکام مکانیکی بالا کاربردهای بسیار مهم و و سیعی در صنعت پیدا کرده ا ست [۱]. لومینسانس فرآیندی است که در آن ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه درآمده و انرژی خود را به صورت تابش آزاد می کند. تنها نانو مواد و ترکیبات مولکولی خاصی قادر به نشر لومینسانس می باشند. ترکیبات مولکولی لومینسانس دهنده به سه دسته کلی ترکیبات آلی، ترکیبات معدنی و ترکیبات فلزی – آلی تقسیم بندی می شوند. ترکیبات لومینسانس دهنده در مقیاس نانو وابسته به مواد تشکیل دهنده به طور کلی در چهار دسته نقاط کوانتومی نیمه هادی، خوشه های فلزی در ابعاد نانو، نانو مواد مختلط شده با فلزات و کامپوزیت ها و هیبریدهای آلی – معدنی قرار می‌گیرند [۲]. ساماریوم از خاکهای فلزی نادر می باشد.

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

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- تهیه اسپینل آلومینات منیزیم

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

جدول (۱): مواد اولیه مصرفی

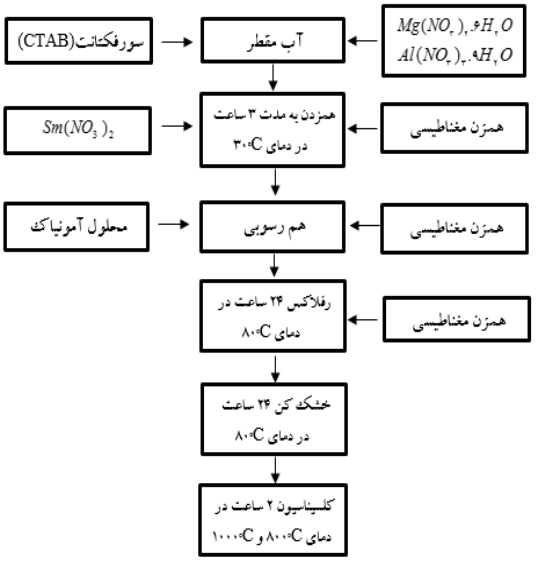
نام ماده	فرمول شیمیایی	وزن فرمولی g/mol	شرکت
نیترات منیزیم شش آبه	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	۲۵۶/۴۱	Merck
نیترات آلومینیوم نه آبه	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	۳۷۵/۱۳	Merck
نیترات ساماریوم	$Sm(NO_3)_2$	۳۳۶/۶	Merck
آمونیاک	NH_3	۱۷/۰۳۱	Merck
CTAB	$C_{19}H_{42}BrN$	۳۶۴/۴۵	Merck

۲-۲- فرآیند تولید نانوذرات ا سپینل آلومینات منیزیم دوپ شده با ساماریوم

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر را به داخل بشر ریخته و ۰/۵ درصد وزنی CATB را به آب مقطر اضافه نموده و بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد قرار داده شده است تا سورفکتانت CTAB به طور کامل درون آب مقطر حل گردید. سپس منیزیم نیترات $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ و آلومییوم نیترات $Al(NO_3)_3.9H_2O$ را به محلول اضافه کرده و اجازه داده تا نمک ها به طور کامل در محلول آب و سورفکتانت CTAB حل گردد. سپس نیترات ساماریوم را با ۰۵/، ۱۵/، ۲۵/، ۰/۳۵ در صد وزنی به محلول اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شده است. جهت ایجاد رسوب از آمونیاک استفاده شده است. آمونیاک را به صورت قطره قطره به محلول اضافه کرده و در حین اضافه نمودن آمونیاک pH محلول را اندازه گیری نموده تا به pH= ۹/۵ برسد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه نمونه بدست آمده را بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شده است.

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

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



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

۲-۳- مشخصه یابی نمونه های تولید شده

پودرهای تولیدی در این مرحله توسط آزمون پراش پرتو ایکس مشخصه‌یابی شده اند. الگوهای پراش با استفاده از لامپ CuKa با طول موج Å ۱/ ۵۴۲ =λ در محدوده زاویه ۲θ=۱۰ تا ۲θ=۱۰۰، اندازه گام ۰/۰۵ است. فازهای موجود در هر الگو از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک های پراش با استفاده از نرم افزار Xpert و براساس اطلاعات موجود در کارت های استاندارد موجود و تعیین گردید[۷]. از آنجا که خواص مواد نانوکریستال به شدت تحت تأثیر اندازه کریستال و کرنش داخلی آنها تعیین شود. به منظور تعیین اندازه کریستال نانوذرات تهیه شده از روش شرر اصلاح شده استفاده گردید. در این روش از رسم نمودار lnβ در مقابل ln 1/CosΘ به روش کمترین مربعات خطاء استفاده از عرض از مبداء نمودار اندازه دانه گزارش می شود[۸].

با توجه به فرمول شـــرر دو پارامتر متغیر دراین فرمول θ و β می باشند.

اکنون با اســتفاده از یک پارامتر ثابت K، اندازه کریســتال را می توان بدست آورد:

$$L=md_{hkl}=\frac{k\lambda}{\beta\text{-}Cos\theta^{-}}=\frac{Const}{\beta\text{-}Cos\theta^{-}} \qquad (۱)$$

$$\beta=\frac{k\lambda}{LCos\theta} \Rightarrow \ln\beta=\ln\frac{k\lambda}{L}+\ln\frac{1}{Cos\theta} \qquad (۲)$$

حال می‌توان با ر سم lnβ برحسب ln 1/CosΘ و بد ست آوردن خطی و با اسـتفاده از عرض از مبدأ خط بدسـت آمده که برابر با ln kλ/L می‌باشد و با داشتن K= ۰/۸۹ و λ= ۱/۵۴۰۵۹A° ، L یعنی اندازه کریسـتال را بدسـت آورد. طیف سـنج مادون قرمز[۱] مدل JASC، FT-IR-6300 سـاخت کشـور ژاپن در تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ استفاده شد. میکروسـکوپ هـای الکترونی عبوری[۲] ابزارهـای ویژه ای در مشـخص نمودن سـاختار و مورفولوژی مواد محسـوب می شـوند که مطالعات ریزسـاختاری مواد با قدرت تفکیک بالا، و بزرگنمایی خیلی زیاد را امکان پذیر می سـازند. علاوه بر این از این میکروسـکوپ ها جهت مطالعات سـاختارهای بلور، تقارن، جهت جلوگیری و نقائص بلوری می‌توان استفاده نمود.

دستگاه آنالیز حرارتی TG[۳] -DTA[۴] بر مبنای بررسی چگونگی تغییرات نمونه در طول گرمایش براساس یک برنامه حرارتی خاص استوار است. این تغییرات می تواند شامل تغییرات کریستالی، فازی، ساختمانی، از دست دادن آب مولکول، تجزیه شیمیای و غیره می باشد. دستگاه آنالیز حرارتی که در این مورد استفاده قرار گرفته است STA409PC Luxx ساخت شرکت NETZSCH آلمان است.

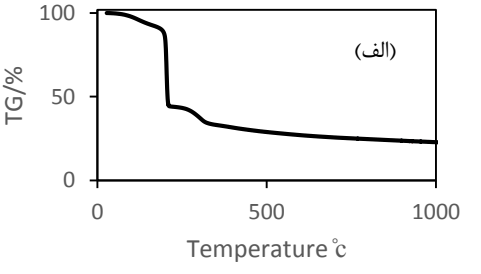
۳- نتایج و بحث

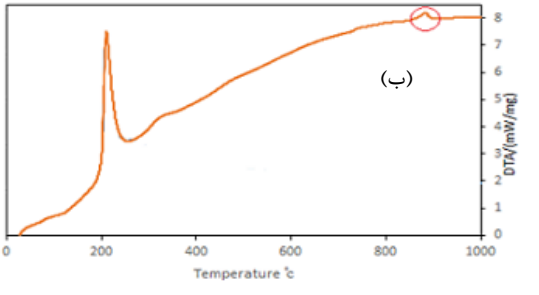
۳-۱- بررسـی نتایج DTA/TG نمونه سـنتز شـده قبل از کلسینه کردن

شـکل (۲) منحنی های آنالیز حرارتی همزمان را که مربوط به تغییرات وزنی و تحولات گرمایی ایجاد شـده در نمونه با افزایش دما با سـرعت C/min ۱۰ در اتمسـفر هوا را نشـان می هد. در منحنی TG سه کاهش وزن مشاهده می شود. اولین کاهش وزن در حدود ۴ ٪ وزنی در ۱۰۰ درجه سـانتیگراد مربوط به خروج آب از توده پیش ماده می باشد. بیشترین افت وزنی در حدود ۵۶ ٪ وزنی همراه با پیک اگزوترمیک منحنی DTA در حدود دمای

۱۸۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد که بیانگر تجزیه، سوختن کربن و خروج گازهایی چون CO، CO_2، H_2O، NH_3 می باشد [۷].

احتمال داده می شود تا قبل از ۴۰۰ درجه سانتیگراد فازهای MgO و Al_2O_3 از $Mg(OH)_2$ و $Al(OH)_3$ تشکیل می شود. با توجه به پیک گرماده مشاهده شده در دمای ۸۸۰ درجه سانتیگراد این ناحیه، می تواند مربوط به تبدیل فاز MgO و Al_2O_3 به اسپینل $MgAl_2O_4$ باشد. با توجه به نتایج بدست آمده از تحقیقات گذشته مدت زمان کلسینه کردن می تواند بر روی تشکیل فاز تأثیرگذار باشد[۹].

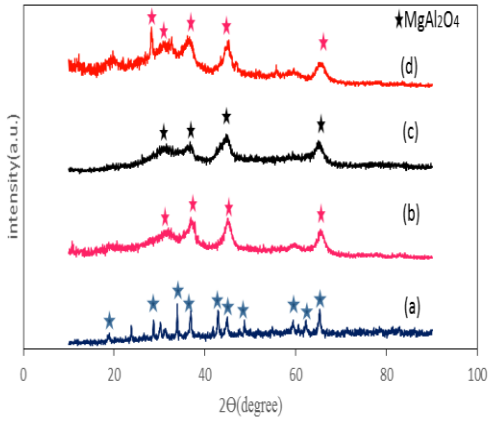




شکل (۲): منحنی آنالیز حرارتی: (الف): TG و (ب): DTA

۳-۲- بررسی الگو پراش پرتو ایکس نانواسپینل $MGAl_2O_4$ در حضور سورفکتانت ها مختلف

بر اساس نتایج بدست آمده دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای کلسینه برای سنتز نمونه های حاوی ساماریوم انتخاب شد. در شکل (۳) الگوی پراش پرتوایکس مربوط به نمونه های سنتز شده در مجاورت سورفکتانت CTAB و با درصد های مختلف ساماریوم در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد می باشد. الگو a مربوط به نمونه ای است که در آن ساماریوم استفاده نشده است، الگوی b حاوی ۰/۰۵ درصد وزنی ساماریوم، منحنی C حاوی ۰/۱۵ درصد وزنی ساماریوم و منحنی d حاوی ۰/۳۵ درصد وزنی ساماریوم می باشد. بر اساس نتایج الگوی پراش پرتو ایکس مشخص است نانواسپینل $MgAl_2O_4$ در تمامی نمونه ها به صورت تک فاز تولید شده است.

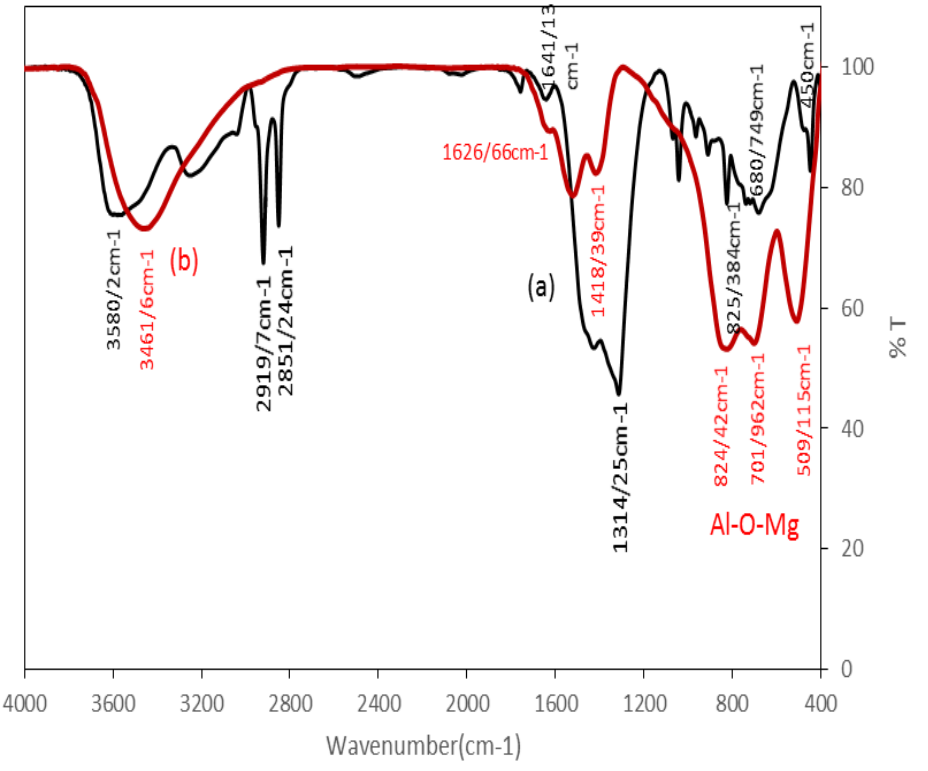


شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس از نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد(a): بدون ساماریوم، (b): ۰/۰۵ درصد وزنی ساماریوم، (c): ۰/۱۵ درصد وزنی ساماریوم و (d): ۰/۳۵ درصد وزنی ساماریوم

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

به منظور بررسی نوع پیوند های تشکیل شده ، همچنین پیوند های مربوط به بخش هایی از پیش ماده که در اثر حرارت از بین می رود از طیف FT-IR استفاده شده است. شکل(۴a) مربوط به پیش ماده قبل از کلسینه کردن می باشد. باند جذبی مشاهده شده در cm^{-1} ۱۶۴۱ و ۳۵۸۰ مربوط به پیوند O-H می باشد [۷]. ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک مربوط به عامل فعال ساز سطحی CTAB موجود در نمونه در cm^{-1} ۲۸۵۱ و ۲۹۱۹ نمایان شده است. باندهای جذبی مربوط به یون نیترات در cm^{-1} ۱۳۱۴ و ۱۴۲۶ و همچنین باند جذبی مربوط به Al-O و Mg-O در cm^{-1} ۸۲۵ و ۶۸۰ و ۴۵۰ ظاهر شده است[۱۰]. در منحنی (۴b) ارتعاشات کششی آلیفاتیک که مربوط به عامل فعال ساز سطحی CTAB می باشد بعد از کلسینه شدن در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت به صورت کامل از بین رفته است.

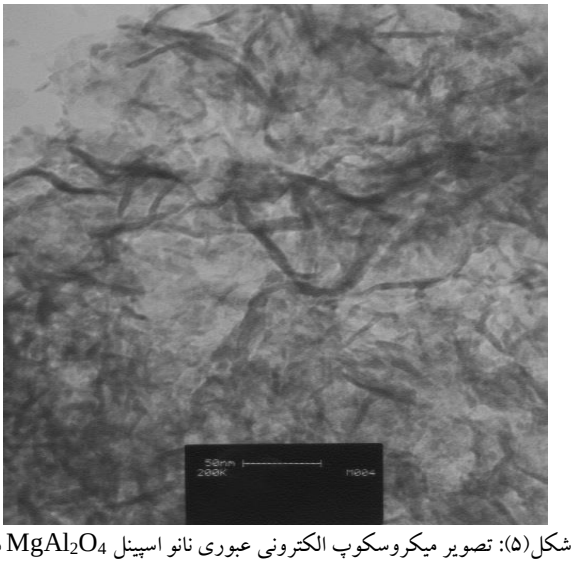
همچنین شـــدت باندهای جذبی مربوط به یون نیترات نیز بعد از کلسـینه شـدن کاهش پیدا کرده اسـت. باند جذبی مربوط به Al-O-Mg (فلز – اکسـیژن – فلز) در cm^{-1} ۵۰۹ و ۷۰۱ و۸۲۴ ظاهر شده است [۱۱].



شکل(۴): طیف FT-IR: (a): نمونه قبل از کلسینه و (b): نمونه بعد از کلسینه در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

۳-۴- بررسـی تصـویر میکروسـکوپ الکترونی عبوری نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ دوپ شده با ساماریوم

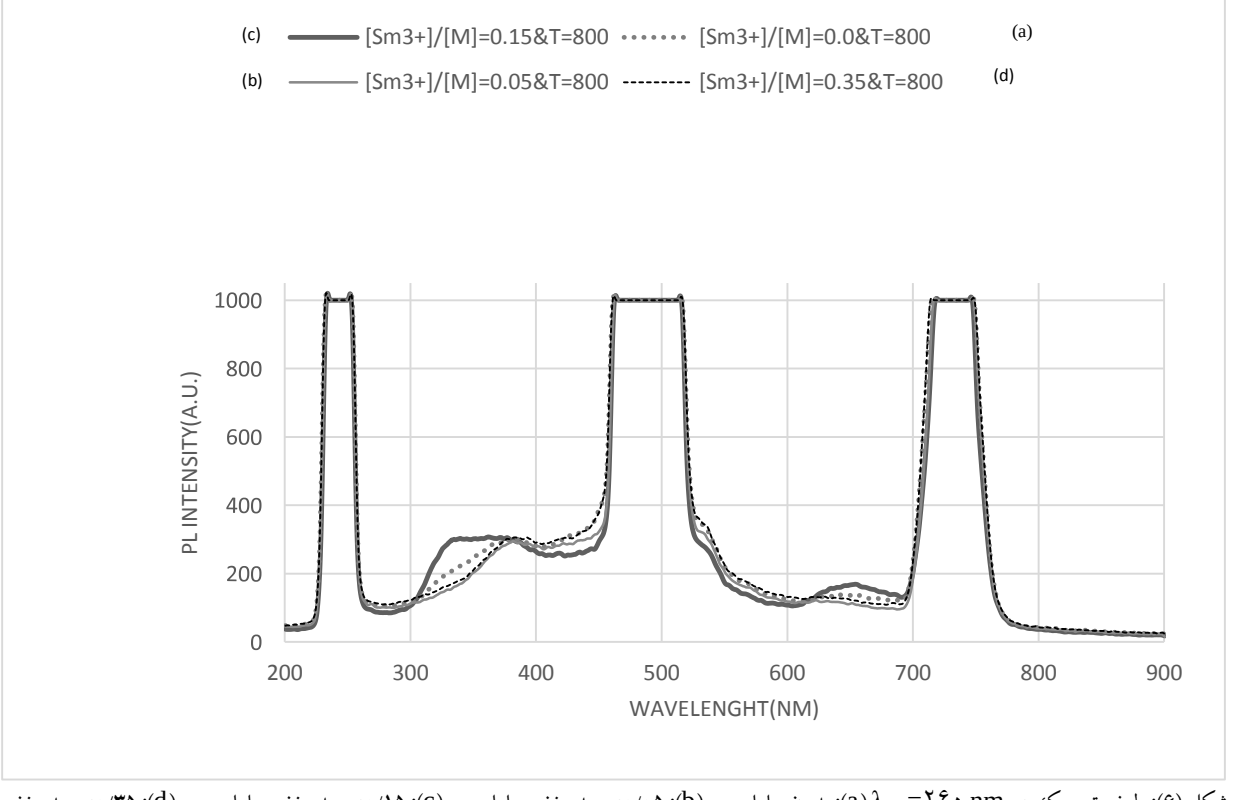
شکل (۵) تصویر میکرو سکوپ الکترونی عبوری از نانو ا سپینل $MgAl_2O_4$ دوپ شده با ساماریوم در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد را نشـان می دهد. همانطور که در تصـویر مشـخص اسـت نانو اسـپینل $MgAl_2O_4$ به شـکل الیافی می باشـد. اندازه قطر این بلورک ها ۸ نانومتر و طول آنها ۵۵ نانومتر می باشد.



شکل(۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد

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

همانطور که مشخص است با افزودن ساماریوم و ایجاد ترازهای فرعی در زمینه باعث بهبود خواص لومینسانس شده است. شکل (۶) مقایسه نمونه ها در چهار حالت می باشد. منحنی a میزان ساماریوم صفر درصد می باشد و نشان می دهد که $MgAl_2O_4$ دارای خاصیت لومینسانس بسیار کمی می باشد. منحنی b نمونه با ۰/۰۵ درصد وزنی ساماریوم می باشد، این طیف مربوط به محدوده مرئی و دارای رنگ بنفش است و نسبت به منحنی a شدت لومینسانس افزایش یافته است. منحنی c نمونه با ۰/۱۵ درصد وزنی ساماریوم را نشان می دهد همان گونه که مشخص است شدت در این طیف نسبت به نمونه قبل نیز افزایش داشته است. همچنین منحنی d مربوط به نمونه با ۰/۳۵درصد وزنی ساماریوم می باشد، در منحنی d با افزایش میزان ساماریوم با کاهش شدت لومینسانس روبه رو شده و تصور می شود که این رخ داد با پدیده فرونشانی غلظت قابل توجیه می باشد. [۱۲].



شکل (۶): طیف تحریک در λ_{ex} = ۲۶۰ nm (a): بدون ساماریوم، (b): ۰/۰۵درصد وزنی ساماریوم، (c): ۰/۱۵درصد وزنی ساماریوم و (d): ۰/۳۵درصد وزنی ساماریوم

۴- نتیجه گیری

۱- نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ دوپ شده با نسبت های مختلف ساماریوم در مجاورت سورفکتانت CTAB سنتز شده اند.

۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو اسپینل $MgAl_2O_4$ دوپ شده با ساماریوم نشان می دهد ذرات سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به صورت الیافی می باشد.

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

۵- مراجع

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[9] E. Navaei, et al., "Synthesis of Mesoporous Nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel via Surfactant Assisted Precipitation Route", Powder Technology, Vol. 198, pp. 275-278, 2010.

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

[11] J. Chandradass & Ki Hyeon Kim, "Effect of precursor ratios on the synthesis of $MgAl_2O_4$ nanoparticles by a reverse microemulsion method", Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 11, pp. 96-99, 2010.

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

۶- پی نوشت

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

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

Mozhdeh Malekpour[*1], Seyed Ali Hassanzadeh Tabrizi[2], Ali Saffar Teluri[3]

1- M.Sc., Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran
2- Associate Professor Faculty of Materials Science and Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran
3- Assistant Professor, Faculty of Science, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran
*Corresponding author: malekpourmozhdeh@gmail.com

Abstract

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

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

Key words:
Magnesium Aluminate, Co-Precipitation, Surfactant, Samarium, Luminescence.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:
Mozhdeh Malekpour, Seyed Ali Hassanzadeh Tabrizi, Ali Saffar Teluri, Precipitation synthesis and luminescence properties of MgAl2O4 nanoparticles doped with samarium, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(2), 131-138.