

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی تأثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر ساختار اکسیدهای آنتروپی بالای $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$

مقاله پژوهشی

آذر اسمعیل زایی^۱، جلیل وحدتی خاکی^۲، سید عبدالکریم سجادی^{۳*}، سحر ملازاده بیدختی^۳

۱- دانشجوی دکتری، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

۲- استاد، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

۳- استادیار، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

Sajjadi@um.ac.ir*

چکیده

هدف اصلی مطالعه حاضر، سنتز اکسید آنتروپی بالای $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ به روش سنتز احتراقی در محلول در حضور سوخت گلايسين و نسبت سوخت به اکسیدکننده (۰/۹۵ و ۰/۹۰) است. بدین منظور نیتراهای عناصر فوق و همچنین سوخت به طور کامل در آب حل شده و پس از اختلاط کامل با استفاده از هیتر برقی تا دمای 330°C حرارت داده شد. پس از تبخیر کامل آب، واکنش احتراقی خود پیش‌رونده رخ داده و نهایتاً پودرهای متخلخل سنتز گردید. نتایج آنالیز پراش پرتوایکس (XRD) نشان داد که اکسید تک فاز $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ با درجه کمی از بلورینگی ($< 60\%$) توسط سوخت گلايسين در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ بدون هیچ‌گونه ناخالصی سنتز شده است. همچنین نتایج بررسی با میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) اثباتی بر تشکیل اکسید مورد نظر بود. علاوه بر آن، نتایج آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP) حضور عناصر Fe, Ni, Co, Cr و Mn را به ترتیب با نسبت ۱/۰، ۰/۹۸، ۰/۹۶، ۰/۹۴ و ۰/۹۵ نشان داد که بیانگر مطابقت ترکیب شیمیایی اکسید سنتز شده با ترکیب شیمیایی استاندارد است. علاوه بر آن آنالیز طیف‌سنجی رامان و آنالیز سطح عنصری همگن بودن ساختار نمونه‌ها را تأیید کرد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۳۱

پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۳

کلید واژگان:

اکسید آنتروپی بالا
سنتز احتراقی در محلول
ساختار اسپینلی

An Investigation on the Effect of Fuel to Oxidizer Ratio on the Structural Properties of $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ High Entropy Oxide

Azar Esmaeilzai¹, Jalil Vahdati Khaki², Seyed Abdelkarim Sajjadi^{*2}, Sahar Mollazadeh³

1- PhD. Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.

2- Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.

* Sajjadi@um.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

High-Entropy Oxide

Solution Combustion Synthesis

Spinel Structure

Abstract

The main object of this project is to synthesize $(\text{Co, Cr, Fe, Mn, Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide through the solution combustion synthesis (SCS) method in the presence of fuel glycine at various fuel to oxidizer (F/O) (0.9, 0.95, and 1) ratios. In order to do that, raw materials were separately dissolved in deionized water and then they were mixed together and heated to a temperature of 330°C using an electric heater. After the water evaporated, a self-sustained exothermic reaction occurred and the porous powders were obtained. X-ray diffraction (XRD) analysis results showed that single-phase $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ oxides with a crystallinity degree of less than 60% at a fuel-to-oxidizer ratio of 0.90 and without any impurities were synthesized by glycine fuel. Additionally, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analysis provided evidence for the formation of the desired oxide. Furthermore, inductively coupled plasma (ICP) analysis results indicated the presence of Fe, Co, Ni, Cr, and Mn elements in the synthesized oxide with ratios of 1.0, 0.98, 0.96, 0.94 and 0.95, respectively that verify the chemical composition of the synthesized oxide aligns with the standard chemical composition. Additionally, Raman spectroscopy analysis and elemental surface analysis confirmed the homogeneity of the sample structures.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Azar Esmaeilzai, Jalil Vahdati Khaki, Seyed Abdelkarim Sajjadi, Sahar Mollazadeh, An Investigation on the Effect of Fuel to Oxidizer Ratio on the Structural Properties of $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ High Entropy Oxide, New Process in Material Engineering, 2024, 18(2), 15-23.

۱- مقدمه

امروزه محققین متالورژی و علم مواد به دنبال آن هستند که با ابداع مواد نوین، به توسعه علم و صنعت بپردازند. از دستاوردهای حاصل می‌توان به تولید دسته جدیدی از سرامیک‌ها اشاره کرد که در سال‌های اخیر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی عالی مانند هدایت سوپر یونی در دمای اتاق، ثابت دی‌الکتریک بالا، ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد، خواص مغناطیسی، ذخیره انرژی برگشت پذیر، عملکرد کاتالیستی و پایداری حرارتی بالا مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند [۱-۳]. از آنجایی که آنتروپی ترکیب شدن این سرامیک‌ها پیشینه است، موجب شده است که آن‌ها را اکسیدهای آنتروپی بالا نام‌گذاری کنند که باعث متمایز شدن این دسته از اکسیدها با اکسیدهای معمول شده است. تولید اکسیدهای آنتروپی بالا یکی از بزرگ‌ترین تحولات صنعتی برای کاهش مصرف انرژی، افزایش طول عمر محصولات، کاهش هزینه و کاهش آلایندگی زیست‌محیطی است.

نتایج ارائه شده در زمینه سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا نشان می‌دهد که تعداد کاتیون لازم برای تشکیل اکسیدهای آنتروپی بالا وابسته به رابطه ترمودینامیکی آنتروپی و وضعیتی (ΔS_{conf}) می‌باشد. بر اساس روابط ترمودینامیکی ارائه شده برای محاسبه آنتروپی وضعیتی می‌توان گفت، در صورتی که $\Delta S_{conf} \leq 1/5 R$ باشد، ترکیب مورد نظر آنتروپی بالا محسوب می‌گردد. این شرایط تنها در حالتی رخ می‌دهد که تعداد کاتیون‌های موجود در ساختار مورد نظر، بیشتر یا برابر با پنج کاتیون باشد؛ به عبارت دیگر، در صورتی که ساختار دارای حداقل پنج کاتیون باشد، ترکیب مورد نظر به عنوان اکسید آنتروپی بالا طبقه‌بندی می‌شود [۴-۱۰]. اکسیدهای آنتروپی بالا بر اساس ساختارشان به ۴ دسته پروسکایت، فلوریت، راک‌سالت و اسپینلی تقسیم می‌شوند [۱۱-۱۴]. از میان آن‌ها ساختار اسپینلی یکی از شناخته‌شده‌ترین و نیز پرکاربردترین ترکیبات اکسیدهای آنتروپی بالا می‌باشد که از سال ۲۰۱۹ روی آن تحقیقات گسترده‌ای انجام گرفته است. طبق

مقالات ارائه شده تا به امروز تمرکز محققین بر سه اکسید اسپینلی ۵ کاتیونی با ترکیب $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ ، $(Fe, Mn, Ni, Mg, Cr)_3O_4$ و $(Fe, Mn, Mg, Co, Cr)_3O_4$ می‌باشد که در بین این سه ترکیب اکسیدهای آنتروپی بالا با ترکیب $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ بهترین خواص ترموالکتریک و خواص مغناطیسی را دارا می‌باشند [۱۵]. اکسیدهای آنتروپی بالا مانند $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ به دلیل وجود تعداد یون‌های زیاد، اخیراً به عنوان آند در ساخت باتری‌های لیتیم‌دار مورد استفاده قرار می‌گیرند زیرا استفاده از آنها باعث افزایش طول عمر باتری‌ها می‌شود. علاوه بر آن، به دلیل اینکه این ترکیب جدید انرژی هیدراسیون را نسبت به اکسیدهای سنتی کاهش می‌دهد از آن به عنوان کاتد در آزمون‌های الکتروشیمی استفاده می‌شود [۱، ۱۶-۱۷].

تمرکز اکثر محققان در مورد سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا، روی روش حالت جامد می‌باشد که روشی طولانی‌مدت و زمان‌بر است و از نظر مصرف انرژی مقرون به صرفه نیست. در این تحقیق با تمرکز بر روش سنتز احتراقی در محلول در کمترین زمان و صرفه‌جویی در مصرف انرژی، هزینه‌های تولید این ماده نسبت به روش پیشین کاهش داده شده است. فرایند سنتز احتراقی در محلول یکی از روش‌های مرسوم در تولید اکسیدهای سرامیکی طی فرایندی کوتاه‌مدت است. در این روش از نیترات فلزات به عنوان عامل اکسیدکننده و از سوخت به عنوان عامل احیاکننده بهره برده می‌شود [۱۸-۱۹]. دلایل انتخاب و مزیت‌های روش سنتز احتراقی در محلول به شرح زیر است:

۱. حل شدن مواد اولیه در آب و اختلاط مواد در مقیاس مولکولی، منجر به یکنواخت شدن و خلوص ترکیب شیمیایی محصول نهایی می‌شود.
۲. بالا بودن دمای واکنش منجر به تسهیل تبلور فازهایی با دمای تشکیل بالا نظیر ترکیبات بین فلزی، محلول جامد و تشکیل اکسیدهای آنتروپی بالا می‌شود. همچنین این ویژگی باعث سنتز ماده‌ای خالص و بلوری نیز می‌شود.

۳. کوتاه بودن زمان فرایند احتراقی و آزاد شدن محصولات گازی در حین فرایند از رشد ذرات جلوگیری کرده و منجر به تشکیل محصولی در ابعاد نانومتری و سطح ویژه‌ی بالا می‌گردد.

۴. ساده و ارزان بودن تجهیزات و در دسترس بودن مواد اولیه که منجر به کاهش هزینه و صرفه‌جویی در مصرف انرژی می‌شود [۱۹-۱۸].

در سال ۲۰۱۹ ماو و همکارانش^۱ [۲۲] برای اولین بار در ژاپن توانستند سرامیک اکسید $(\text{Co, Cr, Fe, Mn, Ni})_3\text{O}_4$ به روش سنتز احتراقی تولید نمایند. به این صورت که در ابتدا پودرهای نیترا ت به همراه گلاسیسین را با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۲ سنتز کرده و به دلیل تشکیل عناصر ناخواسته در کوره تیوبی در دمای 523-1123 K تحت اتمسفر هوا حرارت دادند سپس در دمای اتاق آن را سرد کرده تا اینکه فوم سیاه رنگ حاصل شد. نتایج XRD نشان داد که با عملیات حرارتی در کوره، عناصر ناخواسته حذف شده و ساختار مورد نظر به صورت تک فاز تشکیل شده است. همچنین طبق نتایج گزارش شده، سوخت گلاسیسین منبعی از کربن و H_2 برای سوختن می‌باشد و می‌تواند با کاتیون‌های فلزی ترکیب‌هایی تشکیل دهند بنابراین باعث تسهیل ایجاد مخلوط همگنی از کاتیون در محلول‌ها یا ژل می‌شوند که می‌توانند سوخت مناسبی برای سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا باشند [۲۳].

ترکیب استوکیومتری) جهت سنتز استفاده شده است. مشخص شده است که در نسبت سوخت به اکسیدکننده بالاتر از یک، محیط سنتز احیایی شده و عناصر فلزی همچون نیکل و کبالت در ساختار ظهور پیدا می‌کنند. به‌منظور حذف عناصر ناخالصی در پودرهای سنتز شده، بایستی یک فرآیند عملیات حرارتی صورت می‌گرفت. [۲۲]. به همین دلیل به‌منظور سنتز تک مرحله‌ای (بدون عملیات حرارتی) اکسید مورد نظر، از نسبت سوخت به اکسیدکننده کمتر از یک به‌منظور ایجاد محیط سنتز اکسیدی و جلوگیری از تشکیل عناصر فلزی ناخواسته بهره برده شد.

طبق مقالات بررسی شده هیچ گزارشی مبنی بر سنتز اکسیدهای آنتروپی بالای تک فاز به روش سنتز احتراقی در محلول تک‌مرحله‌ای و بدون استفاده از کوره ارائه نشده است. از طرفی، عناصر ناخواسته به صورت فلزی در نمونه‌ها مشاهده شده است؛ اما در این تحقیق با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده از حالت استوکیومتری، محیط سنتز از احیایی به سمت اکسیدی رفته و شرایط را برای سنتز اکسید مورد نظر به صورت تک‌مرحله‌ای بدون نیاز به کوره فراهم نموده است [۱۵ و ۲۴].

بنابراین، هدف از این مطالعه، بررسی و امکان‌سنجی سنتز اکسید $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ به روش سنتز احتراقی در محلول به‌صورت تک‌مرحله‌ای (بدون عملیات حرارتی) با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده به صورت تک فاز و با اندازه ذره نانومتری و با خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب می‌باشد. همچنین بررسی خواص ساختاری با استفاده از میکروسکوپ رزولوشن بالای الکترونی عبوری (HRTEM) و طیف‌سنجی رامان از جمله اهداف این مطالعه می‌باشد. با توجه به ویژگی‌هایی که در بالا برای روش سنتز احتراقی در محلول ارائه شد می‌توان گفت که سنتز ترکیب آنتروپی بالا $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ با این روش امکان‌پذیر می‌باشد. بدین ترتیب می‌توان این ترکیبات را برخلاف سایر روش‌های استفاده شده، با حداقل تجهیزات و هزینه بدون عملیات حرارتی سنتز نمود.

از جمله چالش‌های مهم و مطرح‌شده در منابع برای روش سنتز احتراقی در محلول، انتخاب بهینه نسبت سوخت به اکسیدکننده می‌باشد. توجه به این امر که تغییر نسبت سوخت به اکسیدکننده باعث تغییر شرایط احیایی و اکسیدی محیط سنتز می‌شود، می‌تواند موجب ایجاد رفتارهای واکنشی متفاوت و در نتیجه سنتز عناصر ناخواسته گردد. بر اساس منابع، این پارامتر روی مواردی از جمله میزان بلورینگی، مورفولوژی و ریزساختار، اعوجاج و خواص پودر تولیدی تأثیر بسزایی دارد. در مقالات ارائه شده مرتبط با سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا به روش سنتز احتراقی در محلول، از نسبت سوخت به اکسیدکننده بالاتر از یک

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، تابستان ۱۴۰۳، شماره ۲

۲- مواد و روش تحقیق

سنتز اکسید آنتروپی بالا $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ به روش احتراق در محلول به کمک نیترات‌های فلزات آهن، منگنز، نیکل، کبالت و کروم به‌عنوان اکسیدکننده و گلايسين به‌عنوان سوخت صورت پذیرفت. در این پژوهش تأثیر پارامتر نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O) در فرآیند سنتز بررسی گردید. مقادیر مطلوب از هر پودر (نیترات‌ها و سوخت) توسط ترازوی دیجیتال با دقت 0.001 gr اندازه‌گیری شد سپس در کمترین مقدار آب دیونیزه حل شده و توسط استیرر هم زده شد تا محلولی یکنواخت حاصل شود. سپس جهت انجام فرایند سنتز، محلول نهایی روی هات پلیت با دمای 330°C قرار داده شد. در نهایت پودرهای متخلخل سنتز شدند. مقادیر استفاده‌شده از هر نیترات و سوخت در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول (۱): مقادیر استفاده‌شده از مواد اولیه شامل نیترات‌ها و سوخت برحسب گرم.

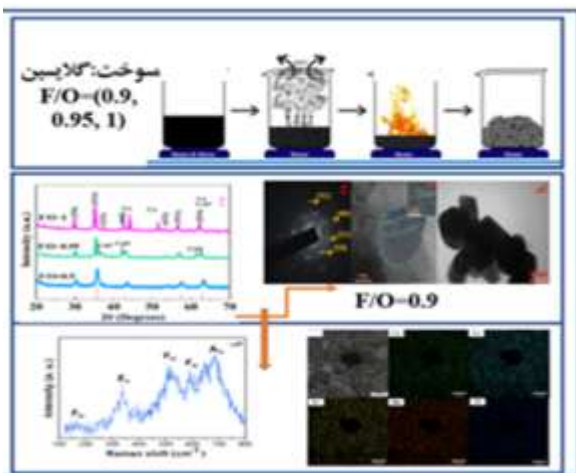
F/O=0.9	F/O=0.95	F/O=1	نسبت سوخت به اکسیدکننده (gr)
۱/۲۰۱۱	۱/۴۲۶۳	۱/۹۰۸۴	گلايسين (gr)
۰/۹۵۹۶	۰/۹۵۹۶	۰/۹۵۹۶	نیترات نیکل (gr)
۰/۸۲۸۳	۰/۸۲۸۳	۰/۸۲۸۳	نیترات منگنز (gr)
۱/۳۲۰۵	۱/۳۲۰۵	۱/۳۲۰۵	نیترات کروم (gr)
۱/۳۳۳۲	۱/۳۳۳۲	۱/۳۳۳۲	نیترات آهن (gr)
۰/۹۶۰۴	۰/۹۶۰۴	۰/۹۶۰۴	نیترات کبالت (gr)

از آنالیزهای پراش اشعه ایکس به‌منظور بررسی تأثیر مقدار سوخت بر ترکیب شیمیایی محصول نهایی (پودرهای حاصل از واکنش احتراقی) استفاده شد. آنالیزهای پراش اشعه ایکس پودرهای حاصل از سنتز احتراقی با استفاده از دستگاه Explorer GNR و با استفاده از پرتوافشانی با اشعه $(Cu-K\alpha)$ با طول موج 1.54\AA و در گستره $2\theta=25-70$ با طول گام 0.01 انجام شد.

به‌منظور شناسایی ترکیبات شیمیایی و ساختار بلوری از میکروسکوپ الکترونی روبشی با قدرت تفکیک بالا استفاده شد. علاوه بر آن از میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز جهت بررسی دقیق ریزساختار و اندازه‌ی ذرات سنتز شده استفاده گردید. جهت آماده‌سازی نمونه برای آنالیز TEM، 0.01 گرم از پودرهای سنتز شده پس از نرم ساب شدن در

هاون آگات در 30cc الکل پراکنده شدند. سپس یک قطره از این سوسپانسیون روی گرید استاندارد TEM پوشش داده شد و سپس عکس برداری انجام گردید. همچنین از آزمون طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل ES-۷۳۰ ساخت شرکت Varian جهت محاسبه میزان عناصر موجود در ترکیب سنتز شده $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ استفاده شد.

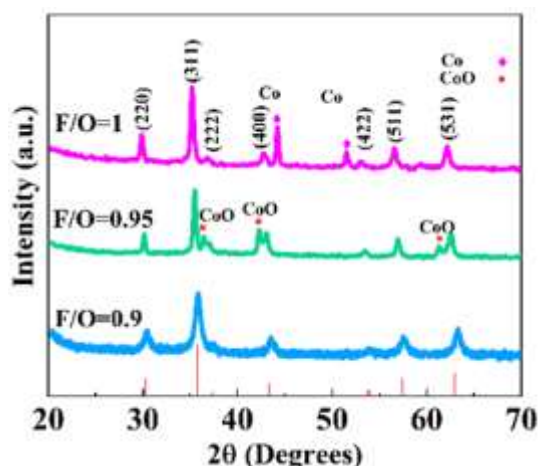
علاوه بر آن از آنالیز طیف‌سنجی رامان کانفوکال با طول موج 532nm جهت ارزیابی هندسی ساختار و تعیین پیوندهای شیمیایی ساختار استفاده شد. همچنین به‌منظور بررسی توزیع همگن عناصر موجود در ترکیب سرامیکی آنتروپی بالای $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ از آنالیز سطحی عنصری استفاده شد. درجه بلورینگی الگوی پراش فازهای بلورین به کمک آنالیز ریتویلد بلورک‌ها تعیین گردید. شماتیک فرآیند سنتز و آنالیزها در شکل ۱ خلاصه شده است.



شکل (۱): طرحواره روش سنتز و آنالیزهای انجام شده.

۳- نتایج و بحث

نتایج نمونه‌های سنتز شده در حضور سوخت گلايسين در نسبت سوخت به اکسیدکننده مختلف (0.9 ، 0.95 و 1) در شکل ۲ نمایش داده شده است. مطابق شکل ۲، در تمامی الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای سنتز شده با سوخت گلايسين، فاز اسپینلی $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ به‌عنوان فاز اصلی شناخته شد. بر اساس نتایج، پیک‌های ریزی از



شکل (۲): نتایج XRD نمونه‌های سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده مختلف (۰/۹، ۰/۹۵ و ۱).

شکل ۳- الف تصویر TEM نمونه‌ی (Fe, Mn, Ni, Co) Cr_3O_4 سنتز شده با سوخت گلاسیسین، با نسبت سوخت به اکسیدکننده‌ی ۰/۹ را نشان می‌دهد. همچنین به منظور بررسی اطلاعات ساختار سرامیک سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا^۲ (HRTEM) استفاده شد. با توجه به تصویر TEM می‌توان گفت که ذرات تک فاز (Fe, Mn, Ni, Co, Cr) $3O_4$ چندوجهی می‌باشند. همان‌طور که در شکل ۳-ب مشاهده می‌شود فاصله بین صفحه‌ای صفحات ۲۵۱nm می‌باشد که مربوط به صفحه‌ی (۳۱۱) فاز اسپینلی است و همچنین مطابق شکل، حاشیه‌های شبکه به وضوح مشاهده نمی‌شود که ناشی از بلورینگی پایین نمونه‌ها می‌باشد [۲۶]. علاوه بر آن شکل ۳-ج الگوی پراش الکترونی را نشان می‌دهد که مربوط به ساختار FCC می‌باشد و با نتایج XRD تطابق خوبی دارد.

به‌عنوان نتیجه‌گیری از این بخش می‌توان گفت که اکسید آنتروپی بالای (Fe, Mn, Ni, Co, Cr) $3O_4$ با ساختار اسپینلی به‌طور موفقیت‌آمیزی به روش سنتز احتراقی در محلول در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ سنتز شده است.

فازهای ناخواسته که می‌تواند مربوط باشد به فاز Co و CoO در تمامی نمونه‌ها به‌جز نمونه سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ بعد از سنتز در دمای ۶۰۳K مشاهده می‌شود. همچنین مطابق شکل ۲، ساختار اسپینلی تک فاز (Fe, Mn, Ni, Co, Cr) $3O_4$ با درجه کمی از بلورینگی (<۶۰٪) در نمونه‌ی سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ به‌دست آمده است. تغییر در فاز اسپینل سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده‌های مختلف را می‌توان به تغییر شرایط اکسیداسیون و احیایی مرتبط دانست [۲۵].

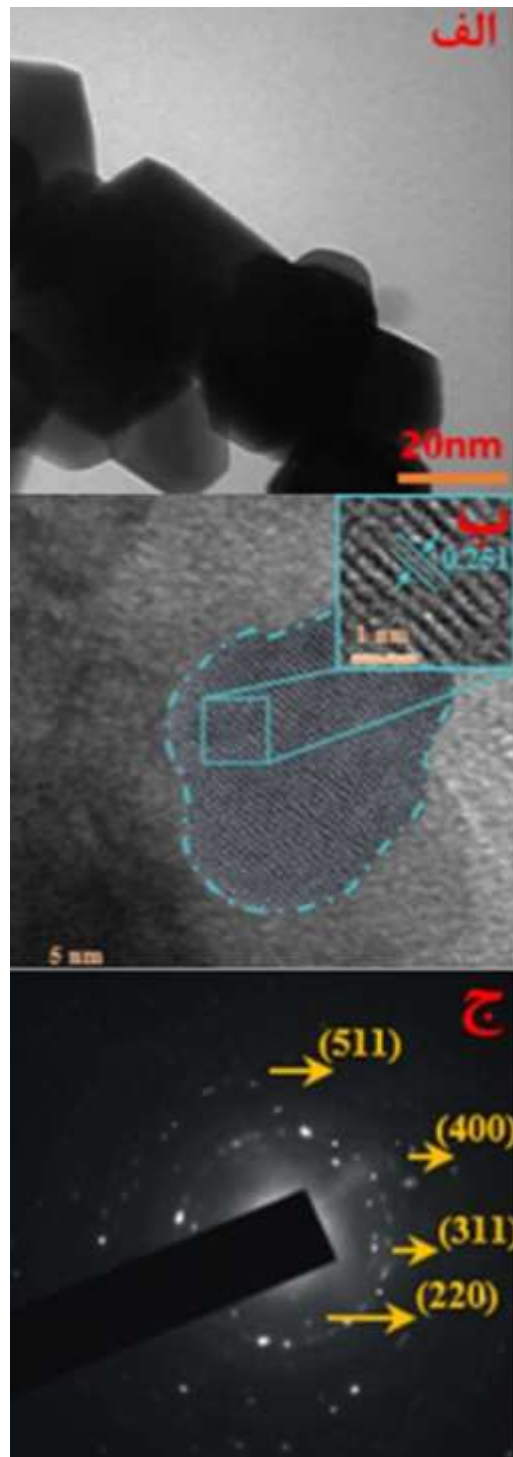
حضور Co در نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری قابل قبول است زیرا تمایل احیا اکسید نیکل و کبالت در حضور عامل احیاکننده مانند سوخت نسبت به عناصر دیگر بالاتر می‌باشد. چرا که فلز Co نسبت به فلز آهن، منگنز و کروم نجیب‌تر می‌باشد. به‌منظور حذف فاز ناخواسته Co از ترکیب (Fe, Mn, Ni, Co, Cr) $3O_4$ در نسبت سوخت به اکسیدکننده یک، میزان سوخت را کاهش داده تا محیط آزمایش اکسیدی شود. مطابق الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۲) با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده به ۰/۹۵ فاز ناخواسته Co به CoO تبدیل شده است؛ در ادامه به‌منظور حذف CoO از ساختار با کاهش دادن نسبت سوخت به اکسیدکننده تا ۰/۹، فاز ناخواسته Co و CoO از ساختار حذف شده و (Fe, Mn, Ni, Co, Cr) $3O_4$ به‌صورت تک فاز تشکیل شده است. مطابق نتایج آنالیز XRD (شکل ۲)، نمونه‌ی سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ عاری از فازهای ناخواسته می‌باشد و به‌صورت تک فاز سنتز شده است از این رو به‌عنوان نمونه‌ی بهینه انتخاب شده و در ادامه به بررسی‌های ساختاری آن پرداخته می‌شود.

Fe, Ni, Co, Cr و Mn با نسبت ۱/۰:۰/۹۸:۰/۹۶:۰/۹۴:۰/۹۵ را نشان می‌دهد (جدول ۲). با در نظرگیری مقداری خطا برای وزن کردن مواد، حل‌سازی و خطای محاسباتی دستگاه، عدد به دست آمده با دقت بالایی، نزدیکی مقدار عناصر را به مقدار تئوری نشان می‌دهد.

جدول (۲): نتایج آزمون ICP.

عنصر	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
نسبت عناصر	۰/۹۸	۰/۹۴	۱	۰/۹۵	۰/۹۶

به منظور بررسی تشکیل ساختار اسپینلی نمونه اکسیدهای آنتروپی بالا $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ و شناسایی مدها، طیف پراکندگی رامان مربوط به نمونه‌های سنتز شده با سوخت گلایسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ در شکل ۴ نشان داده شده است. به طور کلی در طیف‌سنجی رامان اکسید آنتروپی بالا $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ ساختار اسپینلی پنج قله در طول موج‌های $339, 176, 511, 584$ و 680 مشاهده می‌شود که این نتایج با نتایج TEM موافقت خوبی دارد. این ماده دارای تقارن اولیه OH و گروه فضایی $Fd-3m$ می‌باشد که به ترتیب مرتبط با پنج مدار تعاشی فعال $3F2g, Eg, 3F2g, 3F2g$ و $A1g$ می‌باشند. $A1g$ به پیوندهای اکسیژن - فلز (M-O) در فضاهای اکتاهدرال مربوط می‌شود؛ همچنین Eg و $3F2g$ به پیوندهای اکسیژن-فلز در فضاهای تتراهدرال مرتبط می‌باشد که به خوبی تشکیل ساختار اسپینلی را اثبات می‌کند. در کنار این مدها نیز قله 639 $1/cm$ ظاهر گردیده است که به سلول واحد اکتاهدرال ساختار اسپینلی معکوس نسبت داده می‌شود که علت آن جایگزینی برخی کاتیون‌های سه ظرفیتی (دو ظرفیتی) با کاتیون‌های دو ظرفیتی (سه ظرفیتی) در مکان‌های اکتاهدرال (تتراهدرال) می‌باشد که تا حدی وارونگی در ساختارهای اسپینلی $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ می‌تواند رخ دهد. این حالت نشان‌دهنده این است که ساختارهای اسپینلی $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ به روش سنتز وابسته می‌باشد. با این حال در طیف رامان در سمت طول موج‌های بیشتر، جابجایی‌هایی مشاهده می‌شود که به علت اختلاف غلظت جای خالی اکسیژنی و اختلاف در شعاع یونی متفاوت پنج



شکل (۳): الف) تصویر TEM، ب) تصویر HRTEM از پودرهای سنتز شده با سوخت گلایسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ و ج) الگوی پراش الکترونی.

از آزمون طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) جهت محاسبه میزان عناصر موجود در ترکیب سنتز شده با سوخت گلایسین با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ بهره برده شده است. نتیجه‌ی این آزمون حضور عناصر

شکل (۵): نتایج آنالیز سطحی عنصری از اکسید آنتروپی بالا $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹.

نتایج حاکی از آن است که توزیع تمام عناصر موجود در ساختار تک فاز در نمونه همگن است لذا این آنالیز تأییدی بر تشکیل تک فاز آنتروپی بالا در این نمونه است.

۴- نتیجه گیری

۱. در این پژوهش با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول توسط سوخت گلاسیسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ اکسید آنتروپی بالای $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ سنتز گردید.

۲. با نتایج به دست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس و تصویر HRTEM و محاسبه فاصله بین صفحه‌ای (۰/۲۵۱ nm) که مربوط به صفحه‌ی (۳۱۱) می‌باشد، تشکیل اکسید مورد نظر با فاز اسپینلی تأیید شد.

۳. آزمون طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی، حضور عناصر Fe, Ni, Co, Cr, Mn را به ترتیب با نسبت ۱/۰ : ۰/۹۸ : ۰/۹۶ : ۰/۹۴ : ۰/۹۵ نشان می‌دهد که بیانگر مطابقت ترکیب شیمیایی اکسید سنتز شده با ترکیب شیمیایی استاندارد است که می‌توان ادعا کرد که اکسید آنتروپی بالا $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ در حضور سوخت گلاسیسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ سنتز شده است.

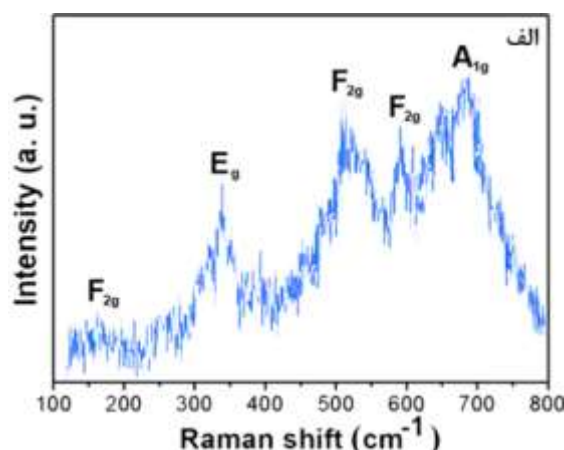
۴. در طیف رامان پودرهای سنتز شده، پنج مد ارتعاشی فعال $3F_2g$, E_g , $3F_2g$ و A_{1g} مشاهده شده است که به خوبی تشکیل ساختار اسپینلی تک فاز $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ را اثبات می‌کند.

۵- مراجع

[1] D. Wang, S. Jiang, C. Duan, J. Mao, Y. Dong, K. Dong & et al, "Spinel-structured high entropy oxide $(\text{FeCoNiCrMn})_3\text{O}_4$ as anode towards superior lithium storage performance", J Alloys Compd, 2020;156158. vol. 21, no, 9, pp. 72-84, 2020.

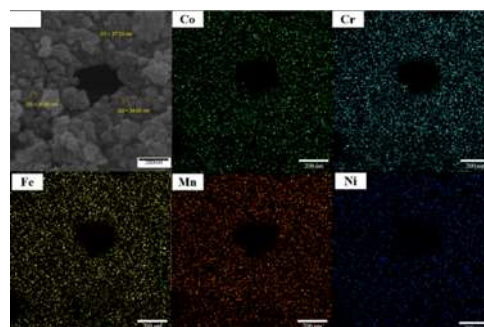
[2] B. Petrovi, W. Xu, M. G. Musolino, F. Pantò, S. Patanè, N. Pinna & et al, "High-Entropy Spinel Oxides Produced via Sol-Gel and Electrospinning and Their Evaluation as Anodes in Li-Ion Batteries",

کاتیون می‌باشد که باعث ایجاد فاصله پیوندی متفاوتی در ساختار می‌شود. علاوه بر آن، جابجایی پیوندها به کاهش و یا افزایش در ثابت شبکه به دلیل حضور کاتیون‌های بزرگ‌تر و یا کوچک‌تر در ساختار شبکه که باعث ایجاد اعوجاج در ساختار می‌شود وابسته می‌باشد. مطابق شکل ۴ جابجایی در محل پیک‌ها در طیف رامان مشاهده می‌شود که همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد به دلیل تفاوت در میزان اعوجاج و جای خالی اکسیژنی در ساختار می‌باشد [۳-۲، ۱۶ و ۲۷].



شکل (۴): طیف رامان نمونه‌های سنتز شده با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹.

به منظور بررسی یکنواختی نمونه‌ی اسپینلی، از پودرهای $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ تصاویر آنالیز سطحی عنصری ۳ گرفته شد. پودرهای اکسید آنتروپی بالای سنتز شده با سوخت گلاسیسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ را می‌توان در شکل ۵ مشاهده کرد.



- Oxide Materials under Ambient Conditions: Dispersion of Catalysts via Entropy Maximization", ACS Mater Lett, vol. 1, no, 1, pp. 83-91, 2019.
- [14] A. D. Dupuy, X. Wang & J. M. Schoenung, "Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides", Mater Res Lett, vol. 7, no, 2, pp. 60-67, 2019.
- [15] M. Stygar, M. J. Dąbrowa, M. Moździerz & et al. "Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system", Novel (Cr,Fe,Mg,Mn,Ni)₃O₄ and (Co,Cr,Fe,Mg,Mn)₃O₄ high entropy spinels", J Eur Ceram Soc, vol. 40, no, 4, pp. 44-50, 2020.
- [16] B. Talluri, K. Yoo & J. Kim, "High entropy spinel metal oxide (CoCrFeMnNi)₃O₄ nanoparticles as novel efficient electrocatalyst for methanol oxidation and oxygen evolution reactions", J Environ Chem Eng, vol. 10, no, 1, pp.53–60, 2022.
- [17] B. Talluri, M. L. Aparna & N. Sreenivasulu, "High entropy spinel metal oxide (CoCrFeMnNi)₃O₄ nanoparticles as a high-performance supercapacitor electrode material", J Energy Storage, vol. 24, no, 11, pp. 16–23, 2021.
- [18] ا. امیرکاوی و ع. سعیدی، "تولید پودر کاربید کروم به روش‌های سنتز احتراقی و مکانوشیمیایی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۲، صفحه ۱-۱۲، ۱۳۸۹.
- [19] م. عادل، ر. عبدالله پور و م. سلطانی، "بررسی تأثیر اندازه ذرات نیکل چگالی خام بر فازهای تشکیل شده و توزیع تخلخل در کامپوزیت NiAl-TiB₂-TiC تولید شده به روش سنتز احتراقی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۴، صفحه ۳۹-۲۹، ۱۳۹۸.
- [20] E. Garmroudi Nezhad, F. Kermani, Z. Mollaei, J. Vahdati Khakhi & S. Mollazadeh. "Interference of oxygen during the solution combustion synthesis process of ZnO particles: Experimental and data modeling approaches", J Ind Eng Chem, vol. 10, no, 13, pp. 24-38, 2022.
- [21] م. بیهقی، "بررسی تأثیر فعال‌سازی مکانیکی و سرعت گرمایش بر تشکیل کامپوزیت نانو ساختار NiAl-Al₂O₃ به روش سنتز احتراقی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۴، صفحه ۱-۲۵، ۱۳۹۶.
- [22] A. Mao, F. Quan, H. Z. Xiang & Z. G. Zhang, "Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder", J Mol Struct, vol. 23, no, 1, pp. 1-19, 2022.
- [3] J. Arshad, N. K. Janjua & R. Raza, "Synthesis of novel (Be,Mg,Ca,Sr,Zn,Ni)₃O₄ high entropy oxide with characterization of structural and functional properties and electrochemical applications", J Electrochem Sci Technol, vol. 12, no, 1, pp. 112-125, 2021.
- [4] J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn & et al, "High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics", Sci Rep, vol. 6, no, 11, pp. 2-11, 2016.
- [5] S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin & et al. "A new class of high-entropy perovskite oxides", Scr Mater, vol. 23, no, 11, pp. 116–120, 2018.
- [6] A. Mao, H. Z. Xiang, Z. G. Zhang, K. Kuramoto, H. Zhang & Y. Jia." A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties", J Magn Magn Mater, vol. 23, no, 11, pp. 1651–1660, 1988.
- [7] Y. Zhang, Z. B. Jiang, S. K. Sun, W. M. Guo & et al, "Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction", J Eur Ceram Soc, vol. 39, no, 30, pp. 1657–1668, 2019.
- [8] S. V. Divinski & A. V. Pokoev, "A Mystery of "Sluggish Diffusion" in High-Entropy Alloys", The Truth or a Myth? Diffus Found, vol. 23, no, 11, pp. 69-104, 2018.
- [9] J. Gild, J. Braun, K. Kaufmann & et al. "A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂", J Mater, vol. 5, no, 3, pp. 337-343, 2019.
- [10] H. Chen, H. Xiang, F. Z. Dai, J. Liu & et al. "High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C", J Mater Sci Technol, vol. 35, no, 8, pp. 56-60, 2019.
- [11] J. Niu, W. Li, P. Liu, K. Zhang & et al. "Effects of silicon content on the microstructures and mechanical properties of (AlCrTiZrV)-Six-N high-entropy alloy films", Entropy, vol. 21, no, 1, pp. 72-84, 2019.
- [12] M. H. Hsieh & W.J. Shen, "Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings", Surf Coatings Technol, vol. 23, no, 11, pp. 18-23, 2013.
- [13] H. Chen, W. Lin, Z. Zhang, K. Jie & et al, "Mechanochemical Synthesis of High Entropy

11, pp. 8-11, 2019.

[23] A. V. Saghir, S. M. Beidokhti, J. V. Khaki & A. Salimi, "One-step synthesis of single-phase (Co, Mg, Ni, Cu, Zn) O High entropy oxide nanoparticles through SCS procedure: Thermodynamics and experimental evaluation", J Eur Ceram Soc, vol. 41, no, 1, pp. 63-71, 2021.

[24] B. Liang & Y. Ai, "Spinel-type (FeCoCrMnZn)₃O₄ high-entropy oxide: Facile preparation and supercapacitor performance", Materials (Basel), vol. 13, no, 24, pp. 1-9, 2020.

[25] A. Esmailzaei, J. Vahdati Khaki, S. Sajjadi abdolkarim & S. Mollazadeh, "Synthesis and crystallization of (Co, Cr, Fe, Mn, Ni)₃O₄ high entropy oxide: The role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio", J Solid State Chem, vol. 23, no, 11, pp. 16–26, 2023.

[26] D. Wang, Z. Liu, S. Du, Y. Zhang, H. Li, Z. Xiao & et al, "Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation", J Mater Chem A, vol. 7, no, 42, pp. 6-24, 2019.

[27] P. R. Graves, C. Johnston & J. J. Campaniello, "Raman scattering in spinel structure ferrites", Mater Res Bull, vol. 23, no, 11, pp. 16–20, 1988.

۶- پی نوشت

- [1] Mao et al
- [2] High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)
- [3] Elemental Mapping Image