

نانوذرات متخلخل بوهمیت سنتز شده با روش هیدروترمال در زمان کم

مظفر عبدالهی فر* و مجید قشلاقی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمانشاه، گروه مهندسی شیمی، کرمانشاه، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۹/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۱/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۱۲/۱۴

چکیده

تحت شرایط هیدروترمال، نانوذرات بوهمیت مزوپروس با تغییر دادن کنترل کننده pH در زمان کم ۶ ساعت و در دمای 200°C سنتز گردید. نقش NaOH و KOH به عنوان کنترل کننده pH در این تحقیق بر روی تشکیل نمونه‌های بوهمیت بررسی شد. محصولات بدست آمده با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس، FTIR، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و آنالیز جذب و دفع نیتروژن مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که استفاده از KOH به عنوان کنترل کننده pH می‌تواند بوهمیت را در شرایط مذکور تولید نماید اما NaOH نمی‌تواند باعث تشکیل بوهمیت به صورت خالص در این شرایط شود. نانوذرات بوهمیت سنتز شده در این تحقیق با سایز و شکل مشخص، بدلیل سطح ویژه و بلورینگی بالا می‌توانند در بسیاری از کاربردهای صنعتی امیدبخش باشند.

واژه‌های کلیدی: بوهمیت، هیدروترمال، زمان کم، KOH، نانوذرات.

۱- مقدمه

بسیار مهم در سنتز نانوذرات آلومینا بکار رود بطوریکه شکل ذرات در طول انتقال فاز AIOOH به Al_2O_3 بدون هیچ تغییری باقی می‌ماند [۵،۶]. تاکنون نانو ساختارهای بوهمیت به شکل‌های مختلف مانند فیبرها [۷]، میله‌ها [۸]، تیوب‌ها [۹]، پولک‌ها [۸] سنتز شده‌اند و روش‌های هیدروترمال [۹] و سلوترمال [۱۰]، سل-ژل [۱۱] و تجزیه حرارتی کمپلکس‌های آلی [۱۲] معمولاً برای سنتز نانو ساختارهای بوهمیت بکار برده شده‌اند. روش هیدروترمال به سبب شرایط میانه و کنترل آسان ساختار و بلورینگی محصولات، بیشتر مورد توجه محققین می‌باشد. در روش هیدروترمال عواملی مانند pH محلول، دمای واکنش، زمان واکنش، نوع ماده کنترل کننده pH (عامل

ساخت مواد در مقیاس نانو در حوزه علم مواد توجه زیادی را به تحقیقات در این زمینه‌ها جلب نموده است. مواد نانو ساختار حداقل در یک بعد، دارای اندازه کمتر از ۱۰۰ nm می‌باشند. در این میان، نانومواد دارای بلورینگی بالا و خصوصیتی از جمله میکرو و مزوپروس بودن، سطح ویژه بالا بدلیل کاربردهای کاتالیستی و جاذبی بیشتر مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۱]. بوهمیت (AIOOH) به سبب استفاده گسترده آن در کاتالیست‌ها [۲]، جاذب‌ها [۳] و کامپوزیت‌ها [۴] توجهات زیادی را به خود جلب نموده است، این ماده همچنین می‌تواند به عنوان پیش ماده

*عهده‌دار مکاتبات: مظفر عبدالهی فر

نشانی: کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمانشاه، گروه مهندسی شیمی

تلفن: ۰۸۳۱-۷۲۴۳۱۸۲، دورنگار: ۰۸۳۱-۷۲۴۵۱۳۰، پست الکترونیکی: abdollahifar@gmail.com

پایان واکنش، اتوکلاو تا دمای اتاق سرد گردید. محلول شیری رنگ، سانتریفوژ و رسوبات سفید در چند مرحله با آب مقطر شستشو داده شد و خشک نمودن آن تحت دمای °C ۶۰ و به مدت ۲۴ ساعت انجام پذیرفت. مشابه این عملیات نیز برای هیدروکسید پتاسیم انجام گردید و نمونه حاصل به عنوان A-K (نمونه سنتز شده با KOH) نامگذاری گردید. برای شناسایی فازها و تعیین مشخصات کریستالوگرافی نمونه‌های سنتزی، آنالیز XRD انجام گرفت. آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج مدل B8 Advance, Bruker (ساخت آلمان) با مولد آند دوار و آشکارساز تکفام با استفاده از اشعه $\text{CuK}\alpha$ و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شده است. با استفاده از نتایج آنالیز پراش XRD و استفاده از رابطه شرر (Scherrer Equation) اندازه تقریبی ذرات کریستالی نمونه‌های بوهمیت بدست آمده است.

$$d = k\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

که در رابطه فوق k مقداری ثابت و حدود ۰/۹ می‌باشد، d متوسط اندازه ذرات، B نصف ضخامت در بیشترین ارتفاع برای صفحات کریستالی (FWHM) نمونه‌ها، θ زاویه براگ (Bragg Angle) و λ طول موج می‌باشد.

آنالیز FTIR با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مدل FTIR RAYLEIGH-WQF-510 با ۱۰ بار اسکن برای آنالیز هر یک از نمونه‌ها و در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفته است. برای شناسایی و اندازه‌گیری گروه‌های عاملی موجود در ساختار نمونه‌های سنتز شده، آنالیز FTIR روی نمونه‌های سنتزی انجام گرفت. برای مشاهده مورفولوژی نمونه‌های بوهمیت، از آشکارسازی دینامیک پراکندگی نور با استفاده از FESEM (میکروسکوپ الکترونی) مدل Hitachi S-4160 ($V_{acc}=25 \text{ kV}$) بهره گرفته شده است و تصاویر TEM با استفاده از دستگاه با مدل Philips CM30 گرفته شد. از دستگاه BEL SORP-MINI II-310 مدل BEL SORP از شرکت BEL ژاپن آنالیز جذب و دفع نیتروژن برای بدست آوردن منحنی‌های جذب و دفع، سطح ویژه و حجم حفرات استفاده گردید.

رسوب دهنده، نوع آنیون‌های بکار رفته و غلظت محلول‌ها می‌توانند به عنوان مهمترین عوامل کنترل خصوصیات ماده سنتز شده به شمار آیند. تاکنون برای سنتز بوهمیت در روش هیدروترمال شرایط مختلفی بکار رفته است که هر کدام شکل خاصی از نانوساختارها را تولید نموده‌اند [۱۷-۱۳]. برای مثال مقدار pH محلول می‌تواند بطور کامل شکل و خصوصیات بوهمیت سنتز شده را در شرایط کاملا یکسان تغییر دهد. مثلا، $\text{pH}=5$ باعث تولید نانومیله می‌شود در حالیکه $\text{pH}=10$ تولید نانوپولک‌ها را به همراه دارد [۸]. هدف از تحقیق حاضر تاثیر عامل کنترل کننده pH در شرایط یکسان سنتز بر تشکیل و خصوصیات نانوساختار بوهمیت می‌باشد که این کار با استفاده از نیترات آلومینیوم به عنوان پیش ماده و هیدروکسیدهای سدیم و پتاسیم به عنوان عوامل کنترل کننده pH در زمان ۶ ساعت واکنش و در دمای °C ۲۰۰ انجام خواهد گرفت. بطور کلی هدف کاهش زمان سنتز و اقتصادی نمودن مواد اولیه برای سنتز بوهمیت در روش هیدروترمال نسبت به مرجع [۸] می‌باشد.

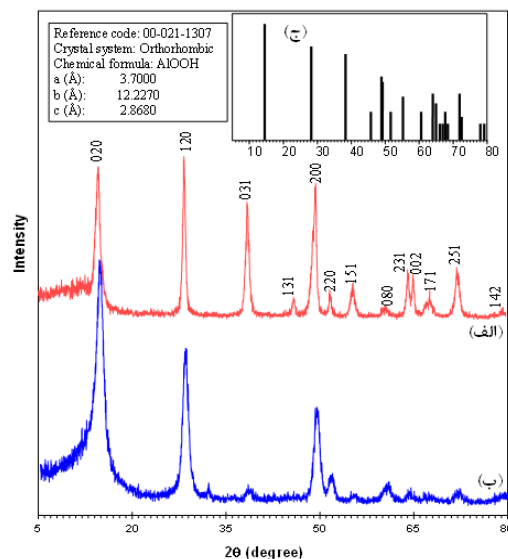
۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز نانوذرات بوهمیت شامل نیترات آلومینیوم به عنوان پیش ماده و هیدرواکسیدهای سدیم و پتاسیم به عنوان عوامل رسوب‌زا می‌باشند که هر سه ماده استفاده شده برای کارهای آنالیز بوده و از شرکت اسپانیایی Scharlau خریداری شده است و برای شستشو و تهیه محلول‌ها از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. جهت سنتز نمونه‌های بوهمیت در ابتدا، ۶ گرم نیترات آلومینیوم در ۴۰ cc آب مقطر برای دستیابی به محلول نیترات آلومینیوم ۰/۴ مولار، حل شد، سپس محلول ۲ مولار هر یک از هیدروکسیدهای سدیم و پتاسیم به مقدار مورد نیاز تهیه گردید. در ادامه برای تهیه نمونه A-N (نمونه سنتز شده با NaOH)، محلول هیدروکسید سدیم تهیه شده به محلول نیترات آلومینیوم، قطره قطره اضافه می‌شود تا pH محلول به ۵ برسد. در این حالت محلول شیری رنگی بدست می‌آید. بعد از بدست آمدن محلول شیری رنگ، آن را به اتوکلاو منتقل و به مدت زمان ۶ ساعت در دمای °C ۲۰۰ حرارت داده شد. بعد از

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز XRD و FTIR

برای شناسایی فازهای بدست آمده نمونه‌های سنتز شده، از آنالیز XRD استفاده شد. شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی را نشان می‌دهد.



شکل ۱: الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده، (الف) A-K، (ب) A-N و (ج) نمونه استاندارد.

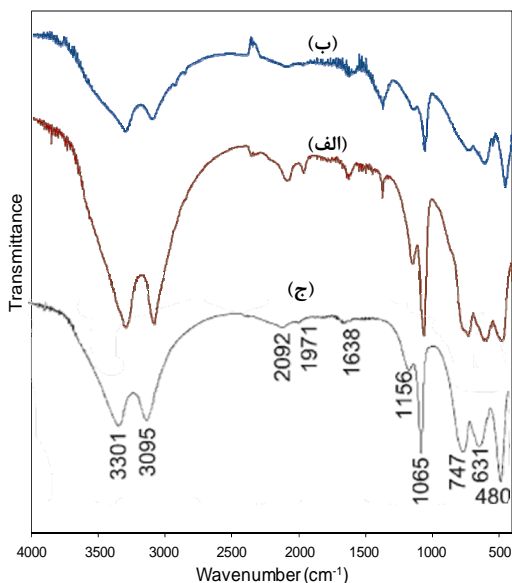
با توجه به این آنالیز نمونه A-N فاز بوهمیت را بطور کامل تشکیل نداده است اما در حالی که از باز هیدروکسید پتاسیم برای سنتز استفاده شده است (A-K)، تمامی پیک‌های پراش به شکل اورتورومبیک می‌باشند و با نمونه استاندارد بوهمیت (۱۳۰۷-۰۲۱) کاملاً مطابقت دارند و هیچ پیکی که نشان از ناخالصی باشد در الگوی XRD مشاهده نمی‌گردد و شدت بالای پیک‌ها در این نمونه نشان از بلورینگی بالای آن می‌باشد.

الگوهای FTIR نمونه‌های سنتز شده در محدوده طول موج‌های $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ بررسی گردید که در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به نمونه‌های سنتز شده در مقالات دیگر [۱۲، ۱۸، ۱۹] نمونه سنتز شده با استفاده از NaOH فاز بوهمیت خالص را تشکیل نداده است که نتایج آنالیز XRD را تأیید می‌نماید. اما نمونه سنتز شده با استفاده از KOH فاز بوهمیت خالص می‌باشد و برای این

نمونه در طول موج‌های $1400, 1650, 1825, 1975$ و 2100 cm^{-1} پیک‌هایی ظاهر می‌شوند و مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی مختلف Al-OH در شبکه بوهمیت می‌باشند.

پیک 3100 و 3298 cm^{-1} مربوط به ترکیبی از ارتعاشات کششی $\nu_{\text{as}}(\text{Al})\text{O-H}$ و $\nu_{\text{s}}(\text{Al})\text{O-H}$ و پیک 1160 cm^{-1} حالت‌های $\delta_{\text{as}}\text{Al-O-H}$ و $\delta_{\text{s}}\text{Al-O-H}$ بوهمیت را نشان می‌دهد [۱۸] و پیک‌های محدوده $800-400 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به باندهای AlO_6 می‌باشد [۱۹].

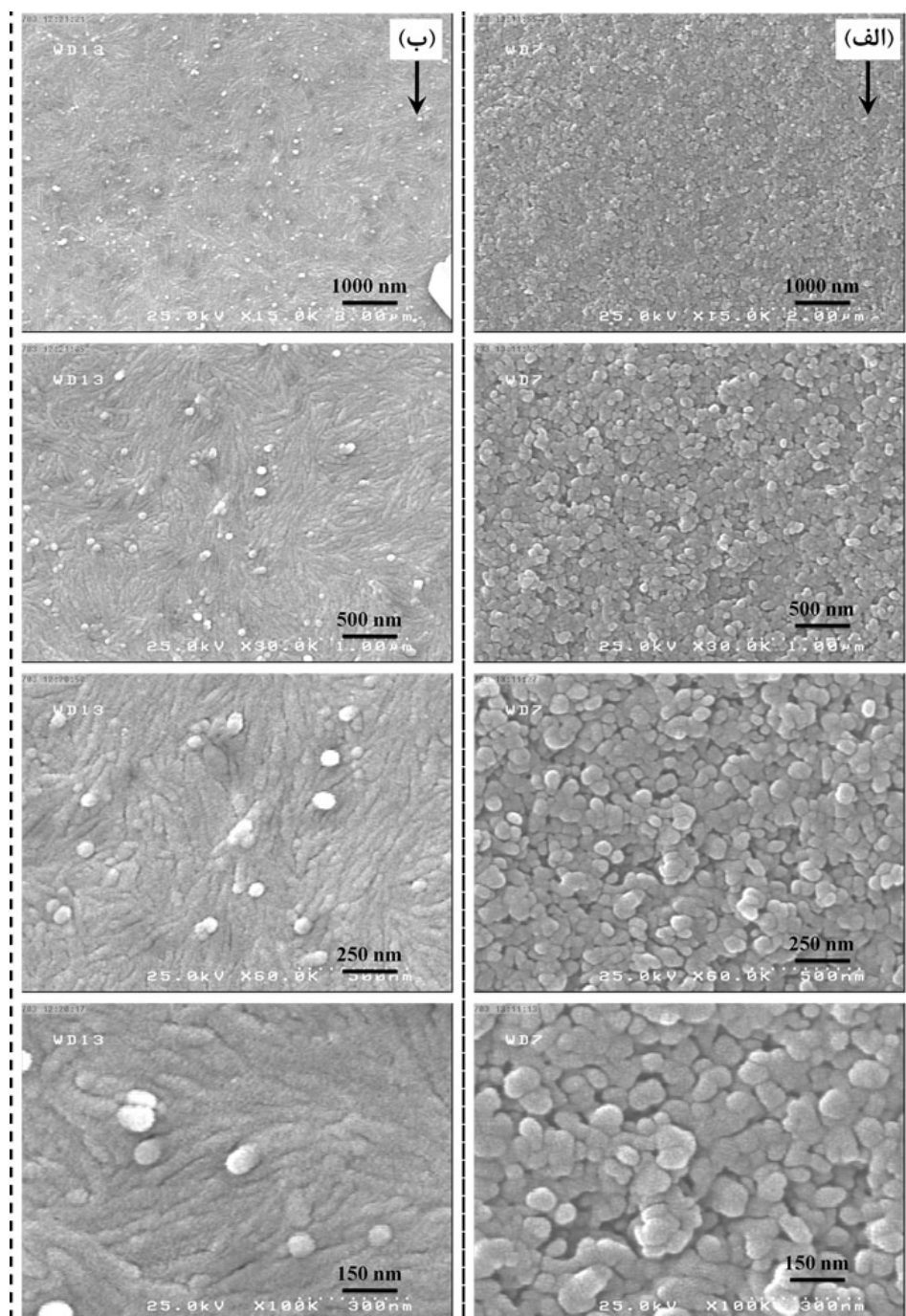
پیک 1400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کشش یون‌های NO_3^- یا OH است و پیک 1638 cm^{-1} نشان دهنده آب جذب شده می‌باشد. دو پیک ضعیف 1971 و 2092 مربوط به باندهای ترکیبی هستند [۱۲]. این پیک‌های جذب با صراحت با نتایج متون پیشین همخوانی دارند [۱۲، ۱۸، ۱۹].



شکل ۲: طیف‌های FTIR نمونه‌های سنتز شده، (الف) A-K، (ب) A-N و (ج) مرجع [۱۲].

۳-۲- آنالیز FEEM و TEM

شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده را با استفاده از عوامل رسوب‌ساز KOH (سری الف) و NaOH (سری ب) نشان می‌دهند. تصاویر FESEM برای هر دو نمونه با بزرگنمایی‌های متفاوت نشان داده شده است.



شکل ۲: تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده با استفاده از، الف) KOH و ب) NaOH.

چسبیده می‌باشند. اما استفاده از عامل رسوب‌ساز KOH باعث تولید ذرات در مقیاس نانومتر می‌شود که متوسط اندازه آنها در این تصویر حدود ۷۰ نانومتر می‌باشند. بنابراین نتیجه‌ای که از تصاویر FESEM می‌توان گرفت

کاملاً از تصاویر مشخص است که زمان ۶ ساعت برای سنتز سبب تولید دو ساختار متفاوت از نمونه‌های سنتز شده با استفاده از عوامل رسوب‌ساز مختلف می‌باشد. نمونه بدست آمده A-N به صورت توده‌ای از میله‌های کاملاً بهم

۳-۳- آنالیز تخلخل

برای بررسی مساحت سطح ویژه و ساختار خلل و فرج بوهمیت سنتز شده با استفاده از عامل رسوب‌ساز KOH آنالیز جذب و دفع نیتروژن بکار رفت. این نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. ایزوترم‌های جذب و دفع (شکل ۵-الف) حلقه پسماند را در فشارهای نسبی (P/P_0) بالای ۰/۶ نشان می‌دهد.

نمونه سنتز شده دارای منحنی نوع IV با حلقه‌های پسماند نوع II می‌باشند و محدوده بلندسازی در این نمونه‌ها در بالای ۰/۸ فشار نسبی می‌باشد. ایزوترم‌های نوع IV مشخص می‌نمایند که نمونه سنتز شده به صورت مزوپروس (Mesoporous) می‌باشد [۲۰].

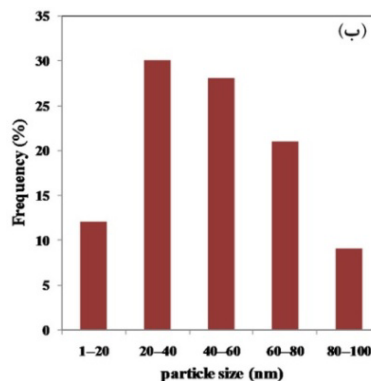
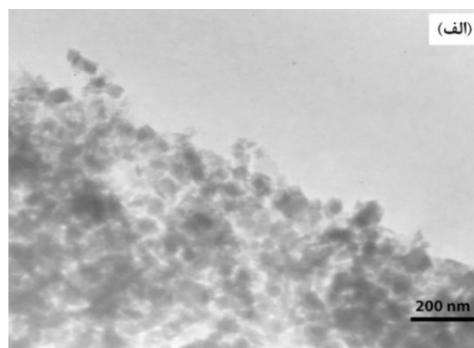
توزیع اندازه حفرات در نمونه A-K در شکل ۵-ب نشان داده شده است. بطور کلی، اگر محدوده اندازه حفرات ۵۰-۲۰ nm باشد نشان از مزوپروس بودن نمونه می‌باشد که در نمونه A-K اندازه حجم حفرات بین ۵۰-۱/۲ nm است که حفرات کمتر از ۲ nm نشان از میکروپروس بودن نمونه می‌باشند.

با توجه به شکل ۵-ب، متوسط اندازه حفرات حدود ۱۷/۸ nm بدست آمده است. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده، نمونه سنتزی ترکیبی از حفرات میکرو و مزو را به همراه دارد که برای اثبات این امر نمودار t-plot آن رسم شده است (شکل ۵-ج).

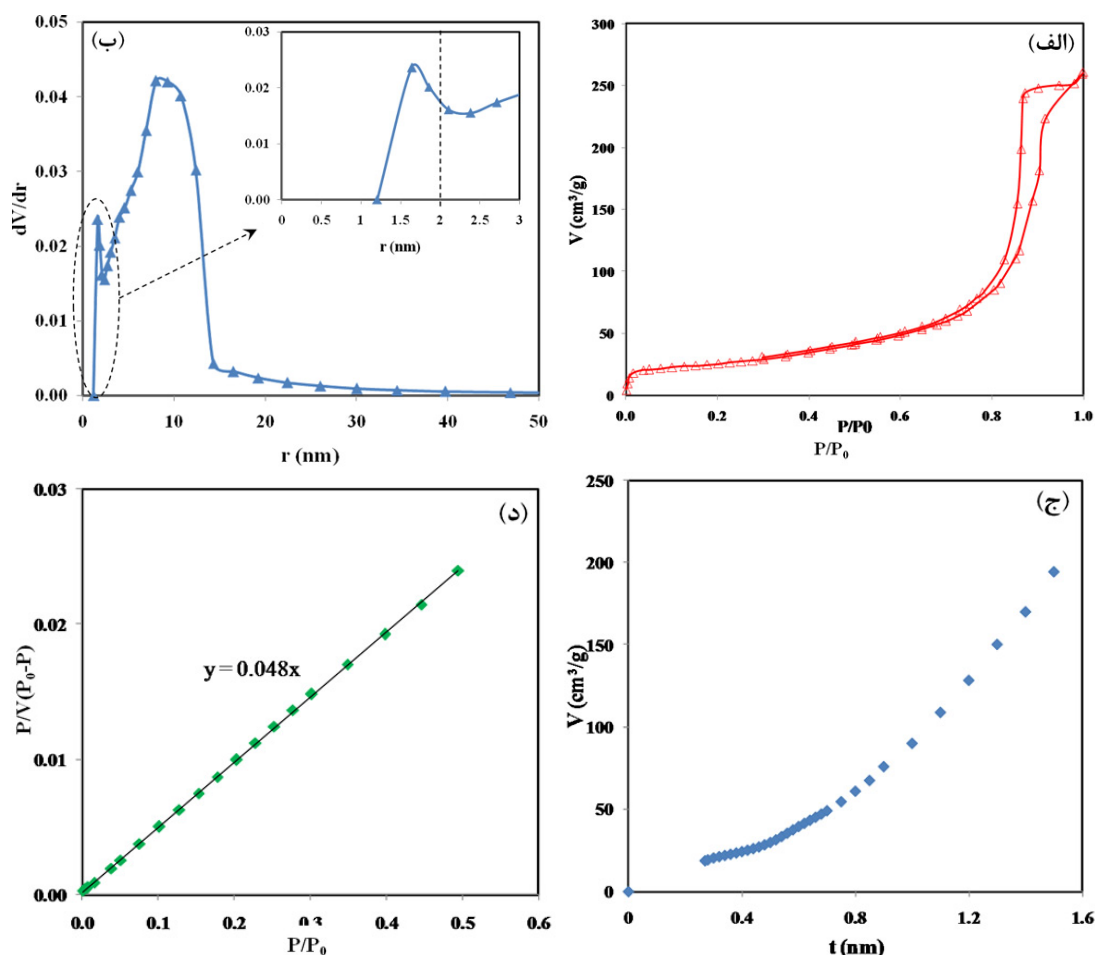
با توجه به این نمودار، محدوده ۰/۴۵-۰/۲۵ که منحنی به صورت خط راست می‌باشد نشان دهنده میکروپروس بودن نمونه می‌باشد و مایل شدن منحنی به سمت بالا به مزوپروس بودن نمونه بر می‌گردد [۲۱، ۲۲]. خطی بودن کمیت $P/V(P_0-P)$ بر حسب فشار نسبی (P/P_0) شرط لازم اعمال روش BET برای بدست آوردن مساحت سطح ویژه می‌باشد که این امر در شکل ۵-د اثبات شده است.

مساحت سطح ویژه محاسبه شده با استفاده از ایزوترم‌های نیتروژن در ۷۷ K برای این نمونه بلورین برابر $۸۹ \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد و حجم کلی حفرات در حدود $۰/۴۰ \text{ cm}^3/\text{g}$ است. با توجه به اینکه این نمونه کاملاً بلورین می‌باشد، نسبت به نمونه‌های با بلورینگی بالا دارای سطح ویژه بالایی می‌باشد [۲۳، ۲۴].

این است که نوع عامل رسوب‌زا می‌تواند نقش تعیین کننده در تشکیل و ساختار مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده در شرایط ذکر شده داشته باشد. تصویر TEM نانوذرات AIOOH سنتز شده با استفاده از روش هیدروترومال و عامل رسوب‌ساز KOH در شکل ۴-الف نشان داده شده است. تصویر TEM به خوبی نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد که به صورت توده‌ای روی هم قرار گرفته‌اند. اندازه متوسط ذرات بوهمیت در این تصاویر حدود ۴۰ nm می‌باشند که با نتایج بدست آمده از تصاویر FESEM و اندازه کریستال‌های تخمین زده شده با معادله شرر از آنالیز XRD تقریباً همخوانی دارند. لازم بذکر است که اندازه کریستال‌های بدست آمده از آنالیز XRD برای این نمونه حدود ۳۰ nm می‌باشند. توزیع اندازه نانوذرات AIOOH سنتز شده با استفاده از عامل رسوب‌ساز KOH در شکل ۴-ب نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که نانوذرات بوهمیت در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر قرار گرفته است و بطور کلی دارای اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ nm می‌باشند و متوسط اندازه ذرات حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۴: الف) تصویر TEM و ب) توزیع اندازه ذرات نمونه A-K.



شکل ۵: (الف) ایزوترم جذب و دفع نیتروژن، (ب) توزیع اندازه حفرات، (ج) نمودار t-plot و (د) نمودار BET برای نمونه A-K.

۴- نتیجه‌گیری

- سطح ویژه A-K حدود $89 \text{ m}^2/\text{g}$ است که برای بوهمیت با بلورینگی بالا مقدار مناسبی است.
 - با توجه به اینکه نانوذرات نمونه A-K دارای مساحت سطح ویژه بالایی است می‌تواند در کاربردهای کاتالیستی دارای بازده بالایی باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه برای حمایت‌های آزمایشگاهی تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. Boer, *Journal of Catalysis*, **3**, 1964, 32.
 [2] F. Qi, B. Xu, Z. Chen, L. Feng, L. Zhang, D. Sun, *Chemical Engineering Journal*, **219**, 2013, 527.

- هدف اصلی در این مقاله کم نمودن زمان سنتز در روش هیدروترمال و همچنین استفاده از رسوب کننده‌های ارزان‌تر مانند KOH می‌باشد.
 - تاثیر کنترل کننده‌های pH (KOH و NaOH) در روش هیدروترمال و با شرایط ثابت و در زمان کم برای تولید بوهمیت با موفقیت بررسی گردید.
 - نتایج XRD و FTIR نشان دادند، زمانیکه KOH به عنوان کنترل کننده pH استفاده می‌شود، بوهمیت با بلورینگی بالا تشکیل می‌شود. اما با استفاده از NaOH بوهمیت خالص تشکیل نمی‌گردد.
 - ذرات سنتز شده بوهمیت با استفاده از KOH (A-K) دارای ابعادی کمتر از 100 nm می‌باشند.

- [14] J. Zhang, S. Liu, J. Lin, H. Song, J. Luo, E. Elssfah, E. Ammar, Y. Huang, X. Ding, J. Gao, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2006, 14249.
- [15] X. Wu, B. Zhang, *Powder Technology*, **239**, 2013, 272.
- [16] Z. Tang, J. Liang, X. Li, J. Li, H. Guo, Y. Liu, C. Liu, *Journal of Solid State Chemistry*, **202**, 2013, 305.
- [۱۷] ناهید حق نظری، مظفر عبدالهی فر، روناک مرادی، نشریه علم و مهندسی سرامیک، شماره ۲، ۱۳۹۳، ۷۳.
- [18] Y. Mathieu, B. Lebeau, *Langmuir*, **23**, 2007, 9435.
- [19] J. Zhang, F. Shi, J. Lin, S.Y. Wei, D. Chen, J.M. Gao, Z. Huang, X.X. Ding, C. Tang, *Materials Research Bulletin*, **43**, 2008, 1709.
- [20] K.S. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniwska, *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 1985, 603.
- [21] B.C. Lippens, *Journal of Catalysis*, **4**, 1965, 319.
- [22] J.H. de Boer, B.G. Linsen, T.J. Osinga, *Journal of Catalysis*, **4**, 1965, 643.
- [23] Y. Feng, W. Lu, L. Zhang, X. Bao, B. Yue, Y. Lv, X. Shang, *Crystal Growth and Design*, **8**, 2008, 1426.
- [24] Y. Zhu, H. Hou, G. Tang, Q. Hu, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **6**, 2010, 872.
- [3] L. Zhang, X. Jiao, D. Chen, M. Jiao, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **34**, 2011, 5258.
- [4] J. Zhang, Q. Ji, P. Zhang, Y. Xia, Q. Kong, *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 2010, 1211.
- [5] Y. Deng, Q. Yang, G. Lu, W. Hu, *Ceramics International*, **36**, 2010, 1773.
- [6] S.J. Wilson, *Journal of Solid State Chemistry*, **30**, 1979, 247.
- [7] S.C. Shen, W.K. Ng, Z.Y. Zhong, Y.C. Dong, L. Chia, R.B. Tan, *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 2009, 1311.
- [8] X.Y. Chen, Z.J. Zhang, X.L. Li, S.W. Lee, *Solid State Communications*, **145**, 2008, 368.
- [9] X. Wu, B. Zhang, Z. Hu, *Powder Technology*, **239**, 2013, 155.
- [10] L. Zhang, Y.J. Zhu, *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 2008, 16764.
- [11] Z.Q. Yu, C.X. Wang, X.T. Gu, C. Li, *Journal of Luminescence*, **106**, 2004, 153.
- [12] T. Kim, J. Lian, J. Ma, X. Duan, W. Zheng, *Crystal Growth and Design*, **10**, 2010, 2928.
- [13] A. Alemi, Z. Hosseinpour, M. Dolatyari, A. Bakhtiari, *Physical Status Solidi B*, **249**, 2012, 1264.