چهاردهمین همایش دانشجوئی فناوری نانو،۴ و ۵ دی ۹۲
انجمن علمی نانوفناوری پزشکی ایران

سنتز نانو کریستال های اسپینل آلومینات کبالت به روش ژل پلی اکریل آمید

مهسا جعفری[۱*]، سید علی حسن زاده تبریزی[۲]، مجید قشنگ[۳]

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد،دانشکده مهندسی مواد،دانشگاه آزاداسلامی نجف آباد
۲-استادیار، دانشکده مهندسی مواد،دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد
۳-استادیار، دانشکده مهندسی هسته ای و علوم پایه،دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد

چکیده

هدف از انجام این تحقیق سنتز نانوذرات $CoAl_2O_4$ به روش ژل پلی اکریل آمید، هم چنین بررسی اثر دما بر خواص نهایی این نانو رنگدانه سرامیکی است. نیترات کبالت و آلومینیوم نیترات به عنوان نمک اولیه با نسبت ۲:۱ استفاده شدند. به این منظور، ساختار و مورفولوژی این نانو رنگدانه توسط آزمایشات TG، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار اسپینلی $CoAl_2O_4$ بعد از کلسیناسیون در دمای ۶۰۰-۱۲۰۰ $^{\circ}C$ تشکیل شده است. محدوده اندازه ذرات در حدود ۴۸ nm بوده است. با توجه به نتایج در دماهای مختلف کلسینه، ذرات دارای مورفولوژی و اندازه های متفاوتی خواهند بود.

کلمات کلیدی: رنگدانه آبی، اسپینل $CoAl_2O_4$، پلی اکریل آمید

زمینه تخصصی: نانو مواد

مقدمه

رنگدانه ها با ساختار اسپینلی و با فرمول کلی $A^{2+}B^{3+}O_4$ در صنایع مختلف مانند پرسلان، سرامیک، پلاستیک، شیشه و... مورد استفاده قرار می گیرند. A نشان دهنده کاتیون هایی است که در جایگاه های چهار وجهی قرار می گیرند و B نشان دهنده کاتیون هایی که در جایگاه هشت وجهی قرار می گیرند [۱و۲]. ساختارهای نوع اسپینلی پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی بالایی دارند [۳]. یکی از رنگدانه هایی که امروزه مورد استفاده قرار می گیرد رنگدانه آبی $CoAl_2O_4$ با ساختار اسپینلی است که به آبی تنارد (آبی فیروزه ای) نیز معروف است [۲]. $CoAl_2O_4$ یک رنگدانه پایدار در برابر حرارت، مواد شیمیایی از جمله اسیدهای قوی، اتمسفر و انرژی خورشیدی است و در صنایع رنگ، الیاف، سیمان، شیشه، بدنه های سرامیکی و لامپ های تلویزیون رنگی استفاده می شود [۴و۵].

روش مرسوم تولید پودر آلومینا کبالت، روش واکنش حالت جامد بوده که پودر در دمای حدود ۱۳۰۰°C و در مدت زمان طولانی سنتز شده است [۶]. اخیراً تلاش ها برای سنتز در دمای پایین و با روش های شیمی تر مانند روش سل-ژل [۶]، احتراقی [۳]، هیدروترمال [۶] و... بوده است. از آنجایی که روش سنتز تأثیر بسیار مهمی بر خواص محصول نهایی از جمله رنگ واندازه ذرات آن دارد، استفاده از یک روش جدید نیاز است.

روش پلی اکریل آمید یک روش ساده، ارزان، سریع و تکرارپذیر برای تولید نانوپودرهای مختلف است [۷]. مشخص است که این روش، یک روش مناسب برای تهیه نانو ذرات آلومینا کبالت می باشد، چرا که ذرات $CoAl_2O_4$ با اندازه نانو در مقایسه با رنگدانه های معمولی آبی کبالت با کیفیت بهتری در لامپ تلویزیون رنگی عمل می کند. در پژوهش حاضر، تولید نانو کریستال های آلومینا کبالت به روش ژل پلی اکریل آمید انجام شده است. سنتز $CoAl_2O_4$ به روش پلی اکریل آمید و بررسی اثر دما بر ساختار و اندازه ذرات رنگدانه به عنوان هدف تحقیق در نظر گرفته شده است.

روش تجربی

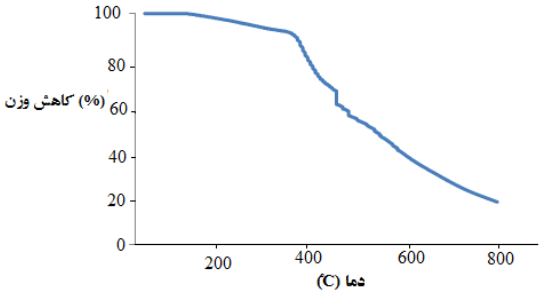
در این پژوهش از مواد اولیه شامل آلومینیوم نیترات ۹آبه ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) و نیترات کبالت ۶آبه ($Co(NO_3)_2.6H_2O$) به عنوان پیش ماده استفاده شد. هم چنین از اکریل آمید (AM)، متیلن بیس اکریل آمید (MBAM)، آمونیوم پرسولفات (APS) و ترا متیل اتیلن دی آمین (TEMED) از شرکت Merck به ترتیب به عنوان مونومر اصلی، اتصال دهنده عرضی، آغازگر و شتاب دهنده استفاده شده است.

مراحل ساخت رنگدانه شامل توزین مواد اولیه، انحلال، فرآیند ژل شدن، خشک و کلسینه کردن می باشد. ابتدا مواد اولیه $Al(NO_3)_3.9H_2O$ و $Co(NO_3)_2.6H_2O$ به نسبت ۱:۲ در آب حل شدند. سپس اکریل آمید و متیلن بیس اکریل آمید با نسبت ۱:۲۲ به محلول اضافه شدند. عملیات اختلاط محلول به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت یکنواخت انجام شد. به محض این که محلول شفافی به دست آمد، آغازگر و شتاب دهنده اضافه شدند. از این مرحله به بعد فرایند ژل شدن آغاز گردید. پس از چند دقیقه ژلی کاملا شفاف به دست آمد که در آن یون های فلز موجود در محلول به وسیله شبکه پلیمری اکریل آمید محبوس شده اند. بعد از این مرحله، ژل تشکیل شده به مدت ۳ ساعت در خشک کن با دمای ۱۱۰ °C قرار گرفت. بعد از عملیات خشک کردن، ژل در کوره در دماهای مختلف با نرخ حرارتی ۱۰ °C/min کلسینه شد. در نهایت محصول به صورت پودر آبی رنگ به دست آمد.

داده های XRD از پودرهای سنتز شده برای شناسایی فازها و تعیین اندازه کریستال ها با دستگاه X'PERT PRO Philips و با استفاده از تابش CuKα، در رنج ۲θ= ۱۰°-۷۰° به دست آمد. ساختار و مورفولوژی پودرهای سنتز شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MV2300 بررسی شد. تحلیل حرارتی نمونه نیز با آزمایش TG توسط دستگاه Netzsch, mod. 409بر روی ژل خشک شده انجام شد. به این منظور ۱۰mg از ژل با نرخ حرارتی ۱۰ °C/min و تا دمای ۸۰۰ °C حرارت دهی شد.

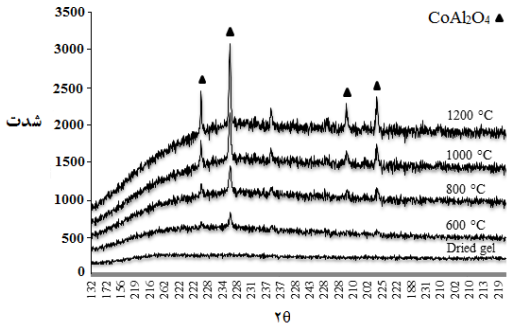
نتایج و بحث

تصویر (۱) نمودار TG از پودر به دست آمده به روش ژل پلی اکریل آمید را نشان می دهد. نمودار TG، کاهش وزن کلی پودر تا دمای ۸۰۰°C را ۸۷٪ گزارش می دهد که این کاهش وزن در دو مرحله انجام شده است. اولین مرحله کاهش وزن حدود ۲۵٪ است که در رنج دمایی ۱۴۰-۴۱۰°C اتفاق افتاده است. دومین مرحله در رنج دمایی۴۱۰-۵۶۸°C و در حدود ۶۲٪ می باشد. اولین کاهش وزن را می توان به تجزیه زنجیره های جانبی پلی اکریل آمید نسبت داد. دومین کاهش وزن گرمازا در دمای ۴۶۴°C رخ داده که به دلیل تجزیه زنجیره های داخلی و مستحکم پلی اکریل آمید و خروج نیترات ها در داخل ساختار بوده است. از دمای ۵۶۹°C به بعدکاهش وزن اندک رخ می دهدکه نشان می دهد کربن و مواد آلی هنوز در شبکه وجود دارند. حدس زده می شود در دمای بالاتر از ۸۰۰°C به طور کامل از بین روند.



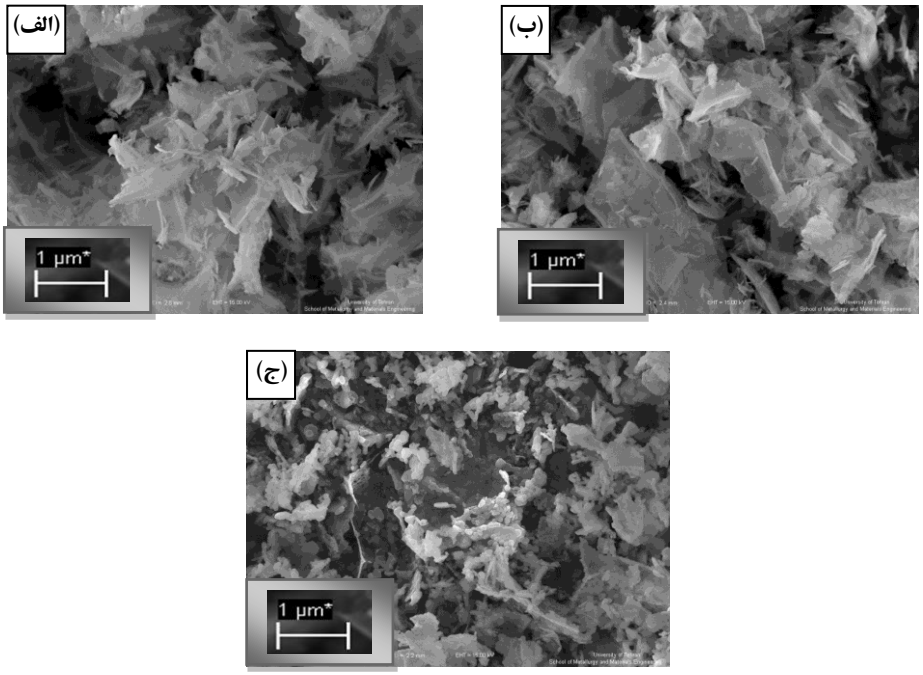
شکل (۱): نمودار آنالیز حرارتی TG از ژل به دست آمده به روش پلی اکریل آمید

آنالیز XRD از پودرهای کلسینه شده در دماهای مختلف و ژل خشک شده در دمای ۱۱۰ °C گرفته شده و در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است، ژل خشک شده کاملا آمورف بوده و هیچ پیکی در آن نمایان نیست. طبق شکل، تشکیل فاز کریستالی از دمای حدود ۶۰۰°C شروع شده است که در این دما پیک های ریزی دیده می شود. با افزایش دما تا ۱۲۰۰°C، شدت پیک ها زیاد شده که نشان از تشکیل فاز کریستالی $CoAl_2O_4$ می باشد. علاوه بر این فاز واکنش نکرده مانند اکسید آلومینیوم و یا اکسید کبالت نیز در الگوی اشعه ایکس دیده نمی شود. عدم وجود فازهای واکنش نکرده در این روش به مخلوط شدن یکنواخت و در حد مولکولی مواد اولیه نسبت داده می شود.



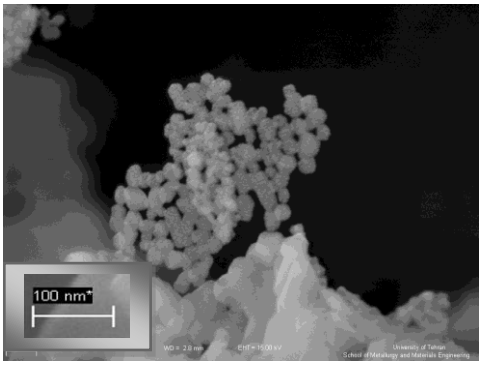
شکل (۲): نمودار XRDحاصل از پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف

با استفاده از تصاویر SEM تهیه شده، مورفولوژی و اندازه دانه های رنگدانه آلومینا کبالت تکلیس شده در دماهای $^{\circ}C$ ۸۰۰ ، $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ و$^{\circ}C$ ۱۲۰۰ بررسی شده است. این تصاویر در شکل (۳) نشان داده شده اند. تصویر ۳الف نمونه تکلیس شده در $^{\circ}C$ ۸۰۰ ، اشاره می کند که نمونه دارای ساختار صفحه ای می باشد که این صفحات به صورت صفحات پهن و بسیار نازک با ذرات بسیار ریز هستند. ایجاد ساختار صفحه ای می تواند به دلیل تشکیل شبکه پلیمری اکریل آمید باشد. با افزایش دما از $^{\circ}C$ ۸۰۰ به $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ این صفحات شکسته شده اند که به دلیل تجزیه مواد فرار باقیمانده در شبکه پلیمری می باشد (شکل ۳ب).در دمای $^{\circ}C$ ۱۲۰۰، یک تغییر ناگهانی در شکل و اندازه ذرات رخ می دهد به طوری که در این دما به طور چشمگیری اندازه ذرات افزایش یافته است (شکل ۳ج). بنابراین بر اساس نتایج، افزایش دما باعث خرد شدن صفحات به ذرات کوچکتر می شود. با توجه به وجود کربن ناشی از شبکه پلیمری بین ذرات و خروج کربن به صورت گاز با افزایش دما، سبب ایجاد تنش بین صفحات شده که باعث شکسته شدن آنها به قطعات کوچکتر می شود.



شکل (۳): تصاویر SEM از نمونه های سنتز شده در دماهای: (الف): $^{\circ}C$ ۸۰۰، (ب): $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ (ج): $^{\circ}C$ ۱۲۰۰

برای بررسی دقیق تر ساختار این صفحات، از بزرگنمایی بالای میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد (شکل (۴)). همانطور که مشخص است صفحات خود از ذرات در ابعاد ۴۸ نانومتر ساخته شده اند که با اتصال به یک دیگر چنین ساختاری را ایجاد نموده اند. مورفولوژی این دانه ها کروی است.



شکل (٤): تصویر SEM با بزرگنمایی بالا از ساختار صفحات (نمونه کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰°C)

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل می توان نتیجه گرفت که روش ژل پلی اکریل یک روش بسیار مناسب برای سنتز رنگدانه آبی $CoAl_2O_4$ می باشد چرا که تشکیل فاز اسپینلی $CoAl_2O_4$ بدون هیچ ناخالصی در دمای حدود ۶۰۰°C اتفاق می افتد. هم چنین با این روش می توان به ذراتی با ساختار صفحه ای و اندازه نانومتری رسید.

مراجع

[1] I.S. Ahmed, S.A. Shama, H.A. Dessouki, A.A. Ali, Low temperature combustion synthesis of $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ nano pigments using oxalyldihydrazide as a fuel, Journal of Materials Chemistry and Physics 125 (2011) 326–333.

[۲] شیوا سالم، سید حمید جزایری، فدریکا بندیولی، علی اله وردی، منصور شیروانی، " بررسی تأثیر میزان **pH** در تولید نانو ذرات آلومینا-کبالت به روش سنتز احتراقی" ، نشریه علوم و فناوری رنگ، شماره ۵، سال ۱۳۹۰، صفحه های ۳۵۲ تا ۳۴۵.

[3] W. Li, J. Guo, J. Li, "Synthesis and characterization of nanocrystalline $CoAl_2O_4$ spinel powder by low temperature combustion", Journal of European Ceramic Society, 23 (2003) 2289-2295.

[4] M. S. Niasari, M. F. Khouzani, F. Davar, " Bright blue pigment $CoAl_2O_4$ nanocrystals prepared by modified sol–gel method" ,Journal of Sol-Gel Science and Technology, 52 (2008) 321–327.

[5] I. Mindru, G.Marinescu, D.Gingasu, L. Patron, C. Ghicab, M.Giurginca," Blue $CoAl_2O_4$ spinel via complexation method" ,Journal of Material Chemistry and Physics, 122 (2010) 491–497.

[6] F Yu, J Yang, J. Ma, J. Du, Y. Zhou, Preparation of nanosized $CoAl_2O_4$ powders by sol–gel and sol–gel-hydrothermal methods, Journal of Alloys and Compounds 468 (2009) 443–446.

[7] S. Chemlal, M. Sghyar, M. Rafiq, A. Larbot, L. Cot, Elabration DE Membranes DE Spinlle DE Cobalt $CoAl_2O_4$ ET DE Spinlle DE Mananese Mn Al_2O_4 Pour L'ultrafiltation,Journal of Annales de Chimie Science des Matériaux, 25 (2000) 577-582.