

سنتز و بررسی خواص نانو کامپوزیت $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ به روش

سل-ژل

مهرداد معظم^۱، سید علی حسن زاده تبریزی^۱، امیر عباس نوربخش^۲

۱-دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۲-استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی شهرضا

E-mail:mehrdad.moazam@gmail.com

چکیده

هدف از انجام این تحقیق سنتز و بررسی اثر pH و دما بر ساختار و خواص نهایی نانو کامپوزیت $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ است. به این منظور، ساختار این نانو کامپوزیت توسط آزمایشات XRD، FESEM و STA مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج XRD نشان می دهد که نانوذرات اکسید مس بعد از کلسیناسیون در دمای 400°C تشکیل شده است. اندازه ذرات حدود 43 نانومتر بوده است. نتایج نشان داد که در pH های متفاوت، اندازه ذرات متفاوتی به دست آمده است.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت- اکسید مس - سل-ژل - سنتز شیمیایی - $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$

مقدمه

امروزه کامپوزیت ها در تمام دنیا به عنوان مواد مهندسی کاربرد سازه ای پیدا کرده اند. کامپوزیت ها از نظر زمینه به سه گونه زمینه فلزی، پلیمری و سرامیکی تقسیم بندی می شوند [۱]. در مورد کامپوزیت های زمینه سرامیکی باید اشاره کرد، نقطه ذوب بالا، استحکام فشاری فوق العاده، حفظ ویژگی های رفتاری و ذاتی در دماهای بالا و همچنین مقاومت به خوردگی عالی، از خصوصیات برجسته مواد سرامیکی می باشند [۱]. لذا برای رسیدن به این خواص، کامپوزیت های زمینه آلومینیومی و غیره ساخته شده و مورد استفاده قرار می گیرند. نانو آلومینا یکی از مهمترین مواد سرامیکی است که به طور وسیعی در صنایع مختلف استفاده می شود. آلومینا یک اکسید فلزی است که دارای مکان های فعال بر روی سطح خود بوده که این مکان های فعال می توانند برای جذب و حذف بسیاری از یون ها و کاتیون های فلزات سنگین در محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرند [۲، ۳، ۴]. از جمله راه های بهبود خواص ذرات اکسیدی، کامپوزیت کردن و استفاده از اکسید مناسب برای افزایش عملکرد آن هاست. یکی از موادی که می تواند در این زمینه ها به کار برده شود اکسید مس است.

به دلیل کاربردهای وسیع این ماده، روش های مختلفی برای سنتز آن استفاده شده است. روش به کار رفته در سنتز نانوذرات بسیار مهم است زیرا اندازه، شکل و پایداری ذرات تهیه شده را تعیین می کند. همانطور که می دانید اثر ریز ساختار بر خواص نهایی کامپوزیت بسیار تعیین کننده می باشد [۵]. به طور کلی روش های شیمیایی روش های مناسبی برای تولید نانو پودرهای کامپوزیتی پایه سرامیکی با کیفیت بالا می باشند در این روش ها می توان مخلوط چند اکسید سرامیکی را به طور کاملا هموزن بدست آورد [۶]. در سال های اخیر روش سل-ژل به عنوان یکی از مهمترین روش های آماده سازی اکسیدهای غیر آلی پدیدار گشته است. از مهمترین مزیت های استفاده از این روش در مقایسه با دیگر روش ها می توان در دمای فرآیند، همگنی شیمیایی، توزیع فازی بسیار یکنواخت به خصوص در سیستم های چند جزئی و امکان آماده سازی مواد کریستالی و غیر کریستالی جدید نام برد [۷].

در پژوهش حاضر، نانو کامپوزیت $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ به روش سل-ژل سنتز شده و بررسی تاثیر عوامل مختلفی همچون pH و دمای کلسیناسیون بر ساختار و اندازه ذرات این نانو کامپوزیت به عنوان هدف تحقیق در نظر گرفته شده است.

روش تجربی

روند کلی سنتز نانو کامپوزیت در این پژوهش بدین صورت بود که در ابتدا مقدار 0.2 g ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) را در 8 g آب مقطر به مدت ۲۰ دقیقه در دمای $40-35^\circ \text{C}$ حل می شود. در ادامه مقدار 0.8 g تترا اتیل ارتو سیلیکات^۲ (TEOS) اضافه می شود و دما تا 70°C افزایش داده می شود. سپس pH را به وسیله ی محلول آمونیاک و خیلی آرام افزایش داده تا به عدد ۱۱ برسد. محلول شیری رنگ حاصل به مدت ۲ ساعت همزده می شود تا یکنواخت شود و پس از آن آلومینیوم کلراید ۶ آبه اضافه می شود و پس از ۱ ساعت همزدن سولفات مس ۵ آبه اضافه می شود. در این مرحله pH کاهش می یابد. این سیکل به مدت ۴ ساعت انجام می شود. ژل حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار می گیرد و بعد از آن جهت خشک شدن درون آن در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت قرار می گیرد. در نهایت در دما تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد.

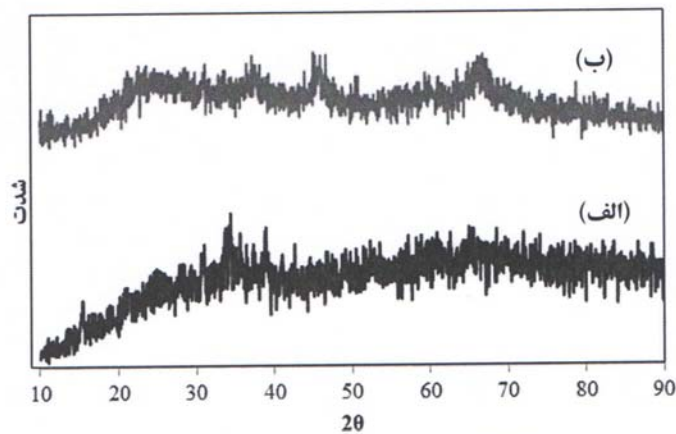
برای بررسی pH در این قسمت، مراحل دقیقا مانند قسمت قبل تکرار می شود با این تفاوت که پس از اضافه کردن سولفات مس ۵ آبه pH را افزایش داده و به عدد ۱۰ رسانده می شود.

1- Cetyl trimethylammonium bromide
2- Tetra ethyl ortho silicate

نتایج و بحث

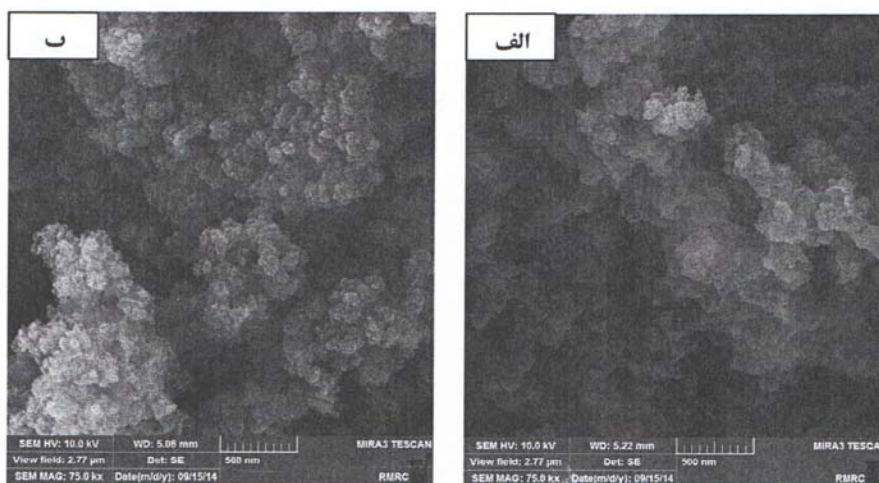
اثر pH

نحوه تغییر ساختار بلوری ذرات کامپوزیت CuO/Al₂O₃/MCM-41 با pH های مختلف با استفاده از روش XRD بررسی شده است. از نمونه های پودر تولید شده در دماهای ۴۰۰ °C، XRD گرفته و نتایج در شکل ۱ ارائه شده است. منحنی ها بیانگر این واقعیت هستند که در نمونه با pH اولیه (پایین) بلورک های کوچک با پیک های پهنی در زاویه ۳۵ به وجود آمده اند که نشان دهنده ایجاد فاز اکسید مس در دمای حدود ۴۰۰ °C می باشد. در نمونه تکلیس شده در دمای ۴۰۰ °C با pH ثانویه (۱۰-)، آثار ساختار بلوری تا حدودی بیشتر شده. شدت پیک های مربوط به فاز اکسید مس افزایش یافته و پیکی در زاویه ۴۸ که مربوط به آلومینا می باشد، ایجاد شده است. می توان دریافت که افزایش pH، تاثیر بسزایی در ایجاد فازهای نانوکامپوزیت CuO/Al₂O₃/MCM-41 می گذارد.



شکل ۱. نمودار XRD از نمونه های تولید شده با: (الف) pH اولیه، (ب) pH ثانویه

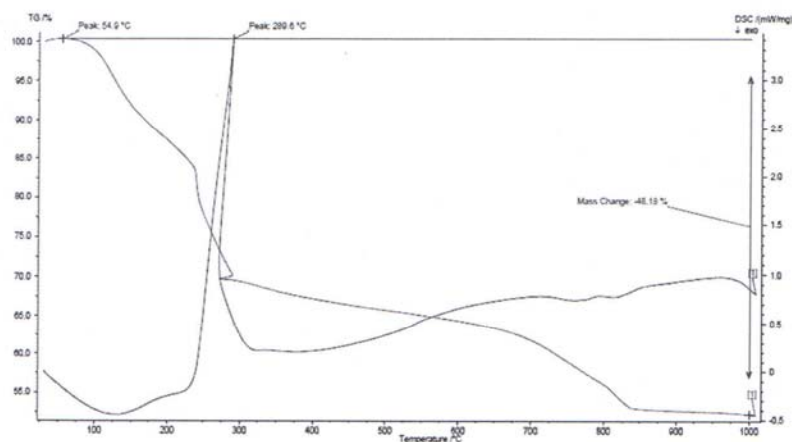
برای بررسی اثر pH بر مورفولوژی نانوکامپوزیت CuO/Al₂O₃/MCM-41 از نمونه های کلسینه شده در ۴۰۰ °C تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد. شکل ۲ تصاویر FESEM از نمونه هایی با pH اولیه و pH ثانویه (۱۰-) را نشان می دهد. در تصویر (الف) با pH اولیه می توان دید که ذرات بسیار ریز هستند و به شدت آگلومره شده اند. میانگین اندازه ذرات برای این نمونه حدود ۶۳ نانومتر است. در تصویر (ب) نمونه با pH حدود ۱۰، مشخص است که آگلومراسیون ذرات افزایش یافته است. این آگلومره شدن را میتوان به افزایش سطح ذرات نسبت داد. با افزایش pH، ذرات Cu بیشتر آزاد شده و سطح ذرات افزایش یافته است. به همین دلیل آگلومراسیون شدید و در نتیجه اندازه ذرات کاهش یافته است. اندازه ذرات در این نمونه حدود ۴۳ نانومتر به دست آمده است. می توان گفت با افزایش pH، سطح کافی از آلومینا برای ایجاد پراکندگی ذرات مس وجود ندارد و نتیجه آن افزایش آگلومراسیون و به هم چسبیدگی ذرات نانوکامپوزیت است.



شکل ۲. تصاویر FESEM از نمونه های تولید شده با: (الف) pH اولیه، (ب) pH ثانویه

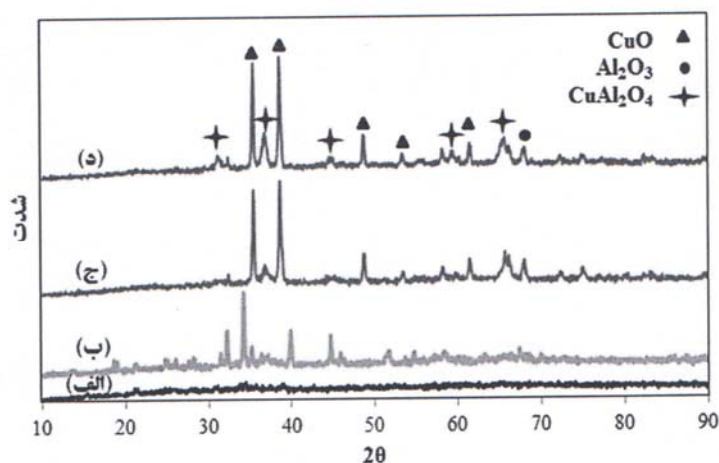
اثر دما

تصویر ۳ نمودار DSC-TG از رسوب به دست آمده با pH ثانویه (۱۰-) می باشد. همانطور که از شکل مشخص است در منحنی TG نرخ کاهش وزن در اولین مرحله در محدوده دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۵۴ تا $^{\circ}\text{C}$ ۲۲۵ بسیار کم و در حدود ۱۵٪ است. در این مرحله در منحنی DSC یک پیک گرماگیر در $^{\circ}\text{C}$ ۱۲۵ مشاهده میشود همانطور که گفته شد می توان آن را به از دست دادن آب جذب شده نسبت داد. در دومین مرحله در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۸۹ کاهش وزن ناگهانی در حدود ۲۵٪ و پیک گرمازای شدیدی را شاهد هستیم که به دلیل خروج مواد فرار مانند گروههای نیتریدی و اکسیداسیون ترکیبات می باشد. بعد از آن در رنج دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰ تا $^{\circ}\text{C}$ ۸۳۰ کاهش وزن حدود ۲۵٪ اتفاق افتاده است. کاهش وزن کلی نیز در حدود ۴۸/۱٪ محاسبه شد.



شکل ۳. نمودار آنالیز حرارتی DSC-TG از رسوب به دست آمده

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. نتایج پراش پرتو ایکس وجود فاز اکسید مس (CuO) و آلومینا (Al_2O_3) با ساختار کریستالی مونوکلینیک در رنج دمای $400-800^\circ C$ را نشان می‌دهد. وقتی دما از $400^\circ C$ به $600^\circ C$ افزایش می‌یابد، پیک‌های ضعیفی از اسپینل $CuAl_2O_4$ در زوایای $31/25$ ، $37/10$ ، 44 ، $55/6$ ، $59/36$ و $65/3$ نمایان می‌شوند. در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده در $700^\circ C$ مشاهده شد که پیک‌های آلومینا و اکسید مس در زوایایی افزایش یافته است، از طرف دیگر در زوایای دیگری پیک مربوط به اکسید مس از بین رفته است که می‌توان گفت در این دما فاز واکنش نکرده اکسید مس به طور تدریجی به فاز اسپینلی پیوسته و کم‌کم شدت آن کاهش یافته و در سوی مقابل به شدت فاز اسپینلی افزوده شده است. برای نمونه آئیل شده در دمای $800^\circ C$ مشاهده می‌شود که در این دما تعداد پیک‌های فاز اسپینلی آلومینات مس خالص بیشتر شده که بدین معناست که فاز اکسید مس با نفوذ اتم‌های مس به داخل فاز اسپینلی باعث رشد بیشتر فاز آلومینات مس با ساختار مکعبی اسپینلی شده است.



شکل ۴. نمودار XRD حاصل از پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف: (الف) $400^\circ C$ ، (ب) $600^\circ C$ ، (ج) $700^\circ C$ ، (د) $800^\circ C$

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه گرفت که pH بالا برای سنتز نانوکامپوزیت CuO/Al₂O₃/MCM-41 مناسب می‌باشد چرا که تشکیل فازهای این کامپوزیت بدون ناخالصی در دمای حدود $400^\circ C$ اتفاق می‌افتد. هم‌چنین با افزایش pH اندازه ذرات به اندازه ذرات کوچکتری در ساختار می‌توان دست یافت. اما نتایج نشان داد که افزایش دما باعث تشکیل فاز اسپینلی آلومینات مس می‌شود.

مراجع

- [1] ن. صحرانژاد، ح. سرپولکی، ح. رضایی، س. کاویانی، "بررسی عوامل مؤثر بر سنتز و خواص کامپوزیت های آلومینا-آلومینیم"، فصلنامه سرامیک ایران، شماره ۱۸، ص ۴۳-۳۵ سال ۱۳۹۰.
- [2] S. Wang, X. Li, S. Wang, Y. Li, and Y. Zhai", Synthesis of γ -alumina via precipitation in ethanol," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 3552-3554, 7/31/ 2008.
- [3] M. B. Yue, W. Q. Jiao, Y. M. Wang, and M.-Y. He, "CTAB-directed synthesis of mesoporous γ -alumina promoted by hydroxy polyacids," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 132, pp. 226-231, 7// 2010.
- [4] O. Saber, "Novel self-assembly behavior for γ -alumina nanoparticles," *Particuology*, vol. 10, pp. 744-750, 12// 2012.
- [5] R. Ebrahimi-Kahrizsangi and O. Torabi, "Combination of mechanochemical activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite Al₂O₃/B₄C powder," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 514, pp. 54-59, 2012.
- [6] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi and E. Taheri-Nassaj, "Sol-gel synthesis and characterization of Al₂O₃-CeO₂ composite nanopowder," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, pp. 289-294, 2010.
- [7] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, and H. Sarpoolaky, "Synthesis of an alumina-YAG nanopowder via sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 456, pp. 282-285, 5/29/ 2008.