

سنتز تک مرحله‌ای نانوذرات منیزیوم کرومیت ($MgCr_2O_4$) و روی کرومیت ($ZnCr_2O_4$) تحت شرایط ملایم

شبنم فرخنده ماسوله، جواد صفری*

۱- پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاددانشگاهی (ACECR)

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

چکیده

در این مقاله سنتز تک مرحله‌ای نانوذرات $MgCr_2O_4$ و $ZnCr_2O_4$ تحت شرایط ملایم دمایی انجام گردید. به منظور سنتز این نانوذرات از منیزیوم نیترات ۶ آبه، روی نیترات ۶ آبه، کروم نیترات ۹ آبه و ۱، ۳- پروپان دی آل (PG-۱,۳) استفاده شد. فرآیند سنتز طی دو مرحله شامل ساخت پیش ماده‌ها و میز گداخت می‌باشد، سنتز پیش ماده‌ها (هیدروکسی کربوکسیلات/کربوکسیلات منیزیوم (روی) و کروم) بر اساس واکنش مابین یون‌های نیترات ۱، ۳- پروپان دی آل در طی حرارت دادن محلول‌های نیترات‌های فلزی و دی آل اتفاق می‌افتد. به منظور شناسایی و مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده از آزمون‌های XRD و FESEM استفاده گردید.

واژه‌های کلیدی: نیترات‌ها، کرومیت، منیزیوم، روی، نانوذرات

ir> .ir

۱- کامپوزیت

احتراقی، هیدروترومال، روش میکرومولسیون و پیرولیز اسپره‌ای تا کنون گزارش گردیده است [۱۵-۱۰].

۳- مواد و روش‌ها

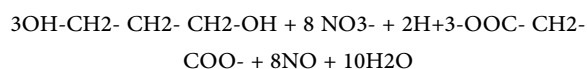
۳-۱- سنتز نانوذرات با ساختار اسپینلی

در این پژوهش مرحله اول شامل تجزیه گرمایی پیش ماده‌های تشکیل شده در واکنش احیا مابین مخلوط نیترات‌های فلزی و ۱، ۳- پروپان دی آل (OH-CH₂-CH₂-CH₂) می‌باشد. این پیش ماده‌ها ترکیبات کنوردینه کاتیون فلزی با آنیون‌های مالونات (COO-OOC-CH₂-) حاصل از اکسایش ۱، ۳- پروپان دی آل هستند.

مواد اولیه به منظور سنتز منیزیوم کرومیت و روی کرومیت شامل نمک‌های منیزیوم نیترات ۶ آبه به عنوان منبع Mg، روی نیترات ۶ آبه به عنوان منبع Zn، کروم نیترات ۹ آبه به عنوان منبع Cr و ۱، ۳- پروپان دی آل (PG-۱,۳) به عنوان دی آل کاهنده می‌باشد، همه واکنشگرها با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شدند.

سنتز در دو مرحله سنتز پیش ماده‌ها و گداخت به منظور حاصل شدن کرومیت از طریق گداخت در کوره صورت گرفت. سنتز پیش ماده‌ها (هیدروکسی کربوکسیلات/کربوکسیلات منیزیوم (روی) و کروم) بر اساس واکنش احیا مابین یون‌های نیترات ۱، ۳- پروپان دی آل در طی حرارت‌دهی محلول‌های نیترات‌های فلزی و دی آل بوده است.

مخلوط‌های (Mg(NO₃)₂·۶H₂O/Cr(NO₃)₃·۹H₂O-Zn(NO₃)₂·۶H₂O) با نسبت مولی ۲ به ۱ کروم به کاتیون فلز دو ظرفیتی، در دی آل حل می‌شوند. نسبت استوکیومتری PG-۱,۳ به یون نیترات ۳ به ۸ است. برای رعایت استوکیومتری و موازنه واکنش از ۵۰ درصد اضافه ۱، ۳- پروپان دی آل استفاده گردید.



محلول به دست آمده روی یک هیتر- همزن مغناطیسی ضمن هم خوردن تا دمای ۱۴۰°C به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. در این میان گاز سمی

امروزه سنتز اسپینل‌ها مانند پروسکایت‌ها به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها از موضوعات مورد توجه در عرصه علم مواد و ساخت نانو ساختارها می‌باشد [۱]. اسپینل‌ها اکسیدهای فلزی سه تایی با فرمول AB₂O₄ هستند که در آنها A یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی نظیر Mg, Zn و Co در سایت تتراهدرال و B نیز یک کاتیون فلزی سه ظرفیتی مانند Cr و Al در سایت اکتاهدرال در یک ساختار مکعبی می‌باشد [۲]. V. O. Popov و L. V. Morozova اسپینل منیزیوم کرومیت را از طریق هم بلورسازی (کوکریستالیزاسیون) نمک‌های اولیه تولید نمودند [۳]. S. Boumaza و همکاران نیز روی کرومیت را از طریق هم‌رسوبی شیمیایی با مقادیر استوکیومتری از روی نیترات ۶ آبه و کروم نیترات ۹ آبه و تبخیر آن در محلول (H₂O / HNO₃: ۱/۱) سنتز کردند. سپس پودرهای غیر بلوری و بی‌شکل حاصل در آن تحت دمای ۷۰۰°C کلسینه گردید [۴]. همچنین M. Stoia و همکاران نانوذرات روی کرومیت و منیزیوم کرومیت را از محلول نیترات پلی وینیل الکل (poly (vinyl) alcohol - فلز تهیه کردند [۵].

۲- هدف اصلی

هدف از این پژوهش سنتز نانوذرات منیزیوم نیترات ($MgCr_2O_4$) و روی کرومیت ($ZnCr_2O_4$) از طریق یک تکنیک آسان، سریع، تحت شرایط ملایم از نظر دمایی با بازده مناسب می‌باشد. این روش شامل تجزیه حرارتی پیش ماده‌های تشکیل شده در واکنش احیا مابین مخلوط نیترات‌های فلزی و ۱، ۳- پروپان دی آل (PG-۱,۳) است. این نانو ساختارها این ترکیبات دارای کاربردهای گسترده‌ای در مواد نسوز و کاتالیست برای انواع واکنش‌ها می‌باشند [۳].

در این میان اسپینل روی کرومیت قابلیت کاربرد به عنوان یک کاتالیست مؤثر در تعدادی از فرآیندهای شیمیایی هتروژن مانند اکسیداسیون CO، سوختن کاتالیتیکی هیدروکربن‌ها، احیای مولکول‌های آلی، حسگر رطوبت و مواد مغناطیسی را دارند [۹-۶].

به منظور سنتز نانو اسپینل‌ها روش‌های مختلفی از جمله سل- ژل، سنتز

و مطابق شکل ۲ نیز پیک‌های اندیس‌گذاری شده مبین صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۰۰)، (۳۲۰) و (۵۳۳) در روی کرومیت ($ZnCr_2O_4$) است که در مورد هر دو ترکیب الگوی به‌دست آمده تطابق خوبی با فاز کریستالی مربوطه دارند.

الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips DW1800 با تابش $CuK\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)، ولتاژ ۴۰ kV، جریان ۳۰ mA و در محدوده 2θ ، ۴ تا ۷۴ با step size برابر ۰/۴۰ در شرکت کانساران بینالود تهیه گردید.

به‌منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتز شده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با استفاده از میکروسکوپ Hitachi مدل S-4160 ثبت گردید. در این تصاویر مشاهده می‌شود نانوذرات $ZnCr_2O_4$ و $MgCr_2O_4$ به‌دست آمده کروی شکل بوده و از لحاظ ساختاری همگن هستند. (شکل‌های ۳ و ۴).

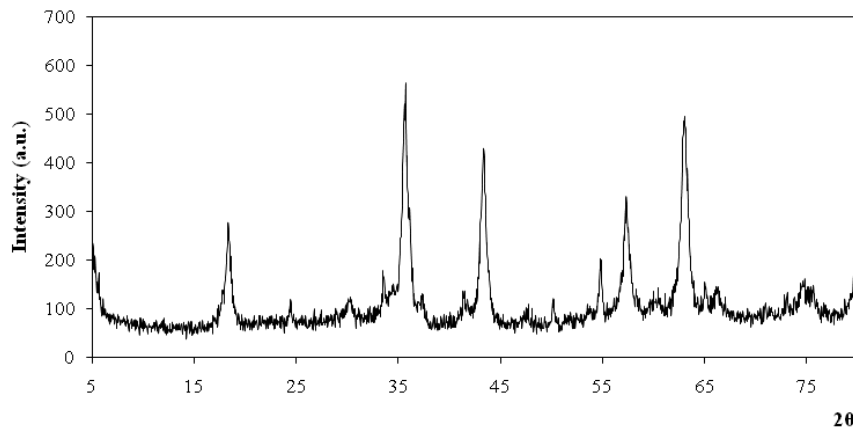
۵- نتیجه‌گیری

روش اصلی برای سنتز نانواسپینل‌های مذکور، برهم‌کنش مابین اکسیدهای اولیه در ضمن حرارت‌دهی می‌باشد. برخی عوامل نظیر شرایط واکنش مواد اولیه، درجه بلورینگی آنها، پراکنندگی و همگنی مخلوط واکنش می‌توانند

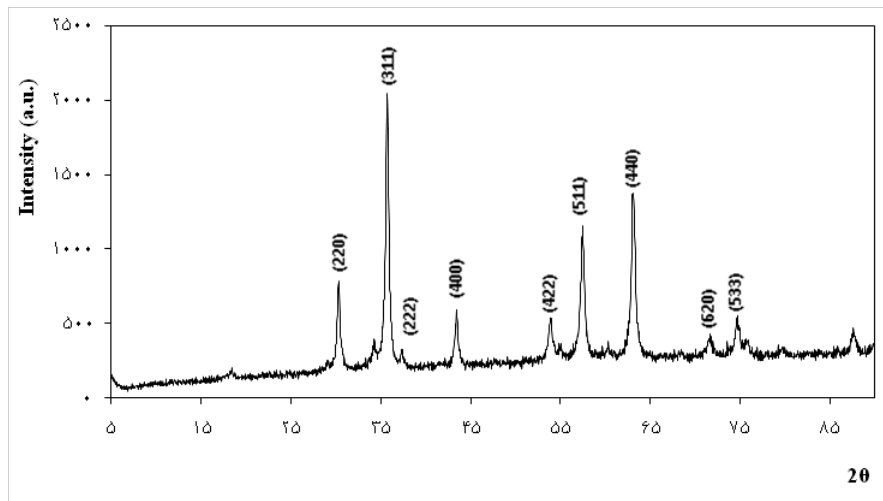
خرمایی رنگ دی‌اکسید نیتروژن خارج گردید تا هیدروکسی کربوکسیلات/ کربوکسیلات کاتیون دو ظرفیتی و کروم حاصل شد. در پایان پیش‌ماده به‌دست آمده به‌منظور کلسینه شدن و گداخت به مدت ۳ ساعت در کوره تحت دمای $600^\circ C$ قرار داده شد تا محصول روی کرومیت به رنگ خاکستری تیره حاصل گردد. نانوذرات منیزیم نیترات ($MgCr_2O_4$) و روی کرومیت ($ZnCr_2O_4$) با بازده حدود ۷۰ درصد و حدود ۸۵ تولید شدند.

۴- نتایج و بحث

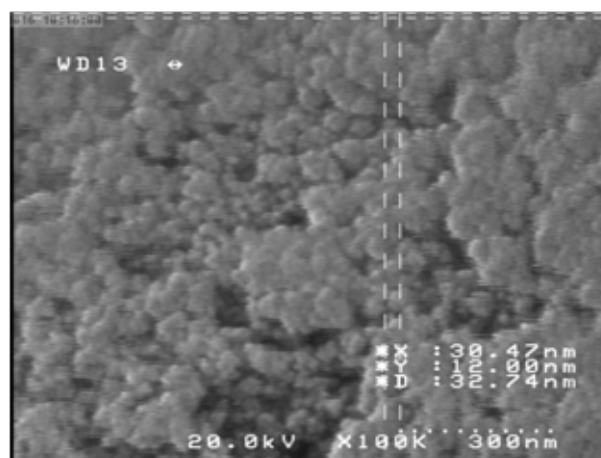
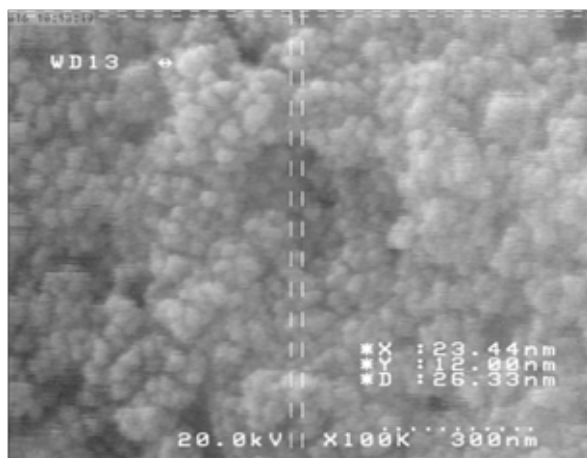
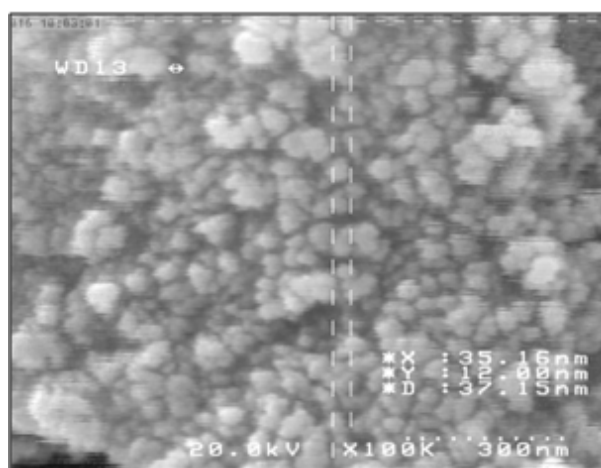
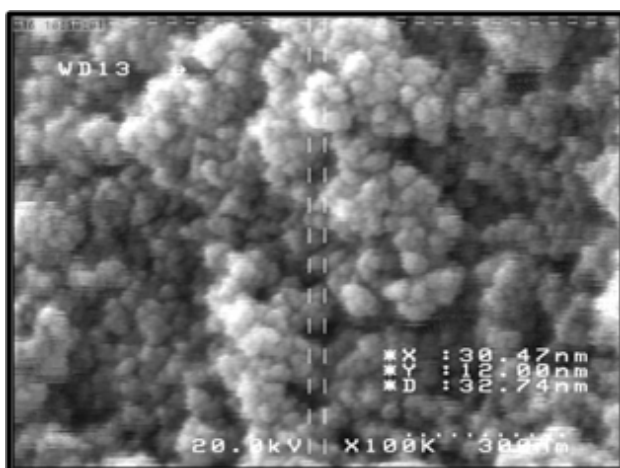
برای مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. در مورد هر دو نمونه سنتز شده طبق اطلاعات موجود در نرم افزار دستگاه XRD پیک‌های شاخص برای نانوذرات سنتز شده با داده‌های گزارش شده در پایگاه داده‌های دستگاه موجود برای منیزیم کرومیت (PDS: ۱۰-۰۳۵۱) و برای روی کرومیت (PDS: ۱۱۰۷-۲۲) مطابقت دارد. همچنین الگوهای XRD به‌دست آمده حاکی از آن است که نمونه‌های سنتز شده خالص و تک‌فاز می‌باشد. این شکل‌ها نشانگر طیف پرتو X از نمونه سنتز شده می‌باشند. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود، پیک‌های اندیس‌گذاری شده بیانگر صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۱)، (۴۴۰) و (۶۲۲) در منیزیم کرومیت ($MgCr_2O_4$)



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) منیزیم کرومیت ($MgCr_2O_4$) کلسینه شده در $600^\circ C$



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) روی کرومیت ($ZnCr_2O_4$) کلسینه شده در $600^\circ C$


 شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نانوذرات منیزیم کرومیت ($MgCr_2O_4$)

 شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نانوذرات روی کرومیت ($ZnCr_2O_4$)

منابع

1. Marinkovic Stanojevic, Z.V, Romcevic, N, Stojanovic, B, Spectroscopic study of spinel $ZnCr_2O_4$ obtained from mechanically activated $ZnO-Cr_2O_3$ mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 903–907 (2007)
2. Lv, S, Chen, X, Ye, Y, Yin, S, Cheng, J, Xia, M, Rice hull/ $MnFe_2O_4$ composite: preparation, characterization and its rapid microwave-assisted COD removal for organic wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 171, 634–639 (2009)
3. Morozova, L V, Popov, V.P, Synthesis and Investigation of Magnesium Chromium Spinel. *Glass. Phys. Chem.*, 36, 86–91 (2010)
4. Boumaza, S, Bougueliac, A, Bouaraba, R, Traric,

بر سرعت تشکیل محصول تأثیرگذار باشند. به تازگی برای تهیه نانواسپینل‌ها بهره‌گیری از سنتز به روش‌های شیمیایی تحت دماهای پایین‌تر بیش از پیش مورد توجه محققین قرار گرفته است

در این مقاله نانوذرات منیزیم کرومیت ($MgCr_2O_4$) و روی کرومیت ($ZnCr_2O_4$) از طریق تجزیه گرمایی ترکیبات کتوردینه کاتیون فلزی با آنیون‌های کربوکسیلات به دست آمدند. پیش‌ماده‌های حاصل ترکیبات کتوردینه کاتیون فلزی با آنیون‌های مالونات ($-COO-OOC-CH_2-$) حاصل از اکسایش ۱، ۳- پروپان دی ال بودند. سنتز نانوذرات منیزیم کرومیت ($MgCr_2O_4$) و روی کرومیت ($ZnCr_2O_4$) با خلوص مناسب با استفاده از یک روش سنتز تک مرحله‌ای تحت شرایط ملایم دمایی همراه با کنترل آسان استوکیومتری محصول نهایی انجام شد و در نهایت محصول به دست آمده تحت دمای $600^\circ C$ در کوره کلسینه گردید. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) در خصوص نانوذرات به دست آمده حاکی از آن است که در این روش سنتزی قابلیت سنتز نانوذراتی با ابعاد بین ۳۰ تا ۶۰ نانومتر وجود دارد.



- M, Physical and photoelectrochemical studies for hydrogen photo-evolution over the spinel ZnCr₂O₄. *J. Hydrogen Energ.*, 34, 4963–4967 (2009)
5. Stoia, M, Barbu, M, Stefanescu, M, Barvinschi, P, Barbu-Tudoran, L, Synthesis of nanosized zinc and magnesium chromites starting from PVA–metal nitrate solutions. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110, 85–92 (2012)
 6. Ghose, J, Murthy, RC: Activity of Cu²⁺ ions on the tetrahedral and octahedral sites of spinel oxide catalysts for CO oxidation. *J. Catal.*, 162, 359–360 (1996)
 7. Guillaume, N, Primet, M: Catalytic combustion of methane: copper oxide supported on high-specific-area spinels synthesized by a sol-gel process. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 1541–1545 (1994)
 8. Wei, X, Chen, D, Tang, W: Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCo₂O₄ obtained by sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.*, 103, 54–58 (2007)
 9. Pokhrel, S, Jeyaraj, B, Nagaraja, K.S, Humidity-sensing properties of ZnCr₂O₄-ZnO composites, *Mater. Lett.*, 57, 3543–3548 (2003)
 10. Mancic, L, Marinkovi, Z V, Vulic, Milosevic, P.O, The synthesis-structure relationship in the ZnO–Cr₂O₃ system. *Sci. Sinter.*, 36, 189–196 (2004)
 11. Yazdanbakhsh, M, Khosravi, I, Goharshadi, EK, Youssefi, A, Fabrication of nanospinel ZnCr₂O₄ using sol-gel method and its application on removal of azo dye from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 184, 684–689 (2010)
 12. Liu, Yuan, N Z, Wang, K, Wang, S, Zhang, C, The role of CeO₂–ZrO₂ as support in the ZnO–ZnCr₂O₄ catalysts for autothermal reforming of methanol. *Fuel Process. Technol.* 89, 574–581 (2008)
 13. Peng, C, Gao, L, Optical and photocatalytic properties of spinel ZnCr₂O₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal route. *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 2388–2390 (2008)
 14. Niu, X, Du, W, Preparation and gas sensing properties of ZnM₂O₄ (M= Fe, Co, Cr). *Sens. Actuators B.*, 99, 405–415 (2004)
 15. Marinkovic, Z, Mancic, L, Vulic, P, Milosevic, O, The influence of mechanical activation on the stoichiometry and defect structure of a sintered ZnO–Cr₂O₃ system. *Mater. Sci. Forum.*, 453–454, 423–428 (2004)