

سنتز نانو ذرات کرومیت مس به روش هم‌رسوبی و بررسی تأثیر نسبت یون مس (II) به کروم (III)، دما و سورفکتانت بر روی ترکیب، اندازه ذرات و ریخت‌شناسی آن

مسلم ستوده خواه^{۱*} و احد زارع^۲

^۱ گروه شیمی معدنی - دانشکده شیمی - دانشگاه کاشان، کاشان

^۲ گروه شیمی - دانشکده علوم پایه - دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۵/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۲۳

چکیده

در این پژوهش، ما از روش هم‌رسوبی برای سنتز نانوذرات کرومیت مس ($CuCr_2O_4$, CuO) استفاده کردیم. سه نسبت مولی مس/کروم (۱/۴، ۱/۷، ۱/۱۰) به منظور بررسی اثر نسبت مولی بر ترکیب، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات استفاده شد. به منظور بررسی اثر دمای کلسینه، نمونه‌های پیش‌ساز در دماهای $۵۰۰^{\circ}C$ ، $۶۰۰^{\circ}C$ و $۷۰۰^{\circ}C$ در هر سه نسبت مولی کلسینه شدند. دو نمونه پیش‌ساز در دماهای $۸۰۰^{\circ}C$ و $۹۰۰^{\circ}C$ کلسینه شدند و دو نمونه در حضور سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات و دمای کلسیناسیون $۷۰۰^{\circ}C$ سنتز شدند. نانو ذرات با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف اشعه ایکس با انرژی پراکنده (EDX)، مورد شناسایی قرار گرفتند. در الگوی XRD به دست آمده از نانوذرات پس از کلسیناسیون، در دماهای $۵۰۰^{\circ}C$ ، $۶۰۰^{\circ}C$ و $۷۰۰^{\circ}C$ مشخص شد در تمامی نسبت‌های مولی پیک‌ها، مربوط به اسپینل $CuCr_2O_4$ و CuO می‌باشند. همچنین الگوی XRD نشان داد که در دماهای $۵۰۰^{\circ}C$ و $۶۰۰^{\circ}C$ با تغییر نسبت مولی مس/کروم مقدار CuO تغییر نمی‌کند اما در دمای بالاتر ($۷۰۰^{\circ}C$) با افزایش نسبت مولی، مقدار CuO نسبت به $CuCr_2O_4$ افزایش می‌یابد. در دماهای $۸۰۰^{\circ}C$ و $۹۰۰^{\circ}C$ و نسبت مولی ۱/۱۰ اسپینل $CuCr_2O_4$ دیده نمی‌شود و این ترکیب در اثر واکنش با CuO به $CuCrO_2$ تبدیل می‌شود. SEM نانوذرات سنتز شده در دماهای $۵۰۰^{\circ}C$ ، $۶۰۰^{\circ}C$ و $۷۰۰^{\circ}C$ و تمامی نسبت‌های مولی نشان داد، ریخت‌شناسی ذرات تقریباً به صورت نانو تیغه‌هایی با ضخامتی در محدوده ۲۰-۳۵ نانومتر و تجمع یافتگی زیاد است. بهترین نمونه سنتز شده از لحاظ یکنواختی ریخت‌شناسی و ریز بودن اندازه ذرات، نمونه ای است که نسبت مولی مس/کروم ۱/۴ و دمای کلسینه پیش‌ساز، $۶۰۰^{\circ}C$ می‌باشد. با افزایش دما و استفاده از سورفکتانت تجمع یافتگی نمونه‌ها کاهش می‌یابد و بلورینگی بسیار بهتر می‌شود اما اندازه ذرات افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: کرومیت مس، هم‌رسوبی، سورفکتانت، نانو ذره.

۱- مقدمه

نانو کریستال‌های اکسیدهای فلزات واسطه و اکسیدهای فلزی مخلوط به علت خصوصیات آشکار کاتالیستی، نوری، الکتریکی و تولید هیدروژن و غیره در دهه‌های اخیر جاذبه‌های زیادی یافته‌اند و می‌توانند کاربردهای زیادی در زمینه‌های مهندسی و علوم داشته باشد [۱-۶]. از بین اکسیدهای فلزات واسطه نانو کرومیت مس (مخلوطی از CuO و $CuCr_2O_4$) به علت کاربردهای چند

گانه‌ای که دارد یکی از مهمترین این کاتالیست‌ها می‌باشد. کاربردهای این کاتالیست شامل اکسیداسیون، هیدروژن‌دار کردن، هیدروژن‌زدایی، کنترل آلودگی هوا و غیره می‌باشد [۷-۱۱]. علاوه بر کاربردهای نانو کرومیت مس در صنایع شیمیایی، مهمترین کاربردهای این ترکیب به عنوان افزایش دهنده سرعت سوخت جامد پیش‌رانه‌ها در سفینه‌های فضایی و سیستم‌های موشکی است [۱۲-۱۷].

کاتالیست کرومیت مس به روش‌های مختلفی از جمله روش سرامیک، هیدروترمال و همرسوبی تهیه شده است [۱۸-۲۱]. در روش همرسوبی ابتدا یک ماده پیش‌ساز از ترکیب کردن نمک‌های مس (II) و کروم (III) در محیط بازی سنتز شده و سپس این ماده پیش‌ساز در دمای بالا در کوره تجربه شده و کرومیت مس حاصل می‌شود. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کاتالیست کرومیت مس به نحوه رسوب ذرات و نحوه تجربه پیش‌ساز وابسته است که این عوامل بر روی فعالیت کاتالیست تأثیر می‌گذارند. [۲۲-۲۸].

در این مقاله از روش همرسوبی که روشی آسان و با هزینه کم است برای سنتز نانو کرومیت مس که یکی از کاتالیست‌های بسیار مهم در صنایع شیمیایی و دفاعی است استفاده شده است. تأثیر عوامل مختلفی مانند دمای کلسیناسیون پیش‌ساز، نسبت مولی فلزات تشکیل دهنده و اثر سورفکتانت بر ترکیب، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

تمام مواد استفاده شده شامل مس (II) نیترات سه آبه ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)، آمونیوم دی کرومات ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)، آمونیاک ۲۵٪ و سدیم دودسیل سولفات ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) از شرکت مرک (Merck) خریداری شدند. همه مواد شیمیایی به کار برده شده دارای خلوص زیاد بوده و بدون خالص سازی مصرف شدند.

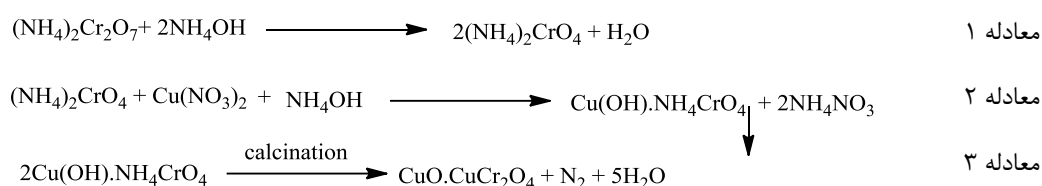
۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

الگوهای پراش اشعه ایکس، با دستگاه Philips Xpert X-ray powder diffractometer با منبع تابش تک‌رنگ $\text{CuK}\alpha$ ثبت شد. ثبت تصاویر SEM با میکروسکوپ الکترونی Vega مجهز به دستگاه اسکن EDX ساخت شرکت Tescan کشور چک انجام شد.

۲-۳- سنتز نمونه‌ها بدون سورفکتانت

محلول آبی مس سه آبه ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) در آب مقطر حل می‌شود. محلول آمونیوم دی کرومات ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) نیز در آب مقطر حل شده و توسط آمونیاک بازی می‌شود. مقادیری از نمک مس (II) و آمونیوم دی کرومات به گونه‌ای استفاده می‌شود که نسبت مس/کروم مقادیر ۰/۴، ۰/۷ و ۱/۰ باشد. سپس محلول آمونیوم دی کرومات قطره قطره به محلول مس (II) نیترات اضافه می‌شود و pH مخلوط‌ها به وسیله آمونیاک در ۸ ثابت می‌شود. رسوب قهوه‌ای مایل به قرمز تشکیل شده در نتیجه

اضافه کردن دو محلول به یکدیگر، کرومات بازی مس $(\text{Cu}(\text{OH})\cdot\text{NH}_4\text{CrO}_4)$ است که توسط کاغذ صافی صاف شده و سه مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شده، و به مدت شش ساعت در دمای 110°C در آون خشک می‌شود. پس از خشک شدن، نمونه‌های پیش‌ساز با نسبت مس/کروم (۱/۰ و ۰/۷۰ و ۰/۴) در دمای 500°C ، 600°C و 700°C به مدت شش ساعت در کوره کلسینه می‌شود. نمونه پیش‌ساز با نسبت مس/کروم ۱/۰ در دو دمای 800°C و 900°C کلسینه می‌شود. در مجموع ۱۱ نمونه در این مرحله سنتز شد. نمونه‌ها در این قسمت با نام‌های اختصاری $(\text{S}_1-\text{S}_{11})$ نامیده می‌شود. نحوه سنتز پیش‌ساز و نانوکرومیت از نمک مس (II) و آمونیوم دی کرومات در معادلات ۱-۳ نمایش داده می‌شود:



۲-۴- سنتز نمونه‌ها همراه با سورفکتانت

نحوه سنتز نمونه‌های پیش‌ساز در این قسمت شبیه قبل است با اندکی تفاوت در شرایط سنتز، که در زیر توضیح داده می‌شود: بعد از اضافه کردن آمونیوم دی کرومات بازی به نمک مس (II) (نسبت مس/کروم در این قسمت ۰/۴ می‌باشد) به مخلوط مقداری سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات اضافه می‌شود، مقدار این سورفکتانت به نحوی است که نسبت مولی مس/سورفکتانت ۰/۰۱ است. در یکی از نمونه‌ها، حلال واکنش آب است و در دیگری مخلوط یک به یک آب و اتانول است. مخلوط بعد از اضافه شدن، به مدت ۲ ساعت رفلکس شده و سپس رسوب به دست آمده صاف می‌شود، با آب و اتانول شستشو می‌شود و به مدت شش ساعت در دمای 110°C در آون خشک می‌شود. نمونه‌ها سپس در دمای 700°C به مدت شش ساعت کلسینه می‌شود. در این قسمت دو نمونه سنتز می‌شود که با نام‌های S_{12} و S_{13} نامگذاری می‌شود. شرایط مختلف سنتز نانو ذرات به طور خلاصه در جدول شماره ۱ آمده است:

جدول ۱- شرایط مختلف سنتز نانوذرات

دمای کلسینه (°C)	نسبت مس/کروم	نانو ذره‌ها
۵۰۰	۰/۴	S ₁
۵۰۰	۰/۷	S ₂
۵۰۰	۱/۰	S ₃
۶۰۰	۰/۴	S ₄
۶۰۰	۰/۷	S ₅
۶۰۰	۱/۰	S ₆
۷۰۰	۰/۴	S ₇
۷۰۰	۰/۷	S ₈
۷۰۰	۱/۰	S ₉
۸۰۰	۱/۰	S ₁₀
۹۰۰	۱/۰	S ₁₁
۷۰۰	۰/۴	^۱ S ₁₂
۷۰۰	۰/۴	^۲ S ₁₃

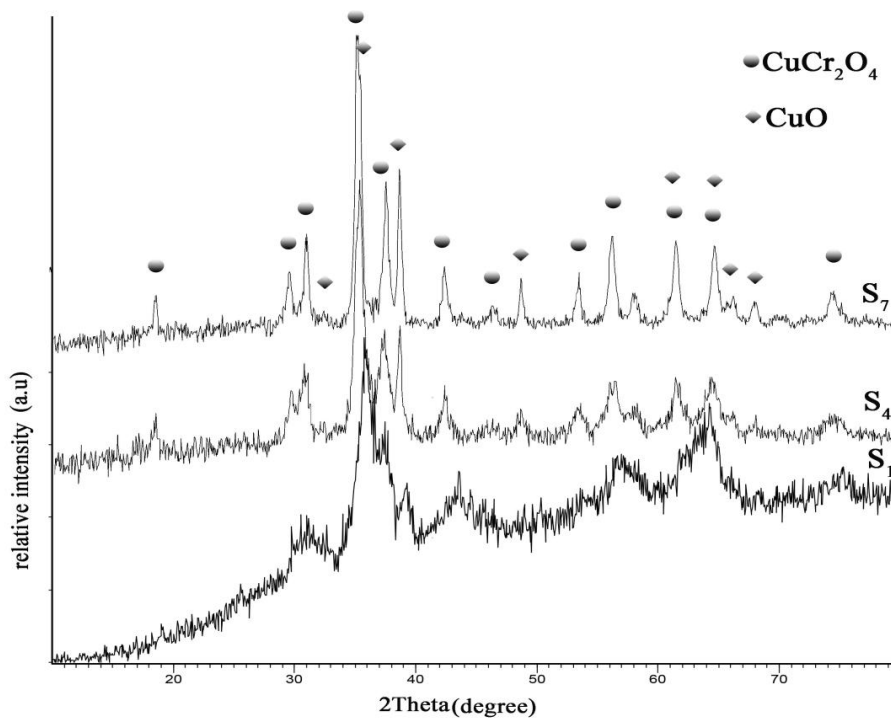
۱- سنتز در حضور سورفکتانت و حلال آب

۲- سنتز در حضور سورفکتانت و حلال آب و اتانول

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی نانوذرات کرومیت مس با الگوی XRD

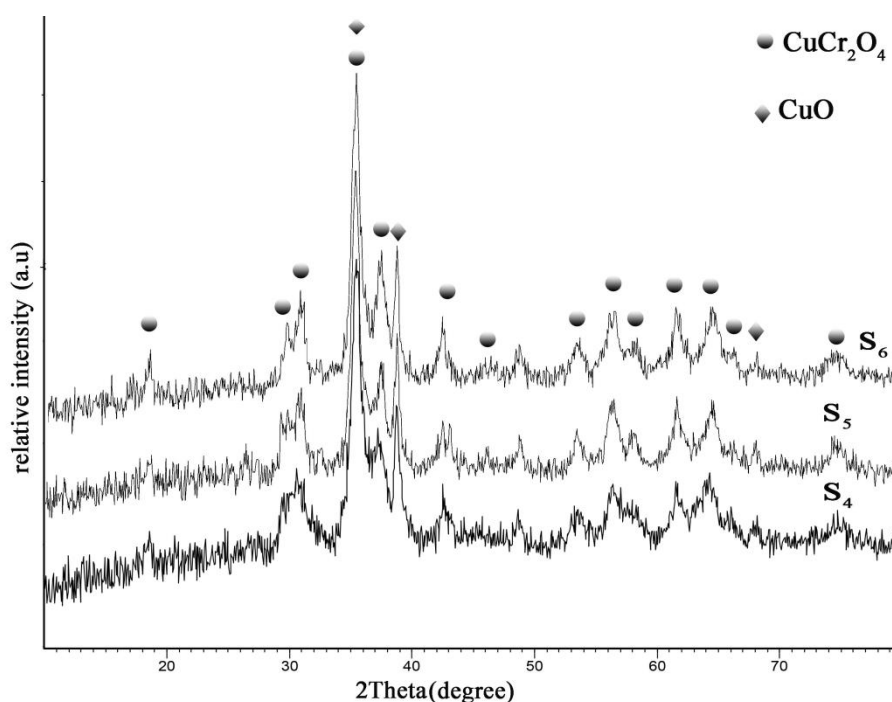
الگوهای XRD نمونه‌های S₁, S₄, S₇ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های S₁, S₄, S₇

دو نمونه S_1 و S_7 متناسب هستند با مرجع با شماره کارت ۰۵-۰۶۵۷ (مربوط به $CuCr_2O_4$) و ۷۴-۱۰۲۱ (مربوط به CuO) و نمونه S_4 متناسب است با مرجع با شماره کارت ۲۶-۰۵۰۸ (مربوط به $CuCr_2O_4$) و ۰۱-۱۱۱۷ (مربوط به CuO). در تمامی این نمونه‌ها نسبت مولی مس/کروم، ۰/۴ است و در دماهای $500^{\circ}C$ (S_1) و $600^{\circ}C$ (S_4) و $700^{\circ}C$ (S_7) کلسینه شده‌اند؛ بنابراین شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌هایی را نشان می‌دهد که نسبت مولی مس/کروم ثابت است در حالی که دمای کلسیناسیون در حال تغییر است. همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد، نمونه‌ها شامل اسپینل $CuCr_2O_4$ و ترکیب CuO هستند. در نمونه S_1 ، ساختار بلوری نمونه هنوز به خوبی شکل نگرفته است اما با افزایش دما به $600^{\circ}C$ و به ویژه $700^{\circ}C$ ساختار بلوری کاملاً بهبود می‌یابد. بنابراین تغییر دما، فاز نمونه‌ها را تغییر نمی‌دهد بلکه باعث بهبود بلورینگی نمونه‌ها می‌شود. الگوهای XRD نمونه‌های S_4 ، S_5 ، S_6 در شکل ۲ نشان داده شده است.

تمامی نمونه‌ها در دمای $600^{\circ}C$ کلسینه شده‌اند و نسبت مولی مس/کروم در نمونه‌ها $0/4$ (S_4)، $0/7$ (S_5) و $1/0$ (S_6) می‌باشد. در این الگوهای XRD نسبت مولی مس/کروم متغیر است در حالیکه دمای کلسیناسیون ثابت است.



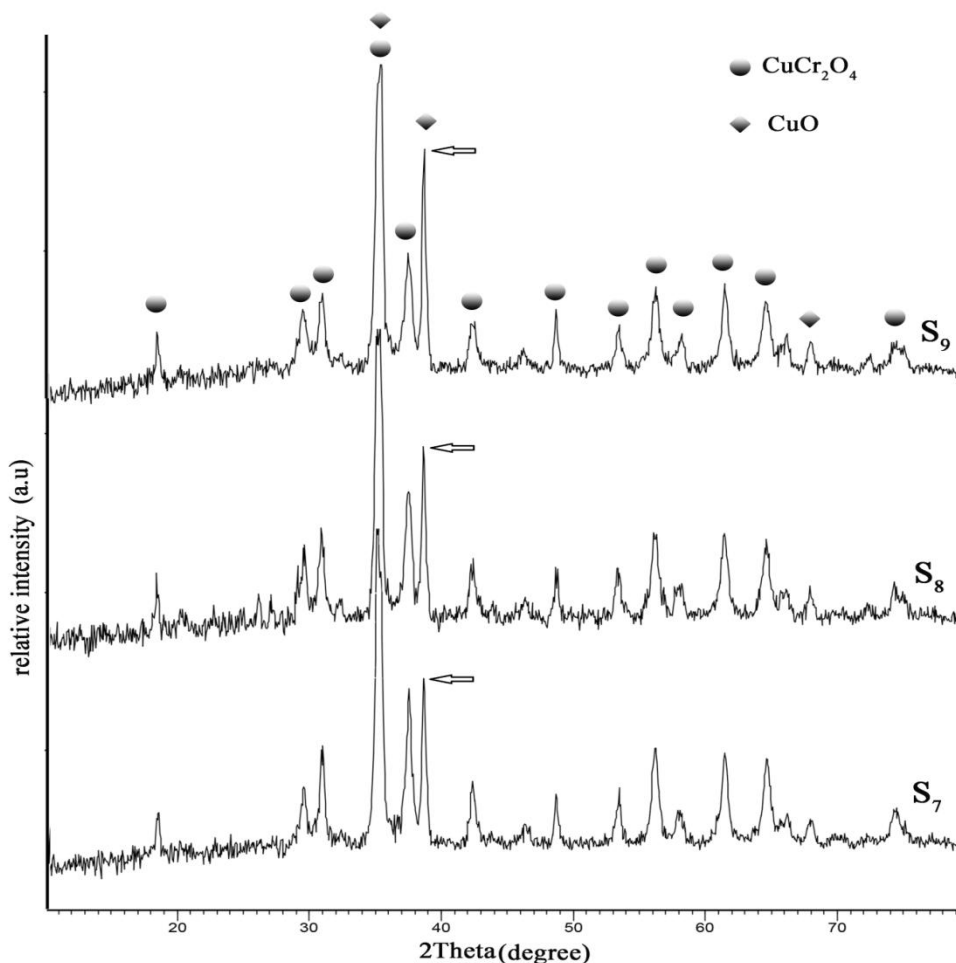
شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌های S_4 ، S_5 ، S_6

دو نمونه S_5 و S_6 متناسب هستند با مرجع با شماره کارت ۲۶-۰۵۰۸ (مربوط به $CuCr_2O_4$) و ۴۱-۰۲۵۴ (مربوط به CuO).

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است تمامی نمونه‌ها تنها شامل دو فاز $CuCr_2O_4$ و CuO می‌باشند. بنابراین تغییر نسبت مولی در این دما فاز نمونه‌ها را تغییر نمی‌دهد. علاوه بر این، از مقایسه ارتفاع پیک $2\theta = 38/67$ که به ترکیب CuO نسبت

داده می شود و پیک جنبی آن در $2\theta = 37/32$ که به اسپینل CuCr_2O_4 نسبت داده می شود، می توان نتیجه گیری کرد که تغییر نسبت مولی بر روی نسبت مقدار CuO به CuCr_2O_4 تأثیری ندارد.

الگوهای XRD نمونه های S_7 , S_8 , S_9 در شکل ۳ نشان داده شده است. تمامی نمونه ها در دمای 700°C کلسینه شده اند و نسبت مولی مس/کروم در نمونه ها $0/5$ (S_7)، $0/7$ (S_8) و $1/0$ (S_9) می باشد.



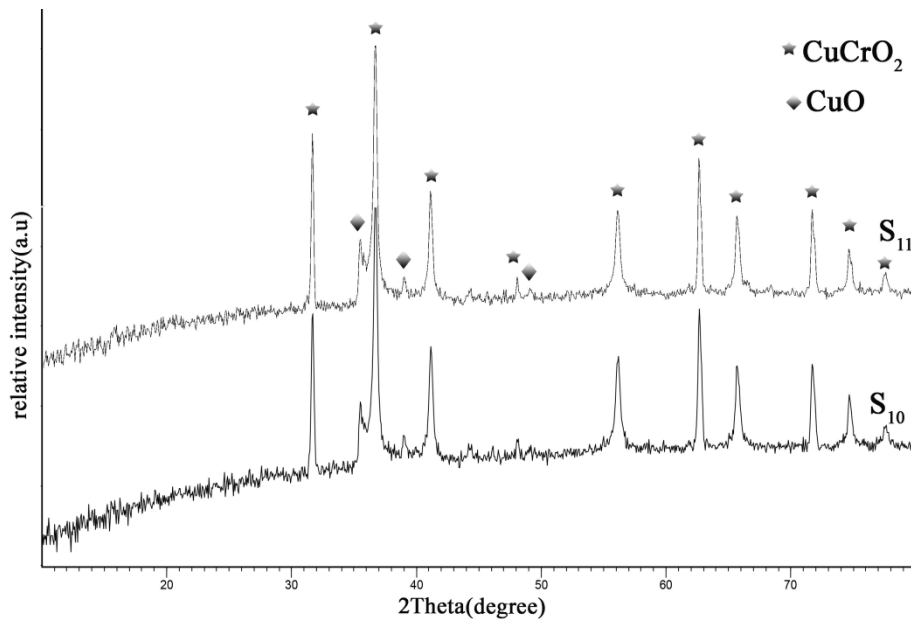
شکل ۳- الگوی XRD نمونه های S_7 , S_8 , S_9

نمونه S_8 متناسب است با مرجع با شماره کارت ۲۶-۰۵۰۸ (مربوط به CuCr_2O_4) و ۸۰-۱۹۱۷ (مربوط به CuO) و نمونه S_9 متناسب است با مرجع با شماره کارت ۰۵-۰۶۵۷ (مربوط به CuCr_2O_4) و ۷۴-۱۰۲۱ (مربوط به CuO).

در شکل ۲ که دمای کلسینه 600°C است مشخص شد که افزایش نسبت مولی در مقدار ترکیب CuO تأثیر خاصی نشان نداده است، اما با دقت کردن به شکل ۳ آشکار می شود که ارتفاع پیک $2\theta = 38/67$ (در شکل ۳ علامتگذاری شده است) که به ترکیب CuO نسبت داده می شود با افزایش نسبت مولی افزایش یافته است. این به معنی این است که با افزایش دما از 600°C

به 700°C نسبت‌های مولی تأثیرگذاری خود را نشان می‌دهند به این ترتیب که با افزایش تدریجی نسبت مس/کروم، مقدار CuO نسبت به CuCr_2O_4 در نمونه افزایش می‌یابد.

الگوهای XRD نمونه‌های S_{10} و S_{11} در شکل ۴ نشان داده شده است. در این دو نمونه نسبت مولی مس/کروم، ۱/۰ است و در دماهای 800°C (S_{10}) و 900°C (S_{11}) کلسینه شده‌اند.

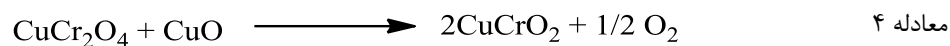


شکل ۴- الگوی XRD نمونه‌های S_{10} , S_{11}

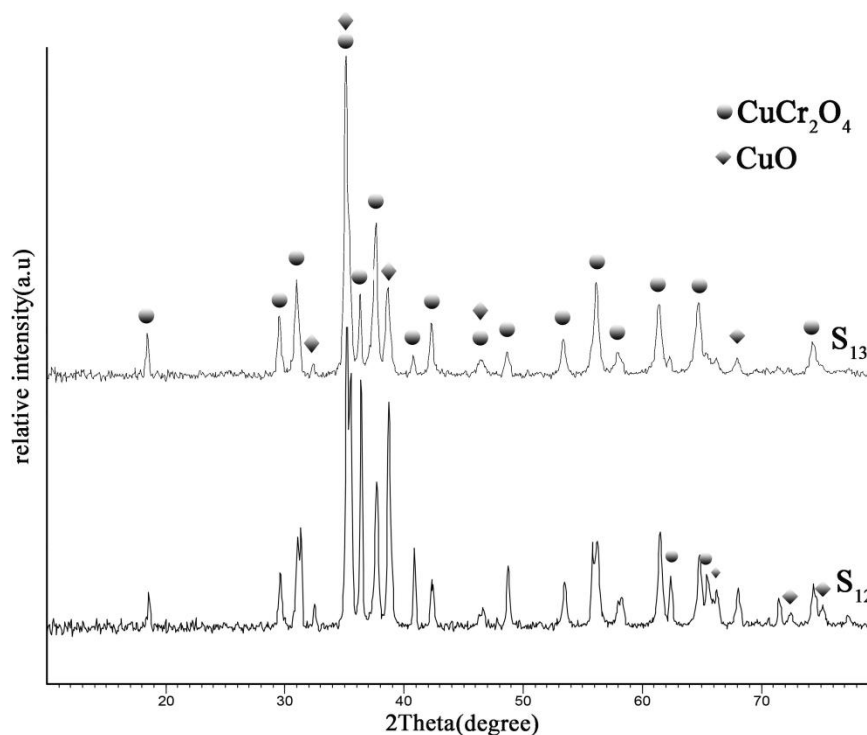
دو نمونه S_{10} و S_{11} متناسب هستند با مرجع با شماره کارت ۷۴-۰۹۸۳ (مربوط به CuCr_2O_4) و ۸۰-۱۲۶۸ (مربوط به CuO).

همانطور که در شکل نشان داده شده است وقتی که دمای کلسیناسیون به 800°C و 900°C افزایش می‌یابد اگر نسبت مولی مس/کروم ۱/۰ باشد فاز نمونه‌ها تغییر می‌یابد؛ در این نسبت مولی، نمونه‌ها شامل دو فاز CuCr_2O_4 و CuO می‌شوند و هیچگونه ترکیب اسپینلی CuCr_2O_4 در نمونه دیده نمی‌شود. همانطور که شکل ۳ نشان می‌دهد پیک‌های XRD در این نمونه‌ها کاملاً باریک است که نشان دهنده اندازه بزرگ بلور در این نمونه‌ها می‌باشد.

تشکیل ترکیب CuCr_2O_4 به این دلیل است که در نسبت بالای مس/کروم، مقدار ترکیب CuO در نمونه زیاد است این ترکیب در دماهای بالا (800°C و 900°C) با CuCr_2O_4 وارد واکنش شده و طبق واکنش نشان داده شده در معادله ۴ منجر به تولید CuCr_2O_4 می‌شود [۲۹].



الگوهای XRD نمونه‌های S₁₂ و S₁₃ در شکل ۵ نشان داده شده است. دو نمونه در دمای ۷۰۰°C کلسینه شده‌اند و نسبت مولی مس/کروم در نمونه‌ها ۰/۴ می‌باشد. هر دو نمونه در حضور سور فکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات سنتز شده‌اند. نمونه S₁₂ در حلال آب و نمونه S₁₃ در حلال مخلوط ۱ به ۱ آب و اتانول سنتز شده است.

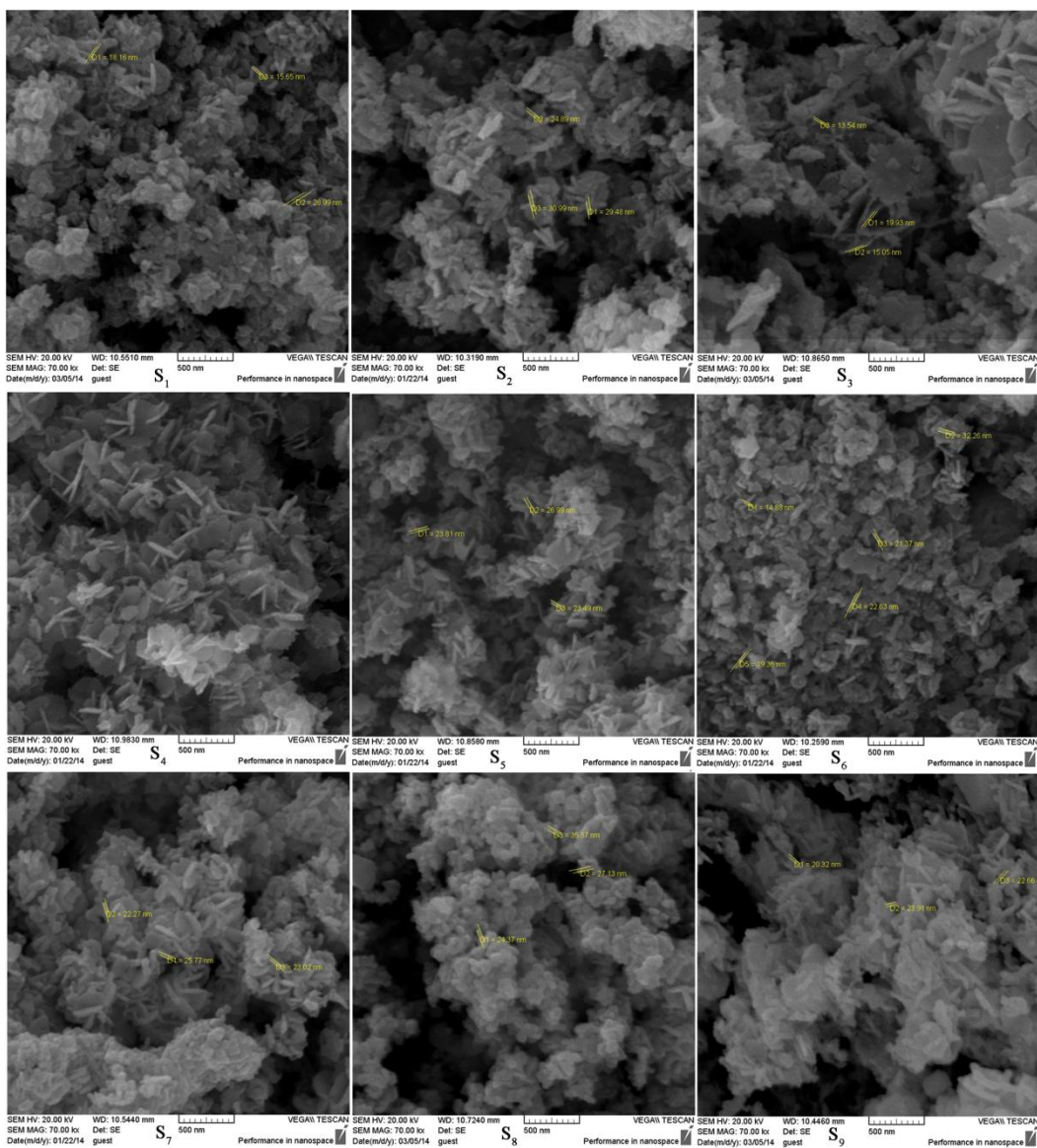


شکل ۵- الگوی XRD نمونه‌های S₁₂ و S₁₃

دو نمونه S₁₂ و S₁₃ متناسب هستند با مرجع با شماره کارت ۰۴۲۴-۳۴ (مربوط به CuCr₂O₄) و ۱۹۱۶-۸۰ (مربوط به CuO). همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است در نمونه‌ها دو فاز CuCr₂O₄ و CuO دیده می‌شود. اما تعداد پیک‌ها نسبت به قبل بیشتر شده است و این مساله، به دلیل حضور سورفکتانت است. سورفکتانت آنیونی اطراف کاتیون را احاطه می‌کند و کاتیون به سرعت نمی‌تواند خود را به آنیون برساند به همین دلیل بلورها زمان بیشتری برای رشد خواهند داشت. با رشد بلورها و انعکاس بیشتر در صفحات بلوری، تعداد پیک‌ها بیشتر خواهد شد. از روی شکل XRD چنین به نظر می‌رسد که در حلال آب (S₁₂) رشد بلورها نسبت به حلال آب و اتانول (S₁₃) بیشتر است چون پیک‌های بیشتری در نمونه S₁₂ دیده می‌شود و بعضی پیک‌ها نیز دو شاخه شده‌اند.

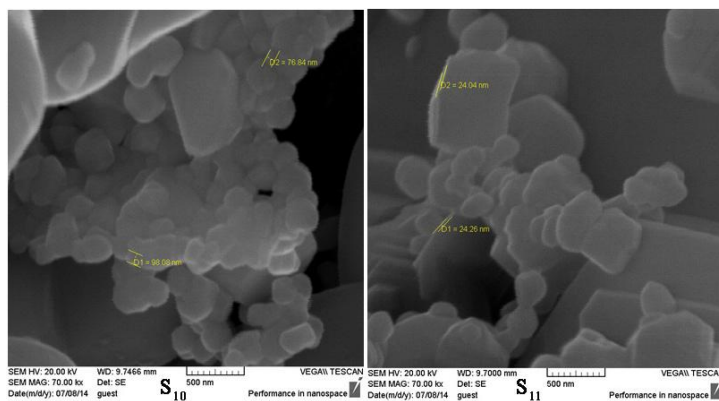
۳-۲- بررسی تصاویر SEM نانوذرات

دانه‌بندی و ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده از طریق تصاویر SEM مورد تحقیق قرار گرفت. شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های S₁ تا S₉ را نشان می‌دهد. در نمونه‌های S₁ تا S₃ که در دمای ۵۰۰°C کلسینه شده‌اند شکل ذرات به صورت تقریباً نانوتیغه‌هایی در آمده که البته کاملاً هم همگون و یکنواخت از نظر ریخت‌شناسی به نظر نمی‌رسند. اندازه قطرنانو تیغه‌ها زیر ۳۰ نانومتر است. با افزایش دما از ۵۰۰°C به ۶۰۰°C، همگونی ذرات در نمونه‌های S₄ تا S₆ بسیار بهتر شده است و نانو تیغه‌ها در تصاویر مشخص‌تر دیده می‌شود. مجدداً با افزایش دما به ۷۰۰°C، همگونی ذرات کاهش یافته است. بهترین ذره سنتز شده از لحاظ یکنواختی دانه‌بندی، مربوط به نمونه S₄ است که نسبت مس/کروم ۰/۴ است و در دمای ۶۰۰°C کلسینه شده است. در تمامی نمونه‌ها در این قسمت، اندازه قطر نانوتیغه‌ها زیر ۳۵ نانومتر است. با افزایش دما در نمونه‌های S₇ تا S₉، اندکی ذرات بزرگتر شده‌اند و یکنواختی دانه‌بندی ذرات کمتر شده است. در تمامی نانوذرات به دلیل اندازه ریز، تجمع یافتگی شدیدی در نانوذرات دیده می‌شود.



شکل ۶- تصاویر SEM نمونه‌های S₁-S₉

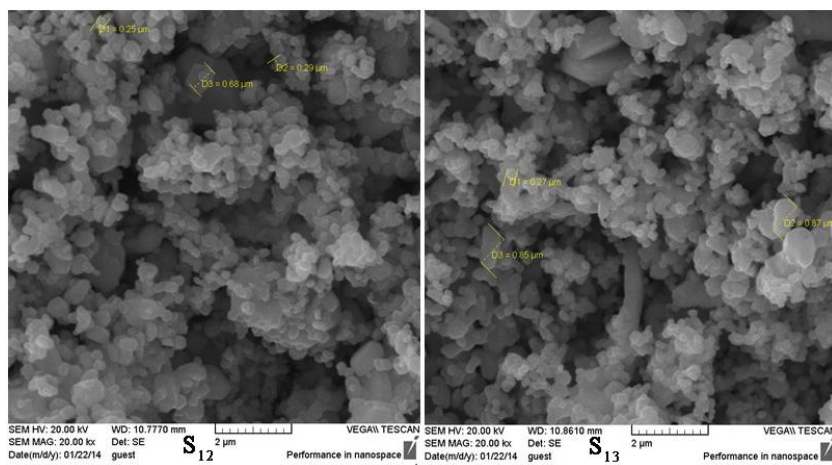
شکل ۷، تصاویر SEM نمونه‌های S₁₀ و S₁₁ را نشان می‌دهد.



شکل ۷- تصاویر SEM نمونه‌های S₁₀ و S₁₁

همانطور که شکل ۷ نشان می‌دهد، با افزایش دما به 80.0°C و 90.0°C در نمونه‌های S_{10} و S_{11} هم اندازه ذرات رشد قابل توجهی داشته است و هم بلورینگی ذرات کاملاً بهبود یافته است. اندازه ذرات در نمونه S_{10} کوچکتر از S_{11} می‌باشد. ریخت‌شناسی ذرات به صورت ترکیبی از ذرات کروی و مکعبی در آمده است. با افزایش دما تجمع یافتگی ذرات نیز کاملاً کاهش یافته است. بنابراین در دماهای بالاتر، افزایش دما در ریخت‌شناسی و اندازه ذرات، تأثیر قابل توجه‌تری نسبت به دماهای پایین‌تر از خود نشان می‌دهد.

شکل ۸ تصاویر SEM نمونه‌های S_{12} و S_{13} را نشان می‌دهد.



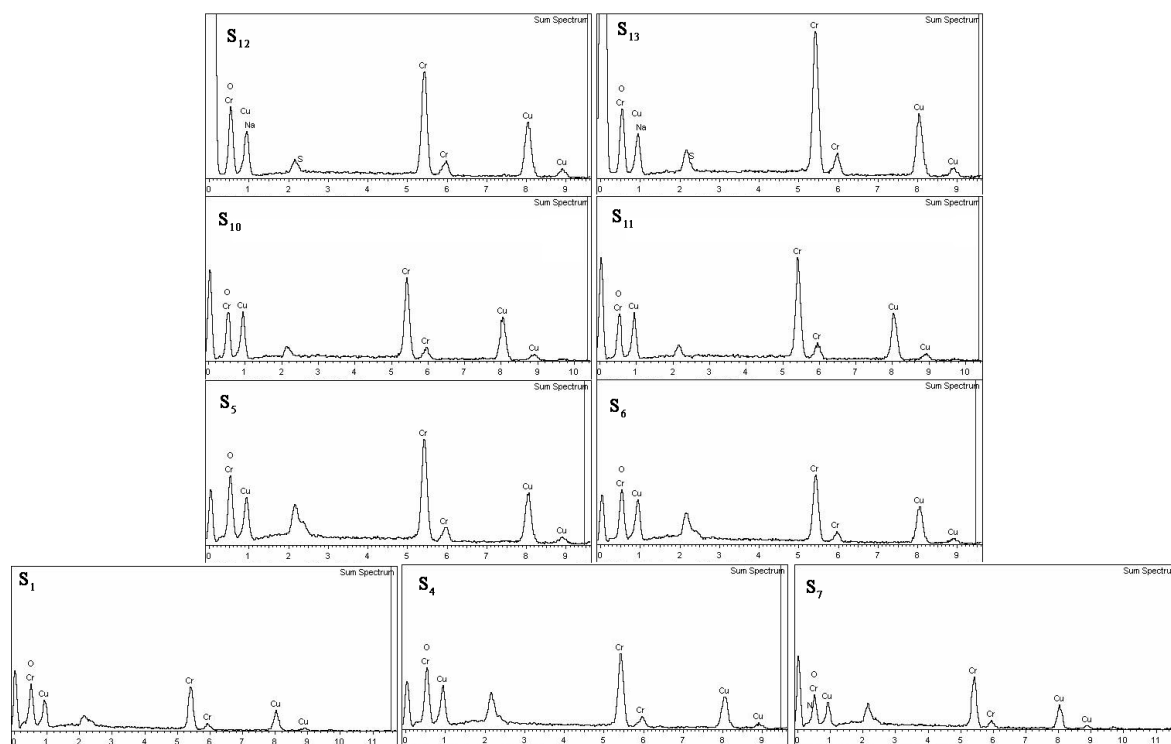
شکل ۸- تصاویر SEM نمونه‌های S_{12} و S_{13}

همانطور که در نمونه‌های بدون سورفکتانت دیده شد، تجمع یافتگی زیادی بدون حضور سورفکتانت دیده می‌شود، در حالی که استفاده از سورفکتانت، این تجمع یافتگی را به حد قابل توجهی کم می‌کند. تأثیر سورفکتانت مورد استفاده که یک ترکیب با سرآبدوست و دم‌آگریز است، به این صورت است که این مواد باعث جدا شدن یون‌ها از یکدیگر شده و سرعت به هم پیوستن یون‌ها جهت تشکیل بلور را کند می‌کند و فرصت هسته‌زایی و رشد بلور را به یون‌ها می‌دهد و در نتیجه هم اندازه بلورها بزرگتر می‌شود و هم یکنواختی دانه‌بندی ذرات کاملاً بهبود می‌یابد [۳۰ و ۳۱]. در مقایسه شکل S_{12} و S_{13} آن‌گونه که شکل نشان می‌دهد، بلورینگی و یکنواختی دانه‌بندی ذرات در S_{12} که در حلال آب سنتز شده است اندکی بهتر از S_{13} است که در حلال آب و اتانول سنتز شده است.

۳-۳- بررسی آنالیزهای EDX

به منظور آگاهی یافتن از عناصر موجود در نمونه‌های سنتز شده، از نمونه‌ها طیف EDX گرفته شد.

شکل ۹ طیفهای EDX نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل ۹- طیفهای EDX تعدادی از نمونه های سنتز شده

همانطور که در شکل نشان داده شده، تمامی نمونه‌هایی که بدون حضور سورفکتانت سنتز شده‌اند، شامل عناصر قابل انتظار مس، کروم و اکسیژن هستند و عنصر اضافی دیگری در نمونه‌ها یافت نمی‌شود. در دو نمونه‌ای که در حضور سورفکتانت سنتز شده‌اند (S_{12} و S_{13}) علاوه بر عناصر ذکر شده، سدیم و گوگرد هم یافت می‌شود که مربوط است به مقادیر ناچیزی از سورفکتانت که در سطح نمونه‌ها باقی مانده است.

درصد وزنی مس و کروم به دست آمده از آنالیز EDX برای نمونه‌های سنتز شده در شرایط مختلف، در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- درصد وزنی مس و کروم به دست آمده از EDX برای نمونه‌های سنتز شده در شرایط مختلف

نانوذره‌ها	نسبت مس/کروم	دمای کلسینه ($^{\circ}C$)	درصد وزنی مس	درصد وزنی کروم
S_1	۰/۴	۵۰۰	۱۳/۹۷	۱۸/۲۶
S_4	۰/۴	۶۰۰	۱۷/۶۱	۲۱/۲۹
S_7	۰/۴	۷۰۰	۱۹/۶۶	۲۳/۱۶
S_8	۰/۷	۷۰۰	۱۶/۹۵	۱۸/۳۵
S_9	۱/۰	۷۰۰	۱۹/۱۱	۱۷/۲۷
S_{10}	۱/۰	۸۰۰	۲۲/۱۶	۲۰/۶۶
S_{11}	۱/۰	۹۰۰	۲۱/۷۴	۱۹/۹۴

همانطور که داده‌های به دست آمده از آنالیز EDX در جدول ۲ نشان می‌دهد، برای نمونه‌های S₁، S₄ و S₇ که نسبت مولی مس/کروم در آنها ۰/۴ است، درصد وزنی کروم از مس بیشتر است. با بالا رفتن نسبت مولی در نمونه S₈ درصد وزنی مس به کروم نزدیک‌تر می‌شود. وقتی که درصد وزنی مس و کروم برابر می‌شود، آنالیزها نشان می‌دهد که درصد وزنی مس اندکی از کروم پیشی می‌گیرد. از داده‌های جدول و مقایسه درصد وزنی مس و کروم وقتی که دمای کلسینه تغییر می‌کند، چنین نتیجه‌گیری می‌شود که دمای کلسینه عامل تعیین کننده در تغییر درصد وزنی مس و کروم نیست بلکه عامل تعیین کننده، نسبت مولی مس/کروم است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، در مرحله اول، سنتز نانوذرات کرومیت مس (CuCr₂O₄.CuO) به روش هم‌رسوبی که روشی آسان و کم هزینه است با موفقیت انجام شد و تأثیر عواملی مانند نسبت مولی مس/کروم، دمای کلسیناسیون و حضور سورفکتانت بر روی ریخت‌شناسی و ترکیب نانوذرات کرومیت مس بررسی شد. نتایج کار با الگوی XRD مشخص کرد که در دماهای کلسینه ۵۰۰°C، ۶۰۰°C و ۷۰۰°C، تغییر نسبت مولی مس/کروم روی ترکیب نمونه‌ها بی‌تأثیر است و ترکیب نمونه‌ها در این شرایط، CuCr₂O₄.CuO است؛ با این وجود در دمای ۷۰۰°C مقدار CuO نسبت به CuCr₂O₄ با افزایش نسبت مولی افزایش می‌یابد. با افزایش دمای کلسیناسیون به ۸۰۰°C و ۹۰۰°C در نسبت مولی ۱/۰، اسپینل CuCr₂O₄ دیده نمی‌شود و این ترکیب در اثر واکنش با CuO به CuCrO₂ تبدیل می‌شود. تصاویر SEM نانو ذرات آشکار کرد که در دماهای ۵۰۰°C، ۶۰۰°C و ۷۰۰°C و نسبت‌های مولی متفاوت نانو تیغه‌هایی با قطری در محدوده ۳۵-۲۰ نانومتر و تجمع یافتگی زیاد به دست می‌آید. با افزایش دما و استفاده از سورفکتانت، تجمع یافتگی نمونه‌ها به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و بلورینگی بسیار بهتر می‌شود اما اندازه ذرات افزایش می‌یابد. دو سورفکتانت استفاده شده در حلال آب و مخلوط آب و اتانول استفاده شد و مشخص شد که در حلال آب یکنواختی دانه‌بندی ذرات و بلورینگی نسبت به حلال آب و اتانول اندکی بهبود می‌یابد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه کاشان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] S. Boumaza, R. Bouarab, M. Trari, A. Bouguelia, *Energ. Convers. Manage*, **5** (2009) 62.
- [2] M. Movahedi, A. Hosseinian, M. Bakhshaei, M. Rahimi I. Arshadnia, *J. Appl. Chem*, **11** (2017) 11.
- [3] W.J. Zhang, P. Li, H.B. Xu, R. Sun, P. Qing, Y. Zhang, *J. Hazard. Mater*, **268** (2014) 273.

- [4] L. Chen, D. Zhu, *Solid State Sci*, **27** (2014) 69.
- [5] M. Zou, X. Wang, X. Jiang, L. Lu, *J. Solid State Chem*, **213** (2014) 235.
- [6] سعید خواجه طالخونچه، محمد حقیقی، مظفر عبداللہی فر، حسین عجمین، مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی، دوره ۹، شماره ۳۰، (۱۳۹۳).
- [7] H. Rajesh, U.S. Ozkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**(1993) 1622.
- [8] T.M. Yurieva, *Catal. Today*, **51**(1999) 457.
- [9] R.W. Armstrong, B. Baschung, D.W. Booth, *Nano Lett*, **3**(2003) 253.
- [10] T.P. Maniecki, P. Mierczynski, W., Maniukiewicz, K. Bawolak, D. Gebauer, W. Jozwiak, *Catal.Lett*, **130** (2009) 481.
- [11] S. Roy. J.Ghose, *Mater. Res. Bull*, **34**, (1999), 1179.
- [12] A. M. Kawamoto, L. C. Pardini, L. C. Rezende, *Aerosp. Sci. Technol*, **8** (2004) 591.
- [13] R. Rajeev, K. A. Devi, A. Abraham, *Thermochim. Acta*, **254** (1995) 235.
- [14] R. W. Armstrong B. , Baschung D. W. , Booth, *Nano Lett*, **3**(2003) 253.
- [15] W. Li, H. Cheng, *Solid State Sci*, **9** (2007) 750e755.
- [16] P.R. Patil, V.N. Krishnamurthy, S.S. Joshi, *Propell. Explos. Pyrotec*, **33** (2008) 266.
- [17] G.S. Pearson, *Combust. Flame*, **14** (1970) 73.
- [18] E. Santacesaria, G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, *Chem. Engin. J*, **179** (2012) 209.
- [19] R. Rajeev, K.A. Devi, A. Abraham, *Thermochim.Acta*, **254** (1995) 235.
- [20] B. Delmon, *J. Therm Anal. Calori*, **90** (2007) 49.
- [21] A. Venugopal, J. Palgunadi, J-K. Deog, J-K. Joo, Chae-HoShin, *Catal. Today*, **147** (2009) 94.
- [22] P.R. Patil, V.N. Krishnamurthy, S.S. Joshi, *Propellants Explos. Pyrotech*, **33** (2008) 4.
- [23] Z. Ma, Z. Xiao, V. Bokhoven, J.A. Liang, *J. Mater. Chem*, **20** (2010) 755.
- [24] J. Yin, Z. Sheng, W. Zhang, Y. Zhang, H. Zhong, R. Li, Z. Jiang, X. Wang, *Mater. Lett*, **131** (2014) 317.
- [25] X. Zheng, P. Li, S. Zheng, Y. Zhang, *powder Tech*, **68** (2014) 446.
- [26] L. Patrona, V. Pocolb, O. Carpa, E. Modrogana, M. Brezeanu, *Mater.Res. Bull*, **36** (2001) 1269 1276.
- [27] L. Zhang, J. Zhu, X. Jiang, D.G. Evans, F. Li *J. Phys. Chem. Solids*, **67** (2006) 1678.
- [28] T.W. Chiu, B.S. Yu, Y.R. Wang, T.K. Chen, Y.T. Lin, *J. Alloys Compd*, **509** (2011) 2933.
- [29] R. Prasad, *Mater. Lett*, **59** (2005) 3945.
- [30] Y.Jiang, J. Li, G.L.Ning, *Journal of the Chinese ceramic society*, **34** (2006), 1084.
- [31] Z. Hu, Y. Qin, H. Zhou, J. Kang, S. Zhai, H. Gao, *Adv. Mat. Res*, **284-286** (2011) 974.