

تأثیر pH بر خصوصیات نانوساختارهای بوهیت سنتز شده با استفاده از روش

هیدروترمال

مظفر عبدالهی فر

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

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۴/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۶/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۷/۲۲

چکیده:

در این تحقیق بوهیت میکرو-مزوپروس با ساختارهای نانو از طریق روش هیدروترمال بطور موفقیت آمیزی سنتز گردید. اندازه و مورفولوژی نانوساختارهای بوهیت با استفاده از تنظیم نمودن pH محلول واکنش، کنترل گردید. نمونه های بدست آمده با استفاده از آنالیزهای FTIR, XRD, TEM, FESEM مورد بررسی قرار گرفتند. مساحت سطح ویژه و توزیع حجم حفرات نمونه های بدست آمده با استفاده از آنالیز جذب و دفع نیتروژن نشان دادند نانوساختارهای بوهیت دارای حجم حفرات بالایی می باشند. نتایج نشان داد که شرایط اسیدی (pH= ۴ و ۵) باعث تشکیل نانومیله های بوهیت می گردد و شرایط بازی (pH= ۱۰) تولید نانوپولکها را به همراه دارد. واژگان کلیدی: بوهیت، نانوساختار، هیدروترمال، pH، میکرو-مزوپروس.

۱- مقدمه:

یکی از موضوعات چالش انگیز توسعه مواد، سنتز ساختارهای متفاوت با خواص تنظیم پذیر می باشد. تاکنون تلاشهای زیادی برای سنتز مواد با ساختارها و سایزهای متفاوت برای دستیابی به خواص مطلوب الکتریکی، نوری، مغناطیسی، کاتالیستی و غیره انجام گرفته است که این نانوساختارها می توانند توسط روشهای زیادی شامل هیدروترمال [۱]، سلوترمال [۲]، سل-ژل [۳]، رسوبی [۴]، سونوشیمی [۵]، احتراقی [۶] و سایر روشها سنتز گردند.

از میان مواد نانوساختار سنتز شده، به دلیل استفاده گسترده آلومینا و بوهیت [۷] به سبب خواص منحصر بفردشان در کاتالیستها و پایه کاتالیستی [۸]، جاذبها [۹]، سرامیکها [۱۰] و پوششها [۱۱] توجه ویژه ای شده است. بوهیت همچنین در ساختار مواد هسته-پوسته (core-shell) استفاده شده است [۱۲]. بوهیت به شکل های خاصی و توسط روشهای مختلفی سنتز شده است که اخیراً روش هیدروترمال به سبب کنترل شکل و اندازه ذرات، مورد توجه محققین بوده است. برای مثال، هی و همکاران [۱۳] با استفاده از روش هیدروترمال و به کمک اسیدسولفوریک نانومیله های بوهیت را تهیه نمودند. محمودی و علی نژاد [۱۴] نانوفیبرهای بوهیت را با استفاده از واکنش آب داغ با آلومینیوم فعال شده سنتز نمودند و عالمی و همکاران [۱۵] نانوذرات بوهیت را با استفاده از عامل رسوب ساز NaBO_2 تهیه نمودند. نانوسیم های بوهیت با استفاده از

کلرید آلومینیوم، NaOH و NH₃ و استفاده از روش هیدروترمال تهیه شد [۱۶]. همچنین بوهمیت به شکل نانونوارها [۱۷]، گل گونه‌ها [۱۸] نیز سنتز شده است که هر کدام از موارد ذکر شده در روش هیدروترمال با استفاده از یک عامل رسوب ساز و pH خاصی سنتز شده و عامل زمان و دمای سنتز [۱۹] نیز بر نوع، اندازه و خصوصیات سطحی و فیزیکی ذرات تأثیر زیادی دارد.

هدف اصلی در تحقیق حاضر، بررسی تأثیر pHهای مختلف در روش هیدروترمال با استفاده از نیترات آلومینیوم و هیدروکسید سدیم بر ساختارهای بدست آمده بوهمیت می‌باشد که ترکیبی از تخلخل میکرو و مزو را به همراه دارد و در مقاله ای [۲۰] با مواد و اولیه دیگری به آن پرداخته شده است که در این مقاله با آنالیزهای متفاوت بررسی می‌گردند.

۲- بخش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی:

مواد اولیه مورد استفاده در سنتز نانوساختارهای بوهمیت با استفاده از روش هیدروترمال شامل هیدرواکسید سدیم بعنوان عامل رسوب زا و نیترات آلومینیوم بعنوان پیش ماده (هر دو ماده استفاده شده برای کارهای آنالیز بوده و از شرکت اسپانیایی Scharlau خریداری شده است) و همچنین آب مقطر (دوبار تقطیر) می‌باشد برای شستشو و تهیه محلولها تهیه شده است.

۲-۲- دستگاه‌ها:

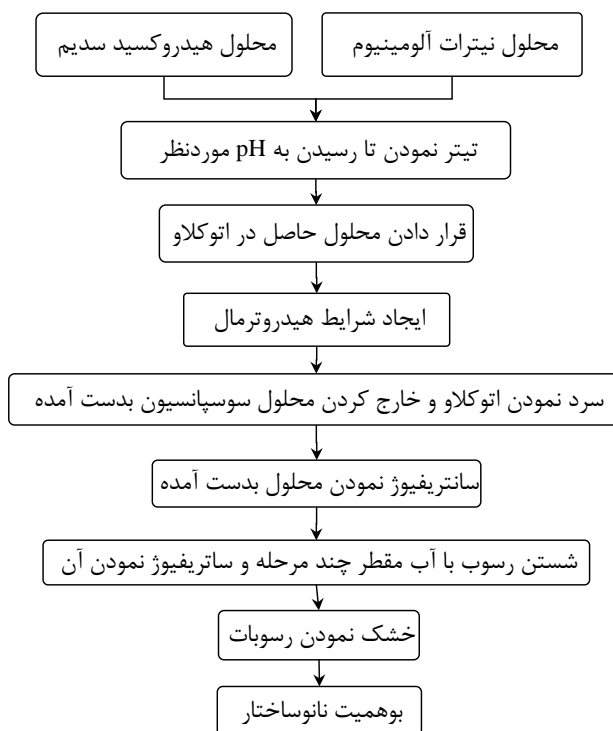
برای شناسایی فازها و تعیین مشخصات کریستالوگرافی نمونه‌های بوهمیت سنتزی، آنالیز XRD انجام گرفته است. برای آنالیز پراش XRD از یک دستگاه پراش سنج B8 ADVANCE, BRUKER (ساخت آلمان) با مولد آند دوار و آشکار ساز تکفام با استفاده از اشعه CuK α و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شده است. با استفاده از نتایج آنالیز پراش XRD و استفاده از رابطه‌ی شرر (Scherrer equation) اندازه تقریبی ذرات بلوری نمونه‌های بوهمیت به دست آمده است.

$$D = 0.9 \lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

که در رابطه فوق D متوسط اندازه ذرات، B پهنای کل در نیم بیشینه برای صفحات بلوری (Full Width at Half Maximum (FWHM) نمونه‌ها، θ زاویه اشعه و λ طول موج می‌باشد. دستگاه طیف سنج مدل RAYLEIGH- WQF- 510 FTIR با ۱۰ بار اسکن برای شناسایی و اندازه‌گیری گروه‌های عاملی موجود در ساختار نمونه‌های سنتز شده و در محدوده طول موج ۴۰۰ - ۴۰۰۰ cm⁻¹ مورد استفاده قرار گرفته است. از دستگاه BEL SORP - MINI II-310 مدل BEL SORP - MINI II-310 از شرکت BEL ژاپن آنالیز جذب و دفع نیتروژن برای بدست آوردن منحنی‌های جذب و دفع، سطح ویژه و حجم حفرات استفاده گردید. برای مشاهده مورفولوژی نمونه‌های بوهمیت، از آشکار سازی دینامیک پراکندگی نور با استفاده از FESEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان) مدل HITACHI S-4160 (Vacc=25 kv) بهره گرفته شده است و تصاویر TEM با استفاده از دستگاه با مدل PHILIPS CM30 گرفته شد.

۳-۲- روش سنتز نانو ساختارهای بوهمیت:

شکل ۱ طرحواره روش سنتز بوهمیت را بطور کلی نشان می‌دهد. جهت سنتز نمونه‌های بوهمیت در ابتدا، ۶ گرم نیترات آلومینیوم در ۴۰ سی سی آب مقطر برای دستیابی به محلول نیترات آلومینیوم ۰/۴ مولار، حل شد، سپس محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم به مقدار مورد نیاز تهیه گردید.



شکل ۱. طرحواره روش سنتز نانوساختارهای بوهمیت.

در ادامه محلول سدیم هیدروکسید تهیه شده به محلول آلومینیوم نیترات، قطره قطره اضافه می‌شود تا pH محلول به مقادیر مورد نظر (۴، ۵، ۱۰ و ۱۲) برسد. در این حالت محلول شیری رنگی بدست می‌آید. بعد از بدست آمدن محلول شیری رنگ، هر یک از محلول‌های حاصل را به طور جداگانه به اتوکلاو منتقل و به مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. بعد از پایان واکنش، اتوکلاو تا دمای اتاق سرد گردید. محلول شیری رنگ، سانتریفیوژ و رسوبات سفید (بوهمیت) در دو مرحله با آب مقطر شستشو داده شد و خشک نمودن آن تحت دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت انجام پذیرفت. نمونه‌های خشک شده، با توجه به pH خاص می‌توانند به شکل‌های مختلف سنتز شوند که برای اثبات آن آنالیزهای مربوطه بکار گرفته شد.

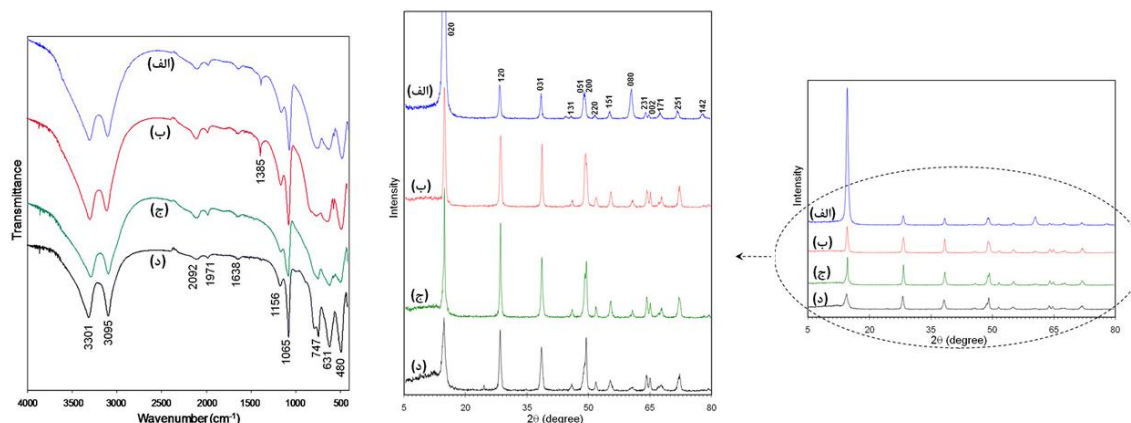
۳- نتایج و بحث:

۳-۱- نتایج آنالیزهای XRD و FTIR:

برای شناسایی ترکیب فازی نمونه‌های بوهمیت بدست آمده، از آنالیز XRD استفاده شد. شکل ۲ تاثیر pHهای مختلف سنتز در دمای ثابت ۲۰۰°C و زمان ۲۴ ساعت بر الگوهای XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. الگوی بدست آمده از نمونه سنتز شده

در pH برابر ۴ با نمونه استاندارد (00-021-1307، $a=3.690 \text{ \AA}$ ، $b=12.240 \text{ \AA}$ ، $c=2.860 \text{ \AA}$) کاملاً مطابقت دارند و هیچ قله‌ای که نشان از ناخالصی باشد در الگوها مشاهده نمی‌گردد. قله‌های خیلی تیز در تمامی الگوها نشان دهنده بلورینگی بالای نمونه‌های سنتز شده می‌باشد [۲۰]. اندازه بلورها با استفاده از قله (020) و با استفاده از معادله شرر برای نمونه‌های سنتز شده در pH های ۴، ۵، ۱۰ و ۱۲ به ترتیب برابر ۲۵، ۶۸، ۵۴ و ۲۳ نانومتر می‌باشد.

جهت تعیین ساختار نمونه‌های سنتز شده، از آنالیز FTIR کمک گرفته شد طیف‌های نمونه‌های سنتز شده در محدوده طول موجهای $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ بررسی شد. شکل ۳ تأثیر pH های مختلف سنتز در دمای ثابت 200°C و زمان ۲۴ ساعت را بر طیف‌های FTIR نمونه‌ها نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌های سنتز شده، قله‌های مشخص شده در نمونه (د) حضور دارند و مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی مختلف Al-OH در شبکه‌ی بوهمیت می‌باشند.



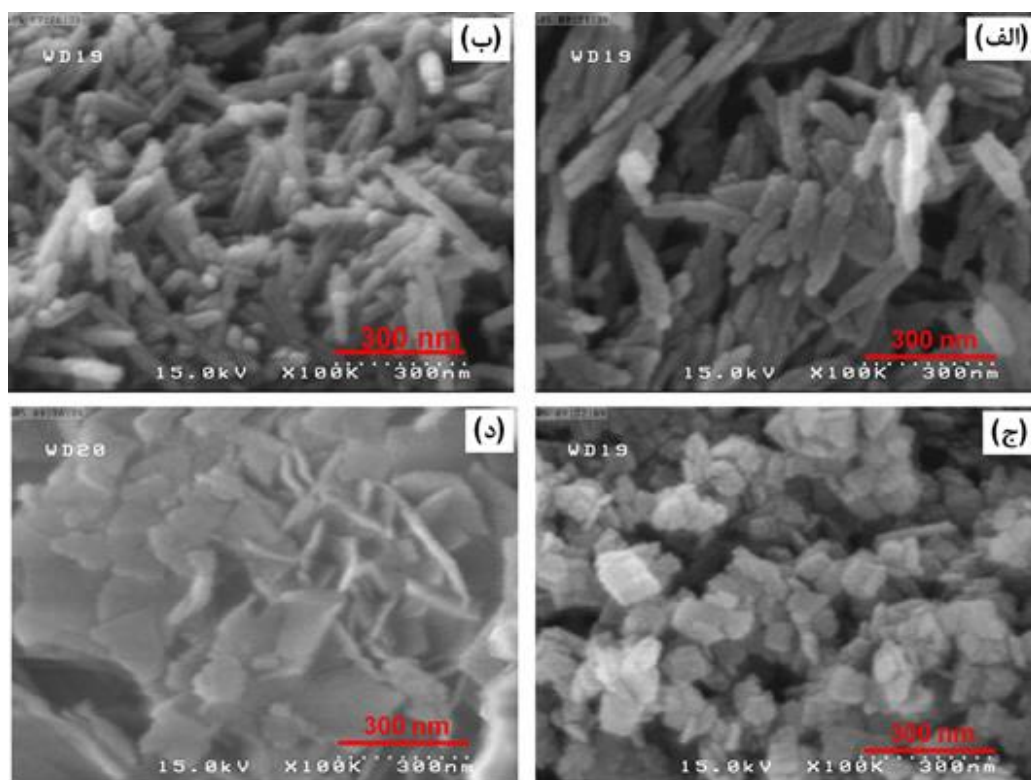
شکل ۲. الگوهای XRD برای نمونه‌های سنتز شده در pH های (الف) ۴، (ب) ۵، (ج) ۱۰، (د) ۱۲. شکل ۳. طیف‌های FTIR برای نمونه‌های سنتز شده در pH های (الف) ۴، (ب) ۵، (ج) ۱۰، (د) ۱۲. برای نمونه‌های سنتز شده بوهمیت، قله 1638 cm^{-1} مربوط به آب جذب شده روی ساختار نانوبلور است. برای نمونه سنتز شده در pH برابر ۱۲ شدت قله‌های قبل از 800 cm^{-1} بلند تر از سایر نمونه‌های دیگر می‌باشد.

قله 1385 cm^{-1} نشان می‌دهد یون‌های OH ارتعاشات کشش بیشتری در نمونه‌های سنتز شده در pH های کمتر دارند. قله‌های 3301 و 3095 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 قله 1156 cm^{-1} حالت‌های $\delta_{\text{as}}\text{Al-O-H}$ و $\delta_{\text{s}}\text{Al-O-H}$ بوهمیت را نشان می‌دهد [۲۰]. تمام این نتایج آشکار می‌سازند که محصول به‌دست

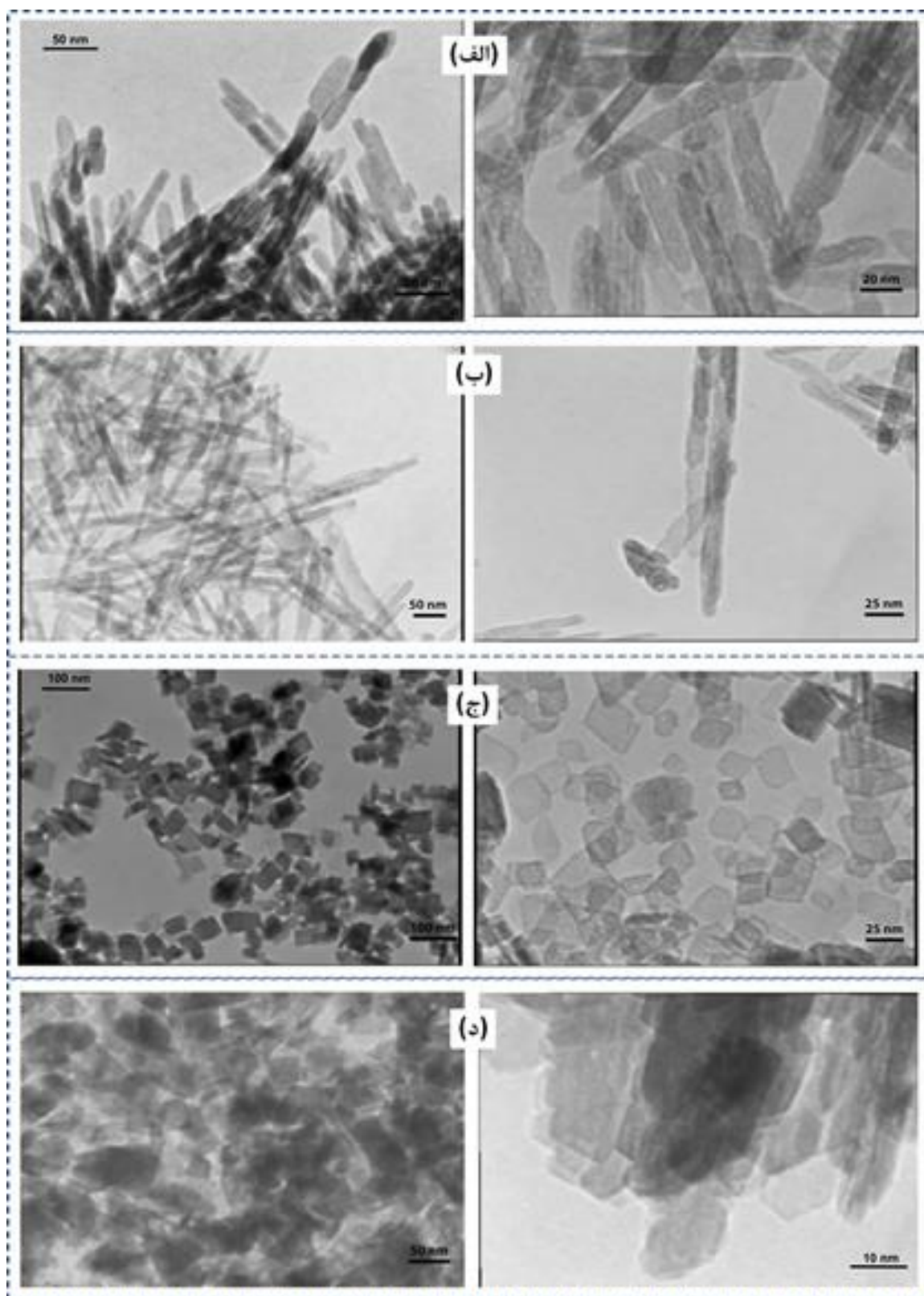
آمده در pHهای مورد بحث فاز بوهمیت خالص می باشد قله های تند و تیز 3095 و 3301 نشان از بلورینگی بالای نمونه های سنتز شده می باشد که با الگوهای XRD همخوانی مطلوبی دارند.

۲-۳- نتایج آنالیزهای FESEM و TEM:

مورفولوژی کلی نانوساختارهای بوهمیت سنتز شده در pHهای مختلف با استفاده از تصاویر FESEM و TEM به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده اند. از تصاویر هر دو آنالیز به خوبی مشخص است که بوهمیت در pHهای اسیدی (۴ و ۵) بصورت نانومیله سنتز شده است که در pH برابر ۴ میلها در کنار یکدیگر قرار گرفته اند و طول میلها کوتاه می باشد بعبارت دیگر نسبت فضایی (نسبت طول به عرض میلها) در این نمونه در محدوده ۱۵-۱ می باشد در حالی که این نسبت برای نمونه سنتز شده در pH برابر ۵ بیشتر می شود و در محدوده ۵۰-۱ قرار می گیرد که نشان دهنده رشد میلها در جهت طولی در این pH می باشد. جالب توجه است که افزایش pH محلول به ۱۰ باعث تولید پولک هایی با اندازه حدود ۴۰-۱۰ نانومتر می شوند، اما زمانی که pH به ۱۲ افزایش می یابد نانوساختارهایی تولید می گردند که از پولک های تجمع یافته تشکیل شده اند. بنابراین با توجه به نتایج تصاویر بدست آمده pH محلول در روش هیدروترمال کنترل کننده شکل و اندازه نمونه های بدست آمده می باشد.



شکل ۴. تصاویر FESEM برای نمونه های سنتز شده در pHهای (الف) ۴، (ب) ۵، (ج) ۱۰، (د) ۱۲.

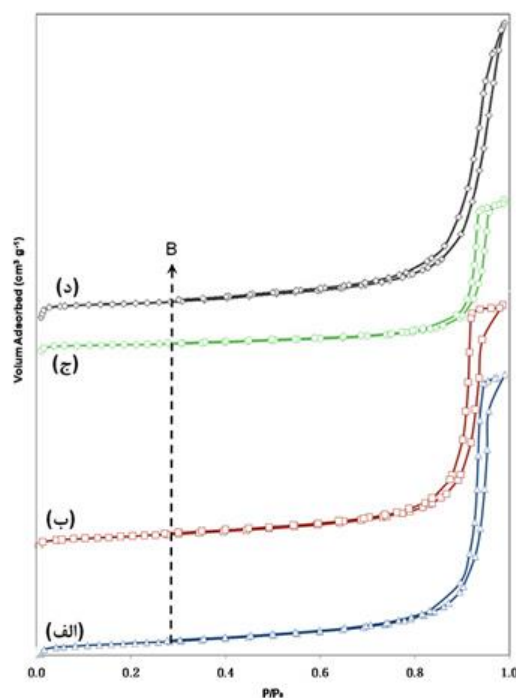


شکل ۵. تصاویر TEM برای نمونه های سنتز شده در pH های (الف) ۴، (ب) ۵، (ج) ۱۰، (د) ۱۲.

۳-۳- نتایج آنالیز جذب و دفع نیتروژن:

شکل ۶ ایزوترمهای جذب و دفع نیتروژن را برای نمونه‌های بوهمیت سنتز شده در pH های مختلف نشان می‌دهد. در این آنالیز برای عملیات جذب و دفع از نیتروژن به سبب راحتی جذب آن بر سطح جامد، استفاده گردید. نمونه‌های سنتز شده در

pH های ۴، ۵ و ۱۰ دارای منحنی های نوع IV با حلقه های پسماند (hysteresis loop) می باشند که همراه با چگالش موئینگی در قسمت مزوپروس می باشند و محدوده بلند سازی در این نمونه ها در محدوده بالای p/p_0 می باشند. قسمت اولیه ایزوترم های نوع IV به جذب تک لایه-چندلایه نسبت داده می شود و از این رو از قسمت اولیه ایزوترم های نوع II پیروی می نماید ایزوترم های نوع IV مشخص می کنند که نمونه سنتز شده بصورت مزوپروس (mesoporous) می باشد [۲۱].

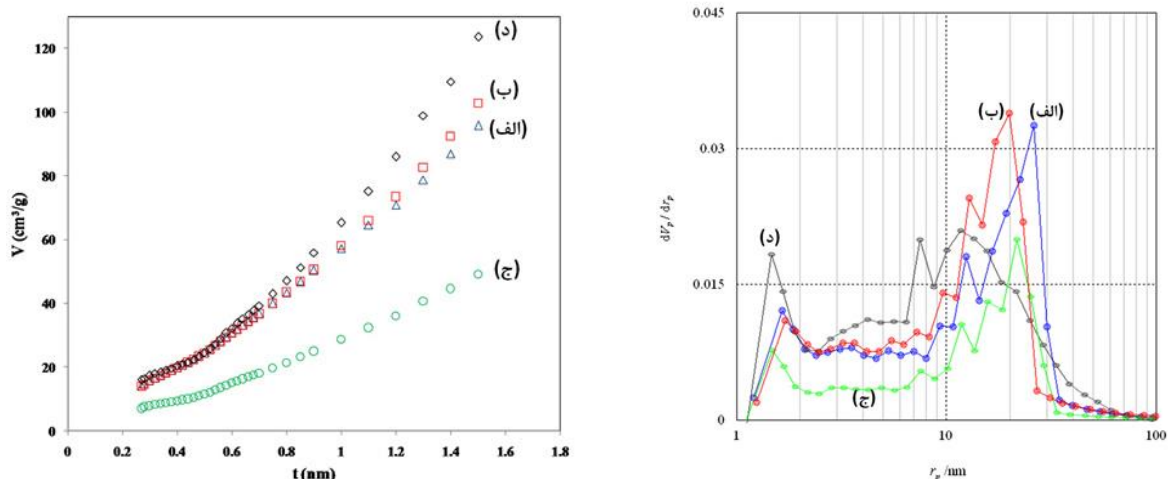


شکل ۶. ایزوترم های جذب و دفع نیتروژن برای نمونه های سنتز شده در pH های (الف) ۴، (ب) ۵، (ج) ۱۰، (د) ۱۲.

لازم به ذکر است که مواد مزوپروس به موادی اطلاق می گردد که محدوده حجم حفرات تشکیل دهنده آنها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر باشند. افزایش pH از ۴ به ۱۰ باعث کاهش حجم نیتروژن جذب شده توسط نمونه ها می گردد و ارتفاع ایزوترمها در محدوده $p/p_0 = 0.80-0.99$ کاهش می یابد. نوع حلقه های پسماند در این سه نمونه با توجه به طبقه بندی آیوپاک از نوع H1 می باشند [۲۱]. اما شکل ایزوترم نمونه سنتز شده در pH برابر ۱۲ متفاوت است و در این حالت ترکیبی از نوع های II و IV می باشد. ایزوترم های نوع II جذب تک لایه-چندلایه نامحدود را نشان می دهند. نقطه B در ایزوترم های مذکور که تقریباً آغازگر منطقه میانی قسمت خطی می باشد، اغلب نشان دهنده این است که جذب مرحله تک لایه تکمیل گردیده و جذب چند لایه آغاز می گردد.

برای تائید مزوپروس بودن نمونه های سنتز شده توزیع قطر ذرات در شکل ۷ برای نمونه های سنتز شده توسط روش BJH نشان داده شده است. در این نمودارها بخوبی میکرو و مزوپروس بودن ذرات نشان داده شده است. هر چهار نمونه سنتز شده در محدوده کمتر از ۲ نانومتر دارای یک قله می باشند که مربوط به حفرات میکروپروس است و بیشترین شدت آن به نمونه سنتز شده در pH برابر ۱۲ بر می گردد و نشان می دهد این نمونه دارای سطح ویژه بیشتری در چنین حفراتی می باشد.

در محدوده ۲ تا ۵۰ نانومتر یعنی محدوده مزوپروس، شدت قله‌های نمونه‌های سنتز شده در pH های اسیدی بیشتر است که در این مورد نیز به سطح ویژه و حجم حفرات بیشتر این نمونه‌ها بر می‌گردد. نمونه سنتز شده در pH برابر ۱۰ در هر دو محدوده میکرو و مزوپروس دارای شدت کمی می‌باشد که نشان می‌دهد این نمونه دارای سطح ویژه کمتری نسبت به سه نمونه دیگر می‌باشد. منحنی‌های t-plot در شکل ۸ نتایج بدست آمده از میکرو و مزوپروس بودن نمونه‌ها را تأیید می‌نماید.



شکل ۷. توزیع حجم حفرات برای نمونه‌های سنتز شده در pH های (الف) ۴، (ب) ۵، (ج) ۱۰، (د) ۱۲. شکل ۸. منحنی‌های t-plot برای نمونه‌های سنتز شده در pH های (الف) ۴، (ب) ۵، (ج) ۱۰، (د) ۱۲. این منحنی‌ها بصورت خط راست می‌باشند نشان دهنده میکروپروس بودن نمونه می‌باشد و مایل شدن منحنی به سمت بالا به مزوپروس بودن نمونه‌ها بر می‌گردد [۲۲]. این شکل نشان می‌دهد که اگر شیب منحنی‌ها در قسمت مزوپروس یعنی در t های بیشتر از $0.45 - 0.25$ nm افزایش یابد سطح ویژه آن نیز افزایش می‌یابد. در تأیید نتایج آنالیزهای فوق جدول ۱ نتایج سطح ویژه و حجم حفرات (pore volume) نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱. تأثیر pH بر خصوصیات فیزیکی نانوساختارهای بوهمیت.		
pH	سطح ویژه (m^2/g)	حجم کلی حفرات (cm^3/g)
۴	۷۳	۰/۵۷
۵	۷۵	۰/۵۰
۱۰	۳۵	۰/۳۱
۱۲	۷۹	۰/۵۹

۴- نتیجه‌گیری:

در این تحقیق نتیجه‌گیری‌ها بصورت زیر می‌باشند:

۱- تأثیر pH های ۴، ۵، ۱۰ و ۱۲ در محلول واکنش در سنتز هیدروترمال باعث تولید بوهمیت با ساختارهای متفاوت

می‌شود.

- ۲- pH های اسیدی باعث تولید نانومیله‌های بوهمیت می‌گردد و $\text{pH} = 10$ تولید نانوپولکها را به همراه دارد و افزایش این مورد به ۱۲ باعث تولید بوهمیت به شکل پولکهای تجمع یافته می‌شود.
- ۳- تمامی نمونه‌های سنتز شده دارای ساختار میکرو و مزوپروس می‌باشند.
- ۴- نمونه‌های سنتزی به سبب حجم حفرات بالا می‌توانند بعنوان جاذب دارای بازدهی بالایی باشند.

۵- مراجع:

- [1] R. Piticescu, C. Monty and D. Millers, *Sensors and Actuators B: Chemical*. **109** (2005) 102.
- [2] M. J. Rosemary and T. Pradeep, *Journal of Colloid and Interface Science*. **268** (2003) 81.
- [3] J. Aguado, J. M. Escola and M.C. Castro, B. Paredes, *Microporous and Mesoporous Materials*. **83** (2005) 181.
- [4] T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki and K. Takehira, *Applied Catalysis A: General*. **263** (2004) 249.
- [5] M. Abdollahifar, M. Haghighi and A. A. Babaluo, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Accepted).
- [6] A. Kumar, A.S. Mukasyan, E. E. Wolf, *Applied Catalysis A: General*. **401** (2011) 20.
- [7] H. de Souza Santons, P. K. Kiyohara and P. de Souza Santos, *Ceramics International*. **20** (1994) 175.
- [8] P.P. Morajkar and J.B. Fernandes, *Catalysis Communications*. **11** (2010) 414.
- [9] L. Zhang, X. Jiao, D. Chen and M. Jiao, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. **34** (2011) 5258.
- [10] S. Mesgari Abbasi, A. Nemati, A. Rashidi and K. Arzani, *Ceramics International*. **38** (2012) 3991.
- [11] Q. Chen, C. Udomsangpetch, S.C. Shen, Y.C. Liu, Z. Chen and X.T. Zeng, *Thin Solid Films*. **517** (2009) 4871.
- [12] M. P. B. van Bruggen, *Langmuir*. **14** (1998) 2245.
- [13] T. He, L. Xiang, W. Zhu and S. Zhu, *Materials Letters*. **62** (2008) 2939.
- [14] K. Mahmoodi and B. Alinejad, *Powder Technology*. **199** (2010) 289.
- [15] A. Alemi, Z. Hosseinpour, M. Dolatyari and A. Bakhtiari, *Physical Status Solidi B*. **249** (2012) 1264.
- [16] Y. Deng, Q. Yang, G. Lu and W. Hu, *Ceramics International*. **36** (2010) 1773.
- [17] S.C. Shen, W. K. Ng, Q. Chen, X.T. Zeng and R. B. H. Tan, *Materials Letters*. **61** (2007) 4280.
- [18] J. Zhang, S. Liu, J. Lin, H. Song, J. Luo, E. Elssfah, E. Ammar, Y. Huang, X. Ding and J. Gao, *Journal of Physical Chemistry B*. **110** (2006) 14249.
- [19] N. haghazari, M. Abdollahifar and R. Moradi, *Iranian Journal Ceramic Science and Engineering*. **2** (2013) 73.
- [20] Q. Yang, *Bulletin of Materials Science*. **34** (2011) 239.
- [21] Y. Liu, D. Ma, X. Han, X. Bao, W. Frandsen, D. Wang and D. Su, *Materials Letters*. **62** (2008) 1297.
- [22] K. S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*. **57** (1985) 603.
- [23] J. H. de Boer, B.G. Linsen and T. J. Osinga, *Journal of Catalysis*. **4** (1965) 643.

