

تهیه و شناسایی نانوذرات اورتوفریت نئودیمیم ($NdFeO_3$) توسط روش هم‌رسوبی

در حضور اسیداولئیک به عنوان سورفاکتانت

مصطفی یوسفی^۱، سمانه صردی زید^۲ و مژگان خراسانی مطلق^{۳*}

۱- شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی ایران (NIOPDC)، منطقه زاهدان، زاهدان، ایران

۲- گروه ریاضی، دانشکده ریاضی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۲۴ تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۳/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۴/۰۸

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات اورتوفریت نئودیمیم ($NdFeO_3$) به روش هم‌رسوبی سنتز و برای کنترل اندازه‌ی ذرات از اسید اولئیک ($C_{17}H_{33}COOH$) به عنوان سورفاکتانت استفاده گردید. نانوذرات کروی $NdFeO_3$ با متوسط اندازه ذرات ۲۸ نانومتر در دمای تکلیس $800^\circ C$ به مدت ۴ ساعت بدست آمد. روش هم‌رسوبی یک روش آسان و ارزان برای تولید اکسیدهای مختلط با درجه خلوص بالا محسوب می‌گردد. مورفولوژی، پارامترهای شبکه و اندازه‌ی ذرات محصول توسط تکنیک‌های طیف‌بینی تبدیل فوریه مادون قرمز ($FT-IR$)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفته است. آنالیز XRD الگوی مربوط به $NdFeO_3$ با ساختار پروسکیت و تقارن اورتورومبیک را نشان می‌دهد. متوسط اندازه ذرات نمونه سنتز شده با استفاده از الگوی پراش XRD و همچنین اندازه ذرات دیده شده در تصاویر SEM تقریباً با یکدیگر مطابقت می‌کند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که مقدار سورفاکتانت، pH و سرعت هم‌زدن محلول نقش مهمی در یکنواختی و اندازه‌ی ذرات محصول دارد.

واژه های کلیدی: اورتوفریت نئودیمیم، روش هم‌رسوبی، نانوذرات، اسیداولئیک، سورفاکتانت

۱- مقدمه

ذرات در اندازه نانو نسبت به مواد حجیم دارای خصوصیات متفاوتی هستند، که این حقیقت را می‌توان اینگونه توضیح داد؛ با کوچکتر شدن اندازه ذرات، تعداد اتم‌های سطح زیادتر خواهد شد (برای مثال در یک ذره با قطر ۴ نانومتر حدود ۳۰٪ اتم‌ها در سطح قرار می‌گیرند) در نتیجه انرژی اتم‌ها در سطح با انرژی آن‌ها در داخل یک ماده حجیم متفاوت است و این امر باعث ایجاد خواص متفاوت خواهد شد. خواص منحصر به فرد ذرات نانومتری نه تنها به دلیل سطح زیاد آن‌ها، بلکه به دلایل دیگری از جمله تغییر شبکه کریستالی، انرژی پیوند بین اتمی و غیره نیز مربوط می‌باشد.

* نویسنده مسئول: استاد شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران Nanocrystal2012@yahoo.com

اکسیدهای مختلط^۱ با فرمول عمومی ABO₃ که در آن A یک عنصر خاکی نادر و B یک فلز واسطه است به طور گسترده در صنایع شیمیایی به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. همچنین این ترکیبات به دلیل خواص مغناطیسی جالبی که از خود نشان می‌دهند کاربردهای فراوانی در پیل‌های سوختی^۲، سنسورها، حافظه‌ی رایانه‌ها و غیره دارند [۲ تا ۴]. یکی از معروفترین اکسیدهای مختلط با ساختار پروسکیت^۳، NdFeO₃ با تقارن ارتورومبیک^۴ می‌باشد [۵]. از این اکسید در سنسورها برای تشخیص گاز H₂S و C₂H₅OH استفاده می‌گردد [۶ و ۷]. برای سنتز این ترکیب روش‌های متعددی از قبیل: روش سل-زل^۵ [۸]، روش هیدروترمال^۶ [۹]، روش احتراق^۷ [۱۰ و ۱۱] و غیره وجود دارد. در این مقاله، سنتز نانوذرات NdFeO₃ به روش هم‌رسوبی^۸ در دمای تکلیس C ۸۰۰ مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲].

روش هم‌رسوبی یکی از ساده‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات محسوب می‌گردد و شامل مراحل هسته‌زایی، رشد، انعقاد و یا فرآیند لخته‌سازی است. در این واکنش ابتدا مواد اولیه در یک حلال معمولی حل و سپس عامل رسوب‌دهنده اضافه می‌شود. عامل رسوب‌دهنده می‌تواند یک کمپلکس، عامل کاهنده و یا اکسنده باشد. افزودن این مواد به محلول، هسته‌های غیر محلولی را ایجاد می‌کند، سپس با پیشرفت واکنش فرآیند استوالد^۹ انجام می‌گردد. با ادامه واکنش هسته‌های رسوبگیری شده، در طی مراحل عمل‌آوری و خشک‌کردن مستعد واکنش‌های بیشتری می‌شود [۱۳].

به طور کلی ویژگی‌های کلیدی در واکنش‌های رسوب‌گیری عبارتند از:

۱- محصولات این واکنش‌ها معمولاً در شرایط فوق اشباع، بسیار کم‌محلولند.

۲- هسته‌زایی که مرحله کلیدی است در شرایط فوق اشباع انجام می‌شود در این مرحله تعداد زیادی از ذرات کوچک (هسته‌های اولیه) تشکیل می‌گردد.

۳- انجام فرآیندهای ثانویه، نظیر فرآیند استوالد و لخته‌شدن که بر روی اندازه، مورفولوژی و خواص محصولات بسیار موثرند.

۴- شرایط فوق اشباعی معمولاً در طی یک واکنش شیمیایی ایجاد می‌شود و بر روی اندازه ذرات، شکل هندسی و توزیع اندازه ذرات موثر است [۱۴].

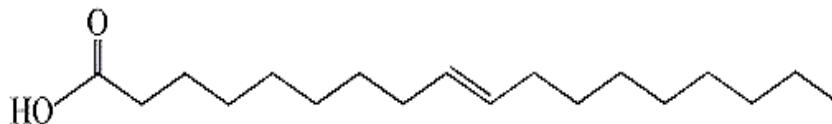
1. Mixed oxides
2. Fuel cells
3. Perovskite structure
4. Orthorhombic
5. Sol-gel method
6. Hydrothermal method
7. Combustion method
8. Co-precipitation method
9. Oswald ripening

مزیت اصلی این روش، کیفیت بسیار بالای نانومواد تولید شده است. اگرچه تولید نانومواد با اندازه‌ی مورد نظر می‌تواند مشکل باشد، اما افزودن سورفاکتانت‌ها^۱ می‌تواند در کنترل اندازه ذرات موثر باشد. سورفاکتانت مورد استفاده در این کار تحقیقاتی اسیداولئیک^۲ می‌باشد. اسید اولئیک، اسید چربی با فرمول شیمیایی $C_{18}H_{34}O_2$ است که جرم مولی آن تقریباً 284 g mol^{-1} می‌باشد. شکل ظاهری این ترکیب، مایع روغنی زرد کم‌رنگ یا مایل به قهوه‌ای است. این اسید چرب با یک پیوند غیر اشباع در بسیاری از جانوران و روغن‌های گیاهی یافت می‌شود. برای سنتز این نانوذرات شرایط واکنش از قبیل pH محلول، دمای تکلیس^۳، نوع و غلظت سورفاکتانت و غیره بهینه شد تا ذراتی با شکل و اندازه مطلوب تولید گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌های شناسایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در مطالعه انجام شده، از خلوص کافی برخوردار بوده، بنابراین بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در تمام واکنش‌ها از آب دوبار تقطیر به عنوان حلال استفاده شده است. سورفاکتانت مورد استفاده در این کار تحقیقاتی اسیداولئیک می‌باشد که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است. مواد شیمیایی بکار برده شده در این آزمایشات از شرکت شیمیایی Merck تهیه شده‌اند. ویژگی‌های ساختاری نانوذرات تهیه شده، توسط الگوی پراش^۴ XRD با استفاده از دستگاه Philips PC-APD با تابش $Cu-K\alpha$ مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های^۵ FT-IR نمونه در گستره‌ی فرکانس ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} با قرص KBr توسط دستگاه FT-IR JACSO مدل 460 Plus ثبت شد. تصاویر^۶ SEM نمونه توسط دستگاه Philips XL30 ثبت شد.



شکل ۱. ساختار اسید اولئیک ($C_{17}H_{33}COOH$)

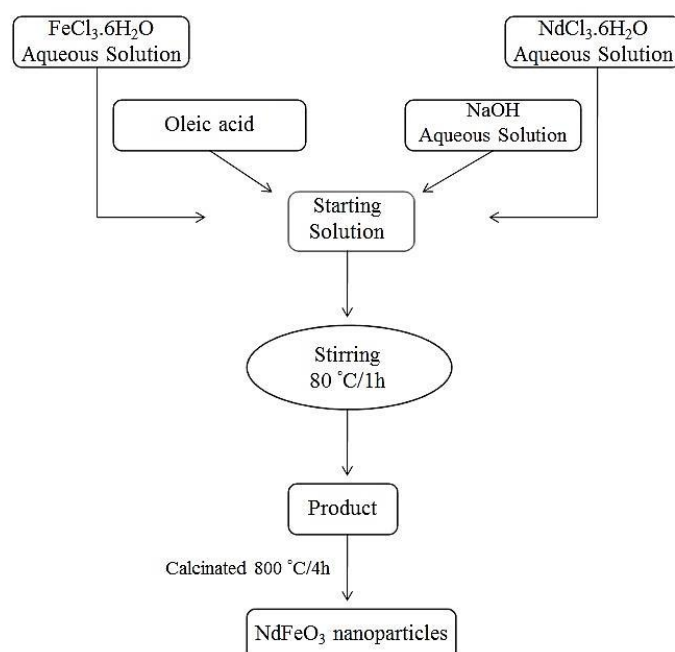
1. Surfactants
2. Oleic acid
3. Calcinations temperature
- 4- X-ray diffraction
- 5- Fourier transform infrared spectroscopy
- 6- Scanning electron microscopy

۲-۲- تهیه نانوذرات NdFeO_3 به روش هم‌رسوبی

برای تهیه این نانومواد نخست به ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار کلرید آهن در یک بشر حاوی همزن مغناطیسی، ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار کلرید نئودیمیم که در بشر دیگری حل شده، اضافه گردید تا ضمن هم خوردن کاملاً مخلوط شود که در این حالت رنگ محلول نارنجی است. سپس ۲ میلی‌لیتر اسید اولئیک به عنوان سورفاکتانت به آن اضافه شد. ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱/۵ مولار از سود خیلی آرام و بصورت قطره قطره به محلول بالا اضافه گردید تا pH محلول به ۷-۸ برسد. بلافاصله پس از اضافه کردن سود رسوبی روغنی به رنگ قهوه‌ای مشاهده گردید. به محلول حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای 80°C فرصت انجام واکنش داده شد. پس از سرد شدن محلول در دمای اتاق، محلول را دکانته کرده و رسوب چندین مرتبه با آب و اتانول به مدت ۱۵ دقیقه در 3000 rpm سانترفیوژ شد. بعد از سانترفیوژ مایع روی رسوب را دکانته کرده و رسوب را به یک آون منتقل کرده تا خشک شود. در نهایت پیش ماده حاصل را به مدت ۴ ساعت در دمای 800°C در کوره قرار داده تا باقیمانده مواد آلی آن خارج گردد.

۳- بحث و نتایج

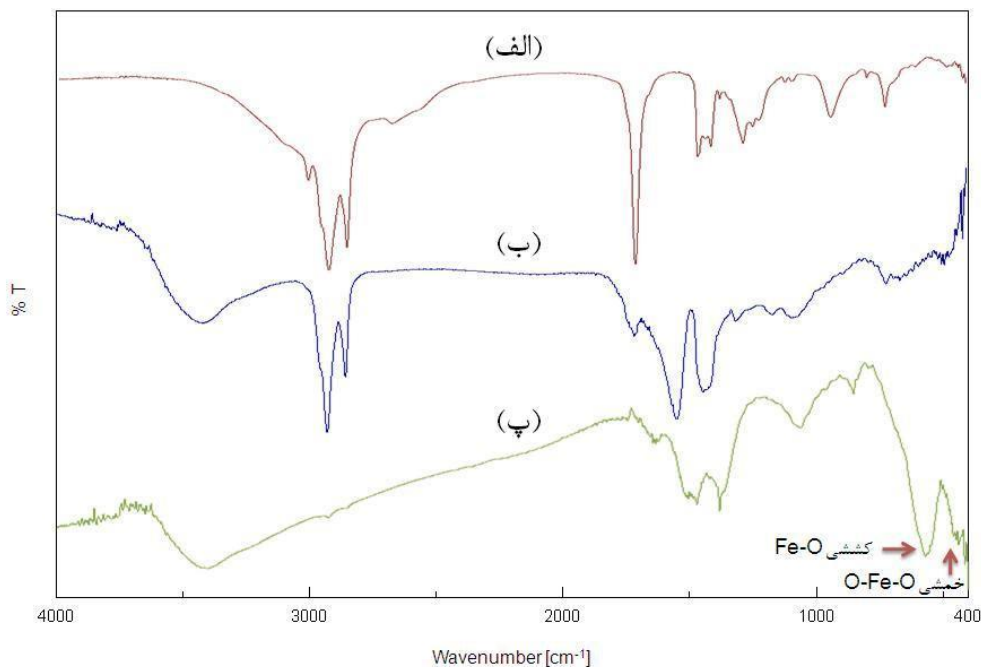
همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌کنید از واکنش بین کلرید آهن، کلرید نئودیمیم، سود و اسید اولئیک تحت واکنش هم‌رسوبی نانوذرات NdFeO_3 حاصل شد. اندازه‌گیری‌های نقطه ذوب محصول که متفاوت از مواد اولیه بود نشان دهنده آن است که ماده جدیدی تشکیل شده است.



شکل ۲. دیاگرام فرآیندهای شیمیایی برای سنتز نانوذرات NdFeO_3

طیف‌های FT-IR (الف) اسیداولئیک، (ب) پیش‌ماده و (پ) نانو اورتوفریت نئودیمیم در گستره‌ی فرکانس ۴۰۰ تا cm^{-1}

۴۰۰۰ در شکل ۳ نشان داده شده است.

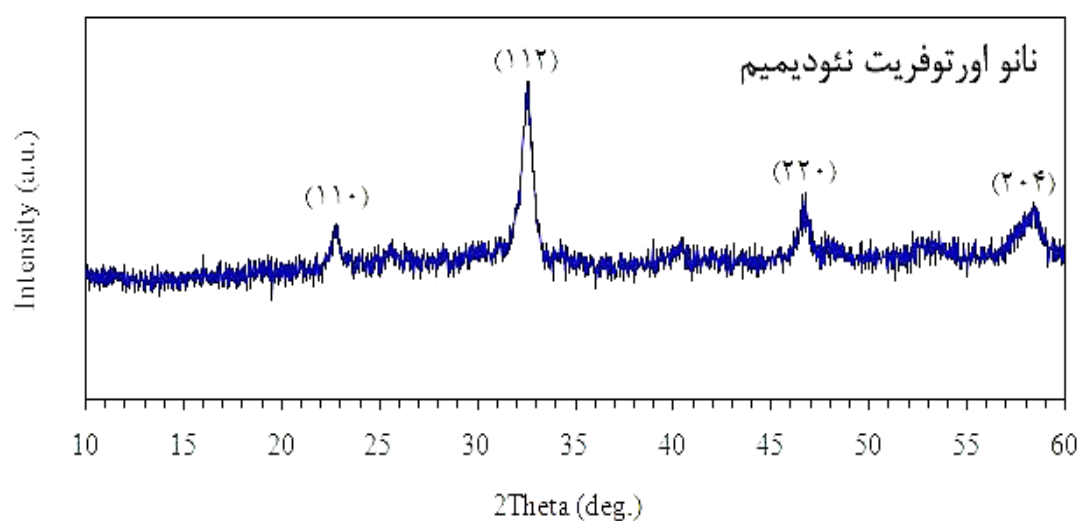


شکل ۳. طیف‌های FT-IR، (الف) اسیداولئیک، (ب) پیش‌ماده و (پ) نانو اورتوفریت نئودیمیم

در شکل ۳-الف: نوارهای مشاهده شده در ناحیه ۲۰۰۰ تا 2925 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH اسیدی می‌باشد که اغلب با جذب‌های C-H تداخل می‌کند و معمولاً بسیار پهن هستند، این نوار مربوط به پیوند هیدروژنی قوی در دایمر اسید است. نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه 3006 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H = نسبت داده می‌شود. ارتعاش کششی C=O در ناحیه 1711 cm^{-1} دیده می‌شود. نوارهای جذبی در 1378 و 1465 cm^{-1} به ترتیب مربوط به جذب‌های خمشی گروه‌های CH_2 و CH_3 می‌باشد. در ناحیه 1285 cm^{-1} ارتعاش کششی گروه C-O با شدت متوسط ظاهر می‌شود. یک نوار پهن که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه‌ای O-H می‌شود، در 938 cm^{-1} ظاهر می‌گردد که دارای شدتی متوسط است. در ناحیه ۷۰۰ تا 800 cm^{-1} جذب خمشی خارج از صفحه‌ای C-H = دیده می‌شود [۱۵]. طیف FT-IR پیش‌ماده (نمونه قبل از کوره) در شکل ۳-ب آمده است. همانطور که در شکل مشخص است، پیش‌ماده نیز دارای همان پیک‌های مشخص شده با شدت کمتر در طیف FT-IR اسیداولئیک است با این تفاوت که تمامی پیک‌ها به دلیل برهم‌کنش با فلز به مقدار جزئی شیفت پیدا کرده‌اند. همچنین نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه 3419 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های آب جذب شده است.

طیف FT-IR محصول (نمونه بعد از کوره) در شکل ۳-پ آمده است. نوارهای قوی موجود، در ناحیه ۴۰۰ تا ۶۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شوند. نوار جذبی در ۵۷۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی Fe-O است. ارتعاش خمشی O-Fe-O در حدود ۴۵۲ ظاهر می‌شود. همچنین نوارهای جذبی مربوط به جذب‌های خمشی گروه‌های آلی و نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی مولکول‌های آب با شدت بسیار پایینی هنوز وجود دارند.

الگوی XRD نانوذرات NdFeO₃ در شکل ۴ آمده است. نمونه سنتز شده با نمونه استاندارد JCPDS^۱ (۲۵-۱۱۴۹) کاملاً مطابقت دارد و دارای ساختار پروسکیت با تقارن ارتورومبیک و بسیار خالص بدون هیچ گونه پیک اضافی می‌باشد.



شکل ۴. الگوی پراش XRD نانو اورتوفریت نئودیمیم پس از تکلیس پیش‌ماده در دمای ۸۰۰ °C

جدول ۱. متوسط اندازه ذرات نانو اورتوفریت نئودیمیم با استفاده از الگوی پراش XRD

Angle [°2θ]	(h k l)	FWHM [°2θ]	اندازه ذرات [nm]	متوسط اندازه ذرات [nm]
۲۲/۸۰	(۱ ۱ ۰)	۰/۳۲	۲۵	۲۸
۳۲/۵۶	(۱ ۱ ۲)	۰/۲۲	۳۷	
۴۶/۷۲	(۲ ۲ ۰)	۰/۵۶	۱۶	
۵۸/۴۶	(۲ ۰ ۴)	۰/۲۴	۳۴	

اندازه‌ی ذرات برای هر پراش و مقدار متوسط اندازه ذرات با استفاده از الگوی پراش پرتو X ترکیب و فرمول دبای شرر^۲ (۱)

محاسبه شد و در جدول ۱ نشان داده شده است. بنابر فرمول زیر:

1- Joint Committee on Powder Diffraction Standard
2- Debye-Scherrer equation

$$D_c = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن D_c متوسط اندازه‌ی ذرات، K ثابتی است که به مورفولوژی ذرات وابسته است و از ۰/۸۹ تا ۱/۳۹ رادیان تغییر می‌کند. در این جا $K = ۰/۹$ انتخاب شد. λ طول موج تابشی و برابر $۱/۵۴۰۶ \text{ \AA}$ است. θ زاویه‌ی براگ، B پهنای پیک در نیم‌شدت^۱ است [۱۶ و ۱۷]. پارامترهای شبکه^۲ و حجم سلول نمونه به ترتیب توسط فرمول‌های (۲) و (۳) محاسبه گردید [۱۶].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

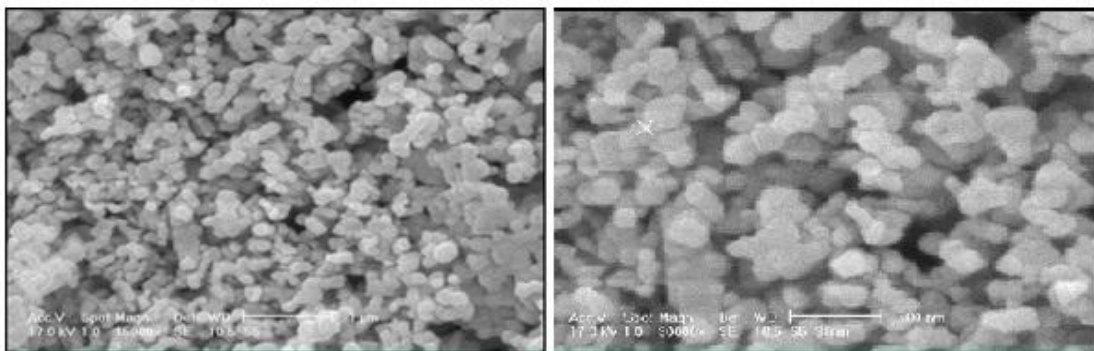
$$V = a.b.c \quad (3)$$

که d فاصله بین صفحات با اندیس‌های میلر^۳ $(h k l)$ ، a ، b و c پارامترهای شبکه و V حجم سلول می‌باشد. پیک با بیشترین شدت در $2\theta = 32/56^\circ$ است که دارای اندیس میلر $(1 \ 1 \ 2)$ ، با فاصله بین صفحات $d = 2/75 \text{ \AA}$ می‌باشد. پارامترهای شبکه و حجم سلول برای نمونه سنتز شده در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲. پارامترهای شبکه و اندازه ذرات نانو اورتوفریت نئودیمیم سنتز شده توسط روش هم‌رسوبی

پارامترهای شبکه (Å)			حجم سلول (Å ³)	متوسط اندازه ذرات [nm]	
a	b	c		XRD	SEM
۵/۴۴	۵/۵۵	۷/۷۷	۲۳۴/۵۹	۲۸	۳۸

تصاویر SEM نانو اورتوفریت نئودیمیم در دو بزرگنمایی مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. ذرات تشکیل شده محصول با اندازه تقریباً ۳۸ نانومتر دارای شکل کروی و توزیع یکنواخت می‌باشند.



شکل ۵. تصاویر SEM نانو اورتوفریت نئودیمیم در دو بزرگنمایی مختلف

- 1- Full Width at Half Maximum (FWHM)
- 2- Lattice parameters
- 3- Miller Index

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش موفق شدیم فاز خالصی از نانوذرات NdFeO₃ با ساختار پروسکیت و تقارن ارتورومبیک را در حضور اسیداولئیک به عنوان سورفاکتانت به روش هم‌رسوبی بعد از تجزیه حرارتی در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۴ ساعت سنتز کنیم. پارامترهای مختلفی از جمله دمای تکلیس، نوع و غلظت سورفاکتانت، سرعت هم‌زدن، غلظت نمک‌های اولیه و غیره بهینه شدند. اندازه ذرات، مورفولوژی و پارامترهای شبکه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه طیف FT-IR محصول و حضور پیک‌ها در گستره‌ی ۴۰۰ تا ۶۰۰ cm⁻¹ تشکیل فاز پروسکیت را نشان می‌دهد که با نتایج بدست آمده از الگوی XRD مطابقت دارد. با توجه به محاسبه متوسط اندازه ذرات نمونه سنتز شده با استفاده از الگوی پراش XRD و همچنین اندازه ذرات دیده شده در تصاویر SEM که تقریباً با یکدیگر مطابقت می‌کند، می‌توان نتیجه گرفت که هر یک از دانه‌ها یا ذرات نمونه به صورت یک تک بلور است.

۵- مراجع

- [1] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chemical Reviews*, **101** (2001) 1981.
- [2] F.J. Berry, X. Ren, J.R. Gancedo, J.F. Marco, *Hyperfine Interactions*, **156/157** (2004) 335.
- [3] Q. Zhang, F. Saito, *Journal of Materials Science*, **36** (2001) 2287.
- [4] S. Nakayama, *Journal of Materials Science*, **36** (2001) 5643.
- [5] R. Przenioslo, I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, A. Taylor, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **140/144** (1995) 2153.
- [6] X. Niu, W. Du, K. Jang, *Journal of Rare Earths*, **21** (2003) 630.
- [7] X. Lou, X. Jia, J. Xu, *Journal of Rare Earths*, **23** (2005) 328.
- [8] M. Kakihana, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6** (1996) 7.
- [9] W.J. Zheng, R.H. Liu, D.K. Peng, G.Y. Meng, *Materials Letters*, **43** (2000) 19.
- [10] S.S. Manoharam, K.C. Patil, *Journal of Solid State Chemistry*, **2** (1993) 267.
- [11] A. Chakraborty, P.S. Devi, H.S. Maiti, *Journal of Materials Research*, **10** (1995) 918.
- [12] M.D. Luu, N.N. Dao, D.V. Nguyen, N.C. Pham, T.N. Vu, T.D. Doan, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **7** (2016) 25015.

[13] ع. سیم چی، آشنایی با نانوذرات: خواص، روش‌های تولید و کاربرد، مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ایران، چاپ اول، ۱۳۸۷.

[14] م. صلواتی نیاسری، نانوشیمی: روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها، انتشارات دانشگاه کاشان، ایران، چاپ اول، ۱۳۸۸.

[15] L. Zhang, R. He, H.C. Gu, *Applied Surface Science*, **253** (2006) 2611.

[16] X. Ge, Y. Liu, X. Liu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **79** (2001) 171.

[17] م. نوری، م. پروینی، س. م. لطیفی، ع. صالحی راد، سنتز جاذب های نانوکامپوزیتی روی اکسید/منیزیم اکسید و بررسی

ساختار سطح و خواص فیزیکی این کامپوزیت ها، مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم)، شماره ۳۵ (۱۳۹۴) ص ۲۳.

