

تهیه نانوذرات اکسید کبالت ( $Co_3O_4$ ) با استفاده از روش تخریب حرارتیعلی اکبر دهنوخلجی<sup>۱\*</sup> و زهرا دهنوی<sup>۲</sup><sup>۱</sup> شیمی معدنی، دانشگاه گلستان<sup>۲</sup> شیمی کاربردی، دانشگاه گلستان

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۲

تاریخ تصحیح: ۹۳/۴/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۱۶

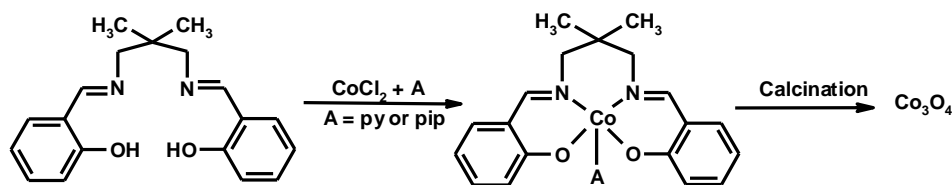
## چکیده:

در این پژوهش نانوذرات کبالت اکسید ( $Co_3O_4$ ) به روش تخریب حرارتی حالت جامد از کمپلکس‌های بازشیف کبالت(II) با فرمول  $[Co(Me_2salpn)(py)]$  و  $[Co(Me_2salpn)(pip)]$  در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳/۵ ساعت تهیه شدند. نانوذرات حاصل و کمپلکس‌های بازشیف تهیه شده به کمک روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شدند. نتایج حاصل از SEM نشان می‌دهد که نانوذرات حاصل از کمپلکس‌های بازشیف تقریباً ساختار مسطح و نانوذرات کبالت اکسید حاصل از کمپلکس‌ها ساختار مکعبی دارند و اندازه آن‌ها بین ۷۵ تا ۱۵۰ نانومتر می‌باشد.

**واژگان کلیدی:** نانوذرات کبالت اکسید، تخریب حرارتی، بازشیف، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس

## ۱- مقدمه

نانوذرات اکسیدهای فلزی به دلیل کاربردهای متنوع و زیادی که از خود نشان می‌دهند، در سالیان اخیر مورد توجه گروه‌های تحقیقاتی زیادی قرار گرفته‌اند [۵-۱]. در این میان نانوذرات کبالت اکسید محدوده وسیعی از کاربردها را شامل می‌شود که می‌توان به مواردی چون مواد مغناطیسی، کاتالیزوری، سوپرکازن‌ها و باتری‌های لیتیومی اشاره کرد [۸-۶]. روش‌های مختلفی برای تهیه نانوذرات کبالت اکسید استفاده شده [۹-۱۲] که روش تخریب حرارتی (سولوترمال و حالت جامد) به دلیل ارزان بودن دستگاه‌های مورد استفاده و همچنین کنترل شرایط مناسب برای تهیه نانوذرات با اندازه و مورفولوژی مورد نظر یکی از روش‌های مناسب و پرکاربرد است [۱۵-۱۳]. در این پژوهش ابتدا کمپلکس‌های بازشیف کبالت(II) با فرمول  $[Co(Me_2salpn)(py)]$  و  $[Co(Me_2salpn)(pip)]$  تهیه و در ادامه با قرار دادن در کوره با دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳/۵ ساعت نانوذرات کبالت اکسید تهیه شدند (شکل ۱).



شکل ۱: ساختار کمپلکس‌های  $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{salpn})(\text{py})]$  و  $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{salpn})(\text{pip})]$  و تهیه نانوذرات کبالت اکسید از آن‌ها

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و روش‌ها

تمامی مواد شیمیایی (حلال‌ها، آمین‌ها، آلدهیدها و غیره) مورد استفاده در این طرح از شرکت تجاری کیمیا اکسیر تهران خریداری و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های ارتعاشی در ناحیه  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  با دستگاه FT-IR Perkin Elmer با استفاده از قرص پتاسیم برومید (KBr) برای لیگاندها، کمپلکس‌های مربوط و نانوذرات حاصل گرفته شده است. آنالیز عنصری با دستگاه Heraeus CHN-O-Rapid گرفته شده است. طیف XRD ترکیبات با دستگاه‌های پراش‌سنگ Bruker AXS با دستگاه diffractometer D8 ADVANCE با تابش‌های  $\text{Cu K}\alpha$ ، در محدوده زوایای  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  به دست آمده است. عکس‌های SEM به کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips XL-30ESEM انجام شده است.

### ۲-۲- تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{salpn})(\text{py})]$ و نانوذرات $\text{Co}_3\text{O}_4$ حاصل از آن

به ۵ میلی‌لیتر محلول متانولی حاوی ۰/۲ میلی‌مول از ترکیب سالیسیل‌آلدهید در حین هم‌زدن، ۱۰ میلی‌لیتر محلول متانولی حاوی ۰/۲ میلی‌مول از ترکیب ۲و۲-دی‌متیل-۳و۱-پروپان به آرامی و قطره‌قطره اضافه و بعد از حدود ۳۰ دقیقه در دمای اتاق محلول شفاف زردرنگ تهیه شد. در ادامه به این محلول زردرنگ، ۱۰ میلی‌لیتر محلول متانولی حاوی ۰/۲ میلی‌مول از نمک  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و چند قطره پیریدین به آرامی و همراه هم‌زدن اضافه شد که رنگ محلول به صورت قهوه‌ای-سبز درآمد. مخلوط حاصل به مدت ۱/۵ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. رسوبات کمپلکس با تبخیر آهسته حلال و بعد از چند روز تهیه و توسط قیف بوختر صاف و به مدت چند روز تحت خلاء خشک شدند. بازده واکنش ۷۵٪ است. برای شناسایی محصول نهایی از آنالیز عنصری و طیف‌سنجی FT-IR استفاده کردیم.

*Anal. Calc.* for  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{CoO}_2$ : C, 64.57; H, 5.64; N, 9.41%. Found: C, 64.68; H, 5.59; N, 9.36%. FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1611 (C=N).

برای تهیه نانوذرات کبالت اکسید، ابتدا مقداری از کمپلکس  $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{salpn})(\text{py})]$  را در یک بوتله چینی به صورت پودر یکنواختی درآوردیم و سپس آن را در یک کوره الکتریکی با دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس قرار دادیم. بعد از حدود ۳/۵ ساعت پودر سیاه رنگ حاصل را توسط متانول شستشو داده و سپس محصول نهایی را صاف و در مجاورت هوا آن‌ها را خشک کردیم. برای شناسایی محصول نهایی از طیف-سنجی FT-IR استفاده کردیم.

FT-IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 662, 568 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

۳-۲- تهیه کمپلکس [Co(Me<sub>2</sub>salpn)(pip)] و نانو ذرات Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> حاصل از آن

تهیه این کمپلکس و نانوذرات حاصل از آن مشابه بخش ۲-۲ می باشد، با این تفاوت که در تهیه کمپلکس از پی پیریدین به جای پیپیریدین استفاده شده است.

Anal. Calc. for C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>CoO<sub>2</sub>: C, 63.71; H, 6.91; N, 9.29%. Found: C, 63.78; H, 7.02; N, 9.45%. FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3551 (pip), 1618 (C=N).

FT-IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 662, 570 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

## ۳- بحث و نتیجه گیری

## ۳-۱- آنالیز عنصری کمپلکس ها

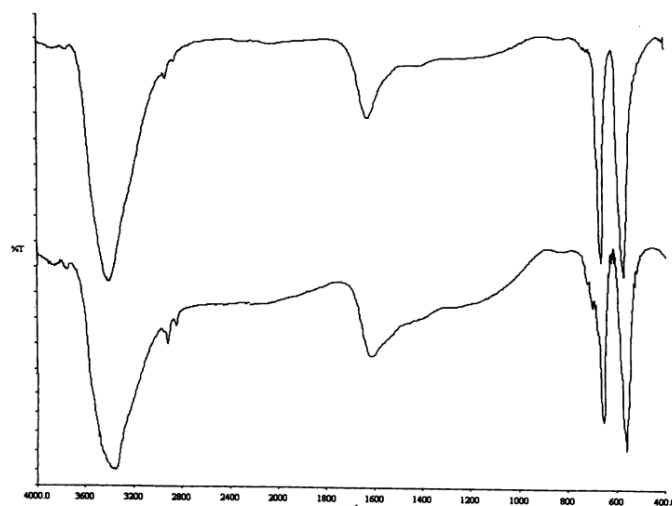
نتایج حاصل از آنالیز عنصری کمپلکس های مربوطه در جدول ۱ ارائه شده است. توافق خوب بین نتایج تئوری و تجربی، نشان دهنده خالص بودن ترکیبات تهیه شده است.

جدول ۱: نتایج آنالیز عنصری کمپلکس های سنتزی

Complex	%C (Exp)	%H (Exp)	%N (Exp)
[Co(Me <sub>2</sub> salpn)(py)]	64.57 (64.68)	5.64 (5.59)	9.41 (9.36)
[Co(Me <sub>2</sub> salpn)(pip)]	63.71 (63.78)	6.91 (7.02)	9.29 (9.45)

## ۳-۲- طیف ارتعاشی کمپلکس های سنتزی و نانوذرات حاصل از آن ها

در طیف ارتعاشی کمپلکس های سنتزی پیک مربوط به ارتعاش های گروه های مختلف دیده می شود که مهم ترین آن ها پیک مربوط به ارتعاش گروه ایمینی (C=N) است که در محدوده ۱۶۱۱ و ۱۶۱۸ cm<sup>-1</sup> (بسته به نوع کمپلکس) ظاهر می شود. عدم وجود پیک مربوط به گروه آلدئیدی و آمینی در این کمپلکس ها دلیلی بر وجود لیگاند بازشیف در این کمپلکس ها است. هر چند که در کمپلکس [Co(Me<sub>2</sub>salpn)(pip)] علاوه بر پیک ایمینی، پیکی مربوط به ارتعاش پی پیپیریدین در ۳۵۵۱ cm<sup>-1</sup> نیز دیده می شود. در کمپلکس های تهیه شده در این طرح پیک مربوط به ارتعاش هیدروژن های آلیفاتیک و آروماتیک در ناحیه ۳۰۰۰ و ۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup> و پیک مربوط به ارتعاشات C=C حلقه در ناحیه ۱۶۰۰-۱۴۰۰ cm<sup>-1</sup> دیده می شوند. در صورتی که در طیف ارتعاشی نانوذرات تهیه شده (شکل ۲)، تنها پیک ارتعاشی گروه Co-O که در محدوده ۵۷۰ و ۶۶۲ cm<sup>-1</sup> ظاهر می شود دیده شده است، وجود این دو پیک در طیف ارتعاشی خود دلیلی بر تشکیل نانوذرات Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> تهیه شده است [۱۵-۶].



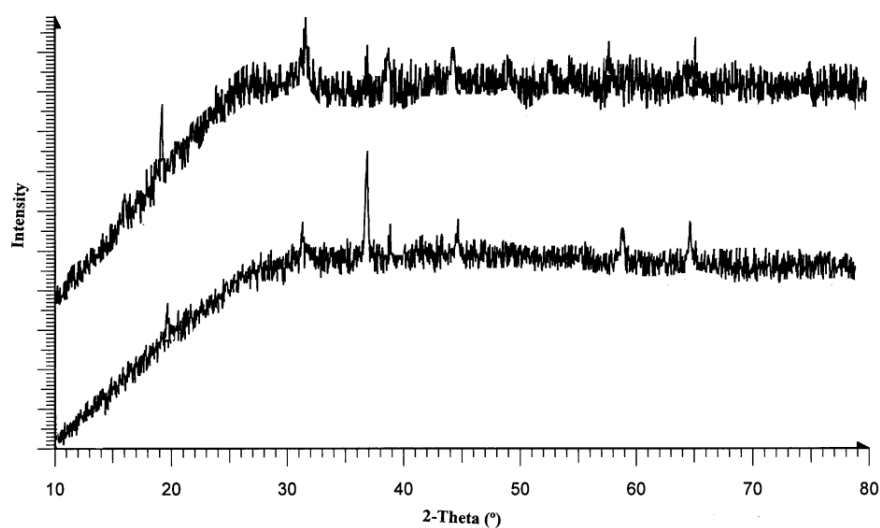
شکل ۲: طیف ارتعاشی نانو ذرات تهیه شده از کمپلکس [Co(Me<sub>2</sub>salpn)(py)] (بالا) و کمپلکس [Co(Me<sub>2</sub>salpn)(pip)] (پایین)

### ۳-۳- طیف XRD کمپلکسها و نانوذرات

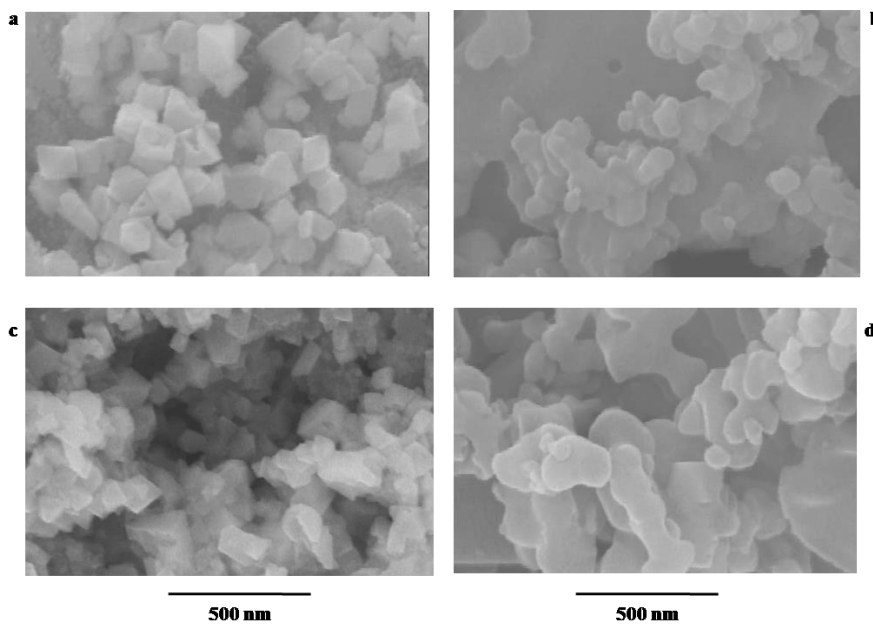
طیف XRD کمپلکسها و نانوذرات تهیه شده به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده‌اند. با مقایسه‌ی الگوهای پراش پرتو ایکس به دست آمده برای نانوذرات با مقالات منتشر شده در این زمینه، وجود نانوذرات کبالت اکسید با فرمول  $\text{Co}_3\text{O}_4$  را تایید می‌کنند.

### ۳-۴- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کمپلکسها و نانوذرات تهیه شده از آنها در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید نانوذرات حاصل از کمپلکسها (تصاویر b و d شکل ۴) تقریباً ساختار مسطح و نانوذرات کبالت اکسید حاصل از کمپلکسها (تصاویر a و c شکل ۴) ساختار مکعبی دارند. متوسط اندازه نانوذرات تهیه شده برای کمپلکسها بین ۱۰۰-۱۵۰ نانومتر و برای کبالت اکسید تهیه شده بین ۷۵-۱۰۰ نانومتر است.



شکل ۳: طیف XRD نانوذرات تهیه شده از کمپلکس  $[Co(Me_2salpn)(py)]$  (پایین) و کمپلکس  $[Co(Me_2salpn)(pip)]$  (بالا)



شکل ۴: تصاویر SEM کمپلکس  $[Co(Me_2salpn)(py)]$  (راست) و نانوذرات کبالت اکسید حاصل از آن (راست)

#### ۴- بحث و نتیجه گیری

به کمک حرارت دادن کمپلکس‌های بازشیف کبالت  $[Co(Me_2salpn)(py)]$  و  $[Co(Me_2salpn)(pip)]$  به‌عنوان مواد اولیه‌ی جدید در دماهای ۴۵۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳/۵ ساعت نانوذرات کبالت اکسید با موفقیت تهیه شدند. نتایج حاصل از طیف‌سنجی ارتعاشی مادون قرمز (FT-IR) و پراش پرتو ایکس (XRD) خالص بودن ترکیبات را به‌دلیل عدم وجود پیک‌های دیگر تایید می‌کنند. مورفولوژی نانوذرات حاصل به کمک SEM بررسی شدند. شکل و اندازه برای کمپلکس‌های تهیه شده و همچنین نانوذرات حاصل از آن‌ها تقریباً یکنواخت و یکسان بوده و اندازه‌ی ذرات آن‌ها بین ۷۵ تا ۱۵۰ نانومتر متغیر می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که تنها اختلاف روی

پیش‌ماده اولیه (آمین کوئوردینه شده روی کمپلکس باز شیف کبالت) تاثیر چندانی بر روی دمای مورد نیاز برای تهیه نانوذرات و اندازه آن‌ها ندارد.

## ۶- تشکر و قدردانی

بر خود واجب می‌دانیم از حمایت‌های سازمان بسیج علمی پژوهشی و فناوری سپاه نینوا و دانشگاه گلستان در انجام این طرح پژوهشی کمال تشکر را داشته باشیم.

## ۵- مراجع

- [1] S. Farhadi, and K. Pourzare, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 1550-1556.
- [2] M. Salavati-Niasari, F. Davar, M. Mazaheri, and M. Shaterian, *J. Mag. Mag. Mater.* **320** (2008) 575-578.
- [3] M. Salavati-Niasari, A. Khansari, and F. Davar, *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4937-4942.
- [4] C. Vidal-Abarca, P. Lavela, and J.L. Tirado, *Electrochem. Solid-state Lett.* **11** (2008) A198-A201.
- [5] X. Wang, L. Tu, X.-L. Wu, F. Yuan, Y.-G. Guo, Y. Ma, and J. Yao, *J. Phys. Chem.* **C113** (2009) 15553-15558.
- [6] H. Y. Zhu, J. Luo, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, J.Y. Zhang, and Z.M. Du, *Phys.* **B403** (2008) 3141-3145.
- [7] L. Lv, Y. Su, X. Liu, H. Zheng, and X. Wang, *J. All. Compd.* **553** (2013) 163-166.
- [8] J. Xu, L. Gao, J. Cao, W. Wang, and Z. Chen, *Electrochim. Acta* **56** (2010) 732-736.
- [9] K. Sinko, G. Szabo, and M. Zrinyi, *J. Nanosci. Nanotech.* **11** (2011) 1-9.
- [10] F. Mohandes, F. Davar, and M. Salavati-Niasari, *J. Mag. Mag. Mater.* **322** (2010) 872-877.
- [11] R. Xu, J. Wang, Q. Li, G. Sun, E. Wang, S. Li, J. Gu, and M. Ju, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 3177-3182.
- [12] V. Shukla, C.P. Singh, C. Mukherjee, K.S. Bindra, *Chem. Phys. Lett.* **555** (2013) 149-153.
- [13] H. Yan, X. Xie, K. Liu, H. Cao, X. Zhang, and Y. Luo, *Powder Tech.* **221** (2012) 199-202.
- [14] W. Yuan, D. Xie, Z. Dong, Q. Su, J. Zhang, G. Du, and B. Xu, *Mater. Lett.* **97** (2013) 129-132.
- [15] S. Farhadi, and J. Safabakhsh, *J. All. Compd.* **515** (2012) 180-185.