



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : شیمی

تهیه و شناسایی نانواسپینل آلومینات روی به روش سل ژل - هیدروترمال

سمیه مظاهری

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۱

## تعهد نامه

اینجانب سمیه مظاهری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی نانواسپینل آلومینات روی به روش سل ژل – هیدروترمال تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی متعهد می شوم تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .

- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

### تاریخ

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

پروردگارا !

چه تکان دهنده است توجه مهرآمیز تو چه شیرین است زندگی در کنار تو و در زیر سایه لطف تو چه خوش است طعم عشق تو چه لذت بخش است گرمای دست نوازش تو چه بیقراری آرامی است بر در خانه‌ی محبت تو. نه تنها از خویش مران که در کنارم گیر و دامنت را پناه جاودانه من ساز....

مهربانا .....

با فروغ نگاهت، واژه های جانم، زیباترین ترانه ی عشق و شکر گزاری را تنها برای تو می سرایند

و جام دیدگانم از اشک نیاز من و مهر تو لبریز می گردد...

تو را شکر می گویم به خاطر رحمت ات.. به خاطر آن رحمت ات که بر همه چیز پیشی گرفته است.

که با رحمت مرا آفریدی، با رحمت بر من نگرستی و عزتم دادی. مرا انسان آفریدی و توانایی بخشیدی تا از همه مخلوقات در قرب به تو پیشی بگیرم.... تو را شکر می گویم، به خاطر اراده ای که به من داده ای تا با اراده خود، تو را بشناسم، دوستت بدارم و بندگی ات را انتخاب کنم....

تو را شکر می کنم به خاطر تردید هایی که به من بخشیده ای. که عقل مرا محک می زند.

از تو می خواهم که هیچگاه نعمت عافیت ، صبوری و امید را از زندگانیم

نستانی...

ای عظیم! ای جلیل! ای بخشنده کرم و ای کرامت محض! ای دست گیرنده و به مقصد رساننده!

تو را سوگند به رحمت و نعمت بی منتهایت که اجابت کن!

بارالها! تو تنها دارایی من هستی و براستی که ثروتمندم و بی نیاز از غیر تو....

با توکل به تو و امید به لطف تو، قدم در این راه گذاشتم و اگر عنایت و الطاف بیکران تو نبود هر آینه از ادامه راه باز مانده بودم . پس توفیق ده تا برای تو گام بردارم.

°

اثر ناقابل خود را تقدیم می‌کنم به همه‌ی آنانکه صادقانه و صمیمانه دوستشان دارم:

به پدر و مادرم که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگاران‌ی که برایم زندگی بودن و انسان بودن را معنا کردند.  
حال این برگ سبزی است تحفه درویش تقدیم آنان.....

مادرم، دریای بیکران فداکاری و عشق، روح مهربان هستی ام که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم مهر.....

پدرم که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم...

و به خواهرم:

که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من است....

با تقدیر و سپاس شایسته از استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که با گشاده رویی و صبر بسیار همواره راهنما و راه گشای من در اتمام و اكمال پایان نامه بوده است و در طول این دو سال همواره با محبت ها و راهنمایی ها ی ارزنده مرا مورد لطف خود قرار می دادند.

از استاد مشاور محترم، آقای دکتر بهرام بهرامیان که با راهنمایی های بی دریغ ، مرا در مسیر درست کار قرار دادند تشکر فراوان دارم.

با سپاس بی دریغ خدمت دوستان گران مایه ام که مرا صمیمانه و مشفقانه یاری داده اند.

و با تشکر خالصانه خدمت همه کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده اند.

پروردگارا حسن عاقبت ، سلامت و سعادت را برای آنان مقدر نما.

## مقالات مستخرج از پایان نامه

(۱) سمینار بین المللی کاربردهای نوین نانوتکنولوژی، ایران – بلاروس، مینسک بلاروس، ۷-۹ تیر

۱۳۹۱

Preparation and Characterization of  $ZnAl_2O_4$  Nano-Particle by  
Hydrothermal-Assisted Sol-gel Processing

(۲) چهاردهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه صنعتی شریف تهران، ۷-۸ شهریور ۱۳۹۱

Effect of Temperature on Preparation of Single Phase Gahnite

## چکیده

روی آلومینات  $ZnAl_2O_4$  یک سرامیک با ساختار اسپینل است که پایداری دمایی، رسانایی الکتریکی و مقاومت مکانیکی بالا، ویژگی نوری عالی اما اسیدیته سطحی و مساحت سطحی پایینی دارد. به عنوان کاتالیست در آبگیری الکل‌های سیر شده جهت تهیه اولفین‌ها، تهیه متانول و الکل‌های سنگین، تهیه پلی متیل بنزن‌ها، تهیه استایرن از استوفنون‌ها، ایزومراسیون بندهای دوگانه آلکن‌ها و غیره به کار می‌رود. روش‌های هیدروترمال، سل ژل و احتراق به‌طور موفقیت آمیزی در تهیه پودرهای اسپینل خالص به کار می‌روند. از میان این روش‌ها فرآیند سل-ژل به سبب گذر از یک مرحله محلول که اختلاط مولکولی پیش ماده‌ها را امکان‌پذیر می‌نماید، به‌طور وسیعی گسترش یافته است. از طرفی فرآیند هیدروترمال برای تهیه اکسیدهای فلزی در دمای پایین‌تر در مقایسه با دیگر روش‌های تهیه به کار می‌رود. در این پژوهش، این دو فرآیند قدرتمند تلفیق شده و فرآیند سل-ژل-هیدروترمال برای تهیه نانوذرات روی آلومینات به کار برده شد. آلومینیوم ایزوپروپوکسید در جایگاه پیش ماده آلومینیوم و روی استات و روی کلرید در جایگاه پیش ماده روی با نسبت استوکیومتری مناسب در حلال مناسب مخلوط شدند. سپس مخلوط در یک راکتور فلزی در دماهای گوناگون آبکافت شد. ژل‌های بدست آمده در طول شب در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شده و در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت تکلیس شدند. پودرهای بدست آمده با تکنیک‌های IR, XRD, SEM, DTA/TGA بررسی شدند. بر این اساس  $ZnCl_2$  در جایگاه پیش ماده، حلال ایزوپروپانول و دمای هیدروترمال ۵۰ درجه سانتیگراد برای تهیه نانو ریز گونه‌های خالص روی آلومینات تکفاز با اندازه ذرات ۲۵-۱۰ نانومتر پارامترهای برگزیده بودند.



کلمات کلیدی: گاهنیت، سل - ژل، هیدروترمال، روی آلومینات، نانو ذرات.

ط

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه	
۱-۱- آلکوکسیدهای فلزی .....	۲
۲-۱- ویژگی های آلکوکسیدهای فلزی .....	۳
۳-۱- روش های تهیه ی آلکوکسیدها .....	۵
۴-۱- کاربردهای آلکوکسید فلزی .....	۶
۱-۴-۱- تهیه ی لایه های نازک اکسید فلزات .....	۶
۲-۴-۱- تهیه ی شیشه ها و سرامیک ها .....	۶
۳-۴-۱- کاتالیز واکنش های آلی .....	۷
۵-۱- آبکافت آلکوکسیدهای فلزی .....	۷
۶-۱- فرآیند هیدروترمال .....	۱۰
۷-۱- آلومینیوم ایزوپروپوکسید .....	۱۲
۱-۷-۱- تهیه ی آلومینیوم ایزوپروپوکسید .....	۱۲
۲-۷-۱- ساختار آلومینیوم ایزوپروپوکسید .....	۱۲
۸-۱- اکسیدهای دو تایی اسپینل .....	۱۴
۱-۸-۱- ساختار اسپینل .....	۱۵
۱-۱-۸-۱- اسپینل نرمال .....	۱۵

- ۱۶-۱-۸-۲- اسپینل معکوس .....  
 ۱۷-۲-۸-۲- خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل ها .....

## ی

- ۱۷-۳-۸-۳- کاربرد اسپینل ها .....  
 ۱۸-۴-۸-۴- روش های تهیه اسپینل ها .....  
 ۱۸-۱-۴-۸-۱- روش حالت جامد .....  
 ۱۸-۲-۴-۸-۱- روش هم رسوبی .....  
 ۱۹-۳-۴-۸-۱- استفاده از فلزات .....  
 ۱۹-۴-۴-۸-۱- هیدروترمال .....  
 ۱۹-۵-۴-۸-۱- سل - ژل .....  
 ۲۰-۵-۸-۱-  $ZnAl_2O_4$  (گانهیت) .....

## فصل دوم: تجربی

- ۲۳-۲- روش تجربی .....  
 ۲۳-۱-۲- دستگاه ها .....  
 ۲۳-۱-۱-۲- دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه فروسرخ .....  
 ۲۳-۲-۱-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس .....  
 ۲۳-۳-۱-۲- دستگاه تجزیه حرارتی .....  
 ۲۴-۴-۱-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی .....  
 ۲۴-۵-۱-۲- کوره الکتریکی الکتریکی  $1200^\circ C$  .....  
 ۲۴-۲-۲- مواد اولیه .....  
 ۲۴-۳-۲- خشک کردن تولوئن .....  
 ۲۴-۴-۲- تهیه اسپینل روی آلومینات .....  
 ۲۶-۱-۴-۲- تهیه روی آلومینات با پیش ماده  $Al(O^i\text{pr})_3$  و  $Zn(acac)_2$  در تولوئن .....

- ۲-۴-۲- آبکافت  $ZnAl_2(O^iPr)_6(acac)_2$  به شیوه‌ی هیدروترمال ..... ۲۶
- ۳-۴-۲- خشک کردن و تکلیس ژل‌های بدست آمده از آبکافت ..... ۲۷
- ۴-۴-۲- تهیه روی آلومینات از پیش ماده  $Al(O^iPr)_3$  و  $Zn(acac)_2$  در مخلوط تولوئن/ ایزوپروپانل ..... ۲۹
- ۵-۴-۲- آبکافت  $ZnAl_2(O^iPr)_6(acac)_2$  به شیوه‌ی هیدروترمال ..... ۲۹

ک

- ۶-۴-۲- خشک کردن و تکلیس ژل‌های بدست آمده از آبکافت ..... ۲۹
- ۷-۴-۲- تهیه روی آلومینات با پیش ماده  $Al(O^iPr)_3$  و  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$  در تولوئن/ ایزوپروپانل ..... ۳۱
- ۸-۴-۲- آبکافت  $ZnAl_2Cl_2(O^iPr)_6$  به روش هیدروترمال ..... ۳۱
- ۹-۴-۲- خشک کردن و تکلیس ژل‌های بدست آمده از آبکافت ..... ۳۱

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳- بررسی نتایج ..... ۳۴
- ۱-۳- بررسی نتایج آبکافت ترکیب  $ZnAl_2(O^iPr)_6(acac)_2$  به روش هیدروترمال ..... ۳۴
- ۱-۱-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ FTIR ..... ۳۴
- ۲-۱-۳- تجزیه حرارتی TG/DTA ..... ۳۹
- ۳-۱-۳- پراش پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD ..... ۴۰
- ۱-۳-۱-۳- اثر دمای هیدروترمال ..... ۴۳
- ۲-۳-۱-۳- اثر پیش ماده و حلال ..... ۴۸
- ۳-۳-۱-۳- ابعاد بلورک‌ها ..... ۵۴
- ۴-۱-۳- بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ..... ۵۶
- ۲-۳- نتیجه‌گیری ..... ۶۱

فهرست جدول‌ها

عنوان

صفحه

فصل دوم

- ۱-۲: ویژگی‌های فرآیند تهیه روی آلومینات ..... ۲۵

## فصل سوم

۳-۱: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $ZnCl_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن / ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در  $700^\circ C$  با نمونه‌ی استاندارد اسپینل  $ZnAl_2O_4$  ..... ۴۱

### ل

۳-۲: چگونگی گسترش فاز نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA1 تا ZA4)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن / ایزوپروپانول ۱:۳ (ZA5 تا ZA8) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن / ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در  $700^\circ C$  ..... ۴۲

۳-۳: اندازه متوسط ذرات بدست آمده از آبکافت هیدروترمال  $ZnCl_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن / ایزوپروپانول (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$  ..... ۵۵

## فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

### فصل اول

- ۱-۱: نحوه پل زنی آلکوکسیدها..... ۴
- ۱-۲: ساختار آلومینیوم ایزو پروپوکسید  $Al(O^iPr)_3$  ..... ۱۳
- ۱-۳: ساختار سه تایی آلومینیوم ایزوپروپوکسید..... ۱۳
- ۱-۴: نوآرایی و تبدیل گونه‌های سه تایی و چهارتایی به یکدیگر..... ۱۴
- ۱-۵: ساختار اسپینل  $AB_2O_4$  ..... ۱۶
- ۱-۶: ساختار اسپینل نرمال..... ۱۷
- ۱-۷: ساختار بلوری  $ZnAl_2O_4$  ..... ۲۰

### فصل دوم

- ۲-۱: تصویر راکتور به کار گرفته شده برای آبکافت به شیوه‌ی هیدروترمال..... ۲۷

- ۲-۲- بخش‌های فرآیند آبکافت هیدروترمال  $ZnAl_2(O^i\text{pr})_6(\text{acac})_2$  در تولوئن..... ۲۸
- ۳-۲- بخش‌های فرآیند آبکافت هیدروترمال  $ZnAl_2(O^i\text{pr})_6(\text{acac})_2$  در تولوئن/ ایزوپروپانول ..... ۳۰
- ۴-۲- بخش‌های فرآیند هیدروترمال  $ZnAl_2Cl_2(O^i\text{pr})_6$  در تولوئن/ ایزوپروپانول..... ۳۲

م

## فصل سوم

- ۱-۳- طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس نشده (ZA3)، آبکافت هیدروترمال  $Zn(\text{acac})_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن دمای  $150^\circ\text{C}$  ..... ۳۶
- ۲-۳- طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس شده (ZA3)، آبکافت هیدروترمال  $Zn(\text{acac})_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن دمای  $150^\circ\text{C}$  ..... ۳۶
- ۳-۳- طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس نشده (ZA7)، آبکافت هیدروترمال  $Zn(\text{acac})_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول در دمای  $150^\circ\text{C}$  ..... ۳۶
- ۴-۳- طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس شده (ZA7)، آبکافت هیدروترمال  $Zn(\text{acac})_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول در دمای  $150^\circ\text{C}$  ..... ۳۷
- ۵-۳- طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس نشده (ZA11)، آبکافت هیدروترمال  $ZnCl_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول در دمای  $150^\circ\text{C}$  ..... ۳۸
- ۶-۳- طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس شده (ZA11)، آبکافت هیدروترمال  $ZnCl_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول در دمای  $150^\circ\text{C}$  ..... ۳۸
- ۷-۳- نمودار تجزیه حرارتی ژل‌های حاصل از آبکافت نمونه‌ی ZA12،  $ZnCl_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول در دمای  $200^\circ\text{C}$  ..... ۳۹
- ۸-۳- مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(\text{acac})_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن (ZA1 تا ZA4)،  $Zn(\text{acac})_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول ۱:۳ (ZA5) تا ZA8 و  $ZnCl_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$ ،  $150^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  پس از تکلیس در  $700^\circ\text{C}$  ..... ۴۴
- ۹-۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(\text{acac})_2+ Al(O^i\text{pr})_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن (ZA1 تا ZA4) در دمای  $50^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$ ،  $150^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  پس از تکلیس در  $700^\circ\text{C}$  ..... ۴۵

- ۳-۱۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA5 تا ZA8) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در  $700^\circ C$  ..... ۴۶
- ۳-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در  $700^\circ C$  ..... ۴۷
- ن
- ۳-۱۲: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA1)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA5) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$  ..... ۵۰
- ۳-۱۳: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA2)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA6) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA10) در دمای  $100^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$  ..... ۵۱
- ۳-۱۴: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA3)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA7) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA11) در دمای  $150^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$  ..... ۵۲
- ۳-۱۵: شکل ۳-۱۵. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA4)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA8) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA12) در دمای  $200^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$  ..... ۵۳
- ۳-۱۶: نمودار تغییر آهنگ اندازه متوسط ذرات (ZA9 تا ZA12) بر حسب دمای هیدروترمال ..... ۵۵
- ۳-۱۷: میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال نمونه  $ZnCl_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA9) در دمای  $50^\circ C$  با بزرگنمایی‌های متفاوت ..... ۵۷
- ۳-۱۸: میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال نمونه  $ZnCl_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA10) در دمای  $100^\circ C$  با بزرگنمایی‌های متفاوت ..... ۵۸
- ۳-۱۹: میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال نمونه  $ZnCl_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA10) در دمای  $150^\circ C$  با بزرگنمایی‌های متفاوت ..... ۵۹
- ۳-۲۰: میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال نمونه  $ZnCl_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA10) در دمای  $200^\circ C$  با بزرگنمایی‌های متفاوت ..... ۶۰



# فصل اول

## مقدمه



## ۱- مقدمه

### ۱-۱- آلکوکسیدهای فلزی

آلکوکسیدهای فلزی با فرمول عمومی  $M(OR)_n$  را می‌توان مشتقات الکلها و یا هیدروکسیدهای فلزی  $M(OH)_x$  دانست که هیدروژن الکلی به وسیله یک فلز یا هیدروژن گروه هیدروکسید با آریل یا آلکیل استخلاف شده است. R گروه آلکیل یا آریل و n درجه تجمع مولکولی می‌باشد [۱]. با اینکه خاصیت الکترونگاتیوی بالای اتم اکسیژن باعث ایجاد طبیعت قطبی در پیوند M-O-R می‌شود، ولی اغلب آلکوکسیدهای فلزی بدلیل اثر القایی گروه آلکیل خاصیت کووالانسی از خود نشان می‌دهند. برای آلکوکسیدهای یک عنصر خاص، با افزایش گروههای آلکیل، خصلت القایی افزایش و در نتیجه خاصیت کووالانسی پیوند M-O هم افزایش می‌یابد. در مواردی که فلز مرکزی هم الکترونگاتیو باشد، دانسیته الکترونی فلز افزایش یافته و قطبیت پیوند M-O مقداری کاهش می‌یابد. فلز در آلکوکسید فلزی به علت داشتن اوربیتال خالی با انرژی مناسب که توانایی گرفتن الکترون را دارد، آماده‌ی حمله نوکلئوفیل می‌باشد [۲]. آلکوکسیدهای فلزی نسبت به رطوبت حساسند و به راحتی آبکافت می‌شوند. در سال ۱۸۴۶ آلکوکسیدهای عناصر بور، سلیسیم، سدیم و پتاسیم توسط لیبیگ<sup>۱</sup> زمانی که برای نخستین بار فعالیت سدیم و پتاسیم را در اتانول مشاهده نمود گزارش شد ولی تا سال ۱۹۵۰ پیشرفت چشمگیری در این زمینه حاصل نشد [۳]. در سال ۱۹۵۰ برادلی<sup>۲</sup> نقش مهمی در گسترش شیمی آلکوکسیدها ایفا کرد. کارهای او قسمت اعظم عناصر جدول تناوبی از گروه III تا VIII و لانتانیدها و اکتینیدها را پوشش داد. اما از این تاریخ به بعد پیشرفت سریعی در تهیه و شناسایی این ترکیبات رخ داد، طی ۶۰ سال گذشته پاسخ به پرسش‌هایی عمومی در زمینه شیمی آلکوکسیدها از قبیل روش-

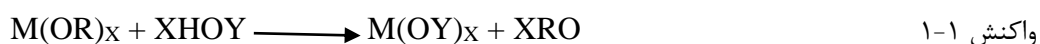
<sup>1</sup> Leibig

<sup>2</sup> Bradley

های تهیه آزمایشگاهی و صنعتی، خواص فیزیکی، شیمیایی مورد بحث قرار گرفت و در مجلات و نشریات علمی به چاپ رسید [۴]. دلیل این توجه، کاربردهای وسیع این ترکیبات به عنوان پیش‌ماده در تهیه سرامیک‌های خاص، تهیه اکسیدهای چندتایی و نیز به عنوان کاتالیزور می‌باشد.

## ۱-۲- ویژگی‌های آلکوکسیدهای فلزی

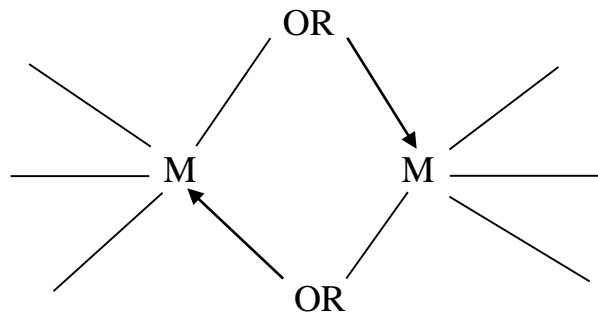
ویژگی‌های فیزیکی آلکوکسیدهای فلزی، بسیار وابسته به اندازه و نوع گروه آریل یا آلکیل، ظرفیت، شعاع اتمی، استوکیومتری و درجه کوئوردیناسیون فلز است. در آلکوکسیدهای فلزی به سبب وجود اکسیژن با الکترون‌گاتیویته زیاد و نیز فلزی که دارای اوربیتال‌های خالی با انرژی مناسب است، توانایی پذیرش حمله نوکلئوفیلی وجود دارد و از سویی الکترون‌های آزاد بر روی اکسیژن امکان حمله الکتروفیلی را در آلکوکسیدها فراهم می‌کنند. اثر مشترک این دو پدیده، آلکوکسیدهای فلزی را به ترکیبات بسیار واکنش پذیر در میان ترکیبات آلی - فلزی تبدیل می‌کند که به سرعت در رطوبت هوا آبکافت می‌شوند و کار کردن با آنها به دقت زیادی نیاز دارد همچنین آلکوکسیدهای فلزی با شمار زیادی از واکنشگرها همچون آب، الکل‌ها، گلیکول‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، هیدروکسی اسیدها و بتا دی کتون‌ها که دارای گروه هیدروکسی فعال می‌باشند واکنش داده و با جابجایی گروه الکوکسی مطابق واکنش ۱-۱ ترکیب‌های جدیدی حاصل می‌شود.



در واکنش ۱-۱، HOY شامل ترکیبات آلی با گروه‌های هیدروکسی می‌باشد.

بیشتر آلکوکسیدها توانایی حل شدن و فشار بخار بالایی در حلال‌های آلی دارند و این از کاهش قطبیت پیوند فلز - اکسیژن بدست می‌آید که ویژگی‌های ترکیبات کووالانسی را به آلکوکسیدهای فلزی می‌دهد.

از ویژگی‌های دیگر آلکوکسیدها، تمایل به تکمیل کوئوردیناسیون اتم فلزی با تشکیل پل می‌باشد (شکل ۱-۱). عاملی که تشکیل پل در آلکوکسیدهای فلزی را امکان پذیر می‌نماید، تمایل فلز برای افزایش درجه کوئوردیناسیون خود می‌باشد [۵].



شکل ۱-۱. نحوه پل زنی آلکوکسیدها

برادلی و همکارانش [۶]، در سال ۱۹۵۸ نظریه ساختاری ساده ای را بنا نهادند که در آن کوچک-ترین واحد ساختاری از اتم‌های فلزی با بالاترین عدد کوئوردیناسون بدست می‌آید. بدین ترتیب الیگومر شدن با پل‌های اکسو رخ داده و افزایش عدد کوئوردیناسیون با واکنش‌های نوکلئوفیلی به ساختارهای چند فلزی و الیگومرها می‌انجامد. الیگومر شدن آلکوکسیدهای فلزی که به سبب کمبود الکترون و افزایش عدد کوئوردیناسیون فلز رخ می‌دهد، وابسته به ویژگی‌های الکترونی و فضایی است [۷-۸]. از دیدگاه الکترونی، با افزایش کمبود الکترون فلز، تجمع بیشتر می‌شود و از دیدگاه فضایی می‌توان گفت که هر چه اندازه اتم مرکزی کوچکتر و گروه‌های آلکیل بزرگتر باشند، الیگومر شدن کاهش می‌یابد. بنابراین الیگومر شدن به ویژگی‌های فیزیکی فلز مرکزی و ویژگی‌های القایی و فضایی گروه‌های آلکیل بستگی دارد. هر چه الیگومر شدن افزایش یابد توانایی حل شدن و فشار بخار آلکوکسید فلزی کاهش می‌یابد. در حالی که با شاخه دار شدن گروه آلکیل، ویژگی القایی و ممانعت فضایی آن افزایش یافته و این سبب کاهش تجمع مولکولی و به دنبال آن افزایش فشار بخار می‌گردد.

### ۳-۱- روش‌های تهیهی آلوکسیدها

در آلوکسیدها، ویژگی‌های پیوند فلز - آلوکسی سبب واکنش‌پذیری بالای این دسته از ترکیب‌ها با بخار آب می‌گردد. بنابراین در هنگام کار کردن یا تهیهی آن‌ها، باید دقت شود تا همه‌ی واکنشگرها، حلال‌ها و حتی اتمسفر واکنشگرها و فرآورده‌ها خشک باشند. روش سنتز هر آلوکسید فلزی یا شبه فلزی بستگی به الکترون‌گاتیویته اتم مرکزی دارد. برای تهیه موفقیت آمیز آلوکسیدهای فلزات با الکتروپوزیتیویته کم (مانند آلومینیوم و منیزیم) یک کاتالیزور ( $I_2$  یا  $HgCl_2$ ) مورد نیاز می‌باشد. روش‌های تهیهی آلوکسیدها در زیر فهرست شده است:

- ۱- واکنش مستقیم فلزات با الکل‌ها
- ۲- واکنش هالید فلزات با الکل‌ها
- ۳- واکنش هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی با الکل‌ها
- ۴- روش الکتروشیمیایی
- ۵- روش جابجایی الکل (الکولیز)
- ۶- واکنش دی‌آلکیل آمید با الکل
- ۷- واکنش جابجایی استر (استریفیکاسیون)
- ۸- واکنش بخارات اتم فلزی با الکل‌ها
- ۹- واکنش کلریدهای فلزی یا نیترات‌های دو تایی با الکل‌ها در حضور باز

## ۱-۴- کاربردهای آلکوکسید فلزی

آلکوکسیدهای فلزی بسته به فعالیت شیمیایی، فشاربخار و توانایی حل شدن در حلال‌های آلی کاربردهای متفاوتی دارند، همچون کاتالیزگر در واکنش‌های آلی و پیش ماده برای تهیه لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی، سرامیک‌ها یا شیشه‌ها. فعالیت شیمیایی آلکوکسیدهای فلزی در کاربردهای کاتالیزوری آنها آشکار می‌گردد. جهت به‌کارگیری این دسته از ترکیب‌ها در جایگاه پیش‌ماده برای روش‌های انباشت بخارشیمیایی (MOCVD) و فرآیند سل - ژل، فشاربخار و توانایی حل شدن آنها بسیار مهم می‌باشد.

### ۱-۴-۱- تهیه لایه‌های نازک اکسید فلزات

در این روش آلکوکسیدهای فلزی با فشار بالا در جایگاه پیش ماده به‌کار گرفته می‌شوند. تجزیه گرمایی پیش ماده‌ها در دمای پایین برای تشکیل اکسید فلزی بر سطح زیر لایه می‌باشد. آلکوکسیدهای فلزی به سبب راحتی تجزیه‌ی ساده در دماهای پایین و فشاربخار بالا به شکل گسترده‌ای در این روش به‌کار گرفته می‌شوند [۹]. یکی از برتری‌های دیگر این روش، سرعت انباشت بر سطح وسیع از زیر لایه می‌باشد که سبب گستردگی کاربرد آن در سال‌های گذشته در صنایع الکترونیک شده است [۱۰-۱۲].

### ۱-۴-۲- تهیه شیشه‌ها و سرامیک‌ها

در سال‌های گذشته، آلکوکسیدهای فلزی پیش ماده‌های مولکولی برای تهیه سرامیک‌های پیشرفته به ویژه شیشه‌ها به کمک فرآیند سل - ژل بوده اند. همچنین گزارش‌های بی‌شماری از تهیه اکسیدهای فلزی چندتایی به روش سل - ژل دیده می‌شود [۱۳-۱۵]. در این روش، با آبکافت

آلکوکسید فلزی در یک حلال ویژه ژل بدست آمده و پس از برون رفت حلال ریزگونه‌های اکسیدی بدست می‌آید. این ریزگونه‌ها می‌توانند فشرده و سپس گرما داده شوند تا سرامیک‌ها یا شیشه‌ها بدست آیند. کاربرد آلکوکسیدهای فلزی در فرایند سل - ژل به سال ۱۸۴۶ یعنی همزمان با تهیه نخستین ترکیب آلکوکسیدی باز می‌گردد. فرایند سل - ژل برای تهیه آلکوکسیدهای فلزی غیر فرار که نمی‌توانند در روش MOCVD به کار روند و نیز برای تهیه اکسیدهای فلزی چندتایی که کنترل استوکیومتری مهم است بسیار مناسب می‌باشد [۱۶ و ۱۳].

### ۱-۴-۳- کاتالیز واکنش‌های آلی

آلکوکسیدهای فلزی در برخی واکنش‌های همگن در جایگاه کاتالیزگر کاربرد گسترده‌ای دارند. همچون پلیمریزاسیون آلکن‌ها و آلکین‌ها و اپوکسایش نامتقارن الکل‌های آلیلی، اکسایش ترکیبات آلی گوگرد دار [۱۷-۱۸].

### ۱-۵- آبکافت آلکوکسیدهای فلزی

اولین و اساسی‌ترین مرحله تبدیل آلکوکسیدها به اکسیدهای فلزی، آبکافت می‌باشد. در هنگام فرآیند آبکافت گروه‌های آلکوکسی (OR) با لیگاندهای اکسو ( $O^{2-}$ ) و یا هیدروکسیل ( $OH^-$ ) جایگزین می‌شوند. این روش شامل آبکافت کنترل شده آلکوکسیدهای فلزی (یا سایر پیش ماده‌ها) می‌باشد [۱۹]. در آلکوکسیدها چون اتم فلز دارای آمادگی حمله نوکلئوفیلی می‌باشد، خیلی سریع با نوکلئوفیل وارد واکنش شده و فرآورده‌های آبکافت حاصل می‌گردد. پس می‌توان با جایگزین کردن یک گروه الکوکی واکنش پذیر، بوسیله گروهی که در مقابل آبکافت مقاوم است، سرعت آبکافت را کاهش داد. همچنین می‌توان معرف‌های کی لیت کننده‌ای که محل‌های حمله آب را اشغال می‌کند به کار برد. در این ترکیبات با تغییری که در پیش ماده صورت می‌گیرد، سرعت آبکافت کاهش می‌یابد. واکنش پذیری بالای آلکوکسیدهای فلزی با آب، سبب سادگی آبکافت و اهمیتشان در تهیه مواد سرامیکی به روش سل - ژل شده است که در ادامه به شرح آن می‌پردازیم.

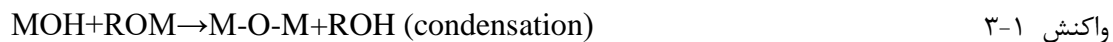
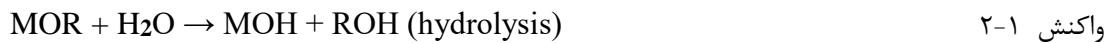
اگر چه مبداء فرآیندهای سرامیک بر پایه علم شیمی به تاریخ ۴۰۰۰ سال قبل از میلاد بازمی‌گردد ولی کنترل شکل و ساختار مولکولی سرامیک‌ها و شیشه‌ها بوسیله شیمی سل-ژل به نظرمی‌رسد به بررسی‌های ابلمن<sup>۳</sup> بر روی شیشه‌های آبی در سال ۱۸۴۶ وابسته باشد و کاربرد آلکوکسیدهای فلزی در فرآیند سل - ژل نیز به همان سال بازمی‌گردد. در آن زمان ابلمن ارتوسیلیکات اتیل را برای نخستین بار تهیه نمود و بررسی‌هایش نشان داد که این ترکیب در دمای اتاق و به آهستگی با رطوبت هوا وارد واکنش شده و ترکیب جامد شیشه ای بدست می‌دهد.  $\text{Si(OEt)}_4$  پیش ماده‌ای برای تهیه شیشه‌ها می‌باشد. در سال ۱۹۵۰ پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه سنتز سرامیک‌ها و ساختارهای شیشه‌ای با این روش آغاز شد و با این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$  تهیه شدند [۷]. هدف روش سل - ژل انجام فرآیندهای شیمیایی در دمای پایین برای تهیه فرآورده‌های گوناگونی همچون قطعات پوشش داده شده، پودرهای نانو، الیاف، جامدات دارای خلل و فرج، اکسیدهای فلزی ساده و چندتایی با درصد خلوص بالا، ابررساناها، لنزها، سرامیک‌هایی با مقاومت ویژه، انواع کاتالیزورها، نانوذرات با توزیع یکسان و همگن، دی الکتریک‌ها، الکترولیت‌های جامد، مواد فروالکتریک و پیزوالکتریک می‌باشد. همچنین فرآیند سل - ژل کاربردهایی در صنایع الکترونیک، نوری، ساخت موتورها، صنایع شیمیایی و غذایی و انرژی هسته‌ای هم دارد [۲۱-۲۰].

فرآیند سل-ژل (Sol-gel) که همچنین با نام رسوب‌دهی محلول شیمیایی (Chemical Solution Deposition) از آن یاد می‌شود، یک روش شیمی تر است که در مهندسی و علم مواد و مهندسی سرامیک به طور گسترده به کار گرفته می‌شود. در این روش یک محلول شیمیایی (سل) که پیش ماده ای برای تهیه یک شبکه به هم پیوسته (ژل) از ذرات گسسته یا پلیمرهای شبکه‌ای است، به کار گرفته می‌شود. پیش ماده‌های به کار گرفته شده بیشتر آلکوکسید و کلرید فلزات هستند که در واکنش‌های گوناگون آبکافت و بسپارش مرحله‌ای شرکت می‌کنند. بوسیله فرآیند سل - ژل می‌توان ساختار میکرو فرآورده‌ها را در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر که ساختاری در مرتبه مولکولی می‌باشد

---

<sup>3</sup> Ebelmen

بدست آورد. این مواد اغلب مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی یکنواختی دارند (واکنش ۱-۲ و ۱-۳).



آلکوکسید های فلزی  $\text{M(OR)}_n$

که در این واکنش M می‌تواند Si، Al، Ti، Zn، Sn، Pb، Ta و Cu و Ni و Co و غیره باشد و R یک گروه آلکیل مانند متیل، اتیل، ایزوپروپیل، بوتیل و ..... می‌باشد.

سل (Sol) محلولی دارای ذرات خیلی ریز به اندازه‌ی ۱-۱۰۰ nm در یک مایع است که این ذرات خیلی ریز به سبب کوچکی بیش از اندازه به شکل معلق باقی می‌مانند.

ژل (Gel) یک شبکه جامد بهم پیوسته با اندازه‌های ریزتر از میکرون با طول زنجیره‌های پلیمری بزرگتر از میکرون است. در بیشتر سیستم‌های سل - ژل، تشکیل ژل با ایجاد پیوندهای کووالانسی همراه بوده و برگشت پذیر نیست یعنی قابلیت برگشت به حالت سل را ندارد. مراحل تشکیل ژل که در واقع در دنباله مراحل تشکیل سل است بسته به نوع ژل (کلوئیدی یا پلیمری) دو گونه هستند. نخست ژل کلوئیدی که از به هم چسبیدن ذرات کلوئیدی به وسیله‌ی نیروهای ضعیف واندروالسی با تبخیر حلال پیرامون ذرات کلوئیدی بوجود می‌آید و دیگری ژل پلیمری که محیط پیرامون ذرات کلوئیدی از مولکول‌هایی تشکیل شده است که آماده‌ی تشکیل یک زمینه پلیمری هستند. در این صورت ذرات کلوئیدی همانند کشمش در یک کیک کشمش جایگیری می‌کنند. بدین ترتیب، با تغییر عوامل پیرامونی مثل تنظیم pH، دما و زمان و یا افزودن مواد شیمیایی می‌توان به پایدار سازی این شبکه پلیمری نزدیک‌ترشد. سپس با قرار دادن ژل تشکیل شده در داخل آون مزاحمت شبکه



پلیمری پیرامون آن حذف شده و فقط نانو ذرات را خواهیم داشت. در پایان با قرار دادن فرآورده‌ی بدست آمده در کوره می توان نانو ذرات آمورف را به نانو ذرات بلوری تبدیل نمود.

سل - ژل: سنتز شبکه معدنی توسط واکنش‌های شیمیایی در محلول و در دمای پایین است که به دلیل تشکیل شبکه بی‌شکل (در مراحل اولیه) در مقابل فرایند کریستاله شدن در محلول قرار دارد [۲۲].

### ۱-۶- فرآیند هیدروترمال

هیدروترمال اساساً ریشه ژئوفیزیکی دارد. این عبارت برای اولین بار توسط زمین‌شناس انگلیسی به نام مورچیسون<sup>۴</sup> (۱۷۹۲-۱۸۷۱ میلادی) برای شرح عملکرد آب در فشار و دمای بالا در اعمال تغییرات روی پوسته زمین و تشکیل صخره‌ها بکار رفته است. یوشیمورا<sup>۵</sup> و بیراپا<sup>۶</sup> در سال ۲۰۰۱ از فرآیند هیدروترمال به عنوان واکنش شیمیایی همگن یا غیر همگن در حضور حلال (خواه آبی باشد یا غیر آبی) در دمای بالاتر از اتاق و در فشار بزرگ‌تر از یک اتمسفر در یک سیستم بسته یاد کردند [۲۳]. با وجود تمامی پیشرفت‌هایی که در اثرگسترش این شاخه از علم سنتز بوجود آمده‌است، هنوز تعریف مشخص و استانداردی برای این فرآیند وجود ندارد. کلمه هیدروترمال عمدتاً به هر نوع واکنش نا همگن در حضور حلال آبی در دماهایی بالاتر از دمای بحرانی و در نتیجه در فشارهای بالا اطلاق می‌شود. به عبارت دیگر هیدروترمال فرآیندی است که با واکنش‌های ناهمگن در محیط‌های آبی و دماهای بیشتر از دمای اتاق و فشار بالای یک اتمسفر برای تهیه‌ی سرامیک‌ها، تک بلورهای توده و ذرات ریز یا نانوذرات به‌کار گرفته می‌شود.

در سال ۱۸۳۹ یک شیمی‌دان آلمانی رابرت بونزن<sup>۷</sup> محلول‌های آبی را در تیوپ‌های شیشه‌ای با دیواره ضخیم در دمای بالاتر از ۲۰۰ °C و فشار بالای ۱ بار نگهداری می‌کرد. بلورهای کربنات باریم و کربنات استرانسیم که او در این شرایط رشد داده بود، نخستین کاربرد حلال‌های آبی هیدروترمال

<sup>4</sup> Murchison

<sup>5</sup> Yoshimura

<sup>6</sup> Byrappa

<sup>7</sup> Robert Bunsen

بودند. دیگر گزارش‌ها از رشد هیدروترمال بلورها توسط اشچافلت<sup>۸</sup> در سال ۱۸۴۵ و دی سنارمونت<sup>۹</sup> در سال ۱۸۵۱ ارائه شده بود. بعدها در ۱۹۰۵، جی اسپزی<sup>۱۰</sup> گزارش‌های دیگری در مورد بلورهای میکروسکوپی منتشر کرد [۲۴]. این روش بر پایه‌ی حرارت دادن نمک‌های فلزی، اکسیدها، هیدروکسیدها یا پودرهای فلزی در محلول یا سوسپانسیون (در آب) در دما و فشاری بالاتر از نقطه جوش مایع بنا شده است. این فرآیند را در سه مرحله می‌توان خلاصه کرد، در مرحله نخست مواد اولیه (نمک‌های فلزی، اکسید، هیدروکسید، پودر فلزی) در اتوکلاو قرار گرفته و به شکل محلول درمی‌آید. در دومین مرحله واکنش شیمیایی یا فرایندهای تجزیه در شرایط هیدروترمال اتفاق می‌افتد. در آخرین مرحله وقتی که بیشترین حد اشباع حاصل شد، حالت جدیدی از ترکیبات شروع به شکل‌گیری می‌کنند. مهم‌ترین برتری روش هیدروترمال تهیه‌ی یک مرحله‌ای، گوناگونی و انعطاف‌پذیری این روش است. این روش با محیط زیست بسیار سازگار است چون در محیطی کاملاً بسته در دماهای کمتر از سایر روش‌ها اتفاق می‌افتد. افزون بر این، کمتر بودن دمای واکنش باعث کنترل بهتر استوکیومتری، به هم چسبیدگی کمتر ذرات و رشد کریستالی می‌گردد. بر اساس مشاهدات به دست آمده، روش هیدروترمال، برای تولید پودرهای خیلی ریز با خلوص و کیفیت بالا، استوکیومتری کنترل شده، توزیع اندازه ذرات باریک، مورفولوژی کنترل شده، هم شکل بودن، نقایص کمتر ذرات فشرده، بلورینگی و تکرارپذیری بالا، کنترل میکروساختار، واکنش‌پذیری، قابلیت تراکم بالا و غیره روش ایده‌آلی است. روش هیدروترمال برای تولید نانوپودرها خیلی مناسب است چون نانوپودرها را با به هم چسبندگی کم و یکنواختی بدست می‌دهد [۲۳ و ۲۵]. چالش اساسی در علم نانومواد، کنترل دقیق اندازه و شکل ذرات است که به روش‌های تهیه‌ی این مواد وابسته است. نانوذرات از طریق روش‌های گوناگونی مانند جامد به جامد، مایع به جامد یا گاز به جامد به دست می‌آیند. روش‌های تهیه در محلول مانند هیدروترمال، یکی از با ارزش‌ترین روش‌های ساخت نانومواد در سال‌های گذشته به شمار

---

<sup>8</sup> Schaffhült

<sup>9</sup> de Sénarmont

<sup>10</sup> G. Spezzi

می‌آید و به دلیل کیفیت بالای فرآورده‌های بدست آمده از این روش، نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد [۲۶-۲۷].

## ۱-۷- آلومینیوم ایزوپروپوکسید

### ۱-۷-۱- تهیه‌ی آلومینیوم ایزوپروپوکسید

روش‌های زیادی برای تهیه‌ی آلومینیوم ایزوپروپوکسید توسط یانگ<sup>۱۱</sup>، هارتونگ<sup>۱۲</sup> و کراسلی<sup>۱۳</sup> در سال ۱۹۶۳ منتشر شد [۲۸]. روش آنها شامل رفلکس مخلوطی از ۱۰۰gr آلومینیوم، ۱۲۰۰ میلی‌لیتر ایزوپروپیل الکل و ۵gr HgCl<sub>2</sub> بود. این فرآیند از طریق تشکیل ملغمه‌ای از آلومینیوم رخ می‌دهد چرا که آلومینیوم به جهت خصلت الکتروپوزیتیوی ضعیف، برای واکنش با الکل‌ها نیاز به یک کاتالیزور مثل ید یا کلرید جیوه دارد.

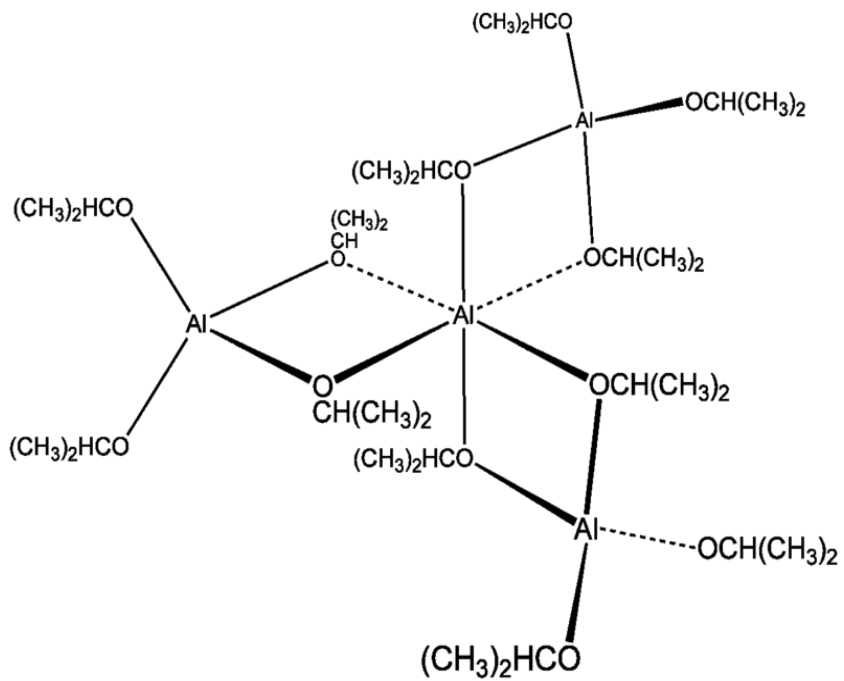
### ۱-۷-۲- ساختار آلومینیوم ایزوپروپوکسید

ساختار مولکولی یک آلکوکسید وابسته به فرمول تجربی، اندازه و عدد اکسایش اتم مرکزی و ممانعت فضایی گروه آلکیل یا آریل می‌باشد. همچنین تعداد الکترون و حجم اتم مرکزی و استخلاف گروه‌های آلکیل در تجمع مولکولی تاثیر بسیار زیادی دارد. بدین شکل که با افزایش حجم اتم مرکزی تمایل به تجمع، با تشکیل پل‌های اکسو بیشتر می‌گردد، در نتیجه آلکوکسید تشکیل شده ساختار الیگومری (دو تایی، سه تایی، چهار تایی) پیدا می‌کند و فشار بخار آن کم می‌شود. از این میان آلومینیوم ایزوپروپوکسید با فرمول مولکولی  $Al(O^iPr)_3$  یک ترکیب چهار هسته‌ای است (شکل ۱-۲). البته ساختار آلومینیوم تازه تقطیر شده به صورت سه تایی گزارش شده است اما بسیار ناپایدار بوده و دستخوش نوآرایی‌های گوناگون می‌شود تا در پایان ساختار چهارتایی پایدار بدست آید [۲۹] (شکل ۱-۳ و ۱-۴).

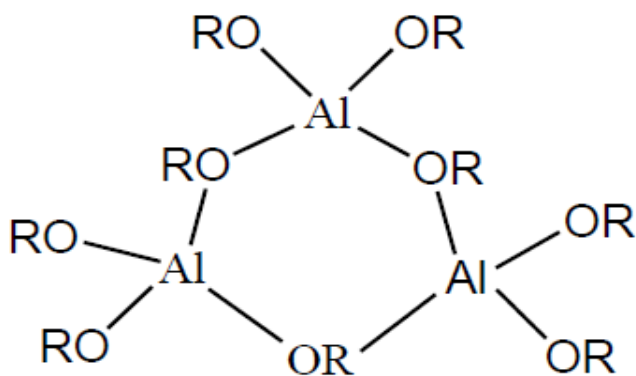
<sup>11</sup> young

<sup>12</sup> Hartung

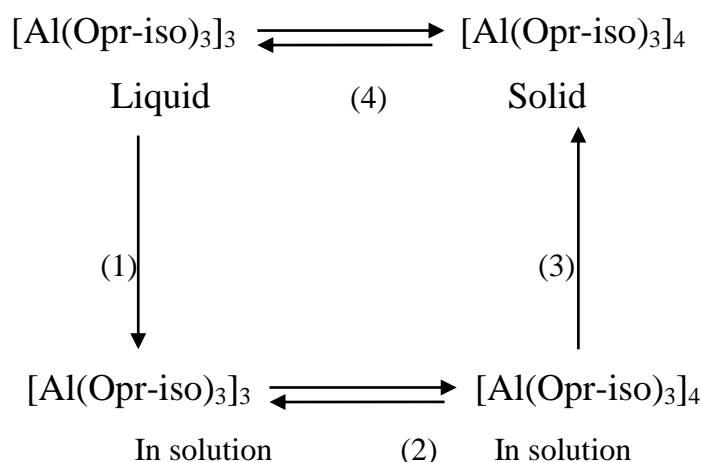
<sup>13</sup> Crossley



شکل ۱-۲. ساختار آلومینیوم ایزو پروپوکسید  $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$



شکل ۱-۳. ساختار سه تایی آلومینیوم ایزو پروپوکسید  $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$



شکل ۱-۴. نوآرایی و تبدیل گونه‌های سه تایی و چهارتایی به یکدیگر

## ۸-۱- اکسیدهای دو تایی اسپینل

اکسیدهای دو فلزی که دارای ساختار یونی می‌باشند، از دیدگاه صنعتی و پژوهشی اهمیت ویژه ای دارند، از این رو بررسی ساختار بلوری آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فرمول شیمیایی آنها را می‌توان مثل نمک‌هایی در نظر گرفت که از واکنش یک اکسید اسیدی و یک اکسید بازی بوجود آمده‌اند (خواه از یک نوع فلز واسطه، خواه از دو نوع متفاوت فلز واسطه و یا از یک فلز واسطه و یک فلز اصلی).

بر اساس ساختار بلوری، آنها را به سه دسته تقسیم می‌کنند که بیشتر به صورت ترکیب‌های طبیعی یافت می‌شوند.

۱- پرووسکیت: پرووسکیت نام کانی شناسی، تیتانات کلسیم می‌باشد  $[(\text{CaTiO}_3) \text{TiO}_2, \text{CaO}]$ .

ترکیباتی از جمله  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{NaWO}_3$  و غیره همگی جزء این دسته به حساب می‌آیند.

۲- ایلمنیت: ایلمنیت، نام کانی شناسی تیتانات آهن (II) می‌باشد  $[\text{TiO}_2, \text{FeO} (\text{FeTiO}_3)]$ .

ترکیباتی از جمله  $\text{NaSbO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{CoTiO}_3$  هم جزء این گروه به حساب می‌آیند.

۳- اسپینل: نام کانی شناسی منیزیم متا آلومینات می باشد  $[(MgAl_2O_4) MgO, Al_2O_3]$ .

ترکیباتی مانند  $ZnAl_2O_4, CoAl_2O_4, BaAl_2O_4$  و غیره همگی جزء این دسته به حساب می آیند. از این میان، اسپینل یکی از اکسیدهای دوتایی مواد با فرمول عمومی  $AB_2O_4$  است که در سیستم کریستالی مکعبی متبلور می شود و در آن A و B کاتیون های فلزی مختلف هستند. این ساختار را می توان ترکیبی از ساختارهای نمک طعام و بلند روی در نظر گرفت. A و B می توانند فلزات یکسان با بارهای متفاوت باشند مثل  $Fe_3O_4 (Fe^{2+}Fe^{3+}O_4^{2-})$  [۳۰-۳۱].

### ۱-۸-۱- ساختار اسپینل

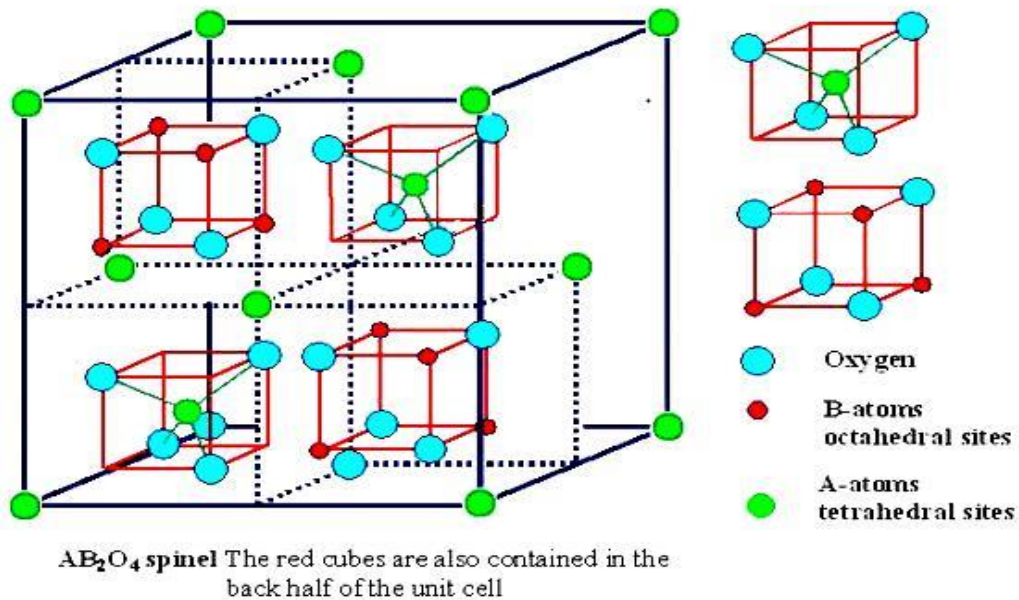
در ساختار اسپینل، (شکل ۱-۵) یون های اکسیژن دارای آرایش FCC هستند. در این ساختار چهار حفره ی هشت وجهی و هشت حفره ی چهار وجهی وجود دارد. هشت سلول واحد این ساختار به نحوی قرار می گیرند که سلول واحدی حاوی ۳۲ یون اکسیژن، ۱۶ کاتیون چهار وجهی و ۸ کاتیون هشت وجهی تشکیل شود. (۳۲ یون و ۶۴ حفره ی چهار وجهی و ۳۲ حفره ی هشت وجهی بوسیله کاتیون ها اشغال می گردد). چگونگی پخش و آرایش کاتیون ها بین این دو محل باعث ایجاد دو حالت مختلف اسپینل می گردد.

### ۱-۱-۸-۱- اسپینل نرمال

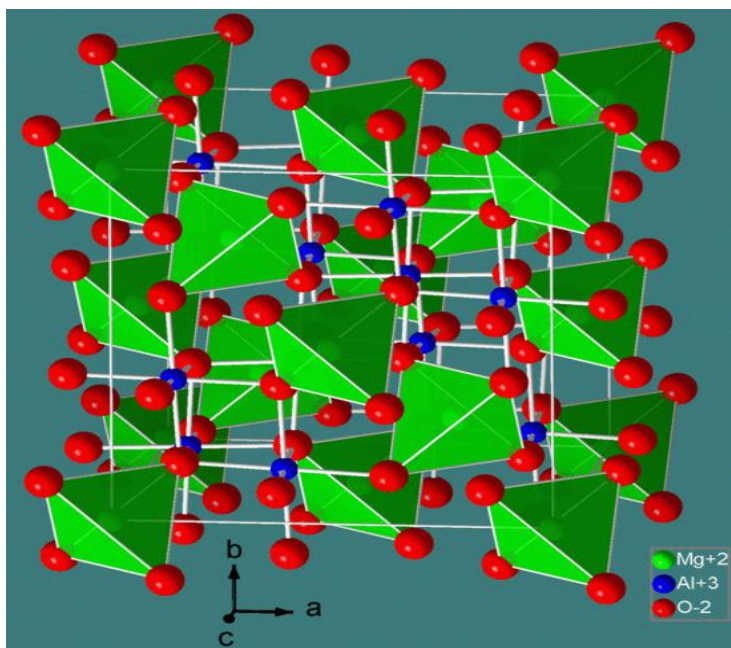
در اسپینل نرمال کاتیون دوظرفیتی یک هشتم مکان های چهاروجهی و کاتیون سه ظرفیتی، نیمی از حفره های هشت وجهی را پر کرده اند. فرمول کلی اسپینل نرمال به صورت  $[A]_{tet}[B_2]_{oct}O_4$  نمایش داده می شود (شکل ۱-۶). این ساختار در  $MgAl_2O_4, ZnAl_2O_4, CdFe_2O_4, FeAl_2O_4, CoAl_2O_4, MnAl_2O_4, NiAl_2O_4$  مشاهده می شود [۳۲].

## ۱-۸-۱-۲- اسپینل معکوس

در اسپینل معکوس تمام یون های  $A^{2+}$  و نیمی از یون های  $B^{3+}$  در مواضع هشت وجهی و نیمی دیگر از یون های  $B^{3+}$  در مواضع چهاروجهی قرار می گیرند. فرمول کلی اسپینل معکوس به صورت  $[B]_{tet}[A,B]_{oct}O_4$  نمایش داده می شود. این ساختار متداولتر بوده و در  $Fe_3O_4$  و بسیاری فریت های دیگر که خواص مغناطیسی آن ها از اهمیت زیادی برخوردار است، مشاهده می شود. البته ساختارهای میان این دو حد هم وجود دارد که توزیع کاتیون ها در حفرات اتفاقی است و برای مشخص کردن آن ها از پارامتر  $\gamma$  استفاده می شود که تعداد کاتیون A در حفرات هشت وجهی را نشان می دهد. فرمول کلی این ترکیبات به صورت  $[B_yA_x]_{tet}[A_{1-x}B_{2-y}]_{oct}O_4$  است که در آن  $0 \leq \gamma \leq 1$  است [۳۲].



شکل ۱-۵. ساختار اسپینل AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



شکل ۱-۶. ساختار اسپینل نرمال

### ۱-۸-۲- خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل‌ها

ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی اسپینل‌ها علاوه بر ماهیت A و B به چگونگی پخش این کاتیون‌ها در حفره‌های چهاروجهی و هشت وجهی ساختار بلوری هم وابسته می‌باشد. بدلیل اینکه مورفولوژی و اندازه ذرات، همگی بر روی خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل، تاثیر می‌گذارد بنابراین انتخاب روش تهیه آن حائز اهمیت می‌باشد و با تغییر روش تهیه و کنترل آن در طول مسیر واکنش، می‌توان قدرت مکانیکی، خواص الکتریکی و مقاومت در برابر حملات شیمیایی و دیگر ویژگی‌های قطعات تهیه شده از اسپینل را تغییر داد.

### ۱-۸-۳- کاربرد اسپینل‌ها

اسپینل‌ها در صنعت به عنوان رنگدانه، کاتالیست، مواد نسوز، مواد مغناطیسی، نیم رسانا، پوشش‌های نوری، سنسور و سرامیک‌های الکترونیکی به کار می‌روند [۳۳]. همچنین اسپینل‌ها به سبب اینکه موادی پایدار با مقاومت بالا در مقابل اسیدها هستند و چون نقطه ذوب بالایی دارند به عنوان بستر کاتالیستی به کار برده می‌شوند [۳۴].



اسپینل یون‌های فلزات واسطه آلومینیوم ( $MA_2O$ ) که در آن  $M = Mn, Zn, Ni, Fe, Co$  می‌باشد، کاتالیزگرهای واکنش‌های فیشر- ترپش می‌باشند [۳۵]. افزون بر آن، کاتالیزگرهای مناسبی نیز در عملیات شیمیایی ناهمگن مانند سوختن کاتالیتیکی هیدروکربن‌ها و اکسایش و کاهش گزینشی مولکول‌های آلی گوناگون می‌باشند [۳۶-۳۷].

#### ۱-۸-۴- روش‌های تهیه اسپینل‌ها

##### ۱-۸-۴-۱- روش حالت جامد

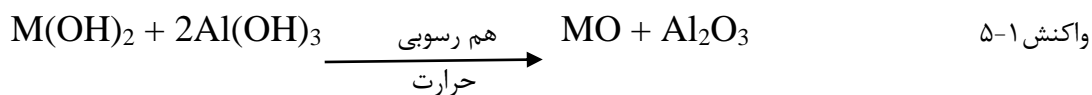
در این روش برای تهیه اسپینل از پودرهای اکسیدهای فلزی کمک گرفته می‌شود.



از سختی‌های این روش می‌توان کنترل استوکیومتری درست فرآورده نهایی و نیاز به دمای بالا را نام برد که خود سبب کلوخه شدن و مورفولوژی نایک‌نواخت در فرآورده می‌شود.

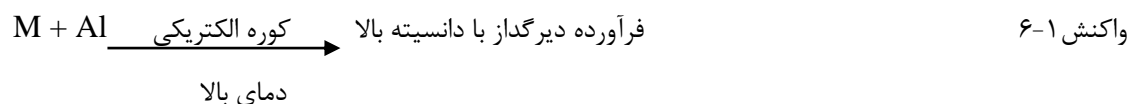
##### ۱-۸-۴-۲- روش هم رسوبی

در روش هم رسوبی هیدروکسیدها، نیترات‌ها و یا آلکوکسیدهای فلزات برای تهیه اسپینل به کار گرفته می‌شوند. سختی این روش آن است که با افزایش دما، هیدروکسیدها، آلکوکسیدها و یا نیترات‌های فلزات در یک زمان ویژه رسوب نمی‌کنند و این رسوب کردن در دماها و زمان‌های گوناگون حالت دو فازی را به جای یک فاز یکنواخت بدست می‌دهد و پس از تکلیس، به جای اسپینل تک فاز، اکسیدهای دو فلز حاصل می‌گردند [۳۸-۳۹] (واکنش ۱-۵).



### ۱-۸-۴-۳- استفاده از فلزات

در این روش طبق واکنش ۱-۶، اسپینل با گزینش فلز مناسب بدست می‌آید ولی این روش به دلیل نیاز به دمای بسیار بالا در زمان بلند جهت انجام واکنش و همچنین گزینش کاتالیزگر مناسب، اقتصادی نمی‌باشد.



### ۱-۸-۴-۴- هیدروترمال

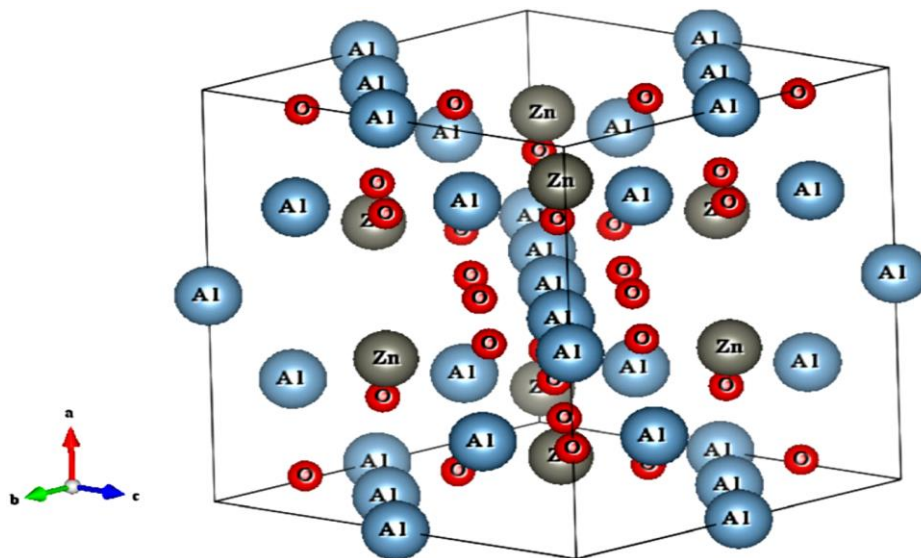
این روش روشی مناسب برای تهیه اکسیدهای فلزی در دمای پایین‌تر از روش‌های معمول تهیه سرامیک‌های گوناگون می‌باشد که در بخش ۱-۶ به طور کامل توضیح داده شد.

### ۱-۸-۴-۵- سل - ژل

از میان این روش‌ها روش سل - ژل به طور گسترده‌ای به کار گرفته می‌شود. برتری روش سل - ژل بر روش‌های دیگر به کارگیری پیش ماده‌های مایع و گذر از یک مرحله محلول است. بدین ترتیب خالص سازی پیش ماده ساده تر شده و اختلاط فلزات در حد مولکولی امکان پذیر می‌گردد. ساده بودن روش، تشکیل مواد با خلوص بالا، تشکیل فاز اکسیدی در دمای پایین و حفظ نسبت استوکیومتری، این امکان را می‌دهد که با تغییراتی که در روش سل - ژل داده می‌شود، ذرات جامد بدست آمده از تکلیس را از دیدگاه مورفولوژیکی و شیمیایی کنترل کرده و به هدف رسید.

## ۱-۸-۵- ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (گانهیت)

گانهیت با فرمول شیمیایی ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> از اکسیدهای دوتایی اسپینل است که شیمیدان و کانی شناس سوئدی گاهن<sup>۱۴</sup> آن را شناسایی کرده است. این کانی به سختی در H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> حل می‌شود و دارای ZnO ۴۴٫۳۹٪ و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ۵۵٫۶۱٪ می‌باشد که نخستین بار در ایتالیا کشف شد. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ساختار مکعبی فشرده با گروه فضایی Fd3m دارد که همچون دیگر اسپینل‌ها در هر سلول واحد دارای ۳۲ اتم اکسیژن است. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> همچنین دارای ۱۶ حفره هشت وجهی پر شده با اتم‌های Al و ۸ حفره چهار وجهی پر شده با اتم‌های Zn می‌باشد [۳۳ و ۴۰]. ساختار بلوری ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در شکل ۱-۷ نشان داده شده است.



شکل ۱-۷- ساختار بلوری ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بدلیل پایداری دمایی و مقاومت مکانیکی بالا، اسیدیته سطحی پایین، ویژگی آبگریزی و ویژگی‌های نوری و الکتریکی مناسب، در صنایع گوناگون شیمیایی، نوری، سرامیکی و الکتریکی کاربرد دارد [۴۱-۴۳]. همچنین نوار شکاف وسیع (3.8 eV) این نیمه رسانا سبب می‌شود این ماده برای

<sup>14</sup> Gahn

طول موج‌های بالاتر از ۳۲۰nm شفاف باشد و بنابراین می‌تواند برای کاربردهای نوری الکتریکی فرابنفش (UV) به کار رود [۴۴-۴۷].  $ZnAl_2O_4$  بستری مناسب برای فلزات گوناگون در واکنش‌های آلی کاتالیستی مانند آبگیری<sup>۱۵</sup> الکل‌های سیر شده جهت تهیه اولفین‌ها [۴۸-۴۹]، تهیه متانول و الکل‌های سنگین [۵۰-۵۱ و ۴۱]، تهیه پلی متیل بنزن‌ها [۵۲]، تهیه استایرن از استوفنون‌ها، ایزومراسیون بندهای دوگانه آلکن‌ها [۵۳-۵۴] و غیره می‌باشد.

برای تهیه اسپینل روی آلومینات نیز روش‌های گفته شده در قسمت ۱-۸-۴ به کار می‌رود. اما روی آلومینات از دیدگاه کاتالیزوری سطح موثر کمی دارد، که با بهبود روش تهیه، می‌توان ذراتی ریز به دست آورد. در این پژوهش ما دو فرایند سل - ژل و هیدروترمال را با هم ترکیب نمودیم [۵۵] و روش سل ژل - هیدروترمال را برای تهیه نانو ذرات روی آلومینات در دماها و حلال‌های گوناگون بکار بردیم.

---

<sup>15</sup> Dehydration

## فصل دوم

# روش تجربی

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- دستگاه‌ها

#### ۲-۱-۱- دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه فروسرخ<sup>۱۶</sup>

همه طیف‌های IR بوسیله دستگاه فروسرخ شرکت Shimadzu FTI با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شدند.

#### ۲-۱-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۱۷</sup>

برای شناسایی نمونه‌های جامد، دستگاه XRD با ویژگی‌های زیر به کار گرفته شد.

### X-Ray Powder Diffraction

Diffraction type: D8 Advance Bruker

Copper tube

K $\alpha$   $\lambda=1.5406$

Generation Tension: 35 KV

Generation Current: 30 A

#### ۲-۱-۳- دستگاه تجزیه حرارتی<sup>۱۸</sup>

آنالیز حرارتی نمونه‌ها با دستگاه تجزیه حرارتی با ویژگی‌های زیر انجام شد.

Model: STA 503M

Temperature Program : 10 – 800 °C

Atmosphere: Air

<sup>16</sup> Fourier Transform Infrared (FTIR)

<sup>17</sup> X- Ray Diffraction (XRD)

<sup>18</sup> Thermal Analysis

## ۲-۱-۴- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱۹</sup>

برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات، دستگاه SEM ساخت شرکت هیتاچی مدل S-4160 به کار گرفته شد.

## ۲-۱-۵- کوره الکتریکی الکتریکی ۱۲۰۰ °C

جهت تکلیس پودرهای بدست آمده از کوره الکتریکی با ویژگی‌های زیر به کار گرفته شد.

Electric Furnace Raypa HM-9

## ۲-۲- مواد اولیه

روی استیل استونات، روی کلرید ، جیوه کلرید (II) ، تولوئن ، ایزوپروپانل ، سدیم و بنزوفنون از شرکت مرک خریداری گردید و بدون خالص سازی به کار گرفته شد.

## ۲-۳- خشک کردن تولوئن

برای خشک کردن این حلال سدیم و بنزوفنون به کار رفت.

تولوئن، سدیم و بنزوفنون بهم افزوده و رفلاکس شدند. رفلاکس تا مشاهده رنگ آبی ادامه پیدا کرد. در پایان پس از خشک شدن، حلال جمع آوری و در فرآیندها به کار گرفته شد [۵۶].

## ۲-۴- تهیه اسپینل روی آلومینات

آزمایشها در سه دسته جداگانه بررسی شد.

---

<sup>19</sup> Scanning Electron Microscopy

(I) در دسته نخست برای تهیه روی آلومینات،  $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  و  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  در جایگاه پیش ماده و تولوئن در جایگاه حلال به کار گرفته شد.

(II) در دسته دوم،  $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  و  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  در مخلوط ۳:۱ تولوئن/ایزوپروپانل به کار گرفته شد.

(III) در دسته سوم نیز،  $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  و  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  در مخلوط ۱:۳ تولوئن/ایزوپروپانل به کار رفت.

در این آزمایش‌ها، تلاش شد اثر پارامترهای گوناگون همچون حلال، دمای هیدروترمال و پیش ماده

برفرآورده‌ی این فرآیندها که روی آلومینات می‌باشد بررسی شود. ویژگی‌های فرآیند تهیه روی

آلومینات در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

نمونه	پیش ماده	حلال	دمای هیدروترمال (°C)
ZA1	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	تولوئن	۵۰
ZA2	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	تولوئن	۱۰۰
ZA3	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	تولوئن	۱۵۰
ZA4	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	تولوئن	۲۰۰
ZA5	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	تولوئن+ایزوپروپانول	۵۰
ZA6	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	تولوئن+ایزوپروپانول	۱۰۰
ZA7	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	تولوئن+ایزوپروپانول	۱۵۰
ZA8	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	تولوئن+ایزوپروپانول	۲۰۰
ZA9	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{ZnCl}_2$	تولوئن+ایزوپروپانول	۵۰
ZA10	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{ZnCl}_2$	تولوئن+ایزوپروپانول	۱۰۰
ZA11	$2\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3 + \text{ZnCl}_2$	تولوئن+ایزوپروپانول	۱۵۰



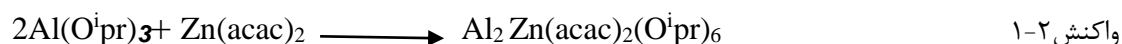
ZAl <sub>2</sub>	2Al(O <sup>i</sup> pr) <sub>3</sub> + ZnCl <sub>2</sub>	تولوئن+ایزوپروپانول	۲۰۰
------------------	---	---------------------	-----

جدول ۱-۲: ویژگی‌های فرآیند تهیه روی آلومینات

### ۲-۴-۱- تهیه روی آلومینات با پیش ماده $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$ و $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن

به دلیل واکنش پذیری بالای آلومینیوم ایزوپروپوکسید با بخار آب و آبکافت آن، همه‌ی فرآیندها در اتمسفر نیتروژن خشک بررسی شد.

در دسته‌ی نخست آزمایش‌ها ۱ گرم  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  ( $\frac{3}{7}$  میلی‌مول) در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن  $\frac{3}{8}$  میلی لیتر آلومینیوم ایزوپروپوکسید  $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  ( $\frac{1}{3}$  مولار  $\frac{4}{94}$  میلی‌مول) در تولوئن افزوده شد. سپس  $\frac{6}{2}$  میلی لیتر تولوئن به آن افزوده شد تا غلظت  $\frac{0}{25}$  مولار از پیش ماده فرضی  $\text{ZnAl}_2(\text{O}^i\text{pr})_6(\text{acac})_2$  با نسبت مولی  $\text{Zn}/\text{Al}$  ۱:۲ تهیه گردد (واکنش ۱-۲). این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و زردرنگ بدست آمد.



### ۲-۴-۲- آبکافت $\text{ZnAl}_2(\text{O}^i\text{pr})_6(\text{acac})_2$ به شیوه‌ی هیدروترومال

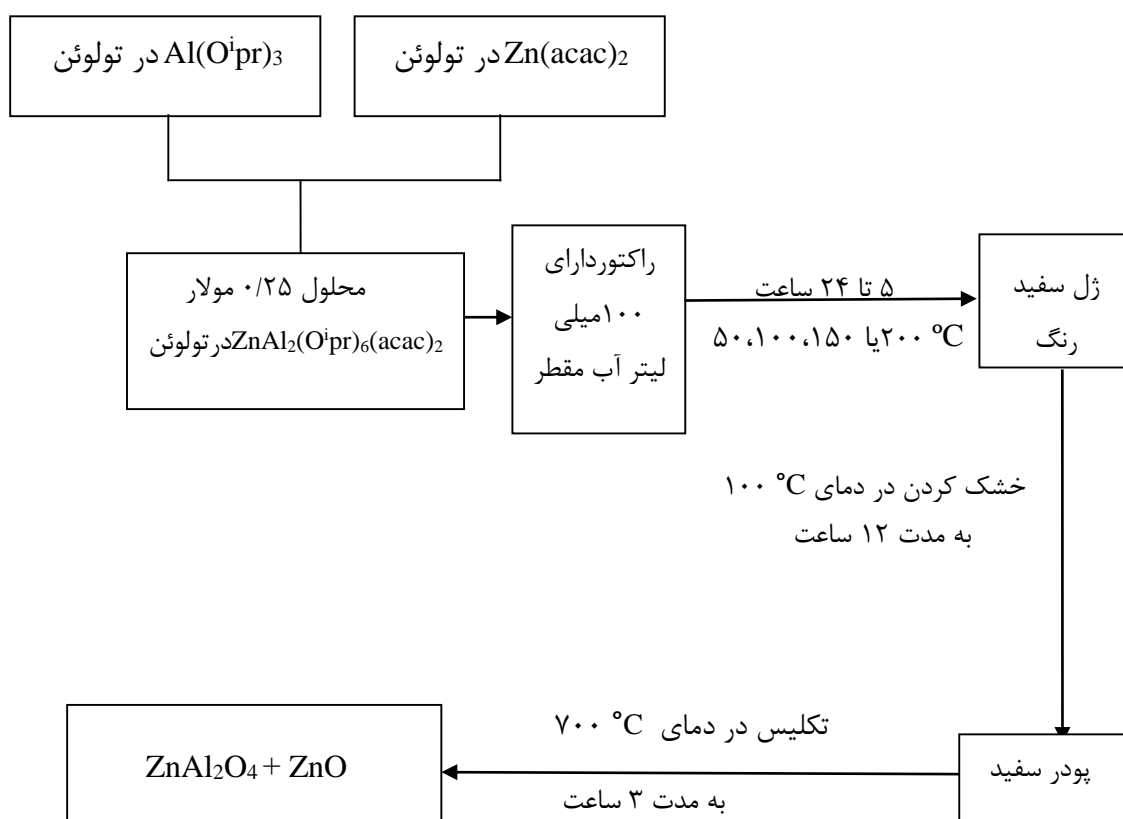
۱۰ میلی لیتر از پیش ماده تهیه شده به شیوه‌ی ۱-۴-۲ با غلظت  $\frac{0}{25}$  مولار در یک بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته شد و درون راکتور استیل (شکل ۱-۲) دارای ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور استیل در دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، یا ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ تا ۲۴ ساعت حرارت داده شد. فرآیند هیدروترومال با نفوذ بخار آب و آبکافت آلکوکسید آلومینیوم انجام شد. بخش‌های فرآیند آبکافت هیدروترومال در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱. تصویر راکتور به کار گرفته شده برای آبکافت به شیوهی هیدروترمال

### ۲-۴-۳- خشک کردن و تکلیس ژل‌های بدست آمده از آبکافت

پس از آبکافت پیش ماده فرضی  $ZnAl_2(OiPr)_6(acac)_2$  و تشکیل ژل به روش هیدروترمال به شیوهی ۲-۴-۲، ژل بدست آمده صاف گردید و در طول شب در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شد. پس از خشک کردن، پودرهای به دست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد تکلیس شدند. بخش‌های این فرآیند نیز در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲. بخش‌های فرآیند آبکافت هیدروترمال  $ZnAl_2(OiPr)_6(acac)_2$  در تولوئن

طیف FTIR نمونه (ZA3) پیش و پس از تکلیس در دمای  $700\text{ }^\circ\text{C}$  در شکل ۳-۱ و ۳-۲ آورده شده است و داده‌ها در زیر داده شده است.

IR (KBr/  $\text{cm}^{-1}$ ): ۳۴۰۰ (OH), ۱۶۰۰ (H<sub>2</sub>O خمش), ۷۰۰, ۵۵۰ (ZA3) پیش از تکلیس (شکل ۳-۱) (M-O)

IR (KBr/  $\text{cm}^{-1}$ ): ۳۵۰۰ (OH), ۷۰۰, ۴۵۰, ۵۵۰ (M-O) پس از تکلیس (ZA3) (شکل ۳-۲)

## ۴-۴-۲- تهیه روی آلومینات از پیش ماده $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$ و $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در مخلوط

### تولون / ایزوپروپانل

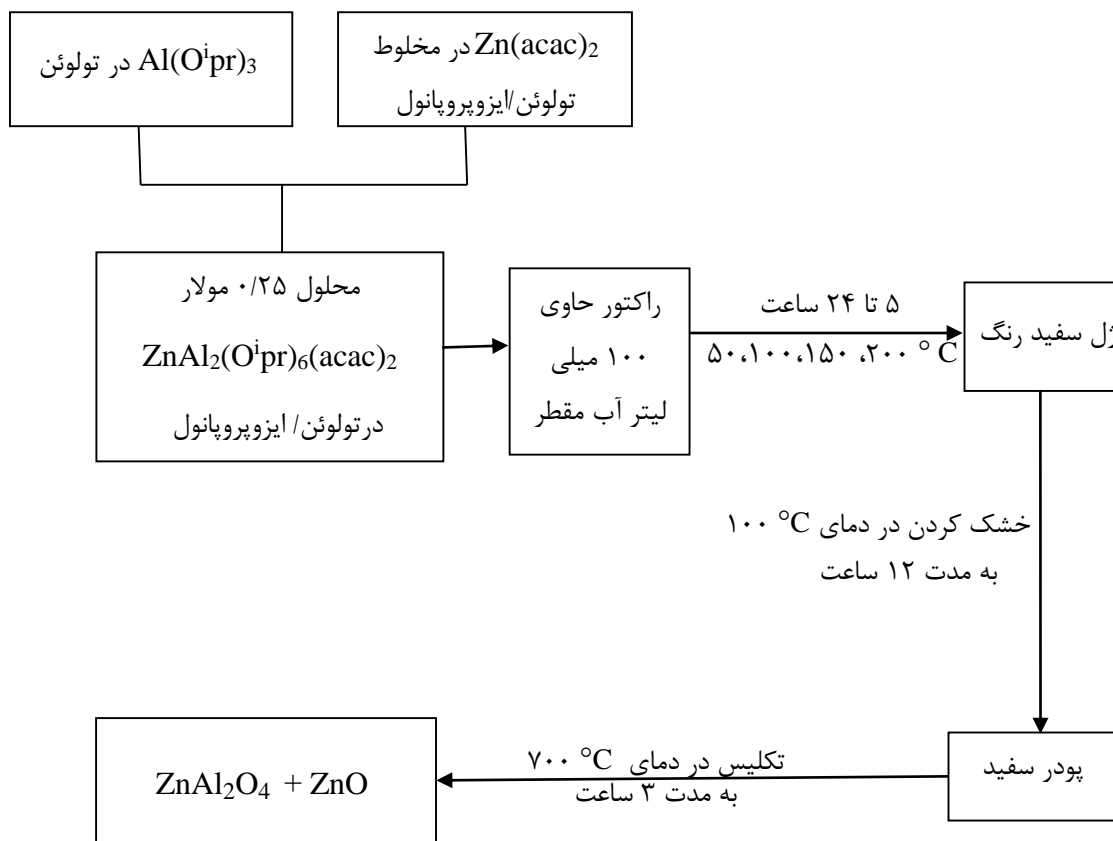
در این قسمت ۱۶۶ گرم  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  (۲/۴۹ میلی مول) در یک با لن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۲/۸ میلی لیتر آلومینیوم ایزوپروپوکسید  $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  ۱/۷ مولار (۴/۷۶ میلی مول) در تولون افزوده شد. چون  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  ترکیب غیر قطبی است و در ایزوپروپانول قطبی حل نمی شود مخلوط ۳:۱ تولون / ایزوپروپانول به کار رفت. بدین ترتیب که ۴/۹ میلی لیتر تولون و ۲/۲۵ میلی لیتر ایزوپروپانول به مخلوط افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی  $\text{ZnAl}_2(\text{O}^i\text{pr})_6(\text{acac})_2$  با نسبت مولی  $\text{Zn}/\text{Al}$  ۱:۲ تهیه گردد. این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف بدست آمد.

## ۴-۴-۵- آبکافت $\text{ZnAl}_2(\text{O}^i\text{pr})_6(\text{acac})_2$ به شیوهی هیدروترمال

۱۰ میلی لیتر از مخلوط تهیه شده به شیوهی ۴-۴-۲ با غلظت ۰/۲۵ مولار در یک بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته شد و درون راکتور دارای ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور استیل در دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و یا ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ تا ۲۴ ساعت داخل آون حرارت داده شد. فرآیند هیدروترمال با نفوذ بخار آب و آبکافت آلکوکسید انجام شد. بخش های فرآیند هیدروترمال در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.

## ۴-۴-۶- خشک کردن و تکلیس ژل های بدست آمده از آبکافت

همانند بخش پیشین پس از آبکافت پیش ماده فرضی  $ZnAl_2(O^iPr)_6(acac)_2$  به شیوه‌ی ۲-۴-۵ و تشکیل ژل به روش هیدروترمال، ژل بدست آمده صاف گردید و در طول شب در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شد. پس از خشک کردن، پودرهای به دست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد تکلیس شدند. بخش‌های این فرآیند نیز در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳. بخش‌های فرآیند آبکافت هیدروترمال  $ZnAl_2(O^iPr)_6(acac)_2$  در تولوئن/ایزوپروپانول

طیف FTIR نمونه (ZA7) پیش و پس از تکلیس در دمای ۷۰۰ °C در شکل ۳-۳ و ۳-۴ آورده شده است و داده‌ها در زیر داده شده است.

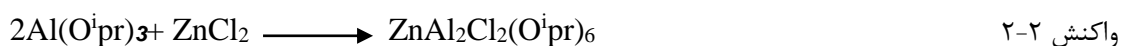
۵۳۳ ، ۶۱۷ ،  $(H_2O\text{-خمشی})$ ، ۱۶۰۰ (OH)، ۳۴۲۸  $(KBr/cm^{-1})$  IR (شکل ۳-۱) پیش از تکلیس (ZA7) (M-O)

۴۸۶ ، ۵۵۵ ، ۶۱۷ ، ۳۴۴۸  $(KBr/cm^{-1})$  IR (شکل ۳-۱) پس از تکلیس (ZA7) (M-O)

## ۲-۴-۷- تهیه روی آلومینات با پیش ماده $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$ و $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در تولوئن /

### ایزوپروپانل

در این بخش برای بررسی اثر پیش ماده برتهیه‌ی اسپینل روی آلومینات پیش ماده، روی کلرید استفاده شد. ۰/۶۵ گرم (۲/۴ میلی مول)  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  در یک با لن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۵ میلی لیتر آلومینیوم ایزوپروپواکسید  $\text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  ۱/۵ مولار (۷/۵ میلی مول) در تولوئن افزوده شد. چون  $\text{ZnCl}_2$  یک ترکیب قطبی است و در تولوئن غیر قطبی حل نمی‌شود، مخلوط ۱:۳ تولوئن/ایزوپروپانول به کار رفت. ۶/۲۵ میلی لیتر تولوئن و ۳/۷۵ میلی لیتر ایزوپروپانول به مخلوط افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی  $\text{ZnAl}_2\text{Cl}_2(\text{O}^i\text{pr})_6$  با نسبت مولی ۱:۲ Zn/Al تهیه گردد (واکنش ۲-۲). مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف بدست آمد.

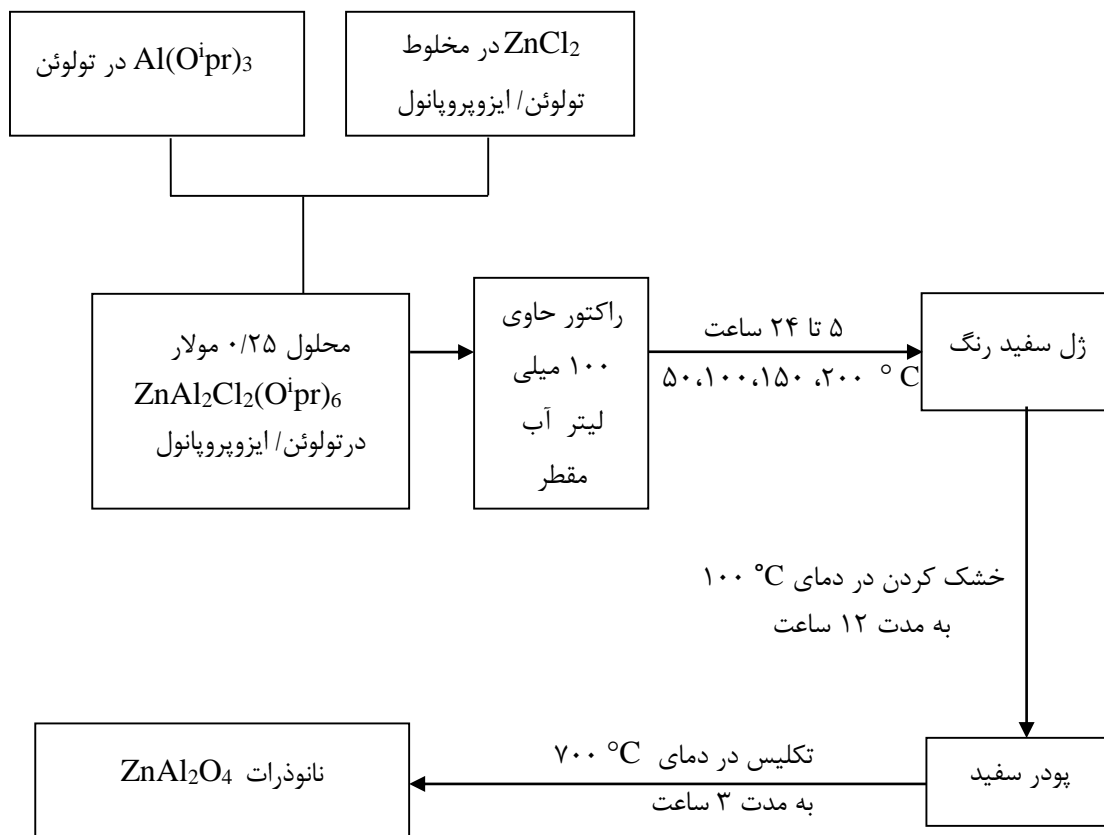


## ۲-۴-۸- آبکافت $\text{ZnAl}_2\text{Cl}_2(\text{O}^i\text{pr})_6$ به روش هیدروترمال

۱۰ میلی لیتر از مخلوط تهیه شده به شیوه‌ی ۲-۴-۷ با غلظت ۰/۲۵ مولار در یک بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته شد و درون راکتور حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور استیل در دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ یا ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ تا ۲۴ ساعت داخل آون حرارت داده شد. فرآیند هیدروترمال با نفوذ بخار آب و آبکافت آلکوکسید انجام شد. بخش‌های فرآیند آبکافت هیدروترمال در شکل ۲-۴ نشان داده شده است.

## ۹-۴-۲- خشک کردن و تکلیس ژل‌های بدست آمده از آبکافت

همچون بخش‌های پیشین پس از آبکافت پیش ماده فرضی  $ZnAl_2Cl_2(O^iPr)_6$  به شیوه‌ی ۲-۴-۸ و تشکیل ژل به روش هیدروترمال، ژل بدست آمده صاف گردید و در طول شب در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک شد. پس از خشک کردن، پودرهای به دست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد تکلیس شدند. بخش‌های این فرآیند نیز در شکل ۲-۴ نشان داده شده است.



شکل ۲-۴- بخش‌های فرآیند هیدروترمال  $ZnAl_2Cl_2(O^iPr)_6$  در تولوئن / ایزوپروپانول

طیف IR نمونه ZA11 پیش و پس از تکلیس در دمای ۷۰۰ °C در شکل ۳-۵ و ۳-۶ آورده شده است و داده‌ها در زیر داده شده است.

۵۵۵،۷۰۰ (خمشی  $H_2O$ )، ۱۶۲۰ (OH)، ۳۴۵۶  $(KBr/cm^{-1})$  IR (شکل ۳-۵) پیش از تکلیس (ZA11) ۵۳۲ (M-O)

۵۶۳،۷۰۰ (خمشی H<sub>2</sub>O)، ۱۶۳۵ (OH)، ۳۴۴۸ IR (KBr/ cm<sup>-1</sup>): (شکل ۳-۶) پس از تکلیس (ZA11)

۵۰۱ (M-O)

## فصل سوم

## بحث و نتیجه گیری



### ۳- بررسی نتایج

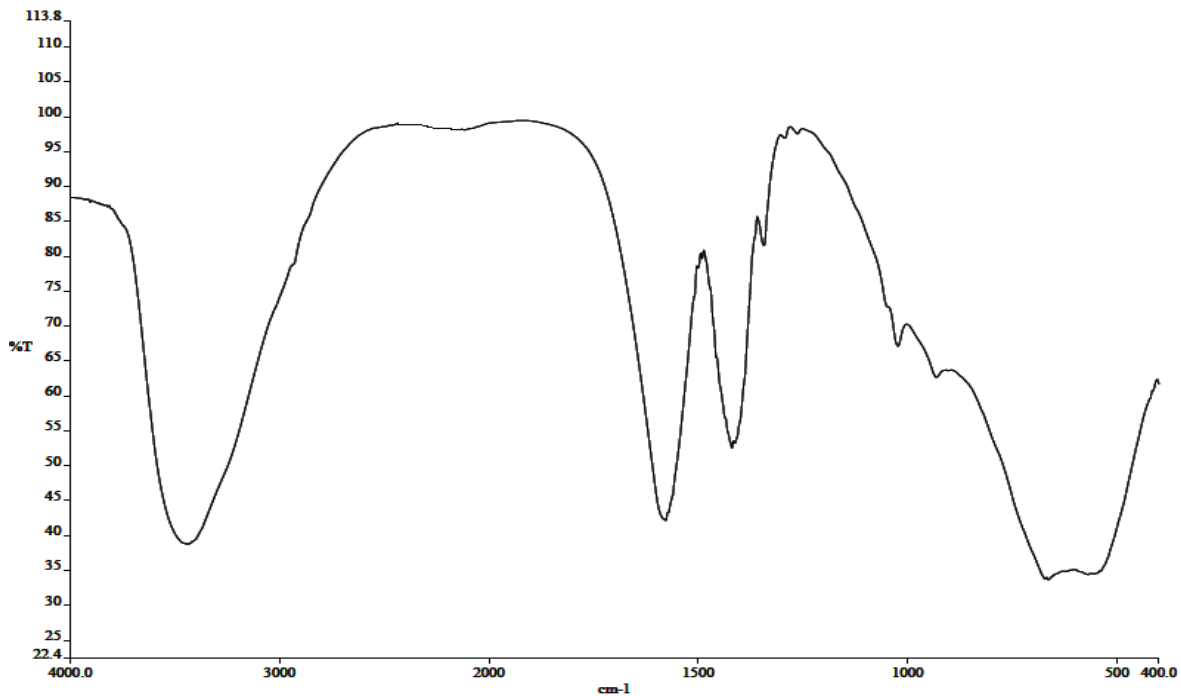
فرآیند سل-ژل فرآیندی است جهت تهیه اکسیدهای فلزی ساده و مرکب که به جهت گذر از یک مرحله محلول مشکلات سنتزهای حالت جامد همچون اختلاط مولکولی را ندارد. روش هیدروترمال روشی برای تهیه اکسیدهای فلزی در دمای پایین تر از روش‌های معمول تهیه‌ی سرامیک‌های گوناگون می‌باشد. افزون بر آن همانگونه که در بخش‌های پیشین گفته شد، اسپینل‌ها به سبب پایداری دمایی بالا، مقاومت مکانیکی بالا و خاصیت نوری و کاتالیستی بسیار خوب مورد توجه می‌باشند. بنابراین میتوان انتظار داشت که تلفیق دو روش بالا جهت تهیه نانوذرات به خوبی عمل نماید. در این تحقیق نانوذرات اسپینل با روش سل ژل - هیدروترمال تهیه شد. تولوئن، ایزوپرانول یا مخلوط این دو به عنوان حلال در فرآیند آبکافت هیدروترمال به کار گرفته شد. به جهت بررسی اثر دما نیز، آبکافت هیدروترمال در چهار دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ،  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$  و  $200^{\circ}\text{C}$  انجام شد. همچنین تغییر نوع پیش ماده نیز بررسی شد. در ادامه با روش‌های آنالیزی تلاش گردید اثر هر یک از این پارامترها بر ویژگی‌های فرآورده‌ی اسپینل بدست آمده از فرآیند آبکافت هیدروترمال بررسی گردد.

### ۳-۱- بررسی نتایج آبکافت ترکیب $\text{ZnAl}_2(\text{O}^i\text{pr})_6(\text{acac})_2$ به روش هیدروترمال

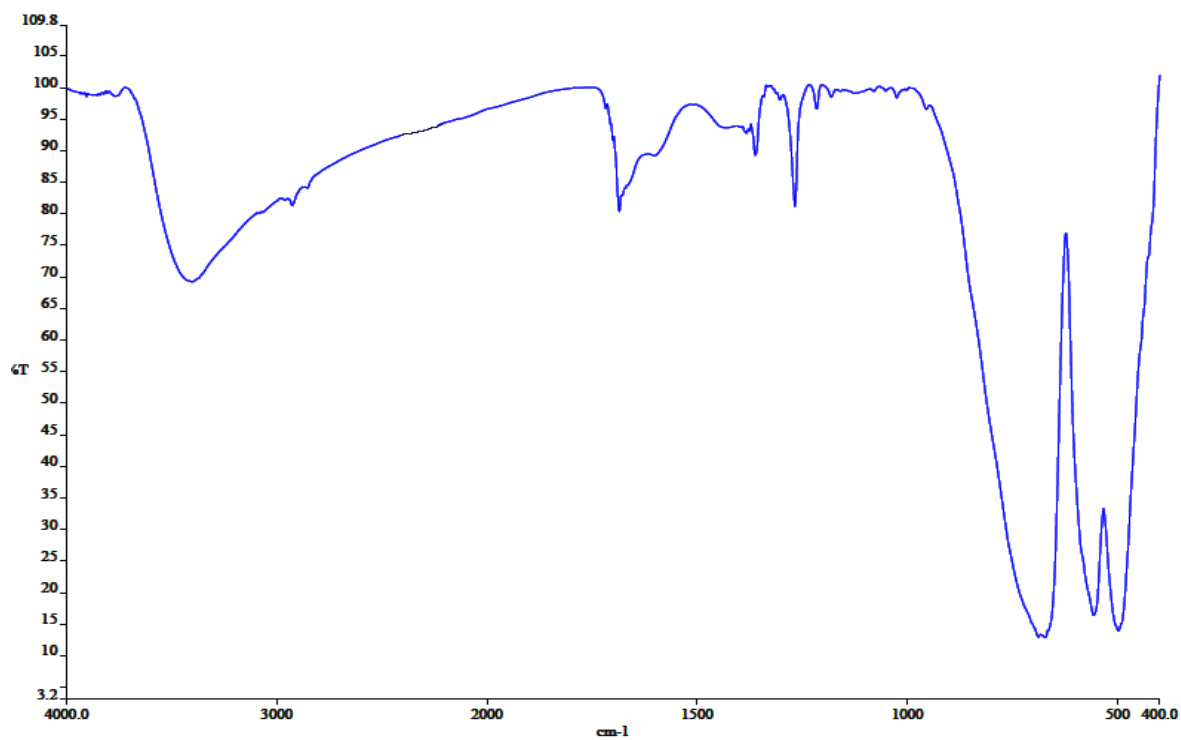
#### ۳-۱-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ FTIR

ویژگی طیف IR اسپینل، دیده شدن نوارهایی در  $655, 470, 550 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد که به پیوند (M-O) نسبت داده می‌شود [۵۷ و ۴۳]. طیف FTIR نمونه‌های مختلف پیش و پس از تکلیس به ترتیب در (شکل‌های ۳-۱ تا ۳-۶) نشان داده شده است. قابل توجه است که تعداد و شکل نوارهای IR در  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  به روش تهیه آن نیز بستگی دارد [۳۴]. دقت در این طیف‌ها نشان می‌دهد همه فرآورده‌ها (پیش و پس از تکلیس) نوارهایی در محدوده  $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  دارند که به مد ارتعاشی گروه هیدروکسیل در ترکیب مربوط می‌شود. البته وجود این نوار در نمونه‌های تکلیس شده که دارای گروه OH نباشند، نشان دهنده جذب آب هنگام مخلوط کردن نمونه‌ها با KBr می‌باشد که شدت این نوار در این نمونه‌ها کاهش می‌یابد. نوار دیده شده در  $1620 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های تکلیس نشده مربوط به ارتعاش خمشی آب می‌باشد که شدت آن در نمونه‌های تکلیس شده کاهش می‌یابد [۵۸]. نوارهای مشاهده شده در  $1380$  و  $1573 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های تکلیس نشده مربوط به باقیمانده ترکیبات آلی موجود در ترکیب می‌باشد [۵۹ و ۴۳]. نوارهای کششی اسپینل در محدوده  $900 - 500 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های فلز-اکسیژن، Zn-O (در  $\text{ZnO}_4$  چهاروجهی) و Al-O (در  $\text{AlO}_6$  هشت وجهی)، نسبت داده می‌شود. در اکسیدهای آلومینیوم کاتیون Al ممکن است به شیوه‌های مختلف به اکسیژن کوئوردینه شود. اگر کاتیون ۶ کوئوردینه باشد ( $\text{AlO}_6$ ) نوارهای ارتعاشی Al-O در محدوده  $700 \text{ cm}^{-1}$  -  $500$  هستند، اما در حالت ۴ کوئوردینه ( $\text{AlO}_4$ ) انتظار می‌رود نوارهای ارتعاشی کششی در محدوده باریک  $700 - 850 \text{ cm}^{-1}$  باشند [۶۰-۶۱]. افزون بر آن‌ها، نوارهای ارتعاشی Zn-O می‌تواند با نوارهای ارتعاشی Al-O همپوشانی کند. در این پژوهش نوارهای  $617, 563, 555 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌ها دیده شد که می‌تواند به سبب ارتعاش کششی  $\text{AlO}_6$  باشد. همه نمونه‌ها نوارهایی در این محدوده دارند که تاییدی بر تهیه اسپینل است [۶۱-۶۲]. البته نوارهای ارتعاشی Zn-O و Al-O در نمونه‌های تکلیس شده با شدت و تفکیک بیشتری ظاهر می‌شوند که این نوارها در شکل‌های ۳-۵ و ۳-۶ بخصوص در نمونه تکلیس شده‌ی (ZA11) که از پیش ماده‌ی  $\text{ZnCl}_2$  تهیه شده است، شدت و تفکیک پذیری

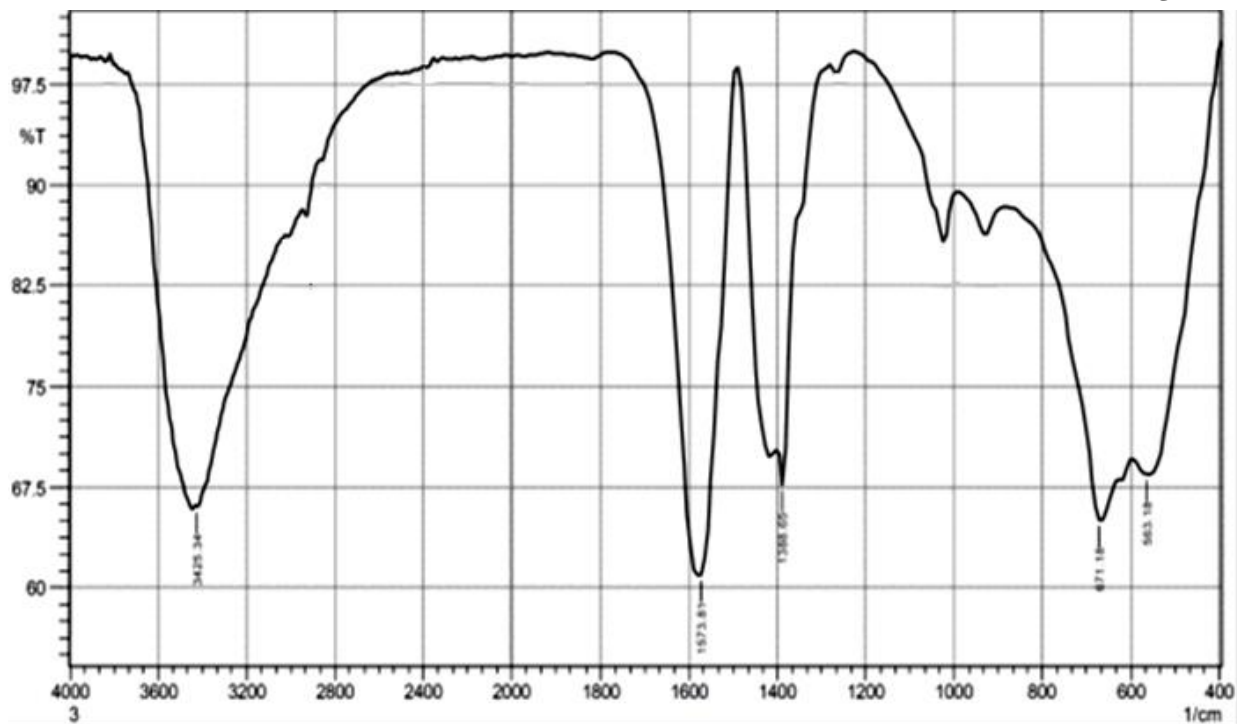
بیشتری داشته و نشان دهنده درجه‌ی بلوری بالای اسپینل  $ZnAl_2O_4$  به شکل تک فاز می‌باشد.  
جالب توجه اینکه با تغییر دمای هیدروترمال یا حلال، تغییری در طیف‌های IR نمونه‌ها پدید نمی‌آید.



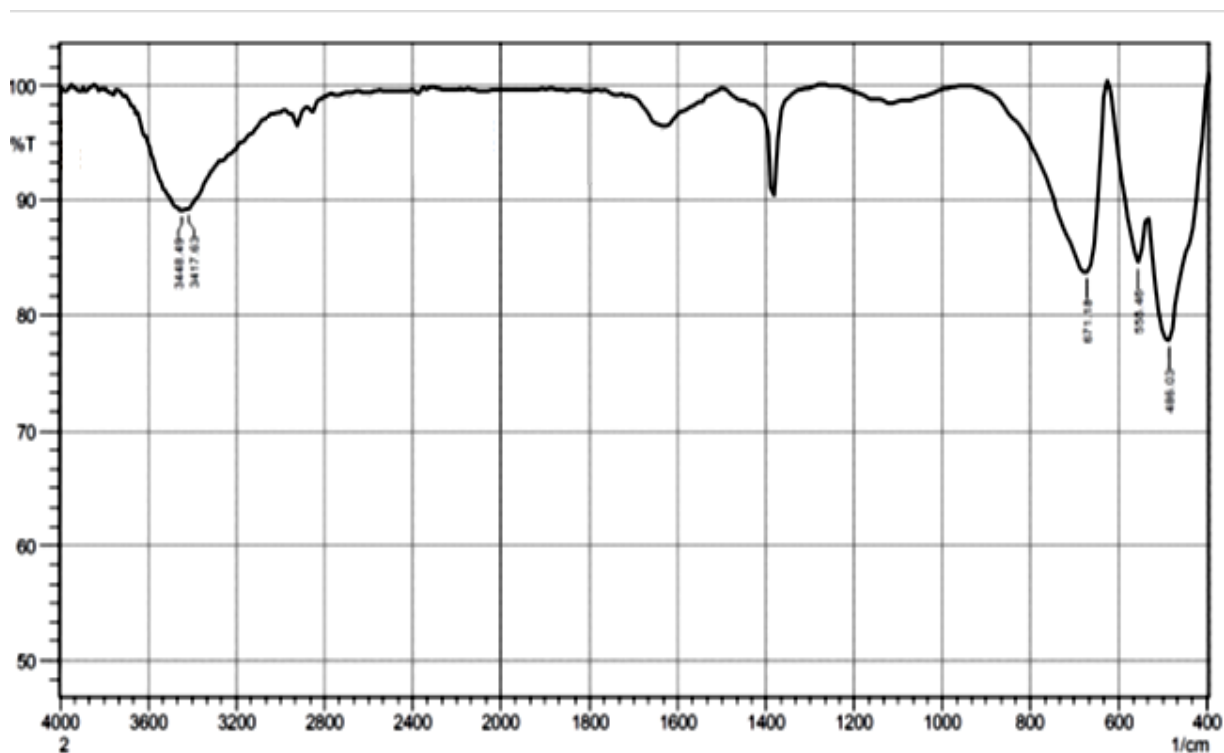
شکل ۳-۱: طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس نشده (ZA3)، آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن دمای  $150^\circ C$



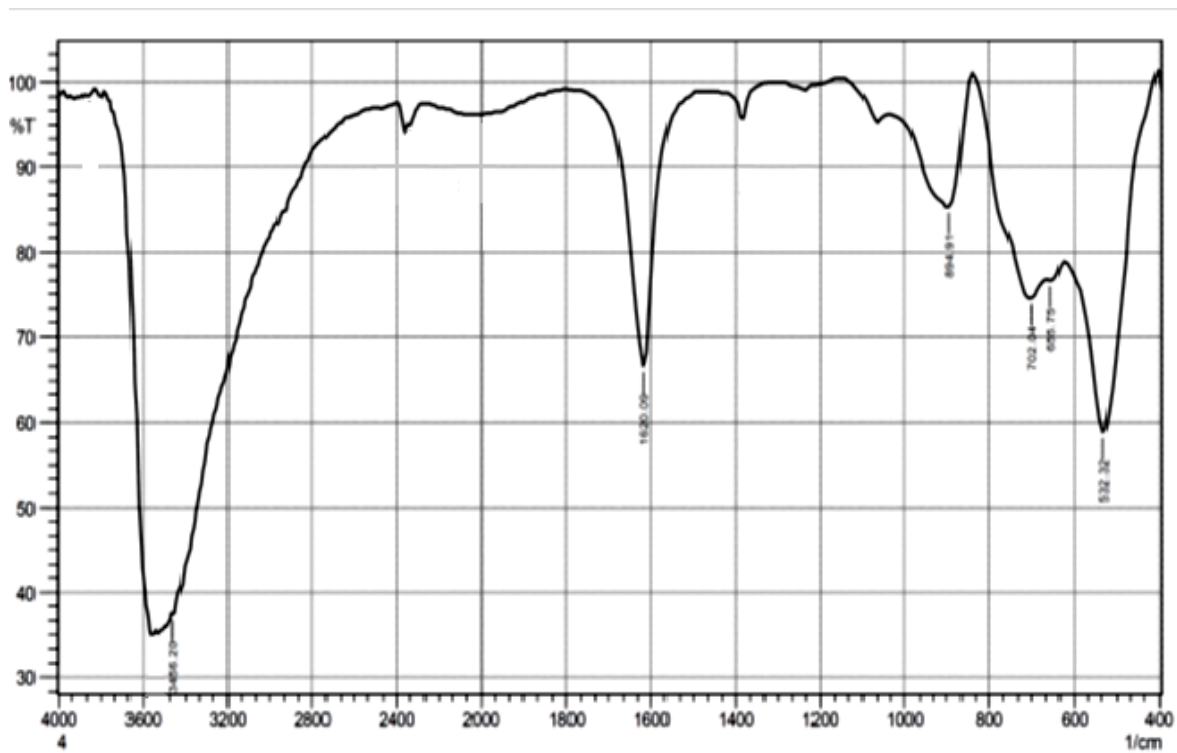
شکل ۳-۲: طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس شده (ZA3)، آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن  
دمای  $150^\circ C$



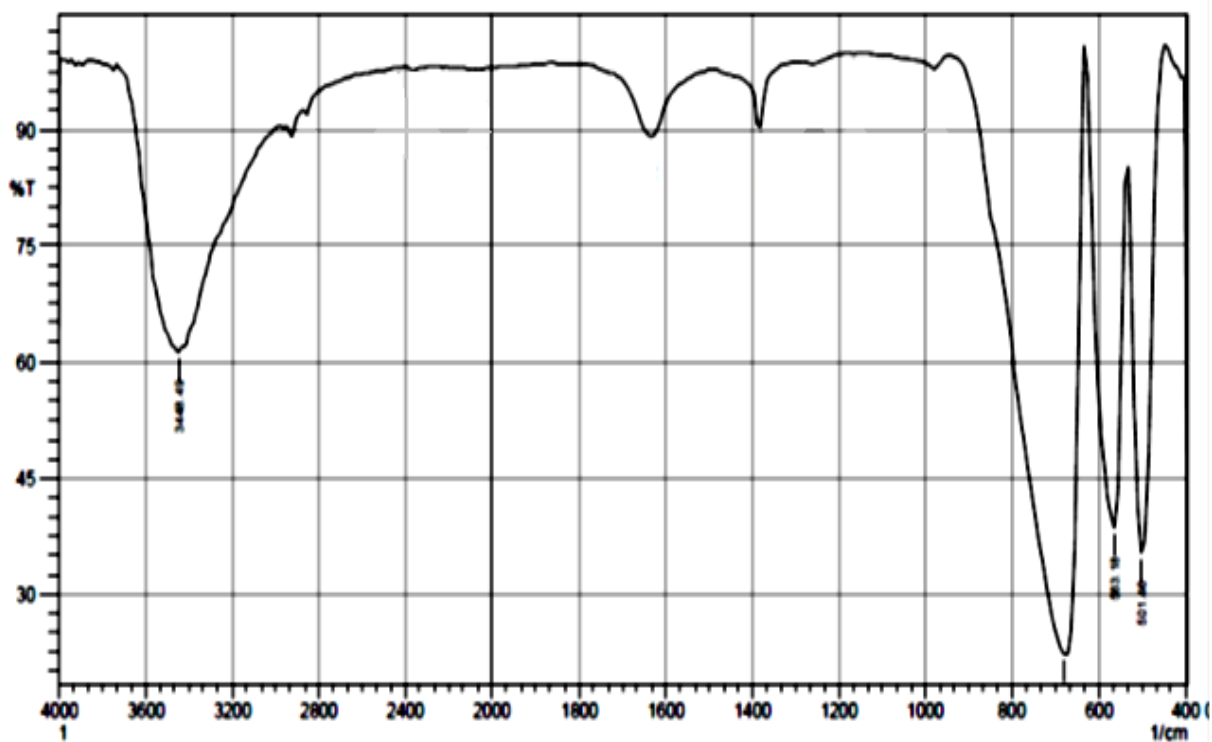
شکل ۳-۳: طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس نشده (ZA7)، آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/  
ایزوپروپانول در دمای  $150^\circ C$



شکل ۳-۴: طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس شده (ZA7)، آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/  
ایزوپروپانول در دمای  $150^\circ C$



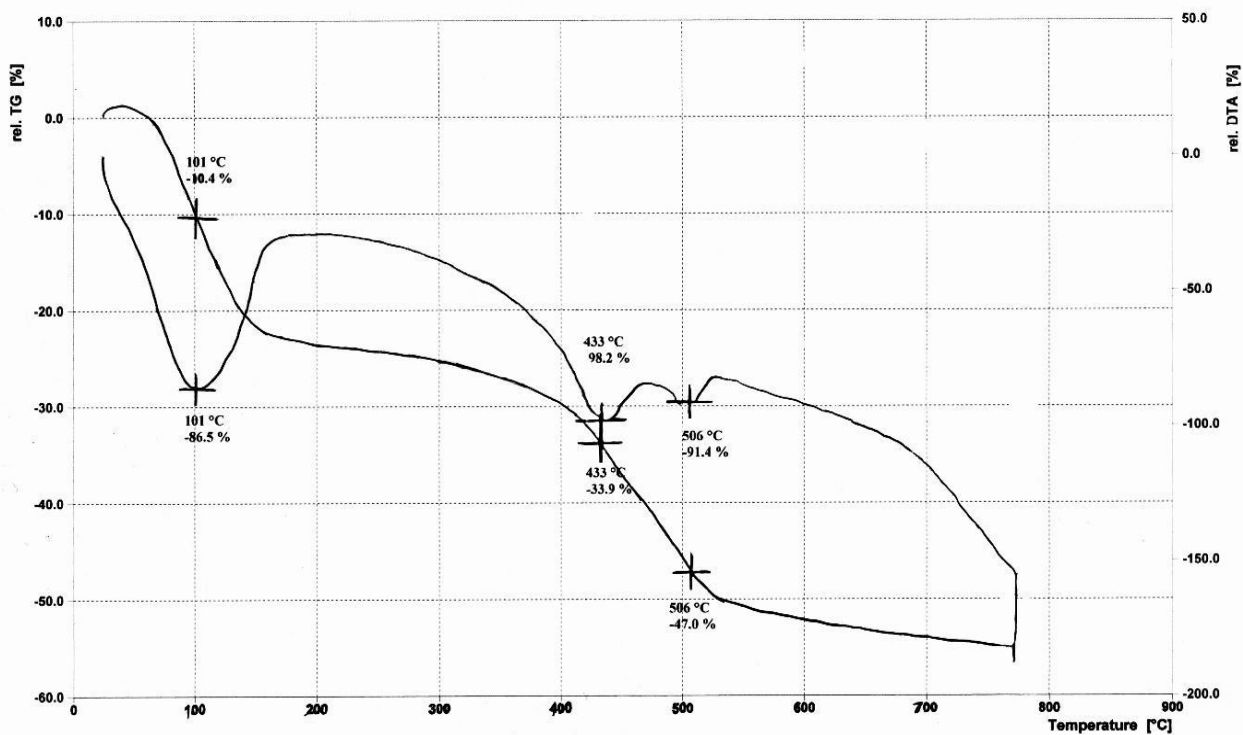
شکل ۳-۵: طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس نشده (ZA11)، آبکافت هیدروترمال  $ZnCl_2 + Al(OiPr)_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول در دمای  $150^\circ C$



شکل ۳-۶: طیف FTIR نمونه‌ی تکلیس شده (ZA11)، آبکافت هیدروترمال  $ZnCl_2 + Al(OiPr)_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول در دمای  $150^\circ C$

### ۲-۱-۳- تجزیه حرارتی TG/DTA

در شکل ۷-۳ نمودار تجزیه حرارتی ژل‌های حاصل از آبکافت نمونه‌ی ZA12 ( $ZnCl_2 + Al(OiPr)_3$ ) در مخلوط ۱:۳ تولوئن/ایزوپروپانول در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. نمودار TG این نمونه که در دارای افت وزن ۲۵ درصدی در حدود  $100^\circ C$  می‌باشد که با یک نوار گرماگیر در DTA همراه بوده و احتمالاً مربوط به خروج آب جذب شده به صورت فیزیکی در خلل و فرج‌های ژل است. در محدوده دمایی  $400 - 450^\circ C$  یک فرآیند گرماگیر دیگر مشاهده می‌شود که احتمالاً به خروج گروه‌های OH بوهمیت و تبدیل آن به گاما آلومینا مربوط بوده و با افت وزن ۱۷ درصدی همراه می‌باشد. افزون بر آن، در محدوده دمایی  $500 - 510^\circ C$  فرایند گرماگیر دیگری نیز دیده می‌شود که با افت وزن ۱۱ درصدی همراه بوده و احتمالاً مربوط به خروج گروه‌های OH باقی مانده از ترکیب می‌باشد که اسپینل روی آلومینات را بدست می‌دهد.



شکل ۳-۷. نمودار تجزیه حرارتی ژل‌های حاصل از آبکافت نمونه‌ی ZA12،  $(\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3)$  در تولوئن / ایزوپروپانول در دمای  $200^\circ\text{C}$

### ۳-۱-۳- پراش پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD

برای بررسی تشکیل فاز اسپینل آلومینات روی و تعیین اندازه ذرات و همچنین بررسی تاثیر پارامترهایی مانند حلال، پیش ماده و دمای هیدروترمال الگوی پراش پرتو ایکس همه‌ی نمونه‌ها پس از تکلیس گرفته شد (شکل ۳-۸). الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن (ZA1 تا ZA4) و  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در مخلوط ۳:۱ تولوئن / ایزوپروپانول (ZA5 تا ZA8) و  $\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در مخلوط ۱:۳ تولوئن / ایزوپروپانول (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$ ،  $150^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$  پس از تکلیس در دمای  $700^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد به ترتیب در (شکل‌های ۳-۹ تا ۳-۱۱) نشان داده شده است و نمونه‌های (ZA9 تا ZA12) در جدول ۳-۱ با داده‌های نمونه استاندارد اسپینل مقایسه شده است و مقدار  $d(\text{Å}^\circ)$  برای هر نمونه با استفاده از رابطه براگ محاسبه گردید.

رابطه براگ

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

d فاصله صفحات بلوری

$\theta$  زاویه پراش

n مرتبه بازتاب

$\lambda$  طول موج پرتو ایکس

جدول ۳-۱. مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های آبکافت هیدروترمال  $ZnCl_2 + Al(OiPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول ۱:۳ (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50, 100, 150, 200$  °C پس از تکلیس در  $700$  °C با نمونه-ی استاندارد اسپینل  $ZnAl_2O_4$

JCPDS card No.74-1138 (Spinel)		ZA9	ZA10	ZA11	ZA12
hkl	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)
220	2.862	2.844	2.842	2.853	2.844
331	2.442	2.426	2.425	2.435	2.427
400	2.024	2.018	2.012	2.010	2.011
331	1.858	1.849	1.849	1.855	1.850
422	1.653	1.651	1.650	1.641	1.646
511	1.558	1.551	1.644	1.551	1.556
440	1.431	1.425	1.424	1.425	1.424

همان‌طور که در شکل ۳-۹ دیده می‌شود در همه نمونه‌ها ناخالصی ZnO به همراه  $ZnAl_2O_4$  وجود دارد و اسپینل خالص  $ZnAl_2O_4$  تشکیل نشده است اما به تدریج و با افزایش دما در نمونه‌ها (ZA1 تا ZA4) از ناخالصی ZnO کاسته شده و فاز  $ZnAl_2O_4$  بیشتر شده است. در شکل ۳-۱۰ نیز در همه نمونه‌ها (ZA5 تا ZA8) فاز ناخالص ZnO به همراه  $ZnAl_2O_4$  وجود دارد و اسپینل خالص  $ZnAl_2O_4$  تشکیل نشده است اما در شکل ۳-۱۱ در همه نمونه‌ها از (ZA9 تا ZA12) فاز خالص اسپینل  $ZnAl_2O_4$  تشکیل شده است. در جدول ۳-۲ چگونگی گسترش فاز اسپینل در فرآورده‌ی آبکافت



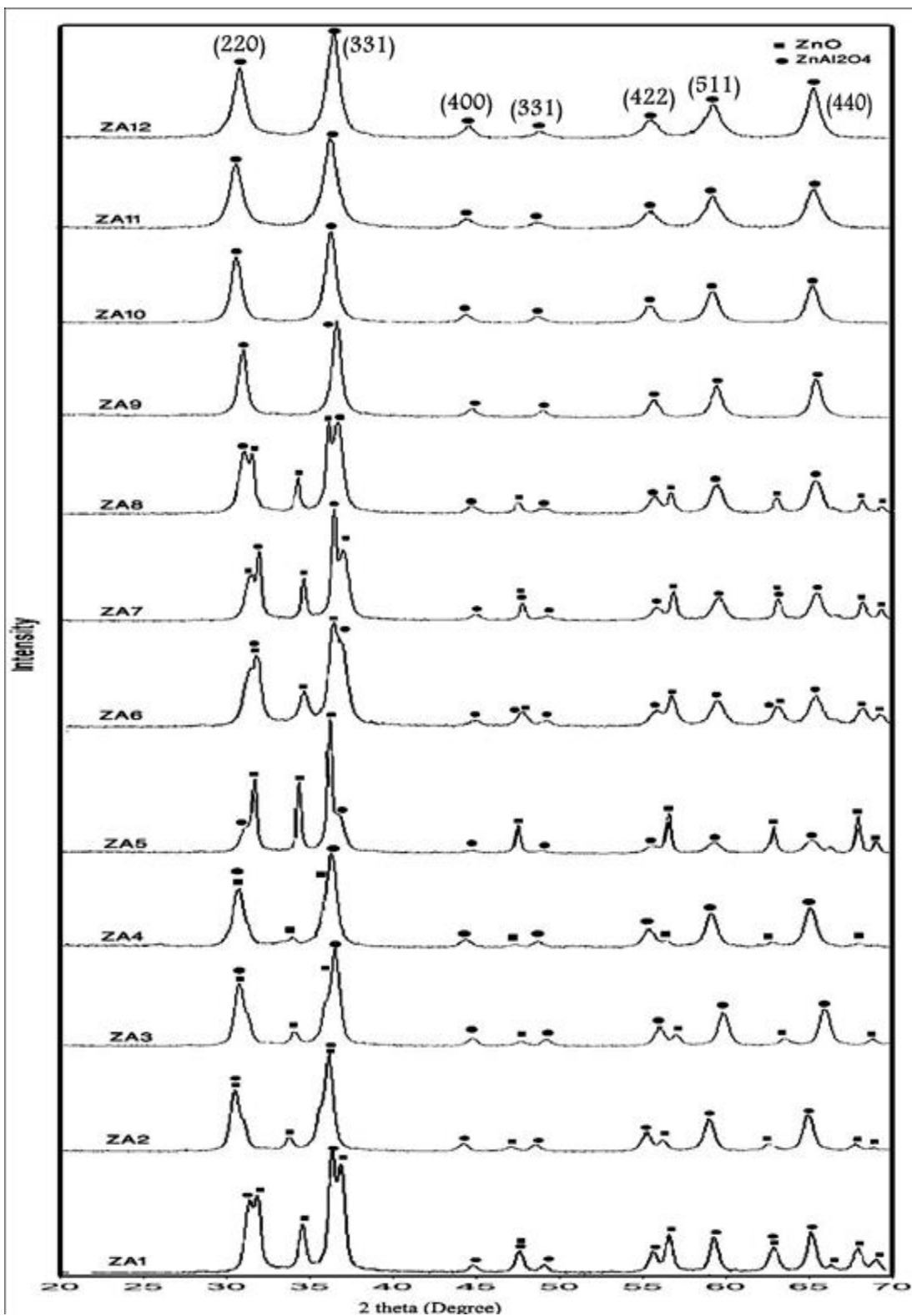
هیدروترمال نمونه‌های (ZA1 تا ZA4)، (ZA5 تا ZA8) و (ZA9 تا ZA12) در دمای °C ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در دمای °C ۷۰۰ نشان داده شده است.

جدول ۲-۳. چگونگی گسترش فاز آبکافت هیدروترمال نمونه‌های  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA1 تا ZA4)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA5 تا ZA8) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول ۱:۳ (ZA9 تا ZA12) در دمای °C ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در °C ۷۰۰

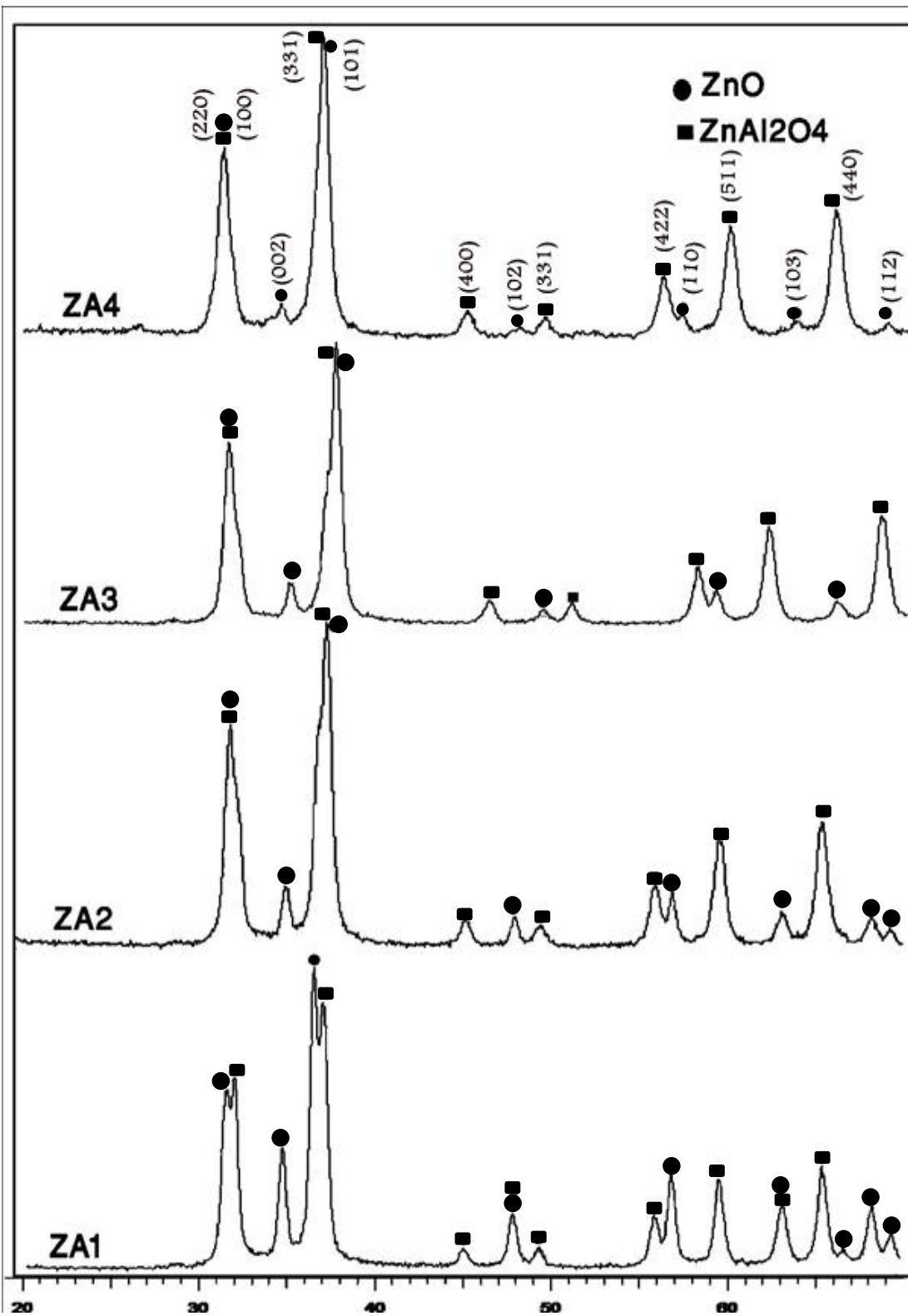
Sample	Phase development
ZA1	ZnO+ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA2	ZnO+ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA3	ZnO+ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA4	ZnO+ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA5	ZnO+ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA6	ZnO+ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA7	ZnO+ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA8	Zno+ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA9	100% ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA10	100% ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA11	100% ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZA12	100% ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

### ۳-۱-۳-۱- اثر دمای هیدروترمال

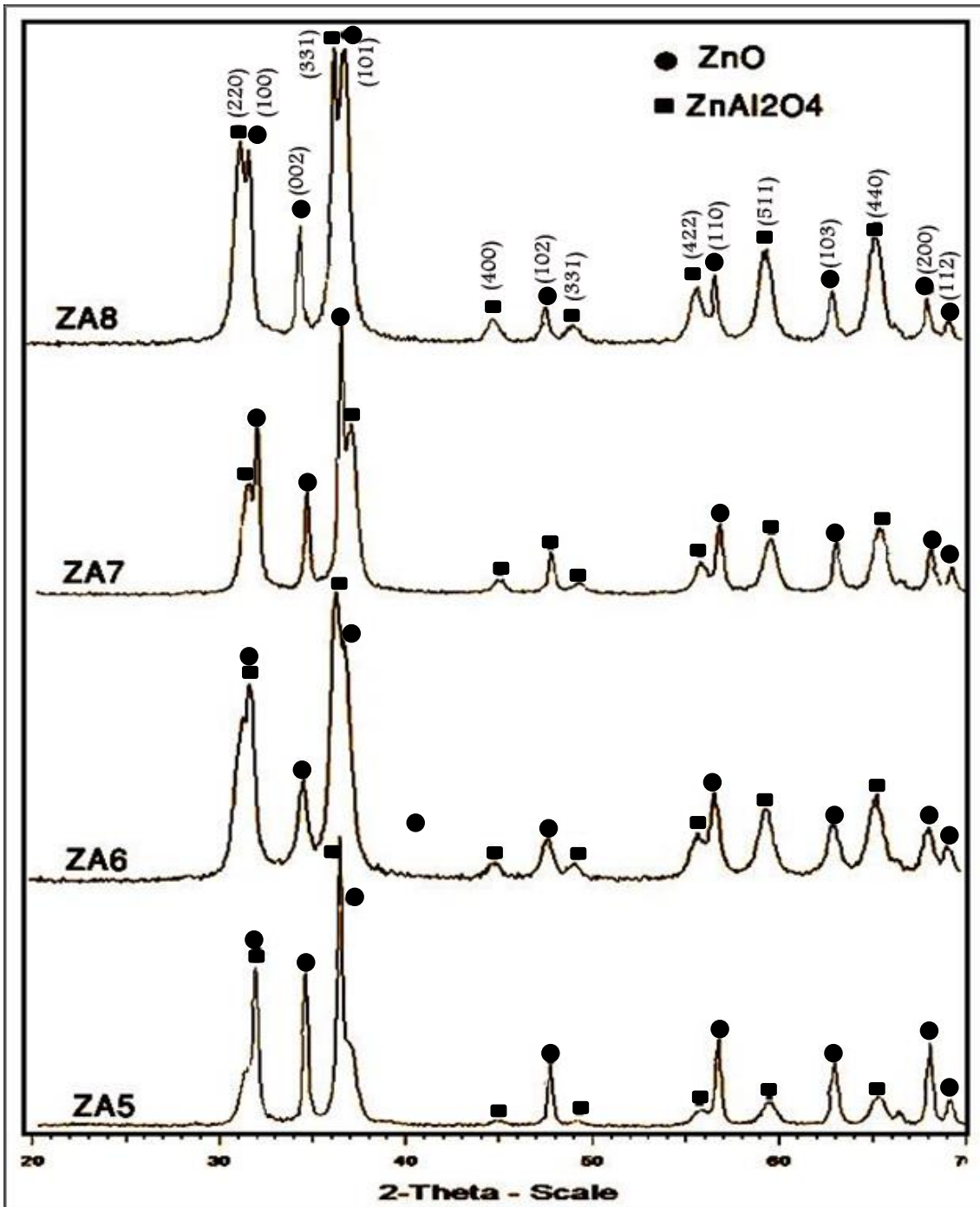
برای بررسی اثر دما به طور جداگانه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال هر سری (ZA1 تا ZA4)، (ZA5 تا ZA8) و (ZA9 تا ZA12) را در چهار دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ °C بررسی کردیم. توجه به شکل ۳-۹ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولون (ZA1 تا ZA4) در دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ °C نشان می‌دهد با افزایش دما از ۵۰ به ۲۰۰ °C مقدار فاز ناخالص  $ZnO$  کاسته شده و فاز  $ZnAl_2O_4$  بیشتر تشکیل می‌گردد. توجه به شکل ۳-۱۰ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولون/ ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA5 تا ZA8) در دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ °C نشان می‌دهد افزایش دما تاثیر چندانی در میزان تشکیل فاز ( $ZnO$  و  $ZnAl_2O_4$ ) نگذاشته است و در همه دماها فاز  $ZnO$  و  $ZnAl_2O_4$  را به همان مقدار قبل خواهیم داشت. همچنین توجه به شکل ۳-۱۱ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولون/ ایزوپروپانول ۱:۳ (ZA9 تا ZA12) در دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ °C نشان می‌دهد که در هر چهار دما اسپینل خالص  $ZnAl_2O_4$  تشکیل شده است ولی در دمای ۵۰ °C نوارها شدت بیشتری دارند که نشان می‌دهد درجه‌ی بلوری شدن اسپینل در این دما بیشتر است. بنابراین در این سری نمونه دمای پایین‌تر در فرآیند هیدروترمال، نقش موثرتری در تشکیل اسپینل  $ZnAl_2O_4$  دارد.



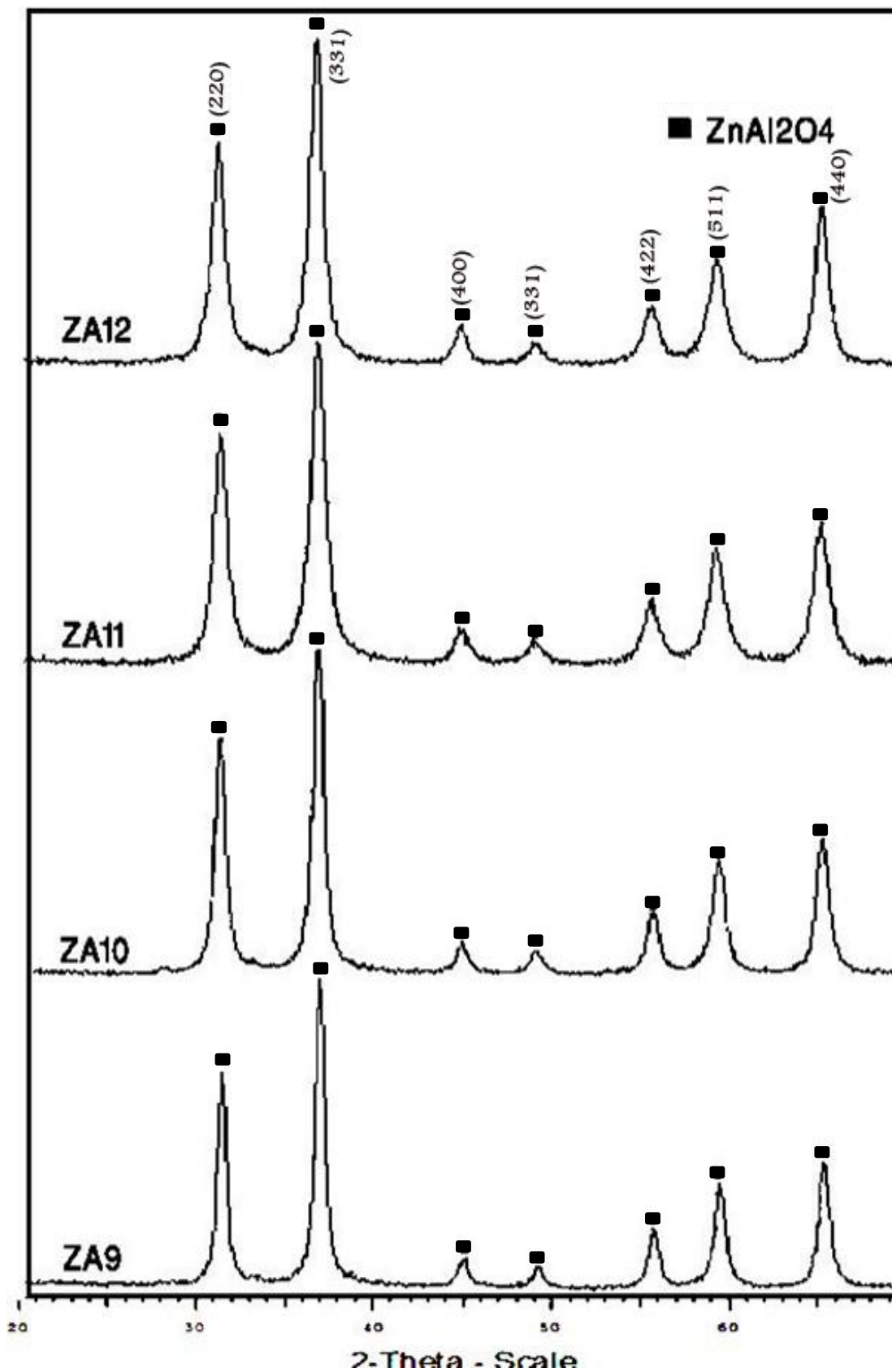
شکل ۳-۸. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن (ZA1 تا ZA4)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA5 تا ZA8) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول ۱:۳ (ZA9 تا ZA12) در دمای  $150, 100, 50, 0$  و  $200$  پس از تکلیس در  $700$  °C



شکل ۳-۹. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن (ZA1 تا ZA4) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$ ،  $150^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در  $700^\circ C$



شکل ۳-۱۰. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA5 تا ZA8) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$ ،  $150^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در  $700^\circ C$



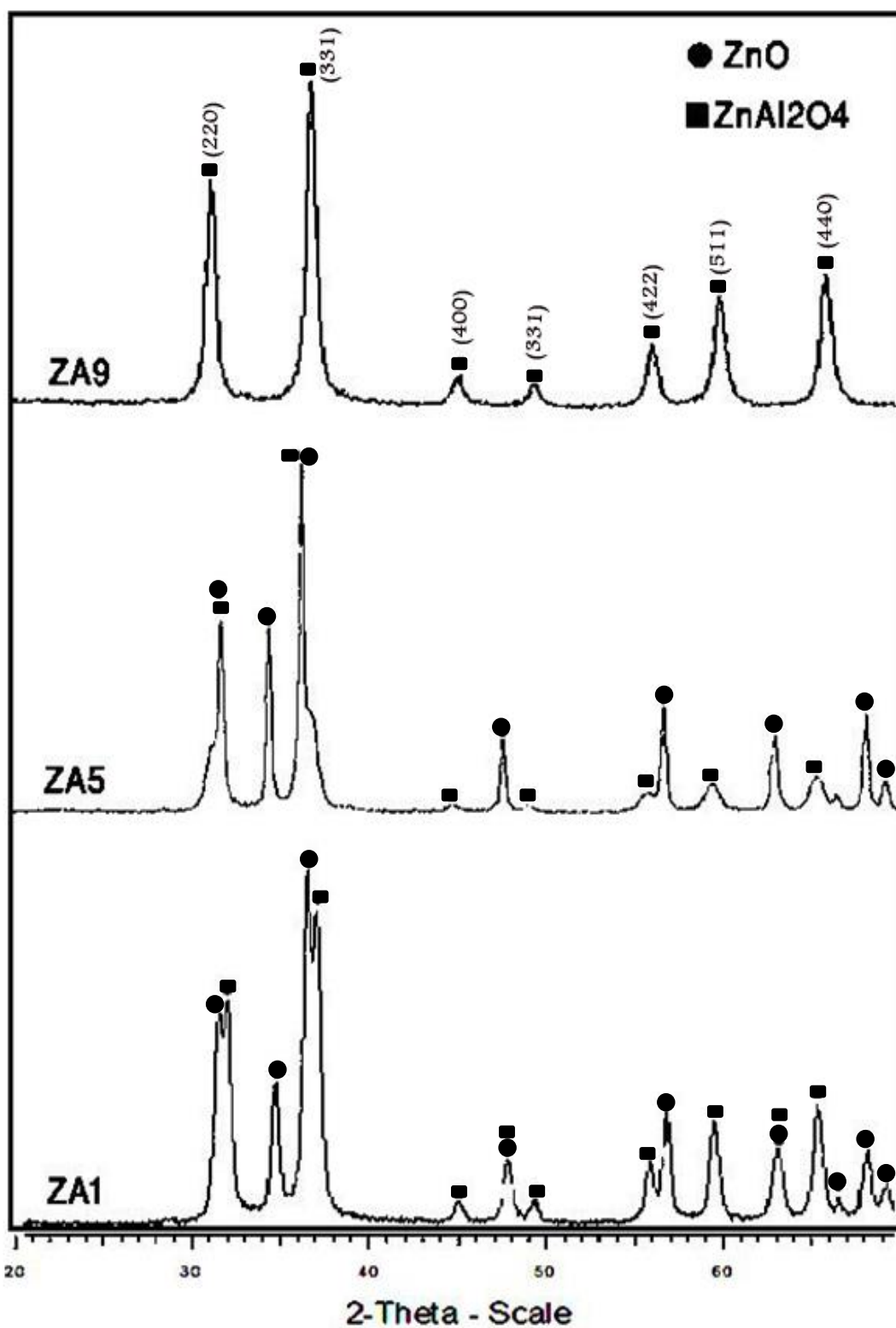
شکل ۳-۱۱. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA12 تا ZA9) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$ ،  $150^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در  $700^\circ C$

### ۳-۱-۲-۳- اثر پیش ماده و حلال

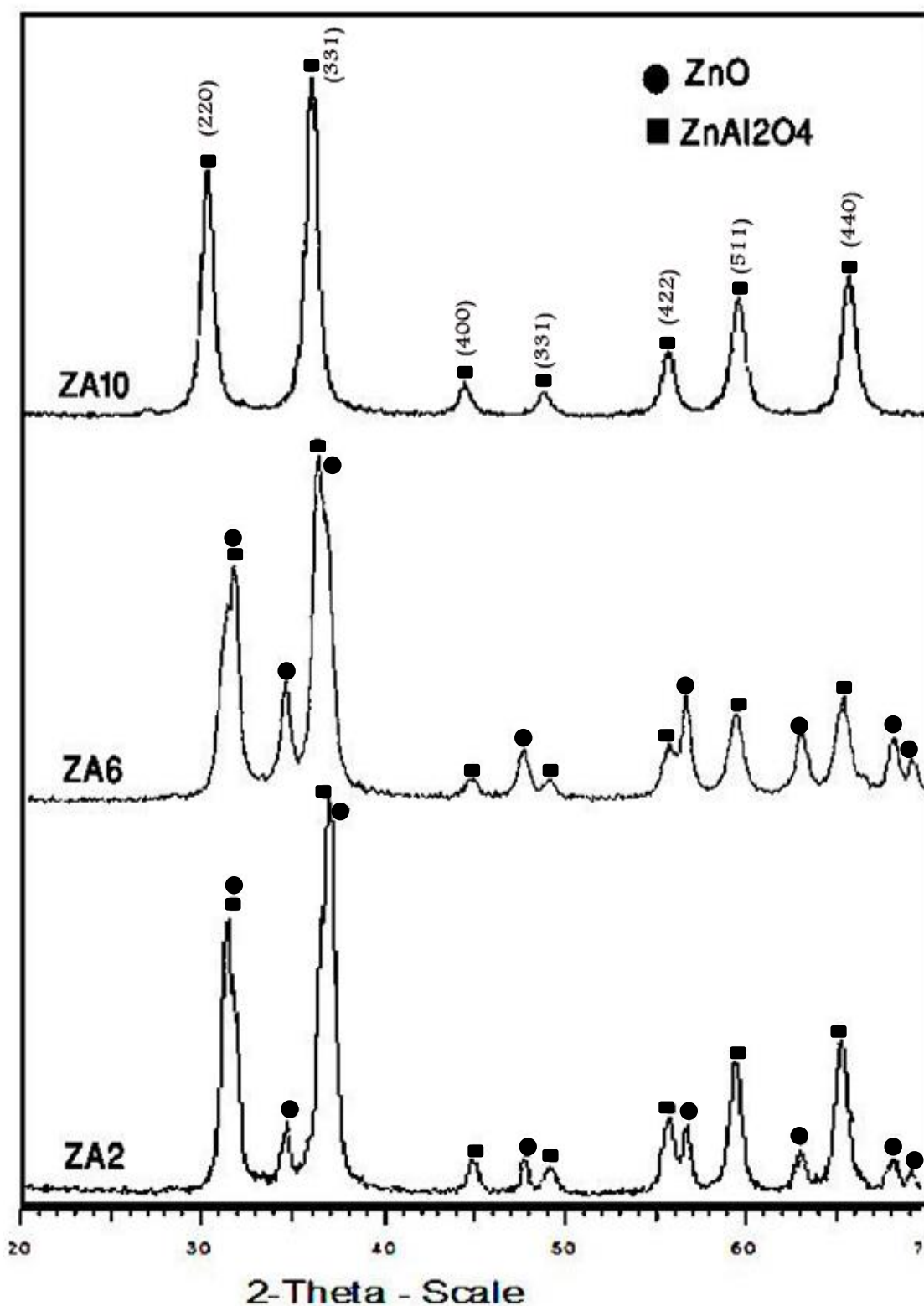
برای بررسی اثر پیش ماده و حلال نمونه های تهیه شده در دمای یکسان، شکل های ۳-۱۲ تا ۳-۱۵ را مقایسه می کنیم. ابتدا در بررسی اثر حلال، پراش پرتو ایکس نمونه های (ZA1 و ZA5) در شکل ۳-۱۲، در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  با یکدیگر مقایسه شدند. در هر دو نمونه حاصل از آبکافت  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن (ZA1) و نمونه حاصل از آبکافت  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن / ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA5)، فاز ناخالص ZnO به همراه  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  وجود دارد و اسپینل خالص  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  تشکیل نشده است. اگرچه مقدار ناخالصی ZnO در نمونه (ZA1) کمتر است. دقت در شکل ۳-۱۳ و مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه های (ZA2 و ZA6) در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد، در دو نمونه بدست آمده از  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن (ZA2) و  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن / ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA6)، فاز ناخالص ZnO به همراه  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  وجود دارد و اسپینل خالص  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  تشکیل نشده است اما مقدار ناخالصی ZnO در نمونه (ZA2) کمتر است. دقت در شکل ۳-۱۴ و مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه های بدست آمده از آبکافت (ZA3 و ZA7)، در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد در دو نمونه بدست آمده از آبکافت  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن (ZA3) و نمونه بدست آمده از آبکافت  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن / ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA7)، فاز ناخالص ZnO به همراه  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  وجود دارد و اسپینل خالص  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  تشکیل نشده است. مقدار ناخالصی ZnO در نمونه (ZA3) کمتر است. دقت در شکل ۳-۱۵ و مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه های بدست آمده از آبکافت (ZA4 و ZA8) در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد در دو نمونه بدست آمده از آبکافت  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن (ZA4) و نمونه بدست آمده از آبکافت  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولوئن / ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA8)، فاز ناخالص ZnO به همراه  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  وجود دارد و اسپینل خالص  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  تشکیل نشده است ولی مقدار ناخالصی ZnO در نمونه (ZA4) کمتر است. بنابراین با توجه به مطالب گفته شده، هنگامی که از پیش ماده  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  برای تهیه اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  استفاده می شود حلال غیرقطبی تولوئن گزینه مناسب تری برای تشکیل اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  می باشد چرا که  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  در

تولون بهتر حل می‌شود و هنگام آبکافت هیدروترمال فرآورده‌ی یکنواخت‌تری بدست می‌آید. برای بررسی اثر پیش ماده، پراش پرتو ایکس نمونه‌های (ZA5 و ZA9) در شکل ۳-۱۲ در دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ، پراش پرتو ایکس نمونه‌های (ZA6 و ZA10) در شکل ۳-۱۳ در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ، پراش پرتو ایکس نمونه‌های (ZA7 و ZA11) در شکل ۳-۱۴ در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  و پراش پرتو ایکس نمونه‌های (ZA12 و ZA8) در شکل ۳-۱۵ در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  با یکدیگر مقایسه شدند. در نمونه‌های حاصل از آبکافت  $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولون/ ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA5, ZA6, ZA7, ZA8)، فاز ناخالص  $\text{ZnO}$  به همراه  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  وجود دارد و اسپینل خالص  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  تشکیل نشده است. اما در نمونه‌های بدست آمده از آبکافت  $\text{Zn}(\text{Cl})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  در تولون/ ایزوپروپانول ۳:۱ (ZA9, ZA10, ZA11, ZA12)، فاز خالص اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  تشکیل شده است. این مشاهدات نشان می‌دهد، هنگامی که از پیش ماده  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  برای تهیه اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  استفاده شد فاز ناخالص  $\text{ZnO}$  در همه دماهای  $50^{\circ}\text{C}$ ،  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$  و  $200^{\circ}\text{C}$  به همراه فاز  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  تشکیل شد ولی هنگامی که از  $\text{ZnCl}_2$  به عنوان پیش ماده در تولون/ ایزوپروپانول استفاده شد، اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  تک فاز در همه دماهای  $50^{\circ}\text{C}$ ،  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$  و  $200^{\circ}\text{C}$  تشکیل شد. در حلال قطبی ایزوپروپانول بهتر حل می‌شود و هنگام آبکافت هیدروترمال فرآورده‌ی یکنواخت‌تری بدست می‌آید بنابراین مناسب‌ترین پیش ماده در تهیه  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  خالص،  $\text{ZnCl}_2$  می‌باشد. بطور کلی، هنگامی که از پیش ماده  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  در تولون یا در تولون/ ایزوپروپانول و دمای تکلیس  $700^{\circ}\text{C}$  برای تهیه اسپینل استفاده می‌شود، فاز خالص  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  را نخواهیم داشت و به همراه آن فاز ناخالص  $\text{ZnO}$  را نیز خواهیم داشت. با انتخاب پیش ماده  $(\text{ZnCl}_2)$  و حلال قطبی مناسب (ایزوپروپانول/ تولون با نسبت ۳:۱) و دمای تکلیس  $700^{\circ}\text{C}$  اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  خالص تشکیل می‌شود. در واقع نوع پیش‌ماده و حلال نقش مهمی در تشکیل اسپینل  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  دارند.

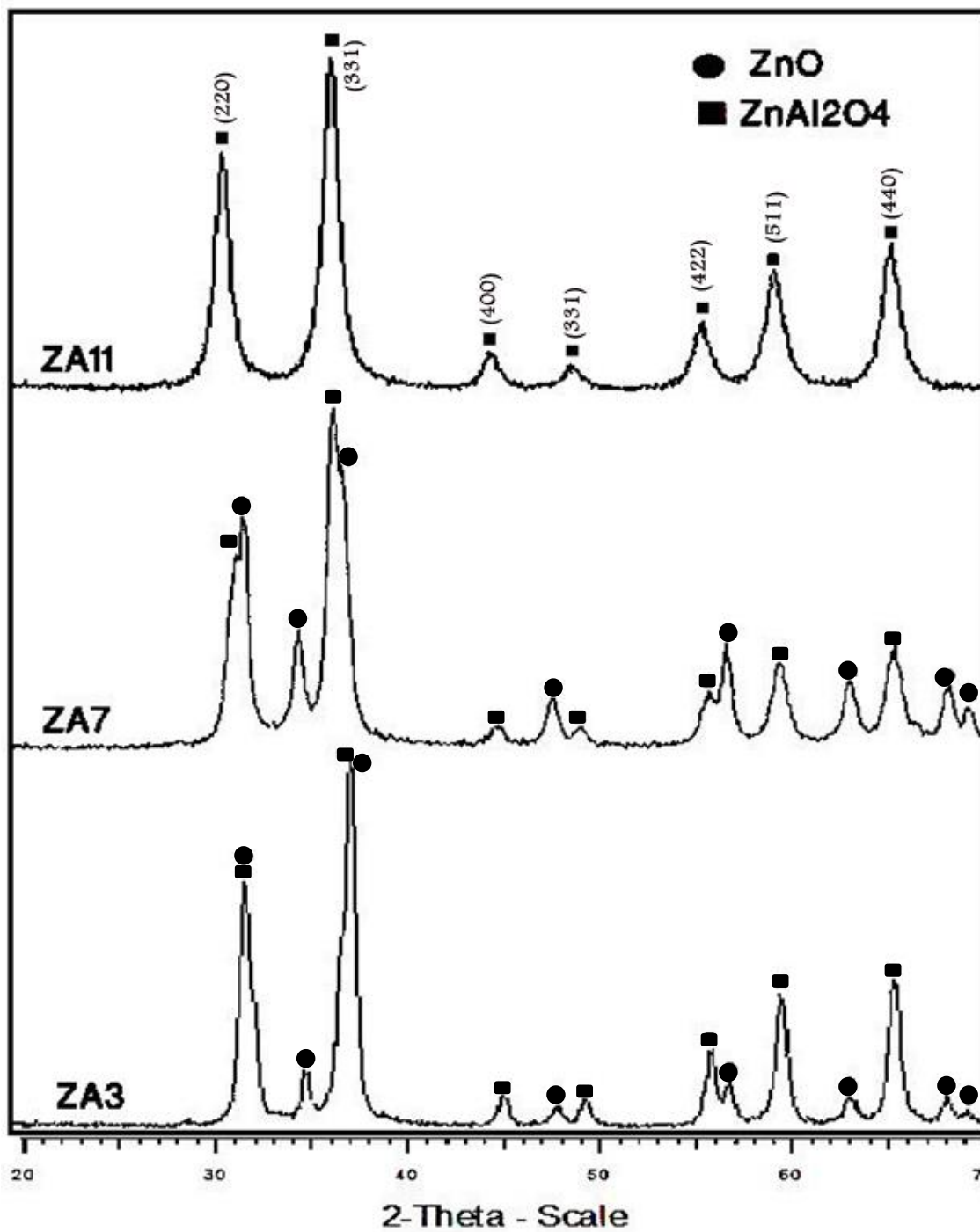




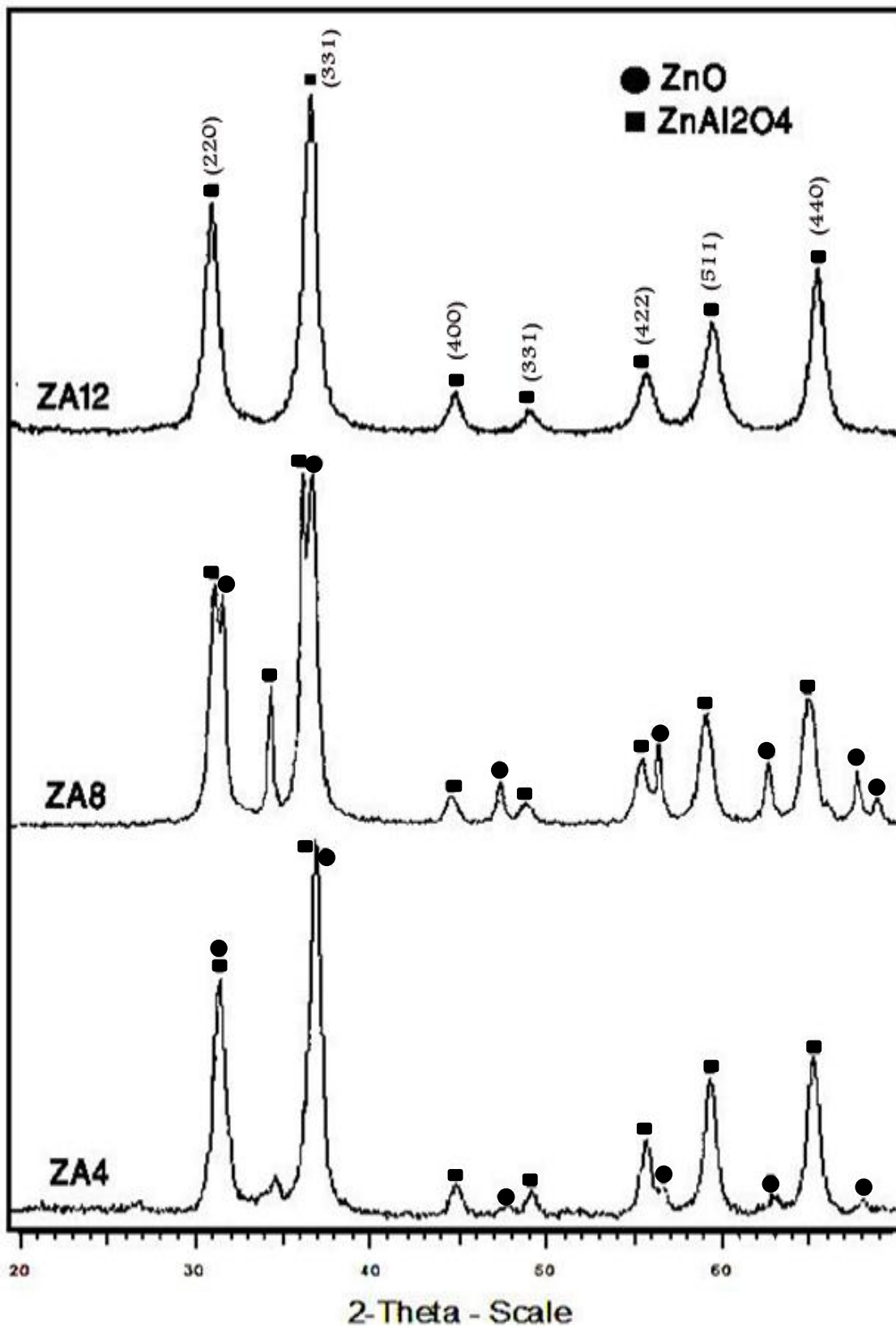
شکل ۳-۱۲. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن (ZA1)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA5) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^i\text{pr})_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA9) در دمای  $50^\circ\text{C}$ ، پس از تکلیس در دمای  $700^\circ\text{C}$



شکل ۳-۱۳. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA2)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA6) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA10) در دمای  $100^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$



شکل ۳-۱۴. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA3)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن / ایزوپروپانول (ZA7) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن / ایزوپروپانول (ZA11) در دمای  $150^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$



شکل ۳-۱۵. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن (ZA4)،  $Zn(acac)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA8) و  $Zn(Cl)_2 + Al(O^iPr)_3$  در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA12) در دمای  $200^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$

### ۳-۱-۳-۳- ابعاد بلورک‌ها

اندازه متوسط بلورک گاهنیت با استفاده از داده‌های به‌دست آمده از پراش پرتو ایکس و معادله

شرر [۶۳] به صورت زیر

معادله شرر

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

$$D = \frac{k \lambda}{\text{FWMH} \cos \theta}$$

اندازه ذرات  $D = \text{nm}$

$$\beta = \text{FWMH}$$

تمام پهنا در نیمه‌ی بیشینه (قله فاز)

ثابت  $k = 0.9$

طول موج پرتو ایکس  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$

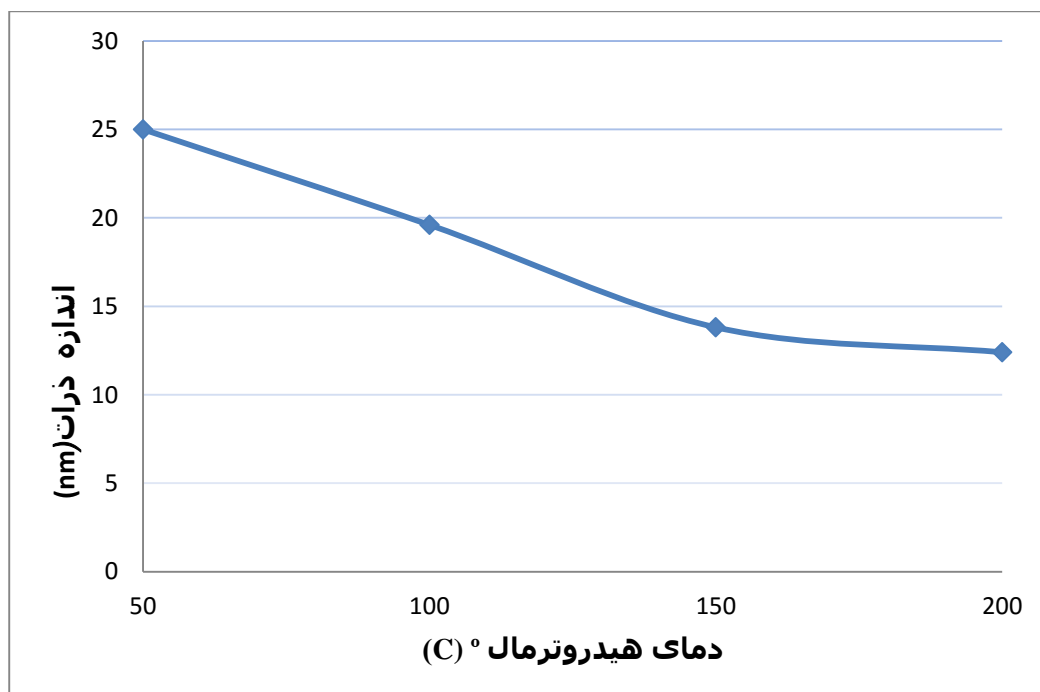
زاویه براگ  $\theta =$

محاسبه شد که در محدوده  $25 - 12/40 \text{ nm}$  بدست آمد. جدول ۳-۳ مقادیر بست آمده و شکل ۳-۱۶

ابعاد بلورک‌ها بر حسب دمای هیدروترمال را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۳. اندازه متوسط ذرات بدست آمده از آبکافت هیدروترمال  $ZnCl_2 + Al(OiPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^\circ C$ ،  $100^\circ C$ ،  $150^\circ C$  و  $200^\circ C$  پس از تکلیس در دمای  $700^\circ C$

Sample	Hydrothermal Tmepeture $^\circ C$	Particle size(nm)
<b>ZA9</b>	50	<b>25</b>
<b>ZA10</b>	100	<b>19.6</b>
<b>ZA11</b>	150	<b>13.81</b>
<b>ZA12</b>	200	<b>12.40</b>

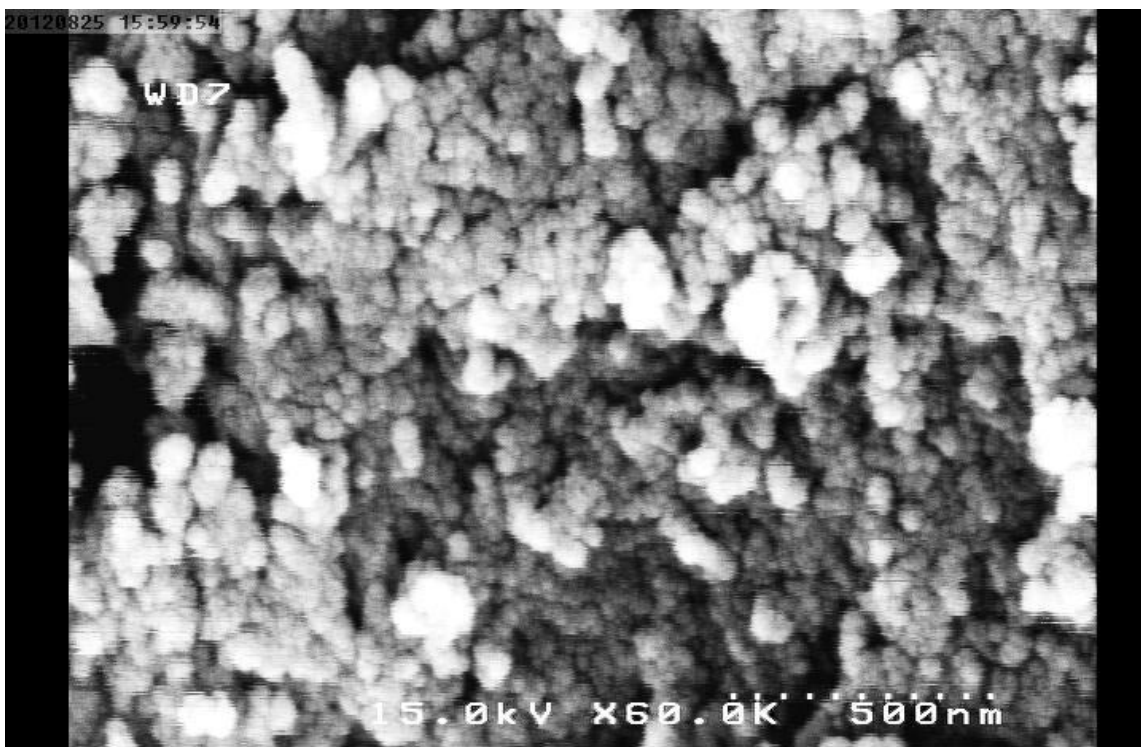
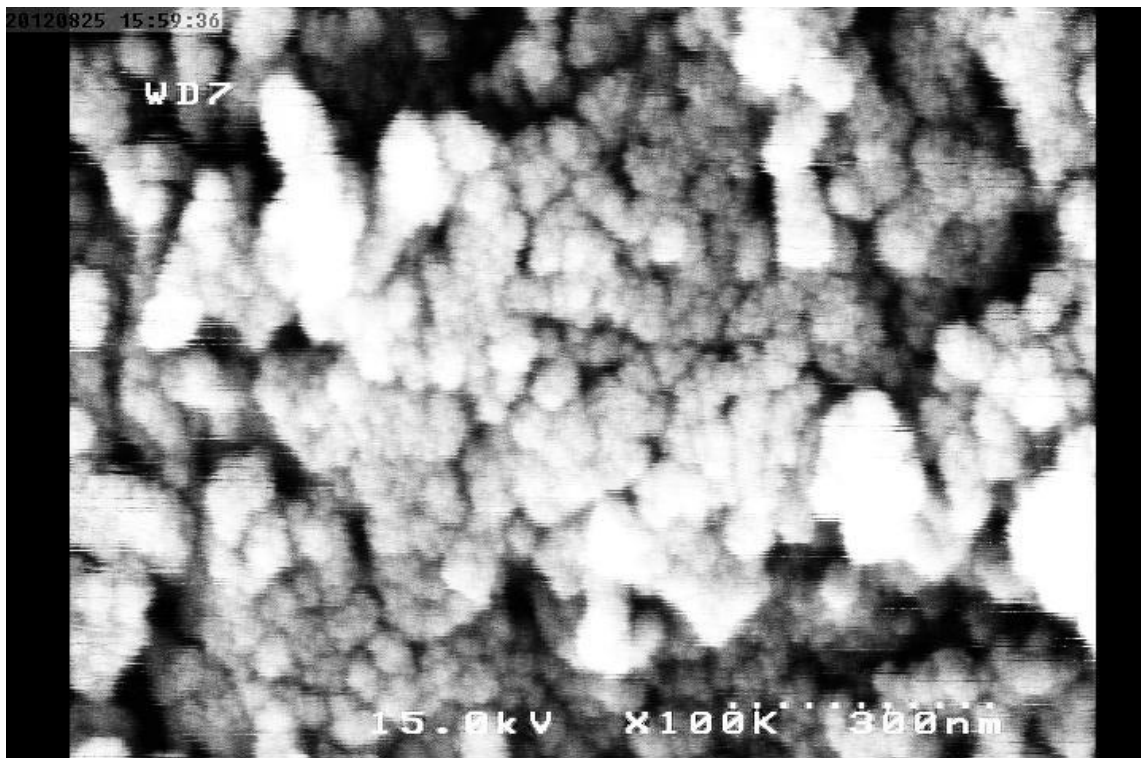


شکل ۳-۱۶. نمودار تغییر آهنگ اندازه متوسط ذرات (ZA9 تا ZA12) بر حسب دمای هیدروترمال

همان‌طور که مشاهده می‌شود در این روش در دمای هیدروترمال پایین ( $50^{\circ}\text{C}$ ) اندازه بلورک‌ها بزرگ و هرچه دما افزایش می‌یابد اندازه بلورک‌ها کوچکتر می‌شود. این پدیده می‌تواند مربوط به سرعت آبکافت در دماهای متفاوت باشد، به این ترتیب که هر چه دمای فرآیند هیدروترمال پایین‌تر باشد، سرعت آبکافت کمتر بوده، بنابراین شمار هسته‌های اولیه تشکیل شده کاهش یافته و اندازه ذرات بزرگتر می‌شود. اما در دماهای بالاتر با افزایش سرعت آبکافت، شمار هسته‌های اولیه بیشتر بوده و ذرات کوچکتر خواهند بود.

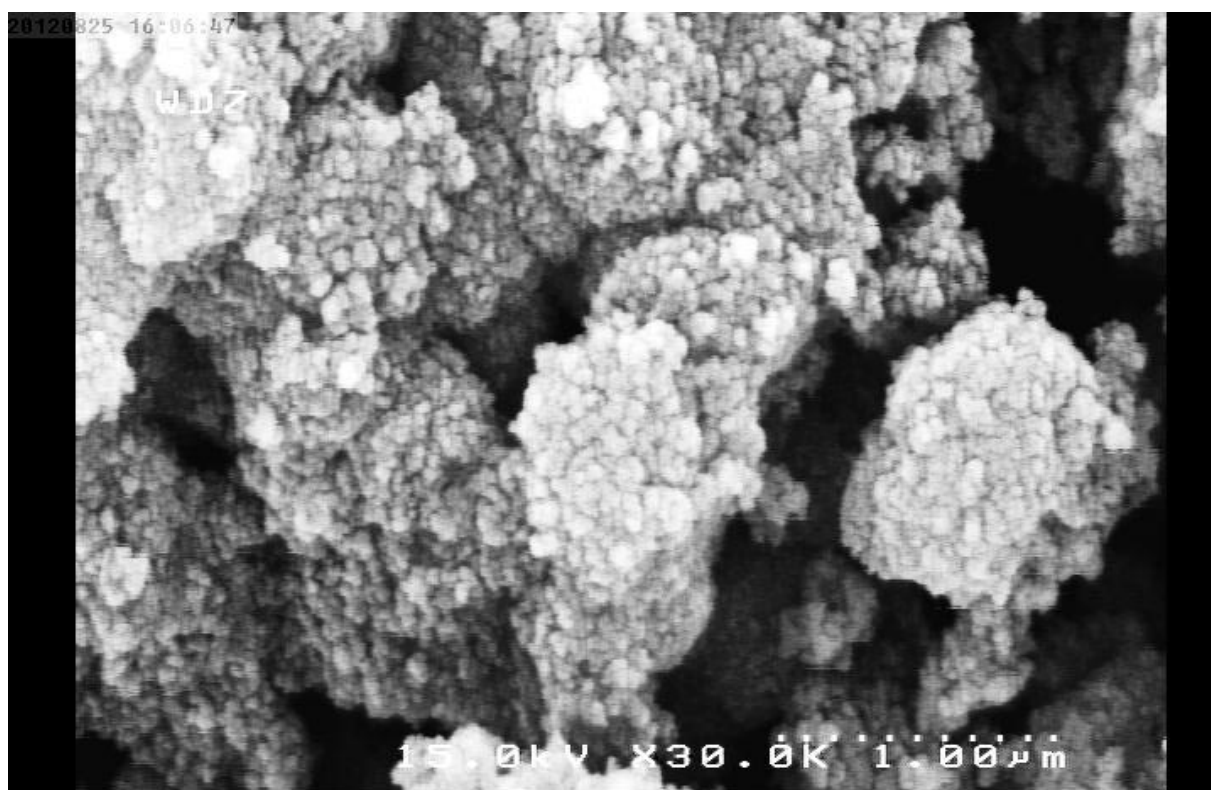
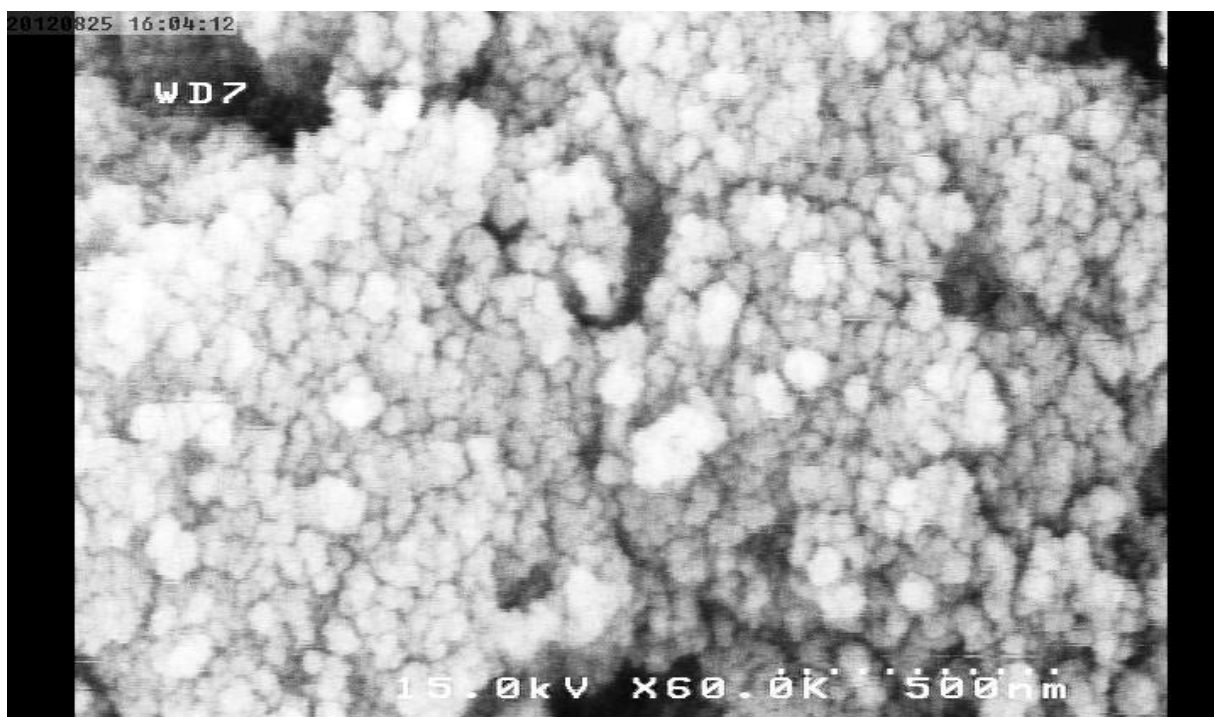
### ۳-۱-۴- بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

مورفولوژی پودرهای بدست آمده از آبکافت هیدروترمال  $\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{pr})_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول ۱:۳ (ZA9 تا ZA12) در دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ،  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$  و  $200^{\circ}\text{C}$  با بزرگنمایی‌های متفاوت در (شکل‌های ۳-۱۶ تا ۳-۱۹) نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود مورفولوژی این نمونه‌ها پس از تکلیس در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، کروی و یکنواخت است که به سبب تکلیس در دمای بالا به هم متصل شده‌اند.

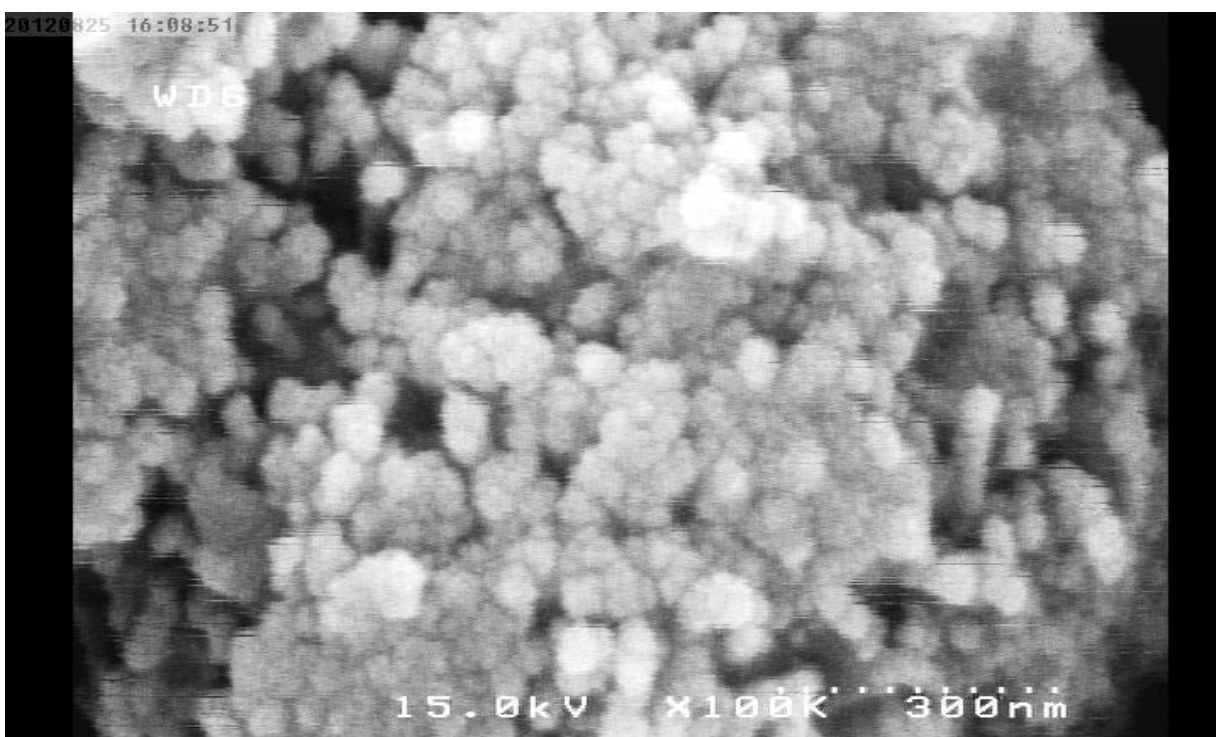
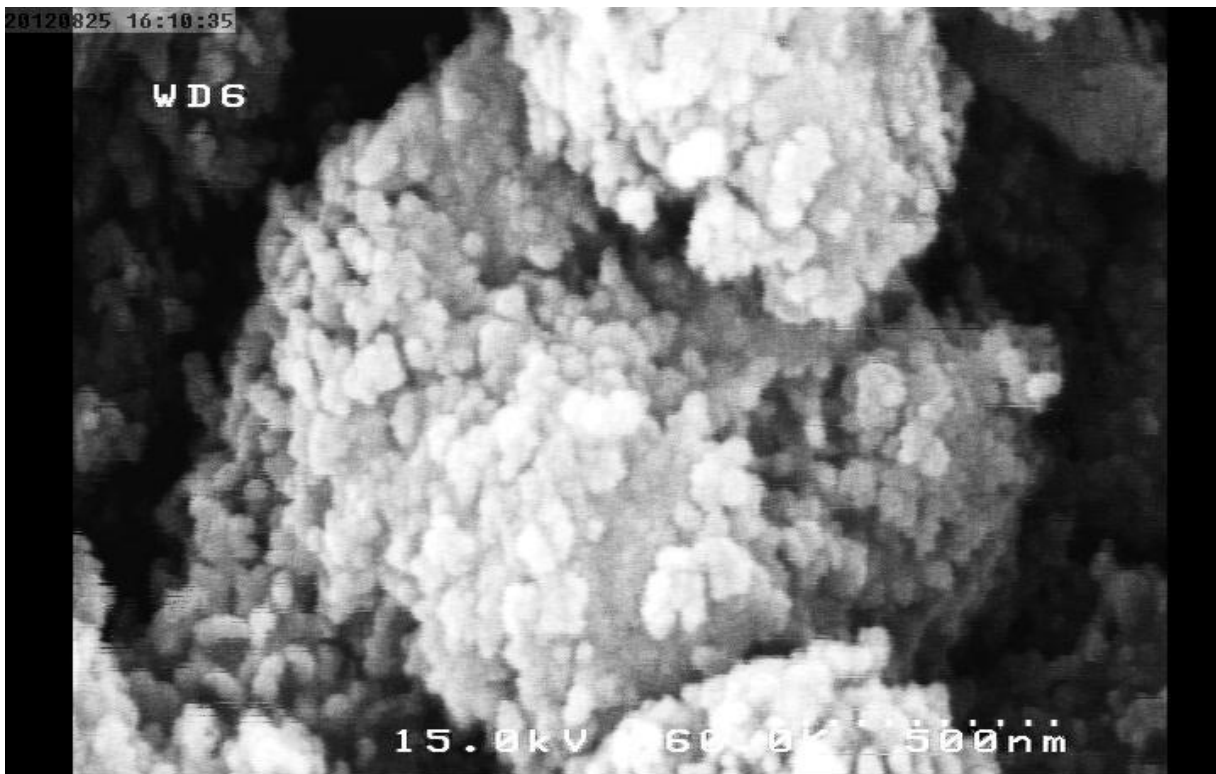


شکل ۳-۱۷. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال  $ZnCl_2+Al(OiPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ایزوپروپانول (ZA9) در دمای  $50^\circ C$  با بزرگنمایی‌های متفاوت

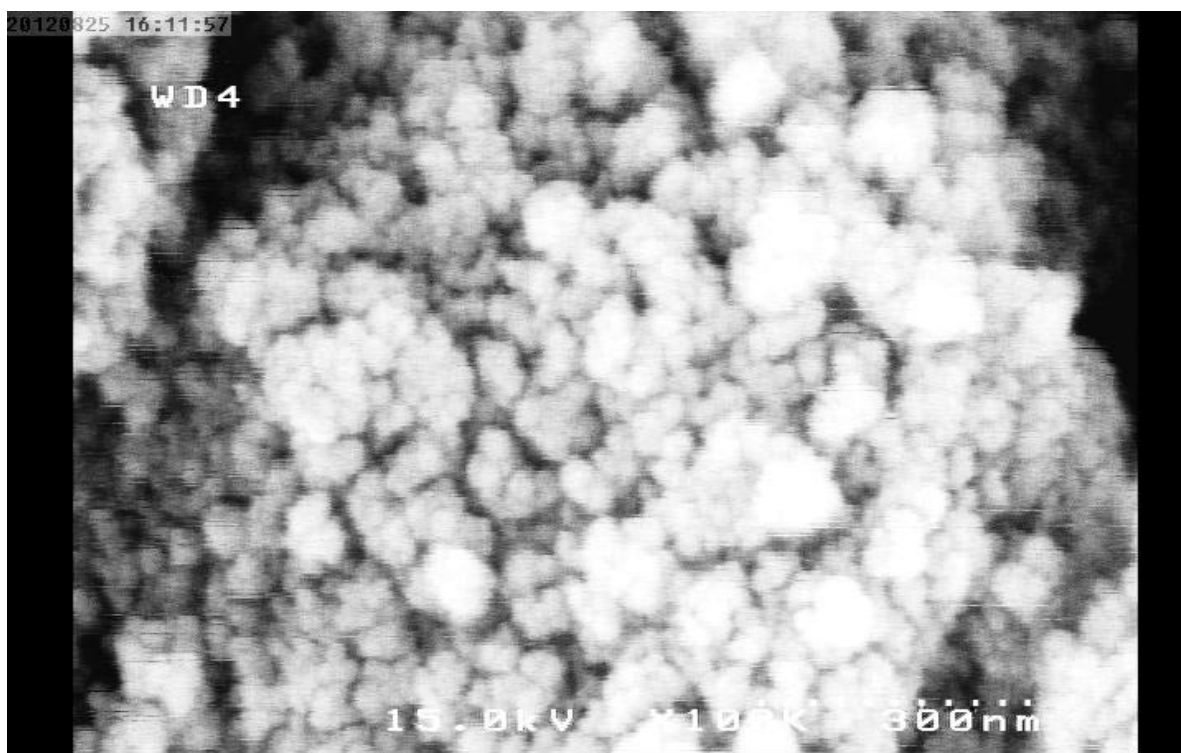
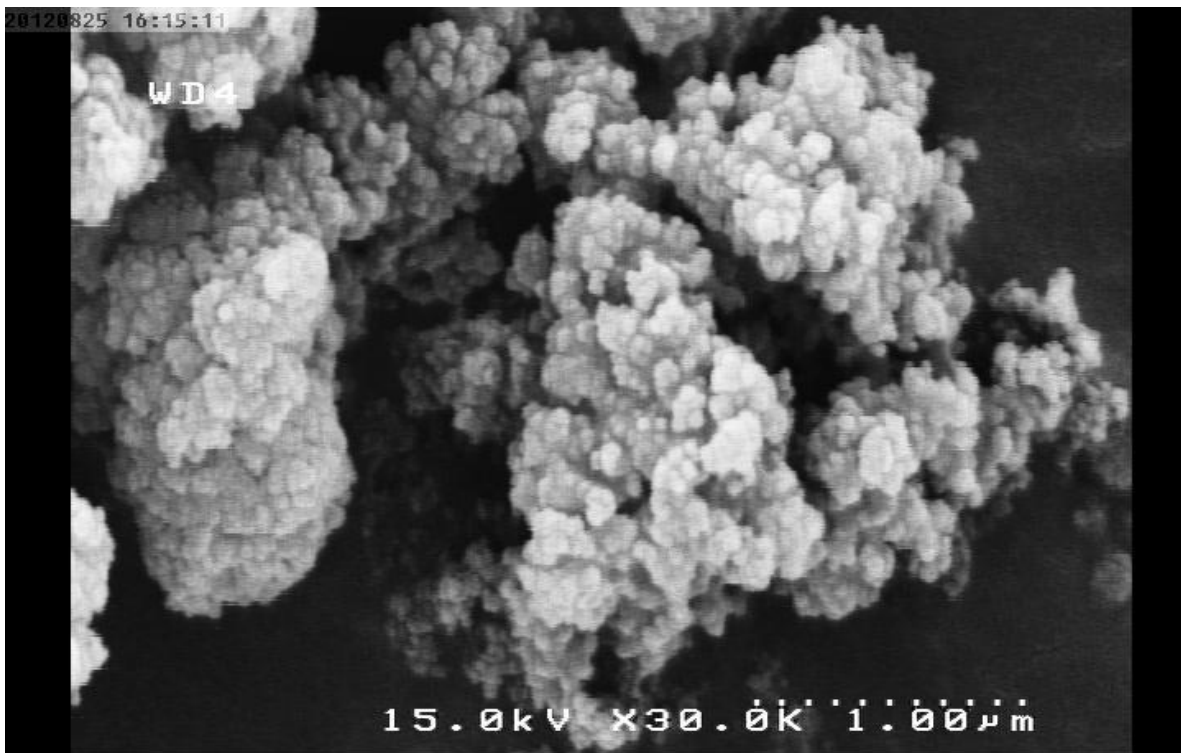




شکل ۳-۱۸. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال  $ZnCl_2 + Al(Oi'pr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA10) در دمای  $100^\circ C$  با بزرگنمایی‌های متفاوت



شکل ۳-۱۹. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال  $ZnCl_2 + Al(OiPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA10) در دمای  $150^\circ C$  با بزرگنمایی‌های متفاوت



شکل ۳-۲۰. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال  $ZnCl_2 + Al(OiPr)_3$  با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن/ ایزوپروپانول (ZA10) در دمای  $200^\circ C$  با بزرگنمایی‌های متفاوت

## ۲-۳- نتیجه گیری

فرآیند سل ژل - هیدروترمال به عنوان یک روش جدید برای سنتز نانوذرات روی آلومینات از پیش ماده‌های مختلف در حلال‌های گوناگون در دمای پایین به کار برده شد. نتایج XRD نشان داد که  $ZnAl_2O_4$  تک فاز بلوری تنها از آبکافت هیدروترمال نمونه‌های  $ZnCl_2$  با  $Al(O^iPr)_3$  در مخلوط ۱:۳ تولوئن/ ایزوپروپانول در دمای ۵۰ تا ۲۰۰°C به دست می‌آید و در دیگر نمونه‌ها مخلوطی از فازهای  $ZnO$  و  $ZnAl_2O_4$  وجود داشت. بدین ترتیب نوع پیش ماده و حلال، تاثیر مهمی در گسترش فاز دارد. همانطور که مشاهده شد، خلوص فازی فرآورده با پیش ماده‌ی  $Zn(acac)_2$  در حلال غیر قطبی تولوئن بیش از مخلوط تولوئن و ایزوپروپانول است که این پدیده می‌تواند مربوط به انحلال بهتر پیش ماده در تولوئن باشد. اما پیش ماده  $ZnCl_2$  در مخلوط تولوئن و ایزوپروپانول هیچ‌گونه ناخالصی فازی بدست نمی‌دهد. این پدیده را می‌توان به یونی بودن  $ZnCl_2$  نسبت داد که در شرایط هیدروترمال به خوبی تفکیک شده و کامل آبکافت می‌شود اما با پیش ماده‌ی  $Zn(acac)_2$  به سبب ویژگی کووالانسی پیوند امکان دارد مقداری از پیش ماده آبکافت نشده باقی بماند که منجر به تولید ناخالصی  $ZnO$  می‌شود. البته مقدار پیش ماده‌ی آبکافت نشده با افزایش دمای هیدروترمال کاهش یافته و میزان ناخالصی  $ZnO$  در دمای بالاتر کمتر می‌شود. بررسی میکروگراف‌های SEM نمونه‌ها، نیز اثر دمای آبکافت را تایید می‌کند. همچنین این پژوهش نشان داد بکارگیری روش سل ژل - هیدروترمال در تهیه اسپینل  $ZnAl_2O_4$  سبب کاهش دمای تکلیس تا ۷۰۰°C می‌گردد در حالی که با روش‌های دیگرمانند حالت جامد در دماهای بالاتری اسپینل بدست می‌آید [۶۴-۶۵]. تکلیس در دمای بالا سبب کلوخه شدن ذرات اسپینل و گاهی هم وارونگی در ساختار اسپینل می‌شود. از برتری‌های دیگر این روش، تهیه فاز خالص اسپینل می‌باشد که با روش‌های دیگر به سبب رعایت نشدن استوکیومتری دقیق پیش ماده‌ها و یا کامل نشدن واکنش حالت جامد امکان‌پذیر نمی‌باشد. این پژوهش نشان داد که فرآیند سل ژل - هیدروترمال شیوه‌ی نوین و کارآمدی برای تهیه‌ی نانوذرات اکسید فلزی می‌باشد و این به سبب امکان

کنترل فرآیند آبکافت به شیوه‌ای ویژه می‌باشد چرا که آبکافت با نفوذ آهسته‌ی بخار آب به محلول آلکوکسید فلزی در فرآیند هیدروترمال انجام می‌گیرد [۶۶]. با این حال پژوهش و بررسی‌های بیشتری برای درک بهتر مکانیسم این پدیده نیاز است.

1. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell and A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, San Diego, 2001.
2. G. J. Carmalt, S. J. King, Coord, *Chem.Rev.*, 2006, 250, 682.
3. M. A. Aegerter, M. Jafellicci Jr, D. F. Souza, E. D. Zanotto, proceedings of the Winter, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1989, 40.
4. V. G. Kessler, *Chem. Commun.*, 2003, 11, 1213.
5. D. C. Bradley, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1317.
6. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2025.
7. R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 1643.
8. D. C. Bradley, *prog. Inorg. Chem.*, 1960, 2, 303.
8. D. C. Bradley, *Prog. Inorg. Chem.*, 1960, 2, 303.
10. L. G. Habert-Pfalzgrat, *New J. Chem.*, 1987, 11, 663.
11. Steele, C. G. Screttas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 2391.
12. L. G. Habert- Pfalzgrat, *New J. Chem.*, 1987, 11, 663.
13. E. D. Ion, B. Malic, I. Arcon, A. Kodre, M. Kosec, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, 45, 213-218.
14. A. L. Fernandez- Osorimo, A. Vasquez- Olmos, E. Mata- Zamora, J. M. saniger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2007, 42, 145.
15. A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Mjid, M. Darroudi, *Optoelectron. Adv. Mater.*, 2010, 12, 1714.
16. K. L. Furdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 1817.
17. M. Shibasaki, H. Sasai, T. Aria, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 1236.
18. C. H. Brubaker Jr, M. Wicholas, *Inorg. Chem.*, 1965, 27, 59.
19. R. C. Mehrotra, A. Singh, *prog. Inorg. Chem.*, 1997, 46, 239.
20. M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, *Polyhedron*, 1998, 12, 1034.
21. H. Dslich, Aria, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, 10, 363.
22. K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publication, U.S.A, 2001.
23. M. Yoshimura, K. Byrappa, *J. Mater. Sci.*, 2007, 14.

24. M. Yoshimura, K. Byrappa, *J. Mater. Sci.*, 2008, 43, 2085.
25. Y. Wang, G. Xu, L. Yang, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han, *Ceram. Int.*, 2008, 63, 239.
26. S. Somiya, R. Roy, *Bull. Mater. Sci.*, 2000, 23, 453.
27. Z. Chen, E. Shi, *Mater. Lett.*, 2002, 56, 601.
28. W. Young, W. Hartung, F. Crossley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 100.
29. N. Ya. Turva, V. A. Kozunov, *Inorg. Nucl. Chem.*, 1987, 41, 11.
30. G. N. Maslennikova, *Glass. Ceram.*, 2001, 58, 23.
31. N. I. Radishevskaya, N. G. Kasatskii, A. Yu. Chapskaya, O. K. Lepakova, V. D. Kitler, Yu. S. Naiborodenko, V. V. Vereshchagin, *Glass. Ceram.*, 2006, 63, 20.
32. J. P. Fortin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 2628.
33. I. Miron, C. Enache, I. Grozescu, *Nanomater. Biostruct.*, 2012, 7, 967.
34. S. Farhadi, S. Panahandehjoo, *Appl. Catal., A: Gen.*, 2010, 382, 293.
35. L. Schreyeek, A. Wlosik, H. Fuzellier, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 486.
36. N. Kapoor, J. Klabunde, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 414.
37. L. Gamaa, M.A. Ribeiro, B. S. Barros, R. H.A. Kiminami, I. T. Weber, A. C. F. M. Costa, *J. Alloys Compd.*, 2009, 483, 453.
38. M. Osgan and P. Teyssie, *J. Polym. Lett. Ed.*, 1967, 5, 792.
39. R. J. Bratton, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1969, 48, 759.
40. S. Menon, B. Dhabekar, E. A. Raja, S. P. More, T. K. Gundu Rao, R. K. Kher, *Luminescence*, 2008, 128, 1673.
41. M. Zawadzki, *Solid State Sci.*, 2006, 8, 14.
42. X. Duan, D. Yuan, X. Wang, H. Xu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2005, 35, 221.
43. Z. Zhu, X. Li, Q. Zhao, S. Liu, X. Hu, G. Chen, *Mater. Lett.*, 2011, 65, 194.
44. R. Chandramohan, V. Dhanasekaran, R. Arumugam, K. Sundaram, J. Thirumalaie, T. Mahalingam, *Nanomater. Biostruct.*, 2012, 7, 1315.
45. D. Zhang, C. Wang, Y. Liu, Q. Shi, W. Wangb, Y. Zhai, *Luminescence*, 2012, 132, 1529.
46. X. Ying Chen, C. Ma, *Opt. Mater.*, 2010, 32, 415.
47. M. Kumar, T. K. Seshagiri, M. Mohapatra, V. Natarajan, S. V. Godbole, *Luminescence*, 2012, 132, 2810.
48. G. Busca, V. Lorezelli, V. Bolis, *Mater. Chem. Phys.*, 1992, 31, 221.
49. Shioyama, T. K, *US Patent.*, 1981, 4, 260.

50. X. Wei, D. Chen, *Mater. Lett.*, 2006, 60, 823.
51. A. Ballarini, S. Bocanegra, A. Castro, S. de Miguel, O. Scelza, *Catal. Lett.*, 2009, 302, 129.
52. S. kurajica, E. takalcec, J. sipusic, G. matijacic, I. brnardic, I. Simcic, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, 46,152.
53. N. J. van der Laag, M. D. Snel, P. C. M. M. Magusin, G. de With, *Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, 2417.
54. G. Fan, J. Wang, F. Li, *Catal. Commun.*, 2011, 15, 113.
55. M. M. Amini, M. Mirzaee, N. Sepanj, *Mater. Res. Bull.*, 2007, 42, 563.
56. M. Mirzaee, *Ph. D. Thesis*, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 2007.
57. M. Ranjbar, M. Salavati-Niasari, S. M. Hosseinpour-Mashkani, *Inorg. Organomet. Polym.*, 2012, 22, 1093.
58. A. Gammard, O. Babaot, B. Jousseaucne, MC. Rascle, TToupance, G. Campet, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 3419.
59. W. Staszak, M. Zawadzki, J. J. Okal, *J. Alloys Compd.*, 2010, 492, 500.
60. D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 1929.
61. A. A. Da Silva, A. de Souza Goncalves, M. R. Davolos, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, 49, 101.
62. F. Davar, M. Salavati-Niasari, *J. Alloys Compd.*, 2011, 509, 2487.
63. V. Ciupina, I. Carazeanua, G. Prodan, *Optoelectron. Adv. Mater.*, 2004, 6, 1317.
64. L. Gama, M. A. Ribeiro, B. S. Barros, R. H.A. Kiminami, I. T. Weber, A. C. F. M. Costa, *J. Alloys Compd.*, 2009, 483, 453.
65. S. Mathur, M. Veithy, M. Haas, H. Shen, V. Huch, *J. Am. Cramic. Soc.*, 2001, 84, 1921.
66. M. M. Amini, M. Mirzaee, *Ceram. Int.*, 2009, 35, 2367.



## Preparation and Characterization of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano-Particle by Hydrothermal-Assisted Sol-gel Processing

### **Abstract**

Zinc aluminate (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) is a ceramic with spinel structure which has high thermal stability, high mechanical resistance, excellent optical properties, but low surface acidity and low surface area. It has been used as catalyst for dehydration of saturated alcohols to olefins, preparation of poly-methylbenzenes, double bond isomerization process of alkenes, synthesis of methanol and other alcohol, synthesis of styrene from acetophenone. Precipitation, solid-state reaction, hydrothermal process, sol-gel and combustion have been developed and successfully used for the preparation of pure spinel powders. Among these processes, sol-gel process has been widely used because its first step is in solution which allowed molecular mixing of precursors. On the other hand, hydrothermal process has been used for preparation of metal oxides at lower temperatures in comparison with solid state and other preparation methods. In this research we have combined these two powerful processes and used hydrothermal-assisted sol-gel process for the preparation of zinc aluminate nano-particles. Aluminum iso-propoxide as aluminum precursor and zinc acetylacetonate and zinc chloride as zinc precursors mixed in stoichiometric ratio with appropriate concentration in desired solvents. The mixtures were then hydrolyzed in a stainless steel reactor at different temperatures. The produced gels dried at 100°C overnight and calcined at 700°C for 3 hours. Produced powders were characterized by IR, PXRD, SEM and TG/DSC. It was concluded that ZnCl<sub>2</sub> as zinc precursor, polar protic solvents such as alcohols and hydrothermal process at 50°C were more appropriate for the preparation of pure single phase zinc aluminate with particle size of 10-25 nm.

Key words: Gahnite, Zinc Aluminate, Sol-gel, Hydrothermal, Nano-particle.



**Shahrood University Of Technology**  
**Faculty of Chemistry**

**Preparation and Characterization of  $ZnAl_2O_4$  Nano-Particle**  
**by Hydrothermal-Assisted Sol-gel Processing**

**Somayeh Mazaheri**

Supervisor:

**Dr. Mahdi Mirzaee**

Advisor:

**Dr. Bahram Bahramian**

**February 2013**