





دانشکده : شیمی

بررسی اثر دما، غلظت، حلال و نوع پیش ماده در تهیه نانو اسپینل
آلومینات روی به روش سل ژل - هیدروترمال

مهدی آبرودی

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۳

تعهد نامه

اینجانب مهدی آبرودی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی اثر دما، غلظت، حلال و نوع پیش ماده در تهیه نانو اسپینل 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.

ماحصل آموخته ایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است
به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم
به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم
که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شتم قطره ای از دریای بی کران مهربانیان را سپاس توانم بگویم .
امروز، هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما
امروز دست آوردی کران سگ تر از این ارزان نداشتیم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم نسیم کوزه غبار
محسنتان را بر داید .

تقدیم به خواهرانم:

که وجودشان شادی، بخش و صفایشان مایه آرامش من است.
تقدیم به پسر خاله عزیزم که وجودش در نزدیکی خداست
با تقدیر و سپاس شایسته از استاد راهنمایی، همچون برادرم جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که با لطف و صبر بسیار، همواره راه
گشایی من در اتمام پایان نامه بوده است و در طول این دو سال، همواره با محبت و راهنمایی های ارزنده مرا مورد لطف خود
قرار می دادند. با سپاس بی دریغ خدمت تمامی دوستان کران مایه ام که مرا صمیمانه و مشتاقانه یاری داده اند.
بوسه بر دستان پرمهرتان

مقالات و اختراعات مستخرج از پایان نامه

(۱) ثبت اختراع پایان نامه با عنوان

Preparation of zinc aluminate (gahnite) nano-particles by hydrothermal assisted sol-gel process

(۲) پانزدهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه حکیم سبزواری، ۱۲ و ۱۳ شهریور ۱۳۹۲

Effect of Solvent and Precursors on Preparation of Gahnite

چکیده

روی آلومینات (Gahnite) به عنوان یک بستر کاتالیزوری با خواص مطلوب مانند ثبات حرارتی بالا ، مقاومت مکانیکی بالا ، دمای پایین ، انتشار و انعطاف پذیری بهتر و اسیدیته سطح کم شناخته شده است. با توجه به این خصوصیات از آلومینات روی در درجه حرارت بالا ، کاتالیزور ، پشتیبانی کاتالیست ، و پوشش های نوری مورد استفاده قرار گرفته است. به طور کلی ، روش های آماده سازی متعددی برای ساخت گاهنیت وجود دارد که می توان به واکنش های حالت جامد، هم رسوبی، سل-ژل، هیدروترمال، یا استفاده از پیش ماده های نمکی نام برد. روش های هیدروترمال، سل ژل و احتراق به طور موفقیت آمیزی در تهیه پودرهای اسپینل خالص به کار می روند. از میان این روش ها فرآیند سل-ژل به سبب گذر از یک مرحله محلول که اختلاط مولکولی پیش ماده ها را امکان پذیر می نماید، به طور وسیعی گسترش یافته است. از طرفی فرآیند هیدروترمال برای تهیه اکسید های فلزی در دمای پایین تر در مقایسه با دیگر روش های تهیه به کار می رود. در این پژوهش، این دو فرآیند قدرتمند تلفیق شده و فرآیند سل-ژل-هیدروترمال برای تهیه نانوذرات روی آلومینات به کار برده شد. آلومینیوم سکند بوتوکساید در جایگاه پیش ماده آلومینیوم و روی استات، روی نترات 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. ژل های 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 تکنیک های FT-IR, XRD, SEM, BET, DTA/TGA بررسی شدند. بر این اساس $Zn(acac)_2$ در جایگاه پیش ماده، حلال ۲-بوتانول و دمای هیدروترمال ۵۰ درجه سانتیگراد برای تهیه ی نانو ریز گونه های خالص روی آلومینات تکفاز با اندازه ذرات ۲۷ - ۹ نانومتر پارامترهای برگزیده بودند.

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

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول : دیباچه

۱-۱- آکو کسیدهای فلزی.....	۲
۱-۲- ویژگی های آکو کسیدهای فلزی.....	۲
۱-۳- روشهای تهیه ی آکو کسیدها.....	۳
۱-۴- کاربردهای آکو کسید فلزی.....	۴
۱-۵- آبکافت آکو کسیدهای فلزی.....	۴
۱-۶- روش سل-ژل.....	۵
۱-۷- فرآیند هیدروترمال.....	۷
۱-۸- تعیین اندازه ذرات با پراش پرتو ایکس.....	۱۰
۱-۸-۱- تعیین ثابت شبکه با پراش پرتو ایکس.....	۱۱
۱-۹- اکسیدهای فلزی مختلط.....	۱۲
۱-۹-۱- ساختار اسپینل های AB_2O_4	۱۳
۱-۹-۱-۱- اسپینل نرمال.....	۱۴
۱-۹-۱-۲- اسپینل معکوس.....	۱۵
۱-۹-۲- خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل ها.....	۱۶
۱-۹-۳- کاربرد اسپینلها.....	۱۶
۱-۹-۴- روشهای تهیه اسپینل ها.....	۱۶
۱-۹-۵- $ZnAl_2O_4$ (گاهنیت).....	۱۸
۱-۹-۵-۱- کاربردهای روی آلومینات.....	۲۰
۱-۱۰- مروری بر کارهای گذشته.....	۲۱

فصل دوم : تجربی

۱-۲- دستگاه ها.....	۲۶
۱-۱-۲- دستگاه طیفسنج تبدیل فوریه فروسرخ.....	۲۶
۱-۲-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس.....	۲۶

۲۶.....	۳-۱-۲ - دستگاه تجزیه حرارتی.....
۲۷.....	۴-۱-۲ - دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۲۷.....	۵-۱-۲ - کوره الکتریکی الکتریکی °C ۱۲۰۰.....
۲۷.....	۶-۱-۲ - دستگاه BET.....
۲۷.....	۲-۲ - مواد اولیه.....
۲۷.....	۳-۲ - خشک کردن تولوئن.....
۲۸.....	۴-۲ - تهیه اسپینل روی آلومینات.....
۳۱.....	۴-۲-۱ - تهیه پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و $Zn(acac)_2$ در تولوئن.....
۳۱.....	۴-۲-۲ - تهیه پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و $Zn(acac)_2$ در تولوئن/۲- بوتانول.....
۳۲.....	۴-۲-۳ - تهیه پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و $Zn(acac)_2$ در ۲- بوتانول.....
۳۲.....	۴-۲-۴ - تهیه پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و $ZnCl_2$ در تولوئن/۲- بوتانول.....
۳۲.....	۴-۲-۵ - تهیه پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و $ZnCl_2$ در ۲- بوتانول.....
۳۳.....	۴-۲-۶ - تهیه پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و $ZnCl_2$ در تولوئن/۲- بوتانول.....
۳۳.....	۴-۲-۷ - تهیه پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در تولوئن/۲- بوتانول.....
۳۴.....	۴-۲-۸ - تهیه پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در ۲- بوتانول.....
۳۴.....	۴-۲-۹ - آبکافت $ZnAl_2(O^sBu)_6(X)_2$ به شیوه ی هیدروترمال.....
۳۴.....	۴-۲-۹ - خشک کردن و تکلیس ژل های بدست آمده از آبکافت.....
	۴-۲-۱۰ - خشک کردن و تکلیس ژل های بدست آمده از آبکافت پیش ماده روی آلومینات با $Al(O^sBu)_3$ و
۳۵.....	$Zn(acac)_2$ در ۲- بوتانول در دماهای مختلف.....

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۳۸.....	۳-۱ بررسی نتایج آبکافت ترکیب $ZnAl_2(O^sBu)_6(X)_2$ به روش هیدروترمال.....
۳۸.....	۳-۱-۱ - طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ FTIR.....
	۳-۱-۲ - تجزیه حرارتی TG/DTA نمونه $SP9$ $(Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2)$ در ۲-بوتانول در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد.....
۴۲.....	۳-۲-۲ - تجزیه حرارتی TG/DTA نمونه $SP12$ $(Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2)$ در ۲-بوتانول در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد.....
۴۴.....	۳-۱-۳ - پراش پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD.....
	۳-۱-۳-۱ - اثر دمای هیدروترمال بر نمونه های حاصل از آبکافت هیدروترمال $Zn(acac)_2 + Al(O^sBu)_3$ در حلال های مختلف پس از تکلیس.....

۳-۱-۲- اثر دمای هیدروترمال بر نمونه های حاصل از آبکافت هیدروترمال $ZnCl_2 + Al(O^sBu)_3$ و $ZnCl_2.H_2O + Al(O^sBu)_3$ آبدار در حلال های مختلف پس از تکلیس.....	۵۰
۳-۱-۳- اثر دمای هیدروترمال بر نمونه های حاصل از آبکافت هیدروترمال $Zn(NO_3)_2 + Al(O^sBu)_3$ در حلال های مختلف پس از تکلیس.....	۵۴
۳-۱-۴- اثر حلال.....	۵۷
۳-۱-۵- اثر پیش ماده.....	۵۹
۳-۱-۶- اثر دمای تکلیس.....	۶۵
۳-۱-۷- اثر دمای هیدروترمال بر نمونه های حاصل از آبکافت هیدروترمال $Zn(acac)_2 + Al(O^sBu)_3$ در ۲- بوتانول.....	۶۸
۳-۱-۳- ابعاد بلورکها.....	۷۰
۳-۱-۴- بررسی و اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET.....	۷۲
۳-۱-۴- بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM.....	۷۴
۳-۱-۴-۱- بررسی مورفولوژی نمونه های آبکافت هیدروترمال $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول.....	۷۴
۳-۱-۴-۲- بررسی مورفولوژی نمونه های آبکافت هیدروترمال در دمای $50^\circ C$	۷۹
۳-۱-۴-۳- بررسی مورفولوژی نمونه های آبکافت هیدروترمال $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲- بوتانول در دماهای $400-800^\circ C$	۸۳
۳-۲- نتیجه گیری.....	۹۳
۳-۳- آینده نگری.....	۹۵
منابع.....	۹۶

فهرست شکل ها

فصل اول

- شکل ۱-۱. کاربردهای روش هیدروترمال. ۹.....
- شکل ۲-۱. ارتباط علوم با روش هیدروترمال. ۱۰.....
- شکل ۳-۱. ساختار اسپینل AB_2O_4 . ۱۴.....
- شکل ۴-۱. ساختار اسپینل نرمال. ۱۵.....
- شکل ۵-۱. ساختار بلوری $ZnAl_2O_4$. ۱۹.....
- شکل ۶-۱. مراحل ساخت روی آلومینات [۵۰]. ۲۲.....
- شکل ۷-۱. مراحل ساخت روی آلومینات [۴۵]. ۲۳.....

فصل دوم

- شکل ۱-۲. تصویر راکتور به کار گرفته شده برای آبکافت به شیوه ی هیدروترمال. ۳۵.....
- شکل ۲-۲. بخش های فرآیند ساخت گاهنیت. ۳۶.....

فصل سوم

- شکل ۱-۳. طیف FT-IR نمونه (SP12)، آبکافت هیدروترمال $ZnAl_2(O^sBu)_6(acac)_2$ در ۲-بوتانول دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰. ۴۰.....
- شکل ۲-۳. طیف FT-IR نمونه ی (SP12)، آبکافت هیدروترمال $ZnAl_2(O^sBu)_6(acac)_2$ در ۲-بوتانول دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰ تکلیس شده در دمای $^{\circ}C$ ۷۰۰ به مدت ۳ ساعت. ۴۰.....
- شکل ۳-۳. طیف های FT-IR نمونه های (SP9-SP12)، آبکافت هیدروترمال $ZnAl_2(OsBu)_6(acac)_2$ در ۲-بوتانول به ترتیب در دماهای $^{\circ}C$ ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ تکلیس شده در دمای $^{\circ}C$ ۷۰۰ به مدت ۳ ساعت. ۴۱.....
- شکل ۴-۳. نمودار تجزیه حرارتی ژل حاصل از آبکافت نمونه ی SP9، $(Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2)$ در ۲-بوتانول در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد. ۴۲.....
- شکل ۵-۳. نمودار تجزیه حرارتی ژل حاصل از آبکافت نمونه ی SP12، $(Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2)$ در ۲-بوتانول در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد. ۴۳.....
- شکل ۶-۳. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Zn(acac)_2 + Al(O^sBu)_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در تولوئن (SP1 تا SP4) در دمای $^{\circ}C$ ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در $^{\circ}C$ ۷۰۰. ۴۷.....
- شکل ۷-۳. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Zn(acac)_2 + Al(O^sBu)_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط تولوئن و ۲-بوتانول (SP5 تا SP8) در دمای $^{\circ}C$ ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در $^{\circ}C$ ۷۰۰. ۴۸.....
- شکل ۸-۳. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Zn(acac)_2 + Al(O^sBu)_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای $^{\circ}C$ ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ پس از تکلیس در $^{\circ}C$ ۷۰۰. ۴۹.....

- شکل ۳-۹. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Zn(Cl)_2 + Al(O^sBu)_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط تولوئن و ۲-بوتانول (SP13 تا SP16) در دمای $50, 100, 150$ و 200 پس از تکلیس در $700^\circ C$ ۵۱
- شکل ۳-۱۰. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Zn(Cl)_2 + Al(O^sBu)_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP17 تا SP20) در دمای $50, 100, 150$ و 200 پس از تکلیس در $700^\circ C$ ۵۲
- شکل ۳-۱۱. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Zn(Cl)_2 + Al(O^sBu)_3$ آبدار با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط تولوئن و ۲-بوتانول (SP21 تا SP24) در دمای $50, 100, 150$ و 200 پس از تکلیس در $700^\circ C$ ۵۳
- شکل ۳-۱۲. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Zn(NO_3)_2 + Al(O^sBu)_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط تولوئن و ۲-بوتانول (SP24 تا SP28) در دمای $50, 100, 150$ و 200 پس از تکلیس در $700^\circ C$ ۵۵
- شکل ۳-۱۳. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Zn(NO_3)_2 + Al(O^sBu)_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP29 تا SP32) در دمای $50, 100, 150$ و 200 پس از تکلیس در $700^\circ C$ ۵۶
- شکل ۳-۱۴. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در تولوئن (SP1)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در ۲-بوتانول (SP9)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP5)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ در ۲-بوتانول (SP17)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP13)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(NO_3)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP24)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(NO_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP29)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ آبدار در تولوئن / ۲-بوتانول (SP21) در دمای $50^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای $700^\circ C$ ۶۱
- شکل ۳-۱۵. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در تولوئن (SP3)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در ۲-بوتانول (SP11)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP7)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ در ۲-بوتانول (SP19)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP15)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(NO_3)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP26)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(NO_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP30)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ آبدار در تولوئن / ۲-بوتانول (SP22) در دمای $100^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای $700^\circ C$ ۶۲
- شکل ۳-۱۶. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در تولوئن (SP3)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در ۲-بوتانول (SP11)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP7)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ در ۲-بوتانول (SP19)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP15)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(NO_3)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP26)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(NO_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP31)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ آبدار در تولوئن / ۲-بوتانول (SP23) در دمای $150^\circ C$ ، پس از تکلیس در دمای $700^\circ C$ ۶۳
- شکل ۳-۱۷. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در تولوئن (SP4)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در ۲-بوتانول (SP12)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP8)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ در ۲-بوتانول (SP20)، $Al(O^sBu)_3 + ZnCl_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP16)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(NO_3)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP27)، $Al(O^sBu)_3 + Zn(NO_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP27) ۶۴

SP32)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ آبدار در تولوئن/۲-بوتانول (SP24) در دمای 200°C ، پس از تکلیس در دمای C	۷۰۰.....
۶۴	
شکل ۳-۱۸. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ ۲-بوتانول (SP9) در	
دمای 400°C ، 500°C ، 600°C ، 700°C و 800°C	۶۶
شکل ۳-۱۹. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ ۲-بوتانول	
(SP12) در دمای 400°C ، 500°C ، 600°C ، 700°C و 800°C	۶۷
شکل ۳-۲۰. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-	
بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای 150°C ، 50°C و 200°C	۶۹
شکل ۳-۲۱. نمودار تغییر آهنگ اندازه متوسط ذرات (SP9 تا SP12) بر حسب دمای هیدروترمال.....	۷۱
شکل ۳-۲۲. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول	
(SP9) در دمای 50°C با بزرگنمایی های متفاوت.....	۷۵
شکل ۳-۲۳. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول	
(SP10) در دمای 100°C با بزرگنمایی های متفاوت.....	۷۶
شکل ۳-۲۴. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول	
(SP11) در دمای 150°C با بزرگنمایی های متفاوت.....	۷۷
شکل ۳-۲۵. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول ...	۷۸
(SP12) در دمای 200°C با بزرگنمایی های متفاوت.....	۷۸
شکل ۳-۲۶. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{Cl})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول	۸۰
(SP17) در دمای 50°C با بزرگنمایی های متفاوت.....	۸۰
شکل ۳-۲۷. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط ۲-	
بوتانول و تولوئن (SP5) در دمای 50°C	۸۱
شکل ۳-۲۸. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط ۲-	
بوتانول و تولوئن (SP21) در دمای 50°C	۸۲
شکل ۳-۲۹. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول ...	۸۴
(SP9) در دمای 50°C با بزرگنمایی های متفاوت، تکلیس در دمای 400°C	۸۴
شکل ۳-۳۰. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول ...	۸۵
(SP9) در دمای 50°C با بزرگنمایی های متفاوت، تکلیس در دمای 500°C	۸۵
شکل ۳-۳۱. میکروگراف SEM آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول	
(SP9) در دمای 50°C ، تکلیس در دمای 600°C	۸۶

شکل ۳-۳۲. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول ۸۷....	
(SP9) در دمای 50°C ، تکلیس در دمای 800°C	۸۷.....
شکل ۳-۳۳. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول ۸۸....	
(SP12) در دمای 200°C با بزرگنمایی های متفاوت، تکلیس در دمای 400°C	۸۸.....
شکل ۳-۳۴. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت 0/۲۵ مولار در ۲-بوتانول ۸۹....	
(SP12) در دمای 200°C با بزرگنمایی های متفاوت، تکلیس در دمای 500°C	۸۹.....
شکل ۳-۳۶. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول ۹۱....	
(SP12) در دمای 200°C ، تکلیس در دمای 800°C	۹۱.....

فهرست جدول ها

فصل دوم

جدول ۲-۱: ویژگی های فرآیند تهیه روی آلومینات.....	۲۹.....
---	---------

فصل سوم

جدول ۳-۱. مقایسه داده های XRD نمونه های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار ، در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دماهای 150°C ، 100°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C با نمونه ی استاندارد اسپینل ZnAl_2O_4	۴۵.....
جدول ۳-۳. اندازه متوسط ذرات بدست آمده از آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای 150°C ، 100°C و 200°C پس از تکلیس در دمای 700°C	۷۱.....
جدول ۳-۴. نتایج اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET نمونه ی $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) در دمای 50°C بعد از تکلیس در دمای 700°C و نمونه ی $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) در دمای 200°C پیش از تکلیس در دمای 700°C	۷۳.....
جدول ۳-۵. مقایسه مساحت سطح آلومینات روی بدست آمده از روی روشهای گوناگون.....	۹۲.....

فصل اول

دیاچہ

۱-۱- آلکوکسیدهای فلزی

شیمی آلکوکسیدهای فلزی در سال ۱۸۴۶ با شناخت آلکیل ارتوسیلیکات و ارتوبورات ها معرفی شد. این شاخه از شیمی با تهیه ی آلکوکسیدهای فلزات گروه اصلی از جمله Be, Mg, Ca, Al, Ge, Se, Te و تعداد زیادی از فلزات واسطه از جمله Ti, Zr, Hf, V در سال ۱۹۵۰ مورد توجه قرار گرفت. در این سال ها برادلی^۱ نقش مهمی در گسترش شیمی آلکوکسیدها ایفا کرد و کارهای او بیشتر عناصر جدول تناوبی از گروه III تا VIII و لانتانیدها و اکتنیدها را پوشش داد. فرمول کلی آلکوکسیدها به صورت $[M(OR)_x]_n$ بوده و مشتقاتی از الکل ها یا هیدروکسیدهای فلزی می باشند که هیدروژن الکلی با یک فلز (M)، یا هیدروژن گروه هیدروکسید با یک گروه آلکیل یا آریل (R) جایگزین شده است. آلکوکسیدهای فلزی نسبت به رطوبت حساس اند و به راحتی آبکافت می شوند [1].

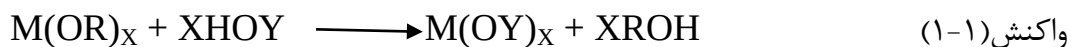
۱-۲- ویژگی های آلکوکسیدهای فلزی

ویژگی های فیزیکی آلکوکسیدهای فلزی به گروه های آلکیل یا آریل از جمله اندازه و نوع آن ها، و همچنین به فلز موجود در آلکوکسید از لحاظ شعاع یونی، ظرفیت، درجه کوئوردیناسیون و استوکیومتری فلز وابسته است [2].

در آلکوکسیدهای فلزی به سبب وجود اکسیژن با الکترون کشندگی زیاد و نیز فلزی که دارای اوربیتال های خالی با انرژی مناسب است، توانایی پذیرش حمله ی هسته دوست وجود دارد. از سوی دیگر الکترون های آزاد بر روی اکسیژن امکان حمله الکترون دوست را در آلکوکسیدها فراهم می کنند. اثر مشترک این دو پدیده، آلکوکسیدهای فلزی را به ترکیبات بسیار واکنش پذیر در میان ترکیبات فلزی –

¹ Bradley

آلی 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 بیرون رفتن گروه الکوکسی مطابق واکنش ۱-۱ ترکیب‌های جدیدی حاصل می‌شود.



۱-۳- روش‌های تهیه‌ی آلکوکسیدها

همان طور که گفته شد، آلکوکسیدهای فلزی نسبت به آب بسیار واکنش پذیر می‌باشند و باید هنگام کار یا تهیه آن‌ها، حلال‌ها، واکنشگرها و محیط پیرامون آن‌ها خشک باشند.

روش سنتز هر آلکوکسید فلزی یا شبه فلزی بستگی به الکترون‌کشندگی اتم مرکزی دارد. برای تهیه موفقیت‌آمیز آلکوکسیدهای فلزات با الکتروپوزیتیویته کم (مانند آلومینیوم و منیزیم) یک کاتالیزور (I₂ یا HgCl₂) مورد نیاز می‌باشد. روش‌های تهیه‌ی آلکوکسیدها در زیر فهرست شده است:

۱- روش الکتروشیمیایی

۲- روش جابجایی الکل (الکولیز)

۳- واکنش جابجایی استر (استری شدن)

۴- واکنش کلریدهای فلزی یا نیترات‌های دوتایی با الکل‌ها در حضور باز

۵- واکنش هالید فلزات با الکل‌ها

۶- واکنش دی‌آکیل آمید با الکل

۷- واکنش هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی با الکل‌ها

۸- واکنش بخارات اتم فلزی با الکل‌ها

۹- واکنش مستقیم فلزات با الکل‌ها

۱-۴- کاربردهای آلکوکسید فلزی

آلکوکسیدهای فلزی بسته به فعالیت شیمیایی، فشار بخار 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.

۱-۵- آبکافت آلکوکسیدهای فلزی

اولین و اساسی‌ترین مرحله تبدیل آلکوکسیدها به اکسیدهای فلزی، آبکافت می‌باشد که در آن آلکوکسیدهای فلزی با آب واکنش می‌دهند. 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 (سایر پیش ماده‌ها) می‌باشد [3]. در آلکوکسیدها چون اتم فلز دارای آمادگی حمله هسته دوست می‌باشد، خیلی سریع با هسته دوست وارد واکنش شده و فرآورده‌های آبکافت حاصل می‌گردد. این واکنش یک فرآیند ساده هسته دوست است که فرآورده‌های آن آلکوکسوهیدروکسو-فلز و الکل بوده و به ماهیت گروه آلیل یا آریل، ماهیت حلال، غلظت ترکیب‌ها، نسبت آب به آلکوکسیدهای فلزی و دما بستگی دارد. اما می‌توان با جایگزین کردن یک گروه الکوکسی واکنش‌پذیر، 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 می‌کنند به کار برد. واکنش‌پذیری بالای آلکوکسیدهای فلزی با آب، سبب سادگی آبکافت و اهمیت‌شان در تهیه مواد سرامیکی به روش سل - ژل شده است. اگر چه مبدأ 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 نظر می‌رسد به بررسی‌های ابلمن^۲ 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 تترا اتیل ارتوسیلیکات 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 شیشه‌ای بدست می‌دهد. $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 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 غیر آلی مانند TiO_2 ، SiO_2 و ZrO_2 تهیه شدند [4]. هدف روش سل - ژل انجام فرآیندهای شیمیایی در دمای پایین برای تهیه فرآورده‌های گوناگونی همچون قطعات پوشش داده‌شده، 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، نانو ذرات با توزیع یکسان و همگن، دی الکتریک‌ها، برق‌کاف‌های جامد، مواد فِرَو الکتریکی و پیزوالکتریک می‌باشد. همچنین فرایند سل - ژل کاربردهایی در صنایع الکترونیک، نوری، ساخت موتورها، صنایع شیمیایی و غذایی و انرژی هسته‌ای هم دارد [5-6].

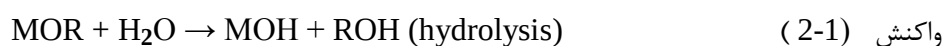
۱-۶- روش سل - ژل

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 ماده‌ای برای تهیه‌ی یک شبکه به هم پیوسته (ژل) از ذرات گسسته یا بسپارهای شبکه‌ای است، به کار گرفته می‌شود. پیش

² Ebelmen

ماده‌های به کار گرفته شده بیشتر آلکوکسید و کلرید فلزات هستند که در واکنش‌های گوناگون آبکافت و بسپارش مرحله‌ای شرکت می‌کنند. بوسیله‌ی فرایند سل - ژل می‌توان ساختار میکرو فرآورده‌ها را در محدوده‌ی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر که ساختاری در مرتبه مولکولی می‌باشد کنترل نمود. این مواد اغلب مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی یکنواختی دارند. (واکنش ۱-۲ و ۱-۳).



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

سل (Sol) محلولی دارای ذرات بسیار ریز در اندازه‌ی ۱-۱۰۰ nm است که به سبب کوچکی بیش از اندازه به شکل معلق در مایع باقی می‌مانند. اما ژل (Gel) یک شبکه جامد به هم پیوسته با اندازه‌های ریزتر از میکرون با طول زنجیره‌های بسپاری بزرگتر از میکرون است. در بیشتر سیستم‌های سل - ژل، تشکیل ژل با ایجاد پیوندهای کووالانسی همراه بوده و برگشت‌پذیر 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 بسپاری) دو گونه هستند. نخست ژل کلوئیدی که از به هم چسبیدن ذرات کلوئیدی به وسیله‌ی نیروهای ضعیف و اندروالسی با تبخیر حلال پیرامون ذرات کلوئیدی به وجود می‌آید و دیگری ژل بسپاری که محیط پیرامون ذرات کلوئیدی از مولکول‌هایی تشکیل شده است که آماده‌ی تشکیل یک زمینه

بَسپاری هستند. بدین ترتیب، با تغییر عوامل پیرامونی مثل تنظیم pH، دما و زمان و یا افزودن مواد شیمیایی می‌توان به پایداری این شبکه بَسپاری نزدیک‌تر شد. سپس با قرار دادن ژل تشکیل‌شده، در داخل آن، مزاحمت شبکه بَسپاری پیرامون آن حذف‌شده و فقط نانو ذرات را خواهیم داشت. در پایان با قرار دادن فرآورده‌ی به دست آمده در کوره می‌توان نانو ذرات آمورف را به نانو ذرات بلوری تبدیل نمود [7].

۱-۷- فرآیند هیدروترمال

هیدروترمال ریشه ژئوفیزیکی دارد. این عبارت برای اولین بار توسط زمین‌شناس انگلیسی به نام مورچیسون^۳ (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^۴ و بیراپا^۵ 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 یادکردند [8]. در سال ۱۸۳۹ یک شیمی‌دان آلمانی به نام رابرت بونزن^۶ 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 بودند. دیگر گزارش‌ها از رشد هیدروترمال بلورها توسط اشچافلت^۷ در سال ۱۸۴۵ و دی سنارمونت^۸ در سال ۱۸۵۱ ارائه شده بود. بعدها در ۱۹۰۵، جی

³ Murchison

⁴ Yoshimura

⁵ Byrappa

⁶ Robert Bunsen

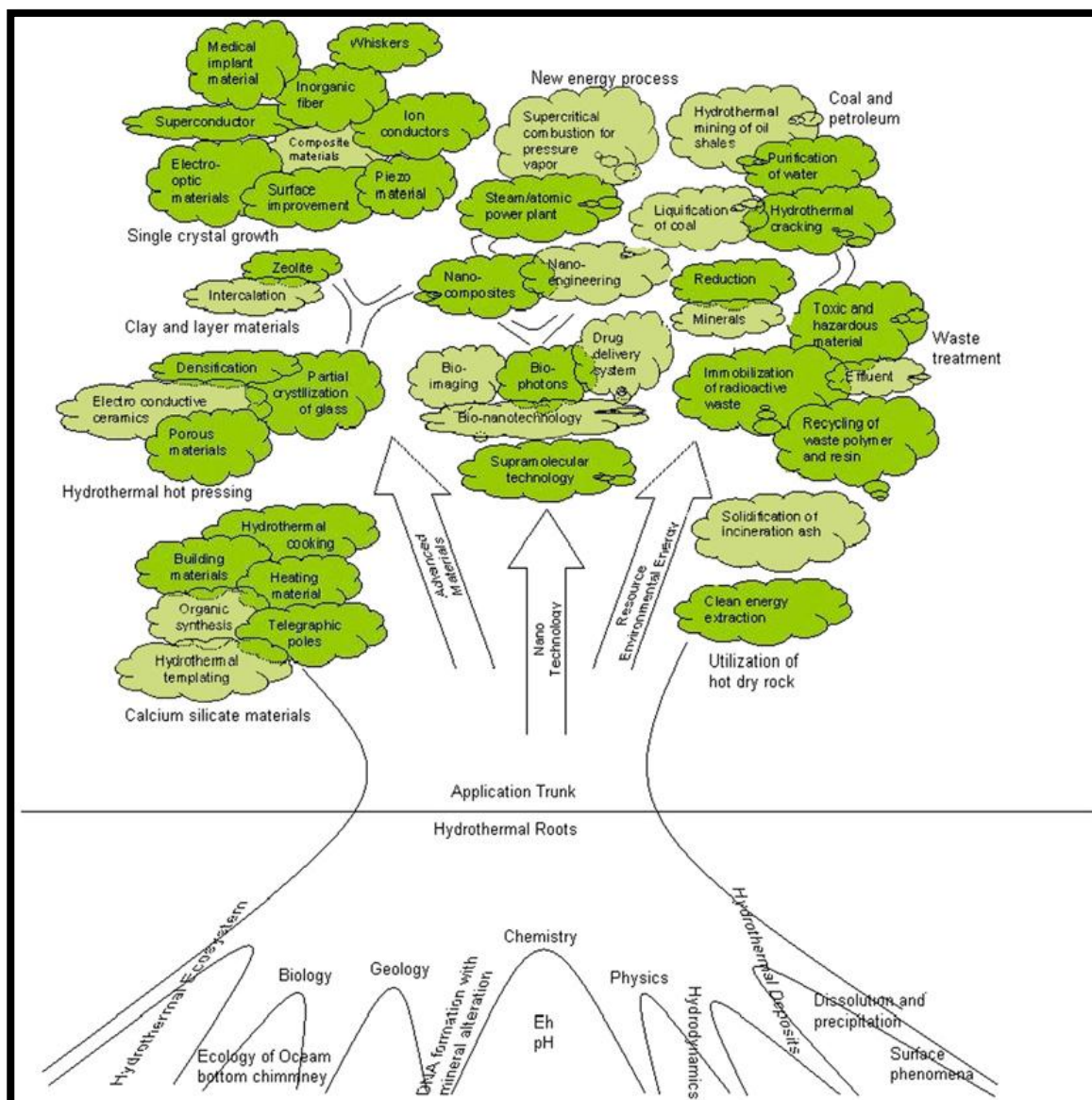
⁷ Schafhäult

⁸ de Sénarmont

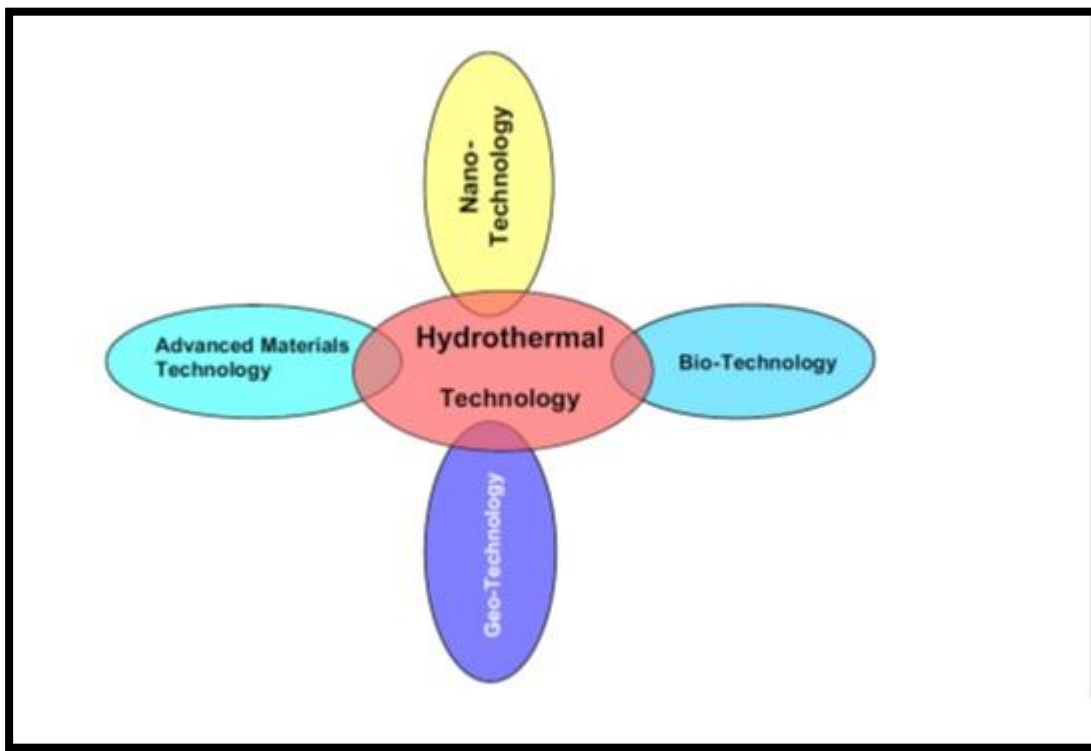
اسپزی⁹ گزارش‌های دیگری در مورد بلورهای میکروسکوپی منتشر کرد [9]. با وجود تمامی پیشرفت‌هایی که در اثر گسترش این شاخه از علم سنتز به وجود آمده است، هنوز تعریف مشخص و استاندارد برای این فرآیند وجود ندارد. کلمه هیدروترمال عمدتاً به هر نوع واکنش ناهمگن در حضور حلال آبی در دماهایی بالاتر از دمای بحرانی و در 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 نانو ذرات به کار گرفته می‌شود. 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، 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 محیط‌زیست 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 بلوری 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 میکرو ساختار و واکنش‌پذیری و قابلیت تراکم بالا روش ایده آلی است. روش هیدروترمال در تولید نانو پودرها ذراتی با به هم چسبندگی کم و یکنواختی بالا بدست می‌دهد [8-10].

⁹ G. Spezzi

بدین ترتیب روش هیدروترمال، یکی از با ارزشترین شیوه های ساخت نانو ذرات در سال های گذشته به شمار می آید [11-12].



شکل ۱-۱. کاربردهای روش هیدروترمال [11].



شکل ۱-۲. ارتباط علوم با روش هیدروترمال [11].

۱-۸- تعیین اندازه ذرات با پراش پرتو ایکس

در روش پراش سنجی، پهن شدن پیک یک ماده به کاهش اندازه ذرات آن وابسته بوده که به رابطه شرر معروف است. بنابراین می توان اندازه ذرات یک ماده را با این روش مشخص کرد. رابطه شرر به صورت زیر است:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

در این رابطه، t اندازه ذره، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه، λ طول موج پرتو ایکس و θ_B زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. در این رابطه B برحسب رادیان است و برای اندازه‌گیری آن باید یک ماده استاندارد را با ماده مورد نظر مخلوط و پیک‌های آن‌ها را با هم مقایسه کرد. در این حالت می‌توان از رابطه $B^2 = B_M^2 - B_S^2$ استفاده کرد که در آن B_M و B_S به ترتیب عرض پیک ماده و عرض پیک استاندارد در نصف شدت بیشینه هستند. در انتخاب ماده استاندارد باید دقت کرد که اندازه ذرات آن بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ آنگستروم باشد و دیگر آن که پیک اصلی آن به پیک اصلی نمونه مجهول، از نظر مقدار 2θ نزدیک باشد. استفاده از این روش برای تعیین اندازه ذره، وقتی امکان پذیر است که اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰۰ آنگستروم باشد. به عبارت دیگر، تغییر اندازه عرض پیک، به ازای تغییر اندازه ذره، برای ذرات بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ آنگستروم، در عمل به اندازه‌ای کوچک است که حساسیت لازم وجود ندارد. از آنجا که بسیاری از روش‌های دیگر تعیین اندازه ذرات پودر (مانند روش لیزر و روش ته‌نشینی) برای اندازه ذرات بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ آنگستروم به کار می‌روند، روش شرر می‌تواند برای اندازه‌گیری ذرات کوچک‌تر استفاده شود.

۱-۸-۱- تعیین ثابت شبکه با پراش پرتو ایکس

تعیین ثابت شبکه در علم مواد اهمیت زیاد دارد. به عنوان مثال، می‌توان با اندازه‌گیری آن درباره حلالیت یک ماده در ساختار بلورین ترکیب دیگر، قضاوت کرد. همچنین با اندازه‌گیری ثابت شبکه در دماهای گوناگون، می‌توان ضریب انبساط حرارتی ماده را تعیین نمود. از آنجا که در هر ساختار بلورین، فاصله بین صفحه‌های بلوری (d) و ثابت شبکه (a) روابط مشخصی وجود دارد، با اندازه‌گیری دقیق d ، مقدار a تعیین خواهد شد. شاید گمان شود که چون در کار پراش سنجی، مقدار d را می‌توان تعیین کرد، پس مقدار a هم قابل تعیین است. واقعیت این است که در کار روزانه شناسایی فازی و تعیین مقدارهای مربوط به d که از روی زاویه‌های 2θ مربوط به دست می‌آیند، این کار با دقت خیلی بالا که برای تعیین

ثابت شبکه مورد نظر است انجام نمی شود. بنابراین وقتی در کار پراش سنجی، هدف اندازه‌گیری مقدار a است، مشکل اصلی تعیین دقیق مقدار θ یا d است. طبق رابطه براگ تعیین دقیق مقدار d بیشتر از آن که وابسته به تعیین دقیق مقدار θ باشد به تعیین دقیق $\sin\theta$ وابسته است. خطای تعیین مقدار $\sin\theta$ در زاویه های بزرگ تر و به ویژه نزدیک به 90° درجه، بسیار کمتر از زاویه های کوچک است. پس اگر بتوان از زاویه های بزرگ (پیک های موجود در 2θ های بالا) استفاده کرد، دقت کار بیشتر خواهد شد. برای تعیین دقیق مقدار 2θ توسط دستگاه پراش سنج، باید سرعت چرخش نمونه بسیار کم (به عنوان مثال 0.1° درجه بر دقیقه) و سرعت حرکت کاغذ سیستم ثبت کننده، زیاد (به عنوان مثال 50 سانتی متر بر دقیقه) انتخاب شود تا پیک مورد نظر در گستره وسیعی از 2θ قرار بگیرد.

۹-۱- اکسیدهای فلزی مختلط

اکسیدهای مختلط به اکسیدهایی گفته می شود که در ساختار بلور آن ها دو یا تعداد بیشتری کاتیون مختلف شرکت دارند.

اکسیدهای فلزی که دارای ساختار یونی می باشند، از دیدگاه صنعتی و پژوهشی اهمیت ویژه ای دارند، از این رو بررسی ساختار بلوری آن ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فرمول شیمیایی آن ها را می توان مثل نمک هایی در نظر گرفت که از واکنش یک اکسید اسیدی و یک اکسید بازی به وجود آمده اند (خواه از یک نوع فلز واسطه، خواه از دو نوع متفاوت فلز واسطه و یا از یک فلز واسطه و یک فلز اصلی). این اکسیدها را بر اساس ساختار بلوری، دسته بندی می کنند که سه دسته از آن ها بیشتر به صورت ترکیب های طبیعی یافت می شوند.

الف) پرووسکیت: در اکسیدهای مختلط MTiO_3 ($M^{+2} = \text{Ca, Sr, Br}$)، که اندازه M^{+2} به مراتب بزرگ تر از Ti^{+4} است، ترکیب در شبکه ی پرووسکیت متبلور می شود. پرووسکیت نام کانی شناسی،

تیتانات کلسیم می‌باشد $[(CaTiO_3) TiO_2, CaO]$. ترکیباتی از جمله $BaTiO_3$ ، $LaAlO_3$ و $NaWO_3$ همگی جزء این دسته به حساب می‌آیند.

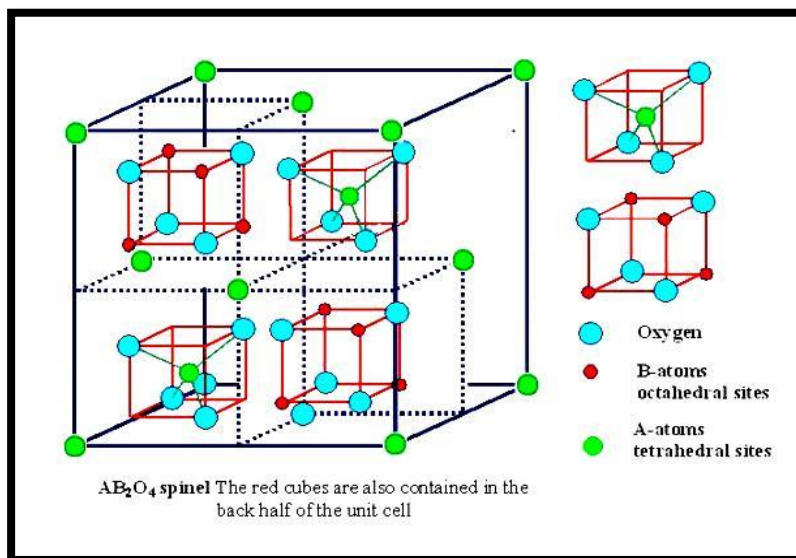
ب) ایلمینیت : این ساختار مربوط به سنگ معدن ایلمینیت (یکی از مهم‌ترین سنگ معدن‌های تیتانیوم) است. ایلمینیت، نام کانی‌شناسی تیتانات آهن (II) می‌باشد $[TiO_2, FeO]$. $(FeTiO_3)$ ترکیباتی از جمله $NaSbO_3$, $MgTiO_3$, $CoTiO_3$ هم جزء این گروه به حساب می‌آیند.

ج) اسپینل:

اسپینل‌ها دارای فرمول عمومی $ABCO_4$ هستند که برای خنثی شدن شبکه، لازم است مجموع بار کاتیون A, B, C برابر $+8$ باشد. اسپینل‌های AB_2O_4 گروه مهمی از اسپینل‌ها هستند که در شبکه بلوری مکعبی متبلور می‌شود و در آن A و B کاتیون‌های فلزی مختلف هستند. A و B می‌توانند فلزات یکسان با بارهای متفاوت باشند مثل $Fe_3O_4 (Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-})$ که در آن $A = B = C$ است. ترکیباتی مانند $BaAl_2O_4$ و $CoAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ همگی جزء این دسته به حساب می‌آیند [13-14].

۱-۹-۱- ساختار اسپینل‌های AB_2O_4

در این اسپینل‌ها لازم است که A دارای بار $+2$ و B ، $+3$ باشد و یا A دارای $+4$ و B ، $+2$ باشد. در اسپینل‌ها یون‌های O^{2-} یک شبکه‌ی CCP را تشکیل می‌دهند. در سیستم CCP ، به ازای هر مولکول AB_2O_4 هشت حفره‌ی چهار وجهی و چهار حفره‌ی هشت وجهی وجود دارد. با در نظر گرفتن روش پر شدن حفره‌های چهار وجهی و هشت وجهی به وسیله‌ی کاتیون‌ها، دو نوع اسپینل به دست می‌آید.



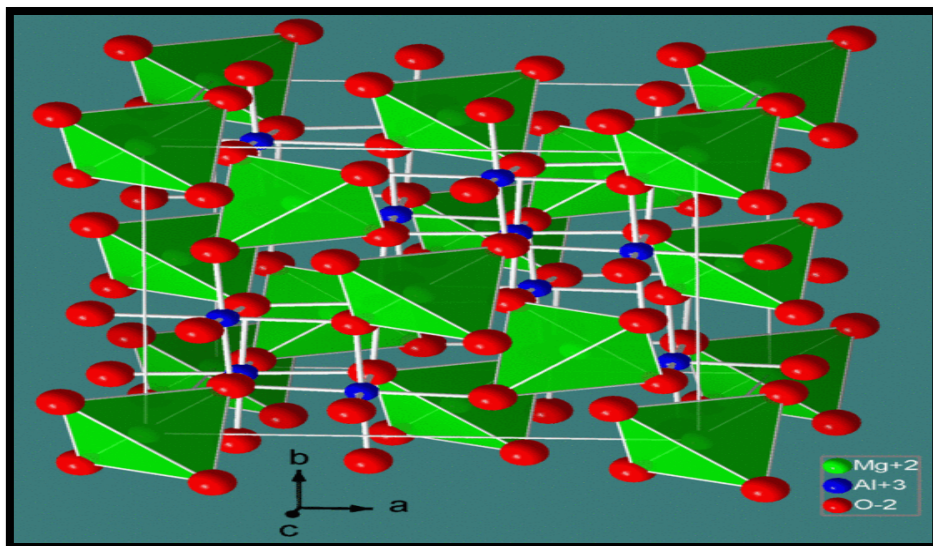
شکل ۱-۳. ساختار اسپینل AB_2O_4 [15].

۱-۹-۱- اسپینل نرمال

در اسپینل نرمال کاتیون دو ظرفیتی یک هشتم مکان‌های چهار وجهی و کاتیون سه ظرفیتی، نیمی از حفره‌های هشت‌وجهی را پر کرده‌اند. فرمول کلی اسپینل نرمال به صورت $[A]^{tet}_{11}[B_2]^{oct}_{11}O_4$ نمایش داده می‌شود (شکل ۱-۶). از آنجایی که در این ساختار یون A^{+2} دارای عدد کوئوردیناسون چهار و یون B^{+3} دارای عدد کوئوردیناسون شش است، این پایدارترین آرایش برای اسپینل در نظر گرفته می‌شود. این ساختار در $MgAl_2O_4$ ، $ZnAl_2O_4$ ، $CdFe_2O_4$ ، $FeAl_2O_4$ ، $CoAl_2O_4$ ، $NiAl_2O_4$ و $MnAl_2O_4$ مشاهده می‌شود [15].

¹⁰ tetrahedral

¹¹ octahedral



شکل ۱-۴. ساختار اسپینل نرمال [15].

۱-۹-۲- اسپینل معکوس

در اسپینل معکوس تمام یون‌های A^{2+} و نیمی از یون‌های B^{3+} حفره‌های هشت‌وجهی و باقی‌مانده از یون‌های B^{3+} حفره‌های چهار وجهی را اشغال می‌کنند. این آرایش در شرایطی تشکیل می‌شود که یون‌های A^{2+} نسبت به یون‌های B^{3+} تمایل بیشتری برای آرایش هشت‌وجهی داشته باشند. فرمول کلی اسپینل معکوس به صورت $[B]_{tet}[A,B]_{oct}O_4$ نمایش داده می‌شود. این ساختار متداول‌تر بوده و در Fe_3O_4 و بسیاری فریت‌های دیگر که خواص مغناطیسی آن‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است، همچون $Fe[Co^{+2}Fe^{+3}]O_4$ و $Fe^{+3}[Fe^{+2}Fe^{+3}]O_4$ ، $Fe[NiFe]O_4$ ، $Zn[TiZn]O_4$ مشاهده می‌شود.

البته ساختارهای میان این دو حد هم وجود دارد که توزیع کاتیون‌ها در حفرات اتفاقی است و برای مشخص کردن آن‌ها از پارامتر γ استفاده می‌شود که تعداد کاتیون A در حفرات هشت‌وجهی را نشان می‌دهد. فرمول کلی این ترکیبات به صورت $[B_yA_x]_{tet}[A_{1-x}B_{2-y}]_{oct}O_4$ است که در آن $0 \leq \gamma \leq 1$ می‌باشد [15].

۱-۹-۲- خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل‌ها

عوامل گوناگونی در بررسی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی اسپینل‌ها نقش دارند، از جمله ماهیت A و B و چگونگی قرارگیری یا پخش این کاتیون‌ها در حفره‌های چهار وجهی و هشت‌وجهی ساختار بلوری، مورفولوژی و اندازه ذرات. بنابراین انتخاب یک روش تهیه مناسب بسیار حائز اهمیت می‌باشد چرا که 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 تهیه‌شده از اسپینل را تغییر داد و به ویژه گی‌های مورد نظر دست یافت.

۱-۹-۳- کاربرد اسپینل‌ها

اسپینل‌ها در صنعت به عنوان رنگدانه، کاتالیزور، مواد نسوز، مواد مغناطیسی، نیم رسانا، پوشش‌های نوری، حس گر و سرامیک‌های الکترونیکی به کار می‌روند [16]. همچنین اسپینل‌ها به سبب اینکه موادی پایدار با مقاومت بالا در مقابل اسیدها هستند و چون نقطه ذوب بالایی دارند به عنوان بستر کاتالیزور به کاربرده می‌شوند [17].

اسپینل یون‌های فلزات واسطه آلومینیوم (MA_2O_4) که در آن $M = Mn, Zn, Ni, Fe, Co$ می‌باشد، کاتالیزگرهای واکنش‌های فیشر- ترپش می‌باشند [18]. افزون بر آن، کاتالیزگرهای مناسبی نیز در عملیات شیمیایی ناهمگن مانند سوختن کاتالیتیکی هیدروکربن‌ها و اکسایش و کاهش گزینشی مولکول‌های آلی گوناگون می‌باشند [19-20].

۱-۹-۴- روش‌های تهیه اسپینل‌ها

قدیمی ترین شیوه برای تهیه اکسیدهای فلزی مرکب، حالت جامد است. در این روش برای تهیه اسپینل از پودرهای اکسیدهای فلزی کمک گرفته می‌شود.

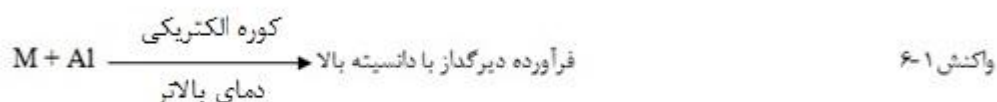


از سختی‌های این روش می‌توان کنترل استوکیومتری درست فرآورده نهایی و نیاز به دمای بالا را نام برد که خود سبب کلوخه شدن و مورفولوژی نا یکنواخت در فرآورده می‌شود.

شیوه دیگر، روش هم رسوبی است که در آن هیدروکسیدها، نیترات‌ها و یا آلکوکسیدهای فلزات برای تهیه‌ی 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 [21-22] (واکنش ۱-۵).



در روش سوم، فلزات به کار گرفته شده طبق واکنش 1-6، 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.

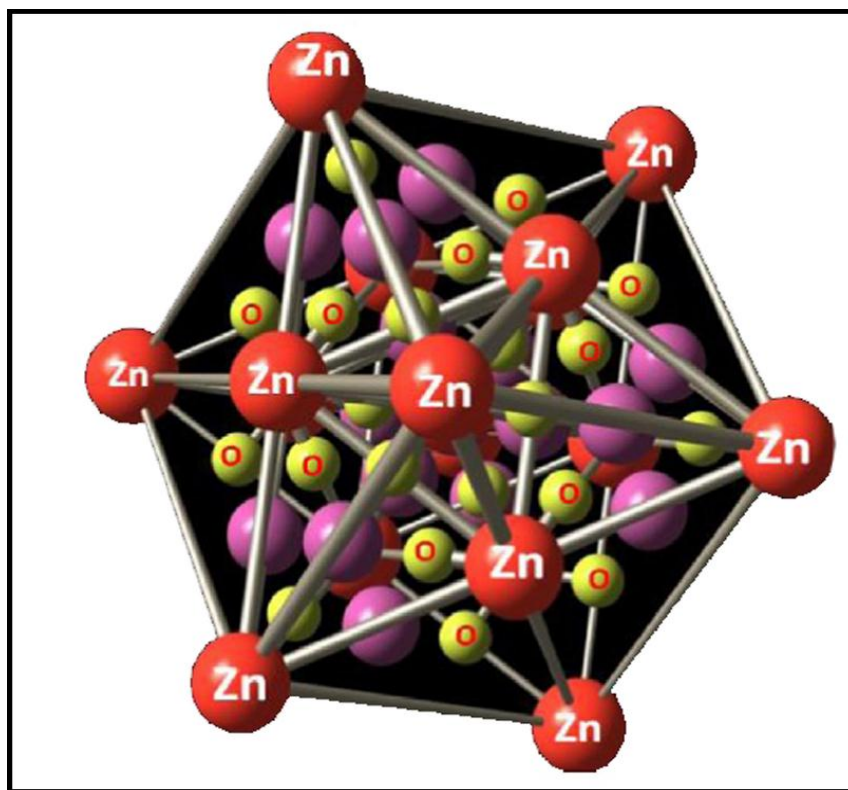


روش هیدروترمال که برای تهیه اکسیدهای فلزی در دمای پایین‌تر از روش‌های معمول به کار گرفته می‌شود و در بخش ۱-۶ به طور کامل توضیح داده شد نیز برای تهیه اسپینل مناسب است. شیوه پایانی روش سل - ژل است که به طور گسترده‌ای به کار گرفته می‌شود. برتری روش سل - ژل بر روش‌های دیگر به کارگیری پیش ماده‌های مایع و گذر از یک مرحله محلول است. بدین ترتیب خالص‌سازی پیش ماده ساده‌تر شده و اختلاط فلزات در حد مولکولی امکان‌پذیر 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.

۱-۹-۵ ZnAl_2O_4 (گاهنیت)

در طول دهه‌ی گذشته، محققان توجه زیادی به تولید نانو ذره‌های با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ nm کرده‌اند این‌گونه از نانو ذره‌ها با چنین ابعادی کاربردهای گسترده‌ای در صنایع الکترونیک، نوری و مغناطیسی دارند [23].

از این میان، نانو مواد معدنی با مساحت سطح بالا دارای کاربردهای زیادی از جمله تهیه کاتالیزورهای ناهمگن، تهیه ی سرامیک ها و همچنین جاذب ها و حس گر ها دارند [24]. اسپینل ها در میان نانومواد معدنی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و این به سبب کاربرد آنها در تهیه ی مواد مغناطیسی، رنگدانه‌ها، کاتالیزورها و مواد نسوز می باشند [25].



شکل 1-5 ساختار بلوری ZnAl_2O_4 [23].

اما در میان اسپینل ها، روی آلومینات با ویژگی هایی همچون، مقاومت مکانیکی بالا، پایداری حرارتی فوق العاده، توانایی پخت در دماهای پایین، اسیدیته ی سطحی پایین و همچنین وجود نشر اهمیت دارد [26]. روی آلومینات یا گاهنیت با فرمول شیمیایی ZnAl_2O_4 نخستین بار شیمیدان و کانی شناس سوئدی گاهن^{۱۲} شناسایی کرده است. این کانی به سختی در H_2SO_4 حل می شود و دارای ZnO ۴۴٫۳۹٪ و Al_2O_3 ۵۵٫۶۶٪ می باشد ZnAl_2O_4 ساختار مکعبی فشرده با گروه فضایی $\text{Fd}3\text{m}$ دارد که همچون دیگر اسپینل ها در هر سلول واحد دارای ۳۲ اتم اکسیژن است. ZnAl_2O_4 همچنین دارای ۱۶ حفره هشت وجهی پر شده با اتم های Al و ۸ حفره چهار وجهی پر شده با اتم های Zn می باشد [۲۷]. برای تهیه روی آلومینات نیز روش های گفته شده در قسمت ۱-۸-۴ به کار می رود؛ اما روی آلومینات از دیدگاه کاتالیزوری سطح موثر کمی دارد که با بهبود روش تهیه، می توان آنرا اصلاح نمود.

¹² Gahn

در بین روش‌های تولید گفته شده روش سل-ژل برای تولید روی آلومینات پر کاربردتر است [28,29]. دلیل این انتخاب تولید نانو پودرهای خالص روی آلومینات در دماهای پایین است. محققان زیادی روی آلومینات را به روش سل-ژل سنتز کرده‌اند که می‌توان به ساخت آن با ZnCl_2 و AlCl_3 هیدراته و ژلاتین در آب [30]، $\text{Zn(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Al(O}^i\text{Pr)}$ و نیتریک اسید در اتیلن الکل [31]، $\text{Zn(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ با تری اتانول آمین و نیتریک اسید در آب [32]، $\text{Zn(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ با سیتریک اسید در آب اشاره نمود [33]. وی^{۱۳} و چن^{۱۴} نیز اسپینل روی آلومینات را به وسیله‌ی تجزیه حرارتی ژل Zn-Al در دمای ۷۰۰ درجه به مدت ۵ ساعت بدست آورده‌اند. این ژل را نیز از تکنیک سل ژل با استفاده از اگزالیک اسید به عنوان عامل کیلیت کننده تهیه کردند [34]. کوراجیکا^{۱۵} همکاران نیز از $\text{Al(O}^s\text{Bu)}_3$ و $\text{Zn(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با یک روش سل-ژل اصلاح‌شده، تولید روی آلومینات را گزارش داده‌اند [35].

۱-۵-۹-۱- کاربردهای روی آلومینات

در کاربردهای کاتالیزوری اسپینل روی آلومینات به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن مورد توجه است: در صنعت پایداری کاتالیزگرهای ناهمگن بسیار حائز اهمیت است، و در تولید بیودیزل به وسیله‌ی تبادل استری از کاتالیزگرهای ناهمگن استفاده می‌شود، که در آن کاتالیزگر، نامحلول در متانول و روغن می‌باشد باشد. از آن رو که روی آلومینات دارای سطح مقطع وسیع و مزو تخلخل می‌باشد، این ویژگی‌ها باعث این شده که از آن در تبادل استری برای تولید بیودیزل استفاده شود [36].

به صورت کلی برای افزایش بازدهی کاتالیزگر دو عامل حائز اهمیت است، مساحت سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل که روی آلومینات با داشتن این ویژگی‌ها به عنوان جاذب و بستر کاتالیستی بسیار

¹³ wie

¹⁴ chen

¹⁵ kurajica

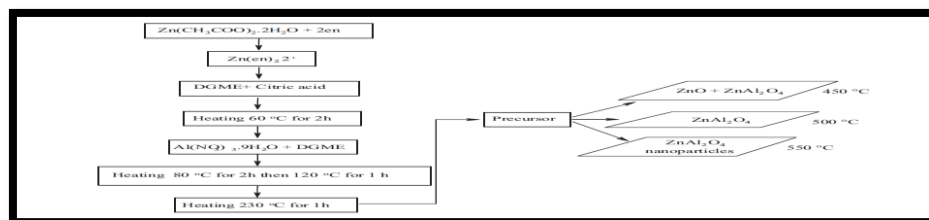
مناسبی بکارگرفته می‌شود. همچنین روی آلومینات در سنتز ترکیبات آلی از جمله در آبگیری الکل‌ها، الفین‌ها [37,38]، برای سنتز استایرن از استوفنون و ایزومریزاسیون باند دو گانه از استوفنون‌ها به کار گرفته می‌شود. $ZnAl_2O_4$ بستری مناسب برای فلزات گوناگون در تهیه متانول و الکل‌های سنگین، ایزومراسیون باندهای دوگانه آلکن‌ها [۴۰-۴۲] نیز می‌باشد. افزودن بر آن در دستگاه‌های اپتوالکترونیکی و به عنوان پوشش‌های ضد حرارتی در مواد الکترو رسانا و همینطور در تهیه ی وسایل فضایی و سرامیکی استفاده می‌شود [39]. روی آلومینات ویژگی‌های ارتعاشی دارند، که سبب می‌شود از آن در اسپکتروسکوپی رامان و مادون قرمز استفاده شود. همچنین وجود نوار شکاف وسیع (3/8 eV) این نیمه‌رسانا سبب می‌شود این ماده برای طول موج‌های بالاتر از ۳۲۰ nm شفاف باشد و بنابراین می‌تواند برای کاربردهای نوری الکتریکی فرابنفش (UV) به کار رود [43-44]. بدین ترتیب روی آلومینات یکی از پرمصرفترین ترکیبات در صنعت است.

۱-۱۰- مروری بر کارهای گذشته

در سال ۲۰۱۱ زیهو^{۱۶} و همکاران موفق به سنتز روی آلومینات به روش نیتراتی شدند. آنها برای تایید ساخت روی آلومینات خود آنالیزهایی همچون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ FT-IR، بررسی و اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح موثر به وسیله دستگاه BET، پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD و بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM را انجام دادند. دمای تشکیل روی آلومینات 180°C در ۲۴ ساعت می‌باشد. و مساحت سطح ویژه در روش انجام شده $165/5\text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$ می‌باشد [52].

¹⁶ Zhengru Zhu

در سال ۲۰۱۱ داور^{۱۷} و همکاران موفق به سنتز روی آلومینات به روش سل-ژل با پیش ماده های جدید شدند (شکل ۶-۱). آنها برای تایید ساخت روی آلومینات خود آنالیزهایی همچون طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ FT-IR، پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD، تجزیه حرارت TG/DTA، بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM را انجام دادند. دمای تشکیل روی آلومینات ۵۵۰°C در ۲ ساعت می باشد [50].

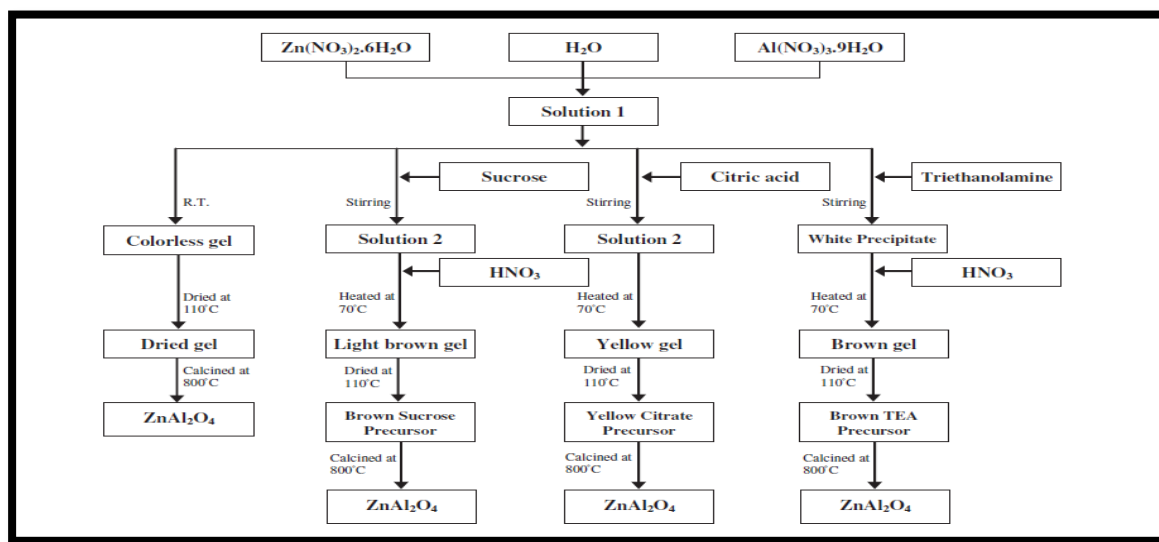


شکل ۶-۱: مراحل ساخت روی آلومینات [۵۰].

در سال ۲۰۱۲ خالدی^{۱۸} و همکاران پس از سنتز روی آلومینات به ۴ روش سل-ژل، سیتراتی، پیش ماده ساکروز و پیش ماده تری اتانول آمین (شکل ۷-۱) برای تایید ساخت روی آلومینات خود آنالیزهایی همچون طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ FT-IR، پراش پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD، بررسی و اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET، بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM را انجام دادند. مساحت سطح ویژه در روش های انجام شده حدود ۴۰/۱۲-۱۳/۶۵ m²g⁻¹ می باشد [45].

¹⁷ Fatemeh Davar

¹⁸ A. G. Khaledi



شکل ۱-۷ مراحل ساخت روی آلومینات [۴۵].

در سال ۲۰۱۲ کومار^{۱۹} و همکاران نیز با سنتز روی آلومینات به روش سل-ژل، شدند و از آن به عنوان یک بستر کاتالیزوری برای اکسیداسیون الکل ها استفاده نمودند. همچنین برای تایید ساخت روی آلومینات خود آنالیزهایی همچون طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ FT-IR، پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD، فوتولومینسانس PL، بررسی و اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET، بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM را انجام دادند. دمای تشکیل روی آلومینات ۹۰۰°C در ۵ ساعت و مساحت سطح ویژه در روش انجام شده ۶۷/۴۷ (m²g⁻¹) می باشد [48].

در سال ۲۰۱۲ نیز رنجبر^{۲۰} و همکاران موفق به سنتز روی آلومینات به روش ماکروویو شدند. برای تایید ساخت روی آلومینات آنها نیز آنالیزهایی همچون طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ FT-IR، پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD، بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، فوتولومینسانس PL،

¹⁹ R. Thinesh Kumar

²⁰ Mehdi Ranjbar

بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM را انجام دادند. دمای تشکیل روی آلومینات 350°C در ۲ ساعت می باشد [51].

در سال ۲۰۱۳ فرهادی^{۲۱} و همکاران نیز روی آلومینات به روش سل-ژل سنتز نمودند و از روی آلومینات ساخته شده به عنوان یک بستر کاتالیزوری برای استیلاسیون الکل ها، فنول ها و آمین ها استفاده شد. همچنین برای تایید ساخت روی آلومینات خود آنالیزهایی همچون طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ FT-IR، پراش پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD، بررسی و اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET، بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM را انجام دادند. مساحت سطح ویژه در روش های انجام شده $14/75 \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$ می باشد [46].

در سال ۲۰۱۴ می فنگ و همکاران با سنتز روی آلومینات به روش سیتراتی، آنرا به عنوان یک بستر کاتالیزوری برای واکنش های کوپلینگ سوزوکی-میورا^{۲۲} استفاده شد. همچنین برای تایید ساخت روی آلومینات خود آنالیزهایی همچون طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس XPS، پراش پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD، بررسی و اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET، بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM را انجام دادند. دمای تشکیل روی آلومینات 180°C در ۱۲ ساعت و مساحت سطح ویژه در روش انجام شده $271 \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$ می باشد [47].

در سال ۲۰۱۴ لانوس^{۲۳} و همکاران نیز روی آلومینات را به روش جدید احتراق اصلاح شده سنتز نمودند. برای تصدیق ساخت روی آلومینات، آنها آنالیزهایی همچون پرتو ایکس از نمونه پودر PXRD، بررسی و اندازه گیری میزان تخلخل و سطوح موثر به وسیله دستگاه BET، بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ

²¹ Saeed Farhadi

²² Suzuki-Miyaura Coupling Reaction

²³ Robert Ianos

الکترونی روبشی SEM را انجام دادند . . دمای تشکیل روی آلومینات 500°C و مساحت سطح ویژه در روش انجام شده $127\text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$ می باشد [49].

در این پژوهش ما دو فرایند سل - ژل و هیدروترمال را باهم ترکیب نمودیم و روش سل ژل - هیدروترمال را برای تهیه نانو ذرات روی آلومینات در دماها و حلال های گوناگون بکار بردیم.

فصل دوم

بخش
تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها

۲-۱-۱- دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ^{۲۴}

طیف‌های IR به وسیله دستگاه فروسرخ مدل Rayleigh WQF-500 FT-IR با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شدند.

۲-۱-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس^{۲۵}

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 α $\lambda=1/5406$

Generation Tension: 35 KV

Generation Current: 30 A

۲-۱-۳- دستگاه تجزیه حرارتی^{۲۶}

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

Model: STA 1640 rate: 5 deg/min

Temperature Program : 10 – 800 °C

Atmosphere: Air

²⁴ Fourier Transform Infrared (FTIR)

²⁵ X- Ray Diffraction (XRD)

²⁶ Thermal Analysis

۲-۱-۴- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۲۷}

برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات، دستگاه SEM مدل Tescan (SEM MIRA \ HV:20/00kV)

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

۲-۱-۶- دستگاه BET^{۲۸}

جهت بررسی و اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر نمونه ها

۲-۲- مواد اولیه

روی استیل استونات، روی کلرید، جیوه کلرید (II)، روی نیترات، تولوئن، ۲- بوتانول، سدیم و بنزوفنون از شرکت مرک خریداری گردید و بدون خالص‌سازی به کار گرفته شد.

۲-۳- خشک کردن تولوئن

برای خشک کردن این حلال سدیم و بنزوفنون به همراه تولوئن، رفلاکس شد تا رنگ آبی ظاهر گردد. سپس حلال جمع‌آوری و در فرایندها به کار گرفته شد [53].

²⁷ Scanning Electron Microscopy

²⁸ Brunauer, Emmett and Teller

۲-۴- تهیه اسپینل روی آلومینات

آزمایش‌ها در هشت دسته جداگانه بررسی شد.

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

(۲) برای تهیه روی آلومینات، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در جایگاه پیش ماده و ۲-بوتانول در جایگاه حلال به کار گرفته شد.

(۳) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در مخلوط ۱:۱ تولوئن/۲-بوتانول به کار گرفته شد.

(۴) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و ZnCl_2 در مخلوط ۱:۱ تولوئن/۲-بوتانول به کار گرفته شد.

(۵) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و ZnCl_2 در جایگاه پیش ماده و ۲-بوتانول در جایگاه حلال به کار گرفته شد.

(۶) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در در مخلوط ۱:۱ تولوئن/۲-بوتانول به کار گرفته شد

(۷) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در مخلوط ۱:۱ تولوئن/۲-بوتانول به کار گرفته شد.

(۸) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در جایگاه پیش ماده و ۲-بوتانول در جایگاه حلال به کار گرفته

شد

در این آزمایش‌ها، تلاش شد اثر پارامترهای گوناگون همچون حلال، دمای هیدروترمال و پیش ماده بر فرآورده‌ی این فرآیندها که روی آلومینات می‌باشد بررسی شود. ویژگی‌های فرآیند تهیه روی آلومینات در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول ۲-۱: ویژگی‌های فرآیند تهیه روی آلومینات

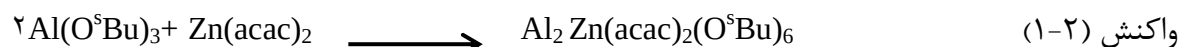
دمای هیدروترمال (°C)	حلال	پیش ماده	نمونه
۵۰	تولوئن	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP1
۱۰۰	تولوئن	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP2
۱۵۰	تولوئن	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP3
۲۰۰	تولوئن	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP4
۵۰	تولوئن/۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP5
۱۰۰	تولوئن/۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP6
۱۵۰	تولوئن/۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP7
۲۰۰	تولوئن/۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP8
۵۰	۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP9
۱۰۰	۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP10
۱۵۰	۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP11
۲۰۰	۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	SP12
۵۰	تولوئن/۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$	SP13
۱۰۰	تولوئن/۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$	SP14
۱۵۰	تولوئن/۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$	SP15
۲۰۰	تولوئن/۲- بوتانول	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$	SP16

نمونه	پیش ماده	حلال	دمای هیدروترمال (°C)
SP17	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$	۲- بوتانول	۵۰
SP18	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$	۲- بوتانول	۱۰۰
SP19	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$	۲- بوتانول	۱۵۰
SP20	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$	۲- بوتانول	۲۰۰
SP21	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	تولوئن/۲- بوتانول	۵۰
SP22	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	تولوئن/۲- بوتانول	۱۰۰
SP23	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	تولوئن/۲- بوتانول	۱۵۰
SP24	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	تولوئن/۲- بوتانول	۲۰۰
SP25	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	تولوئن/۲- بوتانول	۵۰
SP26	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	تولوئن/۲- بوتانول	۱۰۰
SP27	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	تولوئن/۲- بوتانول	۱۵۰
SP28	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	تولوئن/۲- بوتانول	۲۰۰
SP29	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	۲- بوتانول	۵۰
SP30	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	۲- بوتانول	۱۰۰
SP31	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	۲- بوتانول	۱۵۰
SP32	$2\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	۲- بوتانول	۲۰۰

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

به دلیل واکنش پذیری بالای آلومینیوم تری ۲- بوتوکساید با بخار آب و آبکافت آن، همه‌ی فرایندها در اتمسفر نیتروژن خشک بررسی شد.

در دسته‌ی نخست آزمایش‌ها ۰/۶۵۸ گرم $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۵ میلی‌لیتر $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ۱ مولار در تولوئن افزوده شد. سپس ۵ میلی‌لیتر تولوئن به آن افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{acac})_2$ با نسبت مولی ۱:۲ Zn/Al 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- تهیه پیش ماده روی آلومینات با $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن /

۲- بوتانول

در این قسمت ۰/۶۵۸ گرم $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۵ میلی‌لیتر $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ۱ مولار در تولوئن افزوده شد. سپس ۵ میلی‌لیتر ۲- بوتانول به آن افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{acac})_2$ تهیه گردید. این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و زردرنگ بدست آمد.

۲-۴-۳- تهیه پیش ماده روی آلومینات با $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در ۲-

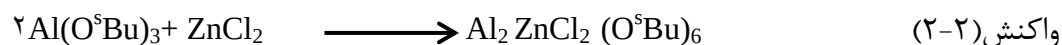
بوتانول

در این قسمت ۰/۶۵۸ گرم $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در یک با لن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۲/۵ میلی‌لیتر $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ۲ مولار ۲- بوتانول افزوده شد. سپس ۷/۵ میلی‌لیتر ۲- بوتانول به آن افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{acac})_2$ تهیه گردد. این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و زردرنگ بدست آمد.

۲-۴-۴- تهیه پیش ماده روی آلومینات با $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و ZnCl_2 در تولوئن ۲-

بوتانول

در این قسمت ۰/۳۴ گرم $\text{Zn}(\text{Cl})_2$ در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۵ میلی‌لیتر $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ۱ مولار در تولوئن افزوده شد. سپس ۵ میلی‌لیتر ۲- بوتانول به آن افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{Cl})_2$ با نسبت مولی ۱:۲ Zn/Al تهیه گردد (واکنش ۲-). این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و زردرنگ بدست آمد.



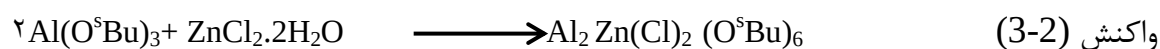
۲-۴-۵- تهیه پیش ماده روی آلومینات با $\text{Al}(\text{O}^s\text{bu})_3$ و ZnCl_2 در ۲- بوتانول

در این قسمت ۰/۳۴ گرم ZnCl_2 در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۲/۵ میلی‌لیتر $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ۲ مولار در ۲- بوتانول افزوده شد. سپس ۷/۵ میلی‌لیتر ۲- بوتانول به آن افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{Cl})_2$ تهیه گردید. این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و زردرنگ بدست آمد.

۲-۴-۶- تهیه پیش ماده روی آلومینات با $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و ZnCl_2 در تولوئن/۲-

بوتانول

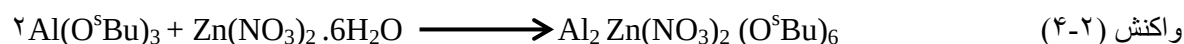
در این قسمت ۰/۴۳۰۷ گرم $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۵ میلی لیتر $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ۱ مولار در تولوئن افزوده شد. سپس ۵ میلی لیتر ۲- بوتانول به آن افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{Cl})_2$ با نسبت مولی ۱:۲ Zn/Al تهیه گردد (واکنش ۲-۳). این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و زردرنگ بدست آمد.



۲-۴-۷- تهیه روی آلومینات با پیش ماده $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در

تولوئن/۲- بوتانول

در این قسمت ۰/۷۴۳ گرم $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۵ میلی لیتر $\text{Al}(\text{O}^s\text{bu})_3$ ۱ مولار در تولوئن افزوده شد. سپس ۵ میلی لیتر ۲- بوتانول به آن افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{NO}_3)_2$ با نسبت مولی ۱:۲ Zn/Al تهیه گردد (واکنش ۲-۴). این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و زردرنگ بدست آمد.



۲-۴-۸- تهیه پیش ماده روی آلومینات با $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در

۲- بوتانول

در این قسمت ۰/۷۴۳ گرم $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۲/۵ میلی‌لیتر $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ۲ مولاردردر ۲- بوتانول افزوده شد. سپس ۷/۵ میلی‌لیتر ۲- بوتانول به آن افزوده شد تا غلظت ۰/۲۵ مولار از پیش ماده فرضی $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{NO}_3)_2$ تهیه گردید. این مخلوط ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا محلولی شفاف و زردرنگ بدست آمد

۲-۴-۹- آبکافت $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{bu})_6(\text{X})_2$ به شیوه‌ی هیدروترمال

۱۰ میلی‌لیتر از پیش ماده های تهیه شده به شیوه‌ی ۲-۴-۱ تا ۲-۴-۸ با غلظت ۰/۲۵ مولار در یک بشر ۲۵ میلی‌لیتری ریخته شد و درون راکتور استیل (شکل ۲-۱) دارای ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور استیل در دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و یا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ تا ۲۴ ساعت حرارت داده شد. فرآیند هیدروترمال با نفوذ بخار آب و آبکافت آلکوکسید آلومینیوم انجام شد. بخش‌های فرآیند آبکافت هیدروترمال در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.

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

پس از آبکافت پیش ماده های فرضی 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.

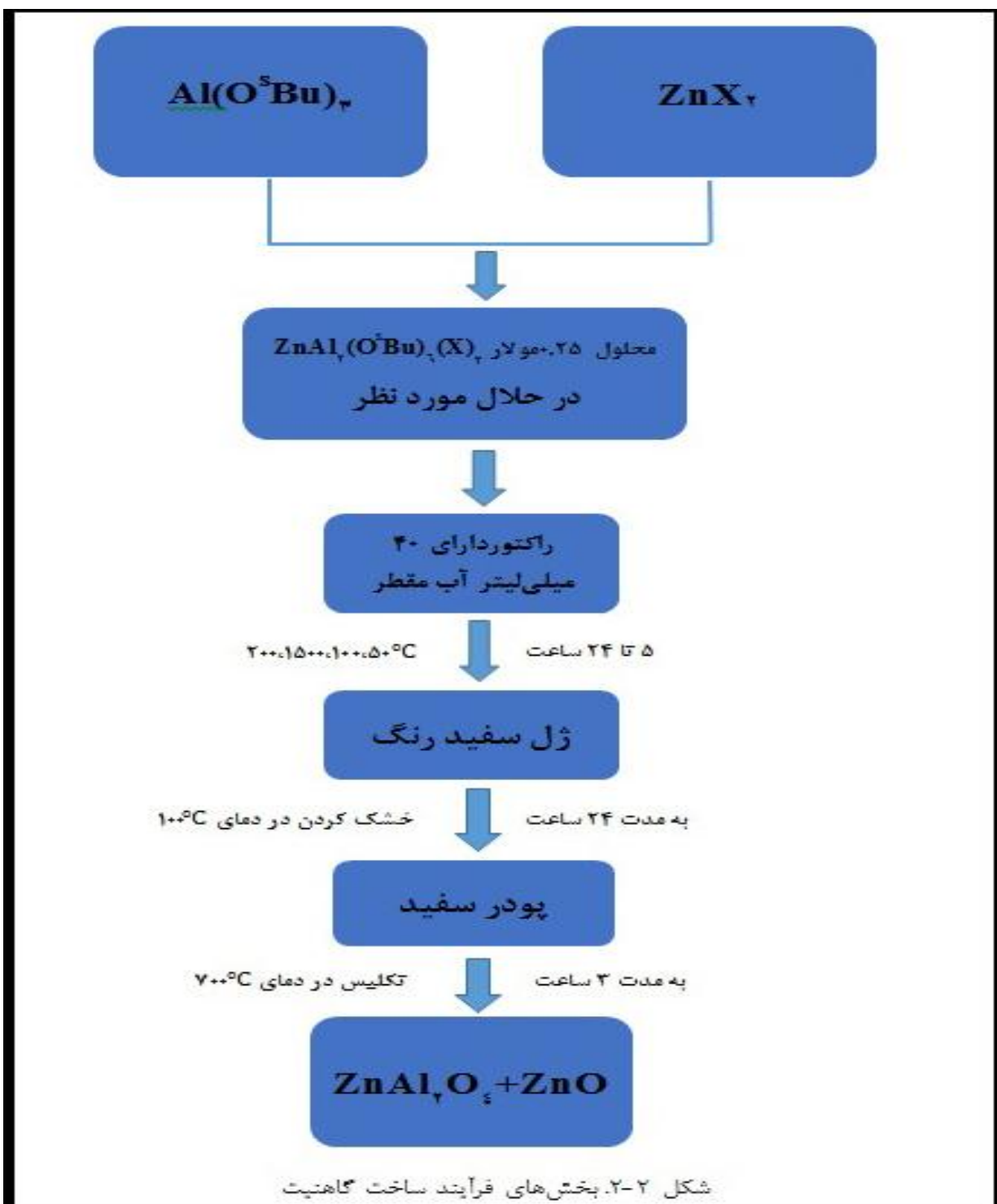
۲-۴-۱۰- خشک کردن و تکلیس ژل‌های بدست آمده از آبکافت پیش ماده روی

آلومینات با $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در ۲- بوتانول در دماهای مختلف

پس از آبکافت پیش ماده های فرضی 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 نمونه های (SP9 , SP12) به دست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تکلیس شدند. بخش‌های این فرآیند نیز در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



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



شکل ۲-۲. بخش های فرآیند ساخت گاهنیت.

فصل سوم

بحث و
نتیجه‌گیری

۳- بررسی نتایج

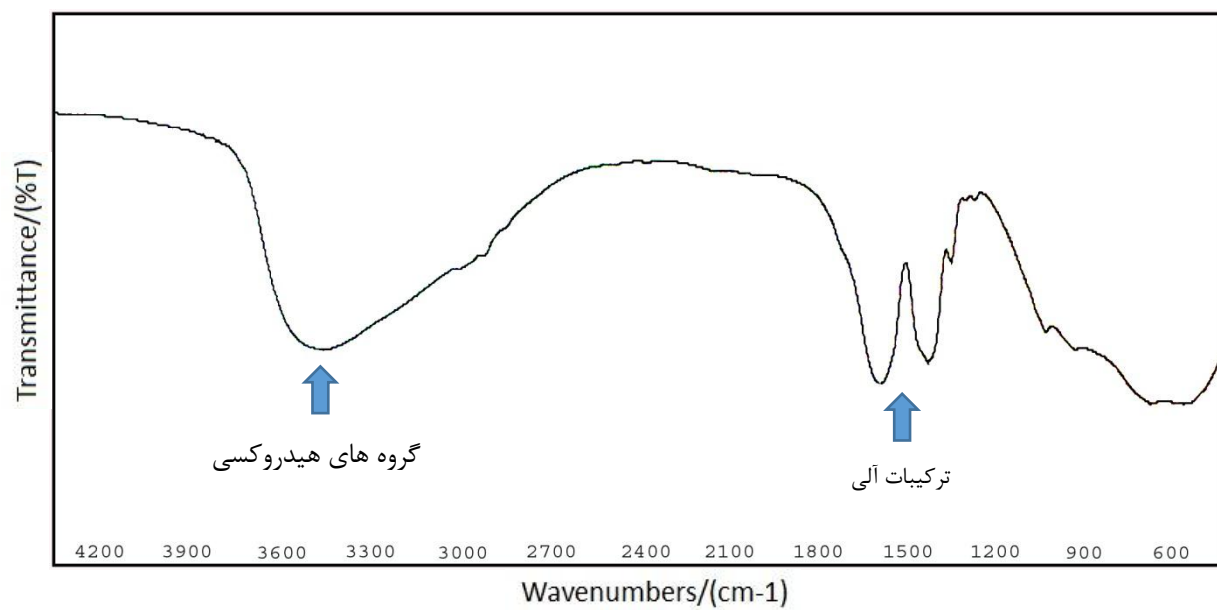
فرآیند سل- ژل فرآیندی است جهت تهیه اکسیدهای فلزی ساده و مرکب که به جهت گذر از یک مرحله محلول مشکلات سنتزهای حالت جامد همچون اختلاط مولکولی را ندارد. روش هیدروترمال روشی برای تهیه اکسیدهای فلزی در دمای پایین تر از روشهای معمول تهیهی سرامیکهای گوناگون می باشد. افزون بر آن همان گونه که در بخشهای پیشین گفته شد، اسپینلها به سبب پایداری دمایی بالا، مقاومت مکانیکی بالا و خاصیت نوری و کاتالیزور بسیار خوب مورد توجه می باشند. بنابراین می توان انتظار داشت که تلفیق دو روش بالا جهت تهیه نانو ذرات به خوبی عمل نماید. در این تحقیق نانو ذرات اسپینل با روش سل ژل - هیدروترمال تهیه شد. تولوئن، ۲-بوتانول 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°C ، 100°C ، 150°C و 200°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 $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{X})_2$ به روش هیدروترمال

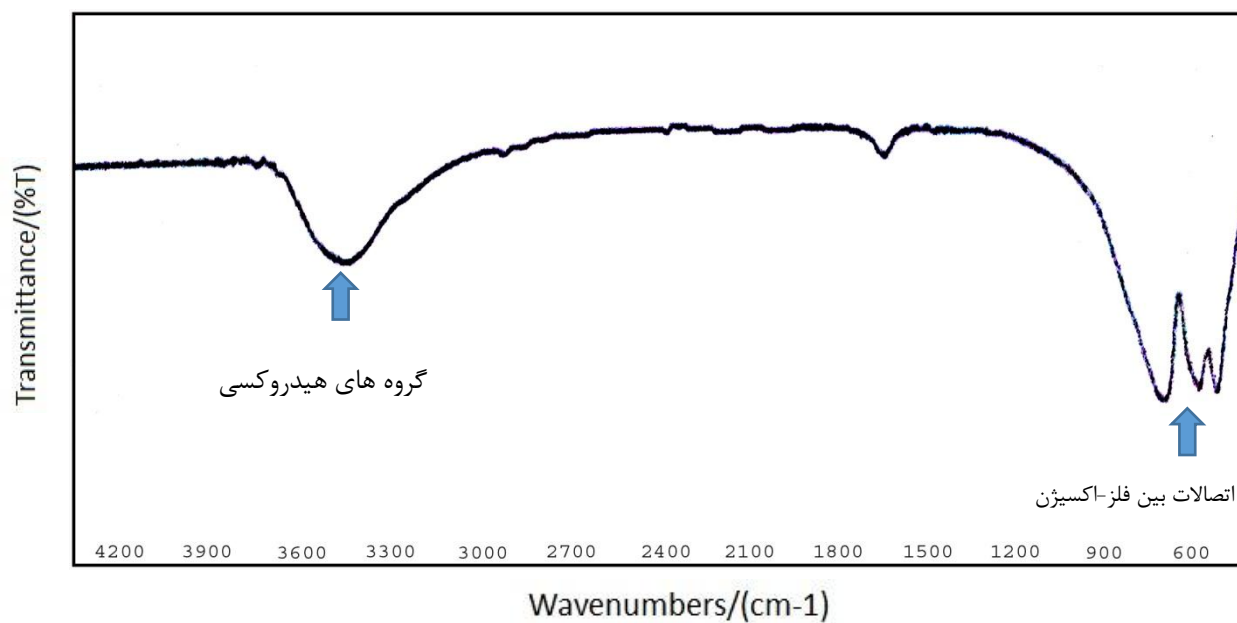
۳-۱-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ FTIR

ویژگی طیف IR اسپینل، دیده شدن نوارهایی در 655 ، 470 ، 550 cm^{-1} می باشد که به پیوند (M-O) نسبت داده می شود [54]. طیف FTIR نمونه های مختلف پس از تکلیس به ترتیب در (شکل های ۳-۱ تا ۳-۳) نشان داده شده است. قابل توجه است که تعداد و شکل نوارهای IR در ZnAl_2O_4 به روش تهیه آن نیز بستگی دارد [17]. دقت در این طیفها نشان می دهد همه فرآورده ها نوارهایی در محدوده $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$ دارند که به مد ارتعاشی گروه هیدروکسیل در ترکیب مربوط می شود. البته وجود

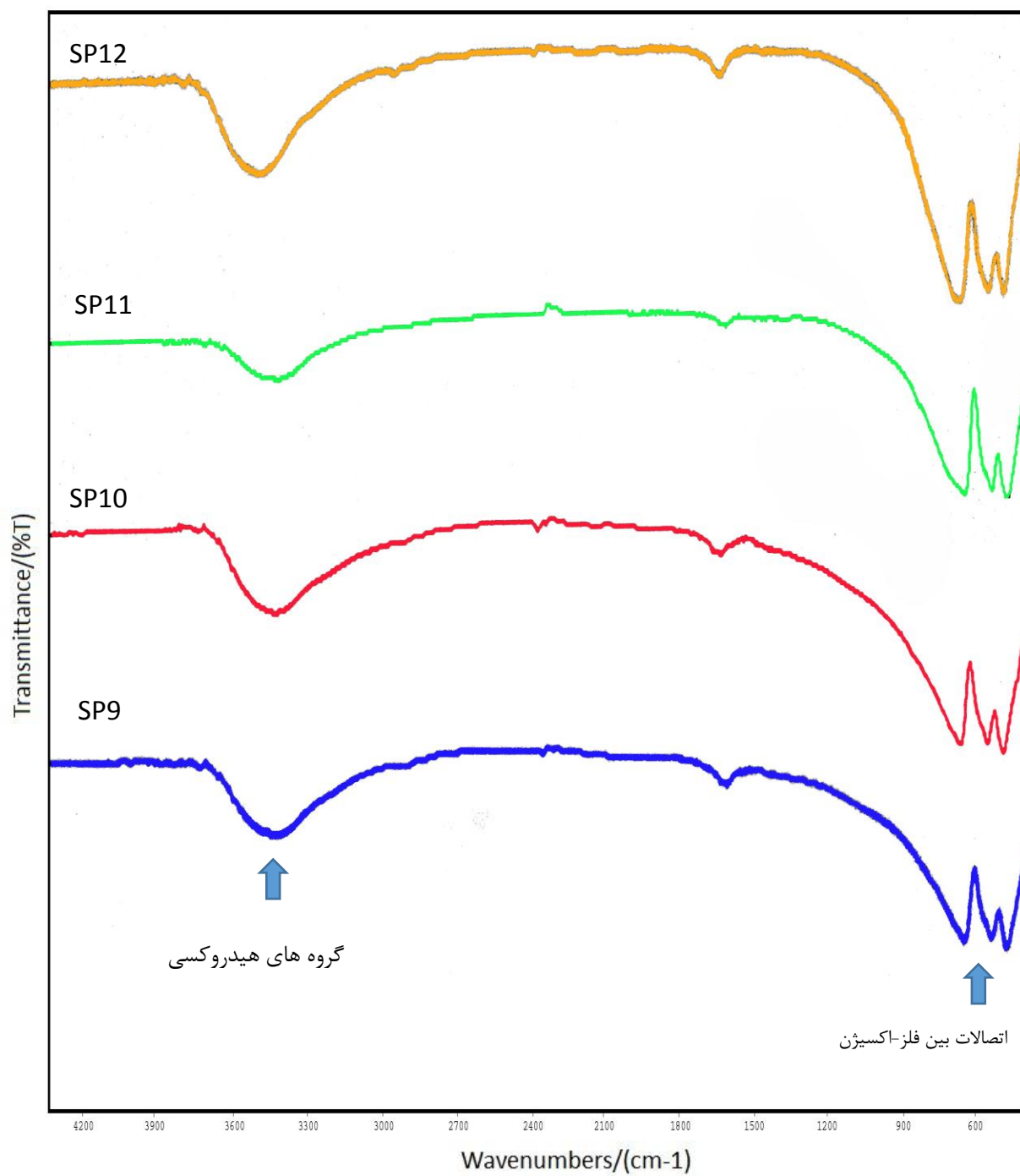
این نوار در نمونه‌های تکلیس شده که دارای گروه OH نباشند، نشان‌دهنده جذب آب هنگام مخلوط کردن نمونه‌ها با KBr می‌باشد که شدت این نوار در این نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین نوار دیده‌شده در 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی آب می‌باشد که شدت آن در نمونه‌های تکلیس شده کاهش می‌یابد [55]. نوارهای مشاهده شده در 1573 و 1380 cm^{-1} در نمونه‌های تکلیس نشده مربوط به باقیمانده ترکیبات آلی موجود در ترکیب می‌باشد [56]. نوارهای کششی اسپینل در محدوده $900 - 500\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های فلز-اکسیژن، Zn-O (در ZnO_4 چهار وجهی) و Al-O (در AlO_6 هشت‌وجهی)، نسبت داده می‌شود. در اکسیدهای آلومینیوم کاتیون Al ممکن است به شیوه‌های مختلف به اکسیژن کوئوردینه شود. اگر کاتیون ۶ کوئوردینه باشد (AlO_6) نوارهای ارتعاشی Al-O در محدوده $700 - 500\text{ cm}^{-1}$ هستند، اما در حالت ۴ کوئوردینه (AlO_4) انتظار می‌رود نوارهای ارتعاشی کششی در محدوده باریک $850 - 700\text{ cm}^{-1}$ باشند [57-58]. افزون بر آن‌ها، نوارهای ارتعاشی Zn-O می‌تواند با نوارهای ارتعاشی Al-O همپوشانی کند. در این پژوهش نوارهای 499 ، 563 ، 669 cm^{-1} در نمونه‌ها دیده شد که می‌تواند به سبب ارتعاش کششی AlO_6 باشد. همه نمونه‌ها نوارهایی در این محدوده دارند که تأییدی بر تهیه‌ی اسپینل است [59-60]. البته نوارهای ارتعاشی Zn-O و Al-O در نمونه‌های تکلیس شده به دلیل ساخت اسپینل با شدت و تفکیک بیشتری ظاهر می‌شوند. جالب‌توجه اینکه با تغییر دمای هیدروترمال یا حلال، تغییری در طیف‌های IR نمونه‌ها پدید نمی‌آید.



شکل ۳-۱. طیف FT-IR نمونه (SP12)، آبکافت هیدروترمال $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول دمای 200°C .



شکل ۳-۲. طیف FT-IR نمونه (SP12)، آبکافت هیدروترمال $\text{ZnAl}_2(\text{O}^s\text{Bu})_6(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول دمای 200°C تکلیس شده در دمای 700°C به مدت ۳ ساعت.

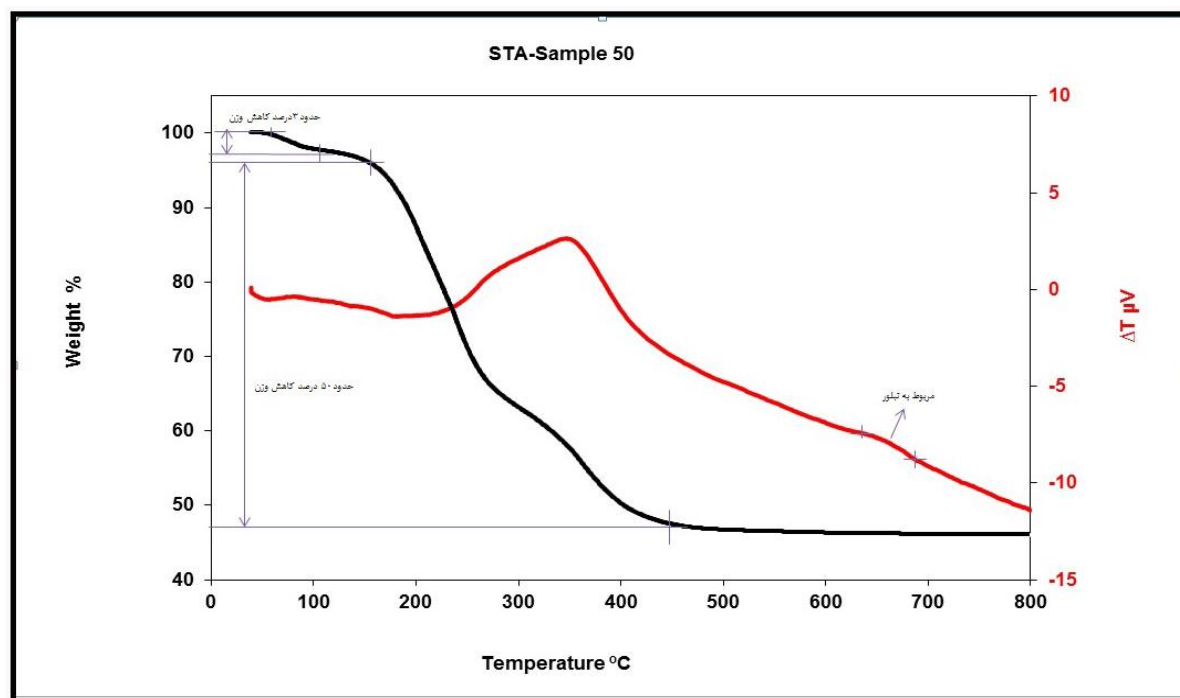


شکل ۳-۳: طیف های FT-IR نمونه های (SP9-SP12)، آبکافت هیدروترمال $\text{ZnAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول به ترتیب در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C ، 200°C تکلیس شده در دمای 700°C به مدت ۳ ساعت.

۲-۱-۳- تجزیه حرارتی TG/DTA نمونه SP9 (Al(O^sBu)₃ + Zn(acac)₂) در

۲- بوتانول در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد

در شکل ۳-۴ نمودار تجزیه حرارتی ژل ها حاصل از آبکافت نمونه‌ی SP9 (Al(O^sBu)₃ + Zn(acac)₂) در ۲-بوتانول در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. نمودار TG این نمونه که در دارای افت وزن ۴ درصدی در حدود ۱۰۰°C می باشد که با یک نوار گرماگیر در DTA همراه بوده و احتمالاً مربوط به خروج آب جذب شده به صورت فیزیکی در خلل و فرج های ژل است. در محدوده دمایی ۴۵۰-۱۰۰ دو فرآیند گرمازا مشاهده می شود که احتمالاً نتیجه ی سوختن ترکیبات آلی بوده و با افت وزن ۵۰ درصدی همراه می باشد. افزون بر آن، در محدوده دمایی حدود ۶۵۰°C یک نوار گرمازا در DTA مشاهده می شود که هیچ افت وزنی در TG همراه نیست و احتمالاً به سبب تبلور گاهنیت یا اسپینل روی آلومینات است.

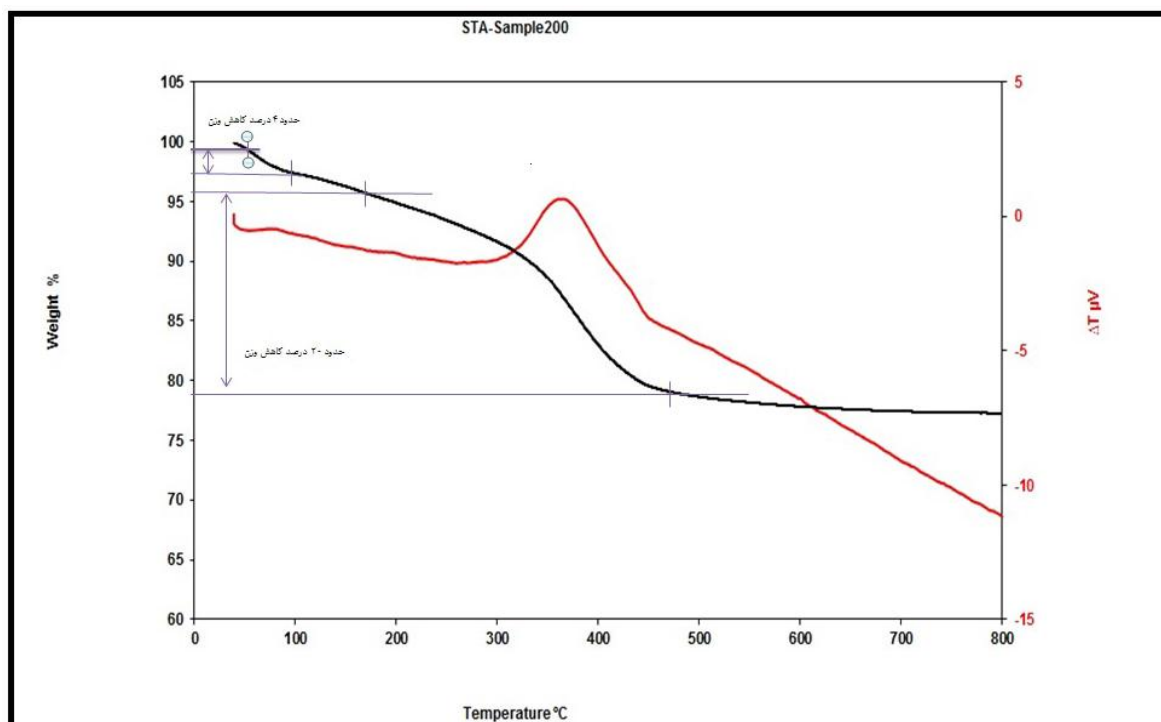


شکل ۳-۴. نمودار تجزیه حرارتی ژل حاصل از آبکافت نمونه‌ی SP9 (Al(O^sBu)₃ + Zn(acac)₂) در ۲-بوتانول در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد.

۳-۲-۲- تجزیه حرارتی TG/DTA نمونه SP12 $(Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2)$

در ۲-بوتانول در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد

در شکل ۳-۵ نمودار تجزیه حرارتی ژل‌های حاصل از آبکافت نمونه‌ی SP12 $Al(O^sBu)_3$ $+ Zn(acac)_2$ در ۲-بوتانول در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. نمودار TG این نمونه که در دارای افت وزن ۴ درصدی در حدود $100^{\circ}C$ می‌باشد که با یک نوار گرماگیر در DTA همراه بوده و احتمالاً مربوط به خروج آب جذب‌شده به صورت فیزیکی در خلل و فرج‌های ژل است. در محدوده دمایی $200-450^{\circ}C$ یک فرآیند گرمازا مشاهده می‌شود که احتمالاً نتیجه‌ی سوختن ترکیبات آلی بوده و با افت وزن ۲۰ درصدی همراه می‌باشد. برخلاف نمونه ۵۰ درجه سانتی‌گراد در این نمونه تبلور گاهنیت قابل مشاهده نیست.



شکل ۳-۵. نمودار تجزیه حرارتی ژل حاصل از آبکافت نمونه‌ی SP12، $(Al(O^sBu)_3 + Zn(acac)_2)$ در ۲-بوتانول در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.

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

برای بررسی تشکیل فاز اسپینل آلومینات روی و تعیین اندازه ذرات و همچنین بررسی تأثیر پارامترهایی مانند حلال، پیش ماده و دمای هیدروترمال الگوی پراش پرتو ایکس همه‌ی نمونه‌ها پس از تکلیس بررسی شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن (SP1 تا SP4)، مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP5 تا SP8) و ۲-بوتانول (SP9 تا SP12)، نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP13 تا SP16)، ۲-بوتانول (SP17 تا SP20)، نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP21 تا SP24) و همچنین نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP25 تا SP28) و در ۲-بوتانول (SP29 تا SP32) به ترتیب در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در دمای 700°C به ترتیب در (شکل‌های ۳-۹ تا ۳-۱۶) نشان داده شده است و داده‌های پراش نمونه‌های SP9 تا SP12 در جدول ۳-۱ با داده‌های نمونه استاندارد اسپینل مقایسه شده است و مقدار $d(\text{\AA})$ برای هر نمونه با استفاده از رابطه براگ محاسبه گردید.

جدول ۱-۳. مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار، در

۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دماهای 50°C ، 100°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C با نمونه‌ی استاندارد

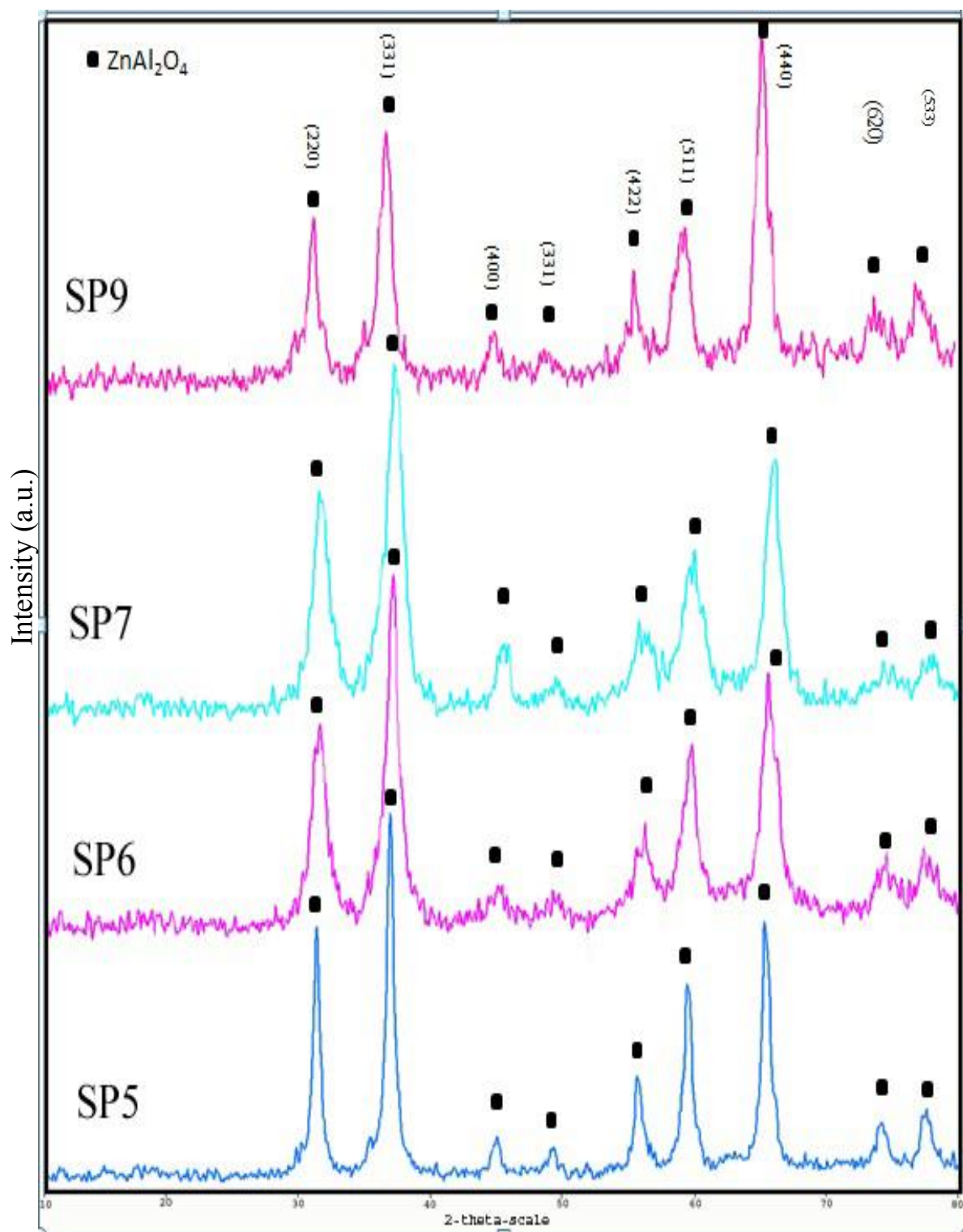
اسپینل ZnAl_2O_4 .

JCPDS card No.74-1138 (Spinel)		SP9	SP10	SP11	SP12
hkl	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)
220	2/862	2/871	2/862	2/870	2/846
331	2/442	2/443	2/436	2/444	2/431
400	2/024	2/017	2/020	2/025	2/012
331	1/858	1/865	1/855	1/858	1/859
422	1/653	1/650	1/647	1/654	1/644
511	1/558	1/556	1/555	1/558	1/555
440	1/431	1/428	1/426	1/430	1/425
620	1/279	1/277	1/274	1/279	1/276
533	1/234	1/232	1/233	1/234	1/227

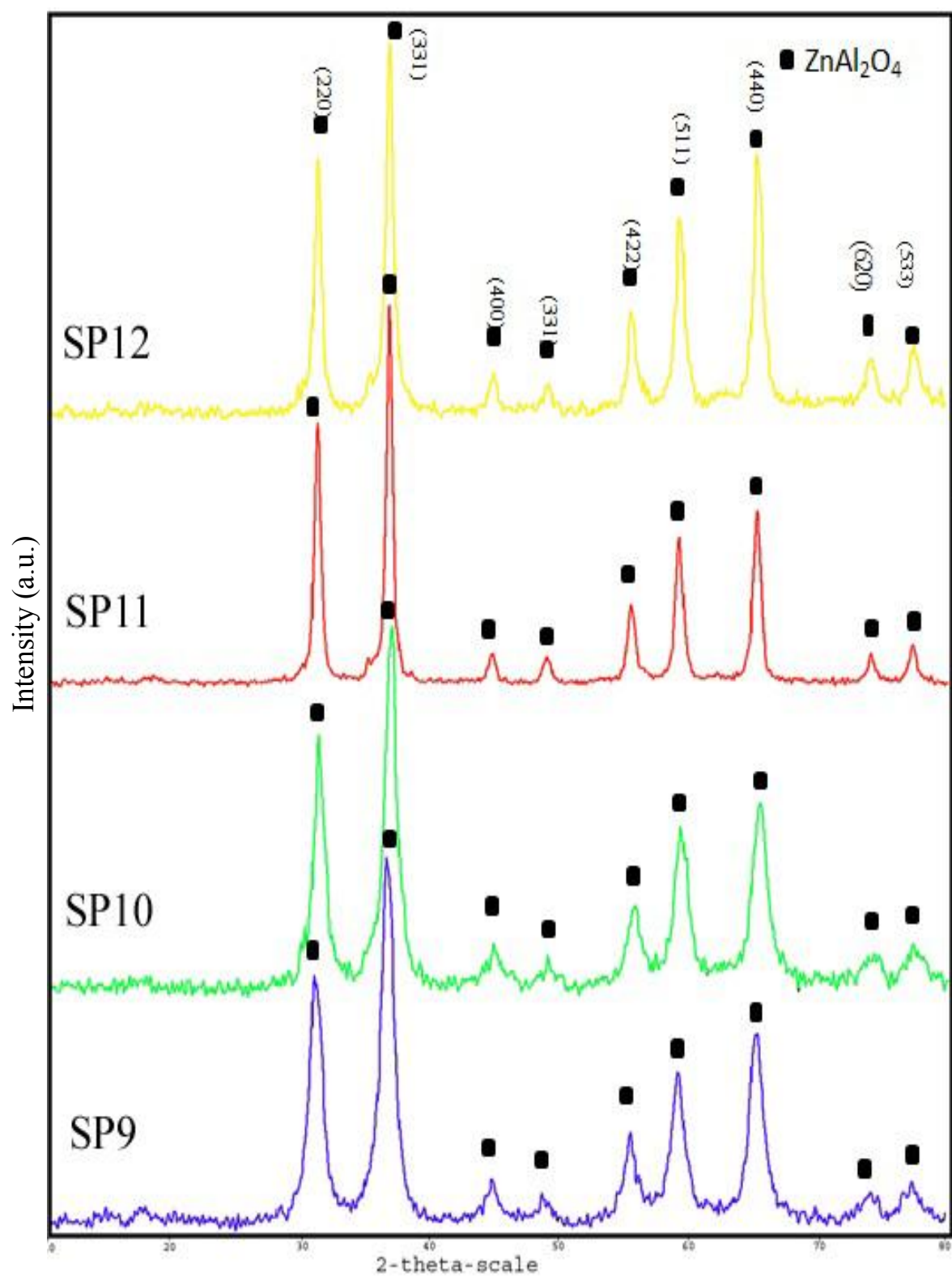
۱-۳-۱- اثر دمای هیدروترمال بر نمونه‌های حاصل از آبکافت هیدروترمال

$\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ در حلال‌های مختلف پس از تکلیس

برای بررسی اثر دما، به طور جداگانه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده حاصل از آبکافت هیدروترمال سری‌های (SP1 تا SP4)، (SP5 تا SP8)، (SP9 تا SP12) در چهار دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C مقایسه گردید. با توجه به شکل ۳-۶ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ در تلوئن (SP1 تا SP4) در دمای 50°C ، 100°C و 150°C ۲۰۰ دیده می‌شود که با افزایش دما از 50°C به 200°C از مقدار فاز ناخالص ZnO کاسته شده و فاز ZnAl_2O_4 بیشتر تشکیل می‌گردد و از درجه تبلور کاسته می‌شود. توجه به شکل ۳-۷ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده حاصل از آبکافت هیدروترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ در تلوئن / ۲-بوتانول (SP5 تا SP8) در دمای 50°C ، 100°C و 200°C نشان می‌دهد که اگر چه در نمونه 50°C تبلور از نمونه‌های دیگر بیشتر است ولی در همه‌ی موارد ناخالصی ZnO بیشتر می‌شود. همچنین توجه به شکل ۳-۸ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده حاصل از آبکافت هیدروترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای 50°C ، 100°C و 150°C ۲۰۰ نشان می‌دهد بهترین و خالص‌ترین نمونه با هیدرولیز هیدروترمال در دمای 50°C به دست می‌آید. در این مجموعه افزایش دمای هیدروترمال اگر چه باعث افزایش تبلور محصول می‌شود ولی یک مقدار جزئی ناخالصی ZnO وارد آن می‌شود. در این سری در هر چهار دما، اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل شده است ولی در دمای 50°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 ۳-۷. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط تولوئن و ۲-بوتانول (SP5 تا SP8) در دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C .



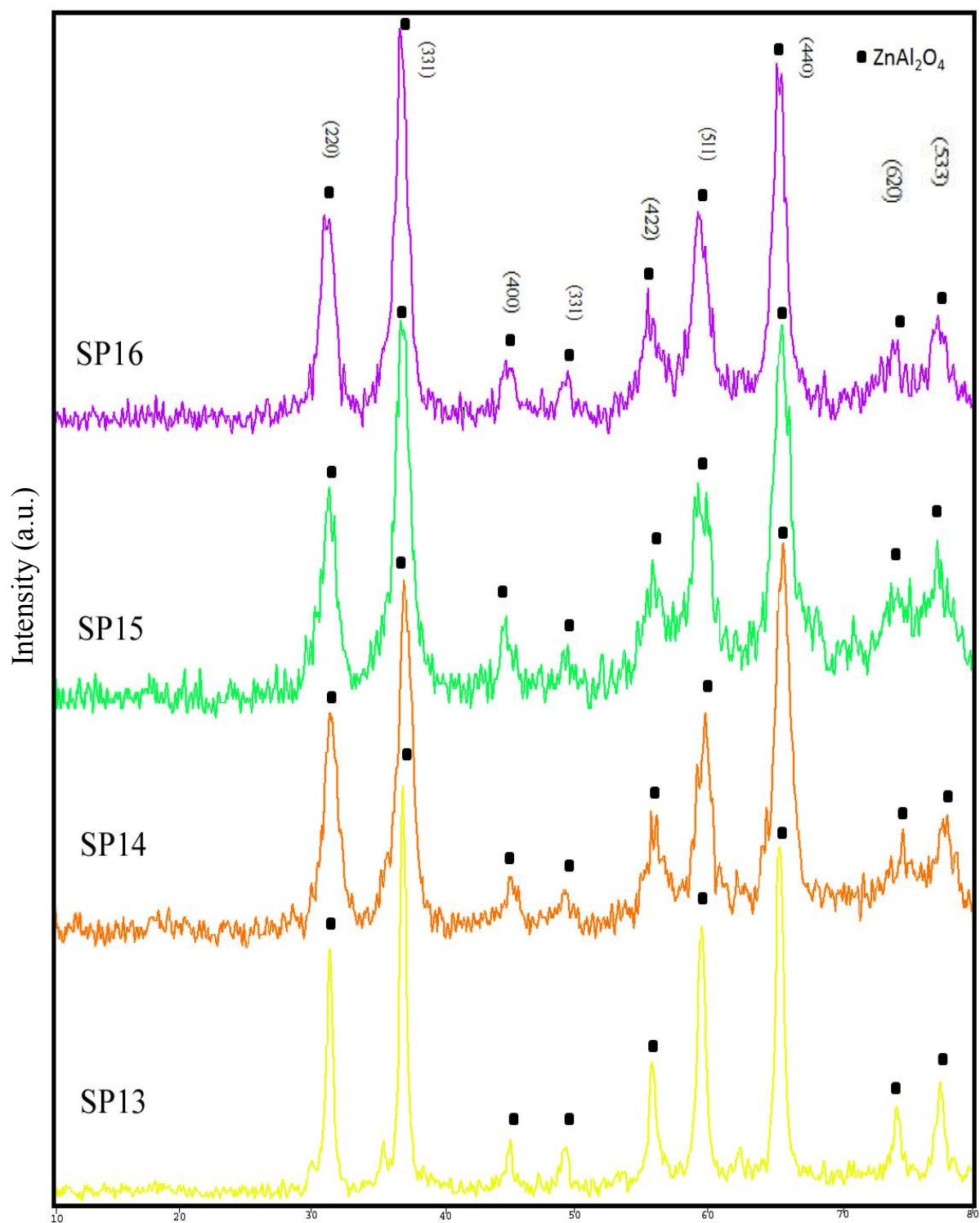
شکل ۳-۸. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) تا (SP12) در دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C .

۳-۱-۲- اثر دمای هیدروترمال بر نمونه‌های حاصل از آبکافت هیدروترمال

$\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ و $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ آبدار در حلال‌های مختلف

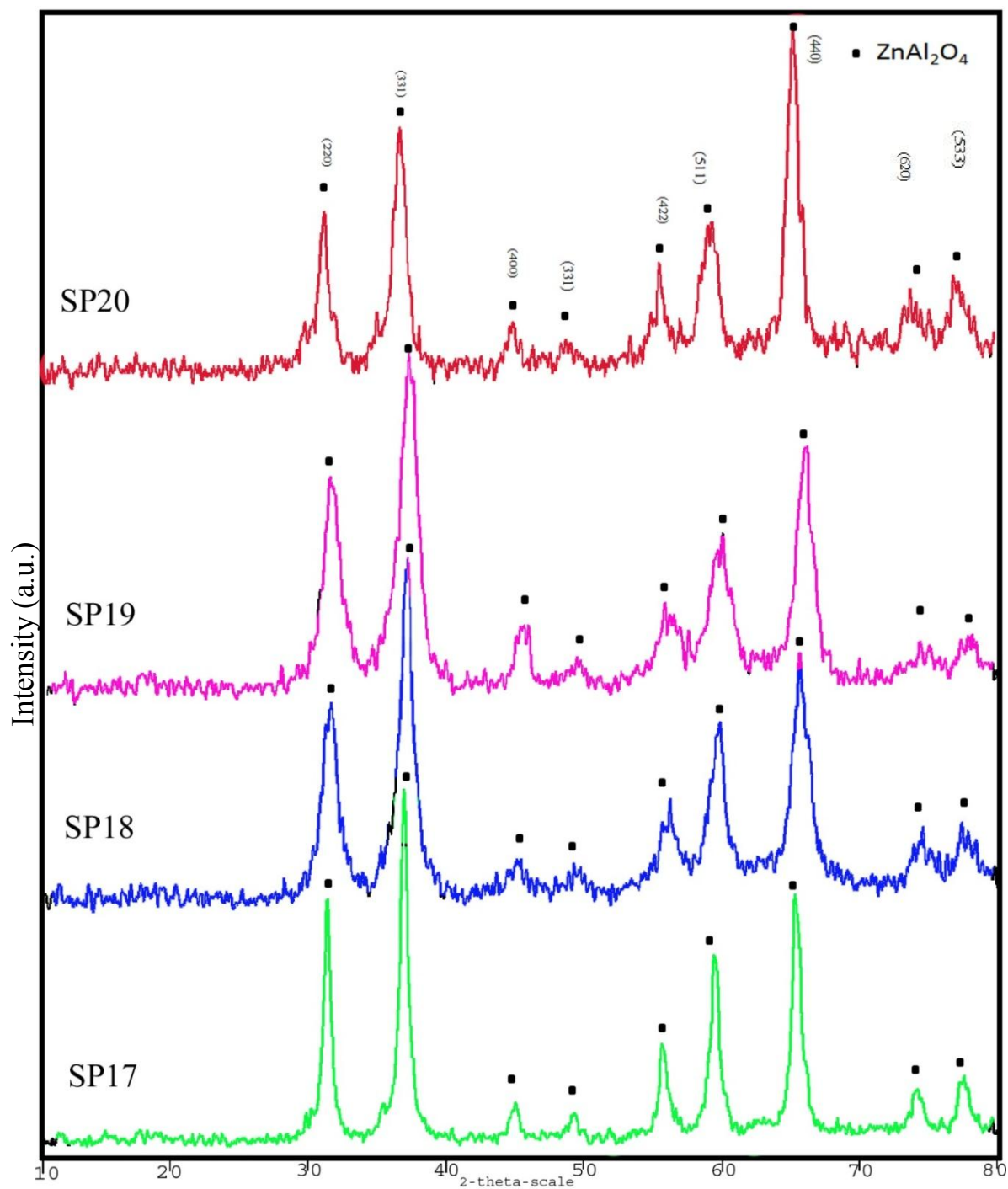
پس از تکلیس.

برای بررسی اثر دما به طور جداگانه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال سری (SP13 تا SP16)، (SP17 تا SP20)، (SP21 تا SP24) در چهار دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C مقایسه گردید. با توجه به شکل ۳-۹ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ در تلولون/۲-بوتانول (SP13 تا SP16) در دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C نشان می‌دهد با افزایش دما از 50°C به 200°C اگر چه دمای تبلور پایین آمده است ولی در همه‌ی موارد ناخالصی ZnO قابل مشاهده است و در مورد نمونه هیدروترمال 50°C که درجه تبلور بالاتر است ناخالصی فاز ZnO همچنان دیده می‌شود. این پدیده در شکل ۳-۱۰ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال $\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ در ۲-بوتانول (SP17 تا SP20) در دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C نیز قابل مشاهده است. همچنین توجه به شکل ۳-۱۱ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال $\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ آبدار در مخلوط ۲-بوتانول/تلولون (SP21 تا SP24) در دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C نشان می‌دهد در این مورد افزایش دما باعث کاهش تبلور می‌شود که احتمالاً به سبب افزایش سرعت هیدرولیز و جدایی فاز است.

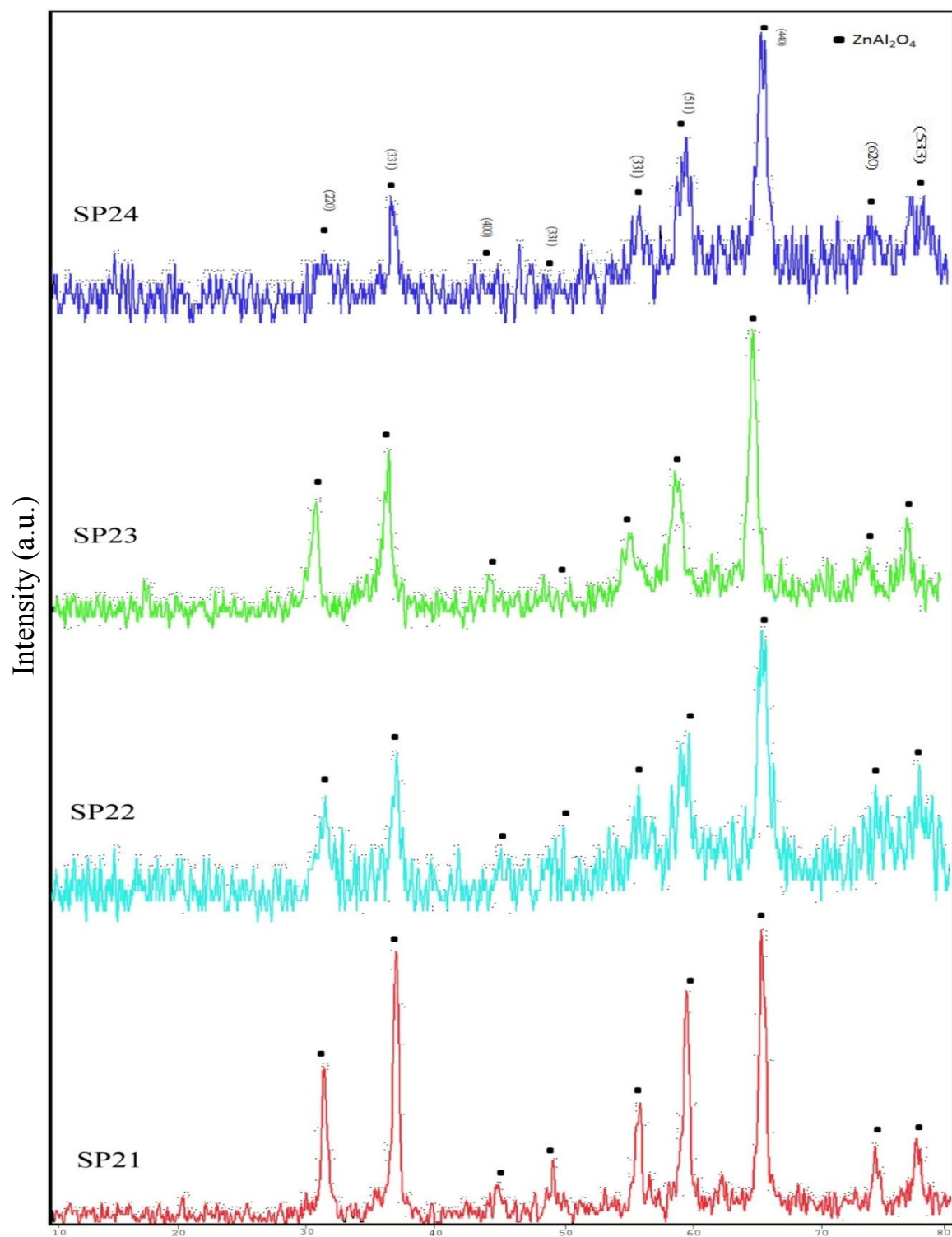


شکل ۳-۹. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط تولوئن و

۲-پوتانول (SP13 تا SP16) در دمای 50°C ، 100°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C .



شکل ۳-۱۰. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{ZnCl}_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول در دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C (SP20 تا SP17)

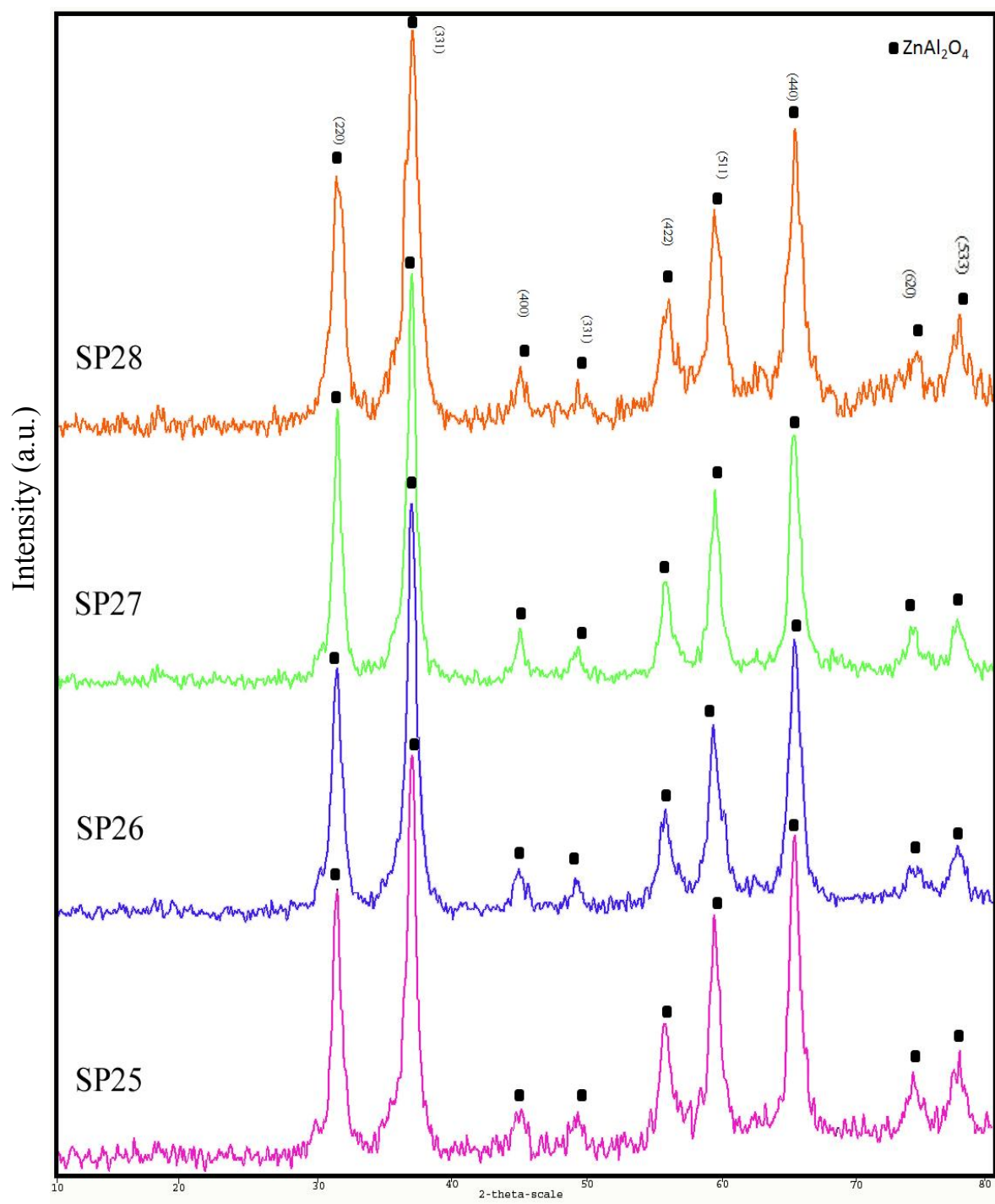


شکل ۳-۱۱. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ آبدار با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط تولوئن و ۲-بوتانول (SP24 تا SP21) در دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C .

۳-۳-۱-۳- اثر دمای هیدروترمال بر نمونه‌های حاصل از آبکافت هیدروترمال

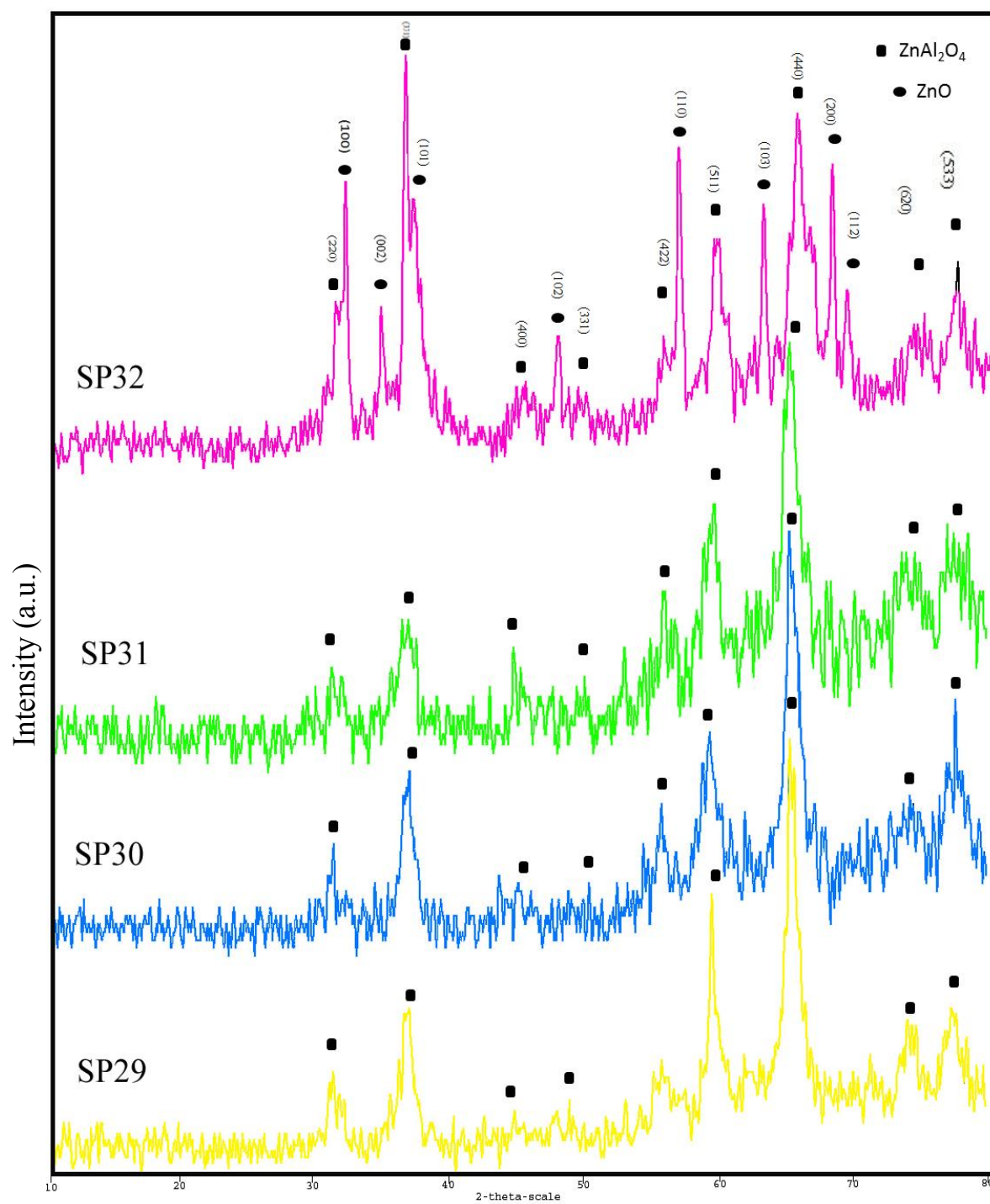
$Zn(NO_3)_2 + Al(O^sBu)_3$ در حلال‌های مختلف پس از تکلیس

برای بررسی اثر دما به طور جداگانه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال سری (SP25 تا SP28) و (SP28 تا SP32) در چهار دمای $50^\circ C$ ، $100^\circ C$ ، $150^\circ C$ و $200^\circ C$ مقایسه گردید. در شکل ۳-۱۲ مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت $Zn(NO_3)_2 + Al(O^sBu)_3$ در مخلوط تولوئن/۲-بوتانول (SP25 تا SP28) در دماهای مختلف داده شده است. به دلیل در اختیار نبودن $ZnNO_3$ به صورت بدون آب ما از ترکیب آبدار استفاده کردیم. از این رو و به دلیل وجود آب زیاد که سبب هیدرولیز آنی آلکوکسید آلومنیوم می شد، از روش هیدرولیز هیدروترمال قابل بررسی نبوده بنابراین با تغییر استراتژی هیدرولیز، نمونه خارج از فرآیند هیدروترمال هیدرولیز شده و سپس وارد فرآیند هیدروترمال گردید. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما از $50^\circ C$ به $200^\circ C$ در تمام دماها محصول $ZnAl_2O_4$ بدست آمده است و تنها مقادیر ناچیزی ناخالصی فازی ZnO دیده می شود. همچنین در شکل ۳-۱۳ با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس شده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال $Zn(NO_3)_2 + Al(O^sBu)_3$ در ۲-بوتانول (SP29 تا SP32) در دمای $50^\circ C$ ، $100^\circ C$ ، $150^\circ C$ و $200^\circ C$ دیده می شود که در دماهای $50^\circ C$ تا $150^\circ C$ ، درجه تبلور بسیار پایین بوده و در دمای $200^\circ C$ نیز ناخالصی ZnO به مقدار زیاد قابل مشاهده است.



شکل ۳-۱۲. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط

تولون و ۲-بوتانول (SP24 تا SP28) در دمای 50°C ، 100°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C .



شکل ۳-۱۳. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP29 تا SP32) در دمای 50°C ، 100°C و 200°C پس از تکلیس در 700°C .

۳-۱-۳-۴- اثر حلال

برای بررسی اثر حلال نمونه‌های تهیه‌شده در دمای یکسان، شکل‌های ۳-۱۴ تا ۳-۱۷ را مقایسه می‌کنیم. ابتدا در بررسی اثر حلال، پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۳-۱۴، در دمای 50°C با یکدیگر مقایسه شدند. در نمونه ی SP29 مقدار زیادی فاز ناخالص ZnO به همراه ZnAl_2O_4 وجود دارد و اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل نشده است. همچنین در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه SP29 به هیچ عنوان تبلور قابل قبولی از ZnAl_2O_4 را نمی‌بینیم. علاوه بر نمونه ی SP29 که مقدار زیادی فاز ناخالص ZnO را دارا می‌باشد در تمام نمونه‌ها مقدار ناچیزی فاز ناخالص ZnO به همراه ZnAl_2O_4 وجود دارد و اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل نشده است. به جز نمونه‌های SP3, SP5 که ZnAl_2O_4 به صورت کاملاً خالص به دست آمده است. دقت در شکل ۳-۱۵ و مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در دمای 100°C نشان می‌دهد، در تمامی نمونه‌های بدست آمده نسبت به دمای 50°C بر اساس پراش پرتو ایکس از درصد تبلور نمونه‌ها کاسته شده است و در نمونه SP22 این پدیده بیشتر مشهود است طوری که مقدار زیادی فاز ناخالص ZnO به همراه ZnAl_2O_4 در نمونه مشاهده می‌شود و اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل نشده است. همچنین در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه SP30 همانند نمونه SP29 به هیچ عنوان تبلور قابل قبولی از ZnAl_2O_4 را شاهد نیستیم. در مابقی نمونه‌ها مقدار ZnO در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها بسیار ناچیز است و حتی می‌توان گفت در نمونه‌های SP10, SP26, SP25 شاهد تشکیل اسپینل خالص هستیم. دقت در شکل ۳-۱۶ و مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در دمای 150°C نشان می‌دهد همچنان روند کاهش درصد تبلور ادامه پیدا کرده است و تمامی نمونه‌ها روند قبل را دنبال می‌کنند و در همه ی آنها فاز ناخالص ZnO به همراه ZnAl_2O_4 در نمونه مشاهده می‌شود به جز نمونه SP16 که شاهد اسپینل خالص تشکیل شده است. دقت در شکل ۳-۱۷ و مقایسه پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در دمای 200°C نشان می‌دهد روند کاهش درصد تبلور انیجا نیز ادامه پیدا کرده است و

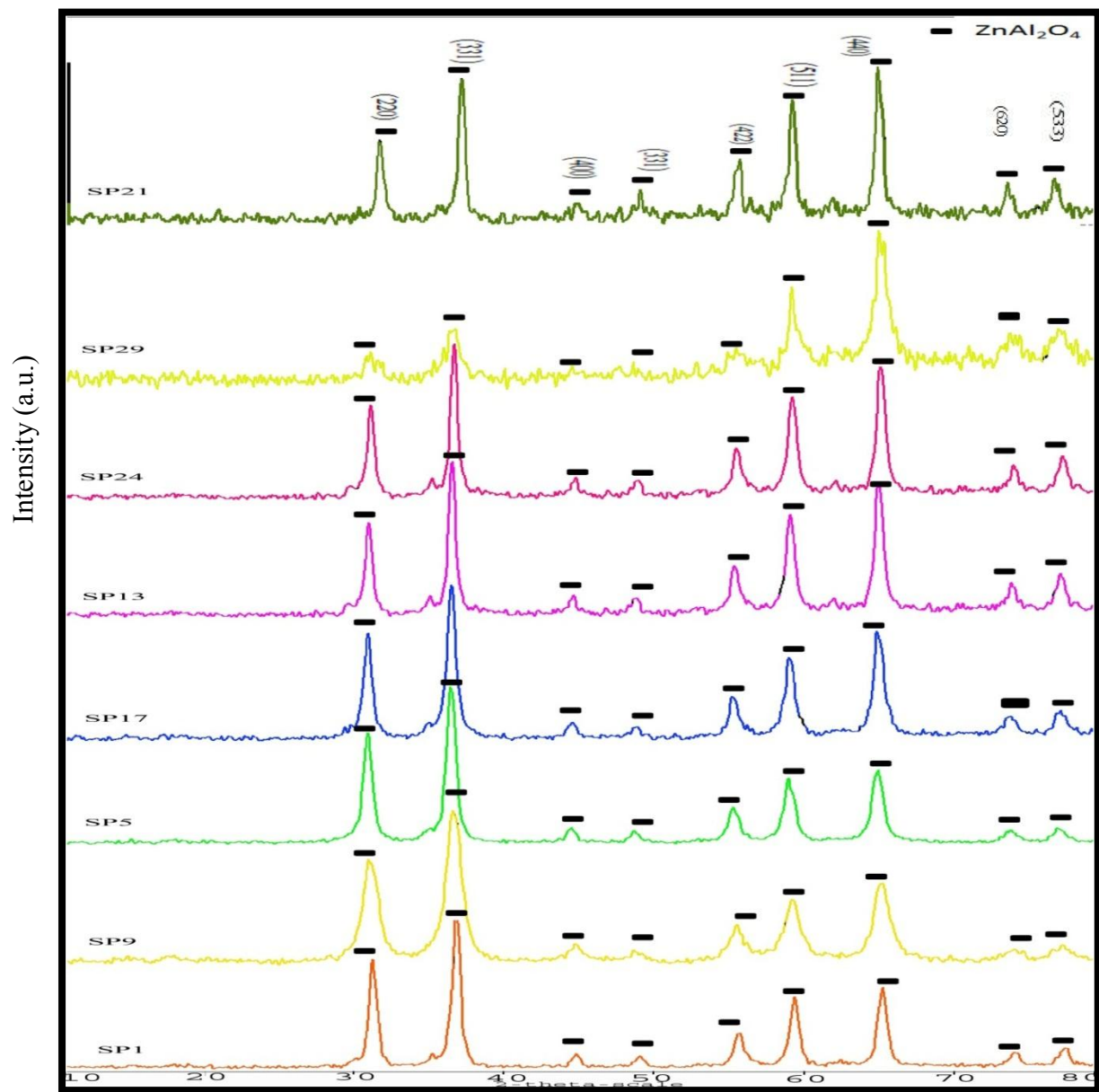
مقدار فاز ناخالص ZnO در تمامی نمونه ها بیشتر شده است به گونه ای که در هیچ نمونه ای اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل نشده است.

بنابراین با توجه به مطالب گفته شده، هنگامی که از پیش ماده $\text{Zn}(\text{acac})_2$ برای تهیه اسپینل ZnAl_2O_4 استفاده می شود حلال قطبی ۲-بوتانول گزینه مناسبتری برای تشکیل اسپینل ZnAl_2O_4 می باشد چرا که $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول بهتر حل می شود و هنگام آبکافت هیدروترمال فرآورده ی یکنواختتری بدست می آید.

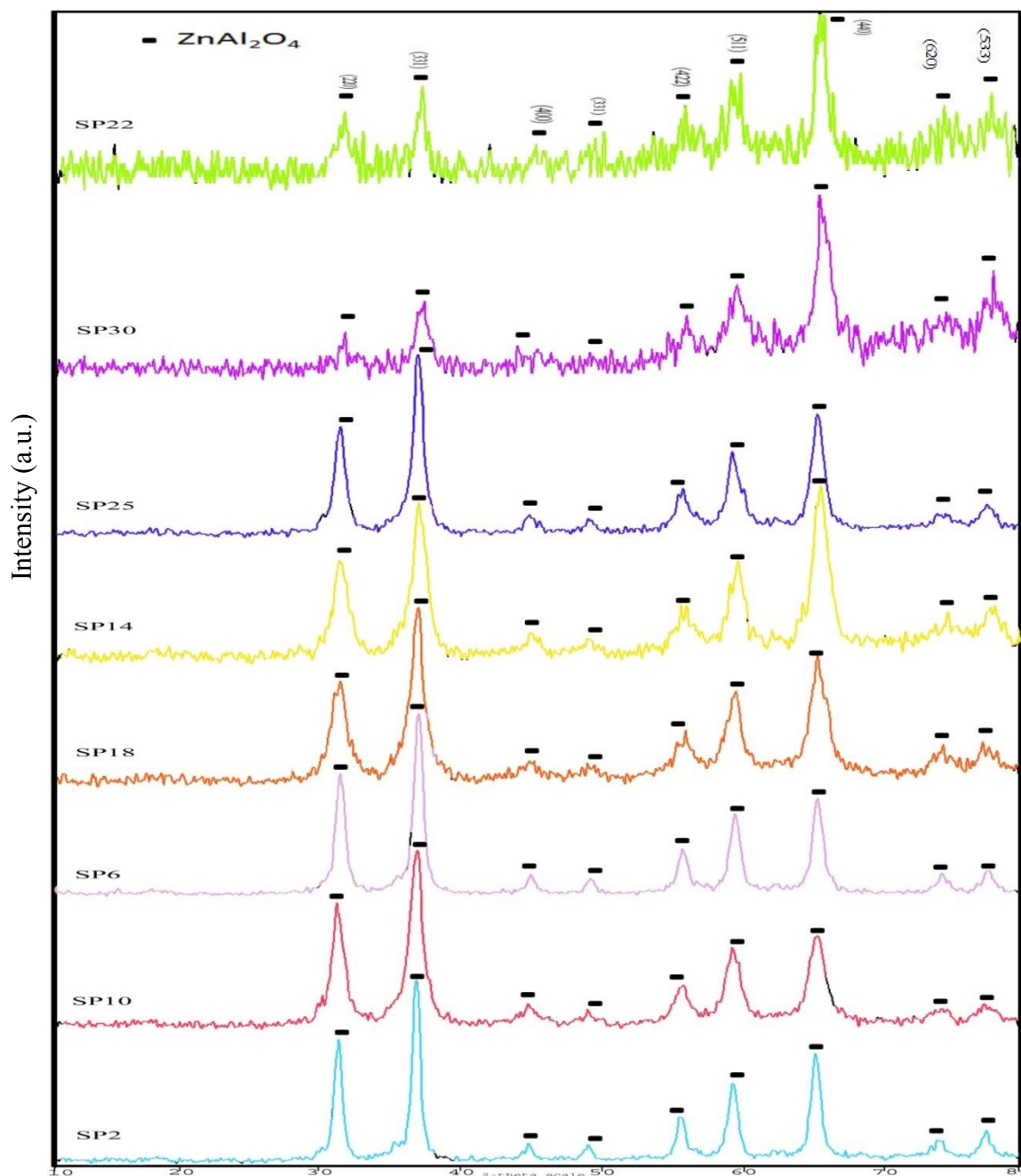
۳-۱-۳-۵- اثر پیش ماده

برای بررسی اثر پیش ماده، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ + $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن (SP1 تا SP4)، مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP5 تا SP8) و ۲- بوتانول (SP9 تا SP12)، نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP13 تا SP16)، ۲-بوتانول (SP17 تا SP20)، نمونه‌های حاصل از آبکافت $2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP21 تا SP24) و همچنین نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP25 تا SP28) و در ۲- بوتانول (SP29 تا SP32) به ترتیب در دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکریس در دمای 700°C به ترتیب در (شکل‌های ۳-۱۴ تا ۳-۱۷) نشان داده شده است با یکدیگر مقایسه شدند. در نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP13 تا SP16) و همچنین در نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در ۲-بوتانول (SP17 تا SP20) علاوه بر درصد تبلور پایین، در بعضی از نمونه ها مقدار کمی فاز ناخالص ZnO به همراه ZnAl_2O_4 وجود دارد و اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل نشده است. به همین گونه در نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP25 تا SP28) در بعضی از نمونه ها مقدار کمی فاز ناخالص ZnO به همراه ZnAl_2O_4 وجود دارد و اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل نشده است. اما همان طور که مشاهده می شود در نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP29 تا SP32) و نمونه‌های حاصل از آبکافت $2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در مخلوط تولوئن/۲- بوتانول (SP21 تا SP24) نه تنها درصد تبلور بسیار پایین است، علاوه بر آن درصد بسیار زیادی فاز ناخالص ZnO به همراه ZnAl_2O_4 وجود دارد و اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل نشده است. اما در نمونه‌های بدست آمده از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در

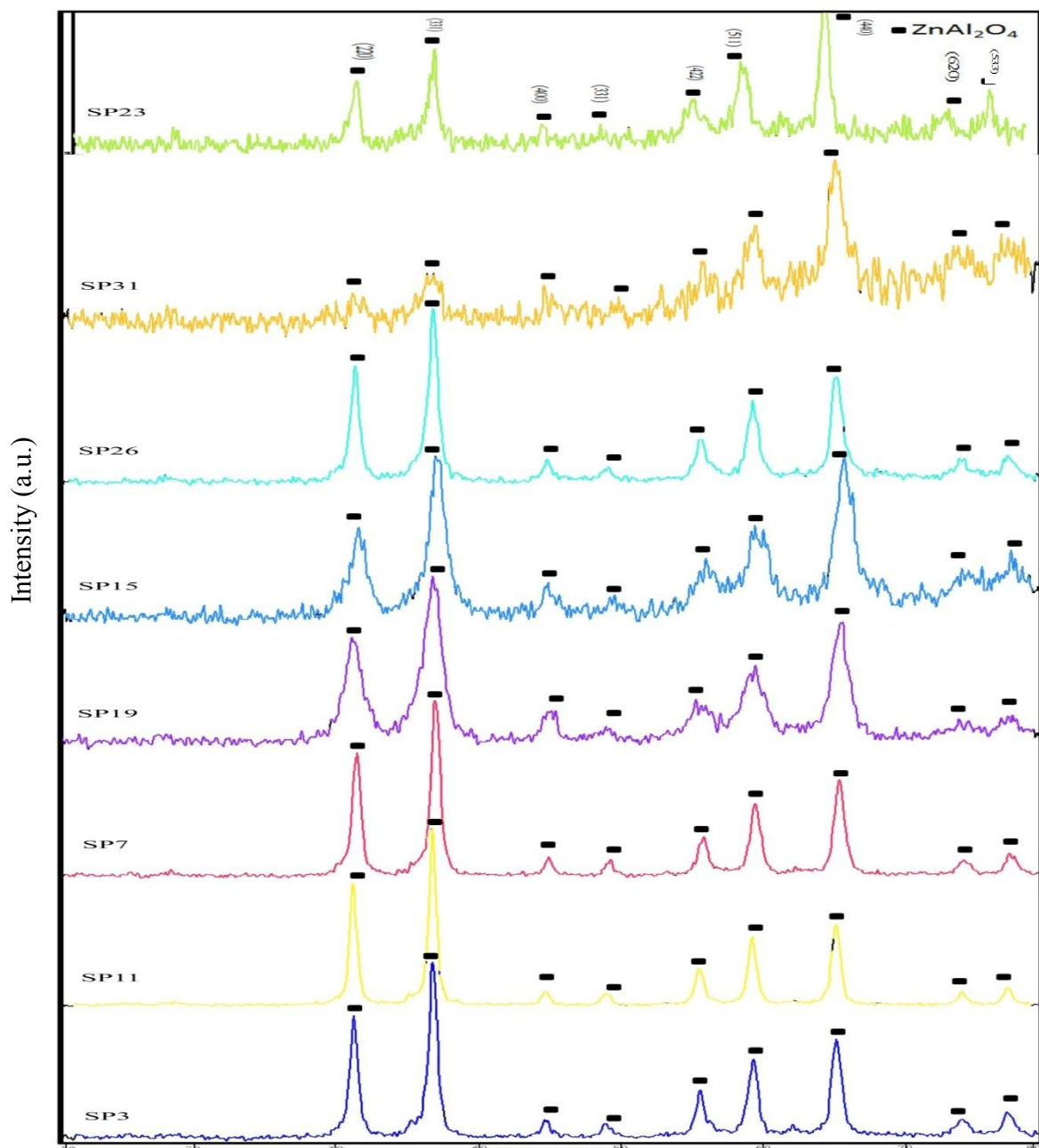
۲-بوتانول (SP9 تا SP12)، فاز خالص اسپینل ZnAl_2O_4 نسبت به پیش ماده های دیگر به کار رفته در ساخت گاهنیت بیشتر تشکیل شده است، اما در حلال های تولوئن (SP1 تا SP4)، مخلوط تولوئن/۲-بوتانول (SP5 تا SP8)، فاز ناخالص ZnO به همراه ZnAl_2O_4 وجود دارد و اسپینل خالص ZnAl_2O_4 تشکیل نشده است. این مشاهدات نشان می‌دهد، هنگامی که از پیش ماده ZnCl_2 یا $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ برای تهیه اسپینل ZnAl_2O_4 استفاده شد فاز ناخالص ZnO در بعضی دماها به همراه فاز ZnAl_2O_4 تشکیل شد ولی هنگامی که از $\text{Zn}(\text{acac})_2$ به عنوان پیش ماده در حلال قطبی ۲-بوتانول استفاده شد، اسپینل ZnAl_2O_4 تک فاز در همه دماهای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C تشکیل شد. $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در حلال قطبی ۲-بوتانول بهتر حل می‌شود و هنگام آبکافت هیدروترمال فرآورده‌ی یکنواخت‌تری بدست می‌آید بنابراین مناسب‌ترین پیش ماده در تهیه ZnAl_2O_4 خالص، $\text{Zn}(\text{acac})_2$ می‌باشد. به طور کلی، هنگامی که از پیش ماده $\text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن یا در تولوئن/۲-بوتانول و دمای تکلیس 700°C برای تهیه اسپینل استفاده می‌شود، به دلیل غیرقطبی بودن تولوئن، فاز خالص ZnAl_2O_4 را نخواهیم داشت و به همراه آن فاز ناخالص ZnO را نیز خواهیم داشت. با انتخاب پیش ماده $\text{Zn}(\text{acac})_2$ و حلال قطبی مناسب ۲-بوتانول و دمای تکلیس 700°C اسپینل ZnAl_2O_4 خالص تشکیل می‌شود. در واقع نوع پیش ماده و حلال نقش مهمی در تشکیل اسپینل ZnAl_2O_4 دارند.



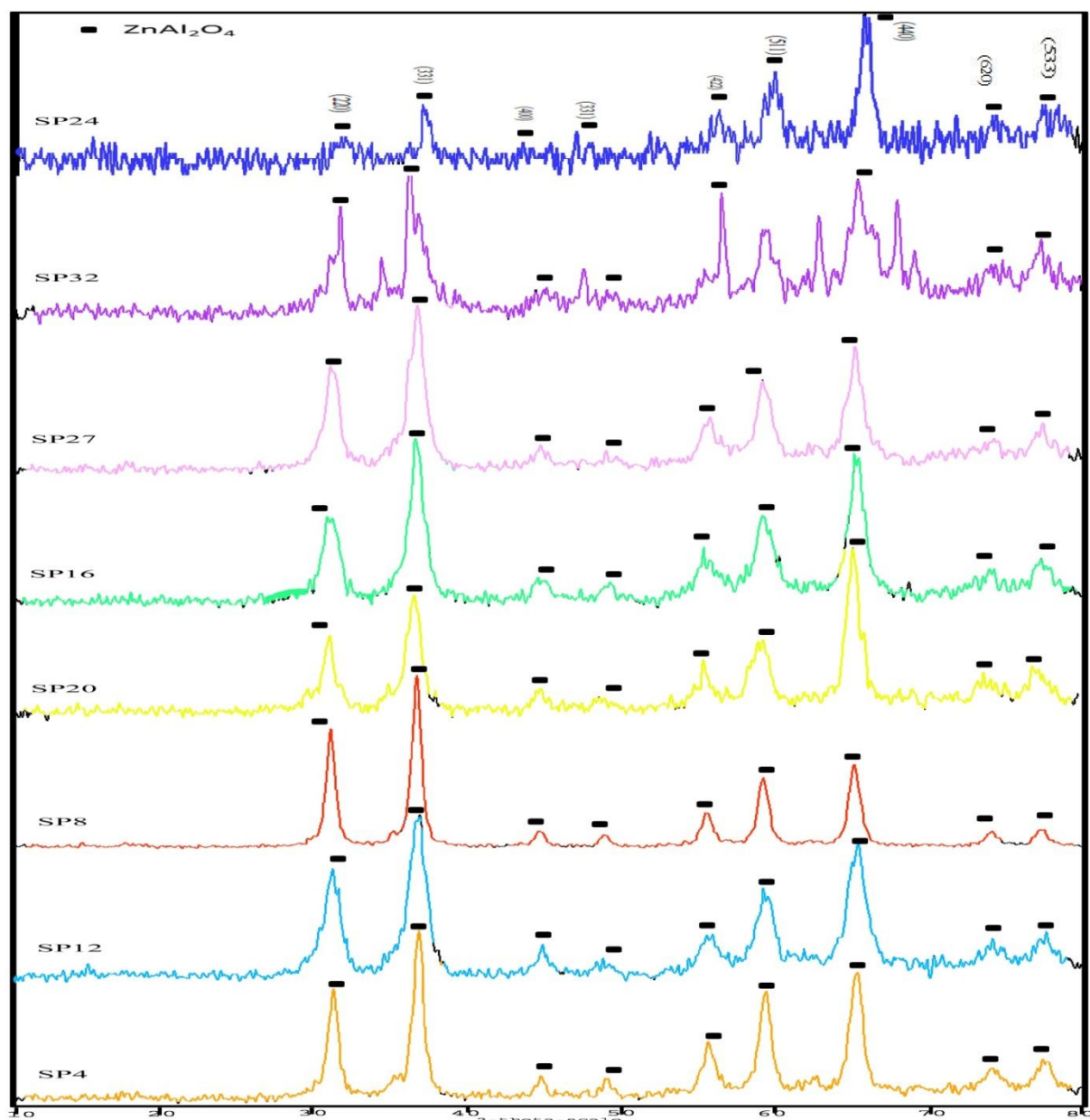
شکل ۳-۱۴. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن (SP1)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول (SP9)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP5)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در ۲-بوتانول (SP17)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP13)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP24)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP29)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ آبدار در تولوئن / ۲-بوتانول (SP21) در دمای 50°C ، پس از تکلیس در دمای 700°C .



شکل ۳-۱۵. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن (SP3)،
 $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول (SP11)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP7)،
 $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در ۲-بوتانول (SP19)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP15)،
 $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP26)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP30)،
 $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ آبدار در تولوئن / ۲-بوتانول (SP22) در دمای 100°C ، پس از تکلیس در دمای 700°C .



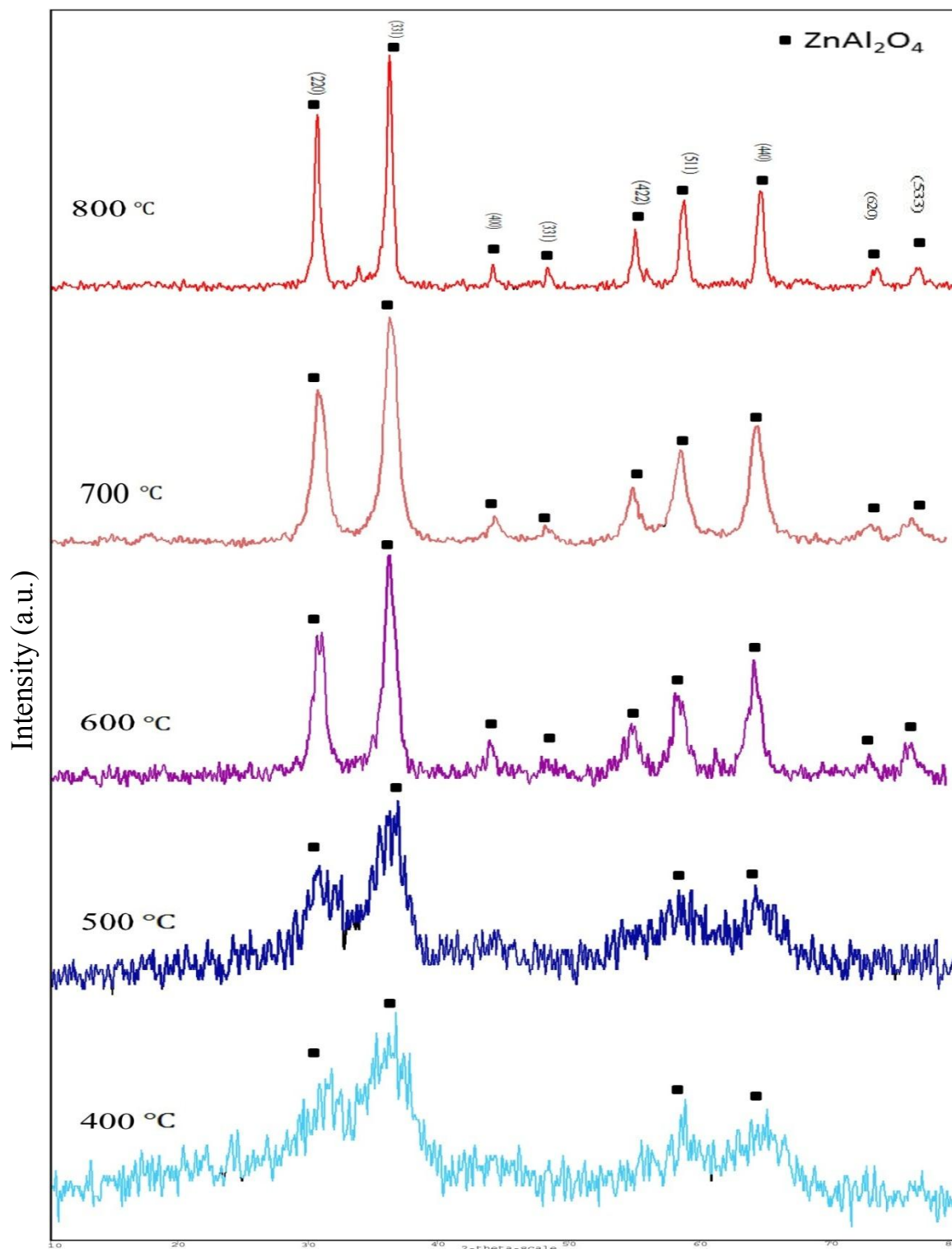
شکل ۳-۱۶. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن (SP3)، $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول (SP11)، $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP7)، $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در ۲-بوتانول (SP19)، $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP15)، $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP26)، $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP31)، $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ آبدار در تولوئن / ۲-بوتانول (SP23) در دمای 150°C ، پس از تکلیس در دمای 700°C .



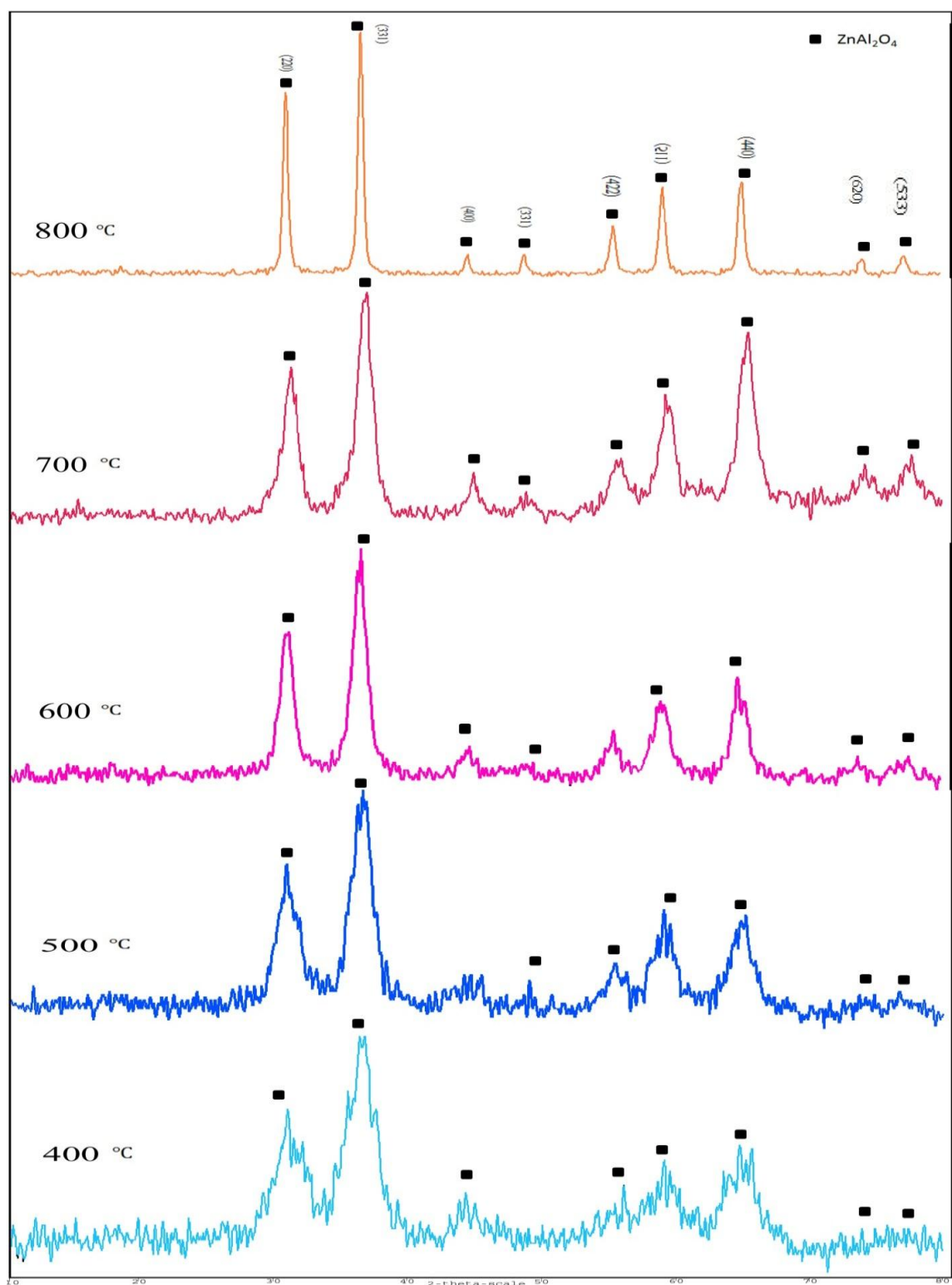
شکل ۳-۱۷. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن (SP4)،
 $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول (SP12)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP8)،
 $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در ۲-بوتانول (SP20)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP16)،
 $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در تولوئن / ۲-بوتانول (SP27)، $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ در ۲-بوتانول (SP32)،
 ZnCl_2 + آبدار در تولوئن / ۲-بوتانول (SP24) در دمای ۲۰۰ °C، پس از تکلیس در دمای ۷۰۰ °C.

۳-۱-۳-۶- اثر دمای تکلیس

برای بررسی اثر دمای تکلیس به طور جداگانه الگوی پراش پرتو ایکس بهترین نمونه های تکلیس نشده (SP9 , SP12) را در پنج دمای 400°C ، 500°C ، 600°C ، 700°C و 800°C بررسی کردیم. توجه به شکل ۳-۱۸ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^{\text{s}}\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ در ۲-بوتانول (SP9) در دمای 400°C ، 500°C ، 600°C ، 700°C و 800°C نشان می دهد با افزایش دما از 400°C به 800°C از مقدار فاز ناخالص ZnO کاسته شده و فاز ZnAl_2O_4 بیشتر تشکیل می گردد. توجه به شکل ۳-۱۹ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^{\text{s}}\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ ۲-بوتانول (SP12) در دمای 400°C ، 500°C ، 600°C ، 700°C و 800°C نشان می دهد با افزایش دما از 400°C به 800°C در مقایسه با نمونه (SP9) مقدار ناخالصی ZnO در ترکیب کمتر است و با افزایش دما این مقدار در دماهای بالاتر به وضوح کمتر می شود.



شکل ۳-۱۸. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ ۲-بوتانول در دمای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C (SP9).

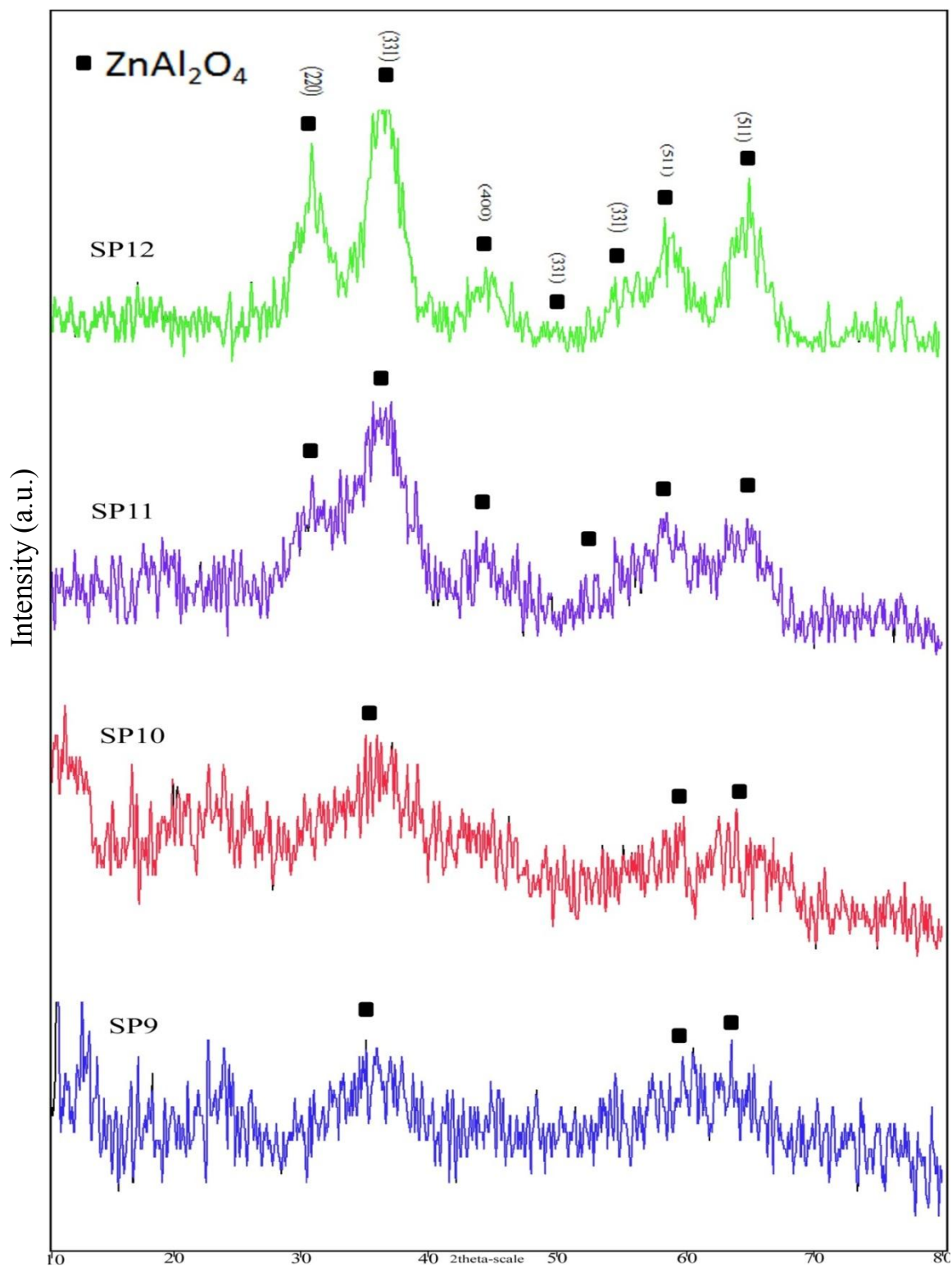


شکل ۳-۱۹. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت $\text{Al}(\text{O}^{\text{s}}\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ ۲-بوتانول (SP12) در دمای 400°C ، 500°C ، 600°C ، 700°C و 800°C .

۳-۱-۷- اثر دمای هیدروترمال بر نمونه‌های حاصل از آبکافت هیدروترمال

$Zn(acac)_2 + Al(O^sBu)_3$ در ۲-بوتانول

برای بررسی اثر دما به طور جداگانه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تکلیس نشده‌ی حاصل از آبکافت هیدروترمال سری (SP9 تا SP12) را در چهار دمای $50^\circ C$ ، $100^\circ C$ ، $150^\circ C$ و $200^\circ C$ مقایسه شد. با توجه به شکل ۳-۲ و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل از آبکافت هیدروترمال $Zn(acac)_2 + Al(O^sBu)_3$ در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای $50^\circ C$ ، $100^\circ C$ ، $150^\circ C$ و $200^\circ C$ نشان می‌دهد در دمای $50^\circ C$ نوارهای مربوط به روی آلومینات دیده نمی‌شود و این دلیلی است بر شکل نگرفتن ساختار روی آلومینات در این نمونه. اما رفته رفته با افزایش دمای هیدروترمال به $100^\circ C$ و $150^\circ C$ نوارهای مربوط به تشکیل ساختار روی آلومینات رشد می‌کنند در $200^\circ C$ الگوی ساختار روی آلومینات واضح تر می‌شود. چنین نتیجه‌ای در چنین دمایی نشان از برتری روش به کار رفته نسبت به روش‌های دیگر در ساخت گاهنیت تا به امروز را دارد چرا که حتی بدون تکلیس هم تشکیل شبکه بلوری گاهنیت قابل تشخیص است.



شکل ۳-۲. الگوی پراش پرتو ایکس آبکافت هیدروترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای 200°C و 150°C ، 100°C و 50°C .

۳-۱-۳- ابعاد بلورک‌ها

اندازه متوسط بلورک گاهنیت با استفاده از داده‌های به‌دست آمده از پراش پرتو ایکس و معادله شرر [52]

به صورت زیر محاسبه گردید:

معادله شرر

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

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

اندازه ذرات $D = nm$

$$\beta = FWHM$$

تمام پهنا در نیمه‌ی بیشینه (قله نوار)

ثابت $k = 0.9$

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

زاویه براگ $\theta =$

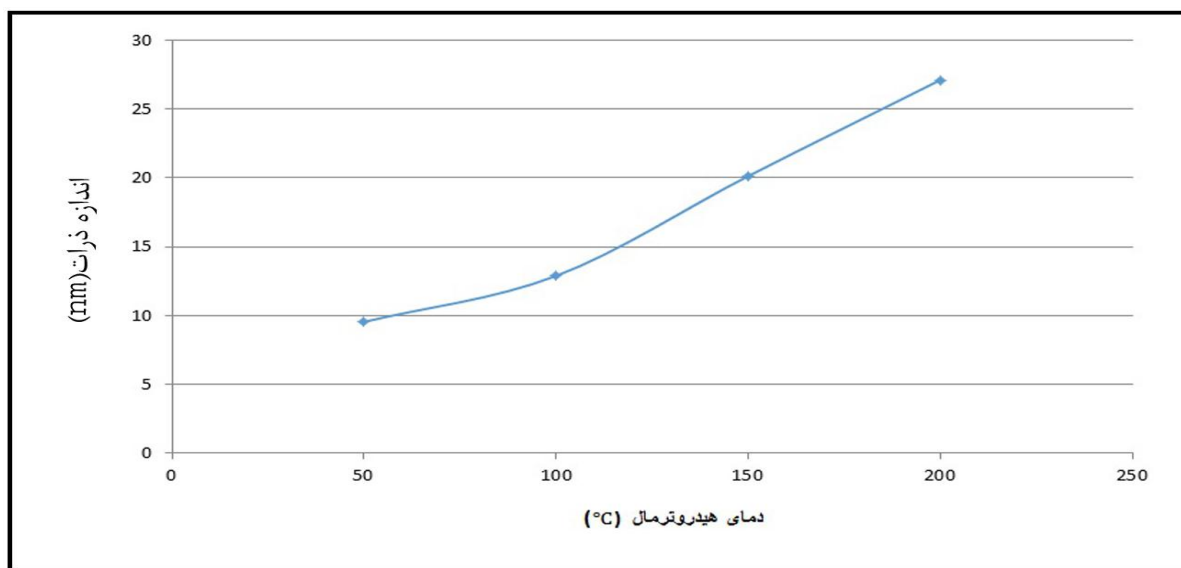
این مقادیر در محدوده $9-27 \text{ nm}$ بدست آمد. جدول ۳-۳ مقادیر بدست آمده و شکل ۳-۱۶ ابعاد

بلورک‌ها بر حسب دمای هیدروترمال را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۳. اندازه متوسط ذرات بدست آمده از آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار

در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای 50°C ، 100°C ، 150°C و 200°C پس از تکلیس در دمای 700°C .

Sample	Hydrothermal Temperature $^\circ\text{C}$	Particle size(nm)
SP9	۵۰	۹
SP10	۱۰۰	۱۲
SP11	۱۵۰	۲۰
SP12	۲۰۰	۲۷



شکل ۳-۲۱. نمودار تغییر آهنگ اندازه متوسط ذرات (SP9 تا SP12) بر حسب دمای هیدروترمال.

۳-۱-۴- بررسی و اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET

نتایج اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET نمونه $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ی_۲ +Zn(acac) با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) در دمای ۵۰ °C بعد از تکلیس در دمای ۷۰۰ °C و نمونه ی_۲ +Zn(acac) $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) در دمای ۲۰۰ °C پیش از تکلیس در دمای ۷۰۰ °C در جدول ۳-۴ آورده شده است. همان طور که دیده می‌شود در نمونه (SP9) در دمای ۵۰ °C بعد از تکلیس در دمای ۷۰۰ °C سطح موثر نسبت به نمونه (SP12) در دمای ۲۰۰ °C بسیار کمتر است و این به دلیل تکلیس نمونه (SP9) در ۷۰۰ °C می‌باشد. با افزایش دما ذرات ریز به هم چسبیده و سبب کاهش چشمگیر خلل و فرج و در ادامه کاهش سطح موثر می‌شود. افرون بر آن، تکلیس سبب کاهش حجم کلی حفره ها و افزایش قطر حفرات نیز می‌شود. به طور کلی با بررسی و اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET این نتیجه حاصل می‌شود که با افزایش دما ذرات ریز به هم چسبیده و علاوه بر کاهش سطح ویژه، باعث کاهش حجم کلی حفره ها شده و افزایش قطر ورودی حفره ها می‌شود.

جدول ۳-۴. نتایج اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET نمونه $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$

با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) در دمای 50°C بعد از تکلیس در دمای 700°C و نمونه $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$

$+ \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) در دمای 200°C پیش از تکلیس در دمای 700°C

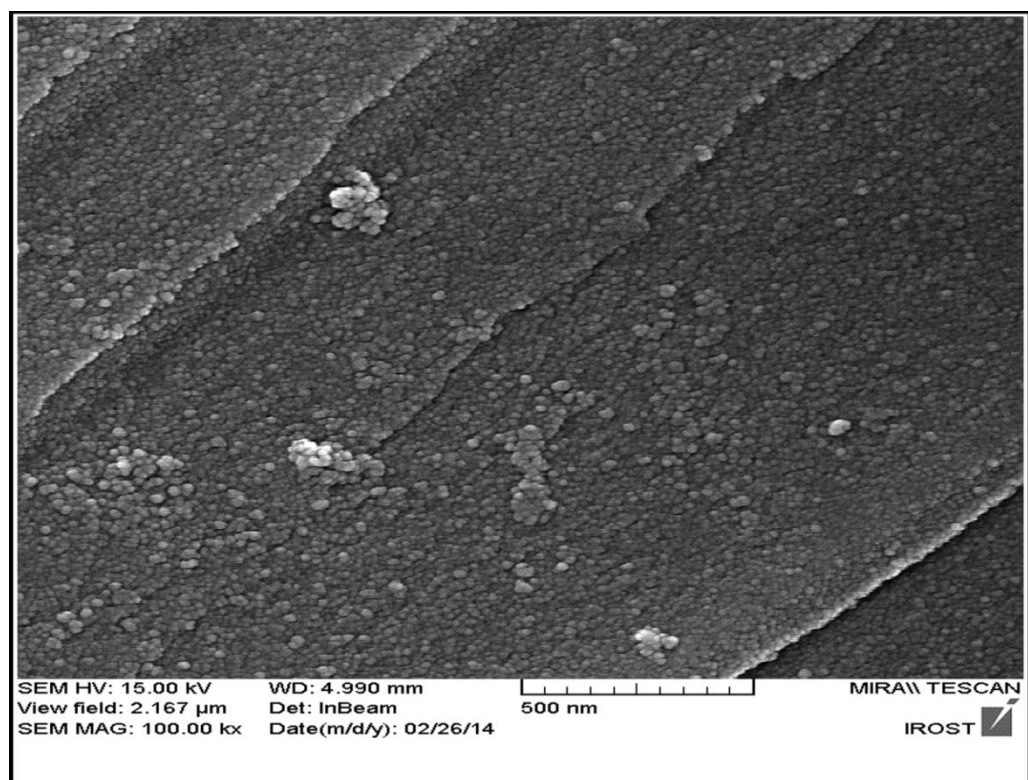
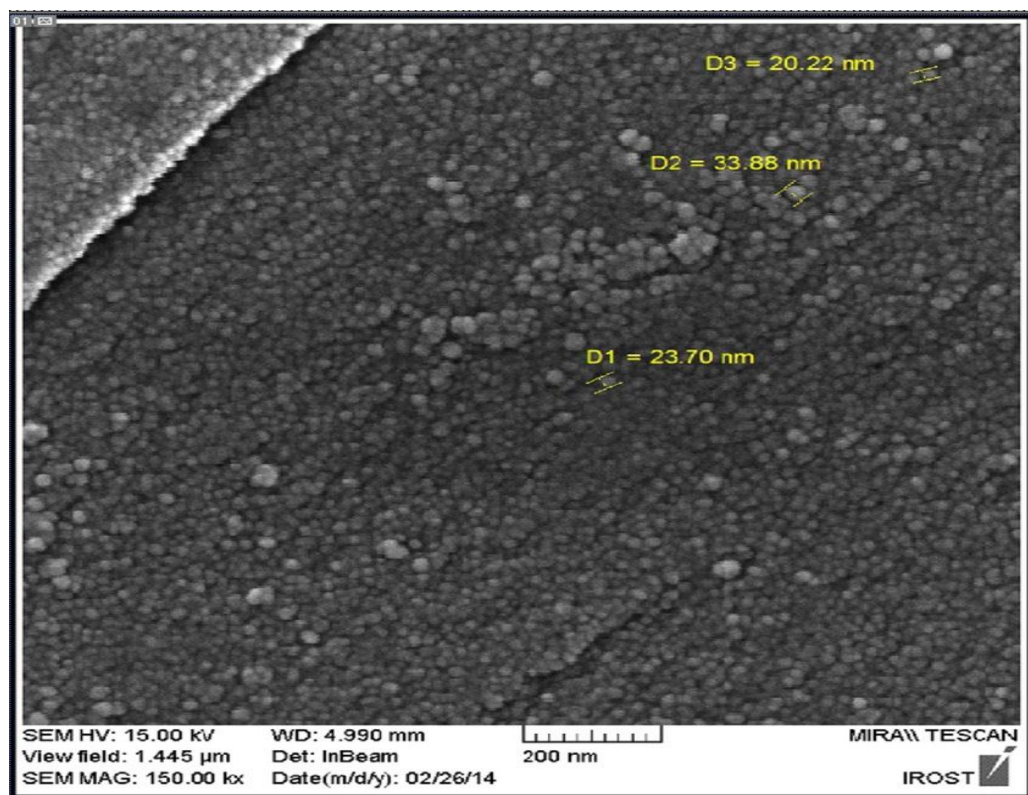
Sample	a_s, BET [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Total pore volume ($p/p_o=0/990$) [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Average pore diameter [nm]
50	78	0/12	6/3
200	346	0/3	3/4

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

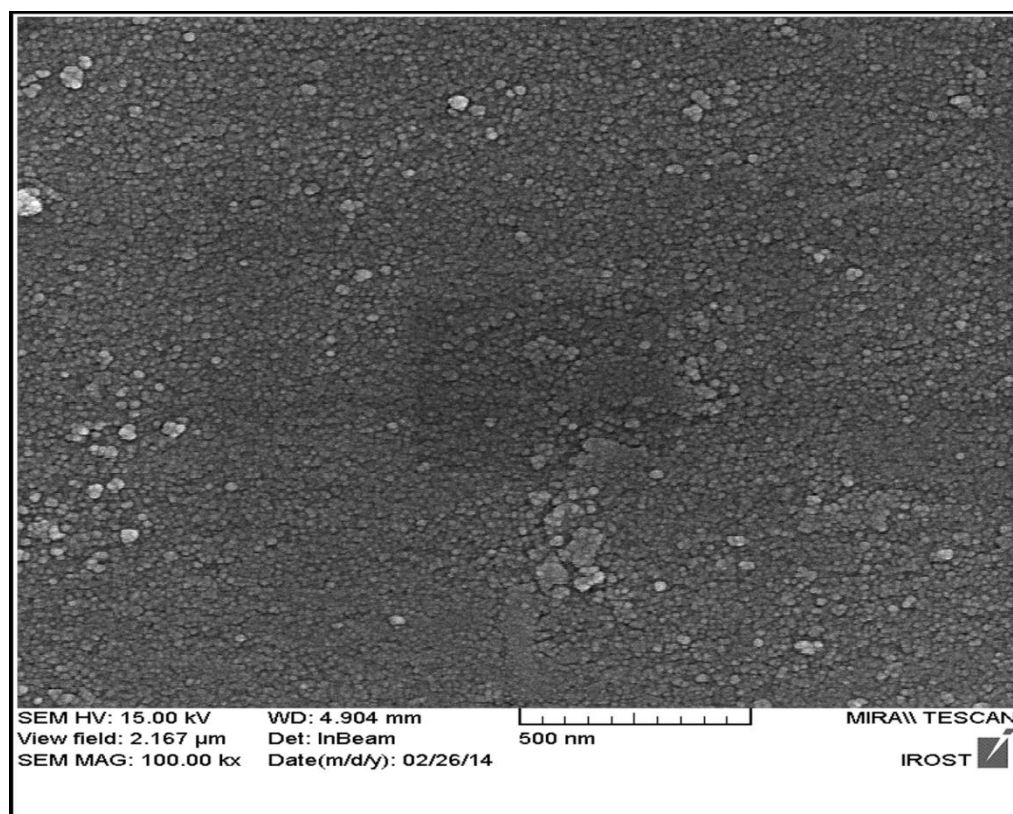
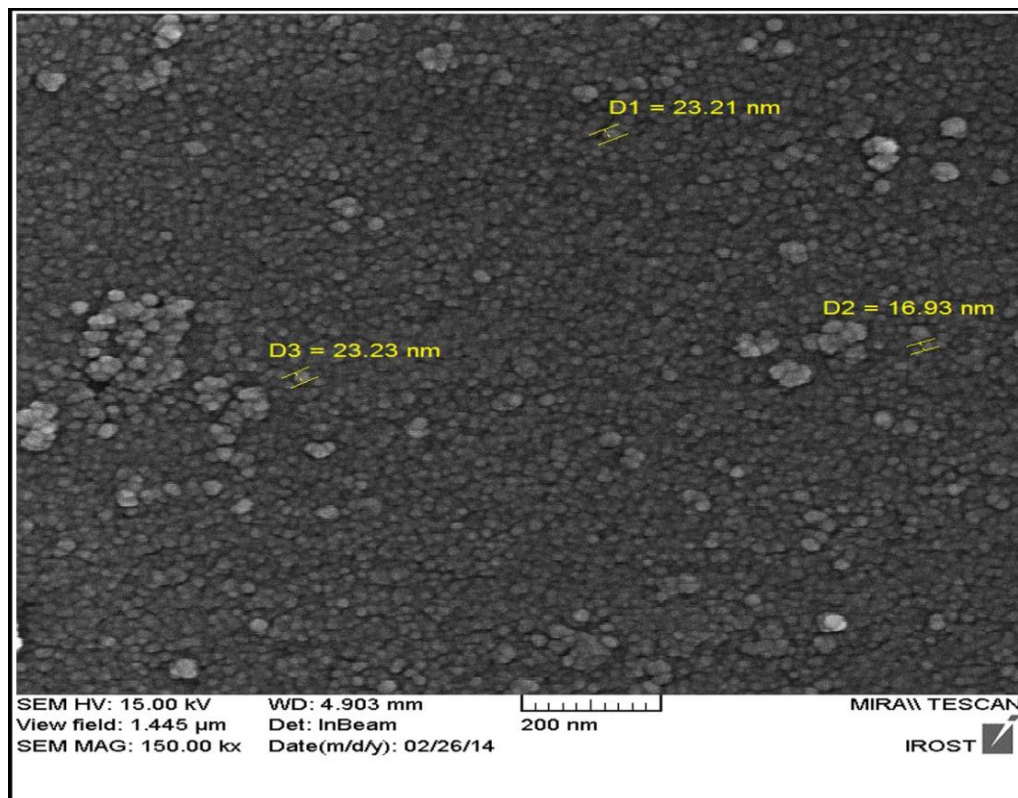
۳-۱-۴-۱- بررسی مورفولوژی نمونه های آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$

$\text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول

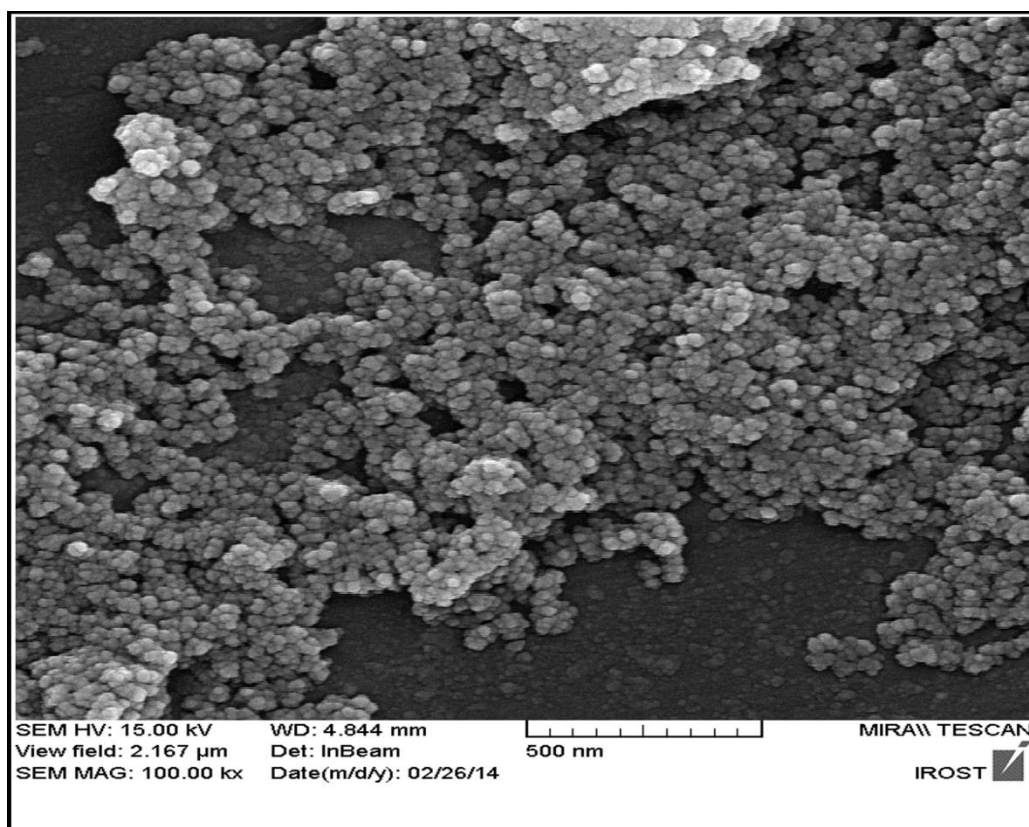
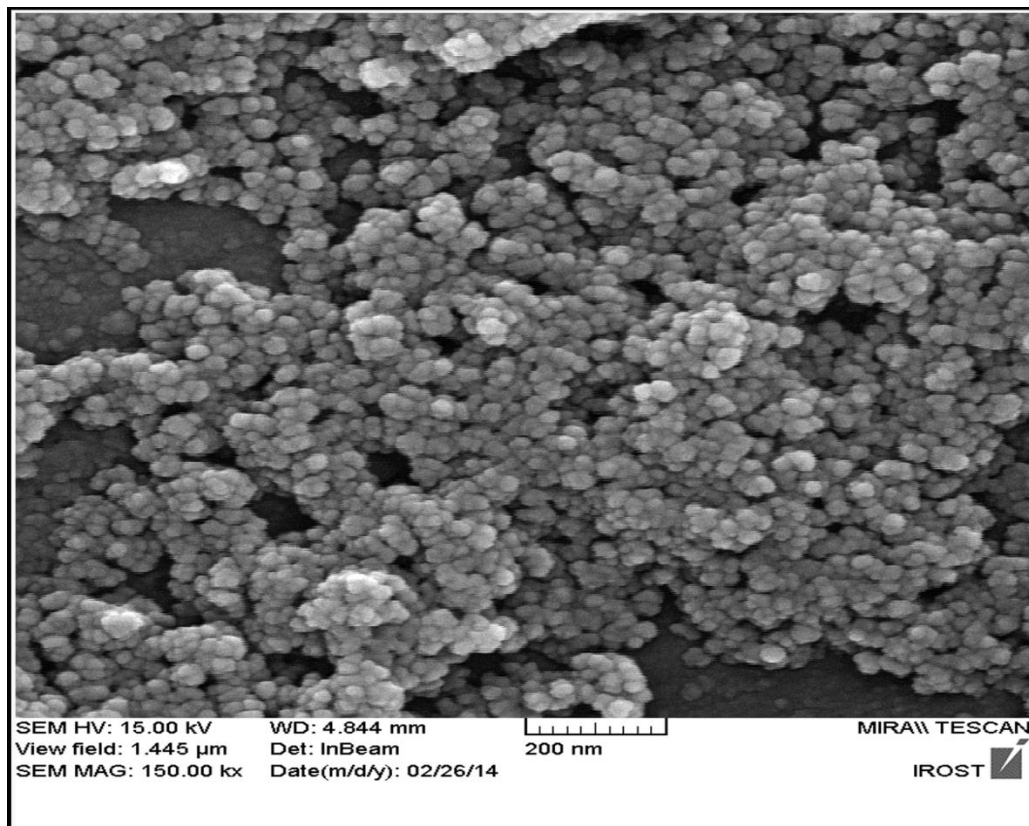
مورفولوژی پودرهای بدست آمده از آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای 50°C ، 100°C و 200°C با بزرگنمایی های متفاوت در (شکل های ۳-۲۲ تا ۳-۲۵) نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود در نمونه 50°C و 100°C ذرات شکل کروی دارند و به صورت کاملاً یکنواخت پخش شده اند. علت یکنواختی و هم اندازه بودن ذرات را احتمالاً می توان به دمای پایین آبکافت هیدروترمال مربوط دانست. در نمونه 150°C با افزایش دمای هیدروترمال اندازه ذرات به وضوح افزایش پیدا کرده و از یکنواختی ذرات کاسته شده است و رو به کلوخه شدن می رود. این رفتار در نمونه 200°C به دلیل افزایش دما تشدید شده است. افزایش اندازه ذرات و کلوخه ای شدن نمونه ها را می توان به هم چسبیدن ذرات با افزایش دما دانست.



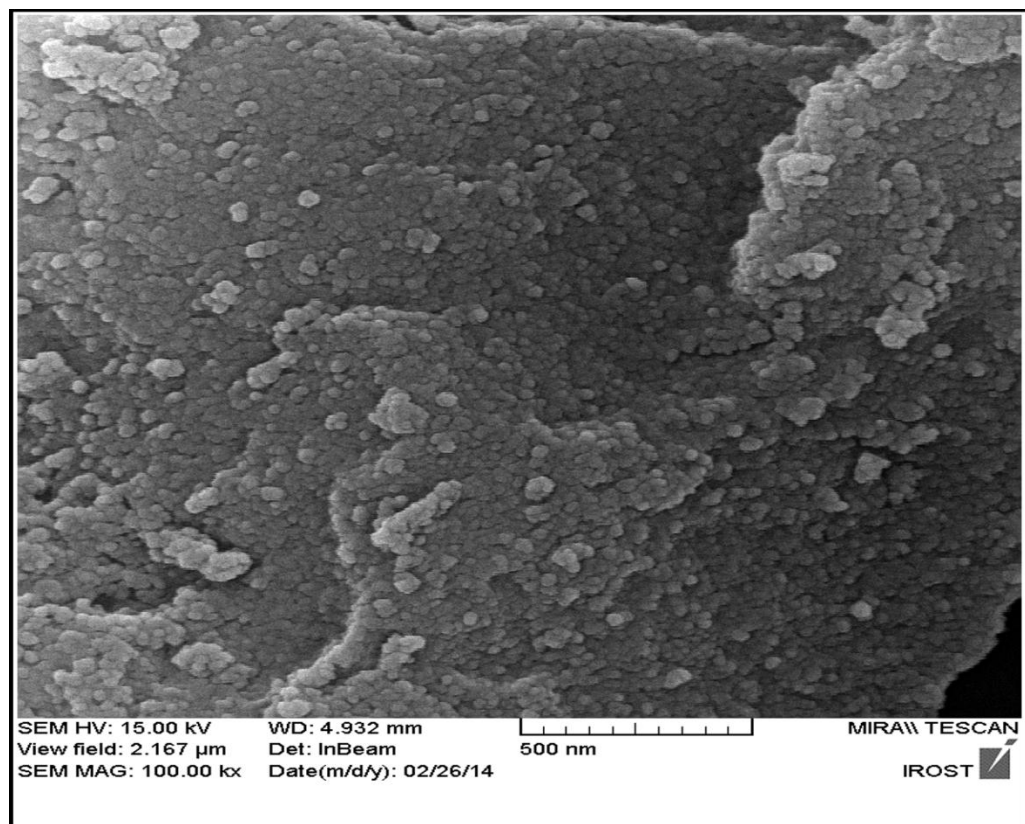
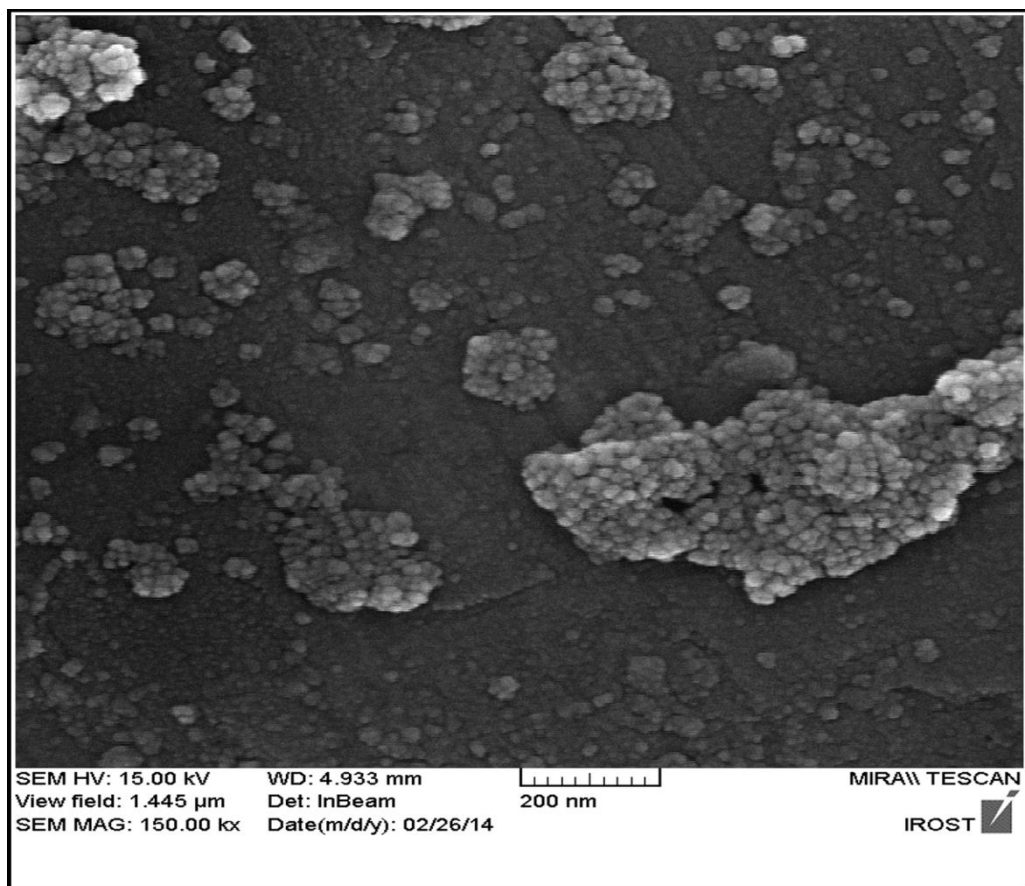
شکل ۳-۲۲. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) در دمای 50°C با بزرگنمایی‌های متفاوت.



شکل ۳-۲۳. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP10) در دمای 100°C با بزرگنمایی‌های متفاوت.



شکل ۳-۲۴. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP11) در دمای 150°C با بزرگنمایی‌های متفاوت.

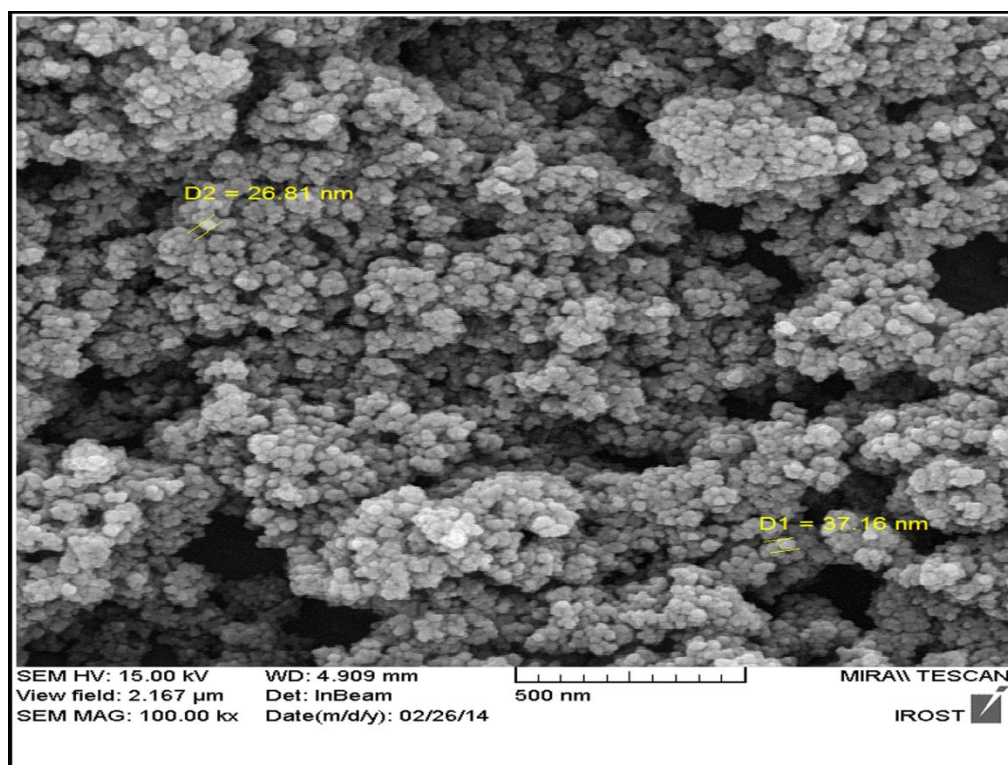
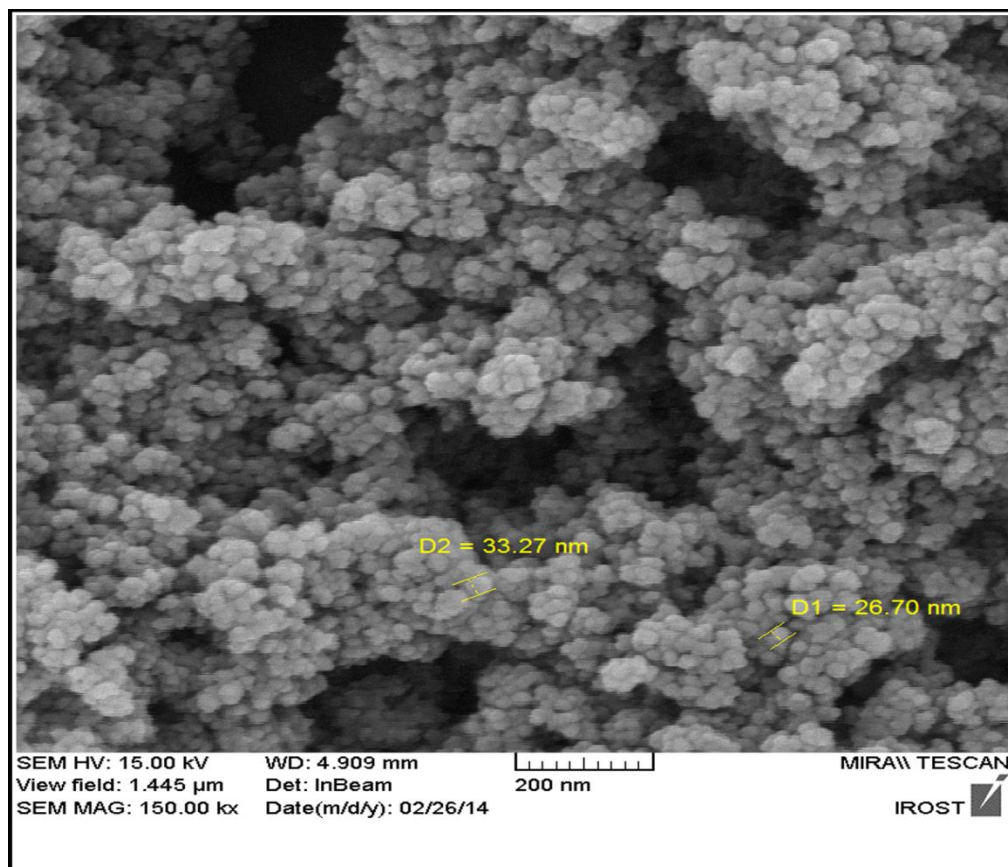


شکل ۳-۲۵. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Zn}(\text{acac})_2 + \text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) در دمای 200°C با بزرگنمایی‌های متفاوت.

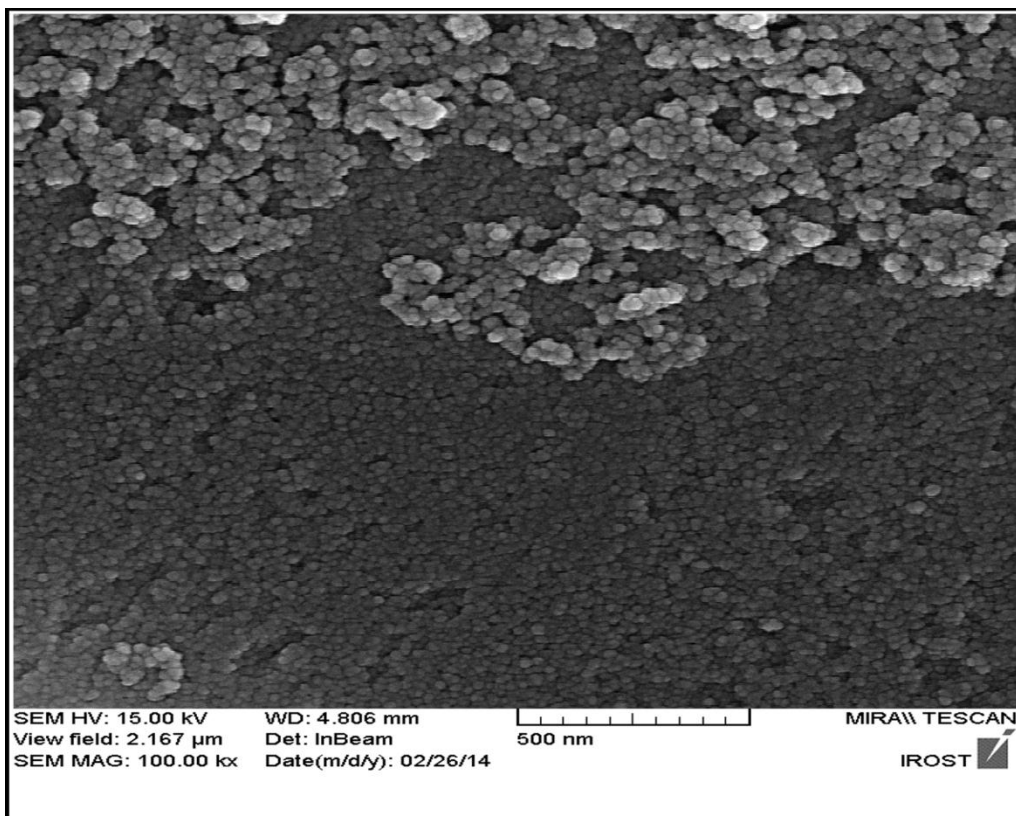
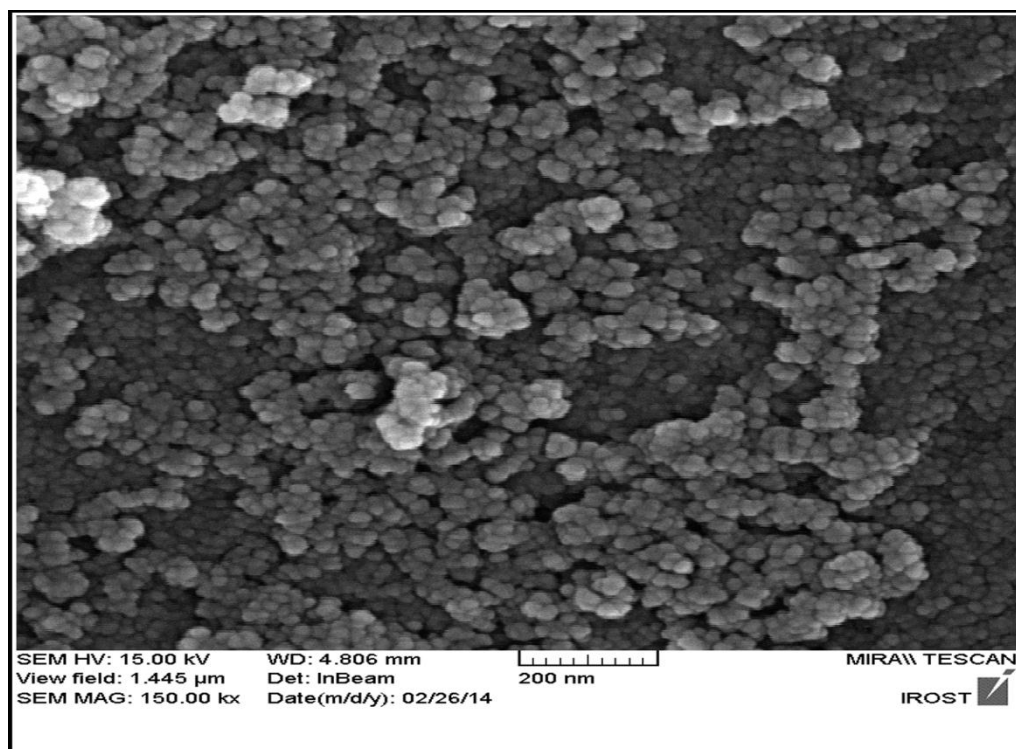
۳-۱-۴-۲- بررسی مورفولوژی نمونه های آبکافت هیدروترمال در دمای ۵۰°C

مورفولوژی پودرهای بدست آمده از آبکافت هیدروترمال نمونه های انتخابی در دمای ۵۰°C با غلظت ۰/۲۵ مولار با بزرگنمایی های متفاوت در (شکل های ۳-۲۰ تا ۳-۲۲) نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود در شکل های ۳-۲۰ که مربوط به $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲- بوتانول می باشد ذرات شکل کروی دارند ولی به صورت کاملاً یکنواخت پخش نشده اند و حالت کلوخه ای پیدا کرده اند، علت را هم احتمالاً می توان به تغییر نمک مورد استفاده در ساخت گاهنیت دانست. در شکل های ۳-۲۱ که مربوط به $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط ۲-بوتانول و تولوئن شرایط نسبت به نمونه شکل ۳-۲۰ بهتر شده است ولی با این حال ما عدم یکنواختی را در شکل می بینیم، در شکل های ۳-۲۲ که مربوط به ترکیب $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط ۲-بوتانول و تولوئن می باشد شکل کروی ذرات از بین رفته و همچنین ذرات یکنواخت نیستند و به شکل ورقه ای یا میله ای در آمده اند. این پدیده را احتمالاً می توان مربوط به هیدرولیز پیش از انجام فرایند هیدروترمال دانست.

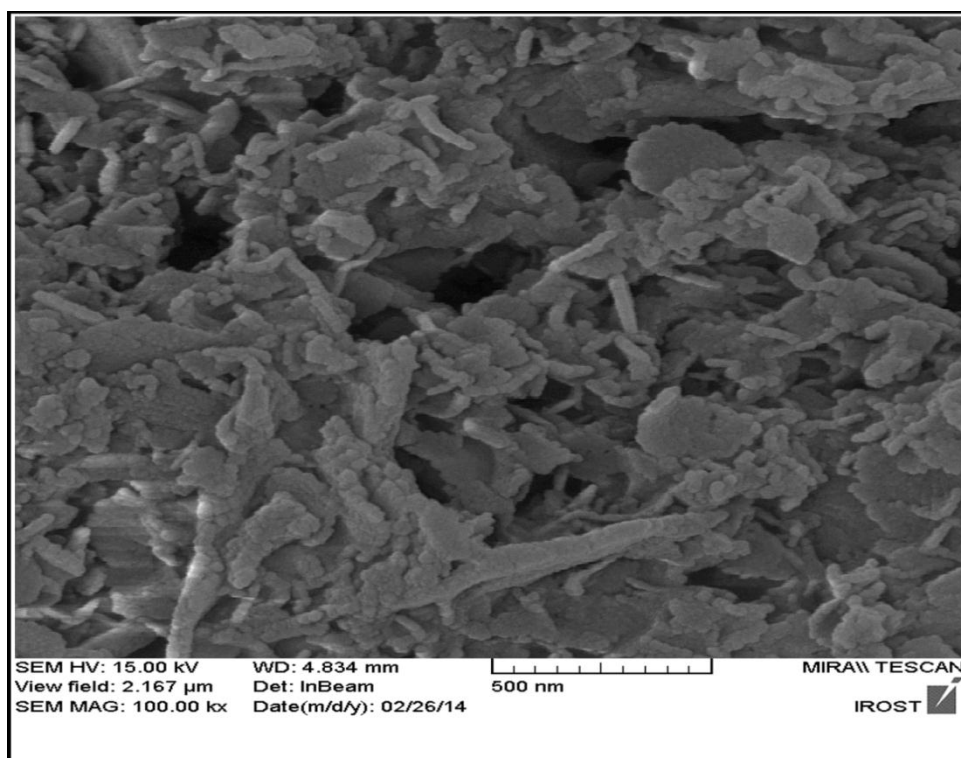
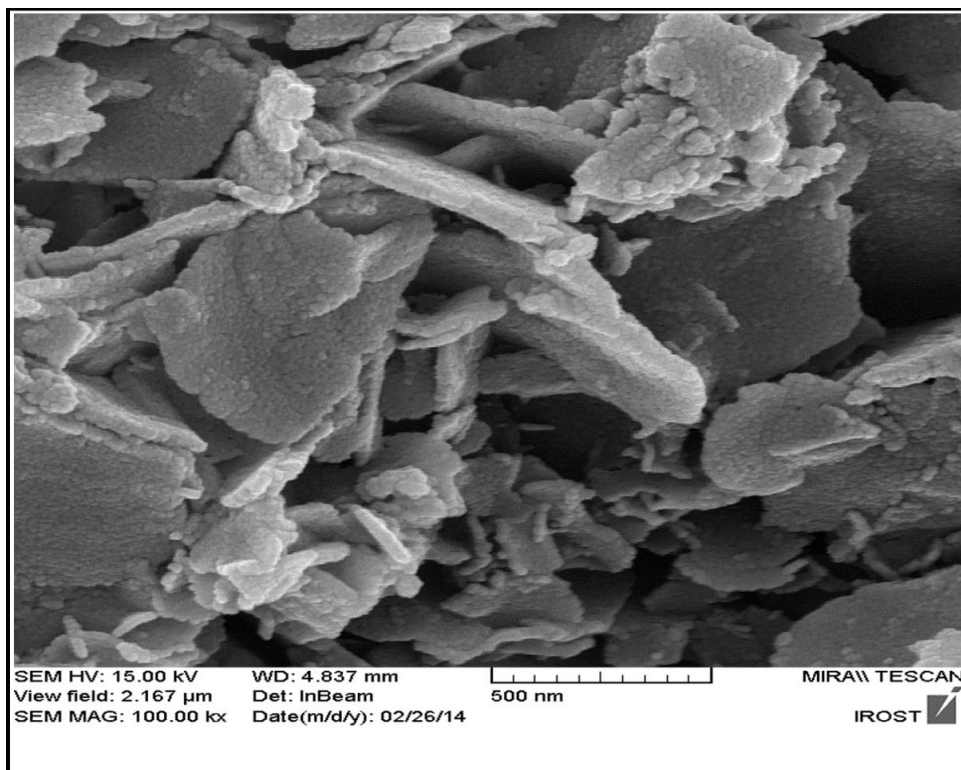
با بررسی مورفولوژی نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM نمونه ها همچون نتایج مربوط به XRD به این نتیجه می رسیم که بهترین نمونه گاهنیت در شرایط آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9 تا SP12) در دمای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ساخته شده است. از این رو در ادامه مورفولوژی نمونه SP9 و SP12 با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM در شرایط دمایی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۳-۲۶. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{ZnCl}_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP17) در دمای 50°C با بزرگنمایی‌های متفاوت.



شکل ۳-۲۷. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط ۲- بوتانول و تولوئن (SP5) در دمای 50°C .

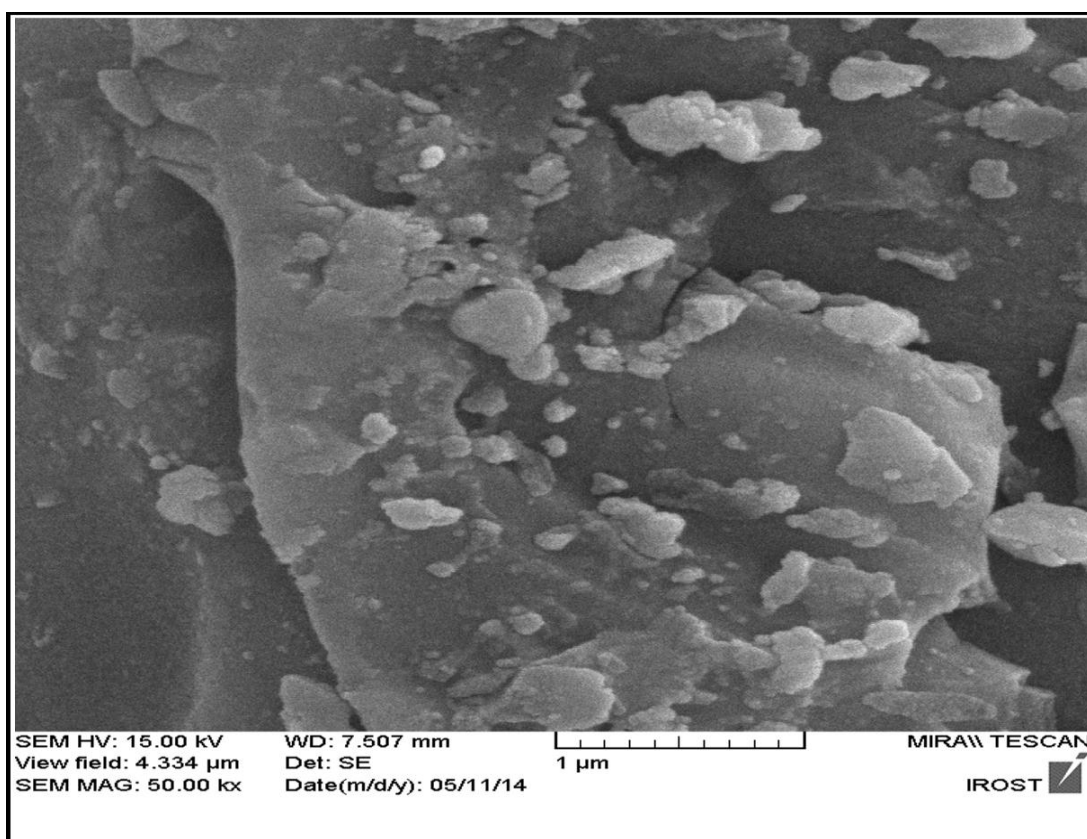
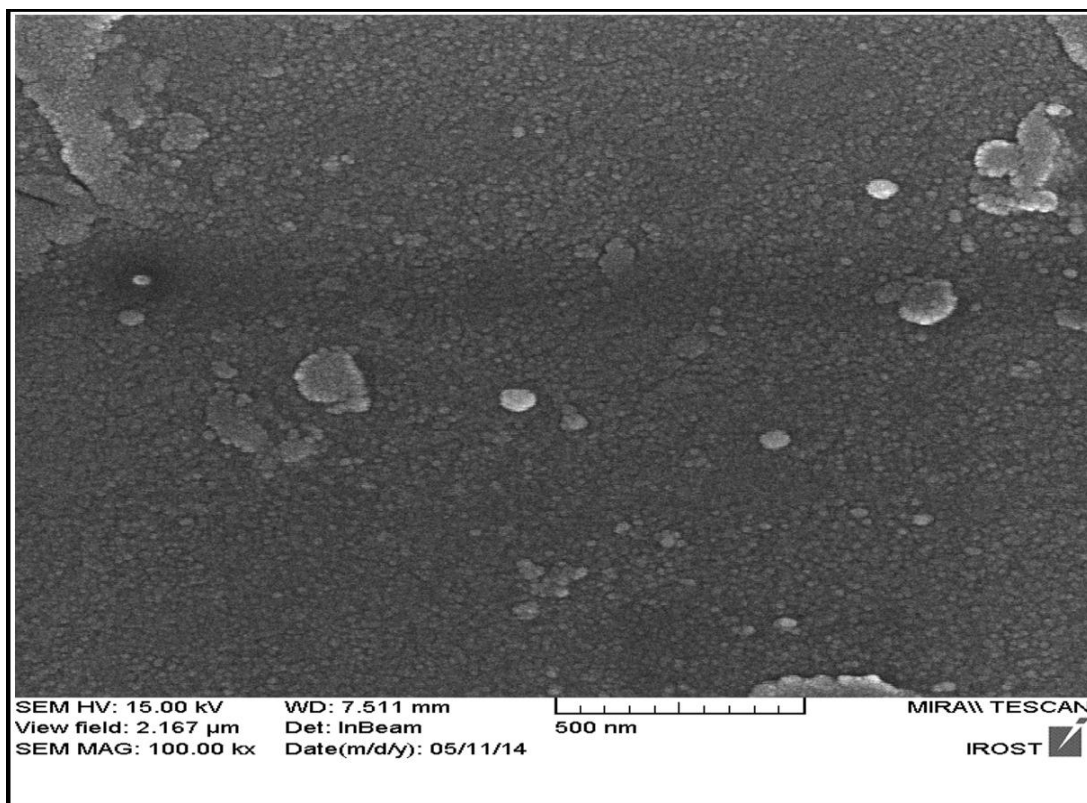


شکل ۳-۲۸. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{NO})_3$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در مخلوط ۲-بوتانول و تولوئن (SP21) در دمای 50°C .

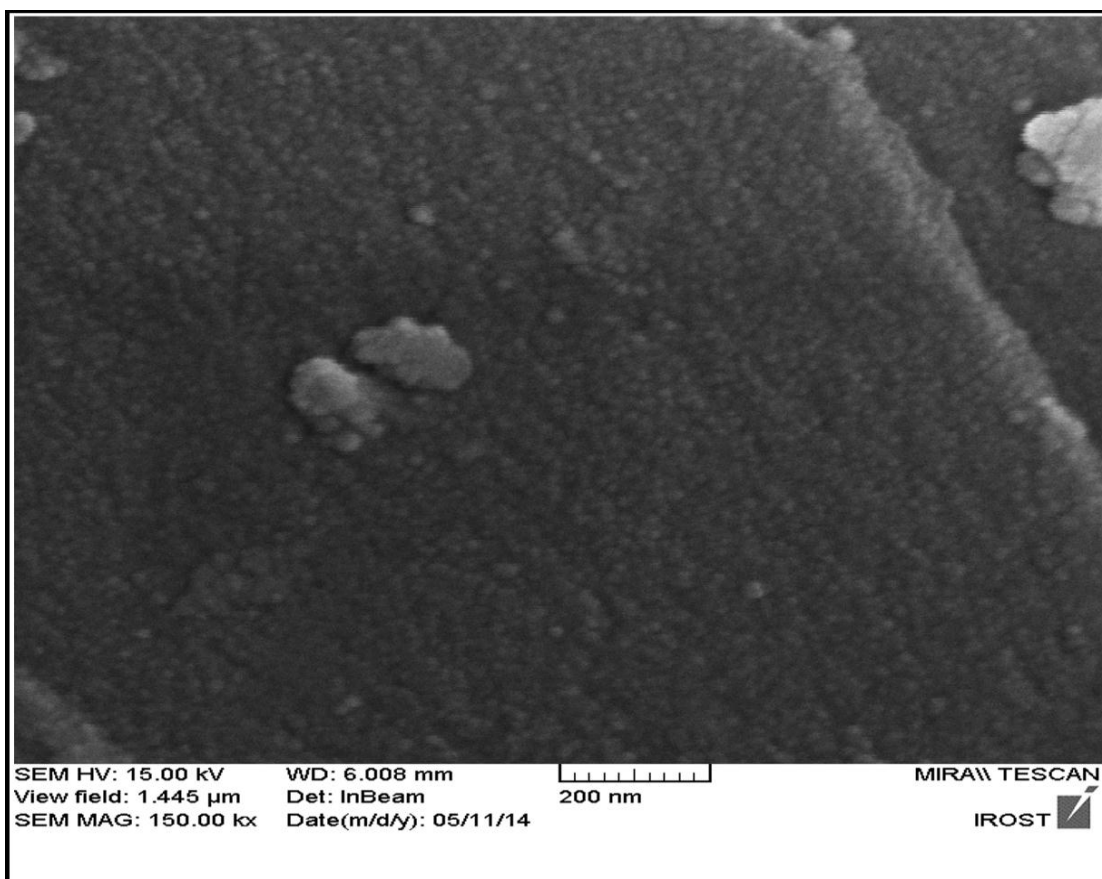
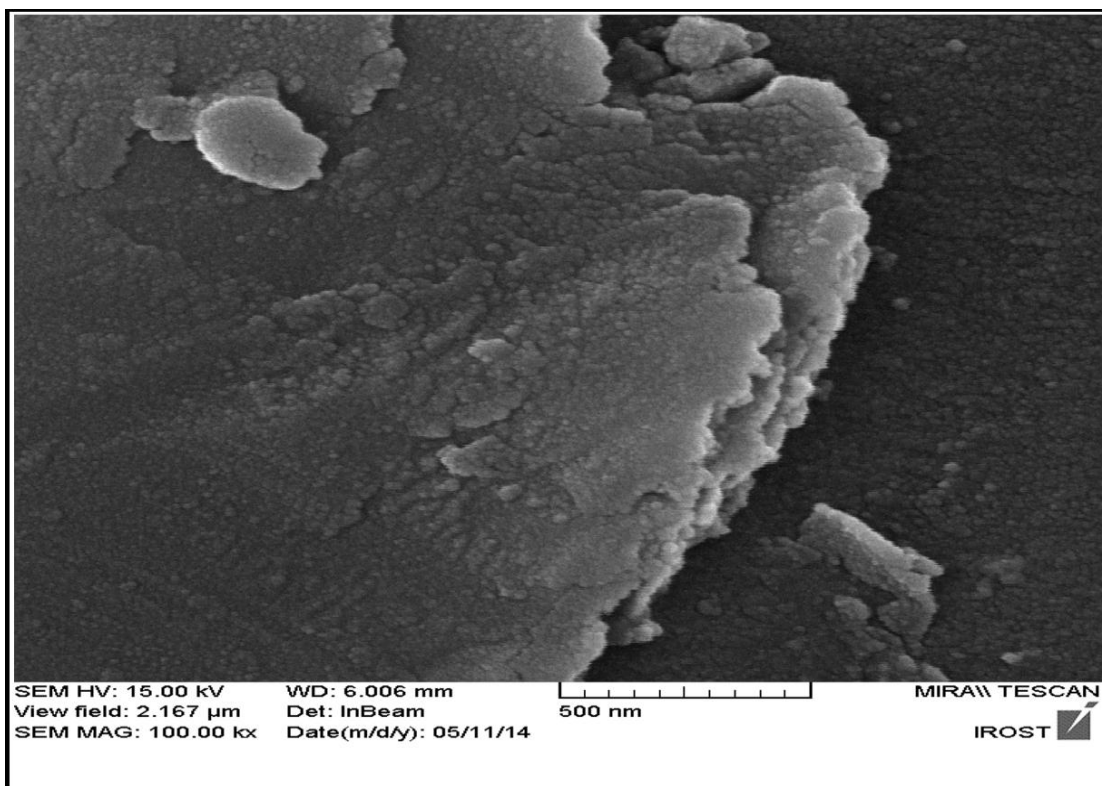
۳-۴-۱-۳- بررسی مورفولوژی نمونه های آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$

$\text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲- بوتانول در دماهای $400-800^\circ\text{C}$

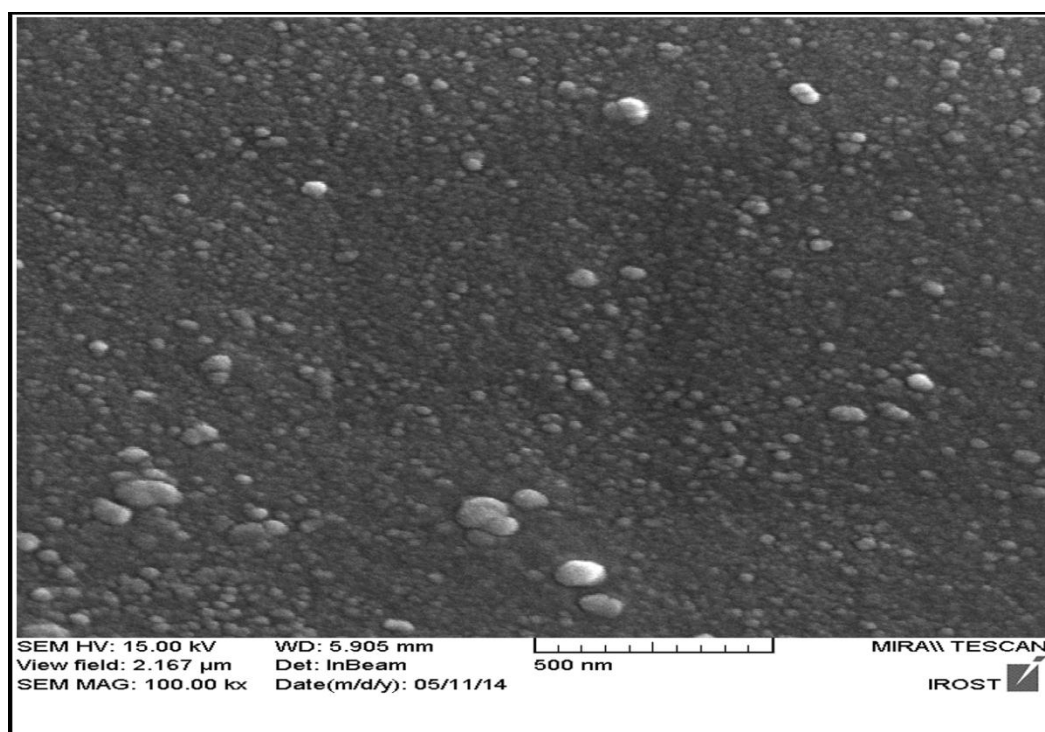
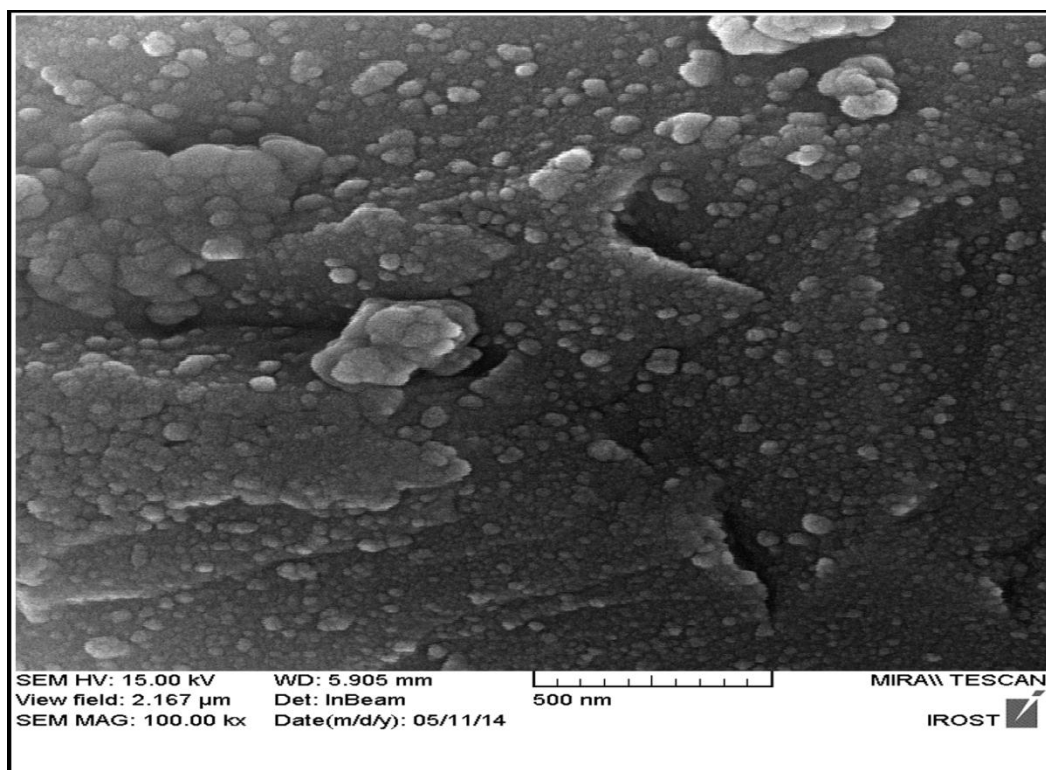
مورفولوژی پودرهای بدست آمده از آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9 , SP12) در دمای 400°C ، 500°C ، 600°C و 800°C با بزرگنمایی های متفاوت در (شکل های ۳-۲۶ تا ۳-۳۶) نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود در نمونه های 400°C و 500°C ذرات همچنان شکل کروی دارند و به صورت کاملاً یکنواخت پخش شده اند. ولی در نمونه های 600°C تا 800°C با افزایش دمای هیدروترمال، اندازه ذرات به وضوح افزایش پیدا کرده و از یکنواختی ذرات کاسته شده است و رو به کلوخه شدن می رود. این پدیده در نمونه های آبکافت هیدروترمال $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) به دلیل افزایش دمای هیدروترمال از 50°C به 200°C تشدید شده است، و نمونه های در دماهای پایین تر هم شرایط کلوخه ای شدن دارند. به همین دلیل کلوخه ای شدن نمونه ها را احتمالاً می توان حاصل به هم چسبیدن ذرات به دلیل افزایش دما دانست.



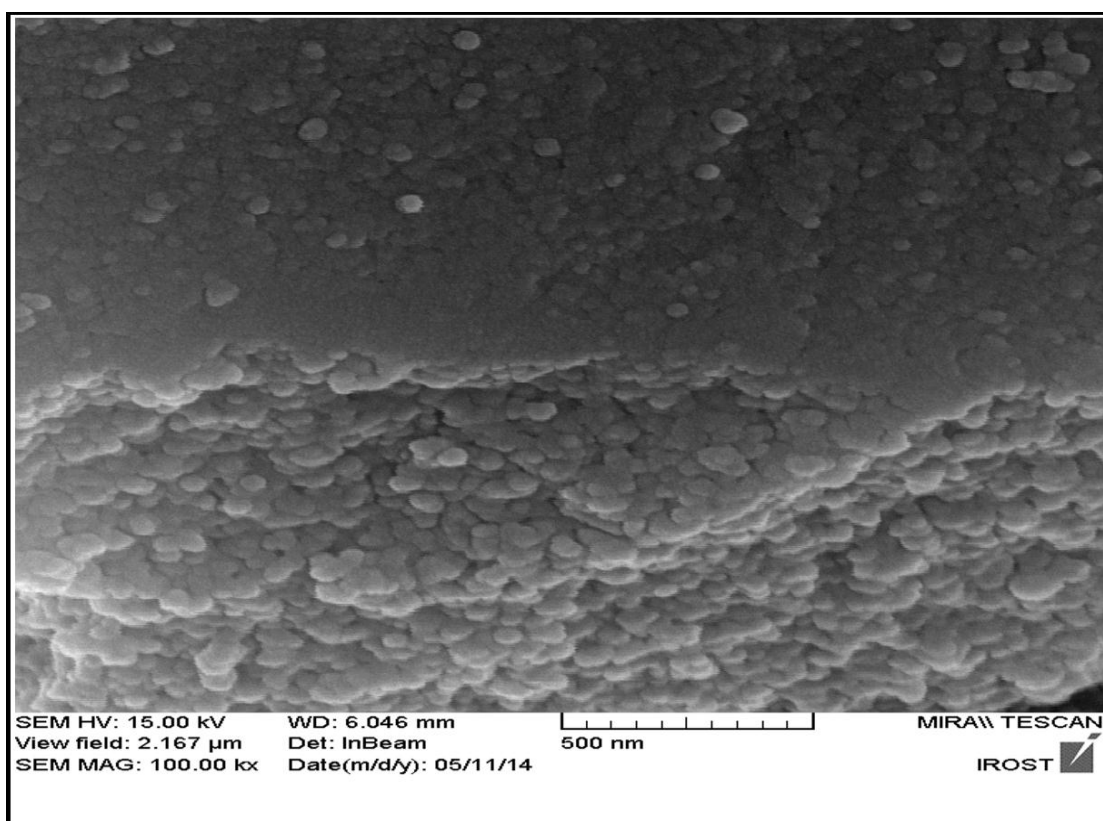
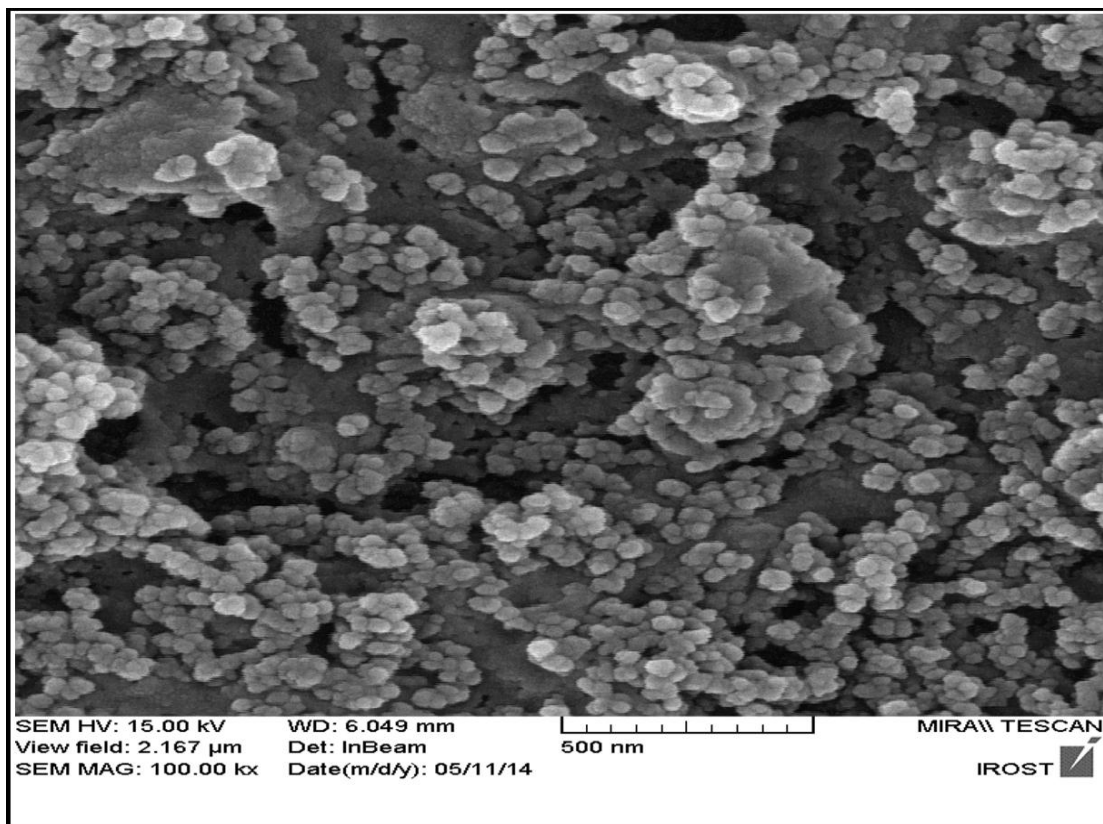
شکل ۳-۲۹. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) در دمای 50°C با بزرگنمایی‌های متفاوت، تکلیس در دمای 400°C .



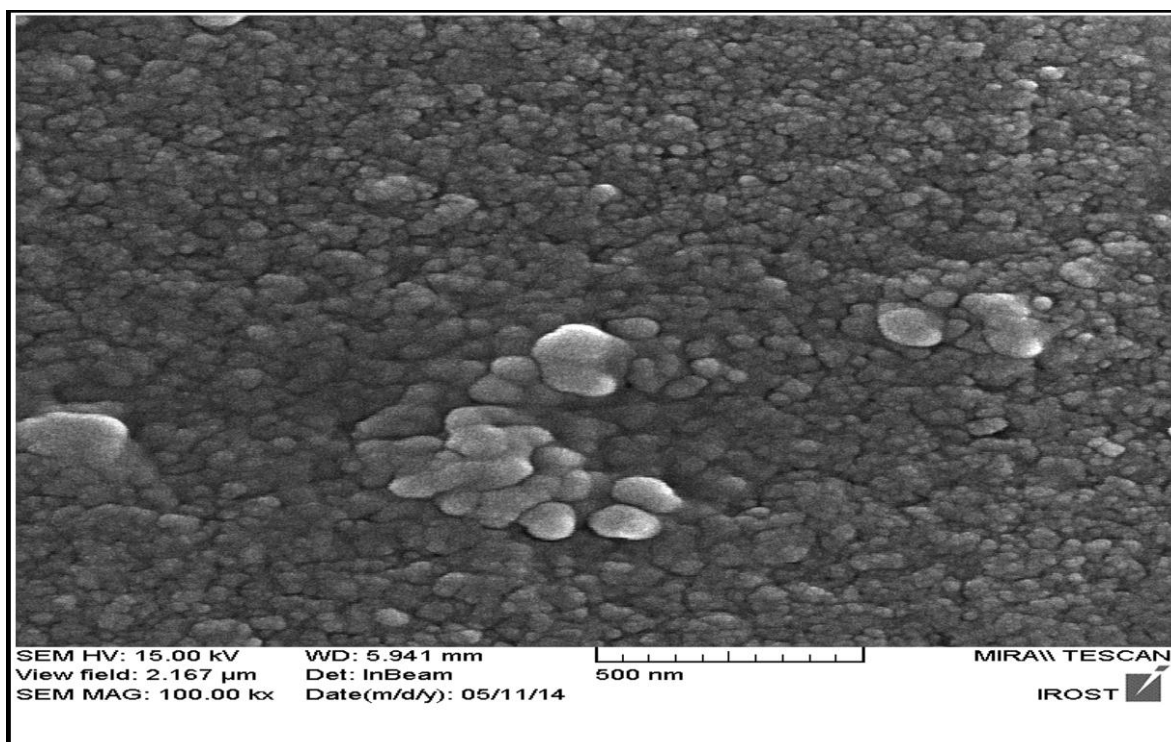
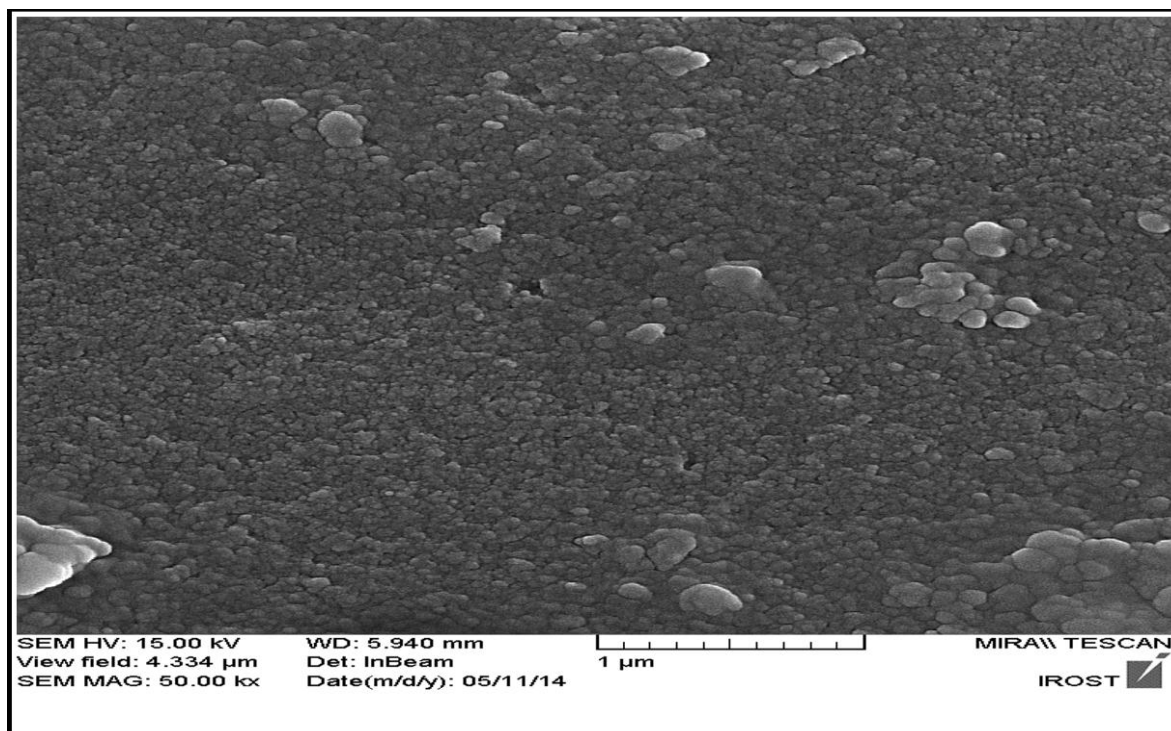
شکل ۳-۳. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) در دمای 50°C با بزرگنمایی‌های متفاوت، تکلیس در دمای 500°C



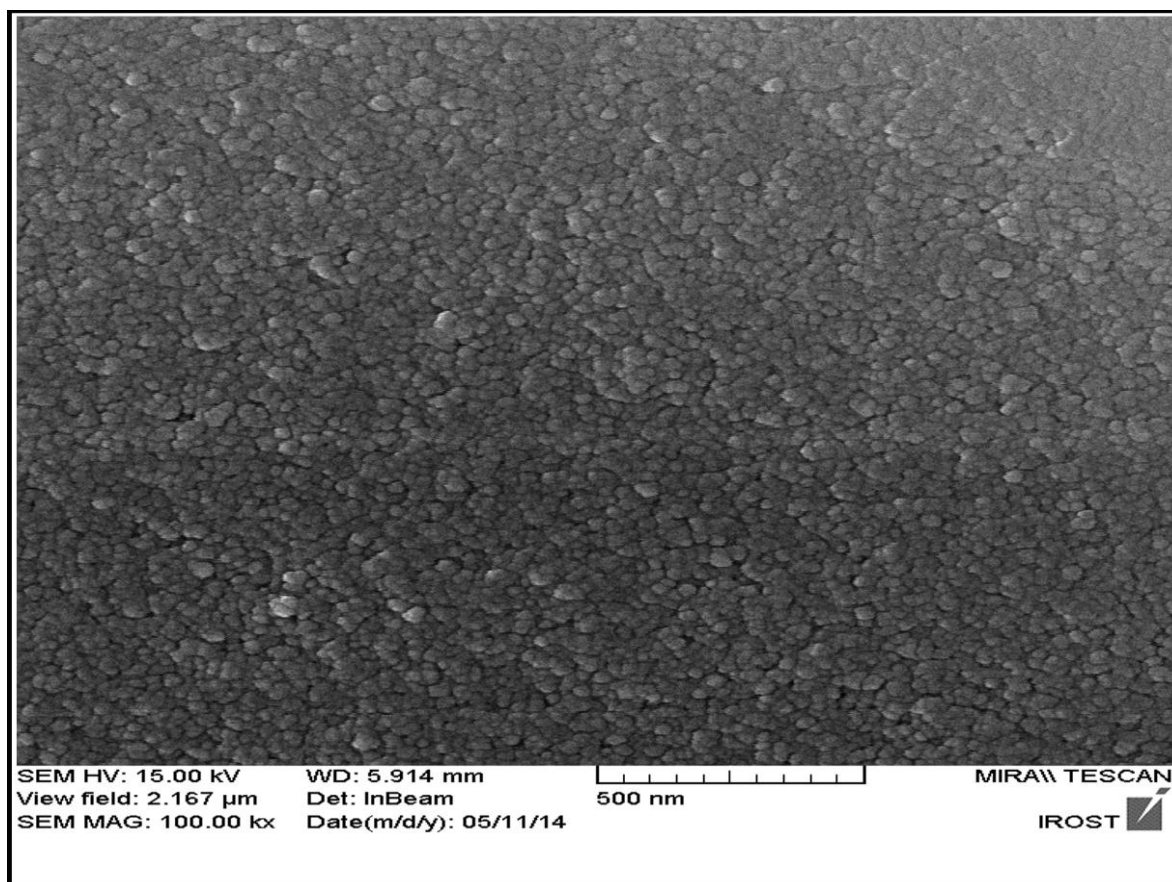
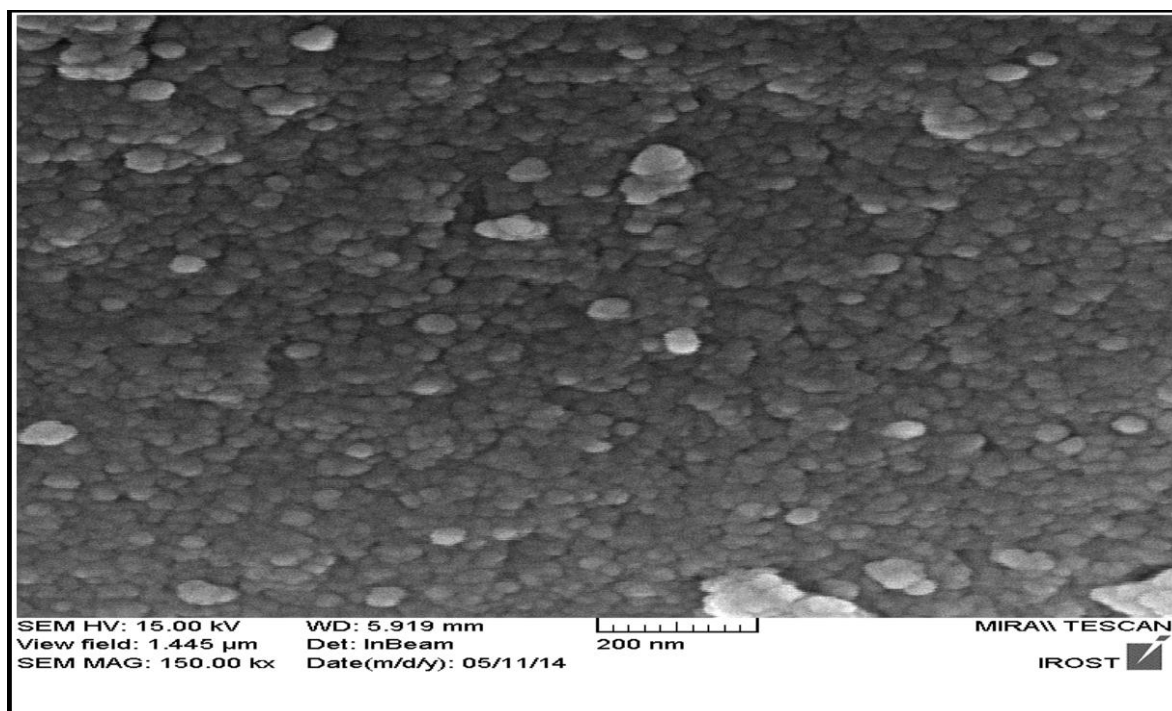
شکل ۳-۳۱. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) در دمای 50°C ، تکلیس در دمای 600°C



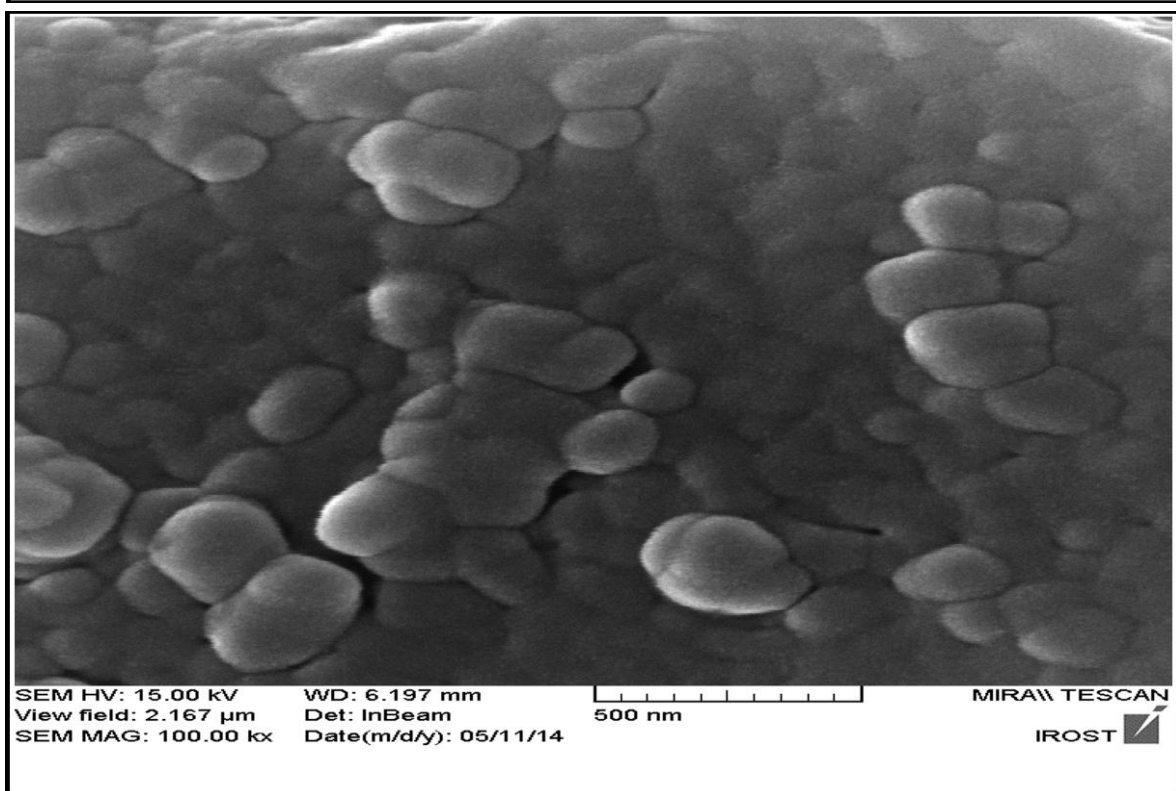
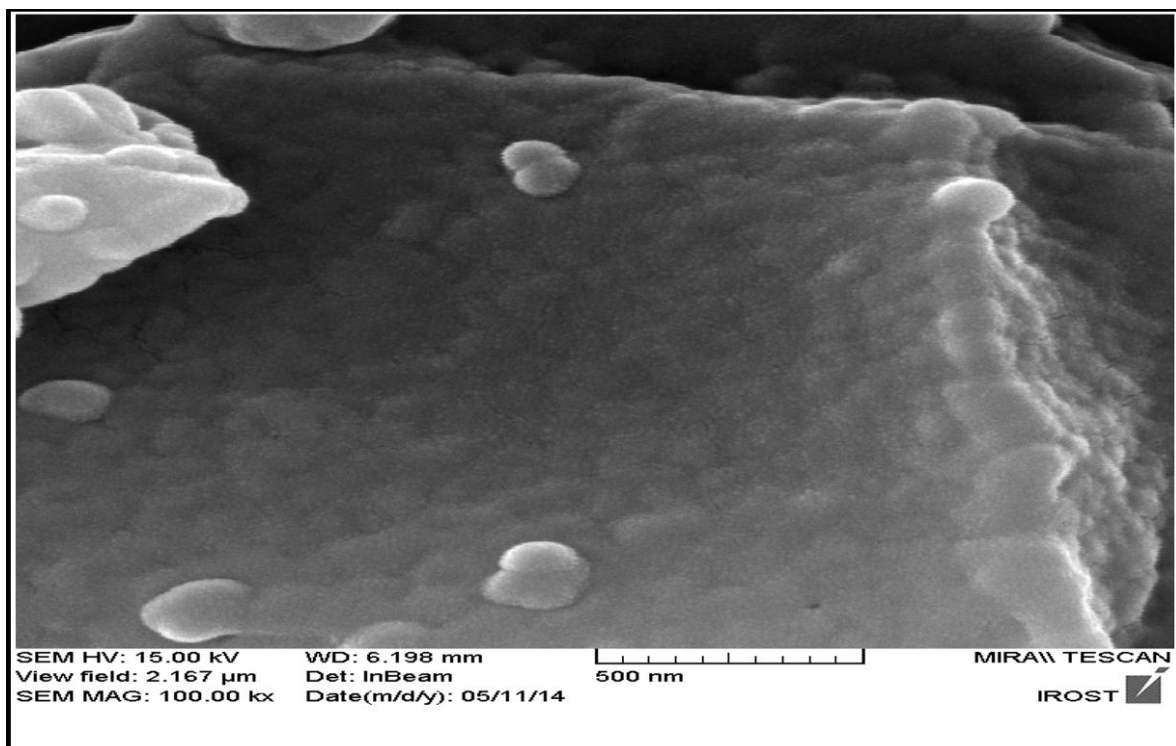
شکل ۳-۳. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^\circ\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP9) در دمای 50°C ، تکلیس در دمای 800°C



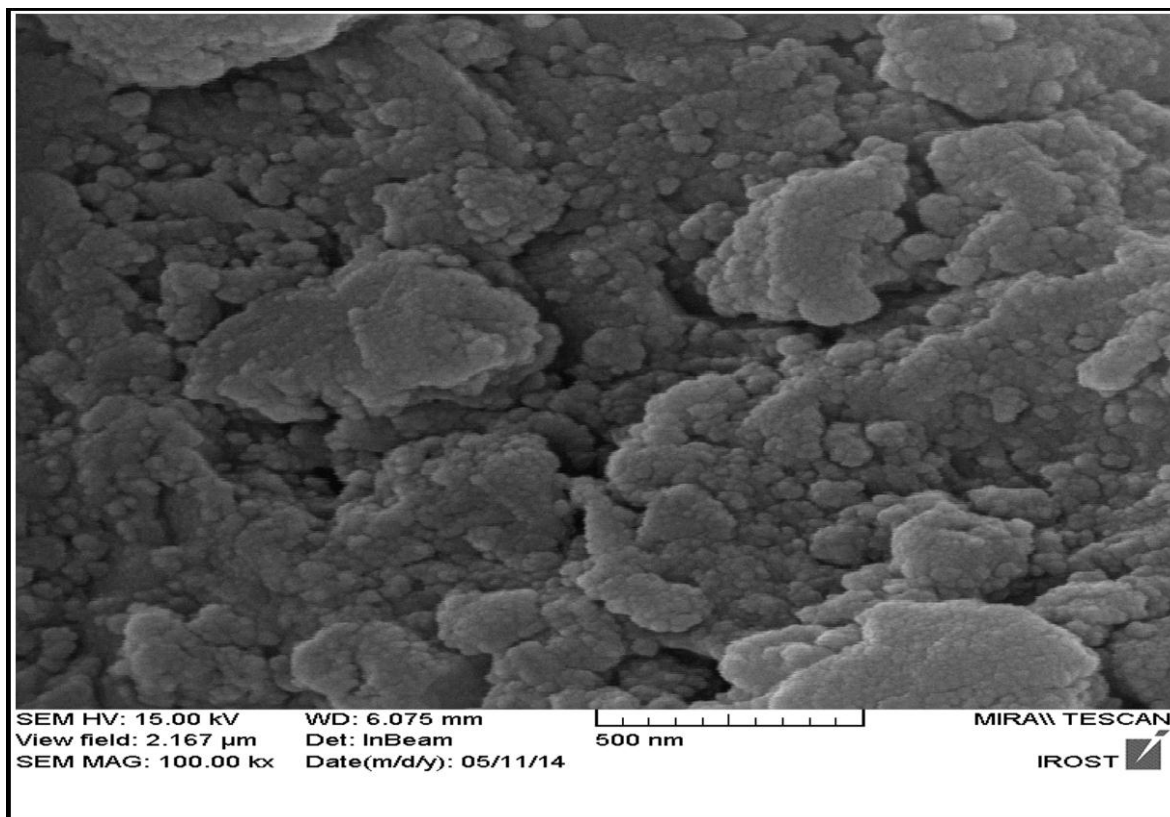
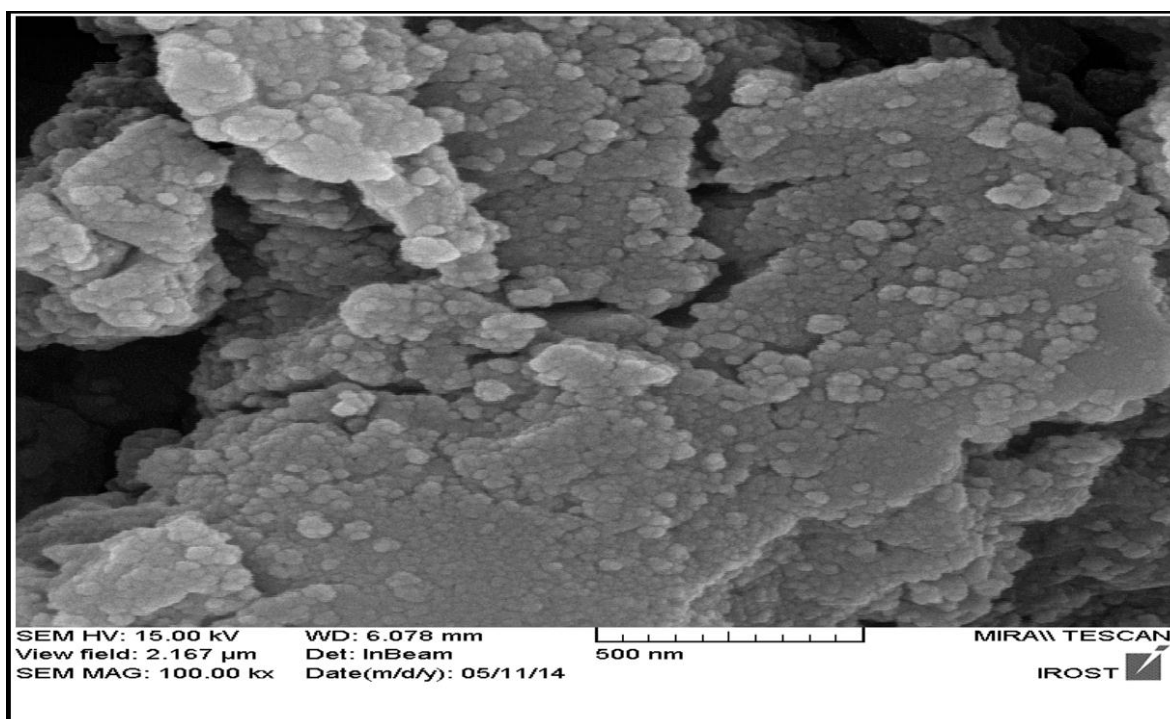
شکل ۳-۳۳. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) در دمای 200°C با بزرگنمایی‌های متفاوت، تکلیس در دمای 400°C



شکل ۳-۳۴. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) در دمای 200°C با بزرگنمایی‌های متفاوت، تکلیس در دمای 500°C



شکل ۳-۳۵. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) در دمای 200°C با بزرگنمایی‌های متفاوت، تکلیس در دمای 600°C



شکل ۳-۳۶. میکروگراف SEM آبکافت هیدرترمال $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$ با غلظت ۰/۲۵ مولار در ۲-بوتانول (SP12) در دمای 200°C ، تکلیس در دمای 800°C .

جدول ۳-۵. مقایسه مساحت سطح آلومینات روی بدست آمده از روی روشهای گوناگون

مرجع	$S_{BET}(m^2 g^{-1})(particle\ size(nm))$	روش تهیه گاهنیت	نمونه
61	86 (8)	روش هم رسوبی	۱
62	58 (20)	روش سل-ژل	۲
63	126 (28)	روش آلکوکسید	۳
64	230 (5-20)	روش سیتراتی	۴
65	99 (10)	روش هیدروترمال	۵
66	25/37(30)	روش تجزیه شیمیایی توسط پیش ماده های آلی متفاوت	۶
67	140(10)	روش ادغام ماکروویو-هیدروترمال	۷
-	346 (9)	روش جدید سل-ژل هیدروترمال استفاده شده در این پایان نامه	۸

۳-۲- نتیجه‌گیری

فرآیند سل ژل - هیدروترمال به عنوان یک روش جدید برای سنتز نانو ذرات روی آلومینات از پیش ماده‌های مختلف در حلال‌های گوناگون در دمای پایین به‌کاربرده شد. نتایج XRD نشان داد که ZnAl_2O_4 تک فاز بلوری تنها از آبکافت هیدروترمال نمونه‌های $\text{Zn}(\text{acac})_2$ با $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ در ۲- بوتانول در دمای ۵۰ تا ۲۰۰°C به دست می‌آید و در دیگر نمونه‌ها در بعضی دماها مخلوطی از فازهای ZnO و ZnAl_2O_4 وجود داشت. بدین ترتیب نوع پیش ماده و حلال، تأثیر مهمی در گسترش فاز دارد. همان طور که مشاهده شد، درصد تبلور فرآورده با پیش ماده‌ی ZnCl_2 در حلال قطبی ۲-بوتانول و یا مخلوط تولوئن و ۲-بوتانول پایین آمده است که این پدیده می‌تواند مربوط به به دلیل انحلال بسیار سخت این پیش ماده در حلال قطبی ۲-بوتانول و یا مخلوط تولوئن و ۲-بوتانول دانست. بررسی میکرو گراف‌های SEM نمونه‌ها، نیز اثر دمای آبکافت را تأیید می‌کند. همچنین این پژوهش نشان داد به‌کارگیری روش سل ژل - هیدروترمال در تهیه اسپینل ZnAl_2O_4 سبب کاهش دمای تکلیس تا ۷۰۰°C می‌گردد درحالی‌که با روش‌های دیگر مانند 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 نانو ذرات اکسید فلزی می‌باشد و این به سبب امکان کنترل فرآیند آبکافت به شیوه‌ای ویژه می‌باشد چرا که آبکافت بانفوذ 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.

به علاوه همانطور که در جدول ۳-۵ دیده می شود، مساحت سطح آلومینات روی تهیه شده به این شیوه در تمام نمونه های تهیه شده تاکنون بهتر است که این نوآوری بسیار مهمی محسوب می شود. و در آخر می توان به طور کلی به مزایای این روش به کار رفته در ساخت گاهنیت اشاره کرد

۱- سنتز پیش ماده آلکوکسید آلومینیوم مورد نیاز از ضایعات آلومینیوم به شیوه ای نوین، ساده و ارزان.
۲- سنتز جاذب یا بستر کاتالیستی سبز نانو آلومینات روی به روش ساده، نوین و ارزان هیدروترمال-سل-ژل.

۳- توانایی بازیافت کامل مواد شیمیایی استفاده شده که سبب از بین رفتن کامل مزاحمت های شیمیایی و زیستی می گردد (فرآیند سبز محسوب می شود).

۴- به کارگیری ضایعات آلومینیوم که سبب کاهش آلودگی های زیست محیطی می گردد.

۵- تهیه نانو آلومینات روی با اندازه ذرات یکنواخت و کوچکتر از ۲۰ نانومتر.

۶- کاهش دمای تکلیس جهت تهیه ی نانو آلومینات روی که هم قیمت تمام شده را کاهش می دهد و هم به حفظ محیط زیست کمک می کند.

۷- افزایش مساحت سطح نانو ذرات آلومینات روی تا ۳۴۶ متر مربع بر گرم.

۳-۳- آینده نگری

افزایش نگرانی های زیست محیطی، پیشرفت فرآیندهای شیمی سبز و گاهی عدم انجام واکنش بدون کاتالیزگر، از یکسو، و همچنین قیمت بالای مواد اولیه و محدود بودن منابع آنها، از سوی دیگر، بکارگیری کاتالیزگرها را ضروری نموده است. از این رو و به سبب ارزشمندی و قیمت بالای کاتالیزگرها، پژوهشگران و صنعتگران به دنبال یافتن کاتالیزگرهایی با کارایی بالا و دارای قابلیت بازیابی هستند. همچنین، ناهمگن کردن کاتالیزگرهای همگن افزون بر بهبود کارایی آنها سبب می شود بتوان با صاف کردن به راحتی کاتالیزگر را از مخلوط واکنش جدا کرده، دوباره مورد استفاده قرار داد. با مطالعه مزایای به کار رفته در این روش نسبت به روش های به کار رفته دیگر در ساخت آلومینات، نشان دهنده برتری این روش نسبت به روش های دیگر ساخت گاهنیت دارد، علاوه بر آن با افزایش مساحت سطح نانو ذرات آلومینات روی تا ۳۴۶ متر مربع بر گرم و همچنین کاهش دمای تکلیس جهت تهیه ی نانو آلومینات روی، می توان گفت از آلومینات روی ساخته شده با این روش ابتکاری می شود به عنوان یک بستر کاتالیستی در بهبود فرایند های کاتالیستی انواع واکنش های آلی مورد استفاده قرار گیرد.

1. V. G. Kessler, **Chem. Commun.**, 2003, 11, 1213.
2. D. C. Bradley, **Chem. Rev.**, 1989, 89, 1317.
3. R. C. Mehrotra, A. Singh, **prog. Inorg. Chem.**, 1997, 46, 239.
4. R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, **Chem. Rev.**, 1994, 94, 1643.
5. M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, **Polyhedron**, 1998, 12, 1034.
6. H. Dslich, Aria, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 1971, 10, 363.
7. K. Byrappa, M. Yoshimura, **Handbook of Hydrothermal Technology**, Noyes Publication, U.S.A, 2001.
8. M. Yoshimura, K. Byrappa, **J. Mater. Sci.**, 2007, 14.
9. M. Yoshimura, K. Byrappa, **J. Mater. Sci.**, 2008, 43, 2085.
10. Y. Wang, G. Xu, L. Yang, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han, **Ceram. Int.**, 2008, 63, 239.
11. S. Somiya, R. Roy, **Bull. Mater. Sci.**, 2000, 23, 453.
12. Z. Chen, E. Shi, **Mater. Lett.**, 2002, 56, 601.
13. G. N. Maslennikova, **Glass. Ceram.**, 2001, 58, 23.
14. N. I. Radishevskaya, N. G. Kasatskii, A. Yu. Chapskaya, O. K. Lepakova, V. D. Kitler, Yu. S. Naiborodenco, V. V. Vereshchagin, **Glass. Ceram.**, 2006, 63, 20.
15. J. P. Fortin, **J. Am. Chem. Soc.**, 2007, 129, 2628.
16. I. Miron, C. Enache, I. Grozescu, **Nanomater. Biostruct.**, 2012, 7, 967.
17. S. Farhadi, S. Panahandehjoo, **Appl. Catal., A: Gen.**, 2010, 382, 293.
18. L. Schreyeek, A. Wlosik, H. Fuzellier, **J. Mater. Chem.**, 2001, 11, 486.
19. N. Kapoor, J. Klabunde, **J. Mater. Chem.**, 2003, 13, 414.
20. 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.
21. M. Osgan and P. Teyssie, **J. Polym. Lett. Ed.**, 1967, 5, 792.
22. R. J. Bratton, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 1969, 48, 759.
23. M. Vasile, P. Vlazan, A. Bucur, P. Sfirloaga, I. Grozescu, N.M. Avram, **J. Optoelectron. Adv. Mater.** 4(2), 220 (2010)

24. Schwickardi, M.; Johann, T.; Schmidt, W.; Schu"th, F. **Chem. Mater.** 2002, 14, 3913
25. X. Wei, D. Chen, **Mater. Lett.** 60, 823 (2006)
26. M. Zawadzki, **Solid State Sciences** 8, 14 (2006)
27. S. Menon, B. Dhabekar, E. A. Raja, S. P. More, T. K. Gundu Rao, R. K. Kher, **Luminescence**, 2008, 128, 1673.
28. R. Pandey, J.D. Gale, S.K. Sampath, J.M. Recio, **J. Am. Ceram. Soc.** 12 (1999) 3337-3341.
29. Y. Yang, X.W. Sun, B.K. Tay, J.X. Wang, Z.L. Dong, H.M. Fan, **Adv. Mater.** 19(2007) 1839-1844.
30. N.J. van der Laag, M.D. Snel, P.C.M.M. Magusin, G. de With, **J. Eur. Ceram. Soc.** 24 (2004) 2417-2424.
31. X. Duan, D. Yuan, X. Wang, H. Xu, **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 35 (2005) 221-224.
32. D. Dhak, P. Pramanik, **J. Am. Ceram. Soc.** 89 (2006) 1014-1021.
33. X. Duan, D. Yuan, Z. Sun, C. Luan, D. Pan, D. Xu, M.K. Lv, **J. Alloys Compd.** 386 (2005) 311-314.
34. X. Wei, D. **Chen, Mater. Lett.** 60 (2006) 823-827.
35. S. Kurajica, E. Tkalcec, J. Sipusic, G. Matijasic, I. Brnardic, I. Simcic, **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 46 (2008) 152-160.
36. M.V. Twigg, Catalyst Handbook, 2nd ed., **Wolfe Pub, London**, 1989
37. pelier F., chaumette P., saussey J., bettahir M.M., lavalley J.C., **Mol. Catal. A. Chemical**, 122 (1997), 131.
38. szymansky R., travers CH., chaumette P., courty PH., durand D., In: delmon B., grange P., jacs P.A., poncelet G., (ed) **Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Amsterdam** 31 (1987), 739.
39. poesky R., weiguny J., bestgen H., dingerdissen U., **Appl. Catal. A: General**, 176 (1999), 213.
40. M. Zawadzki, **Solid State Sci.**, 2006, 8, 14.
41. X. Wei, D. Chen, **Mater. Lett.**, 2006, 60, 823.
42. A. Ballarini, S. Bocanegra, A. Castro, S. de Miguel, O. Scelza, **Catal. Lett.**, 2009, 302, 129.

43. R. Chandramohan, V. Dhanasekaran, R. Arumugam, K. Sundaram, J. Thirumalaie, T. Mahalingam, **Nanomater. Biostruct.**, 2012, 7, 1315.
44. G. Busca, V. Lorezelli, V. Bolis, Mater. **Chem. Phys.**, 1992, 31, 221.
45. A.G. Khaledi, S. Afshar a, H.S. Jahromi, **Materials Chemistry and Physics**, 2012, 135, 855.
46. Saeed Farhadi, Kosar Jahanara, **Chinese Journal of Catalysis**, 2014, 35, 368.
47. Mei Fang, Guoli Fan, Feng Li, **Catal Lett**, 2014, 144, 142.
48. R. Thinesh Kumar, N. Clament Sagaya Selvam, C. Ragupathi, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, **Powder Technology**, 224, 2012, 147.
49. Robert Ianos, Silvana Borcașnescu, Radu Lazașu, **Chemical Engineering Journal** 240, 2014, 260.
50. Fatemeh Davara, Masoud Salavati-Niasari, **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 2011, 2487.
51. Mehdi Ranjbar, Masoud Salavati-Niasari, S. Mostafa Hosseinpour-Mashkani, **J Inorg Organomet Polym**, 2012, 22, 1093.
52. Zhengru Zhu, Xinyong Li, Qidong Zhao, Shaomin Liu, Xijun Hu, Guohua Chen, **Materials Letters** 65, 2011, 194.
53. M. Mirzaee, **Ph. D. Thesis**, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 2007.
54. M. Ranjbar, M. Salavati-Niasari, S. M. Hosseinpour-Mashkani, **Inorg. Organomet. Polym.**, 2012, 22, 1093.
55. A. Gammard, O. Babaot, B. Jousseaucne, MC. Rascle, TToupance, G. Campet, **Chem. Mater.**, 2000, 12, 3419.
56. W. Staszak, M. Zawadzki, J. J. Okal, **J. Alloys Compd.**, 2010, 492, 500.
57. D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, **J. Am. Ceram. Soc.**, 1992, 75, 1929.
58. A. A. Da Silva, A. de Souza Goncalves, M. R. Davolos, **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 2009, .
59. F. Davar, M. Salavati-Niasari, **J. Alloys Compd.**, 2011, 509, 2487.
60. V. Ciupina, I. Carazeanua, G. Prodan, **Optoelectron. Adv. Mater.**, 2004, 6, 1317.
61. Saeid Farhadi, Somayeh Panahandehjoo, **Applied Catalysis A: General** 382, 2010, 293.
62. A.A. Da Silva, A.D.S. Goncalves, M.R. Davolos, **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 49, 2009, 101.

63. C.O. Arean, B.S. Sintes, G.T. Palomino, C.M. Carbonell, E.E. Platero, **J.B. Soto**, *Micropor. Mater.* 8 ,1997,187.
64. L. Chen, X. Sun, Y. Liu, K. Zhou, Y. Li, **J. Alloys Comp.** 376,2004,257.
65. H. Grabowska, M. Zawadzki, L. Syper, **Appl. Catal. A: Gen.** 265,2004,221.
66. M. KUTTY PV, S. DASGUPTA, S. BANDYOPADHYAY, **Materials Science-Poland**, 29, 2011, 121.
67. Hanna Grabowska , Mirosław Zawadzki, Ludwik Syper, **Catal Lett** 121,2008,103.

Absract

Zinc aluminate spinel (Gahnite) has drawn considerable attention as a catalytic material with desirable properties such as high thermal stability, high mechanical resistance, low temperature sinterability, better diffusion and ductility, and low surface acidity. Due to these properties, it was used as a high temperature material, catalyst, catalyst support, and optical coating. In general, there are several preparation methods for ZnAl_2O_4 spinels, such as solid state-reaction, precipitation or co-precipitation, sol–gel, hydrothermal, molten salt, etc. In recent years, preparation of ceramic powders by sol-gel process and hydrothermal method has attracted a considerable interest. Part of this interest was caused by the fact that these methods offer good grip for control of morphology, homogeneity, surface area and pore size distribution in comparison to conventional routes. The effects of various parameters, including hydrothermal processing temperature, solvent polarity and the type of precursor in development of the zinc aluminate phase by hydrothermal-assisted sol-gel processing has been studied. In the present work, aluminum t-butoxide and aluminum 2-butoxide as aluminum precursor and zinc chloride as zinc precursors mixed in stoichiometric ratio with 0.25M concentration in a mixture of toluene and 2-butanol. The mixture then hydrolyzed in a stainless steel reactor at different temperatures (50-200 °C). The produced gels dried at 100°C overnight and calcined at 700 °C for 3 hours. The product powders have been characterized by FT-IR, PXRD, SEM,BET and TG/DSC. It was concluded that $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 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 9-27 nm.

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



Shahrood University Of Technology
Faculty of Chemistry

**Investigation of Temperature, Concentration, Solvent and
Precursor on Preparation of ZnAl_2O_4
Nano-Particle by Hydrothermal-Assisted Sol-Gel Processing**

Mehdi abroudi

Supervisor:

Dr. Mahdi Mirzaee

september 2014