

بررسی اثر دما در سنتز نانو ذرات اکسید کرومیت مس به منظور کاربرد در پیشراشه های موشکی

حسن توکلی^۱، بهمن محمدیان^۲

چکیده

در این پژوهش بررسی اثر دما روی سنتز نانوذرات کرومیت مس (CuCr_2O_4)، به روش هم رسوبی معکوس بررسی شد. سپس مطالعات فازی با دستگاه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، در دمای ۴۰۰، ۵۲۰ و ۸۰۰°C و همچنین مشاهده ریزساختار و اندازه تقریبی نانو ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، اندازه سطح ویژه (BET) و پیوندهای تشکیل شده با روش طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) بررسی شد. نتایج پراش اشعه ایکس، تشکیل (CuCr_2O_4) را در دمای ۵۲۰°C تأیید نمود. متوسط اندازه بلورکهای کرومیت مس در این دما ۱۸ nm به دست آمد. نتایج FE-SEM اندازه تقریبی نانوذرات ۳۰ تا ۷۰ نانومتر را نشان داد. سطح ویژه ی پودر سنتز شده با استفاده از آنالیز BET در دمای ۵۲۰°C حدود ۳۰/۷۲ مترمربع بر گرم تخمین زده شد.

واژگان کلیدی: کرومیت مس، نانوذرات، هم رسوبی معکوس

۱. (نویسنده مسئول): استادیار گروه فیزیک و شیمی، دانشگاه امام علی (ع)، تهران، ایران. ایمیل: h.tavakoli@modares.ac.ir

۲. گروه فیزیک و شیمی، دانشگاه افسری امام علی (ع)، تهران، ایران.

مقدمه

پیشرانه مجموعه‌ای پرنرژ و مخلوطی از چند ماده شیمیایی است که با احتراق سریع، حجم زیادی از گازهای داغ را تولید می‌کند. این گازها بر اثر انجام واکنش احتراق سوخت و اکسیدکننده به وجود می‌آید. از این گازها می‌توان برای پیش‌راندن گلوله تفنگ، موشک یا در ژنراتورهای گازی برای به حرکت درآوردن توربین، استفاده نمود. برای تولید سریع گاز، پیشرانه باید همانند یک ماده منفجره‌ی قوی، اکسیژن خود را همراه با مقادیر مناسبی از عناصر سوخت یعنی کربن، هیدروژن و غیره حمل کند (Yu, 2009).

کرومیت مس، کاتالیست با ارزشی در واکنش‌های شیمیایی است که دارای کاربرد گسترده‌ای در فرایندهای سنتز شیمی آلی است و در واکنش‌های مختلفی استفاده می‌شود که می‌توان به واکنش‌های هیدروژناسیون، کاهش آلودگی از راه حذف مواد زائد آلی از آب، در تولید ترکیبات آلی فرار، کاتالیست سرعت سوزش در پیشرانه‌های کامپوزیت اشاره کرد. همچنین تولید مواد دارویی، در ساخت الکترودها، حس‌گرها و نیمه‌هادی‌ها و تولید رنگ‌دانه‌های مقاوم در برابر حرارت کاربرد دارد (Prasad, 2011).

کرومیت مس دارای ساختار بلوری اسپینل نرمال با واپیچش چهاروجهی می‌باشد. ساختار اسپینل یکی از ساختارهای سه‌تایی مواد با فرمول عمومی AB_2O_4 است که در آن A و B کاتیون‌های فلزی مختلف هستند. در ساختار اسپینل نرمال، یون‌های دو ظرفیتی A در حفره‌های چهاروجهی و یون‌های سه‌ظرفیتی B در حفره‌های هشت‌وجهی قرار دارند. کاتیون‌های دو ظرفیتی یک‌هشتم حفره‌های چهاروجهی و کاتیون‌های سه‌ظرفیتی نیمی از حفره‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند؛ درحالی‌که اسپینل معکوس یون‌های دو ظرفیتی و نصف یون‌های سه‌ظرفیتی در حفره‌های هشت‌وجهی و مابقی یون‌های سه‌ظرفیتی در حفره‌های چهاروجهی قرار می‌گیرند (Prasad, 2011).

نانوکاتالیست کرومیت مس با توجه به ارزش و کاربرد گوناگون با روش‌های مختلفی ساخته می‌شوند که عبارت‌اند از: روش واکنش حالت جامد (روش سرامیکی) (Kawamoto, 2004)، الکتروشیمیایی (Krishnamurthy, 2008)، هیدروترمال (Durrani, 2008)، تجزیه حرارتی

(Yang, 2011)، سل ژل (Cheng, 2007) و (Sheykhani, 2013)، هم رسوبی (Soleymani, 2011)، میکرو امولسیون (Sohnel, 1992, 2011)، روش پیرولیز، روش سونوشیمی (Prasad, 2011). روش نشست بخار شیمیایی فلزات آلی (Prasad, 2011)، روش احیای شیمیایی (Prasad, 2011).

رسوب دهی یکی از قدیمی ترین فرایندهای شیمی است که به صورت تجاری به کار می رود. رسوب دهی فرایندی است که در اثر غیر تعادلی بودن فاز مایع، یک مایه ی جامد جدید ایجاد شده و پس از آن مراحل رشد و آگلومره شدن فاز جامد، انجام می شود. غیر تعادلی بودن فاز مایع به طور معمول با نام فوق اشباع، بیان می شود که شرط لازم برای سینتیک رسوب است و می تواند با ایجاد گرادیان حرارتی، خروج حلال (توسط تبخیر یا یخ زدن) و یا با انجام واکنش ایجاد شود (Heyar, 2001).

فرایند رسوب دهی با تهیه یک محلول همگن حاوی کاتیون های مورد نظر، آغاز می شود. سپس این محلول با یک عامل رسوب دهنده مناسب (که آن نیز بیشتر محلول) مخلوط شده تا فاز مورد نظر ته نشین شود. مرحله ی بعدی، جدا کردن رسوب از محلول است که به روش تصفیه (فیلتراسیون) انجام می شود. بیشتر مرحله ی پایانی تجزیه ی حرارتی ماده ی ته نشین شده است که باعث تولید پودر سرامیکی مورد نظر می شود (Walton, 1979) (Nielsen, 1964).

به درستی روش رسوب دهی، یک نوع روش شیمیایی برای سنتز مواد با اندازه ذرات کوچک و توزیع یکنواخت است. به دلیل این که این روش نیاز به زمان طولانی و تجهیزات پیچیده و گران قیمت ندارد، برای تولید تجاری مناسب است. خواص مواد تولید شده مانند اندازه ی ذرات و خواص سطحی با این روش قابل کنترل است (Pilarska, 2012). همچنین این روش دارای تکنیک ساده و ارزان قیمت است. به طور کلی مزایای سنتز پودر به روش رسوب دهی عبارتند از:

۱. توانایی کنترل دقیق ترکیب وجود دارد؛
۲. کم و بیش هر نوع ترکیب را می توان به این روش تهیه کرد؛
۳. افزودنی های مختلف به اندازه بسیار اندک را می توان به آسانی با ترکیب مخلوط نمود؛

۴. ترکیب حاصل همگن است؛
 ۵. درجه خلوص فرآورده بسیار زیاد است.
- روش رسوب‌شیمیایی به دو روش رسوب معمولی^۱ (افزودن محلول رسوب‌دهنده به محلول نمکی) یا روش رسوب‌دهی معکوس^۲ (افزودن محلول نمکی به محلول رسوب‌دهنده) انجام می‌شود. تفاوت اصلی میان این دو روش سرعت تغییر pH محلول نمکی نسبت به زمان است. برای مواد چند کاتیونی روش رسوب‌دهی معکوس این برتری را دارد که هموژنیت‌ی کاتیون-های رسوب‌کرده بیشتر است (Tseng, 2013).

بخش تجربی

در این پژوهش ابتدا روش هم‌رسوبی معکوس برای سنتز کرومیت مس استفاده شد. برخلاف روش هم‌رسوبی مستقیم، محلول کاتیونی به محلول رسوب‌دهنده اضافه می‌شود. برای انجام آزمایش ابتدا برای ایجاد محلول با غلظت مناسب، ۰/۰۱ مول نیترات مس سه آبه و ۰/۰۲ مول نیترات کروم نه آبه به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه، سپس روی همزن مغناطیسی قرار گرفت pH محلول نمک‌های فلزی در ابتدا ۲ بود و سپس با آمونیاک ۰/۱ مولار بین ۸ تا ۹ تنظیم شد. پس از ته‌نشینی یون‌های فلزات حاصل از واکنش، رسوب حاصل صاف و توسط آب دیونیزه خشتی گردید. رسوب حاصل بعد از جداسازی، در یک آون در دمای ۸۰۰°C خشک و سپس در داخل یک کوره لوله‌ای با اتمسفر هوا در دمای ۴۰۰، ۵۲۰ و ۸۰۰°C کلسینه گردید.

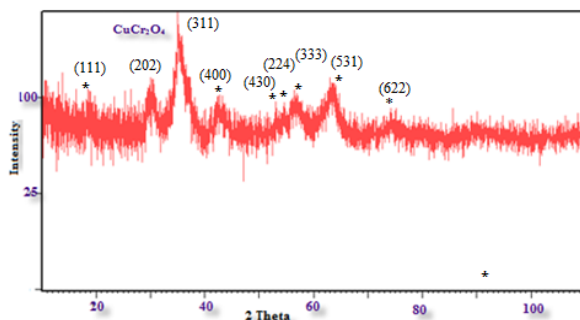
نتایج و بحث

نتایج آنالیز (XRD) مربوط به نانوذرات کرومیت مس در شکل (۱) نتایج XRD مربوط به نانوذرات کرومیت مس در دمای ۴۰۰°C نشان داده شده است. چنانچه در شکل دیده می‌شود، پراش پیک‌ها در اطراف ۱۸/۴۶، ۳۱/۰۲، ۳۵/۱۶، ۵۳/۵۵،

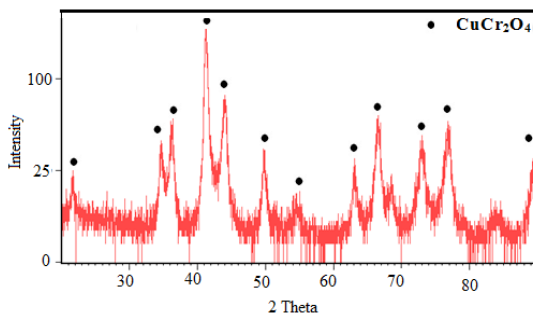
^۱ Normal-Strike method

^۲ Reverse – strike methode

۵۶/۴۰، ۵۷/۹۵، ۶۴/۶۷، ۷۴/۲۶ درجه به ترتیب با انعکاس صفحات (۱۱۱)، (۲۰۲)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۳۰)، (۲۲۴)، (۳۳۳)، (۵۳۱) و (۶۶۲) مطابقت دارد. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد می باشد. همان طور که مشاهده می شود الگوی پراش اشعه ایکس، ساختار بلوری کامل کرومیت مس را تأیید نمی کند و فقط بعضی از صفحات کرومیت مس را تأیید می نماید.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات کرومیت مس در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده در دمای ۵۲۰ درجه سانتی گراد

این موضوع می‌تواند بیانگر درصد بلورینگی پایین کرومیت مس باشد و نشان از شروع تبدیل آن به کرومیت مس بلوری است. در شکل (۲) نتایج XRD مربوط به نانوذرات کرومیت در دمای 520°C مس نشان داده شده است.

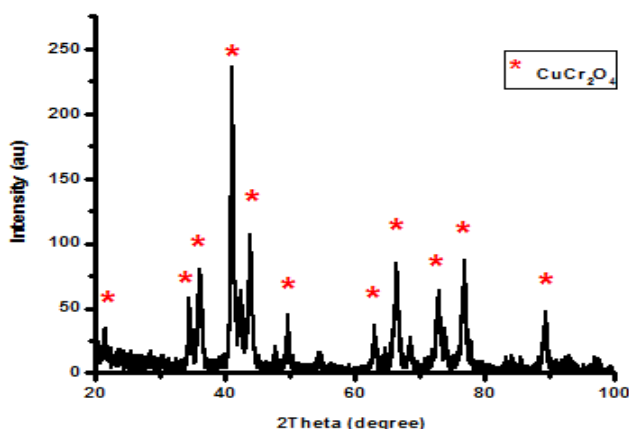
چنانچه در شکل دیده می‌شود، پراش پیک‌ها در اطراف $21/48$ ، $34/45$ ، $36/17$ ، $41/07$ ، $43/95$ ، $49/66$ ، $54/31$ ، $63/08$ ، $66/56$ ، $68/47$ ، $72/65$ ، $76/81$ و $89/01$ درجه به ترتیب با انعکاس صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۲)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۲۲۳)، (۴۳۰)، (۲۲۴)، (۳۳۳)، (۴۴۰) و (۶۶۲) مطابقت دارد. انعکاس صفحات با استاندارد (JCPDS no. 005-0657)، تطبیق می‌کند و پراش اشعه ایکس ساختار بلوری کرومیت مس را تأیید می‌کند. اندازه متوسط بلورک‌ها را می‌توان با تکنیک پهن شدن پیک‌های پرتوایکس به دست آورد. فرمول شرر اندازه بلورک را برحسب پهنای پیک در نصف ارتفاع محاسبه می‌کند. اندازه تقریبی بلورها برای روش سنتز هم‌رسوبی توسط معادله (۱)، فرمول شرر برای پیک $41/07$ درجه مربوط به انعکاس صفحه (۳۱۱)، 18 نانومتر است [7 و 17].

که در آن β ، پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم، λ طول موج اشعه X ، θ زاویه بین پرتو بازتابش و تابش، D اندازه متوسط بلورها است.

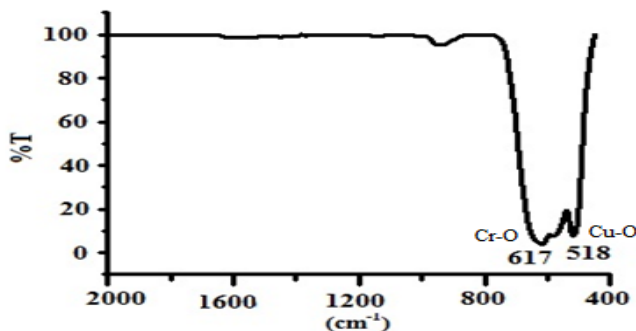
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ساختار بلوری نانوذرات کرومیت مس کلسینه شده در دمای 800°C ، توسط الگوی پراش اشعه ایکس در شکل (۳) مشخص شد.

همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است. انعکاس صفحات با استاندارد CPDS No. 005-0657 تطبیق می‌کند و ساختار بلوری کرومیت مس را تأیید می‌نماید. اندازه تقریبی بلورها برای روش سنتز هم‌رسوبی توسط معادله (۱)، فرمول شرر برای پیک $41/07$ درجه مربوط به انعکاس صفحه (۳۱۱)، 45 نانومتر است که با افزایش اندازه بلورها، پیک‌ها تیزتر شده است (He, 2005).



شکل ۳. الگوی XRD نمونه کلسینه شده نانوذرات کرومیت مس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد



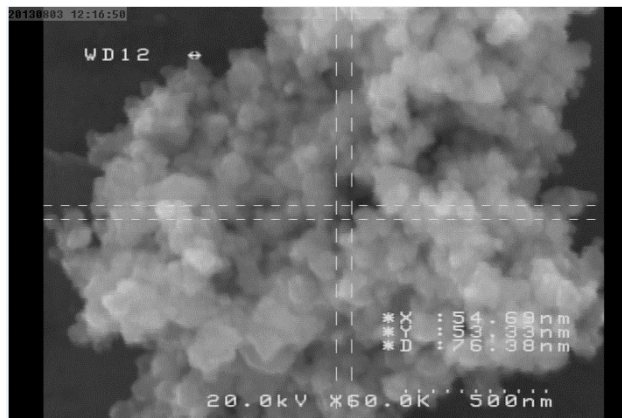
شکل ۴. طیف مادون قرمز نانوذرات کرومیت مس

نتایج آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه – مادون قرمز (FT-IR)

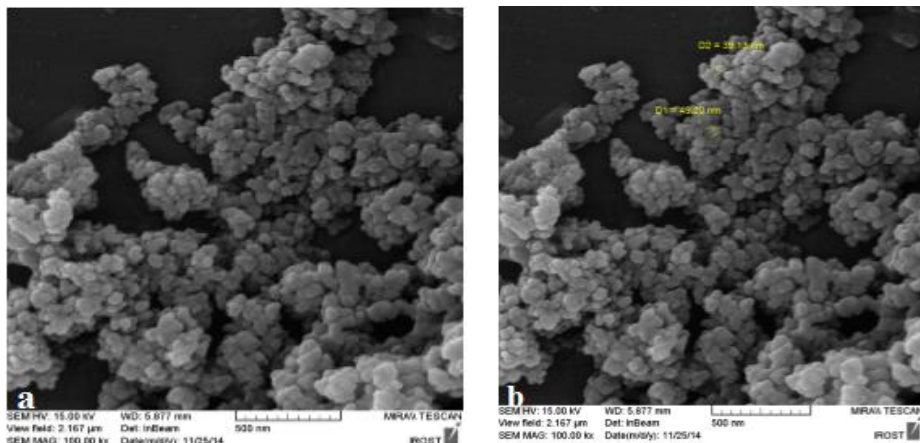
در شکل (۴) نتایج آنالیز (FT-IR) مربوط به نانوذرات کرومیت مس در دمای ۵۲۰ °C آورده شده است. چنانچه در شکل دیده می شود بررسی طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) برای نمونه ی کرومیت مس در ناحیه ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ cm^{-1} برای اکسیدهای فلزی جهت شناسایی پیوند شیمیایی M-O صورت گرفت. پیک ظاهر شده در 617 cm^{-1} و 518 cm^{-1} مربوط به ماهیت اکسیدهای فلزی Cr-O و Cu-O است. در نمودار هیچ گونه پیکی که نشان دهنده ناخالصی ناشی از حضور مواد آلی در نمونه باشد مشاهده نشد.

نتایج حاصل از FE-SEM مربوط به نانوذرات کرومیت مس

در شکل (۵) نتایج (FE-SEM) مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۵) مشاهده می شود، بلورها به شکل گرد هستند و پراکندگی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است. با توجه به ذره انتخابی در تصویر ملاحظه می شود پودر سنتز شده، دارای ابعاد بین ۵۴ تا ۱۰۰ نانومتر است.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از نانوذرات کرومیت مس



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی a و b نانوذرات کرومیت مس

در شکل (۶) نتایج (FE-SEM) مربوط به نانوذرات کرومیت مس سنتز شده در دمای ۵۲۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. چنانچه در شکل دیده می شود نانوذرات کرومیت مس به شکل گرد هستند و پراکندگی و توزیع اندازه ذرات یکنواخت است. با توجه به ذره انتخابی در تصویر ملاحظه می شود پودر سنتز شده، دارای ابعاد نانومتری ۳۰ الی ۷۰ نانومتر می باشد.

نتایج BET نانوذرات کرومیت مس

در جدول (۱) نتایج BET مربوط به خصوصیات نانوذرات کرومیت مس نشان داده شده است.

جدول ۱. خصوصیات بافت نانوذرات کرومیت مس

نمونه	مشخصه	مساحت ویژه (m^2/g)	متوسط قطر حفره ها ($\text{\AA}$)	متوسط حجم حفره ها (cc/g)
نانوذرات کرومیت مس		۳۰٫۷۲	۶۶٫۰۵	۰٫۰۵

در این روش مساحت سطح ویژه نانوذرات کرومیت مس به اندازه $30.72 \text{ m}^2/g$ به دست آمد؛ و میانگین قطر حفرات به میزان ۶۶٫۰۵ آنگستروم حاصل شد؛ بنابراین تخلخل از نوع خلل- و فرج با اندازه ی مزو^۱ است که پهنای آن بین $50 \text{ nm} <$ اندازه حفره ها $< 2 \text{ nm}$ است.

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات کرومیت مس با استفاده از روش هم رسوبی معکوس در دمای ۴۰۰، ۵۲۰ و 800°C حاصل شده است تحت بررسی شرایط و کنترل پارامترها، دمای بهینه کلسینه نانوذرات CuCr_2O_4 حدود 520°C به دست آمد. طیف سنجی مادون قرمز ماهیت اکسیدهای فلزی Cu-O و Cr-O مربوط به کرومیت مس را در نواحی 617 cm^{-1} ، 518 cm^{-1} را نشان داد. الگوی پراش اشعه ایکس، پراش پیک ها در اطراف 21.48° ، 34.45° ، 36.17° ، 41.07° ، 43.95° ، 49.66° ، 54.31° ، 63.08° ، 66.56° ، 68.47° ، 72.65° و 76.81° درجه به ترتیب با انعکاس صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۲)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۲۲۳)، (۴۳۰)، (۲۲۴)، (۳۳۳)، (۴۴۰) و (۶۶۲) نشان داد. انعکاس صفحات با استاندارد (JCPDS no. 005-0657)، تطبیق

¹ Mesopores

می‌کند اندازه تقریبی بلورها برای روش سنتز هم‌رسوبی، فرمول شرر برای پیک 41.07° درجه مربوط به انعکاس صفحه (۳۱۱)، 18° نانومتر است میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد، نانوذرات کرومیت مس دارای مورفولوژی گرد و ابعاد 30 تا 70 نانومتری می‌باشند. سطح ویژه پودر سنتز شده کرومیت مس تحت شرایط بهینه، با استفاده از آنالیز BET به اندازه $30.72 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد؛ و میانگین قطر حفرات به میزان 66.05 آنگستروم حاصل شد. با توجه به بررسی‌های به عمل آمده پیشنهاد می‌گردد برای سنتز نانوذراتی که در پیشران‌های موشکی نقش کاتالیست را دارند اثر دما با توجه به شرایط آزمایش در نظر گرفته شود چون سبب کاهش دمای تجزیه حرارتی سوخت، افزایش سرعت سوزش و در نتیجه افزایش راندمان و برد موشک می‌شود.

فهرست مراجع

- Yu, Z., Chen, L., Yung, L.X. (2009) "DSC/TG-MS Study on in Situ Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate over CoC_2O_4 ", Chinese Journal of Catalysis, volume 30, number 1 pp.19–23.
- Prasad, P. (2011) "Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review", Chemical Reaction Engineering & Catalysis, volume 6, number 2 pp. 630–113.
- Kawamoto, A. M., Pardini, L. C. (2004) "Synthesis of Copper Chromite Catalyst", Aerospace Science and Technology, volume 8, pp. 591–598
- Patil, P.R., Krishnamurthy, V.N., Joshi, S.S. (2008) "Effect of Nano-Copper Oxide and Copper Chromite on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, volume 33, PP. 266–270.
- Durrani, S., Hussain, Z., Khan, Y., Arif, M. (2012) "Hydrothermal Synthesis and characterization of Nanosized Transition Metal Chromite Spinel", Turkish Journal of Chemistry", volume 36, PP. 111–120.
- Geng, Q., Zhao, X., Gao, X., Yang, S., Liu, G. (2011) "Low-Temperature Combustion Synthesis of CuCr_2O_4 Spinel Powder for Spectrally Selective Paints", Journal of Sol-Gel Science and Technology, volume 61, PP. 281–288.
- Li, W. Cheng, H. (2007) "Cu–Cr–O Nanocomposites: Synthesis and characterization as Catalysts for Solid State Propellants", Solid State Sciences, volume 9, number 8 pp. 750–755.

- Saberi A. H., Sheykhani, M. (2013), "Preparation of Carbon Nanotube-Supported $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@CuO}$ Nanocomposite: a highly efficient and Magnetically Separable Catalyst in Cross-Coupling of Aryl Halides with Phenols", *Catalysis Science & Technology*, volume 3, pp. 2025–2031.
- Edrissi, M., Hosseini, S. A., Soleymani, M. (2011) "Synthesis and characterisation of Copper Chromite Nanoparticles using Coprecipitation method", *Micro & Nano Letters*, volume 6, pp. 836 – 839.
- Sohnel, J. G. O. (1992) "Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications", the University of Michigan, Butterworth Helincmann, pp. 41–54.
- Heyar, C. (2001) "Production of Nano Sized Particles by Drowning out Precipitation", *shaker veriag, Aachen*, pp. 81–85.
- Walton, A. G., Füredi, H. (1979) "The Formation and Properties of Precipitates", RE Krieger Publishing Company, pp. 71-76.
- Nielsen, A. E. (1964) "Kinetics of Precipitation, Pergamon Press", Distributed in the Western Hemisphere by Macmillan, New York.
- Pilarska, A., Linda, I., Wyaokowski, M., Paukszta, D., Jesionowski, T. (2012) "Synthesis of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from Magnesium Salts and NH_4OH by Direct Functionalisation with Poly (Ethylene Glycols)", *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, volume 48, number 2 pp. 631-643.
- Tseng, C. H.T., Paul, B. K., Chang, C. H., Engelhard, M. H. (2013) "Continuous precipitation of ceria nanoparticles from a continuous flow micromixer", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, volume 64, number 4 pp. 579-586.
- He, Q. (2005) "Synthesis of Nano-Sized YSZ Powder from Glycinenitrate Process and Optimization of their Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, volume 396, pp. 309–315.

