

آماده‌سازی و مشخصه‌یابی نانو ذرات کرومی آهن اکسید تثبیت‌شده بر سطح سیلیس معدنی با روش پراکندگی در حالت جامد (SSD)

مجید ساقی^{۱*}، علی آراسته نوده^۲

۱- دکتری شیمی کاربردی، آزمایشگاه مرکزی، گروه کارخانجات چینی مقصود، مشهد، ایران.
۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران.
تاریخ دریافت: ۹۶/۰۸/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۰۳

پیام‌نگار: m-saghi@iau-arak.ac.ir

چکیده

تثبیت مؤثر نانو ذرات، بخصوص نانو ذرات اکسید فلزی بر سطح پایه کاتالیست‌های مختلف شامل پایه کاتالیست‌های آلی، معدنی و یا آلی- معدنی یکی از روشهای مناسب برای بهبود خواص نانو ذره و نیز افزایش بهره‌وری از کاتالیست‌هاست. در این مقاله، نانو ذرات کرومی آهن $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با بهره‌گیری از روش پراکندگی در حالت جامد (SSD) بر سطح سیلیس معدنی به عنوان یک پایه کاتالیست تثبیت شدند. تمامی محصولات از طریق آنالیز فلونورسانی پرتو ایکس (XRF)، طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FTIR)، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و مساحت سطح ویژه (BET) مشخصه‌یابی شدند. بنابر نتایج به‌دست آمده، نانو کاتالیست حمایت‌شده اکسید آهن/ سیلیس با موفقیت تهیه شده است. با استفاده از آنالیز XRD و روش وارن- آوریباخ میانگین اندازه بلوری بودن کاتالیست آهن اکسید/ سیلیس معادل ۲۷/۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. نانو کاتالیست معرفی شده در این مطالعه می‌تواند در حوزه‌های مختلفی مانند واکنش‌های کاتالیستی و فتوکاتالیستی به کار رود.

کلیدواژه‌ها: آهن اکسید، سیلیس، کاتالیست، پراکندگی در حالت جامد.

۱. مقدمه

نانوذرات، رشد و گسترش دامنه این دسته فرایندها و انتشار مقالات علمی معتبر به همراه بررسی کاربردها ادامه یافت، به طوری که در حال حاضر محصولات نانو ذرات حمایت شده در زمینه‌های مختلفی چون کامپوزیتی، کاتالیستی، تصفیه، جذب و جز آنها کاربرد دارند [۱-۴]. نانو ذرات تثبیت شده می‌توانند در حکم یک کاتالیست ناهمگن مؤثر در واکنش‌های کاتالیستی نقش بازی کنند [۵]. به دلیل خواص منحصر به فرد و کاربردهای وسیع، نانو اکسیدهای فلزی مختلف مانند آهن اکسید، در پیشرفت فناوری نانو نقش چشمگیری بازی کرده و می‌کنند [۶]. آلفا آهن اکسید ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

پس از پیشرفت‌های چشمگیر و درخور توجه در تهیه، شناسایی، مشخصه‌یابی و کاربرد نانومواد طی سالیان گذشته، عملیات تثبیت نانو ذرات بر پایه کاتالیست‌های آلی، معدنی و یا آلی/ معدنی به روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف با هدف ایجاد خواص منحصر به فرد و کاربردهای بیشتر، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت. توجه خاص پژوهشگران به مجموعه فرایندهای تثبیت

* مشهد، شهرک صنعتی توس، فاز یک، کوشش شمالی، گروه کارخانجات چینی مقصود، آزمایشگاه مرکزی گروه

کامپوزیتی آهن اکسید/ سیلیس، ابتدا هیدروکسید آهن به عنوان پیش ماده آهن اکسید به روش هیدرولیز و تراکم تهیه و سپس به روش پراکندگی در حالت جامد به کمک اتانول بر سطح سیلیس استخراجی از معادن تثبیت شدند. کامپوزیت حاصل که می‌تواند به عنوان یک کاتالیست ساپورت شده نو و مقرون به صرفه در زمینه‌های مختلفی از جمله فرایندهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گیرد، تحت آنالیزهای کمی و کیفی مختلف قرار گرفت.

۲. مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱ مواد و تجهیزات

تمامی مواد شیمیایی مصرف شده در این مطالعه شامل آهن (III) کلراید ۶ آبه، اوره و اتانول از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند. در سراسر مراحل آزمایشها و نیز شستشوی مواد و محصولات از آب واپونیده استفاده شد. همچنین؛ سیلیس معدنی مورد نیاز از شرکت کیمیا معدن صدر (ایران، یزد) تأمین شد. آنالیز XRF، طیف‌های FTIR، تصاویر SEM، الگوهای XRD و مساحت سطح مربوط به محصولات نیز، به ترتیب، با استفاده از طیف‌سنج فلورسانسی پرتو ایکس PANalytical مدل Axios، طیف‌نورسنج Perkin-Elmer مدل Spectrom two، دستگاه SEM Philips-XL30، دستگاه XRD مدل DX27-mini و دستگاه BET مدل BLSORP-mini II در دست آورده شدند. مساحت سطح ویژه محصولات با بهره‌گیری از روش جذب- و جذب گاز N_2 در دمای ۷۷ کلوین اندازه‌گیری شدند.

۲-۲ تهیه هیدروکسید آهن $(Fe(OH)_3)$

هیدروکسید آهن به عنوان پیش ماده آهن اکسید با استفاده از روش هیدرولیز و تراکم (FHRC) تهیه شد [۱۹]. به این منظور، ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۲۵ مولار از آهن (III) کلراید ۶ آبه به عنوان منبع تأمین یون Fe^{3+} تهیه، درون یک بالن ته صاف ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی بخوبی هم زده شد. درحالی که محلول آهن هم زده می‌شد، به آن به آرامی (قطره قطره) و به طور منظم ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اوره با غلظت ۱ مولار به عنوان عامل تأمین کننده یون OH^- اضافه شد. هر چه روند افزودن اوره آرام‌تر و منظم‌تر باشد، در نهایت ذرات محصول مورد نظر ریزتر و یکنواخت‌تر خواهد بود. در واقع، مقدار وزنی

یا هماتیت، متداولترین شکل آهن اکسید با ساختار بلوری لوزی‌رخ است که به دلیل کاربردهای متنوع و فراوان در ذخیره‌سازی اطلاعات، تولید حسگرهای گاز، تولید مواد مغناطیسی، تولید رنگدانه‌ها و تهیه کاتالیست‌ها و فتوکاتالیست‌ها بسیار مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران است [۱۲-۷]. روشهای مختلفی مانند هم رسوبی، سل-ژل، تجزیه حرارتی، سنتز مایسل، سنتز سونوشیمیایی، سنتز هیدروترمال و هیدرولیز و تراکم (FHRC) به منظور تهیه نانو ذرات به کار گرفته می‌شوند [۱۹-۱۳]. روش‌های متعددی هم برای تثبیت نانوذرات تولید شده بر پایه کاتالیست‌های مختلف وجود دارد که انتخاب و به‌کارگیری هر کدام از این روش‌ها به عوامل مختلفی چون شرایط محیطی (حین استفاده از محصول)، شرایط واکنش (در صورت استفاده از روش‌های شیمیایی برای تثبیت نانو ذره)، خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذره و پایه کاتالیست مورد نظر و نیز اهداف مورد انتظار بستگی دارد. به طور کلی، تثبیت نانوذرات بر پایه‌های مختلف تنها به یک دلیل؛ آن هم افزایش کارایی نانوذره است، حال این کارایی می‌تواند افزایش فعالیت نانوذره، جلوگیری از هدر رفت نانوذره در خلال کاربرد آن، بازیافت نانو ذره و باز مصرفش و یا هر مسئله‌ای دیگر باشد. در واقع، تثبیت نانو ذرات بر پایه تنها در حالی جایز است که این عملیات یا موجب افزایش فعالیت نانو ذرات شود یا اگر در میزان فعالیت آنها تأثیری ندارد، امتیازات فرایندی دیگری ارائه دهد (تثبیت نانو ذرات بر پایه در صورتی که مزیت محسوسی نسبت به نانو ذرات خالص ارائه ندهد، عملیاتی بی فایده است). یکی از روش‌های مهم تثبیت نانو ذرات بر پایه، روش پراکندگی در حالت جامد (SSD) است [۲۰]. در این روش ساده، سریع و مقرون به صرفه که بخشی از فرایند آن فیزیکی و بخشی شیمیایی است، پیش ماده مربوط به نانو ذره مورد نظر تولید و سپس در فاز جامد (به کمک حداقل حلال مناسب) با نسبتی دقیق و مشخص با پایه مورد نظر بخوبی مخلوط (بخش فیزیکی فرایند) و پیش ماده به صورت یکنواخت بر سطح پایه نشانده می‌شود. در مرحله دوم (بخش شیمیایی فرایند)، پیش ماده نشانده شده بر روی سطح پایه، طی یک عملیات حرارتی دقیق، با پایه کاتالیست پیوند شیمیایی برقرار می‌کند و سرانجام کامپوزیت مورد نظر تهیه می‌شود. باید گفت که در این میان، تهیه پیش ماده نانو ذره مورد نظر می‌تواند طبق هر کدام از روش‌های یادشده (روش‌های مختلف تهیه نانوذرات) انجام گیرد. در این مقاله، به منظور تهیه کاتالیست

۳. نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز XRF

به منظور بررسی عناصر و ترکیبات موجود در پایه کاتالیست مورد نظر و نیز دریافت اطلاعات جزئی پیش از بررسی طیف‌های FTIR و الگوهای XRD، سیلیس معدنی تأمین شده مورد آنالیز کیفی XRF قرار گرفت. به منظور قرص‌سازی از نمونه، ابتدا سیلیس در دستگاه آسیاب به حد کافی پودر و سپس با استفاده از دستگاه پرس تبدیل به قرص استاندارد XRF شد. در جدول (۱) نتایج آنالیز XRF مربوط به سیلیس معدنی مورد نظر درج شده است.

جدول ۱. نتایج آنالیز XRF مربوط به نمونه سیلیس مورد نظر.

درصد وزنی	ترکیب
۹۸/۸۲	SiO ₂
۰/۶۴	Al ₂ O ₃
۰/۰۳	Fe ₂ O ₃
۰/۰۴	TiO ₂
۰/۴۱	CaO
۰/۰۵	SO ₃
۹۹/۹۹	مجموع

۳-۲ طیف‌سنجی FTIR

در شکل (۱) طیف‌های FTIR مربوط به سیلیس (طیف پایین) و کامپوزیت آهن اکسید/سیلیس (طیف بالا) را مشاهده می‌کنیم. در این طیف‌ها دو مورد از قله‌های مشخصه نشان داده شده‌اند؛ مدهای کششی و خمشی مربوط به O-H و Fe-O در ساختار FeOOH. مطابق شکل، در طیف مربوط به سیلیس، علاوه بر قله‌های مشخصه مربوط به SiO₂، پیک Fe-O ظاهر شده است که این امر ناشی از وجود حدود ۰/۰۳ درصد آهن در سیلیس مورد نظر است [۱۹]. سایر قله‌های ظاهر شده در طیف پایین مربوط به سایر عناصر مندرج در جدول (۱) هستند. با دقت به طیف کامپوزیت آهن اکسید/سیلیس (طیف بالا)، مشاهده می‌شود که قله‌های مشخصه مربوط به آهن اکسید با شدت بیشتری نمایان شده‌اند که حاکی از تثبیت موفقیت‌آمیز آهن اکسید بر سطح سیلیس است.

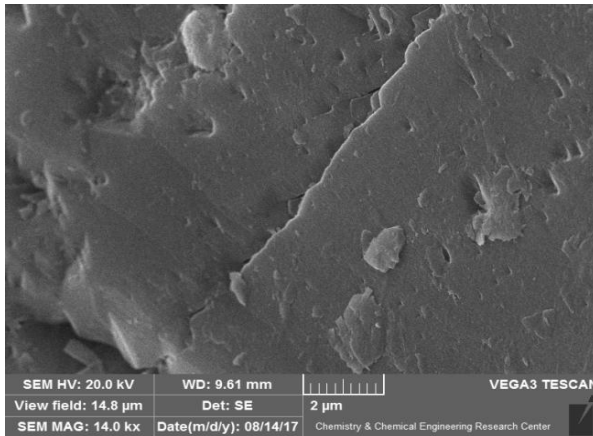
هر قطره بر روی اندازه ذرات محصول (بر روی هسته‌زایی و رشد) و نظم در دفعات افزایش بر روی یکنواختی ذرات محصول مؤثرتر است. محلول حاصل پس از ۳۰ دقیقه هم زده شدن، به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلاکس در دمای ۹۰ تا ۹۵ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از اتمام مرحله رفلاکس، جامد قهوه‌ای روشن (هیدروکسید آهن) ته‌نشین شده در بالن توسط قیف بوختر جداسازی، با آب وایونیده شسته و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به طور کامل خشک شد.

۳-۲ تهیه آهن اکسید (α-Fe₂O₃)

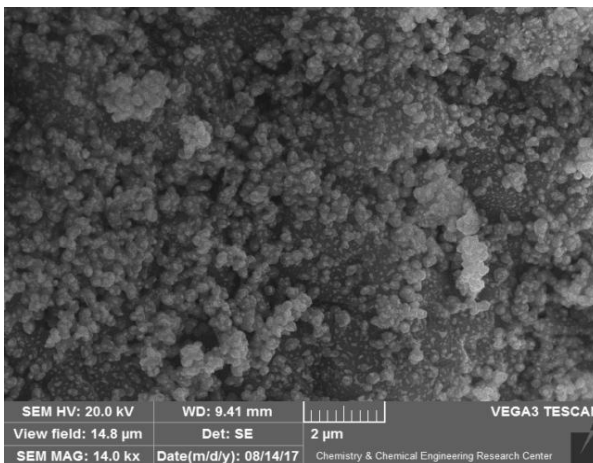
به منظور تهیه آهن اکسید مورد نیاز برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و مقایسه با کاتالیست آهن اکسید / سیلیس، به میزان لازم از پودر هیدروکسید برداشته و به مدت ۲ ساعت در دمای دقیقاً ۳۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. محصول آهن اکسید با رنگ قهوه‌ای تیره در پی تکلیس و خارج شدن گاز هیدروژن به دست می‌آید.

۳-۲-۴ تهیه کامپوزیت آهن اکسید/سیلیس (Fe₂O₃/SiO₂)

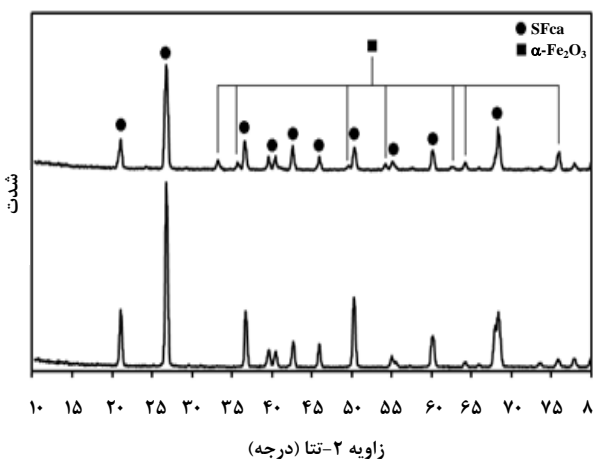
به منظور تهیه کاتالیست آهن اکسید/سیلیس از روش پراکندگی در حالت جامد (SSD) با نسبت وزنی ۱ به ۳ (وزن سیلیس معدنی سه برابر وزن هیدروکسید آهن) استفاده شد [۲۰]. به این ترتیب که ابتدا ۱ گرم جامد هیدروکسید آهن با ۳ گرم سیلیس در حالت خشک توسط هاون چینی مخلوط شد. پس از اختلاط اولیه، اتانول به عنوان حلال کمکی از طریق یک ریزافشانه بر روی مخلوط پاشیده شد. افزودن اتانول بایستی تا حدی باشد که مخلوط مورد نظر را به حالت خمیری و گل مانند تبدیل کند. مخلوط خمیری شکل به مدت ۱ ساعت بخوبی ورز داده شد تا تمامی ذرات هیدروکسید آهن به طور یکنواخت بر سطح ذرات سیلیس نشانده شوند. طی مدت یادشده در صورت تبخیر اتانول، مجدداً به میزان لازم اتانول اضافه می‌شد تا حالت خمیر مانند حفظ و عملیات اختلاط به‌خوبی انجام شود. پس از اتمام مرحله اختلاط، جامد حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا اتانول آن به طور کامل حذف شود. سرانجام، مخلوط خشک شده به مدت ۱ ساعت در دمای دقیق ۳۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا ذرات هیدروکسید آهن نشانده شده بر سطح سیلیس به آهن اکسید تبدیل و به طور همزمان با ایجاد پیوندهای شیمیایی بر روی سطح سیلیس تثبیت حرارتی شوند.



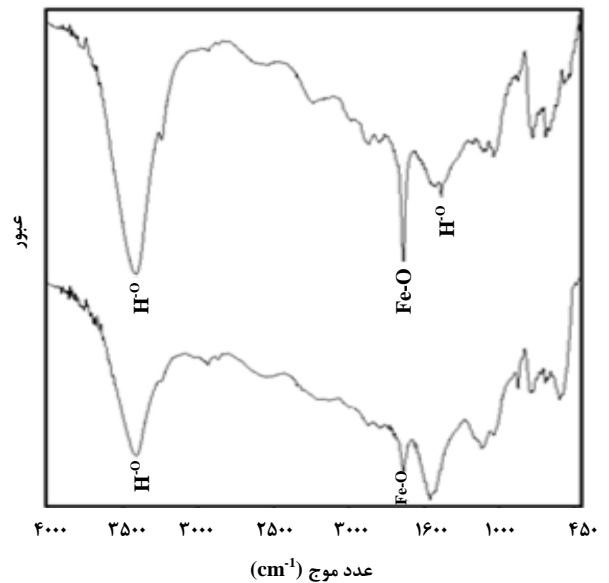
شکل ۲. تصویر SEM مربوط به سیلیس معدنی.



شکل ۳. تصویر SEM مربوط به کاتالیست $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.



شکل ۴. الگوهای XRD مربوط به نمونه سیلیس معدنی (پائین) و کاتالیست آهن اکسید/سیلیس (بالا).



شکل ۱. طیف FTIR مربوط به سیلیس معدنی (پائین) و کامپوزیت آهن اکسید/سیلیس (بالا).

۳-۳ تصاویر SEM

در شکل (۲) تصویر SEM مربوط به سیلیس مورد نظر را مشاهده می‌کنید. در این تصویر، سطح نسبتاً هموار و پله مانند ذرات سیلیس بخوبی مشخص است. در شکل (۳) تصویر SEM کاتالیست $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ نشان داده شده است. در این تصویر ذرات کروی آهن اکسید که به طور تقریباً یکنواخت بر سطح سیلیس نشاندگی شده‌اند، مشاهده می‌شود. به منظور مقایسه بهتر تصاویر SEM، سعی شد تا بزرگنمایی هر دو تصویر یکسان باشد.

۴-۳ آنالیز XRD

به منظور مقایسه بهتر میان نتایج XRD، الگوهای پراش مربوط به سیلیس معدنی (الگوی پایین) و کاتالیست $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (الگوی بالا) توأم در شکل (۴) نشان داده شده است. قله‌های مشخصه علامتگذاری شده در الگوی مربوط به کاتالیست $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ متعلق به آهن اکسیدند که حاکی از تثبیت آنها بر سطح سیلیس است. میانگین اندازه بلورینه در نمونه کاتالیست $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ به روش وارن-آورباخ محاسبه و معادل $27/5$ نانومتر گزارش شد.

۲-۵ مساحت سطح BET

مساحت سطح ویژه نانو ذرات آهن اکسید خالص و نیز کاتالیست آهن اکسید/سیلیس با بهره‌گیری از روش جذب-وا جذب گاز N_2 در دمای ۷۷ کلوین اندازه‌گیری و، به ترتیب، برابر ۲۱/۳۳ و ۶۱/۴۵ متر به‌دست آمد.

- α - Fe_2O_3 supported on 12-tungstosilicic acid as catalyst: using full factorial experimental design", *Int. J. Ind. Chem.*, 8, 297-313, (2017).
- [4] Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H., "Removal of arsenic from water by supported nano zero valent iron on activated carbon", *J. Hazard. Mater.*, 172, 1591-1596, (2009).
- [5] George, S. M., "Introduction: Heterogeneous Catalysis", *Chem Rev.*, 95, 475-476, (1995).
- [6] Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., Skrabalak, S. E., "Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 60-103, (2009).
- [7] Jun, Y. W., Choi, J. S., Cheon, J., "Heterostructured magnetic nanoparticles: their versatility and high performance capabilities", *Chem. Commun.*, 12, 1203-1214, 2007.
- [8] Chen, J., Xu, L., Li, W., Gou, X., " α - Fe_2O_3 nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications", *Adv. Mater.*, 17, 582-586, (2005).
- [9] Raming, T. P., Winnubst, A. J. A., Van Kats, C. M., Philipse, A. P., "The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite (α - Fe_2O_3) particles", *J. Colloid. Interface Sci.*, 249, 346-350, (2002).
- [10] Walter, D., "Characterization of synthetic hydrous hematite pigments", *Thermochim. Acta.*, 445, 195-199, (2006).
- [11] Shekhah, O., Ranke, W., Schüle, A., Kolios, G., Schlögl, R., "Styrene synthesis: high conversion over unpromoted iron oxide catalysts under practical working conditions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 5760-5763, (2003).
- [12] Mishra, M., Chun, D. M., " α - Fe_2O_3 as a photocatalytic material: a review", *Appl. Catal. A.*, 498, 126-141, (2015).
- [13] Farahmandjou, M., Soflaee, F., "Synthesis and characterization of α - Fe_2O_3 nanoparticles by simple co-precipitation method", *Phys. Chem. Res.*, 3, 191-196, (2015).
- [14] Liang, H., Liu, K., Ni, Y., "Synthesis of mesoporous α - Fe_2O_3 via sol-gel methods using cellulose nanocrystals (CNC) as template and its photo-catalytic properties", *Mater. Lett.*, 159, 218-220, (2015).
- [15] Diab, M., Mokari, T., "Thermal decomposition approach for the formation of α - Fe_2O_3 mesoporous photoanodes and an α - Fe_2O_3 /CoO hybrid structure for enhanced water oxidation", *Inorg. Chem.*, 53, 2304-2309, (2014).
- [16] Jiang, T., Poyraz, A. S., Iyer, A., Zhang, Y., Luo, Z., Zhong, W., Miao, R., El-Sawy, A. M., Guild, C. J., Sun, Y., Kriz, D. A., Suib, S. L., "Synthesis of mesoporous iron oxides by an inverse micelle method and their application in the degradation of orange II under visible light at neutral Ph", *J. Phys. Chem. C.*, 119, 10454-10468, (2015).

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله هیدروکسید آهن با استفاده از روش هیدرولیز و تراکم تهیه و سپس به عنوان پیش ماده برای تهیه نانو آهن اکسید به کار گرفته شد. هیدروکسید آهن طبق روش پراکندگی در حالت جامد (SSD) بر سطح سیلیس معدنی نشانده و پس از عملیات حرارتی به صورت نانوذرات آهن اکسید بر سطح تثبیت شد. مجموعه نتایج آنالیز کمی و کیفی شامل XRD, SEM, FTIR, XRF و مساحت سطح BET نشان می‌دهند که نانوذرات آهن اکسید به صورت کروی و یکنواخت بر سطح سیلیس قرار می‌گیرند و تثبیت نانو ذرات موجب افزایش مساحت سطح و در نتیجه فعالیت نانوذرات می‌شود. روش وارن-آورباخ با تکیه بر نتایج آنالیز XRD نشان داد که میانگین اندازه بلورینه در نمونه کاتالیست آهن اکسید/سیلیس برابر ۲۷/۵ نانومتر است. نانوکامپوزیت آهن اکسید/سیلیس تهیه شده در این مقاله می‌تواند به عنوان یک کاتالیست و یا فتوکاتالیست مؤثر در فرایندهای مختلف کاتالیستی یا فتوکاتالیستی مانند تصفیه آب با بازده بازیافت بالا (به دلیل چگال بودن و ته نشینی) به کار رود.

۵. سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از گروه محترم کارخانجات چینی مقصود بابت تمامی حمایت‌هایشان سپاسگزاری می‌کنند.

مراجع

- [1] Zhao, X., Zhu, J., Liang, L., Liao, J., Liu, C., Xing, W., "Enhanced activity of Pt nano-crystals supported on a novel $TiO_2@N$ -doped C nano-composite for methanol oxidation reaction", *J. Mater. Chem.*, 22, 19718-19725, (2012).
- [2] Chatterjee, M., Chatterjee, A., Ghosh, S., Basumallick, I., "Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and-PtRu catalyst in acid solution", *Electrochim. Acta.*, 54, 7299-7304, (2009).
- [3] Saghi, M., Mahanpoor, K., "Photocatalytic degradation of tetracycline aqueous solutions by nanospherical

- [17] Askarnejad, A., Bagherzadeh, M., Morsali, A., "Sonochemical fabrication and catalytic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles", J. Exp. Nanosci., 6, 217-225, (2011).
- [18] Tadic, M., Panjan, M., Damnjanovic, V., Milosevic, I., "nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method", Appl. Surf. Sci., 320, 183-187, (2014).
- [19] Bharathi, S., Nataraj, D., Mangalaraj, D., Masuda, Y., Senthil, K., Yong, K., "Highly mesoporous α -Fe₂O₃ nanostructures: preparation, characterization and improved photocatalytic performance towards Rhodamine B (RhB)", J. Phys. D: Appl. Phys., 43, 1-9, (2010).
- [20] Nikazar, M., Gholivand, K., Mahanpoor, K., "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptililite as a catalyst", Desalination, 219, 293-300, (2008).