



### گواهی ارائه مقاله

ضمن تشکر و قدردانی از ارائه مقاله با عنوان

**سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا  $CoCrFeMnNi_3O_4$  با ساختار اسپینلی تولید**

**شده به روش سنتز احتراقی در محلول تک مرحله ای**

در هشتمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی

و سیزدهمین پایتخت ملی مهندسی متالورژی و مواد ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران

در تاریخ ۱۵ آبانست ۱۳۹۸ - مهرماه ۱۷ - تهران

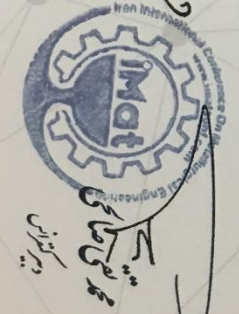
این گواهی به نویسنده گان مقاله:

آذر اسمعیل زایی، سید عبدالکریم سجادی، جلیل وحدتی خاکی، سحر ملازاده پیدختی

اعطای کرده. موفقیت روز افزون شما در پیشرفت علم و فناوری، از خداوند متعال خواستاریم.

*[Handwritten signature]*

محمد علی حسینی  
رئیس انجمن مهندسی متالورژی و مواد ایران



*[Handwritten signature]*

سجاد حاجاری  
رئیس انجمن علمی ریخته گری ایران



## سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ با ساختار اسپینلی

تولید شده به روش سنتز احتراقی در محلول تک مرحله ای

آذر اسمعیل زایی<sup>۱</sup>، سیدعبدالکریم سجادی<sup>۲</sup>، جلیل وحدتی خاکی<sup>۳</sup>، سحر ملازاده بیدختی<sup>۴</sup>

(.a.esmaeilzaei70@yahoo.com)

### چکیده

اکسیدهای آنتروپی بالا گونه ای از مواد می باشند که در سالهای اخیر به دلیل خواص شیمیایی-فیزیکی عالی توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده اند . یکی از روش های مورد توجه برای تولید اکسیدهای آنتروپی بالا ، روش سنتز احتراقی در محلول می باشد. هدف از این تحقیق سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا  $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$  با ساختار اسپینلی به روش سنتز احتراقی در محلول تک مرحله ای می باشد ترکیب شیمیایی اکسیدهای آنتروپی بالا  $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$  با استفاده از XRD ارزیابی شده است. همچنین خواص مغناطیسی نمونه های با استفاده از (VSM) مورد بررسی قرار گرفته است . نتایج نشان داده اند که اکسیدهای آنتروپی بالا  $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$  با ساختار اسپینلی به طور موفقیت آمیزی به روش سنتز احتراقی در محلول تک مرحله ای تولید شده است و همچنین مشاهده شده است که این اکسیدها فری مغناطیس می باشند.

کلمات کلیدی : اکسیدهای آنتروپی بالا  $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$  ، روش سنتز احتراقی در محلول، ساختار اسپینلی، فری

مغناطیس.

- ۱- دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد
- ۲- استاد مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد
- ۳- استاد مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد
- ۴- استادیار مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد



## ۱- مقدمه

اکسیدهای آنتروپی بالا در حقیقت اکسیدهای محلول جامدی هستند که حداقل پنج اکسید با نسبت های مولی (اتمی) برابر یا تقریباً برابر با هم مخلوط شده اند [۱]. این اکسیدهای سرامیکی در سالهای اخیر به دلیل ویژگی های ساختاری و خواص منحصر به فرد آن مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته اند. از آنجایی که آنتروپی ترکیب شدن این اکسیدها، بیشینه است موجب شده است که آن ها را اکسیدهای آنتروپی بالا (HEO) نام گذاری کنند. به طور کلی عوامل مختلفی وجود دارد که بر خواص و ریزساختار این اکسیدها تاثیرگذار است و باعث متمایز شدن این دسته از اکسیدها با اکسیدهای معمول شده است. طبق تحقیقاتی که تا به حال صورت گرفته است این سه ویژگی عبارتند از اثرات آنتروپی بالا، اعوجاج شدید شبکه و ویژگی های ساختاری منحصر به فرد [۳-۵]. اکسیدهای آنتروپی بالا به روش های زیادی همچون - پیرولیز اسپری ذرات، پیرولیز اسپری شعله ای با خوراک مایع، روش هم رسوب شیمیایی معکوس، هیدروترمال، متالورژی پودر و سنتز احتراقی در محلول تولید شده است [۶-۱۰]. در مقایسه با سایر روش های تولید، سنتز احتراقی در محلول دارای مزیت هایی همچون کنترل یکنواختی محصول، ترکیب شیمیایی و ساختار، خلوص بالای محصولات، پایداری فازهای کم ثبات، سادگی فرایند و عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت، تشکیل محصولات در هر اندازه و هر شکلی، توزیع یکنواخت اجزا به دلیل مخلوط شدن مواد اولیه در حد مولکولی و اتمی، سریع بودن فرایند و در نتیجه صرفه جویی در زمان می باشد [۱۱].

تا به حال دو مقاله در ارتباط با تولید اکسیدهای آنتروپی بالا به روش سنتز احتراقی در محلول گزارش شده است. در سال ۲۰۱۹ اکین ماو و همکارانش در ژاپن توانستند سرامیک اکسید  $(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$  به روش سنتز احتراقی اصلاح شده تولید نمایند به این صورت که در ابتدا پودرهای نیترات به همراه گلاسیپین را با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۲ با یکدیگر در آب مخلوط کرده و به مدت ۳۰ min بر روی استیرر مغناطیسی قرار داده تا محلول همگن بدست آمده است سپس محلول را به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۴۳ K جهت بدست آوردن ژل حرارت داده است در نهایت ژل بدست آمده را در کوره تیوبی در دمای ۵۲۳ K تا ۱۱۲۳ تحت اتمسفر هوا حرارت داده است سپس به مدت ۳۰ min در هوا در دمای اتاق آن را کوئینچ کرده است تا اینکه فوم مشکی رنگ حاصل شده است. نتایج XRD نشان داد که در دمای بالای ۶۲۳K به ساختار تک فاز اسپینلی دست یافتند همچنین نشان دادند که سایز کریستالیت، ثابت شبکه و اعوجاج شبکه با کنترل دمای سنتز قابل تغییر هستند. همچنین نتایج VSM نشان داد که این اکسیدها خاصیت فری مغناطیسی دارند [۱۲]. در مقاله دیگری نیز در سال ۲۰۱۹، اکین ماو و همکارانش توانستند به طور موفقیت آمیزی اکسید  $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$  نیز با روش سنتز احتراقی در

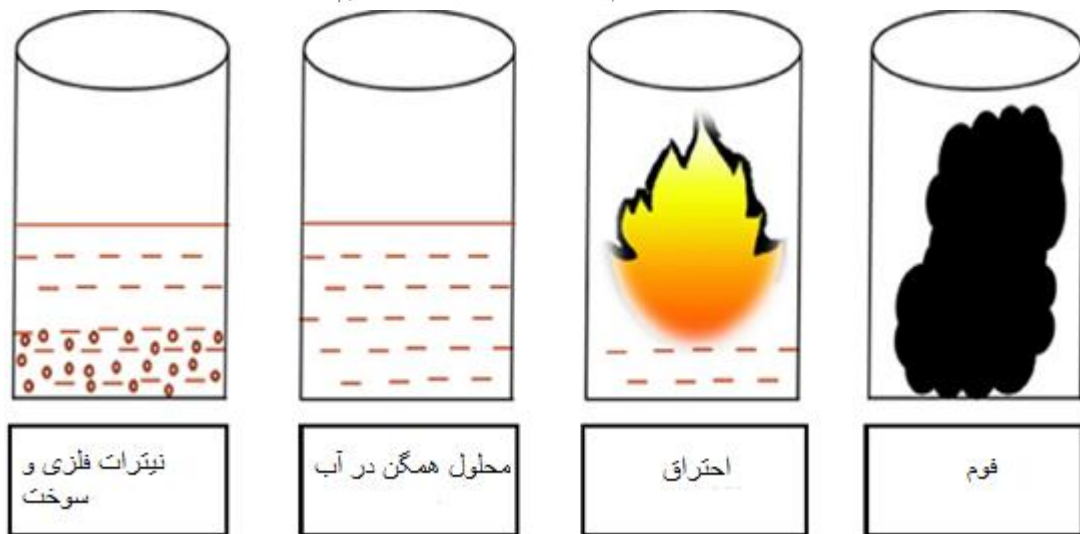


محلول در دمای بالای ۱۱۲۳K تولید کنند نتایج تحقیقات نشان داد که در زیر دمای ۱۰۷۳K ناخالصی  $Co_3O_4$  ، wurtzite و tenorite مشاهده شده بود که به ترتیب با افزایش دما از ۱۰۷۳K به ۱۱۲۳K این ناخالصی ها حذف شده اند. همچنین نتایج VSM نشان داد که زیر دمای کوری ( $T_N=106K$ ) این اکسیدها ساختار آنتی فرومغناطیسی می باشند و در دمای اتاق رفتار پارامغناطیسی از خود نشان می دهند [۱۳]. با این حال مقاله ای در ارتباط با سنتز تک مرحله ای اکسیدهای انتروپی بالا گزارش نشده است. هدف از انجام این پژوهش، تولید اکسیدهای انتروپی بالا  $(CoCrFeMnNi)_3O_4$  به روش سنتز احتراقی در محلول تک مرحله ای با دو نوع سوخت متفاوت گلاسیسین و اوره، همچنین بررسی خواص مغناطیسی آنها می باشد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش جهت تولید اکسیدهای انتروپی بالا  $(CoCrFeMnNi)_3O_4$  به روش سنتز احتراقی در محلول از مخلوطی از نیترات نیکل (خلوص بالاتر از ۹۹ درصد)، نیترات آهن (خلوص بالاتر از ۹۹ درصد)، نیترات مس (خلوص بالاتر از ۹۹ درصد)، نیترات کبالت (خلوص بالاتر از ۹۹ درصد)، نیترات کروم (خلوص بالاتر از ۹۹ درصد)، به عنوان اکسیدکننده و از اوره و گلاسیسین به عنوان سوخت استفاده شده است. سنتز احتراقی در محلول، شامل واکنش های خودبخودی گرمایی می باشد که در آن از نیترات فلزات  $(M(NO_3)_x)$  و سوخت های مختلف به عنوان اکسیدکننده و از آب به عنوان محیط انحلالی استفاده می شود. اولین گام در این فرایند محاسبه نسبت سوخت به اکسید کننده و توزیعی دقیق و هموژن از مواد اولیه در آب می باشد سپس از یک منبع گرمایشی به منظور حذف آب و افزایش دمای سیستم به بالاتر از  $100^\circ C$  استفاده شد. بعد از پیش حرارت دهی تا دماهای مطلوب  $350^\circ C$ ، انجام واکنش خودبخودی منجر به تشکیل محصولات جامد ریز با ترکیب مناسب و درخور گردید. ماده اکسیدکننده در حین سوختن با آزاد کردن اکسیژن (از دست دادن الکترون) احیا گردید و سوخت با شکستن پیوند C-H به دست آوردن الکترون، اکسید شد. شمای کلی واکنش سنتز احتراقی در محلول در شکل ۱ مشاهده می شود. در ادامه توسط آزمون پراش اشعه X (XRD) و مغناطوسنج نمونه ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از دستگاه XRD با اشعه Cu- $K\alpha$  (با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) و در گستره  $2\theta = 20-80^\circ$  با  $step\ size = 0.01^\circ$  استفاده شد همچنین از دستگاه vsm ساخت شرکت دانش پژوه مغناطیسی کاشان مدل: VSMF- دقت  $0.0001\ emu/gr$  استفاده شده است.



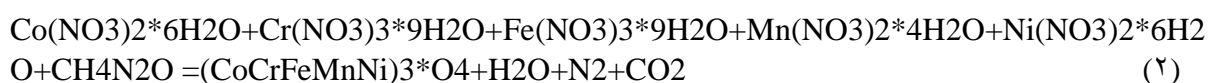
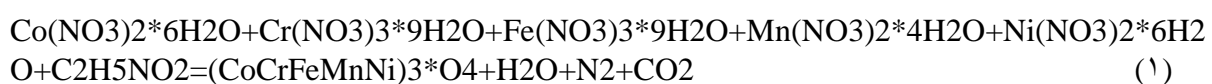


شکل ۱- شمای کلی نحوه تولید ذرات اکسیدی به روش سنتز احتراقی در محلول.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- محاسبه نسبت سوخت به اکسیدکننده:

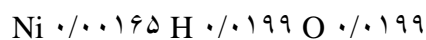
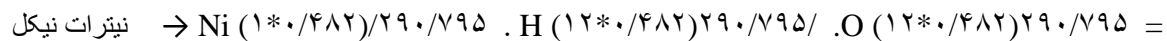
در نخستین گام واکنش سنتز احتراقی بر اساس تولید مستقیم اکسید انتروپی بالا به صورت تک سوختی موازنه گردید. معادلات موازنه در زیر برای دو سوخت اوره و گلیسین به ترتیب و به صورت مجزا آورده شده است (معادلات ۱ تا ۲).



دو معادله آورده شده نسبت استوکیومتری سوخت به اکسیدکننده را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر همان نسبت سوخت به اکسیدکننده یک. در گام بعد برای هر معادله شرایط تغییر نسبت سوخت به اکسیدکننده در نسبت‌های ۰/۹، ۰/۹۵ مورد بررسی قرار گرفت. علت انجام آزمایش‌ها با نسبت‌های کمتر سوخت به اکسیدکننده نسبت به استوکیومتری، وجود ناخالصی‌های بود که به صورت مستقیم از فرآیند سنتز احتراقی حاصل می‌گردد. کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده می‌تواند قابلیت اکسیدی محلول واکنشی را افزایش داده و سبب تولید اکسید انتروپی بالا تک فاز گردید.

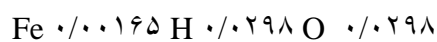
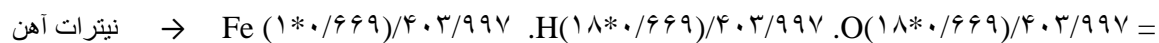


نحوه محاسبه نسبت سوخت به اکسیدکننده در قریب به اتفاق مقالات به روش آقای جین و همکاران ایشان محاسبه می گردد [۱۴]. در زیر نحوه محاسبه این نسبت برای مواد اولیه نیترات نیکل ، نیترات آهن، نیترات مس، نیترات کبالت، نیترات کروم ، برای داشتن محصول نهایی اکسید انتروپی بالا  $M_3O_4$  آورده شده است. در این محاسبه (معادله 2) سعی بر محاسبه نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ است، در هنگامی که که مجموع وزن نیترات ها  $2/7g$  باشد.



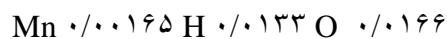
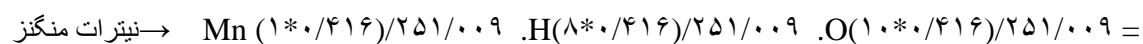
$290/795 =$  وزن مولکولی نیترات نیکل شش آب

$0/482 g =$  وزن نیترات نیکل مورد استفاده



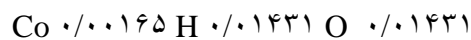
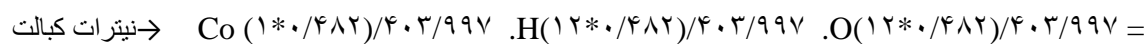
$403/997 g =$  وزن مولکولی نیترات آهن نه آب

$0/669 g =$  وزن نیترات آهن مورد استفاده



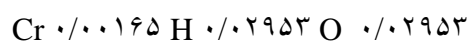
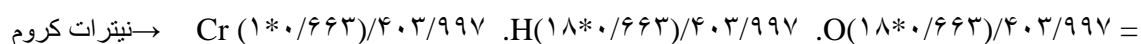
$251/009 g =$  وزن مولکولی منگنز چهار آب

$0/416 g =$  وزن نیترات منگنز مورد استفاده



$403/997 g =$  وزن مولکولی نیترات کبالت شش آب

$0/482 g =$  وزن نیترات کبالت مورد استفاده



$403/997 g =$  وزن مولکولی نیترات کروم نه آب



$g = 0.663$  وزن نیترات کروم مورد استفاده

$$C(1 * X) / 60.055 + O(1 * X) / 60.055 + H(4 * X) / 60.055 = CX / 60.055 + OX / 60.055 + H4X / 60.055$$

$g = 60.055$  وزن مولکولی اوره

$X =$  وزن اوره مورد استفاده

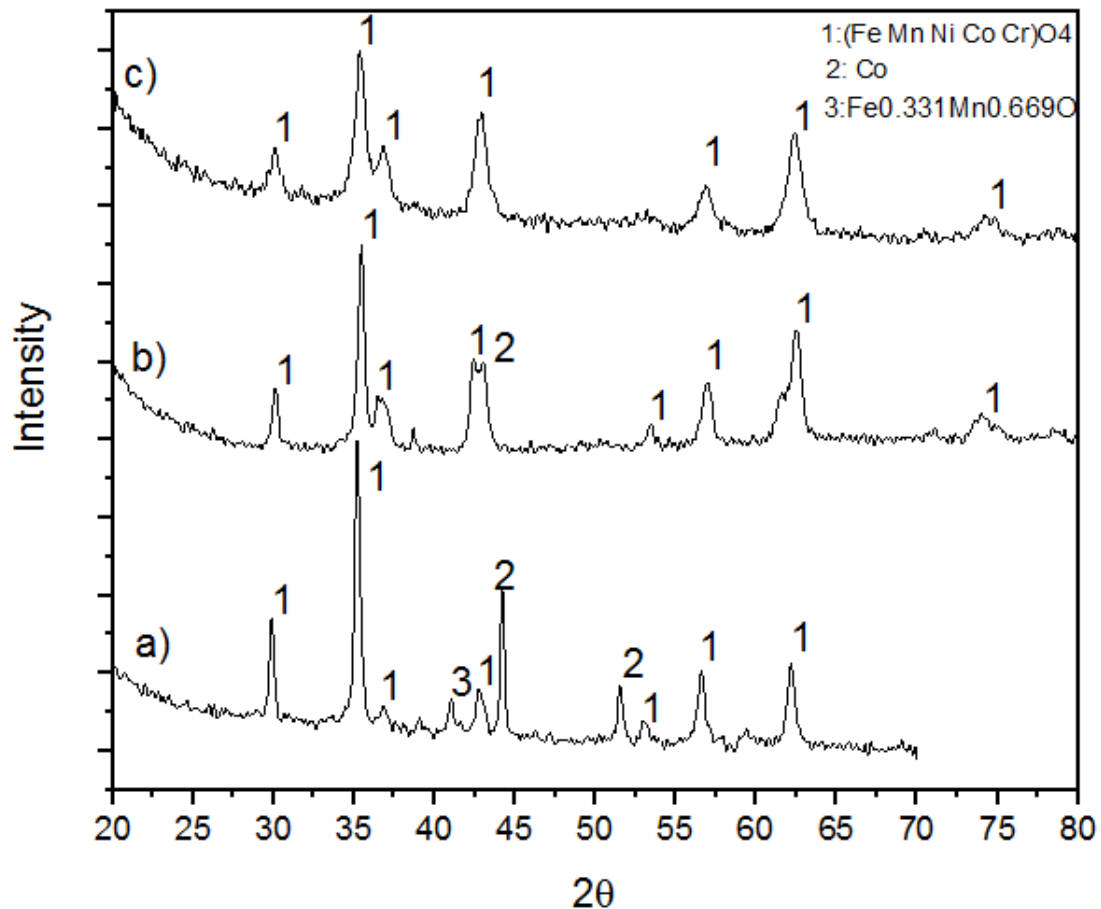
مجموع (ظرفیت\* ضریب عناصر کننده در فرمول) / مجموع (ظرفیت\* ضریب عناصر احیا کننده در فرمول)  $\phi_e$  (۴-۳)

$$\phi_e = \frac{[3(2 * 0.0165) + 2(3 * 0.0165) + 0.0165 * (12 + 18 + 18 + 18 + 12) + (4X) + (4X)]}{[(2 * 0.0165) * (12 + 10 + 18 + 18 + 12) + (2X)]} = 0.79$$

$\phi_e$  در حقیقت نسبت سوخت به اکسید کننده است. مقدار  $X$  بدست آمده از معادله بالا برابر  $0.123$  مول است که برابر با  $g = 0.74$  می باشد. در صورتی که برای نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ تنها استفاده از  $g = 1.76$  اوره کافی است.

## ۲-۲- سنتر اکسیدهای انتروپی بالا $(CoCrFeMnNi)3O4$ :

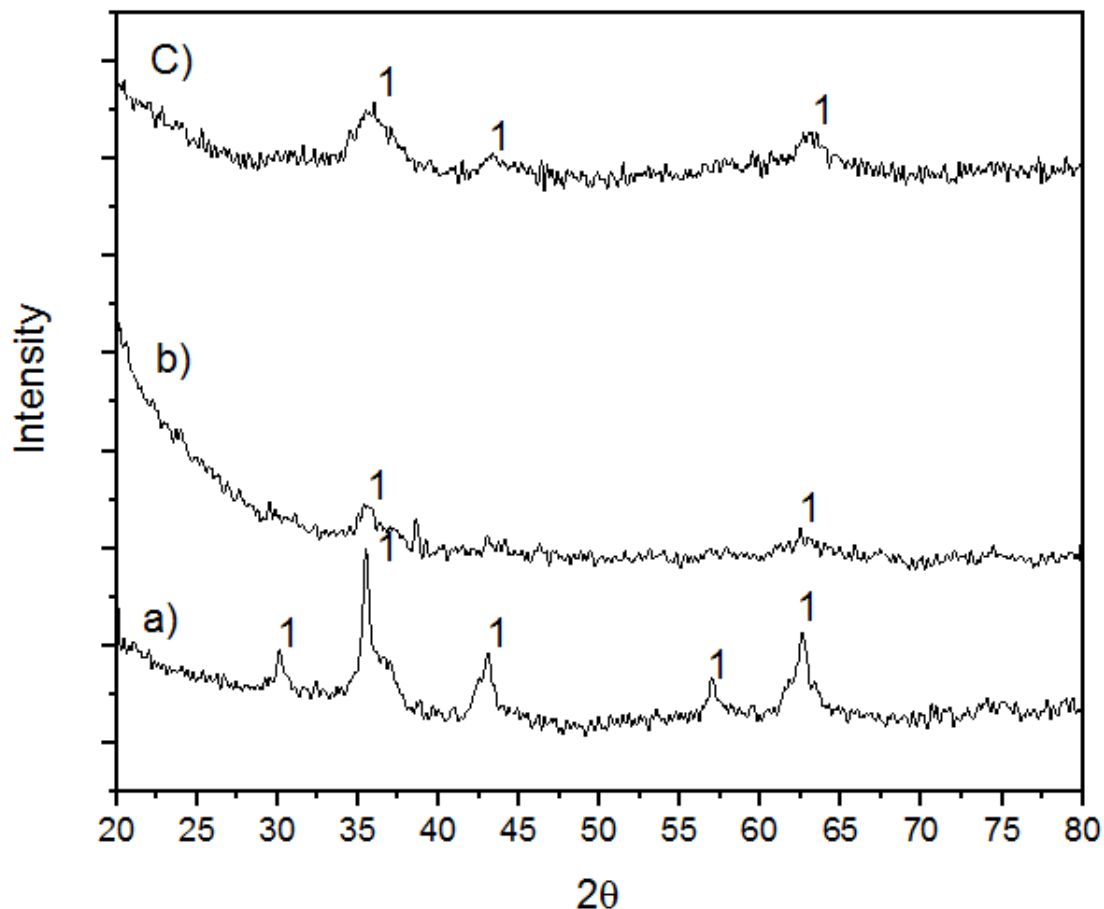
نتایج الگوی تفرق اشعه ایکس حاصل از انجام آزمایش‌های اولیه در حضور دو سوخت گلاسیسین و اوره و در نسبت سوخت به اکسید کننده استوکیومتری  $0.95$  و  $0.9$  در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود در الگو (a) ۲- سوخت گلاسیسین با نسبت استوکیومتری، ناخالصی هایی همچون فلز کبالت به همراه محلول جامد  $M3O4$  مشاهده می شود. که علت آن نجیب بودن فلز کبالت نسبت به سایر عناصر، طبق دیاگرام الینگهام می باشد. در نتیجه به منظور حذف فلز نجیب کبالت از نمونه، محیط را با کاهش نسبت سوخت به اکسید کننده، اکسیدی کرده ایم که در نهایت در نسبت سوخت به اکسید کننده  $0.9$  به محلول جامد تک فاز اسپینلی دست یافته ایم.



شکل ۲- الگو XRD اکسید سرامیکی M304 سنتز شده با سوخت گلاسیسین. (a) - نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری، (b) - نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹۵، (c) - نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹.

همچنین شکل ۳ الگوی نمونه سنتز شده با سوخت اوره در سه نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری، ۰/۹ و ۰/۹۵ را نشان می دهد. نتایج XRD نشان می دهد که در نسبت استوکیومتری اکسید سرامیکی  $M_3O_4$  با ساختار اسپینلی به طور موفقیت آمیزی سنتز شده است. همچنین مشاهده می شود که با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده به دلیل کاهش دما نمونه از حالت کریستالیت به سمت آمورف می رود.

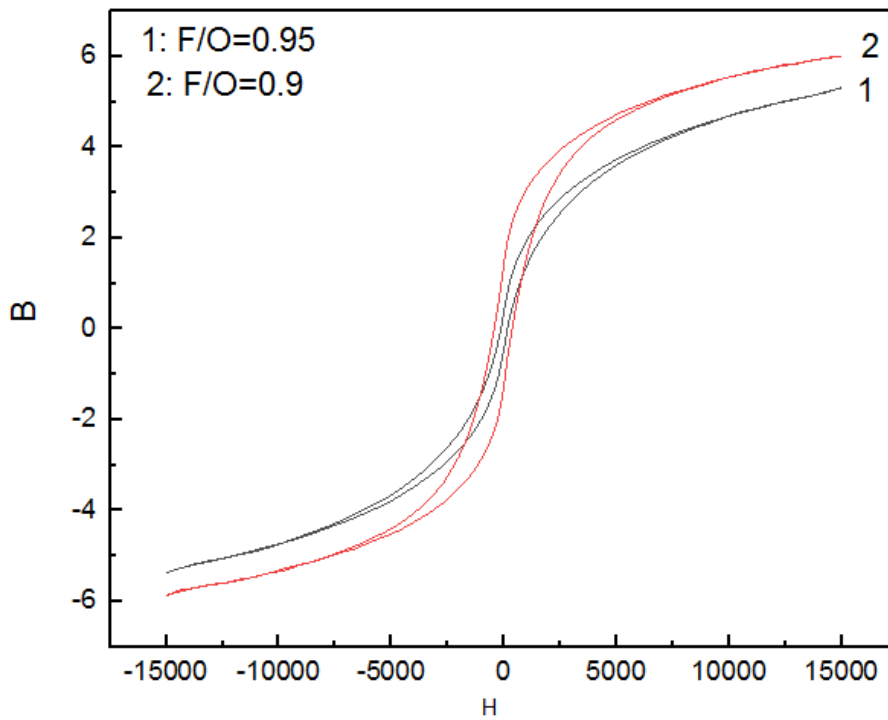




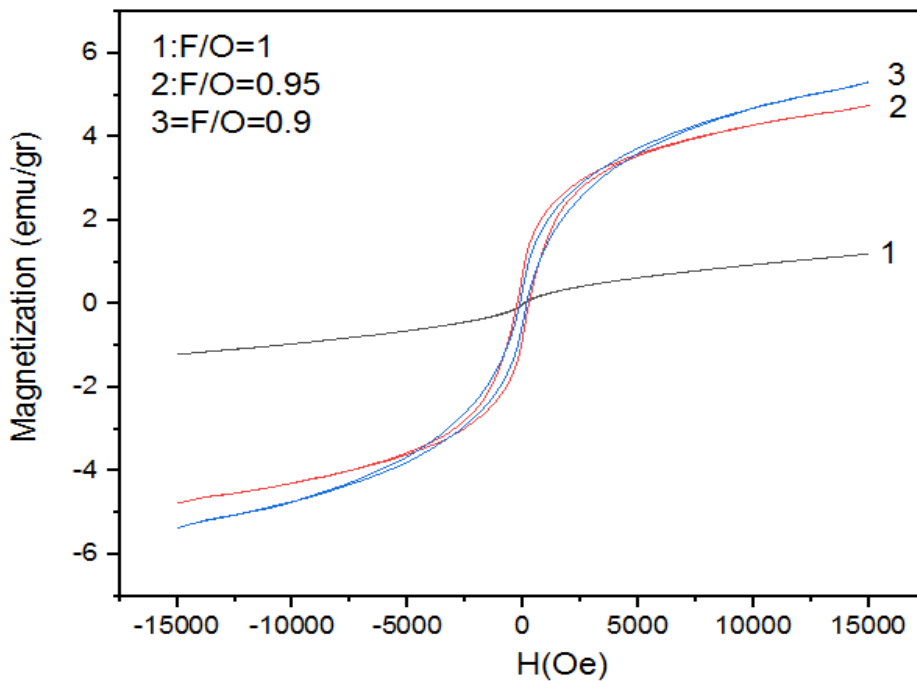
شکل ۳- الگو XRD اکسید سرامیکی  $M3O4$  سنتز شده با سوخت اوره (a) - نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری، (b) - نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹۵ (c) - نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹.

### ۳-۳- خواص مغناطیسی

نمودار VSM برای دو سوخت گلاسیسین و اوره با نسبت های سوخت به اکسیدکننده مختلف را می توان در شکل ۴ و ۵ مشاهده کرد. شکل ۴ نمودار هیستریزس نمونه سنتز شده با سوخت گلاسیسین در دو نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ و ۰/۹۵ را نشان می دهد همانگونه که مشاهده می شود با کاهش نسبت سوخت به اکسید کننده، مغناطش اشباع نمونه افزایش می یابد که علت آن این می باشد که کبالت در اینجا آنتی فرومغناطیس می باشد که با حذف آن میزان مغناطش اشباع افزایش می یابد. همچنین در نمودار هیستریزس شکل ۵ برای سوخت اوره مشاهده می شود که با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده میزان مغناطش اشباع افزایش می یابد.



شکل ۴- نمودار هیستریزیس اکسید سرامیکی M3O4 سنتز شده با سوخت گلاسیسین. (۱) - نسبت سوخت به اکسیدکننده (۰/۹۵، ۲) - نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹.



شکل ۵- نمودار هیستریزیس اکسید سرامیکی M3O4 سنتز شده با سوخت اوره. (۱) - نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری، (۲) - نسبت سوخت به اکسیدکننده (۰/۹۵، ۳) - نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹.



## ۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمون پراش اشعه X نشان می‌دهد که به طور موفقیت آمیزی، اکسید تک فاز (Fe-Mn-Ni-Co-Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با ساختار اسپینلی به روش سنتز احتراقی در محلول تک مرحله ای، به وسیله دو سوخت گلایسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ و اوره با نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری تولید شده است. همچنین نتایج VSM آنها نیز نشان می‌دهد که اکسیدهای سرامیکی تولید شده با سوخت گلایسین و اوره، فری مغناطیس می‌باشند و با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده با حذف ناخالصی میزان مغناطیس اشباع افزایش می‌یابد.

## مراجع

- 1- S. Jiang, T. Hu 1, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio, J. Luo, "A new class of high-entropy perovskite oxides", Scripta Materialia, 142, 116-120.
- 2- C. M. Rost, R. Schaet, T. Borman, A. Moballeg, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo and J. P. Maria, "Entropy-stabilized oxides". Nature Communications, 6- 8485.
- 3- A. Sarkar, Dr. Q. Wang, A. Schiele, Dr. M. R. Chellali, Dr. D. Wang, Dr. T. Brezesinski, Prof. H. Hahn, Dr. L. Velasco, Dr. B. Breitung, High-Entropy Oxides, "Fundamental Aspects and Electrochemical Properties", Advanced Materials 31,26-35.
- 4- G. Anand, A.P. Wynn, C.M. Handley, C.L. Freeman, "Phase stability and distortion in high-entropy oxides", Acta Materialia, 146, 119-125.
- 5- D. Berardan, A. K. Meena., S. Franger., C. Herrero. D. N., "Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides". Journal of Alloys and Compounds ,404 , 693-700.
- 6- M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, M. Bortolotti and V. M. Sglavo, "Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods". journal of materials science 2018.
- 7- M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli<sup>3</sup>, M. Bortolotti<sup>1</sup>, and V. M. Sglavo, "Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods", Journal of Materials Science 53, 8074-8085.
- 8- A. Sarkar, R. Djenadic, N. J. Usharani, K. P. Sanghvi, S. K. Chakravadhanula, S. Gandhi, Subramshu, S. Bhattacharya, "Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides". Journal of the European Ceramic Society. 37, 747-754.
- 9- J. Gilda, M. Samieeb, L. Braunc, T. Harringtona, H. Vegab, E. Hopkinsc, K. Vecchioa, b, J. Luoa, "High-entropy fluorite oxides", Journal of the European Ceramic Society, 38, 3578-3584
- 10- D. Dupuy, Xin Wang & Julie M. Schoenung, "Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides", Materials Research Letters, 7, 60-67.

۱۱- هادی نصیری، پایان نامه دکتری، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۹۵.



12- J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikuła, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Danielewski, M. Martin,:"Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)3O4 high entropy oxide characterized by spinel, structure", Materials Letters 2017.

13- A. Mao, H-Z. Xiang, Z-G. Zhang, K. Kuramoto, H. Yu, S. Ran,:"Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt (Co0.2Cu0.2Mg0.2Ni0.2Zn0.2)O high-entropy oxide nanocrystalline powder", Journal of Magnetism and Magnetic Materials,484, 245-252.

14- S.R. Jain, K.C. Adiga,:"A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures", Combustion and Flame 40 ,71-79.