

سنتز نانوذرات اکسیدهای فلزی با قلیایی سازی محلول فروشسته اسیدی کائولن تکلیس شده

ایرج مسگرزاده^۱، علیرضا اکبرزاده^۲، رحمت الله رحیمی^{۳*}

۱- دانشجوی دکتر شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران iraj_mesgarzadeh@iust.ac.ir

۲- دانشجوی دکتر شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران a_akbarzadeh@iust.ac.ir

۳- نویسنده مسئول، استاد تمام، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران rahimi_rah@iust.ac.ir

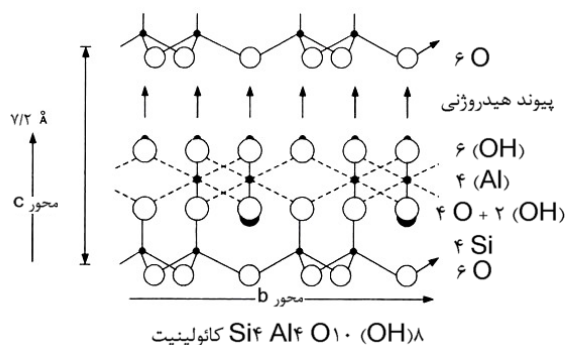
چکیده

در این بررسی، روشی جهت تهیه اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو از نمونه کانی رس گناباد بعنوان ماده اولیه معرفی می‌شود. در این روش، خاک نرم حاصله از خرد و آسیاب کردن سنگ، کلسینه و در ادامه با اسید سولفوریک طی زمانهای مختلف لیچینگ (فروشویی) گردید. ترکیب شیمیایی خاک در قبل و بعد از شستشودهی با اسید، بوسیله تکنیک فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مورد شناسایی قرار گرفت. اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی - خصوصاً اکسیدهای آهن - حاصله از محلول لیچینگ شده با اسید، در مجاورت حجمهای مختلف از محلول هیدروکسید سدیم رسوب کردند. نهایتاً پودرهای حاصله از کلسیناسیون (تکلیس) این رسوبات محتوی ذرات فلزی در مقیاس نانو، با میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مجهز به تجزیه و تحلیل پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مورد شناسایی قرار گرفتند. مشخص شده است که ترکیب شیمیایی رسوب، طی قلیایی سازی دستخوش تغییر می‌گردد. این بررسی در کنار سایر فعالیتهای بعمل آمده بر خاک کائولن به منظور تهیه سیلیکای مزوپور و سنتز نانو سیلیکا بعمل آمده است. این گونه نانوفلزات اکسیدهای فلزی بدست آمده، احتمالاً مستعد حذف آلاینده‌های آب می‌باشند. ذرات نشانده شده بر کاغذ صافی نایلونی، قابلیت جذب پروتون فرم اسیدی معرف رنگی قرمز متیل و نتیجتاً تشکیل هیدروژن را دارد.

کلمات کلید

کائولن، فروشویی اسیدی، سنتز نانوذرات، اکسیدهای فلزی، اکسید آهن

۱- مقدمه



شکل ۱. ساختار کانی‌های رس کائولینیت (سیلیکات لایه‌ای ۱:۱)

کانی‌های رس، آلومینیوم فیلسیلیکاتهای هیدروز بوده که محتوی مقادیر متفاوتی از آهن، منیزیم، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و دیگر کاتیونهای سطح زمین می‌باشند. کانیهای رس را می‌توان بسته به صفحات چهاروجهی سیلیکاتی و صفحات هشت‌وجهی هیدروکسیدی به دو آرایش ۱:۱ و ۲:۱ طبقه‌بندی کرد بطوریکه کانی رس ۱:۱ شامل یک صفحه چهاروجهی و یک صفحه هشت‌وجهی بوده در حالیکه کانی رس ۲:۱ شامل یک صفحه هشت‌وجهی قرار گرفته در بین دو صفحه چهاروجهی می‌باشد. از بین کانیهای رس ۱:۱، گروه کانیهای رس کائولن (شکل ۱) بیشترین کانی هستند که از دل زمین استخراج می‌شوند و مصارف فراوانی در صنایع ساخت کاغذ و چینی دارند. در این مقاله کائولن که یکی از فراوانترین کانیهای رس ارزان قیمت در ایران است، بعنوان ماده اولیه برای سنتز ذرات اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار گرفته است.

کائولینیت در اثر دما هیدروکسیل‌زدایی شده و به متاکائولینیت تبدیل می‌گردد. متاکائولینیت به مانند والد کائولینیتی خود در بردهای کوتاه تقریباً ۵۰ nm از سطح، ساختار هگزاگونالی دارد بطوریکه در حین تغییر کتوردیناسیون Al در لایه هشت‌وجهی

برای تهیه سیلیکا می‌باشند. پیشتر مشخص شده است (Wang, 2012; Wang, 2012) که خاکستر غلاف برنج (Rise Husk Ash) به این دلیل که از محتوای سیلیکای آمورف بالایی برخوردار است، یک منبع حافظ محیط زیست برای سیلیکا می‌باشد. با شیمی مشابه به خاکستر غلاف برنج، خاکستر حاصل از سوزاندن خوشه‌ها و هسته‌های نخل (Palm Oil Fuel Ash) هم می‌تواند منبع حافظ محیط زیست برای نانوسیلیکا و دیگر نانوساختارهای سیلیس باشد. علاوه بر نانوسیلیکا، POFA را می‌توان بمنظور استحصال اکسیدهای کلسیم، آهن، و آلومینیوم نیز بکار برد چرا که این ماده شامل مقادیر قابل ملاحظه‌ای از این اکسیدها می‌باشد.

بر اساس بررسیهای مبتنی بر مکتوبات علمی، دی‌کالکوژنیدها و اکسیدهای فلزات (MX_2 ; X= O,S,Se) مستعد شرکت در واکنشهای تشکیل هیدروژن می‌باشند (Jacobsen, 2015). کانی رسی مربوطه بر اساس آزمایشات و گزارشات محلی حاوی پیریت (FeS_2) می‌باشد. بر این اساس، این احتمال وجود دارد که جمع اکسیدهای فلزی به همراه پیریت قادر به ایفای نقش کاتالیزور در تشکیل هیدروژن باشند. بدین منظور، آزمایشات دال بر پروتون‌زدایی شدن فرم اسیدی قرمز متیل شاید دلیلی بر شرکت کردن این اکسیدها و کالکوژنیدهای فلزی در واکنش مذکور باشند.

در این بررسی به منظور تکلیس کاتولن، از دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و به منظور فروشویی، از اسید سولفوریک ۲/۵ مولار استفاده شده است. همانطور که قبلاً هم اشاره شده است (Azizli, 2015)، قلیایی‌سازی محلول شستشو یافته متاکاتولن با اسید در pHهای مختلف رسوباتی با مشخصات ظاهری و ترکیبات شیمیایی مختلف بدست می‌دهد؛ بعبارت دیگر حصول اکسیدهای فلزی طی این فرآیند، وابسته به pH می‌باشد. در pHهای بالاتر از ۱۱ رسوبات اکسیدهای فلزی حاصله خصوصاً اکسیدهای آهن، در مقیاس نانو و در اندازه ذره کوچکتر از ۲۰ نانومتر تشکیل می‌شوند. از آنجاییکه کاغذ فیلتر آغشته به این ذرات قادر به تغییر رنگ محلول اتانولی معرف قرمز متیل از قرمز به زرد می‌باشد، این احتمال وجود دارد که نانوذرات اکسیدهای فلزی قابلیت جذب پروتون فرم اسیدی معرف و تبدیل آن به گاز هیدروژن را دارند. در نتیجه احتمالاً می‌توانند بعنوان کاتالیست در واکنشهای تشکیل هیدروژن (Hydrogen Evolution Reaction; HER) بکار روند.

هیدروکسیل‌زدایی شده خود، بواسطه هیدروکسیل‌زدایی به شکل یک ساختار لایه‌ای متراکم‌تر با فاصله بین لایه‌ای کمتر نسبت به والد خود در می‌آید. بررسیها نشان داده است که به منظور انحلال اکسیدهای فلزی موجود در کاتولن در محلول اسید، کلسیناسیون (تکلیس) کاتولن قبل از لیچینگ (فروشویی) ضروری است. اینطور گزارش شده است (Vicente, 2002; Taheri-Nassaj, 2015) که متاکاتولن در واکنشهای شیمیایی واکنشپذیرتر از کاتولن می‌باشد. بهترین شرایط جهت حصول متاکاتولن - که بارها توسط مولفین از این شرایط یاد شده است (Lussier, 1991; Montanaro, 1992; Howe, 1997; Lenarda, 1997; Chandrasekhar, 1999; Demortier, 1999; Bao, 1999) - دمای بین ۶۰۰ و ۸۰۰ °C می‌باشد. به هر حال واکنش کانیهای رس با محلولهای اسیدی و قلیایی، روشی شناخته شده در تهیه مواد متخلخل می‌باشد، بطوریکه لایه‌های هشت وجهی متشکله از کاتیونهای منیزیم، آهن و یا آلومینیوم بوسیله یک محلول اسیدی به حالت محلول در آمده و از لایه چهاروجهی سیلیکاتی باقیمانده - که بصورت یک سطح متخلخل درآمده است - جدا می‌شوند (Okada, 1998). لیچینگ اسیدی (فروشویی اسیدی) - که گهگاه آنرا فروشویی توده‌ای نیز می‌نامند- بواسطه موثرتر بودن، نیاز کمتر به دما و زمان برای انجام فروشویی، بر لیچینگ قلیایی (فروشویی قلیایی) مزیت دارد. این نوع لیچینگ نسبت به لیچینگ قلیایی حتی به فرآوریهایی کمتری هم نیاز دارد، خصوصاً اینکه لزومی ندارد که اندازه ذره حاصله از فرآیند آسیاب کردن بسیار کوچک باشد. در فروشویی اسیدی از اسیدهای هیدروکلریک و نیتریک هم می‌توان بهره برد، اما به دلیل هزینه بردارتر بودن و خوردگی معمولاً از اسید سولفوریک استفاده می‌شود (Kim, 1977).

ضرورت پیدایش مواد سیلیکایی نانو و مزوپور و دستکاری آنها به منظور استفاده بردن در جذب، کاتالیزوری، تحویل‌رسانی دارو، حسگرها، بسترهای قالب‌گیری نانو و مواد خام پایدار در سنتز سیلیکون نانوساختار برای آندهای باتری یون لیتیم، محققین را به سمت کشف منابع ارزاتر و جدیدتر از سیلیکا سوق داده است. آلکیل سیلکات‌هایی مثل تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) پر استفاده‌ترین پیش‌ماده بکار رفته برای سنتز نانوسیلیکا می‌باشند. این پیش ماده گران قیمت بوده و بعنوان محصولات جانبی الکلهای آلی آزاد می‌سازد. ضمناً، خطرات زیست‌محیطی سنتز سدیم سیلیکات، کاربرد آنرا بعنوان پیش‌ماده SiO_2 محدود می‌سازد. بنابراین محققین در پی کشف مواد دوستدار محیط‌زیست

جهت تصویربرداری از سطوح و تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی نمونه‌های حاصل از قلیایی سازی فروشته-های اسیدی به کار رفته است. با طیف‌سنجی مادون قرمز (Shimadzu 8400S) در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ، احتمال قابلیت بکارگیری این ذرات در پروتون‌زدایی از فرم اسیدی معرف و شرکت در واکنش‌های تشکیل هیدروژن محک خورد. روکش-دهی این ذرات بر کاغذ صافی بوسیله میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM, KYKY-EM3200) مشخص گردیده است.

۳- نتایج

ترکیب شیمیایی نمونه‌های واکنش یافته با اسید در جدول ۱ گردآوری شده است. واکنش با اسید محتوای SiO_2 را افزایش و محتوای Al_2O_3 را کاهش می‌دهد. ترکیب در خلال ساعات اولیه فروشویی سریعاً تغییر می‌کند اما بعد از ۲ ساعت، سرعت تغییرات کاهش یافته و تقریباً به مقدار ثابتی می‌رسد. فروشویی محتوای Fe_2O_3 ، CaO ، MgO ، Na_2O و K_2O کاتولن را نیز کاهش می‌دهد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی (به % متاکاتولن قبل و بعد از واکنشدهی با اسید، حاصله از XRF)

زمان	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	TiO_2	L.O.I.*
۰	۵۹/۵	۲۰/۳	۷/۹	۱/۲	۲/۹	۲/۹	۳/۰	۰	۰/۴	۲/۸
۲	۳۳/۲	۱۳/۶	۵/۸	۱/۱	۰/۳	۲/۱	۲/۶	۰/۳	۰/۴	۲/۵۲
۳	۲۶/۸	۱۱/۲	۴/۲	۱/۱	۰/۳	۱/۹	۲/۰	۰/۳	۰/۴	۲/۸
۵/۵	۲۸/۶	۱۰/۱	۳/۳	۰/۱	۰/۳	۱/۹	۱/۹	۰/۳	۰/۴	۲/۶۴

* درصد رطوبت و مواد فرار یا افت اشتغال (Loss on

Ignition)

نمونه کاتولن پیش رو علاوه بر محتوای قابل ملاحظه از اکسید سیلیسیوم کریستالی، دارای اکسیدهای بی‌ریخت از سیلیسیوم، اکسیدهای آهن، آلومینیوم، کلسیم، گوگرد، منیزیم و سدیم می‌باشد. واکنش با اسید موجب جداسازی این اکسیدهای فلزی از اکسید سیلیسیوم می‌شود. برای تهیه این اکسیدهای فلزی، بقایای محلول در اسید بوسیله سدیم هیدروکسید قلیایی می‌شوند. این

۲- روش انجام تحقیق

• مواد

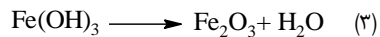
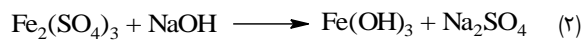
سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید از مرک آلمان خریداری شده‌اند. کانی رس بکار رفته در جریان این تحقیق از شهرستان گناباد استان خراسان رضوی ایران تهیه گردیده است.

• روش کار

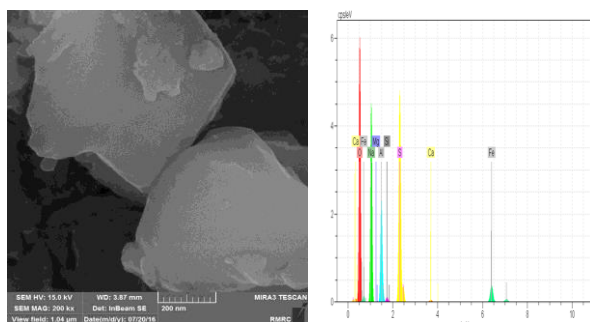
کانی رس مربوطه بوسیله خرد کن و به دنبال آن بوسیله آسیاب دیسکی خرد و ریز گردید. خاک سنگ حاصله از الک مش ۲۰۰ عبور داده شد تا اندازه ذره ذرات خاک الک شده از ۷۵ میکرومتر کمتر باشد. خاک حاصله در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲۴ ساعت کلسینه گردید تا متاکاتولن بدون آب تشکیل شود. ۴۰ گرم از خاک کلسینه در ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید سولفوریک (۲/۵ مولار) در ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲-۵/۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و در حین همزدن، حرارت داده شد. سپس با محلول اسید سولفوریک رقیق (۰/۵ مولار) و به دنبال آن سه مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده و فیلتر شد. مقادیر متفاوتی از محلول سدیم هیدروکسید (۲ نرمال) به ۲۵ میلی‌لیتر از محلول اسیدی زیر صافی در حال هم زدن اضافه شد و pH محلول به کمک کاغذ تورنسل در مقادیر ۵، ۸، ۱۱ و ۱۴ تنظیم گردید. سوسپانسیون‌های حاصله بعد از چندین بار شستشو با آب به منظور حذف قلیای واکنش نکرده و نمک‌های محلول در آب، سانتیفیوژ و جمع‌آوری شدند. سپس پودرهای حاصله در آون، در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند و در ادامه در کوره، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی-گراد و برای ۳ ساعت حرارت دیدند.

به ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول اسیدی زیر صافی، به آرامی ۲۰۰ میلی-لیتر سود ۱۰ مولار اضافه شد. بعد از اینکه در طول شب به سوسپانسیون حاصله استراحت داده شد، سوسپانسیون بوسیله صافی کاغذ صاف گردید. بعد از تکلیس، محلول فیلتر شده بوسیله ست فیلتراسیون تحت خلاء مجدداً بوسیله یک کاغذ صافی نایلونی $0.45\ \mu\text{m}$ صاف گردید. ۴ حجم ۱۰ میلی‌لیتری از محلول اتانولی معرف قرمز متیل (۲ ppm)، پشت سر هم، بدون هیچ نوع بازدارنده بارز بر سطح فیلتر، از این فیلتر آغشته به این ذرات عبور داده شدند.

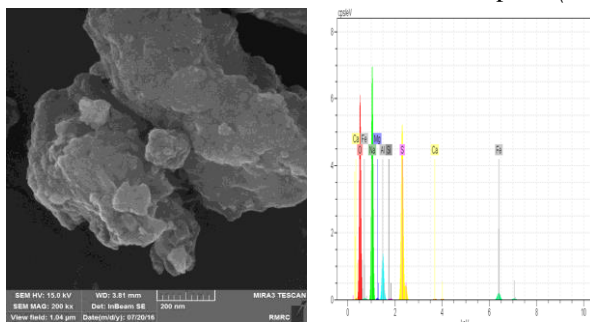
ترکیب شیمیایی ماده آغازین تهیه گردیده به روش لیچینگ فوق، بوسیله فلوتورسانس اشعه ایکس (Bruker AXS S4 Explorer WDXRF Spectrometer) تعیین گردید. میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی مجهز به آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (TESCAN MIRA3-XMU)،



میکروگرافهای FE-SEM اکسیدهای فلزی به همراه آنالیزهای عنصری EDX مربوطه در شکل ۲ نمایش داده شده است. با افزایش pH، نانوذرات کروی تشکیل شده (شکل ۱-د)، توزیع اندازه ذرات یکنواخت تر و اندازه ذره کمتری دارند. کانی رس خالص سازی نشده مربوطه بنا بر گزارشات تامین کننده محلی آن، محتوی پیریت آهن بوده که با چنین پیش فرضی حضور مقادیر قابل توجه از عنصر گوگرد در آنالیز عنصری قابل توجیه می باشد. فرآیند اکسیداسیون پیریت - که یک پرسولفید آهن (FeS₂) است- می تواند به یکی از محصولات سولفات آهن (II)، سولفات آهن (III) و یا اکسید آهن (III) (Fe₂O₃) منتهی شود. سولفاتهای آهن (II) و (III) در اثر حرارت، آب کریستالیزاسیونی خود را از دست می دهند و در ادامه با آزادسازی دی اکسید و تری-اکسید گوگرد می توانند به ترتیب به رنگ سیاه Fe₃O₄ و Fe₂O₃ قهوه ای-قرمز رنگ تشکیل دهند (Zhang, 2014).



الف) pH=۵



ب) pH=۸

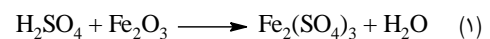
روش وابسته به pH بوده و در pHهای مختلف محصولاتی با ترکیبهای متفاوت بدست می دهد (جدول ۲). در pH=۱۴، محصولات اصلی حاصله از بقایای محلول در اسید، اکسیدهای آهن، گوگرد و سدیم به همراه ناخالصیهایی از اکسیدهای کلسیم، سیلیسیم، آلومینیوم و منیزیم می باشند. در عوض در pHهای کمتر از ۱۰، اکسید آلومینیوم، در حالیکه از مقدار اکسید آهن کاسته می-شود، به جمع محصولات عمده فوق نیز اضافه می گردد.

جدول ۲: ترکیب عنصری (به % نمونه ها بعد از واکنشدهی با قلیا، حاصله از EDX)

پH	ظاهر رسوب	مشخصات	Fe	Ca	S	Si	Al	Mg	Na	O
۵	قهوه ای، سفید	رسوبات قرمز-	۹/۰۲	۰/۲۰	۲۰/۷۱	۰/۴۲	۹/۰۷	۰/۰۳	۱۸/۷۶	۴۱/۷۹
۸	قهوه ای	رسوبات قرمز-	۳/۱۶	۰/۲۵	۱۸/۱۵	۰/۱۳	۴/۴۰	۰/۱۹	۳۳/۱۳	۵۰/۶۰
۱۱	قهوه ای، سیاه*	رسوبات قرمز-	۱۰/۷۹	۰/۵۴	۱۵/۰۵	۰/۲۵	۱/۲۹	۱/۰۵	۳۱/۹۶	۴۹/۰۸
۱۴	قهوه ای، سیاه*	رسوبات قرمز-	۱۵/۲۵	۰/۹۱	۱۲/۰۹	۰/۱۰	۱/۶۰	۱/۷۲	۱۹/۰۹	۴۹/۲۵

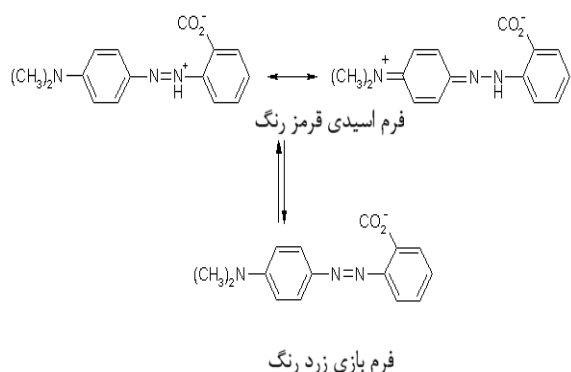
* رسوب جذب آهن را می شود.

در این روش، اسید اکسیدهای فلزی را در خود حل می کند و از قبل واکنش سدیم هیدروکسید با این اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدهای فلزی حاصل می شوند که در اثر حرارت دهیدراته می گردند. انواع واکنش های نوعی دخیل در این فرآیند برای اکسید آهن - معادله های ۱-۳- به قرار زیر می باشند (Azizli, 2015):



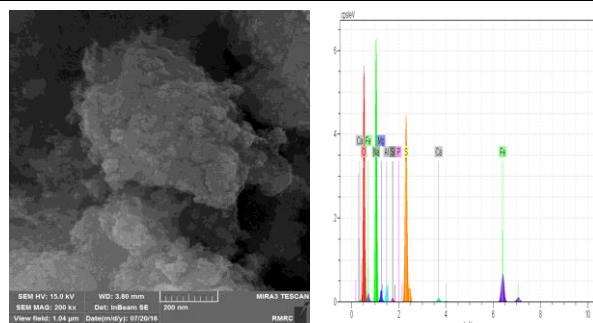
مربوطه

عبور دادن محلولهای اتانولی قرمز متیل از این کاغذ صافی آغشته به ذرات باعث تغییر رنگ محلول از قرمز به زرد می‌شود. اینطور بنظر می‌رسد که اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی واقع بر سطح صافی، قادر به جذب پروتون فرم اسیدی (رنگ قرمز) قرمز متیل تبدیل آن به هیدروژن مولکولی می‌باشند. فرم اسیدی قرمز متیل به نوبه خود به فرم پروتون‌زدایی شده بازی (رنگ زرد) در می‌آید (شکل ۴). از آنجاییکه کانی رسی مورد نظر دارای کالکوزنیده‌ها و اکسیدهای فلزات می‌باشد

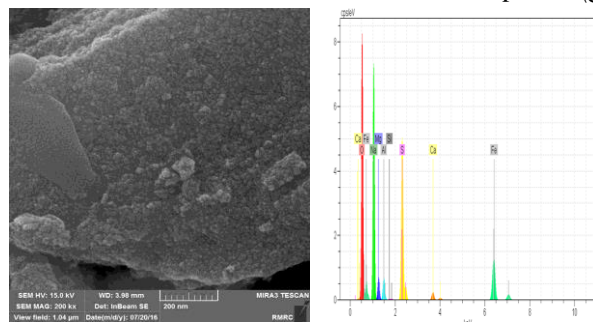


شکل ۴. تعادل بین فرم اسیدی (بالا، قرمز رنگ) و بازی (پایین، زرد رنگ) معرف قرمز متیل

از مقایسه نوارهای جذبی در طیف مادون قرمز محلول اتانولی قرمز متیل در قبل (نوار قرمز) و بعد (نوار زرد) از عبوردهی از روی سطح کاغذ صافی آغشته به ذرات اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی اینطور بر می‌آید که نوارهای جذبی طیف ذرات عبور داده شده از روی فیلتر نسبت به نوارهای جذبی طیف والد عبور داده نشده، کاهش شدت نشان می‌دهند. بر اساس نوارهای جذبی همتهای دی‌آزونیومی، خلوت شدن محسوس در حوالی cm^{-1} ۲۳۰۰-۲۲۰۰ در طیف محلول عبور داده شده از فیلتر، دلالت بر پروتون‌زدایی و نبود گروه دی‌آزونیوم در این فرم دارد. کاهش شدت نوار موجود در cm^{-1} ۱۶۵۰ که به ارتعاش کششی $C=N$ اختصاص داده می‌شود نیز به شکل‌گیری فرم پروتون‌زدایی شده بازی اشاره دارد.



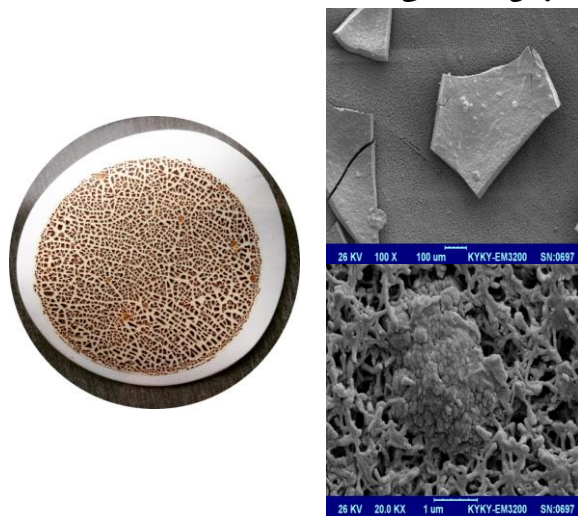
ج) pH=۱۱



د) pH=۱۴

شکل ۲. میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی مجهز به آنالیز عنصری نمونه‌های حاصل از قلیایی‌سازی فروشسته اسیدی در pHهای مختلف.

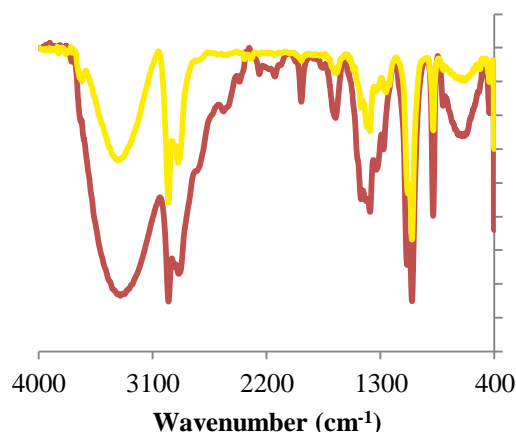
از فیلتراسیون اولیه سوسپانسیون حاصله از خنثی‌سازی محلول اسیدی حاصل از شستشو و متعاقباً تکلیس آن، حدود ۸۰۰ میلی- گرم رسوب بر جای می‌ماند. فیلتراسیون تحت خلاء محلول زیر صافی باعث شد تا اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزات موجود در محلول بر سطح کاغذ صافی نایلونی بنشینند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری این کاغذ صافی در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس وزن برگشتی، حدود ۶ میلی‌گرم ماده بر بستر این کاغذ صافی نشانده شده است.



شکل ۳. اکسیدهای فلزی نشانده شده بر سطح فیلتر و تصاویر میکروسکوپی

۴- نتیجه گیری

استخراج اکسید آهن وابسته به pH بوده و اگر pH در طی فرآیند فوق به دقت کنترل نشود، می تواند براحتی آلوده گردد. با افزایش pH نانوذرات اکسیدهای فلزی خصوصاً اکسیدهای آهن در اندازه ذرات کوچکتر از ۲۰ نانومتر شکل می گیرند. اکسیدها و کالکوئیدهای حاصله قابلیت بکارگیری در واکنشهای تشکیل هیدروژن را دارند. این کاندیداهای این واکنش، نسبت به همتهای گران قیمت پلاتینی خود، مقرون به صرفه تر بوده و قابل بکارگیری در مقیاس انبوه اند. این بررسی در کنار سایر فعالیتهای بعمل آمده بر خاک کائولن به منظور تهیه سیلیکای مزوپور و سنتز نانو سیلیکا بعمل آمده است.



شکل ۵. طیف مادون قرمز محلول اتانولی معرف قرمز متیل در قبل (نوار قرمز) و بعد (نوار زرد) از عبوردهی از کاغذ صافی آغشته به اکسیدها و کالکوئیدهای فلزی

۵- منابع

1. Belver, C., Muñoz, M. A. B., and Vicente, M. A. 2002, Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions, Chem. Mater, Vol. 14, P. 2033-2043.
2. Kiyani, Y., Darban, A. K., Taheri-Nassaj, E., Rahnama, B., and Foroutan, A. 2015, Synthesis of nano sized mesoporous γ - Al_2O_3 powder from domestic hamedan kaolin, Iran. J Mater Sci Eng, Vol. 12, P. 59-65.
3. Lussier, R. J. 1991, A novel clay-based catalytic material-preparation and properties, J Catal, Vol. 129, P. 225-237.
4. Murat, M., Amokrane, A., Bastiade, J. P., and Montanaro, L. 1992, Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. some observations on nucleation and growth, Clay Miner Vol. 27, P. 119-130.
5. Akolekar, D., Chafee, A., and Howe, R. F. 1997, The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, Zeolites, Vol. 19, P. 359-365.
6. Perissinotto, M., Lenarda, M., Storaro, L., and Ganzerla R. 1997, Solid acid catalysts from clays: Acid leached metakaolin as isopropanol dehydration and 1-butene isomerization catalyst, J Mol Catal A Chem, Vol. 121, P. 103-109.
7. Chandrasekhar, S., and Pramada, P. N. 1999, Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin, J Porous Mater, Vol. 6, 283-297.
8. Demortier, A., Gobeltz, N., Lelieur, J. P., and Duhayon, C. 1999, Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin, Int J Inorg Mater, Vol. 1, P. 129-134.
9. Xu, M., Cheng, M., Bao, X., Liu, X., and Tang D. 1999, Growth of zeolite KSO1 on calcined kaolin microspheres, J Mater Chem, Vol. 9, P. 2965-2966.
10. Okada, K., Shimai, A., Takei, T., Hayashi, S., Yasumori, A., and MacKenzie, K. J. D. 1998, Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. Microporous Mesoporous Mater, Vol. 21, P. 289-296.
11. Kim, Y.S. 1977, Uranium Mining Technology: Proceedings of a First Conference, University of Nevada, Reno.
12. Liu, Y., Guo, Y., Gao, W., Wang, Z., Ma, Y., and Wang, Z. 2012, Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash, J. Cleaner Prod., Vol. 32, P. 204-209.
13. Wang, W., Martin, J., Fan, X., Han, A., Luo, Z., and Sun, L. 2012, Silica Nanoparticles and Frameworks from Rice Husk Biomass, Appl. Mater. Interfaces, Vol. 4, P. 977-981.
14. Pandey, M., Vojvodic, A., Thygesen, K. S., and Jacobsen K. W. 2015, Two-dimensional Metal Dichalcogenides and Oxides for Hydrogen Evolution: A Computational Screening Approach, J. Phys. Chem. Lett., Vol. 6, P. 1577-1585.

15. Irfan Khan, M., Azizli, K., Sufian, S., Man, Z., and Seda Khan, A. 2015, Simultaneous preparation of nano silica and iron oxide from palm oil fuel ash and thermokinetics of template removal, RSC Adv, Vol. 5, P. 20788-20799.
16. Zhang, Y., Ge, X., Nakano, J., Liu, L., Wang, X., Zhang, Z. 2014, Pyrite transformation and sulfur dioxide release during calcination of coal gangue, RSC Adv, Vol. 4, P. 42506-42513.