

اثر عامل کیلیت کننده بر ریخت و تحول فازی نانوذرات اسپینل سنتز شده به روش سل - ژل

محمد رضا لقمان استرکی*، حانیه قالیباف طوسی، احسان محمدشریفی، حسن شیخ و امیر الحاجی
دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران، صندوق پستی ۸۳۱۴۵-۱۱۵

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۲/۲۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۹/۱۸)

چکیده - هدف از این پژوهش، ارزیابی اثر عوامل کیلیت شونده گلیسرول (کیلیت شونده سه دندانه ای، GLY) و اتیلن دی آمین (کیلیت شونده دو دندانه ای، en) بر ریخت و تغییرات فازی نانوذرات اسپینل سنتز شده به روش سل - ژل است. مشخصه یابی نمونه ها با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی رانشی گسیل میدانی (FESEM) مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شد. نتایج فازیابی نمونه ها نشان داد که هر دو نمونه سنتز شده با عوامل GLY و en دارای فاز مکعبی اسپینل بودند. نمونه سنتز شده با اتیلن دی آمین دارای ریخت هرمی شکل و اندازه ذره در محدوده ۵۰-۵۵ نانومتر بود، در حالی که نمونه تهیه شده با گلیسرول دارای ریخت کروی با اندازه ذرات کوچک تر در محدوده ۲۵-۲۰ نانومتر بود. در نهایت، سازوکار پیشنهادی برای تغییرات ریخت نانوذرات اسپینل مورد بحث قرار گرفت.

واژه های کلیدی: اسپینل، گلیسرول، اتیلن دی آمین، عامل کمپلکس شونده

Effect of Chelating Agent on Morphology and Phase Evolution of Spinel Nanoparticles Synthesized via Sol-Gel Method

M. R. Loghman Estarki*, H. Ghalibaf Tousi, E. Mohammad Sharifi, H. Sheikh and A. Alhaji

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 83145/115, Iran.

Abstract: The purpose of this study was to evaluate the effect of glycerol (tri-dentate, GLY) and ethylenediamine (double-dentate clay, en) chelating agents on phase and morphology changes of spinel nanoparticles synthesized by sol-gel method. Characterization of samples was performed by X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscope (FESEM) equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). The results showed that both samples synthesized with GLY and en contain cubic spinel phase. The sample synthesized with ethylenediamine has a pyramidal morphology with particle size in the range of 20-25 nm whereas the specimen prepared with glycerol is spherical with particle size in the range of 20-25 nm. Finally, suggested mechanism for morphological changes of spinel nanoparticles was discussed.

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mrlestarki@mut-es.ac.ir

Keywords: Spinel, Glycerol, Ethylenediamine, Chelate agent, Complex agent.

۱- مقدمه

غیرالکوکسیدی) و سل-ژل احتراقی است. در این میان روش سل-ژل غیرالکوکسیدی به لحاظ برخورداری از همگنی و یکنواختی بالا، دمای سنتز پایین، درصد خلوص بالا و کنترل آسان فرایند، غیرسمی بودن و استفاده از نمک‌های اولیه در دسترس و به نسبت ارزان، و در دسترس بودن مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۷-۱۱]. فرایند سل-ژل، شامل یک محلول کلئیدی به نام سل است که به تدریج در طی فرایند تشکیل ژل، به ژل تبدیل می‌شود. ماده‌ای که برای پیش‌محلول به کار می‌رود یک نمک فلزی با لیگاندها یا عوامل کیلیت‌شونده فعال است. تا به حال، عوامل کیلیت‌شونده گوناگونی مانند سیتریک اسید، اتیلن گلیکول، گلیسین، دی‌اتیلن گلیکول مونو اتیل اتر، بت‌آلانین و ... در سنتز نانوذرات اسپینل مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در بیشتر پژوهش‌هایی که از عوامل کیلیت‌شونده پایه الکلی استفاده شده است، نسبت مولی عامل کیلیت‌شونده^۱ به مقدار مول نمک‌های آلومینیوم و منیزیم ۱:۴ بوده است [۹-۱۳]. در این پژوهش، اثر استفاده از عامل کیلیت‌شونده گلیسرول (دارای سه گروه عاملی OH-، کیلیت‌شونده سه دندان‌های) و اتیل دی‌آمین (دارای دو گروه عاملی NH-، کیلیت‌شونده دو دندان‌های) به مقدار چهار برابر مولی نسبت به نمک‌های Al و Mg بر ریخت و تغییرات فازی نانوذرات اسپینل پرداخته می‌شود. مطابق جستجوهای انجام شده، تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از این عوامل کیلیت‌شونده برای سنتز نانوذرات اسپینل نبوده است.

۲- روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) خلاصه شده است. اکثر این مواد از شرکت آلمانی مرک تهیه شد. این مواد از خلوص بسیار بالایی (۹۹/۹۹ درصد) برخوردار هستند، به نحوی که هیچ خلص سازی روی مواد اولیه انجام نگرفت.

پیشرفت روزافزون فناوری، نیاز به استفاده از مواد سرامیکی با خواص برتر را بیشتر کرده است. یکی از موادی که بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته، اسپینل آلومینات منیزیم ($MgAl_2O_4$) است. اسپینل آلومینات منیزیم ($MgAl_2O_4$) به دلیل نقطه ذوب بالا (۲۱۳۵ درجه سانتی‌گراد)، استحکام مکانیکی زیاد در دماهای بالا، مقاومت شیمیایی بالا، مقاومت به شوک حرارتی بالا، ضریب انبساط حرارتی و چگالی کم (۳/۵۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب)، از جمله مواد اپتیکی مهم محسوب می‌شود [۱-۳]. این خواص باعث می‌شود که اسپینل $MgAl_2O_4$ به عنوان دیرگداز عالی عمل کند. همچنین، $MgAl_2O_4$ به عنوان حسگر رطوبت نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. به علاوه، استحکام مکانیکی بالا به همراه شفافیت در محدوده فرابنفش تا مادون قرمز، پلی‌کریستال‌های اسپینل $MgAl_2O_4$ را برای زره و سلاح‌هایی با قابلیت عبور نور و پنجره‌های اپتیکی با قابلیت عبور مادون قرمز مناسب کرده است. همچنین، از جمله کاربردهای دیگر آن استفاده در دندانپزشکی، کاتالیست‌ها، فیبرهای مستحکم، مواد فوتولومینوسنس و رنگدانه‌های سرامیکی است [۴-۶]. خواص قطعات سرامیکی به عواملی چون اندازه، شکل ذرات، خلوص و یکنواختی پودر مصرفی به‌طور مستقیم بستگی دارد. همچنین، این خواص، به واکنش‌های حین پخت که خود متأثر از نوع و چگونگی مواد اولیه است نیز مربوط می‌شود. اندازه ذرات، شکل ذرات، میزان خلوص آنها همراه با ثبات ترکیب و استوکیومتری عناصر از جمله عواملی است که کنترل دقیق آنها می‌تواند ما را به ظهور خواص ویژه سرامیک‌ها رهنمون سازد. استفاده از نانوذرات اسپینل برای تهیه نمونه چگال با خواص مکانیکی بهتر نسبت به میکروپودر اسپینلی یکی از رویکردهای اخیر پژوهشگران است [۶ و ۷].

روش‌های گوناگونی برای تهیه نانوذرات اسپینل وجود دارد که از جمله آن روش آلیاژسازی مکانیکی، هم‌رسوبی، سنتز از نمک مذاب، روش هیدروترمال، سل-ژل (الکوکسیدی و

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق

| ردیف | نام ماده | فرمول شیمیایی | شرکت سازنده |
|------|-----------------|--|-------------|
| ۱ | نیتрат آلومینیم | Al(NO ₃).9H ₂ O | Sigma |
| ۲ | نیترات منیزیم | Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | Merck |
| ۳ | گلیسرول | C ₃ H ₈ O ₃ | Merck |
| ۴ | اتیلن دی آمین | C ₂ H ₈ N ₂ | Merck |

۲-۲- روش سنتز نانوذرات اسپینل

روش تولید نانوذرات اسپینل MgAl₂O₄ شامل سه مرحله: ۱- تشکیل سل، ۲- ژله‌ای شدن و تشکیل ژل محلول و ۳- کلسینه کردن است، که به تفصیل در ادامه آورده شده است.

سانتی گراد در کوره حرارت داده شد. در نهایت پودر حاصل سفیدرنگ به عنوان محصول نهایی مشخصه‌یابی شد. انتخاب دمای کلسینه ۸۰۰ درجه سانتی گراد بر مبنای مرور منابع مطالعاتی [۹-۱۳] انتخاب شد.

تشکیل سل -

در مرحله اول، دو میلی مول نمک نیترات آلومینوم و یک میلی مول نمک نیترات منیزیم در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده حل شد، سپس ۱۲ میلی مول گلیسیرویل^۲ (GIY:M=4:1, M=Al³⁺, Mg²⁺) یا اتیلن دی آمین^۳ (en:M =4:1) در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده حل شد و به آهستگی به محلول قبلی اضافه شد. در ابتدا، محلول به رنگ شیری بود که نشان دهنده تشکیل کمپلکس بین en:M و GIY:M است. در ادامه محلول به مدت یک ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد توسط همزن مغناطیسی حرارت داده شد تا محلول همگنی حاصل شود.

۲-۳- تجهیزات مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای بررسی ریخت نانوذرات فراوری شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۴ (FESEM)، ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3-XMU از کشور جمهوری چک با دقت پنج نانومتر، بزرگنمایی تا یک میلیون برابر و فیلامان تنگستنی استفاده شد. برای مشخص کردن ترکیب عنصری نانوذرات فراوری شده از آزمون طیف سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس^۵ (EDS) استفاده شد. هیستوگرام نانوذرات سنتز شده روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با نرم افزار دیجی مایزر^۶ رسم شد. آزمون طیف سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس با دستگاه EDS متصل به دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل MIRA3-XMU انجام شد.

- ژله‌ای شدن و تشکیل ژل در محلول

در این مرحله، محلول به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد تا آب محلول به آرامی تبخیر شود. با حرارت دادن بیشتر محلول تا دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت، باقی مانده حلال نیز تبخیر شد و یک محلول ویسکوز به دست آمد. این محلول گرانبه در انتها تبدیل به زیروزل شد.

به منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در نانوذرات از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس^۷ (XRD) ساخت شرکت ASENWARE مدل AW-DX300 و دارای آند مسی با طول موج (Cu K α) ۱/۵۴۱۸۴ آنگستروم استفاده شد. آزمون با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی آمپر، اندازه گام ۰/۰۵ درجه، زمان هرگام یک ثانیه و در محدوده ۲ θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. تعیین فازهای الگوی پراش پرتو ایکس توسط نرم افزار X Pert high Score 2.03 انجام شد. به منظور بررسی پارامتر شبکه فاز اسپینل از روش ریتولد استفاده شد که با استفاده از نرم افزار Maud

- کلسینه کردن

پیش ماده حاصل به مدت دو ساعت در دمای ۸۰۰ درجه

مقدار کمی هر فاز تعیین شد. پارامترهای خروجی این نرم‌افزار شامل درصد فازها، اندازه کریستالیت، پارامتر شبکه، فاکتور پروفیل وزنی پرتو ایکس^۱ (Rwp)، فاکتور آرپروفیل^۲ (Rp) و فاکتور χ^2 یا فاکتور خوبی تطابق^۱ بین محاسبات نرم‌افزار و مشاهده شده (GF) را می‌دهد [۱۱]. Rwp که از رابطه (۱) و همچنین، Rp از رابطه (۲) به دست می‌آید:

$$Rwp = \left[\frac{\sum w_i [(obs) - (\frac{1}{c}) yi(calc)]^2}{\sum w_i [yi(obs)]^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$Rp = \left[\frac{\sum [(yi(obs) - (\frac{1}{c}) yi(calc))]^2}{\sum [yi(obs)]^2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

که در این فرمول yi(obs) شدت مشاهده شده و yi(calc) شدت محاسبه شده از مدل‌سازی ریتولد است. همچنین، پارامتر خوبی تطابق (χ^2) یا GF از رابطه (۳) به دست می‌آید:

$$X^2 = (Rwp/Rexp)^2 \quad (3)$$

که در آن Rexp فاکتور R مورد انتظار از رابطه (۴) به دست می‌آید:

$$R^2_{exp} = N / \sum_i W_i (y_{O,i})^2 \quad (4)$$

که در این فرمول N تعداد نقاط محاسبه شده توسط نرم‌افزار MAUD است. اگر $\chi^2 < 4$ باشد نشان‌دهنده صحت اندازه‌گیری است و اگر χ^2 نزدیک یک باشد، نشان‌دهنده نزدیک بودن فاکتور Rexp به Rwp است [۱۴].

به منظور تعیین نوع گروه عاملی در نانوذرات از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^{۱۲} (FTIR) استفاده شد. این آزمون در دستگاه FTIR، مدل Nicolet Magna IR550 spectrometer ساخت کشور کانادا انجام شد. با استفاده از مراجعی که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و یا طیف IR نمونه‌های مورد بررسی در پروژۀ را بیان کرده بودند، پیوندهای موجود در نمونه‌ها شناسایی شد.

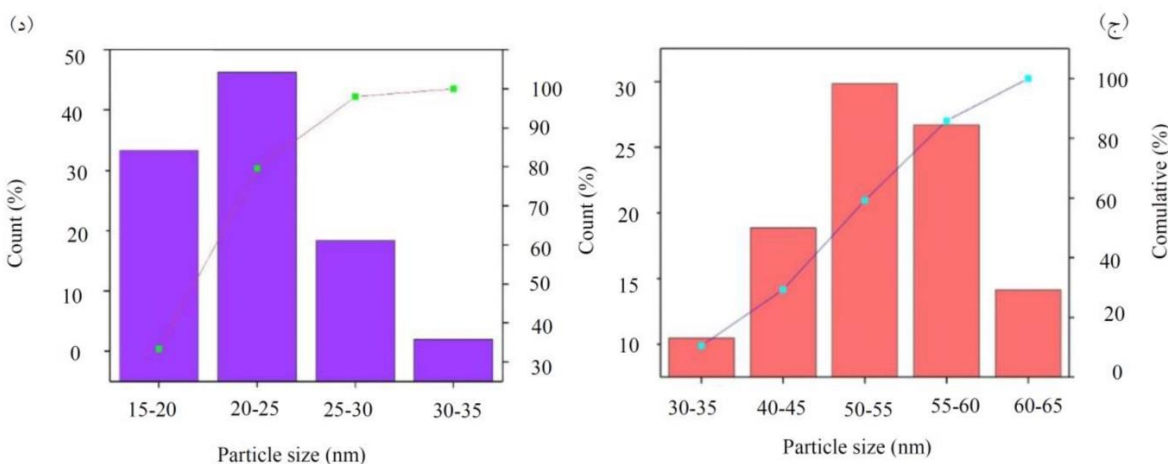
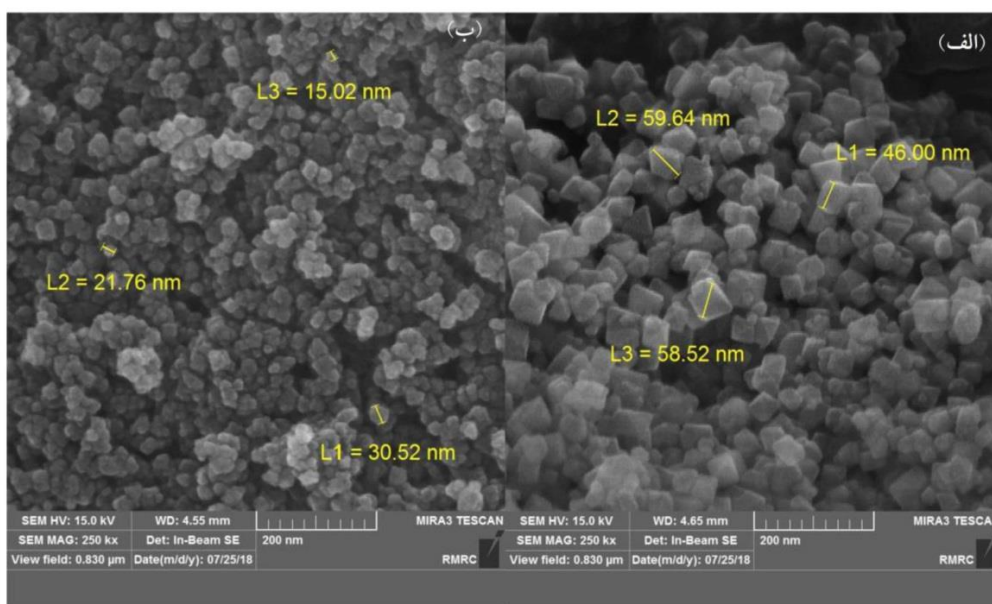
۳- نتایج و بحث

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه سنتز شده با اتیلن دی‌آمین (شکل ۱-الف) و گلیسیرویل (شکل ۱-ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر (۱-الف)

مشاهده می‌شود، ریخت نانوذرات اسپینل $MgAl_2O_4$ سنتز شده با اتیلن دی‌آمین، به صورت هرمی شکل هستند ولی نانوذرات اسپینل سنتز شده با گلیسیرویل به صورت کروی شکل است. شکل (۱-ج) و (۱-د) نمودار توزیع فراوانی اندازه نانوذرات اسپینل سنتز شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۱-ج)، متوسط اندازه نانوذرات اسپینل تولید شده با اتیلن دی‌آمین، در محدوده ۵۵-۵۰ نانومتر است، در حالی که نانوذرات تولید شده با گلیسیرویل در محدوده ۲۵-۲۰ نانومتر است.

تولید نانوذرات معمولاً با دو رویکرد ترمودینامیکی و سینتیکی انجام می‌شود. در رویکرد ترمودینامیکی از طریق کنترل فوق اشباعیت نسبی و دما، توزیع اندازه ذرات کنترل می‌شود ولی در رویکردهای سینتیکی، از طریق محدود کردن مقدار ماده اولیه موجود برای رشد مانند محبوس‌سازی فرایند در یک فضای محدود نظیر استفاده از سورفکتانت، عوامل کیلیت‌شونده یا کمپلکس‌شونده، توزیع اندازه ذرات کنترل می‌شود. بنابراین، با توجه به توضیحات، نانوذرات اسپینل تولید شده با گلیسیرویل در مقایسه با اتیلن دی‌آمین (که دارای به‌ترتیب سه عامل کیلیت‌شونده (-OH) و دو عامل کیلیت‌شونده (-NH) هستند) گونه‌های در معرض رشد را بیشتر در خود محبوس می‌کنند و باعث تشکیل نانوذرات اسپینل با اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شوند [۱۵].

شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تهیه شده با اتیلن دی‌آمین و گلیسیرویل را نشان می‌دهد. مطابق این آزمون هر دو نمونه دارای فاز مکعبی اسپینل منطبق بر کارت پرتو ایکس $MgAl_2O_4$ است. شکل (۳) الگوی ریتولد پودر اسپینل $MgAl_2O_4$ سنتز شده از گلیسیرویل و اتیلن دی‌آمین را نشان می‌دهد. مقادیر پارامتر شبکه و فاکتور R در جدول (۲) ارائه شده است. مطابق این آنالیز، پارامتر شبکه فاز اسپینل تهیه شده از گلیسیرویل (۸/۰۸۳۲) انگستروم) کوچک‌تر از نانوذرات تهیه شده از اتیلن دی‌آمین (۸/۰۸۴۸) انگستروم) بود. این موضوع می‌تواند مربوط به کوچک‌تر بودن اندازه ذرات اسپینل تهیه شده از گلیسیرویل نسبت به اتیلن دی‌آمین باشد. خوبی تطابق محاسبات ریتولد با

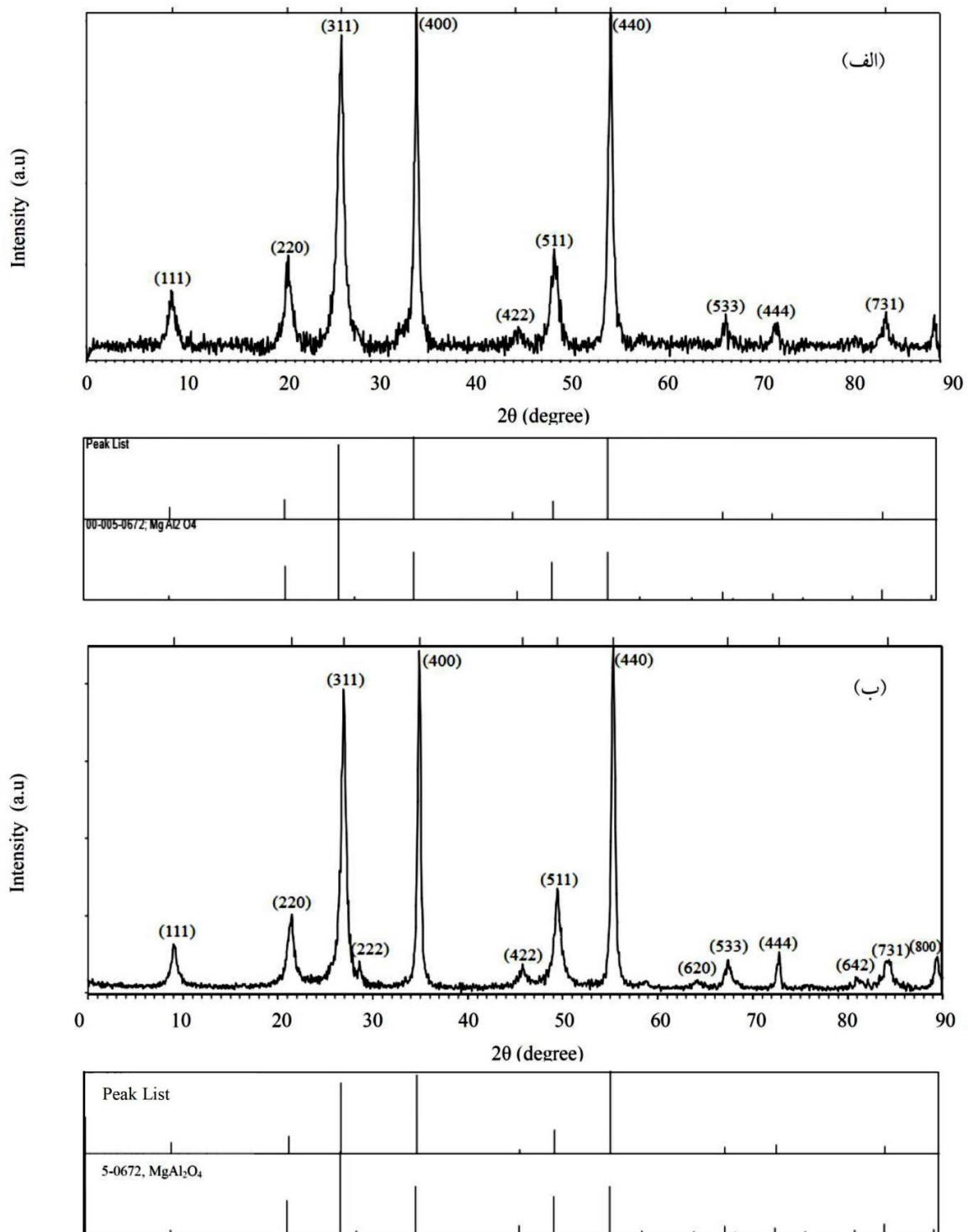


شکل ۱- الف و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و ج و د) نمودار نانوذرات اسپینل سنتز شده از: (الف و ج) چهار مول اتیلن دی آمین و (ب و د) گلیسرول

آلومینیوم، اکسیژن مربوط به ترکیب یا فاز آلومینات منیزیم وجود دارد. همچنین مطابق آزمون طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس، نسبت مولی آلومینیوم به منیزیم برابر دو به یک است که مطابق با فرمول استوکیومتری آلومینات منیزیم است. حضور مقادیر کم از کربن مربوط به اتیلن دی آمین یا گلیسرول باقی مانده در نانوذرات اسپینل است. همچنین، حضور عنصر کربن و نیتروژن، باقی ماندن مقادیر کم عامل کمپلکس شونده^{۱۳} اتیلن دی آمین را روی نانوذرات اسپینلی تأیید می کند.

الگوی پراش پرتو ایکس گرفته شده از نمونه ها با پارامتر GF در نرم افزار MAUD محاسبه می شود. برای هر دو نمونه مقدار این پارامتر، کمتر از چهار بود که نشان دهنده نزدیک بودن محاسبات ریتولد به نمونه اندازه گیری شده است.

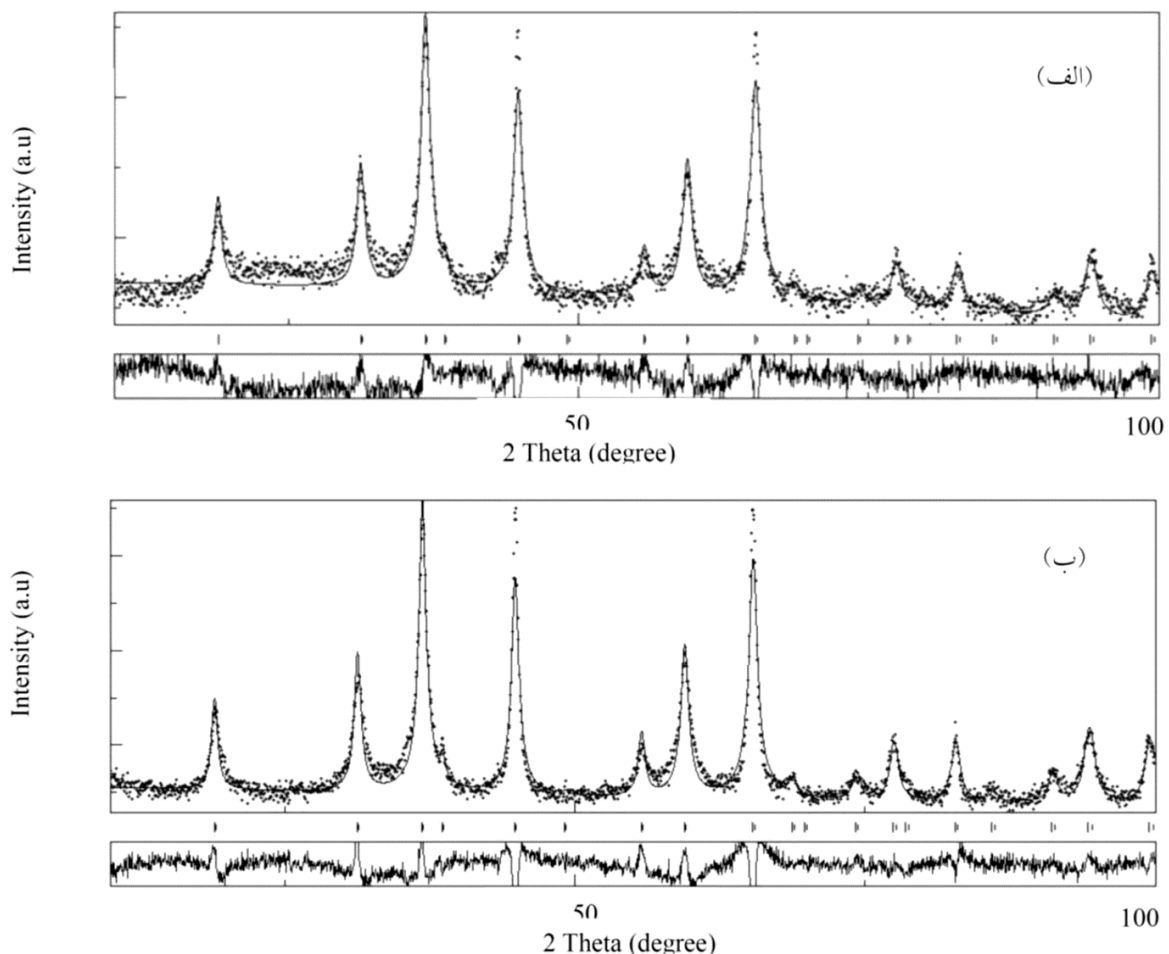
شکل (۴) آزمون طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس مربوط به نانوذرات اسپینل $MgAl_2O_4$ سنتز شده از اتیلن دی آمین و گلیسرول را نشان می دهد. مطابق این آزمون در هر دو نمونه نانوذرات سنتز شده اسپینل $MgAl_2O_4$ عناصر منیزیم،



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه سنتز شده با: (الف) اتیلن دی‌آمین و (ب) گلیسیرول

اتیلن دی‌آمین و گلیسیرول در نانوذرات فریتی اسپینل باشد. طبق نظریه زنجیره دوره‌ای^{۱۴} پیوند که توسط هارتمن و

همچنین، تغییر ریخت نانوذرات اسپینل به صورت هرمی شکل و کروی شکل می‌تواند به دلیل متفاوت بودن مکانیزم رشد در حضور



شکل ۳- الگوی ریتولد نانوذرات اسپینل سنتز شده از: الف) اتیلن دی آمین و ب) گلیسیرول

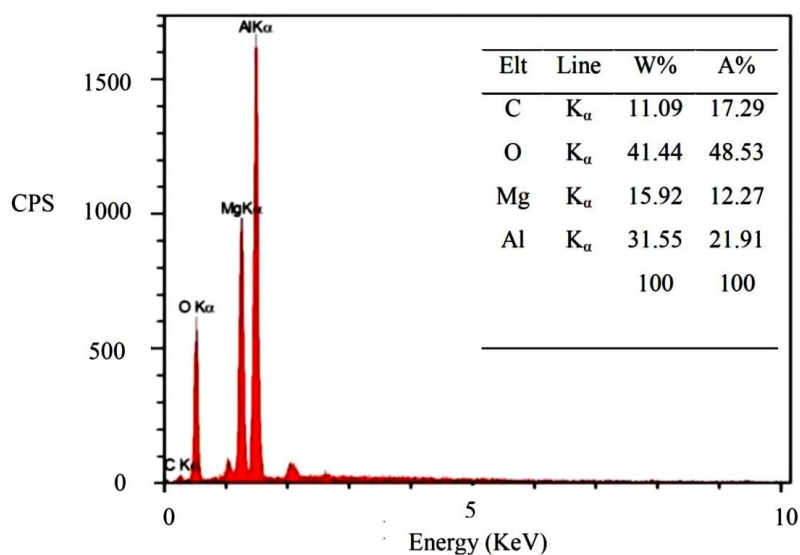
مکان پیچ خورده محسوب می شود و هر اتم در حال برخورد به طور برگشت پذیر روی سطح جذب شده و با آن یکی می شود. بنابراین، در یک بلور مکعبی ساده (در اینجا هسته های اولیه اسپینلی با ساختار مکعبی) وجوه (۱۱۱) و (۱۱۰) سرعت رشد بیشتری نسبت به وجوه (۱۰۰) دارند. با توجه به اینکه، گلیسیرول مورد استفاده در این پژوهش، به تمام وجوه بلوری کئوردینه می شود، بنابراین، از لحاظ ترمودینامیکی هیچ رشد ترجیحی در نانوذرات اسپینل مشاهده نشد و ریخت کروی شکل ایجاد شد. در مورد استفاده از اتیلن دی آمین در اسپینل هرمی شکل شده است. همچنین، تغییرات انرژی سطح آزاد با حضور عوامل کیلیت کننده مختلف نیز می توانند روی شکل ظاهری نانوذرات سنتز شده تأثیرگذار باشند. به عبارتی

پردوک بیان شده است [۱۵]، می توان تمام وجوه بلوری را بر اساس تعداد زنجیره های دوره ای پیوند شکسته به سه دسته سطح تخت، سطح پلکانی و سطح تابدار^{۱۵} تقسیم بندی کرد. مطابق این نظریه، در یک بلور مکعبی ساده وجوه (۱۰۰) وجوه تخت هستند که یک زنجیره دوره ای پیوند (PBC) دارند، وجوه (۱۱۰) سطوح پلکانی دارای دو PBC هستند، وجوه (۱۱۱) سطوح پیچی دارای سه PBC هستند. در وجوه (۱۱۰) هر سطح یک پله یا لبه است و بنابراین هر اتم در حال برخورد، در مکانی که جذب می شود با ساختار بلور همپارچه می شود. در وجوه (۱۱۱) هر سطح یک تولید نانوذرات اسپینلی، مطابق (شکل ۵) احتمالاً مولکول های اتیلن دی آمین، وجوه (۱۰۰) و (۱۱۰) را مسموم کرده اند و رشد نانوذرات در راستای وجوه (۱۱۱) باعث تشکیل نانوذرات

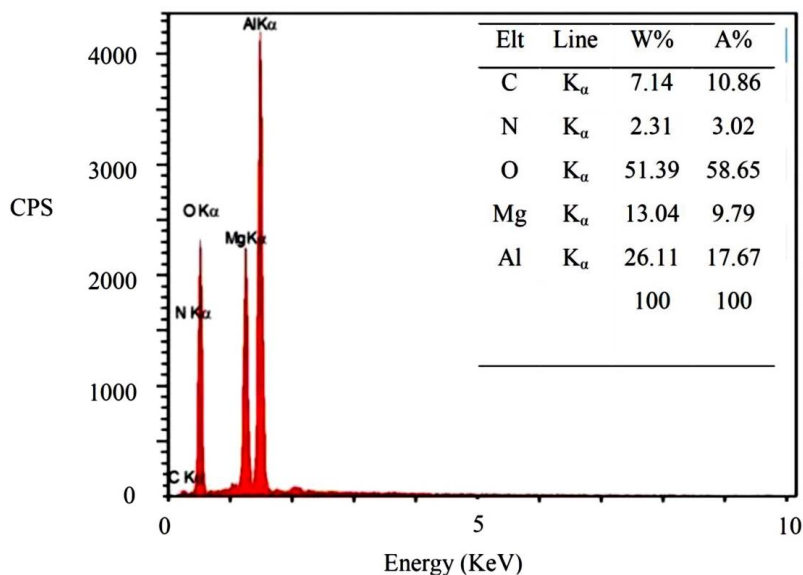
جدول ۲- داده‌های آنالیز ریتولد نانوذرات تولید شده از گلیسیرول و اتیلن دی‌آمین

| R _{wp} | R _{exp} | GF | اندازه کریستالیت (نانومتر) | پارامتر شبکه (آنگستروم) | نانوذرات اسپینل |
|-----------------|------------------|-------|----------------------------|-------------------------|-----------------|
| ۴۱/۲۹ | ۲۴/۹۴ | ۱/۶۵۶ | ۱۴ | ۸/۰۸۳۲ | گلیسیرول |
| ۴۷/۷۴ | ۲۴/۲۲ | ۱/۹۷۱ | ۲۴ | ۸/۰۸۴۸ | اتیلن دی‌آمین |

(الف)



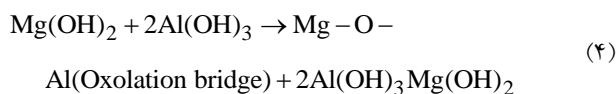
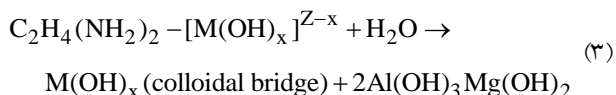
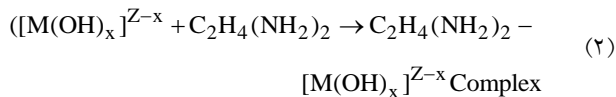
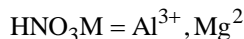
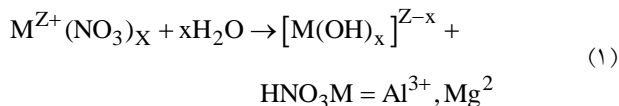
(ب)



شکل ۴- طیف پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات اسپینل سنتز شده از: الف) اتیلن دی‌آمین و ب) گلیسیرول

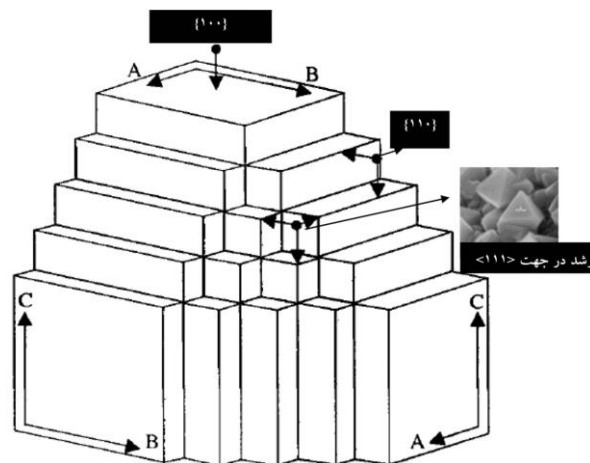
این راستا و تشکیل ریخت همی شده است. مکانیزم پیشنهادی تشکیل نانوذرات اسپینل در حضور اتیلن دی‌آمین به‌عنوان عامل کیلیت‌شونده یا کمپلکس‌شونده به‌صورت

دیگر، در حضور مولکول‌های اتیلن دی‌آمین وجوه (۱۱۱) انرژی سطح آزاد بیشتری نسبت به وجوه (۱۰۰) و (۱۱۰) برای اتصال گونه‌های رشد داشته است و باعث بیشتر شدن رشد در



۴- نتیجه گیری

۱. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که نمونه سنتز شده با گلیسیرول دارای اندازه ذرات کوچکتر (۲۵-۲۰ نانومتر) و ریخت کروی شکل و در نمونه تهیه شده با اتیلن دی‌آمین توزیع اندازه ذرات بزرگتر (۵۵-۵۰ نانومتر) و دارای ریخت هرمی شکل بود.
۲. طبق آزمون تفکیک انرژی پرتو ایکس مشاهده شده در تمامی نمونه‌ها عناصر آلومینیوم، منیزیم، اکسیژن وجود دارد و نسبت مولی آلومینیوم به منیزیم برابر دو به یک است که با فرمول استوکیومتری آلومینات منیزیم مطابقت دارد.
۳. در نمونه اتیلن دی‌آمین مقداری کربن و نیتروژن باقی مانده وجود دارد که حاکی از باقی ماندن مولکول‌های اتیلن دی‌آمین در نانوذرات اسپینل است. احتمالاً، حضور این عامل باعث کم شدن انرژی سطح آزاد صفحات (۱۱۰) و (۱۰۰) و بیشتر شدن رشد جهت کریستالی <۱۱۱> و ایجاد ریخت هرمی شکل شده است.



شکل ۵- طرح‌واره نظریه زنجیره دوره‌ای پیوند [۱۵]

زیر است: مطابق واکنش (۱)، ابتدا نمک‌های نیترات منیزیم و آلومینیوم در آب حل شده و به دلیل قلیایی بودن محیط در حضور اتیلن دی‌آمین، گونه‌های $[M(OH)_x]^{Z-x}$ در محلول ایجاد می‌شود. این گونه‌ها، مطابق واکنش (۲) با مولکول‌های اتیلن دی‌آمین کمپلکس $C_2H_4(NH_2)_2 - [M(OH)_x]^{Z-x}$ تشکیل می‌دهند. این کمپلکس در حضور مولکول‌های آب به ذرات کلئیدی $M(OH)_x$ هیدرولیز می‌شود (تشکیل سل). سپس، از تراکم ذرات کلئیدی پل‌های اولاسیون و اکسولاسیون (واکنش ۵ و ۶) شکل می‌گیرد. گسترش این پیوندها در سه بعد، باعث تشکیل ژل می‌شود. در نهایت از کلسینه کردن شبکه ژل، نانوذرات اسپینل تشکیل می‌شود. سازوکار تشکیل نانوذرات اسپینل با عامل کمپلکس شونده گلیسیرول تقریباً مشابه اتیلن دی‌آمین است. فقط تفاوت این دو عامل در pH محیط واکنش است چرا که در حضور گلیسیرول pH در حدود پنج است ولی در حضور اتیلن دی‌آمین، pH محیط در حدود هشت است. بنابراین انتظار می‌رود، سرعت مرحله چگالش در حضور اتیلن دی‌آمین بیشتر از سرعت مرحله هیدرولیز باشد [۱۳]. به احتمال زیاد، به همین دلیل، رشد سریع‌تر در جهت کریستالی <۱۱۱> در هسته‌های اولیه اسپینل با حضور اتیلن دی‌آمین باعث ایجاد ریخت هرمی شکل شده است.

واژه‌نامه

- | | |
|--|--|
| 1. chelate agent | 9. X-ray profile r factor |
| 2. glycerol or glycerine (GLY) | 10. goodness of fit |
| 3. ethylene dimaine (en) | 11. expected r factor |
| 4. field emission scanning electron microscopy | 12. fourier transmitted infrared spectroscopy (FTIR) |
| 5. energy dispersive spectroscopy | 13. complex agent |
| 6. digimizer | 14. periodic bond chain |
| 7. X-ray diffraction | 15. kinked surface |
| 8. X-Ray weight profile factor | |

مراجع

- Ganesh, I., "A Review on Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel: Synthesis, Processing and Applications", *International Materials Reviews*, Vol. 58, pp. 63-112, 2013.
- Yoshida, H., Biswas, P., Johnson, R., and Mohan, M. K., "Flash Sintering of Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 100, pp. 554-562, 2017.
- Goldstein, A., "Correlation Between $MgAl_2O_4$ -Spinel Structure, Processing Factors and Functional Properties of Transparent Parts (Progress Review)", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 2869-86, 2012.
- Sheikh, H., Loghman-Estarki, M. R., Sharifi, E. M., Alhaji, A., and Shakeri, J., "Toughening of $MgAl_2O_4$ Spinel/ Si_3N_4 Nanocomposite Fabricated by Spark Plasma Sintering", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 18235-18242, 2018.
- Nassajpour-Esfahani, A. H., Bahrami, A., Alhaji, A., and Emadi, R., "Optimization of Slip Casting Parameters for Spark Plasma Sintering of Transparent $MgAl_2O_4/Si_3N_4$ Nanocomposite", *Ceramics International*, Vol. 45, pp. 20714-20723, 2019.
- Alvar, E. N., and Rezaei, M., "Mesoporous Nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel and Its Applications as Support for Ni Catalyst in Dry Reforming", *Scripta Materialia*, Vol. 61, pp. 212-215, 2009.
- Sokol, M., Halabi, M., Kalabukhov, S., and Frage, N., "Nano-Structured $MgAl_2O_4$ Spinel Consolidated by High Pressure Spark Plasma Sintering (HSPS)", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, pp. 755-762, 2017.
- Padmaraj, O., Venkateswarlu, M., and Satyanarayana, N., "Structural, Electrical and Dielectric Properties of Spinel Type $MgAl_2O_4$ Nanocrystalline Ceramic Particles Synthesized by the Gel-Combustion Method", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 3178-3185, 2015.
- Ganesh, I., "A Review on Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel: Synthesis, Processing and Applications", *International Materials Reviews*, Vol. 58, pp. 63-112, 2013.
- Parmentier, J., Richard-Plouet, M., and Vilminot, S., "Influence of the Sol-Gel Synthesis on the Formation of Spinel $MgAl_2O_4$ ", *Materials Research Bulletin*, Vol. 33, pp. 1717-1724, 1998.
- Varnier, O., Hovnanian, N., Larbot, A., Bergez, P., Cot, L., and Charpin, J., "Sol-Gel Synthesis of Magnesium Aluminum Spinel From a Heterometallic Alkoxide", *Materials Research Bulletin*, Vol. 29, pp. 479-88, 1994.
- Sanjabi, S., and Obeydavi, A., "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel Via Modified Sol-Gel Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 645, pp. 535-540, 2015.
- Sakka, S., and Kozuka, H., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology processing, Characterization and Applications*, 2nd ed., p. 60, Kluwer Academic Publishers, 2005.
- Speakman, S. A., "Fundamentals of Rietveld Refinement, II. Refinement of a Single Phase", MIT Center for Materials Science and Engineering, Available at http://prism.mit.edu/xray/Rietveld_SinglePhase.pdf (accessed November 29), 2011.
- Guozhong, C., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, 2nd ed., p. 85, World Scientific, 2004.