

اثر دمای کلسینه و نسبت مولی Li/TFA بر ریخت و فاز نانوذرات لیتیوم فلورید تولید شده بهروش سل-ژل فلوئورلیتی

فاطمه محمدی بداغ آبادی، محمدرضا لقمان استرکی *، مظاهر رمضانی و امیر الحاجی دانشکده مهندسی مواد ، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۱/۲۵ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۵/۶)

چکیده- در این پژوهش، سنتز نانوذرات لیتیوم فلورید (LiF) بهروش سل – ژل فلوئورولیتی مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین، اثر نسبت مولی یونهای لیتیوم به منبع فلوئور و دمای کلسیناسیون بر اندازه و ریخت نانوذرات LiF مورد بررسی قرار گرفت. از لیتیوم استات (C2H3LiO2)، تریفلوئور استیکاسید (TFA)، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و اولئیک اسید بهترتیب بهعنوان منابع یونهای لیتیوم و فلوئور، حلال و مهارکننده رشد استفاده شد. از آنالیزهای حرارتی، پراش پرتو ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بهترتیب برای بررسی رفتار حرارتی ژل اولیه و تعیین فاز و ریخت نمونهها استفاده شد. نتایج نشان داد نسبت مولی دو به یک IT+7FA و دمای ۰۰۰ درجه سانتیگراد، نانوذرات LiF با میانگین اندازه ذرات ۰۰۰–۸۰ نانومتر بهدست میدهد.

واژههای کلیدی: نانوذرات، لیتیوم فلورید، سل – ژل، دمای کلسیناسیون.

Effect of Calcination Temperature and Li / TFA Molar Ratio on Morphology and Phase of Lithium Fluoride Nanoparticles Produced by Fluorolytic Sol-Gel Method

F. Mohammadi Bodaghabadi, M. R. Loghman Estarki^{*}, M. Ramazani and A. Alhaji

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Iran.

Abstract: In this research, synthesis of lithium fluoride (LiF) nanoparticles by fluorolytic sol-gel method has been studied. Moreover, the effect of lithium ion to fluorine source molar ratio and calcination temperature on particle size and phase of LiF nanoparticles were investigated. Lithium acetate ($C_2H_3LiO_2$), trifluoroacetic acid (TFA), ethylene glycol monobutyl ether and oleic acid were used as sources of Li⁺ and F⁻ ions, solvent and growth inhibitor, respectively. Thermal and X-ray diffraction (XRD) analyses as well as field emission scanning electron microscopy (FESEM) were used to investigate thermal behavior of the primary gel and to determine the phase and morphology of samples, respectively. The results showed that the 2: 1 molar ratio of Li⁺/TFA and the calcination temperature of 400 °C result in LiF nanoparticles with a mean particle size of 80-100 nm.

Keywords: Nanoparticles, Lithium fluoride, Sol-gel, Calcination temprature.

* : مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: mrlestarki@mut-es.ac.ir

۱ – مقدمه

فلوریدهای فلزی مواد غیر آلی هستند که به دلیل خواص ویژه ساختاری، شیمیایی و فیزیکی نسبت به اکسیدهای فلزی در کاربردهایی همچون کاتالیست، اپتیک، الکترواپتیک مورد توجه قرار گرفته اند [۱]. از میان این مواد، فلورید لیتیوم (LiF) با ساختار نمک طعام در ساخت سرامیکها مانند لعابها، شیشهها ساختار نمک طعام در ساخت سرامیکها مانند لعابها، شیشهها موریب شکست امواج IR و بیشترین عبوردهی نور VU را دارد. یکی از مهم ترین کاربردهای LiF، به کارگیری آن به عنوان کمک تف جوشی است، همچنین، با آلاییدن عناصری مثل MB، Ti، یکس استفاده میشود [۲].

روش،های گوناگونی برای سنتز نانو فلوریدهای فلزی، شامل روشهای هیدروترمال [۳]، میکروامولسیون [۴]، رسوبدهی [۵]، مکانوشیمیایی [۶]، و سل- ژل [۷] وجود دارد. برای سنتز سرامیکهای اکسیدی از سل- ژل هیدرولیتیکی استفاده می شود که در آن آب باعث هیدرولیز پیوندها و تشکیل پیوندهای M-O-M در شبکه ژل میشود. در روش سل- ژل فلوئورلیتیکی از منابع فلورید مانند تریفلوئور استیکاسید و HF و آلكوكسيدهاي فلزى مانند ليتيوماستات براي تشكيل شبكه ژل فلوئورلیتیکی (پیوندهای M-F-M) در سنتز فلوریدهای فلـزی استفاده می شود. فرایند سنتز شیمیایی بهروش سل - ژل، یکی از مهمترین روش ها در رسیدن به پودر با ابعاد نانو است. دمای پايين سنتز، كنترل آسان تركيبات، خلوص بالا، يكنواختي تركيب و ابعاد نانویی ذرات از جمله مزایای این روش بهشمار می آید. به همین خاطر، تلاش های بسیاری در زمینه سنتز فلوریدهای فلزى بهروش سل- ژل انجام گرفته است. نيکانجام و همکاران نانوذرات لیتیوم فلورید با مخلوط ریخت مکعبی و کروی را بهکمک زوج تریفلوئور استیکاسید و لیتیوم استات در حلال اتانول در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد تهیه کردند. متوسط اندازه ذرات لیتیوم فلورید بهدست آمده توسط این گروه ۱۰۰-۶۵ نانومتر بود [۸]. نادری و همکاران به بررسی پارامترهای

مؤثر در تولید و کنترل اندازه نانوپودر فلورید لیتیوم (LiF) پرداختند. آنها نانوذرات لیتیوم فلورید با ریخت مکعبی را بهروش همرسوبی از زوج LiOH و HF در حلال آب در دمای محیط تهیه کردند. درنهایت، با شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، pH حدود ۳-۲، زمان کمتر از یک ثانیه و همزدن اولتراسونیک، پودر LiF با دانهبندی حدود ۱۰۰ نانومتر و مکعبی شکل، با خلوص بالا تولید شد [۲].

همانطور که گفته شد یکی از کاربردهای LiF، نقـش آن در بهبود فرايند تـفجوشـي در توليـد سـراميکهـا اسـت. شـکل پودرهای تجاری LiF و نانوپودر تولیدی بهروش هـمرسـوبی و سل-ژل بـهصورت مكعبي است [۲ و ۸]. معمـولاً مرحلـه مخلوطسازی پودرهای سرامیکی با کمک تفجوش با ریخت کروی بهدلیل ترشوندگی بهتـر از غیـرکـروی انجـام مـیشـود خاصیت ترشوندگی تمایل یک سیال به پخش شدن روی یک سطح جامد یا چسبیدن به آن در حضور دیگر سیالات امتـزاج ناپذیر با آن است. تمایل یک سیال به پخش شدن روی سطح یک جامد خصوصیات ترشوندگی سیال را نسبت به سطح جامد مشخص میکند. کمک تفجوش ها با ریخت کروی قابلیت جریانپذیری و سیالیت بهتری نسبت به شکل مکعبی و غیر کروی دارند. همچنین، توزیع غیر همگن LiF در این گونـه مواد منجر به تشکیل فازهای ثانویه و افت خواص اپتیکی و مکانیکی میشود که این موضوع ناشی از درشت بودن اندازه ذرات افزودنی ها و یا ترشوندگی کم کمک تفجوش با سرامیک مورد چگالش است.

بنابراین هدف از اجرای این پژوهش، تولید نانوپودر LiF با توزیع ذرات یکنواخت با شکل کروی یا شبه کروی از طریق بهینه سازی پارامترهای نسبت مولی Li/TFA و دمای کلسیناسیون در حضور حلال اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر (EGM) بهروش سل- ژل فلوئورلیتیکی است. به هر حال، تاکنون مطالعاتی مبنی بر اثر تغییر حلال اتانول با اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در روش سل-ژل فلوئورلیتیکی بر ریخت و فاز نانوذرات Li گزارش نشده است.

DOI: 10.47176/jame.38.3.20532

شركت سازنده	ماده اوليه	رديف
Merck	ليتيوم استات (C ₂ H ₃ LiO ₂)	١
Merck	ترىفلوئور استيكاسيد(C ₂ HF ₃ O ₂)	۲
Merck	اولئیک اسید (C ₁₃ H ₃₄ O ₂)	٣
Merck	اتيلن گليكول مونوبوتيل اتر (Bu = CH_3CH_2CH_2CH_2) اتيلن گليكول	k

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

جدول ۲ – نام و مشخصات نمونه های تهیه شده

دمای کلسیناسیون (درجه سانتیگراد)	نسبت مولى Li/TFA	كد نمونه
۲۰۰	1:1	F1
٣ ٠ ٠	1:1	F2
400	1:1	F3
400	۲:۱	F4

۲ – مواد و روش تحقیق
 ۲ – ۱ – مواد اولیه
 ۲ – ۱ – مواد اولیه
 مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱)
 خلاصه شد. این مواد از شرکت آلمانی (Merck) تهیه شد. این
 مواد از خلوص بسیار بالایی (۹۹/۹۹٪) برخوردار هستند،
 به نحوی که هیچ خالص سازی مجددی روی مواد اولیه انجام
 نشد.

۲-۲- روش سنتز نانوذرات لیتیوم فلورید روش تولید نانوذرات لیتیوم فلورید(LiF) شامل سه مرحله تشکیل سل، ژلهای شدن و کلیسنه کردن است. بهمنظور سنتز پودر LiF، مقدار مشخصی از لیتیوم استات در ۱۰ میلیلیتر اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر (EGM) حل شد، بهصورتی که محلول شفاف یک مولار بهدست آمد. سپس، یک برابر نسبت مولی، تری فلوئور استیکاسید به همراه یک درصد وزنی اولئیک اسید بهعنوان عامل مهارکننده رشد به آرامی به آن اضافه شد و بهمدت دو ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد توسط همزن مغناطیسی همزده شد. در این مرحله، یک سل به رنگ سفید شیری حاصل شد. سل بهدست آمده بهمدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۸

گرفت تا به ژل تبدیل شود؛ سپس ژل بهدست آمده دو ساعت در آون با دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت تا بهصورت کامل خشک شود. در مرحله بعد، ژل بهدست آمده تحت عملیات حرارتی در دماهای ۲۰۰ ، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد (شکل ۱) قرار گرفت. آزمایش فوق برای محلولهایی با نسبت مولی یکبهیک Li⁺/TFA و دو به یک Li⁺/TFA نیز انجام شد و نتایج مورد ارزیابی قرار گرفت. خلاصه مشخصات فرایندی نمونهها در جدول (۲) آورده شد.

۲-۳- تجهیزات مشخصه یابی نمونه ها

بهمنظور بررسی رفتار حرارتی ژل تهیه شد، آنالیز حرارتی همزمان (STA, PL-STA1640, England) در جو آرگون و با آهنگ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد تا دمای کلسیناسیون برای سنتز نانوذرات LiF انتخاب شود.

برای بررسی ریخت نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM) واقع در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران، 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.



شکل ۱– طرحواره سنتز لیتیوم فلورید بهروش سل – ژل

هیستوگرام نانوذرات از روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با نرمافزار دیجی مایزر رسم شد. برای دستیابی به نمودار با کمترین خطا، اندازهگیری ابعاد حداقل ۱۰۰ ذره (درصد فراوانی) اندازهگیری شد.

به منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در نانوذرات از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس^۲ (XRD) ساخت شرکت ASENWARE مدل AW-DX300 و دارای آند مسی با طول موج (۵ ۲۸۴۱۸۴ آنگستروم در شرکت نقش پراش صنعتی اصفهان در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد. آزمون با ولتاژ شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد. آزمون با ولتاژ شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد. آزمون با ولتا شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد. آزمون با ولتا شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد. آزمون با ولتا نومان استام شد. تعیین فازهای الگوی پراش پرتو ایکس توسط نرمافزار X Pert high Score 2.03 اند.

بهمنظور تعیین نوع گروه عاملی در نانوذرات از آزمون طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه" (FTIR) استفاده شد. این آزمون در دسـتگاه

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 پروژه را گفته بودند، پیوندهای موجود در نمونهها شناسایی شد.

۳- نتايج و بحث

برای بررسی واکنش هایی که در طول سنتز نانوذرات لیتیوم فلورید اتفاق میافتد آزمون آنالیز حرارتی از پیش ماده کلسینه نشده لیتیوم فلورید انجام گرفت. شکل (۲) آنالیز توزین حرارتی/کالریمتری روبشی تفاضلی^۴ ژل لیتیوم فلورید را نشان میدهد. همان طور که در شکل (۲) دیده می شود، پیک گرمازای واقع در ۲۷۰ درجه سانتی گراد مربوط به سوختن موادآلی (ژل حاصل از واکنش تری فلوئور استیکاسید و EGM) است. مطابق منحنی TGA بعد از دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد هیچ کاهش وزنی در نمونه مشاهده نشد. این موضوع می تواند مربوط

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۸



شکل ۲– آنالیز توزین حرارتی/کالریمتری روبشی تفاضلی ژل خشکشده لیتیوم فلورید



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نانو پودر لیتیوم فلورید در دماهای: ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد

شده از محلول با نسبت مولی یکبهیک Li/TFA در سـه دمـای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. به حذف مواد آلی و تشکیل فاز خالص لیتیوم فلورید باشد [۲ و ۸]. شکل (۳) الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونههای تهیـه

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۸



شکل ۴– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی لیتیوم فلورید سنتز شده در دمای: الف و ب) ۳۰۰ و ج و د) ۴۰۰ درجه سانتیگراد

با افزایش دمای کلسیناسیون به ۴۰۰ درجه سانتی گراد، شدت پیکهای مشخصه لیتیوم فلورید افزایش یافت. این موضوع به-معنای بهبود بلورینگی محصول در دماهای کلسینه بالاتر است. همچنین، مطابق رابطه شرر، با افزایش دمای کلسینه از ۳۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی گراد اندازه کریستالیتها از ۱۱۶ به ۵۴ نانومتر تغییر کرده است.

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی لیتیوم فلورید در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می ده. همان گونه که در شکل (۴- الف) و (۴- ب) با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد، نمونه دارای پیک ناخالصی کربن است که نشان دهنده کامل نبودن تجزیه ژل تری فلوئور استات لیتیوم در این دما است. مطابق شکل (۳)، با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد، ژل کاملاً تجزیه شد و تنها فاز لیتیوم فلورید تشکیل می شود. این فاز دارای صفحات کریستالو گرافی (۱۱۱)، می شود. این فاز دارای صفحات کریستالو گرافی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، بهترتیب در زوایای ۲۸/۶۹، ۲۸/۹۸، ۵۵/۵۰ کارک درجه است. این فاز منطبق بر کارت استاندارد پرتو ایکس ۵۵۷۰ – ۴ و پارامتر شبکه ۲۰۲۰ ۲۰ آنگستروم است.

مشاهده می شود، در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد ریخت ذرات مکعبی شکل و اندازه ذرات لیتیوم فلورید ۴۰۰ نانومتر است. با افزایش دمای کلسینه به ۴۰۰ درجه سانتی گراد مطابق شکل (۴-ج) و (۴- د) ریخت مکعبی و متوسط اندازه ذرات در حد ۱۰۰-۹۰ نانومتر است. در واقع با افزایش دما نرخ جوانهزنی لیتیوم فلورید بیشتر و ذرات لیتیوم فلورید ریزتری سنتز می شوند.

همچنین در مورد تأثیر دما بر جوانهزنی همگن می توان به رابطه زیر اشاره کرد:

 $\Omega_{hom} \exp(-\Delta G^*_{hom} / KT) = J_{hom}$ (1) در این رابطه: J آهنگ جوانهزنی، ΔG تغییرات انرژی آزاد سیستم، (I-A Strick) است (I-K و T، دما و 2D/d² = Ω است که در آن D ضریب نفوذ و b فضای خالی بین سطوح در شبکه بلوری است. مطابق این رابطه با افزایش دما، میزان جوانهزنی افزایش مییابد. بنابراین با بالا رفتن دما در کل محلول، ابتدا جوانههای تشکیل شده در محلول افزایش مییابد. برای غلظت مشخصی از حل شونده تعداد زیاد هسته ها به معنای هسته با اندازه کوچکتر است [۱۰].

برای بررسی توزیع اندازه ذرات لیتیوم فلورید، نمودار توزیع اندازه ذرات با استفاده ار نرمافزار آنالیز تصویر Digimizer ترسیم شد. شکل (۵- الف) و (۵- ب) نمودار توزیع اندازه ذره پودر لیتیوم فلورید (برای ۱۰۰ ذره) را نشان میدهد.

همان گونه که در شکل (۵- الف) مشخص است بیشترین فراوانی اندازه ذرات لیتیوم فلورید در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد بین ۵۰۰-۳۰۰ نانومتر است. مطابق شکل (۵- ب) متوسط اندازه ذرات لیتیوم فلورید در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد، ۱۰۰ نانومتر است.

برای نشان دادن اثر غلظت یکبهیک Li⁺/TFA و دو به یک Li⁺/TFA آزمایشهای تولید نانوذرات لیتیوم فلوریـد بـا محلـول یکبهیک Li⁺/TFA و دو به یک Li⁺/TFA انجام گرفت. مطابق شکل (۶) با افزایش نسبت مولی Li/F از یکبهیک به دو بـه یـک ریخت ذرات از مکعبی و چندوجهی (شکل ۵) بـهسـمت کـروی شکل تغییر کرده است. میانگین اندازه ذرات در این حالـت ۱۰۰

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۸

۷۰ نانومتر است. به دلیل افزایش غلظت لیتیوم و وجود جایگاه های فراوان تر هنگام انجام فرایند سل – ژل باعث می شود که سازو کار جوانه زنی بر رشد غلبه کند و تعداد جوانه ها بسیار بیشتری ایجاد شود و لذا اندازه نانوذرات تولیدی ریز تر شود [۹].
 در روشهای تولید نانوذرات مبتنی بر فرایند جوانه زنی و رسند هسته های متاسب ای و احد زمان،
 متناسب است با [۹]:
 که به صورت رابطه (۲) بیان می شود:

 $P = \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT}) \tag{(Y)}$

- تعداد گونههای رشد بهازای واحد حجمی n که می تواند به عنوان مراکز رشد به کار رود. در هستهزایی همگن این مورد برابر غلظت اولیه Co است. ج - فرکانس پرش^۵ موفقیت آمیز گونه های رشد (T) از یک مکان به مکان دیگر که به صورت رابطه (۳) بیان می شود: $\Gamma = \frac{kT}{3\pi^3 n}$

که ۸ قطر گونههای رشد و n ویسکوزیته محلول است. بنابراین سرعت هستهزایی RN می تواند به صورت رابطه (۴) بیان شود:

$$R_{\rm N} = nP\Gamma = \left\{ \frac{C_0 kT}{3\pi^3 \eta} \right\} \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT})$$
(*)

این معادله نشان می دهد که غلظت اولیه بالاتر (در اینجا نسبت مولی دو به یک Li:TFA) موجب مکانهای هستهزایی زیاد و سد انرژی بحرانی کم باعث تشکیل تعداد زیاد هسته می شود. افزایش نرخ هستهزایی در نسبت مولی دو به یک Li:TFA منجر به تشکیل نانوذرات لیتیوم فلورید کوچک تر نسبت به حالت یک به یک Li:TFA می شود.

همچنین، مکانیسم تشکیل نانوذرات لیتیوم فلورید بهروش سل-ژل فلوئورلیتیکی به صورت واکنش های (۵) تا (۸) است. مطابق واکنش (۵)، استات های فلزات قلیایی(LiCH₃COO) در حلال BuOC₂H₄OH حل می شوند. سپس، تری فلوئور استات لیتیوم از واکنش CF₃COOH (تری فلوئور استیکاسید) و ⁺Li ایجاد



شکل ۵- نمودار توزیع اندازه ذرات لیتیوم فلورید: الف) در دمای ۳۰۰ و ب) در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد

$Li^+ + CH_3COO^- + CF_3COOH \rightarrow$	
LiCF ₃ COO+CH ₃ COOH	(%)
BuOC ₂ H ₄ OH + CH ₃ COOH →	
$CH_3COOC_2H_4OBu$ (Ester) + H_2O	(V)
$LiCF_{3}COO \rightarrow LiF + COF_{2} + CO$	(A)
بزرگتر بودن نانوذرات ليتيوم فلوريد اين تحقيق نسبت به	دليل
بق گروه نیکانجام و همکاران [۸] این است که در کار آنهـا	تحقب
للال اتانول کے گرانے وی کمتے ری نسبت بے حلال	از ح

می شود (واکنش ۶). سپس، محصول جانبی استر CH₃COOC₂H₄OBu طبق واکننش ۷ از واکننش الکل BuOC₂H₄OH و استیک اسید (CH₃COOH) ایجاد می شود. از حرارتدهی این استر، شبکه پلی استر (ژل) ایجاد می شود. در انتها، از حرارتدهی ژل حاوی لیتیوم و منبع فلوئور نانوذرات لیتیوم فلورید ایجاد می شود [۸]:

$$LiCH_{3}COO + BuOC_{2}H_{4}OH \rightarrow$$

$$Li^{+} + CH_{3}COO^{-} + BuOC_{2}H_{4}OH \qquad (\Delta)$$



شکل ۶– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از پودرهای سنتزشده با نسبت دو به یک Li^{+/}TFA کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد در بزرگنمایی های مختلف

> BuOC₂H4OH دارد استفاده شد. مطابق رابطه (۴)، هرچه ويسكوزيته محلول كمتر باشد، فركانس پرش موفقيـتآميزتـر و سرعت هستهزایی (R_N) نیز بیشـتر و انـدازه ذرات کوچـکتـر مى شود.

> برای مطالعه و تعیین گروههای عاملی نانوپودر لیتیوم فلوریـد از طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در محدوده ۴۲۰۰-۴۰۰ بر سانتیمتر استفاده شد. شکل (۷) طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات لیتیوم فلورید سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد را نشان میدهد. نوار جذبی در ناحیه ۲۹۵۰ و ۳۴۰۰ بر سانتیمتـر بەترتىب مربوط بە گروە عاملى CH₂–(باقىمانىدە كىربن تركيبات

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۸، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۸

ژل) و OH- (ناشی از جذب آب سطحی) است [۱۱]. نوار جـذبی واقع در ناحیه ۱۶۰۰ سانتیمتر مربوط به گروه کربونیـل موجـود در CH3COOC2H4OBu است. مطابق این آنالیز نوارهای جذبی در عـدد مـوجي ٢٣٠ و ٥٠٠ بـر سـانتي متـر مربـوط بـه ييونـد Li-F است. تشکیل این نوارهای جذبی، با کار بقیه پژوهشگران همخواني دارد [١٠].

۴- نتیجه گیری ۱- مطابق آنالیز توزین حرارتی/کالریمتری روبشی تفاضلی ژل حاصل از واکنش تـرىفلوئورواسـتيکاسـيد و ليتيـوم اسـتات در



شکل ۷– آزمون طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه از نانوپودر لیتیوم فلورید سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد

۳- نسبت مولی لیتیوم استات به تریفلوئور استیکاسید نقش مهمی در فرایند داشت و ثابت شد که افزایش این پارامتر از نسبت یکبهیک به یک به دو، سبب می شود که ذرات ریزتر و شکل آنها همگنتر و کرویتر با میانگین اندازه ذرات ۷۰ تا ۱۰۰ نانومتر شود. دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتی گراد به فاز لیتیوم فلورید و گازهای فرار دیاکسید کربن تبدیل می شود. ۲- در نسبت مولی یک به یک TFA/Li، با افزایش دمای کلسینه از ۳۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی گراد، اندازه نانوذرات بهدلیل افزایش نرخ هستهزایی کوچکتر می شود.

واژەنامە

- 1. field emission scanning electron microscopy
- 2. X-ray diffraction
- 3. Fourier transform infrared
- 1. Fujihara, S., and Tokumo, K., "Chemical Processing for Inorganic Fluoride and Oxyfluoride Materials Having Optical Functions", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 130, pp. 1106-1110, 2009.
- Nadery, S., Sarraf-Mamoory, R., and Riahi-Noori, N., "The Effect of Precipitation Parameters on Preparation of Lithium Fluoride (LiF) Nano-Powder", *Chemical Engineering Communications*, Vol. 194, pp. 1022-1028, 2007.
- Chunyan, Z., Feng, S., Chao, Z., Shi, C., Xu, R., and Ni. J., "Hydrothermal Synthesis of the Complex Fluorides LiBaF₃ and KMgF₃ with Perovskite

4. thermogravimetric/differential scanning calorimetry 5. Jump frequency

مراجع

Structures under Mild Conditions", *Chemical Communications*, Vol. 14, pp. 1641-1642, 1996.

- Roth, M., and Hempelmann, R., "Nanocrystalline LiF via Microemulsion Systems", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 9, pp. 493-497, 1999.
- Yanfei, L., Xijun, W., Daxiong, W., Dexuan, H., and Shichao, Z., "Synthesis of Barium Fluoride Nanoparticles by Precipitation in Ethanol-Aqueous Mixed Solvents", *Powder Technology*, Vol. 173, pp. 174-178, 2007.
- 6. Kuznetsov, S. V., Osiko, V. V., Tkatchenko, E. A., and Fedorov, P. P., "Inorganic Nanofluorides and

3.20532] [DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.3.5.0]

Related Nanocomposites", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 75, No. 12, pp. 1065-1082, 2006.

- Rudiger, S., Groß, U., and Kemnitz, E., "Non-Aqueous Sol-Gel Synthesis of Nano-Structured Metal Fluorides", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 128, pp. 353-368, 2007.
- Nikanjam, R., Sarraf-Mamoory, R., and Riahi-Noori, N., "Optimizing Parameters in Synthesis of LiF Nanopowders via Sol-Gel Method", *Nano*, Vol. 6, pp. 575-581, 2011.
- 9. Guozhong, C., Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, World

Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology: Volume 2, 2nd Edition, 2011.

- Linevsky, M. J., "Infrared Spectrum of Lithium Fluoride Monomer by Matrix Isolation", *The Journal* of Chemical Physics, Vol. 34, pp. 587-590, 1961.
- Zinatloo-Ajabshir, S., Morassaei, M. S., and Salavati-Niasari, M., "Eco-Friendly Synthesis of Nd₂Sn₂O₇–Based Nanostructure Materials using Grape Juice as Green Fuel as Photocatalyst for the Degradation of Erythrosine", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 167, pp 643-653, 2019.