

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

محمدرضا 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 دودندانه 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 رویی گسیل میدانی (FESEM) مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شد. نتایج فاز یابی 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 ۲۵-۳۰ 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

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 سانتی گراد)، استحکام مکانیکی زیاد در دماهای بالا، مقاومت شیمیایی بالا، مقاومت به شوک حرارتی بالا، ضریب انبساط حرارتی و چگالی کم (۳/۵۸ گرم بر سانتی متر مکعب)، از جمله مواد اپتیکی مهم محسوب می شود [۳-۱]. این خواص باعث می شود که اسپینل $MgAl_2O_4$ به عنوان دیرگداز عالی عمل کند. همچنین، $MgAl_2O_4$ به عنوان حسگر رطوبت نیز مورد استفاده قرار می گیرد. به علاوه، استحکام مکانیکی بالا به همراه شفافیت در محدوده فرابنفش تا مادون قرمز، پلی کریستال های اسپینل $MgAl_2O_4$ را برای زره و سلاح هایی با قابلیت عبور نور و پنجره های اپتیکی با قابلیت عبور مادون قرمز مناسب کرده است. همچنین، از جمله کاربردهای دیگر آن استفاده در دندان پزشکی، کاتالیست ها، فیبرهای مستحکم، مواد فوتولومینوسنس و رنگدانه های سرامیکی است [۴-۶]. خواص قطعات سرامیکی به عواملی چون اندازه، شکل ذرات، خلوص و یکنواختی پودر مصرفی به طور مستقیم بستگی دارد. همچنین، این خواص، به واکنش های حین پخت که خود متأثر از نوع و چگونگی مواد اولیه است نیز مربوط می شود. اندازه ذرات، شکل ذرات، میزان خلوص آنها همراه با ثبات ترکیب و استوکیومتری عناصر از جمله عواملی است که کنترل دقیق آنها می تواند ما را به ظهور خواص ویژه سرامیک ها 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].

روش های گوناگونی برای تهیه نانوذرات اسپینل وجود دارد که از جمله آن روش آلیاژسازی مکانیکی، هم رسوبی، سنتز از نمک مذاب، روش هیدروترمال، سل-ژل (آلکوکسیدی و

غیرآلکوکسیدی) و سل-ژل احتراقی است. در این میان روش سل-ژل غیرآلکوکسیدی به لحاظ برخورداری از همگنی و یکنواختی بالا، دمای سنتز پایین، درصد خلوص بالا و کنترل آسان فرایند، غیرسمی بودن و استفاده از نمک های 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 کلونیدی به نام سل است که به تدریج در طی فرایند تشکیل ژل، به ژل تبدیل می شود. ماده ای که برای پیش محلول به کار می رود یک نمک فلزی با لیگاندها یا عوامل کیلیت شونده فعال است. تا به حال، عوامل کیلیت شونده گوناگونی مانند سیتریک اسید، اتیلن گلیکول، گلیسین، دی اتیلن گلیکول مونو اتیل اتر، بتا آلانین و ... در سنتز نانوذرات اسپینل مورد استفاده قرار گرفته اند. در بیشتر پژوهش هایی که از عوامل کیلیت شونده پایه الکلی استفاده شده است، نسبت مولی عامل کیلیت شونده^۱ به مقدار مول نمک های آلومینیوم و منیزیم ۱:۴ بوده است [۹-۱۳]. در این پژوهش، اثر استفاده از عامل کیلیت شونده گلیسرول (دارای سه گروه عاملی OH-، کیلیت شونده سه دندانهای) و اتیل دی آمین (دارای دو گروه عاملی NH-، کیلیت شونده دو دندانهای) به مقدار چهار برابر مولی نسبت به نمک های Al و Mg بر ریخت و تغییرات فازی نانوذرات اسپینل پرداخته می شود. مطابق جستجوهای انجام شده، تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از این عوامل کیلیت شونده 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 خالص سازی روی مواد اولیه انجام نگرفت.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق

ردیف	نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
۱	نیتрат آلومینیم	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma
۲	نیترات منیزیم	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
۳	گلیسرول	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Merck
۴	اتیلن دی آمین	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Merck

۲-۲- روش سنتز نانوذرات اسپینل

روش تولید نانوذرات اسپینل MgAl_2O_4 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.

- 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 گلیسرول^۲ (Mg^{2+} , $\text{M}=\text{Al}^{3+}$, $\text{GIY:M}=4:1$) یا اتیلن دی آمین^۳ ($\text{en:M}=4:1$) 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.

- 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 زیروژل شد.

- کلسینه کردن

پیش ماده حاصل به مدت دو ساعت در دمای ۸۰۰ درجه

۲-۳- تجهیزات مشخصه یابی نمونه ها

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 فیلانمان 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. 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 ($\text{Cu K}\alpha$) 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 ۲θ 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

مقدار کمی هر فاز تعیین شد. پارامترهای خروجی این نرم افزار شامل درصد فازها، اندازه کریستالیت، پارامتر شبکه، فاکتور پروفیل وزنی پرتو ایکس^۱ (Rwp)، فاکتور آرپروفیل^۹ (Rp) و فاکتور χ^2 یا فاکتور خوبی تطابق^{۱۰} بین محاسبات نرم افزار و مشاهده شده (GF) را می دهد [۱۱]. Rwp که از رابطه (۱) و همچنین، Rp از رابطه (۲) به دست می آید:

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

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

که در این فرمول $y_i(obs)$ شدت مشاهده شده و $y_i(calc)$ شدت محاسبه شده از مدل سازی ریتولد است. همچنین، پارامتر خوبی تطابق (χ^2) یا GF از رابطه (۳) به دست می آید:

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

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

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

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

به منظور تعیین نوع گروه عاملی در نانوذرات از آزمون طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوری^{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 نمونه های مورد بررسی در پروژه را بیان کرده بودند، پیوندهای موجود در نمونه ها شناسایی شد.

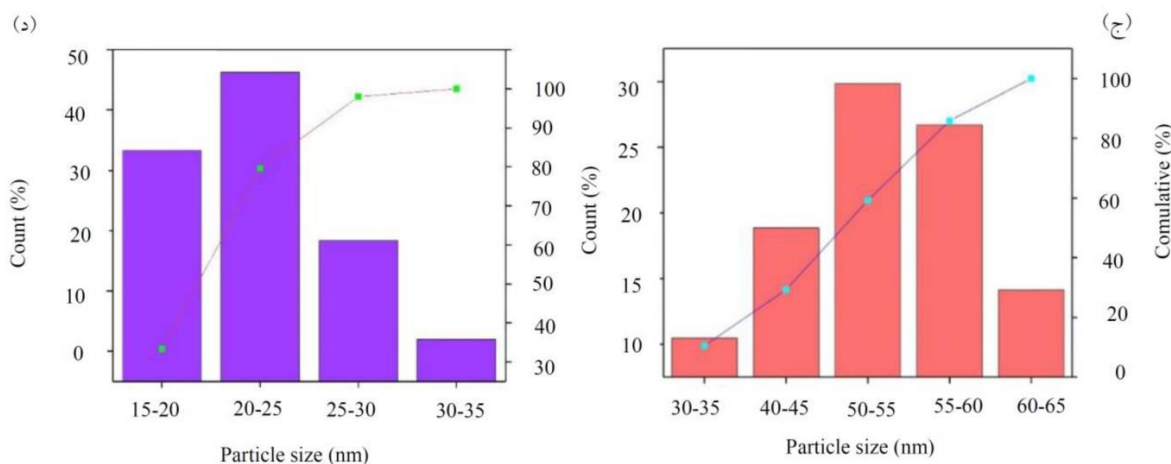
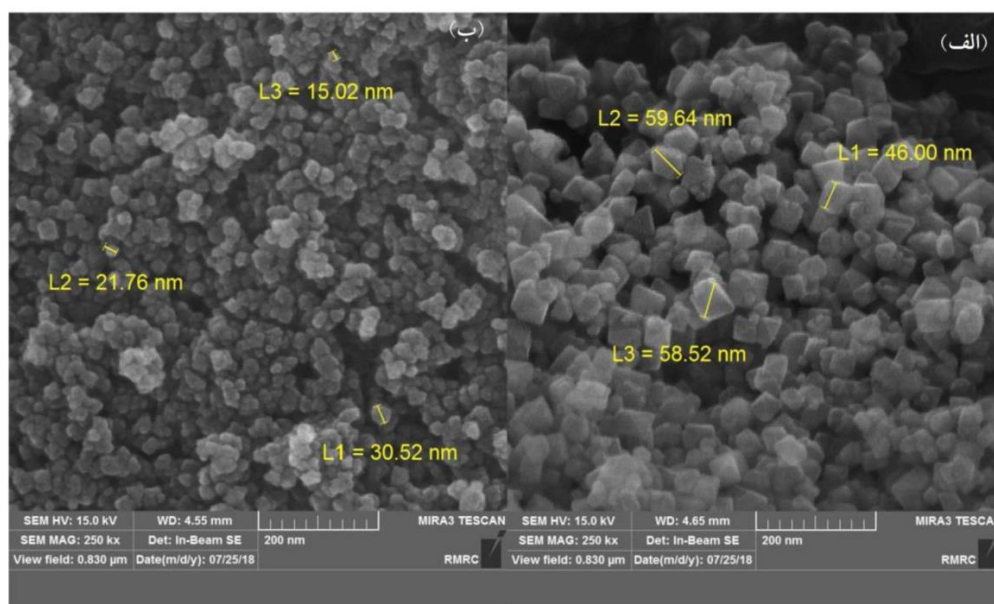
۳- نتایج و بحث

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه سنتز شده با اتیلن دی آمین (شکل ۱-الف) و گلیسیرول (شکل ۱-ب) را نشان می دهد. همان طور که در تصویر (۱-الف)

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

تولید نانوذرات معمولاً با دو رویکرد ترمودینامیکی و سینتیکی انجام می شود. در رویکرد ترمودینامیکی از طریق کنترل فوق اشباعیت نسبی و دما، توزیع اندازه ذرات کنترل می شود ولی در رویکردهای سینتیکی، از طریق محدود کردن مقدار ماده اولیه موجود برای رشد مانند محبوس سازی فرایند در یک فضای محدود نظیر استفاده از سورفکتانت، عوامل کیلیت شونده یا کمپلکس شونده، توزیع اندازه ذرات کنترل می شود. بنابراین، با توجه به توضیحات، نانوذرات اسپینل تولید شده با گلیسیرول در مقایسه با اتیلن دی آمین (که دارای به ترتیب سه عامل کیلیت شونده (-OH) و دو عامل کیلیت شونده (-NH) هستند) گونه های در معرض رشد را بیشتر در خود محبوس می کنند و باعث تشکیل نانوذرات اسپینل با اندازه ذرات کوچک تر می شوند [۱۵].

شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تهیه شده با اتیلن دی آمین و گلیسیرول را نشان می دهد. مطابق این آزمون هر دو نمونه دارای فاز مکعبی اسپینل منطبق بر کارت پرتو ایکس ۷۵-۱۷۹۶ است. شکل (۳) الگوی ریتولد پودر اسپینل $MgAl_2O_4$ سنتز شده از گلیسیرول و اتیلن دی آمین را نشان می دهد. مقادیر پارامتر شبکه و فاکتور R در جدول (۲) ارائه شده است. مطابق این آنالیز، پارامتر شبکه فاز اسپینل تهیه شده از گلیسیرول (۸/۰۸۳۲) انگستروم) کوچک تر از نانوذرات تهیه شده از اتیلن دی آمین (۸/۰۸۴۸ انگستروم) بود. این موضوع می تواند مربوط به کوچک تر بودن اندازه ذرات اسپینل تهیه شده از گلیسیرول نسبت به اتیلن دی آمین باشد. خوبی تطابق محاسبات ریتولد با

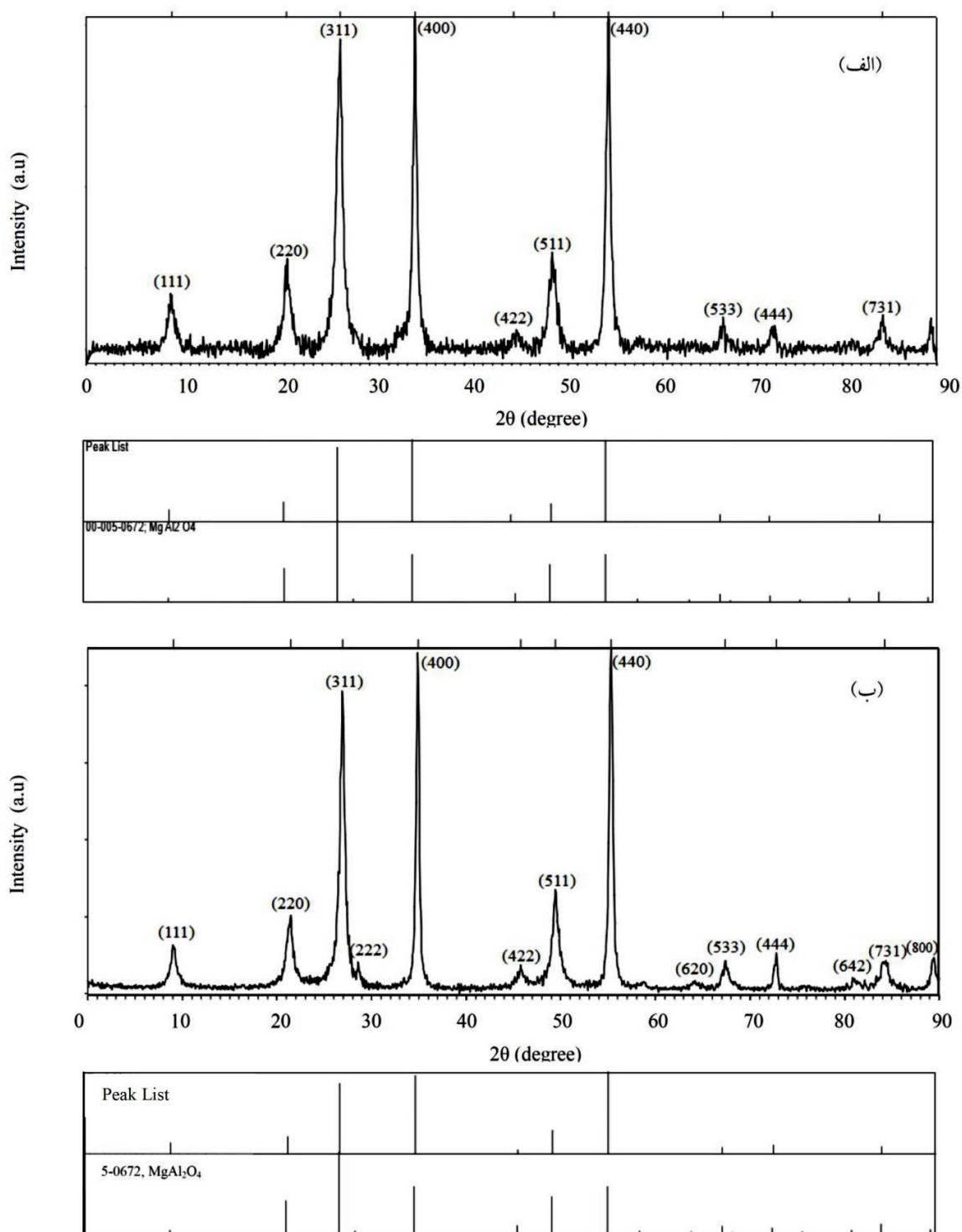


شکل ۱- الف و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و ج و د) نمودار نانوذرات اسپینل سنتز شده از: (الف و ج) چهار مول اتیلن دی آمین و (ب و د) گلیسرول

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.

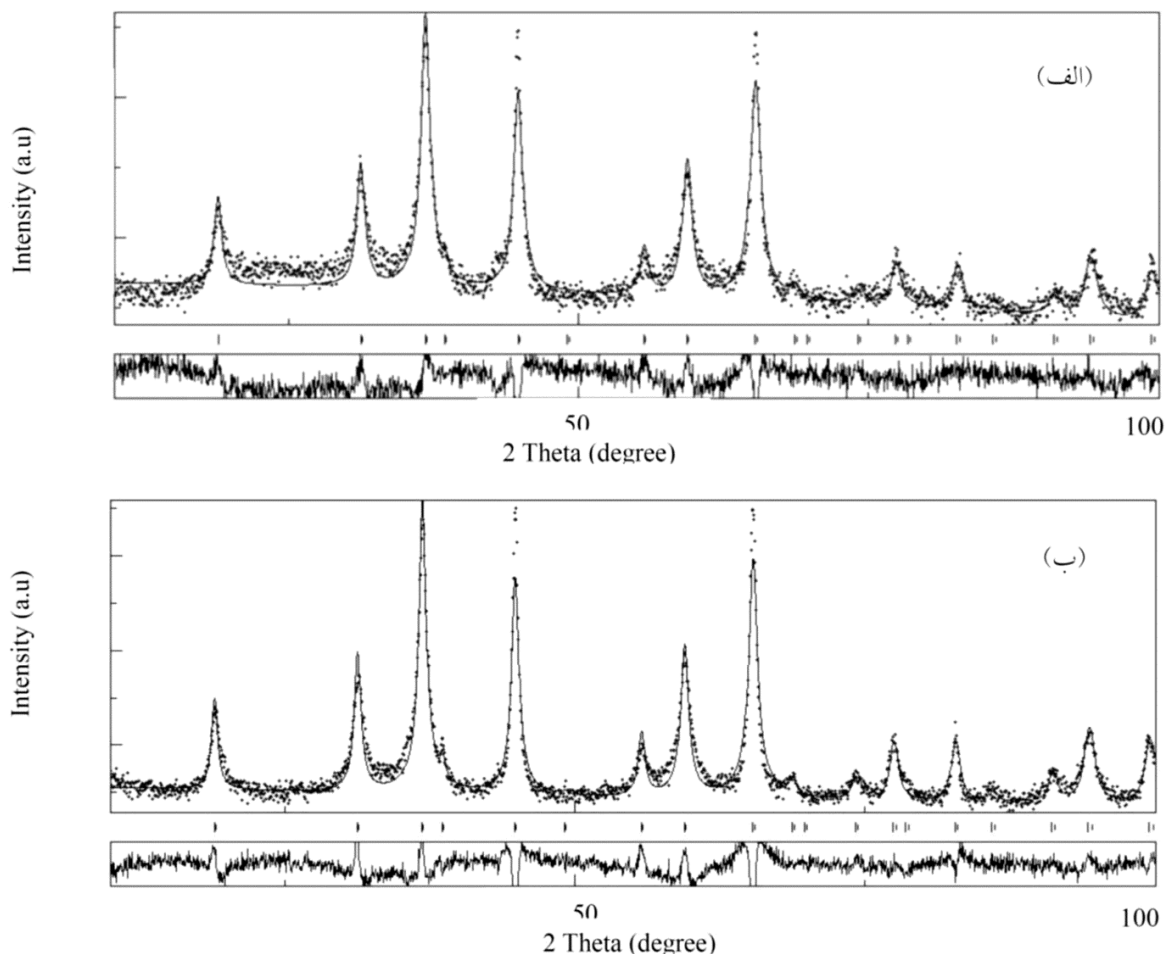
شکل (۴) آزمون طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس مربوط به نانوذرات اسپینل $MgAl_2O_4$ سنتز شده از اتیلن دی آمین و گلیسرول را نشان می دهد. مطابق این آزمون در هر دو نمونه نانوذرات سنتز شده اسپینل $MgAl_2O_4$ عناصر منیزیم،



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

اتیلن دی آمین و گلیسیرول در نانوذرات فریتی اسپینل باشد. طبق نظریه زنجیره دوره ای^{۱۴} پیوند که توسط هارتمن و

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



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

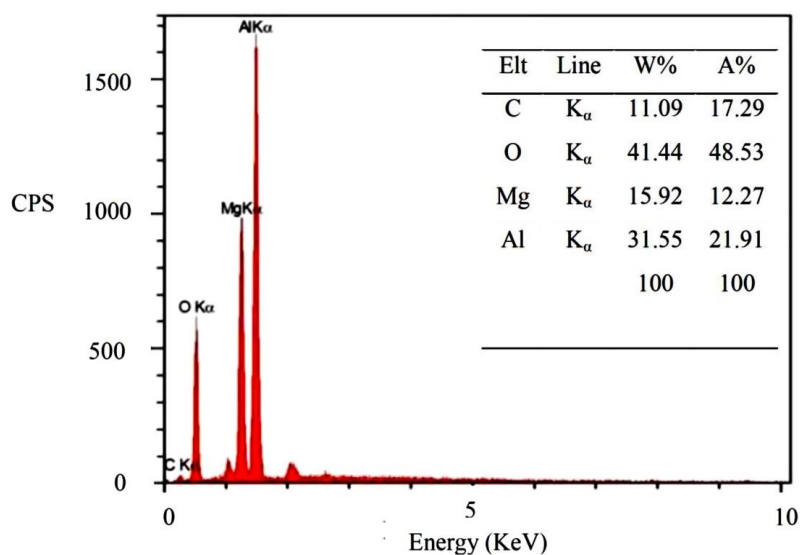
مکان پیچ خورده محسوب می شود و هر اتم در حال برخورد به طور برگشت پذیر روی سطح جذب شده و با آن یکی می شود. بنابراین، در یک بلور مکعبی ساده (در اینجا هسته های اولیه اسپینلی با ساختار مکعبی) وجوه (۱۱۱) و (۱۱۰) سرعت رشد بیشتری نسبت به وجوه (۱۰۰) دارند. با توجه به اینکه، گلیسرول مورد استفاده در این پژوهش، 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

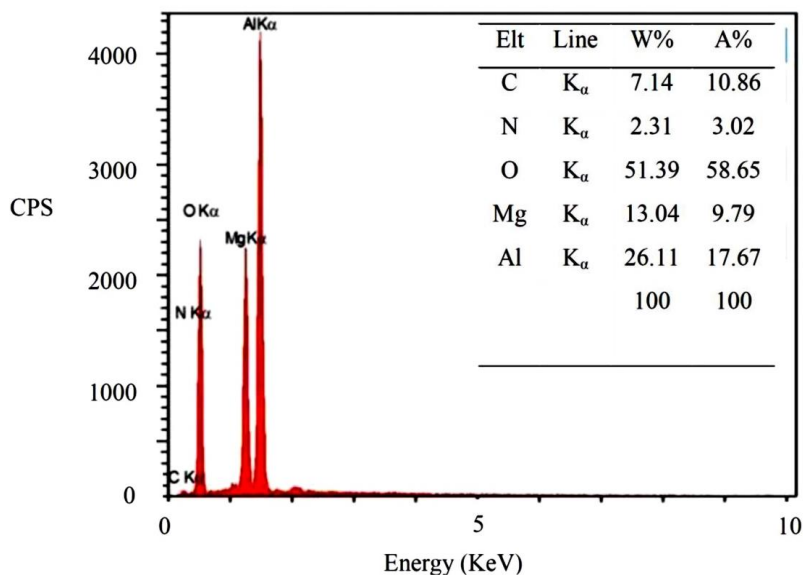
جدول ۲- داده‌های آنالیز ریتولد نانوذرات تولید شده از گلیسیرول واتیلن دی‌آمین

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

(الف)



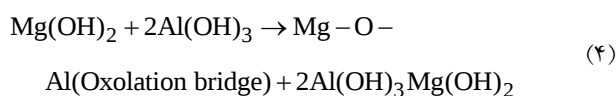
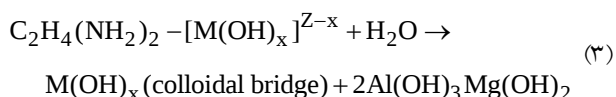
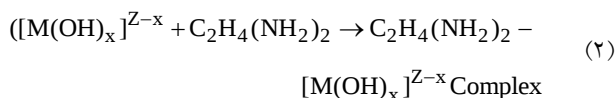
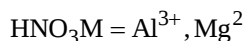
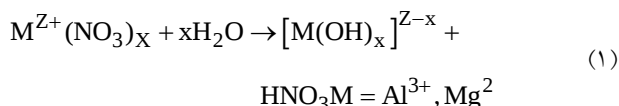
(ب)



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

این راستا و تشکیل ریخت همری 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

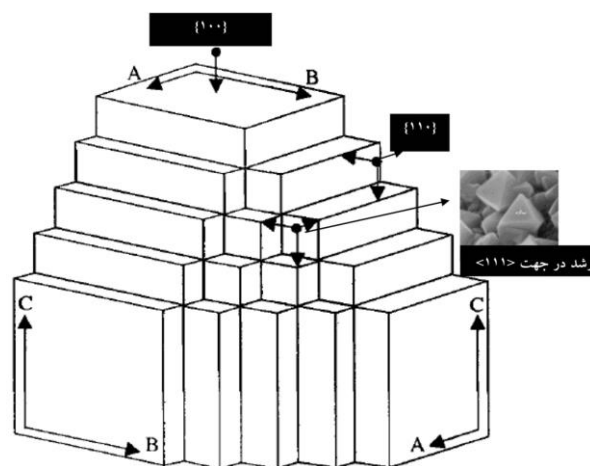


۴- نتیجه گیری

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 دی آمین توزیع اندازه ذرات بزرگتر (۵۵-۵۰ نانومتر) و دارای ریخت هرمی شکل بود.

۲. طبق آزمون تفکیک انرژی پرتو ایکس مشاهده شده در تمامی نمونه ها 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 دی آمین مقداری کربن و نیتروژن باقی مانده وجود دارد که حاکی از باقی ماندن مولکول های اتیلن دی آمین 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- طرح واره نظریه زنجیره دوره ای پیوند [۱۵]

زیر است: مطابق واکنش (۱)، ابتدا نمک های نیترات منیزیم و آلومینیوم در آب حل شده و به دلیل قلیایی بودن محیط در حضور اتیلن دی آمین، گونه های $[M(OH)_x]^{Z-x}$ در محلول ایجاد می شود. این گونه ها، مطابق واکنش (۲) با مولکول های اتیلن دی آمین کمپلکس $C_2H_4(NH_2)_2 - [M(OH)_x]^{Z-x}$ تشکیل می دهند. این کمپلکس در حضور مولکول های آب به ذرات کلوئیدی $M(OH)_x$ هیدرولیز می شود (تشکیل سل). سپس، از تراکم ذرات کلوئیدی پل های اولاسیون و اکسولاسیون (واکنش ۵ و ۶) شکل می گیرد. گسترش این پیوندها در سه بعد، باعث تشکیل ژل می شود. در نهایت از کلسینه کردن شبکه ژل، نانوذرات اسپینل تشکیل می شود. سازوکار تشکیل نانوذرات اسپینل با عامل کمپلکس شونده گلیسیرول تقریباً مشابه اتیلن دی آمین 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 دی آمین، pH محیط در حدود هشت است. بنابراین انتظار می رود، سرعت مرحله چگالش در حضور اتیلن دی آمین بیشتر از سرعت مرحله هیدرولیز باشد [۱۳]. به احتمال زیاد، به همین دلیل، رشد سریع تر در جهت کریستالی <۱۱۱> در هسته های اولیه اسپینل با حضور اتیلن دی آمین باعث ایجاد ریخت هرمی شکل شده است.

واژه‌نامه

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

مراجع

1. Ganesh, I., "A Review on Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel: Synthesis, Processing and Applications", *International Materials Reviews*, Vol. 58, pp. 63-112, 2013.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Sokol, M., Halabi, M., Kalabukhov, S., and Frage, N., "Nano-Structured $MgAl_2O_4$ Spinel Consolidated by High Pressure Spark Plasma Sintering (HPSPS)", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, pp. 755-762, 2017.
8. 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.
9. Ganesh, I., "A Review on Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel: Synthesis, Processing and Applications", *International Materials Reviews*, Vol. 58, pp. 63-112, 2013.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Sakka, S., and Kozuka, H., *Handbook of Sol- Gel Science and Technology processing, Characterization and Applications*, 2nd ed., p. 60, Kluwer Academic Publishers, 2005.
14. 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.
15. Guozhong, C., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, 2nd ed., p. 85, World Scientific, 2004.