

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

فاطمه محمدی بداغ‌آبادی، محمدرضا لقمان استرکی*، مظاهر رضانی 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) به روش سل-ژل فلئورولیتی مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین، اثر نسبت مولی یون‌های لیتیوم به منبع فلئور و دمای کلسیناسیون بر اندازه و ریخت نانوذرات LiF مورد بررسی قرار گرفت. از لیتیوم استات ($C_2H_3LiO_2$)، تری‌فلئور استیک اسید (TFA)، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و اولئیک اسید به ترتیب به عنوان منابع یون‌های لیتیوم و فلئور، حلال و مهارکننده رشد استفاده شد. از آنالیزهای حرارتی، پراش پرتو ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به ترتیب برای بررسی رفتار حرارتی ژل اولیه و تعیین فاز و ریخت نمونه‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد نسبت مولی دو به یک Li⁺/TFA و دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، نانوذرات LiF با میانگین اندازه ذرات ۸۰-۱۰۰ نانومتر به دست 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 مکاتبات، پست الکترونیکی: mrlestarki@mut-es.ac.ir

فلوریدهای فلزی مواد غیرآلی 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 به‌عنوان فلاکس به‌وفور استفاده می‌شود. این ماده، کمترین ضریب شکست امواج IR و بیشترین عبوردهی نور UV را دارد. یکی از مهم‌ترین کاربردهای LiF، به‌کارگیری آن به‌عنوان کمک تفجوشی است، همچنین، با آلییدن عناصری مثل Mg، Ti، Cu و غیره در این ماده، به‌عنوان دوزیمتر پرتو گاما و پرتو ایکس استفاده می‌شود [۲].

روش‌های 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 می‌شود که در آن آب باعث هیدرولیز پیوندها و تشکیل پیوندهای M-O-M در شبکه ژل می‌شود. در روش سل-ژل فلئورولیتیکی از منابع فلورید مانند تری‌فلئور استیک‌اسید و HF و آلکوکسیدهای فلزی مانند لیتیوم‌استات برای تشکیل شبکه ژل فلئورولیتیکی (پیوندهای M-F-M) در سنتز فلوریدهای فلزی استفاده می‌شود. فرایند سنتز شیمیایی به‌روش سل-ژل، یکی از مهم‌ترین روش‌ها در رسیدن به پودر با ابعاد نانو است. دمای پایین سنتز، کنترل آسان ترکیبات، خلوص بالا، یکنواختی ترکیب و ابعاد نانویی ذرات از جمله مزایای این روش به‌شمار می‌آید. به‌همین خاطر، تلاش‌های بسیاری در زمینه سنتز فلوریدهای فلزی به‌روش سل-ژل انجام گرفته است. نیک‌انجام و همکاران نانوذرات لیتیوم فلورید با مخلوط ریخت مکعبی و کروی را به‌کمک زوج تری‌فلئور استیک‌اسید و لیتیوم‌استات در حلال اتانول در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد 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. در نهایت، با شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH حدود ۲-۳، 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، نقش آن در بهبود فرایند تفجوشی در تولید سرامیک‌ها است. شکل پودرهای تجاری LiF و نانوپودر تولیدی به‌روش هم‌رسوبی و سل-ژل به‌صورت مکعبی است [۲ و ۸]. معمولاً مرحله مخلوط‌سازی پودرهای سرامیکی با کمک تفجوش با ریخت کروی به‌دلیل ترشوندگی بهتر از غیرکروی انجام می‌شود. خاصیت ترشوندگی تمایل یک سیال به پخش شدن روی یک سطح جامد یا چسبیدن به آن در حضور دیگر سیالات امتزاج‌ناپذیر با آن است. تمایل یک سیال به پخش شدن روی سطح یک جامد خصوصیات ترشوندگی سیال را نسبت به سطح جامد مشخص می‌کند. کمک تفجوش‌ها با ریخت کروی قابلیت جریان‌پذیری و سیالیت بهتری نسبت به شکل مکعبی و غیر کروی دارند. همچنین، توزیع غیر همگن LiF در این گونه مواد منجر به تشکیل فازهای ثانویه و افت خواص اپتیکی و مکانیکی می‌شود که این موضوع ناشی از درشت بودن اندازه ذرات افزودنی‌ها 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 شبه‌کروی از طریق بهینه‌سازی پارامترهای نسبت مولی Li/TFA و دمای کلسیناسیون در حضور حلال اتیلن‌گلیکول مونوبوتیل اتر (EGM) به‌روش سل-ژل فلئورولیتیکی است. به‌هر حال، تاکنون مطالعاتی مبنی بر اثر تغییر حلال اتانول با اتیلن‌گلیکول مونوبوتیل اتر در روش سل-ژل فلئورولیتیکی بر ریخت و فاز نانوذرات LiF گزارش نشده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

ردیف	ماده اولیه	شرکت سازنده
۱	لیتیوم استات ($C_2H_3LiO_2$)	Merck
۲	تری فلئوئور استیک اسید ($C_2HF_3O_2$)	Merck
۳	اولئیک اسید ($C_{13}H_{34}O_2$)	Merck
۴	اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر ($BuOC_2H_4OH$ (Bu = $CH_3CH_2CH_2CH_2$))	Merck

جدول ۲- نام و مشخصات نمونه‌های تهیه شده

کد نمونه	نسبت مولی Li/TFA	دمای کلسیناسیون (درجه سانتی‌گراد)
F1	۱:۱	۲۰۰
F2	۱:۱	۳۰۰
F3	۱:۱	۴۰۰
F4	۲:۱	۴۰۰

۲- مواد و روش تحقیق

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 خالص‌سازی مجددی روی مواد اولیه انجام نشد.

۲-۲- روش سنتز نانوذرات لیتیوم فلورید

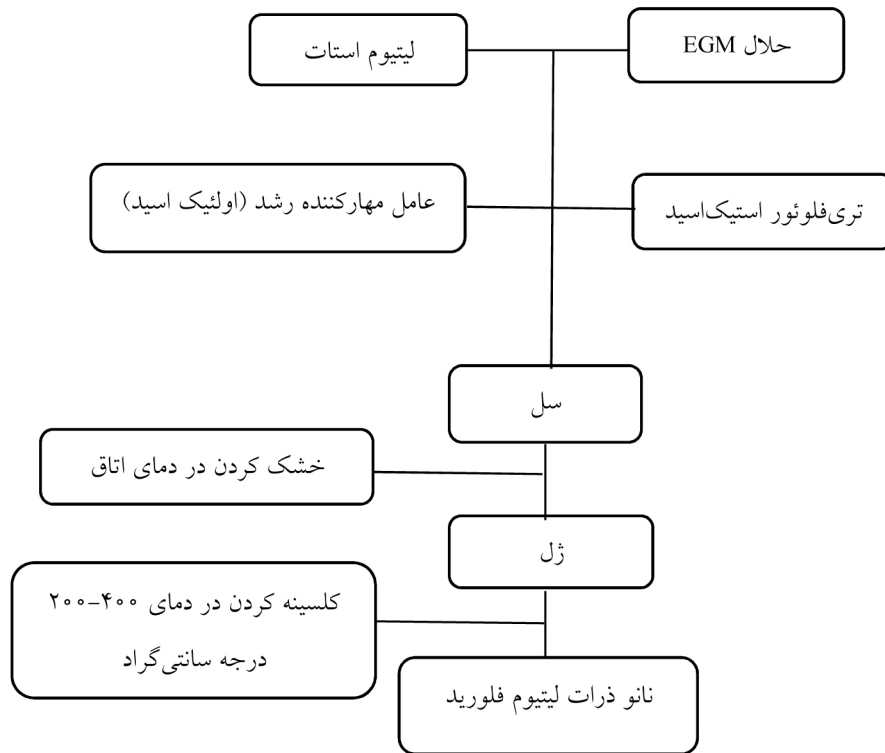
روش تولید نانوذرات لیتیوم فلورید (LiF) شامل سه مرحله تشکیل سل، ژله‌ای شدن و کلیسنه کردن است. به منظور سنتز پودر LiF، مقدار مشخصی از لیتیوم استات در ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر (EGM) حل شد، به صورتی که محلول شفاف یک مولار به دست آمد. سپس، یک برابر نسبت مولی، تری فلئوئور استیک اسید به همراه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

گرفت تا به ژل تبدیل شود؛ سپس ژل به دست آمده دو ساعت در آن با دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا به صورت کامل خشک شود. در مرحله بعد، ژل به دست آمده تحت عملیات حرارتی در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد (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 مشخصه‌یابی نمونه‌ها

به منظور بررسی رفتار حرارتی ژل تهیه شده، 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 پنچ نانومتر، بزرگنمایی تا یک میلیون برابر و فیلامان تنگستنی استفاده شد.



شکل ۱- طرح‌واره سنتز لیتیوم فلورید به‌روش سل - ژل

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.

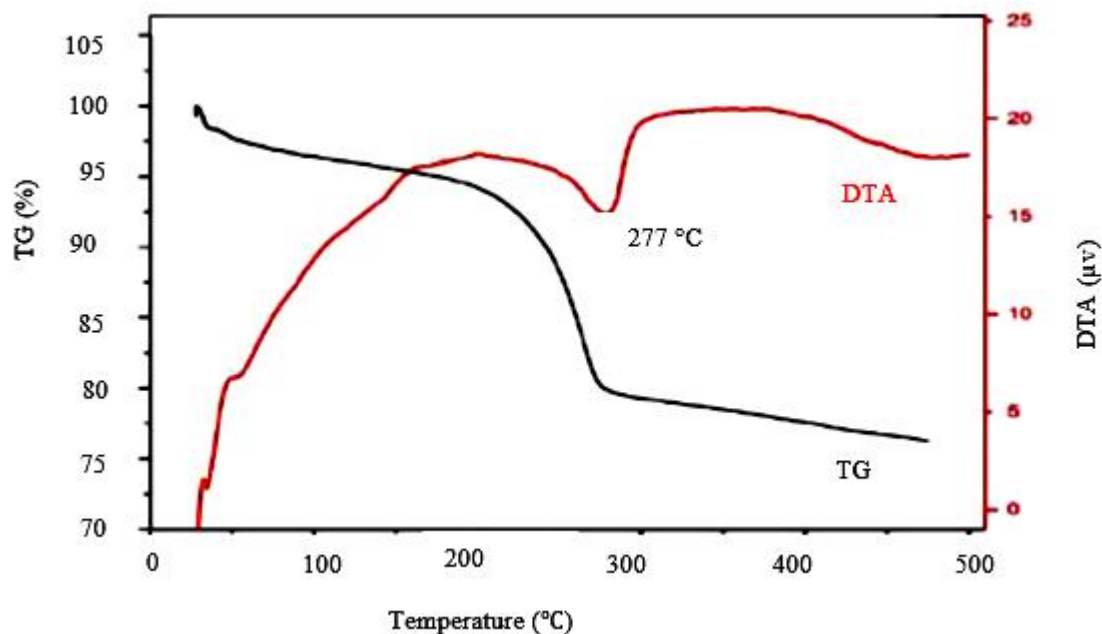
۳- نتایج و بحث

برای بررسی واکنش‌هایی که در طول سنتز نانوذرات لیتیوم فلورید اتفاق می‌افتد آزمون آنالیز حرارتی از پیش‌ماده کلسینه نشده لیتیوم فلورید انجام گرفت. شکل (۲) آنالیز توزین حرارتی/کالریمتری روبشی تفاضلی^۴ ژل لیتیوم فلورید را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲) دیده می‌شود، پیک گرم‌زای واقع در ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به سوختن مواد آلی (ژل) حاصل از واکنش تری‌فلوئور استیک‌اسید و EGM است. مطابق منحنی TGA بعد از دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد هیچ کاهش وزنی در نمونه مشاهده نشد. این موضوع می‌تواند مربوط

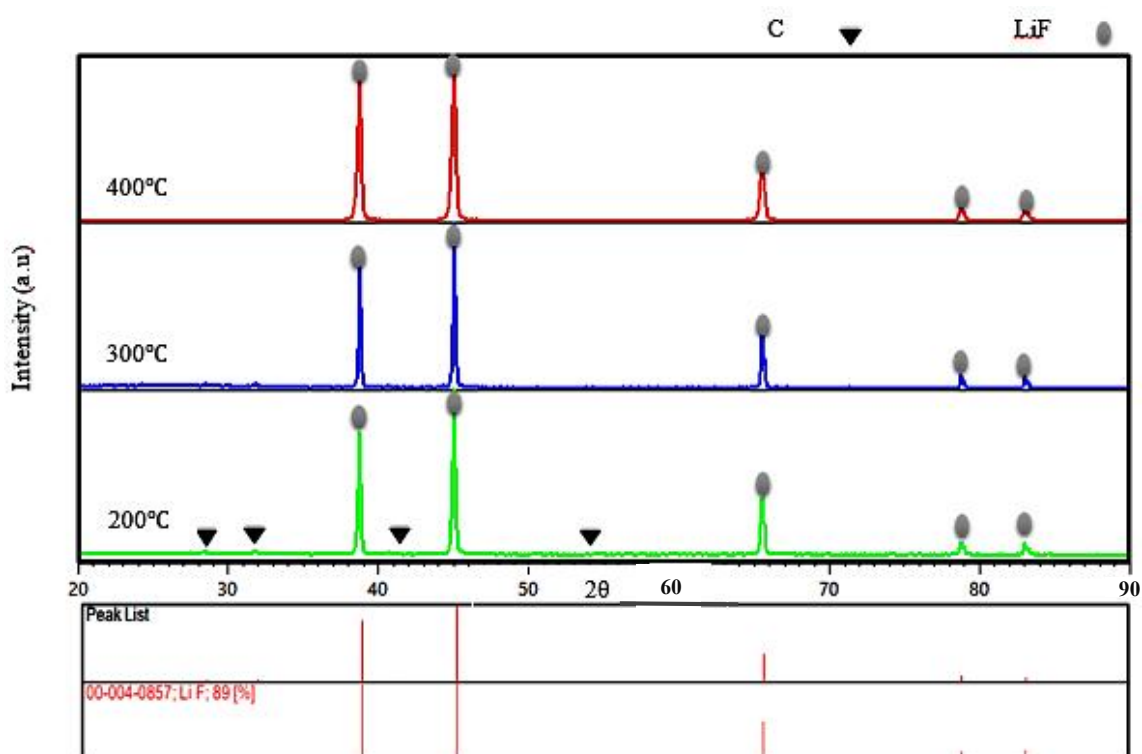
هیستوگرام نانوذرات از روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با نرم‌افزار دیجی مایزر رسم شد. برای دستیابی به نمودار با کمترین خطا، اندازه‌گیری ابعاد حداقل ۱۰۰ ذره (درصد فراوانی) اندازه‌گیری شد.

به‌منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در نانوذرات از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس^۲ (XRD) ساخت شرکت ASEWARE مدل AW-DX300 و دارای آند مسی با طول موج (Cu K α) ۱/۵۴۱۸۴ آنگستروم در شرکت نقش‌پراش صنعتی اصفهان در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد. آزمون با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر، اندازه گام ۰/۰۵ درجه، زمان هرگام یک ثانیه و در محدوده ۲θ از ۱۰ تا ۹۰ درجه انجام شد. تعیین فازهای الگوی پراش پرتو ایکس توسط نرم‌افزار X Pert high Score 2.03 انجام شد.

به‌منظور تعیین نوع گروه عاملی در نانوذرات از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۳ (FTIR) استفاده شد. این آزمون در دستگاه



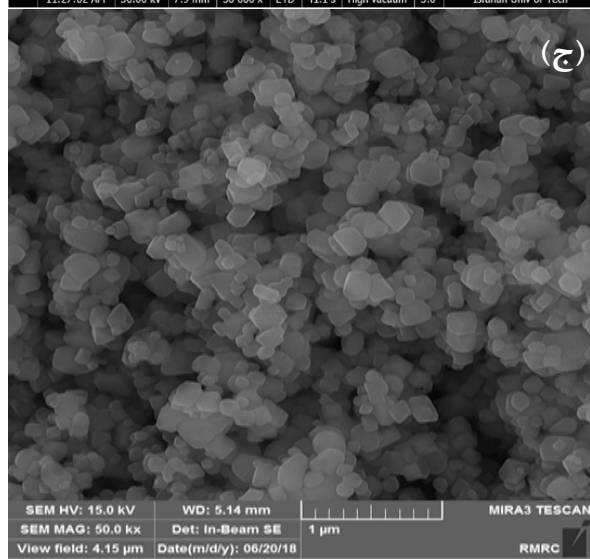
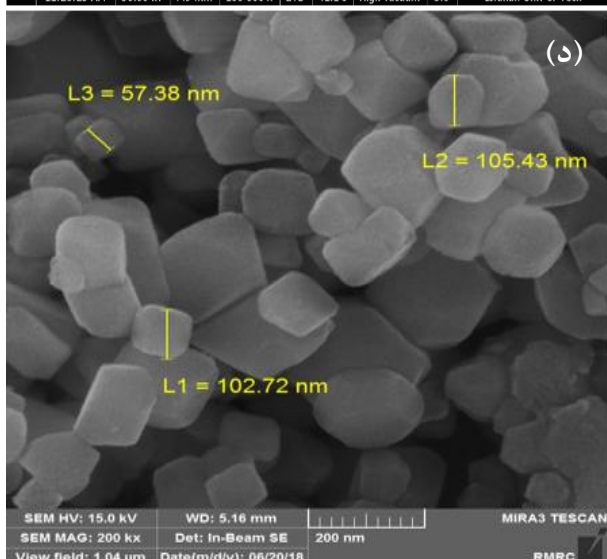
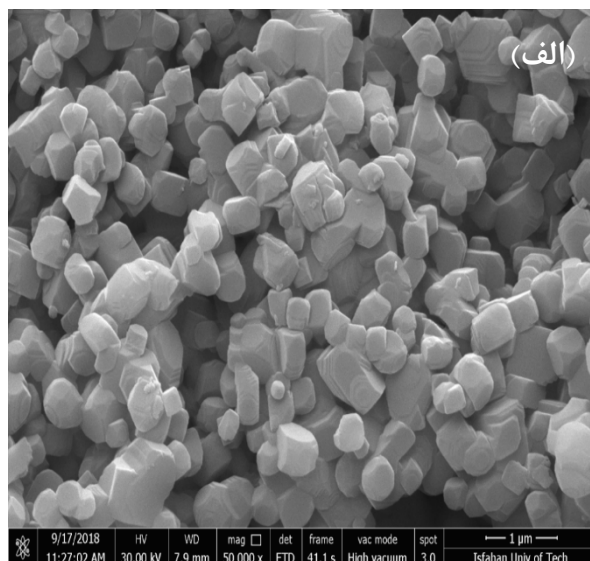
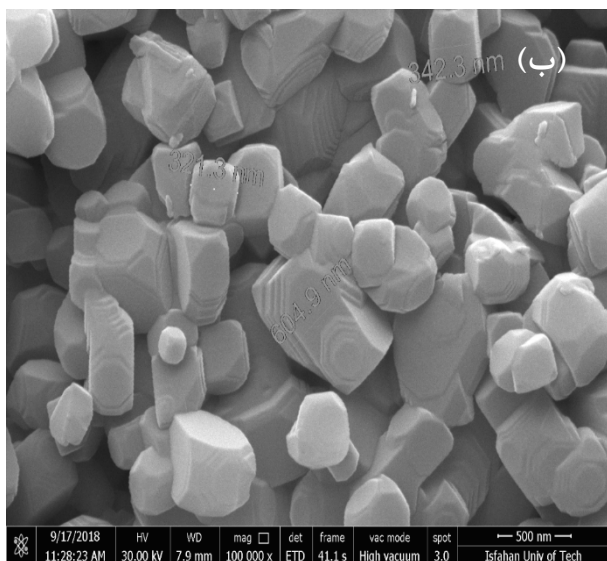
شکل ۲- آنالیز توزین حرارتی/کالریمتری روبشی تفاضلی ژل خشک شده لیتیوم فلورید



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

شده از محلول با نسبت مولی یک به یک Li/TFA در سه دمای 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 نمونه های تهیه



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 سانتی‌گراد، 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 سانتی‌گراد 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 سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل (۴-الف) و (۴-ب)

با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه دارای پیک ناخالصی کربن است که نشان‌دهنده کامل نبودن تجزیه ژل تری‌فلوئور استات لیتیوم در این دما است. مطابق شکل (۳)، با افزایش دما تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، ژل کاملاً تجزیه شد و تنها فاز لیتیوم فلورید تشکیل می‌شود. این فاز دارای صفحات کریستالوگرافی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، به ترتیب در زوایای ۳۸/۶۹، ۴۴/۹۸، ۶۵/۵۰، ۷۸/۷۵ درجه است. این فاز منطبق بر کارت استاندارد پرتو ایکس ۰۸۵۷-۴ و پارامتر شبکه ۴/۰۲۷۰ آنگستروم است.

مشاهده می‌شود، در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ریخت ذرات مکعبی شکل و اندازه ذرات لیتیوم فلورید ۴۰۰ نانومتر است. با افزایش دمای کلسینه به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد 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 می‌شوند. همچنین در مورد تأثیر دما بر جوانه‌زنی همگن می‌توان به رابطه زیر اشاره کرد:

$$\Omega_{\text{hom}} \exp(-\Delta G^*_{\text{hom}}/KT) = J_{\text{hom}} \quad (1)$$

در این رابطه: J آهنگ جوانه‌زنی، ΔG تغییرات انرژی آزاد سیستم، $K=1/38 \times 10^{23} \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$ و T ، دما و $\Omega = 2D/d^2$ است که در آن D ضریب نفوذ و d 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 حل‌شونده تعداد زیاد هسته‌ها به‌معنای هسته با اندازه کوچک‌تر است [۱۰].

برای بررسی توزیع اندازه ذرات لیتیوم فلورید، نمودار توزیع اندازه ذرات با استفاده از 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. همان‌گونه که در شکل (۵-الف) مشخص است بیشترین فراوانی اندازه ذرات لیتیوم فلورید در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بین ۳۰۰-۵۰۰ نانومتر است. مطابق شکل (۵-ب) متوسط اندازه ذرات لیتیوم فلورید در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۰۰ نانومتر است.

برای نشان دادن اثر غلظت یک‌به‌یک Li^+/TFA و دو به یک Li^+/TFA ، آزمایش‌های تولید نانوذرات لیتیوم فلورید با محلول یک‌به‌یک Li^+/TFA و دو به یک Li^+/TFA انجام گرفت. مطابق شکل (۶) با افزایش نسبت مولی Li/F از یک‌به‌یک به دو به یک ریخت ذرات از مکعبی و چندوجهی (شکل ۵) به سمت کروی شکل تغییر کرده است. میانگین اندازه ذرات در این حالت ۱۰۰-

۷۰ نانومتر است. به دلیل افزایش غلظت لیتیوم و وجود جایگاه‌های فراوان‌تر هنگام انجام فرایند سل - ژل باعث می‌شود که سازوکار جوانه‌زنی بر رشد غلبه کند و تعداد جوانه‌ها بسیار بیشتری ایجاد شود و لذا اندازه نانوذرات تولیدی ریزتر شود [۹]. در روش‌های تولید نانوذرات مبتنی بر فرایند جوانه‌زنی و رشد هسته‌ها، سرعت هسته‌زایی بر واحد حجم بر واحد زمان، R_N ، متناسب است با [۹]:

الف- P (احتمال نوسان ترمودینامیکی انرژی آزاد بحرانی ΔG^*) که به صورت رابطه (۲) بیان می‌شود:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2)$$

ب- تعداد گونه‌های رشد به‌ازای واحد حجمی n که می‌تواند به‌عنوان مراکز رشد به‌کار رود. در هسته‌زایی همگن این مورد برابر غلظت اولیه C_0 است.

ج- فرکانس پرش^۵ موفقیت‌آمیز گونه‌های رشد (Γ) از یک مکان به مکان دیگر که به صورت رابطه (۳) بیان می‌شود:

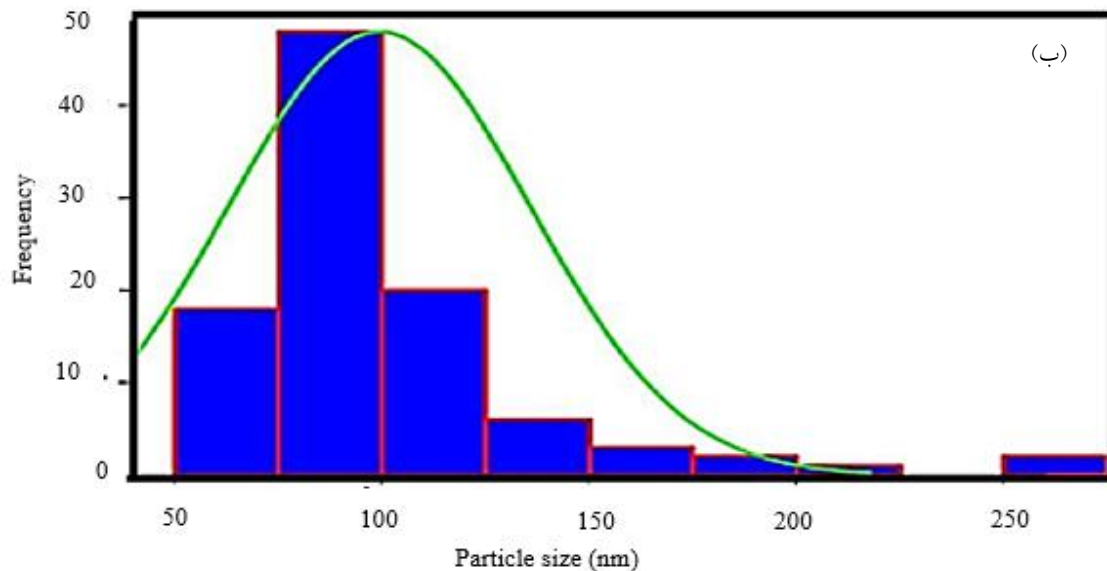
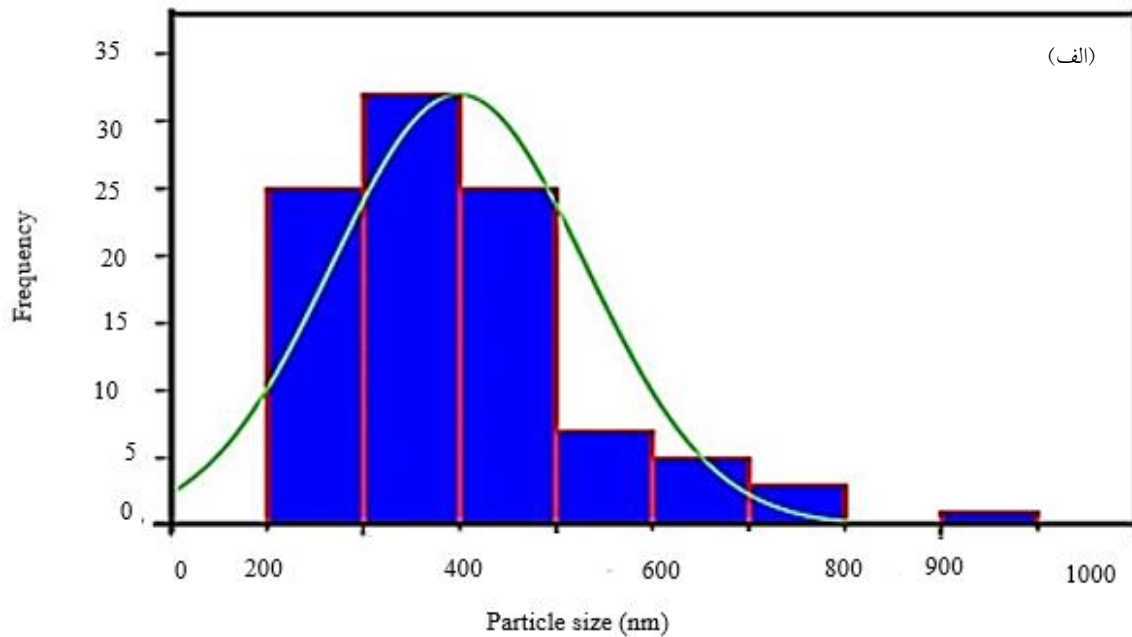
$$\Gamma = \frac{kT}{3\pi^3\eta} \quad (3)$$

که λ قطر گونه‌های رشد و η ویسکوزیته محلول است. بنابراین سرعت هسته‌زایی R_N می‌تواند به صورت رابطه (۴) بیان شود:

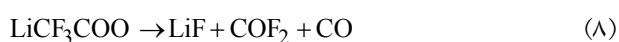
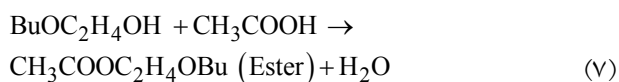
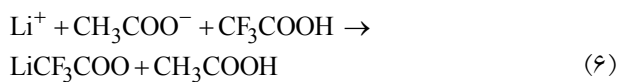
$$R_N = nP\Gamma = \left\{ \frac{C_0 kT}{3\pi^3\eta} \right\} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (4)$$

این معادله نشان می‌دهد که غلظت اولیه بالاتر (در اینجا نسبت مولی دو به یک $\text{Li}:\text{TFA}$) موجب مکان‌های هسته‌زایی زیاد و سد انرژی بحرانی کم باعث تشکیل تعداد زیاد هسته می‌شود. افزایش نرخ هسته‌زایی در نسبت مولی دو به یک $\text{Li}:\text{TFA}$ منجر به تشکیل نانوذرات لیتیوم فلورید کوچک‌تر نسبت به حالت یک به یک $\text{Li}:\text{TFA}$ می‌شود.

همچنین، مکانیسم تشکیل نانوذرات لیتیوم فلورید به روش سل-ژل فلئورولیتیکی به صورت واکنش‌های (۵) تا (۸) است. مطابق واکنش (۵)، استات‌های فلزات قلیایی (LiCH_3COO) در حلال $\text{BuOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ حل می‌شوند. سپس، تری‌فلئور استات لیتیوم از واکنش CF_3COOH (تری‌فلئور استیک اسید) و Li^+ ایجاد

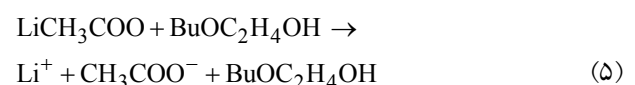


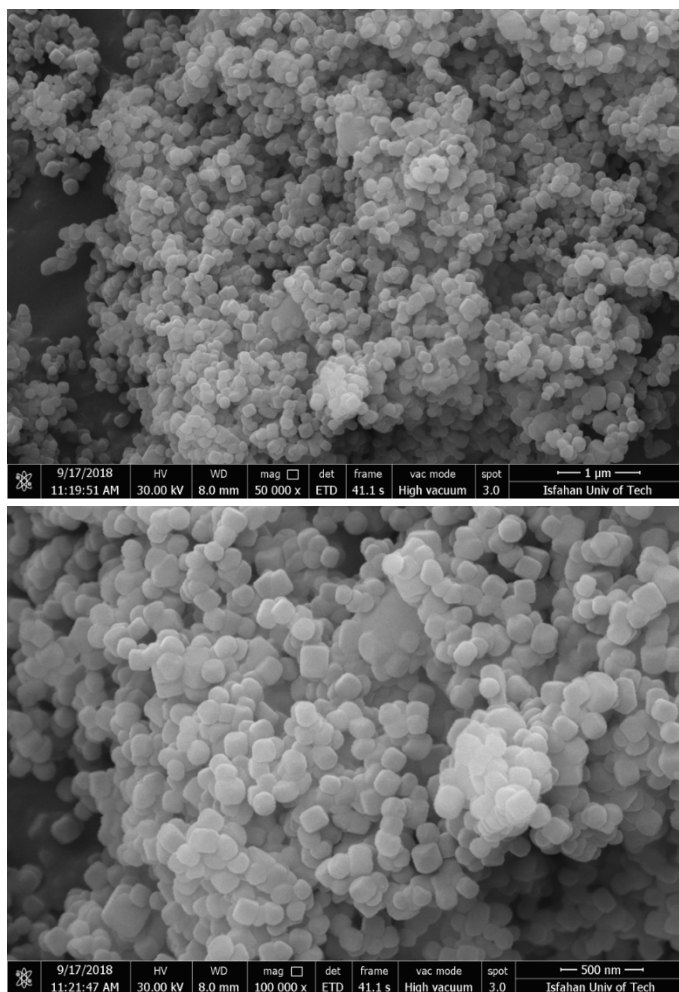
شکل ۵- نمودار توزیع اندازه ذرات لیتیوم فلورید: الف) در دمای ۳۰۰ و ب) در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد



دلیل بزرگ‌تر بودن نانوذرات لیتیوم فلورید این تحقیق نسبت به تحقیق گروه نیکانجام و همکاران [۸] این است که در کار آنها از حلال اتانول که گرانشی کمتری نسبت به حلال

می‌شود (واکنش ۶). سپس، محصول جانبی استر $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OBu}$ طبق واکنش ۷ از واکنش الکلی $\text{BuOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ و استیک اسید (CH_3COOH) ایجاد می‌شود. از حرارت‌دهی این استر، شبکه پلی‌استر (ژل) ایجاد می‌شود. در انتها، از حرارت‌دهی ژل حاوی لیتیوم و منبع فلورین نانوذرات لیتیوم فلورید ایجاد می‌شود [۸]:





شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از پودرهای سنتز شده با نسبت دو به یک Li^+/TFA کلسینه شده در دمای 400°C در بزرگنمایی‌های مختلف

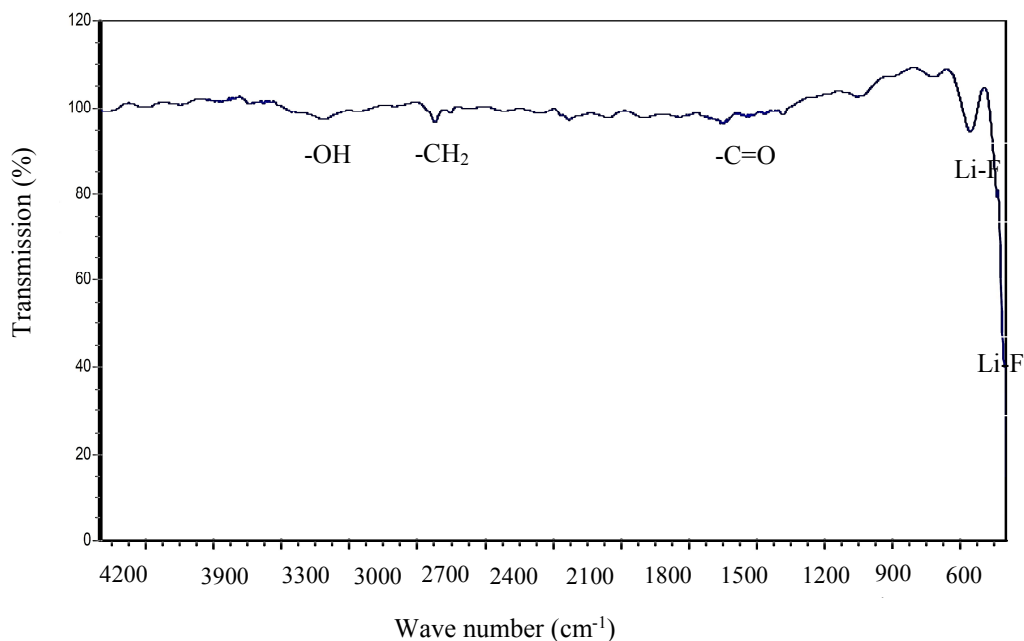
ژل) و OH - (ناشی از جذب آب سطحی) است [۱۱]. نوار جذبی واقع در ناحیه 1600 سانتی‌متر مربوط به گروه کربونیل موجود در $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OBu}$ است. مطابق این آنالیز نوارهای جذبی در عدد موجی 430 و 500 بر سانتی‌متر مربوط به پیوند Li-F است. تشکیل این نوارهای جذبی، با کار بقیه پژوهشگران همخوانی دارد [۱۰].

۴- نتیجه‌گیری

۱- مطابق آنالیز توزین حرارتی/کالریمتری روبشی تفاضلی ژل حاصل از واکنش تری‌فلوئوروآستیک‌اسید و لیتیوم استات در

$\text{BuOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ دارد استفاده شد. مطابق رابطه (۴)، هرچه ویسکوزیته محلول کمتر باشد، فرکانس پرش موفقیت‌آمیزتر و سرعت هسته‌زایی (R_N) نیز بیشتر و اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شود.

برای مطالعه و تعیین گروه‌های عاملی نانوپودر لیتیوم فلورید از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در محدوده 400 - 4200 بر سانتی‌متر استفاده شد. شکل (۷) طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات لیتیوم فلورید سنتز شده در دمای 400°C درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. نوار جذبی در ناحیه 2950 و 3400 بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به گروه عاملی CH_2 - (باقی‌مانده کربن ترکیبات



شکل ۷- آزمون طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه از نانوپودر لیتیوم فلورید سنتز شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد

۳- نسبت مولی لیتیوم استات به تری فلوئور استیک اسید نقش مهمی در فرایند داشت و ثابت شد که افزایش این پارامتر از نسبت یک به یک به یک به دو، سبب می شود که ذرات ریزتر و شکل آنها همگن تر و کروی تر با میانگین اندازه ذرات ۷۰ تا ۱۰۰ نانومتر شود.

دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتی گراد به فاز لیتیوم فلورید و گازهای فرار دی اکسید 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 به دلیل افزایش نرخ هسته زایی کوچک تر می شود.

واژه نامه

1. field emission scanning electron microscopy
2. X-ray diffraction
3. Fourier transform infrared

4. thermogravimetric/differential scanning calorimetry
5. Jump frequency

مراجع

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.
2. 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.
3. Chunyan, Z., Feng, S., Chao, Z., Shi, C., Xu, R., and Ni, J., "Hydrothermal Synthesis of the Complex Fluorides LiBaF₃ and KMgF₃ with Perovskite

- Structures under Mild Conditions", *Chemical Communications*, Vol. 14, pp. 1641-1642, 1996.
4. Roth, M., and Hempelmann, R., "Nanocrystalline LiF via Microemulsion Systems", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 9, pp. 493-497, 1999.
5. 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

- Related Nanocomposites”, *Russian Chemical Reviews*, Vol. 75, No. 12, pp. 1065-1082, 2006.
7. 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.
 8. 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.
 10. Linevsky, M. J., “Infrared Spectrum of Lithium Fluoride Monomer by Matrix Isolation”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 34, pp. 587-590, 1961.
 11. 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.