

# سنتز شیمیایی نانو اسپینل آلومینات منیزیم با سفیده تخم مرغ

بابک علی نژاد<sup>i</sup>، حسین سرپولکی<sup>ii</sup>، علی بیت الهی<sup>iii</sup>

## چکیده

اسپینل آلومینات منیزیم اکسیدی دیرگداز با نقطه ذوب  $2135^{\circ}\text{C}$  است. مقاومت شیمیایی و مکانیکی، رفتار سوپرپلاستیک در دمای بالا، ثابت دی الکتریک پایین و رفتار اپتیکی منحصر به فرد، از خواص مهم این ماده به شمار می‌رود. وجود خواص یاد شده و رشد روز افزون فناوری نانو و کاربردهایی که اسپینل نانو سائز در ساخت ابزارهای گوناگون همچون حسگرها، کاتالیست هاو پایه کاتالیست ها پیدا کرده است باعث توجه بیشتر به تهیه این اکسید شده است. در تحقیق حاضر نیترات های آلومینیوم و منیزیم و سفیده تخم مرغ برای سنتز نانو اسپینل بکار گرفته شدند. پیش ماده حاصل از سنتز شیمیایی در دماهای مختلف کلسینه شده و نانو پودر  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  به دست آمد. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که دمای تشکیل اسپینل تک فاز در این روش در حدود  $900^{\circ}\text{C}$  است. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص کرد که ذرات حاصل نسبتاً کروی بوده و اندازه آنها در حدود 60 نانومتر است.

## کلمات کلیدی

اسپینل آلومینات منیزیم، نانو مواد، سنتز شیمیایی، ساکاروز

## *Chemical Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Aluminate Spinel Using Egg White*

Babak Alinejad, Hosein Sarpoolaky, Ali Beitollahi

### ABSTRACT

Magnesium aluminate spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) is a well-known mineral usually used as a refractory material. Indeed, its high melting temperature ( $2135^{\circ}\text{C}$ ), good chemical inertness, high mechanical strengths both at room temperature and at elevated temperatures, as well as its high resistance to radiation give this material very attractive properties and applications. Nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel powder synthesized using metal nitrates and a polymer matrix precursor composed of egg white. The precursor and the calcined powders were characterized by simultaneous thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy. According to X-ray results, the inception formation temperature of spinel via this technique was between  $800^{\circ}\text{C}$  and  $900^{\circ}\text{C}$ . The calcined powder at  $900^{\circ}\text{C}$  for 2h has spherical morphology with particle sizes about 60nm.

### KEYWORDS

Spinel, Chemical Synthesis, Sucrose, Nanomaterials

<sup>i</sup> کارشناس ارشد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران: Email: babakvar@yahoo.com

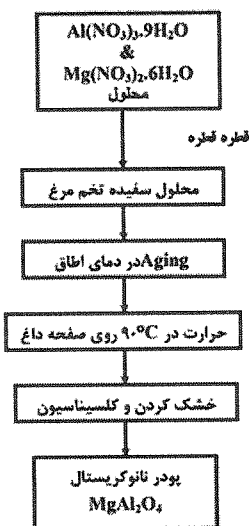
<sup>ii</sup> دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران: Email: hsarpoolaky@iust.ac.ir

<sup>iii</sup> استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران: Email: beitolla@iust.ac.ir

پیشنهاد شده است [۹]. در پژوهش حاضر برای اولین بار اسپینل آلومینات منیزیم به این روش به دست آمده است.

## ۲- روش انجام آزمایش

برای سنتز اسپینل نانو ساختار از مواد اولیه نیترات های منیزیم و آلومینیم آبدار محصول شرکت مرک آلمان و نیز سفیده تخم مرغ برای ایجاد زمینه پلیمری استفاده شده است. ابتدا محلول نیترات های فلزی به نسبت استوکیومتری با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شد و همچنین سفیده تخم مرغ به نسبت ۳ به ۲ با آب مقطر مخلوط و به مدت یک ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی به هم زده شد. pH این مخلوط در حدود ۹/۵ بود. با استفاده از بورت، محلول نیترات های فلزی قطره قطره به محلول سفیده تخم مرغ اضافه و به هم زده شد.



شکل (۱): مراحل فرایند سنتز نانو اسپینل با استفاده از

### سفیده تخم مرغ

pH محلول غلیظ نهایی نزدیک ۲/۵ اندازه گیری شد. این محلول در یک بشر در بسته به مدت ۵ ساعت نگهداری شده و سپس در خشک کن در ۹۰°C خشک شد. توده زرد رنگ اسفنجی به دست آمده از خشک کن، در هاون ساییده شد و محصول پودری در دماهای مختلف با استفاده از کوره الکتریکی به مدت دو ساعت کلسینه گشت. پیش ماده حاصل از سنتز و پودر های به دست آمده از کلسیناسیون مورد مطالعات فازی و ساختاری قرار گرفتند. مراحل فرایند سنتز نانو اسپینل در شکل (۱) نشان داده شده است.

برای بررسی تغییرات حرارتی و وزنی انجام شده در طی فرایند تبدیل پیش ماده پلیمری به اسپینل، دمای شروع و پایان تحولات شیمیایی و همچنین دمای تشکیل فاز کریستالی، از روش آنالیز حرارتی همزمان (DTA/TG) با استفاده از دستگاه

اسپینل آلومینات منیزیم دارای ساختار کریستالی مکعبی متراکم است. در این ساختار آنیون اکسیژن در مکان های FCC ، کاتیون های Mg و Al به ترتیب در مواضع بین نشین از نوع چهار وجهی و هشت وجهی قرار دارند. به منظور درک بیشتر ساختمان اسپینل، آن را ب صورت مکعبی در نظر می گیرند که هشت فرمول مولکولی برای هر سلول واحد دارد. با توجه به اینکه هر مکعب FCC حاوی چهار حفره هشت وجهی و هشت حفره چهار وجهی است برای هشت مکعب، بیشترین تعداد موقعیت های ممکن، ۶۴ چهاروجهی و ۳۲ هشت وجهی است. در هر مکعب اولیه دو حفره هشت وجهی و یک حفره چهار وجهی توسط کاتیون ها پر می شوند، بنابراین در هر سلول واحد اسپینل شامل ۲۲ آنیون اکسیژن، ۸ کاتیون Mg و ۱۶ کاتیون Al است [۱].

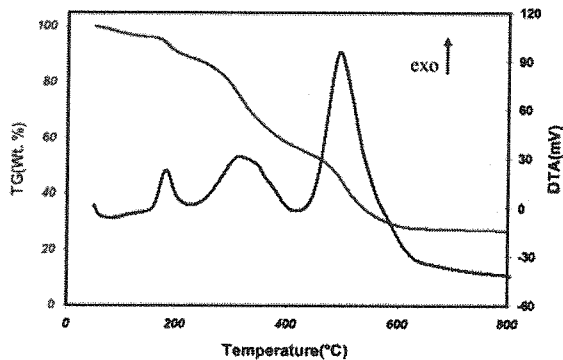
اسپینل بیشتر به عنوان دیرگداز مورد استفاده قرار می گیرد. دمای ذوب بالا (۲۱۳۵°C)، مقاومت مناسب در محیط های شیمیایی و خواص مکانیکی مطلوب این اکسید، از ویژگی های کاربردی این ماده است. به عنوان نمونه اسپینل به دلیل خواص مکانیکی مناسب و شفافیت موثر در نور مرئی و مادون قرمز در محدوده طول موج ۵/۵-۰/۳ میکرومتر در دمای اتاق برای پنجره های مادون قرمز گزینه مناسبی است [۲]، [۳].

از سوی دیگر اسپینل یک پایه کاتالیست مهم است که به طور موثری واکنش های کوپل الکل ها با زنجیره کوتاه را کاتالیزه می کند. در واحدهای کراکینگ کاتالیتیک سیال،  $MgAl_2O_4$  به دلیل پایداری بالا و ظرفیت بالای جذب  $SO_2$  به صورت کوپل با کاتالیست های با ساختار FCC برای کنترل نشر  $SO_x$  به کار گرفته می شود. همچنین به عنوان پایه کاتالیست فلزات Pt-Sn در دهیدروژنیزاسیون پروپان به کار می رود [۴].

حضور ناخالصی ها می تواند گستره کاربردهای این ماده را محدود کند. برای حل این مشکل، روش های سنتز متفاوتی توسعه پیدا کرده است. سنتز اسپینل با واکنش حالت جامد در مقایسه با سایر روش های توسعه یافته نیازمند دمای بالا و زمان زیادی است که موجب آلودگی نرات پودر حاصل و رشد آنها می شود؛ بنابراین استفاده از روش های سل ژل، هم رسوبی، خشک کردن پاششی و روش های امولسیون، بخصوص در سنتز مواد نانو ساختار گسترش پیدا کرده است [۵]، [۶]، [۷]، [۸].

روش سنتز با ایجاد زمینه پلیمری، یکی از روش های پیشنهادی ساده و اقتصادی برای تهیه پودر های نانو سایز سرامیکی است. استفاده از سفیده تخم مرغ نیز برای این روش

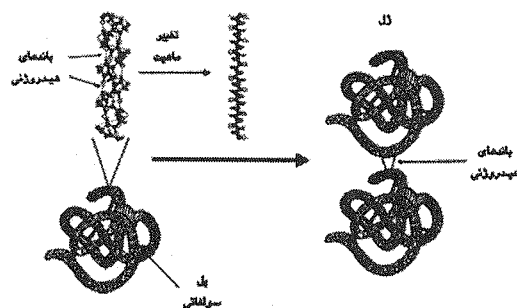
تجزیه زمینه پلیمری ایجاد شده است. این امر شروع دمای کریستالیزاسیون پیش ماده و اندازه و مورفولوژی پودر های حاصل را تحت تاثیر قرار می دهند.



شکل (۲): منحنی های آنالیز حرارتی همزمان پیش ماده.

قله گرما زای ایجاد شده قبل از  $200^{\circ}\text{C}$ ، به تغییر ساختار و شکستن پیوند های هیدروژنی ربط داده می شود [۹]. قله گرما زای دوم بین  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $400^{\circ}\text{C}$  علاوه بر اینکه به دلیل تجزیه ترکیبات اولبومین است، از شروع کریستالیزاسیون پیش ماده نیز ناشی می شود. پیک گرما زای سوم در حدود  $500^{\circ}\text{C}$  به سبب سوختن زمینه پلیمری باقی از تجزیه قبلی و نیز به دلیل ادامه کریستالیزاسیون توده آمورف است.

همان طور که در شکل (۳) مشخص شده است، پروتئین سفیده تخم مرغ از زنجیره های اسید آمینه تشکیل شده است که به صورت تصادفی به شکل حلقه در آمده اند. در ابتدا مولکول های پروتئین یکپارچه گردیده و کراهی در اندازه چند نانومتر که سطح ویژه بالایی دارند ایجاد می کنند. افزایش دما سبب یک تغییر ماهیت اولیه در ساختار مولکول های پروتئین می شود و ساختار سه بعدی ابتدایی که کاتیون ها نیز در این ساختار قرار گرفته اند، خواص بیولوژیکی خود را از دست می دهند. باند های غیر کووالانت نیز مانند باند های هیدروژنی می شکنند و ساختار شکل خطی به خود می گیرد. شایان ذکر است که این فرایند برگشت پذیر است.



شکل (۳): فرایند تشکیل ژل از سفیده تخم مرغ و در دام افتادن کاتیون ها در شبکه آن [۱۱].

Netzch مدل 409-PC/PG بهره برده شد. گفتنی است که آنالیز حرارتی با سرعت گرمایش ثابت و برابر  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و در اتمسفر هوا انجام شد.

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) بر روی پیش ماده و نمونه های پودری کلسینه شده در دماهای متفاوت برای بررسی فازهای تشکیل شده و اندازه گیری کریستال آنها توسط دستگاه Jeol 8030 XRD در بازه  $2\theta = 5-80^{\circ}$  انجام شد. اشعه ایکس تولید شده توسط دستگاه Cu- $\alpha$  با طول موج  $1.54056$  انگستروم و با صافی نیکلی بود.

برای محاسبه اندازه کریستالیت های پودر های حاصل در دماهای کلسیناسیون متفاوت از رابطه شرر (رابطه ۱) استفاده شد:

$$\beta(2\theta) = k\lambda [L \cdot \cos \theta_0] \quad (1)$$

در رابطه ۱،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس برابر  $1.54056$  انگستروم،  $\theta_0$  زاویه براگ،  $k$  ثابتی که برای ساختارهای مکعبی برابر  $0.9$  در نظر گرفته می شود،  $L$  اندازه کریستال در جهت مشخص کریستالی و  $\beta$  (بر حسب رادیان) پهنای پیک در نیمه شدت بیشینه هر قله است که توسط نرم افزار نصب بر روی سیستم محاسبه شد [۱۰]. شایان گفتن است که مقادیری که به این روش به دست می آیند تقریبی اند و روش هایی برای تصحیح مقادیر وجود دارد.

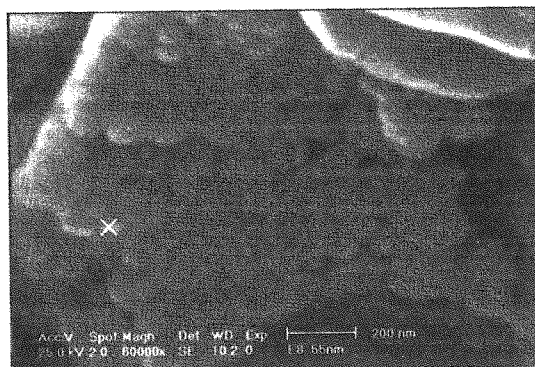
تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی، برای بررسی ریز ساختار، مورفولوژی و اندازه ذرات با کمک دستگاه SEM مدل LEO 440 انجام شد. در روش آماده سازی نمونه در این آزمایش ابتدا سوسپانسیونی از پودرها و الکل اتیلیک تهیه شده، پس از پراکنده سازی توسط دستگاه اولتراسونیک، قطراتی از این محلول بر روی پایه شیشه ای ریخته شد و پس از تبخیر اتانول پوشش نازکی از طلا روی آنها قرار گرفت و سپس بررسی ریز ساختاری و مورفولوژیکی انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل (۲) منحنی های آنالیز حرارتی همزمان را نشان می دهد که مربوط به تغییرات وزنی و تحولات گرمایی ایجاد شده در پیش ماده با افزایش دما با سرعت  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر هوا است. در منحنی افت وزن حرارتی کاهش اولیه وزن مربوط به خروج آب آزاد از ساختار می باشد. سه قله گرمازا در منحنی آنالیز حرارتی به همراه کاهش وزنی در منحنی TG سفیده تخم مرغ نشان می دهد که در زمان کلسیناسیون افزایش موضعی دما در سیستم همراه با خروج گازهای حاصل از سوختن و

می‌شود، هر چند در این دما قله های مربوط به فاز اسپینل نیز ظاهر شده اند (شکل (۴)، منحنی s). در نهایت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  پودر اسپینل  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  کریستالین حاصل می‌شود (شکل (۴)، منحنی t) که صفحات بلوری ویژه اسپینل نیز در شکل نشان داده شده است.

تصاویر پودرهای حاصل با میکروسکوپ الکترونی روبشی، امکان بررسی مورفولوژی، میزان آگلومراسیون و مقایسه پودرهای کلسینه شده در دماهای متفاوت را فراهم می‌آورد. نتایج به دست آمده از پراش اشعه ایکس پودرها در رابطه با اندازه کریستال ها و رشد آنها با افزایش دما، انتظار پدیده مشابهی را در رابطه با ذرات پودر نیز ایجاد می‌کند.



شکل (۵): تصاویر SEM پودر کلسینه شده در  $900^{\circ}\text{C}$ . (t)

شکل (۵) تصویر SEM پودر کلسینه شده در  $900^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. ذرات حاصل نسبتاً کروی و میانگین اندازه آنها در محدوده دقت تفکیک میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده در حدود ۶۰ نانومتر است؛ هر چند زبری سطوح ذرات نشان می‌دهد که هرکدام از ذرات خود آگلومره ای از ذرات بسیار ریزند.

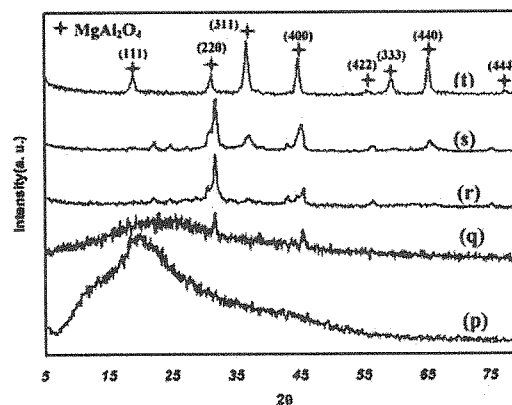
#### ۴- نتیجه گیری

اسپینل آلومینات منیزیم تک فاز نانو سایز با استفاده از سفیده تخم مرغ در دمای پایین حدود  $900^{\circ}\text{C}$  تشکیل می‌شود. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه ذرات حاصل از کلسیناسیون پیش ماده حاصل از فرایند شیمیایی در  $900^{\circ}\text{C}$  در حدود ۶۰ nm است، گرچه هر کدام از این ذرات خود آگلومره هایی از ذرات کوچکترند. روش های بسیاری برای سنتز نانو پودر اسپینل به کار گرفته شده و مواد اولیه متفاوتی پیشنهاد شده است این روش استفاده از نیترات های فلزی آلومینیم و منیزیم با کمک زمینه پلیمری، ساده و اقتصادی است و امکان صنعتی شدن آن نیز وجود دارد.

ادامه حرارت دهی، سبب میان کنش بین زنجیره ها می‌شود و پیوندهایی مانند باند هیدروژنی بین آنها ایجاد می‌گردد. این فرایند غیر برگشت پذیر است و در سه بعد، ساختار ژل را تثبیت می‌کند [۱۱].

خشک شدن این ژل به دلیل وجود پیوند های هیدروژنی قوی در ساختار طولانی است. پیش ماده حاصل از خشک شدن این ژل سفید رنگ، ساختار متخلخل و اسفنجی شکل دارد و زرد رنگ است.

برای تعیین دمای کلسیناسیون مناسب پیش ماده حاصل از فرایند شیمیایی برای رسیدن به پودر نانو سایز اسپینل، پیش ماده در دماهای متفاوت با شرایط یکسان کلسینه شده، توسط اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل (۴): پراش اشعه ایکس پیش ماده (p) و پودر های کلسینه شده به مدت ۲ ساعت

در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  (t)،  $700^{\circ}\text{C}$  (s)،  $500^{\circ}\text{C}$  (r)،  $300^{\circ}\text{C}$  (q)

هدف اصلی، رسیدن به پودری با بلورینگی بالا و در عین حال جلوگیری از رشد افراطی کریستال ها و ایجاد آگلومره های بزرگ و سخت است که تاثیر زیادی در کاهش سطح ویژه پودر حاصل و پیرو آن، کاهش خواص زینتر پذیری دارد. در شکل (۴) الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پیش ماده و هر کدام از پودر های حاصل از کلسیناسیون به صورت مقایسه ای در یک نمودار نشان داده شده است.

پیش ماده حاصل از فرایند شیمیایی آمورف است (شکل (۴)، منحنی p). با افزایش دما شروع کریستالیزاسیون پیش ماده حدود  $300^{\circ}\text{C}$  بوده (شکل (۴)، منحنی q) اما فاز تشکیل شده اسپینل نیست بلکه ترکیب گاما آلومینا ست. از این رو ناگزیر برای رسیدن به فاز اسپینل، باید دمای کلسیناسیون را افزایش داد. همان طور که در الگوهای پراش نیز دیده می‌شود، با افزایش دما تا  $700^{\circ}\text{C}$  همچنان فاز گاما آلومینا در ترکیب دیده

- N. Thanabodeekij, M. Sathupuya, A. M. Tamieson, S. Wongkasemjit, "Correlation of sol-gel processing parameters with microstructure and properties of a ceramic product", *Materials characterization*, Vol. 50, pp. 325-337, 2003.
- E. H. walker Jr, J. W. Owens, M. Etienne, D. Walker, "The novel low temperature synthesis of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel", *Materials Res. Bull.*, Vol. 37, pp. 1041-1050, 2002.
- C. R. Vestal, Z. J. Zhang, "Normal micelle synthesis and characterization of  $MgAl_2O_4$  spinel nanoparticles", *J. solid state chemistry*, Vol. 175, pp. 59-62, 2003.
- S. Dhara, "Synthesis of Nanocrystalline Alumina Using Egg White", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, No.7, pp. 2003-2004, 2005.
- P. Klug, L.E. Alexander; *X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, pp. 634, 1974.
- O. Lyckfeldt, J. Brandt, S. Lesca, "Protein forming- a novel shaping technique for ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 2551-2559, 2000.
- [۶] W.D. Kingery; D.R. Uhlmann; *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 1976.
- [۷] J. Parmentier; M. Plouet, and S. Vilminot, "Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel  $MgAl_2O_4$ ", *Materials Research Bulletin*, Vol. 33, No. 11, pp. 1717-1724, 1998.
- [۸] J. A. Savage; *Infrared Optical Materials and their Antireflection Coatings*, Adam Hilger, New York, 1985.
- [۹] J. Salmones, J. A. Galicia, J.A. Wang, M. A. Valenzuela, G.Aguilar-Rios, "Synthesis and characterization of nanocrystallite  $MgAl_2O_4$  spinel as catalysts support", *Journal Of Materials Science Letters*, Vol. 19, pp. 1033-1037, 2000.
- [۱۰] H. Zhang, X. Jia, Z. Liu, Z. Li, "The low temperature preparation of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel by citrate sol-gel process", *Materials Letters*, Vol.58, pp.1625- 1628, 2003.
- [۱۱]