نانوذرات منیزیم آلومینات فرآوری شده از طریق سنتز احتراقی با استفاده از سوخت‌های کلادوفورا و اوره

مرضیه کاظمی، سید مهدی رفیعائی*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان، کد پستی ۸۷۷۱۷-۶۷۴۹۸

چکیده

در این تحقیق، نانوپودرهای $MgAl_2O_4$ به روش سنتز احتراقی محلول (SCS) با استفاده از سوخت‌های کلادوفورا (Cladophoraو اوره سنتز شدند. کلادوفورا یک جلبک سبز رشته‌ای با رشد نسبتا سریع، زیست‌توده فراوان و محتوای بالای سلولز است که به‌عنوان یک سوخت زیستی مورد توجه قرار گرفته است. ساختار بلوری، ریزساختار و خواص نوری محصولات با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، فوتولومینسانس (PL)و بازتاب پخشی UV-Vis (DRS) بررسی شدند. نتایج XRD نشان داد که نمونه‌های حاصل از سنتز احتراقی در حالت اولیه از بلورینگی نسبتا پایینی برخوردارند، در حالی که عملیات کلسیناسیون موجب بهبود قابل‌توجه بلورینگی و نظم ساختاری و تشکیل ساختار بلوری مکعبی $MgAl_2O_4$ شد. اندازه متوسط ذرات نمونه‌های سنتزشده با استفاده از کلادوفورا و اوره به‌ترتیب حدود ۳۵ و ۲۰ نانومتر به دست آمد. هر دو نمونه جذب قوی در ناحیه فرابنفش و در طول موج تقریبی ۲۶۵ نانومتر نشان دادند. گاف انرژی نمونه‌های تهیه‌شده با کلادوفورا و اوره به‌ترتیب ۵/۸۱ و ۶/۰۲ الکترون‌ولت تعیین شد. همچنین، نتایج فوتولومینسانس نشان داد که نمونه‌ها تحت تحریک در طول موج ۳۹۴/۸ نانومتر، نشر مشخصی در ناحیه زرد-نارنجی با بیشینه حدود ۵۹۱ نانومتر دارند. این نتایج نشان می‌دهد که استفاده از کلادوفورا به‌عنوان سوخت زیستی می‌تواند امکان سنتز نانوپودرهای $MgAl_2O_4$ با ویژگی‌های ساختاری و نوری قابل توجه را فراهم کند.

کلمات کلیدی: روش احتراق، نانو پودرها، $MgAl_2O_4$، سوخت‌های زیستی، کلادوفورا.

۱- مقدمه

* آدرس ایمیل نویسنده مسئول:
s.rafiaei@iut.ac.ir

اسپینل آلومینات منیزیم($MgAl_2O_4$) ، عضوی از خانواده $AB_2\ O_4$ با ساختار کریستالی مکعبی گروه فضایی(Fd-3m) ، یک ماده سرامیکی با اهمیت فناوری است که به دلیل تلفیق خواص فیزیکی و شیمیایی ممتاز خود مشهور است[۱]. این خواص شامل پایداری حرارتی بالا (نقطه ذوب حدود ۲۱۳۵ درجه سانتیگراد)، مقاومت شیمیایی عالی در برابر اسیدها و قلیاها، ضریب انبساط حرارتی پایین، استحکام مکانیکی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب و شفافیت نوری در محدوده‌های طول موج خاص است[۲]. چنین ویژگی‌هایی، نانوذرات اسپینل $MgAl_2\ O_4$ را برای طیف وسیعی از کاربردهای پیشرفته، از جمله سرامیک‌های نسوز، زره‌های شفاف، حسگرهای رطوبت، کاتالیزورها و پایه‌های کاتالیزور، مواد دی‌الکتریک و زمینه‌های زیست‌پزشکی بسیار مناسب می‌کند[۳, ۴]. تقاضای رو به رشد برای $MgAl_2\ O_4$ نانوساختار، تحقیقات گسترده‌ای را در مورد مسیرهای سنتز کارآمد، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برانگیخته است. تکنیک‌های مختلفی چون حالت جامد، سل-ژل، هم رسوبی، هیدروترمال، و احتراقی محلول (SCS) وجود دارند که در تحقیقات متعددی برای سنتز این اسپینل گزارش شده اند[۵, ۶]. از میان این تکنیک ها، رویکرد سنتز احتراقی به عنوان یک رویکرد بسیار جذاب مورد توجه محققان قرار گرفته است[۷]. این روش یک فرآیند سریع، با انرژی کارآمد و مقیاس‌پذیر است که شامل واکنش اکسایش-کاهش گرمازا بین نیترات‌های فلزی (به عنوان اکسیدکننده) و یک سوخت آلی است و گرمای موضعی شدیدی ایجاد می‌کند که تشکیل نانوذرات کریستالی را در مدت زمان کوتاهی، اغلب در عرض چند دقیقه، تسهیل می‌کند[۷, ۸]. به بیان دیگر در این تکنیک بجای استفاده از دماهای بسیار بالا و صرف انرژی‌های زیاد از سوخت‌های ارزان قیمت برای تولید محصولات کریستالی استفاده می‌گردد. با بخدمت گیری این روش معمولا پودرهای ریز و همگن با خلوص بالا و مورفولوژی کنترل‌شده تولید می‌گردد و نکته قابل توجه انستکه در بسیاری از موارد نیازی به کلسیناسیون طولانی مدت در دماهای بالا وجود ندارد[۸]. سوخت‌های مرسوم در SCS، مانند اوره، گلیسین یا اسید سیتریک، با فراهم کردن قدرت احیاکنندگی لازم، کمپلکس کردن کاتیون‌های فلزی و آزاد کردن محصولات جانبی گازی (مانند CO_2 ، N_2، $H_2\ O$) که باعث از بین رفتن تجمع ذرات و تخلخل می‌شوند، نقش مهمی ایفا می‌کنند[۹]. با این حال، تحقیقات انجام شده مبین این واقعیت هستند که سوخت‌های طبیعی بدست آمده از منابع زیستی برای به حداقل رساندن اثرات زیست‌محیطی، کاهش هزینه‌ها و معرفی ترکیبات زیست‌فعال منحصر به فرد جایگاه بسیار ویژه‌ای پیدا کرده و مورد توجه قرار گرفته‌اند[۱۰]. اخیرا، سوخت‌های مشتق‌شده از منابع تجدیدپذیر به عنوان عوامل احتراق جایگزین، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند[۱۰, ۱۱]. زیست‌توده‌های مبتنی بر جلبک و ریزجلبک به دلیل ماهیت تجدیدپذیر، در دسترس بودن فراوان، محتوای آلی بالا و توانایی ارائه اجزای سوخت چند منظوره در طول واکنش‌های احتراق، گزینه‌های امیدوارکننده‌ای بنظر می‌رسند[۱۱]. این زیست‌توده‌ها حاوی ترکیبات آلی مختلفی از جمله کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها و لیپیدها هستند که می‌توانند به طور مؤثر در واکنش‌های اکسیدی - احیایی شرکت کنند و تشکیل نانوذرات سرامیکی را باعث شوند[۱۰, ۱۱]. استفاده از سوخت‌های مشتق‌شده از جلبک نه تنها اثرات زیست‌محیطی مرتبط با سوخت‌های شیمیایی مرسوم را کاهش می‌دهد، بلکه مسیری پایدار برای سنتز مواد کاربردی پیشرفته معرفی می‌کند. در مطالعه حاضر از زیست‌توده جلبکی کلادوفورا بعنوان سوخت در یک روش سنتز احتراقی

استفاده شده و از سوخت اوره نیز بعنوان یک مرجع و مقایسه استفاده شده است. کلادوفورا که یک جلبک سبز رشته‌ای است سرشار از پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، لیپیدها و گروه‌های عاملی مختلف (به عنوان مثال، بخش‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین) می‌باشد[۱۲]. این ماده می‌تواند به عنوان عامل احیا کننده و کمپلکس‌کننده مؤثر عمل کند و با توجه به وسعت منابع تجدیدپذیر مربوطه می‌تواند نقش مهمی در فرآوری سبز نانو مواد ایفا نماید[۱۳]. استفاده از چنین سوخت‌های جلبکی به طور بالقوه مزایایی مانند کاهش وابستگی به مواد شیمیایی مصنوعی را منجر می‌گردد. با بررسی سیستماتیک تأثیر این سوخت‌ها بر خلوص فاز، اندازه بلورک‌ها، مورفولوژی و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نانوذرات $MgAl_2O_4$، این تحقیق به توسعه پروتکل‌های سازگار با محیط زیست برای تولید مواد اسپینل با کارایی بالا کمک می‌کند. با وجود مطالعات متعدد در زمینه سنتز احتراقی $MgAl_2O_4$ با استفاده از سوخت‌های آلی متداول، مطالعاتی که در آن‌ها اثر یک زیست‌توده طبیعی و پیچیده بر ویژگی‌های پودر $MgAl_2O_4$ به‌صورت مستقیم با یک سوخت متداول و تحت شرایط سنتزی مشابه مقایسه شده باشد، بسیار محدود است. در چنین مقایسه‌ای، تفاوت در ماهیت سوخت می‌تواند به تفاوت در فرآیند احتراق و در نتیجه تغییر در مسیر تشکیل فاز، میزان تبلور، رشد ذرات و میزان آگلومراسیون منجر شود. از این منظر، مقایسه مستقیم کلادوفورا و اوره می‌تواند امکان بررسی نقش نوع سوخت در کنترل ویژگی‌های محصول نهایی را فراهم سازد. بنابراین، در پژوهش حاضر تلاش شده است با استفاده از شرایط سنتز قابل مقایسه، اثر این دو سوخت بر تشکیل و ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و نوری نانوپودر $MgAl_2O_4$ بررسی شود. تمرکز اصلی پژوهش بر ایجاد ارتباط میان نوع سوخت و ویژگی‌های محصول حاصل از سنتز احتراقی بوده و صرفا جایگزینی یک سوخت متداول با یک منبع زیستی مورد نظر قرار نگرفته است. مرور وسیعی بر تحقیقات پیشین نشان داد که هیچ گزارشی در رابطه با استفاده از سوخت زیستی کلادوفورا برای سنتز نانوذرات$MgAl_2O_4$ وجود ندارد. با توجه به این پیشینه، کلادوفورا و اوره به طور جداگانه برای تولید نانوذرات $MgAl_2O_4$ استفاده شدند و اثرات آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، برای توصیف ویژگی‌های این سرامیک‌های پیشرفته از روشهای مشخصه‌یابی FESEM، XRD, PL و DRS استفاده شد.

۲- مراحل آزمایشگاهی

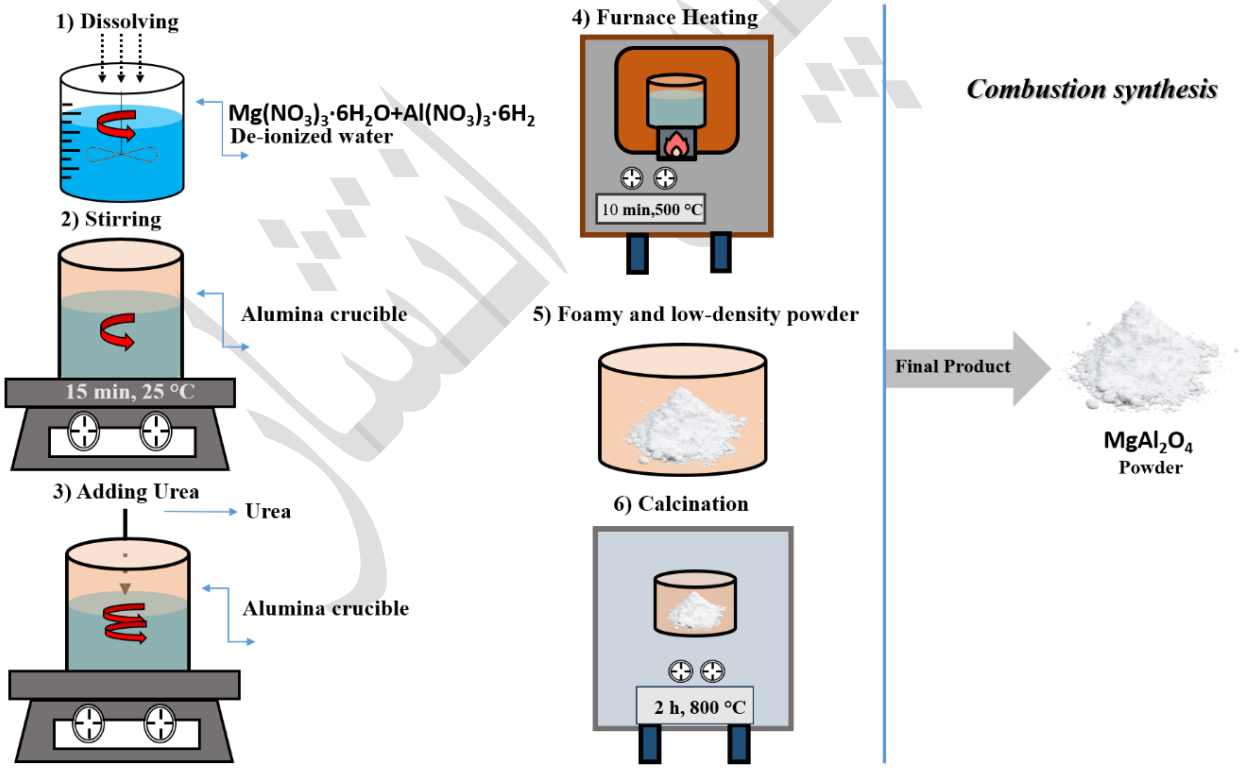
۲,۱ آماده‌سازی مواد

نانوذرات $MgAl_2O_4$ از طریق روش احتراق سنتز شدند. فسفرها با استفاده از نیترات آلومینیوم $(Al(NO_3)_3.9H_2O)$ و نیترات منیزیم $(Mg(NO_3)_2.6H_2O)$ تهیه شدند، در حالی که از کلادوفورا و اوره به عنوان سوخت احتراق استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده، نیترات آلومینیوم و نیترات منیزیم در مقدار کمی آب دیونیزه حل شدند و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شدند. سپس، سوخت‌های ذکر شده به صورت جداگانه و در فرآیندهای مجزاییتحت هم زدن شدید به پیش ماده‌ها اضافه شدند. شایان ذکر است که در این

سنتز، نیترات منیزیم و نیترات آلومینیوم به‌عنوان اکسیدکننده و اوره و کلادوفورا به‌عنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفتند. در این مقاله مطابق با تحقیق پیشین، میزان اوره مصرفی متناسب با واکنش احتراقی آن بوده [۱۴] در حالیکه در سنتز احتراقی با سوخت کلادوفورا، بر اساس تجربه بدست آمده به ازای هر ۱ گرم نیترات منیزیم، ۲/۲ گرم از این سوخت مورد استفاده قرار گرفت. مخلوط‌های آماده شده به یک کوره الکتریکی که در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده بود منتقل شدند. پس از گذشت حدود ۱۵ دقیقه، پودرهای سفید پفکی و با چگالی کم در داخل بوته آلومینایی تولید شد. به دلیل ترکیبات آلی باقی مانده، پودرهای به دست آمده به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند.

2.2مشخصه‌یابی

ساختار بلوری نانوذرات با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD, Rigaku, Japan) مورد مطالعه قرار گرفت. ریزساختار مواد فرآوری شده و همچنین تخمین ترکیب شیمیایی مواد فرآوری شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, QUANTA FEG450, FEI Company, USA) ارزیابی شد. در نهایت، در این مقاله از بازتاب پخشی(UV-VES, V-670, Japan) برای مطالعه رفتار جذب در محدوده تقریبی ۱۹۰ تا ۳۵۰ نانومتر استفاده شد.



شکل ۱- روند شماتیکی تولید نانو ذرات $MgAl_2O_4$ به روش سنتز احتراقی

3. نتایج و بحث

سوختهای شامل کلادوفورا و اوره برای مطالعه تأثیر آنها بر خواص نانوساختار $MgAl_2O_4$ انتخاب شدند. واکنش احتراق در حضور اوره به عنوان سوخت را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت [۱۴]:

$$Mg(NO_3)_2 + 2\ Al(NO_3)_3 + 20/3\ CH_4N_2O = MgAl_2O_4 + 20/3\ CO_2 + 40/3\ H_2O + 32/3\ N_2$$

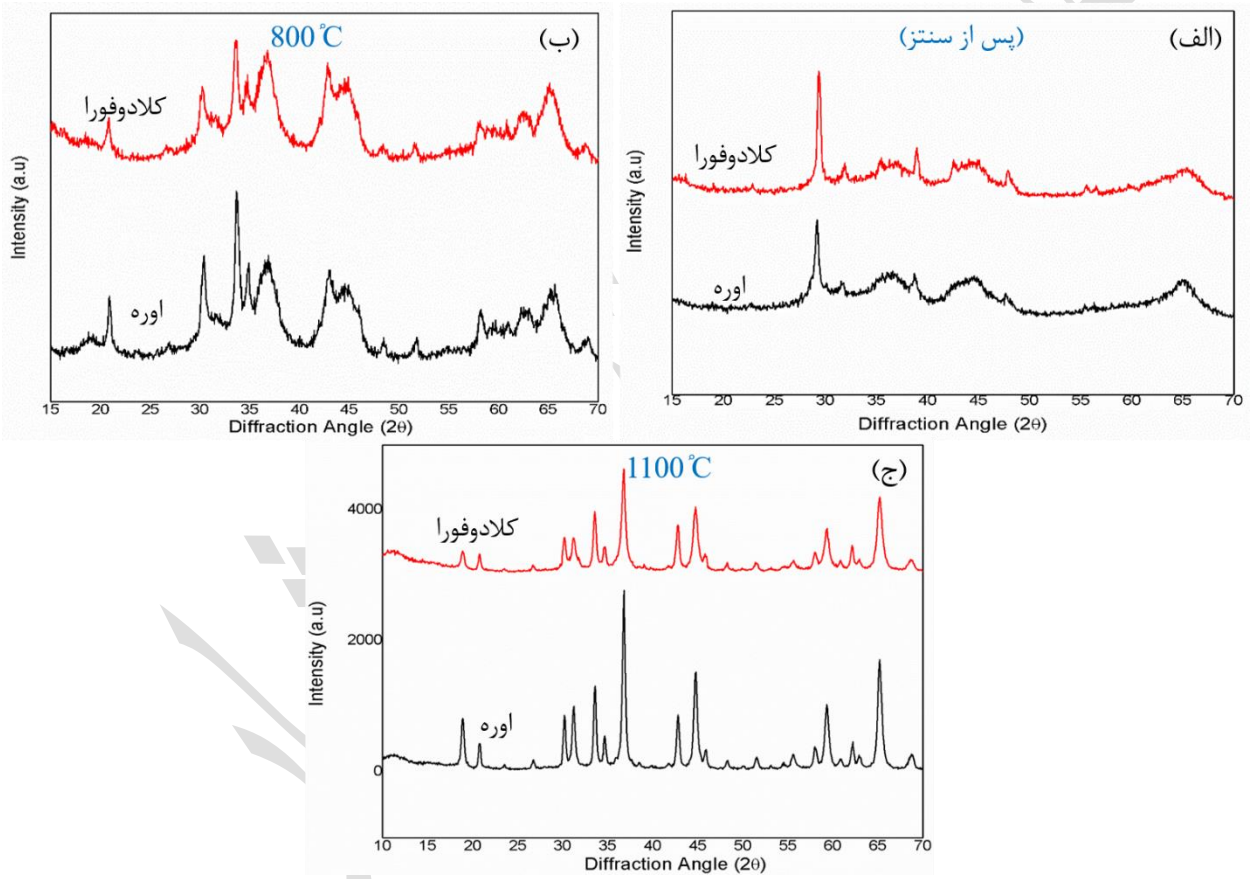
بر این اساس، بیش از ۳۰ مول از گازهای CO_2، H_2O و N_2 برای تولید ۱ مول $MgAl_2O_4$ آزاد می‌شود. این تعداد قابل توجه از گاز آزاد شده در حین سنتز احتراقی، منجر به تولید ذرات بسیار ریز $MgAl_2O_4$ شده ضمن آنکه از بهم چسبیدن و آگلومره شدن ذرات نیز ممانعت بعمل می‌آید. در مورد کلادوفورا ، برخلاف اوره که دارای ترکیب شیمیایی مشخص و فرمول مولکولی معین است، زیست‌توده مورد استفاده یک ماده آلی پیچیده و ناهمگن شامل پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، لیپیدها و سایر ترکیبات آلی است.

3.1. آنالیز XRD

شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به $MgAl_2O_4$ سنتز شده را نشان می‌دهد. به راحتی می‌توان دریافت که مواد سنتز شده دارای بلورینگی ضعیفی هستند (شکل ۲ (الف)) در حالی که پس از کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، بلورینگی مواد به طور موثری بهبود یافته است (شکل ۲ (ب)). علاوه بر این، طبق شکل ۲ (ج)، مواد کلسینه شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد دارای پیک‌های بسیار تیزی هستند که به بلورینگی بسیار خوب اسپینل $MgAl_2O_4$ نسبت داده می‌شود. طیف‌های XRD با ساختار بلوری مکعبی مطابق با JCPDS شماره ۰۱-۰۷۴-۱۱۳۳ هستند. لازم به ذکر است که عدم وجود هرگونه پیک اضافی تأیید می‌کند که بلورهای $MgAl_2O_4$ با موفقیت و بدون تشکیل هیچ فاز ثانویه سنتز شده‌اند. این نتیجه همچنین تأیید می‌کند که رویکرد احتراق آسان و به دنبال آن کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد، موادی با فاز خالص تولید می‌کند. طیف‌های XRD نشان می‌دهند که قوی‌ترین پیک‌های پراش در زوایای ۱۸,۹۹، ۳۱,۲۶، ۳۶,۸۴، ۴۴,۸۰، ۵۹,۳۵ و ۶۵,۲۲ درجه رخ داده‌اند که به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نسبت داده می‌شوند. بر این اساس، ساختار بلوری مکعبی اسپینل‌های سنتز شده متعلق به گره فضایی Fd-3m است در حالی که پارامتر شبکه نسبت داده شده ۸,۰۵ Å است. مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های حاصل از سنتز احتراقی نشان می‌دهد که نمونه‌های اولیه دارای پیک‌های نسبتا پهن و شدت پایین‌تری هستند که بیانگر بلورینگی پایین‌تر و اندازه کوچک‌تر بلورک‌ها است. این ویژگی را می‌توان به ماهیت سریع و غیرتعادلی واکنش احتراقی نسبت داد که

در آن زمان کافی برای رشد و نظم‌یافتگی کامل بلورک‌ها وجود ندارد. به بیان دیگر پهن‌شدن پیک‌های پراش در نمونه سنتزشده پیش از کلسیناسیون نشان‌دهنده بلورینگی پایین‌تر و یا اندازه کوچک‌تر بلورک‌ها است. با افزایش دمای کلسیناسیون، باریک‌تر و مشخص‌تر شدن پیک‌های پراش نشان‌دهنده افزایش نظم ساختاری و رشد بلورک‌ها است که این تغییر در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد بارزتر می‌شود. مقایسه دو سوخت نیز نشان می‌دهد که نوع سوخت بر ویژگی‌های ساختاری محصول اولیه و میزان بلورینگی آن تأثیرگذار است. این تفاوت را می‌توان به اختلاف در ماهیت شیمیایی سوخت‌ها، مقدار و نحوه آزادسازی گازها و همچنین شرایط حرارتی ایجادشده در طی واکنش احتراقی نسبت داد.

.

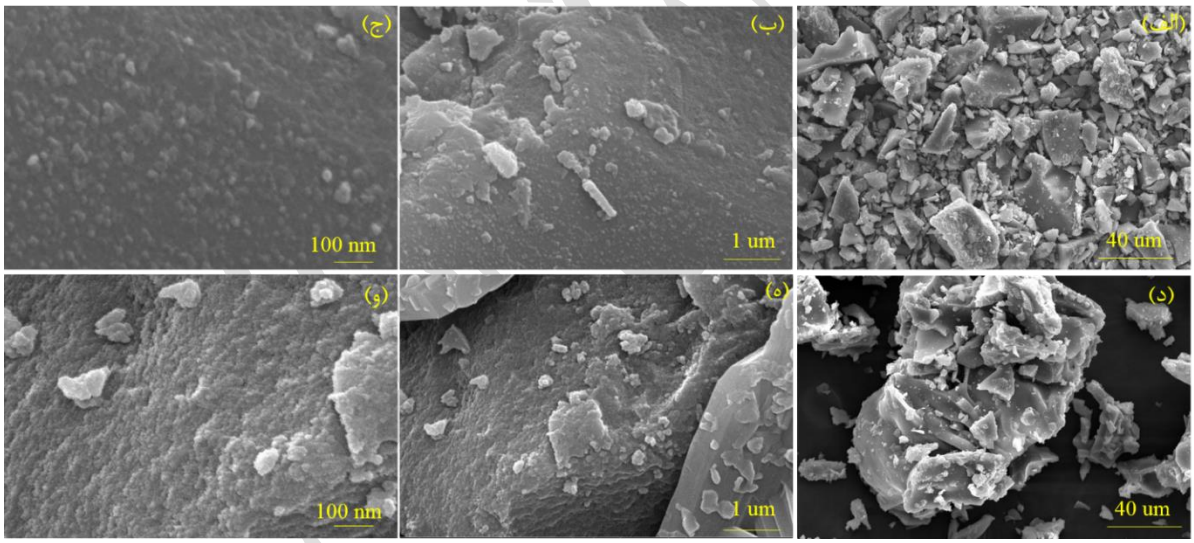


شکل ۲- طیف‌های XRD مربوط به $MgAl_2O_4$ الف) پس از سنتز احتراقی، (ب) پس از کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و (ج) پس از کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد.

3.2. ریزساختارهای FESEM

شکل ۳ ریزساختارهای FESEM مربوط به $MgAl_2O_4$ را که با استفاده از ریزجلبک کلادوفورا و اوره سنتز شده را نشان می‌دهد. مطابق با شکل های ۳ (الف، ب، ج) مشاهده می‌شود که اندازه ذرات نسبتا یکنواخت و حدود ۳۰-۴۰ نانومتر است. علاوه بر این، استفاده از اوره منجر به تشکیل اندازه ذرات تقریبا ۲۰ نانومتر می‌شود (شکل

۳ (د،ه، و)). در واقع مشابه ذرات تولید شده با کلادوفورا پودر تهیه شده با استفاده از اوره دارای ریزساختاری با توزیع باریک و اندازه ذرات یکنواخت هستند. نکته قابل توجه این است که استفاده از دو سوخت ذکر شده منجر به تشکیل پودرهای با کیفیت بالا و ریزساختارهای یکنواخت شده است. علاوه بر این، تمام مواد سنتز شده، مورفولوژی شبه‌کروی داشته و نویدبخش رفتار امیدوارکننده‌ای برای مواد نوری هستند. تفاوت اندازه ذرات نمونه‌های سنتزشده با کلادوفورا و اوره را نمی‌توان صرفا به قدرت احیاکنندگی سوخت‌ها نسبت داد. اوره دارای ترکیب شیمیایی مشخص است، در حالی که کلادوفورا یک زیست‌توده چندجزئی متشکل از ترکیبات آلی مختلف از جمله پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدهاست. در نتیجه، مسیر تجزیه، سرعت آزادسازی گازها و نحوه آزاد شدن انرژی در طی واکنش احتراقی برای این دو سوخت متفاوت است. این تفاوت‌ها می‌توانند شرایط دمایی موضعی، سرعت تشکیل هسته‌های $MgAl_2O_4$ و رشد ذرات اولیه را تحت تأثیر قرار دهند. بنابراین، اندازه متوسط بزرگ‌تر ذرات در نمونه تهیه‌شده با کلادوفورا نسبت به نمونه تهیه‌شده با اوره می‌تواند ناشی از تفاوت در رفتار احتراقی و تجزیه‌ای این دو سوخت باشد. با توجه به ماهیت پیچیده و چندجزئی کلادوفورا، برای تعیین دقیق‌تر ارتباط میان ترکیب سوخت، موازنه اکسیژن، دمای احتراق و اندازه ذرات، انجام آنالیز عنصری و بررسی ترموشیمیایی تفصیلی مورد نیاز است.

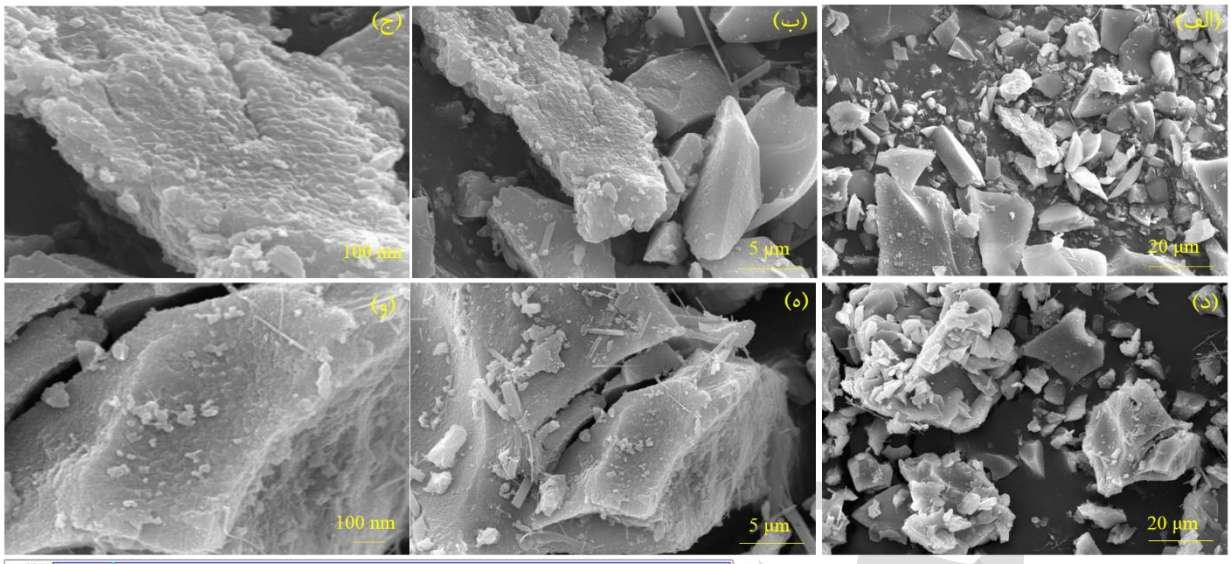


شکل ۳- ریزساختارهای FESEM مربوط به $MgAl_2O_4$ را که با استفاده از سوخت (الف، ب، ج) ریزجلبک کلادوفورا و (د،ه، و) اوره به روش احتراقی سنتز شده‌اند.

شکل ۴ ریزساختارهای FESEM از $MgAl_2O_4$ کلسینه شده تهیه شده با سوخت‌های کلادوفورا و اوره را نشان می‌دهد. جالب توجه است که کلسیناسیون ذرات سنتز شده با روش احتراقی باعث رشد معنی‌داری در اندازه ذرات شده است. نکته قابل توجه این است که بزرگترین اندازه ذرات از طریق استفاده از سوخت کلادوفورا به دست آمده است. به عبارت دیگر، استفاده از سوخت‌های کلادوفورا و اوره به ترتیب منجر به تشکیل ذراتی با اندازه۲۰۰ و ۹۰

نانومتر می‌شود. به بیان دیگر تصاویر مذکور نشان دادند که نمونه سنتزشده با استفاده از کلادوفورا پیش از کلسیناسیون دارای ذرات اولیه با اندازه تقریبی ۴۰–۳۰ نانومتر بوده در حالیکه پس از کلسیناسیون، اندازه ظاهری ذرات تا حدود ۲۰۰ نانومتر افزایش یافت. این افزایش را می‌توان به رشد ذرات و بلورک‌ها، همراه با بهم آمیختگی و آگلومراسیون ناشی از عملیات حرارتی نسبت داد. در دماهای بالا، کاهش انرژی سطحی سیستم از طریق رشد و به‌هم‌جوشی ذرات اولیه می‌تواند منجر به تشکیل ذرات/آگلومره‌های بزرگ‌تر شود [۱۶،۱۵] . شایان ذکر است که اگرچه عملیات حرارتی موجب افزایش اندازه ذرات و آگلومراسیون آن‌ها شد، اندازه ذرات در محدوده زیرمیکرونی باقی ماند. البته نکته مهمی که باید به آن اشاره کرد آنست که در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد بهم چسبیدن ذرات تا حدود زیادی قوت گرفته و ذرات به صورت کلوخه ای در آمده‌اند. بنابراین بنظر میرسد برای بکارگیری این ذرات در کاربردهای حساس، کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کیفیت مناسبتری به همراه خواهد داشت. پدیده کلوخه‌ای شدن ذرات را می‌توان به افزایش تحرک اتمی و نفوذ سطحی در دمای بالا نسبت داد که موجب رشد ذرات و در نهایت سینترینگ و اتصال آن‌ها به یکدیگر می‌شود. همچنین، رشد بلورک‌ها و ذرات در دمای بالا، احتمال برخورد و اتصال ذرات را افزایش داده و منجر به تشکیل تجمعات بزرگ‌تر می‌شود [۱۷]. بنابراین، اگرچه افزایش دمای کلسیناسیون موجب بهبود بلورینگی $MgAl_2O_4$ می‌شود، دمای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌تواند هم‌زمان موجب رشد ذرات و افزایش آگلومراسیون شود.

به‌منظور بررسی ترکیب عنصری نمونه و پشتیبانی از نتایج XRD، آنالیز نقطه‌ای EDX بر روی نمونه‌ای که با استفاده از سوخت اوره سنتز شده بود انجام شد. همان‌طور که در شکل 4 مشاهده می‌شود، پیک‌های مربوط به Mg، Al و O به‌عنوان عناصر اصلی تشکیل‌دهنده $MgAl_2O_4$ مشاهده شدند. در این پژوهش،در تعدادی از نمونه‌ها از عنصر کروم به‌عنوان یون فعال‌کننده به $MgAl_2O_4$ اضافه شده است زیرا با ایجاد مراکز فعال نوری و ترازهای انرژی مرتبط با یون فعال‌کننده، ویژگی‌ها و کاربردهای متنوعی را برای این ماده اکسیدی به ارمغان می‌آورد. نتایج EDX مقادیر ۱۴,۹۱، ۴۰,۵۷ و ۴۰,۵۵ درصد وزنی و مقادیر ۱۲,۹۷، ۳۱,۸۱ و ۵۳,۶۱ درصد اتمی را به‌ترتیب برای عناصر Mg، Al و O نشان داد. حضور هم‌زمان عناصر اصلی Mg، Al و O با ترکیب مورد انتظار نمونه سازگار است و در کنار نتایج XRD، شواهد مکملی برای تشکیل $MgAl_2O_4$ مورد مطالعه فراهم می‌کند.



Element	Weight %	Atomic %
O K	40.55	53.61
MgK	14.91	12.97
AlK	40.57	31.81
CrK	3.96	1.61

شکل ۴- ریزساختارهای FESEM مربوط به $MgAl_2O_4$ را که با استفاده از سوخت (الف، ب، ج) ریزجلبک کلادوفورا و (د،ه، و) اوره سنتز شده و در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شده‌اند.

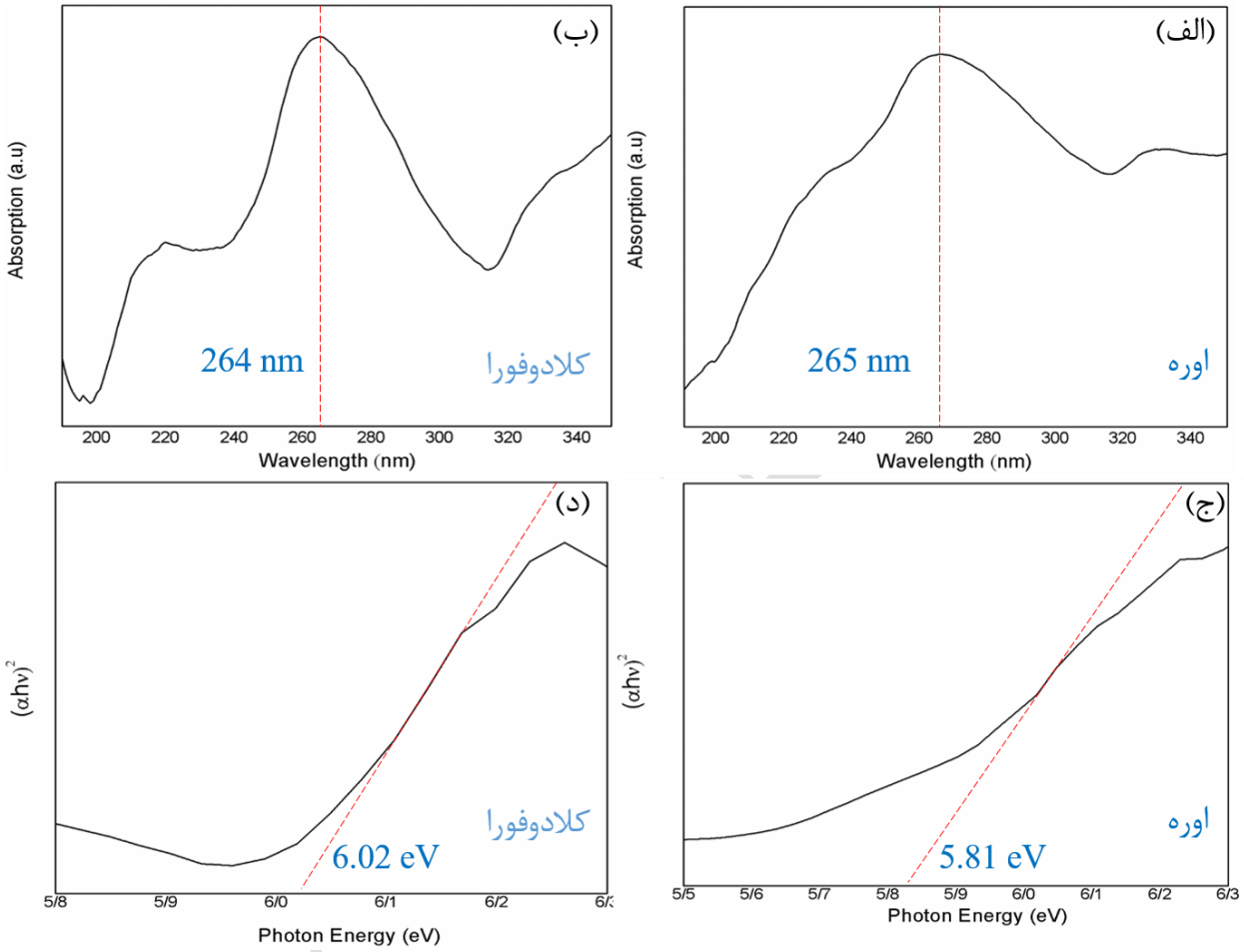
۳,۳. آنالیز *DRS*

برای بررسی خواص جذب نانوذرات $MgAl_2O_4$ سنتز شده از آنالیز DRS استفاده شد. شکل ۵ (الف و ب) جذب این مواد را در محدوده ۱۹۰ تا ۳۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. با توجه به اینکه بیشترین شدت جذب این ترکیبات عمدتا در طول موج تقریبی ۲۶۵ و ۲۶۴ نانومتر رخ داده است، می‌توان کاربردهای زیادی را برای این مواد در ناحیه طول موج UV انتظار داشت. به بیان دیگر می‌توان انتظار داشت که اگر نانو ذرات سنتز شده $MgAl_2O_4$به عنوان ماده میزبان استفاده شوند با توجه به جذب پر قدرت نور UV و انتقال آن به عناصر دوپنت، خواص فتولومینسانس بسیار مناسبی حاصل شود. علاوه بر این، گاف انرژی (E_g) این فسفرها را می‌توان به صورت زیر تخمین زد:

$$(\alpha h\upsilon)^n = K(h\upsilon - E_g)$$

در این معادله، α کمیتی مرتبط با جذب است، K مقداری ثابت در نظر گرفته می‌شود و $h\upsilon$ انرژی فوتون است. در این پژوهش، از آنجا که مواد سنتز شده نیمه‌رساناهای نوع مستقیم هستند، مقدار n برابر با ۲ در نظر گرفته

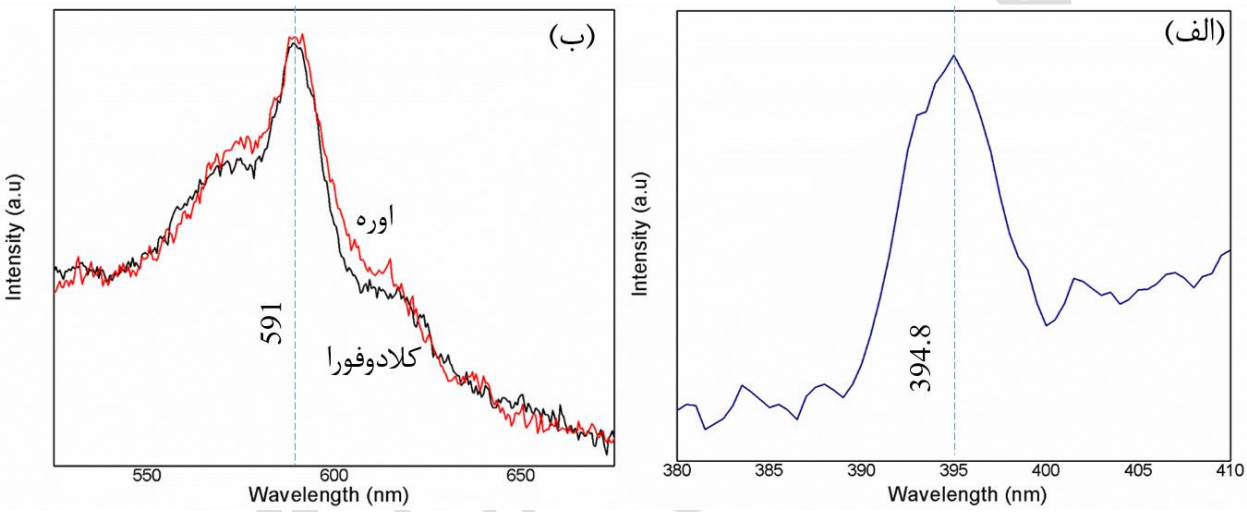
شده است. در اینجا، در نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب $h\upsilon$، می‌توان مقدار E_g را از طریق برون‌یابی بخش خطی نمودار تخمین زد. شکل‌های ۵ (ج و د) نشان می‌دهند که گاف انرژی $MgAl_2O_4$ سنتز شده با استفاده از سوختهای اوره و کلادوفورا به ترتیب برابر ۵/۸۱ و ۶/۰۲ الکترون‌ولت است که با داده‌های به‌دست‌آمده توسط سایر پژوهشگران مطابقت خوبی دارد [۱۸].



شکل ۵- رفتار جذب $MgAl_2O_4$ سنتز شده با استفاده از سوختهای (الف) اوره و (ب) کلادوفورا

به‌منظور بررسی مستقیم رفتار فوتولومینسانس نمونه‌های سنتزشده، طیف‌های تحریک و انتشار فوتولومینسانس اندازه‌گیری شدند. همان‌طور که در شکل ۶ (الف) مشاهده می‌شود، طیف تحریک دارای یک باند گسترده با بیشینه در حدود ۳۹۴٫۸ نانومتر است که نشان‌دهنده مناسب بودن تحریک نمونه در این ناحیه برای ایجاد فرآیند تابشی است. بر اساس این نتیجه، طول موج ۳۹۴٫۸ نانومتر به‌عنوان طول موج تحریک برای ثبت طیف انتشار انتخاب شد. طیف‌های انتشار فوتولومینسانس در شکل ۶ (ب) نشان می‌دهند که هر دو نمونه در ناحیه زرد-نارنجی طیف

مرئی دارای نشر قابل‌توجهی هستند. برای نمونه سنتزشده با سوخت‌های مذکور، بیشینه شدت انتشار در حدود ۵۹۱ نانومتر مشاهده می‌شود. همچنین شدت انتشار تابشی این دو نمونه بهم نزدیک می‌باشند که نشان می‌دهد استفاده از زیست توده کلادوفورا در کاربردهای اپتیکی نیز می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. این نزدیکی طیف تابش نشان می‌دهد که فرآیند تابشی اصلی در هر دو نمونه از ترازها یا مراکز تابشی مشابهی ناشی می‌شود، در حالی که تفاوت جزئی در موقعیت و شدت نشر می‌تواند به تفاوت در محیط شیمیایی، نقص‌های شبکه‌ای و مراکز فعال ایجادشده در اثر استفاده از دو سوخت متفاوت مرتبط باشد. همچنین، فاصله قابل‌توجه میان طول موج تحریک بیانگر Stokes shift قابل‌توجه است. این رفتار را می‌توان به فرآیندهای آرامش غیرتابشی حامل‌های برانگیخته پیش از بازترکیب تابشی نسبت داد [۱۴].



شکل ۶- طیف‌های تحریک و انتشار فوتولومینسانس نمونه‌های $MgAl_2O_4$ که با استفاده از سوخت‌های کلادوفورا و اوره سنتز شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، از روش سنتز احتراقی برای تهیه $MgAl_2O_4$ با استفاده از سوخت‌های کلادوفورا و اوره استفاده شد. مطالعه تحقیقات پیشین موید این واقعیت هستند که استفاده از سوخت زیستی کلادوفورا برای سنتز نانوذرات$MgAl_2O_4$ برای اولین بار انجام گرفته است. ساختار بلوری، شیمی سطح، ریزساختار و شکاف نواری مواد تولید شده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و آنالیز بازتاب پخشی UV-Vis (DRS) مشخص شد. مشخص شد که با استفاده از سوخت‌های مذکور، نانوذرات $MgAl_2O_4$ سنتز شده، پیش از کلسیناسیون، به‌ترتیب با اندازه ذرات حدود ۳۵ و ۲۰ نانومتر به دست آمد که البته با افزایش دمای کلسیناسیون، به دلیل رشد ذرات، همجوشی و آگلومراسیون، اندازه ذرات

افزایش یافت. استفاده از کلادوفورا و اوره منجر به تهیه $MgAl_2O_4$ با جذب UV قوی در طول موج تقریبی ۲۶۵ نانومتر می‌شود که این نتیجه نشان می‌دهد مواد فرآوری شده به تابش با نور UV پاسخ مناسبی داده و می توانند خواص نوری مناسبی را بوجود آورند. در واقع اگر نانو ذرات سنتز شده $MgAl_2O_4$ به عنوان ماده میزبان استفاده شوند به دلیل جذب نور UV و انتقال آن به عناصر دوپنت، خواص لومینسانس بسیار قابل توجهی حاصل خواهد شد. نتایج آنالیز DRS نشان می‌دهند که گاف انرژی $MgAl_2O_4$ سنتز شده با استفاده از سوختهای اوره و کلادوفورا به ترتیب برابر ۵/۸۱ و ۶/۰۲ الکترون‌ولت است. اندازه‌گیری‌های PL و PLE به‌طور مستقیم رفتار فوتولومینسانس نمونه‌ها را تأیید کردند؛ به‌طوری‌که بیشینه نشر در حدود ۵۹۱ نانومتر برای نمونه سنتزشده با سوختهای مورد نظر مشاهده شد. این نتایج، در کنار داده‌های ساختاری و نوری، نشان می‌دهند که نمونه‌های $MgAl_2O_4$ سنتزشده دارای پتانسیل مناسبی برای مطالعات و کاربردهای بالقوه مرتبط با مواد لومینسانس هستند.

مراجع

1. Sickafus, K.E., J.M. Wills, and N.W. Grimes, *Structure of spinel.* Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(12): p. 3279–3292.
2. Ganesh, I., *A review on magnesium aluminate (MgAl2O4) spinel: synthesis, processing and applications.* International Materials Reviews, 2013. **58**(2): p. 63–112.
3. Goldstein, A., *Correlation between MgAl2O4-spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review).* Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(11): p. 2869–2886.
4. Sickafus, K.E., N. Yu, and M. Nastasi, *Amorphization of MgAl2O4 spinel using 1.5 MeV Xe+ ions under cryogenic irradiation conditions.* Journal of nuclear materials, 2002. **304**(2-3): p. 237–241.
5. Saberi, A., et al., *A novel approach to synthesis of nanosize MgAl2O4 spinel powder through sol–gel citrate technique and subsequent heat treatment.* Ceramics International, 2009. **35**(3): p. 933–937.
6. Ianoş, R., et al., *Solution combustion synthesis of MgAl2O4 using fuel mixtures.* Materials Research Bulletin, 2008. **43**(12): p. 3408–3415.
7. Aruna, S., *Solution combustion synthesis-an overview.* Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials, 2010: p. 206–221.
8. Varma, A., et al., *Solution combustion synthesis of nanoscale materials.* Chemical reviews, 2016. **116**(23): p. 14493–14586.
9. Deganello, F. and A.K. Tyagi, *Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials.* Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2018. **64**(2): p. 23–61.
10. Jadoun, S., et al., *Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review.* Environmental Chemistry Letters, 2021. **19**(1): p. 355–374.
11. Chaudhary, R., et al., *An overview of the algae-mediated biosynthesis of nanoparticles and their biomedical applications.* Biomolecules, 2020. **10**(11): p. 1498.
12. Mihranyan, A., *Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high- tech composite materials.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(4): p. 2449–2460.

13. Swathilakshmi, A. and M. Poonkothai, Ecofriendly Approach on the Removal of Reactive Orange 107 from Aqueous Solutions Using Cladophora Species as a Novel Biosorbent. Molecular Biotechnology, 2024. **66**(3): p. 500–516.

14. S.M. Rafiaei, M. Shokouhimehr, Effect of fuels on nanostructure and luminescence properties of combustion synthesized $MgAl_2O_4$:Eu^{3+} phosphors, Journal of Molecular Structure, 1193 (2019), 274-279.

15. Mike Rahayu, Rahma Demy Fitria Irbati, Vatra Reksa Ananda, Muh Risky Yusuf, Dewangga Oky Bagus Apriandanu, Aminah Umar, Yoki Yulizar, Structural and optical tuning of HfO_2 nanoparticles synthesized via Sterculia oblongata: role of extraction solvents and calcination temperature, 242 (2025), 114718.

16. Mingda Huo, Junbo Ren, Jingyi Zhang, Ruohan Li, Xinqi Zhao, Yingjie Zhao, Hongyao Liu, Pengbo Liu, Ying Tan, Minghui Li, Wei Gao, Xiaohong Sun, Morphology retention and phase transformation mechanisms of Al2O3 powders under atmosphere-controlled calcination, Ceramics International, 51 (2025), 48063-48074.

17. Shameran Jamal Salih, Calcination-driven structural, magnetic, and morphological evolution of hydrothermally synthesized Mg0.34Co0.43Zn0.23Fe2O4 nanoparticles, Ceramics International, 52 (2026), 25131-25144.

18. Wiem Ben Ameur, Wael Chouk, Mohamed Ali Saidani, Mouldi Zouaoui, Microstructural and optical properties of rare-earth Gd-substituted $MgAl_2O_4$ nanoparticles prepared by the sol-gel method and their photocatalytic properties, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 118 (2026) 1-15.