



## بررسی ساختاری و سیستماتیک نانوذرات متاسیلیکات لیتیم ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) سنتز شده به روش گرمایی

سجاد احمدپور\*، عبدالعلی عالمی، شاهین خادمی نیا

دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

(دریافت مقاله: ۹۰/۱۰/۱۰، نسخه نهایی: ۹۱/۲/۳)

**چکیده:** در این کار پژوهشی نانوذرات متاسیلیکات لیتیم به روش گرمایی که امکان کار در دماهای پایین و رسیدن به ذرات ریزرانی دهد، مورد استفاده قرار گرفت.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  دارای ساختار راستگوشه با گروه فضایی  $\text{Cmc}2_1$  و پارامترهای سلولی  $a = 9.38$ ،  $b = 5.40$  و  $c = 4.67 \text{ \AA}$  است. ساختار، اندازه و ریخت شناسی نانو ذرات سنتز شده از طریق روش های اسپکتروسکوپی FT-IR، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. ابعاد سلولی نانوذرات متاسیلیکات لیتیم با استفاده از نرم افزار Celref (version 3) تعیین شد. ویژگی های نوری سیلیکات سنتز شده با بهره گیری از اسپکتروسکوپی جذبی UV-Vis و آنالیز فلوریمتری بررسی شدند.

**واژه های کلیدی:** متاسیلیکات لیتیم؛ نانو ذرات؛ گرمایی؛ طیف‌نمایی؛ ویژگی‌های نوری.

### مقدمه

در یک محیط مایع در بالاتر از دمای جوش انجام می‌شود. علاوه بر آب (سنتز هیدروترمال)، آمونیاک (آمونوترمال) مهم ترین محیط برای واکنش سولوترمال است. با روش گرمایی اجازه‌ی تهیه بلورهای بزرگ، اکسیدهایی با اندازه‌ی ذرات ریز، مانند زئولیت‌ها و بازبایی فلزات از سنگ‌ها امکان پذیر است. لیتیم به علت گرمای ویژه اش (بالاتر از تمامی جامدات) در انتقال گرما مورد استفاده قرار می‌گیرد و به علت خاصیت الکتروشیمیایی، ماده‌ی مهمی در قطب مثبت باتری‌ها محسوب می‌شود. سیلیسیم خالص در ساخت پیل‌های نوری-برقی، ترانزیستور و ابزارهای الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در هر بلور مقاوم گرما، که از سیلیس ساخته می‌شود، به طور میانگین تنها ۲ راس از هر ۴ راس (یا اتم های اکسیژن) از  $\text{SiO}_4$  چهاروجهی با دیگری جابه‌جا می‌شوند [۶]. سرامیک‌های لیتیم‌دار به عنوان ابزارهای الکترونیکی و جاذب‌های  $\text{CO}_2$  کاربرد دارد. بنابراین می‌توان از سیلیکات‌های فلزی مانند فلزات قلیایی لیتیم، سدیم و پتاسیم به عنوان حسگرهای گازی دی اکسید کربن استفاده کرد [۷].

متاسیلیکات لیتیم خواص خیلی خوبی در پژوهش‌های هسته‌ای به عنوان مواد رها کننده‌ی تریتم و مواد جاذب دی‌اکسید کربن دارد. اساس کاربرد آن به تخریب لیتیم و آزاد شدن آن از سرامیک وابسته است.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ساختار خطی  $\text{SiO}_3^{2-}$  دارد [۱]. وقتی که مقدار  $\text{Li}_2\text{O}$  افزایش می‌یابد، متاسیلیکات لیتیم متبلور می‌شود. ساختار الکترونی متاسیلیکات لیتیم با استفاده از قانون اول ترکیب خطی راستگوشی روش خطی مداری خطی محاسبه شده است. نتایج با طیف‌های تابشی فوتون پرتو X مقایسه شده‌اند و اخیراً محاسبات روی متاسیلیکات سدیم انجام شده است. متاسیلیکات لیتیم از زنجیره‌های چهاروجهی  $\text{SiO}_4$  با اتم‌های فلز قلیایی تشکیل شده است که حول زنجیره‌ها قرار دارند [۲]. نانو حلقه‌های سیلیس به روش جامد مایع بخار در دماهای پایین، مانند دمای اتاق تهیه شده‌اند [۳]. نانوذرات متاسیلیکات لیتیم با استفاده از روش‌های سرامیک و واکنش-های حالت جامد از قبیل سل-ژل، روش‌های احتراقی و واکنش‌های فاز گازی سنتز شده است [۴، ۵]. فرایند سولوترمال

## روش‌های بررسی و آزمون

مقادیر معینی از نمک‌های نیترات لیتیم، کربنات لیتیم و سولفات لیتیم همراه با اسید سیلیسیک یا سیلیس بنابر جدول-های (۱-۴) انتخاب شدند. نخست اسید سیلیسیک یا سیلیس را در ۳۰ میلی‌لیتر محلول بازی سود در ظرف تفلونی حل کرده و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه هم زده و سپس مقدار معینی از ترکیب حاوی لیتیم به آن اضافه می‌شود و ۵ دقیقه دیگر نیز هم زده و سپس حجم محلول به ۶۰ میلی-لیتر رسانده می‌شود. تفلون حاوی مخلوط واکنشگرها را در راکتور فلزی با درپوش کاملاً محکم قرار داده و به مدت ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  در آون قرار می‌گیرد. پس از پایان واکنش، رسوب حاصل را صاف کرده و با آب دیونیزه شسته و سپس در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه خشک

می‌شود.

## بحث و بررسی

شکل (۱) الگوی XRD نمونه‌ی سنتز شده‌ی سیلیکات لیتیم با نسبت مولی ۱:۱ با مواد اولیه نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک در شرایط گرمایی و در  $180^{\circ}\text{C}$  سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت را نشان می‌دهد. الگوی XRD نمایانگر ترکیب متاسیلیکات لیتیم است. قله‌های ریزی که در زوایای حدود ۱۵، ۲۴، ۲۵ و  $29^{\circ}$  درجه مشاهده می‌شوند، به فاز دی‌سیلیکات لیتیم وابسته است که به مقدار بسیار اندکی به صورت ناخالصی در مسیر واکنش تشکیل شده است. برای محاسبه‌ی اندازه‌ی ذرات نمونه‌های سنتزی با استفاده از رابطه‌ی شرر در زاویه  $2\theta = 26.95^{\circ}$ ، عرض قله در نصف ارتفاع آن اندازه‌گیری و با رابطه‌ی (۱) اندازه‌ی ذرات محاسبه شد که برابر  $18.03$  نانومتر

جدول ۱ نوع و گرم مواد اولیه مورد استفاده، با نسبت مولی ۱:۱ Li:Si در سنتز لیتیم سیلیکات به روش هیدروترمال.

نوع و گرم مواد اولیه مورد استفاده در سنتز لیتیم متاسیلیکات	مدت زمان واکنش (ساعت)	محصول واکنش
$\text{LiNO}_3 (0.73\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.261\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{CO}_3 (0.73\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.488\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (0.74\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.376\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$

جدول ۲ نوع و جرم مواد اولیه‌ی مورد استفاده، با نسبت مولی ۲:۳ Li:Si در سنتز سیلیکات لیتیم به روش گرمایی.

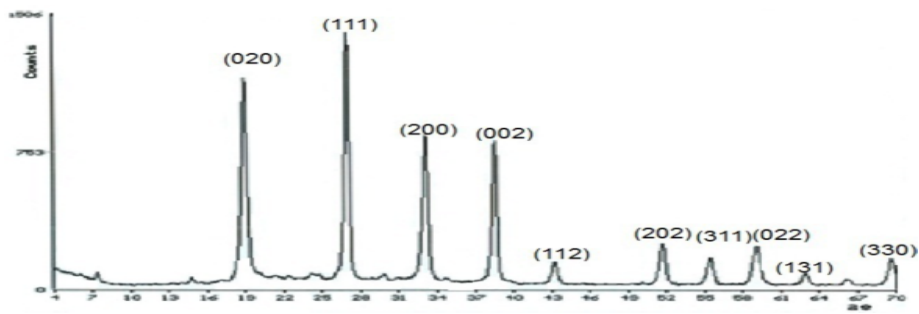
نوع و جرم مواد اولیه‌ی مورد استفاده در سنتز متاسیلیکات لیتیم	طول زمان واکنش (ساعت)	محصول واکنش
$\text{LiNO}_3 (0.4\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.423\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{CO}_3 (0.7\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.634\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (0.5\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.610\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{LiNO}_3 (0.4\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 (0.522\text{gr})$	۴۸، ۹۶ و ۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{CO}_3 (0.7\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 (0.732\text{gr})$	۴۸، ۹۶ و ۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (0.5\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 (0.704\text{gr})$	۴۸، ۹۶ و ۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$

جدول ۳ نوع و جرم مواد اولیه‌ی مورد استفاده، با نسبت مولی ۱:۳ Li:Si در سنتز سیلیکات لیتیم به روش گرمایی.

نوع و جرم مواد اولیه‌ی مورد استفاده در سنتز متاسیلیکات لیتیم	طول زمان واکنش (ساعت)	محصول واکنش
$\text{LiNO}_3 (0.254\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.800\text{gr})$	۴۸، ۷۲، ۱۲۰ و ۹۶	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
$\text{Li}_2\text{CO}_3 (0.400\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (1.302\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (0.500\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (1.400\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$

جدول ۴ نوع و جرم مواد اولیه مورد استفاده، با نسبت مولی ۱:۲ Li:Si در سنتز لیتیم سیلیکات به روش گرمایی.

نوع و جرم مواد اولیه‌ی مورد استفاده در سنتز لیتیم متاسیلیکات	طول زمان واکنش (ساعت)	محصول واکنش
$\text{LiNO}_3 (0.254\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.600\text{gr})$	۴۸، ۹۶ و ۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{CO}_3 (0.703\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.960\text{gr})$	۷۲ و ۴۸	دو فازی بین $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ و $\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (0.700\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (0.550\text{gr})$	۷۲ و ۴۸	دو فازی $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ و $\text{LiNaSi}_2\text{O}_5$
$\text{LiNO}_3 (0.300\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 (0.522\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{CO}_3 (0.777\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 (0.977\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (0.400\text{gr})$ ، $\text{SiO}_2 (0.751\text{gr})$	۷۲	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$



شکل ۱ الگوی XRD متاسیلیکات لیتیم با نسبت مولی ۱:۱ Li:Si در شرایط دمایی  $180^{\circ}C$  و مدت زمان ۷۲ ساعت به روش گرمایی.

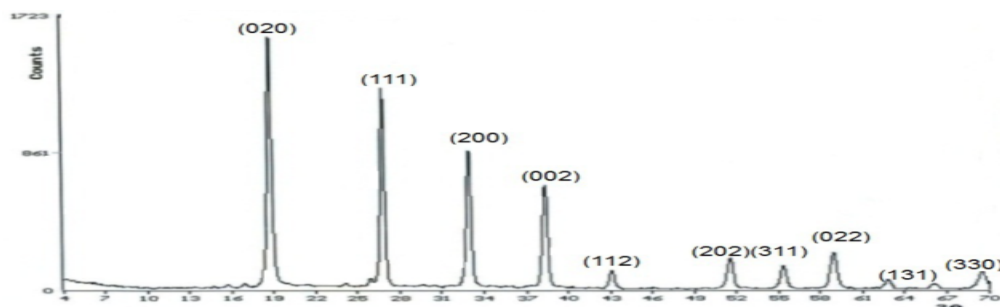
مدت ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت را نشان می‌دهد. بررسی این الگوها نشان دهنده‌ی همخوانی کامل با داده‌های پراش پرتو X نمونه متاسیلیکات لیتیم است. شکل‌های (۵-۸) الگوهای XRD وابسته به نمونه‌های سنتز شده با نسبت ۱:۳ از مواد اولیه نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک در شرایط گرمایی است. شکل (۹) الگوی XRD وابسته به نمونه‌ی سنتز شده با نسبت ۲:۳ از مواد اولیه‌ی نیترات لیتیم و سیلیس در شرایط گرمایی و در دمای  $180^{\circ}C$  به مدت ۷۲ ساعت را نشان می‌دهد که فاز پایدار در این نسبت، متاسیلیکات لیتیم است. اندازه‌ی ذرات نمونه‌ی سنتز شده با استفاده از رابطه‌ی شرر در زاویه  $18.76^{\circ}$  برابر ۲۸ نانومتر است [۱۰].

است. در رابطه‌ی شرر  $\lambda$  طول موج اشعه  $(0.154)$  nm،  $X = \lambda_{acu}$  عرض نصف ارتفاع بلندترین قله‌ی برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه‌ی قله‌ی مورد نظر برحسب درجه و  $k$  ثابت شرر است که مقدار آن برابر است با  $[9,8]$ .

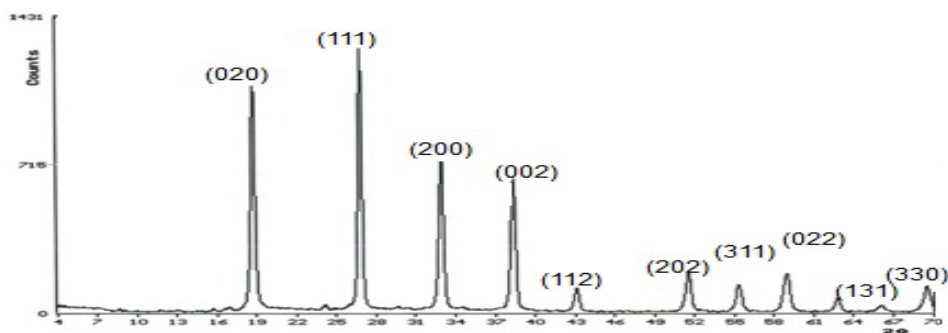
$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

رابطه‌ی ۱ رابطه‌ی شرر برای محاسبه اندازه نمونه‌های سنتزی.

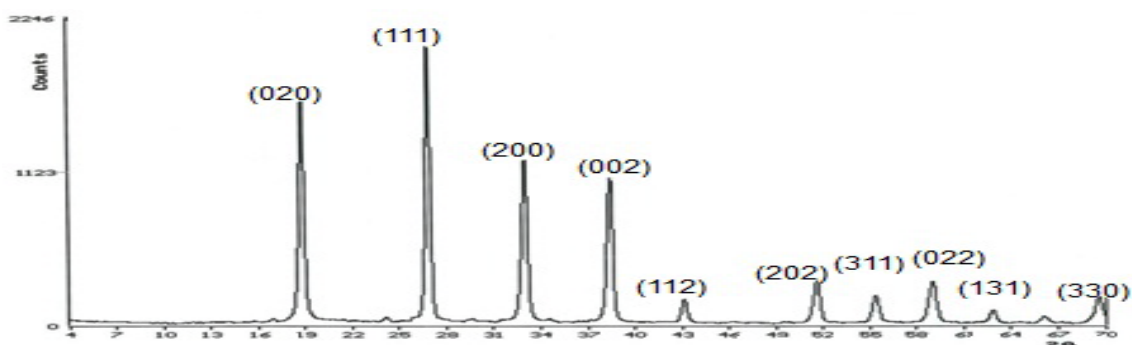
شکل‌های (۲-۴) الگوهای XRD وابسته به نمونه‌های سنتز شده‌ی سیلیکات لیتیم با نسبت ۱:۲ از مواد اولیه نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک در شرایط گرمایی و در دمای  $180^{\circ}C$  به



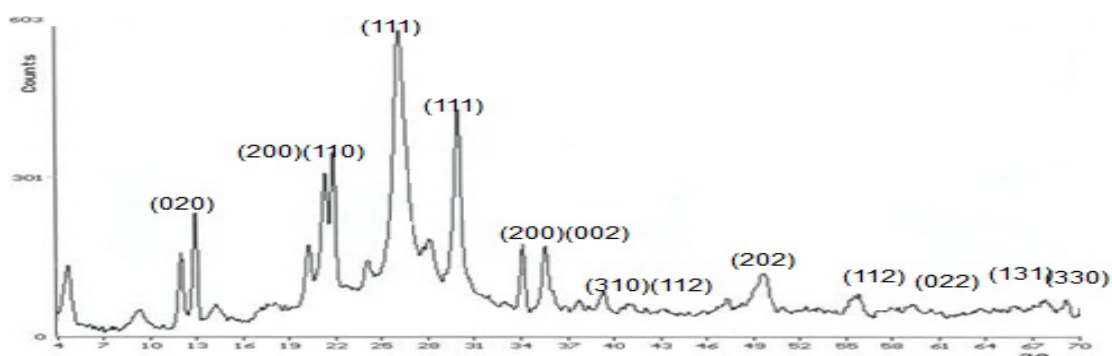
شکل ۲ الگوی XRD متاسیلیکات لیتیم با نسبت مولی ۱:۲ Li:Si در شرایط دمایی  $180^{\circ}C$  و طول زمان ۴۸ ساعت به روش گرمایی.



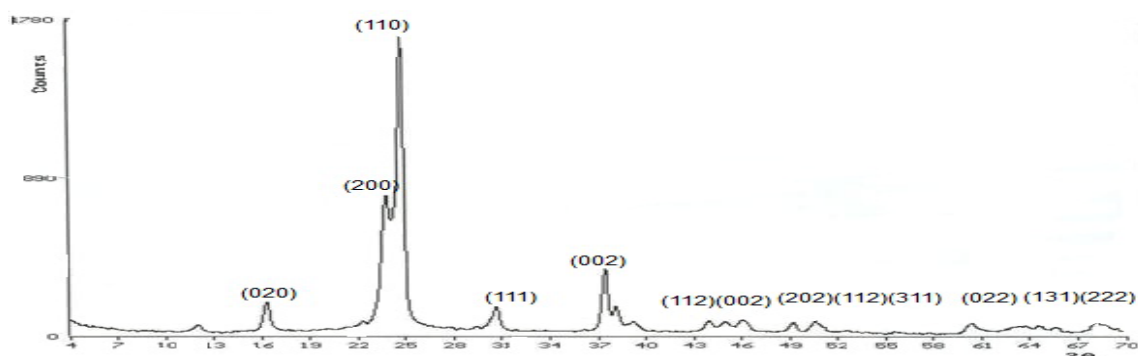
شکل ۳ طیف XRD متاسیلیکات لیتیم با نسبت مولی ۱:۲ Li:Si در شرایط دمایی  $180^{\circ}C$  و طول زمان ۷۲ ساعت به روش گرمایی.



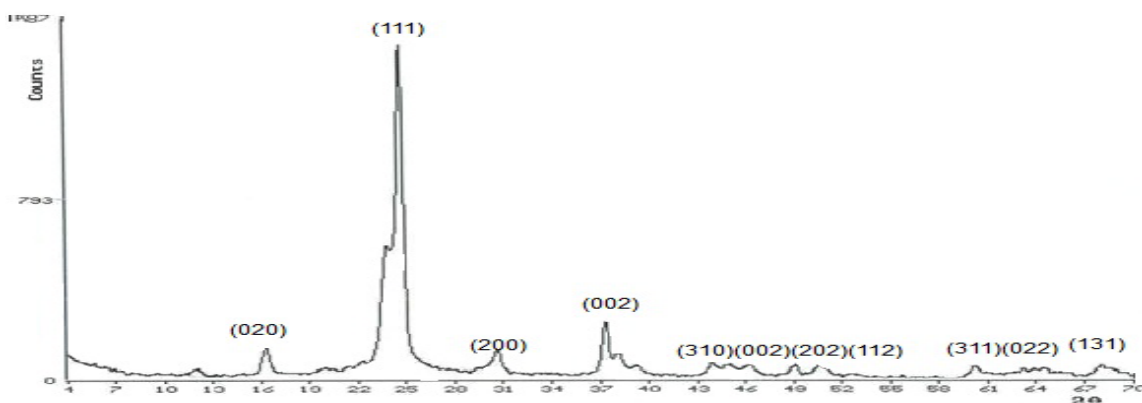
شکل ۴ الگوی XRD متاسیلیکات لیتیم با نسبت مولی Li:Si ۱:۲ در شرایط دمایی  $180^{\circ}C$  و طول زمان ۹۶ ساعت به روش گرمایی.



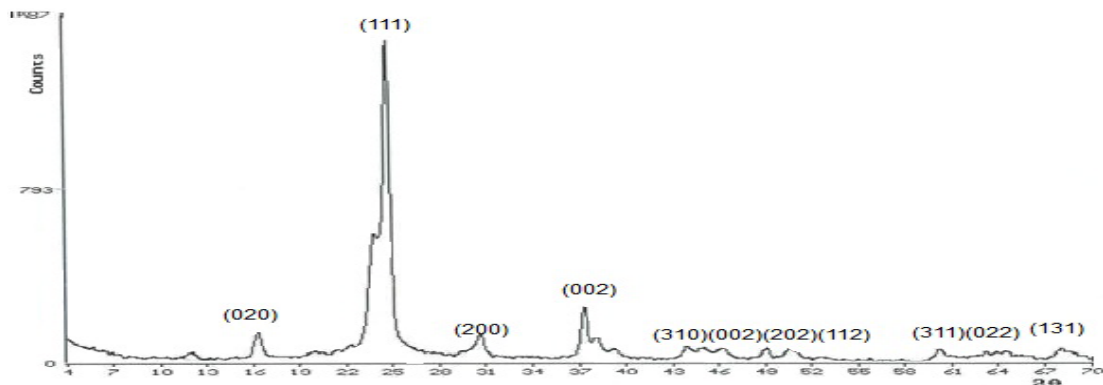
شکل ۵ الگوی XRD متاسیلیکات لیتیم با نسبت Li:Si ۱:۳ در شرایط  $180^{\circ}C$  و طول زمان ۴۸ ساعت به روش گرمایی.



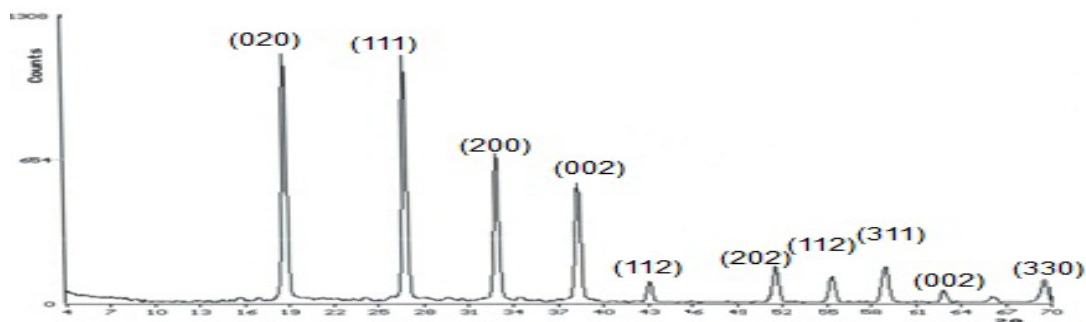
شکل ۶ الگوی XRD سیلیکات لیتیم با نسبت Li:Si ۱:۳ در شرایط  $180^{\circ}C$  و طول زمان ۷۲ ساعت به روش گرمایی.



شکل ۷ الگوی XRD سیلیکات لیتیم با نسبت Li:Si ۱:۳ در شرایط  $180^{\circ}C$  و طول زمان ۹۶ ساعت به روش گرمایی.



شکل ۸ الگوی XRD سیلیکات لیتیم با نسبت Li:Si ۱:۳ در شرایط  $180^{\circ}C$  و طول زمان ۱۲۰ ساعت به روش گرمایی.

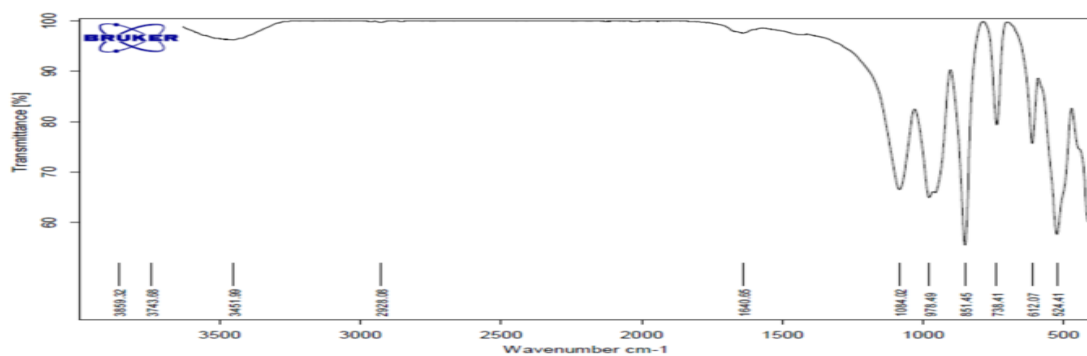


شکل ۹ الگوی XRD لیتیم متاسیلیکات با نسبت Li:Si ۲:۳ تحت شرایط  $180^{\circ}C$  و مدت زمان ۷۲ ساعت به روش گرمایی.

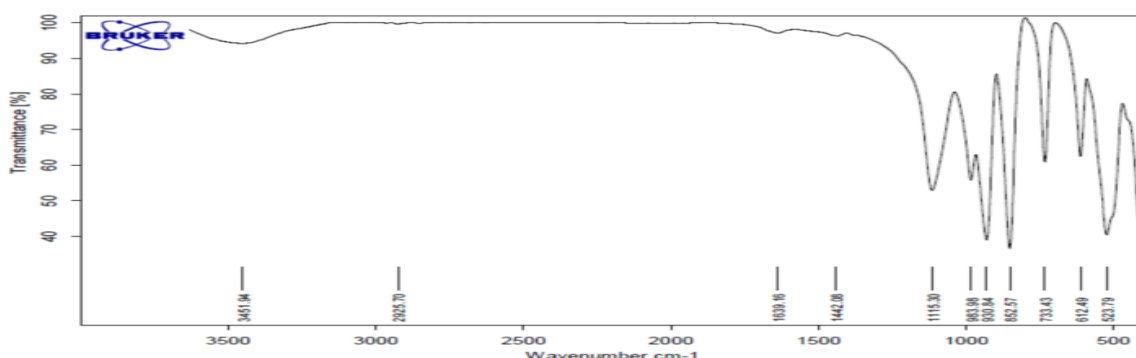
ساعت به هم چسبیده‌تر و فاصله بین صفحات خیلی کم است. محصول با این زمان واکنش، به عنوان حد واسط برای تبدیل به یک شکل دیگر است. این صفحات دارای ضخامت تا حدودی شبیه به محصول با زمان ۴۸ ساعت با مساحت سطح کمتر و فاصله‌ی بین صفحات بسیار ناچیز دارد. در شکل (۱۴) ساختارهای با اندازه بزرگتر از ۴۸ ساعت اما کمتر از ۷۲ ساعت حاصل شده است. در اینجا ساختارهای با اندازه‌ی بسیار همشکل و گل مانند حاصل شده‌اند که حاصل از قطع صفحات به صورت جداگانه و منفرد به وسیله‌ی صفحات دیگر است که با افزایش زمان واکنش، که یک حالت حد واسط در ۷۲ ساعت وجود دارد که از صفحات نسبتاً بزرگ به صورت دسته‌ای به صفحات فشرده و میله پیشرفت می‌کند و در زمان ۹۶ ساعت این صفحات به ساختارهای گل مانند تبدیل شده‌اند و حاصل از قطع صفحاتی که یک صفحه به عنوان بستر بوده و ۵ تا ۸ صفحه‌ی روی آن یکدیگر را قطع کرده و صفحات پایه‌ای مشاهده می‌شوند که مساحت آنها بیشتر از صفحاتی است که آنها را قطع کرده‌اند. با افزایش زمان واکنش، ریخت‌شناسی لیتیم متاسیلیکات تبدیل به میله و ورقه می‌شود اما این بار ورقه‌ها نسبت به محصول واکنش ۴۸ ساعت به هم فشرده‌تراند.

شکل‌های (۱۰ و ۱۱) طیف‌های FT-IR نمونه‌های سنتز شده با نسبت ۱:۲ از مواد اولیه‌ی نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک در طول مدت زمان‌های ۴۸ و ۷۲ ساعت را نشان می‌دهد. ارتعاش‌ها در گستره‌ی  $612, 738$  و  $851 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی O-Si-O و Si-O-Si وابسته است. ارتعاش در  $1084 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی Si-O، و ارتعاش‌های  $1604$  و  $2928 \text{ cm}^{-1}$  به یون کربنات و کشش C = O تعلق دارد [۱۱-۱۴].

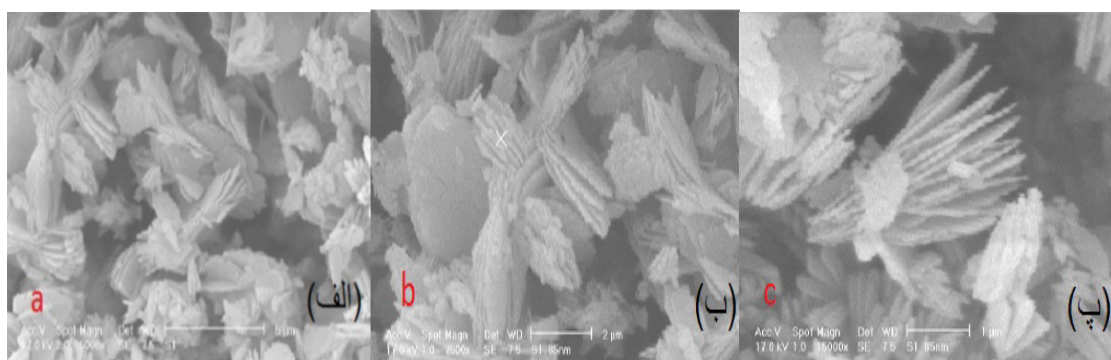
شکل (۱۲) تصویر SEM نمونه‌ی سیلیکات لیتیم سنتز شده را که در طول ۴۸ ساعت به روش گرمایی شکل گرفته است نشان می‌دهد. این شکل، از صفحاتی به هم پیوسته‌ی تشکیل شده است که شبیه پاپیون به نظر می‌رسد و فاصله بین صفحات زیاد و مساحت سطح آنها خیلی بیشتر از ضخامت آنهاست که می‌توان به صفحات پهن و نازک اشاره داشت که دسته‌هایی از صفحات دسته‌های دیگر را قطع می‌کنند و ساختارهایی شبیه به گل به دست آمده است. شکل (۱۳) که ذرات ریزتر و ساختارهایی با شکل کمی متفاوت نسبت به نمونه‌ی سنتزی در طول ۴۸ ساعت سنتز شده‌اند و صفحه‌ای و میله‌ای ماندند. این صفحات نسبت به محصولات با زمان ۴۸



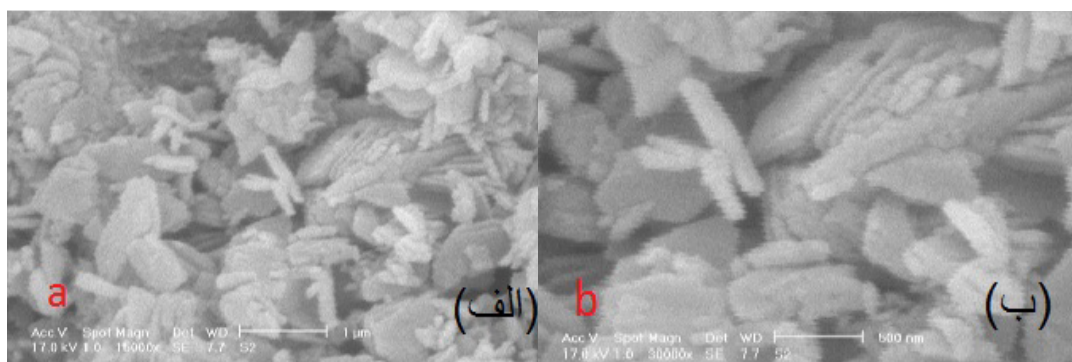
شکل ۱۰ طیف FT-IR نمونه‌ی سیلیکات لیتیم سنتز شده در طول زمان ۴۸ ساعت به روش گرمایی.



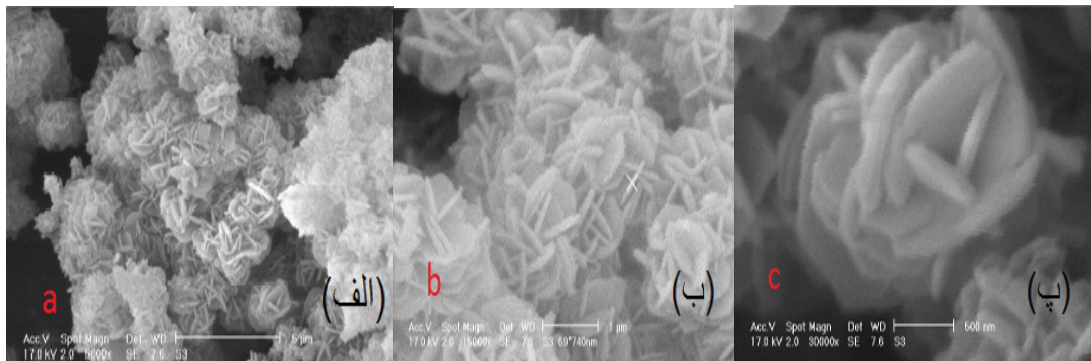
شکل ۱۱ طیف FT-IR نمونه‌ی سیلیکات لیتیم سنتز شده در طول زمان ۷۲ ساعت به روش گرمایی.



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی  $Li_2SiO_3$  در طول زمان ۴۸ ساعت (الف) با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر (ب) با بزرگنمایی ۷۵۰۰ برابر (پ) با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر.



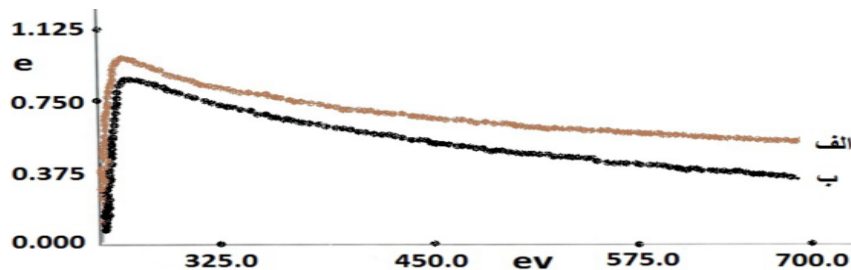
شکل ۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی  $Li_2SiO_3$  در طول زمان ۷۲ ساعت (الف) با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر (ب) با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر.



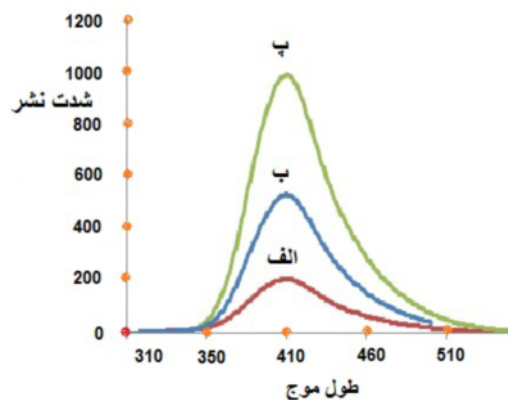
شکل ۱۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  در طول زمان ۹۶ ساعت (الف) با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر (ب) با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر (پ) با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر.

شکاف نمونه‌ی سنتزی لیتیم متاسیلیکات افزایش می‌یابد. طیف فلورسانسی متاسیلیکات لیتیم سنتز شده با نسبت  $\text{Li}:\text{Si}$  ۱:۲ از نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک در طول زمان-های ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت در شکل (۱۶) آورده شده‌اند. با افزایش زمان واکنش، بازدهی کوانتومی افزایش می‌یابد که مقدار بیشینه‌ی آن برای نمونه‌ی سنتزی در زمان ۹۶ ساعت است که این اختلاف به دلیل اختلاف در شدت قله‌های XRD نمونه است.

شکل (۱۵) الگوی جذب سیلیکات لیتیم با نسبت ۱:۲ از مواد اولیه نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک در طول زمان‌های ۴۸ ساعت و ۷۲ ساعت را نشان می‌دهد. بیشترین طول موج جذبی برای نمونه سنتزی در ۴۸ ساعت برابر ۲۸۰ نانومتر است که با افزایش زمان واکنش به ۷۲ ساعت به ۲۷۶ نانومتر جابه‌جا می‌شود. نوار شکاف محاسبه شده از روی طول موج الگوی جذبی برای نمونه‌ی سنتزی در ۴۸ ساعت برابر ۴/۴۳ الکترون ولت و برای نمونه‌ی سنتزی در ۷۲ ساعت برابر ۴/۴۹ الکترون ولت است. بنابراین با افزایش زمان واکنش، باند



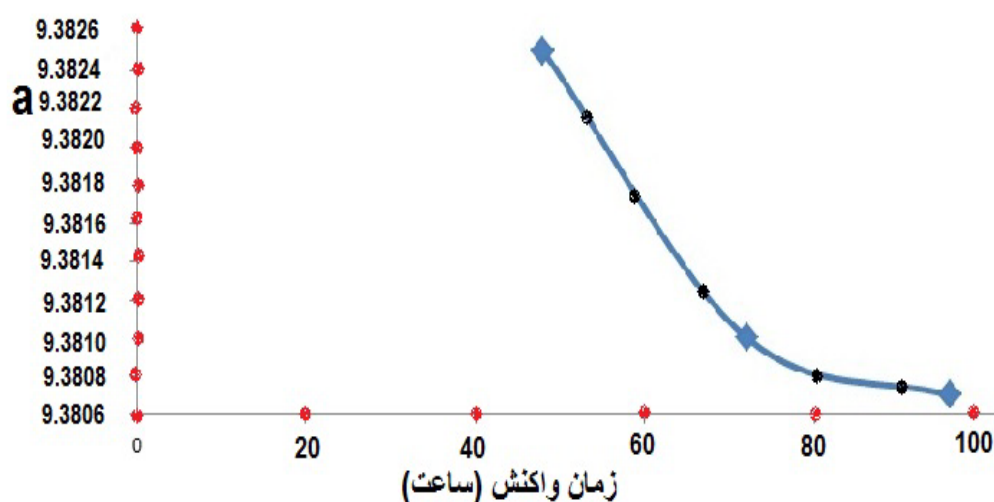
شکل ۱۵ طیف جذبی سیلیکات لیتیم با نسبت  $\text{Li}:\text{Si}$  ۱:۲ از مواد اولیه نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک در طول زمان‌های (الف) ۴۸ ساعت، (ب) ۷۲ ساعت.



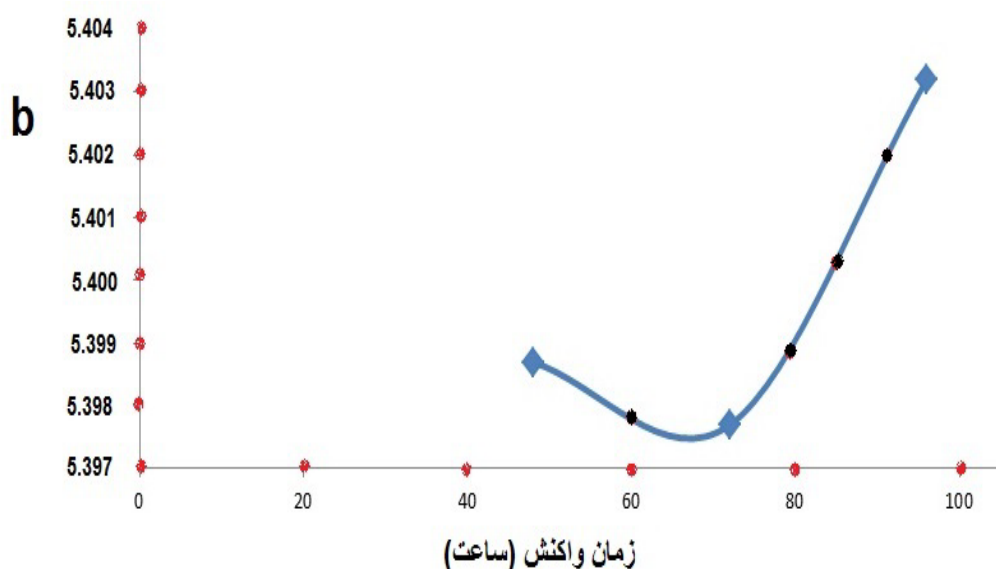
شکل ۱۶ طیف فلورسانس وابسته به متاسیلیکات سنتز لیتیم با نسبت  $\text{Li}:\text{Si}$  ۱:۲ از نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک در طول زمان‌های (الف) ۴۸ ساعت، (ب) ۷۲ ساعت، (پ) ۹۶ ساعت.

صفحه  $b$  است. با افزایش زمان واکنش پارامتر  $a$  کاهش و پارامتر  $b$  نخست و سپس افزایش، و پارامتر  $c$  نخست افزایش و سپس کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد با افزایش زمان واکنش از ۴۸ به ۷۲ ساعت صفحات متاسیلیکات لیتیم به یکدیگر نزدیکتر و فشرده و مساحت سطح ذرات نیز کاهش می‌یابد، ولی با افزایش زمان واکنش از ۷۲ به ۹۶ ساعت پارامتر  $a$  کاهش یافته ولی پارامتر  $b$  افزایش بیشتر و پارامتر  $c$  کاهش بیشتری یافته است که نشان دهنده‌ی کاهش مساحت سطح ( $ac$ ) است ولی فاصله‌ی بین دو صفحه برابر با  $a$  و فاصله‌ی بین دو

با استفاده از داده‌های XRD وابسته به نمونه‌های سنتزی و نرم افزار cellref (version 3) پارامترهای سلول واحد برای نمونه‌های سنتزی محاسبه شدند. چون سیستم راستگوشی است، تمامی زوایا با یکدیگر برابر بوده ( $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$ ) و  $a \neq b \neq c$  است. در شکل‌های ۱۷ تا ۱۹ پارامترهای یاخته‌ی یک‌ه‌ی سیلیکات لیتیم در نسبت ۱:۲ از مواد اولیه‌ی نیترا ت لیتیم و اسید سیلیسیک برحسب زمان واکنش نشان داده شده است. در متاسیلیکات لیتیم طول زنجیره برابر با  $c$  و فاصله‌ی بین دو زنجیره در یک صفحه برابر با  $a$  و فاصله‌ی بین دو

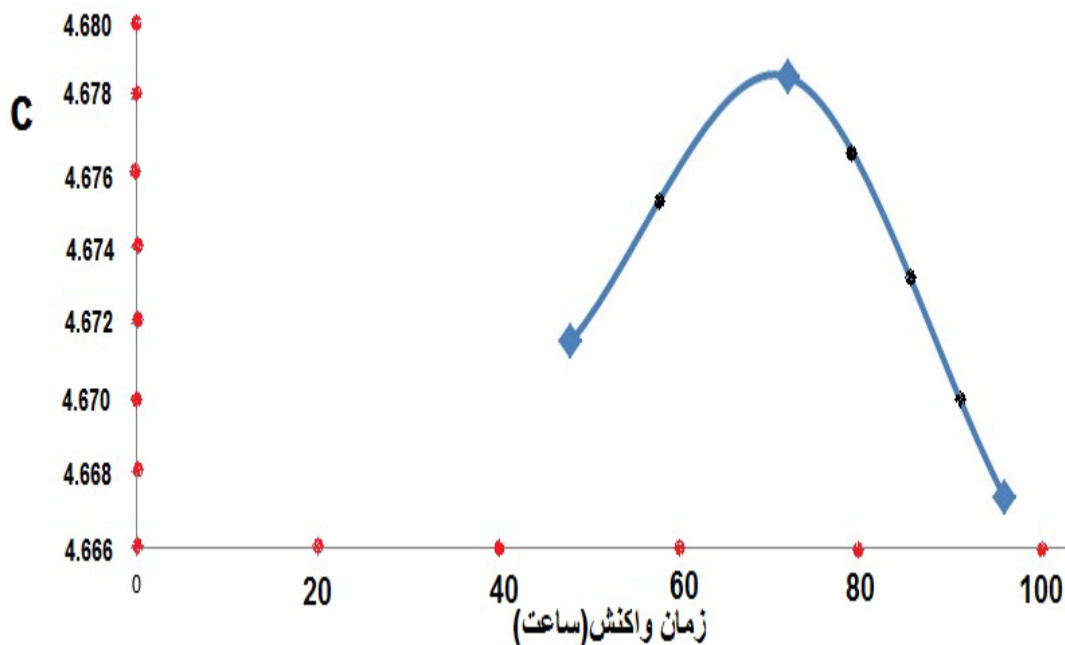


شکل ۱۷ داده‌های پارامتر  $a$  یاخته یک‌ه‌ی سیلیکات لیتیم در نسبت ۱:۲ نیترا ت لیتیم و اسید سیلیسیک.



شکل ۱۸ داده‌های پارامتر  $b$  یاخته یک‌ه‌ی سیلیکات لیتیم در نسبت ۱:۲ نیترا ت لیتیم و اسید سیلیسیک.





شکل ۱۹ داده‌های پارامتر C ساخته یکه برای سیلیکات لیتیم در نسبت ۱:۲ نیترات لیتیم و اسید سیلیسیک.

#### برداشت

با توجه به جدول‌های (۱-۴) مشاهده می‌شود که با استفاده از مواد اولیه متفاوت، فاز پایدار متفاوت است و در تمامی نسبت‌ها به جز نسبت ۱:۳ Li:Si، فاز پایدار متاسیلیکات لیتیم است. در نسبت ۱:۳ Li:Si فقط فاز دی سیلیکات لیتیم به دست می‌آید. با استفاده از ماده‌ی اولیه کربنات لیتیم در تمامی نسبت‌های بررسی شده، فاز پایدار متاسیلیکات لیتیم است و فقط در نسبت ۱:۲ به همراه اسید سیلیسیک در ۴۸ ساعت محصول دو فازی می‌شود که بیشتر به سمت فاز دی سیلیکات لیتیم رفته است و در زمان واکنش بالاتر فاز دی سیلیکات لیتیم حاصل می‌شود. با استفاده از ماده‌ی اولیه سولفات لیتیم، محصول در نسبت‌های ۱:۱ و ۱:۲ Li:Si به همراه اسید سیلیسیک دو فازی است که محصول در حال تبدیل شدن به فاز لیتیم دی سیلیکات است. در بررسی روش‌های سنتز، مشخص می‌شود که با کم شدن نسبت مولی لیتیم به سیلیسیم، محصول دو فازی به سمت دی سیلیکات لیتیم سوق می‌یابد و با بیشتر شدن این نسبت، محصول متاسیلیکات لیتیم بدست می‌آید. محصولات مخلوط با تتراورتو سیلیکات لیتیم حاصل نشد همچنین در دمای پایین، فاز دی سیلیکات لیتیم

به صورت یک ناخالصی وجود دارد و نمی‌تواند به صورت مستقل وجود داشته باشد [۱۵].

#### قدردانی

در این کار پژوهشی از دانشکده‌های شیمی و فیزیک دانشگاه تبریز تشکر می‌شود.

#### مراجع

- [1] Georgina Mondrag- on-Guti errez- Daniel Cruz -et al. Nanotechnology- 10.1155 (2008) 654-908.
- [2] Liebsch A., "Journal of physical review B", volume 32- Issue 21 (1974) 1203-1206.
- [3] Lidong Wang-D Major- D. Zhang- MG. Norton-D. McIlroy. Nanotechnology (2006) 1088-1095.
- [4] Abhijit. Prasad - Amitabha. Basu - Materials Letters – 66 (2012) 1-3.
- [5] J. Ortiz – landerose - M.E. Contreras - Garcia - C.Gomez-Yanez-H.Pfeiffer. Journal of solid state chemistry 184(2011)1304-1311.
- [6] Kihara - An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure- European Journal of Mineralogy 23(2010)1201-1209.

- [11] Kimikazu Moritania- Shiro Tanaka b- Hirotake Moriyama. Journal of Nuclear Materials. 281 (2000) 106-111.
- [12] Klaus Beneke- Peter Thiesen and Gerhard Lagaly. Inorg Chemistry. 34 (1995) 900-907.
- [13] A. M. Kalinkin and et al- Colloid Journal 17 (2008) 42-47.
- [14] T. Fuss et al. Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 4101-4111.
- [15] Ramdas B. Khomane - Chemical Engineering Science 61 (2006) 3415 – 3418.
- [7] A. M. Kalinkin- E. V. Kalinkina- Colloid Journal. 22(2008) 33-41.
- [8] Nano Res, "Synthesis and Purple-Blue Emission of Antimony Trioxide Single-Crystalline Nanobelts with Elliptical Cross Section", (2009) 12274-009-9014.
- [9] book: Crystallization of Lithium Disilicate Glass Using Variable Frequency Microwave Processing Morsi Mohamed Mahmoud. April 24- (2007)- Blacksburg- Virginia.
- [۱۰] سمیه یزدانیان، ناصر تجیر، محمدبهدانی، "ساخت نانوبلورک های  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  به روش مکانوشیمیایی و بررسی دمای گذار ترکیبات"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال نوزدهم، شماره ۲، تابستان ۹۰، از صفحه ۲۱۹ تا ۲۲۶.