

بررسی تاثیر سورفکتانت و سرعت افزایش محلول های پایه بر نانوذرات منیزیم

هیدروکسید سنتز شده به روش هم رسوبی

وحید خاکی زاده^{۱*}، هومن آقامیرزاقیم علی آبادی^۱، بهاره بزرگ‌نیا^۲، اشکان ذوالریاستین^۳

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

^۲دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

^۳گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۳/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۱۷

چکیده

کنترل پارامترهای موثر بر سنتز نانوذرات، از جمله استفاده از سورفکتانت‌ها، pH محیط آزمایش، دمای انجام واکنش، سرعت افزایش محلول های پایه و... نقش مهمی در کیفیت سنتز نانوذرات دارد. نانوذرات با اندازه کوچکتر و پراکندگی بیشتر (عدم کلوخه ای شدن) کیفیت بالاتری دارند. این پژوهش، با هدف سنتز نانوذرات منیزیم هیدروکسید به روش هم رسوبی صورت گرفته است و با استفاده از آزمون های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز عنصری به روش طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، صحت روش سنتز این نانوذرات و همچنین اثر افزایش سورفکتانت CTAB و اثر سرعت افزایش محلول های پایه در کیفیت سنتز این نانوذرات را بررسی کرده است. نتایج بیانگر این بود که استفاده از سورفکتانت، مانع کلوخه ای شدن نانوذرات و در نتیجه پخش شدن مناسب تر آن‌ها، و افزایش سرعت اضافه کردن محلول های پایه به صورت قطره قطره، موجب کاهش اندازه این نانوذرات می گردد.

کلمات کلیدی: نانوذرات منیزیم هیدروکسید، سنتز، روش هم رسوبی، سورفکتانت CTAB، سرعت افزایش محلول ها.

۱- مقدمه

در سال های اخیر، خواص ویژه نانوذرات منیزیم هیدروکسید، توجه صنایع مختلفی از جمله صنایع غذایی، دارویی، چوب، کاغذ و... را به خود معطوف کرده و به یکی از موضوعات نوین در تحقیقات تبدیل شده است. از جمله این خواص می توان به پایداری حرارتی مناسب، خاصیت ضد حریق، خاصیت آنتی میکروبیالی و همچنین سمیت اندک آن اشاره کرد [۱ و ۲] که باعث شده است این نانوذرات در مقایسه با سایر هیدروکسیدهای فلزی، کاربردهای گسترده تری داشته باشد. با وجود حلالیت اندک منیزیم هیدروکسید در آب، سوسپانسیون آن در محیط آبی و در دمای اتاق، به عنوان یک بافر با pH حدود ۱۰/۴ عمل می کند و به همین دلیل به عنوان یک عامل خنثی کننده اسید در شربت معده استفاده می شود.

همچنین این ماده به دلیل عدم سمیت و قیمت ارزان، کاربرد گسترده ای در صنایع دارویی و غذایی دارد. نانوذرات $Mg(OH)_2$ ، در صنایع چوب و کاغذ، به منظور حفاظت آثار باستانی، سفید کردن پالپ و چوب و... به کار می‌روند. به تازگی از این نانوذرات، برای اسیدزدایی نسخ مکتوب قدیمی نیز استفاده شده و نتایج موفقیت آمیزی داشته است [۳]. از دیگر کاربردهای این نانوذرات، می‌توان به استفاده از آن‌ها به عنوان یک عامل بازدارنده و محافظت کننده در مقابل آتش اشاره کرد [۴]. روش‌های زیادی برای سنتز نانوذرات منیزیم هیدروکسید با مورفولوژی خاص نظیر نانو صفحات شش ضلعی، نانولوله‌ها^۱، نانومیله‌ها^۲، نانوصفحات^۳ و... وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های رایج‌تری مانند آب گرمایی^۴ [۷ و ۶]، حلال گرمایی^۵ [۸]، صوت شیمیایی^۶ [۹ و ۱۰]، ترسیب شیمیایی یا هم‌رسوبی^۷ [۱۱ و ۱۲] و فرآیندهای دیگری مانند میکرومولسیون آب در روغن^۸ [۱۳]، ترسیب مستقیم^۹ [۱۴ و ۱۵]، سیستم حباب ساز^{۱۰} [۱۶]، سنتز به کمک مایکروویو^{۱۱} [۱۷ و ۱۸] و... اشاره کرد. استفاده از واکنش نمک‌های منیزیم در حضور محلول‌های قلیایی (روش ترسیب شیمیایی) و روش آب‌گرمایی از اصلی‌ترین تکنیک‌های تولید منیزیم هیدروکسید فوق‌العاده ریز به شمار می‌آیند [۱۹]. به طور کلی روشی ایده‌آل است که سریع و ساده باشد، انرژی کمتری صرف آن شود و نیاز به مصرف مواد فعال سطحی و حلال‌های غیرآبی را از بین ببرد. روش هم‌رسوبی یکی از روش‌های کارآمد، ارزان و پربازده برای سنتز نانوذرات می‌باشد که می‌توان از آن در مقیاس وسیع صنعتی نیز استفاده کرد [۲۰ و ۲۱]. از بین پارامترهای کنترل کننده اندازه و مورفولوژی ذرات منیزیم هیدروکسید، سرعت افزایش محلول‌های رسوب دهنده و همچنین حضور مواد فعال سطحی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در سال‌های اخیر، پژوهشگران با استفاده از مواد فعال سطحی مختلف توانسته‌اند نانوذرات منیزیم هیدروکسید را سنتز کنند. سورفکتانت $CTAB^{۱۲}$ از جمله مهمترین مواد فعال سطحی به کار گرفته شده جهت رسوب‌دهی این نانوذرات به شمار می‌آید [۲۲]. در این پژوهش، ضمن بررسی اثر استفاده از $CTAB$ به عنوان ماده فعال سطحی در سنتز نانو ذرات منیزیم هیدروکسید به روش رسوب دهی شیمیایی، اثر سرعت افزایش محلول سدیم هیدروکسید به عنوان عامل رسوب دهنده نیز مورد بررسی قرار گرفته است. به علاوه، خصوصیات مورفولوژیکی و ساختاری ذرات تشکیل شده نیز مطالعه شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و حلال های آزمایشگاهی

مواد مورد استفاده در فرآیند سنتز، در جدول ۱ قابل مشاهده است. تمامی این مواد، ساخت شرکت مرک آلمان بوده و بدون هیچ‌گونه خالص سازی مجدد استفاده شده است.

1. Nanotubes; 2. Nanorods; 3. Nanosheets; 4. Hydrothermal; 5. Solvothermal; 6. Sonochemical; 7. Coprecipitation; 8. Water-in-oil (w/o) microemulsion; 9. Direct precipitation; 10. Bubbling setup; 11. Microwave-assisted synthesis; 12. Cetyl trimethyl ammonium bromide.

جدول ۱. مواد مورد استفاده در سنتز

منیزیم سولفات خشک (Dehydration MgSO₄)

سدیم هیدروکسید (NaOH)

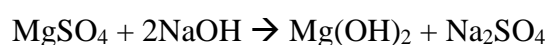
۲-پروپانول (2-Propanol)

CTAB

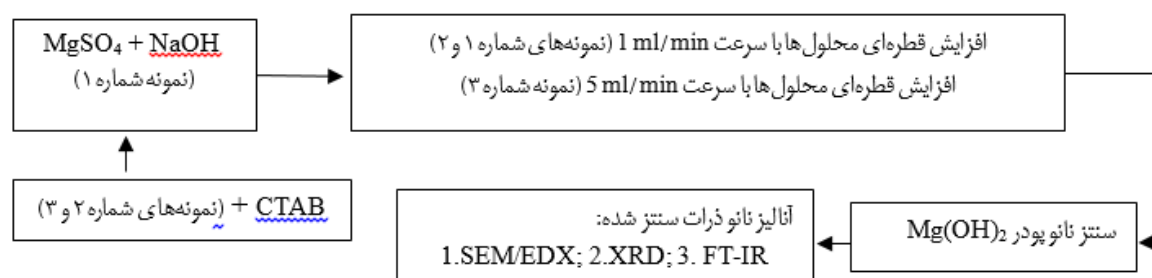
آب دیونیزه (Deionized Water)

۲-۲-۲ روش های آزمایشگاهی

۲-۲-۱- کلیات

نانوذرات Mg(OH)₂ به روش هم رسوبی، در سه حالت مختلف و بر طبق واکنش زیر سنتز شد:

فرآیند کلی سنتز و آنالیز این نانو ذرات به شرح زیر است:



۲-۲-۲-۲ سنتز نمونه ها

به منظور سنتز نمونه شماره ۱، ۵۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار NaOH به میزان استوکیومتری تهیه شد. این محلول، تحت دمای کنترل شده ۳۰ درجه سانتی گراد، در حین همزدن شدید بر روی همزن مغناطیسی، با سرعت ۵ ml/min به صورت قطره قطره به ۵۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار MgSO₄ اضافه شد. پس از مدتی رنگ محلول از حالت شفاف به رنگ شیری تغییر یافت. در ادامه، محلول سانتریفیوژ شده و چندین بار با آب مقطر و ۲-پروپانول شستشو داده شد تا نمک‌های موجود در محلول مادر حذف گردد. در نهایت، رسوب به دست آمده به مدت ۲/۵ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آون قرار گرفت و خشک شد. سنتز نمونه شماره ۲ نیز مشابه سنتز نمونه شماره ۱ انجام شد، با این تفاوت که سورفکتانت CTAB به میزان ۰/۲ درصد وزنی مواد اولیه به محلول مادر اضافه گردید. سنتز نمونه شماره ۳ نیز مشابه سنتز نمونه شماره ۲ صورت گرفت، با این تفاوت که سرعت افزودن محلول NaOH به محلول مادر، به میزان ۱ ml/min کاهش یافت. در نهایت، تمامی پودرهای سفید خشک شده حاصل از سنتزهای انجام شده، پس از ساییده شدن کامل، برای آزمون و مشخصه‌یابی‌های بعدی جمع‌آوری گردید. خلاصه روش های سنتز هر سه نمونه در جدول ۲ قابل مشاهده است.

جدول ۲. پارامترهای مورد استفاده در سنتز نمونه‌ها

متغیرها نمونه	دمای واکنش	سرعت اضافه کردن عامل رسوب دهنده	حضور سورفکتانت
شماره ۱	۳۰ درجه سانتی گراد	۵ ml/min	وجود ندارد
شماره ۲	۳۰ درجه سانتی گراد	۵ ml/min	۰/۲ درصد وزنی
شماره ۳	۳۰ درجه سانتی گراد	۱ ml/min	۰/۲ درصد وزنی

۳- نتایج و بحث

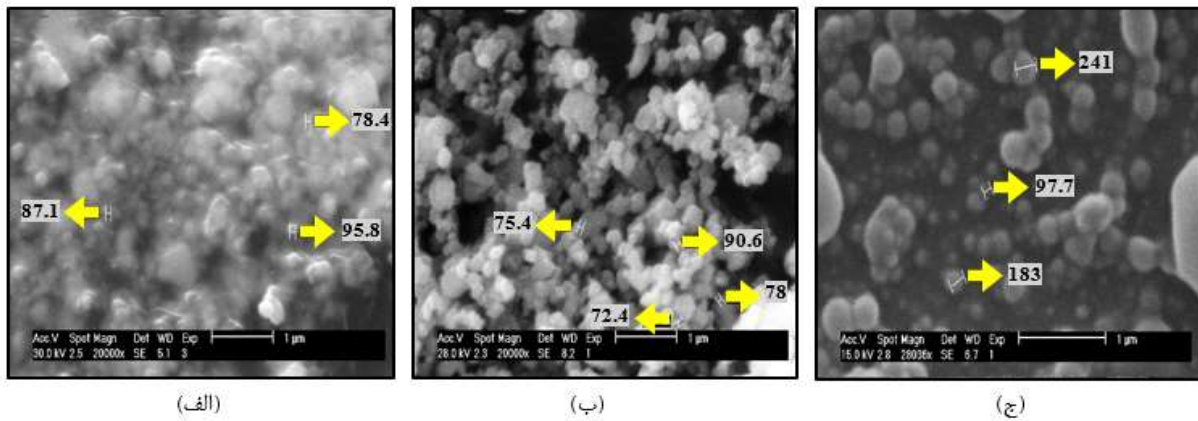
۳-۱- آنالیز و شناسایی نانو ذرات سنتز شده

۳-۱-۱- آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

به منظور تعیین اندازه، مورفولوژی، میزان چسبندگی و تجمع (کلوخه‌ای شدن) نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۳} مدل XL30 ساخت شرکت Philips مجهز به طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۴} استفاده شد. پیش از بررسی میکروسکوپی، نمونه‌ها توسط دستگاه لایه نشانی DS101 ساخت شرکت فنی مهندسی یار نیکان صالح با طلا پوشش‌دهی شدند. در شکل ۱ (الف)، تصویر مربوط به سنتز نمونه شماره ۱ قابل مشاهده است که در آن میانگین اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر است، اما کلوخه‌ای شدن آن‌ها، به وضوح قابل مشاهده است که علت آن، عدم استفاده از ماده فعال سطحی (سورفکتانت) می‌باشد. شکل ۱ (ب)، مربوط به سنتز نمونه شماره ۲ می‌باشد که در آن به دلیل استفاده از سورفکتانت و همچنین سرعت مناسب افزودن محلول‌های

13. scanning electron microscopy; 14. Energy dispersive x-ray spectroscopy

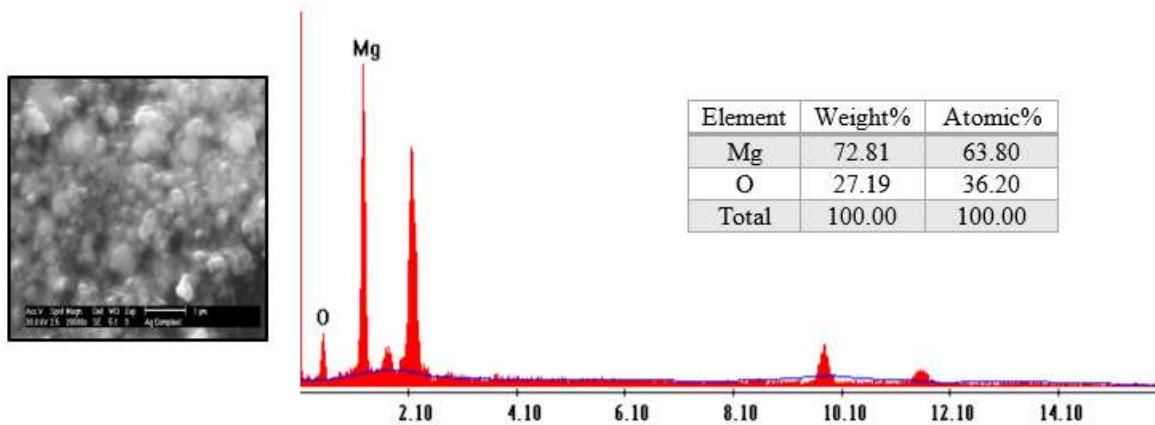
پایه به یکدیگر، کلوخه‌ای شدن نانوذرات منیزیم هیدروکسید مشاهده نمی‌شود و میانگین اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر است. شکل ۱ (ج) نیز مربوط به سنتز نمونه شماره ۳ است که در آن به دلیل استفاده از سورفکتانت، کلوخه‌ای شدن ذرات مشاهده نمی‌شود و ذرات به خوبی پخش شده اند، اما به دلیل سرعت پایین افزودن محلول‌های پایه به یکدیگر، میانگین اندازه ذرات بسیار بیشتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و حتی می‌توان آن‌ها را به عنوان میکروذرات در نظر گرفت.



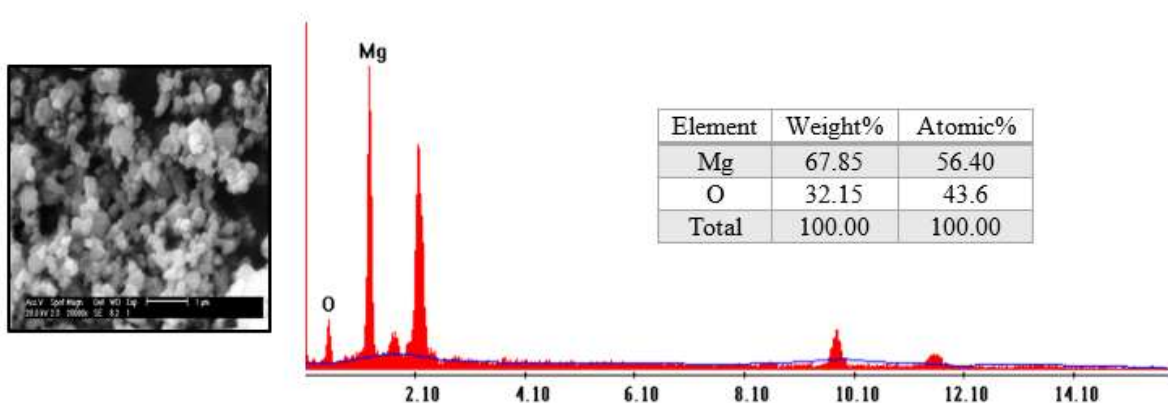
شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): (الف) نمونه ۱ (ب) نمونه ۲ (ج) نمونه ۳

۳-۱-۲- آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

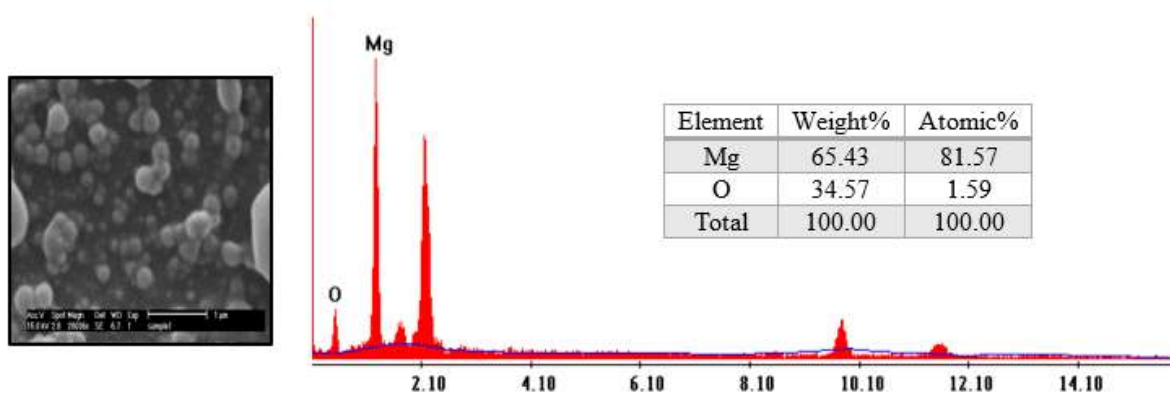
طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس به منظور تشخیص عناصر سازنده ماده و مقدار تقریبی هر کدام بر حسب درصد وزنی استفاده شد. دیاگرام های EDX در هر سه نمونه سنتز شده، بیانگر آن است که نمونه دارای عناصر منیزیم و اکسیژن است. درصد این عناصر در هر یک از نمونه های شماره ۱، ۲ و ۳ به ترتیب در شکل های شماره ۲، ۳ و ۴ قابل مشاهده است.



شکل ۲. نمودار EDX - نمونه شماره ۱



شکل ۳. نمودار EDX - نمونه شماره ۲



شکل ۴. نمودار EDX - نمونه شماره ۳

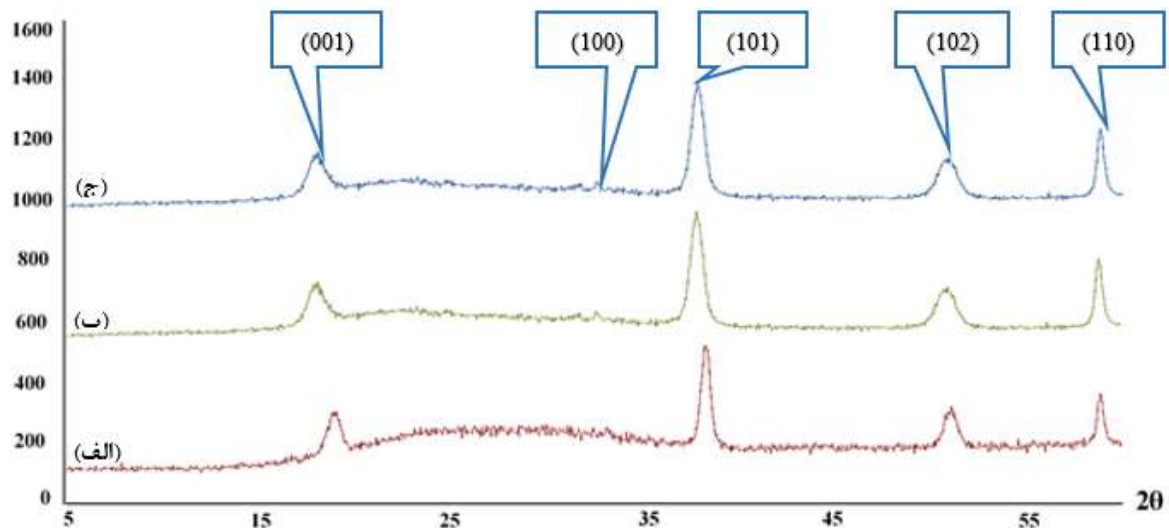
۳-۱-۳- طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

مشخصه یابی فازی نمونه‌های سنتز شده توسط آزمون پراش پرتو ایکس انجام شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های شماره ۱، ۲ و ۳ در شکل ۵ نشان داده شده است. تمامی پیک‌های پراش مشخص شده در شکل، بر اساس کارت استاندارد 7-0239 JCPDS به هیدروکسید منیزیم با ساختار هگزاگونال مربوط می‌شود. پیک‌های مشخص شده در زوایای پراش ۳۲/۸۳، ۱۸/۵۴، ۳۷/۹۸، ۵۰/۷۷ و ۵۸/۶۷ درجه به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۰۰۱) (۱۰۰) (۱۰۱) (۱۰۲) (۱۱۰) منیزیم هیدروکسید هستند. پارامترهای شبکه و حجم بلور به ترتیب $a = b = 0.3144 \text{ \AA}$ و $c = 0.4780 \text{ \AA}$ و 40.943 \AA بودند که با مقادیر گزارش شده در کارت استاندارد (JCPDS 7-0239, 40.903 \AA و $c = 0.4769 \text{ \AA}$ و $a = b = 0.3147 \text{ \AA}$) منطبق هستند. عدم وجود هرگونه پیک ناخالصی در الگوی پراش این حقیقت را نشان می‌دهد که منیزیم هیدروکسید تک فاز و دارای خلوص بسیار بالایی است [۲۳]. اندازه بلورینگی با استفاده از رابطه شرر تخمین زده شد:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

که k فاکتور شکل (۰/۹)، λ طول موج پرتو ایکس مربوط به تابش CuK α (۰/۱۵۴۰۶ nm)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه و θ زاویه براگ است [۲۴، ۲۵]. اندازه بلورینگی هر سه نمونه با استفاده از رابطه شرر در حدود 40-60 nm به دست

آمد. بر طبق شکل ۵، الگوی الگوی طیف XRD در نمونه شماره ۱ که در غیاب سورفکتانت سنتز شده است، تا حدودی با دو نمونه دیگر که در حضور سورفکتانت سنتز شده اند متفاوت است. در این نمونه، شبکه کریستالی تشکیل شده فاقد صفحه (۱۰۰) می‌باشد؛ در واقع این صفحه به دلیل وجود پیک آمورف ناحیه ۲۰ تا ۳۵ درجه مشاهده نشده است، اما با تغییر شرایط واکنش، پیک آمورف حذف شده و صفحه (۱۰۰) در زاویه پراش ۳۳ درجه بروز پیدا کرده است. از روی بازتاب صفحات (۰۰۱) و (۱۱۰) می‌توان به جهت گیری ذرات منیزیم هیدروکسید پی برد. جهت گیری معمول ذرات صفحه ای شکل صفحه (۰۰۱) است. هر چه شدت صفحات (۰۰۱) و (۱۱۰) در نمونه ای بیشتر باشد، جهت گیری ترجیحی صفحه (۰۰۱) بیشتر است. بر اساس فایل استاندارد، باید شدت پیک (۱۰۱) نسبت به (۰۰۱) بیشتر باشد. در صورتی که عکس این واقعیت رخ دهد، در واقع صفحه (۰۰۱) صفحه غالب است و رشد بیشتر در راستای این صفحه صورت گرفته است [۲۲].



شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD): الف) نمونه شماره ۱ ب) نمونه شماره ۲ ج) نمونه شماره ۳

۳-۱-۴- تعیین درصد فاز

همانطور که در تحلیل طیف XRD نمونه های شماره ۱، ۲ و ۳ (جدول ۳ و ۴) مشخص است، ساختار و جنس ذرات سنتز شده، منیزیم هیدروکسید خالص است.

جدول ۳. تعیین فاز حاصل از XRD (نام و فرمول شیمیایی) - نمونه های شماره ۱، ۲ و ۳

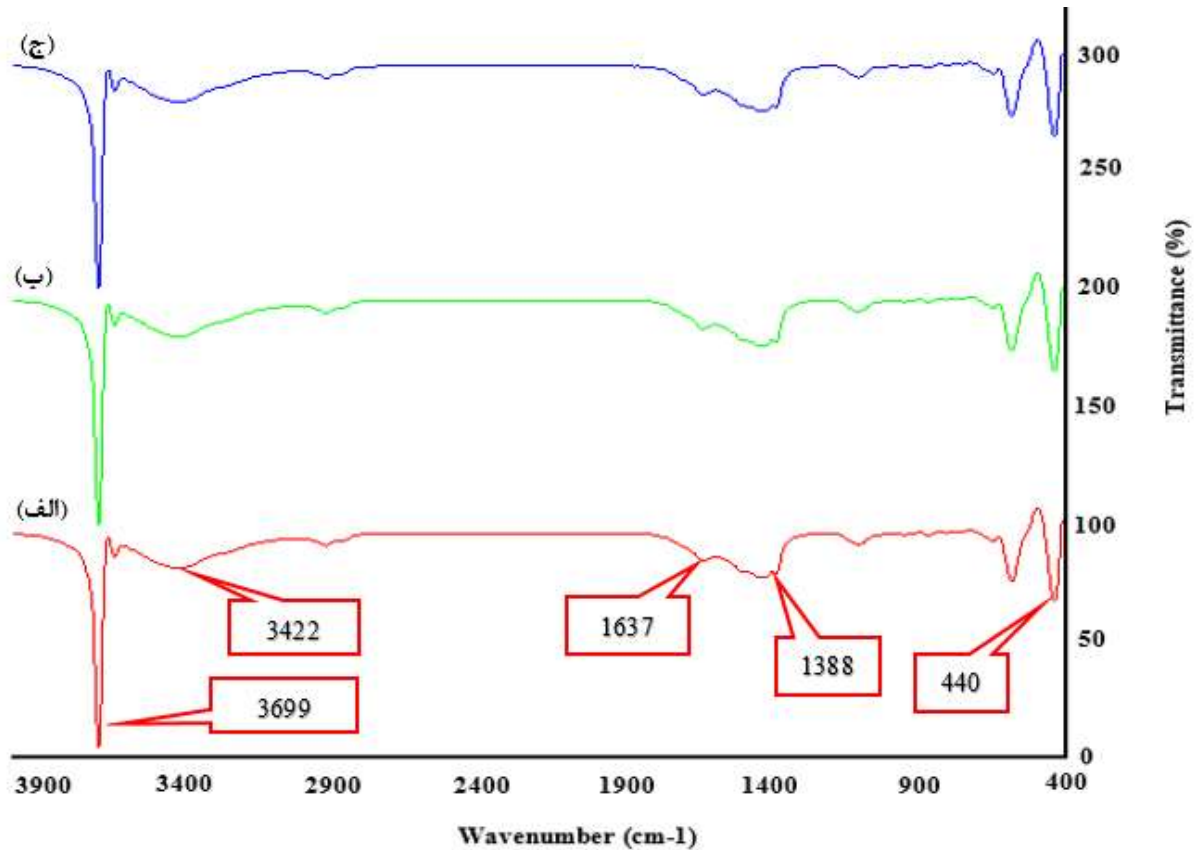
Mineral name	Brucite, syn
PDF index name	Magnesium Hydroxide
Empirical formula	H_2MgO_2
Chemical formula	$Mg(OH)_2$

جدول ۴. پارامترهای کریستالوگرافی نانوذرات $Mg(OH)_2$ - نمونه های شماره ۱، ۲ و ۳

Crystal system	Hexagonal
Space group	P-3m1
Space group number	164
a (Å)	3.1470
b (Å)	3.1470
c (Å)	4.7690
Alpha (°)	90.0000
Beta (°)	90.0000
Gamma (°)	120.0000
Calculated density (g/cm ³)	2.37
Volume of cell (10 ⁶ pm ³)	40.90
Z	1.00
RIR	1.60

۳-۱-۵- آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

به منظور تعیین ساختار و اندازه گیری گونه های شیمیایی، شناسایی ترکیبات آلی، تعیین نوع گروه های عاملی و پیوندهای موجود در نمونه و بررسی واکنش های احتمالی، از دستگاه طیف سنج مدل TENSOR27 ساخت کمپانی BRUKER آلمان در محدوده عددی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. این آزمون با استفاده از قرص KBr انجام گرفت. شکل ۶ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه سنتز شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، الگوی طیف FT-IR در هر سه نمونه یکسان است و تفاوت ظاهری مهمی در آنها مشاهده نمی شود. پیک قوی و تیز در 3699 C^{-1} به ماهیت ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل منیزیم هیدروکسید مرتبط می شود. پیک موجود در 440 C^{-1} ارتعاش کششی Mg-O را نشان می دهد. پیک پهن در 3422 C^{-1} و پیک کوچک در 1637 C^{-1} می توانند به ترتیب به ارتعاش کششی و ارتعاش خمشی آب مربوط شوند. پیک کوچک در 1388 C^{-1} نیز ارتعاش خمشی پیوند O-H است [۲۸،۲۷،۲۶]. نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و پراش پرتو ایکس کاملا با یکدیگر در توافق بودند و وجود $Mg(OH)_2$ را ثابت کردند.



شکل ۶. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR): الف) نمونه شماره ۱ (ب) نمونه شماره ۲ (ج) نمونه شماره ۳

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که حضور ماده فعال سطحی (در این جا سورفکتانت CTAB) در فرآیند سنتز و همچنین سرعت اضافه کردن قطره‌ای محلول سود به داخل محلول منیزیم سولفات، تاثیر زیادی بر مورفولوژی محصول، اندازه ذرات، میزان چسبندگی ذرات به یکدیگر و تا حدودی کریستالوگرافی ساختارهای نهایی ذرات دارد. در فرآیند سنتز نمونه شماره ۱، گرچه محلول‌های پایه با سرعت مناسب ۵ ml/min به صورت قطره قطره به هم اضافه شدند و نانو ذرات خالص منیزیم هیدروکسید با ابعاد متوسط بین ۲۰ تا ۹۰ نانومتر به دست آمد، اما به دلیل عدم استفاده از سورفکتانت، با پدیده تجمع و کلوخه‌ای شدن ذرات مواجه شدیم که در تصاویر SEM به وضوح قابل مشاهده است. در فرآیند سنتز نمونه‌های شماره ۲ و ۳ که در هر دوی آن‌ها از سورفکتانت CTAB استفاده شد، مشاهده می‌شود که اندازه ذرات در نمونه شماره ۳ بسیار بزرگتر از نمونه شماره ۲ است و حتی در برخی نقاط، ذرات وارد ابعاد میکرومتری شده‌اند. علت این موضوع را می‌توان به کاهش سرعت افزودن قطره‌ای محلول سود به داخل محلول منیزیم سولفات نسبت داد. بنابراین می‌توان گفت که در مجموع، افزایش سرعت اضافه نمودن قطره‌ای محلول عامل رسوب دهنده، موجب کاهش ابعاد ذرات می‌شود. همچنین مقایسه طیف XRD سه نمونه سنتز شده نشان می‌دهد که الگوی نمونه شماره ۱ که در آن از سورفکتانت استفاده نشده است، با الگوی نمونه شماره ۲ و ۳ تا

حدودی متفاوت است. پس می توان نتیجه گرفت که حضور سورفکتانت در محیط انجام واکنش، می تواند بر روی ساختار کریستالی محصول نهایی تاثیرگذار باشد.

۵- تقدیر و تشکر

همه نویسندگان حاضر در این مقاله از دانشگاه های صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشگاه الزهرا و پژوهشگاه نیرو تهران برای فراهم آوردن امکانات لازم برای کار پژوهشی ارایه شده، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۶- مراجع

- [1] R. N. Rethon, P. R. Hornsby, *Polymer Degradation and Stability*, **54** (1996) 383.
- [2] J. Kang, S. P. Schwendeman, *Biomaterials*, **23** (2002) 239.
- [3] R. Giorgi, C. Bozzi, L. Dei, Ch. Gabbiani, B. W. Ninham, P. Baglioni, *Langmuir*, **21** (2005) 8495.
- [4] D. Jin, X. Gu, X. Yu, G. Ding, H. Zhu, K. Yao, *Materials Chemistry and Physics*, **112** (2008) 962.
- [5] H. Cao, H. Zheng, J. Yin, Y. Lu, S. Wu, X. Wu, B. Li, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114** (2010) 17362.
- [6] Q. Wang, C. Li, M. Guo, L. Sun, C. Hu, *Materials Research Bulletin*, **51** (2014) 25.
- [7] A. Sierra-Fernandez, L. S. Gomez-Villalba, O. Milosovic, R. Fort, E. M. Rabanal, *Ceramics International*, **40** (2014) 12285.
- [8] H. Chen, C. Xu, Y. Liu, G. Zhao, *Electron. Material Letters*, **8** (2012) 529.
- [9] M. A. Alavi, A. Morsali, *Ultrason. Sonochemistry*, **17** (2010) 441.
- [10] G. Song, S. Ma, G. Tang, X. Wang, *Journal of Colloids and Surfaces*, **364** (2010) 99.
- [11] A. Pilarska, M. Nowacka, K. Pilarski, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **49** (2013) 701.
- [12] M. R. Bindhu, M. Umadevi, M. Kavin Micheal, M. V. Arasu, N. Abdullah Al-Dhabi, *Material Letters*, **166** (2016) 19.
- [13] J. Wu, H. Yan, X. Zhang, L. Wei, X. Liu, B. Xu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **324** (2008) 167.
- [14] X.-F. Wu, G.-S. Hu, B.-B. Wang, Y.-F. Yang, *Journal of Crystal Growth*, **310** (2008) 457.
- [15] D. An, X. Ding, Z. Wang, Y. Liu, *Colloids and Surfaces A*, **356** (2010) 28.
- [16] X. Li, C. Ma, J. Zhao, Z. Li, S. Xu, Y. Liu, *Powder Technology*, **198** (2010) 292.
- [17] F. Al-Hazmi, A. Umar, G. N. Dar, A. A. Al-Ghamdi, S. A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, S. H. Kim, R. M. Al-Tuwirqi, F. Alnowaiserb, F. El-Tantawy, *Journal of Alloys and Compounds*, **519** (2012) 4.
- [18] G. W. Beall, E. S. M. Duraia, F. El-Tantawy, F. Al-Hazmi, A. A. Al-Ghamdi, *Powder Technology*, **234** (2013) 26.
- [19] Q. G. Kong, H. Y. Qian, H. N. Xiao, L. Kai, J. K. Wang, J. Zhu, J. Li, *Applied Mechanics and Materials*, **130** (2011) 1026.

- [20] Y. Chen, T. Zhou, H. Fang, S. Li, Y. Yao, Y. He, *Procedia Engineering*, **102** (2015) 388.
- [21] W. Jiang, X. Hua, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Powder Technology*, **191** (2009) 227.
- [22] D. Hassouna, H. Chaabane, F. Touati, *Nano-Micro Letters*, **3** (2011) 153.
- [23] Y. Chen, T. Zhou, H. Fang, S. Li, Y. Yao, Y. He, *Procedia Engineering*, **102** (2015) 388.
- [24] W. Jiang, X. Hua, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Powder Technology*, **191** (2009) 227.
- [25] L. Kumari, W. Z. Li, C. H. Vannoy, R. M. Leblanc, D. Z. Wang, *Ceramics International*, **35** (2009) 3355.
- [26] A-H. Faten, A. H. Umar, *Journal of Alloys and Compounds*, **519** (2012) 4.
- [27] G. Song, S. Ma, G. Tang, X. Wang, *Colloids Surfaces A*, **364** (2010) 99.
- [28] S.-Y. Wang, G.-M. Li, W. Xu, C. Liu, L. Dai, H.-C. Zhu, *Research on Chemical Intermediates*, **42** (2016) 2661.

