Republic of Iraq
Ministry of Higher
Education and Scientific
Research
University of Diyala
College of Sciences

Study of Structural and Dielectric properties of nano Alumina Compounds that prepared by chemical Co-precipitation method

A Thesis
Submitted to the Council of College of Science
University of Diyala in Partial Fulfillment
of the Degree of M.Sc. in Physics
By

Omer Hussain Abbas Jerdack

(B.Sc. in Physics 2014)

Supervised By

Prof. Dr. Nabeel Ali Bakr

Asst. Prof. Mahdi Hatem Diwan

2019 A. D

1440 A. H

جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى – كلية العلوم
قسم الفيزياء

دراسة الخواص التركيبية والعزلية لمركبات الألومينا النانوية المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك

رسالة مقدمة

إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة ديالـــــــــى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

عمر حسين عباس جرداك

(بكالوريوس علوم فيزياء 2014)

بإشراف

أ. د. نبيل علي بكر أ.م. مهدي حاتم ديوان

1440هـ 2019م

(1- 1) المقدمة (Introduction) :-

المواد السيراميكية مواد متعددة يصعب حصرها في تعريف محدد ولكن هي مواد غير عضوية وتتحمل درجات حرارة عالية مثل الاكاسيد، النتريدات، الكاربيدات وغيرها من المواد وللمواد السيراميكية نظام تركيبي مستقر [2, 1]. وبصورة عامة يمكن تصنيف المواد السيراميكية الى مواد سيراميك تقليدي التي تحتوي على المواد الطينية اي المواد ذات الاساس الطيني، والصنف الاخر هو السيراميك المتقدم الذي يتكون من مواد الخام بتركيب معين وبخصائص وظيفية معينة [3]. ان العامل الرئيس في تركيب المواد السيراميكية الذي يجعل منها مواد تدخل في تطبيقات واسعة هو قدرتها على تحمل التأثيرات الخارجية مثل الحرارة وغيرها اكثر مما هو عليه في المعادن. ومن التطبيقات الاخرى للمواد السيراميكية هي دخولها في تصنيع المحركات، آلات القطع واجهزة العمليات الكيميائية وغيرها، فضلاً عن انها تدخل في التطبيقات الالكترونية فهي تستخدم كعوازل للجهد الكهربائي العالي وكذلك تستخدم كركائز مغناطيسية ومكثفات ومقاومات وغيرها [4]. أيضاً يمكن تصنيف المواد السيراميكية الى مواد سيراميكية أوكسيدية ومواد سيراميكية غير أوكسيدية [6,5]. في النوع الأول يكون الطور السائد فيه هو الطور البلوري مع نسبة قليلة من الطور الزجاجي ويمكن ان يحتوي على اكثر من أوكسيد اي اكاسيد لمواد مختلفة مكونة بذلك مزيج من اكاسيد المواد ومن الامثلة على ذلك :

1- $MgAl_2O_4$ Spinel

2- $3Al_2O_3.2SiO_2$ Mullite

3- $Al_2TiO_5(Al_2O_3.TiO_2)$ Aluminium Titanate

ولهذه المواد تطبيقات على مجال واسع بسبب تحملها لدرجات الحرارة العالية وكذلك استقرارها العالي باتجاه المواد الكيميائية [8, 7]. ومن خصائص المواد السيراميكية ايضاً الصلادة والتوصيل المنخفض للحرارة والكهرباء (لها ثابت عزل عالي) فضلاً عن تحملها لدرجات حرارة عالية مما جعل منها ذات اهمية كبيرة في كثير من الصناعات والتطبيقات.

(2-1) الالومينا (Al_2O_3) Alumina (Al_2O_3)

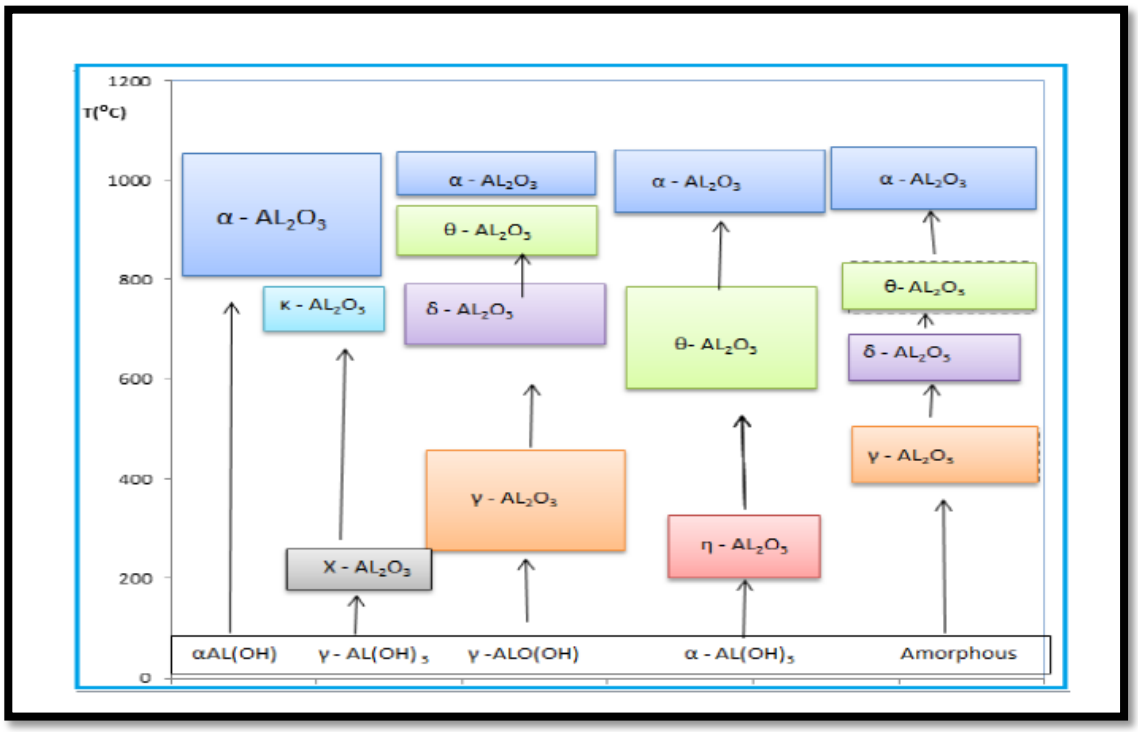
أوكسيد الالمنيوم احد اهم المواد السيراميكية والذي له تطبيقات مختلفة بسبب امتلاكه خصائص مختلفة كالشفافية البصرية وهو مادة مستقرة كيميائيا فضلاً عن العازلية الكهربائية والحرارية العاليتين [9].

يوجد أوكسيد الالمنيوم بأطوار بلورية عدة وهي (α, θ, ɣ, ŋ, K). من الاطوار المهمة له هو الطور (α-Al_2O_3) والذي له استقرار ثرموديناميكي وصلادة عاليتين فضلاً عن ذلك فهو مركب مستقر نظرا الى الاطوار الاخرى المكونة له إذ ان الطور المذكور اعلى كثافي في اطوار الالومينا وبصورة عامة يمكن انتاج اطوار هذا المادة بالمعاملة الحرارية لأوكسيد الالمنيوم. والجدول (1-1) يوضح الخصائص المهمة لأطوار الالومينا [9].

الجدول (1-1) خصائص الالومينا (Al_2O_3) [9].

Phase / Property	α-Al_2O_4	θ-Al_2O_4	γ-Al_2O_4
Structure	Hexagonal (a=4.75, c=12.991) $^{\circ}$A	Monoclinic (a=5.63, b=2.95, c=11.86) $^{\circ}$A	Tetragonal (a=7.95, c=7.79) $^{\circ}$A
Density(Kg/m^3)	3980	3560	3200
Melting point ($^{\circ}$c)	2051	$\theta \rightarrow \alpha$: 1050 $^{\circ}$c	$\gamma \rightarrow \sigma$: (700-800)
Band gap (eV)	8.8	7.4	7.2

جميع اطوار أوكسيد الالمنيوم تنتقل بالتتابع اثناء المعاملة الحرارية، وان اي عملية لإنتاج الالومينا بالمعاملة الحرارية تزيد عن (1000 $^{\circ}$C) تؤدي الى انتاج الطور (α-Al_2O_3) لأنه الطور الاكثر استقرارا. والشكل (1-1) يوضح انتقال اطوار الالومينا بالمعاملة الحرارية [10, 9].

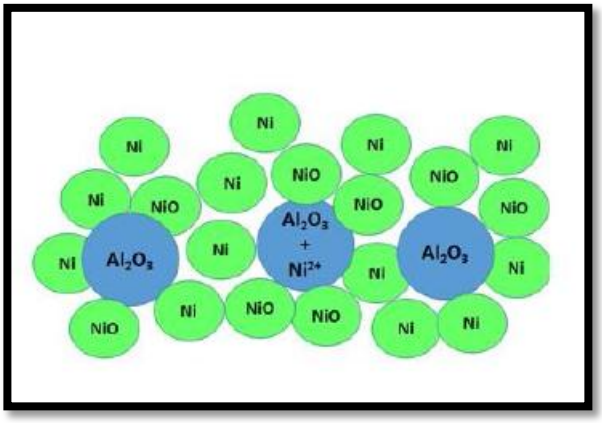


الشكل (1-1) اطوار الالومينا بتغير درجة الحرارة [9].

(3-1) مركب نيكل الومينا $NiAl_2O_4$ Nickel Aluminate ($NiAl_2O_4$)

ان اهمية الالومينا السيراميكية المدعمة التي تتميز بمدى واسع في تباين العوامل المساعدة، والتي يمكن تجهيزها بكلفة منخفضة وبخصائص محددة تتضمن زيادة في المساحة السطحية فضلاً عن الموازنة الدقيقة في تشكيل سطح (حامض-قاعدة) وتقوية الخواص الميكانيكية بصورة كبيرة [12,11]. مركب نيكل الومينا $NiAl_2O_4$ هو احد اهم مركبات الالومينا، فهو ذو اهمية كبيرة في كثير من التطبيقات كالمحفزات، الصبغات وكذلك في المواد المغناطيسية [12-17]. ان المكسب الذي يجذب الانتباه الى هذا المركب في التطبيقات هو امكانية تشكيل أو تكوين بخار الميثان وكذلك الميثان الجاف [12, 13-15]، وكلاهما يستحق الاداء في امكانية التخفيض المباشر من $NiAl_2O_4$ لإنتاج جسيمات النيكل المعدنية النشطة. ومن الضروري في انتاج وتشكيل طبقات الطور البلوري المغزلي لهذا المركب من الالومينا التقليدية هو بمساعدة ودعم النيكل. وبالرغم من ذلك فان تدعيم الالومينا بالنيكل لتشكيل المركب $NiAl_2O_4$ بإعادة الاكسدة هو لتحسين الخصائص الفيزيائية الضعيفة وانتاج عوامل نشطة منها. ان وجود طبقات نيكل الومينا يحجب الكثير من التكلسات والتجمعات (التكتلات) لجسيمات النيكل [17]، والتي بدورها نتيجة تحقق استقراراً عالياً مع عدم وجود الكاربون في المجموعة، والتي تمثل احد العوائق الرئيسة في تشكيل النظام البلوري للنيكل الومينا في الوقت نفسه،

تتفرق جسيمات النيكل الصغيرة على السطح والذي يعتبر اساساً في زيادة الفاعلية العالية للمركب $NiAl_2O_4$ في تشكيل بخار الميثان [17]. لذلك فان $NiAl_2O_4$ اليوم يعتبر البديل الموعود للالومينا التقليدية بدعم النيكل، مع فوائد إضافية وتجهيزات مناسبة بواسطة التصميم المرن لذلك المركب والتحكم في استقراره وسلوكه الجيد [18]. والشكل (1-2) يوضح تصميم هذا المركب، والذي بدوره يمكن انتاجه بعدة صيغ (NiO/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, $Ni/NiAl_2O_4$, $Al_2O_3/NiAl_2O_4$) وبجهد قليل [20,19].



الشكل (1-2) نيكل الومينا.

(4-1) مركب مغنيسيوم الومينا ($MgAl_2O$) :

Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) :

مركب مغنيسيوم الومينا ($MgAl_2O_4$) المغزلي هو احد المواد متعددة التبلور المعروفة والواسعة الاستخدام، من خلال امتلاكها مجموعة جيدة من الخصائص مثل درجة الانصهار العالية، التوصيل الحراري المنخفض، فضلاً عن امتلاكها صلابة عالية في درجة حرارة الغرفة والدرجات الاعلى وكذلك لها مقاومة جيدة ضد التآكل؛ مما جعل منها مركبات شائعة الاستخدام في العديد من التطبيقات الصناعية [21]. فضلاً عن امتلاكها لعدد من المميزات الاخرى منها، أنها ذات كثافة منخفضة ($3.58g/cm^3$) وصلابة ومتانة ميكانيكية عالية وخاصة في درجات الحرارة المرتفعة ايضاً لها خصائص بصرية جيدة [22]. ومن التطبيقات الواسعة الأخرى لهذه المادة انها تستخدم كمواد مقاومة للكسر على سطوح بعض المواد التطبيقية [23]. وتستخدم ايضاً

القضبان المايكروية للمركب $MgAl_2O_4$ كأساس لمتحسسات الرطوبة للمقاومات الكهربائية [24].

(5-1) طرائق تحضير المواد ذات التركيب البلوري المغزلي

Synthesis Methods of Spinel crystal structure

لتحضير المواد ذات التركيب المغزلي هنالك طرائق متعددة ومتنوعة تؤثر بصورة مباشرة على خواص المادة الناتجة من حيث الخواص التركيبية والحجم البلوري وفيما يلي نذكر بعض هذه الطرائق :

(1-5-1) الطريقة السيراميكية التقليدية Conventional Ceramic Method

بصورة عامة منتج السيراميك يعتمد على خواص الشوائب ونسبة تجانسها وكذلك تفاعلها مع مادة الاساس. عملية التحضير بهذه الطريقة تبدأ باختيار مواد الخام وعادة ما تكون على شكل اكاسيد العناصر أو املاحها مثل النترات أو الكلوريدات أو الكربونات، ومن ثم يتم حساب الكتل والأوزان بدقة، عملية الخلط (Mixing Process) هي عملية تأتي بعد العملية السابقة والغاية منها جعل المادة خليط متجانس لكي لا تتجمع تكتلات لمادة من الخليط في منطقة معينة، عملية الخلط من الممكن أن تكون بصورة جافة أو عن طريق اضافة الماء أو كحول بحيث تكون المادة المضافة غير متفاعلة كيميائياً مع المواد المخلوطة، وعملية الخلط هذه عملية مهمة جداً لتجانس الدقائق الناعمة والمتوسطة والخشنة [25].

إن عملية خلط المادة المحضرة يستمر لساعات عدة يتم بعدها عملية الترشيح ثم التسخين إلى (100 ℃) للتخلص من السائل المستخدم في حال استخدامه [25, 26]. ثم تأتي مرحلة التشكيل (Forming Process) والتي تكون بعد عملية التسخين وهي عادة ما تتم بكبس المادة بمكبس هيدروليكي بقوالب خاصة حسب الغرض المطلوب وبضغط مسلط يتراوح بين (100-300Mpa) [26]. العينات المكبوسة لها خواص ميكانيكية ضعيفة جدا وممكن ان تعود مرة اخرى على شكل مسحوق بقوة ميكانيكية صغيرة، لذلك تحتاج الى عملية تكسبها قوة ميكانيكية وفيزيائية عالية الا وهي المعاملة الحرارية والتي تسمى عملية التلبيد (Sintering Process). عملية التلبيد تتم بمرحلتين : أولاً؛ التلبيد الأولي في هذه المرحلة ترفع درجة الحرارة عادةً إلى درجة أقل نحو (200 ℃) من درجة حرارة عملية التلبيد النهائي، تتيح عملية التلبيد الأولي المجال لبعض التفاعلات وكذلك تقليل

الانكماش في العملية التالية [27]. بعد ذلك يتم طحن المادة الملبدة حرارياً للحصول على جسيمات صغيرة وتتم عملية الطحن باستخدام الكرات الفولاذية أو باستخدام مدق من العقيق والغاية من هذه العملية انها تساعد في عملية توزيع مراكز التنوية، ومن ثم تأتي عملية اعادة التشكيل وهي ايضاً باستخدام المكبس الهيدروليكي ومن الممكن اضافة مادة رابطة مثل كحول البولي فينيل (PVA) [28]. ثانياً؛ عملية التلبيد النهائية (final-sintering) وهي برفع درجة الحرارة الى (200 ̊C) من اجل التخلص من المادة الرابطة ثم ترفع درجة الحرارة الى درجة الحرارة المطلوبة، ولكي يتم التخلص من الاطوار الثانوية أما تترك المادة في الفرن حتى تبرد أي بالتبريد البطيء أو يتم استخدام النتروجين للتبريد المفاجئ [29].

(2-5-1) الطرائق الكيميائية الرطبة لتحضير مساحيق المواد ذات التركيب المغزلي :

Wet chemical routes of Synthesis nano crystalline spinel materials:

استحدثت عدة طرق لتحضير المواد ذات التركيب البلوري المغزلي بسبب كثرة مساوئ الطريقة التقليدية، ومن هذه المساوئ انها تحتاج الى درجات حرارة عالية كذلك الاختلاف في حجم الجسيمات وعدم التجانس التام في المواد أثناء الخلط وتلوث المركبات في عملية الطحن. كل ما ذكر من تناقض في الخواص للمواد المحضرة بالطريقة التقليدية يكون حاجز لعدم تكرار عملية التحضير من المادة المحضرة نفسها، ولذلك استخدمت الطرق الكيميائية الرطبة والتي تمتاز نواتجها بانها مساحيق حبيبات متجانسة وذو حجم صغير مما يتطلب درجة حرارة تلبيد منخفضة [30].

(a-2-5-1) طريقة الترسيب الكيميائي المشترك :

Chemical Co-Precipitation Method:

تستعمل هذه الطريقة في انتاج مواد متعددة الاستعمال، ويمكن تلخيص هذه الطريقة بإيجاز، إذ يتم اضافة قواعد قلوية مثل الامونيا أو هيدروكسيد الصوديوم الى محاليل ايونات الفلزات المراد تكوين المركب ذو التركيب المغزلي منها، فيترسب هيدروكسيد هذه الفلزات، والعامل الذي يسيطر على سرعة الترسيب هو قيمة الأس الهيدروجيني (pH) والذي يكون ضمن المدى (8-14) في محلول الهيدروكسيدات [31].

يعتمد ترسب المادة على قيمة (pH) والتي تؤثر على شكل وحجم الدقائق المترسبة، عملية الترسيب هذه تتم في درجة حرارة اعلى من (50°C)، ومن الممكن ان تستغرق عملية الترسب وقت مقداره (30min) في درجة حرارة (95 °C)، بعد انتهاء عملية الترسيب يتم ترشيح المحلول (Filtered)، إذ تأخذ المادة المتكونة على شكل هلام وتغسل عدة مرات في الماء للتخلص من الاملاح الغير ذائبة والهيدروكسيدات العالقة ومن ثم تجفف المادة لتكون على شكل مسحوق ثم ترفع درجة حرارته ليتم التخلص من الشوائب بالتحليل [32]. وتتلخص فوائد وعيوب هذه الطريقة بالتالي:

أولاً: فوائد طريقة الترسيب الكيميائي المشترك :

Advantages of chemical co–precipitation process:

لهذه الطريقة فوائد عدة من اهمها :

1 – تعد عملية الترسيب سهلة ومباشرة لتحضير أكاسيد المعادن على شكل مساحيق.

2- تقليل درجة حرارة التفاعل من خلال الخلط المتجانس للمواد الراسبة المتفاعلة، كذلك تقل حاجة المواد الناتجة الى درجات حرارة مرتفعة عند التلبيد.

ثانياً: عيوب طريقة الترسيب الكيميائي المشترك :

Disadvantages of chemical co-precipitation process:

لهذه الطريقة عيوب ومن اهمها :

1 - الاطوار الناتجة بهذه الطريقة غير نقية وغير دقيقة.

2- لهذه الطريقة معدل ترسيب مختلف كذلك تكون غير جيدة في حالة وجود فرق كبير في قابلية الذوبان للمواد المتفاعلة [32].

(b-2-5-1) طريقة المحلول-هلام : Sol-gel Route :

تعد هذه التقنية من التقنيات القديمة في مجال الكيمياء، تتكون هذه الطريقة من خطوات عدة تبدأ هذه العملية أو التقنية بعملية التميّؤ (Hydrolysis)، إذ تتم في هذه المرحلة خلط املاح المعادن أو اكاسيدها في الماء أو أي مذيب يكون مناسبا للإذابة، وتتم بعدها عملية الخلط وغالباً ما تكون عند درجة حرارة الغرفة ثم ترفع درجة الحرارة قليلاً مع ملاحظة امكانية السيطرة على قيمة (pH)،

والذي له اهمية بالغة في تجنب ومنع التكتلات وترسيب المواد اثناء عملية الخلط في عملية اضافة المحلول القاعدي مثل الامونيا، أو قد تكون الاضافة محلول حامضي مثل حامض الاكريلك (Acrylic Acid) أو حامض الستريك (Citric Acid) وغيرها، ايضاً يكون من الممكن اضافة البوليمرات (Polymers) مثل البولي فينل (PVP)، إذ تضاف هذه المواد الى ايونات الفلز للحصول على الهلام (Sol).

عملية الخلط هذه تتم بدرجة حرارة ضمن مدى حراري (75±5 ̊C) باستخدام اي مبخر دوار (Rotary evaporator)، بعدها تأتي عملية التكثيف (Condensation) بهذه العملية يتحول المحلول الى مادة هلامية ذات لزوجة عالية. ومن ثم تجفف المادة الناتجة من العملية السابقة بوضعها داخل فرن عند درجة حرارة (65±5 ̊C) ولفترة زمنية (12h) للحصول على مادة هلامية جافة [34, 33]. وتتلخص فوائد وعيوب هذه الطريقة بالتالي:

***فوائد طريقة المحلول-هلام : (Advantages of sol – gel route):**

لهذه الطريقة مزايا متعددة منها :

1 – لا تحتاج هذه العملية الى درجات حرارة عالية في مراحل التحضير والتلبيد.

2- امكانية تحضير وتشكيل مساحيق جسيمات نانوية والسيطرة عليها.

3- تعطي نتائج افضل من الطريقة التقليدية من حيث التجانس والنقاوة.

***مساوئ طريقة المحلول-هلام : (Disadvantages of sol – gel route):**

لهذه الطريقة عيوب من اهمها :

1 – تكون هذه العملية مكلفة من حيث المواد الخام اللازمة.

2- لهذه العملية خطوات متعددة لذلك تحتاج مراقبة ومتابعة دقيقة جداً.

3- في حالة استخدام المواد العضوية الكيميائية اثناء خطوات التحضير فإنها سوف تخلف نسبة كبيرة من الكاربون مما يؤدي الى منع عملية التكثيف اثناء عملية التلبيد [34].

(6-1) الدراسات السابقة : Literature Survey:

الكثير من البحوث العلمية درست الخصائص التركيبية والعزلية والميكانيكية لهذه المركبات كذلك تأثير التشويب على هذه المواد ودراسة خصائصها، وفيما يأتي بعض الدراسات والبحوث السابقة في هذا المجال :

قام الباحث (Sahli) وآخرون سنة (2006) بتحضير المركب $NiAl_2O_4$ بطريقة المحلول-هلام، ودرس الخصائص التركيبية بواسطة (XRD), (SEM) و (TEM) لنسب مختلفة من المواد المتفاعلة Ni و Al ووجد ان الطور المغزلي يتكون عند درجة حرارة 725°C أو اكثر. وكذلك وجد ان التبلور يزداد بزيادة NiO، الا ان وجوده في طور بصورة مستقلة يؤدي الى تقليل نسبة التبلور، وان الزيادة في النيكل تعطي جسيمات كبيرة من NiO في الطور المغزلي [35].

قام الباحث (Alinejad) وآخرون سنة (2007) بتحضير ودراسة المركب $MgAl_2O_4$ المغزلي وبأحجام بلورية نانوية المتألف من نترات المعادن ومسحوق مادة بوليمر الاصل وبولي فنايل الكحول (PVA). المسحوق المحضر والمسحوق الملبد تم تشخيصهما وقياس نتائج التشخيص بواسطة XRD, FTIR, FE-SEM و TEM. طبقا لنتائج XRD، التشكيل الاستهلالي (الأولي) للطور المغزلي بالطريقة المذكورة اعلاه كان عند درجة الحرارة المحصورة بين 600°C و 700°C. يمتلك المسحوق الملبد عند 800°C ولمدة ساعتين التشكيل الكامل للوجوه البلورية وبمعدل حجم بلوري من 8nm الى 12nm. بينت اكثر الدراسات ان اضافة كمية من البوليمر الى ايونات المعدن لها التأثير نفسه على الحجم البلوري في تكوين وتشكيل مسحوق مغنيسيوم الومينا المغزلي [36].

قام الباحث (Zhao) وآخرون سنة (2008) بدراسة اعادة التدوير الكيميائي المركب مع الاغناء المتأصل ل CO_2 المعتمد على الطاقة العالية لحاملات الأوكسجين، $NiO(NO_3)_2$ و $Al(OC_3H_7)_3$ تم اختيارها كمواد خام للمعادن وتحضير المركب $NiO/NiAl_2O_4$ المحضر بطريقة (Sol-Gel) بموائمة المتغيرات التجريبية المناسبة، مع حاملات الأوكسجين بمحتوى كتلي بنسبة 60% من NiO، وبتكلس حراري عند 1300°C وبزمن ستة ساعات، حيث انتج خصائص فيزوكيميائية جيدة. تم التحقق من فعالية تخفيض الاكسدة عن طريق فحص (SEM), (XRD), (TGA) المستخدمة في تشخيص الخصائص الفيزوكيميائة الحديثة والتي تستخدم حاملات الأوكسجين. وقد أوضحت نتائج التجربة ان $NiO/NiAl_2O_4$ المحضر بطريقة (Sol-Gel) وحاملات الأوكسجين الظاهرة هي جيدة جدا ولها القدرة على اعادة التدوير من فعالية تخفيض الاكسدة. التخفيض يحدث بوجود الميثان، والمخفض Ni يتأكسد الى NiO في الهواء بالتوزيع المستمر، درجة التخفيض تكثف تدريجيا ودرجة الاكسدة تسكن تدريجيا. نسب خفض التكثيف وتسكين الاكسدة تنقص تدريجيا، ولذلك فعالية تخفيض الاكسدة من حاملات الأوكسجين تزداد بالتدريج. سلوك التكلس بين مختلف الجسيمات كانت غير ملاحظة، وتركيب الثقوب الشبكية للجسيم تبقى متعددة بعد فعالية تخفيض الاكسدة. نتائج هذه التجربة

تثبت ان حاملات الأوكسجين $NiO/NiAl_2O_4$ المحضرة بطريقة (Sol-Gel) قادرة على تجهيز التدوير الكيميائي للمركب المثار بالميثان [37].

قام الباحث (Gama) وآخرون سنة (2009) بتحضير ودراسة الطور البلوري النانوي للمركبات $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ و $ZnAl_2O_4$ المحضرة بطريقة التأكسد. وذلك لأهمية الشكل المغزلي كمجموعة مهمة للمواد لأنها تعتبر جاذب تكنلوجي كبير، بحيث اصبح بالإمكان تطبيقه كصبغات، مقاوم، محفز وسيراميك الكتروني. طريقة التحضير المذكورة تستخدم التحلل لمسحوق الايونات الموجبة مائيا مع محلول حامض الستريك. يحقق تجانس كيميائي عالي، تفريق الايون الموجب اثناء التحلل الحراري هو اقل ما يمكن. المسحوق الناتج قد شخص بواسطة (XRD) (SEM)، انماط حيود X-ray بينت ان المكون كفوء (جيد) بإنتاج طور احادي من مسحوق المركبات $ZnAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$ والحجم البلوري كان (12, 34,20)nm، على التوالي. بينت الفحوصات المجهرية التشكيل ونعومة التكتلات مع شذوذ المورفولوجي بواسطة وضع الجسيمات على بعضها بتطابق دقيق تماما [38].

قام الباحثين (Iqbal and Ismail) سنة (2010) بتحضير ودراسة المركب السيراميكي $Mg_{1-x}Ni_xZn_xAl_2O_4$ إذ ان (x= 0.0, 0.5). وقد وجدا من خلال نتائج فحوصات XRD تكون الطور المغزلي الاحادي للمركب وبمعدل حجم حبيبي nm(24-51)، كما وجدا قيمة ثابت الشبيكة تقريباً (a_0= 8.07 $^{\circ}$A). كذلك اجريت فحوصات (ED-XRF), (SEM) على المركب واثبت ان المركب المتكون أنه ذو طور مغزلي من خلال ظهور قمم عند (550, 712)cm^{-1}. وكذلك تم حساب عامل الفقد وثابت العزل وقد وجد انهما يتبعان آلية استقطاب الشحنة الفراغية. مقاومة عالية، ثابت عزل منخفض وعامل فقد منخفض يجعل هذه المادة مناسبة للتطبيقات مثل العوازل كذلك مواد ماصة للإشعاعات الكهرومغناطيسية في صناعة الالكترونيات [39].

قام الباحث (Padmaraj) وآخرون سنة (2014) بتحضير ودراسة المادة السيراميكية مغنيسيوم الومينا $MgAl_2O_4$ النانوية ذات الطور المغزلي. إذ انه درس الخصائص التركيبية، التركيب المايكروي، المورفولجي، الخصائص الكهربائية والعزلية للمادة السيراميكية $MgAl_2O_4$ المحضرة بالطور المغزلي بواسطة تقنيات متعددة : SEM-EDX, FTIR, XRD. كذلك درست التوصيلية الحرارية لهذه المادة $MgAl_2O_4$ النانوية ووجدت لهذا التركيب عند درجة حرارة 573K انها تساوي 4.9213×10^{-13}S/cm. ومن الحسابات الاخرى للنتائج وجد ان معدل الحجم الحبيبي لهذه المادة المحضرة هو 30nm [40].

قام الباحث (Zhang) وآخرون سنة (2015) بدراسة كميات كبيرة من القضبان المايكروية للمركب ($MgAl_2O_4$) المتكونة بنجاح باستخدام تقنية الملح الذائب. تأثير المحتوى KCl على تركيبة القضبان المايكروية للمركب ($MgAl_2O_4$) تم التحقق منه. التركيب والمورفولجي للمركب ($MgAl_2O_4$) تم التحقق منه بواسطة (TEM), (FESEM), (XRD)، على التوالي. بينت نتائج التجربة ان للمحتوى KCl تأثيرات مهمة على تركيب القضبان المايكروية للمركب ($MgAl_2O_4$). القضبان المايكروية للمركب ($MgAl_2O_4$) يمكن تحضيرها عند 1150°C بنسب وزنية 100:1 بين الملح والمعادن الأولية. تشكيل القضبان المايكروية يمكن أن يتأثر بالتنوية غير المتجانسة والانماء الموجه عموديا على سطوح حبيبات الالومينا Al_2O_3. القضبان المايكروية للمركب ($MgAl_2O_4$) المحضرة وضعت كأساس لمتحسسات رطوبة المقاومات الكهربائية. طبقا للاختبارات المعدة للرطوبة، القضبان المايكروية للمركب ($MgAl_2O_4$) يجب ان تكون مناسبة جدا للمتحسسات المعدة للرطوبة [41].

قام الباحث (Patil) وآخرون سنة (2017) بدراسة مركب-هلام المتألف عن طريق الحالة الصلبة التي لها نجاح متطور لتأليف الحجم النانوي للطور البلوري المغزلي للمركب $NiAl_2O_4$. العملية المتبعة هي بخلط كيميائي صافي من نترات النيكل ونترات الالمنيوم وبإضافة الكلايسين مع حركة ثابتة عند تكوين الهلام. وضع الهلام المركب على صفيحة ساخنة في مكان خاص حيث سخن لدرجة التفحم في فرن بدرجة حرارة 900°C لمدة ساعتين. التغيرات الفيزيائية الكيميائية تم قياسها كدالة لزيادة درجة الحرارة عن طريق التحليل الحراري بفحص (TGA). الخصائص التركيبية والمورفولوجي تم التحقق منها باستخدام (XRD) حيث أوضحت التشكيل النانوي الكروي البلوري للمركب $NiAl_2O_4$. وقد فحص السطح باستخدام (SEM) الذي أوضح تكوين مسامات-نانو للطور المغزلي للمركب $NiAl_2O_4$ [42].

قام الباحث (Hussein) وأخرون في سنة (2017) بدراسة مسحوق مركب $NiAl_2O_4$ ذو التركيب الصلب المحضر عند درجة حرارة معتدلة بطريقة الملح المذاب، استخدم النظام ملح NaCl-LiCl كوسيط تفاعل وتوازن لنترات النيكل المائية $Ni(No_3).6H_2O$ و α/γ-Al_2O_4 والتي استخدمت كمسحوق. عوامل التجربة تضمنت درجة حرارة التفاعل، نوع الملح، و النسبة الوزنية لمسحوق الملح. والتي جرى عليها القياس. حسابات ريتفيلد استخدمت لحساب النسبة المئوية لكل طور في انتاج المسحوق. نتائج هذه الحسابات اتبعت لاختيار نظام الملح المطلوب لاختيار درجة الحرارة المناسبة لإنتاج اعلى نسبة مئوية للنيكل-الومينا. المركب المحضر $NiAl_2O_4$ تم تشخيصه

بطرائق متنوعة(FE-SEM), (FTIR), (EDX), (XRD)، هذه النتائج بينت بان التفاعل يخضع لألية الترسيب بالإذابة وانتجت طور النيكل-الومينا النقي وجسيمات متساوي للحافات الحادة مع سطوح ناعمة. يمكن ان تحضر عند درجة حرارة (1400 ̊C) مع مدى توزيع واسع للجسيمات من (200nm) الى(700nm) بدون اي شوائب واضحة [43].

قام الباحث (Grigorie) وآخرون سنة (2017) بدراسة الجسيمات النانوية للمركب زنك الومينا $ZnAl_2O_4$ وقد تم الحصول عليها بطريقة تحضير جديدة، التفسخ الحراري لخليط كاربوكسيل الزنك (II) والالمنيوم (III). المجاميع المعقدة تم الحصول عليها من اعادة التفاعل بين نترات الزنك $Zn(NO_3)_2.6H_2O$، نترات الالمنيوم $Al_2(NO_3)_3.9H_2O$ و 3,1 بروبان عند 130 ̊C. الية تشكيل كاربوكسيل الزنك (II) والالمنيوم (III) والتفسخ تم ملاحظتها بالتحلل الحراري و (FTIR) كاربوكسيل الزنك (II)، كاربوكسيل الالمنيوم (III) وخليط كاربوكسيلات الزنك (II) والالمنيوم (III) تم تصليبه بدرجات حرارة مختلفة. اكاسيد المعادن المتكونة من مسحوق الكاربوكسيلات في انظمة البلورة المفردة كانت جيدة جدا عند 400 ̊C لأوكسيد الزنك وضعيفة عند 800 ̊C للالومينا وقد وضحت في فحص (XRD). الخليط المتجانس من كاربوكسيلات الزنك (II) والالمنيوم (III) عند حرارة 400 ̊C ينقاد الى الخليط من ZnO و Al_2O_3 بشكل غير محدد، التي تتشكل عكسيا عند 600 ̊C كبلورة $ZnAl_2O_4$، مع متوسط حجم حبيبي 14.2nm. تفسخ مسحوق الكاربوكسيلات طريقة مناسبة للحصول على الطور المغزلي للمركب $ZnAl_2O_4$ كطور احادي التبلور عند درجات الحرارة المنخفضة [44].

درس الباحث (Vitorino) وآخرون سنة (2017) المركب $NiAl_2O_4$ وجعل مركز اهتمامه دراسة الثقوب المتكونة في تصميم المادة خلال عالق مستحلب للتكلسات النشطة واكثر المسامات السطحية المتكونة بواسطة جسيمات Ni النانوية لأجل امكانية في العوامل المساعدة المتباينة. الحِق بذلك الحركة المقيدة والتركيب المعين المثقب، كذلك تخفيض الثقوب المحدثة بدون التأثير على وضوح الاعمدة الخلوية. تم فحص المادة بواسطة XRD و TEM/EDS، تضمن الاثنان التحليل الجزئي والمخفض، النتيجة كانت اعلى في الاستقرار من الطور الغني بالألمنيوم، بصورة رئيسة كان هناك طورين $NiAl_{32}O_{49}$ وطور Ni المعدني، على التوالي. النتيجة تبين بان هيكلية التضخم الخلوي ممكن ان توضح بمساعدة Ni في طريقة السيطرة، بواسطة الاختيار الصحيح من الايون الموجب الابتدائي بحساب المواد المتفاعلة من $NiAl_2O_4$ المغزلي وشروط التفاعل المناسبة. باختيار

الشروط المناسبة ونتيجة التخفيض في جسيمات Ni النانوية وبأوزان مختلفة تم تشتيت المسامات السطحية والحصول على حجم حبيبي مناسب اقل من (50nm) [45].

درس الباحث (Agarwal) وآخرون سنة (2017) سلوك وميكانيكية الخواص العزلية وآلية التوصيل في التيار المتناوب للمادة السيراميكية $(Co, Ni)Al_2O_4$ النانوية ذات الطور المغزلي وتم التحقق من ذلك ضمن مدى الترددات (1KHz-1MHz) ولدرجات حرارة مختلفة. تم فحص وتشخيص النتائج بتقنيات متعددة للمادة المحضرة : TEM, XRD و SEM وأوضحت نتائج الفحص ان المادة المتكونة هي مادة متجانسة ذات طور احادي وبمعدل حجم حبيبي نانوي من المادة $(Co, Ni)Al_2O_4$، ان الحجم الحبيبي المحسوب يساوي 15nm لهذه المادة. سلوك المادة في الخواص العزلية وآلية التوصيل في التيار المتناوب تم ملاحظتها من خلال الحثية الكهربائية، السعة والمقاومة والتي أكدت السلوك العزلي التقليدي للمادة $(Co, Ni)Al_2O_4$. ميكانيكية التوصيل للتيار المتناوب أوضحت التقيد بآلية التوصيل بالتنطط من خلال اتباعها الطاقة المنخفضة [46].

درس الباحث (Ahmed) وآخرون سنة (2018) الخواص العزلية للمركب مغنسيوم-الومينا ذو التركيب النانوي والمشوب بالبوتاسيوم (K^+). وتم التحقق من التغير في الخواص العزلية كدالة لمدى الترددات (20Hz-2MHz) في درجة حرارة الغرفة. بشكل واضح، سلوك ثابت العزل يشير الى الاستقطاب الايوني واستقطاب الشحنة الفراغية في مدى الترددات الواطئة ويبقى معظمه ثابت في الترددات العالية. قيمة التوصيلية تزداد في الترددات العالية والتي تبقى ثابتة مع النتائج المستحصلة سابقا للمركب $MgAl_2O_4$ [47].

قام الباحث (Rahmat) وآخرون سنة (2018)بتحضير ودراسة المركب مغنسيوم-الومينا $MgAl_2O_4$ ذو الطور المغزلي والتركيب النانوي المحضر باستخدام خطوة واحدة بطريقة اذابة لأملاح المعادن، مع حامض الستريك كمادة تقلل الشد السطحي للمذيب. حضرت العينات بظروف تحضير مختلفة كالحرارة والمدة، وقام الباحث بدراسة وتحليل تأثيرات ذلك على التركيب، الخصائص التركيبية والبلورية للمركب $MgAl_2O_4$، كذلك المساحة السطحية، المورفولوجي، الحجم الحبيبي والتكتلات. العينات المحضرة تم فحصها باستخدام (XRD), (BET), (FTIR), (TGA), (FESEM), (TEM). وجد ان زيادة مدة التصليب لها تأثير قليل جدا على التبلور والتشكيل للطور المغزلي. على كل حال، مع زيادة حرارة التصليب كانت التأثيرات واضحة ومهمة، اي انه حدث نقصان في المساحة السطحية المحددة وكذلك زيادة الحجم المسامي والحجم الحبيبي، وزيادة درجة التكتلات. العينات المحضرة بحرارة تصليب مختلفة بوجود غاز الميثان كعامل مساعد أظهرت

خصائص العامل المساعد. وجد الطور المغزلي للمركب $MgAl_2O_4$ مع مساحة سطحية كبيرة وحجم حبيبي صغير وقد ظهر الميثان كعامل مساعد جيد عند (700℃) مع غاز الكاربون بنسبة 2 [48].

(7-1) الهدف من الدراسة: Aim of study:

الدراسة الحالية لها اهداف عدة وهي :

1 – تحضير الالومينا النقية (α-Al_2O_3) ودراسة خواصها التركيبية والعزلية.

2- تحضير مركب نيكل الومينا بأطوار مختلفة ودراسة تأثير زيادة نسبة أوكسيد النيكل على الخواص التركيبية والعزلية.

3- تحضير مركب مغنيسيا الومينا ودراسة تأثير زيادة نسبة أوكسيد المغنيسيوم على الخواص التركيبية والعزلية.

4- دراسة الفرق في تأثير زيادة أوكسيد النيكل وزيادة أوكسيد المغنيسيوم على خواص الالومينا.

5- ايجاد النسب الجيدة في تحضير الاطوار النقية للمركبات $NiAl_2O_4$ و $MgAl_2O_4$.