## سنتز اکسید روی نانوذرّه با استفاده از روش رسوبگیری شیمیایی

زهرا منصف خوشحساب\*

## چکیدہ

ابتدا نانوذرات اکسید روی در محیط بیکربنات آمونیم، با استفاده از روش رسوب گیری شیمیایی تهیه شد. سپس تاثیرعوامل مختلف، از قبیل غلظت یون بیکربنات آمونیم، غلظت آمونیاک و دمای واکنش بر اندازهٔ نانوذرات بررسی و شرایط بهینه تعیین شد. اکسید روی تهیهشده با استفاده از روش BET، پراش اشعهٔ ایکس (XRD)، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیفسنجی فرابنفش – مرئی (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، اکسید روی با اندازهٔ ذرات حدود ۱۵ نانومتر تهیه شد.

كليدواژه

مقدمه

اکسید روی، نانوذرات، روش رسوبی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش اشعهٔ ایکس، سطح ویژه

شتابدهندهٔ ولکانیزاسیون در لاستیکهای طبیعی و مصنوعی بهکار میرود). علاوه بر این، در سرامیک، رنگ ، مواد دارویی، کاتالیزورها، لاتکس و صنایع الکترونیک نیز به کار میرود (.Tang et. al 1998; Regan & Gratzel, 1991).

اکسید روی یکی از مهمترین اکسیدهای فلزی است که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. مهمترین کاربرد این ماده در صنعت لاستیک است (نیمی از اکسید روی جهان بهعنوان

<sup>\*</sup> عضو هيئت علمي دانشگاه پيام نور، مركز قزوين.

ذرات تا و قابل دسترس برای تهیهٔ این ترکیب حائز بزیکی و اهمیت فراوان است. در این تحقیق، با استفاده از در آنها واکنشگرهای شیمیایی قابل دسترسی و فقط با ی نانوذره کنترل شرایط و اعمال شرایط بهینه، اکسید روی منعت نانو با اندازهٔ حدود ۱۵ نانومتر، به روش تارایی و رسوبگیری شیمیایی تهیه شد. سرعت، سادگی و رارتی و سهولت دسترسی به مواد مورد نیاز از مزیت های افزایش

## بخش تجربی مواد و وسایل مورد استفاده

مواد مورد استفاده: بیکربنات آمونیم، اکسید روی و آمونیاک که همه از شرکت مرک خریداری شد.

دستگاههای مورد استفاده: طیفهای UV-Vis با استفاده از اسپکتروفتومتر دو پرتوی Shimadzu مدل ۱۶۰۰ ، طیفهای XRD با دستگاه پراش اشعهٔ X زیمنس مدل D5000 و تصاویر TEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری CEM استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری سطح ویژهٔ استفاده از استفاده از دستگاه Quanta Chrome و با گاز نیتروژن انجام شد.

## مواد و روشها

تهیهٔ اکسید روی نانو: ۲۴ گرم بیکربنات آمونیم را در ۶۰ میلیلیتر آب مقطر حل نمود، ضمن هم زدن درون حمام آب، به دمای ۴۰\_۶۰ درجهٔ سانتی گراد رساندیم. سپس۲۴ گرم اکسید روی در طی دو مرحله به محلول فوق افزوده شد. در تحقیقات نشان می دهد که کاهش اندازهٔ ذرات تا حد نانومتری، سبب تغییر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد و ظهور خواص جدید در آنها می شود. برای مثال، استفاده از اکسید روی نانوذره به جای اکسید روی معمولی، در صنعت لاستیکسازی، به تولید محصولی با کارایی و کیفیت بسیار بالاتر (افزایش مقاومت حرارتی و سایشی، دوام و نرمی بیشتر) منجر می شود. سطح ویژهٔ زیاد اکسید روی نانوذره باعث افزایش واکنش پذیری آن شده، اندازه کوچک ذرات، به آنها توانایی پراکندگی خوبی می دهد که به توزیع ولکانیزاسیون منجر می شود.

نانوذرات اکسید روی بهدلیل برخورداری از ویژگی های مغناطیسی، الکتریکی، نوری و شیمیایی ویژه، بهطور وسیع در ساخت سل های خورشیدی (Kashyouta et. Al.)، حـــسگرهای گــازی (Muller & Fresnius, 1994)، حـسگرهای نوری (Wang & Searsons, 1999)، وريستورها (Duran et. al. 2002) و كاتاليزورهاي شيميايي (& King Nix, 1996) بەكار مىرود. تاكنون روش ھاي متعددی مانند روش سل\_ژل (.Kim et. Al 2007)، ريزموج (Ma et. Al. 2008)، فراورى آبگرمایی (Du et. Al. 2005)، تجزیـهٔ حرارتـی (Perez-Lopez et.al. 2005)، تبخير فيزيكي (Wu et. Al. 2000))، فـرا صـوتى (Wu et. Al. 2000) Okada &) و روشهای لیزری (Chang, 2008 Suechiro, 2007) براي تهية نانوذرات اكسيد روی به کار گرفته شده است. اما ارائهٔ روشی ساده B = •/۹λ / L cos θ (۲) B: پهنای پیک در نصف ارتفاع L : طول هــمگرایـی λ: طول موج تابش X، θ: زاویهٔ پراش

در مرحلهٔ بعد، پس از اطمینان از تشکیل اکسید روی نانوذره که با استفاده از نتایج حاصل از TEM ، XRD و BET نمونهٔ تهیه شده (نمونهٔ ۵۵) محقَّق شد، تأثیر عوامل مختلف بر اندازهٔ نانوذرات اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور نمونه های متعددی از اکسید روی در غلظت های متفاوت از بیکربنات آمونیم، آمونیاک و دماهای مختلف تهیه شد (جدول ۱). استفاده از محلول آمونیاک به منظور افزایش غلظت یون آمونیم در محلول به منظور افزایش غلظت یون آمونیم در محلول مونیاک (۱:۲ حجمی) به نمونهٔ اکسید روی حل شده در محلول بیکربنات آمونیم افزوده شد.

پس از تهیه نمونه های اکسید روی در شرایط مختلف، از کلیهٔ نمونه های تهیه شده طیف فرابنفش – مرئی (UV-Vis) گرفته شد. برای تهیهٔ این طیف ها، ابتدا ۲۰۰٬۰ گرم از نمونهٔ اکسید روی تهیه شده را وارد ۲۰ میلی لیتر اتانل نموده، سپس محلول حاصل را به مدت ۱۰ دقیقه تحت تأثیر امواج فراصوتی قرار دادیم و بلافاصله طیف فرا بنفش – مرئی محلول ثبت گردید. مرحلـهٔ اول، یـکسـوم اکـسید روی (۸گـرم) توزین شده به محلول بیکربنات آمونیم اضافه شـد و به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۴۰ـ۹ هـم زده شد. در مرحلهٔ بعد، دوسوّم باقیماندهٔ اکسید روی شد. در مرحلهٔ بعد، دوسوّم باقیماندهٔ اکسید روی به محلول قبلی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در همان دما قرارداده شد تا حل شود. پس از گذشت ممان دما قرارداده شد تا حل شود. پس از گذشت کروزهٔ چینی شد، به مدت ۵۱ دقیقه در کوره با کروزهٔ چینی شد، به مدت ۵۱ دقیقه در کوره با دمای ۳۰۰ درجهٔ سانتی گراد قرار دادیم تا کلسینه شود. مواد به دست آمده را ساییده، پودر حاصل را با روشهای طیف بینی پراش اشعهٔ ایکس<sup>۱</sup> (XRD)، با میکروسـکوپ الکترونـی عبـوری<sup>۲</sup> (MT)، روش <sup>۴</sup>TEB انـدازه گیـری شـد و انـدازهٔ ذرات بهدست آمده تعیین گردید.

اندازهٔ ذرات با اندازه گیری سطح ویژهٔ آنهـا بـر اساس روش BET، و با استفاده از معادلهٔ ۱ تعیـین شد (Brunauer et. al. 1938).

همچنین، با استفاده از طیف XRD و با اندازه گیری عرض پیکها در نیمهٔ ارتفاع (B)، بر اساس رابطهٔ دبای- شرر<sup>۴</sup> (معادلهٔ ۲) اندازهٔ ذرات تعیین گردید (Guiner, 1963).

<sup>1</sup> X-ray diffraction <sup>2</sup> transmission electron microscopy <sup>3</sup> این روش مبتنیبر افت فشار یک گاز بیاثر بر اثر جذب سطحی آن بر سطح ذرات جسم جامد است که توسط سه تن از دانشمندان به Drunauer et. al.

<sup>4</sup> Debye-Scherrer

دما °C	نمونه	حجم محلول آمونیاک ۱به۳ (میلیلیتر)	نمونه	غلظـــت آمــونيم بيكربنات ( ٪ وزني)	نمونه
۳.	C1	٢	B1	۲۶	A1
۵۰	C2	۴	B2	۴.	A2
۶.	C3	6	B3	۶v	A3
٨.	C4	۱.	B4	٨٠	A4

**جدول ۱**: نمونه های اکسید روی تهیه شده در غلظت های متفاوت از بیکربنات آمونیم (نمونه های A1 الی A4)، غلظت های متفاوت از محلول آمونیاک (نمونه های B1 الی B4) و دماهای مختلف (نمونه های C1 **الی** C4 ).

نتايج و بحث

انحلال اکسید روی در محلول بیکربنات آمونیم باعث تشکیل کمپلکس آمونیاکی کربنات روی می شود. براثر حرارت کمپلکس حاصل تجزیه شده، ذرات اکسید روی مجدداً تشکیل می شوند. به دلیل وجود یون آمونیم و شرایط یونی محیط، این ذرات فرصت رشد نداشته، در نتیجه هسته های ریز اکسید روی تشکیل می شوند که اندازه ای در حد نانو متر دارند. در مرحلهٔ کلسینه شدن، کلیهٔ مواد براثر حرارت تجزیه و تبخیر شده، اکسید روی با ابعاد نانو بر جای می ماند.

طیف XRD ترکیب تهیهشده (نمونهٔ AO) در شکل ۱ نمایش داده شده است. مطالعهٔ این طیف تشکیل فاز وورتزیت اکسید روی و عدم وجود ناخالصی را در آن نشان میدهد. همچنین با توجه به طیف XRD نمونه و بر اساس معادلهٔ دبای \_ شرر، اندازهٔ ۲۰\_ ۲۵ نانومتر برای ذرات سنتزشده بهدست میآید که تشکیل اکسید روی نانوذره را تأیید میکند.

بر اساس روش BET، مقدار سطح ویـژه بـرای ذرات این نمونه ۵۰ متر مربع بـر گـرم بـه دسـت

می آید که در مقایسه با سطح ویژهٔ اکسید روی اولیه (۴ متر مربع بر گرم) افزایش بسیار زیادی داشته و نشاندهندهٔ کاهش اندازهٔ ذرات است. همچنین، با توجه به رابطهٔ سطح ویژه با اندازهٔ ذرات (معادلهٔ ۱)،اندازهٔ ذرات تهیه شده ۲۳ نانومتر است که این نتیجه با نتیجهٔ حاصل از طیف بینی XRD همخوانی دارد.

مشاهدهٔ تصویر بهدست آمده از ذرات اکسید روی تهیه شده (نمونهٔ AO)، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (شکل ۲) تشکیل نانوذرات را با اندازهٔ ۲۰ ـ ۲۵ نامتر نشان می دهد.



شكل ۱. طيف XRD نمونهٔ A0

www.SID.ir



**شکل ۲**. تصویر TEM نمونهٔ A0

پس از اطمینان از تشکیل اکسید روی نانوذره (نمونهٔ AO)، بر اساس نتایج حاصل از XRD، BET و TEM، در مرحلهٔ بعد اثر عوامل مختلف بر اندازهٔ ذرات اکسید روی بررسی و شرایط بهینه بهمنظور کاهش اندازهٔ ذرات تعیین شد.

بدین منظور ابتدا با مطالعهٔ طیفهای فرابنفش مرئی اندازهٔ ذرات نمونههای تهیهشده در شرایط مختلف مورد بررسی مقدماتی قرار گرفت. با توجه به اینکه میزان جذب نور متناسب با اندازهٔ ذرات است، مقایسهٔ طیفهای فرابنفش مرئی نمونههای تهیهشده در شرایط مختلف، امکان مقایسهٔ اندازهٔ ذرات را فراهم میکند.

اثر غلظت بیکربنات آمونیم: بررسی طیفهای فرابنفش \_ مرئے نمونے ہے تھیے شیدہ در غلظتهای مختلف از بیکربنات آمونیم (شکل ۳ الف) نشان میدهد که با افزایش غلظت بیکربنات آمونيم ميزان جذب نور توسط نمونه كاهش می یابد. از این رفتار چنین استنباط میشود که افزايش غلظت بيكربنات أمونيم باعث كاهش اندازهٔ ذرات اکسید روی شده است. بنـابراین، بـه نظر میرسد که نمونیهٔ A4 دارای کوچکترین اندازه باشد و نمونهٔ A1 بیشترین اندازه را داشته باشد. علاوه بر این، شدت پیک در طیف XRDنمونة A4 (۲۱۹۱) درمقايسه با نمونهٔ A1 (۱۹۵۹) بیشتر است که با توجه به رابطهٔ معکوس بين اندازهٔ ذرات و شـدت پيـک XRD، مـي تـوان نتيجه گرفت که اندازهٔ ذرات نمونـهٔ A4 از نمونـهٔ A1 كمتر است كه اين نتايج با نتايج بهدست آمده

از طیفهای فرابنفش – مرئی به خوبی همخوانی دارد. طیفهای XRD نمونههای A1 و A4 بترتیب در شکل ۵ و ۶ ارائه شده اند. کاهش اندازه ذرات اکسید روی در اثر افزایش غلظت بیکربنات آمونیم میتوان به تأثیر یون آمونیم در ایجاد کمپلکس و جلوگیری از رشد بلورهای تشکیلشده نسبت داد.

اثر غلظت آمونیاک: طیف های ارائه شده در شکل ۳ ب، کاهش میزان جذب نمونه ها را با افزایش غلظت آمونیاک نشان می دهد. همان طوری که مشاهده می شود، کمترین مقدار جذب مربوط به نمونه B4 است که در غلظت بیشتری از آمونیاک تهیه شده است. این رفتار تأثیر مثبت افزایش آمونیاک را بر کاهش اندازه ذرات اکسید روی نشان می دهد. بنابراین می توان گفت که ذرات نمونه B4 دارای کوچکترین اندازه هستند. از این رفتار می توان تاثیر یون آمونیم را در کنترل رشد بلور استنباط نمود.

اثر دما: مشاهدهٔ طیف های به دست آمده در دماهای مختلف (شکل ۴) نشان دهندهٔ افزایش میزان جذب نور توسط نمونه براثر افزایش دماست که حاکی از تشکیل ذرات بزرگتر در دماهای بالاتر است. این رفتار را می توان این گونه توجیه نمود که براثر افزایش دما، انرژی جنبشی مولکول ها زیاد شده، در نتیجه یون های آمونیم کمتر می توانند هستهٔ بلور اکسید روی ایجادشده را احاطه کنند و بنابراین، هستهٔ بلور فرصت رشد بیشتری داشته، ذرات درشت تری تشکیل می شود.



**شکل**۴: طیفهای فرابنفش \_ مرئی نمونههای اکسید روی تهیهشده در دماهای مختلف.

www.SID.ir



**شكل**؟: طيفXRD نمونة A4

مقایسهٔ طیف فرابنفش – مرئی نمونهٔ OP با طیف مربوط به اکسید روی معمولی (نمونهٔ CnO) و یک نمونهٔ اکسید روی نانو (بهعنوان مثال نمونهٔ C1)، کاهش قابل توجه میزان جذب نمونهٔ OP را نسبت به دو نمونهٔ دیگر نشان میدهد (شکل ۷) که میتوان آن را به اندازهٔ کوچکتر ذرات در نمونهٔ OP نسبت داد. علاوه بر این، شدت پیک در طیف CTX نمونهٔ OP (شکل ۱۰) نسبت به سایر نمونهها (شکل ۶، ۸ و۹) بیشتر است که این رفتار کاهش اندازهٔ ذرات نمونهٔ OP را نسبت به سایر نمونهها نشان میدهد و نتایج بهدست آمده از طیف فرابنفش – مرئی را به حوبی تأیید میکند

پس از بررسی مقدماتی اندازهٔ ذرات بر اساس نتایج حاصل از طیفهای فرابنفش – مرئی نمونهها و همخوانی این نتایج با نتایج حاصل از طیف XRD، نمونههای این مایه A4 و C1 بهعنوان نمونههای با کوچکترین اندازه در هر سری تشخیص داده شد و شرایط اعمال شده برای تهیهٔ این نمونهها بهعنوان شرایط بهینه انتخاب شد. سرانجام یک نمونه از اکسید روی (نمونهٔ OP) تحت شرایط بهینه (بیکربنات آمونیم: ۸۰ ٪، آمونیاک: ۱۰ میلی لیتر و دما: ۲۰۰۲) تهیه و اندازهٔ ذرات آن مورد مطالعه قرار گرفت.



**شکل ۷.** طیفهای فرابنغش \_مرئی نمونههای اکسید روی معمولی (ZnO)، یک نمونهٔ نانو (C1) و نمونهٔ نانوی تهیهشده در شرایط بهینه (OP).



شکل ۸: طيف XRD نمونهٔ C1



**شکل ۹:** طيف XRD نمونهٔ B4

و XRD به خوبی همخوانی دارد. علاوه بر این، همان گونه که ملاحظه می شود، تهیهٔ اکسید روی در شرایط بهینه سبب کاهش بیش از ۱۰ نانومتر در اندازهٔ ذرات شده است که چنین کاهشی در اندازهٔ ذرات فقط با کنترل شرایط حاصل گردید.

سرانجام به منظور حصول اطمینان بیشتر، اندازهٔ دقیق ذرات با استفاده از روش BET تعیین شد. نتایج حاصل در جدول ۳ درج گردیده است. بررسی نتایج، کاهش اندازهٔ ذرات نمونهٔ OP را نسبت به دو نمونهٔ دیگر نشان میدهد که با نتایج بهدست آمده از بررسی طیفهای فرابنفش – مرئی

اندازهٔ ذرات (نانومتر)	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	نمونه			
۲۳	۵.	A0			
10/4	٧.	A4			
1 <b>F</b> /V	٧٣/٣	OP			

جدول ۳: سطح ویژه و اندازهٔ ذرات نمونهٔ بهینه و دو نمونهٔ دیگر



- Brunaure, S. et.al. (1983), J. Am, Chem. Soc. 60: 309;
- **Du, J. et. al.** (2005), "Control of ZnO morphologiews via surfactants assisted route in the sub critical water", *J. Crystal Growth*, (article in press);
- Guiner, A. (1963), *X-Ray Diffraction*, San Francisco, Freeman;
- Kashyouta, A.B. et.al. [?], "Preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye-sensitized solar cells", *Material chemistry and physics;*
- Kim, Ki Do et.al. (2007), colloids and Surfaces A:
  Physicochemical and Engineering Aspects 311: 170;
  King, D. and R.M. Nix (1996), J. Cat. 160: 76;

Muller, j. and S.W. Fresnius (1994), J. Anal. Chem. 349: 380;

Okada, T. and J. Suehiro (2007), Appl, Surface. Science 23: 7840;

- Perez-Lopex, Oscar W. et.al. (2005), Materials Research Bulletin 40: 2089;
- **Regan, B.O. and M. Gratzel** (1991), *Nature* 353: 737;

Tang, Z.K. et.al. (1998), Appl. Phys. Lett. 72:3270;

- Wang, E.M. and P.C Searsons (1999), *Appl. Phys. Lett.* 74: 2939;
- Wei, Yu-Ling and Pei-Chi Chang (2008), J. Physics and Chemistry of Solid 68: 688;
- Wu, R. et.al. (2000), J. Crystal Growth 217: 274.

منابع