

سنتز اکسید روی نانوذره با استفاده از روش رسوب‌گیری شیمیایی

زهرا منصف خوشحساب*

چکیده

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

کلیدواژه

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

مقدمه

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

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

* عضو هیئت علمی دانشگاه پیام نور، مرکز قزوین.

و قابل دسترس برای تهیه این ترکیب حائز اهمیت فراوان است. در این تحقیق، با استفاده از واکنشگرهای شیمیایی قابل دسترسی و فقط با کنترل شرایط و اعمال شرایط بهینه، اکسید روی نانو با اندازه حدود ۱۵ نانومتر، به روش رسوب‌گیری شیمیایی تهیه شد. سرعت، سادگی و سهولت دسترسی به مواد مورد نیاز از مزیت‌های روش حاضر است.

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 اشعه X زیمنس مدل D5000 و تصاویر TEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری CEM 902A Zeiss تهیه شد. اندازه‌گیری سطح ویژه ذرات با استفاده از دستگاه Quanta Chrome و با گاز نیتروژن انجام شد.

مواد و روشها

تهیه 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 درجه سانتی‌گراد رساندیم. سپس ۲۴ گرم اکسید روی در طی دو مرحله به محلول فوق افزوده شد. در

تحقیقات نشان می‌دهد که کاهش اندازه ذرات تا حد نانومتری، سبب تغییر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد و ظهور خواص جدید در آنها می‌شود. 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 می‌شود. سطح ویژه زیاد اکسید روی نانوذره باعث افزایش واکنش‌پذیری آن شده، اندازه کوچک ذرات، به آنها توانایی پراکندگی خوبی می‌دهد که به توزیع یکنواخت آن در محصول و بهبود عمل ولکانیزاسیون منجر می‌شود.

نانوذرات اکسید روی به دلیل برخورداری از ویژگی‌های مغناطیسی، الکتریکی، نوری و شیمیایی ویژه، به طور وسیع در ساخت سل‌های خورشیدی (Kashyouta et. Al.)، حسگرهای گازی (Muller & Fresnius, 1994)، حسگرهای نوری (Wang & Searsons, 1999)، وریستورها (Duran et. al. 2002) و کاتالیزورهای شیمیایی (King & Nix, 1996) به کار می‌رود. تاکنون روش‌های متعددی مانند روش سل-ژل (Kim et. Al. 2007)، ریزموج (Ma et. Al. 2008)، فراوری آب‌گرمایی (Du et. Al. 2005)، تجزیه حرارتی (Perez-Lopez et.al. 2005)، تبخیر فیزیکی (Wu et. Al. 2000)، فراصوتی (Wei & Chang, 2008) و روشهای لیزری (Okada & Suechiro, 2007) برای تهیه نانوذرات اکسید روی به کار گرفته شده است. اما ارائه روشی ساده

$$B = 0.9\lambda / L \cos \theta \quad (2)$$

B: پهنای پیک در نصف ارتفاع L: طول هم‌گرایی
 λ : طول موج تابش X، θ : زاویه پراش

در مرحله بعد، پس از اطمینان از تشکیل اکسید روی نانوذره که با استفاده از نتایج حاصل از XRD، TEM، و BET نمونه تهیه شده (نمونه A₀) محقق شد، تأثیر عوامل مختلف بر اندازه نانوذرات اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور نمونه‌های متعددی از اکسید روی در غلظت‌های متفاوت از بیکربنات آمونیم، آمونیاک و دماهای مختلف تهیه شد (جدول ۱). استفاده از محلول آمونیاک به منظور افزایش غلظت یون آمونیم در محلول بود. بدین جهت حجم‌های متفاوتی از محلول آمونیاک (۱:۳ حجمی) به نمونه اکسید روی حل شده در محلول بیکربنات آمونیم افزوده شد.

پس از تهیه نمونه‌های اکسید روی در شرایط مختلف، از کلیه نمونه‌های تهیه شده طیف فرابنفش - مرئی (UV-Vis) گرفته شد. برای تهیه این طیف‌ها، ابتدا ۰/۰۰۳ گرم از نمونه اکسید روی تهیه شده را وارد ۲۰ میلی‌لیتر اتانل نموده، سپس محلول حاصل را به مدت ۱۰ دقیقه تحت تأثیر امواج فراصوتی قرار دادیم و بلافاصله طیف فرابنفش - مرئی محلول ثبت گردید.

مرحله اول، یک‌سوم اکسید روی (۸گرم) توزین شده به محلول بیکربنات آمونیم اضافه شد و به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۴۰-۶۰ هم زده شد. در مرحله بعد، دوسوم باقی مانده اکسید روی به محلول قبلی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در همان دما قرار داده شد تا حل شود. پس از گذشت ۲ ساعت، دوغاب غلیظ به جای مانده را وارد کروزه چینی شد، به مدت ۱۵ دقیقه در کوره با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دادیم تا کلسینه شود. مواد به دست آمده را ساییده، پودر حاصل را با روشهای طیف‌بینی پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)، با میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ (TEM) تصویربرداری کردیم و سطح ویژه نیز به روش BET^۳ اندازه‌گیری شد و اندازه ذرات به دست آمده تعیین گردید.

اندازه ذرات با اندازه‌گیری سطح ویژه آنها بر اساس روش BET، و با استفاده از معادله ۱ تعیین شد (Brunauer et. al. 1938).

$$D = 6/(S.p) \quad (1)$$

D= اندازه ذرات S= سطح ویژه

p= چگالی اکسید روی (۵/۵۶ g/cm³)

همچنین، با استفاده از طیف XRD و با اندازه‌گیری عرض پیک‌ها در نیمه ارتفاع (B)، بر اساس رابطه دبای-شرر^۴ (معادله ۲) اندازه ذرات تعیین گردید (Guiner, 1963).

¹ X-ray diffraction

² transmission electron microscopy

³ این روش مبتنی بر افت فشار یک گاز بی‌اثر بر اثر جذب سطحی آن بر سطح ذرات جسم جامد است که توسط سه تن از دانشمندان به

Brunauer et. al. ابداع شد Brunauer و Emmett نام‌های

⁴ Debye-Scherrer

جدول ۱: نمونه‌های اکسید روی تهیه‌شده در غلظت‌های متفاوت از بیکربنات آمونیم (نمونه‌های A1 الی A4)، غلظت‌های متفاوت از محلول آمونیاک (نمونه‌های B1 الی B4) و دماهای مختلف (نمونه‌های C1 الی C4).

نمونه	غلظت آمونیم بیکربنات (٪ وزنی)	نمونه	حجم محلول آمونیاک ۱ به ۳ (میلی لیتر)	نمونه	دما °C
A1	۲۶	B1	۲	C1	۳۰
A2	۴۰	B2	۴	C2	۵۰
A3	۶۷	B3	۶	C3	۶۰
A4	۸۰	B4	۱۰	C4	۸۰

نتایج و بحث

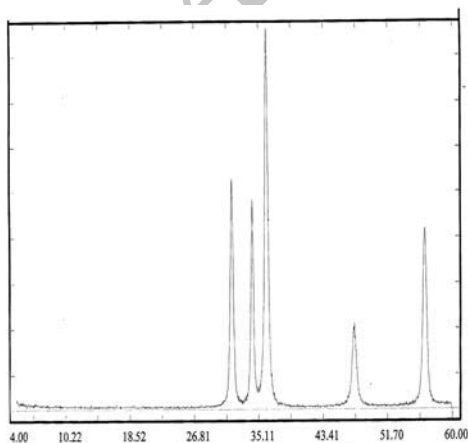
انحلال اکسید روی در محلول بیکربنات آمونیم باعث تشکیل کمپلکس آمونیاکی گرینات روی می‌شود. بر اثر حرارت کمپلکس حاصل تجزیه شده، ذرات اکسید روی مجدداً تشکیل می‌شوند. به دلیل وجود یون آمونیم و شرایط یونی محیط، این ذرات فرصت رشد نداشته، در نتیجه هسته‌های ریز اکسید روی تشکیل می‌شوند که اندازه‌ای در حد نانو متر دارند. در مرحله کلسینه شدن، کلیه مواد بر اثر حرارت تجزیه و تبخیر شده، اکسید روی با ابعاد نانو بر جای می‌ماند.

طیف XRD ترکیب تهیه‌شده (نمونه A0) در شکل ۱ نمایش داده شده است. مطالعه 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 معادله دبای - شرر، اندازه ۲۰-۲۵ نانومتر برای ذرات سنتز شده به دست می‌آید که تشکیل اکسید روی نانوذره را تأیید می‌کند.

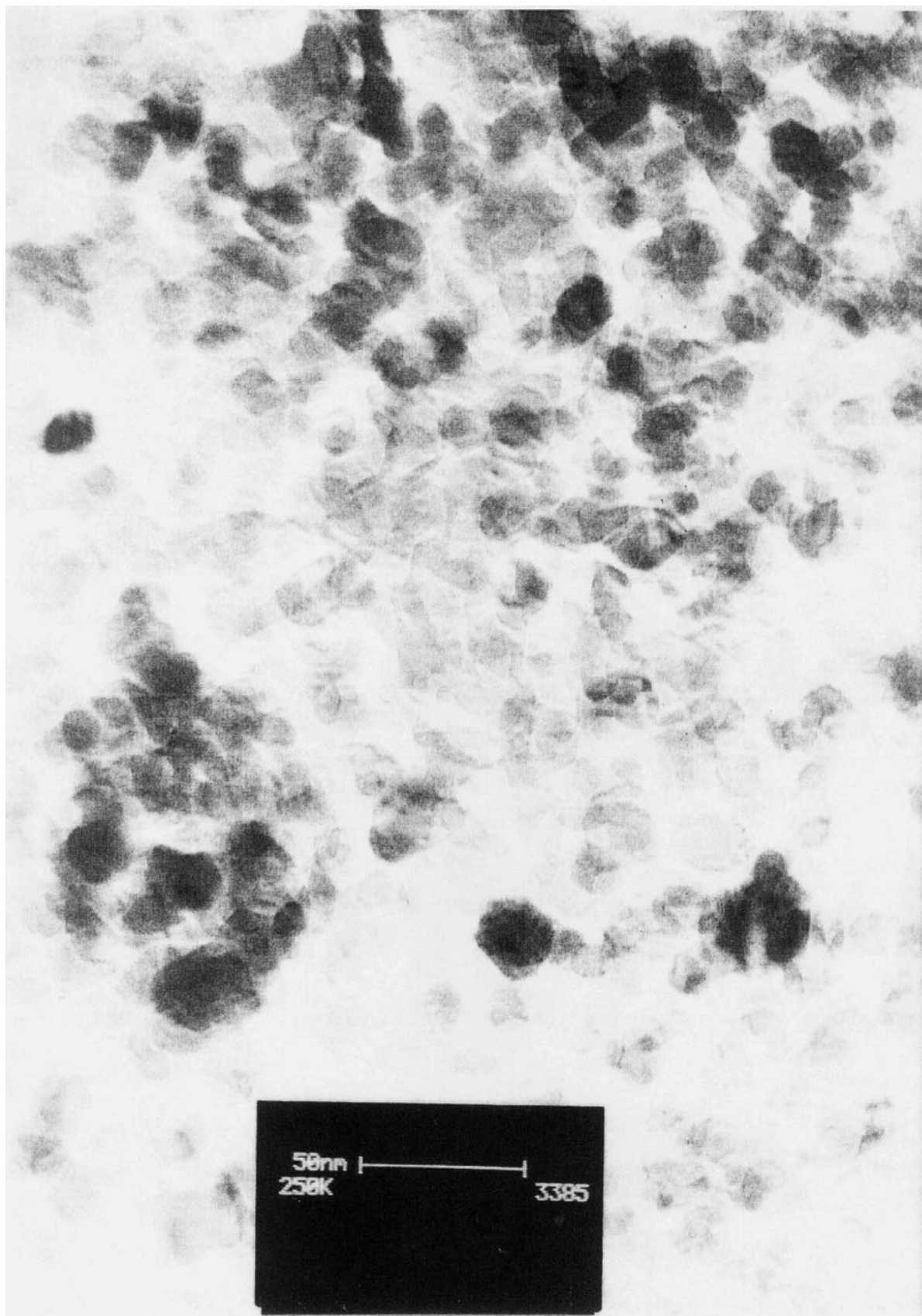
بر اساس روش BET، مقدار سطح ویژه برای ذرات این نمونه ۵۰ متر مربع بر گرم به دست

می‌آید که در مقایسه با سطح ویژه اکسید روی اولیه (۴ متر مربع بر گرم) افزایش بسیار زیادی داشته و نشان‌دهنده کاهش اندازه ذرات است. همچنین، با توجه به رابطه سطح ویژه با اندازه ذرات (معادله ۱)، اندازه ذرات تهیه شده ۲۳ نانومتر است که این نتیجه با نتیجه حاصل از طیف پینی XRD همخوانی دارد.

مشاهده تصویر به دست آمده از ذرات اکسید روی تهیه‌شده (نمونه A0)، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (شکل ۲) تشکیل نانوذرات را با اندازه ۲۰ - ۲۵ نانومتر نشان می‌دهد.



شکل ۱. طیف XRD نمونه A0



شکل ۲. تصویر TEM نمونه A0

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 می‌تواند به تأثیر یون آمونیم در ایجاد کمپلکس و جلوگیری از رشد بلورهای تشکیل شده نسبت داد.

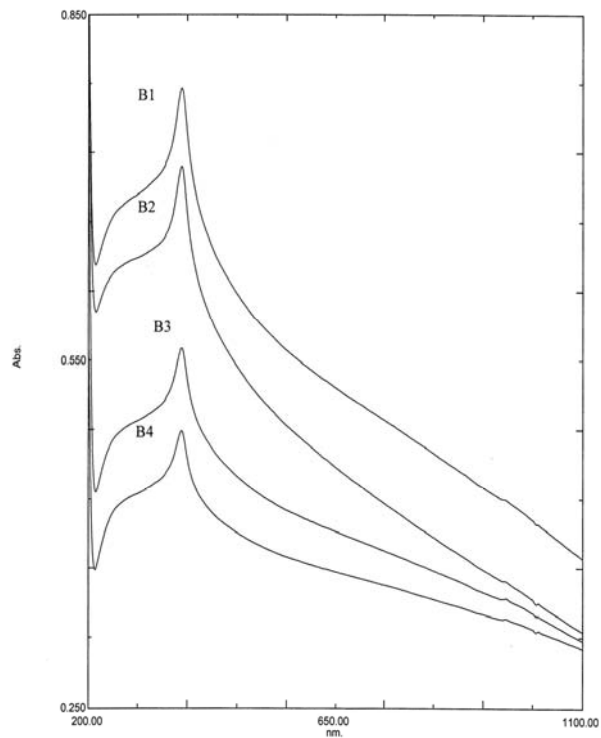
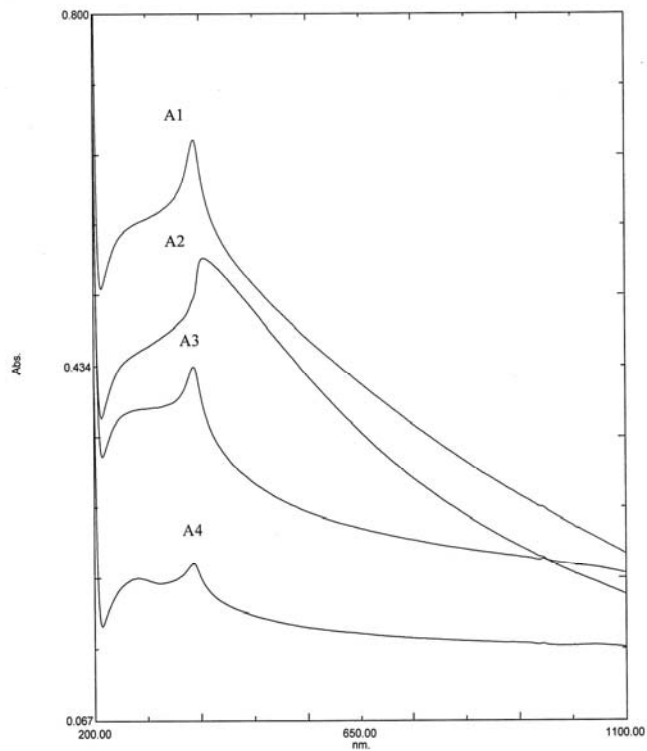
اثر غلظت آمونیاک: طیف‌های ارائه شده در شکل ۳ ب، کاهش میزان جذب نمونه‌ها را با افزایش غلظت آمونیاک نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، کمترین مقدار جذب مربوط به نمونه B4 است که در غلظت بیشتری از آمونیاک تهیه شده است. این رفتار تأثیر مثبت افزایش آمونیاک را بر کاهش اندازه ذرات اکسید روی نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان گفت که ذرات نمونه B4 دارای کوچکترین اندازه هستند. از این رفتار می‌توان تأثیر یون آمونیم را در کنترل رشد بلور استنباط نمود.

اثر دما: مشاهده طیف‌های به دست آمده در دماهای مختلف (شکل ۴) نشان دهنده افزایش میزان جذب نور توسط نمونه بر اثر افزایش دماست که حاکی از تشکیل ذرات بزرگ‌تر در دماهای بالاتر است. این رفتار را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که بر اثر افزایش دما، انرژی جنبشی مولکول‌ها زیاد شده، در نتیجه یون‌های آمونیم کمتر می‌توانند هسته بلور اکسید روی ایجاد شده را احاطه کنند و بنابراین، هسته بلور فرصت رشد بیشتری داشته، ذرات درشت‌تری تشکیل می‌شود.

پس از اطمینان از تشکیل اکسید روی نانوذره (نمونه A0)، بر اساس نتایج حاصل از BET، XRD و TEM، در مرحله بعد اثر عوامل مختلف بر اندازه ذرات اکسید روی بررسی و شرایط بهینه به منظور کاهش اندازه ذرات تعیین شد.

بدین منظور ابتدا با مطالعه طیف‌های فرابنفش - مرئی اندازه ذرات نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف مورد بررسی مقدماتی قرار گرفت. با توجه به اینکه میزان جذب نور متناسب با اندازه ذرات است، مقایسه طیف‌های فرابنفش - مرئی نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف، امکان مقایسه اندازه ذرات را فراهم می‌کند.

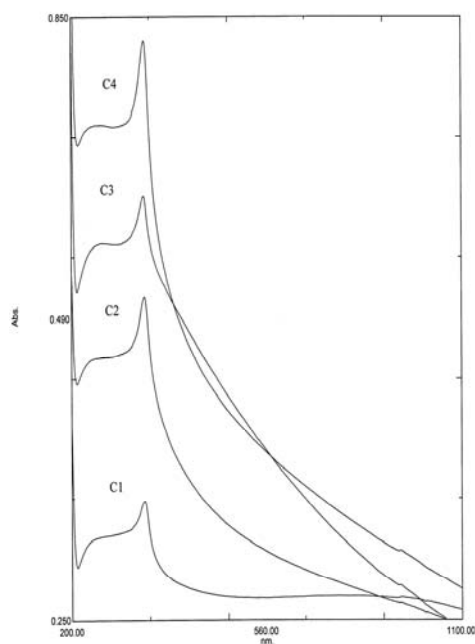
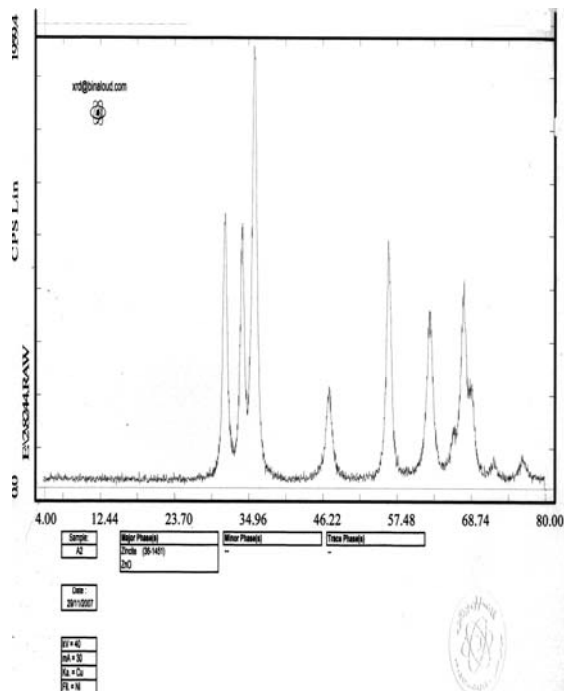
اثر غلظت بیکربنات آمونیم: بررسی طیف‌های فرابنفش - مرئی نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف از بیکربنات آمونیم (شکل ۳ الف) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت بیکربنات آمونیم میزان جذب نور توسط نمونه کاهش می‌یابد. از این رفتار چنین استنباط می‌شود که افزایش غلظت بیکربنات آمونیم باعث کاهش اندازه ذرات اکسید روی شده است. بنابراین، به نظر می‌رسد که نمونه A4 دارای کوچک‌ترین اندازه باشد و نمونه A1 بیشترین اندازه را داشته باشد. علاوه بر این، شدت پیک در طیف XRD نمونه A4 (۲۱۹۱) در مقایسه با نمونه A1 (۱۹۵۹) بیشتر است که با توجه به رابطه معکوس بین اندازه ذرات و شدت پیک XRD، می‌توان نتیجه گرفت که اندازه ذرات نمونه A4 از نمونه A1 کمتر است که این نتایج با نتایج به دست آمده



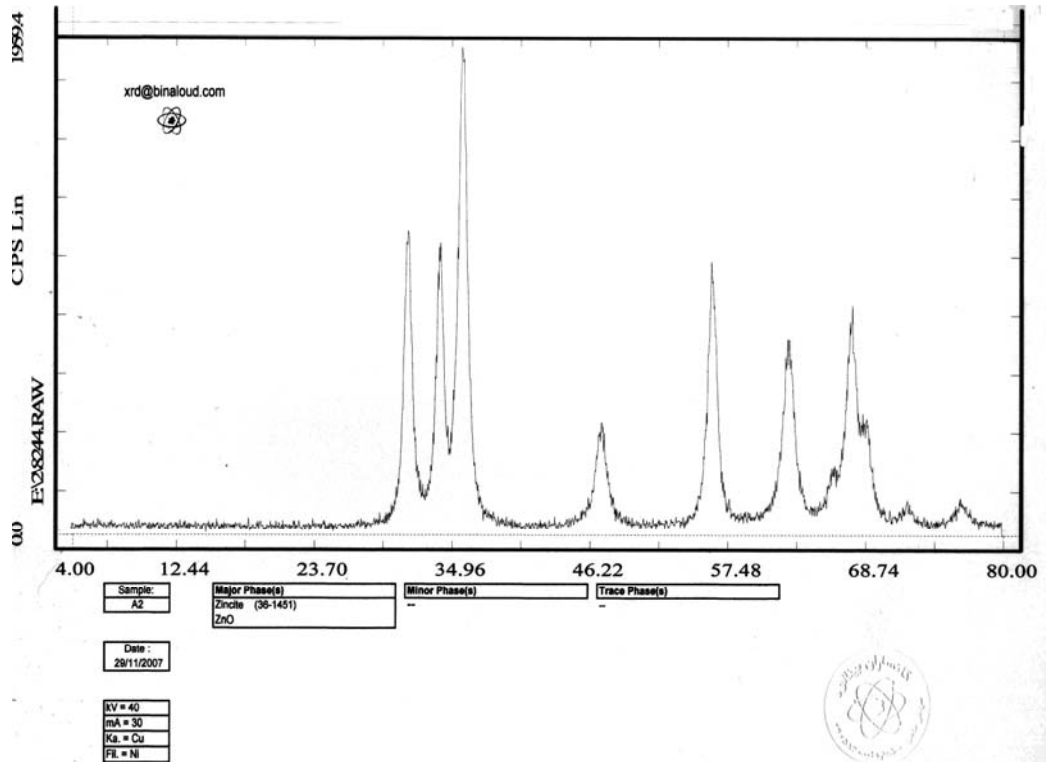
(ب)

(الف)

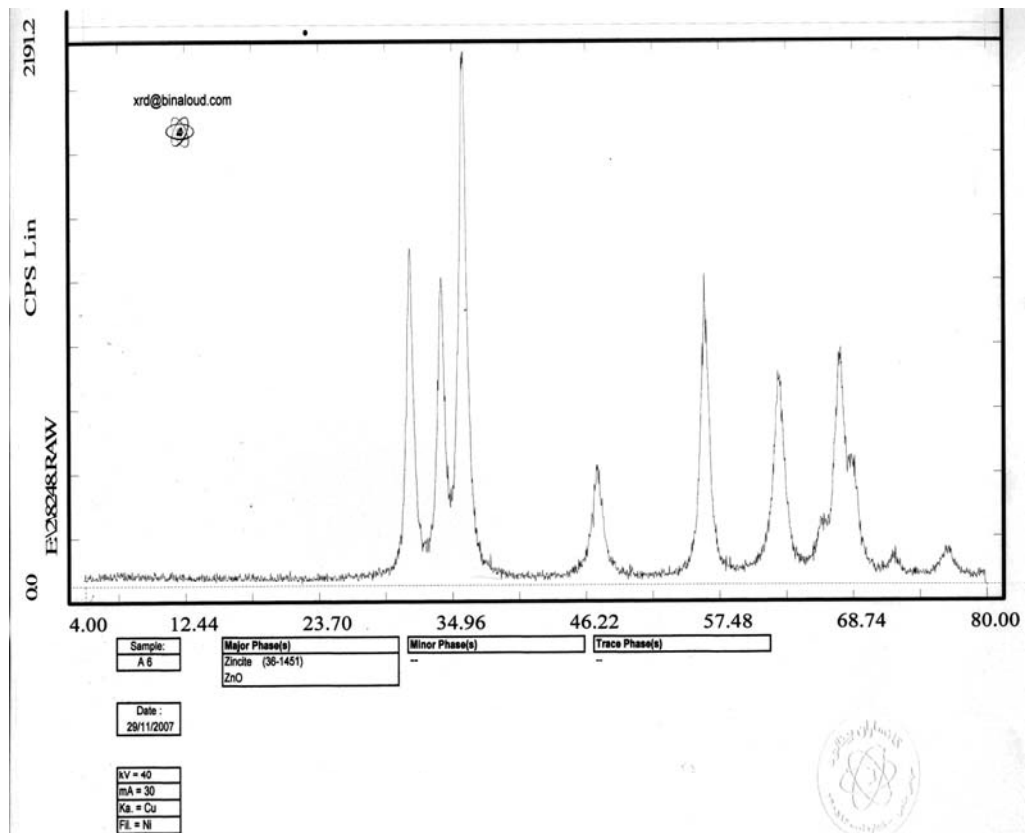
شکل ۳: طیف‌های فرابنفش - مرئی نمونه‌های اکسید روی تهیه شده در غلظت‌های متفاوت از: (الف) بیکربنات آمونیم و (ب) آمونیاک.



شکل ۴: طیف‌های فرابنفش - مرئی نمونه‌های اکسید روی تهیه شده در دماهای مختلف.



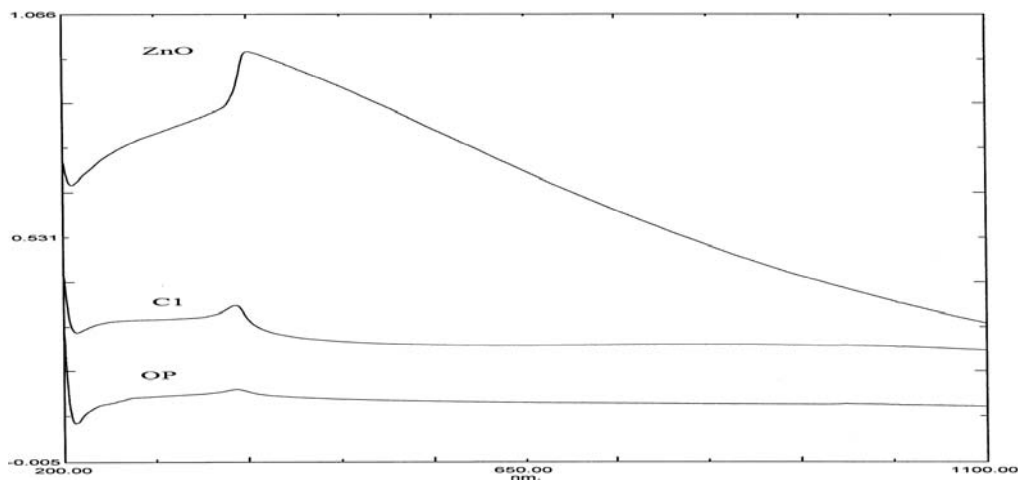
شکل ۵: طیف XRD نمونه A1



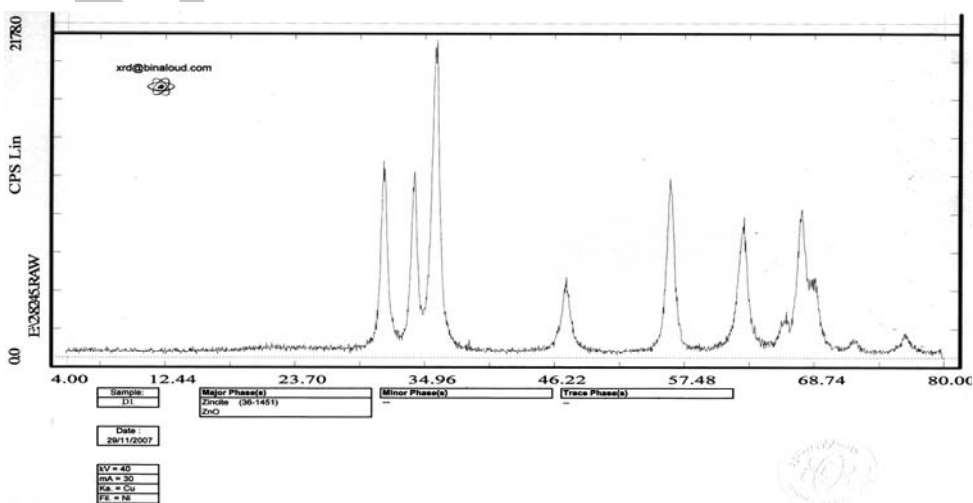
شکل ۶: طیف XRD نمونه A4

مقایسه طیف فرابنفش - مرئی نمونه OP با طیف مربوط به اکسید روی معمولی (نمونه ZnO) و یک نمونه اکسید روی نانو (به عنوان مثال نمونه C1)، کاهش قابل توجه میزان جذب نمونه OP را نسبت به دو نمونه دیگر نشان می دهد (شکل ۷) که می توان آن را به اندازه کوچک تر ذرات در نمونه OP نسبت داد. علاوه بر این، شدت پیک در طیف XRD نمونه OP (شکل ۱۰) نسبت به سایر نمونه ها (شکل ۶، ۸ و ۹) بیشتر است که این رفتار کاهش اندازه ذرات نمونه OP را نسبت به سایر نمونه ها نشان می دهد و نتایج به دست آمده از طیف فرابنفش - مرئی را به خوبی تأیید می کند.

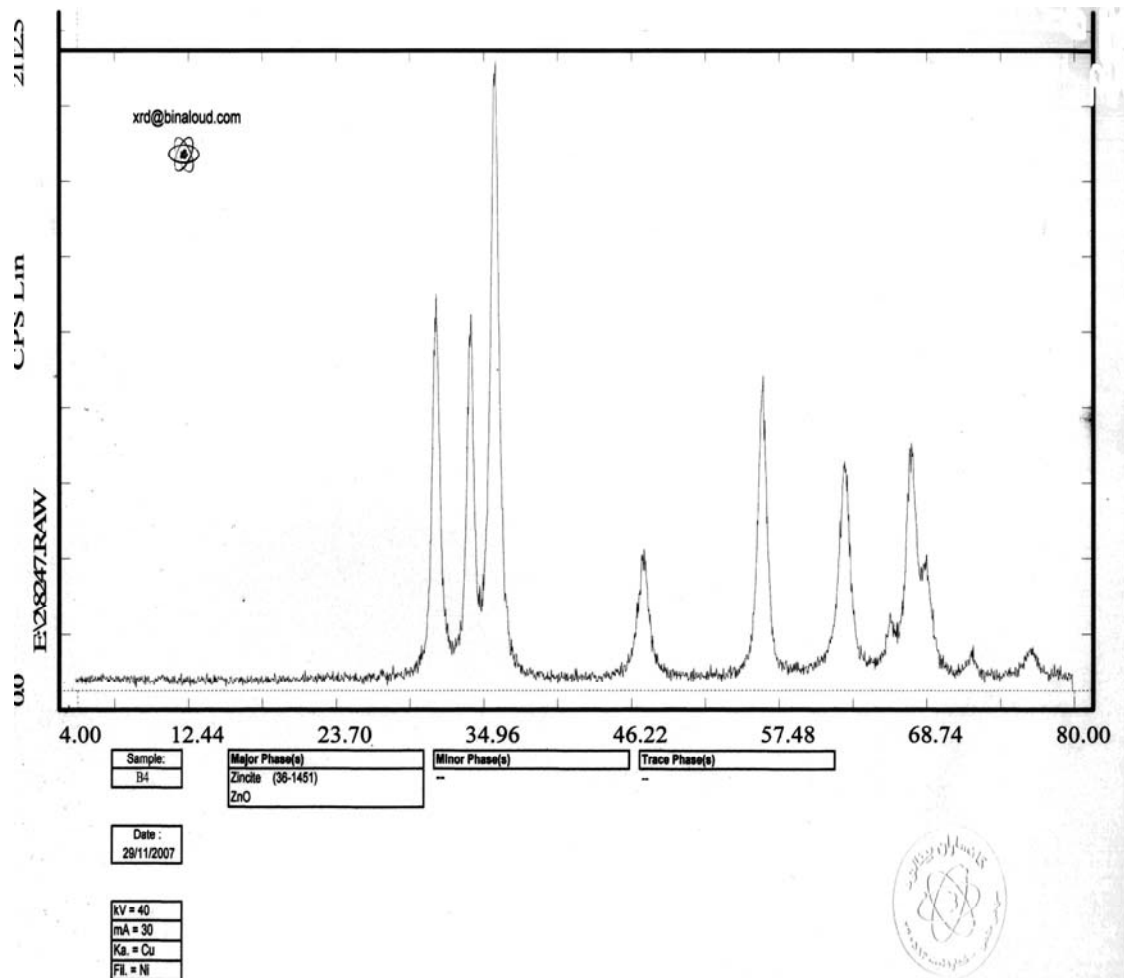
پس از بررسی مقدماتی اندازه ذرات بر اساس نتایج حاصل از طیف های فرابنفش - مرئی نمونه ها و همخوانی این نتایج با نتایج حاصل از طیف XRD، نمونه های A4، B4 و C1 به عنوان نمونه های با کوچک ترین اندازه در هر سری تشخیص داده شد و شرایط اعمال شده برای تهیه این نمونه ها به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. سرانجام یک نمونه از اکسید روی (نمونه OP) تحت شرایط بهینه (بیگرینات آمونیم: ۸۰٪، آمونیاک: ۱۰ میلی لیتر و دما: ۳۰°C) تهیه و اندازه ذرات آن مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۷. طیف های فرابنفش - مرئی نمونه های اکسید روی معمولی (ZnO)، یک نمونه نانو (C1) و نمونه نانوی تهیه شده در شرایط بهینه (OP).



شکل ۸: طیف XRD نمونه C1



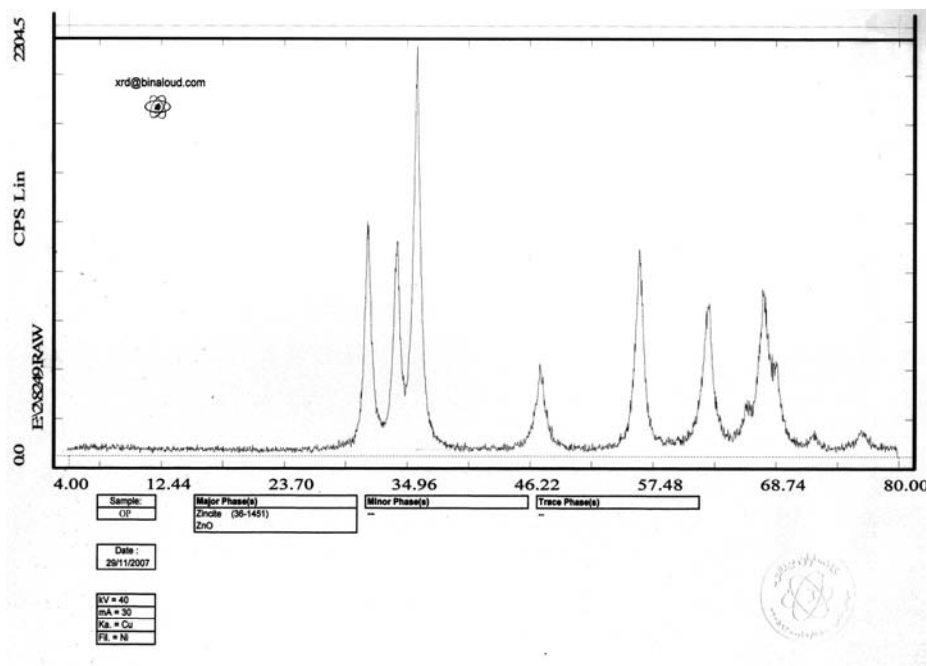
شکل ۹: طیف XRD نمونه B4

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

سرانجام به منظور حصول اطمینان بیشتر، اندازه دقیق ذرات با استفاده از روش BET تعیین شد. نتایج حاصل در جدول ۳ درج گردیده است. بررسی نتایج، کاهش اندازه ذرات نمونه OP را نسبت به دو نمونه دیگر نشان می دهد که با نتایج به دست آمده از بررسی طیف های فرابنفش - مرئی

جدول ۳: سطح ویژه و اندازه ذرات نمونه بهینه و دو نمونه دیگر

نمونه	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	اندازه ذرات (نانومتر)
A0	۵۰	۲۳
A4	۷۰	۱۵/۴
OP	۷۳/۳	۱۴/۷



شکل ۱۰: طیف XRD نمونه OP

منابع

- Brunaure, S. et.al.** (1983), *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309;
- Du, J. et. al.** (2005), "Control of ZnO morphologies 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-Lopez, 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.