

سنتز و مشخصه یابی ریزساختاری نانوکامپوزیت سه تایی $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ تولید شده به روش سل-ژل

اعظم حیدری^{۱*}، مجید جعفری^۲، علی صفار تلوری^۲

۱- کارشناس ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

*E.Heidary_2009@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۸/۰۶، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۰۱)

چکیده

در این تحقیق اکسید روی (ZnO) به عنوان کاتالیست با هدف افزایش سطح ویژه روی پایه آلومینا-سیلیکا ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) با استفاده از واکنش همزمان نترات روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) و نترات آلومینیوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) به روش سل-ژل سنتز شد. کامپوزیت‌های مورد نظر با درصد وزنی ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ نسبت به اکسید روی و با نسبت در صد وزنی مساوی از آلومینا به سیلیکا سنتز شد. ساختار کامپوزیت‌های تهیه شده به وسیله مطالعات XRD، SEM، FESEM، EDS و BET مشخصه‌یابی شد. نتایج نشان داد که فاز کریستالی اکسید روی در زمینه آمورف آلومینا-سیلیس تشکیل و پراکنده شده است. وجود زمینه آلومینا-سیلیس باعث کاهش در رشد بلورهای اکسید روی، جلوگیری از آگلومره شدن و افزایش سطح ویژه کامپوزیت می‌گردد. عملکرد این کامپوزیت‌ها به علت دارا بودن اکسید روی به عنوان فوتوکاتالیست در تخریب و جذب متیل اورانژ به عنوان مدلی از رنگ‌های نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

واژه های کلیدی:

کامپوزیت سرامیکی، اکسید روی، سل-ژل، سطح ویژه، مورفولوژی، اندازه ذرات.

۱- مقدمه

کاری طولانی [۳] به صورت عمده به عنوان کاتالیست [۴]، سنسورهای گاز [۵]، هیدروژن دار کردن فازی [۶]، جاذب‌های شیمیایی [۷]، پرکننده‌های فعال برای پلاستیک‌ها و جاذب اشعه ماوراء بنفش در وسایل آرایشی به کار می‌روند. امروزه توجه فوق‌العاده‌ای به برخی از نیمه هادی‌ها مانند نانو سازه‌های TiO_2 یا ZnO به عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه آلودگی‌های آلی موجود در آب و هوای تحت اشعه ماوراء بنفش معطوف شده

اکسید روی ماده‌ای با کاربردهای مختلف می‌باشد و استفاده از آن به علت پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، ضریب اتصال الکترومکانیک بزرگ و انتقال تابان بالا در سرامیک‌های دی الکتریک، رنگدانه‌ها، کاتالیست‌ها و مواد حساس رواج یافته است [۱]. در استفاده در سنسورهای گازی، این ماده یکی از اولیه ترین مواد کشف شده و به کار رفته در این بخش بوده است [۲]. همچنین نانوذرات اکسید روی با نسبت حجم به سطح بالا، قابلیت جذب اشعه ماوراء بنفش بالا و عمر

قطعات الکتروفعال و سنسورهای الکتروشیمیایی مورد اشاره است. در سال ۲۰۰۸ وانگ و همکارانش نانو ذرات ZnO بر پایه SBA₁₅ (نوعی سیلیکا) را به روش هم رسوبی در شرایط آلتراسونیک تهیه کرده و جهت جذب گاز H₂S مورد استفاده قرار دادند [۱۹]. بر طبق این گزارش خاصیت جذبی ZnO به مراتب نسبت به ZnO خالص بیشتر است.

در این تحقیق، ترکیب فازی، مورفولوژی و اندازه کریستال‌های اکسید روی در کامپوزیت سه‌تایی Al₂O₃-SiO₂-ZnO بوسیله آنالیز پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی با قابلیت گسترش میدانی و آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. هدف از ترکیب اکسید روی با سیلیکا-آلومینا، پراکنده کردن فاز اکسید روی در ماتریس آلومینا-سیلیکا و جلوگیری از رشد کردن اکسید روی و در نتیجه افزایش سطح ویژه و کاهش اندازه ذرات اکسید روی است. به عبارت دیگر در اینجا ترکیب کامپوزیتی آلومینا-سیلیکا در نقش یک پایه کاتالیست ظاهر شده و در نتیجه فاز فعال اکسید روی با خواص منحصر به فرد و شناخته شده خود بر روی پایه نشانده می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- روش انجام

در تحقیق حاضر، زمینه Al₂O₃-SiO₂ (با نسبت مولار یک به یک) به کمک روش سل-ژل به دست آمد به گونه ای که نسبت مولی تترااتیل اورتوسیلیکات، اتانول، آب و اسید هیدروکلریک به ترتیب برابر با ۱، ۲۲، ۱۳ و ۰/۰۰۰۷۹ انتخاب گردید. محلول اتانول و تترااتیل اورتوسیلیکات به مدت ۲ ساعت تحت رفلکس در دمای ۷۵ °C بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به خوبی با یکدیگر مخلوط شده تا یک سل همگن حاصل گردد. همچنین نیترات روی و نیترات آلومینیوم با مقدار اتانول مساوی مصرف شده در محلول تترااتیل اورتوسیلیکات مخلوط و به مدت یک ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول شامل نیترات روی و نیترات آلومینیوم به محلول تحت رفلکس اضافه شد. سپس مجموعه در دمای ۷۵ °C

است [۸]. فوتو کاتالیست‌ها که اغلب کاتالیست فوتوشیمیایی نیز نامیده می‌شوند، عملکردی نظیر کلروفیل‌ها در فوتوسنتز دارند. هرچند، نانو ذرات اکسید روی به علت سطح ویژه بالا و در نتیجه انرژی سطحی بالا، بسیار مستعد به تراکم و آگلومره شدن هستند. بهبود وضعیت تراکمی این ذرات مستلزم بهبود شرایط سطحی آن‌ها می‌باشد. تشکیل کامپوزیت‌های چندگانه همراه با اکسید روی می‌تواند به رفع محدودیت‌های ذکر شده کمک شایانی نماید. در این بین استفاده از ماتریس Al₂O₃-SiO₂ به علت اسیدیته قابل قبول و استفاده عمده در کاتالیست‌های هیدروترک‌ها مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۹]. سنتز نانو ذرات اکسید روی می‌تواند با روش‌های مختلفی نظیر رسوب همگن [۱۰]، آسیاب کاری مکانیکی [۱۱]، سنتز آلی-فلزی [۱۲]، روش ریز موج [۱۳]، اسپری گرماکافت [۱۴]، تبخیر حرارتی [۱۵] و سنتز مکانیکی انجام گیرد. در سال‌های اخیر روش سل-ژل به عنوان یکی از مهمترین روش‌های آماده سازی اکسیدهای غیر آلی، پدیدار گشته است. مهمترین مزیت استفاده از این روش در مقایسه با روش‌های ذکر شده را می‌توان در دمای فرایند، همگنی شیمیایی، توزیع فازی بسیار یکنواخت‌تر بخصوص در سیستم‌های چندگانه و امکان آماده سازی مواد کریستالی و غیر کریستالی جدید نام برد [۱۶].

تولید کامپوزیت‌های پایه Al₂O₃-SiO₂ به روش سل-ژل مبنای بسیاری از تحقیقات دیگر قرار گرفته است. در سال ۲۰۰۵، دووان و همکارانش به بررسی چگونگی آماده‌سازی کامپوزیت CoO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ به کمک روش سل-ژل پرداختند [۱۷]. همچنین تارلی و همکارانش سیستم سه‌تایی SiO₂-Al₂O₃ را به کمک روش سل-ژل آماده‌سازی کردند [۱۸]. نشان داده شده است که اکسیدهای آلومینیوم و نیوبوم به صورت کاملاً همگنی در زمینه سیلیس پراکنده گشته و مقاومت در برابر جذب سطحی ظرفیت یون‌های روی ایجاد گشته است. در این بین استفاده از ذرات اکسید روی (ZnO) جهت ترکیب خواص شیمیایی زمینه سیلیس و بالک اکسیدهای فلزی به کمک روش سل-ژل جهت دستیابی به یک زمینه متخلخل غیر فعال کننده در

۲-۲-۲-۲- مشخصه یابی

مخلوط اکسیدها شامل اکسید آلومینیوم، اکسید روی و اکسید سیلیسیم با استفاده از روش هایی که در ادامه اشاره شده اند، مشخصه یابی شدند.

۲-۲-۲-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

تعیین کریستاله یا آمورف بودن کامپوزیت، تشخیص فازی و درجه کریستالی آن و همچنین اندازه دانه ها توسط دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس Philips (Cu K α) و به کمک نرم افزار X'PertHighScore صورت گرفت. محدوده پراش (2 θ) مابین ۱۰-۹۰ درجه انتخاب شد.

۲-۲-۲-۲- آنالیز حرارتی

آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) در نرخ گرمادهی ۸°C/min تا دمای ۱۰۰۰°C توسط دستگاه METTLER TGA/SDTA 851E انجام شد.

۲-۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریزساختار کامپوزیت های تولیدی به روش سل-ژل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEM TeScan Vega2 مشاهده شد. همچنین از این میکروسکوپ با قابلیت گسیل میدانی جهت بررسی دقیق تر ریزساختار و تعیین دقیق اندازه دانه ها استفاده گردید.

۲-۲-۲-۴- سطح ویژه

سطح ویژه کامپوزیت های کلسینه شده تولیدی، مطابق روش BET و با استفاده از ایزوترم جذب N₂ در دمای ۷۷ درجه کلوین به وسیله دستگاه Belsorp اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نشان دهنده نتایج منحنی تغییرات وزنی رسوبات خشک شدنی نمونه ۴۰ZAS می باشد. بررسی آنالیز حرارتی نشان می دهد که کاهش وزنی شدیدی (۵۰ درصد وزنی) در محدوده دمای

۷۵ به مدت ۱ ساعت تحت رفلاکس قرار داده شد. در نهایت به منظور یکنواخت سازی و پایدار سازی سل حاصله، سل مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات پیرسازی در دمای اتاق قرار گرفت و سپس در یک آون خشک شد. به منظور انجام فرایند تراکم و ژل شدن، سل مورد نظر در دو مرحله یکی در دمای ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت و سپس در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در نهایت به منظور تشکیل فازهای نهایی، تمام نمونه ها در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ افزایش دمای ۸ درجه سانتی گراد بر دقیقه و به مدت ۱۲ ساعت کلسینه شدند. درصد مولی مواد اولیه به گونه ای اندازه گیری شد که پس از کلسینه کردن، ترکیب مواد به صورت ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۰ درصد وزنی اکسید روی (با نسبت یک به یک اکسید آلومینا و اکسید سیلیسیم) به دست آید. به منظور مقایسه، کامپوزیت SiO₂-Al₂O₃ با نسبت وزنی برابر و ZnO خالص به طریق مشابه بدون اضافه کردن تترائیل اورتوسیلیکات و نیترات آلومینا از روش سل-ژل ساخته شد. همچنین به منظور بررسی بیشتر فازهای تشکیل شده در دمای بالاتر و پایداری محصولات واکنش، نمونه شامل ۷۰ درصد وزنی اکسید روی علاوه بر بررسی در دمای ۵۰۰°C، تحت کلسیناسیون در دماهای ۶۵۰°C و ۸۵۰°C قرار گرفت. جدول ۱ نشان دهنده ترکیب شیمیایی نمونه های تحت بررسی می باشد.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی نمونه های آماده شده (در صد وزنی).

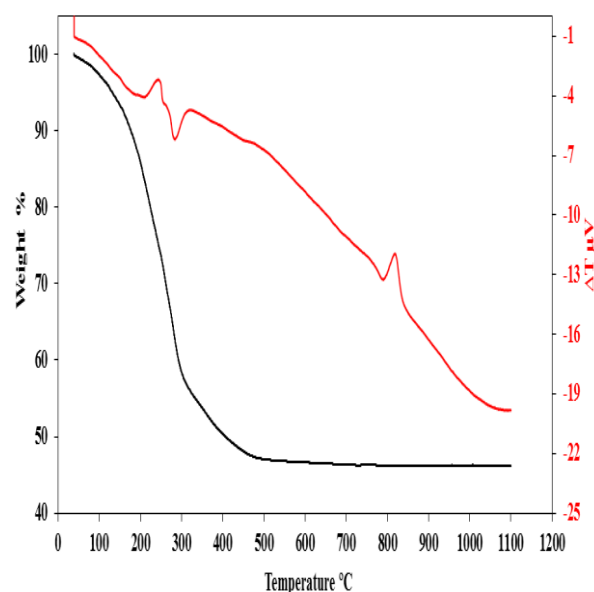
ترکیب شیمیایی			کد نمونه
سیلیس (% wt)	آلومینا (% wt)	اکسید روی (% wt)	
۰	۰	۱۰۰	۱۰۰Z
۱۵	۱۵	۷۰	۷۰ZAS
۲۵	۲۵	۵۰	۵۰ZAS
۳۰	۳۰	۴۰	۴۰ZAS
۳۵	۳۵	۳۰	۳۰ZAS
۵۰	۵۰	۰	۵۰AS

عنوان حداقل دمای کلسیناسیون انتخاب گردید. همچنین به منظور انجام کامل واکنش‌ها و کریستاله شدن فازهای تشکیل شده تمام نمونه‌ها در دمای بیشینه و به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شدند.

شکل ۲ نشان دهنده نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های مختلف کلسینه شده در دمای 500°C می‌باشد. الگوی پراش نمونه روی خالص (۱۰۰Z) در شکل ۲-ی نشان دهنده پیک‌های با شدت اکسید روی با ساختار ورتزیت است. الگوی پراش نمونه ۵۰AS (شکل ۲-الف) نشان دهنده عدم تشکیل فاز کریستالی مشخصی می‌باشد به طوری که تنها یک پیک آمورف در زاویه 25° درجه ظاهر شده است. می‌توان نتیجه گرفت که سیلیکا به دلیل ساختار آمورف خود [۲۱]، از کریستالی شدن اکسید آلومینیوم جلوگیری می‌کند. بنابراین اکسید آلومینیوم با پیک‌های پهن و عریض شاخه شده [۲۲] نمی‌تواند در الگوی پراش ظاهر شود. شکل ۲-ب، ۲-ج، ۲-د و ۲-ه به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ۳۰ZAS، ۴۰ZAS، ۵۰ZAS و ۷۰ZAS را نشان می‌دهند. الگوی پراش نمونه‌های ۳۰ZAS و ۴۰ZAS هیچ گونه فاز کریستالی مشخصی را نشان نمی‌دهند. با افزایش مقدار اکسید روی در مقدار ۵۰ZAS، پیک‌های فاز اکسید روی ظاهر می‌شود. با افزایش بیشتر مقدار اکسید روی در نمونه‌های ۷۰ZAS همه پیک‌های اکسید روی با ساختار ورتزیت ظاهر می‌شود. این چنین تغییر در شدت کریستالی شدن در گذشته توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [۲۳]. به هر حال عدم ظهور پیک مشخصی مربوط به فاز آلومینا را می‌توان به ضعیف بودن پیک آلومینا و نیز وجود ماده کاملاً آمورف فاز سیلیس نسبت داد. نتایج پراش اشعه ایکس از نمونه‌های کلسینه شده در دمای 500°C ، نتایج آنالیز حرارتی به ویژه منحنی TG را تایید می‌کند.

همچنین با توجه به شکل ۲ و طبق رابطه شرر، اندازه دانه نمونه‌های ۵۰ZAS، ۷۰ZAS و ۱۰۰Z در دمای 500°C به ترتیب ۲۶، ۳۹ و نانومتر گزارش می‌شود. مشاهده می‌شود که اندازه نانو کریستال‌های اکسید روی نسبت به نمونه خالص کاهش می‌-

۱۰۰ تا 500°C درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. این کاهش وزن مربوط به خروج آب جذب شده در سطح نمونه می‌باشد. همچنین تغییرات گرمایی نمونه ۴۰ZAS نشان دهنده یک پیک گرمایی در حدود 250°C می‌باشد. با توجه به این که تجزیه مواد رسوب داده شده و خروج آب کریستالی از نمونه، فرآیندهایی گرماگیر می‌باشند پس، علت ظاهر شدن چنین پیک گرمایی مربوط به خروج شاخه اتوکسی روی زنجیره‌های Si-O-Si می‌باشد. با توجه به اینکه فرایند سوختن مواد آلی موجود در نمونه یعنی شاخه‌های اتوکسی گرمازا می‌باشد، این پیک مشاهده شده است [۲۰]. پیک گرماگیر ظاهر شده در دمای 300°C در منحنی تغییرات گرمایی، تایید کننده کاهش وزن مشاهده شده در منحنی تغییرات گرمایی است و بطور دقیق‌تر می‌توان آن را به تجزیه هیدروکسید روی و هیدروکسید آمومینیوم مربوط دانست. اما پیک گرمای محسوس دیگر که در دمای حدود 810°C رخ داده است احتمالاً ناشی از تشکیل ترکیبات فرعی بین محصولات واکنش مربوط می‌باشد.



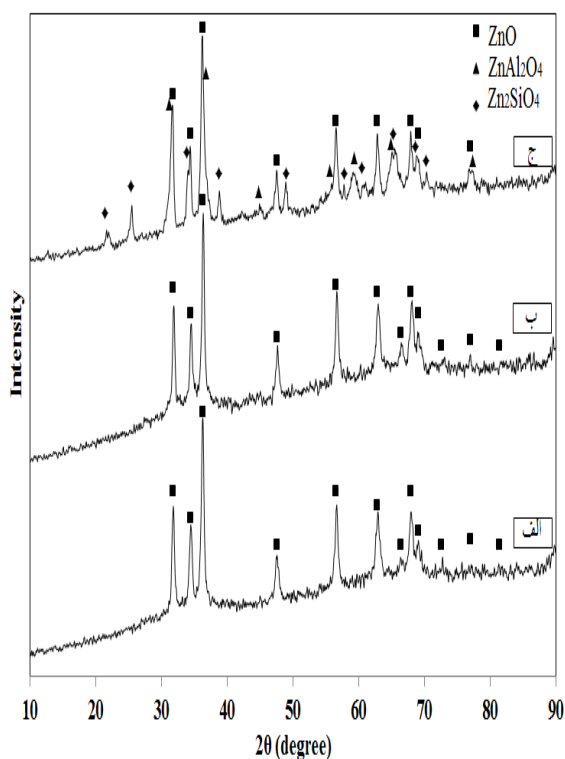
شکل (۱): منحنی آنالیز حرارتی رسوبات خشک شدنی نمونه ۴۰ZAS

در شکل ۱ و با توجه به منحنی TG، از آنجا که در دماهای بالاتر از 500°C هیچ کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود، دمای 500°C به

یابند.

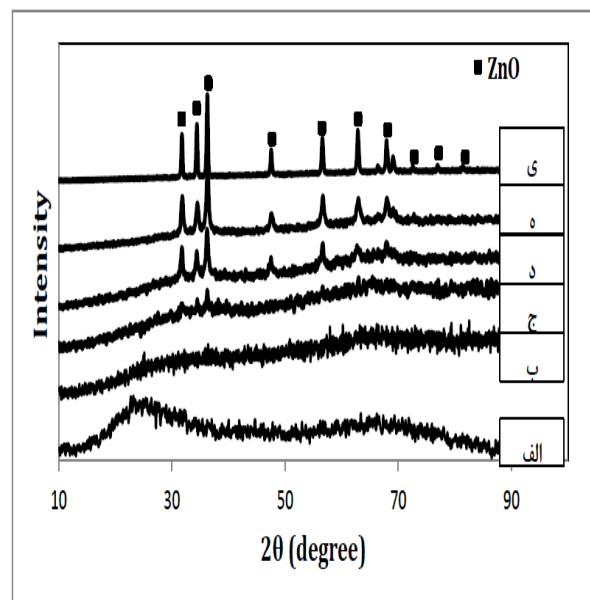
ظاهر شده در منحنی DTA را کاملاً تایید می کند.

همچنین با توجه به شکل ۳ و طبق رابطه شرر، اندازه بلورکهای اکسید روی نمونه ۷۰AS در دماهای ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۵۰°C به ترتیب ۲۹، ۲۶ و ۳۶ نانومتر گزارش می شود. مشاهده می شود که با افزایش دما، اندازه دانه‌ها در ابتدا کاهش و سپس با رسیدن به بیشینه دمای ۸۵۰°C دوباره افزایش می یابد. نرخ رشد ذرات در دماهای کلسینه کردن پایین بسیار کم بوده و با افزایش دما این نرخ افزایش می یابد. همچنین با افزایش دمای کلسینه کردن پیک‌های پراش تیزتر شده است که دلیلی بر یکپارچگی ریزساختار است [۲۴].



شکل (۳): الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه ۷۰ZAS در دماهای: (الف): ۵۰۰، (ب): ۶۵۰ و (ج): ۸۵۰ درجه سانتی گراد

شکل ۴ تصاویر تهیه شده توسط SEM را به همراه آنالیز EDS از نمونه‌های ۱۰۰Z (شکل ۴-الف) و ۵۰AS (شکل ۴-ب) که در دمای ۵۰۰°C کلسینه شده‌اند، نشان می دهد. اکسید روی با کریستال‌های هگزاگونال رشد یافته به خوبی در نمونه ۱۰۰Z

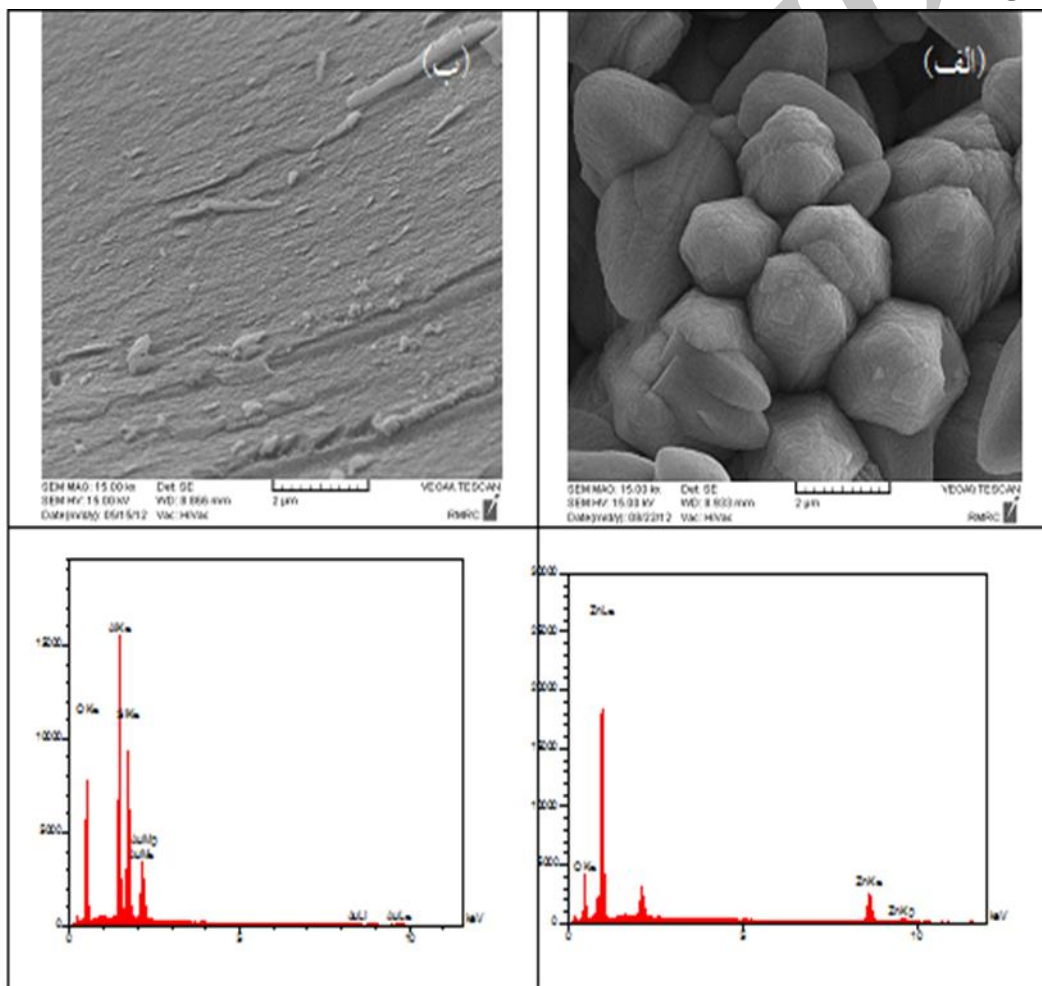


شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس در دمای ثابت از نمونه‌های: (الف): ۱۰۰Z، (ب): ۳۰ZAS، (ج): ۴۰ZAS، (د): ۵۰ZAS، (ه): ۷۰ZAS و (ی): ۱۰۰Z

به منظور بررسی بیشتر فازهای تشکیل شده در دمای بالاتر و پایداری محصولات واکنش، نمونه ۷۰ZAS تحت کلسیناسیون در دمای بالاتر و سپس آنالیز پراش اشعه ایکس قرار گرفت. شکل ۳ نتایج الگوی پراش از نمونه ۷۰ZAS را در دماهای ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۵۰°C نشان می دهد. همانطور که نشان داده شده است تا دمای ۶۵۰°C تنها فاز کریستالی قابل آشکار، فاز کریستالی اکسید روی با شدت بالاتر می باشد. با افزایش دما تا ۸۵۰°C تغییرات ساختاری محسوسی اتفاق می افتد. در این دما علاوه بر فاز اکسید روی، دو فاز فرعی دیگر شامل ZnAl₂O₄ و Zn₂SiO₄ ظاهر می شود که ناشی از برهمکنش بین ترکیب اکسید روی و فازهای سیلیکا و آلومینا می باشد. لازم به ذکر است ظاهر شدن فاز ZnAl₂O₄ می تواند بر وجود فاز آلومینا با وجود عدم ظاهر شدن به دلیل کریستالی نشدن در دماهای پایین گواهی دهد. بنابراین همانطور که در قسمت قبل بیان شد، الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه کلسینه شده در دمای ۸۵۰°C پیک گرمای

ایکس مربوط به این نمونه را تایید می‌کند. اما نکته قابل توجه در ارتباط با نمونه ۵۰AS، وجود عناصر AL و Si در طیف EDS مربوطه می‌باشد. این در حالی است که در طیف XRD هیچ فاز کریستالی آشکاری مشاهده نشده است. بنابراین وجود عنصر AL در طیف EDS مربوط به حضور این عنصر در نمونه می‌باشد و عدم ظاهر شدن فاز آلومینا می‌تواند به کریستاله شدن بسیار ضعیف این فاز در اثر تاثیرپذیری از ساختار آمورف سیلیکا باشد.

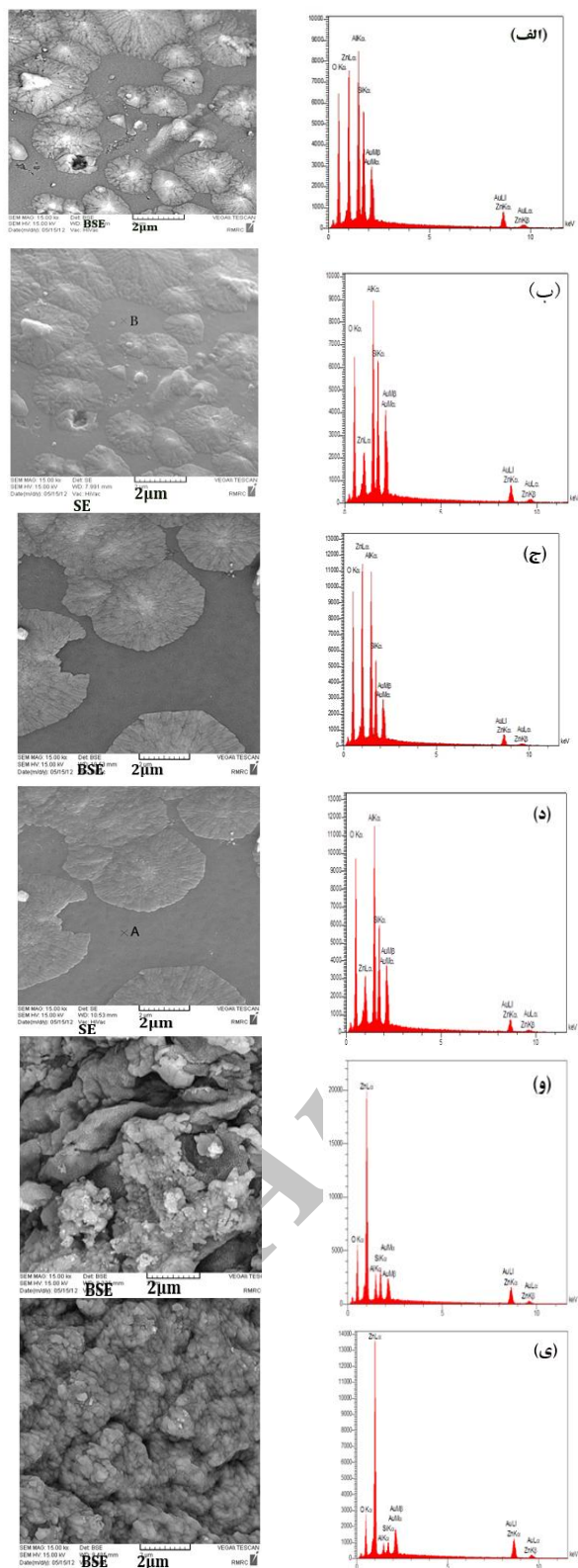
مشهود است. این کریستال‌های هگزاگونالی که به صورت متراکم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، دارای قطری در حدود ۱ تا ۲ میکرومتر می‌باشند. تشکیل چنین کریستال‌های هگزاگونالی و کمی میله‌ای شکل به روش سل-ژل توسط دیگر محققان نیز گزارش شده است [۲۵]. آنالیز عنصری EDS نیز وجود عناصر روی و اکسیژن را به خوبی تایید می‌کند. تصویر SEM از نمونه ۵۰AS نشانگر تشکیل یک ساختار بسیار متراکم از ترکیب آلومینا و سیلیکا است. این شکل آمورف در نمونه ۵۰AS، عدم آشکار شدن هیچ گونه فاز کریستالی در الگوی پراش اشعه



شکل (۴): تصویر SEM/EDX (الف): نمونه اکسید روی خالص و (ب): نمونه کامپوزیت آلومینا-سیلیکا

(ی) که در دمای ۵۰۰°C کلسینه شده‌اند تحت آنالیز SEM و EDS قرار گرفتند. همچنین به دلیل حضور کامپوزیت سه تایی از

در این راستا نمونه‌های ۳۰ZAS (شکل ۵-الف و ب)، ۴۰ZAS (شکل ۵-ج و د)، ۵۰ZAS (شکل ۵-و) و ۷۰ZAS (شکل ۵-ز)

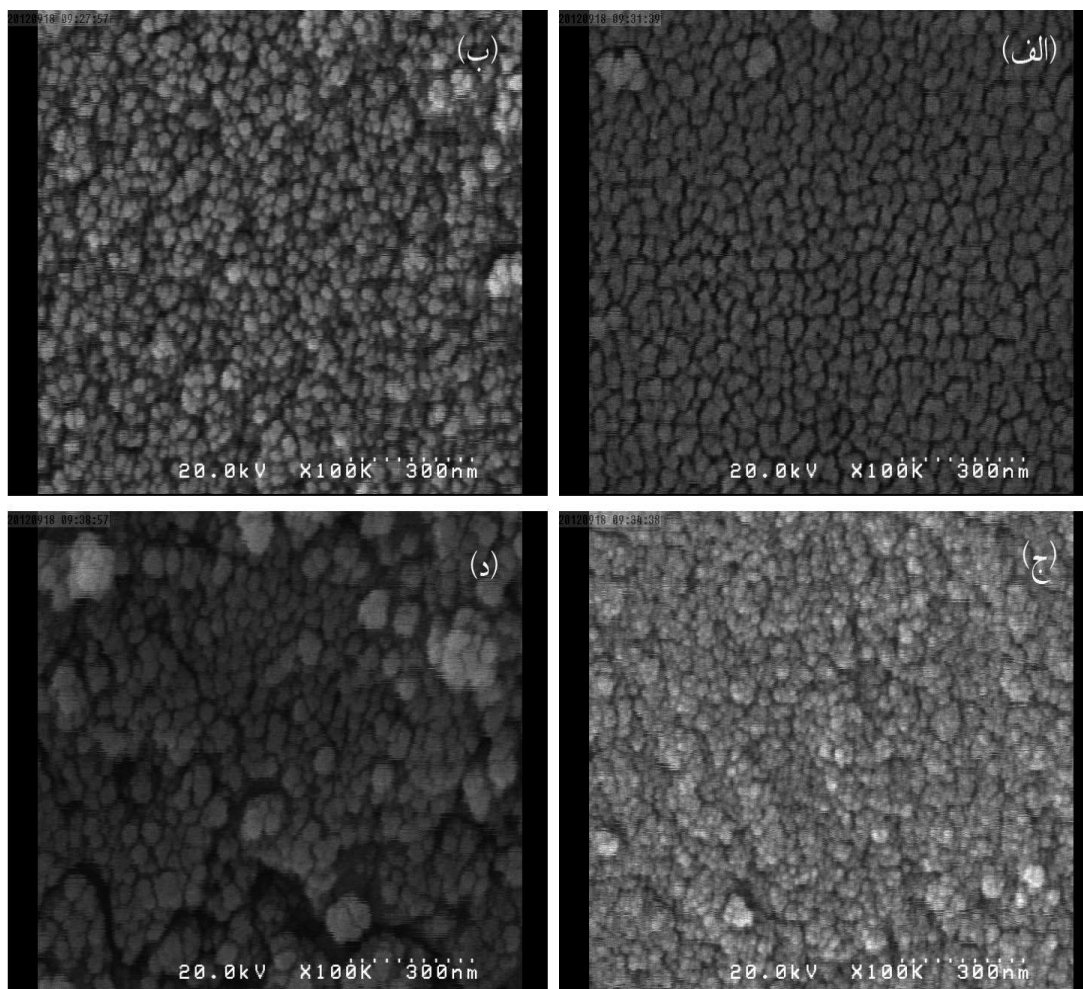


شکل (۵): تصاویر نمونه کامپوزیت اکسیدروی-آلومینا-سیلیکا حاوی مقدار

(الف و ب): ۳۰ درصد، (ج و د): ۴۰ درصد، (و): ۵۰ درصد و (ی): ۷۰ درصد

اکسید روی

ترکیبات اکسید روی، آلومینا و سیلیکا، نمونه‌ها توسط الکترون‌های برگشتی تحت آنالیز SEM قرار گرفتند. بنابراین به دلیل اختلاف در عدد اتمی عنصر Zn، با عناصر Al و Si، نقاط روشن-تر نمایانگر تمرکز بیشتر اکسید روی می‌باشد. به هر حال تصاویر SEM از نمونه‌های ۷۰ZAS و ۵۰ZAS، ۴۰ZAS، ۳۰ZAS حاکی از مورفولوژی کاملاً متفاوتی از تصاویر SEM از نمونه‌های ۱۰Z و ۵۰AS است. تصاویر گرفته شده از هر دو نمونه کامپوزیتی اکسید روی-آلومینا-سیلیکا با ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی اکسید روی نشان دهنده مورفولوژی نیلوفر-مردابی بوده، در اینجا با مقایسه تصاویر حاصل از الکترون‌های ثانویه و برگشتی می‌توان اشاره کرد که اکسید روی بیشتر در مناطق تمرکز تنش (مناطق پر انرژی‌تر)، نوک تیز قرار گرفته، با دور شدن از این مرکز مقدار اکسید روی کمتر می‌شود و در اطراف آن‌ها توده سیلیس-آلومینا وجود دارد. با توجه به شکل (شکل ۵-الف-ب-ج-د) که EDS سطحی و نقطه‌ای از این کامپوزیت‌ها می‌باشد، مشاهده می‌شود که شدت Zn در زمینه آلومینا-سیلیس کاهش یافته است که این نتایج را تایید می‌کند. مورفولوژی نیلوفری متخلخل مانند ترکیب در نمونه‌های ۳۰ZAS و ۴۰ZAS با افزایش مقدار اکسید روی در نمونه‌های ۵۰ZAS و ۷۰ZAS، تمایل به تخلخل کمتر و ساختار متراکم‌تری می‌کند. همچنین نتایج حاصل از بررسی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی با قابلیت گسیل میدانی (شکل ۶) نشان می‌دهد که اندازه ذرات اکسید روی در نمونه‌های ۳۰ZAS، ۴۰ZAS، ۵۰ZAS و ۷۰ZAS در مقیاس نانومتر بوده و به ترتیب برابر ۲۴ (شکل ۶-الف)، ۲۶ (شکل ۶-ب)، ۲۰ (شکل ۶-ج) و ۲۴ (شکل ۶-د) نانومتر می‌باشد.



شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه‌های: (الف): ۳۰ZAS، (ب): ۴۰ZAS، (ج): ۵۰ZAS و (د): ۷۰ZAS

در نهایت می‌توان گفت که فرارگیری اکسید روی در زمینه آلومینا-سیلیکا موجب افزایش تخلخل و کاهش اندازه ذرات اکسید روی می‌شود. به عبارتی پایه کاتالیست آلومینا-سیلیکا باعث جلوگیری از رشد ترجیحی اکسید روی و در نتیجه درشت شدن و آگلومره شدن شدید آن خواهد شد. طیف‌های به دست آمده از آنالیز EDS از چهار نمونه ۷۰ZAS، ۵۰ZAS، ۴۰ZAS، ۳۰ZAS نیز نشانگر وجود هر سه عنصر Zn، Al و Si در ترکیبات است.

(نمونه ۱۰۰Z) دارای کمترین سطح ویژه می‌باشد. اما ترکیب اکسید روی با آلومینا-سیلیکا موجب افزایش سطح ویژه می‌گردد. افزایش شدید سطح ویژه در کامپوزیت‌های اکسید روی-آلومینا-سیلیکا می‌تواند به تاثیر فاز آلومینا-سیلیکا بر رشد و مورفولوژی ذرات اکسید روی در جلوگیری از رشد شدید و آگلومره شدن ذرات اکسید روی نسبت داد. بنابراین نتایج اندازه‌گیری نتایج سطح ویژه به خوبی مشاهدات SEM را تایید می‌کند. ولی این مقدار با افزایش مقدار اکسید رویه مقادیر بیش از ۴۰ درصد وزنی کاهش می‌یابد. با افزایش درصد وزنی اکسید روی و با توجه به نتایج حاصل از تولید نمونه ۱۰۰Z، با افزایش بیشتر درصد روی به دلیل رشد بیش از حد هگزاگونال‌های

به منظور اندازه‌گیری سطح ویژه، تمام نمونه‌ها تحت آنالیز سطح ویژه BET قرار گرفتند. نتایج به دست آمده در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که نمونه اکسید روی خالص

- [2] T. Seiyama & A. Kato, "A new detector for gaseous components using semiconductor thin film", *Analytical Chemistry*, Vol. 34, pp. 1502–1503, 1962.
- [3] D. H. Yu, R. X. Cai & Z. H. Liu, "Studies on the photodegradation of rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide", *Spectrochimica Acta A*, Vol. 60, pp. 1617–1624, 2004.
- [4] M. L. Curridal, R. Comparelli, P. D. Cozzli, G. Mascolo & A. Agostiano, "Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye", *Materials Science Engineering C*, Vol. 23, pp. 285–289, 2003.
- [5] H. M. Lin, S. J. Tzeng, P. J. Hsiau & W. L. Tsai, "Electrode effects on gas sensing properties of nanocrystalline zinc oxide", *Nanostructural Materials*, Vol. 10, pp. 465–477, 1998.
- [6] G. M. Hamminga, G. Mul & J. A. Moulijn, "Real-time in situ ATR-FTIR analysis of the liquid phase hydrogenation of butyrolactone over Cu–ZnO catalysts: a mechanistic study by varying lactone ring size", *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 5479–5485, 2004.
- [7] R. Turton, D. A. Berry, T. H. Gardner & A. Miltz, "Evaluation of zinc oxide sorbents in a pilot-scale transport reactor: sulfidation kinetics and reactor modeling", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, pp. 1235–1243, 2004.
- [8] K. Li & W. T. Wu, "Synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles and their luminescent properties", *Key Engineering Materials*, Vol. 247, pp. 405–410, 2003.
- [9] J. Scherzer & A. J. Gruja, "Hydrocracking Science and Technology", Marcel Dekker, New York, 1996.
- [10] H. Kim, W. C. Choi, H. Y. Kim, Y. Kang & Y. K. Park, "Preparation of mono-dispersed mixed metal oxide micro hollow spheres by homogeneous precipitation in a micro precipitator", *Powder Technology*, Vol. 153, pp. 166–175, 2005.
- [11] L. C. Damonte, L. A. Mendoza Zélis, B. MariSoucase & M. A. Hernández Fenollosa, "Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling", *Powder Technology*, Vol. 148, pp. 15–19, 2004.
- [12] M. L. Kahn & M. Monge, "Size and shape-control

اکسید روی و کاهش اثر زمینه آلومینا-سیلیکا سطح ویژه به شدت کاهش می یابد.

جدول ۲: نتایج اندازه گیری های سطح ویژه

نمونه	سطح ویژه BET (m ² /g)
۱۰۰Z	۰/۳۸
۷۰ZAS	۹۲/۶۳۵
۵۰ZAS	۱۳۱/۴۵
۴۰ZAS	۱۴۷/۱۲
۳۰ZAS	۹۴/۹۲۹
۵۰AS	۵۰/۷۹۳

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق پودر کامپوزیت اکسید روی-آلومینا-سیلیکا به طور موفقیت آمیزی به روش سل-ژل تولید شد. ذرات اکسید روی در ریزساختار سیستم سه تایی Si-Al-Zn در مقیاس نانومتر کسب گردید. نتایج نشان داد که افزایش دما تا حدود ۸۵۰°C موجب برهمکنش اکسید روی با دو فاز آلومینا و سیلیکا و تشکیل محصولات فرعی ZnAl₂O₄ و Zn₂SiO₄ می شود. همچنین ترکیب کردن اکسید روی با ماتریس آلومینا-سیلیکا تا مقادیر ۴۰ درصد موجب کاهش ابعاد ذرات اکسید روی، جلوگیری از آگلومره شدن و افزایش سطح ویژه می شود.

۵- تشکر و قدر دانی

با تشکر از اساتید و کارمندان محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد که در ارائه این مقاله اینجانب را راهنمایی نمودند.

۶- مراجع

- [1] X. Lou, S. Hesheng & S. Yusheng, "Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors, Transducer and Microsystem Technology, Vol. 3, pp. 1–5, 1991.

- Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 21, pp. 1305–1313, 2006.
- [20] X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao & J. Jia, “Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 142, pp. 48–55, 2008.
- [21] CH. M. Whang, CH. S. Yeo & Y. H. Kim, “Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived SiO₂-TiO₂-PDMS Composite Films”. *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol 22, pp 1366-1370, 2001.
- [22] V. A. Radzig & A. A. Ischenko, “Carbon in silica”, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 52, pp. 316–329, 2011.
- [23] R. KatsobashviliYa, N. S. Kurkova & M. M. Getsiu, “Interrelationship of the phase composition of aluminum hydroxide and the physical properties of active aluminum oxide”, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, Vol. 19, pp. 1003-1008, 1970.
- [24] B. Rosenthal & S. H. Garofalini, “Molecular dynamics simulation of amorphous zinc silicate”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 87, pp. 254–262, 1986.
- [25] A. A. Rohani, A. Salehi, M. Tabrizi, S. A. Manafi & A. Fardafshari, “Synthesis of ZnO Nanostructures via Gel-casting Method”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol. 47, pp. 683–686, 2010.
- [26] C. Y. Tsay & W. C. Lee, “Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO semiconductor thin films”, *Current Applied Physics*, Vol. 13, pp. 60–65, 2013.
- of crystalline zinc oxide nanoparticles: a new organometallic synthetic method”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 3, pp. 458–468, 2005.
- [13] S. Komarneni, M. Bruno & E. Mariani, “Synthesis of ZnO with and without microwaves”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 35, pp. 1843–1847, 2000.
- [14] X. Y. Zhao, B. C. Zheng, C. Z. Li & H. C. Gu, “Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis”, *Powder Technology*, Vol. 100, pp. 20–23, 1998.
- [15] Z. R. Dai, Z. W. Pan & Z. L. Wang, “Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 13, pp. 9–24, 2003.
- [16] S. Y. Chu, T. M. Yan & S. L. Chen, “Characteristics of sol-gel synthesis of ZnO-based powders”, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 19, pp. 349–352, 2000.
- [17] C. R. T. Tarley, A. F. Barbosa, M. G. Segatelli, E. C. Figueiredo, & P. O. Luccas, “Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(II) determination at ng L⁻¹ levels using a simple flow injection minicolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 21, pp. 1305-1313, 2006.
- [18] X. L. Duan, D. R. Yuan, D. Y. Pan, C. N. Luan, H. Q. Sun, D. Xu & M. K. Lv, “Preparation of CoO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ monolithic gel by sol-gel method”, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, pp. 2975 – 2977, 2005.
- [19] C. R. T. Tarley, A. F. Barbosa, M. G. Segatelli, E. C. Figueiredo & P. O. Luccas, “Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd(ii) determination at ng L-1 levels using a simple flow injection minicolumnpreconcentration system with multiwall carbon nanotubes”, *Journal of*

۷- پی نوشت

[1] Lotus-Lagoon