

## سنتز جدید نانوذرات دی اکسید قلع خالص و آلیایده شده با روی با استفاده از حلال بر پایه اوره

فاطمه زحمتکشانی<sup>۱</sup>، مریم توحیدی<sup>۲\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۲۱، ش.ص: ۹۲-۸۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۰۲)

### چکیده

ساختارهای دی اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) خالص و آلیایده شده با روی ( $\text{Zn doped SnO}_2$ ) به روش سولوترمال سنتز شدند. در این روش، سنتز اکسیدهای فلزی بدون استفاده از مواد افزودنی دیگر و تنها با انتخاب پیش ماده‌های جدید در حلال بر پایه اوره انجام گرفت. حلال مورد استفاده در این روش می‌تواند به عنوان عامل کنترل کننده شکل و اندازه برای جلوگیری از رشد بیش از اندازه ذرات مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر آن با متلاشی شدن اوره تشکیل دهنده حلال در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد محیط قلیایی می‌شود که به تشکیل اکسید فلزی کمک می‌کند. فرآیند کلسینه شدن برای تولید  $\text{SnO}_2$  و  $\text{Zn-doped SnO}_2$  بعد از سنتز انجام شد. محصولات به دست آمده با بهره‌گیری از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)، پراش پرتو X (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو (EDS) X و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV - Visible) مشخصه‌یابی شدند. در این روش سنتز، محصولاتی با اندازه ذرات ۱۶ و ۱۸ نانومتر به ترتیب برای  $\text{SnO}_2$  و  $\text{Zn-doped SnO}_2$  به دست آمدند. هیچ پیکری از فازهای کریستالی ناخالص در طرح XRD تشخیص داده نشد. محاسبات نشان داد که میزان شکاف انرژی ۳/۶ اکترون ولت می‌باشد که مربوط به منطقه فرابنفش طیف الکترومغناطیسی است. **واژه‌های کلیدی:** دی اکسید قلع، دی اکسید قلع آلیایده شده با روی، اوره، کلسینه شدن.

<sup>۱</sup> - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، دانشکده فناوری های نوین، بخش نانومهندسی شیمی، شیراز، ایران

<sup>۲</sup> - استادیار، دانشگاه شیراز، دانشکده فناوری های نوین، بخش نانومهندسی شیمی، شیراز، ایران

\*- نویسنده مسئول مقاله: matohidi@shirazu.ac.ir

## پیشگفتار

نانو ساختارهای اکسید فلزی به عنوان مواد نیمه رسانای پراهمیت مطرح شده اند [۱]. گستره وسیع خواص شیمیایی و الکترونیکی اکسیدهای فلزی، آن‌ها را به کاندیدهای مناسبی برای تحقیقات پایه‌ای و کاربردهای فناورانه تبدیل کرده است. در دو دهه اخیر، سنتز نانو ذرات اکسید فلزی با گاف انرژی بزرگ و شکل و اندازه کنترل شده به یک حوزه تحقیقاتی مهم تبدیل شده است [۲]. این اهمیت به دلیل اثرگذاری مستقیم شکل و اندازه این نانو ذرات بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی، الکترونی، نوری و کاتالیستی آن‌ها می‌باشد [۳].

در این بین، نانو ذرات دی اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) به طور ویژه به دلیل دارا بودن خواصی مانند گاف انرژی بزرگ در دمای اتاق، رسانایی خوب، غیر سمی بودن، پایداری گرمایی و مکانیکی و قیمت ارزان مورد توجه هستند [۴]. این نانو ذرات قابلیت استفاده در زمینه‌ی باتری‌های لیتیومی، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، جاذب و کاتالیست‌ها را دارا می‌باشند [۵].

بنابراین، ارائه روش‌های سنتز مناسب برای ایجاد خواص مطلوب مورد نظر در نانو ذرات دارای اهمیت زیادی می‌باشد. در مورد ساختارهای  $\text{SnO}_2$ ، روش سولوترمال به دلیل کنترل بهتر بر روی اندازه و شکل نانو ذرات و قابلیت دست‌کاری بیشتر به صورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش سنتز تحت دما و فشار بالا انجام می‌شود که منجر به تغییر قابلیت حل شدن واکنش‌گرها و افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی خاص می‌شود [۶].

علاوه بر این، آلاینده کردن (doping) نانو مواد اکسید فلزی یک روش کارآمد برای تنظیم و تغییر خواص الکتریکی و نوری آن‌هاست که در مورد نانو ذرات بر پایه  $\text{SnO}_2$  نیز به عنوان روشی مناسب برای بهبود خواص الکتریکی، نوری و ساختاری پیشنهاد می‌شود [۶]. آلاینده کردن نانو ساختارهای سلسله مراتبی  $\text{SnO}_2$  با یون‌های فلزات مختلف برای بهبود عملکرد آن‌ها در سلول‌های خورشیدی، حس‌گرهای گازی و کاتالیست‌ها پیشنهاد شده است [۷، ۸].

به عنوان مثال یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  با شعاع یونی  $0.073 \text{ nm}$  را می‌توان در شبکه  $\text{SnO}_2$  به منظور اصلاح این ساختار

قرار داد که به دلیل تشابه شعاع یونی  $\text{Zn}^{2+}$  با  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0.071 \text{ nm}$ ) می‌باشد [۹]. یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  در مقایسه با یون‌هایی دیگری مثل  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{La}^{2+}$  که برای آلاینده کردن استفاده می‌شوند، فواید خاص خود را دارند. اول اینکه اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) رشد بلورهای مشابهی در محیط سنتز سولوترمال دارد [۱۰]. دوم اینکه جابجایی یون‌های  $\text{Sn}^{4+}$  با  $\text{Zn}^{2+}$  منجر به اصلاح سطح و همچنین افزایش میزان جای خالی اکسیژن به علت تغییر بار مثبت می‌شود [۱۱].

در سال‌های گذشته مایعات یونی (ILs) به عنوان دسته‌ای از حلال‌های مناسب برای استفاده در زمینه سنتز بسیاری از نانو مواد گزارش شده‌اند. ILs به دلیل فشار بخار پایین و نقطه جوش بالا به عنوان حلال‌های سبز یا بدون ضرر در نظر گرفته شده‌اند؛ اما عنوان کردن ILs به عنوان حلال سبز در مقالات جدید به چالش کشیده شده است. علاوه بر این قیمت بالای ILs کاربردها را محدود کرده است [۱۱].

در ابتدای شروع این قرن حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES) به عنوان نسل جدیدی از حلال‌ها معرفی شدند که بر قیمت بالا و سمیت ILs غلبه کرده‌اند. DES‌ها برای اولین بار توسط Abbott و همکارانش معرفی شدند [۱۲]. این حلال‌ها از ترکیب دو یا سه جزء ارزان، تجدید پذیر و زیست تخریب پذیر به دست می‌آیند که دارای قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی هستند. این مواد از مخلوط کردن و حرارت دادن ساده (معمولاً تا  $100^\circ\text{C}$ ) دو یا چند ماده شامل نمک‌ها و عوامل کمپلکس دهنده به دست می‌آیند که نقطه ذوب ترکیب به دست آمده از نقطه ذوب هر کدام به تنهایی پایین تر می‌آید [۱۲].

بر اساس ماهیت کمپلکس دهنده مورد استفاده، DES‌ها به ۴ نوع طبقه بندی می‌شوند:

- ۱) نمک آمونیوم نوع چهارم مانند کولین کلرید ( $\text{ChCl}$ ) و هالید فلزی خشک مانند  $\text{SnCl}_2$  و  $\text{ZnCl}_2$ ؛
- ۲) نمک آمونیوم نوع چهارم و هالید فلزی هیدراته؛
- ۳) نمک آمونیوم نوع چهارم و دهنده پیوند هیدروژنی مانند آوره (Urea)؛

۴) هالید فلزی و دهنده پیوند هیدروژنی [۱۲].

متداول ترین نوع DES با ایجاد کمپلکس بین نمک آمونیوم نوع چهارم و یک هالید فلزی (نوع ۱ و ۲) و یا دهنده پیوند هیدروژنی (نوع ۳) ایجاد می‌شود [۱۲].

کمیانی اکروس و روی کلرید بدون آب (Zinc chloride, ZnCl<sub>2</sub>) و اوره (Urea) از شرکت مرک خریداری شده‌اند و بدون خالص‌سازی بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

#### سنتز پیش ماده ChCl:SnCl<sub>2</sub> DES

برای سنتز حلال ChCl:SnCl<sub>2</sub> DES، ابتدا مقدار مناسبی از نمک‌های SnCl<sub>2</sub> و ChCl را به نسبت مولی ۲ به ۱ وزن کرده و درون بالن می‌ریزیم. بالن حاوی مواد را به همراه یک مگنت در حمام روغن روی گرمکن در دمای ۱۰۰°C قرار می‌دهیم تا زمانی که مایعی بی‌رنگ حاصل شود. حلال ChCl:SnCl<sub>2</sub> DES را به ظرف دیگری منتقل می‌کنیم و در دمای اتاق نگهداری می‌کنیم [۱۶].

#### سنتز پیش ماده ChCl:ZnCl<sub>2</sub> DES

برای سنتز حلال ChCl:ZnCl<sub>2</sub> DES، ابتدا مقدار مناسبی از نمک‌های ZnCl<sub>2</sub> و ChCl را به نسبت مولی ۲ به ۱ وزن کرده و درون بالن می‌ریزیم. بالن حاوی مواد را به همراه یک مگنت در حمام روغن روی گرمکن در دمای ۱۰۰°C قرار می‌دهیم تا زمانی که مایعی بی‌رنگ حاصل شود. حلال ChCl:ZnCl<sub>2</sub> DES را به ظرف دیگری منتقل می‌کنیم و در دمای اتاق نگهداری می‌کنیم [۳].

#### سنتز حلال ChCl:urea DES

برای سنتز حلال ChCl:Urea DES، ابتدا مقدار مناسبی از اوره و ChCl را به نسبت مولی ۲ به ۱ وزن کرده و درون بالن می‌ریزیم. بالن حاوی مواد را به همراه یک مگنت در حمام روغن روی گرمکن در دمای ۱۰۰°C قرار می‌دهیم تا زمانی که مایعی بی‌رنگ حاصل شود. حلال ChCl:Urea DES را به ظرف دیگری منتقل می‌کنیم و در دمای اتاق نگهداری می‌کنیم [۱۲].

#### سنتز اکسید فلزی SnO<sub>2</sub> خالص

در این سنتز از روش سولوترمال استفاده شد. به این ترتیب که ۰/۲۶ گرم از پیش ماده ChCl:SnCl<sub>2</sub> در ۲۵ میلی‌لیتر حلال ChCl:Urea DES مخلوط شد. مخلوط به‌دست‌آمده روی همزن با دمای متوسط ۶۰°C به مدت زمان مشخصی قرار داده شد تا مواد درون حلال به‌طور

DES ها معمولاً در دمای اتاق مایع هستند و با طبیعت سازگار و تجزیه‌پذیرند و همچنین ارزان قیمت هستند. به دلیل سازگاری با طبیعت از سنتز در این حلال‌ها به‌عنوان سنتز سبز نام می‌برند [۳]. این حلال‌ها دارای مزیت‌هایی مانند ویسکوزیته، قطبیت و پایداری دمایی بالا هستند. همچنین سهولت در آماده‌سازی و هزینه پایین آن‌ها، این مواد را منحصر به فرد کرده است. با توجه به گزارش‌های به چاپ رسیده، به علت گستردگی تشکیل شبکه هیدروژنی در حالت مایع DES، این مواد می‌توانند باعث ایجاد حلال‌های سوپر مولکولار شوند که قابلیت زیادی برای کنترل شکل و اندازه نانو ساختارها را دارا می‌باشند [۱۳]. گزارش‌های بسیار کمی در مورد استفاده از DES در سنتز دی اکسید قلع و دیگر نانوذرات اکسید فلزی وجود دارد.

در یک روش، تشکیل مزوکریستال‌های SnO در حلال ChCl:Urea DES در دمای ۱۰۰°C مورد بررسی قرار گرفته که با کلسینه شدن به SnO<sub>2</sub> تبدیل شده است [۱۴]. در یک روش دیگر، نانوذرات SnO<sub>2</sub> در حضور حلال DES ChCl:Ethene Glycol و ماده اضافی هیدرازین سنتز شده است [۱۵].

براساس تحقیقات انجام شده، گزارشی از سنتز دی اکسید قلع آلائیده با روی (Zn-doped SnO<sub>2</sub>) در حضور حلال DES وجود ندارد. در این کار، ساختارهای SnO<sub>2</sub> و Zn doped SnO<sub>2</sub> به روش سولوترمال با استفاده از پیش ماده‌هایی با ماهیت DES نوع ۱ (ChCl:SnCl<sub>2</sub>) و نوع ۳ (ChCl:ZnCl<sub>2</sub>) در حلالی با ماهیت DES نوع ۳ (ChCl:Urea) سنتز شدند. محصولات به‌دست‌آمده با بهره‌گیری از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)، پراش پرتو X (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش انرژی پرتوایکس (EDS) و مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مشخصه‌یابی شدند.

#### مواد و روش‌ها

##### مواد اولیه مورد استفاده در سنتز SnO<sub>2</sub> و آلائیده با روی (Zn doped SnO<sub>2</sub>)

قلع کلرید بدون آب (Tin (II) chloride, SnCl<sub>2</sub>) ۹۸٪ و کولین کلرید (Choline Chloride, ChCl) ۹۹٪ از

این مرحله ۶ بار با آب دو بار تقطیر و اتانول شستشو داده می‌شوند و بعد از هر مرحله به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ می‌شود. محصول بدست آمده به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای  $60^{\circ}\text{C}$  در آون خشک شد در نهایت نمونه سنتز شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  برای مدت زمان ۲ ساعت کلسینه شد.

### روش‌های مشخصه‌یابی

تصاویر FESEM به وسیله دستگاه Hitachi S-4160 مجهز به آشکارساز برای آنالیز DES گرفته شد. طرح XRD به وسیله دستگاه (BRUKER- D8 ADVANCE type Germany) با تابش Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ) با سرعت روبش  $0.2^{\circ}/\text{s}$  درجه در هر ثانیه گرفته شد. طیف UV-Vis به وسیله دستگاه طیف سنجی Shimadzu 1601 PC گرفته شد. طیف FTIR به وسیله دستگاه (BRUKER- tensor II Germany) گرفته شد. آنالیز TGA به وسیله دستگاه TGA/DSC 1, mettler Toledo گرفته شد.

### نتایج و بحث

#### آنالیز TGA

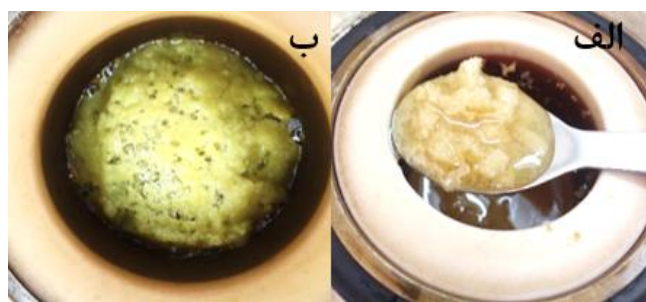
به عنوان اولین تست برای بدست آوردن دمای مناسب برای سنتز  $\text{SnO}_2$  خالص و  $\text{Zn-doped SnO}_2$ ، آنالیز TGA بر روی نمونه حلال ChCl:Urea DES انجام شد. بر اساس نمودار TGA نشان داده شده در شکل ۲، کاهش جرم مربوط به تخریب جزء اوره مربوط به حلال DES ChCl:Urea می‌باشد که از دمای  $160^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد بر اساس واکنش زیر شروع به شکستن می‌کند.



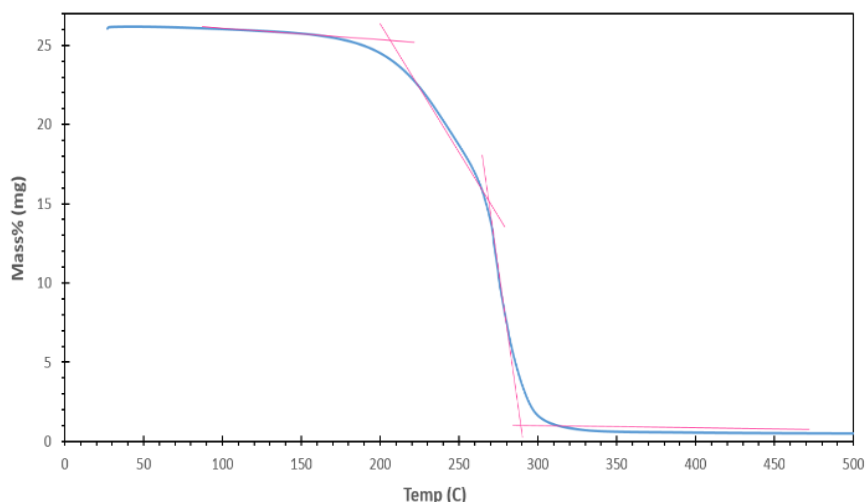
همگن پخش شوند. سپس مخلوط را به درون راکتور گرمایی با لایه داخلی تفلون انتقال می‌دهیم. راکتور اصطلاحاً مهروموم شده و در دمای ثابت  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ثابت ۲۴ ساعت قرار داده می‌شود. بعد از گذشت زمان مورد نظر، راکتور از آون خارج شده و به آن فرصت داده می‌شود تا آهسته سرد شود (شکل ۱-الف). محصول نهایی به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و جامدات جمع‌آوری شده از این مرحله ۶ بار با آب دو بار تقطیر و اتانول شستشو داده می‌شود و بعد از هر مرحله به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ می‌شود. محصول بدست آمده به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای  $60^{\circ}\text{C}$  در آون خشک شد در نهایت نمونه سنتز شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  برای مدت زمان ۲ ساعت کلسینه شد.

#### سنتز اکسید فلزی $\text{Zn-doped SnO}_2$

در این سنتز از روش سولوترمال استفاده شده است. به این ترتیب که  $0.26$  گرم از پیش ماده  $\text{ChCl}:\text{SnCl}_2$  و  $0.2$  گرم پیش ماده  $\text{ChCl}:\text{ZnCl}_2$  به نسبت مولی ۱ به ۱ از  $\text{Sn}$  به  $\text{Zn}$  در  $25$  میلی‌لیتر حلال ChCl:Urea DES مخلوط می‌شوند. مخلوط به دست آمده روی همزن با دمای متوسط  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان مشخصی قرار داده شد تا مواد درون حلال به طور همگن پخش شوند. سپس مخلوط را به درون راکتور گرمایی (اتوکلاو) با لایه داخلی تفلون انتقال می‌دهیم. راکتور اصطلاحاً مهروموم شده و در دمای ثابت  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ثابت ۲۴ ساعت در آون قرار داده می‌شود. بعد از گذشت زمان مورد نظر، راکتور از آون خارج شده و به آن فرصت داده می‌شود تا آهسته سرد شود (شکل ۱-ب). محصول نهایی به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و جامدات جمع‌آوری شده از



شکل ۱- تصویر محصول به دست آمده از سنتز الف)  $\text{SnO}_2$  و ب)  $\text{Zn-doped SnO}_2$  در محیط حلال ChCl:Urea DES



شکل ۲- آنالیز TGA مربوط به حلال ChCl:Urea DES

آنالیز EDS برای نمونه سنتز شده Zn-doped SnO<sub>2</sub> انجام شد. به طور کلی هر یک از پیک‌های موجود در طیف، دلالت بر حضور یک اتم خاص دارد و پیک‌های با ارتفاع بلندتر نشان‌دهنده غلظت بیشتر جزء مورد نظر می‌باشد [۱۸]

نتایج طیفی حاصل از این آنالیز و همچنین درصد اتمی عناصر به دست آمده در شکل قابل مشاهده است. با توجه به نتایج حاصل از EDS نوع اتم‌های موجود در Zn-doped SnO<sub>2</sub> مشخص شد که البته حضور این اتم‌ها با توجه به ساختار و فرمول شیمیایی پیش ماده‌های مورد استفاده در سنتز، در آنالیز EDS مورد انتظار می‌باشد.

نتایج به دست آمده تأییدی بر حضور Zn به عنوان آلاینده در ساختار Zn-doped SnO<sub>2</sub> می‌باشد. همچنین حضور عناصر C و N در نتایج آنالیز نشان‌دهنده وجود کولین و اوره ناشی از پیش ماده‌های فلزی و حلال ChCl:Urea DES بر روی سطح ساختار سنتز شده می‌باشد (شکل ۴).

### آنالیز XRD

برای تأیید بیشتر نانوساختار سنتز شده، آنالیز XRD انجام شد. نانوذرات Zn doped SnO<sub>2</sub> سنتز شده با نسبت مولی ۱ به ۱ از Zn به Sn با XRD تعیین خصوصیت شدند. محصول بدست آمده قبل از کلسینه شدن دارای ماهیت کریستالی نمی‌باشد. بعد از فرآیند کلسینه شدن که در

آمونیاک تولید شده با پیش ماده‌ها و گونه‌های حد واسط تولید شده از پیش ماده‌ها وارد واکنش می‌شود و در نهایت SnO<sub>2</sub> خالص و Zn-doped SnO<sub>2</sub> ایجاد می‌شود [۱۳].

در این سنتز دمای ۲۰۰ °C انتخاب شد که بالاتر از دمای تخریب اوره موجود در حلال می‌باشد و بازدهی محصول افزایش می‌یابد.

### آنالیز FESEM

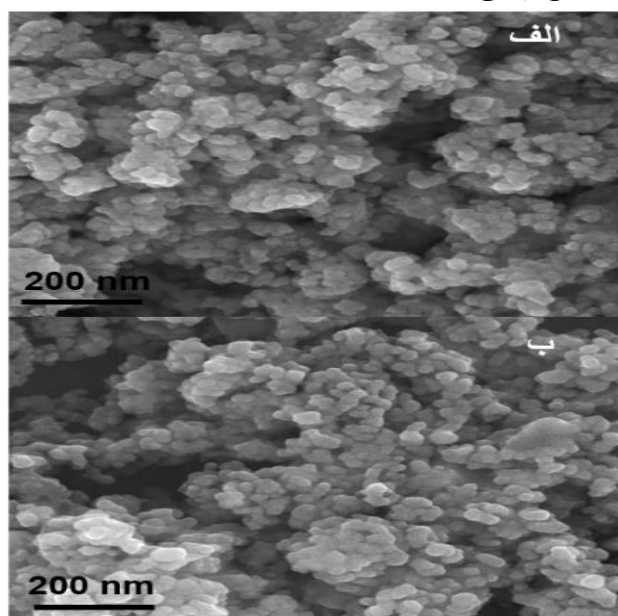
FESEM یکی از گسترده‌ترین تکنیک‌های استفاده شده در تعیین ویژگی‌های نانومواد و نانوساختارها است. سیگنال‌هایی که از تعاملات الکترونی نمونه حاصل می‌شود، اطلاعات مربوط به نمونه را نشان می‌دهد که حاوی مورفولوژی سطح نمونه است [۱۷].

شکل ۳ تصاویر FESEM مربوط به نانوساختارهای SnO<sub>2</sub> خالص و Zn doped SnO<sub>2</sub> با نسبت مولی ۱/۱ از Zn به Sn در حلال ChCl:urea DES را نشان می‌دهد. همان طور که از تصاویر پیداست، محصولات به دست آمده به صورت کره‌هایی با اندازه متوسط ۱۶ و ۱۸ نانومتر به ترتیب برای SnO<sub>2</sub> و Zn-doped SnO<sub>2</sub> می‌باشند (شکل ۳). اندازه کوچک نانوذرات نشان‌دهنده اثر حلال و پیش ماده‌های یوتکتیکی در کنترل اندازه می‌باشد که از رشد بیش از اندازه جلوگیری می‌کنند.

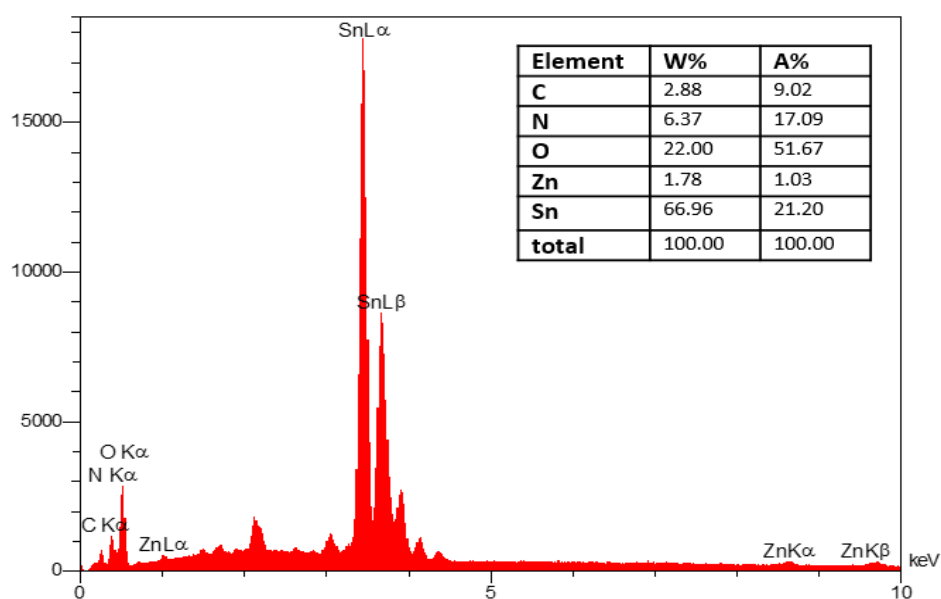
### آنالیز EDS

کریستالی ناخالص مانند SnO, ZnO، و یا هیدروکسیدهای Zn و Sn در طرح XRD تشخیص داده نشد.

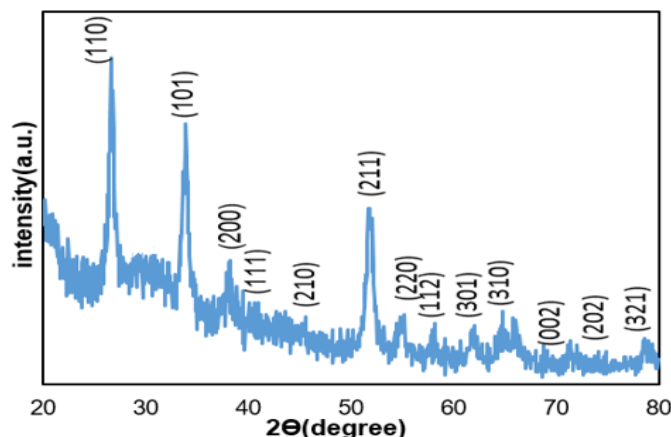
دمای °C ۶۰۰ برای مدت زمان ۲ ساعت انجام شد، محصول کریستالی به دست می آید (شکل ۵). تمام پیک‌های طرح XRD محصول سنتز شده با ساختار روتایل تتراگونال SnO<sub>2</sub> استاندارد (فایل پرونده شماره ۴۱-۱۴۴۵ JCPDS) مطابقت خوبی دارد (شکل ۵). هیچ پیکی از فازهای



شکل ۳- تصویرهای FESEM از ساختارهای الف) SnO<sub>2</sub> و ب) Zn-doped SnO<sub>2</sub> با نسبت مولی ۱ به ۱ از Zn به Sn در حلال ChCl:Urea DES بعد از کلسینه شدن



شکل ۴- طیف EDS مربوط به Zn doped SnO<sub>2</sub> سنتز شده در دمای °C ۲۰۰



شکل ۵- الگوی XRD مربوط به نمونه Zn doped SnO<sub>2</sub> سنتز شده در دمای ۲۰۰ C° بعد از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ C° برای مدت زمان ۲ ساعت

می‌شود که در شکل ۶ قابل مشاهده می‌باشند. این پیک‌ها نشان دهنده حضور مقدار کمی از کولین و اوره بر روی سطح نانوذرات Zn-doped SnO<sub>2</sub> بعد از فرایند کلسینه شدن می‌باشد [۲۱].

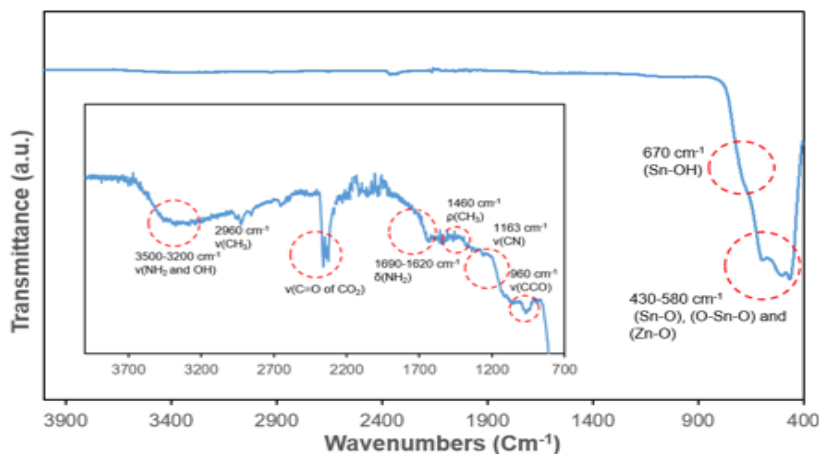
#### محاسبه شکاف انرژی

تعیین شکاف انرژی اکسیدهای فلزی یک پارامتر حیاتی برای استفاده از آن‌ها در کاربردهای مختلف می‌باشد که به عنوان مثال در فرایند فوتوکاتالیستی به انتخاب منبع نور مناسب برای تخریب آلوده کننده‌های محیط زیست کمک می‌کند [۱۳].

محاسبات نشان می‌دهد که میزان شکاف انرژی ۳/۶ الکترون-ولت می‌باشد که مربوط به منطقه فرابنفش طیف الکترومغناطیسی است (شکل ۷) [۲۰].

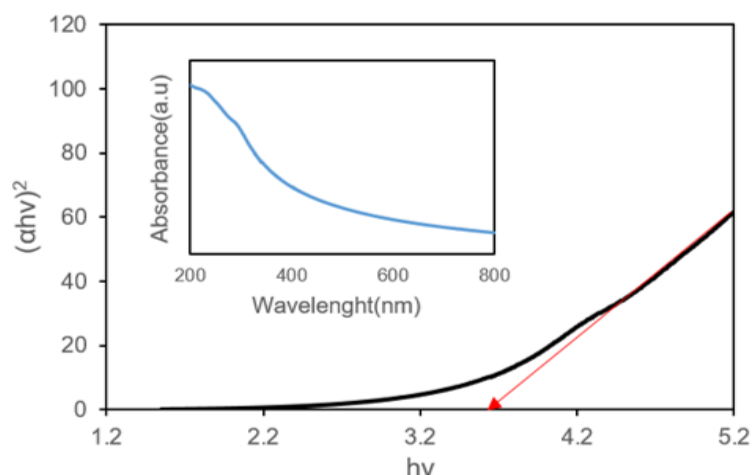
#### طیف‌سنجی FTIR

طیف‌سنجی FTIR برای اثبات ساختار محصولات به- دست آمده مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۶) طیف FTIR مربوط به Zn doped SnO<sub>2</sub> سنتز شده بعد از کلسینه شدن قابل مشاهده است. این طیف در محدوده عدد موج ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> رسم شده است. بر اساس طیف‌های گزارش شده برای SnO<sub>2</sub> خالص، طیف مربوط به Zn-doped SnO<sub>2</sub> تغییراتی در شدت باند و موقعیت باند را نشان می‌دهد که به علت تأثیر Zn بر روی شبکه SnO<sub>2</sub> به دلیل تغییر در اندازه و مورفولوژی می‌باشد [۱۹]. ارتعاشات مولکولی ۴۵۰-۵۸۰ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده ارتعاش Sn-O، Sn-O-Sn، O-Sn-O و Zn-O در Zn-doped SnO<sub>2</sub> می‌باشد که اثبات کننده حضور فاز کریستالی می‌باشد [۲۰]. در طیف مربوط به Zn-doped SnO<sub>2</sub> پیک‌های ضعیفی دیده



شکل ۶- طیف FTIR مربوط به Zn-doped SnO<sub>2</sub> بعد از کلسینه شدن





شکل ۷- نمودار شکاف انرژی برای نمونه Zn-doped SnO<sub>2</sub> سنتز شده در دمای ۲۰۰ C° بعد از کلسینه شدن در دمای C° ۶۰۰ برای مدت زمان ۲ ساعت

ChCl:urea DES محصولات کروی با اندازه ذرات یکنواخت نانومتری ۱۶ و ۱۸ نانومتر به ترتیب برای SnO<sub>2</sub> و Zn-doped SnO<sub>2</sub> به دست آمدند. هیچ پیکی از فازهای کریستالی ناخالص در طرح XRD تشخیص داده نشد. محاسبات نشان داد که میزان شکاف انرژی ۳/۷ اکترون-ولت می‌باشد که مربوط به منطقه فرابنفش طیف الکترومغناطیسی است.

### References:

[1] T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, and Q. Zhang, "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Zn-Doped SnO<sub>2</sub> Hierarchical Architectures Assembled by Nanocones," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 9071–9077, 2009.

[2] Y. Yuan, Z. Iqbal, and J. Lu, "Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Structural, optical, dielectric and magnetic properties," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 31, p. 1750234, 2017.

[3] H. Mąka, T. Szychaj, and J. Adamus, "Lewis acid type deep eutectic solvents as catalysts for epoxy resin crosslinking," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 101, pp. 82813–82821, 2015.

[4] G. Singh, N. Kohli, and R. C. Singh, "Sensitive and selective ethanol sensor

### نتیجه گیری

در تحقیق انجام شده روشی جدید برای سنتز SnO<sub>2</sub> خالص و Zn-doped SnO<sub>2</sub> پیشنهاد شد. در این سنتز بدون نیاز به اضافه کردن مواد افزودنی متفاوت و متعددی که در خیلی از روش‌های سنتز گزارش شده مورد استفاده قرار گرفته است فقط با انتخاب ChCl:SnCl<sub>2</sub> و ChCl:ZnCl<sub>2</sub> به عنوان پیش ماده فلزی در محیط حلال

based on Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 17, pp. 13013–13023, 2017.

[5] H. Wang and A. L. Rogach, "Hierarchical SnO<sub>2</sub> Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 123–133, 2013.

[6] Q. Zhao, D. Ju, X. Deng, J. Huang, B. Cao, and X. Xu, "Morphology-modulation of SnO<sub>2</sub> hierarchical architectures by Zn doping for glycol gas sensing and photocatalytic applications," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 2–10, 2015.

[7] C. Lu, J. Wang, F. Xu, A. Wang, and D. Meng, "Zn-doped SnO<sub>2</sub> hierarchical structures formed by a hydrothermal route with remarkably enhanced photocatalytic



performance,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 13, pp. 15145–15152, 2018.

[۸] م. دوازده امامی، ر. معمار زاده و س. جوادپور، “بررسی نانو کامپوزیت لایه نازک PEDOT:PSS/SnO<sub>2</sub> به عنوان حسگر گاز CO”، نشریه مواد نوین، سال ۴، شماره ۲، ص ۵۵–۶۶، زمستان ۱۳۹۲.

[9] X. Jia, Y. Liu, X. Wu, and Z. Zhang, “A low temperature situ precipitation route to designing Zn-doped SnO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced photocatalytic performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 311, pp. 609–613, 2014.

[10] M. V. Dutka et al., “Defect ferromagnetism in SnO<sub>2</sub>:Zn<sup>2+</sup> hierarchical nanostructures: correlation between structural, electronic and magnetic properties,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 7, pp. 4082–4091, 2019.

[11] K. H. R. Xiaoxia Li, “Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation,” *J. Sep. Sci.*, vol. 39, no. 18, pp. 3505–3520, 2016.

[12] R. K. Smith E, Abbott A, “Deep eutectic solvents (DESs) and their applications,” *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 11060–11082, 2014.

[13] M. Tohidi, F. A. Mahyari, and A. Safavi, “A seed-less method for synthesis of ultra-thin gold nanosheets by using a deep eutectic solvent and gum arabic and their electrocatalytic application,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 41, pp. 32744–32754, 2015.

[14] C. D. Gu, H. Zheng, X. L. Wang, and J. P. Tu, “Superior ethanol-sensing behavior based on SnO<sub>2</sub> mesocrystals

incorporating orthorhombic and tetragonal phases,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 12, pp. 9143–9153, 2015.

[15] C. D. Gu, Y. J. Mai, J. P. Zhou, and J. P. Tu, “SnO<sub>2</sub> nanocrystallite: novel synthetic route from deep eutectic solvent and lithium storage performance,” *Funct. Mater. Lett.*, vol. 04, no. 04, pp. 377–381, 2012.

[16] D. Shahabi and H. Tavakol, “One-pot synthesis of quinoline derivatives using choline chloride/tin (II) chloride deep eutectic solvent as a green catalyst,” *J. Mol. Liq.*, vol. 220, pp. 324–328, 2016.

[17] C. H. Rohaida et al., “Field Emission Scanning Electron Microscope (Fe-Sem) Facility in Bti,” *Mater. Charact.*, 2016.

[18] A. J. D’Alfonso, B. Freitag, D. Klenov, and L. J. Allen, “Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 10, pp. 2–5, 2010.

[19] S. Sagadevan and J. Podder, “Investigation on Structural, Surface Morphological and Dielectric Properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles,” *Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 420–425, 2016.

[20] N. Shanmugam, T. Sathya, G. Viruthagiri, C. Kalyanasundaram, R. Gobi, and S. Ragupathy, “Photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles under sunlight irradiation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 283–290, 2016.

[21] X. Ge, C. Gu, X. Wang, and J. Tu, “Deep eutectic solvents (DESs)-derived

advanced functional materials for energy and environmental applications: Challenges, opportunities, and future vision,” J. Mater. Chem. A, vol. 5, no. 18, pp. 8209–8229, 2017.