

رشد نانو ساختار متخلخل اکسید روی بر روی ذرات آلومینا به روش رسوب دهی ناهمگن

حمید تاجی زادگان^{۱*}، مجید جعفری^۲، مهدی رشیدزاده^۳، رضا ابراهیمی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

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

۳- مدیر بخش تحقیقات کاتالیست و نانوفناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری، تهران،

ایران

۴- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

*Hamid_tjz@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۶/۲۰، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۷/۲۰)

چکیده

در این تحقیق به منظور افزایش سطح ویژه و کنترل مورفولوژی، اکسید روی با ساختار ورتزایت به طور موفقیت آمیزی بر روی ذرات گاما آلومینا از طریق فرایند رسوب دهی ناهمگن و با کمک عامل رسوب دهی اوره، رشد داده شد. ذرات بایریت به عنوان پیش ماده ی آلومینا، به صورت بذر در مرحله ی رسوب دهی اضافه شد. در ادامه اثر مقدار اکسید روی و آلومینا بر سطح ویژه، مورفولوژی و جذب UV بررسی شد. مشاهدات میکروسکوپی، نشان دهنده ی تشکیل نانوپولکها و نانورقهای اکسید روی بر روی ذرات آلومینا است. اندازه گیری های سطح ویژه، حاکی از سطح ویژه ی بالای دست یافتنی در این روش می باشد.

واژه های کلیدی:

اکسید روی، رسوب دهی ناهمگن، سطح ویژه، مورفولوژی، FE-SEM

۱- مقدمه

به طور گسترده در صنایع مرتبط با نفت، گاز و پتروشیمی استفاده می شود [۳]. این ماده در کنار نقش کاتالیستی خود به عنوان جاذب گوگرد نیز در صنایع ذکر شده و به ویژه پیل های سوختی کاربرد دارد [۴]. با توجه به این حقیقت که فعالیت های کاتالیستی و فوتوکاتالیستی به طور کلی در سطح انجام می شود، سنتز اکسید روی در ابعاد نانومتری و با سطح ویژه ی بالا توجه

به دلیل خصوصیات برتر نظیر گاف انرژی پهن و انرژی برانگیختگی زیاد، اکسید روی (ZnO) به یکی از مطلوب ترین مواد برای کاربردهایی نظیر وسایل نوری-الکتریکی [۱] تبدیل شده است. در این راستا، گاف انرژی مناسب، امکان استفاده از اکسید روی را به عنوان یک فوتوکاتالیست تجاری فراهم آورده است [۲]. هم چنین اکسید روی به عنوان یک کاتالیست نیز،

باشد. لی نشان داده است که مورفولوژی اکسید روی می‌تواند با تنظیم مقدار Zn در مخلوط Al-Zn کنترل شود [۱۵]. در گزارش دیگری، مشوق و همکارانش اثبات کرده‌اند که درجه‌ی زبری سطح زیرلایه^۳ بر روی اندازه و شکل نانو ساختار اکسید روی تاثیر گذار است [۱۶]. بنابراین ترکیب کردن اکسید روی با مواد دیگر می‌تواند راهی موثر برای کنترل ساختار، مورفولوژی و خواص نهایی این ماده باشد.

در این راستا ماده‌ی متخلخل اکتیو آلومینا به عنوان یک پایه کاتالیست تجاری و ارزان قیمت، کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است. در همین حال، محققان زیادی تلاش کرده‌اند فعالیت کاتالیستی اکسید روی را در ترکیب با ماده‌ی متخلخل آلومینا و با هدف بالا بردن سطح ویژه، افزایش دهند [۱۷، ۴-۱۸]. به هر حال در همه‌ی این گزارشات از روش هم رسوبی برای سنتز ترکیب کامپوزیتی ZnO-Al₂O₃ استفاده کرده‌اند. این در حالی است که در روش هم رسوبی^۴، پیش ماده‌ی هر دو فاز ZnO و Al₂O₃ به صورت محلول در آب انتخاب می‌گردد و در نتیجه هر دو نوع یون Zn و Al به طور همزمان و در ابعاد مولکولی رسوب می‌کنند. بنابراین در این روش‌ها امکان کنترل مورفولوژی وجود ندارد یا بسیار کم است.

از این رو، محققانی اقدام به اصلاح خواص اکسید روی مانند مورفولوژی از طریق رشد اکسید روی به صورت فیلم لایه نازک بر روی پایه آلومینا به عنوان تمپلیت یا زیرلایه اقدام نموده‌اند [۱۹-۲۱]. اما در تمام این روش‌ها نیاز به تجهیزات و روش‌های خاص و گران قیمت برای رشد لایه نازک اکسید روی است.

بنابراین، انگیزه‌ی اصلی تحقیق حاضر، طراحی یک شیوه‌ی ساده و ارزان قیمت به منظور رشد ساختار اکسید روی بر روی پایه آلومینا می‌باشد. از این رو، پایه آلومینا به صورت ذرات بذری^۵ در ابعاد میکرونی به سیستم اضافه شد. بنابراین، ابتدا تلاش‌ها بر روی رشد اکسید روی بر روی ذرات بایریت (Al(OH)₃) به عنوان بذری به روش رسوب دهی ناهمگن و با استفاده از هیدرولیز هموژن اوره متمرکز شد. سپس اثر ذرات آلومینا و مقدار اکسید روی بر روی مورفولوژی، سطح ویژه و جذب UV بررسی شد.

بسیاری از محققین را به خود جذب کرده است. برای مثال، پارک و همکارانش توانستند با سنتز نانو ذرات اکسید روی با سطح ویژه‌ی بالاتر، فعالیت جذبی را افزایش دهند [۵]. هم‌چنین کو و همکارانش توانستند با سنتز نانو ساختار اکسید روی و با سطح ویژه‌ی بالاتر، فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی را افزایش دهند [۲]. به هر حال مواد در مقیاس نانو، به دلیل سطح ویژه‌ی زیاد تمایل زیادی به آگلومره شدن پیدا می‌کنند که منجر به کاهش سطح در واحد حجم می‌شود. به این منظور ترکیب کردن اکسید روی با مواد دیگر به عنوان پایه^۱ یا تمپلیت^۲ و یا دوپ کردن عناصر در ساختار اکسید روی، راهی موثر برای افزایش مقاوت به آگلومراسیون نانو ذرات اکسید روی است. به طور مثال ایمابل و همکارانش با دوپ کردن یون Al در نانو ساختار اکسید روی با ترکیب دو روش رسوب دهی و هیدروترمال، توانستند سطح ویژه‌ی اکسید روی را افزایش دهند [۶]. هم‌چنین جیا و همکارانش اقدام به پراکنده کردن نانو ذرات اکسید روی در داخل حفرات سیلیس (SBA-15) نمودند و توانستند با پراکنندگی ایجاد شده، از رشد این نانو ذرات و آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری کنند و به عبارتی فعالیت را افزایش دهند [۷].

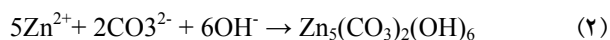
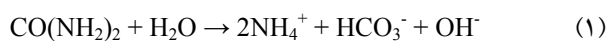
به هر حال توانایی اکسید روی در ارائه‌ی محدوده‌ی وسیعی از مورفولوژی‌ها شامل نانو دیسک، نانورق، نانومیل، نانوتیوب، نانو سوزن و غیره به خوبی گواهی شده است [۸]. این در حالی است که در مقیاس نانو، اندازه و مورفولوژی ذرات اکسید روی نقش مهمی را در همه‌ی کاربردها بازی می‌کند [۹-۱۰]. به همین دلیل، اخیراً مطالعات بسیاری بر روی سنتز نانو ساختارهای اکسید روی با مورفولوژی‌های مختلف انجام شده است. به طوری که این ماده‌ی مهندسی بسته به شرایط مختلف می‌تواند به شکل‌های مختلفی متبلور شود و خواص متفاوتی ارائه نماید. این در حالی است که این عادت‌های رشد مختلف از نانو ساختار اکسید روی، تنها به دلیل انتخاب پیش ماده [۱۱]، دمای کلسیناسیون [۱۲]، حلال [۱۳] و سورفکتانت [۱۴] نیست. بلکه مشخص شده است که می‌تواند به دلیل تاثیر پذیری از سطوح پایه و یا تمپلیت نیز

هم چنین مکانیزم رشد و تشکیل اکسید روی نیز بحث شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در فعالیت تحقیقاتی حاضر، مواد مورد استفاده شامل استات روی $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ با خلوص ۹۹/۵ درصد و اوره $(\text{NH}_2\text{CONH}_2)$ با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک بود. هم چنین از ذرات بایریت $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ با خلوص ۹۸ درصد و با اندازه ذرات میانگین $1 \mu\text{m}$ محصول شرکت سرامیک‌های صنعتی اردکان، به عنوان پیش ماده ی آلومینا استفاده شد. لازم به ذکر است که درصد مولی مواد اولیه به نحوی محاسبه و توزین شده‌اند که پس از کلسینه کردن، درصد ترکیب مواد به صورت اکسید آلومینیم و اکسید روی باشند.

برای آماده کردن نمونه ی اکسید روی خالص، محلول ۰/۳ مولار استات روی با اوره جامد به ترتیب با نسبت مولی ۱ به ۶ مخلوط شد. سپس محلول نهایی در حمام روغن تحت همزن و رفلاکس در دمای 90°C به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. در همین حالت، با افزایش دمای محلول، اوره طبق واکنش (۱) به صورت هموزن هیدرولیز می شود و به عنوان عامل رسوب دهی عمل می کند. در نهایت به خوبی شناخته شده است که هیدرولیز اوره طبق رابطه ی (۲) منجر به تشکیل محصول واسطه ی هیدروکسید کربنات روی $(\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6)$ می شود [۲۲]. بعد از رفلاکس، رسوبات بدست آمده فیلتر و چندین بار با آب مقطر شستشو شد.



برای آماده سازی نمونه‌های کامپوزیتی $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ شامل ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درصد وزنی اکسید روی، پودر بایریت به محلول حاوی استات روی و اوره اضافه شد و مجموعه به مدت ۲ ساعت در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس ادامه ی عملیات با انتقال محلول به حمام روغن مشابه نمونه ی اکسید روی خالص دنبال شد.

در نهایت همه ی نمونه‌ها در دمای 40°C درجه خشک و آماده ی

کلسیناسیون گشتند. هم چنین نمونه ی آلومینای خالص با کلسیناسیون پودر بایریت دریافتی بدون هیچ آماده سازی قبلی دیگری، آماده شد.

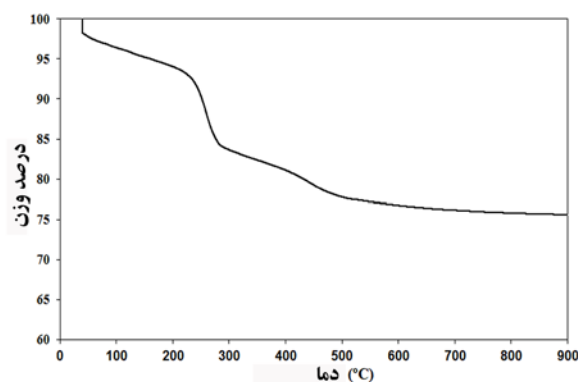
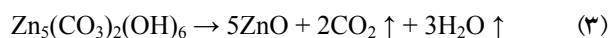
رفتار حرارتی نمونه‌ها با روش آنالیز وزن سنجی حرارتی (TG) تحت نرخ افزایش دما $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و با استفاده از دستگاه METTLER TGA/SDTA 851E بررسی شد. فازهای تشکیل شده و ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Philips) مجهز به لامپ مس (Cu-Ka) بررسی شد. تشخیص فازها با بهره گیری از نرم افزار X'Pert Philips Panalytical صورت پذیرفت. هم چنین پیک‌های بدست آمده از نمونه‌های مورد آزمایش با الگوهای پراش استاندارد (JCPDS) مقایسه و ارزیابی گردید. طیف سنجی FTIR (Fourier transform infrared) از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه FT-IR-6300/JASCO و در طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام گرفت. مورفولوژی محصولات به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (FE-SEM, Hitachi S-4160) مطالعه و بررسی شد. سطح ویژه (S_{BET}) طبق روش BET و با استفاده از ایزوترم جذب N_2 در دمای 77°C درجه کلونین به وسیله دستگاه Micromeritics ASAP-2010 اندازه گیری شد. طیف سنجی جذبی UV-vis به وسیله یک دستگاه طیف سنج مدل Jasco V-670 به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) منحنی TG از رسوبات نمونه ی حاوی ۶۰ درصد وزنی اکسید روی را نشان می دهد. در زیر 230°C ، کاهش وزن مشاهده شده، مربوط به خروج مولکول‌های آب جذب شده ی فیزیکی است. کاهش وزن بزرگ مشاهده شده در محدوده دمای $230-450^\circ\text{C}$ نشان دهنده ی انتقال فازی رسوبات به فازهای اکسید روی و آلومینا (به ترتیب مطابق رابطه‌های (۳) و (۴) است. با توجه به آنکه در منحنی TG که کاهش وزن چشم گیری در بالاتر از 400°C مشاهده نمی شود، بنابراین دمای 400°C با نرخ افزایش دمای $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به عنوان دمای

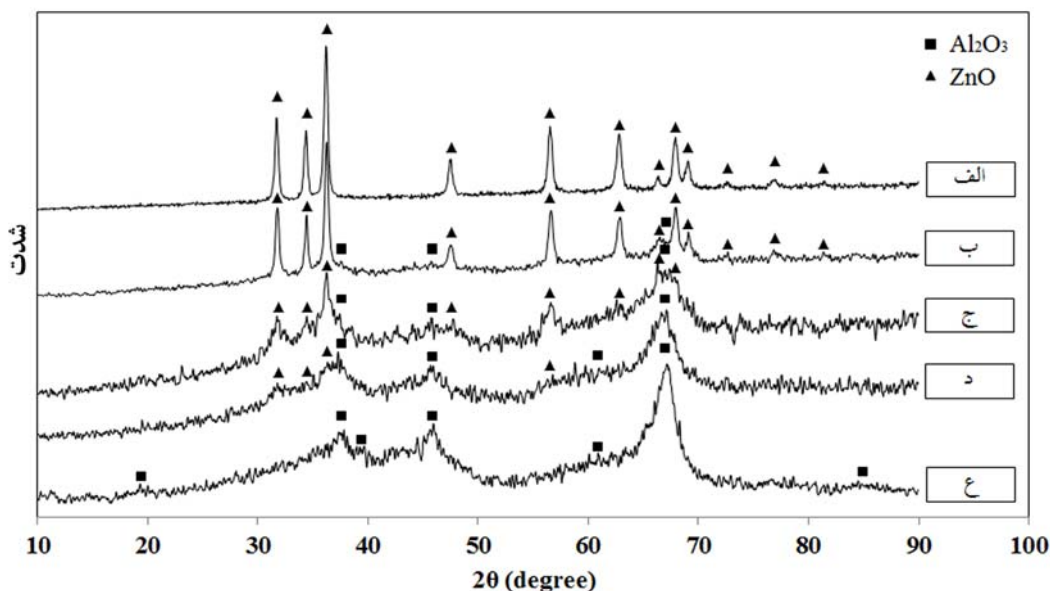
نمونه‌های آلومینای خاص و اکسید روی خالص آشکارا مشاهده می‌شود. هم‌چنین الگوی پراش از نمونه‌ی کامپوزیتی حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی، نشان دهنده‌ی پیک‌های تیز اکسید روی با ساختار ورتزایت و پیک‌های ضعیف گاما آلومینا است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با کاهش مقدار اکسید روی در نمونه‌های حاوی ۶۰ و ۴۰ درصد وزنی اکسید روی، شدت پیک‌های مربوط به اکسید روی کوتاه‌تر شده و شدت پیک‌های مربوط به آلومینا بلندتر و قوی‌تر می‌شود. این روند به آسانی با سهم هر فاز در پراش اشعه‌ی ایکس توجیه پذیر است. تشکیل محصول فرعی $ZnAl_2O_4$ ، یک موضوع مهم در سنتز کامپوزیت $ZnO-Al_2O_3$ بوده است. این در حالی است که تشکیل اسپینل $ZnAl_2O_4$ ، به طور عمده‌ای به روش آماده سازی و عملیات گرمایی وابسته است [۴، ۱۹]. هم‌چنین تشکیل این فاز به معنی غیر فعال کردن مکان‌های فعال از اکسید روی در کامپوزیت است. بنابراین لازم به ذکر است، طبق مقایسه با الگوهای استاندارد، هیچ فاز واسطه‌ی دیگری نظیر $ZnAl_2O_4$ در الگوهای پراش مشاهده نشد.

کلسیناسیون برای همه‌ی نمونه‌ها انتخاب شد. هم‌چنین همه‌ی نمونه‌ها در ماکزیمم دمای $400^\circ C$ به مدت ۳ ساعت به منظور انجام کامل واکنش‌ها نگهداری شدند.

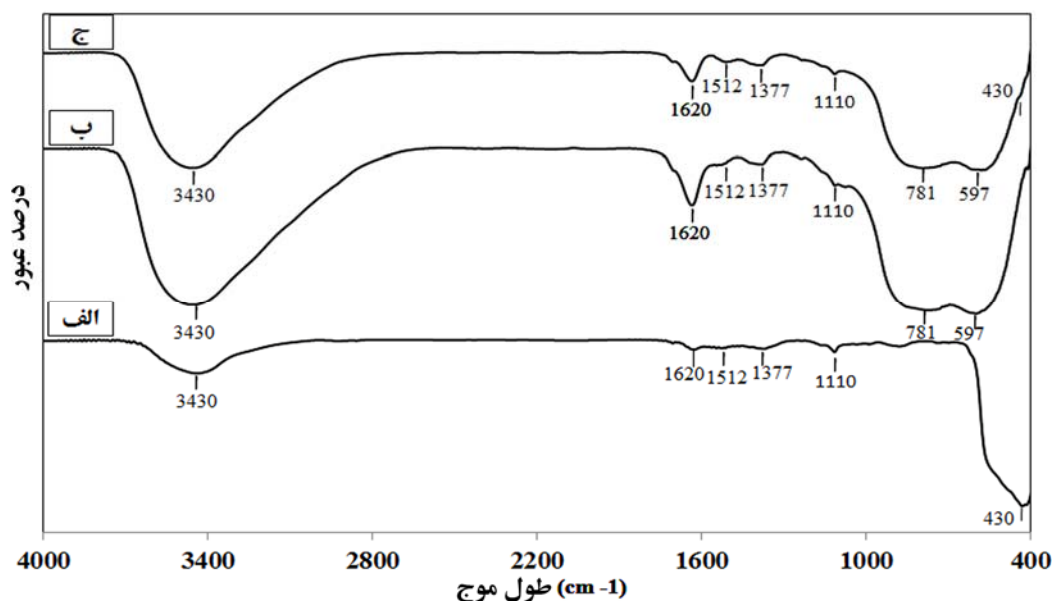


شکل (۱): منحنی TG از رسوبات نمونه‌ی حاوی ۶۰ درصد وزنی اکسید روی

الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه‌های محتوی مقادیر مختلف اکسید روی در شکل (۲) ارائه شده است. پیک‌های مربوط به فازهای آلومینا با ساختار گاما (JCPDS 10-0425) و اکسید روی با ساختار ورتزایت (JCPDS 36-1451) به ترتیب در



شکل (۲): الگوهای پراش اشعه ایکس: الف) اکسید روی خالص، ب) نمونه‌ی حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی، ج) نمونه‌ی حاوی ۶۰ درصد وزنی اکسید روی، د) نمونه‌ی حاوی ۴۰ درصد وزنی اکسید روی و ع) آلومینای خالص



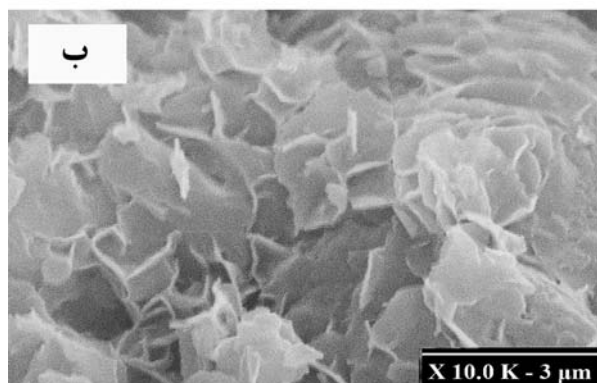
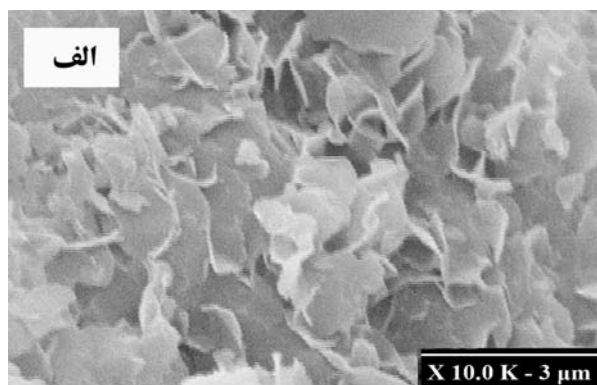
شکل (۳): طیف‌های FTIR: الف) اکسید روی خالص، ب) آلومینای خالص، ج) نمونه‌ی حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی

طیف FTIR از نمونه‌ی حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی حاکی از روی هم قرار گرفتن باندهای جذبی مشخصه از اکسید روی و آلومینا است. به طوری که به خاطر باندهای پر شدت و پهن آلومینا، پیک جذبی مشخصه ZnO به صورت یک شانه‌ی ضعیف در 430 cm^{-1} ظاهر شده است. همان‌گونه که از منحنی TG تخمین زده شد، نتایج FTIR تایید می‌کند که فازهای اکسید روی و آلومینا بعد از ۳ ساعت کلسیناسیون در دمای 400°C تشکیل می‌شود. هم‌چنین بر اساس مرجع [۲۵]، هیچ ارتعاش مشخصه‌ای از پیوند $Zn-Al$ تشخیص داده نشد و بنابراین در توافق کامل با نتایج پراش پرتو ایکس است.

شکل (۴-الف) تصویر تهیه توسط FE-SEM از نمونه‌ی ZnO خالص را بعد از مرحله‌ی کلسیناسیون نشان می‌دهد. می‌توان محدوده تقریبی اندازه ذرات را از این شکل تخمین زد. این در حالی است که ساختار متخلخل از نانوذرات اکسید روی با اندازه ذرات $40-60\text{ nm}$ به طور واضحی مشاهده می‌شود. تصویر FE-SEM از نمونه‌ی آلومینای خالص بعد از مرحله‌ی کلسیناسیون نیز در شکل (۴-ب) ارائه شده است. این شکل نشان دهنده‌ی ذرات نامنظم آلومینا می‌باشد.

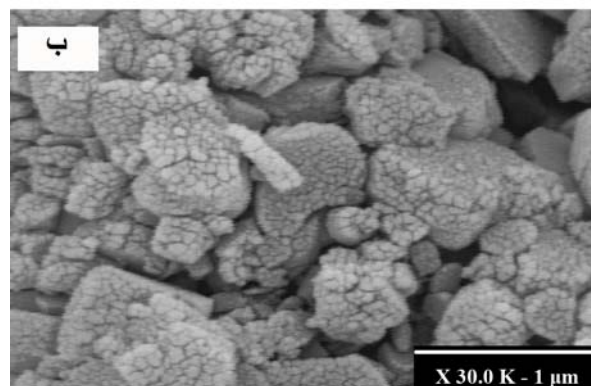
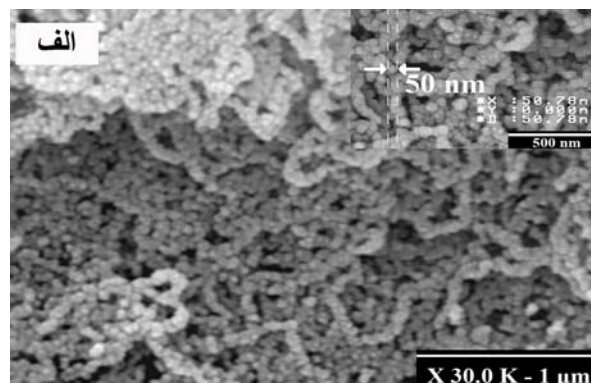
به منظور تایید نتایج XRD و TG، نمونه‌ی حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی به همراه نمونه‌های خالص (اکسید روی خالص و آلومینای خالص) تحت طیف سنجی FTIR در دمای اتاق قرار گرفتند. شکل (۳) نشان دهنده‌ی چندین باند جذبی است که در همه‌ی نمونه‌ها وجود دارد. در این راستا باند جذبی پهن متمرکز در 3430 cm^{-1} در همه‌ی نمونه‌ها به علت ارتعاشات پیوندهای O-H است. هم‌چنین باندهای دیگر در 1620 cm^{-1} ، 1512 cm^{-1} ، 1377 cm^{-1} و 1110 cm^{-1} به علت ارتعاشات گروه‌های C=O، C-O و CO_2 در همه‌ی نمونه‌ها است. شدت بالاتر باند O-H در نمونه‌ی آلومینای خالص و نمونه‌ی کامپوزیتی حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی، اشاره به سطح ویژه‌ی بالا در این نمونه‌ها دارد که میزان جذب سریع رطوبت از هوا را سرعت می‌بخشد. طیف FTIR از نمونه‌ی اکسید روی خالص، یک پیک جذب در حدود طول موج 430 cm^{-1} نشان می‌دهد که پیک جذب مشخصه از پیوند $Zn-O$ شناخته می‌شود [۱۹ و ۲۳]. هم‌چنین نمونه‌ی آلومینای خالص یک باند عریض در محدوده $400-1100\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که مربوط به ماده‌ی آلومینا می‌باشد [۲۴]. به طور دقیق‌تر دو باند جذبی در طول موج حدود 781 cm^{-1} و 597 cm^{-1} نشان دهنده‌ی ارتعاشات پیوندی Al-O است.

رسوب دهی در حالی که هیچ عامل سورفکتانت یا اصلاح کننده‌ی سطحی وجود ندارد، جستجو کرد.



شکل (۵): تصاویر تهیه شده توسط FE-SEM از رسوبات نمونه‌ی حاوی ۴۰ درصد وزنی اکسید روی الف) و نمونه‌ی حاوی ۶۰ درصد وزنی اکسید روی ب) بعد از مرحله‌ی خشک کردن

در این باره، مکانیزم رشد را می‌توان با پدیده‌ی کاهش انرژی سطحی ذرات پیشنهاد و تفسیر نمود [۲۶-۲۷]. در واقع می‌توان فرض کرد که سطوح ذرات بایریت به عنوان مکان‌هایی برای جوانه زنی ناهمگن عمل می‌کند و بنابراین از جوانه زنی اضافی در محلول جلوگیری می‌کنند. در این حالت، شرایط برای رشد جوانه‌ها بسیار مناسب می‌شود. به عبارت دیگر، ذرات بایریت نواحی با انرژی سطح زیاد نظیر لبه‌ها را تامین می‌کند. به طوری که این لبه‌ها به منظور کاهش انرژی سطحی زیاد خود نسبت به نواحی دیگر، شرایط مناسبی را برای رشد جوانه‌های $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ فراهم می‌آورد. در نتیجه جوانه‌ها در طول یک لبه، به شکل ورق نازک گسترده می‌شوند و سپس رشد



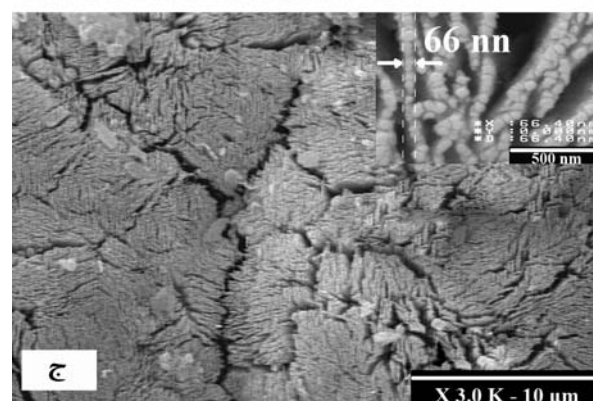
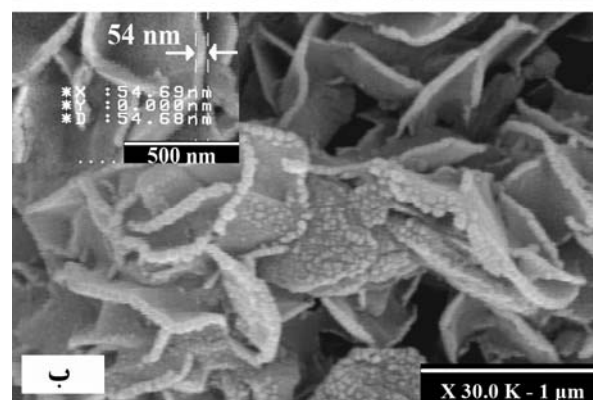
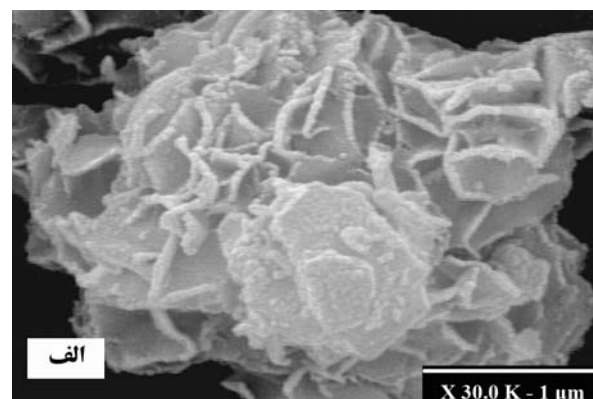
شکل (۴): تصاویر تهیه شده توسط FE-SEM از نمونه‌های کلسینه شده‌ی الف) اکسید روی خالص و ب) آلومینای خالص

شکل (۵-الف و ب) به ترتیب، تصاویر FE-SEM از رسوبات نمونه‌های کامپوزیتی محتوی ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی اکسید روی را که بعد از مرحله‌ی خشک کردن بدست آمده‌اند، نشان می‌دهد. شکل‌های ارائه شده از این دو نمونه، حاکی از تشکیل نانوپولک‌هایی بر روی ذرات بایریت در حین فرایند رسوب دهی می‌باشد. شکل (۶-الف و ب) به ترتیب، تصاویر FE-SEM از دو نمونه‌ی محتوی ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی اکسید روی را بعد از مرحله‌ی کلسیناسیون، نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، هر دو نمونه نشان دهنده‌ی رشد نانوپولک‌های اکسید روی بر روی ذرات آلومینا می‌باشد. این نانوپولک‌ها دارای ضخامتی حدود ۸۰-۴۰ nm و قطری حدود ۱-۲ μm هستند. بر اساس تصاویر ارائه شده می‌توان این واقعیت را نتیجه گرفت که ساختار نمونه‌ها به همراه نانوپولک‌های تشکیل شده در مرحله‌ی رسوب دهی، بعد از مرحله‌ی کلسیناسیون نیز حفظ شده و باقی می‌ماند. بنابراین مکانیزم رشد را می‌توان در مرحله‌ی

نانوپولکها رشد پیدا کرده و سطح ذرات آلومینا را بپوشانند. این حقیقت با مشاهدات FE-SEM از نمونه‌ی محتوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی تایید شد. شکل (۶-ج) تصویر FE-SEM از نمونه‌ی محتوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی را بعد از مرحله‌ی کلسیناسیون در دو بزرگ نمای متفاوت ارائه می‌دهد. این در حالی است که یک ساختار سلسله مراتبی از نانورق‌های اکسید روی به آسانی قابل مشاهده است. ضخامت و قطر این نانورق‌ها به ترتیب حدود ۸۰-۴۰ nm و ۲-۱ μm تشخیص داده شد. با توجه به تصاویر مشاهده شده از نمونه‌ی محتوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی، دلیل دیگری که بر رشد اکسید روی به صورت یک ساختار بسیار متخلخل تاثیر گذار است، فشار بخارات حاصله در مرحله‌ی کلسیناسیون است. این در حالی است که ذرات بایریت و ترکیب واسطه‌ی $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ، فشار بخار زیادی در مرحله‌ی کلسیناسیون ایجاد می‌کند (رابطه‌ی (۳) و (۴)). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مورفولوژی‌های تشکیل شده در شکل (۶-ج) مناسب برای خروج و آزاد کردن بخارات حاصله است. به منظور اندازه گیری سطح ویژه، آنالیز BET بر روی همه‌ی نمونه‌ها انجام شد. نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه‌ی BET در جدول (۱) ارائه شده است. نمونه‌ی اکسید روی خالص دارای کمترین سطح ویژه و نمونه‌ی آلومینای خالص دارای بیشترین سطح ویژه می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که سطح ویژه‌ی نمونه حاوی ۸۰ درصد اکسید روی نسبت به اکسید روی خالص حدود ۶ برابر شده است و با افزایش مقدار آلومینا مقدار سطح ویژه تا $176 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش یافته است. این افزایش شدید سطح ویژه را می‌توان به تاثیر ذرات آلومینا بر روند رشد و مورفولوژی نانوذرات اکسید روی نسبت داد.

طیف سنجی جذبی UV بدست آمده از نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف اکسید روی به همراه نمونه‌ی اکسید روی خالص در شکل (۷) مقایسه شده‌اند. همان‌طور که نشان داده شده است، نمونه‌ی اکسید روی خالص یک لبه‌ی جذب شدید در زیر ۴۰۰ nm از خود نشان می‌دهد. به‌طوری که این لبه‌ی جذب شدید، به عنوان جذب مشخصه‌ی اکسید روی شناخته می‌شود.

می‌باید. در نهایت بعد از مرحله‌ی کلسیناسیون، نانو ذرات ZnO تحت نرخ رشد بالاتر در لبه‌های ذرات آلومینا (با انرژی سطحی بالاتر) و نرخ رشد پایین‌تر در مرکز وجوه ذرات آلومینا (با انرژی سطحی پایین‌تر) قرار می‌گیرند.



شکل (۶): تصاویر تهیه شده توسط FE-SEM از نمونه‌های کلسینه شده: (الف) حاوی ۴۰ درصد وزنی اکسید روی، (ب) حاوی ۶۰ درصد وزنی اکسید روی و (ج) نمونه‌ی حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی

می‌توان پیش بینی کرد که با افزایش مقدار اکسید روی، این

۲- اکسید روی با مورفولوژی‌های مختلف به کمک روش رسوب دهی ناهمگن و با استفاده از عامل هیدرولیز اوره، به‌طور موفقیت آمیزی بر روی ذرات آلومینا رشد داده شد.

۳- دو عامل موثر بر رشد اکسید روی بر روی ذرات آلومینا تشخیص داده شد: (i) ذرات بایریت با انرژی سطحی بالاتر در لبه‌ها که منجر به گسترده شدن جوانه‌های رسوبات در امتداد لبه‌ها به صورت یک ورق نازک می‌شود و (ii) فشار بخار تولید شده از کلسیناسیون ذرات بایریت و تجزیه ی ترکیب واسطه‌ی هیدروکسید کربنات روی.

۴- مورفولوژی اکسید روی در نمونه‌های حاوی ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی اکسید روی، به صورت نانوپولک ظاهر شد.

۵- در نمونه‌ی حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی، یک ساختار سلسله مراتبی از نانو ورق‌های اکسید روی اطراف ذرات آلومینا پدیدار شد.

۶- به دلیل سطح ویژه‌ی بالای بدست آمده و نیز وجود جذب مشخصه‌ی UV در نمونه‌های کامپوزیتی، این نمونه‌ها می‌تواند کاربردهای بسیار مهمی در نانوکاتالیست‌ها و نانوفوتوکاتالیست‌ها در آینده داشته باشد.

۷- هم‌چنین این روش ساده و ارزان قیمت می‌تواند به منظور آماده کردن اکسید فلزهای دیگر با ساختارهای هندسی جدید و خصوصیات برتر به کار برده شود.

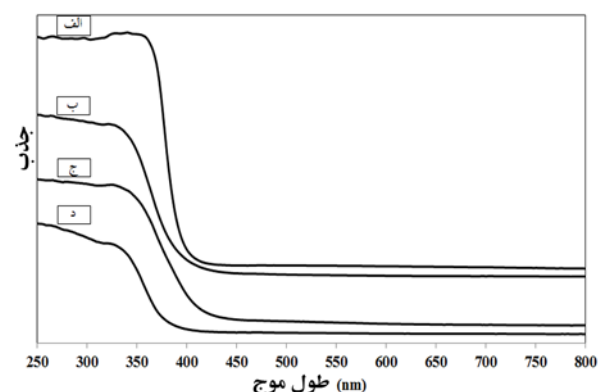
۴- مراجع

- [1] Y.C. Liang, X.S. Deng and H. Zhong, "Structural and Optoelectronic Properties of Transparent Conductive c-Axis-Oriented ZnO Based Multilayer Thin Films With Ru Interlayer", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2261-2267, 2012.
- [2] A. Lei, B. Qu, W. Zhou, Y. Wang, Q. Zhang and B. Zou, "Facile Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Porous ZnO Microspheres", *Materials Letters*, Vol. 66, pp. 72-75, 2012.
- [3] M. Picciotti, *Petrochemical Catalysts*, First ed, p. 87, NPC Publications, Tehran, 2005.
- [4] M. Yang, S. Li and G. Chen, "High-Temperature Steam Reforming of Methanol Over ZnO-Al₂O₃ Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 101, pp. 409-416, 2010.
- [5] Y.J. Lee, N.K. Park, G.B. Han, S.O. Ryu, T.J. Lee and

جدول (۱): نتایج اندازه گیری‌های سطح ویژه

نمونه	سطح ویژه BET (m ² /g)
اکسید روی خاص	۱۶
حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی	۹۶
حاوی ۶۰ درصد وزنی اکسید روی	۱۷۱
حاوی ۴۰ درصد وزنی اکسید روی	۱۷۶
آلومینای خالص	۳۴۰

در این راستا، نمونه‌های حاوی ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درصد وزنی اکسید روی، هنوز جذب مشخصه‌ی اکسید روی در ناحیه ی UV را از خود نشان می‌دهند. هم‌چنین واضح است که به دلیل فقدان جذب UV در ذرات آلومینا، میزان جذب با کاهش مقدار اکسید روی، کاهش می‌یابد. به هر حال نتایج جذب UV نشان می‌دهد که جذب مشخصه‌ی UV هنوز در نمونه‌های کامپوزیت شده وجود دارد که حاکی از وجود توانایی فوتوکاتالیستی در این نمونه‌ها می‌باشد.



شکل (۷): طیف‌های جذب UV بدست آمده از نمونه‌های: (الف) اکسید روی خالص، (ب) حاوی ۸۰ درصد وزنی اکسید روی، (ج) حاوی ۶۰ درصد وزنی اکسید روی و (د) نمونه ی حاوی ۴۰ درصد وزنی اکسید روی

۳- نتیجه گیری

۱- یک شیوه‌ی ساده و ارزان قیمت به منظور رشد اکسید روی بر روی ذرات آلومینا به عنوان پایه ابداع شد.

- [18] S. Farhadi and S. Panahandehjoo, "Spinel-Type Zinc Aluminate ($ZnAl_2O_4$) Nanoparticles Prepared by The Co-Precipitation Method: A Novel, Green and Recyclable Heterogeneous Catalyst for The Acetylation of Amines, Alcohols and Phenols Under Solvent-Free Conditions", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 382, pp. 293-302, 2010.
- [19] A. Djelloul, M.S. Aida and J. Bougdira, "Photoluminescence, FTIR and X-ray Diffraction Studies on Undoped and Al-Doped ZnO Thin Films Grown on Polycrystalline α -Alumina Substrates by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Journal of Luminescence*, Vol. 130, pp. 2113-2117, 2010.
- [20] P. Ding, X. Pan, J. Huang, B. Lu, H. Zhang, W. Chen and Z. Ye, "Growth of p-Type α -Plane ZnO Thin Films on r-Plane Sapphire Substrates by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy", *Materials Letters*, Vol. 71, pp. 18-20, 2012.
- [21] J. Lee, Y. Yun, J. Oh and Y. Tak, "Remote electro-precipitation of transparent ZnO on nano-porous alumina template", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 1-6, 2005.
- [22] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, M.A. Dar and H.S. Shin, "Synthesis and Characterization of Hydrozincite and Its Conversion Into Zinc Oxide Nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 461, pp. 66-71, 2008.
- [23] Y. Wang, X. Fan and J. Sun, "Hydrothermal Synthesis of Phosphate-Mediated ZnO Nanosheets", *Materials Letters*, Vol. 63, pp. 350, 2009.
- [24] C. Xu, J. Sun, B. Zhao and Q. Liu, "On the Study of KF/Zn(Al)O Catalyst for Biodiesel Production From Vegetable Oil", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99, pp. 111-117, 2010.
- [25] X. Cheng, X. Huang, X. Wang and D. Sun, "Influence of Calcination on the Adsorptive Removal of Phosphate by Zn-Al Layered Double Hydroxides From Excess Sludge Liquor", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 117, pp. 516, 2010.
- [26] G. Cao and Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials—Synthesis, Properties and Applications*, 2nd ed, p. 19-28, Imperial College Press, London, 2004.
- [27] Z. Fang, Y. Zhang, F. Du and X. Zhong: Growth of Anisotropic Platinum Nanostructures Catalyzed by Gold Seed Nanoparticles, *Nano Research*, Vol. 1, pp. 249-257, 2008.
- C.H. Chang, "The Preparation and Desulfurization of Nano-Size ZnO by a Matrix-Assisted Method for the Removal of Low Concentration of Sulfur Compounds", *Current Applied Physics*, Vol. 8, pp. 746-751, 2008.
- [6] A. Aimable, T. Strachowski, E. Wolska, W. Lojkowski and P. Bowen, "Comparison of Two Innovative Precipitation Systems for ZnO and Al-Doped ZnO Nanoparticle Synthesis", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 4, pp. 107-114, 2010.
- [7] X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao and J. Jia: Low-Temperature H_2S Removal from Gas Streams with SBA-15 Supported ZnO Nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 142, pp. 48-55, 2008.
- [8] S. Cho, S.H. Jung and K.H. Lee, "Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp. 12769-12776, 2008.
- [9] R. Habibi, A.M. Rashidi, J.T. Daryan and A. Mohamad-ali-zadeh, "Study of the Rod-Like and Spherical Nano-ZnO Morphology on H_2S Removal from Natural Gas", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 434439, 2010.
- [10] Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan and Y. Chen, "Controllable Synthesis of ZnO Nanoflowers and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Activities", *Separation and Purification Technology*, Vol. 62, pp. 727-732, 2008.
- [11] A.M. Peiro, C. Domingo, J. Peral, J. Domenech, E. Vigil, M.A. Hernandez-Fenollosa, M. Mollar, B. Mari and J.A. Ayllon, "Nanostructured Zinc Oxide Films Grown From Microwave Activated Aqueous Solutions", *Thin Solid Films*, Vol. 483, pp. 79-83, 2005.
- [12] K. Hou, C. Li, W. Lei, X. Zhang, X. Yang, K. Qu, B. Wang, Z. Zhao and X.W. Sun, "Influence of Synthesis Temperature on ZnO Nanostructure Morphologies and Field Emission Properties", *Physica E*, Vol. 41, pp. 470-473, 2009.
- [13] Z. Fu, Z. Wang, B. Yang, Y. Yang, H. Yan and L. Xia, "Shape-Control of Nano-ZnO by Changing the Solvent", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 4832-4835, 2007.
- [14] Y. Chen, R. Yu, Q. Shi, J. Qin and F. Zheng: "Hydrothermal Synthesis of Hexagonal ZnO Clusters", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 4438-4441, 2007.
- [15] G.H. Lee, "Morphology Controlled Synthesis of ZnO Particles Through the Oxidation of Al-Zn Mixture", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 1871-1875, 2010.
- [16] M. Roozbehi, P. Sangpour, A. Khademi and A.Z. Moshfegh, "The Effect of Substrate Surface Roughness on ZnO Nanostructures Growth", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 3291-3297, 2011.
- [17] S.W. Park, O.S. Joo, K.D. Jung, H. Kim and S.H. Han, "Development of ZnO/Al_2O_3 Catalyst for Reverse-Water-Gas-Shift Reaction of CAMERE (Carbon Dioxide Hydrogenation to Form Methanol Via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction) Process", *Applied Catalysis A*, Vol. 211, pp. 81-90, 2001.

۷- پی نوشت

- 1- Support
- 2- Template
- 3- Substrate
- 4- Co-precipitation
- 5- Seed