

سنتز و مشخصه یابی کامپوزیت های نانوکریستالی اکسیدروی با سطح ویژه بالا نشانده شده در

زمینه سیلیکا- آلومینا به روش سل ژل

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

چکیده

در این پژوهش خواص ریزساختاری کامپوزیت سرامیکی سه تایی $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ تهیه شده به روش سل-ژل، با هدف افزایش سطح ویژه اکسید روی نشانده شده بر پایه آلومینا- سیلیکا، مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر ۲۰، ۵۰ و ۷۰ درصد وزنی اکسید روی و نیز نسبت وزنی مساوی آلومینا به سیلیکا، با استفاده از واکنش همزمان نیترات روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و نیترات آلومینیوم ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) سنتز شد. ساختار کامپوزیت های تهیه شده به وسیله مطالعات XRD، SEM، و BET مشخصه یابی شد. نتایج نشان داد که فاز کریستالی اکسید روی در زمینه آمورف آلومینا- سیلیکا تشکیل و پراکنده شده است. وجود زمینه آلومینا- سیلیکا باعث کاهش در رشد بلورهای اکسید روی، جلوگیری از آگلومره شدن و افزایش سطح ویژه کامپوزیت می گردد.

واژه های کلیدی: اکسید روی، سیلیکا- آلومینا، نانوکامپوزیت، سل- ژل.

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

۲- عضو هیئت علمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، نجف آباد ایران.

*- نویسنده مسئول مقاله: e.heidary_2009@yahoo.com

پیشگفتار

در سال های اخیر، روش سل-ژل به عنوان یکی از مهم ترین روش برای آماده سازی مواد گوناگون مانند شیشه های یکپارچه، فیبرها، نانوپودرها و فیلم های نازک یا پوشش ها بکار برده شده است [۱-۲]. در مقایسه با روش های سنتی، روش سل-ژل همواره همراه با مزایایی از قبیل خلوص بالا، همگنی شیمیایی بسیار خوب و دمای پایین فرایند می باشد. در این روش، ابتدا سل از روش مخلوط سازی یک پیش ماده آلکوکسیدی و یک حلال آلی نظیر اتانول آماده می شود. سپس سل به وسیله فرایندهای انعقاد، خشک سازی و اشتعال ژل به شیشه تبدیل می گردد.

بی گمان، حذف مداخلات شدید زمینه و دستیابی به غنی سازی عوامل اصلی، یکی از برجسته ترین روش های آماده سازی نمونه می باشد. مزایای دیگر از قبیل قابلیت مکانیزه کردن از راه سیستم تزریق جریان، بازیابی آسان فاز جامد و در بسیاری از موارد عدم نیاز به استفاده از حلال های سمی قابل اشاره هستند [۳-۴]. تعداد بسیاری از جاذبها از قبیل جاذب های غیرارگانیک مانند Al_2O_3 و SiO_2 ، جاذب های ارگانیک مانند جاذب های طبیعی، پلیمرهای زیستی، پلیمرهای دوتایی زیستی-غیرزیستی و جاذب های کربن دار مانند کربن فعال و نانوتیوب های کربنی در این فرایند مورد استفاده قرار می گیرند [۵-۶]. دیگر جاذبها مانند جاذب های طبیعی معمولاً قابلیت انتخاب و پایداری شیمیایی را فراهم نمی کنند. امروزه تلاش هایی جهت توسعه مواد با خواص بهتر و خاص از راه تمایز ترکیب شیمیایی و ابعاد فیزیکی انجام شده است. جاذب های جامد جدید بایستی دارای سطح ویژه بسیار زیاد، پایداری ساختاری شیمیایی در pH گوناگون، ظرفیت بالای جذب، مقاومت در برابر تورم و سنتز آسان و به صرفه باشند. این ملاحظات تا حدودی در سیلیکا مشاهده می شود، اما زمینه سیلیکا جهت جذب یون های فلزی در محیط های آبی دارای محدودیت هایی از قبیل اسیدپایه کم گروه سیلانول و کاهش پایداری شیمیایی در محیط های قلیایی هستند. جهت رفع این محدودیت ها سیستم SiO_2/M_xO_y پیشنهاد شده است [۷]. هم چنین، استفاده از اکسید آلومینیوم در محدوده ای گسترده از

کاربردها شامل مواد با استحکام بالا، سرامیک های الکترونیک و کاتالیست ها مورد استفاده قرار گرفته است. افزودن آلومینا علاوه بر افزایش پایداری شیمیایی ترکیب سیلیکا-آلومینا، سبب افزایش سطح ویژه می گردد [۸].
نانو ذرات اکسید روی همراه با نسبت حجم به سطح بالا، قابلیت جذب اشعه ماوراء بنفش بالا و عمر کاری طولانی [۹] به صورت عمده به عنوان فوتوکاتالیست [۱۰]، سنسورهای گاز [۱۱]، پرکننده های فعال برای پلاستیک ها و جاذب اشعه ماوراء بنفش در وسایل آرایشی بکار می روند. امروزه توجه فوق العاده ای به برخی از نیمه هادی ها مانند نانو ذرات TiO_2 یا ZnO به عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه آلودگی های آلی موجود در آب تحت اشعه ماوراء بنفش معطوف شده است [۱۲]. از آنجا که مواد در مقیاس نانو تمایل زیادی به آگلومره شدن و کاهش سطح دارند [۱۳]، عمل سنتز اکسید روی در ابعاد نانومتری و با سطح ویژه بالا توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱۴]. به این منظور، ترکیب کردن اکسید روی با مواد دیگر به عنوان پایه یا تمپلیت راهی کارآمد برای جلوگیری از آگلومراسیون نانوذرات اکسید روی است.

در این بین استفاده از ذرات اکسید روی (ZnO) در زمینه سیلیکا و بالک اکسیدهای فلزی حجیم به کمک روش سل-ژل جهت دستیابی به یک زمینه متخلخل و سنسورهای الکتروشیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. وانگ^۱ و همکارانش نانو ذرات ZnO بر پایه SBA_{15} (نوعی سیلیکا) را به روش هم رسوبی در شرایط آلتراسونیک تهیه کرده و جهت جذب گاز H_2S مورد استفاده قرار دادند [۱۵]. بر اساس این گزارش خاصیت جذبی ZnO بر پایه SBA_{15} به مراتب نسبت به ZnO خالص بیش تر است. لی^۲ و همکارانش جذب ZnO بر پایه کربن را مورد بررسی قرار دادند [۱۶]. بر اساس گزارش آن ها جذب ZnO بر پایه کربن می تواند در بهبود بخشیدن خواص جذب H_2S به وسیله اکسید روی موثر باشد. هم چنین، آن ها مشاهده کردند که استفاده از ترکیبات گوناگون از نمک های روی به عنوان شروع کننده

¹- Wang

²- Lee

آماده شده به مدت ۲ ساعت در دمای 75°C روی همزن مغناطیسی مورد رفلکس قرار گرفت تا به خوبی با یکدیگر مخلوط شده و یک سل همگن بدست آید. از اسید هیدروکلریک و محلول آمونیاک با غلظت ۲۵٪ وزنی محصول شرکت مرک با خلوص ۹۹/۹، به عنوان کاتالیزور استفاده شد. مواد خریداری شده، بدون خلص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. از روش سل - ژل برای ساخت تمام نمونه‌ها استفاده شد.

کامپوزیت $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ با مقادیر ۲۰، ۵۰ و ۷۰ درصد وزنی اکسید روی و نیز با نسبت ثابت وزنی مساوی آلومینا به سیلیکا (۱:۱) آماده شد [۱۶]. بمنظور ساخت کامپوزیت‌های بالا، ابتدا تترااتیل اورتوسیلیکات با اتانول و آب در نسبت مولی معین مخلوط شد. سپس اسید هیدروکلریک با نسبت مولی مشخص به عنوان کاتالیزور برای کنترل واکنش هیدرولیز به مواد افزوده می‌گردد. در مرحله بعد، محلول آماده شده مورد رفلکس قرار می‌گیرند تا سل همگنی بدست آید. به موازات آماده کردن سل مورد نظر، در ظرفی جداگانه نیترات روی و نیترات آلومینیوم با مقدار اتانول مساوی مقدار مصرف شده در محلول تترااتیل اورتوسیلیکات، مخلوط و به مدت ۱ ساعت در همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول شامل نیترات روی و نیترات آلومینیوم به محلول مورد رفلکس افزوده شد. جهت تسهیل در فرایند هیدرولیز، آمونیوم هیدروکسید با نسبت مولی مشخص به محلول نهایی تحت رفلکس اضافه شد زیرا جهت انجام واکنش تراکم در مراحل بعدی، حضور OH^- در سل لازم است. گفتنی است که نسبت‌های مولی کل مواد مصرفی شامل تترااتیل اورتوسیلیکات، اتانول، آب، اسید هیدروکلریک و آمونیوم هیدروکسید به ترتیب برابر با ۱ : ۲۲ : ۱۳ : $7/9 \times 10^{-4}$: $2/5 \times 10^{-3}$ انتخاب شدند. سپس مجموعه مورد رفلکس در دمای 75°C به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. در نهایت، بمنظور یکنواخت سازی و پایدار سازی، سل مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات پیرسازی در دمای اتاق قرار گرفت. سپس بمنظور انجام فرایند تراکم و ژل شدن، 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. همچنین، برای کنترل فرایند تراکم و ژل

واکنش، ساختارهای گوناگونی از اکسید روی تولید می‌کند. به عنوان مثال استفاده از استات روی ساختار گل مانند، نیترات روی ساختار صفحه ای شکل و کلرید روی ساختار بی شکل تولید می‌کنند. از کاربردهای دیگر این جاذب می‌توان به تهیه استالدهید از اتانول اشاره کرد [۱۷]. نشانند ذرات اکسید روی (ZnO) بر پایه های گوناگون به دو روش هم رسوبی و سل- ژل انجام می‌شود. بسته به اینکه چه روشی و یا کدام ماده جهت پایه برای نشانند ZnO بر روی آن استفاده شود، ریخت شناسی ساختار نانو ذرات ZnO متبلور شده بر روی پایه استفاده شده می‌تواند متفاوت باشد. به عنوان مثال متبلور کردن نانو ذرات ZnO بر پایه SBA_{15} توسط روش هم رسوبی و آلتراسونیک، تولید ساختار کانال مانند متخلخل می‌نماید [۱۵].

در این پژوهش نانو ذرات اکسید روی (ZnO) بر پایه سیلیکا-آلومینا ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) با استفاده از واکنش همزمان نیترات روی ($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و نیترات آلومینیوم ($\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) به روش سل- ژل تولید شده و مورد ارزیابی ریزساختاری قرار گرفتند. هدف از نشانند اکسید روی بر پایه سیلیکا-آلومینا، پراکنده کردن فاز اکسید روی در زمینه سیلیکا-آلومینا 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 سیلیکا-آلومینا 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.

مواد و روش‌ها

آماده سازی کاتالیست

فاز زمینه $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ از راه فرایند سل-ژل در حضور آب دوار تقطیر و اتانول به عنوان حلال آماده‌سازی شد. مقداری تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و اتانول به آب مقطر اضافه شده و pH محلول به کمک اسید هیدروکلریک با نسبت مولی مشخص به عنوان کاتالیست برای کنترل واکنش هیدرولیز تنظیم گردید. سپس محلول

۱۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است. این کاهش وزن مربوط به خروج آب جذب شده در سطح نمونه می‌باشد. تغییرات گرمایی، ظاهر شدن یک پیک گرمای در حدود 250°C را نشان می‌دهد. با توجه به این که در چنین دمایی تجزیه مواد رسوب داده شده و خروج آب کریستالی از نمونه مشاهده شده است. نتیجه این که فرایندها گرماگیر می‌باشند. پس علت ظاهر شدن چنین پیک گرمایی به احتمال زیاد، به روش سل-زل استفاده شده در این پژوهش مربوط می‌شود. به گونه‌ای که می‌توان به تغییر ساختاری در زنجیره‌های Si-O-Si در ساختار ژل مربوط دانست [۱۸]. هم‌چنین، پیک گرماگیر ظاهر شده در دمای 300°C در منحنی تغییرات گرمایی، تاییدکننده کاهش وزن مشاهده شده در منحنی تغییرات گرمایی است و به گونه دقیق‌تر می‌توان به تجزیه هیدروکسید روی و هیدروکسید آلومینیوم مربوط دانست [۱۹]. با دنبال کردن منحنی تغییرات گرمایی یک پیک گرمایی محسوس در حدود 810°C مشاهده می‌شود. این پیک گرمای در دمای بالا می‌تواند به تشکیل ترکیبات فرعی بین محصولات واکنش مربوطه باشد.

با توجه به منحنی TG که در دمای بالاتر از 500°C رسم شده است، هیچ کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود. دمای 500°C به عنوان کمینه دمای کلسیناسیون انتخاب گردید. هم‌چنین، بمنظور انجام کامل واکنش‌ها و کریستاله شدن فازهای تشکیل شده تمام نمونه‌ها در دمای بیشینه و به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شدند.

شکل ۲ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های گوناگون کلسینه شده در دمای 500°C را نشان می‌دهد. الگوی پراش نمونه 100Z (شکل ۲-ث) نشان دهنده پیک‌های قوی اکسید روی با ساختار ورتزیت^۱ است. الگوی پراش نمونه 50AS (شکل ۲-الف) نشان دهنده عدم تشکیل هیچ فاز کریستالی مشخصی می‌باشد به گونه‌ای که تنها یک پیک آمورف به صورت تپه در زاویه 25 درجه ظاهر شده است. می‌توان نتیجه گرفت که سیلیکا به دلیل ساختار آمورف خود [۲۰]، از کریستالی شدن اکسید آلومینیوم جلوگیری می‌کند. بنابراین، اکسید آلومینیوم با پیک‌های پهن در الگوی پراش ظاهر می‌شود [۲۱]. شکل

شدن در حین حرارت، درپوش نمونه‌ها با پوشش آلومینیومی تمیز پوشیده شد.

بمنظور مقایسه، کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ با نسبت وزنی برابر به روش مشابه بدون اضافه کردن نیترات روی ساخته شد. هم‌چنین، ZnO خالص نیز، به روش مشابه برای نمونه‌های کامپوزیتی، بدون اضافه کردن تتراتیل اورتوسیلیکات و نیترات آلومینیوم از روش سل-ژل ساخته شد. در نهایت، بمنظور تشکیل فازهای نهایی، تمام نمونه‌ها در دمای 500 درجه سانتی‌گراد با نرخ افزایش دمای 8 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و به مدت 12 ساعت کلسینه شدند. بمنظور بررسی آسان‌تر، نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش بر اساس جدول ۱ کدگذاری شده‌اند.

مشخصه یابی

طیف‌سنجی اشعه X بوسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, Philips) مجهز به لامپ مس (Cu-Ka) انجام گرفت. رفتار حرارتی نمونه‌ها به وسیله آنالیز حرارتی همزمان (STA) تا دمای 1100 درجه سانتی‌گراد با نرخ افزایش دمای $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و با استفاده از دستگاه METTLER TGA/SDTA 851E بررسی گردید. تشخیص فازها با بهره‌گیری از نرم‌افزار X'Pert Philips Panalytical صورت پذیرفت. ریخت شناسی محصولات به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEM TeScan Vega2 مطالعه و بررسی شد. سطح ویژه (S_{BET}) بر اساس روش BET و با استفاده از ایزوترم جذب N_2 در دمای 77 درجه کلوین به وسیله دستگاه Belsorp اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

پایه کاتالیست $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ از واکنش هیدرولیز تتراتیل اورتوسیلیکات در مجاورت نیترات آلومینیوم تهیه شد. نمونه‌های گوناگونی از اکسید روی با درصدهای ۲۰، ۵۰ و ۷۰ تهیه شده و به وسیله آزمون‌های XRD، SEM/EDS، و BET شناسایی شدند. نتایج بررسی آنالیز حرارتی از رسوبات خشک شدنی نمونه ZAS ۵۰ در شکل ۱ نشان داده شده است. منحنی تغییرات وزنی نشان دهنده یک کاهش وزنی شدید و بزرگ در محدوده دمای

^۱ - Wurzite

پراش اشعه ایکس از نمونه کلسینه شده در دمای 850°C پیک گرمزای ظاهر شده در منحنی DT را کاملاً تایید می‌کند.

هم‌چنین، با توجه به شکل ۳ و طبق رابطه شرر، اندازه بلورک‌های اکسید روی نمونه 70AS در دماهای 500 ، 650 و 850°C به ترتیب 29 ، 26 و 36 نانومتر گزارش می‌شود. مشاهده می‌شود که با افزایش دما اندازه بلورک‌ها در ابتدا کاهش و سپس با رسیدن به بیشینه دمای 850°C دوباره افزایش می‌یابد. نرخ رشد ذرات در دماهای کلسینه کردن پایین بسیار کم بوده و با افزایش دما این نرخ افزایش می‌یابد [۲۳].

شکل ۴ تصاویر SEM از نمونه‌های 100Z (شکل ۴-الف) و 50AS (شکل ۴-ب) که در دمای 500°C کلسینه شده‌اند را به همراه آنالیز EDS نشان می‌دهد. اکسید روی با کریستال‌های هگزاگونال رشد یافته به خوبی در نمونه 100Z مشاهده می‌شود. 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 به وسیله دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۲۴]. آنالیز عنصری EDS نیز وجود Zn و O را به خوبی تایید می‌کند. تصویر SEM از نمونه 50AS نشانگر تشکیل یک ساختار بسیار متراکم و آمورف مانند از ترکیب سیلیکا و آلومینا است. این شکل آمورف مانند نمونه 50AS ، عدم آشکار شدن هیچ فاز کریستالی در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به این نمونه را تقویت می‌کند. به هر حال، نکته قابل توجه در ارتباط با نمونه 50AS ، وجود عناصر AL و Si در طیف EDS مربوطه می‌باشد. این در حالی است که در طیف XRD هیچ فاز کریستالی قابل آشکارسازی 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 سیلیس باشد.

در این راستا نمونه‌های 20ZAS (شکل ۵-الف)، 50ZAS (شکل ۵-ب) و 70ZAS (شکل ۵-ج) که در

۲-ب، ۲-پ و ۲-ت به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های 20ZAS ، 50ZAS و 70ZAS را نشان می‌دهد. الگوی پراش نمونه 20ZAS هیچ گونه فاز کریستالی مشخص به خصوص اکسید روی را نشان نمی‌دهد. با افزایش مقدار اکسید روی در مقدار 50ZAS پیک‌های فاز اکسید روی ظاهر می‌شود. با افزایش بیش‌تر مقدار اکسید روی در نمونه‌های 70ZAS همه پیک‌های اکسید روی با ساختار ورتزیت ظاهر می‌شود. چنین تغییر در شدت کریستالی شدن در گذشته به وسیله پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است [۲۲]. به هر حال، عدم ظهور پیک مشخصی مربوط به فاز آلومینا را می‌توان به ضعیف بودن پیک‌های پهن آلومینا و نیز وجود ماده کاملاً آمورف فاز سیلیکا 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 بلورک‌های اکسید روی در نمونه‌های 50ZAS ، 70ZAS و 100Z در دمای 500°C به ترتیب 28 ، 26 و 39 نانومتر گزارش می‌شود. مشاهده می‌شود که اندازه نانوکریستال‌های اکسید روی نسبت به نمونه خالص کاهش یافته‌اند.

بمنظور بررسی بیش‌تر فازهای تشکیل شده در دمای بالاتر و پایداری محصولات واکنش، نمونه 70ZAS مورد کلسیناسیون در دمای بالاتر و سپس آنالیز پراش اشعه ایکس قرار گرفت. شکل ۳ نتایج الگوی پراش از نمونه 70ZAS را در دماهای 500 ، 650 و 850°C نشان می‌دهد. همان گونه که نشان داده شده است تا دمای 650°C تنها فاز کریستالی قابل آشکار، فاز کریستالی اکسید روی با شدت بالاتر است. با افزایش دما تا 850°C تغییرات ساختاری محسوس رخ می‌دهد. در این دما افزون بر فاز اکسید روی، دو فاز دیگر شامل ZnAl_2O_4 و Zn_2SiO_4 ظاهر می‌شود. به بیان دیگر، افزایش دما تا 850°C موجب برهمکنش بین ترکیب اکسید روی و فازهای سیلیس و آلومینا می‌شود. گفتنی است ظاهر شدن فاز ZnAl_2O_4 می‌تواند بر وجود فاز آلومینا با وجود عدم ظاهر شدن به دلیل کریستالی نشدن در دماهای پایین گواهی دهد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که الگوی

ویژه می‌گردد. مقدار سطح ویژه با افزایش مقدار اکسید روی نیز کاهش می‌یابد. افزایش شدید سطح ویژه در کامپوزیت‌های اکسید روی-سیلیکا-آلومینا را می‌توان به تاثیر فاز سیلیکا-آلومینا بر رشد و ریخت شناسی 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.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش پودر کامپوزیت اکسید روی-آلومینا-سیلیکا به گونه موفقیت آمیزی به روش سل-ژل سنتز شد. نتایج نشان دادند که فاز کریستالی اکسید روی در زمینه آمورف آلومینا-سیلیکا تشکیل و پراکنده شده و دمای بالای در حدود 850°C موجب برهمکنش اکسید روی با دو فاز آلومینا، سیلیکا و تشکیل محصولات فرعی تولید شده به روش سل-ژل سبب رشد هگزاگونال‌های اکسید روی و کاهش سطح ویژه گشت در صورتی‌که ترکیب کردن اکسید روی با زمینه آلومینا-سیلیکا موجب کاهش ابعاد ذرات اکسید روی، جلوگیری از آگلومره شدن و افزایش سطح ویژه می‌شود. به دلیل سطح ویژه بالای بدست آمده و نیز کاهش ابعاد ذرات اکسید روی در نمونه‌های کامپوزیتی، این نمونه‌ها می‌توانند کاربردهایی بسیار مهم در نانوکاتالیست‌ها و نانو فوتوکاتالیست‌ها در آینده داشته باشند.

دمای 500°C کلسینه شده‌اند تحت آنالیز SEM و EDS قرار گرفتند. همچنین به دلیل حضور کامپوزیت سه تایی از ترکیبات اکسید روی، آلومینا و سیلیکا، نمونه‌ها به وسیله الکترون‌های برگشتی تحت آنالیز SEM قرار گرفتند. به هر حال، تصاویر SEM از نمونه‌های 20ZAS ، 50ZAS و 70ZAS حاکی از ریخت شناسی کاملاً متفاوتی از تصاویر SEM از نمونه‌های 50AS و 100Z است. تصاویر گرفته شده از هر سه نمونه کامپوزیتی اکسید روی-سیلیکا-آلومینا نشان دهنده ریخت‌شناسی نامنظم از اکسید روی و عدم رشد کریستال‌های آن می‌باشد. ریخت شناسی متخلخل مانند ترکیب در نمونه‌های 20ZAS ، با افزایش مقدار اکسید روی در نمونه‌های 50ZAS و 70ZAS تمایل به تخلخل کم‌تر و ساختار متراکم‌تری می‌کند.

در نهایت، آنچه که مسلم است آن است که قرارگیری اکسید روی در زمینه سیلیکا-آلومینا موجب افزایش تخلخل و کاهش اندازه ذرات اکسید روی می‌شود. به عبارتی پایه کاتالیست آلومینا-سیلیس باعث جلوگیری از رشد ترجیحی و آگلومره شدن شدید اکسید روی خواهد شد.

طیف‌های به دست آمده از آنالیز EDS از سه نمونه 20ZAS ، 50ZAS و 70ZAS نیز نشانگر وجود هر سه عنصر Zn، Al و Si در ترکیبات است. بمنظور اندازه‌گیری سطح ویژه، تمام نمونه‌ها تحت آنالیز سطح ویژه BET قرار گرفتند. نتایج به دست آمده در جدول ۲ ارائه شده است. نمونه اکسید روی خالص (نمونه 100Z) دارای کم‌ترین سطح ویژه می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب اکسید روی با سیلیکا-آلومینا موجب افزایش سطح

References

- 1- D. L. Li, L. B. Kong, L. Y. Zhang, and X. Yao, "Sol-Gel Preparation and Characterization of Transparent KTiOPO₄/SiO₂ Nanocomposite Glass for Second Harmonic Generation", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 271, pp. 45-55, 2000.
- 2- Y. S. Chang, Y. H. Chang, I. G. Chen, G. J. Chen and Y. L. Chai, "Synthesis and Characterization of Zinc Titanate Nano-Crystal

- Powders by Sol-Gel Technique", Journal of Crystal Growth, Vol. 243, pp. 319-326, 2002.
- 3- E. M. Gama, A. S. Lima, and V. A. Lemos, "Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination in Environmental Samples Using Polyurethane Foam/Me-BTANC", Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, pp. 757-762, 2006.
- 4- R. S. Amais, J. S. Ribeiro, M. G. Segatelli, I. V. P. Yoshida, P. O. Luccas, and C. R. T. Tarley, "Assessment of Nanocomposite Alumina Supported on Multi-Wall Carbon

- Nanotubes as Sorbent for On-Line Nickel Preconcentration in Water Samples”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 58, pp. 122–128, 2007.
- 5- T. P. Rao, R. Kala, S. Daniel, “Metal ion-imprinted polymers-Novel Materials for Selective Recognition of Inorganics”, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 578, pp. 105–116, 2006.
- 6- C. R. T. Tarley, A. F. Barbosa, M. G. Segatelli, E. C. Figueiredo, and 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.
- 7- M. Etienne, and A. Walcarius, “Analytical Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl-Grafted Silica in Aqueous Medium”, *Talanta*, Vol. 59, pp. 1173–1188, 2003.
- 8- J. Chandradass, and D. Bae, “Synthesis and Characterization of Alumina Nanoparticles by Igepal CO-520 Stabilized Reverse Micelle and Sol-Gel Processing”, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 23, pp. 494–498, 2008.
- 9- D. H. Yu, R. X. Cai, and Z. H. Liu, “Studies on the Photodegradation of Rhodamine Dyes on Nanometer-sized Zinc Oxide”, *Spectrochimica Acta A*, Vol. 60, pp. 1617–1624, 2004.
- 10- M. L. Curridal, R. Comparelli, P. D. Cozzli, G. Mascolo, and A. Agostiano, “Colloidal Oxide Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Organic Dye”, *Materials Science Engineering C*, Vol. 23, pp. 285–289, 2003.
- 11- H. M. Lin, S. J. Tzeng, P. J. Hsiau, and W. L. Tsai, “Electrode Effects on Gas Sensing Properties of Nanocrystalline Zinc Oxide”, *Nanostructural Materials*, Vol. 10, pp. 465–477, 1998.
- 12- A. K. Li, and W. T. Wu, “Synthesis of Monodispersed ZnO Nanoparticles and Their Luminescent Properties”, *Key Engineering Materials*, Vol. 247, pp. 405–410, 2003.
- ۱۳- الصادق، تاثیر شرایط سنتز بر ریخت شناسی و اندازه ذرات نانوساختارهای سیلیسی، *مجله مواد نوین/ جلد ۲ شماره ۴ زمستان ۱۳۹۰*.
- 14- R. Y. Hong, J. H. Li, L. L. Chen, D. Q. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng, and J. Ding, “Synthesis, Surface Modification and Photocatalytic Property of ZnO Nanoparticles”, *Powder Technology*, Vol. 189, pp. 426–432, 2009.
- 15- X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao, and J. Jia, “Low-Temperature H₂S Removal from Gas Streams with SBA-15 Supported ZnO Nanoparticles”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 142, pp. 48–55, 2008.
- 16- Y. Lee, N. Park, G. Han, S. Ryu, T. Lee, and C. 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.
- 17- E. Seker, “The Catalytic Reforming of Bio-Ethanol over SiO₂ Supported ZnO Catalysts: The Role of ZnO Loading and the Steam Reforming of Acetaldehyde”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 2044–2052, 2008.
- 18- CH. M. Whang, CH. S. Yeo, and Y. H. Kim, “Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived SiO₂-TiO₂-PDMS Composite Films”.
- 19- S.A. El-Hakam, "Structure, texture and catalytic activity of ZnO:Al₂O₃ catalysts". *Colloids and Surfaces A*, Vol. 157, pp. 157–166, 1999.
- 20- Radzig V.A., and Ischenko A.A, “Carbon in silica”, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 52, pp. 316–329, 2011.
- 21- Y. R. Katsobashvili, N. S. Kurkova, and 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.
- 22- A. B. Rosenthal, and S. H. Garofalini, “Molecular dynamics Simulation of Amorphouszinc Silicate”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 87, pp. 254–262, 1986.
- 23- A. A. Rohani, A. Salehi, M. Tabrizi, S. A. Manafi and A. Fardafshari, “Synthesis of ZnO

Nanostructures via Gel-Casting Method”, World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol. 47, pp. 683–686, 2010.
24- C. Y. Tsay, and 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.

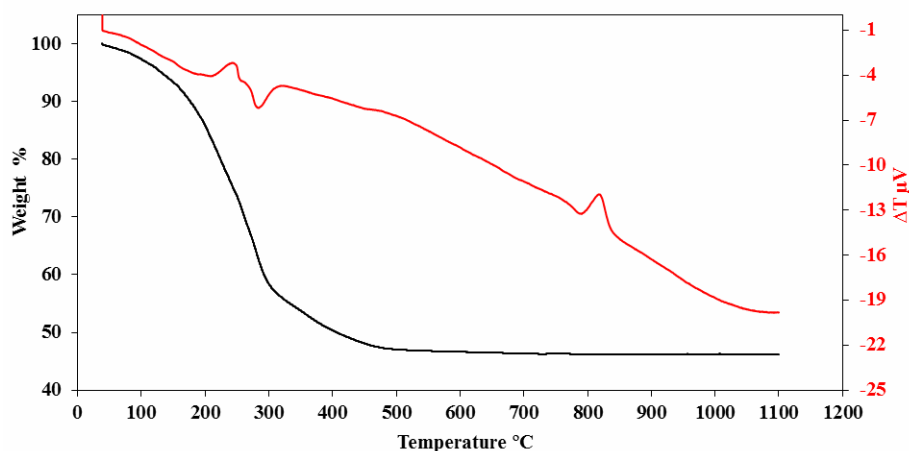
پیوست‌ها

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه های آماده شده.

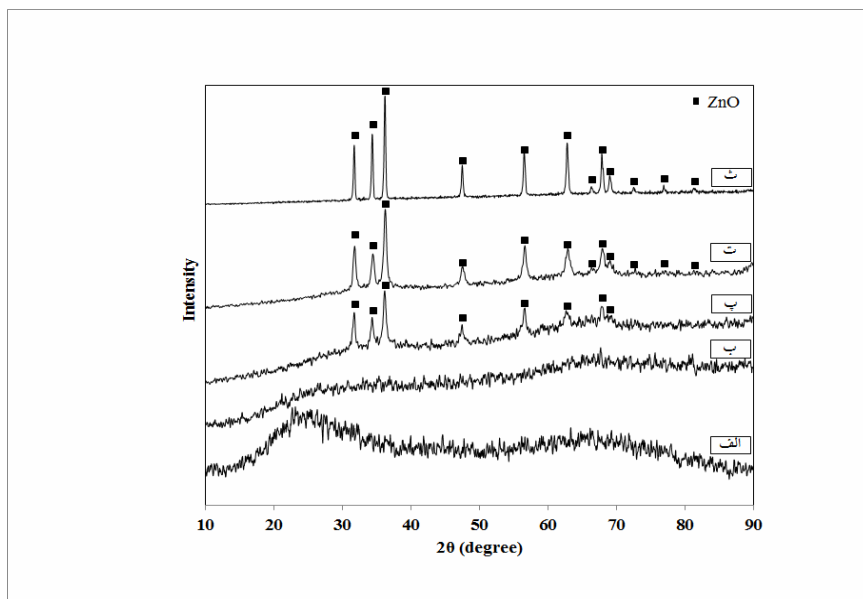
ترکیب شیمیایی			کد نمونه
درصد وزنی سیلیس	درصد وزنی آلومینا	درصد وزنی اکسید روی	
۰	۰	۱۰۰	۱۰۰Z
۱۵	۱۵	۷۰	۷۰ZAS
۲۵	۲۵	۵۰	۵۰ZAS
۴۰	۴۰	۲۰	۲۰ZAS
۵۰	۵۰	۰	۵۰AS

جدول ۲- نتایج اندازه گیری های سطح ویژه.

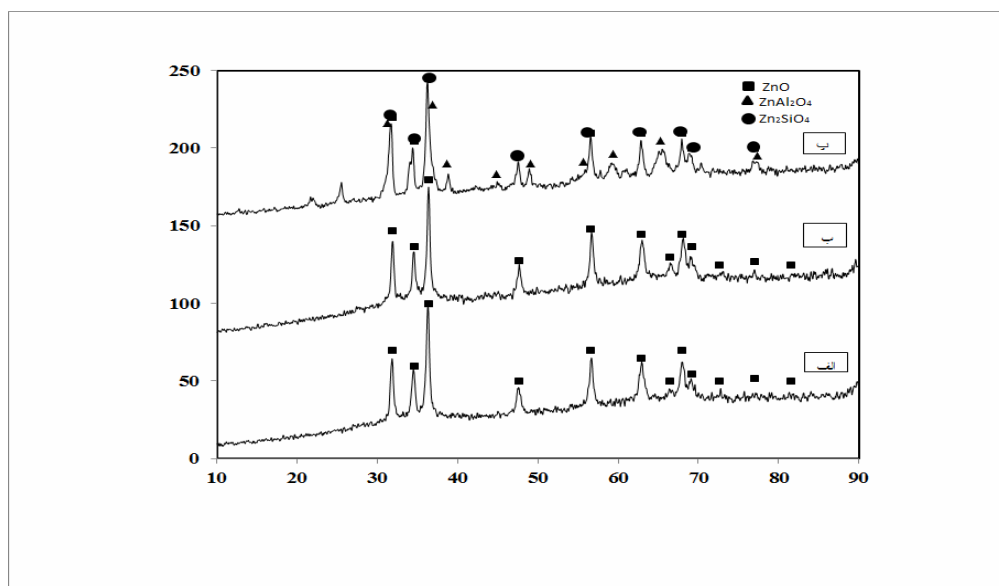
نمونه	سطح ویژه BET (m ² /g)
۱۰۰Z	۰/۳۸
۷۰ZAS	۹۲/۶۴
۵۰ZAS	۱۳۱/۴۵
۲۰ZAS	۱۰۵/۷۸
۵۰AS	۵۰/۸۰



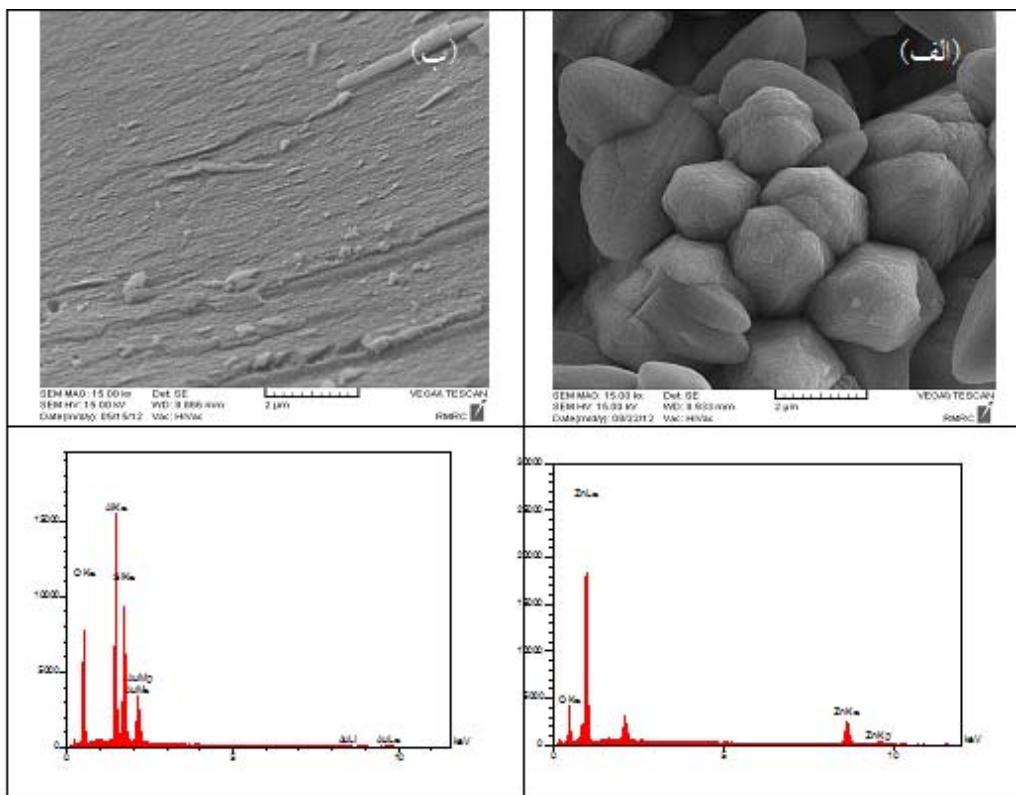
شکل ۱- منحنی آنالیز حرارتی رسوبات خشک شدنی نمونه ۵۰ZAS.



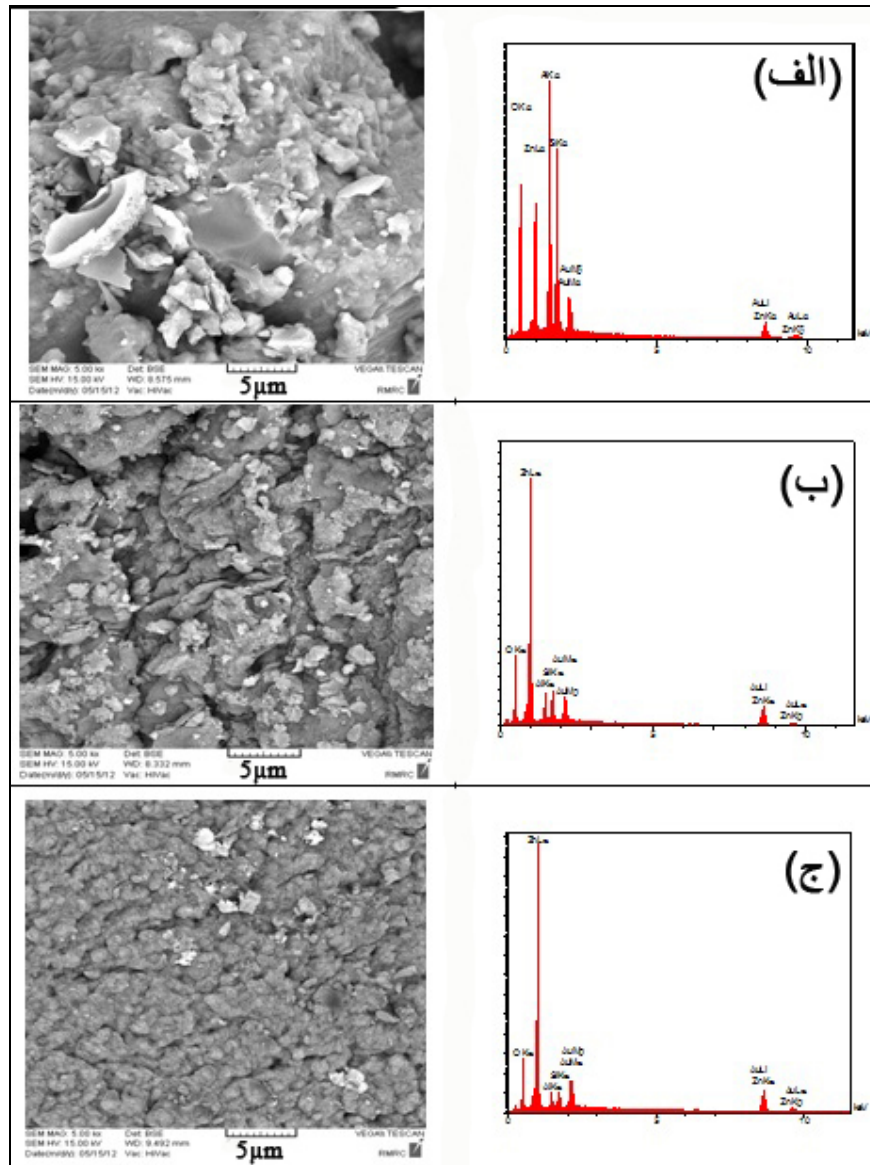
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس در دمای ثابت از نمونه‌های الف- ۵۰AS، ب- ۲۰ZAS، پ- ۵۰ZAS، ت- ۷۰ZAS و ن- ۱۰۰Z.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه ۷۰ZAS در دماهای الف- ۵۰، ب- ۶۵۰ و پ- ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد.



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



شکل ۵- تصاویر نمونه کامپوزیت اکسیدروی-سیلیکا-آلومینا حاوی مقدار الف- ۲۰ درصد، ب- ۵۰ درصد و ج- ۷۰ درصد اکسیدروی.

