سنتز نانو ذرات ZnO به روش هیدرو ترمال و بررسی کاربرد های آن

سودابه هاشمی، زهرا جوادی
آموزش و پرورش خراسان رضوی

چکیده

در این تحقیق نانوساختار های ZnO، به صورت نانوصفحه به روش هیدروترمال ساخته شده است. در این راستا از روی استات وهتروپلی اسید پرایسلر (H14[NaP5W30O110]) به عنوان کاتالیزور سبز و سازگار با محیط زیست استفاده شده، و نانو صفحات در دمای°C ۱۴۰و در مدت ۷۲ ساعت در آون بدست آمدند. شناسایی این ذرات به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM)، پراش اشعه(X(XRD وطیف سنجی(FTIR) انجام شده، نتایج نشان می دهد نانو صفحات شبیه شش ضلعی با قطر ۴۰ تا ۶۰ نانومترتولید شده اند. نانو اکسید روی بدست آمده در فرآیند فوتوکاتالیتیکی حذف رنگدانه متیلن بلو از پساب های نساجی مورداستفاده قرار گرفته و در زمان کوتاهی حدود ۶۷/۳٪رنگدانه را حذف نموده است. سینتیک واکنش از نوع مرتبه اول است.

واژه‌های کلیدی: *پرایسلر، رنگدانه، نانو ساختار، هیدروترمال*

hashemisudabeh@yahoo.com

مقدمه

پلی اکسومتالات‌ها دسته بزرگی از ترکیبات معدنی هستند که از لحاظ ساختاری، ساختمان کلاسترماننددی دارند و در واقع کلاسترهایی با پیوند فلز- اکسیژن محسوب می‌شوندو درآن‌ها برهم کنش فلز- فلز از خیلی ضعیف تا خیلی قوی مشاهده می‌شود. این ترکیبات از واکنش تراکمی میان اکسوآنیون‌های ساده مانند تنگستات‌ها، مولیبدات‌ها، وانادات‌ها و ... در محیط اسیدی ایجاد می‌شوند[۱]. مهم‌ترین مزیت پلی اکسومتالات‌ها مربوط به توانایی آن ها برای کاتالیز کردن واکنش‌های سبز می‌باشد. در واقع پلی اکسومتالات‌ها قادرند مولکول‌های اکسیژن وپر اکسید هیدروژن را که به عنوان معرف در واکنش‌های سبز به کار می‌روند را فعال کنند و محصول جانبی که سازگار با شیمی سبز است، را ایجاد کنند.

علاوه بر این در زمینه‌های مختلف دارویی به عنوان آنتی تومور [۲]، آنتی ویروس [۳]، آنتی ایدز [۴] و در کشاورزی، شیمی تجزیه [۵،۶]، فعالیت های بیولوژیکی، شیمی سطح، سفید کردن خمیر کاغذ چوب و در زمینه‌های مختلف علمی و ... نیز کاربرد دارند [۸،۷]. از ویژگی‌های مهم آنیون پرایسلر می‌توان پایداری زیاد در محدوده pH=۰-۱۲ ، عدم حساسیت نسبت به آب، پایداری گرمایی بالا، داشتن سطح وسیع و تعداد پروتون‌های اسیدی زیاد را نام برد. این ویژگی‌ها نقش این هترو پلی اسید را نسبت به سایر هتروپلی آنیون‌ها برجسته تر می‌نماید.در این تحقیق از پرایسلر به عنوان کاتالیزور در ساخت نانو ذرات اکسید روی استفاده شده است.اکسید روی به دلیل کاربردهای بسیار گسترده در الکترونیک و اپتو الکترونیک، توجه زیادی را به خود معطوف داشته است. انتظار می‌رود با کوچکتر شدن ابعاد در حد نانومتر کاربردهای آن نیز افزایش یابد. ذرات نانواکسید روی به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل بالا بودن نسبت حجم به سطح و قدرت جذب بالای نور ماوراء بنفش می‌توانند به خوبی به عنوان کاتالیزور، سنسور گاز، مواد فتوالکتریک، فیلرهای فعال لاستیک و پلاستیک در وسایل آرایشی بهداشتی خصوصاً کرم‌های ضد آفتاب، ساخت مواد عایق آبی، ساخت کریستال‌های نوری، و نیز ساخت مواد با ثابت دی‌الکتریک پایین در وریستورها و تولید LED با قیمت کم و واکنش‌گرهای آنتی‌ویروس ایفای نقش کند [۱۰،۹]. روش‌های معمول برای تهیه این نانو ذرات، فرآیند فاز بخار در حضور کاتالیزور فلزی و یا تبخیر گرمایی، استفاده از روش سل ـ ژل، و استفاده از واکنش‌گرهای کمکی می‌باشد. در هر حال استفاده از این مواد و روش‌ها معمولاً منجر به آلودگی نانو ذرات و ناخالص بودن آن‌ها می‌شود. استفاده از دماهای بالا نیز مقرون به صرفه اقتصادی نیست [۱۲،۱۱]. ما در این تحقیق از روش ساخت هیدروترمال یا روش شیمیایی مرطوب استفاده کرده ایم. تهیه نانو ذرات اکسید روی با روش هیدروترمال بسیار ساده، دردمای پایین، خلوص بالا و هزینه کم یک نوآوری بزرگ در ساخت این ذرات محسوب می‌شود [۱۳]. در این پروژه نانو ذرات اکسید روی در شرایط مختلف ساخته شده و به وسیله دستگاه پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی عبوری شناسایی شد.

سپس خود این ذرات به عنوان کاتالیزور برای رفع رنگدانه ی متیلن بلو از پساب های نساجی به منظور حفظ محیط زیست به کار برده شد [۱۴،۱۵].

بخش تجربی

۱- مشخصات دستگاهی

۱-۱- دستگاه IR

طیف ارتعاشی نمونه‌ها توسط دستگاه IR مدل Buck 500 Sientific در محدوده Cm^{-1} (۶۰۰-۴۰۰۰) ثبت شده است. تمام نمونه‌ها بصورت جامد بوده و از پتاسیم کلرید خشک جهت تهیه قرص استفاده شده است.

۱-۲- اتو کلاو

اتو کلاو آلومینیومی با جداره داخلی تفلون با ظرفیت ۶۰ میلی لیتر جهت تهیه نانو اکسید روی به روش هیدروترمال که توسط تیم تحقیقاتی خودمان ساخته شده است.

۱-۳- دستگاه آون خلأ

دستگاه VO-200 برای خشک کردن نمونه‌ها در شرایط خلأ مورد استفاده قرار گرفته است.

۱-۴- دستگاه فتوراکتور

این دستگاه به شکل جعبه‌ای از جنس پلی وینیل کلراید ساخته شده است که ابعاد آن ۴۴×۴۴×۸۰ سانتی‌متر بوده و در آن منافذی جهت عبور لوله و کابل‌های ارتباطی و همچنین دریچه‌ای متحرک برای دسترسی به درون دستگاه تعبیه شده است. به منظور کنترل دمای ایجاد شده توسط لامپ، یک فن خنک کننده بر روی آن نصب شده است. در درون دستگاه کلیه لوازم نظیر لامپ جیوه ۱۲۵ وات، همزن مغناطیسی. قرار داده می‌شود. برای اطمینان بیشتر از عدم نفوذ نور محیط به درون دستگاه، جداره‌های آن با کاغذ تیره پوشانده شده است. جهت کنترل دما دستگاه به یک سیرکولاتور متصل شده است (تصویر-۱).

تصویر ۱- دستگاه فتو راکتور

۱-۵- کپسول اکسیژن

به منظور آزمایش فتوکاتالیتیکی برروی پساب‌های نساجی و دفع آن‌ها از آب با کمک کاتالیزور نانواکسید روی، ازگاز اکسیژن به عنوان اکسنده استفاده شده است.

۱-۶- دستگاه آون

دستگاه آون ۲۰۰۲- SO با رنج دمای ۲۵ الی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، جهت سنتز نانو اکسید روی به روش هیدروترمال به کاررفته است.

۱-۷- دستگاه UV-Vis

جذب نمونه‌ها به شکل محلول در محدوده‌ی ۱۹۰ تا ۸۰۰ نانومتر توسط دستگاه UV-Vis مدل Lambada25 ، ساخت شرکت Perkin Elmer اندازه‌گیری شده است.

۱-۸- لامپ جیوه ۱۲۵ وات

جهت تولید نور UV-C در دستگاه فتو راکتور از لامپ جیوه استفاده شده است.

۱-۹- دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری

به منظور شناسایی شکل و قطر نانو ذرات ساخته شده، ازمیکروسکوپ الکترونی عبوری، فیلیپس ۷۵۰۰ با ولتاژ شتابی ۱۲۰ کیلو ولت استفاده شده است.

۱-۱۰- دستگاه پراش اشعه X

برای شناسایی نانو ذرات اکسید روی و قطر آن‌ها، از دستگاه پراش اشعه X مدل D8-Advanced ساخت شرکت Brucker همراه با تابش $CUK\alpha(\lambda=1/5418A^{\circ})$ در دامنه 2θ استفاده شده است.

۱-۱۱- ترازوی دیجیتال

جهت توزین موادمورد استفاده، از ترازوی دیجیتال BP310S ، SARTORIUS AG GOTTINGEN با ماکزیمم سنجش وزن ۳۱۰ گرم و دقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شده است.

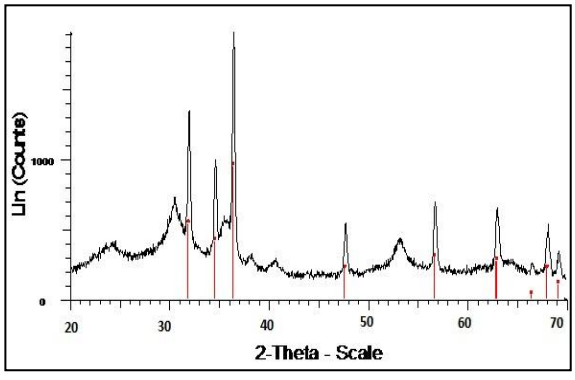
۲- مواد مورد استفاده

سدیم تنگستات، ارتو فسفریک اسید ۸۵%، هیدروکلریک اسید، پتاسیم کلرید، آب اکسیژنه ۳۰%، سدیم هیدروکسید، استات روی، اتانول، نیترات نقره، رزین کاتیونی، کلرید روی، رنگدانه ی متیلن بلو، نانواکسید روی ساخته شده(نانو صفحه) و پارا فیلم استفاده شده است.

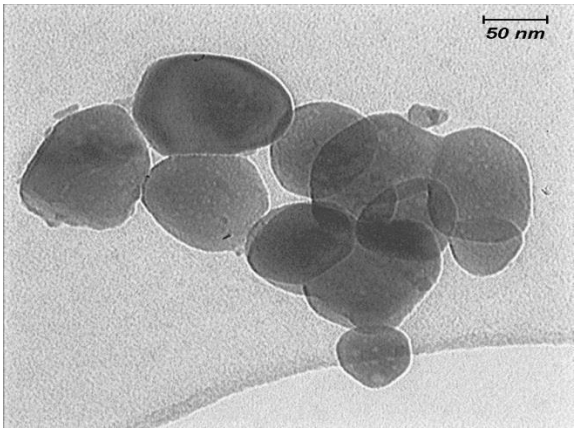
۳- روش کار

۳-۱- سنتز نانو صفحات اکسید روی به روش هیدروترمال

در این روش، استات روی دو آبه را به محلول اسیدی پرایسلر(به عنوان کاتالیزور) اضافه نموده، و پس از چند دقیقه مخلوط را در اتوکلاوی با حجم حدود ۶۰ میلی لیتر قرار داده و درب آن را می‌بندیم. سپس آن را به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد در آون حرارت می‌دهیم و بعد از آن اجازه می‌دهیم دمای اتوکلاو به دمای اتاق برسد. سپس درب آن را باز می‌کنیم و محلول را صاف نموده، و پس از آن با آب مقطر و اتانول شستشو می‌دهیم. رسوب حاصله را در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت در آون حرارت داده تا خشک شود. رسوب حاصله نانوصفحات اکسید روی است. بررسی دقیق اندازه نانو ذرات اکسید روی به وسیله پراش اشعه X (XRD) و TEM تائید می شود. تصویر ۲- تصویر پراش اشعه X نانو ذرات اکسید روی را نشان می دهد..تصویر۳- تصویر TEM نانوصفحات اکسید روی را نشان می دهد.



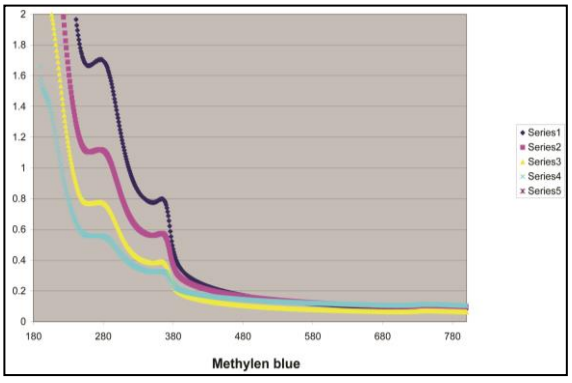
تصویر ۲- پراش اشعه X نانو ذرات اکسید روی



تصویر ۳- تصویرTEM نانو صفحات اکسید روی

۳-۲- حذف فتو کاتالیتیکی رنگدانه متیلن بلوتوسط نانوصفحاتZnO به عنوان کاتالیزور

مائی از رنگدانه متیلن بلو با غلظت ۵-۱۰×۳/۲ را داخل سل راکتور می‌ریزیم و نانو ZnO را به آن اضافه نموده و در حال همزدن، گاز O2 را با شدت یکنواخت به داخل آن وارد می‌کنیم. حدود ۳۰ دقیقه در تاریکی این محلول هم زده می‌شود. سپس محلول را تحت اشعه فرابنفش (لامپ جیوه) قرار داده و پس از گذشت مدت زمان ۵ دقیقه نمونه‌ای از محلول بر می‌داریم، و جذب آن را در دستگاه UV- Vis اندازه می‌گیریم و این مقدار را A_0 می‌نامیم. سپس در فواصل زمانی مشخص از محلول نمونه‌برداری کرده و طیف UV آن را ثبت می‌نمائیم. مشاهده می‌شود در فواصل زمانی گوناگون جذب رنگدانه کاهش می‌یابد و این نکته مؤید این است که بعد از گذشت ۲۰ دقیقه مقدار رنگدانه موجود بسیار کاهش یافته و جذب آن نیز بالطبع کم شده است. محاسبه درصد رنگ زدایی نشان می دهد که با گذشت زمان، درصد رنگزدایی افزایش می‌یابد و این نشان دهنده فعالیت نانو کاتالیزور ZnO در این رنگ زدایی است تصویر۴طیفUVجذب رنگدانه متیلن بلو را نشان می دهد.



تصویر ۴- طیف جذبی رنگدانه متیلن بلو

۴- نتایج و بحث

۱- بررسی مکانیسم ساخت نانو ذرات اکسید روی

ساخت نانو ذرات اکسید روی با استفاده از الکولیز استات روی، در حقیقت محصول واکنش بین اتانول ویون استات در جهت استری شدن است. واکنش (۱) و (۲) مؤید این واقعیت هستند.

$$CH_3COO^- + HO - CH_2CH_3 \longrightarrow OH^- + CH_3COOCH_2CH_3 \quad (۱)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow ZnO + H_2O \quad (۲)$$

در فرآیند استری شدن -OH آزاد شده، سپس کاتیون‌های +Zn2 با آنیون های -OH واکنش می‌دهند که سبب تشکیل نانو ذرات اکسید روی، تحت شرایط هیدرو ترمال می‌گردند. به نظر می‌رسد فعالیت کاتالیزوری اسید پرایسلر باعث سرعت در انجام واکنش ۱ می‌شود و منجر به آزاد سازی -OH می‌گردد. در نتیجه نانو خوشه‌های حجیم اکسید روی تحت شرایط هیدروترمال تشکیل می‌شوند. به عبارت دیگر کریستال شش وجهی اکسید روی دارای یک قطب مثبت روی و یک قطب منفی اکسیژن می‌باشد. بنابراین بار منفی نمک پرایسلر به وسیله اسید پرایسلر اضافه شده به قطب مثبت روی در اکسید روی از طریق فعالیت الکترواستاتیکی اضافه می‌شود. این منجر به ثبات نانو ذرات ZnO می شود و در مراحل بعدی نانو خوشه‌ها ذرات تجمع می‌یابند و پلی اکسومتالات پرایسلر از سطح نانو ذرات جدا می‌شود.

۲- بررسی قطر ذرات نانو اکسید روی

به منظور بررسی دقیق اندازه نانو ذرات اکسید روی به وسیله پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM) نتایج هر یک به طور جداگانه بحث و بررسی می‌شود.

۲-۱- بررسی نتایج حاصله از پراش اشعه X : بررسی نتایج حاصله از پراش اشعه X (XRD) به منظور تعیین اندازه نانو ذرات اکسید روی انجام شد. بدین منظور با استفاده از فرمول $d = \frac{k\lambda}{FWHM \times \cos\theta}$ قطر ذرات نانو اکسید روی ساخته شده به روش هیدروترمال محاسبهگردید. پیک‌های قوی با تفکیک بالا نشان‌دهنده‌ی ذرات کریستالی در حد نانومتر است. تمام قله‌های امواج پخش شده می‌توانند به عنوان اکسید روی شش وجهی با ثابت شبکه a = ۳/۲۴۹ آنگستروم و c= ۵/۲۰۶ آنگستروم محسوب شوند(تصویر۲).

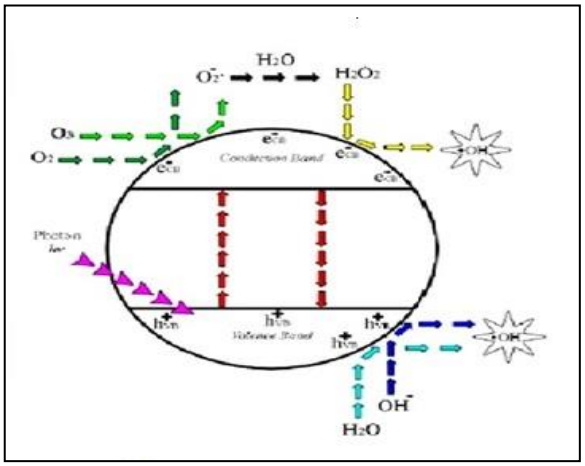
۲-۲- بررسی نتایج TEM ساخت نانو ذرات ZnO

بررسی نتایج حاصله از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان می‌دهد که اندازه نانو ذرات (Nano Sheet)حاصله هموژن و قطر ذرات حدود ۶۰-۴۰ نانومتر است(تصویر۳).

۳- مکانیسم کلی فرآیند اکسایش فتو کاتالیتیکی حذف رنگدانه ها با استفاده از نانو ذرات اکسید روی

ساختار الکترونی نانو ذرات اکسید روی شامل یک نوار و الانس پر شده و یک نوار رسانایی خالی می‌باشد. زمانی که انرژی فتون معادل و یا بیشتر از انرژی شکاف طیف نانو ذرات اکسید روی می‌باشد، یک الکترون از نوار والانس به نوار رسانایی منتقل و یک حفره با قدرت اکسید کنندگی بالا بر جای می‌گذارد که بعد از واکنش با آب می‌تواند رادیکال هیدروکسیل را تولید کند. رادیکال هیدروکسیل هم به عنوان یک اکسنده قوی باعث اکسایش رنگدانه‌های پساب شده و باعث حذف آن‌ها از محیط عمل می‌شود [۱۶،۱۷].

تصویر۵- مکانیسم کلی فرآیند اکسایش فتو کاتالیتیکی حذف آلاینده‌ها را از پساب‌های نساجی نشان می‌دهد.



تصویر ۵- مکانیسم کلی فرآیند اکسایش فتو کاتالیتیکی حذف آلاینده ها

۴- بررسی تأثیر شدت تابش نور UV-C در فرآیند UV/ZnO

بررسی‌ها نشان می‌دهد که شدت تابش، میزان حذف در غلظت ثابت از رنگدانه‌ها و فتو نانو کاتالیزور را افزایش می‌دهد. با توجه به تصویر۵ با افزایش شدت تابش نور UV-C، فوتون‌های مورد نیاز برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت نانو کاتالیزور افزایش می‌یابند و از آن جائی که انرژی هر فوتون به طول موج آن وابسته است پس به طور کلی انرژی ورودی به یک فرآیند فتوکاتالیزوری، به شدت تابش وابسته است.

۵- بررسی تأثیر زمان تابش بر میزان حذف رنگدانه متیلن بلو

حذف این رنگدانه با افزایش زمان در بازه‌ی ۲۰ دقیقه افزایش می‌یابد. با توجه به وابستگی تشکیل حفره ـ الکترون به تابش نور ماوراء بنفش و افزایش سرعت اکسایش باوجود گازاکسیژن و غلظت نانو ZnO بیشترین جذب در زمان ۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. جدول۱- بیانگر این واقعیت است.

جدول ۱: در صد کاهش رنگدانه در بازه ۲۰دقیقه

درصد رنگ زدایی C%	زمان(دقیقه)
%۳۴/۴	۱۰
%۵۴/۵	۱۵
%۶۷/۳	۲۰

۶- بررسی تغییرات طیف جذبی محلول حاوی رنگدانه متیلن بلو در فرآیند UV/ZnO

تغییرات طیف جذبی محلول حاوی رنگدانه متیلن بلو نشان می‌دهد که مهم‌ترین پیک جذبی متیلن بلو در طول موج ۲۷۸/۳۹ نانومتر است و شدت این پیک در طول ۲۰ دقیقه به شدت کاهش می‌یابد به طوری که درصد جذب رنگ پس از ۲۰ دقیقه به %۶۷/۳ می‌رسد.و این گواهی بر کارآیی فرآیند UV/ZnO در حذف رنگدانه‌های موجود در پساب‌ها است (تصویر۴).

۷- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پروژه نشان می‌دهد که نانو ذرات اکسید روی در حضور کاتالیزور پرایسلر، سبز و سازگار با محیط زیست به خوبی ساخته شده‌اند و نانو کاتالیزور ساخته شده به عنوان فتوکاتالیزور تحت تابش اشعه UV-C حاصل از لامپ جیوه و در حضور گاز اکسیژن توانایی حذف رنگدانه متیلن بلو را در بازه ۲۰ دقیقه‌تامقدارقابل توجهی‌دارد.بررسی سینیتیکی فرآیندمذکور نشان می‌دهد حذف رنگ محلول از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند.

۸- منابع

[1] M. Nyman and F. Bonhomme and T. Alam and M.A. Rodriguze and B. R. cherry and J. L. Krumbansl and T. M. Nenooff and A. M. Sattler, Sci,296 (2002)996.

[2] X. Wang and F. Li and Sh. Lio and M. T. Pope," J. Inorganic: Biochem",99 (2005) 452.

[3] S. Singeta and Sh. Mori and T. Yamase and N.Yamamoto, "Biomed.Pharmacother",6 (2006) 211.

[4]E.D.clercq, "Biochem. Biophys".Acta,258(2002) 1587.

[5] N. Mizuno and M. Misono," Chem. Rev", 98(1998) 327.

[6] M. Misono and N. Nojiri," Appl, Cata"l,93 (1993) 103.

[7] A. R. Seidle and R. A. Newmark and R. P. Brown-Wensley and R. P. Skaryune and J. C. Hadad and K. O. Hodgson and A. L. Roe, "Organometalic", 7(1998) 2078.

[8] D. Sattari and C. L. Hill and J. Am. "Chem". Soc,(1990) 643.

[9]F.Caruso and R.A.Caruso and H.Mo¨hwald,"Science", 282(1998) 1111–1114.

[10] Z. Zhong and Y. Yin and B. Gates and Y. Xia and," Adv. Mater",12 (2000) 206–209.

11] Wang and J.and Gao, L." Journal of Material Chemistry", 13(2003) 2551–2554.

[12] Z. Yang and Z. Niu and Y. Lu and Z. Hu and C.C. Han and Angew. "Chem". Int. Ed.Engl,42 (2003) 1943–1945.

[13] K. Byrappa and T. Adschiri "Hydrothermal technology for nanotechnologhy", " J. Science Direct" 53 (2007) 117- 166.

[14] Y.L. Wang and L. Cai and Y.N. Xia, "Adv. Mater",17 (2005) 473–477.

[15] Y.G. Sun and Y.N. Xia" Science", 298 (2002) 2176–2179.

[16] N. Daneshvar and D. Salari and A. R. Khataee "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 by UV/ZnO process","J. Photochem. Photobio"l, 157 (2003)111- 116.

[17] N. Daneshvar and D. Salari and A. R. Khataee "photocatalytic degeration of azo dye acid red 14 in water of ZnO "as an alternative catalyst to TiO2, J.Photochem.Photobiol, 162 (2004) 317