

معرفی نانوذرات اکسید روی و بیان تعدادی از کاربردهای غیرزیستی آن در علوم مهندسی

امیرحسین حقیقی^{۱*}، شیدا اسماعیل زاده^۲

^۱ گروه مهندسی پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

^۲ گروه شیمی، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران

^۳ گروه پژوهش‌های شیمی کاربردی، مرکز تحقیقات مهندسی شیمی، نفت و پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

چکیده

نانومواد اکسید روی، غیر سمی، دوستدار محیط زیست، زیست تخریب پذیر، دارای قیمت کم و به راحتی قابل تهیه می‌باشند. این نانوماده دارای خواص فیزیکی، شیمیایی، نوری و الکتریکی ویژه‌ای می‌باشد. همچنین دارای روش‌های سنتز مختلفی بوده که می‌توان نانوذرات تولید شده را با مواد آلی، پلیمری و فلزی و متناسب با کاربرد و هدف مورد نیاز اصلاح نمود و خواص و سازگاری آنها را ارتقا داد و برای کاربردهای مختلف اعم از پزشکی و مهندسی استفاده نمود. علاوه بر این دارای ساختار یا شکل‌های مختلفی در مقیاس نانو بوده و می‌توان آنها را در یک، دو یا سه بعد بصورت نانو تولید نمود. همه این ویژگی‌ها باعث شده تا از این نانومواد، در بهبود خواص مواد و کاربردهای مختلفی مانند مواد پلاستیکی و لاستیکی، غذایی و بهداشتی، دارویی و پزشکی، رنگ، ساختمان و بسیاری کاربردهای دیگر استفاده شود. لذا در این مقاله به صورت مختصر در مورد کاربردهای مهندسی یا غیرزیستی نانوذرات اکسید روی مانند کاربرد در صنایع پلیمری، کاغذ، حسگرها، ساخت کاتالیزورها جذب فلزات سنگین و صنایع نفت صحبت شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید روی، کاربردهای غیرزیستی، صنایع پلیمری، حسگرها، کاتالیزور، کاغذ

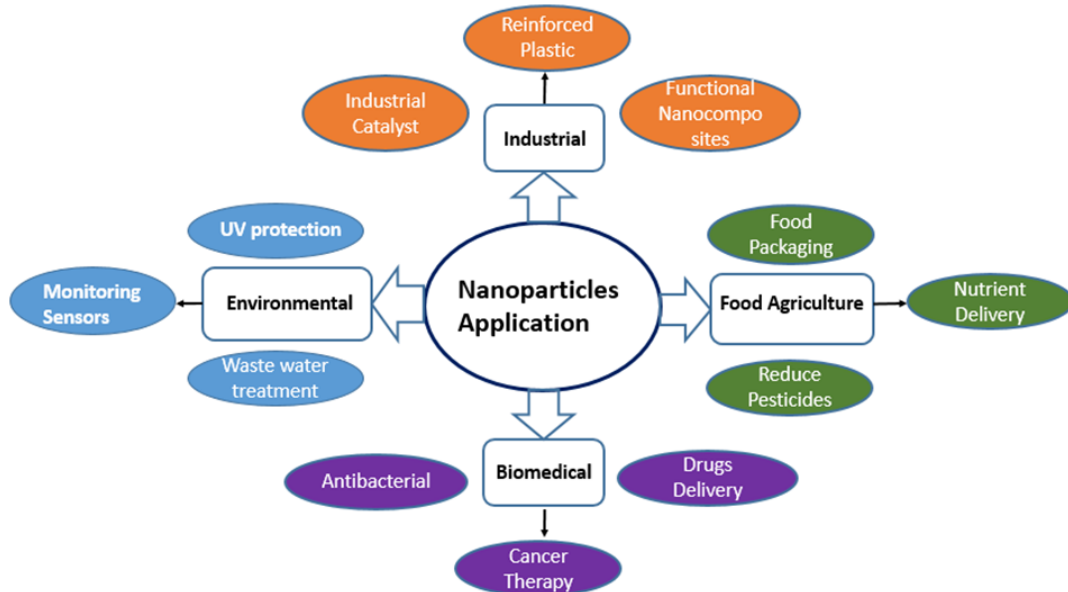
ایمیل نویسنده مسئول:

Haghighi.amirhossein@iau.ac.ir, Haghighi.ah@gmail.com

۱- مقدمه

امروزه از نانوذرات در همه علوم و فناوری‌ها اعم از پزشکی، فناوری‌های زیستی، هوافضا، انرژی، تصفیه آب و فاضلاب، جداسازی مواد مختلف، بهبود خواص و کارایی پلیمرها، سلول‌های سوختی و بسیاری از زمینه‌های دیگر استفاده می‌گردد [۱]- [۸]. در شکل ۱ تعدادی از کاربردهای نانوذرات در صنایع مختلف نشان داده شده است. طبق تعریف عمومی، نانومواد ترکیباتی هستند که دارای ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند یا موادی که حداقل در یک بعد در اندازه نانو می‌باشند [۹, ۱۰]. علت کاربرد و توسعه این مواد را می‌توان ناشی از دو خاصیت عمده آنها یعنی اندازه نانو و سطح بالایی

آنها دانست که باعث شده تا کلیه خواص آنها از حالت توده یا بالک آنها متفاوت باشد [۱۱, ۱۲]. این مواد می‌توانند بر اساس شکل، اندازه، خواص، روش‌های سنتز و کاربرد به گروه‌های مختلفی تقسیم شوند. به عنوان مثال بر اساس تصویر مشاهده شده در شکل ۲ می‌توان نانوذرات به چهار گروه نانوذرات آلی، غیر آلی یا فلزی، نانوذرات کربنی و نانوکامپوزیت‌ها تقسیم نمود [۱۳, ۱۴]. همچنین در کتاب‌ها و مقالات مختلف تقسیم بندی‌های مختلفی بر اساس کاربرد، روش سنتز، ماده اولیه و موارد دیگر ارائه شده است که در شکل ۱ و ۲ نمونه‌ای از آنها نشان داده شده است.



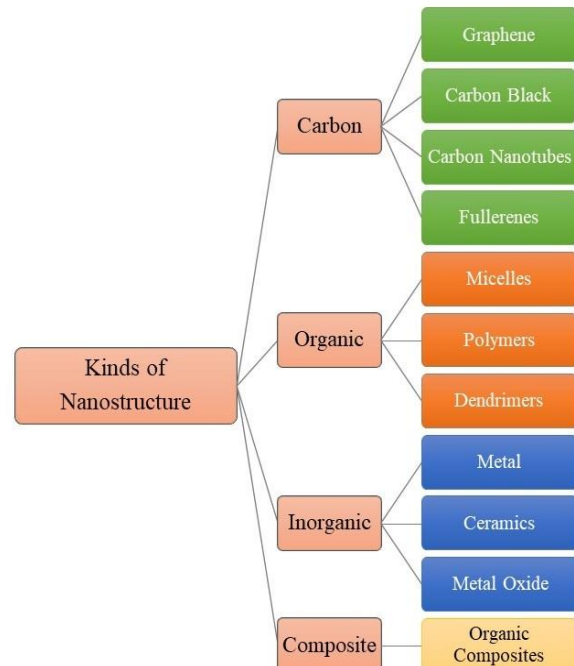
شکل ۱: کاربردهای نانوذرات در علوم مختلف [۱۳]

محیطی، سبب شده است تا در کاربردهای بسیاری مورد استفاده قرار گیرد. به عنوان مثال از آن به عنوان یک افزودنی در بسیاری از مواد و محصولات مانند: لاستیک‌ها، درزگیرها، رنگ‌ها، پلاستیک‌ها، چسب‌ها، سیمان، سرامیک، شیشه، باتری، مواد غذایی، تاخیردهنده‌های شعله، روکش‌های ضد خوردگی، حسگرهای نوری و شیمیایی، کاتالیزورها و بسیاری از مواد دیگر استفاده می‌شود [۲۹-۳۵]. علاوه بر این در مقایسه با ذرات در اندازه میکرون، با توجه به ویژگی‌های فیزیکی، آنتی‌باکتریال، آنتی‌اکسیدانت و الکترونیکی که از خود نشان می‌دهد، کاربردهای ویژه‌ای دارند [۳۶]. از جمله کاربرد در صنایع پزشکی، بهداشتی و زیستی مانند استفاده در ساخت دارو، خمیر دندان، شامپو، کرم‌های ضدآفتاب به عنوان جذب کننده قوی پرتوی فرابنفش، صابون، پمادهای سوختگی، درمان‌های ضدباکتریایی، ساخت سیمان دندان‌ی در دندانپزشکی، به عنوان ضد عفونی کننده در فرآیند بازسازی بافت، بایوسنسورها، رهایش دارو و عامل ضد سرطان و یا کاربردهای الکترونیک و ساخت قطعات الکترونیکی مانند ساخت ترانزیستورها، دیودها، پروپ میکروسکوپ اتمی، صفحات نمایش، نیمه رساناها، الکتروود سلول‌های خورشیدی به دلیل توانایی در کاهش ضریب انبساط حرارتی، کاهش نقطه ذوب و افزایش مقاومت شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۷-۴۲]. همچنین به دلیل خواص

در میان نانوذرات، نانوذرات فلزی تنوع زیاد دارند که از مهمترین آنها میتوان به نانوذرات نقره، روی، طلا، مس، آهن و آلومینیوم اشاره نمود [۱۵]. انواع مختلف نانوذرات فلزی با خواص مختلف موجب شده تا این نوع از نانوذرات کاربردهای گسترده‌ای در علوم مختلف داشته باشند. مثلاً نانومواد مغناطیسی از جمله نانوذرات اکسید آهن در پزشکی مانند MRI، شناسایی سلول‌ها، درمان سرطان و رهایش دارو یا کاربردهای مهندسی مانند تصفیه آب و جداسازی فلزات سنگین استفاده می‌شوند [۱۶-۲۰]. یا از نانوذرات نقره به دلیل خواص آنتی‌باکتریال در بسیاری از صنایع اعم از پزشکی و مهندسی استفاده می‌گردند [۲۱-۲۵]. در بین نانوذرات فلزی، اکسید روی (ZnO) دومین اکسید فلزی فراوان بعد از آهن و یکی از پرکاربردترین و پرصرفترین نانوذرات به دلیل عدم داشتن آلودگی زیست محیطی و خواص مناسب می‌باشد [۲۶]. این ماده سفید رنگ، ارزان، ایمن و به راحتی قابل تهیه و تولید می‌باشد و تقریباً در آب نامحلول بوده و روش‌های متعددی برای سنتز آنها از جمله سل-ژل، سونوشیمی، میکروامولسیون و هم‌رسوبی شیمیایی گزارش شده است، که در شکل ۳ انواع روش‌های سنتز این ماده نشان داده شده است [۲۷-۲۹].

روش‌های متفاوت سنتز این ماده به همراه خواص و ویژگی‌های مختلف مانند سمی نبودن، جذب کننده نور UV و پایداری شیمیایی خوب تحت شرایط

الکترونیکی و نوری متمایز آن، به عنوان یک ماده کاربردی در تکنولوژی لیزر، کاربردهای الکترونیک و نوری-الکترونیکی^۱ تبدیل شده است [۴۳، ۴۴].



شکل ۲: تقسیم بندی نانوذرات با توجه به ماده اولیه [۱۳، ۱۴]

علاوه بر این از این نانوذرات در کاربردهای ویژه‌ای مثل ابرخازن‌ها [۴۵، ۴۶]، سلول‌های سوختی [۴۷، ۴۸]، پیزوالکترونیک‌ها [۴۹، ۵۰] و محافظ‌های الکترومغناطیسی و نوری دارند [۵۱-۵۳]. به عنوان مثال اکسید روی یک از گزینه‌های اصلی برای استفاده در قسمت آند سلول باطریهای لیتیوم^۲ به دلیل ضریب نفوذ یون لیتیوم و همچنین ظرفیت فرضی بالا^۳ 978 mAh/g می‌باشد. همچنین تحقیقات نشان داده که آندهای ساخته شده از نانوصفحات اکسید روی پوشش داده شده با گرافیت، دارای عملکرد بسیار بالایی بوده و ظرفیت عالی 600 mAh/g را دارا می‌باشند [۵۴]. همچنین از نانوذرات اکسید روی برای ساخت الکترودهای ابرخازن‌ها^۴ نیز استفاده می‌گردد. به منظور بهبود خواص این نانوذرات، آنها را با مواد دیگر اصلاح

یا تقویت می‌کنند. با ترکیب کردن آنها با مواد دیگر، اندازه سطح نانوذرات کاهش، مساحت سطح ویژه و تخلخل آنها افزایش یافته و تعداد مکان‌های فعال زیاد می‌شود. این نانوکامپوزیت‌ها از هزینه کمتر، دوستانه محیط زیست، ظرفیت ویژه عالی، برگشت پذیری الکتروشیمیایی خوب، پایداری و سنتز راحتی برخوردار می‌باشند [۵۴]. به عنوان مثال تحقیقات نشان داده که نانوکامپوزیت اکسید روی با گرافن اکسید کاهش یافته (rGO/ZnO) دارای ظرفیت ویژه^۵ 312 Fg^{-1} در مقایسه با نانوذرات اکسید روی خالص برابر با 200 Fg^{-1} می‌باشند. همچنین تعداد سیکل^۶ یا چرخه این نانوکامپوزیت‌ها تا بیشتر از ۱۰۰۰ سیکل بهبود یافته است [۵۴].

به طور کلی اکسید روی دارای سه ساختار شامل سنگ نمک، ورتزایت و مخلوط یا آلیاژ^۷ می‌باشد [۵۵]. در دما و فشار محیط دارای ساختار بلوری شش وجهی ورتزایت یا ورتسایت می‌باشد. خواص فیزیکی و شیمیایی این ماده با تغییر مورفولوژی به دلیل مواد اولیه مختلف و فرآیند تولید تغییر می‌کند. از جمله ویژگی‌های دیگر این ماده می‌توان به خواص الکترونیکی خوب، ضریب اتصال الکتروشیمیایی بالا، جذب تشعشع در یک محدوده وسیع و پایداری نوری بالا اشاره کرد. همچنین اکسید روی یک نیمه‌هادی با نوارگاف پهن در حدود $3/3 \text{ eV}$ ، با قابلیت انتقال الکترون بالا، شفافیت خوب، پایداری مکانیکی و حرارتی بالا می‌باشد که آن را به یک ماده پرکاربرد تبدیل کرده است [۱۹]. اخیراً، بسیاری از مطالعات و تجزیه و تحلیل‌های تجربی، کارایی مواد اکسید روی را با تولید نانوساختارهایی در یک، دو و سه بعد برای کاربردهای فراوان در علوم پزشکی و مهندسی بهبود بخشیده است.

¹ Optoelectronic

² Lithium-ion batteries

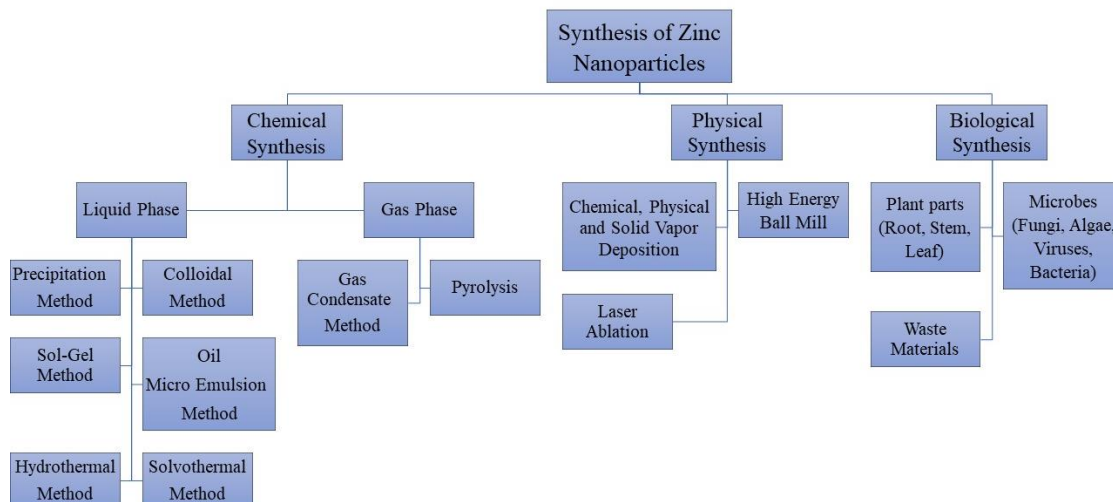
³ Great hypothetical capacity

⁴ Supercapacitors

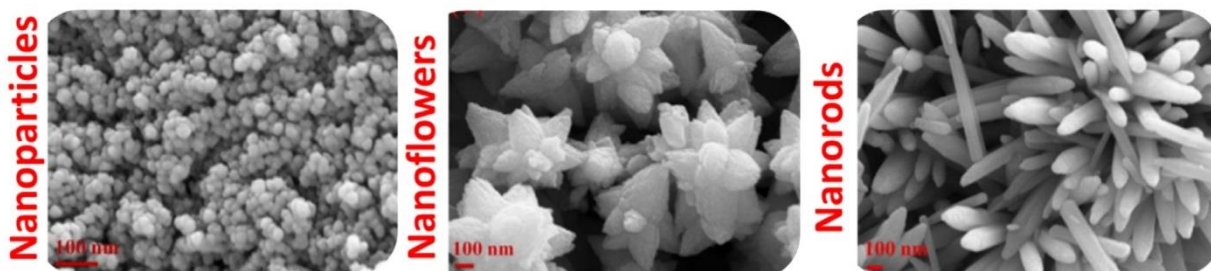
⁵ Specific capacitance

⁶ cycling stability

⁷ Rock salt, wurtzite and zinc blende



شکل ۳: روش‌های سنتز نانوذرات اکسید روی [۲۶]



شکل ۴: برخی از ساختارهای نانوذرات اکسید روی [۵۶]

بررسی تعدادی از کاربردهای مهندسی و غیرزیستی نانوذرات اکسید روی در زمینه‌های مختلفی مانند آشکارسازها، پلیمرها و چوب-پلاستیک‌ها، چوب، کاغذ، کاتالیزورها، رنگدانه‌ها، حسگرها، جذب فلزات سنگین و صنایع نفت و گاز پرداخته شده است.

۲- کاربرد نانوذرات اکسید روی در آشکارسازها یا حسگرها

نانوذرات فلزی دارای خواص ویژه نوری، الکتریکی و مغناطیسی هستند که باعث کاربردهای گسترده آنها در فعالیتهای تحقیقاتی و صنعتی و استفاده از آنها به عنوان سنسور یا حسگر شده است [۵۷]. نانوذرات اکسید روی به دلیل ویژگی‌های مانند طبیعت زیست سازگار و پاسخ بسیار خوب به واکنش‌های الکتریکی-نوری^۱، به یکی از پرکاربردترین آشکارسازها یا سنسورها با قیمت پایین و با کاربردهای مختلف اعم از سنسورهای

ساختارهای یک بعدی شامل نانومیل، نانسوزن، نانومارپیچ، نانوفنر، نانورینگ^۱، نانوروبان، نانولوله، نانوتسمه، نانوسیم و نانوشانه^۲ می‌باشد. نانوصفحات و نانوگلوله‌ها، اشکال دو بعدی آنها هستند، در حالی که ساختارهایی شبیه پردها، قاصدک‌ها^۳، دانه‌های برف^۴، ساختارهای خارپشت مانند^۵ و غیره به عنوان مورفولوژی سه بعدی نانوذرات اکسید روی به حساب می‌آیند. به عنوان نمونه چند مورد از ساختارهای نانوذرات اکسید روی در شکل ۴ نشان داده شده است. لذا با توجه به اهمیت این نانوذرات و همچنین مطالعات قبلی انجام شده در مورد کاربردهای پزشکی و زیستی نانوذرات اکسید روی [۲۸]، در این پژوهش به

¹ Nanorods, Nanoneedles, Nanohelices, Nanosprings, Nanorings

² Nanoribbons, Nanotubes, Nanobelts, Nanowires And Nanocombs.

³ Dandelions

⁴ Snow- flakes

⁵ Coniferous urchin-like structures

⁶ Photoelectric reaction

از اهمیت بالایی در کارایی و تعیین کاربرد آن به عنوان سنسور برخوردار است. در این بخش در مورد کاربرد این نانوذرات در شناسایی مواد شیمیایی صحبت شده و در ادامه در مورد کاربرد آنها به عنوان حسگر گازی صحبت شده است.

نوری، شیمیایی و بایوسنسورها تبدیل شده‌اند [۵۸]. از این مواد برای شناسایی مواد سمی شیمیایی یا بیولوژیکی رها شده توسط کارخانه‌ها یا صنایع مختلف و موجود در هوا و یا مواد استفاده می‌شود. اندازه، ساختار و ویژگی‌های سطحی این نانوذرات

Electrode Material	Sensitivity ($\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Limit of Detection (μM)	Linear Range (μM)	Response Time (s)
Nano-nails of ZnO	-	0.2	0.1-1.2	<5
Nanowires of ZnO with high aspect ratio	-	0.0847	0.5-1.2	<5
Nanorods of ZnO	4.76	2.2	0.2-2.0	<10
Hierarchical micro/nanostructures of ZnO	0.51	0.25	0.8-200	<3
Nanorods of ZnO/FTO	0.44	515.7	-	<10
ZnO nanorods/alloy	4.48	0.2	-	<8
ZnO nanorods/Single walled carbon nanotube	0.1	0.17	0.5-50	-
Reduced graphene oxide/ZnO-Au	5.54	0.018	0.05-5	<3
Cetyl pyridine chloride/ZnO	0.172	24	1000-60,000	-
ZnO-1/Au/gold electrode	1.70	0.25	0.8-251	<3
ZnO-2/Au/gold electrode	2.97	0.17	201-851	<3
ZnO-3/Au/gold electrode	1.25	0.08	101-851	<3

جدول ۱: مقایسه پاسخ حسگرهای شیمیایی ساخته شده برای شناسایی هیدرازین بر پایه نانوساختارهای ZnO [۵۸]

که با افزایش غلظت یون‌های مس رنگ آن تغییر نموده و مشابه شکل ۵ پررنگ‌تر می‌شوند [۵۹]. تحقیقات نشان داده است که در جذب ترکیبات آلی مانند اتانول، متانول و پروپانول علاوه بر تاثیر خواص نانوذرات مانند مورفولوژی، تخلخل و اندازه نانوذرات، شرایط ماده شناسایی شونده نیز اهمیت دارد. مثلا مشخص گردیده که نانوذرات اکسید روی با مورفولوژی گل، کارایی بالاتری نسبت به مورفولوژی نانومیله و نانوسیم دارند. همچنین مشخص شده نقطه جوش ماده و pH محیط واکنش بر روی پاسخ نانوذرات تاثیر دارد. مثلا با افزایش نقطه جوش ماده، میزان جذب آن بر روی نانوذرات افزایش می‌یابد [۵۸].

از نانوذرات اکسیدروی به عنوان یک آشکارساز شیمیایی برای شناسایی هیدرازین یا ترکیبات آن استفاده می‌شود. هیدرازین در صنایع مختلفی مانند منسوجات، آفتکش‌ها، سوخت و صنایع داروسازی استفاده می‌گردد و انتشار آن در محیط توسط کارخانه‌ها موجب آلودگی جانوران و گیاهان و در نتیجه انسان‌ها می‌شود. در جدول ۱، حسگرهایی که توسط نانوذرات اکسید روی برای شناسایی هیدرازین ساخته شده است به همراه میزان کارایی آن و مدت زمان پاسخ‌دهی نشان داده شده است.

همچنین از نانوذرات اکسید روی در شناسایی مواد شیمیایی دیگری مانند نیتروفنول^۱، نیتروآنیلین^۲، اتانول، متانول و پروپانول، هیدروکینون^۳، استون و مواد دیگری مانند فلزات سنگین استفاده می‌شود [۵۸]. به عنوان مثال در یکی از مطالعات انجام شده از ترکیب نانوذرات هسته پوسته ZnO/ZnS برای شناسایی یون‌های مس استفاده گردید. آنها در این مطالعه کاغذی حاوی نانوذرات را تهیه نمودند

¹ Nitrophenol

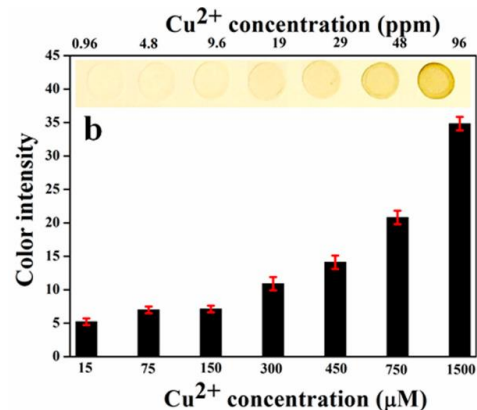
² Nitroaniline

³ Hydroquinone

همچنین سنتز آن نیز نسبت به روش‌های دیگر ارزان بوده و نیاز به دمای بالا و خلا ندارد [۶۰].

۲-۱- کاربرد نانوذرات در حسگرهای گازی

حسگرهای گاز برای کنترل گازهای منتشر شده توسط فرایندهای صنعتی در محیط زیست، بهداشت و خودرو استفاده می‌شوند. سال‌های بسیاری است که از این حسگرها برای نشان دادن و تشخیص گازها و بخارها اعم از سمی و قابل انفجار استفاده می‌شود. با پیشرفت علم و توسعه صنایع، نیاز به حسگرهای گاز کوچک، ارزان قیمت، کم مصرف و قابل اطمینان روز به روز افزایش یافته و در سال‌های اخیر با توجه به توسعه روز افزون فناوری اطلاعات و پیشرفت‌های جدید در فناوری نانو، پژوهش‌های زیادی در دنیا در حال انجام است تا بتوان بر نقاط ضعف حسگرهای اکسید فلزی غلبه کرد. به طور کلی بهبود ویژگی حسگرهای گاز شامل بهبود حساسیت^۲، انتخاب پذیری^۳ و پایداری^۴ این حسگرهاست که به عنوان "3S" شناخته می‌شود. تا به امروز حسگرهای زیادی ساخته شده‌اند، حسگرهای ساخته شده از اکسید روی، نمونه ای از آنها است [۶۱]. از مهمترین عوامل مؤثر بر کارکرد حسگرهای گازی می‌توان به اثر اندازه ذرات و مواد افزودنی اشاره کرد. افزودن ناخالصی به نیمه رساناها، روشی برای رفع محدودیت‌های نیمه رسانا در کاربرد حسگرها است. در حقیقت اکسید فلزی خالص به تنهایی نمی‌تواند شرایط مناسب در بخش حسگرهای گاز را برآورده کند. مواد افزودنی از طرفی با افزایش حساسیت نسبت به یک گاز مشخص، باعث افزایش انتخاب پذیری شده، همچنین با کاهش زمان پاسخ و زمان بازیافت و در نتیجه کاهش دمای عملیاتی، باعث بهبود عملکرد حسگر می‌شوند. برای مثال، مطالعات نشان داده است که افزودن فلزات نجیب باعث کاهش دمای حسگر و افزایش حساسیت می‌شود. در یک مطالعه به نانوذرات اکسید روی (ZnO)، لانتانیم اکسید (La₂O₃) اضافه شد. نانوساختار گل مانند روی اکسید با ناخالصی لانتانیم اکسید با روش تابش دهی امواج ریزموج در زمان کوتاهی سنتز شد. اثر ناخالصی بر ویژگی حسگری نانو اکسید روی در مقابل گازهای متان، کربن



شکل ۵: استفاده از ترکیب نانوذرات هسته پوسته ZnO/ZnS در شناسایی یون‌های مس در غلظت‌های مختلف [۵۹]

همچنین خواص نوری نانوذرات فلزی نیز مورد توجه قرار گرفته است خواص نوری نانوذرات به اندازه آنها وابسته بوده که باعث شده تا در رنگ‌های مختلف در ناحیه نور مرئی دیده شوند [۱۴]. خواص نوری ساختارهای نانوفلزی در مقایسه با شکل توده‌ای آنها متفاوت است. زیرا در این محدوده نوارهای رسانش و ظرفیت گسسته می‌شوند و فاصله جدایی آنها به جنس، اندازه، شکل هندسی و ساختاری ذرات بستگی دارد. در نتیجه می‌تواند به خواص و کاربردهای جدید منجر شود. با استفاده از این پدیده می‌توان رنگ دیده شده از نانوذرات فلزی را با توجه به اندازه آنها تعیین نمود. البته رنگ دیده شده از نانوذرات فلزی علاوه بر اندازه، به شکل و همین‌طور گروه‌های سطحی موجود بر روی نانوذرات فلزی نیز بستگی دارد. به عنوان مثال با استفاده از قابلیت تغییر رنگ نانوذرات فلزی در اثر تغییر اندازه، آشکارسازها توسعه داده شده‌اند [۵]. به عنوان در یکی از پژوهش‌های انجام شده از نانوذرات اکسید روی تولید شده به روش رسوبی برای شناسایی نور UV^۱ استفاده گردیده است. در همین راستا نانوذرات را در تماس با یک صفحه فلزی گذاشته و دو طرف آن را یک لایه پلیمری قرار دادند. نتایج نشان داد که سنسور ساخته شده بسیار کارآمد بوده و کارایی خود را حتی بعد از چندین بار آزمایش حفظ کرده است. ویژگی این سنسور نسبت به سنسورهای دیگر (فیلم‌های نازک)، حذف ترک بوده است.

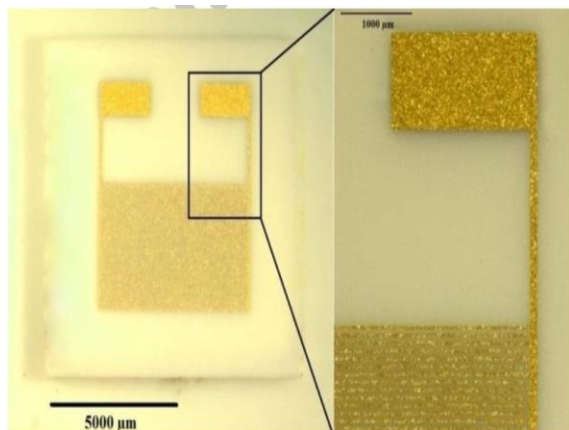
² Sensitivity

³ Selectivity

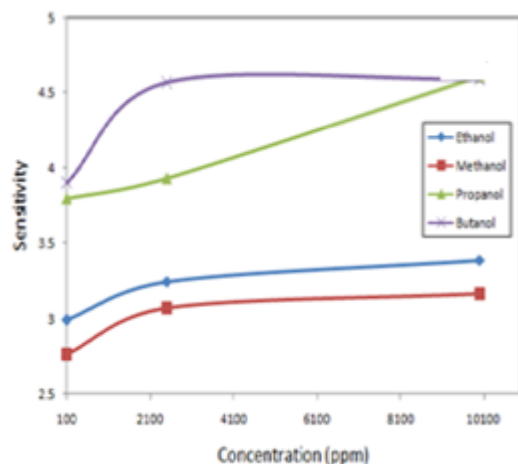
⁴ Stability

¹ UV sensor

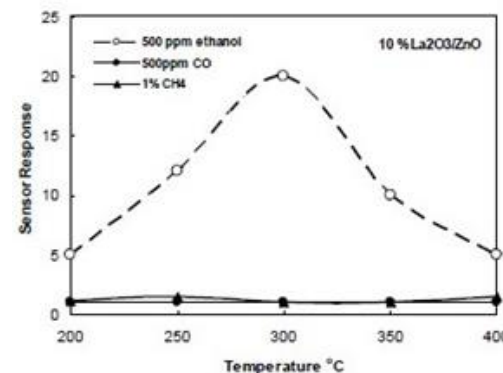
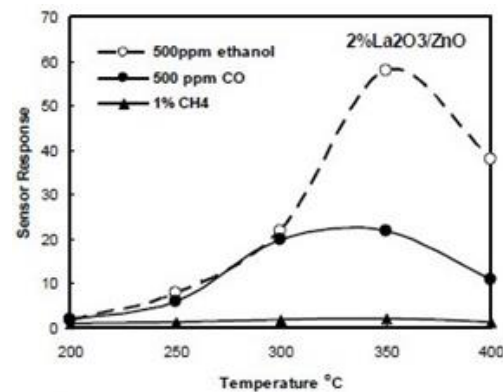
استفاده شد. این مواد حسگری روی الکتروود درهم تنیده پخش شد. عملکرد حسگر برای چهار گاز الکلی شامل متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول از طریق نفوذ گاز روی این سطح اندازه گیری شد. حساسیت و پاسخ نانومیله‌های اکسید روی در گستره دمایی ۴۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد بررسی شد و دمای ۴۷ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید و متغیرهای مهمی مانند حساسیت حسگر، زمان پاسخ دهی و زمان بازیابی برای گازهای یاد شده در دمای ثابت و غلظت‌های مختلف به دست آمد. نتایج نشان داد که با استفاده از این نانومیله‌های همراهی اکسید روی، گازهای الکلی در دمای پایین با حساسیت بالا قابل تشخیص هستند. حساسیت حسگر در دمای ۴۷ درجه سانتیگراد در غلظت‌های مختلف به ترتیب به گازهای بوتانول، پروپانول، اتانول و متانول تعلق داشت (شکل ۸) [۶۳].



شکل ۷: قطعه حسگر قبل از پوشش دهی با نانوذرات اکسید روی (الکترودهای درهم تنیده از جنس طلا بر روی بستر آلومینایی به روش نانولیتوگرافی) [۶۳]



مونوکسید و اتانول آزمایش شد. مطابق شکل ۶، نتایج نشان داد که با افزودن لانتانید اکسید حساسیت نسبت به متان به طور کامل از بین می‌رود و حساسیت نسبت به اتانول کمی کاهش می‌یابد. اما به نوعی باعث انتخاب پذیر شدن حسگر نسبت به اتانول در حضور دو گاز دیگر می‌شود، در حالی که دمای بهینه حساسیت 350 درجه سانتیگراد است. همچنین، افزودن ناخالصی بر زمان پاسخ و بازیابی تأثیر می‌گذارد و به دلیل محدودیت در نفوذ فرآورده‌های میانی یا نهایی و اکانش، واجذب اتانول به طور کامل انجام نمی‌شود. این نتیجه‌ها می‌تواند برای تهیه حسگرهایی با انتخاب پذیری بالا نسبت به اتانول مورد توجه قرار گیرد [۶۲].



شکل ۶: حساسیت روی اکسید حاوی ۲ درصد لانتانیم اکسید نسبت به گازهای متان، اتانول و CO (تصویر بالا)، حساسیت روی اکسید حاوی ۱۰ درصد لانتانیم اکسید نسبت به گازهای متان، اتانول و CO (تصویر پایین) [۶۲]

در تحقیقی دیگر آرایه‌های درهم تنیده که در شکل ۷ نشان داده شده است و امروز بسیار رایج می‌باشد با استفاده از نانولیتوگرافی طلا بر روی ورقه آلومینایی با ابعاد $10 \times 10 \times 1$ میلی‌متر ساخته شد. از نانومیله اکسید روی (ZnO) به عنوان ماده حسگر

می‌شوند. به عنوان مثال از هیبریدهای اکسید گرافن کاهش یافته با نانوذرات اکسید روی^۲ (ZnOrGO) به عنوان حسگر گاز NO₂ استفاده شد. نتایج نشان داد که این حسگر نسبت به حسگر مبتنی بر rGO حساسیت بیشتر، زمان واکنش سریع‌تر و زمان بازیابی سریع‌تری دارد، که نشان می‌دهد افزودن نانوذرات ZnO به ماتریس rGO باعث بهبود عملکرد برای شناسایی گاز NO₂ در دمای محیط می‌شود [۶۶].

همچنین تحقیقات نشان داده است که نانوذرات ZnO دوپ شده^۳ حساسیت بهتری نسبت به ترکیبات آلی فرار^۴ مانند استون، بنزن، اتیل الکل، زایلن و تولوئن نسبت به نانوذرات ZnO بدون دوپ دارند [۶۷].

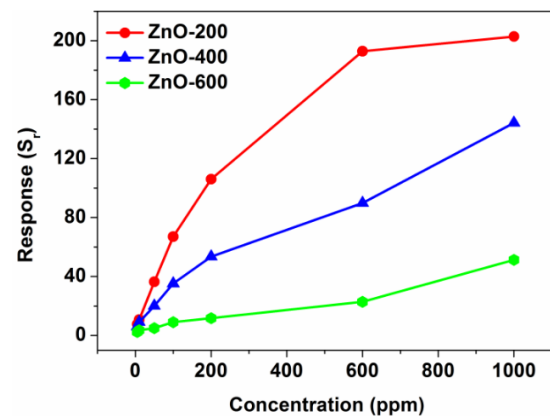
۳- کاربرد در پلیمرها

امروزه پلیمرها در همه صنایع نقش قابل توجهی دارند و به منظور بهبود خواص آنها از نانوذرات مختلفی، متناسب با کاربرد آنها استفاده می‌گردد که ماده حاصل را نانوکامپوزیت‌های پلیمری می‌نامند [۷، ۷۲-۶۸]. یکی از نانوذرات استفاده شده در پلیمرها اکسید روی می‌باشد تا خواصی نظیر خواص الکترونی، نوری، مکانیکی، حرارتی و کاتالیزوری پلیمرها بهبود یابد [۷۳، ۷۴]. بر همین اساس در این قسمت ابتدا در مورد تاثیر نانوذرات اکسید روی بر روی خواص پلیمرها صحبت شده و در ادامه در مورد یکی از محصولات پلیمری و تاثیر نانوذرات در بهبود ویژگی‌های آن توضیح داده شده است.

از اکسید روی در مواد پلیمری مختلف به دلایل مختلف استفاده می‌شود. به عنوان مثال در صنایع لاستیک سازی در

شکل ۸: نمودار حساسیت- غلظت حسگر نانوذرات اکسید روی- آرایه‌های درم تنیده طلا برای چهار گاز الکی در دمای ۴۷ درجه سانتیگراد [۶۳]

در یکی دیگر از مطالعات انجام شده از نانوصفحات اکسید روی برای شناسایی بخارات استون استفاده شده است. در این مطالعه نانوصفحات روی به روش رسوبی و در دمای اتاق و بدون استفاده از حلال یا سرفکتانت تولید شده است. نتایج نشان داده است که بیشترین بازده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد حاصل می‌شود. همچنین مطابق شکل ۹، مشخص گردید که با افزایش غلظت میزان پاسخ افزایش یافته و نانوذرات اکسیدروی کلسینه شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد بالاترین کارایی و بازده را دارند [۶۴].



شکل ۹: شناسایی گاز استون در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد در غلظت‌های مختلف با استفاده از نانوصفحات اکسیدروی [۶۴]

یکی دیگر از کاربردهای حسگرهای گازی در صنایع نفت و گاز می‌باشد. از این حسگرها در شناسایی گازهای سمی مانند دی سولفید هیدروژن (H₂S) استفاده می‌گردد. در یکی از تحقیقات برای بهبود تکرارپذیری حسگر گاز H₂S از روش‌های تبخیر حرارتی و پیرولیز یا تجزیه در اثر حرارت به صورت اسپری^۱ برای تولید نانوذرات اکسید روی پوشش داده شده با اکسید کروم (III) استفاده شد. نتایج مطالعات سنجش گاز نشان داد که نانوذره ZnO پاسخدهی را در غلظت‌های بالا بدون تغییر دمای عملیاتی بهبود داده است [۶۵]. همچنین این نانوذرات به عنوان حسگر گاز NO₂ نیز استفاده

² Reduced graphene oxide-ZnO NPs

³ In-doped

⁴ Volatile organic compounds

¹ Thermal evaporation and spray pyrolysis

Polymer	ZnO structure	Tensile strength (%increase)	Tensile modulus (% increase)	Elongation at break (%increase)	Optimum concentration of ZnO (wt%)
Polyacrylonitrile (PAN)	Sea urchin	66.67	-	-	-
PP	Spherical	39.75	71.62	-22.66	1.5
	Commercial ZnO	29.56	28.68	-20.31	1.5
PS	Commercial ZnO	-4.42	5.06	-10.26	5.0
PVA	Commercial ZnO	375.91	303.85	-29.80	14.0
PEEK	Quasi spherical hydroxy terminated ZnO	10.00	34.00	-13.00	5.0
CS	Quasi spherical	58.00	92.00	-27.00	7.5
Polythiourethane	Tetraneedle	2.80	-2.95	-21.43	5.0
PVA	Spherical	203.00	272.00	-79.00	5.0
HDPE	Commercial ZnO	-3.70	-7.97	-51.16	5.0
PEEK	Quasi spherical	8.00	28.00	-34.00	5.0
Epoxy	Commercial ZnO	107.69	100.00	107.90	2.0
Poly(3-hydroxybutyrate)	Commercial ZnO	28.95	43.00	-20.00	10.0
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)	Quasi spherical	37.61	57.00	-30.00	4.0

جدول ۲: بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ZnO [۵۶]

خواص دارند و در استفاده از نانوذرات اکسید روی نیز این فاکتورها مهم می‌باشند [۵۶]. در یکی از مطالعات انجام شده مشخص شده که با افزودن ۱/۵ درصد از نانوذرات اکسید روی سنتز شده در محیط کیتوسان به پلی‌پروپیلن، استحکام کششی نانوکامپوزیت حاصل بیش از ۴۰ درصد و مدول آن بیش از ۷۰ درصد نسبت به ماده خالص افزایش پیدا کرده است [۷۶]. در جدول ۲، نتایج حاصل از تعدادی از مطالعات انجام شده در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از نانوذرات اکسید روی و تاثیر آنها بر روی بهبود خواص مکانیکی نشان داده شده است. نتایج ذکر شده در جدول ۲ نشان می‌دهد که مقدار بهینه از نانوذرات برای بهبود خواص پلیمرها بین ۱/۵ تا ۵ درصد می‌باشد، البته در بعضی موارد هم ۱۰ و ۱۴ درصد از نانوذرات اکسید روی برای بهبود خواص استفاده شده است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با استفاده از نانوذرات، استحکام کششی و مدول کششی تقریباً در همه نمونه‌ها افزایش یافته ولی افزایش طول تا نقطه شکست در همه نمونه‌ها کاهش یافته است، که با توجه به رابطه معکوس بین مدول و افزایش طول این امری طبیعی است.

نانوذرات اکسید روی در بهبود خواص حرارتی پلیمرها نیز نقش خوبی دارند. در بهبود خواص حرارتی، توزیع نانوذرات و اتصال بین ماتریس پلیمری و نانوذرات از اهمیت بالایی برخوردار است و خواص حرارتی پلیمرها معمولاً توسط دستگاه آنالیز گرموزن‌سنجی (TGA) بررسی می‌شود. در یکی از پژوهش‌های انجام شده مشخص گردید که با افزودن یک درصد از نانوذرات اکسید

واکنش پخت یا شبکه‌ای شدن لاستیک به عنوان فعال کننده سولفور بوده و فرآیند پخت را تسریع می‌نماید [۷۵]. یا از اکسید روی در رابرهای بر پایه سیلیکون به منظور بهبود خواص استفاده شده‌است. نتایج نشان داده که حتی در مقادیر کم، هدایت حرارتی این رابرها افزایش پیدا کرده و مقاومت الکتریکی آنها همچنان بالا باقی مانده است. اما تحقیقات نشان داده که برای کاهش انرژی سطحی این نانوذرات و عدم تشکیل کلوخه و همچنین افزایش چسبندگی به سطح رابرهای سیلیکونی لازم است تا نانوذرات اکسید روی اصلاح سطحی شوند. مثلاً در یکی از پژوهش‌ها از ترکیبات وینیل سیلان مانند وینیل تریاتوکسی سیلان^۱ جهت اصلاح سطح نانوذرات اکسید روی استفاده شد. نتایج نشان داد که رابرهای سیلیکونی حاوی نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با وینیل سیلان دارای میزان اتصال عرضی بیشتر و توزیع و پخش بهتر نانوذرات در رابر می‌باشند و علاوه بر این هدایت حرارتی و خواص مکانیکی بالاتری در مقایسه با رابرهای حاوی نانوذرات اصلاح نشده نشان می‌دهند [۲۹]. نانوذرات در بهبود خواص مکانیکی مانند مدول، استحکام و افزایش طول تا نقطه شکست نانوکامپوزیت‌های پلیمری از نانوذرات مختلف استفاده می‌شود. فاکتورهای مختلفی در بهبود خواص مکانیکی پلیمرها با نانوذرات تاثیر گذار هستند، اما مورفولوژی نانوذرات، نحوه پخش و توزیع آنها، اندازه و چسبندگی بین دو ماده، تاثیر قابل توجهی در بهبود

¹ Vinyl triethoxysilane

جدول ۳ خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی درصد‌های مختلف از نانوساختارهای مختلف اکسیدروی نشان داده شده است. مثلاً در پلی‌پروپیلن حاوی ۱/۵ درصد از نانوذرات کروی اکسیدروی، دمای شروع تخریب از ۳۹۱ درجه سانتیگراد به ۴۱۶ درجه افزایش یافته است. در پلیمرهای مختلف متناسب با ساختار نانوذرات و درصد آن، رفتارهای متفاوتی مشاهده می‌گردد.

روی به پلی‌متیل متاکریلات دمای انتقال شیشه‌ای آن از ۹۲ درجه سانتیگراد به ۱۱۸ درجه افزایش یافته و نتایج حاصل از TGA نشان داده که پایداری حرارتی آن نیز بهبود یافته و در دماهای بالاتری تخریب آن شروع می‌شود و افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمری تغییری در شفافیت و رنگ آن ایجاد نمی‌کند [۷۷]. همچنین از نانوذرات اکسیدروی در بهبود خواص دی‌الکتریک و فوتوکاتالیستی پلیمرها نیز استفاده می‌گردد. در

Polymer	ZnO Nano architecture	ZnO concentration (wt %)	Temp at max degradation (°C)	Onset of degradation (°C)	End set of degradation (°C)	Rate of weight loss (%)
PVDF	Hydrangea	60	506.5/[490.3]	475.5/[450.3]	522.3/[505.1]	-
PP	Sphere like ZnO	1.5	475.4/[471.6]	416.3/[391.0]	499.8/[500.7]	53.9/[56.3]
	Sphere like commercial ZnO		472.9/[471.6]	396.6/[391.0]	498.5/[500.7]	51.1/[56.3]
PVDF	Radial	50	452.0/[450.0]	-	-	72.0/[31.0]
PMMA	Nanoparticle	2.0	377.0/[355.0]	305.0/[300.0]	420.0/[425.0]	-
Polyoxymethylene	Nanoparticle	6.0	320.0/[298.0]	-	-	-
PC	Commercial	5	544.0/[508.0]	-	-	-
PVA	Partide	3	280.0/[285.0]	-	-	10.0/NIL
PVC	Nanoparticle	20	490.0/[440.0]	-	-	30.9/[13.1]
PS	Nanoparticle	5	413.4/[411.6]	386.1/[377.8]	-	-
PAEK	Commercial ZnO	30	592.0/[579.0]	567.0/[565.0]	665.0/[660.0]	67.5/[53.0]
PMMA	Commercial	10	370.0/[370.0]	345.0/[332.0]	410.0	-
PAN	Commercial	1	347.0	290.0/[290.0]	450.0	-
PS	Spherical	30	362.0/[326.0]	-	-	-
	Wisker	30	374.0/[326.0]	-	-	-
PVA/PVP	Partides	5	344.8/[345.5]	310.0/[285.9]	436.3/[419.3]	-

جدول ۳: رفتار حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی اکسیدروی (مقادیر داخل براکت مربوط به پلیمر خالص می‌باشد) [۵۶]

چندسازها در مصارف ساختمانی از جمله ساخت پنجره، دیوارکوب، کفپوش و غیره وجود دارد و در بسیاری از بخش‌ها این محصولات جایگزین چوب شده‌اند، به همین سبب توجه به خصوصیات فیزیکی و مکانیکی آنها از اهمیت فراوانی برخوردار است. استفاده از چوب به عنوان عامل پرکننده و تقویت کننده در پلاستیک‌ها باعث می‌شود محصول به دست آمده از سفتی و زیبایی بهتر و قیمت تمام شده کمتری برخوردار باشد. علیرغم مزایای ذکر شده، این نوع چندسازها مستعد تخریب زیستی می‌باشند که این عوامل به شدت بر زیبایی و مقاومت آنها تأثیر می‌گذارد. چندسازهای چوب پلاستیک در محیط‌های بیرونی دچار تخریب هوازدگی می‌شوند. در اثر هوازدگی، تخریب سطحی در سطح چندسازها اتفاق می‌افتد که تأثیر بسیار منفی بر زیبایی محصولات تولید شده می‌گذارد. تحقیقات صورت گرفته نشان داده است که جاذب‌های نوری آلی و معدنی می‌توانند موجب افزایش مقاومت به اکسید از جمله موادی هستند که می‌توانند موجب

۳-۱- کاربرد نانوذرات اکسیدروی در

چندسازهای چوب-پلاستیک

چندسازهای چوب پلاستیک از محصولات نوظهوری هستند که در طی دهه‌های اخیر مصرف آنها بسیار افزایش یافته است. این چندسازها به وسیله پراکنده کردن ذرات ریز چوب در پلیمرهای ترموپلاستیک به همراه جفت کننده‌ها و یا سایر افزودنی‌ها، به کمک روش‌های مختلفی از جمله اکستروژن، قالبگیری تزریقی^۱ و قالبگیری فشاری^۲ تولید می‌شوند. ایده تولید چندسازهای چوب پلاستیک در دهه ۱۹۷۰ میلادی در ایتالیا مطرح و در اوایل دهه ۱۹۹۰ میلادی در آمریکا گسترش و توسعه یافت. اولین بار در مقیاس صنعتی شرکت وود استاک در آمریکا در سال ۱۹۸۳ نسبت به تولید چندساز چوب-پلی‌پروپیلن به وسیله اکستروژن برای قسمت‌های داخلی خودرو اقدام نمود. امروزه استفاده گسترده‌ای از این نوع

¹ Injection Moulding

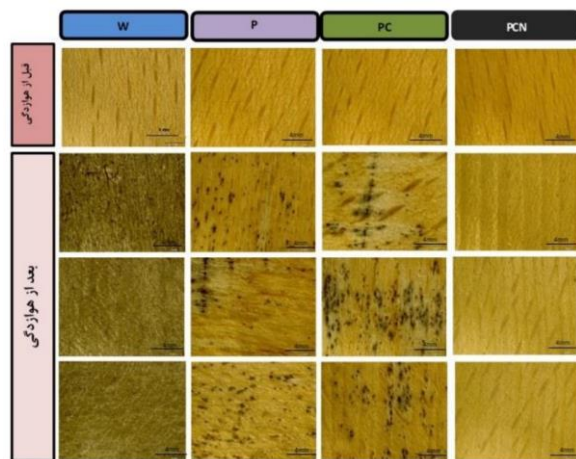
² Compression Moulding

لاک‌های نیترو سلولزی، آکرلیکی، پلی‌ورتانی نام برد. پوشش‌های شفاف استفاده شده در محیط‌های بیرون معمولاً دارای عمر کوتاه هستند، زیرا امواج نور خورشید به راحتی از این نوع پوشش‌ها عبور کرده و به سطح چوب می‌رسند و با تخریب دیواره سلول موجب تخریب سطح چوب می‌شوند. راهکار مناسب برای افزایش مقاوم به هوازدگی در این گونه پوشش‌ها، استفاده از جاذب‌های نوری مناسب می‌باشد. رنگدانه‌های اکسید فلزی از جمله تیتانیم اکسید (TiO_2) و روی اکسید مثالی از این مواد می‌باشند. این ذرات، به دلیل جذب گسترده طیف فرابنفش، باعث جلوگیری از نفوذ نور فرابنفش خورشید به درون پوشش شده و در نتیجه می‌توانند موجب کاهش تخریب نوری گردند. اما در صورت استفاده از این رنگدانه‌ها، پوشش ایجاد شده شفاف نخواهد بود. راهکار مناسب برای حل این مشکل، کوچکسازی ابعاد این ذرات به مقیاس نانو می‌باشد که علاوه بر افزایش جذب پرتو فرابنفش، امکان تولید پوشش‌های شفاف را نیز فراهم می‌آورد. البته برای رسیدن به این مهم، پراکنده سازی مناسب و جلوگیری از کلوخه شدن این نانومواد به وسیله پایدارکننده‌های مناسب از اهمیت زیادی برخوردار است. مطالعات صورت گرفته نشان داده که نانوسلولز می‌تواند باعث تثبیت نانوذرات روی اکسید در رنگ آکرلیک (کوپلیمر متیل متاکریلات- استایرن بر پایه آب) شده و از رسوب این نانوذرات جلوگیری نماید. همچنین این نانوماده می‌تواند با تقویت ساختار پلیمرها و پوشش‌ها، موجب بهبود ویژگی‌های فیزیکی شده و امکان تولید محصولات و پوشش‌های شفاف را نیز فراهم سازد. در شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپی نشان داده است که استفاده از نانوسلولز در کنار نانوذرات اکسید روی توانسته مقاومت به هوازدگی چوب‌های پوشش داده شده را افزایش دهد به طوری که این نمونه‌ها تخریب کمتری را در طی هوازدگی از خود نشان دادند [۷۹].

افزایش مقاومت به هوازدگی در چوب و چندسازه‌های چوب- پلی‌اتیلن گردند. این ماده همچنین دارای فعالیت قارچ کشی مناسبی بوده و می‌تواند موجب کاهش فعالیت قارچ‌های مولد پوسیدگی سفید و قهوه‌ای در چندسازه‌های چوب- پلاستیک گردد؛ بنابراین نانوذرات روی اکسید به عنوان ماده‌ای معرفی شده است که می‌تواند به طور همزمان موجب افزایش مقاومت به هوازدگی و پوسیدگی گردد [۷۸].

۴- کاربرد نانوذرات اکسید روی در افزایش مقاومت چوب در برابر هوازدگی

چوب به دلیل داشتن ظاهر زیبا، مقاومت مکانیکی مناسب و دانسیته پایین به طور گسترده جهت ساخت خانه و محصولات مهندسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اشعه فرابنفش خورشید از جمله عواملی است که سبب تخریب سطح چوب شده و در کنار سایر شرایط آب و هوایی پدیده هوازدگی را ایجاد می‌کند. این فرآیند مخرب، اغلب موجب تغییر رنگ و تخریب فیزیکی در سطح چوب شده و شکاف و ترک‌هایی در سطح آن ایجاد می‌کند. برای کاهش این پدیده می‌توان از پوشش‌های مناسب در این زمینه استفاده کرد.



شکل ۱۰: تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها قبل و بعد از هوازدگی. (W) نمونه‌های فاقد پوشش، P پوشش داده شده با رنگ آکرلیک، PC رنگ آکرلیک اصلاح شده با نانوسلولز، PCN رنگ اصلاح شده با نانوسلولز و نانوذرات اکسید روی [۷۹]

پوشش‌های شفاف عمدتاً برای محصولات چوب برای حفظ رنگ و بافت طبیعی چوب مورد استفاده قرار می‌گیرند. از پوشش‌های شفاف می‌توان به

۵- کاربرد نانوذرات اکسید روی در ساخت کاغذ

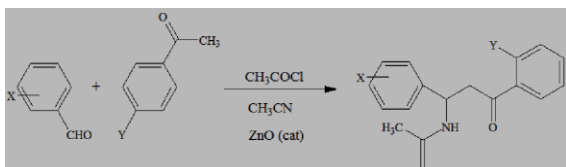
پژوهش‌های زیادی به منظور استفاده از نانومواد سلولزی در ساخت کاغذ وجود دارد. در تمامی این پژوهش‌ها، نانوکریستال سلولز^۱ به دلیل ویژگی‌های ذاتی جالب، از جمله سطح ویژه زیاد، نسبت طول به قطر زیاد، فراوانی منابع، دانسیته کم، مقاومت

دنیای نانو

¹ Nanocrystalline Cellulose (NCC)

مس اکسید، آلومینیم اکسید و غیره که کارآمد، ملایم و زیست سازگار می‌باشند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. روی اکسید به عنوان یک کاتالیزور به طور گسترده در صنایع مرتبط با نفت، گاز و پتروشیمی استفاده می‌شود. این ماده در کنار نقش کاتالیزوری خود به عنوان جاذب گوگرد در صنایع ذکر شده، کاربرد ویژه‌ای نیز در پیل‌های سوختی دارد.

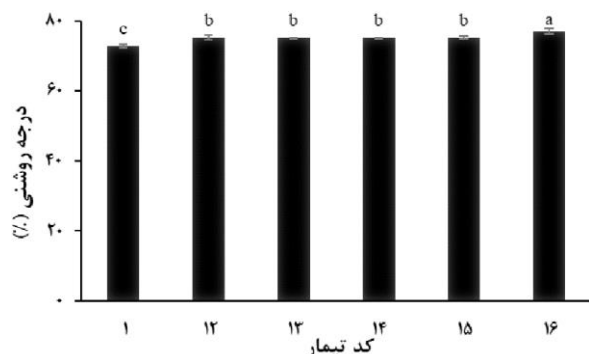
استفاده از نانوذرات اکسید روی در واکنش‌های چند جزئی با محصولات متنوع، به طور گسترده در حال انجام است. دسته بزرگی از واکنش‌های شیمیایی، واکنش‌های چند جزئی هستند که امکان ترکیب بیش از دو ماده را می‌دهند. این واکنش‌ها به دلیل دستیابی به تنوع زیاد فرآورده‌ها دارای اهمیت هستند. از ویژگی‌های این واکنش‌ها می‌توان به کاهش مراحل سنتز، صرفه جویی در انرژی و کاهش فرآورده‌های زائد اشاره کرد. واکنش‌های چند جزئی برای تهیه ساختارهای هتروسیکل (ناجور هسته حلقوی) زیاد استفاده می‌شوند. ساختارهای هتروسیکل که در مراحل اولیه ساخته می‌شوند می‌توانند با ساختارهایی که در مراحل بعد ساخته می‌شوند واکنش دهند و ترکیب‌های پیچیده‌ای را به وجود آورند که از طریق واکنش‌های کلاسیک ساده تولید نمی‌شوند. از جمله این ساختارهای هتروسیکل مشتق‌های استامید و یا آمینوکتون‌ها هستند. این ترکیبات به دلیل ویژگی زیستی و دارویی مهم هستند و در تهیه داروهای آنتی بیوتیک مانند نیکومایسین‌ها بکار می‌روند. شکل ۱۲ شمای واکنش سنتز بتا استامیدوکتون در حضور کاتالیزور نانوذرات روی اکسید را نشان می‌دهد. از روی اکسید بیشتر در واکنش‌هایی مانند تهیه نیتریل‌ها از آلدوکسیم، نوآرایی بکمن، آسیلاسیون فریدل کرافتس و بسیاری موارد دیگر هم استفاده شده است.



شکل ۱۲: شمای واکنش سنتز بتا استامیدوکتون از طریق تراکم چهارجزئی [۸۱]

استفاده از کاتالیزور نانوذرات اکسید روی در واکنش بالا مزایایی شامل آسان بودن انجام فرآیند، بی‌نیازی به حلال در راستای شیمی سبز، جدا شدن آسان نانوکاتالیزور روی اکسید از محیط واکنش

مکانیکی بالا، قابلیت تجدید پذیری و زیست تخریب پذیری مورد توجه زیادی قرار گرفته است. استفاده از نانومواد زیست تخریب پذیر می‌تواند باعث بهبود ویژگی‌های مقاومتی و نوری کاغذهای ساخته شده شوند. این مواد جایگزینی مناسب برای مواد پلاستیکی و پلیمرهای سنتزی می‌باشند، چون قابلیت بازیافت دارند و اگر در محیط قرار بگیرند به آسانی تجزیه می‌شوند. از سوی دیگر، نانوذرات روی اکسید از جمله نانو پرکننده‌هایی می‌باشند که در ساخت کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. این ماده علاوه بر ارزانی و غیر سمی بودن، به دلیل قابلیت‌هایی همچون شفافیت در ناحیه مرئی، جذب نور مناسب، ضریب ثابت دی الکتریک پایین و خواص فیزیکی- شیمیایی پایدار به طور گسترده ای استفاده می‌شوند. در یک پژوهش نانوکریستال سلولز ۴ و ۶ درصد و نانوذرات روی اکسید ۳ درصد در طی ساخت کاغذ، به خمیر کاغذ افزوده شدند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که ویژگی‌های مقاومتی (شاخص مقاومت به کشش، ترکیدن و پارگی) کاغذهای تیمار شده افزایش یافته است؛ البته تأثیر افزایش درصد نانوکریستال سلولز بر افزایش مقاومت‌ها بارزتر بوده است. همچنین درجه روشنی کاغذهای تیمار شده نسبت به کاغذهای شاهد نیز با افزودن نانومواد افزایش یافته است که نانو روی اکسید به دلیل ویژگی ساختاری خود تأثیر بیشتری در افزایش درجه روشنی داشته است (شکل ۱۱) [۸۰].

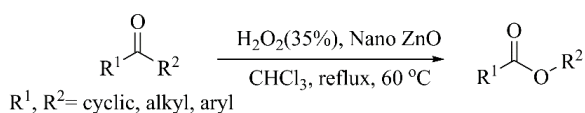


شکل ۱۱: مقادیر درجه روشنی کاغذهای ساخته شده با کد ۱: شاهد (کاغذ بدون تیمار با نانو مواد)، کد ۱۲: ZnO 3%، کد ۱۳: NCC 4% - ZnO 3%، کد ۱۴: NCC 4% - ZnO 3%، کد ۱۵: NCC 6% - ZnO 3%، کد ۱۶: NCC 6% - ZnO 3% [۸۰]

۶- کاربرد کاتالیزوری نانوذرات اکسید روی

استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیزور نسبت به نمونه توده‌ای، منجر به افزایش بازده واکنش‌ها شده است. در این میان کاتالیزورهایی مانند روی اکسید،

زنجیری و همچنین آروماتیک به محصولات استری یا لاکتونی نشان داد (شکل ۱۳). بر اساس مشاهدات انجام شده، واکنش اکسایش در غیاب کاتالیزور یا در حضور اکسید روی معمولی انجام نمی‌شد؛ زیرا بدون کمک یک کاتالیزور اسیدی، هیدروژن پراکسید هسته دوست بسیار ضعیفی برای حمله مستقیم به گروه کربونیل کتون است. بنابراین، نانوذرات اکسید روی می‌تواند به عنوان یک کاتالیزور اسیدی لوئیس مؤثر در واکنش‌های اکسایش بایر- ویلیگر در نظر گرفته شود. مخلوط اکسایشی- کاتالیزوری معرفی شده دارای مزایایی از جمله شرایط ساده و ملایم واکنش و بازده خوب محصول است. پیش بینی می‌شود که سیستم اکسایشی- کاتالیزوری هیدروژن پراکسید/ نانو اکسید روی قابلیت استفاده در برخی از صنایع شیمیایی را داشته باشد [۸۲].



شکل ۱۳: اکسایش کتون‌ها به استرها به وسیله سیستم هیدروژن پراکسید/ نانو اکسید روی [۸۲]

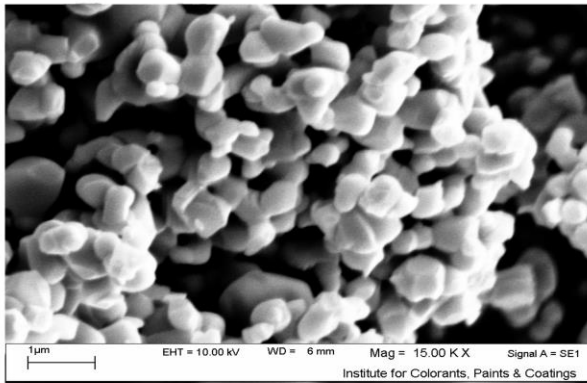
۷- کاربرد نانوذرات اکسید روی به عنوان رنگدانه سبز

نانو اکسید روی تقویت شده با کبالت (ZnO:Co) می‌تواند به عنوان رنگدانه سرامیکی سبز کاربرد داشته باشد. این نکته از این جهت حائز اهمیت است که اغلب ترکیبات بر پایه کروم اکسید به عنوان عامل اصلی ایجاد کننده رنگ سبز به کار می‌روند. این رنگدانه‌ها به دلیل تشکیل Cr^{6+} مشکلات زیست محیطی به همراه دارند. در این راستا، ZnO:Co به عنوان یکی از جایگزین‌های مناسب برای ترکیبات کروم دار مطرح شده است. مطالعات محققین نشان می‌دهد، علاوه بر کاربرد ترکیب فوق به عنوان رنگدانه سرامیکی می‌توان از آن به عنوان عامل مقاوم در برابر خوردگی در پوشش‌های آلی استفاده کرد. رنگدانه ZnO:Co به روش‌های احتراقی و واکنش حالت جامد سنتز می‌شوند. سنتز احتراقی یک روش مؤثر، مطمئن و کم هزینه جهت تولید مواد مناسب و گوناگون صنعتی است. از مهمترین ویژگی‌های این روش نسبت به روش دیگر این است که می‌توان به مواردی نظیر استفاده از تجهیزات نسبتاً ساده، تشکیل محصولات با خلوص

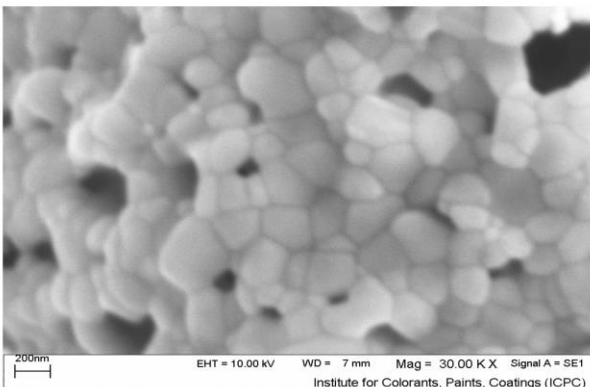
نسبت به کاتالیزورهای متداول در واکنش‌های چهار جزی و بازده بیشتر واکنش در مدت زمان کمتر را بیان نمود [۸۱].

نقش مؤثر کاتالیزوری نانوذرات اکسید روی در واکنش‌های اکسایشی بایر- ویلیگر^۱ هم گزارش شده است. واکنش اکسایش بایر- ویلیگر، به عنوان واکنش مناسبی برای تبدیل شیمیایی کتون‌ها به استرها و لاکتون‌های مربوط شناخته شده است. همواره این واکنش، به عنوان روش مؤثری در صنایع دارویی مانند تولید آنتی بیوتیک‌ها و همچنین ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در صنایع کشاورزی و حدواسطها مورد توجه و استفاده فراوان بوده است. در روش‌های سنتی واکنش بایر- ویلیگر با استفاده از پراسیدهای آلی، در یک روش شناخته شده و مرسوم، باعث تولید یک اکی والان نمک کربوکسیلیک اسید به عنوان پسماند واکنش، به ازای هر اکی والان پراسید می‌شود؛ پسماندی که باید دور ریخته یا به سختی و با صرف هزینه بازیافت شود. علاوه بر این، پراسیدهای آلی به طور خطرناکی ترکیباتی واکنش پذیر، حساس به ضربه و گران هستند. از این رو، تلاش‌های زیادی برای یافتن جایگزین‌های سبز و مواد کم خطری مانند سیستم‌های اکسیژن/ آلدئیدها، هیدروژن پراکسید/ کربوکسیلیک اسیدها، هیدروژن پراکسید/ اسیدها یا بازها و همچنین اکسندهای زیستی و غیره، برای انجام این واکنش مفید صورت گرفته است. هیدروژن پراکسید با میزان اکسیژن بالا، از لحاظ تجاری در دسترس، ارزان و سازگار با محیط زیست است. علاوه بر این، حذف هیدروژن پراکسید اضافی، به دلیل تولید محصول جانبی آب، از طریق یک استخراج آبی- آلی به راحتی انجام می‌گیرد. بنابراین، هیدروژن پراکسید دارای پتانسیل کافی برای معرفی به عنوان یک اکسنده مناسب در توسعه و ارتقای شیمی پاک و پایدار است. استفاده از یک کاتالیزور مناسب در کنار هیدروژن پراکسید می‌تواند واکنش بایر- ویلیگر را به یک واکنش مفید در راستای شیمی سبز تبدیل نماید. استفاده از نانوذرات اکسید روی به عنوان کاتالیزور، موجب افزایش فعالیت کاتالیزوری آن، نه تنها به دلیل افزایش سطح، بلکه به دلیل تغییرات عمده در خواص سطحی می‌گردد. سیستم هیدروژن پراکسید/ نانو اکسید روی کارایی خوبی را در اکسایش بایر- ویلیگر کتون‌های آلیفاتیک حلقوی،

¹ Baeyer-Villiger Oxidation



الف



ب

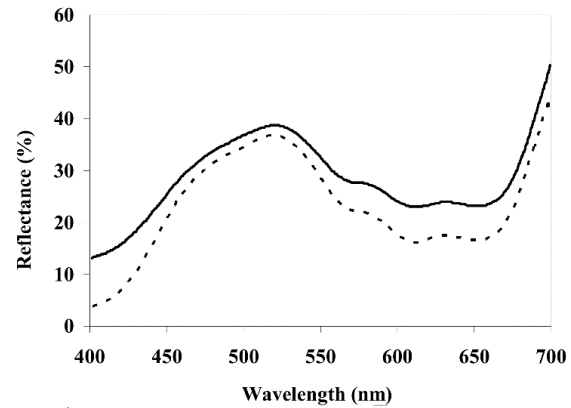
شکل ۱۴: تصاویر SEM مربوط به رنگدانه تهیه شده به روش حالت جامد (الف) در مقایسه با نوع تهیه شده به روش احتراقی (ب) [۸۳]

در این بررسی آنچه از اهمیت بالایی برخوردار است رنگ حاصل شده در نمونه‌ها است که ارزیابی دقیق آن توسط دستگاه طیف سنجی انعکاسی انجام شده است. نتایج مقایسه میان بهترین نمونه حالت جامد با نمونه احتراقی در شکل ۱۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با وجود اینکه هر دو نمونه از روند تغییرات یکنواختی (پیک انعکاسی پهن در محدوده سبز) برخوردارند اما نمونه تهیه شده به روش احتراقی از شدت انعکاس بیشتر و یا به عبارتی از شدت جذب کمتری برخوردار است. این در حالی است که میزان روشنایی نمونه تهیه شده در حالت جامد کمتر از حالت احتراقی است که علت این امر مربوط به افزایش اندازه ذرات از ۴۰ تا ۹۰ نانومتر از حالت احتراقی و جامد می‌باشد. همچنین نمونه تهیه شده در حالت احتراقی دارای رنگ سبز با ته رنگ زرد و نمونه دیگر دارای رنگ سبز با ته رنگ آبی است. با وجود این، نمونه تهیه شده به روش حالت جامد از خلوص رنگی بیشتری برخوردار است که دلیل آن به بهبود

بالا، پایدارسازی فازهای نیمه پایدار و خواص ویژه اشاره نمود. مسئله مهم در سنتز به روش احتراقی بحث سوخت مصرفی است که در این میان اوره و گلیسین، سوخت‌های مرسوم در جهت تهیه پودرهای سرامیکی با استوکیومتری کنترل شده می‌باشند. در فرآیند متداول احتراقی از یک کوره محفظه‌ای به عنوان منبع حرارتی و به منظور تکمیل واکنش احتراق استفاده می‌شود که در این حالت مصرف انرژی و زمان واکنش بالا بوده (در حدود ۳۰ الی ۶۰ دقیقه) و محصول نیز ممکن است غیر همگن (هتروژن) باشد. اخیراً، از امواج ماکروویو برای تکمیل واکنش در سنتز احتراقی استفاده شده است که در این حالت زمان واکنش بسیار کوتاه بوده (در حدود ۴۵ الی ۶۰ ثانیه) و چون حجم زیادی از انرژی در زمان کوتاهی اعمال می‌شود، محصول همگن‌تر (هموژن) خواهد بود. از طرف دیگر، استفاده از آسیاب پرانرژی که تحت عنوان روش حالت جامد نیز شناخته می‌شود به عنوان روشی مؤثر در جهت ورود کبالت به ساختار اکسید روی مورد توجه قرار گرفته است [۸۳].

مقایسه خصوصیات رنگدانه $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ به دو روش سنتز حالت جامد و سنتز احتراقی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های فازی صورت گرفته توسط XRD نشان داد که طی یک مرحله احتراق امکان دستیابی به فاز همگن اکسید روی وجود دارد، در حالیکه در روش حالت جامد دستیابی به حالت تک فاز، فقط با دمایی کلسیناسیون ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد امکانپذیر است. میانگین اندازه نانوذرات تهیه شده به روش حالت جامد حدود ۹۰ نانومتر می‌باشد که این مقدار در مورد نمونه احتراقی بسیار ریزتر و در حدود ۴۰ نانومتر می‌باشد (شکل ۱۴).

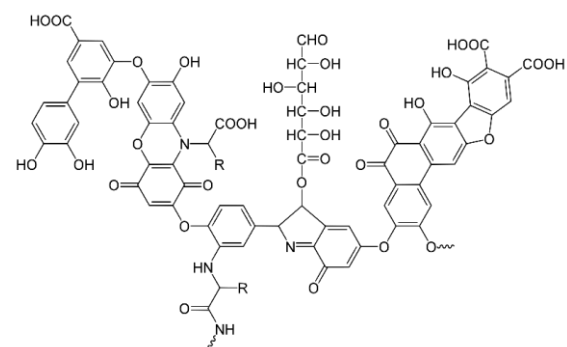
شرایط ورود کبالت در ساختار اکسید روی تحت شرایط دمایی ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد باز می‌گردد.



شکل ۱۵: نمودار انعکاس طیفی نمونه بهینه شده رنگدانه سبز نانو ZnO:Co به روش حالت جامد (خط چین) در مقایسه با نمونه احتراقی (خط صاف) [۸۳]

۸- اثر فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید روی در حذف مواد آلی طبیعی از محلول‌های آبی

مواد آلی طبیعی موجود در منابع آبی مشکلات زیادی به ویژه در تصفیه متداول آب ایجاد می‌کند. از جمله اختلال در عملکرد فرایندهای اکسایش، انعقاد و جذب؛ مهمترین اثر این ترکیبات واکنش کلر با این ترکیبات و ایجاد محصولات جانبی کلرزی است. مواد آلی طبیعی مخلوطی از مواد آلی شامل اسید هیومیک، اسید فولویک، اسید هیدروفیلیک، پروتئین، لیپید، هیدروکربن و اسیدهای آمینه هستند. ترکیبات هیومیک از مهمترین مواد آلی طبیعی محسوب می‌شوند که از گیاهان دریایی که میلیون‌ها سال پیش وجود داشتند، ایجاد می‌شوند. نمونه‌ای از این ترکیب در شکل ۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱۶: نمونه ای از ساختار هیومیک اسید طبیعی

مطالعات انجام شده بر روی آب‌های گندزدایی شده با کلر مشخص می‌کند که در اثر واکنش کلر با مواد آلی موجود در آب، محصولات جانبی گندزدایی تولید می‌شود که عمده‌ترین این ترکیبات، تری‌هالومتان‌ها و هالوآستیک اسیدها هستند. این ترکیبات سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. جهت حذف مواد آلی از روش‌هایی چون کوآگولاسیون، جذب توسط کربن فعال، تعویض یون، الکترولیز، فیلتراسیون، تجزیه بیولوژیکی، اُزناسیون (ازن دار شدن) و غیره استفاده می‌شود که هر کدام دارای معایبی است. با توجه به اینکه بیشتر فرایندهای متداول تصفیه آب قادر به تامین حداقل کربن آلی محلول^۱ نیستند، لذا در سال‌های اخیر روش‌های نوینی از جمله فناوری اکسایش پیشرفته^۲ مورد توجه قرار گرفته است. در فرایند اکسایش پیشرفته با استفاده از تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet)، ترکیباتی که توسط اکسندهای متداول اکسید نمی‌شوند، از بین می‌روند. در مقایسه با اکسیدان‌های دیگر، رادیکال هیدروکسیل، غیرانتخابی عمل نموده و قادر به بهره برداری در دماها و فشارهای معمول است. همچنین این رادیکال بدون محدودیت قادر به اکسید کردن همه مواد و رساندن مواد به حالت احیا (کاهیده شده) است و در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد زیادی دارد.

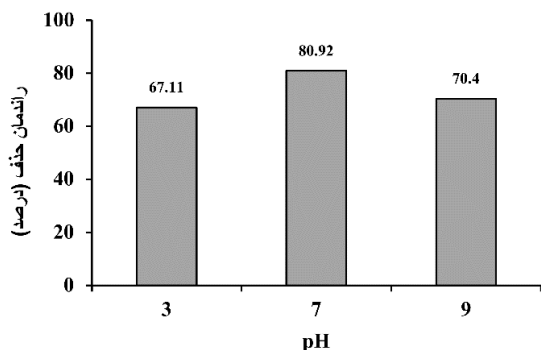
رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های آبی با استفاده از UV/H_2O_2 ، UV/TiO_2 ، H_2O_2 و UV/ZnO و سایر روش‌ها تولید می‌شود. فرایندهای اکسایش پیشرفته ویژه فتوکاتالیزوری، مزایای زیادی نسبت به فرایندهای تصفیه متداول دارند و باعث کاهش لجن تولید شده و افزایش حذف DOC می‌شوند. در اکسایش پیشرفته با فناوری فتوکاتالیزوری، از یک نیمه‌هادی نظیر ZnO برای برانگیختگی نوری الکترون‌های مدار ظرفیت به مدار هدایت تحت تاثیر اشعه UV استفاده می‌شود. ZnO برای حذف فتوکاتالیزوری مواد آلی طبیعی استفاده شده است که قابلیت بالاتری در جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی و تولید الکترون نسبت به سایر اکسیدهای فلزی دارد. اثر فتوکاتالیزوری نانوذرات ZnO تثبیت شده بر روی

¹ Trihalomethanes (THMs)

² Haloacetic acids (HAAs)

³ Dissolved organic carbon (DOC)

⁴ Advanced Oxidation Technologies (AOP)



شکل ۱۷: مقایسه تأثیر pH بر کارایی حذف آفت کش دیازینون با فرآیند (UV/ZnO) [۸۵]

با افزایش غلظت اولیه آفت کش، تعداد بیشتری از سایت‌های فعال سطحی کاتالیزور پوشیده می‌شود، که این امر موجب کاهش تولید اکسنده شده و در نهایت منجر به سرعت پایین تجزیه آن می‌شود. غلظت‌های بالای آفت کش، فوتون‌های بیشتری از نور فرابنفش را جذب می‌کند و بنابراین باعث کاهش شار فوتون‌های فرابنفش برای فعالسازی کاتالیزور شده و کمبود سایت‌های فعال سطحی کاتالیزور، موجب کاهش تولید اکسنده شده و سرعت تجزیه آفت کش کم می‌شود. در بسیاری از واکنش‌های فتوشیمیایی که اساساً اولین مرحله برای واکنش فعالسازی با جذب فوتون است این اتفاق مشاهده می‌شود. همچنین با افزایش غلظت، تولید محصولات واسطه‌زادتر می‌شود که ممکن است جذب سطح فعال کاتالیزور شوند. انتشار آهسته محصولات واسطه‌زاد در محیط، باعث غیرفعال شدن سایت‌های فعال کاتالیزور و نهایتاً کاهش کارایی تجزیه می‌شود. ولی در غلظت‌های پایین، سایت‌های فعال کاتالیزور، فاکتور محدود کننده نبوده و سرعت تجزیه متناسب با غلظت اولیه است. این پدیده در بسیاری از پژوهش‌های انجام شده در تصفیه آلاینده‌های مختلف توسط روش فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید روی/ فرابنفش، اتفاق افتاده است، یعنی با افزایش غلظت اولیه آلاینده، کارایی تجزیه کاهش یافته است. فرآیندهای نانوفتوکاتالیزوری ذرات اکسید فلزی از جمله فرآیندهای پاک و دوستدار محیط زیست هستند که امروزه می‌توان از آنها در مقیاس وسیع استفاده کرد [۸۵].

۹- کاربرد نانوذرات اکسید روی در حذف فلزات سنگین

شیشه، بر حذف مواد آلی طبیعی از محلول‌های آبی بررسی شده است. در این فرآیند نیازی به افزودن هیچگونه مواد شیمیایی به آب مورد تصفیه نیست بنابراین در پایان تصفیه، لجنی تولید نخواهد شد. همچنین با تثبیت نانو ذرات ZnO روی شیشه، نیازی به فیلتراسیون اضافی برای حذف کاتالیزورهای معلق نیز نیست. شاید در تحقیقات آتی بتوان بجای پرتوهای مصنوعی پرهزینه و پرخطر مانند پرتو فرابنفش، از انرژی خورشیدی به دلیل ارزانی و در دسترس بودن استفاده کرد تا در حوزه تصفیه آب و فاضلاب این فرآیندهای فتوکاتالیزوری عمومیت یابند [۸۴].

همچنین از اثر فتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید روی، می‌توان به حذف آفت کش‌های وارد شده در سیستم آبی اشاره داشت. استفاده بی‌رویه از آفت کش‌ها علاوه بر آلودگی خاک و هوا، آب‌های سطحی و زیرزمینی را نیز به شدت آلوده کرده است و مشکلات محیط زیستی زیادی ایجاد می‌کند که سلامت انسان را به خطر می‌اندازد. دیازینون یکی از مهمترین آفت کش‌های فسفره است. این حشره کش در طیف وسیعی برای دفع حشرات خانگی و آفات درختان میوه مانند کنه و شته، گیاهان زینتی، حیوانات دست‌آموز و حتی پشه و مگس در اصطبل‌ها استفاده می‌شود. همچنین برای سم‌پاشی عمومی پارک‌ها نیز از محلول این آفت کش استفاده می‌شود. با توجه به وجود آلاینده‌های آلی، مقاوم و سمی مانند آفت کش‌ها در منابع آب‌های سطحی، زیرزمینی و آب شرب و ناتوانی فرآیندهای متداول تصفیه آب برای حذف این آلاینده‌ها و لزوم تامین سلامت مردم و حفظ محیط زیست، طراحی فرآیندهای جدید اکسایش پیشرفته (AOP) الزامی است. که در بالا به این فناوری اشاره شده است. اثر کاتالیزوری حذف سموم دیازینون توسط فرآیند نانوذرات اکسید روی/ فرابنفش (UV/ZnO)، در pH های مختلف و غلظت‌های متغیر از سم دیازینون و مقادیر ZnO در یک فتوراکتور با کنترل زمان تعیین گردیده است. کمترین میانگین کارایی حذف دیازینون در pH برابر ۳ حدود ۶۷ درصد و بیشترین میانگین حذف در pH خنثی ۷ برابر با ۸۰ درصد گزارش شده است (شکل ۱۷). هر چه غلظت سموم موجود در محیط کمتر باشد، کارایی حذف توسط این روش نانو فتوکاتالیزوری بیشتر خواهد بود [۸۵].



سطح جاذب می‌شود. در جدول ۴ جداسازی فلز کادمیم توسط انواع مختلف از اشکال نانومواد اکسید روی در شرایط مختلف و روش‌های مختلف سنتز به همراه بازده و نتایج بدست آمده بیان شده است.

یکی دیگر از کاربردهای نانوذرات اکسید روی در جداسازی فلزات سنگین می‌باشد. فلزات سنگین مانند جیوه، کادمیم، سرب، مس، بور، نقره و آرسنیک از جمله عمده‌ترین آلاینده‌های پایدار محیط زیست و غیرقابل تجزیه زیستی می‌باشند که از که از نظر میزان آلاینده‌گی در گروه آلاینده‌های سمی درجه اول قرار می‌گیرند. این فلزات از طریق آب یا خاک وارد گیاهان شده و در صورت مصرف آب یا گیاهان آلوده توسط حیوانات و انسان موجب آلودگی انسان و حیوان می‌شوند و سبب بروز مخاطرات جدی نظیر اختلال در عملکرد اعضا موجود زنده از جمله کبد، کلیه، ریه، ایجاد انواع سرطان و تغییرات یا جهش ژنتیکی سلول‌ها می‌شوند و در نتیجه مشکلات زیادی را به همراه خواهند داشت، لذا جداسازی آنها از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. به عنوان مثال کادمیم دارای سمیت بسیار بالایی است که توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ و آژانس بین المللی تحقیقات سرطان^۲ به عنوان ماده‌ای سرطان‌زا شناخته شده است. کادمیم باعث اختلال در متابولیسم کلسیم بدن شده و موجب آسیب به اسکلت بدن، پوکی استخوان و ایجاد سنگ کلیه می‌گردد [۸۶، ۸۷]. یکی از روش‌های جداسازی و یا جذب این فلزات، استفاده از نانومواد اکسیدهای فلزی می‌باشد. در بین انواع نانوذرات، نانوذرات اکسید روی به دلیل زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری و قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر در مقایسه با دیگر نانوذرات از کاربرد بالایی برخوردار می‌باشند [۶، ۸۸]. مکانیزم جذب فلزات سنگین توسط نانوذرات اکسید روی می‌تواند به صورت فیزیکی و بر اساس اختلاف بار یا بر اساس واکنش‌های اکسایش کاهش باشد. در شکل ۱۸ شماتیک این جداسازی نشان داده شده است [۸۹].

عوامل مختلفی در جذب فلزات سنگین توسط نانوذرات تاثیر گذار است که از جمله می‌توان به pH و واکنش، غلظت اولیه فلز سنگین، زمان تماس و مقدار ماده جاذب اشاره نمود. به عنوان مثال یکی از مهمترین عوامل مؤثر در فرآیند جذب و حذف کادمیم توسط نانوذرات اکسید روی pH می‌باشد. زیرا باعث تغییر حالت یونی فلزات، یونش و شارژ

¹ United States Environmental Protection Agency (USEPA)

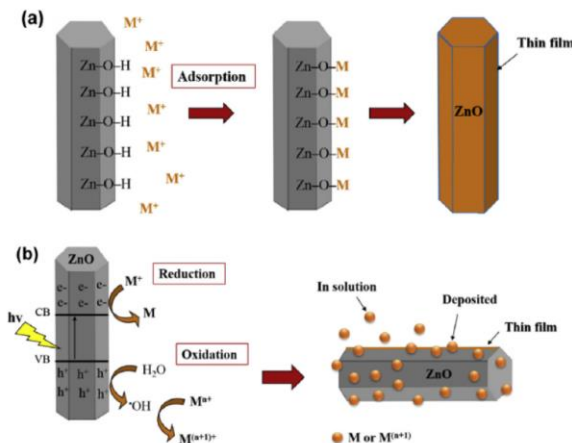
² International Agency Research on Cancer (IARC)

Nanoadsorbent	Preparation method	Shape & size of the nanoadsorbent	Specific surface area (m ² /g)	Optimized parameter & Removal efficiency (RE)						Adsorption capacity (mg/g)
				Conc. of metal solution (mg/L)	Adsorbent dose (g/L)	pH	Time (min)	Temp. (°C)	RE (%)	
Cadmium (Cd²⁺) ions removal										
ZnO NPs	Modified sol-gel method	-	8.25	50	0.04	7	120	24	-	119.75 (Exp.) 217.4 (Th.)
	Precipitation method	Nearly spherical & 26 nm	-	100	0.0005	5.5	120	30	-	90.64 (Exp.) 387 (Th.)
	Precipitation method	Irregular (Rod) & 95-450 nm	-	20-200	2	-	60	-	92	93
	Semi green synthesis	Quasi-spherical & 9.2 nm	701.88	100	2	7	120	30	85.63	156.74
ZnO nanosheets	Commercial	Rod like & 25 nm	31.2	100	2	6	180	25	-	119.1
	Thermal stirring method	Nanosheets & ~10 nm thick	-	2	1	5	60	25	-	97.36
ZnO hollow micro/nanospheres	Modified hydrothermal method	Spherical & 5-20 μm	-	1000	0.5	6	600	25	-	25
Hierarchically assembled mesoporous ZnO nanorods	Hydrothermal method	Assembled mesoporous ZnO nanorods	15.75	200	0.25	4-8	90	30	91	147.25
Self-aggregated spherical ZnO NPs	Soft chemical route at low temperature	100-600 nm sphere made of ~20 nm crystals	27.5	47.16 (Hg ²⁺), 42.0 (Pb ²⁺), 47.8 (Cd ²⁺), 19.6 (As ³⁺), 28.83 (Cu ²⁺), 25.13 (Ni ²⁺), 15.75 (Co ²⁺)	5	-	1440	25	7	-
Ca-doped ZnO NPs	Sol-gel method	Approx. sphere & 30-70 nm	-	25-150	0.4 ([Ca]/[Zn] = 0.03)	7	1440	25	-	56.53
Ga-doped ZnO NPs	Sol-gel method	Spherical & 42 nm	-	25-150	0.4 ([Ca]/[Zn] = 0.01)	5	1440	25	-	28.33 (Exp.) 66.36 (Th.)
In-doped ZnO NPs	Sol-gel method	Cylindrical & D = 14-20 nm L = 20-30 nm	-	-	0.4([In]/[Zn] = 0.00)	6	720	-	-	36
Pure ZnO and SnO ₂ doped ZnO NPs	Sol gel method	Spherical (Agglomerated) & ~30 nm	-	-	-	-	60	-	99.63	-
Mesoporous ZnO and TiO ₂ @ZnO monoliths	Sol-gel method	μm sized structure	120	10	0.2	6	80	30	-	643
			332							786

جدول ۴: جداسازی فلز سنگین کادمیم با استفاده از نانوذرات اکسید روی و ترکیبات مختلف از آن و مقایسه روش‌های مختلف سنتز، شرایط واکنش و بازده [۸۹]

نانوذرات اکسید روی سنتز شده به روش سبز و همچنین نانوذرات متخلل و ترکیب شده با فلزات دیگر می‌توانند از پتانسیل خوبی در جذب فلزات سنگین برخوردار باشند. علاوه بر این نانوذرات سنتز شده به روش سبز، آلودگی‌ها و مشکلات مربوط به روش‌های شیمیایی دیگر را نیز ندارند.

همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌گردد، بهترین pH در جداسازی فلز کادمیم بین ۵ تا ۷ می‌باشد. اما روش‌های سنتز نانومواد اکسید روی دارای نتایج مختلف می‌باشند. مثلاً نانوذرات تولید شده به روش سل-ژل در مقایسه با روش رسوبی (ردیف اول و دوم جدول ۲) در زمان و دمای مشابه، میزان جداسازی به ترتیب ۱۱۹/۷۵ و ۹۰/۶ میلی‌گرم به ازای هر گرم از نانوذرات اکسید روی می‌باشد. یا نانوذرات سنتز شده با روش نیمه سبز^۱ که از بیشترین مساحت سطح (۷۰۱ m²/g) برخوردار می‌باشند، میزان جذب بالایی از فلز کادمیم را در مقایسه با روش‌های دیگر داشته‌اند که برابر با ۱۵۶ mg/g در pH برابر با ۷ و مدت ۱۲۰ دقیقه بوده است. همچنین بالاترین میزان جذب فلز کادمیم مربوط به نانوذرات اکسید روی متخلخل و ترکیب آنها با نانوذرات اکسید تیتانیوم تولید شده به روش سل-ژل می‌باشد. میزان جذب توسط آنها در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و در مدت ۸۰ دقیقه برابر با ۶۴۳ و ۷۸۶ mg/g از فلز کادمیم با غلظت ۱۰ mg/L بوده است. این نشان می‌دهد که



شکل ۱۸: مکانیزم جذب فلزات سنگین با نانوذرات اکسید روی (a) جذب فیزیکی، (b) واکنش اکسایش - کاهش [۸۹]

¹ Semi green synthesis

یکی دیگر از نکات مهم در استفاده از نانوذرات اکسید روی در جذب فلزات سنگین، قابلیت استفاده مجدد از آنها بدون کاهش بازده یا کارایی قابل توجه آنها می‌باشد. این اصلاحات می‌تواند از طریق تغییر pH یا شستشو با انواع اسیدها و بازها انجام شود [۸۹].

۱۰- کاربرد نانوذرات اکسید روی در صنایع نفت و گاز

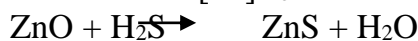
یکی دیگر از کاربردهای نانوذرات اکسید روی در زمینه استخراج نفت می‌باشد. به دلیل کشش سطحی بالای نانو ذرات ZnO از آنها برای کاهش کشش سطحی بین آب و نفت و افزایش برداشت نفت استفاده می‌کنند. ساختار نانوذرات ZnO دارای ظرفیت جذب فوق‌العاده، دمای رشد پایین^۱، پایداری شیمیایی عالی و اثربخشی کاتالیزوری بالا می‌باشد و در نتیجه آن را به ماده‌ای امیدوارکننده برای افزایش بازیابی نفت^۲ تبدیل نموده است. در حقیقت کاهش اندازه اکسید روی به نانو موجب افزایش مساحت سطح و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیزوری آن می‌شود. علاوه بر این با اصلاح ساختار و فرایندهای سنتز می‌توان خواص فیزیکی و شیمیایی آن را تغییر داد و بهر موری را افزایش داد. به عنوان مثال در یکی از تحقیقات از نانوذرات اکسید روی سنتز شده در ماکروویو به عنوان یک عامل بهبود دهنده بازیافت نفت استفاده شده است [۹۰، ۳۶].

یکی دیگر از کاربردهای نانوذرات اکسید روی حذف دی سولفید هیدروژن و سولفیدهای محلول از سیالات حفاری می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که نانوذرات ZnO با اندازه‌های ۱۴ تا ۲۵ نانومتر، جاذب‌های مؤثری برای حذف H₂S و سولفیدهای محلول می‌باشد. این کار باعث کاهش استفاده از ZnO در حالت توده یا میکرو و ماکرو سایز شده و در نتیجه آلودگی کمتری در محیط زیست و استفاده کمتر از منابع طبیعی را موجب می‌شود [۹۱].

همچنین شرکت‌های نفت و گاز باید مصرف آب در سابت‌های عملیاتی خود را کاهش داده یا بهینه نمایند تا سودآوری خود را حفظ کنند. این موضوع را می‌توان با سرمایه‌گذاری در تحقیقات بر روی نانومواد انجام داد. در حالی که از روش‌های ازدیاد

برداشت نفت خام استفاده از بخار^۳ می‌باشد، نانوذرات اکسید روی می‌توانند ویسکوزیته را کاهش داده و بازیابی نفت سنگین را افزایش دهند و در عین حال نسبت آب به نفت^۴ را کاهش دهند. واکنش شیمیایی کاتالیزوری نانوذرات موجب شکسته شدن پیوندهای کربن-گوگرد شده و در نتیجه علت اصلی کاهش ویسکوزیته فرض می‌شود. کمترین غلظت از نانوذرات بین ۰/۲ تا ۰/۵ درصد وزنی، ویسکوزیته را به میزان زیادی کاهش می‌دهد [۹۲].

گاز هیدروژن سولفید بسیار خورنده، سمی و خطرناک است. در حین حفاری چاه‌های گاز و نفت، ممکن است از سازندهای سنگی به داخل سیال حفاری نفوذ کند. به منظور محدود کردن آلودگی، حفظ سلامت کارکنان حفاری و جلوگیری از خوردگی خطوط لوله و تجهیزات، H₂S باید از گل حذف شود. فرآیند شیمیایی زیر برای استخراج H₂S از سیال حفاری مبتنی بر آب با استفاده از نانوذرات اکسید روی با اندازه ۱۴ تا ۲۵ نانومتر و با سطح ویژه ۴۴ تا ۵۶ متر مربع در هر گرم استفاده می‌شود. در حدود ۱۵ دقیقه، نانوذرات اکسید روی سنتز شده می‌توانند H₂S را به طور کامل از گل حفاری حذف کنند، اما ZnO به صورت بالک ممکن است تا ۹۰ دقیقه طول بکشد تا ۲/۵ درصد H₂S حذف شود [۹۱].



۱۱- نتیجه گیری

نانوذرات اکسید روی، موادی چند منظوره یا مولتی فانکشنال هستند که اضافه کردن آن به عنوان تقویت کننده یا اصلاح کننده به مواد دیگر مانند پلیمرها می‌تواند بسیاری از ویژگی‌های آنها را مانند خواص حرارتی، الکترونیکی، مکانیکی، شیمیایی و میکروبی، حتی در درصدهای کم بهبود دهد. همچنین مشخص گردید از این نانومواد می‌توان در حذف ترکیبات آلی و فلزات سنگین از آب و پسماندهای صنعتی استفاده نمود. یا از آنها برای افزایش سرعت واکنش‌ها و بهبود خواص کاتالیزوری استفاده گردیده است. لذا تحقیقات نشان می‌دهد که از این نانوذرات به دلیل سمی نبودن، فراوانی، ارزان بودن، داشتن روش‌های سنتز متفاوت و در نتیجه

³ Steam-assisted gravity drainage

⁴ The ratio of water to oil (WCUT %)

¹ Low growth temperature

² Increased oil recovery



gas sensor application, *Heliyon* 10(4) (2024) e26662.

[8] K. Salehi, N. Esfandiari, K. Shekoohi, A.H. Haghghi, An Overview of Energy Recovery Devices in Seawater Desalination by Reverse Osmosis Method, *Iranian Chemical Engineering Journal* 21(123) (2022) 74-84.

[9] W.J. Stark, P.R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, Industrial applications of nanoparticles, *Chemical Society reviews* 44(16) (2015) 5793-5805.

[10] Z. Moosavinasab, S. Esmailzadeh, A. Haghghi, A Review on Boron Removal from Seawater Using Reverse Osmosis Technology, *Journal of Water and Wastewater Science and Engineering* 8(1) (2023) 3-14.

[11] S. Vijayaram, H. Razafindralambo, Y.-Z. Sun, S. Vasantharaj, H. Ghafarifarsani, S.H. Hoseinifar, M. Raeeszadeh, Applications of Green Synthesized Metal Nanoparticles — a Review, *Biological Trace Element Research* 202(1) (2024) 360-386.

[12] A.H. Haghghi, S. Taherinezhad, Z. Babaei, A review on the properties of the Iron Oxide nanoparticles coated with different materials used in biomedical applications, *Nano World* 18(66) (2022) 54-71.

[13] M.U.U. Khan, Hayat; Honey, Shehla; and et al. , Metal Nanoparticles: Synthesis Approach, Types and Applications – A Mini Review, *Nano-Horizons* 2 (2023).

[14] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry* 12(7) (2019) 908-931.

[15] K.A. Altammar, A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges, *Front Microbiol* 14 (2023) 1155622.

[16] A.H. Haghghi, M.T. Khorasani, Z. Faghih, F. Farjadian, Effects of different quantities of antibody conjugated with magnetic nanoparticles on cell separation efficiency, *Heliyon* 6(4) (2020).

تولید ذرات در شکل‌ها و اندازه‌های مختلف می‌توان در علوم و صنایع مختلفی استفاده نمود.

۱۲- منابع

[1] M.U. Saleem, H. Hussain, S. Shukrullah, M. Yasin Naz, M. Irfan, S. Rahman, A.A.J. Ghanim, Study of Kinetics and the Working Mechanism of Silica-Coated Amino-Functionalized CoFe₂O₄ Ferrite Nanoparticles to Treat Wastewater for Heavy Metals, *ACS Omega* 9(3) (2024) 3507-3524.

[2] S. Radoor, J. Karayil, A. Jayakumar, S. Siengchin, Efficient removal of dyes, heavy metals and oil-water from wastewater using electrospun nanofiber membranes: A review, *Journal of Water Process Engineering* 59 (2024) 104983.

[3] E. Esmaeili Lashkarian, S. Ahmadi, F. Beigmohammadi, Recent application of nanomaterials-based magnetic solid phase micro-extraction for heavy metals food toxicity, *International Journal of New Chemistry* 11(4) (2024) 362-392.

[4] A.H. Haghghi, Isolation of B cells using magnetic nanoparticles and investigating the effect of cell staining and the amount of nanoparticles on their isolation, *Iranian Chemical Engineering Journal* (2024) -.

[5] R. Heiran, B. Pashaei, F. Sedaghati, A.H. Haghghi, A. Ghaderian, 14 - Hybrid nanofillers for polymer-based energy storage applications, in: S. Thomas, A. Saiter-Fourcin, K.P. Jibin (Eds.), *Hybrid Nanofillers for Polymer Reinforcement*, Elsevier2024, pp. 401-437.

[6] A.h. Haghghi, s. esmailzadeh, A brief review on adsorption of heavy metals using widely used metal oxide nanoparticles including zinc oxide, titanium dioxide and iron oxide, *Chemical Research and Nanomaterials* 4(2) (2024) 42-54.

[7] Z. Babaei, B. Rezaei, E. Gholami, F. Afshar Taromi, A.H. Haghghi, In situ synthesis of long tubular water-dispersible polyaniline with core/shell gold and silver@graphene oxide nanoparticles for



Nanocomposites—Synthesis, Optimization, Biomedical Usage, and Its Various Applications, in: K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, M. Rajan, B. Ahmed, M.A.S.A. Al-Maadeed (Eds.), Polymer Nanocomposites in Biomedical Engineering, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 331-373.

[25] S. Raza, A. Ansari, N.N. Siddiqui, F. Ibrahim, M.I. Abro, A. Aman, Biosynthesis of silver nanoparticles for the fabrication of non cytotoxic and antibacterial metallic polymer based nanocomposite system, Scientific Reports 11(1) (2021) 10500.

[26] N. Khodabandeh, E. Sharifi, H. Sharifi, Investigating the effect of solvent pH on the structural and morphological properties of synthesized zinc oxide nanoparticles in Baroosh microemulsion, Journal of Iranian Ceramic Society 16(3) (2020) 21-25.

[27] M. Anvarinezhad, H. Jafarizadeh-Malmiri, A. Javadi, S. Azadmard-Damirchi, Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Clove Extract by Three Different Heating Methods and Evaluation of their Properties, Iranian Chemical Engineering Journal 20(118) (2021) 78-87.

[28] L. Soltani, T. Mohammadi, A review of the application of zinc oxide nanoparticles in the biological sciences, Journal of Cell and Tissue 13(3) (2022) 215-234.

[29] S. Raha, M. Ahmaruzzaman, ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives, Nanoscale Advances 4(8) (2022) 1868-1925.

[30] R. Sha, A. Basak, P.C. Maity, S. Badhulika, ZnO nano-structured based devices for chemical and optical sensing applications, Sensors and Actuators Reports 4 (2022) 100098.

[31] P. Dasta, A. Pratap Singh, A. Pratap Singh, Zinc oxide nanoparticle as a heterogeneous catalyst in generation of

[17] A.H. Haghghi, Z. Faghhi, M.T. Khorasani, F. Farjadian, Antibody conjugated onto surface modified magnetic nanoparticles for separation of HER2+ breast cancer cells, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 490 (2019) 165479.

[18] A. Homayonfard, M. Miralinaghi, R. Haji Seyed Mohammad Shirazi, E. Moniri, Removal of Cd (II) Ion from Aqueous Solution Using Nickel Ferrite Magnetic Nanoparticles Cross-Linked Chitosan, Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian) 31(3) (2020) 112-127.

[19] F. Almomani, R. Bhosale, M. Khraisheh, A. kumar, T. Almomani, Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP), Applied Surface Science 506 (2020) 144924.

[20] L. Liu, X.-B. Luo, L. Ding, S.-L. Luo, 4 - Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water, in: X. Luo, F. Deng (Eds.), Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization, Elsevier 2019, pp. 83-147.

[21] A. Kaushal, I. Khurana, P. Yadav, P. Allawadhi, A.K. Banothu, D. Neeradi, S. Thalugula, P.J. Barani, R.R. Naik, U. Navik, K.K. Bharani, A. Khurana, Advances in therapeutic applications of silver nanoparticles, Chemico-Biological Interactions 382 (2023) 110590.

[22] P. Nie, Y. Zhao, H. Xu, Synthesis, applications, toxicity and toxicity mechanisms of silver nanoparticles: A review, Ecotoxicology and Environmental Safety 253 (2023) 114636.

[23] X.F. Zhang, Z.G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan, Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches, Int J Mol Sci 17(9) (2016).

[24] K.K. Sadasivuni, S. Rattan, S. Waseem, S.K. Brahme, S.B. Kondawar, S. Ghosh, A.P. Das, P.K. Chakraborty, J. Adhikari, P. Saha, P. Mazumdar, Silver Nanoparticles and Its Polymer



- Condition, Journal Of Agricultural Science And Sustainable Production 30(1) (2020) 73-94.
- [40] A.A. Bahrami, M. Naderinia, Z. Alaei, Investigating the performance of solar cells based on perovskite and ZnO, Nano World 16(58) (2020) 27-30.
- [41] N. Asif, M. Amir, T. Fatma, Recent advances in the synthesis, characterization and biomedical applications of zinc oxide nanoparticles, Bioprocess and Biosystems Engineering 46(10) (2023) 1377-1398.
- [42] M. Laurenti, V. Cauda, ZnO Nanostructures for Tissue Engineering Applications, Nanomaterials (Basel) 7(11) (2017).
- [43] V. Parihar, M. Raja, R. Paulose, A Brief Review of Structural, Electrical and Electrochemical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles, REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE 53(2) (2018) 119-130.
- [44] S. Saleem, M.H. Jameel, A. Rehman, M.B. Tahir, M.I. Irshad, Z.-Y. Jiang, R.Q. Malik, A.A. Hussain, A.u. Rehman, A.H. Jabbar, A.Y. Alzahrani, M.A. Salem, M.M. Hessian, Evaluation of structural, morphological, optical, and electrical properties of zinc oxide semiconductor nanoparticles with microwave plasma treatment for electronic device applications, Journal of Materials Research and Technology 19 (2022) 2126-2134.
- [45] C.T. Altaf, O. Coskun, A. Kumtepe, A.M. Rostas, I. Iatsunskyi, E. Coy, E. Erdem, M. Sankir, N.D. Sankir, Photo-supercapacitors based on nanoscaled ZnO, Scientific Reports 12(1) (2022) 11487.
- [46] I. Shaheen, K.S. Ahmad, C. Zequine, R.K. Gupta, A.G. Thomas, M.A. Malik, Facile ZnO-based nanomaterial and its fabrication as a supercapacitor electrode: synthesis, characterization and electrochemical studies, RSC Advances 11(38) (2021) 23374-23384.
- [47] C. Xia, Z. Qiao, C. Feng, J.-S. Kim, B. Wang, B. Zhu, Study on Zinc Oxide-Based Electrolytes in Low-Temperature Solid biodiesel, Materials Today: Proceedings 52 (2022) 751-757.
- [32] L. Yi, Q. Yang, L. Yan, N. Wang, A facile strategy to construct ZnO nanoparticles reinforced transparent fire-retardant coatings for achieving antibacterial activity and long-term fire protection of wood substrates, Journal of Building Engineering 72 (2023) 106630.
- [33] R. Garg, R. Garg, Effect of zinc oxide nanoparticles on mechanical properties of silica fume-based cement composites, Materials Today: Proceedings 43 (2021) 778-783.
- [34] M. Kumar, M. Bansal, R. Garg, An overview of beneficiary aspects of zinc oxide nanoparticles on performance of cement composites, Materials Today: Proceedings 43 (2021) 892-898.
- [35] N.T. Phuong, N.L. Giang, L.C. Danh, Application of ZnO Nanoparticles for Printing Ink and Plastic Packaging, Journal of Printing Science and Technology 60(6) (2023) 365-370.
- [36] M.A. Subhan, N. Neogi, K.P. Choudhury, Industrial Manufacturing Applications of Zinc Oxide Nanomaterials: A Comprehensive Study, Nanomanufacturing 2(4) (2022) 265-291.
- [37] E. Hoseinzadeh, M.R. Samargandi, M.Y. Alikhani, G. Roshanaei, G. Asgari, Antimicrobial Efficacy of Zinc Oxide Nanoparticles Suspension Against Gram Negative and Gram Positive Bacteria, Iranian Journal of Health and Environment 5(3) (2012) 331-342.
- [38] A. Kamali, E. Rezvan Nezhad, Z. Rashidi Ranjbar, Synthesis, characterization, and antibacterial activities investigation of zinc (II) oxide nanorods, bulk and nanoscale of coordination polymer as precursor, Journal of applied research in chemistry 1(12) (2018) 5-11.
- [39] K. Babaie, R. Seyed Sharifi, A. Pirzad, Effects of Biofertilizers, Nano Zn Oxide and Nano Fe Oxide on Quantum Yield and Variation of Grain Filling of wheat (*Triticum aestivum* L.) under Soil Salinity

and supercapacitors, *Journal of Composites and Compounds* 3(8) (2021) 182-193.

[55] M. Babaeipour, F. Imanian, Electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor thin films $Zn_{1-x}Mn_xO$, *Journal of Research on Many-body Systems* 2(3) (2012) 21-27.

[56] D. Ponnamma, J.-J. Cabibihan, M. Rajan, S.S. Pethaiah, K. Deshmukh, J.P. Gogoi, S.K.K. Pasha, M.B. Ahamed, J. Krishnegowda, B.N. Chandrashekar, A.R. Polu, C. Cheng, Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering: C* 98 (2019) 1210-1240.

[57] S. Nazir, J.-M. Zhang, M. Junaid, S. Saleem, A. Ali, A. Ullah, S. Khan, Metal-based nanoparticles: basics, types, fabrications and their electronic applications, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (2024).

[58] S. Chaudhary, A. Umar, K.K. Bhasin, S. Baskoutas, Chemical Sensing Applications of ZnO Nanomaterials, *Materials (Basel)* 11(2) (2018).

[59] A. Sadollahkhani, A. Hatamie, O. Nur, M. Willander, B. Zargar, I. Kazeminezhad, Colorimetric disposable paper coated with ZnO@ZnS core-shell nanoparticles for detection of copper ions in aqueous solutions, *ACS Appl Mater Interfaces* 6(20) (2014) 17694-701.

[60] N.A. Munguía-Fernández, J.R. Castillo-Saenz, O.M. Perez-Landeros, R. Nedev, D. Mateos, J. Paz, M. Suárez, M.A. Curiel-Alvarez, N. Nedev, A. Arias, Flexible Ultraviolet Sensor Based on Zinc Oxide Nanoparticle Powder, *Crystals* 13(12) (2023) 1672.

[61] A. Kamalianfar, Two-step Synthesis of CuO Decorated ZnO Heterogeneous Structures for Hydrogen Sulfide Gas Sensor, *14(52)* (2023) 261-268.

[62] N. Faal-Hamedani, A.R. Mahjoub, A.A. Khodadadi, A. Hosseinian, The effect of La₂O₃-loaded flower-like ZnO nanostructure on sensing properties,

Oxide Fuel Cells, Materials 11(1) (2018) 40.

[48] W. Sui, S. Ji, X. Ma, P. Zhang, J. Yan, Y. Tang, Y. Liu, A dual-layer electrolyte of CuFeO₂-ZnO for low-temperature solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 50 (2024) 1126-1136.

[49] X. Xing, R. Zhou, H. Yan, H. Liu, Seedless hydrothermal growth of piezoelectric photocatalytic ZnO nanowires on laser-ablated copper mesh for oil/water separation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12(2) (2024) 112027.

[50] K.S. Srikanth, A. Wazeer, P. Mathiyalagan, S. Vidya, K. Rajput, H.S. Kushwaha, 25 - Piezoelectric properties of ZnO, in: K. Awasthi (Ed.), *Nanostructured Zinc Oxide*, Elsevier 2021, pp. 717-736.

[51] L. Srinivasa Rao, S. Hussain, A. Navalika, B. Chennakesava Rao, T. Venkatappa Rao, F.C. Hila, Effect of ZnO nanoparticles on physical, optical and radiation shielding properties of Bi₂O₃-B₂O₃-Cr₂O₃ glasses, *Results in Optics* 12 (2023) 100491.

[52] B.J. Madhu, M. Irfan, A. Manjunath, N.P. Divya, S.S. Mahesh, B. Shruthi, Influence of Zinc Oxide Nanoparticles on the Optical, Dielectric and Electromagnetic Interference Shielding Performance of Polystyrene Films, *International Journal of Surface Engineering and Interdisciplinary Materials Science (IJSEIMS)* 8(1) (2020) 13-24.

[53] A. Olad, S. Shakoory, Electromagnetic interference attenuation and shielding effect of quaternary Epoxy-PPy/Fe₃O₄-ZnO nanocomposite as a broad band microwave-absorber, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 458 (2018) 335-345.

[54] V.K. Hoang Bui, M.K. Kumar, M. Alinaghbeigi, S. Moolayadukkam, S. Eskandarinejad, S. Mahmoudi, S. Mirzamohammadi, M. Rezaei-khamseh, A review on zinc oxide composites for energy storage applications: solar cells, batteries,



- [71] A. Allahbakhsh, A.H. Haghghi, M. Sheydaei, Poly(ethylene trisulfide)/graphene oxide nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 128(1) (2017) 427-442.
- [72] V.M. Jouyande B, Haghghi AH. , Effect of Fiber Angel of Unidirectional Longitude Fiber on Transverse Strength of Pultruded Polyester Rod, *Period. Polytech. Chem. Eng.* 60(2) (2016) 136-40.
- [73] M. Yaldagard, j. Yaldagard, A review of the effect of nanoparticles on the improvement of mechanical and dielectric properties of polyvinyl chloride, nanodielectric polymer, in wire and cable insulation, *Iranian Chemical Engineering Journal* (2023) -.
- [74] J. Gao, H. Ju, Z. Yao, G. Zhang, Q. Jiang, H. Guo, Effect of zinc oxide nanoparticle size on the dielectric properties of polypropylene-based nanocomposites, *Polymer Engineering & Science* 63(7) (2023) 2204-2217.
- [75] J.E. Mark, B. Erman, *Science and Technology of Rubber*, 2005.
- [76] S.K. Esthappan, A.B. Nair, R. Joseph, Effect of crystallite size of zinc oxide on the mechanical, thermal and flow properties of polypropylene/zinc oxide nanocomposites, *Composites Part B: Engineering* 69 (2015) 145-153.
- [77] M. Khan, M. Chen, C. Wei, J. Tao, N. Huang, Z. Qi, L. Li, Synthesis at the nanoscale of ZnO into poly(methyl methacrylate) and its characterization, *Applied Physics A* 117(3) (2014) 1085-1093.
- [78] D. Rasouli, m. Mashkour, z. hojati, Effect of nano zinc oxide on physical and mechanical properties of wood plastic composites, *Iranian Journal of Wood and Paper Industries* 8(1) (2017) 15-24.
- [79] D. Rasouli, M. Akbarnejad, H. Yousefi, M. Mashkour, Improving Weathering Performance of Beech Wood Coated with Acrylic Paint by nano zinc oxide and nano cellulose, *Iranian Journal of Journal of Applied Research in Chemistry* 10(1) (2016) 53-58.
- [63] H. Ghayour, A. Nekoubin, A.A. Nurbakhsh, Coating ZnO nanowires on gold interdigitated array electrodes and investigating the functioning of alcoholic nano gas sensors, *Advanced Processes in Materials Engineering* 2(10) (2016) 13-22.
- [64] S.-M. Li, L.-X. Zhang, M.-Y. Zhu, G.-J. Ji, L.-X. Zhao, J. Yin, L.-J. Bie, Acetone sensing of ZnO nanosheets synthesized using room-temperature precipitation, *Sensors and Actuators B: Chemical* 249 (2017) 611-623.
- [65] V. Najafi, S. Zolghadr, S. Kimiagar, Remarkable reproducibility and significant sensitivity of ZnO nanoparticles covered by Chromium (III) oxide as a hydrogen sulfide gas sensor, *Optik* 182 (2019) 249-256.
- [66] S. Liu, B. Yu, H. Zhang, T. Fei, T. Zhang, Enhancing NO₂ gas sensing performances at room temperature based on reduced graphene oxide-ZnO nanoparticles hybrids, *Sensors and Actuators B: Chemical* 202 (2014) 272-278.
- [67] B.L. Zhu, D.W. Zeng, J. Wu, W.L. Song, C.S. Xie, Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 14(8) (2003) 521-526.
- [68] M. Tohidian, S.R. Ghaffarian, M. Nouri, E. Jaafarnia, A.H. Haghghi, Polyelectrolyte Nanocomposite Membranes Using Imidazole-Functionalized Nanosilica for Fuel Cell Applications, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 54(1) (2015) 17-31.
- [69] A.H. Haghghi, M. Tohidian, A. Ghaderian, S.E. Shakeri, Polyelectrolyte Nanocomposite Membranes Using Surface Modified Nanosilica for Fuel Cell Applications, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 56(6) (2017) 383-394.
- [70] P. Beigi, M. Babamoradi, Preparation of Fe₃O₄@pectin nanocomposite hydrogel with high heating efficiency for hyperthermia applications, *Physica B: Condensed Matter* 670 (2023) 415360.

- and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity, *Journal of King Saud University - Science* 34(3) (2022) 101865.
- [87] L. Parida, T.N. Patel, Systemic impact of heavy metals and their role in cancer development: a review, *Environmental Monitoring and Assessment* 195(6) (2023) 766.
- [88] M.H. Sosa Lissarrague, S. Alshehri, A. Alsalhi, V.L. Lassalle, I. López Corral, [Retracted] Heavy Metal Removal from Aqueous Effluents by TiO_2 and ZnO Nanomaterials, *Adsorption Science & Technology* 2023 (2023) 2728305.
- [89] V. Dhiman, N. Kondal, ZnO Nano-adsorbents: A potent material for removal of heavy metal ions from wastewater, *Colloid and Interface Science Communications* 41 (2021) 100380.
- [90] H. Soleimani, M.K. Baig, N. Yahya, L. Khodapanah, M. Sabet, B.M.R. Demiral, M. Burda, Synthesis of ZnO nanoparticles for oil-water interfacial tension reduction in enhanced oil recovery, *Applied Physics A* 124(2) (2018) 128.
- [91] M.A. Sayyadnejad, H.R. Ghaffarian, M. Saeidi, Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid, *International Journal of Environmental Science & Technology* 5(4) (2008) 565-569.
- [92] M. Tajmiri, M.R. Ehsani, The Potential of ZnO Nanoparticles to Reduce Water Consuming in Iranian Heavy Oil Reservoir, *Journal of Water and Environmental Nanotechnology* 1(2) (2016) 84-90.
- Wood and Paper Industries 10(2) (2019) 311-321.
- [80] b. sodeifi, N. Nazarnezhad, h. sharifi, Investigation of resistance and optical properties of the papers treated with cellulose nanocrystals and zinc oxide nanoparticles, *Iranian Journal of Wood and Paper Industries* 10(3) (2019) 407-415.
- [81] M. Lashany-Zadegan, H. Mirzazadeh, Investigating the properties of zinc and cadmium nanoparticles as catalysts in the synthesis of beta-acetamidocone, *Journal of Applied Research in Chemistry* 8(2) (2014) 13-19.
- [82] F. Doraghi, M. Javaherian, Bayer-Williger oxidation of ketones to esters with hydrogen peroxide in the presence of nano zinc oxide catalyst, *Applied Chemistry* 13(46) (2018) 189-202.
- [83] S. Rasouli, A.M. Arabi, S. Jebeli Moeen, Combustion Synthesis of Cobalt-doped Zinc Oxide Green Nano Pigments, *Journal of Color Science and Technology* 5(2) (2011) 111-117.
- [84] M.S. Mansoury, H. Godini, G. Shams Khorramabadi, Photocatalytic removal of natural organic matter from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles immobilized on glass, *Iranian Journal of Health and Environment* 8(2) (2015) 181-190.
- [85] M.H. Dehghani, A. Fadaei, Survey Efficiency of Ultraviolet and Zinc Oxide Process (UV/ZnO) for Removal of Diazinon Pesticide from Aqueous Solution, *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)* 26(1) (2015) 12-18.
- [86] S. Mitra, A.J. Chakraborty, A.M. Tareq, T.B. Emran, F. Nainu, A. Khusro, A.M. Idris, M.U. Khandaker, H. Osman, F.A. Alhumaydhi, J. Simal-Gandara, Impact of heavy metals on the environment



Amir Hossein Haghighi^{1*}, Sheida Esmailzadeh^{2,3}

¹Department of Polymer Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

²Department of Chemistry, Darab Branch, Islamic Azad University, Darab, Iran

³Department of Applied Researches, Chemical, Petroleum & Polymer Engineering Research Center, Shiraz branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Abstract

Zinc oxide nanomaterials are non-toxic, environmentally friendly, biodegradable, inexpensive and readily available. This nanomaterial has special physical, chemical, optical and electrical properties. It also has various synthesis methods, which can modify the produced nanoparticles with organic, polymeric and metallic materials according to the required application and purpose, and improve their properties and compatibility, and can be used for various applications, including medicine and engineering. In addition, it has various structures or shapes at the nanoscale and can be produced in one, two or three dimensions as nano. All these features have led to the use of these nanomaterials in improving the properties of materials and various applications such as plastic and rubber materials, food and health, pharmaceutical and medical, paint, construction and many other applications. Therefore, this article briefly discusses the engineering or non-biological applications of zinc oxide nanoparticles such as applications in polymer industries, paper, sensors, catalyst manufacturing, heavy metal adsorption, and oil industries.

Keywords: Zinc oxide nanoparticles, Non-biological applications, Polymer industries, Sensors, Catalyst, Paper