

## بررسی عوامل موثر در تولید پودر نانو اکسید روی از کانی‌های اکسید روی

احمد خدادادی<sup>۱\*</sup>، رضا قیطاسی<sup>۲</sup>، داوود مرادخانی<sup>۳</sup>، سید جواد کلینی<sup>۴</sup>، مهدی مرزبان<sup>۵</sup>

۱. استادیار دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، [akdarban@modares.ac.ir](mailto:akdarban@modares.ac.ir)

۲. دانشگاه تربیت مدرس

۳. دانشگاه زنجان

۴. استادیار دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

۵. دانشگاه تربیت مدرس [mehdi.marzban@gmail.com](mailto:mehdi.marzban@gmail.com)

(دریافت ۶ خرداد ۱۳۸۷، پذیرش ۱۳ مهر ۱۳۸۷)

### چکیده

ذرات نانو اکسید روی در صنایع مختلف اعم از غذایی، دارویی، لاستیک سازی، الکترونیکی و موارد مشابه کاربرد فراوانی پیدا کرده است. این ماده با استفاده از روش‌های گوناگون و جدید به عبارت دیگر با ابتکارات نوین در دنیا در حال ساخت می‌باشد و آثار مکتوب سالانه محققان گویای این امر است. در این تحقیق ابتدا کنسانتره اکسید روی در دو مرحله سرد و گرم تصفیه و عناصر ناخالص آن جدا گردید و محلول سولفات روی حاصل جهت تولید پودر نانو اکسید روی مورد استفاده قرار گرفت. سپس پارامترهای موثر در تولید پودر نانو اکسید روی از کانه‌های اکسیده منطقه انگوران زنجان با استفاده از روش ترسیب همراه تغییر فاز که روش نوینی در زمینه تولید پودر نانو اکسید روی است، مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور شش پارامتر دما، غلظت‌های  $NaOH$ ،  $Na_2CO_3$  و  $ZnSO_4$ ، زمان انجام واکنش و سرعت همزدن در ۴ سطح طراحی شد که در این حالت شرط بهینه زمانی حاصل شد که غلظت سولفات روی، کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم برابر امول بر لیتر و دمای انجام واکنش برابر ۹۰ درجه سانتیگراد باشد. همچنین عوامل زمان و سرعت همزن تاثیر چندانی در پاسخ هدف نداشتند یعنی تاثیر عواملی نظیر زمان انجام واکنش و سرعت همزدن در سطوح انتخابی‌شان وقتی که سایر پارامترها در سطح بهینه خود قرار دارند آشکار نمی‌شود. در نهایت با انجام یک آزمایش با شرایط بهینه مشخص شد که در پودر بدست آمده فقط پیک‌های  $ZnO$  مشاهده می‌شود و پودر بدست آمده دارای ابعاد ۷۰ تا ۱۵۰ نانومتر است.

### کلمات کلیدی

نانو اکسید روی، انگوران، سولفات روی، کربنات سدیم، هیدروکسید سدیم

## ۱- مقدمه

دریافتند که افزایش غلظت مونومر می‌تواند باعث افزایش پیوند ذرات شود و افزودن بعضی از سطح سازها در تفرق ذرات موثر واقع شده است [۴]، [۱۰].

کوانو<sup>۴</sup> و ایمائی<sup>۵</sup> در سال ۲۰۰۵ طی یک مطالعه ذرات اکسید روی را از طریق ترسیب در یک محیط واسطه ارگانیکی ژلاتینی بدست آوردند. ذرات نانو اکسید روی مستقیماً از طریق ژل آگار شامل سولفات روی تحت تاثیر یونهای  $OH^-$  بدست می‌آیند، ساختار باندی نانو اکسید روی تولید شده با اشکال ستاره‌ای، بیضوی و کروی از طریق ترسیب دوره‌ای همسو با تاثیر و پخش  $OH^-$  تولید می‌شود. ذرات با اشکال ستاره و بیضوی از طریق فرآیند انحلال ماده‌ای که از پیش ترسیب  $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$  بدست آمده بوجود می‌آیند. ابعاد بدست آمده بین ۱۰۰ تا ۵۰۰ نانو متراند [۱۱]، [۱۳].

خصوصیات روش‌های تولید پودر نانو اکسید روی در جدول (۱) بطور خلاصه آورده شده است.

اکسید روی، پودری سفید مایل به زرد و بسیار نرم، همراه با سطح ویژه بسیار بالا است. نانو پودر  $ZnO$  با شکل ذرات و توزیع دانه بندی کنترل شده بسیار مطلوب بوده و برای ساخت سرامیک‌هایی با ریز ساختار بهمینه و خواص کاربردی پیشرفته مورد نیاز می‌باشد. اکسید روی نانومتری را می‌توان از طریق روش‌هایی مانند میکرو امولسیون، روش سنتز کلوییدی، رسوب دهی، روش‌های سل ژل، و سنتز حرارتی با اسپری تولید کرد [۱-۳].

هونگ<sup>۱</sup>، کیان<sup>۲</sup> به بررسی تولید ذرات نانوی  $ZnO$  و خصوصیات پیوند  $PMMA$ <sup>۳</sup> آنها پرداختند. آنها ذرات نانو اکسید روی را از طریق ترسیب هموزنی بدست آوردند. برای جلوگیری از تجمع و آگلومراسیون ذرات روی و اصلاح سطح موثر از روش پیوند پلی متیل متاکریلیت استفاده کردند. بدین صورت که ابتدا با یک عامل تزویج کننده سطح ذرات اکسید روی را عمل آوری می‌کردند که باعث ایجاد پیوندهای دوتایی در سطح ذرات اکسید روی می‌شد و از آگلومراسیون جلوگیری می‌کرد. آنها

جدول ۱: مقایسه روش‌های تولید پودر نانو اکسید روی

روش فرآیند	حجم تولید	سرعت فرآیند	کنترل فرآیند	تجهیزات و مواد اولیه	مصرف انرژی	اندازه ذرات	توضیحات
سل-ژل	پایین	کند	آسان و دقیق	در دسترس و ارزان	بالا	متفاوت	کاربرد صنعتی
هیدروترمال	متوسط	متوسط	آسان و دقیق	در دسترس و ارزان	بالا	متفاوت	کاربرد صنعتی
میکروامولسیون	پایین	متوسط	تا حدودی مشکل	در دسترس و گران	متوسط	بسیار ریز	×
روش‌های معمول ترسیب	بالا	متوسط	مشکل	در دسترس و ارزان	بالا	متفاوت	کاربرد صنعتی
اسپری پیرولیزی	بالا	بالا	مشکل	در دسترس و گران	بالا	بسیار ریز و یکنواخت	کاربرد صنعتی
آسیای مکانیکی	متوسط	متوسط	مشکل	در دسترس و گران	بالا	متفاوت	×
روش‌های شیمیایی	کم	متوسط	قابل کنترل	در دسترس و ارزان	کم	یکنواخت	کاربرد صنعتی
سنتز کلوییدی	کم	متوسط	مشکل	در دسترس و ارزان	بالا	متفاوت	×
ترسیب همراه تغییر فاز	متوسط	بالا	آسان	در دسترس و ارزان	بسیار پایین	متفاوت	قابلیت صنعتی شدن
سنتز حالت جامد	بالا	بالا	مشکل	در دسترس و گران	بالا	متفاوت	کاربرد صنعتی
احتراق	بالا	بالا	مشکل	در دسترس و گران	بالا	متفاوت	کاربرد صنعتی

ب- محدوده طیف‌های  $XRD$  بر حسب  $(2\theta deg)$ :

- $ZnO$ : ۳۷، ۴۱، ۵۶، ۶۷، ۷۴، ۷۹، ۸۱ و ۸۳.
- $Zn_3(CO_3)_2(OH)_6$ : ۱، ۱۴، ۱۶، ۲۳، ۲۶، ۲۹، ۳۲، ۵۷ و ۵۹.
- $Zn(OH)_2$ : ۱۲، ۱۳، ۲۱، ۲۴، ۲۵، ۲۸، ۳۱، ۳۳، ۳۴، ۳۵، ۳۶، ۳۹، ۴۰، ۴۱، ۴۲، ۴۳، ۵۰، ۵۷، ۶۰، ۶۱، ۶۲، ۶۳، ۶۹، ۷۰، ۷۳ و ۷۴.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

در این آزمایش‌ها از مواد شیمیایی با استاندارد شرکت مرک آلمان استفاده شد. مواد شیمیایی لازم برای انجام آزمایشات شامل آب مقطر،  $NaOH$ ،  $Na_2CO_3$  (با استاندارد مرک آلمان) و  $ZnSO_4$  از کنسانتره کانیهای اکسیده روی معدن انگوران در دو مرحله تصفیه سرد و گرم تهیه گردید.

وسایل آزمایش هم شامل بالن ژوژه، کاغذ صافی، بورت، بشر، دماسنج، همزن و حمام آب بود.

### ۲-۲- آزمایش‌ها

طراحی آزمایش‌ها بر اساس روش معمولی طراحی آزمایش‌ها انجام شد. با توجه به اینکه ماهیت واکنش‌ها در سطوح مختلف پارامترها عوض می‌شود، یعنی در نتیجه تغییر سطوح عوامل مختلف، مواد جدید با خصوصیات متفاوت بوجود می‌آید، بنابراین امکان استفاده از روش‌های آماری برای انجام آزمایشات این بخش وجود نداشت. در نتیجه از روش‌های معمولی طراحی آزمایش استفاده شد. شش پارامتر دما، غلظت‌های  $NaOH$ ،  $Na_2CO_3$  و  $ZnSO_4$  زمان انجام واکنش و سرعت همزدن در ۴ سطح طراحی شد (جدول ۲).

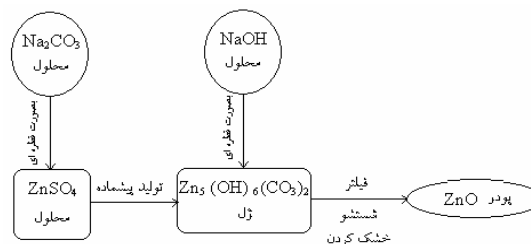
جدول ۲: پارامترها و سطوح انتخابی برای انجام آزمایش‌ها

سطح	سطح	سطح	سطح	
۴	۳	۲	۱	
۹۰	۷۵	۶۰	۴۵	دما ( $^{\circ}C$ )
۱/۵	۱	۰/۵	۰/۱	غلظت $ZnSO_4$ (M)
۱/۵	۱	۰/۵	۰/۱	غلظت $Na_2CO_3$ (M)
۲	۱	۰/۵	۰/۱	غلظت $NaOH$ (M)
۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	زمان (Min)
۴۵۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	سرعت همزدن (rpm)

در میان این روش‌ها، روشی که خصوصیتی از قبیل: کمترین هزینه، کنترل و آسانی فرآیند و قابلیت بزرگ مقیاس کردن را داشته باشد انتخاب می‌شود. زیرا در حال حاضر روش‌های گوناگون و نوینی در زمینه تولید پودر نانو اکسید روی ابداع شده است اما اکثر آنها در حد یک تحقیق یا ابتکار باقی مانده و جایگاهی در صنعت پیدا نمی‌کنند.

روش‌های ترسیب که بطور گسترده‌ای در صنعت بکار می‌رود، نیاز به گرما دارد و موجب مصرف مقادیر بالای انرژی می‌شود، علاوه بر این در طول فرآیند آگلومراسیون ذرات رخ می‌دهد. که باعث افزایش قطر ذرات می‌شود [۱۴] و [۱۵].

با توجه به مطالبی که شرح داده شد، روش ترسیب همراه تغییر فاز روش نوینی است که در زمینه پودر نانو اکسید روی بکار می‌رود. این روش در دماهای پایین (دمای اتاق تا ۷۰ درجه سانتیگراد) انجام پذیر است. بنابراین انرژی بالایی را مصرف نمی‌کند و احتیاج به فاز آلی ندارد (شکل ۱).



شکل ۱: فرآیند تولید اکسید روی بروش ترسیب- انتقال فاز

همچنین در این تحقیق به منظور بررسی پارامترها از آنالیزهای  $XRD$  و  $Raman$  استفاده شده است که قبل از بررسی نمودارها ابتدا مقادیر مشخصه طیف‌های  $XRD$  و  $Raman$  مواد اصلی موجود در فرآیند ارائه می‌شود تا تفسیر نمودارها راحت تر و بر مبنای این داده‌ها انجام پذیرد.

الف- محدوده پیک‌های طیف  $Raman$ :

- پیک‌های واقع در ۳۳۲، ۳۹۰، ۴۳۸، ۵۴۰، ۵۸۰، ۶۵۶، ۱۰۶۸ و  $1152\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اکسید روی می‌باشند.
- پیک‌های مربوط به یونهای  $OH^-$  در محدوده ۲۰۰ و  $300\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند.
- پیک‌های مربوط به یون  $CO_3^{2-}$  در ۸۸۰، ۱۰۷۰ و  $1450\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند.

اضافه و تا زمان انحلال کامل  $ZnSO_4$  همزده شد. وقتی که کل جامد در آب مقطر حل شد با توجه به حجم موجود در بالن، مقدار مشخصی آب مقطر برای به حجم رساندن (یک لیتر) محلول اضافه شد (در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد). این کار برای غلظت‌های دیگر این ماده بهمین ترتیب با توجه به غلظت آنها تکرار شد و محلول‌هایی در غلظت‌های مختلف آماده‌سازی شد. محلولهای  $NaOH$  در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ مول بر لیتر به همین شیوه آماده‌سازی شد و برای محلولهای  $Na_2CO_3$  در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵ و ۱ مول بر لیتر نیز این کار تکرار گشت. در جدول (۳) مقدار مواد لازم برای تهیه محلول‌های فوق آمده است.

جدول ۳: محاسبه محلولهای لازم برای انجام آزمایش‌ها

توضیحات	مقدار ماده لازم در غلظت ۱/۵M (گرم)	مقدار ماده لازم در غلظت ۱M (گرم)	مقدار ماده لازم در غلظت ۰/۵M (گرم)	مقدار ماده لازم در غلظت ۰/۲M (گرم)	مقدار ماده لازم در غلظت ۰/۱M (گرم)	
انحلال گرم‌آزا	-	۱۰۶/۰۱۱	۵۳/۰۵۵	۲۱/۲۰۲۲	۱۰/۶۰۱	$Na_2CO_3$
انحلال گرما گیر	-	۲۸۷/۴۰	۱۴۳/۷	۵۷/۴۸	۲۸/۷۴۰	$ZnSO_4$
انحلال گرم‌آزا	۶۰	۴۰	۲۰	-	۴	$NaOH$

محلول‌های بدست آمده در این مرحله هرکدام یک بار با استفاده از کاغذ صافی جهت حذف آلودگی‌های محیطی (گرد و غبار) عبور داده و صاف شدند.

به منظور انجام آزمایش‌ها بعد از مرحله آماده‌سازی ابتدا ۷۰ میلی لیتر از هر کدام از محلول‌ها آماده شد و سپس یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری را در حمام آبی غوطه ور کرده و مقدار ۷۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار سولفات روی در آن ریخته و دهانه بشر بجز سه نقطه اولی برای دماسنج، دومی برای همزن و آخری برای اضافه کردن مواد بسته شد. سپس یک بورت ۱۰۰ میلی لیتری برداشته و ۷۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار  $Na_2CO_3$  در آن ریخته شد و بورت در محل اضافه شدن مواد به بشر قرار گرفت. بعد از اتمام محلول کربنات سدیم، بلافاصله محلول ۱ مولار سود بهمین شیوه اضافه کردن کربنات سدیم، اضافه شد.

### ۳- بحث و نتایج

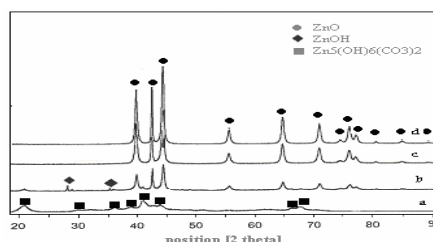
#### ۳-۱- شناسایی مواد

##### • تجزیه سرندی

بهینه‌سازی سطوح عوامل با بررسی یک پارامتر بصورت متغیر و بقیه پارامترها بشکل ثابت انجام پذیرفت. در این نوع بررسی در هر زمان فقط یک پارامتر قابل بررسی است و سایر پارامترها ثابت و مستقل از این متغیر فرض می‌شوند.

برای این منظور ۴ آزمایش اولیه انجام گرفت که نتایج آن در شکل (۲) (نمونه‌هایی با شرایط: غلظت‌های  $NaOH$ ،  $Na_2CO_3$  و  $ZnSO_4$  برابر ۱ مول بر لیتر دما: a: ۲۵، b: ۴۵ و c: ۸۰ درجه سانتیگراد و d: دما ۸۰ درجه سانتیگراد و غلظت  $NaOH$ : ۱ مول بر لیتر و غلظت  $Na_2CO_3$  و  $ZnSO_4$  برابر ۰/۵ مول بر لیتر. سرعت همزدن همه آزمایش‌ها ۲۰۰ دور بر دقیقه و زمان انجام واکنشها ۲۰ دقیقه می‌باشد) آمده است، همانطور که نتایج آنالیز  $XRD$  نشان داد، دما بیشترین تاثیر را در تشکیل پودر اکسید روی داشت. براین اساس ترتیب قرارگیری عوامل بشکل زیر خواهد بود.

- دما
- غلظت  $ZnSO_4$
- غلظت  $Na_2CO_3$
- غلظت  $NaOH$
- زمان
- سرعت همزدن

شکل ۲: آنالیز  $XRD$  نمونه‌ها

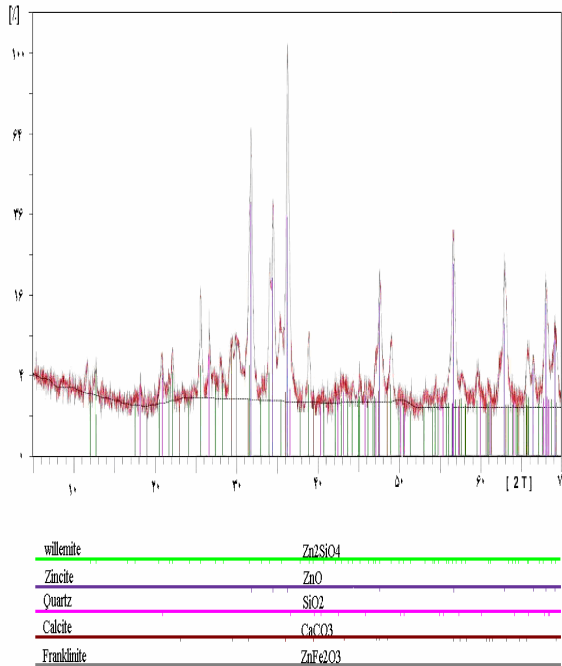
قبل از شروع آزمایش‌ها، محلولهای لازم برای انجام فرآیند آماده‌سازی شد. بدین صورت که برای آماده‌سازی محلول‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵ و ۱ مول بر لیتر  $ZnSO_4$  (در دو مرحله تصفیه سرد و گرم ناخالصی‌های آن جدا گردیده است) با توجه به اینکه جرم مولی  $ZnSO_4 \cdot 18H_2O$  برابر ۲۸۷/۴۰ گرم می‌باشد.

$$ZnSO_4 : 65.38 + 32.06 + 4 \times 16 = 161.40$$

$$18H_2O : 18 \times (2 + 16) = 126$$

$$\rightarrow 161.4 + 126 = 287.4$$

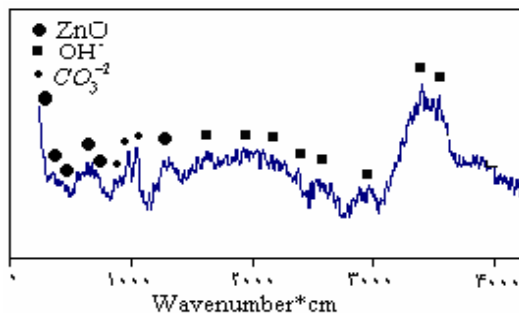
مقدار یک مول از  $ZnSO_4$  را وزن کرده، در داخل یک بالن ژوژه ریخته و مقدار ۶۰۰ میلی لیتر آب مقطر گرم شده به آن



شکل ۴: نتیجه آنالیز XRD نمونه

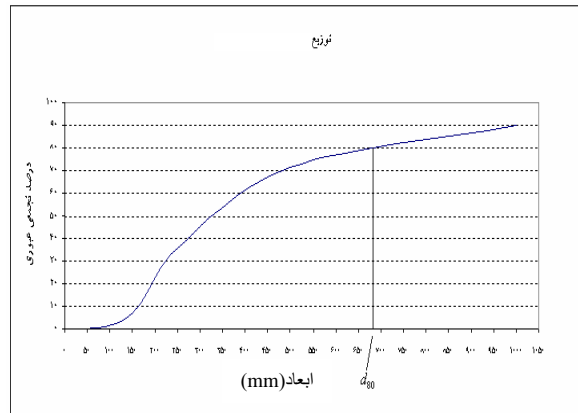
جدول ۴: نتیجه آنالیز XRF نمونه

عنصر	درصد	عنصر	درصد
Zn	۲۸/۷۶۵	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴/۸۲۶
Pb	۵/۷۰۳	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۸/۶۹۵
As	۰/۷۲۶	SiO <sub>2</sub>	۲۳/۳۰۹
Cd	۰/۱۱	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۰۵۶
Ni	۰/۰۹۱	SO <sub>3</sub>	۰/۴۲۵
Ti	۰/۱۶۴	K <sub>2</sub> O	۰/۹۴۶
MgO	۱/۰۱۵	CaO	۷/۴۰۷
MnO	۰/۱۶۴		



شکل ۵: طیف Raman بدست آمده از نمونه در دمای ۴۵ درجه

نمونه ۲۰ کیلوگرمی تهیه شده در مرحله نمونه برداری به عنوان نمونه معرف انتخاب شد و آنالیز سرندی (با استفاده از سرندهای با استاندارد ASTM) بر روی آن انجام گرفت. نتایج آنالیز سرندی در شکل (۳) آمده است.



شکل ۳: نمودار توزیع ابعادی

همانطور که از شکل (۲) مشخص است  $d_{80}$  ماده  $68.0 \text{ mm}$  و تقریباً ۱۸ درصد مواد بالای ۳۵ میلی‌متر می‌باشند.

### آنالیزهای XRD و XRF

مقدار ۵۰ گرم نمونه بروش مخروط سازی و چهار قست کردن جهت آنالیز XRD و XRF آماده شد که نتایج آنالیز آن در شکل (۴) و جدول (۴) ارائه شده است.

همانطور که از نمودار XRD مشخص است، ماده معدنی کربناته- سیلیکاته می‌باشد. در این فازها روی در ترکیب با سیلیس مشاهده می‌شود که کانی ویلمیت معرف این ترکیب است.

### ۲-۳- دما

سطوح انتخابی دما بترتیب برابر ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰ درجه سانتیگراد می‌باشند. ۴ آزمایش برای یافتن سطح بهینه دما در سطوح ثابت عوامل دیگر (غلظت های NaOH، Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و ZnSO<sub>4</sub> برابر ۱ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه، سرعت همزدن ۱۰۰ دور بر دقیقه) انجام پذیرفت. در انتها کیک فیلتر بدست آمده جهت آنالیزهای Raman به آزمایشگاه ارسال گشت. نتایج آنالیز Raman نمونه‌ها در شکل‌های (۵ تا ۸) آمده است.

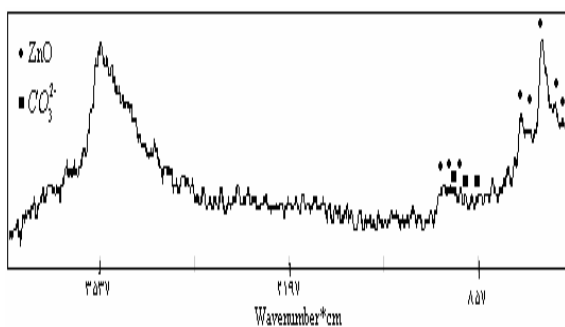
نشان می‌دهد که انتقال فاز بدرستی صورت نگرفته و مقداری از پیشماده به  $Zn(OH)_2$  تبدیل شده است. همچنین پیک‌های مربوط به  $CO_3^{2-}$  نیز مشاهده می‌شود که این امر باز تأکیدی بر انتقال فازی ناقص در این دما است. وجود یونهای کربنات نشان دهنده این است مقداری از پیشماده بصورت دست نخورده در محیط وجود دارد.

با توجه به اینکه تمام نمونه‌ها در دمای محیط خشک شده‌اند. بنابراین مقداری رطوبت در کل پودرها موجود می‌باشد که این امر باعث ایجاد پیک‌های در محدوده ۳۰۰۰ شده است. این پیک بزرگ که در اکثر نمودارها مشاهده می‌شود مربوط به یون  $OH^-$  آب می‌باشد که با یون هیدروکسید  $Zn(OH)_2$  متفاوت است.

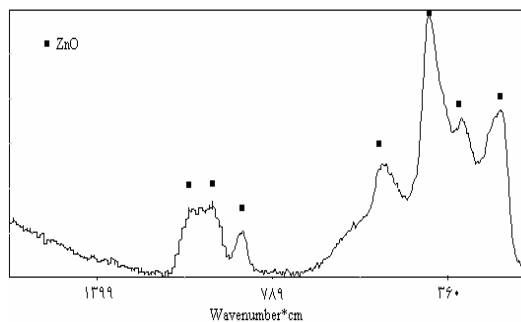
براساس نمودارهای Raman شکل‌های ۶ تا ۸، پیک‌های موجود مربوط به اکسید روی می‌باشند و اثری از سایر ناخالصی‌ها در محیط وجود ندارد. که این موضوع نشان می‌دهد در دمای ۶۰ و بالاتر انتقال فاز از فاز میانی به اکسید روی انجام پذیر است. البته آقایان ژانگ<sup>۷</sup> و لی<sup>۸</sup> اکسید روی را در دمای ۵۵ درجه به بالا تولید کرده‌اند که این امر با کار انجام شده در این فرآیند مطابقت دارد.

### ۳-۳- غلظت $ZnSO_4$

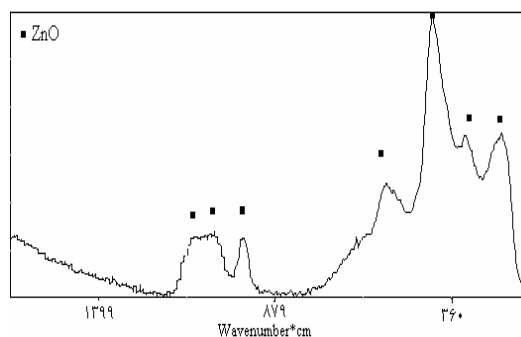
غلظت‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ مول بر لیتر برای سطوح این عامل در نظر گرفته شد. آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف سولفات روی در حالی انجام گرفت که سطح بهینه دما (۹۰) بدست آمده و سایر پارامترها مقادیر ثابت خود را در آزمایش‌ها قبلی حفظ کرده بودند. نتایج آنالیز پودر بدست آمده در این بخش در اشکال ۹ تا ۱۲ نشان داده شده است.



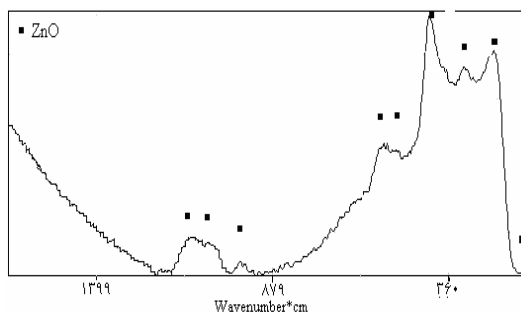
شکل ۹: طیف Raman بدست آمده از نمونه در غلظت ۰/۱ مولار سولفات روی



شکل ۶: طیف Raman بدست آمده از نمونه در دمای ۶۰ درجه



شکل ۷: طیف Raman بدست آمده از نمونه در دمای ۷۵ درجه



شکل ۸: طیف Raman بدست آمده از نمونه در دمای ۹۰ درجه

همانطور که از طیف‌های Raman برمی‌آید، با افزایش دما فقط فاز ZnO تشکیل می‌شود. ولی در دمای ۴۵ درجه پیک‌های  $OH^-$  مشاهده می‌شود که نشان دهنده فاز  $ZnOH$  است همچنین سطح بهینه دما ( $90^\circ C$ ) بدست آمد. شکل (۵) نمودار طیف Raman پودر تولیدی در دمای ۴۵ درجه وقتی که غلظت‌های سولفات روی، کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم برابر ۱ مول بر لیتر، سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه و زمان انجام واکنش ۲۰ دقیقه می‌باشد را نشان می‌دهد.

همانطور که از شکل پیداست علاوه بر پیک‌های اکسید روی پیک‌های مربوط به یونهای  $OH^-$  دیده می‌شود. این موضوع

می‌باشند و علت این امر هم ناشی از افزایش غلظت سولفات روی می‌باشد.

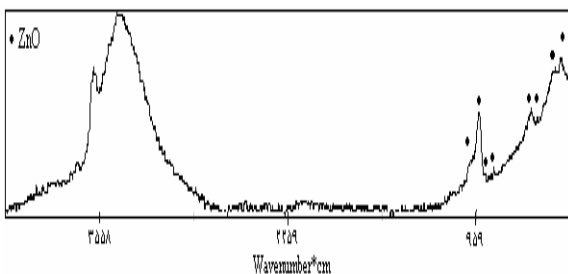
نمودار طیف بعدی یعنی شکل ۱۱ نشان می‌دهد که غلظت‌های مناسبی از مواد انتخاب شده است، زیرا پیک‌های موجود در شکل فقط بیانگر وجود  $ZnO$  می‌باشند.

شکل ۱۲ بیانگر موضوع دیگری است که افزایش غلظت سولفات روی بدون توجه به غلظت سایر مواد باعث جلوگیری از انتقال فاز می‌شود. با توجه به آنچه که در بخش انتقال فاز توضیح داده شد می‌توان گفت که چون مقدار هیدروکسید سدیم در برابر  $ZnSO_4$  در محیط کم می‌باشد. بنابراین انتقال فاز بدرستی انجام نگرفته و منجر به تشکیل  $Zn(OH)_2 - \epsilon$  شده است.

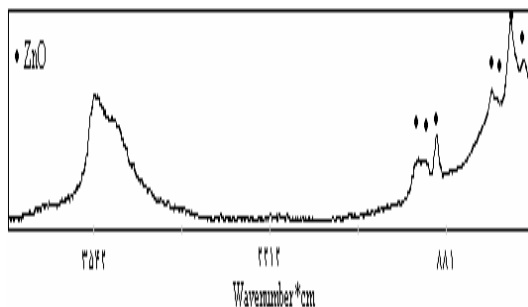
### ۳-۴- غلظت $Na_2CO_3$

آزمایش‌های این بخش در سطوح بهینه شده دما ( $90^\circ C$ ) و غلظت سولفات روی ۱ مولار انجام گرفت. سطوح سایر پارامترهای باقی مانده مانند حالت‌های قبلی ثابت در نظر گرفته شد. ۴ مقدار ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ مول بر لیتر برای غلظت کربنات سدیم در نظر گرفته شد.

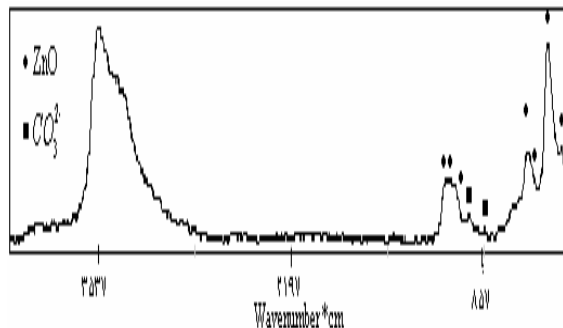
نتایج آنالیز *Raman* نمونه‌های بدست آمده در این مرحله در شکل‌های ۱۳ تا ۱۶ نشان داده شده است.



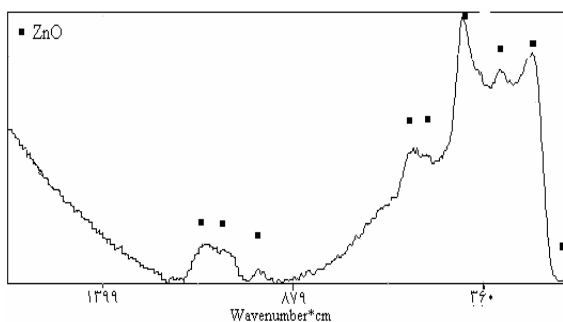
شکل ۱۳: طیف *Raman* بدست آمده از نمونه در غلظت ۰/۱ مولار کربنات سدیم



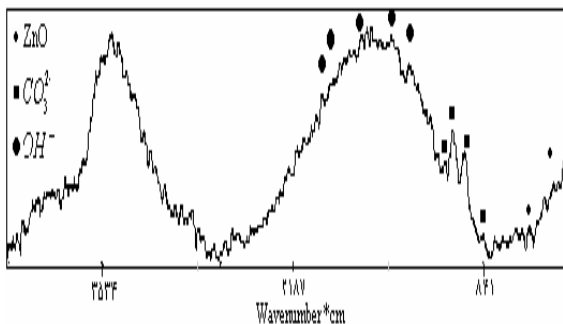
شکل ۱۴: طیف *Raman* بدست آمده از نمونه در غلظت ۰/۵ مولار کربنات سدیم



شکل ۱۰: طیف *Raman* بدست آمده از نمونه در غلظت ۰/۵ مولار سولفات روی



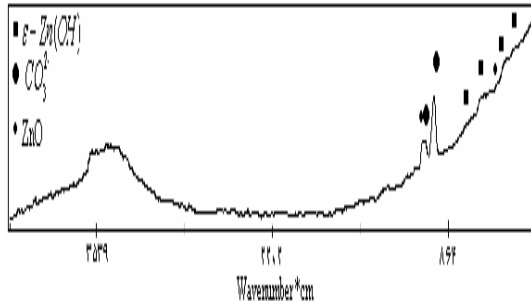
شکل ۱۱: طیف *Raman* بدست آمده از نمونه در غلظت ۱ مولار سولفات روی



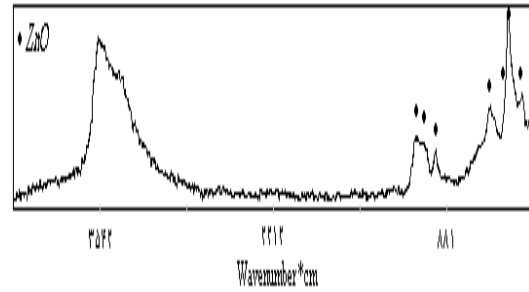
شکل ۱۲: طیف *Raman* بدست آمده از نمونه در غلظت ۱/۵ مولار سولفات روی

طیف *Raman* بدست آمده در غلظت ۰/۱ مولار سولفات روی در شکل ۹ نشان داده شده است. در شکل علاوه بر  $ZnO$  پیک‌های  $CO_3^{2-}$  نیز دیده می‌شود که این نشان دهنده انتقال صحیح فاز انجام گرفته است ولی چون مقدار سولفات روی پایین بوده است مقداری از کربنات سدیم هنوز بدون واکنش در محیط باقی مانده است.

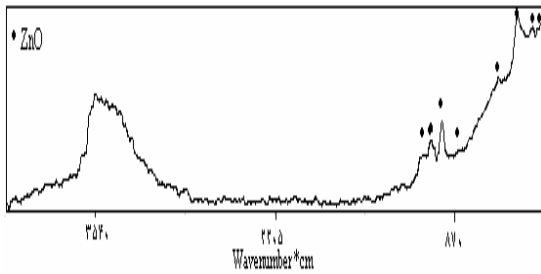
طیف شکل ۱۰ نیز دارای خصوصیت طیف شکل قبلی است اما با این تفاوت که پیک‌های یون کربنات در این مرحله کمتر



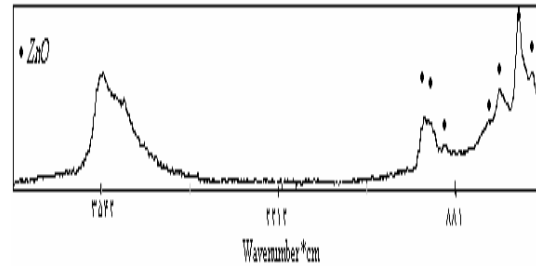
شکل ۱۸: طیف Raman بدست آمده از نمونه در غلظت ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم



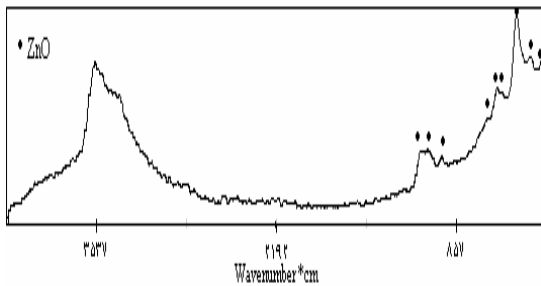
شکل ۱۵: طیف Raman بدست آمده از نمونه در غلظت ۱ مولار کربنات سدیم



شکل ۱۹: طیف Raman بدست آمده از نمونه در غلظت ۱ مولار هیدروکسید سدیم



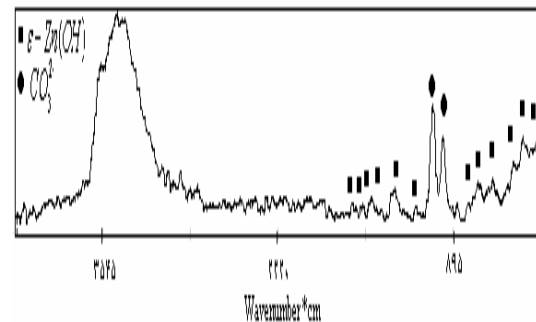
شکل ۱۶: طیف Raman بدست آمده از نمونه در غلظت ۱/۵ مولار کربنات سدیم



شکل ۲۰: طیف Raman بدست آمده از نمونه در غلظت ۲ مولار هیدروکسید سدیم

### ۳-۵- غلظت NaOH

هیدروکسید سدیم یکی از پارامترهای اساسی در تشکیل اکسید روی می‌باشد. در غلظت‌های پایین این عامل تغییر فاز از پیشماده به اکسید روی رخ نمی‌دهد. برای این منظور ۴ سطح ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ برای این پارامتر در نظر گرفته شد. آزمایش در شرایطی انجام شد که پارامترهای دما، غلظت سولفات روی و کربنات سدیم در سطوح بهینه شده خود قرار داشتند. نتایج آنالیزهای این بخش نیز توسط طیف سنج انجام پذیرفت که نتایج آن در شکل‌های ۱۷ تا ۲۰ آورده شده است.



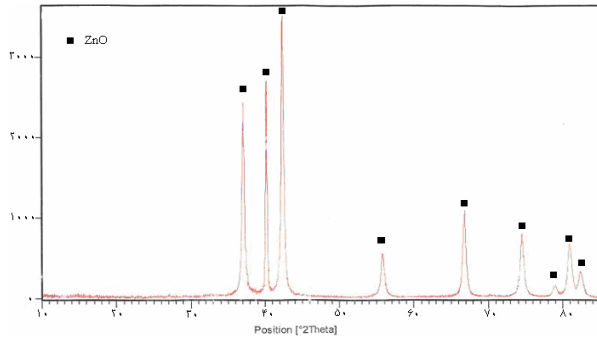
شکل ۱۷: طیف Raman بدست آمده از نمونه در غلظت ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم

پارامتر بسیار مهم و تاثیرگذار در انتقال فاز غلظت هیدروکسید سدیم می‌باشد که به خوبی در شکل‌های ۱۷ تا ۲۰ اثر خود را نشان داده است.

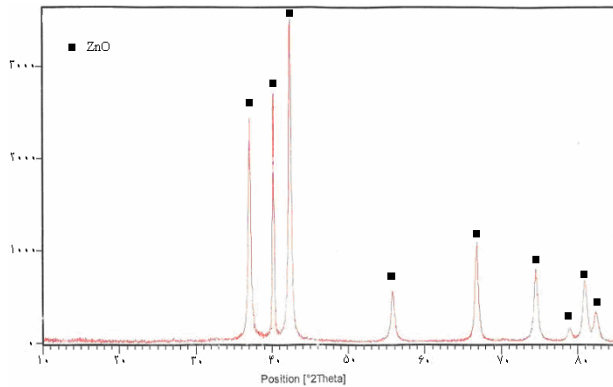
طیف مربوط به غلظت ۰/۱ مولار NaOH در شکل ۱۷ آمده است، همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های موجود در شکل مربوط به  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  می‌باشند همچنین پیک‌های یون کربنات نیز مشاهده می‌شود.

با توجه به آنچه که در بخش انتقال فاز گفته شد می‌توان به اهمیت این ماده در تشکیل اکسید روی پی برد. وقتی که مقدار یون هیدروکسید در محیط کم باشد آنگاه بجای انتقال فاز به سمت اکسید روی، ماده دیگری با ترکیب  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  تشکیل می‌گردد. در شکل بعدی وضعیت کمی بهبود پیدا کرده



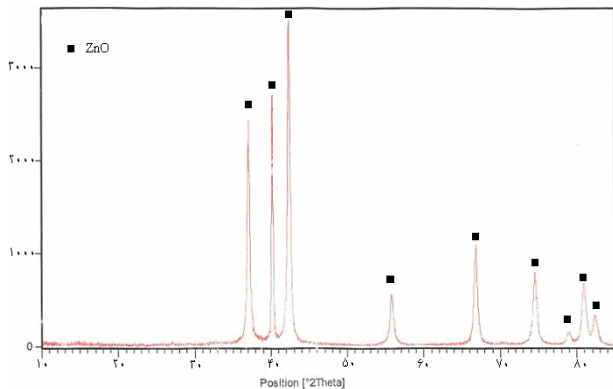


شکل ۲۳: آنالیز XRD نمونه در مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه



شکل ۲۴: آنالیز XRD نمونه در مدت زمان واکنش ۸۰ دقیقه

پارامتر سرعت همزدن در ۴ سطح ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. بدین صورت که ۴ آزمایش در سطوح بهینه شده پارامترهای قبلی انجام گرفت و نتایج آنها مورد آنالیز قرار گرفت. (شکل‌های ۲۵ تا ۲۸)

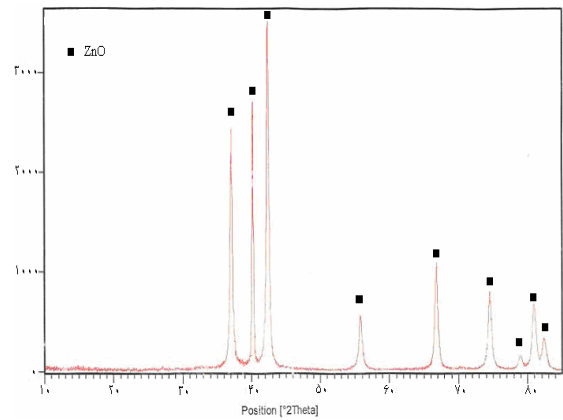


شکل ۲۵: آنالیز XRD نمونه در سرعت همزدن ۱۰۰ دور بر دقیقه

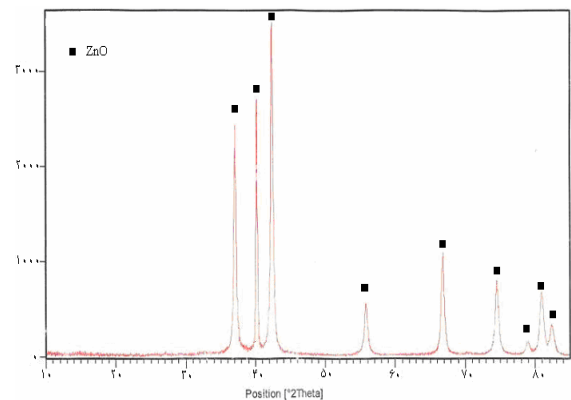
و علائمی از اکسید روی مشاهده می‌شود که علت آن افزایش غلظت هیدروکسید سدیم می‌باشد. طیف نمایش داده شده در شکل‌های ۱۹ و ۲۰ بیانگر این مطلب است که با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم در سطوح مناسب سایر پارامترها اکسید روی بخوبی شکل می‌گیرد و انتقال فاز بدرستی انجام می‌پذیرد.

### ۳-۶- زمان انجام واکنش و سرعت همزدن

بعد از بهینه شدن پارامترهای دما و غلظت‌های  $ZnSO_4$ ،  $NaOH$  و  $Na_2CO_3$  به بررسی پارامترهای زمان و سرعت همزدن پرداخته شد. پارامتر زمان در ۴ سطح ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. بدین صورت که ۴ آزمایش در سطوح بهینه شده پارامترهای قبلی انجام گرفت و نتایج آنها مورد آنالیز قرار گرفت (شکل‌های ۲۱ تا ۲۴).



شکل ۲۱: آنالیز XRD نمونه در مدت زمان واکنش ۲۰ دقیقه

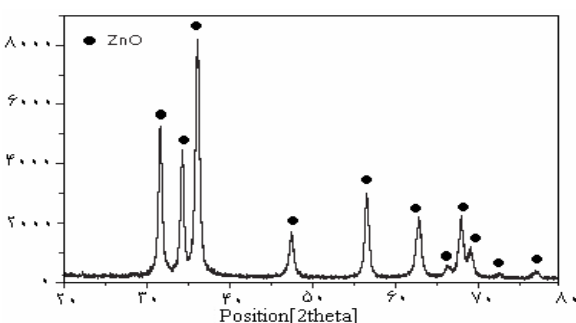


شکل ۲۲: آنالیز XRD نمونه در مدت زمان واکنش ۴۰ دقیقه

و سرعت همزدن در سطوح انتخابی آنها وقتی که سایر پارامترها در سطح بهینه خود قرار دارند، آشکار نمی‌شود.

### ۳-۷- آزمایش بهینه

با توجه به بررسی‌هایی که در بخش نتایج و بحث انجام گرفت، شرایط بهینه آزمایش هنگامی است که غلظت سولفات روی، کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم برابر ۱ مول بر لیتر باشند. و دمای انجام واکنش برابر ۹۰ درجه سانتی‌گراد باشد. در این شرایط آزمایش بهینه‌ای انجام گرفت که نتیجه آنالیز *XRD* انجام شده بر روی پودر به دست آمده در شکل ۲۹ آمده است.

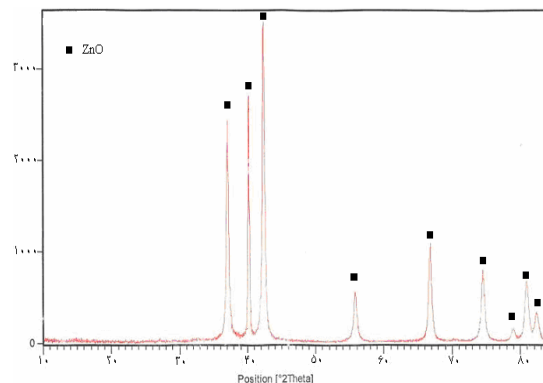


شکل ۲۹: آنالیز *XRD* نمونه در شرایط بهینه

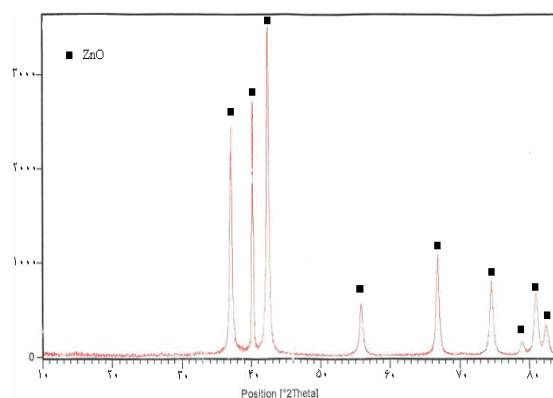
### ۴- نتیجه گیری

دما مهم‌ترین پارامتر در شکل‌گیری پودر اکسید روی می‌باشد هنگامی که غلظت مواد مقادیر مناسبی را داشته باشند مهمترین و اساسی‌ترین عامل زمان است تا انتقال فاز صورت گیرد. یعنی حتی اگر بعضی از عوامل در سطوح مناسبی قرار نداشته باشند باز هم ممکن است در دمای مناسب پودر اکسید روی تولید شود و برعکس این امر نیز صادق است. برای مثال وقتی که تمام عوامل در سطوح مناسب خود قرار داشته باشند اما اگر دما در سطح مناسب خود قرار نداشته باشد شکل‌گیری پودر اکسید روی به سختی انجام گرفته و پودر تولیدی حاوی فازهای دیگر نیز هست.

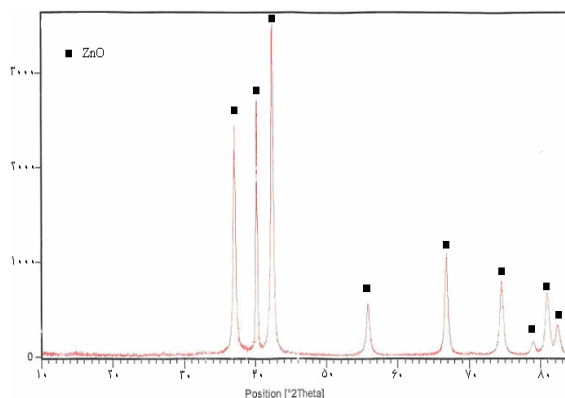
در غلظت‌های مختلف  $Na_2CO_3$  تغییر خاصی در نمودارها مشاهده نمی‌شود. این موضوع حکایت از آن دارد که کم تاثیر بودن این پارامتر به علت وجود مقادیر مناسب غلظت‌های سولفات روی و هیدروکسید سدیم می‌باشد. در نمودارها بجز تغییر در شدت پیک‌ها موضوع خاصی مشاهده نمی‌شود. پارامتر بسیار مهم و تاثیرگذار در انتقال فاز غلظت هیدروکسید سدیم می‌باشد.



شکل ۲۶: آنالیز *XRD* نمونه در سرعت همزدن ۲۰۰ دور بر دقیقه



شکل ۲۷: آنالیز *XRD* نمونه در سرعت همزدن ۳۰۰ دور بر دقیقه



شکل ۲۸: آنالیز *XRD* نمونه در سرعت همزدن ۴۵۰ دور بر دقیقه

با توجه به نمودارهای بدست آمده در سطوح مختلف زمانی تغییر خاصی در فرآیند مشاهده نشد. البته این پارامتر برای مخلوط شدن یکنواخت مواد و جلوگیری از آگلومراسیون ذرات نیاز است اما مقادیری که برای این پارامتر در نظر گرفته شد مانند زمان تاثیر چندانی در پاسخ هدف نداشتند و این امر بدین دلیل است که پارامترهای قبلی بیشترین تاثیر را روی پاسخ هدف داشتند، یعنی تاثیر عواملی نظیر زمان انجام واکنش

- [9] Wen-Jun Li, Er-Wei Shi, Wei-Zhuo Zhong, Zhi-Wen Yin; (1999); *Journal of Crystal Growth* 203; pp186-196.
- [10] Wenwei Wu, Qiuyu Jiang, (2006); *Materials Letters* 60; pp 2791–2794.
- [11] Changle Wu, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, Hongshui Wang, Fatang Tan, Shitao Li; (2006); *Materials Letters* 60 1828–1832
- [12] D.Mondelaers, G.Vonholyand, H.Van. Den. Rul, G.D. HEan, M.K. Van Beal, J.Mullen, L.C. Van Pouke; (2002); *Materials Research Bulletin* 37; pp 901-914.
- [13] W.Q. Peng, S.C. Qu, G.W. Cong, Z.G. Wang; (2006); *Materials Science in Semiconductor Processing* 9; pp156–159.
- [14] Xinyu Zhao, Baicun Zheng, Chunzhong Li, Hongchen Gu; (1998); *Powder Technology* 100; pp 20-23.
- [15] Yanghai Gui, Changsheng Xie, Qinyi Zhang, Mulin Hu, Jun Yu, Zhe Weng; (2006); *Journal of Crystal Growth* 289; pp 663–669.

با توجه به آنچه که در بخش انتقال فاز گفته شد می‌توان به اهمیت  $NaOH$  در تشکیل اکسید روی پی برد. وقتی که مقدار یون هیدروکسید در محیط کم باشد آنگاه بجای انتقال فاز به سمت اکسید روی، ماده دیگری با ترکیب  $\varepsilon - Zn(OH)_2$  تشکیل می‌گردد.

بررسی زمان انجام واکنش و سرعت همزدن با استفاده از نتایج آنالیز  $XRD$  انجام پذیرفت. طیف‌های  $XRD$  نمونه‌ها فقط پیک‌های اکسید روی را نشان می‌دهند.

وجود پیک‌های اکسید روی در نمونه‌ها نشانگر بی‌تاثیر بودن این دو پارامتر در سطوح انتخابیشان می‌باشد. یعنی تاثیر عواملی نظیر زمان انجام واکنش و سرعت همزدن در این سطوح انتخاب شده وقتی که سایر پارامترها در سطح بهینه خود قرار دارند بخوبی نمایان نمی‌شود.

با توجه به نکات گفته شده در بالا، شرایط بهینه آزمایش هنگامی است که غلظت سولفات روی، کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم برابر ۱ مول بر لیتر باشند. و دمای انجام واکنش برابر ۹۰ درجه سانتیگراد باشد.

همچنین با توجه به نتیجه آنالیز  $XRD$  مربوط به آزمایش بهینه (شکل ۲۹) فقط پیک‌های  $ZnO$  مشاهده می‌شود و پودر بدست آمده دارای اندازه ذرات ۷۰ تا ۱۵۰ نانومتر است.

## منابع

- [1] <http://www.ASAME.ir>
- [2] Web <http://digitalfire.com/>
- [3] <http://www.kimianet.com>
- [4] Jianguo Zhou, Fengying Zhao, Yingling Wang, Yan Zhang, Lin Yang; (2007); *Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties*; *Journal of Luminescence* 122–123; pp 195–197.
- [5] Jianguo Zhou, Yali Wang, Fengying Zhao, Yingling Wang, Yan Zhang, Lin Yang; (2006); *Journal of Luminescence* 119–120; pp 248–252.
- [6] R.Y. Hong, J.Z. Qian, J.X. Cao; (2006); *Powder Technology* 163; pp 160–168.
- [7] S.C.Zhang, X.G.Li, (2003); *Colloids and surface A: physicochem. Eng.* 226; pp 35-44.
- [8] Tetsuo Kawano, Hiroaki Imai; (2005); *Journal of Crystal Growth* 283; pp 490–499.

## زیر نویس‌ها

- <sup>1</sup> - R.Y. Hong  
<sup>2</sup> - J.Z. Qian  
<sup>3</sup> - Poly methyl methacrylate  
<sup>4</sup> - Tetsuo Kawano  
<sup>5</sup> - Hiroaki Imai  
<sup>6</sup> - Scale up  
<sup>7</sup> - S.C. Zhang  
<sup>8</sup> - X.G. Li