

تأثیر عوامل فرآیند بر سنتز کرات مزومتخلخل اکسید قلع

فرشته بیات، علی بیت‌اللهی، سیدمحمد میرکاظمی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

beitolla@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش کرات مزومتخلخل اکسید قلع (SnO_2) با استفاده از نانوذرات پلی‌استایرن (PS) و سورفکتانت کاتیونی CTAB سنتز شد. تأثیر دما، اتمسفر و رژیم حرارتی کلسیناسیون بر مورفولوژی ذرات حاصل مورد بررسی قرار گرفت. کرات مزومتخلخل SnO_2 سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، آنالیز جذب و واجذب نیتروژن، پراش اشعه ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که پس از کلسیناسیون در دمای 500°C کرات مزومتخلخل اکسید قلع با ابعادی در محدوده $20\text{--}30\text{ nm}$ با سطح ویژه $113/278\text{ m}^2/\text{g}$ حاصل می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ فروردین ۱۳۹۴

پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

اکسید قلع، مزومتخلخل، پلی‌استایرن، CTAB

۱- مقدمه

اکسید قلع یک نیمه‌هادی نوع n با نوار ممنوعه بزرگ است ($3/6\text{ eV}$ در 300 K). این ماده به دلیل خواص نوری و الکتریکی ویژه، پایداری بالا و مقاومت خوب در برابر اسید و باز، کاربردهای گسترده‌ای در سنسورهای گاز، الکترودهای باتری لیتیومی، سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ و قطعات دارای خاصیت فتوکاتالیستی و لومینسانس یافته است [۱-۳]. تاکنون نانو ساختارهای متنوع اکسید قلع مثل نانوسیم‌ها، نانوالیاف، نانوصفحه‌ها و کرات توخالی سنتز شده و خواص نوری و الکتریکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۴]. بررسی‌ها نشان داده‌است که خواص و عملکرد اکسیدهای

فلزی با ساختارهای متخلخل و سطح ویژه بالا بهبود می‌یابد. برای مثال در حسگرهای گاز نیمه‌هادی به دلیل آنکه برهم‌کنش گاز با ماده سبب تغییر هدایت می‌شود، افزایش سطح ویژه می‌تواند سرعت پاسخ و بازیافت حسگر را بهبود بخشد [۲].

در چند دهه اخیر کرات توخالی تک سایز به دلیل مورفولوژی معین، توزیع یکنواخت، دانسیته پایین، سطح ویژه بالا و کاربردهای گسترده توجه زیادی را به سوی خود جلب کرده‌اند. قالب‌های سخت به صورت گسترده‌ای در سنتز کرات توخالی غیرآلی نیز به کار می‌روند. ترکیبات زیادی مثل ذرات پلیمری، غیرفلزی و فلزی می‌توانند به عنوان قالب سخت در این منظور به کار روند. شکل و

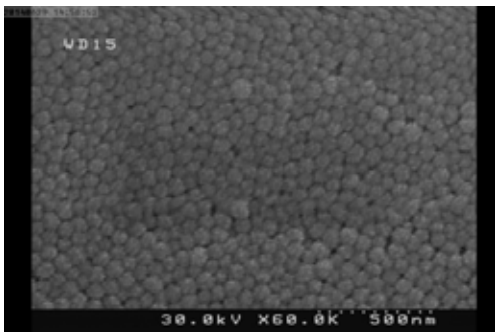


۲-۳- سنتز کرات مزومتخلخل اکسید قلع

به منظور سنتز کرات توخالی اکسید قلع ابتدا ۰/۲ گرم CTAB در مخلوط ۱۰ ml آب، ۵ ml اتانول و ۰/۳۷ ml آمونیا (۲۵٪) حل شد. سپس ۲/۲ ml لاتکس پلی استایرن قطره قطره به محلول اضافه شد. سپس ۱ گرم پیش ماده کلرید قلع به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲ ساعت تحت همزدن قرار گرفت. مخلوط به مدت ۲ روز پیرسازی شد. بعد از ۳ بار شست و شو با اتانول محصول حاصل در دمای 70°C به مدت ۲ ساعت خشک شد. جهت حذف قالبها نمونه در دمای 500°C ، 450°C و 400°C به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هوا کلسینه شد. کلسیناسیون در اتمسفر نیتروژن به مدت ۲ ساعت در دمای 500°C نیز انجام گردید و پس از سرمایش به دمای محیط جهت خروج مواد آلی در دمای 600°C به مدت ۲ ساعت نگاه داشته شد.

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات پلی استایرن از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد (شکل ۱). همان طور که مشاهده می شود مورفولوژی نانوذرات سنتز شده کروی بوده و میانگین اندازه ذرات حدود ۸۰ نانومتر است.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

پلی استایرن سنتز به روش پلیمریزاسیون امولوسیونی

اندازه کرات توخالی اساساً وابسته به قالب مورد استفاده است. برای مثال کلئیدهای پلیمری مثل پلی استایرن (PS^1) در سنتز SiO_2 ، SnO_2 ، TiO_2 ، Ni(OH)_2 و سایر مواد مورد استفاده قرار گرفته است. قالب های غیرفلزی غیرآلی شامل ذرات کربن و سیلیکا نیز در سنتز اکسیدهای فلزی توخالی مثل VO_2 ، NiO ، MnO_2 و ترکیبات دیگر به کار رفته است [۵۶]. هدف پژوهش حاضر سنتز کرات توخالی اکسید قلع با استفاده از قالب سخت پلی استایرن و قالب نرم CTAB^2 و بررسی عوامل فرآیند بر مورفولوژی ذرات حاصل می باشد.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، اتانول، آمونیا (۲۵٪)، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، سدیم بی کربنات (NaHCO_3) و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) از شرکت مرک و پتاسیم پرسولفات (KPS) از شرکت آلد ریچ خریداری شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات پلی استایرن

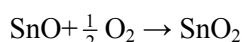
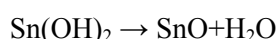
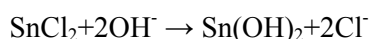
نانوکره های PS به روش پلیمریزاسیون امولوسیونی سنتز شد. ۰/۳۷۵ گرم SDS و ۰/۱ گرم NaHCO_3 در ۸۴ ml در آب دیونیزه حل شد و ۱۵ گرم PS به محلول اضافه شد. مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه در اتمسفر گاز نیتروژن تحت همزدن شدید قرار گرفت. سپس دمای سیستم به 70°C رسانده شد و ۱ ml محلول آبی KPS (۰/۳۷ M) به مخلوط اضافه شد. واکنش به مدت ۱۰ ساعت در اتمسفر نیتروژن ادامه یافت و نانوذرات کروی PS سنتز شد.

¹ Poly Styrene

² Cetyltrimethylammoniumbromide



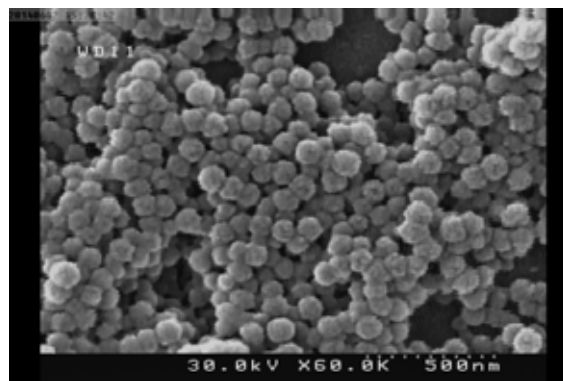
مطرح شده است [۸-۱۰]. یون‌های OH^- از تجزیه باز مورد استفاده مثل آمونیا، سود و اوره حاصل می‌شوند. واکنش‌های هیدرولیز و تراکم در مورد پیش‌ماده کلرید قلع دو آبه در محیط بازی به صورت زیر گزارش شده است:



ابتدا محصول واسطه $\text{Sn}(\text{OH})_2$ در محلول آبی بازی نمک‌های $\text{Sn}(\text{II})$ تشکیل می‌شود که در مرحله بعد با از دست دادن هیدروژن و اکسیداسیون به SnO_2 تبدیل می‌شود [۱۱ و ۱۲].

شکل ۳ آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه پس از خشک شدن را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در محدوده $1100-900 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش پیوندهای C-N در مولکول‌های CTAB نسبت داده می‌شود [۱۳]. برهم‌کنش پیش‌ماده و مایسل‌های CTAB روی فرکانس نوسان پیوندهای اتمی تاثیر گذار است. از آنجایی که هیدروکسید قلع با سر مثبت سورفکتانت اتصال برقرار می‌کند، انتظار می‌رود فرکانس ارتعاشات اتمی پیوند C-N تغییر کند. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود فرکانس ارتعاشات اتمی پیوند C-N در محدوده ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ تغییر کرده و برخی از آن‌ها حذف شده است. موقعیت پیک‌ها از اعداد موج 1018 cm^{-1} ، 1043 cm^{-1} و 1066 cm^{-1} به 991 cm^{-1} ، 1024 cm^{-1} و 1058 cm^{-1} تغییر یافته است و ارتعاشات اتمی در اعداد موج 987 cm^{-1} ، 962 cm^{-1} و 937 cm^{-1} حذف شده است.

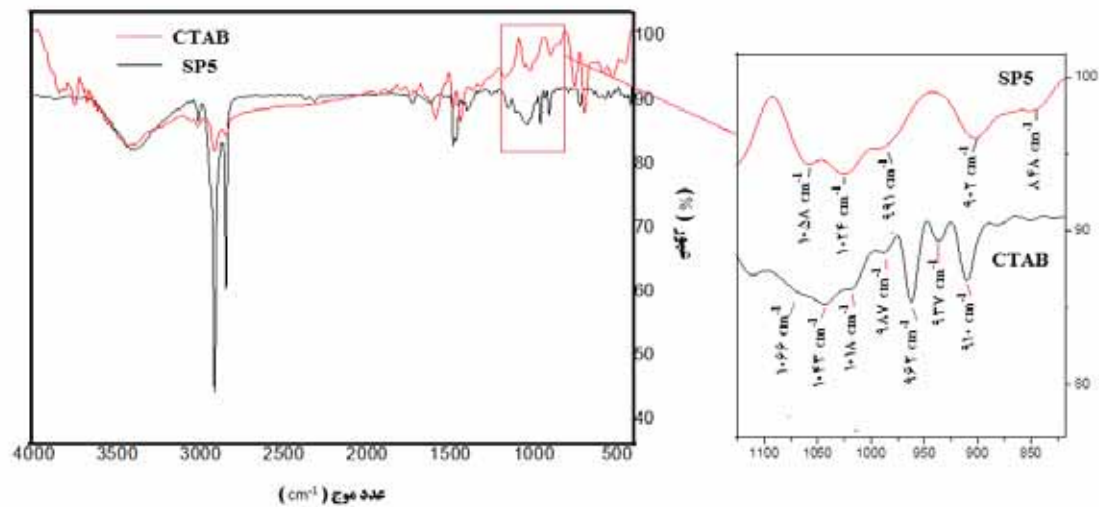
در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پیش از کلسیناسیون آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مورفولوژی ذرات پیش از کلسیناسیون کروی بوده و پیش‌ماده قلع توانسته پوشش یکنواختی روی مجموعه قالب‌های نرم و سخت ایجاد کند.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه حاوی

قالب‌های آلی بعد از خشک شدن در دمای 70°C

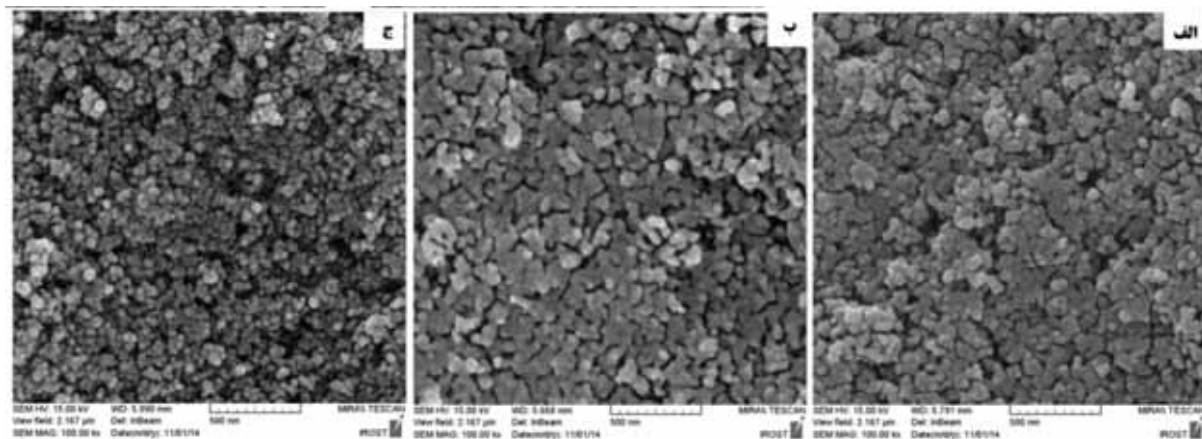
مکانیزم کلی تشکیل مزوساختار با استفاده از سورفکتانت کاتیونی CTAB بر اساس برهم‌کنش الکترواستاتیک بین پیش‌ماده غیرآلی I^+ ، گروه سر مثبت سورفکتانت S^+ و یون متقابل X^- مطرح شده است. در اینجا I^+ یون قلع، S^+ سر مثبت سورفکتانت (CTA^+) و X^- یون هالید Cl^- و OH^- است که به وسیله نیروی پیوند هیدروژنی از نیروی دافعه بین I^+ و S^+ جلوگیری می‌کند. OH^- پیرامون سر مثبت مولکول سورفکتانت کاتیونی (CTA^+) قرار می‌گیرد، بنابراین هیدروکسید قلع پیرامون مایسل‌های CTAB قرار گرفته و توانایی تشکیل مزوساختار را خواهد داشت [۷]. این فرآیند در بررسی‌های متعددی به عنوان مکانیزم تشکیل مزوساختار اکسید قلع با استفاده از سورفکتانت کاتیونی CTAB در محیط بازی و با استفاده از پیش‌ماده کلرید قلع



شکل ۳- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه حاوی قالب‌های آلی PS (بعد از خشک شدن در دمای ۷۰°C) و CTAB

به نظر می‌رسد پیش از اینکه جداره اکسید قلع متراکم شود، قالب سخت پلی‌استایرن تجزیه شده و باعث جمع شدن کرات می‌گردد. در دمای ۵۰۰°C نانوذرات ریز با اندازه‌ای در محدوده ۳۰-۴۰ nm حاصل شده و مورفولوژی ذرات حاصل به کره نزدیک است.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پس از کلسیناسیون در دمای ۵۰۰°C، ۴۵۰°C و ۴۰۰°C به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هوا رانشان می‌دهد. با توجه به اندازه نانو ذرات کروی پلی‌استایرن سنتز شده، مشاهده می‌شود بعد از کلسیناسیون در هر سه دما ذرات ریزتر از حد انتظار هستند.



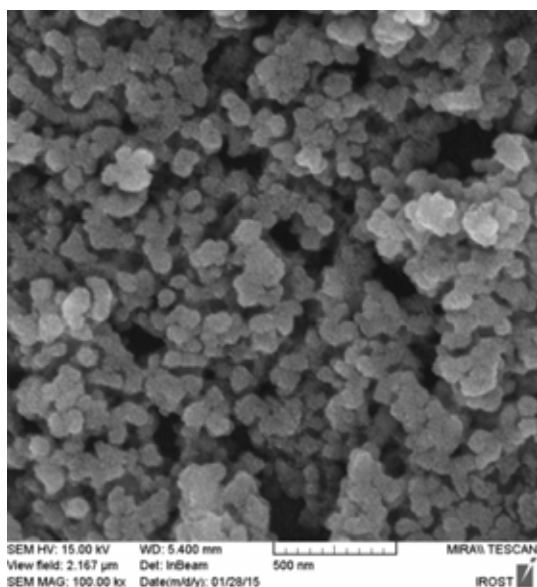
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پس از کلسیناسیون در دمای ۵۰۰°C

درجه سانتی‌گراد در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از خشک شدن، پودر هیدروکسید قلع

نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس بعد از خشک شدن در دمای ۷۰°C و کلسیناسیون در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰



اما آگلومره شده‌اند. افزایش دوباره دما و رساندن آن به 600°C جهت خروج و سوختن کربن می‌تواند باعث آگلومراسیون و زینتر شدن ذرات به یکدیگر شود.

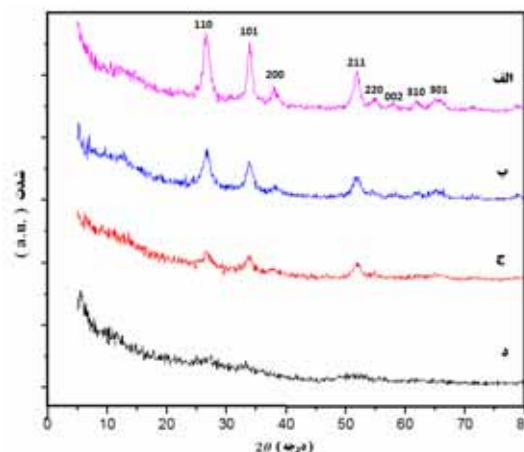


شکل ۶- تصویر FESEM اکسید قلع بعد از کلسیناسیون در اتمسفر نیتروژن و هوا

پودر به دست آمده رنگ بسیار تیره‌ای نسبت به نمونه‌های کلسینه شده در هوا داشت. تیرگی رنگ حاکی از حضور کربن باقی‌مانده است. احتمالاً با افزایش دما گروه‌های OH خارج شده و شبکه متراکمی از نانوذرات اکسید قلع تشکیل و منافذ بسته شده است، بنابراین کربن درون ذرات به دام افتاده است و نتوانسته خارج شود. بنابراین استفاده از اتمسفر N_2 مطلوب نیست.

به دلیل تبلور مناسب فاز اکسید قلع در دمای 500°C و اتمسفر هوا، سطح ویژه و ویژگی‌های تخلخل این نمونه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ منحنی جذب و واجذب این نمونه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود به دلیل حضور حلقه هیستریزیس این منحنی متعلق به

آمورف حاصل می‌شود که با کلسیناسیون در دماهای بالاتر فاز اکسید قلع از آن متبلور می‌گردد. با کلسیناسیون در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت مطابق کارت JCPDS شماره ۱۴۴۵-۴۱، پیک‌های مربوط به فاز اکسید قلع با ساختار تتراگونال مشاهده گردید. با کاهش دمای کلسیناسیون از 500°C به 450°C و 400°C ، به دلیل کاهش میزان تبلور تعدادی از پیک‌ها حذف شده و پیک‌ها پهن‌تر شده‌اند. بنابراین دمای 500°C برای تشکیل فاز اکسید قلع مناسب است.



شکل ۵- طیف پراش اشعه ایکس اکسید قلع. کلسینه شده در دماهای الف) 500°C ، ب) 450°C ، ج) 400°C و د) نمونه خشک شده در دمای 70°C .

به منظور حفظ مورفولوژی کرات، کلسیناسیون نمونه در اتمسفر نیتروژن انجام گرفت. پلی‌استایرن به عنوان یک ترکیب آلی آروماتیک در اتمسفر N_2 کربونیزه می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود با جلوگیری از سوختن و خروج آن به صورت فاز گازی پیش از ایجاد تراکم کافی در لایه اکسید قلع، از انقباض بیش از حد ذرات کروی جلوگیری شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه SP5 در اتمسفر نیتروژن در شکل ۶ نشان می‌دهد که ذرات حاصل بعد از کلسیناسیون نسبت به نمونه‌های دیگر اندازه بزرگتری دارند،



- [5] J. Hu, M. Chen, X. Fang, and L. Wu, "Fabrication and application of inorganic hollow spheres.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, pp. 5472–91, Nov. 2011.
- [6] X. Cheng, M. Chen, L. Wu, and G. Gu, "Novel and facile method for the preparation of monodispersed titania hollow spheres," *Langmuir*, no. 31, pp. 3858–3863, 2006.
- [7] M. A. Farrukh, B. T. Heng, and R. Adnan, "Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods," *Turkish J. Chem.*, vol. 34, no. 4, pp. 537–550, 2010.
- [8] Z. Wen, Q. Wang, Q. Zhang, and J. Li, "In situ growth of mesoporous SnO₂ on multiwalled carbon nanotubes: A novel composite with porous-tube structure as anode for lithium batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 2772–2778, 2007.
- [9] D. Chen and L. Gao, "Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO₂ nanoparticles by water-in-oil microemulsion- assisted hydrothermal process," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 279, no. 1, pp. 137–142, 2004.
- [10] Y. De Wang, C. L. Ma, X. D. Sun, and H. De Li, "Synthesis of supramolecular-templated mesostructured tin oxide," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 4, no. 5, pp. 223–226, 2001.
- [11] H. Wang and A. Rogach, "Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications," *Chem. Mater.*, 2013.
- [12] A. Ganguly, *Fundamentals of Inorganic Chemistry*, Second. 2012.
- [13] A. Shokuhfar and S. S. Seyyed Afghahi, "The heating effect of iron-cobalt magnetic nanofluids in an alternating magnetic field: application in magnetic hyperthermia treatment," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2013.
- [14] M. Kruk and M. Jaroniec, "Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials," *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 3169–3183, 2001.

دسته IV که مشخصه مواد مزومتخلخل است، می‌باشد. سطح ویژه نمونه برابر $113/278 \text{ cm}^2/\text{g}$ به دست آمد.

۴- نتیجه‌گیری

نانو ذرات کروی پلی‌استایرن به روش پلیمریزاسیون امولوسیونی با موفقیت سنتز شد. نانو ذرات کروی مزومتخلخل اکسید قلع با استفاده از قالب‌های آلی CTAB و پلی‌استایرن سنتز شد. نمونه پیش از کلسیناسیون مورفولوژی مناسب کروی داشت. پس از حذف قالب‌های آلی در اتمسفر هوا و دمای 500°C ذرات مزومتخلخل کروی SnO₂ با سطح ویژه $113/278 \text{ cm}^2/\text{g}$ و اندازه ذراتی در محدوده ۲۰–۳۰ nm به دست آمد.

مراجع

- [1] S. M. Hwang, Y.-G. Lim, J.-G. Kim, Y.-U. Heo, J. H. Lim, Y. Yamauchi, M.-S. Park, Y.-J. Kim, S. X. Dou, and J. H. Kim, "A case study on fibrous porous SnO₂ anode for robust, high-capacity lithium-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 10, pp. 53–62, Nov. 2014.
- [2] L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira, "Preparation of mesoporous and/or macroporous SnO₂-based powders and their gas-sensing properties as thick film sensors.," *Sensors (Basel)*, vol. 11, no. 2, pp. 1261–76, Jan. 2011.
- [3] K. Li, Y. Wang, Y. Xu, and H. Chen, "Macroporous SnO₂ synthesized via a template-assisted reflux process for efficient dye-sensitized solar cells," *Appl. Mater* 2013.
- [4] Z. Chen, D. Pan, Z. Li, Z. Jiao, M. Wu, C.-H. Shek, C. M. L. Wu, and J. K. L. Lai, "Recent advances in tin dioxide materials: some developments in thin films, nanowires, and nanorods.," *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 7442–86, 2014.