

سنتر سونوشیمیایی نانومواد مزومتخلخل سولفید روی در اتمسفر غیر حلال

نوع مقاله: علمی پژوهشی

محمد امین حیدری، حمید کریمی، حسین بنا متجدد امروز

دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

* motejadded@iust.ac.ir

چکیده:

تاکنون کلیه نانوذرات مزومتخلخل سولفید روی در محیط حلال سنتز شده‌اند. در این مقاله، از سیکلوهاگزان به عنوان اولین محیط غیرحلال سنتز جهت انجام واکنش بین پیش‌ماده‌های روی یعنی کلریدروی ($ZnCl_2$) و نیترات روی ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) و پیش‌ماده‌های گوگرد یعنی تیواستامید (C_2H_5NS)، تیواوره ($C_2H_4N_2S$) و سولفید سدیم ۵ آبه ($Na_2S \cdot 5H_2O$)، با استفاده و بدون استفاده از دودسیل آمین، به‌عنوان عامل هدایت‌کننده ساختاری استفاده شده‌است. برای تجزیه و تحلیل ویژگی‌ها و مشخصه‌های مورفولوژیکی محصولات به دست آمده از آنالیزهای مختلفی چون پراش پرتو اشعه ایکس، جذب و واجذب نیتروژن و همچنین از میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان بهره گرفته شده‌است. نتایج پراش اشعه ایکس اثبات‌کننده انجام موفق فرآیند سنتز در محیط غیرحلال سیکلوهاگزان می‌باشد. نتایج حاصل از هم‌دم‌های جذب و واجذب نیتروژن نشان می‌دهند که مواد سنتز شده با استفاده از پیش‌ماده‌های متنوع دارای اندازه حفرات و سطح ویژه متفاوت می‌باشند. بیش‌ترین سطح ویژه قابل دست‌یابی با روش پیشنهادی، حدود $191 m^2 \cdot g^{-1}$ بوده‌است که با کمک پیش‌ماده نیترات روی ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) و پیش‌ماده سولفید سدیم ۵ آبه ($Na_2S \cdot 5H_2O$)، به دست آمده است. مکانیزم سنتز سولفید روی در محیط غیرحلال سیکلوهاگزان نیز مورد بررسی قرار گرفت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۲ آذر ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۰ مهر ۱۴۰۱

صفحه ۹۴ تا صفحه ۱۰۹

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

سولفید روی، سونوشیمی، دودسیل آمین، مزومتخلخل.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.5.5

۱- مقدمه

منجر به اختلاف در خصوصیات شیمیایی و فیزیکی آن‌ها در مقایسه با مواد توده‌ای از همان ترکیب شیمیایی می‌گردد [۱-۴]. در میان انواع مختلف نیمه‌هادی‌های شناخته شده، نیمه هادی‌های دوتایی گروه II-IV با دارا بودن خواص نوری، الکتریکی، نوری الکتریکی، لومینسانس، فوتوکاتالیستی و لیزری بی نظیر اهمیت ویژه‌ای دارند [۵-۹]. در بین این گروه از نیمه‌هادی‌ها، سولفید روی (ZnS) با دو فاز، یک فاز با

نیمه‌هادی‌های نانوساختار، از جمله نانومواد می‌باشند که به دلیل کاربردهای بالقوه فراوان به صورت فزاینده‌ای مورد توجه محققین و صنایع قرار گرفته‌اند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این مواد بستگی زیادی به شکل، اندازه، مورفولوژی و نقص نقطه‌ای دارد. جذابیت نانوذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک و نسبت بسیار زیاد سطح به حجم آن‌ها می‌باشد که



گرفته است. روش سنتز شیمیایی عمدتاً بر پایه تجزیه حرارتی، روش میکروامولسیون، روش سل-ژل، روش رسوب همزمان شیمیایی (chemical co-precipitation method)، واکنش حالت جامد (solid-state reaction) و غیره است [۱۲، ۱۳] که در تمامی این روش‌ها برای انجام واکنش نیاز به درجه حرارت بالا می‌باشد [۹]. دسته دیگر سنتز با استفاده از قالب (سخت و نرم) یا بدون استفاده از قالب می‌باشد که در سنتز از قالب که می‌تواند حاصل تجمع چند صد ملکول مانند مایسل‌ها باشد، به عنوان مکان‌هایی برای رسوب محصول یا محصولات واکنش استفاده می‌گردند. با حذف این قالب‌ها و همچنین محصولات جانبی محصول نهایی به صورت متخلخل جداسازی می‌شود [۱، ۱۰]. به کارگیری قالب یا الگو به کنترل اندازه، شکل، جهت‌گیری و چند شکلی ساختارها (polymorphic structures) و در نتیجه به طراحی و معماری ماده سنتز شده کمک می‌کند [۱۴]. علی‌رغم مزایای بسیار به کارگیری قالب روش‌های حذف آن مانند کلیسناسیون، استفاده از اسید یا بازهای قوی می‌تواند به ساختار برخی از مواد سنتز شده صدمه وارد نماید. باقیماندن قالب حتی به مقدار اندک در مواد سنتز شده که کاربردهای دارویی، آرایش و مواردی مشابه دارند نیز مجاز نمی‌باشد لذا برخی از محققین سنتز بدون قالب را ترجیح می‌دهند و ماده سنتز شده در ظرف واکنش و خودنباشتی^۳ رسوب می‌کند [۸، ۱۵-۱۷]. دسته دیگر سنتز، سنتز در محیط واکنشی که در آن یک یا هر دو پیش ماده قابلیت حل را در آن داشته باشند [۵، ۶، ۱۰، ۱۴، ۱۸، ۱۹]. ساختار مواد اولیه، خواص محلول و ماهیت سطح تماس

ساختار زینک بلند مکعبی^۱ با شکاف باندهای مستقیم $3/6 \text{ eV}$ و دیگری با ساختار وورتزیت^۲ و شکاف باندهای مستقیم $3/77 \text{ eV}$ با انرژی اتصال (یا تقید) زیاد (40 میلی‌الکترون‌ولت) دارای رفتاری منحصر به فرد است و به همین دلیل قابلیت بالقوه زیادی در کاربردهای تحقیقاتی و صنعتی دارد. انرژی اتصال (یا تقید) و شکاف باندهای مستقیم زیاد سبب تولید سریع جفت‌های الکترون-حفره می‌شود و همین ویژگی باعث ایجاد خواص بی نظیری می‌گردد که منجر به کاربرد گسترده آن در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی و سمی زیست محیطی و آبی و همچنین دستگاه‌های لومینسانس، نمایشگرها، نوری الکترونیکی، حسگرها و لیزرها می‌شود [۳، ۵-۷، ۱۰، ۱۱]. اندازه، مورفولوژی و ابعاد به شدت می‌توانند بر خواص مواد نانوساختار تأثیر بگذارند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نه تنها به مورفولوژی، اندازه و غیره بستگی دارد بلکه به سطح آن‌ها نیز بستگی دارد. تخلخل نه تنها سبب ایجاد سطح و در نتیجه مکان‌های فعال زیادی در ماده می‌گردد بلکه سبب کاهش فاصله بین مکان‌های جذب فوتون و الکترون و تسهیل در واکنش اکسیداسیون و احیا و افزایش کارایی ماده متخلخل می‌گردد [۲]. مواد متخلخل اولین بار در سال ۱۹۹۱ ساخته شد. سنتز این مواد به دلیل راندمان بالا، پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی مناسب، محتوای ماده‌ای کمتر و فعالیت شیمیایی بالا مورد توجه قرار گرفت. سنتز نانوذرات متخلخل سولفید روی از منظرهای مختلف به دسته‌های گوناگونی قابل تقسیم هستند. سنتز با روش فیزیکی یا شیمیایی که در دهه گذشته مورد استفاده قرار

^۳ Self-Assemble

^۱ Zinc Blende Cubic

^۲ Wurtzite



سولفید سدیم ۵ آبه (شرکت سیگما آلمان)، تیواوره (شرکت سامجون چین) و تیواستامید (شرکت مرک آلمان) به عنوان پیش ماده‌های گوگرد استفاده شده است.

در تمامی نمونه‌ها مقدار ۴ میلی‌گرم مول از هر پیش ماده استفاده و در سیکلوهگزان به عنوان محیط واکنش ریخته شده‌اند. نمونه‌ها دو بار تحت تابش امواج فراصوت (۲۸۰ W) و هر بار به مدت ۵ دقیقه قرار گرفته‌اند. از سانتریفیوژ در مراحل مختلف جداسازی محصولات واکنش مانند جداسازی از محیط واکنش و جداسازی از محلول شستشو استفاده شده است. برای شستشوی تقریباً تمامی نمونه‌ها ابتدا از اتانول و سپس از آب استفاده شده است. رسوب نهایی در ۷۰°C به مدت ۱۰ ساعت خشک می‌گردد.

برای بررسی هر چه بهتر موضوع نیاز به سنتز چندین دسته نمونه بود. دسته نمونه اول برای بررسی و حصول اطمینان از انجام واکنش در محیط غیر حلال می‌باشد. این دسته نمونه در حقیقت یک نمونه است که در مراحل مختلف شستشو داده شده و در هر مرحله نسبت به تهیه الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) اقدام گردید. این نمونه دارای ۳۰ mL سیکلوهگزان و ۱/۲۱ گرم دودسیل آمین است که پس از سنتز و جداسازی محصول، ابتدا با سیکلوهگزان (نمونه EtOH-WASH)، سپس با الکل (نمونه EtOH-WASH) و در نهایت با آب (نمونه EtOH-H₂O-WASH) شستشو داده شد. دسته دوم نمونه‌ها با هدف بررسی امکان سنتز سولفید روی با پیش ماده‌های مختلف بود. در نمونه‌هایی که از تیواوره، تیواستامید و برخی از نمونه‌هایی که از سولفید سدیم به عنوان پیش ماده گوگرد استفاده شد از نیترات روی ۶ آبه به عنوان پیش ماده روی استفاده گردید. نمونه‌هایی که از کلرید روی

بلور و محلول اطراف آن از جمله مواردی هستند که تاثیر زیادی بر رشد کریستال دارند [۳، ۲۰-۲۲]. محدود کردن دامنه اندازه حفرات در قطر مطلوب (در قطری نزدیک به اندازه قطر سینتیکی ملکول نفوذکننده) سبب افزایش کارایی ماده متخلخل می‌گردد. از طرفی دستیابی به ساختار یکنواخت و حصول خواص یگانه با کنترل رشد کریستال حاصل ضروری می‌باشد [۱۹، ۲۳]. از مهمترین عوامل در رشد کریستال کنترل سرعت واکنش است که این مهم با عدم حلالیت پیش ماده‌ها و کندی سرعت واکنش و به کارگیری عامل تشدیدکننده سرعت واکنش مانند امواج فراصوت حاصل می‌گردد. بکارگیری امواج فراصوت سبب بی‌نیازی به دمای بالا برای انجام و تدام واکنش می‌شود. در این مطالعه برای اولین بار از محیط غیرحلال برای سنتز و رشد کریستال‌های سولفید روی، جهت دستیابی به ساختار مزومتخلخل با نظم بالا و خواص فیزیکی و شیمیایی یگانه که از فاکتورهای بسیار مهم محصول است استفاده شده است. همچنین از عامل پیش ماده به عنوان یک رویکرد ساده و مؤثر برای مهندسی سنتز نانوذرات مزومتخلخل سولفید روی با توزیع باریک اندازه حفرات و دستیابی به ساختاری یکنواخت استفاده شده است.

۲- روش تحقیق

این مطالعه به صورت یک پژوهش آزمایشگاهی طراحی و اجرا گردید. برای سنتز نانوذرات مزومتخلخل سولفید روی چهار دسته نمونه سنتز شد. برای سنتز نمونه‌ها از سیکلوهگزان (شرکت شیمیایی Daejung، کره) به عنوان محیط واکنش غیرحلال، از دودسیل آمین (شرکت مرک آلمان) به عنوان ماده فعال سطح، نیترات روی ۶ آبه و کلرید روی به عنوان پیش ماده روی (شرکت شیمیایی Daejung، کره) و



۴- نتایج و بحث

با توجه به اینکه پیش‌ماده‌ها دارای محتوای آبی هستند لذا می‌بایست از عدم تاثیر این محتوای آبی بر واکنش اطمینان حاصل می‌شد. لذا یک نمونه سنتز شد و پس از جداسازی محصولات واکنش از محیط واکنش، ابتدا با سیکلوهگزان شستشو داده شد. در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه (نمونه HEX-WASH در شکل ۱) پیک‌هایی در 2θ برابر با $22/9$ ، $29/5$ ، 32 ، $35/3$ ، $38/9$ ، $42/4$ ، $46/7$ ، $47/1$ ، $48/4$ (JCPDS Ref. 36-1474) $59/9$ و $56/6$ ، $55/7$ [۲۴] (JCPDS 00-005-0566) وجود دارد [۲۵]. این پیک‌ها تایید کننده وجود هم‌زمان محصول سولفید روی و نیترات سدیم می‌باشد. به علت حلالیت کم نیترات سدیم و عدم حلالیت سولفید روی در الکل، این نمونه با الکل نیز شستشو داده شد و تاثیر این شستشو در کاهش شدت پیک‌های مربوط به نیترات سدیم در الگوی پراش اشعه ایکس (نمونه EtOH-WASH در شکل ۱) دیده می‌شود. همچنین با توجه به حلالیت بسیار بالای نیترات سدیم و عدم حلالیت سولفید روی در آب این نمونه با آب نیز شستشوی داده شد که سبب حذف کامل پیک‌های مربوط به نیترات سدیم از الگوی پراش اشعه ایکس (نمونه EtOH-H₂O-WASH در شکل ۱) گردید و پیک‌های باقیمانده فقط مربوط به سولفید روی می‌باشد. نتایج حاصله از بررسی الگوی پراش اشعه ایکس نشان دهنده عدم تاثیر محتوای آبی پیش‌ماده‌ها بر تشکیل محصول می‌باشد، زیرا مقدار حلالیت نیترات سدیم در آب تقریباً ۰٫۲ گرم بر مول آب است و مقدار نیترات سدیم تولیدی حاصل از واکنش نسبت به مقدار محتوای آبی موجود در پیش‌ماده‌ها از این نسبت کم‌تر می‌باشد. بنابراین اگر محتوای آبی بر فرآیند تولید

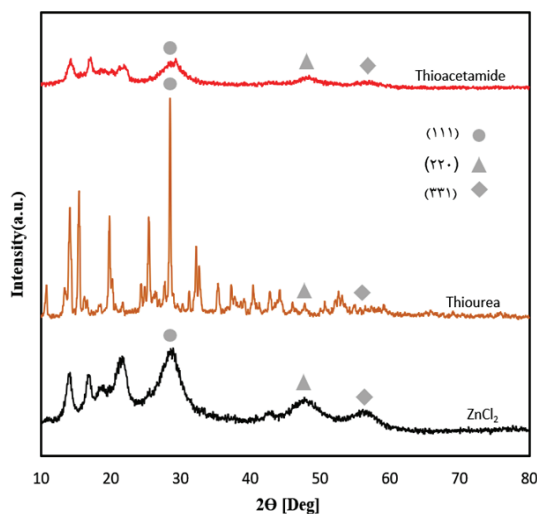
به‌عنوان پیش‌ماده روی استفاده گردید از سولفید سدیم ۵ آبه به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد استفاده شد. دسته سوم نمونه‌ها، شامل پنج نمونه است که در تمامی آن‌ها از پیش‌ماده نیترات روی ۶ آبه و سولفید سدیم ۵ آبه در ۳۰ mL سیکلوهگزان که دارای مقادیر مختلفی ماده فعال سطح هستند، استفاده شده است. هدف از سنتز این دسته از نمونه‌ها بررسی تاثیر ماده فعال سطح بر سطح ویژه، توزیع اندازه حفرات و اندازه کریستالیت است. دسته چهارم نمونه‌ها شامل مقادیر مختلف سیکلوهگزان است که هدف از آن بررسی تاثیر حجم محیط واکنش بر محصول نهایی می‌باشد.

۳- مشخصه‌یابی

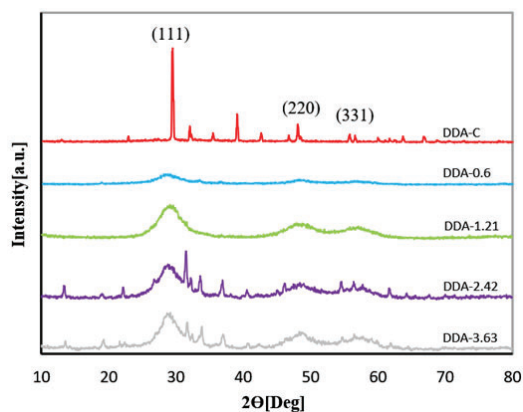
الگوی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) نمونه‌ها توسط دستگاه پراش سنج فیلیپس (هلند) PW1730 با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) انجام گرفته است. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دستگاه MIRA3\TESCAN (Czech) و ولتاژ شتابی ۳۰ kV انجام گردیده است. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به وسیله دستگاه 200kV philips CM200 instrument (FEI Europe, Eindhoven, The Netherlands) تهیه شده است. هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن توسط دستگاه BELSORP (Japan) mini II در دمای نیتروژن مایع (۷۷ K) ثبت گردیده‌اند. نمونه‌ها قبل از اندازه‌گیری به مدت ۵ ساعت در شرایط خلاء و تحت دمای 150°C گاززدایی شده‌اند. طیف سنجی FTIR در محدوده 500 تا 4000 cm^{-1} با دانه‌های KBr توسط دستگاه مدل shimadzu (ژاپن) ۴۸۰۰ S انجام شد. به منظور حصول اطمینان از حذف ماده فعال سطح از سطح ذرات سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت.



۲/۴۲ و ۳/۶۳ گرم دودسیل آمین با نامگذاری‌های به ترتیب DDA-3.63 و DDA-2.42، DDA-1.21، DDA-0.6، DDA-C شدند با هدف بررسی تاثیر ماده فعال سطح بر ساختار سولفید روی سنتز گردیدند. در تمامی این نمونه‌ها پیک‌هایی در 2θ برابر با ۲۹،۵، ۴۸،۴ و ۵۶،۶ که دلالت بر وجود سولفید روی با صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۳۱) است دیده می‌شوند (شکل ۳).



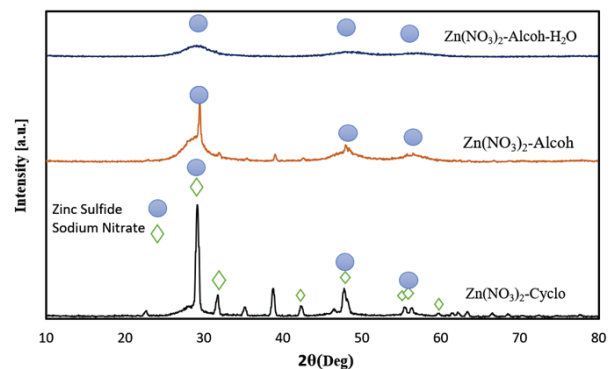
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ساخته شده با پیش‌ماده‌های تیواوره، تیواستامید و کلرید روی



شکل ۳- الگوهای پراش اشعه ایکس برای ارزیابی تاثیر ماده فعال سطح بر تخلخل

بنابراین در مورد همه نمونه‌ها واکنش سنتز سولفید روی تایید

تاثیری داشت می‌بایست نیترات سدیم حاصله را نیز در خود حل می‌نمود و از نمونه HEX-WASH حذف می‌گردید و در نتیجه پیک‌های آن در الگوی پراش اشعه ایکس دیده نمی‌شد. وجود پیک‌های مربوط به نیترات سدیم بیانگر عدم تاثیر محتوای آبی مواد اولیه در فرآیند تولید می‌باشد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس برای بررسی سنتز سولفید روی در محیط غیر حلال و تاثیر رسوب هم‌زمان نیترات سدیم بر تخلخل

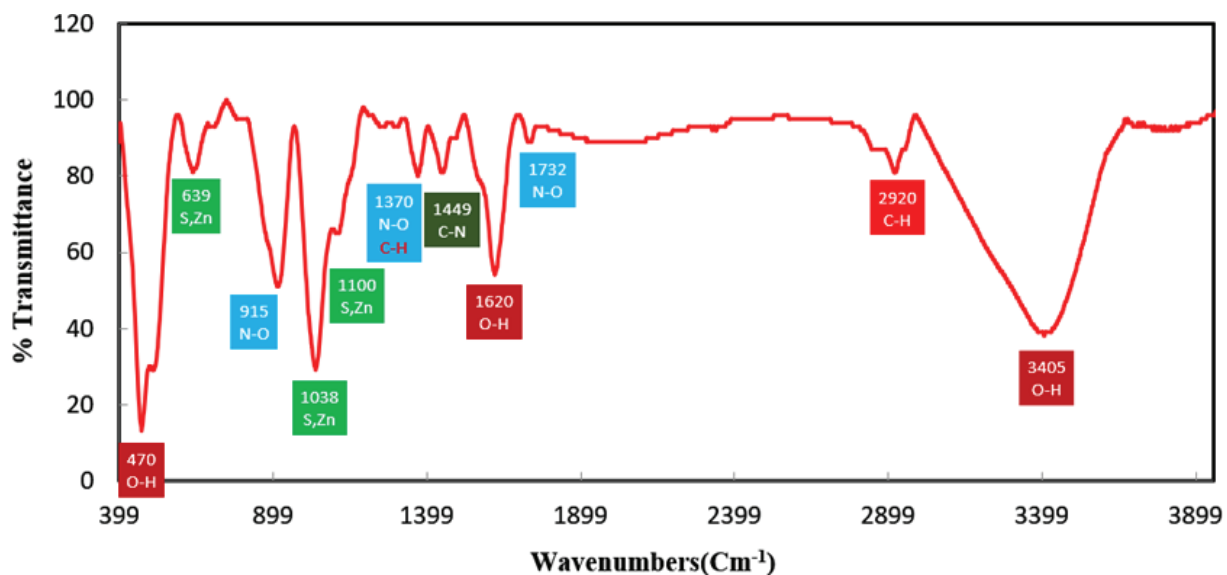
دسته دوم نمونه‌ها، برای حصول اطمینان از امکان بکارگیری این روش در سنتز سولفید روی لزوم اقدام به ساخت با پیش‌ماده‌های مختلف روی و گوگرد احساس می‌شد. علاوه بر سولفید سدیم ۵ آبه و نیترات روی ۶ آبه، از تیواوره (نمونه Thiourea) و تیواستات (نمونه Thiocetamide) و به عنوان پیش‌ماده‌های گوگرد همراه با نیترات روی ۶ آبه به عنوان پیش‌ماده روی و همچنین از پیش‌ماده کلرید روی به عنوان پیش‌ماده روی و سولفید سدیم ۵ آبه به عنوان پیش‌ماده گوگرد (نمونه $ZnCl_2$) نمونه‌هایی نیز سنتز شد. در الگوی پراش اشعه ایکس این سه نمونه، پیک‌های مربوط به سولفید روی دیده می‌شوند (شکل ۲) که گواهی بر امکان سنتز این ماده در محیط واکنشی غیرحلال می‌باشد.

سومین دسته از نمونه‌ها که دارای مقادیر ۰، ۰/۶۱، ۱/۲۱،

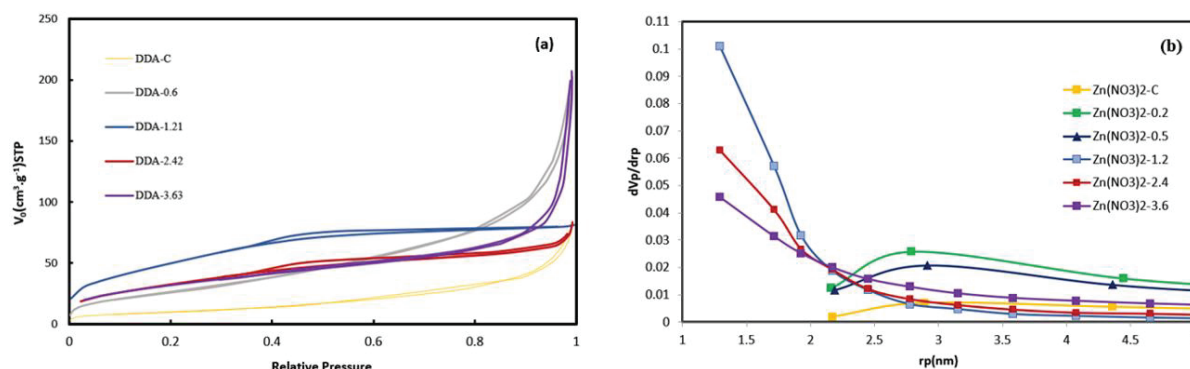


در N_2 در ۷۷ K انجام شد که در جدول ۱ گزارش شده است. نتایج حاصل از ایزوترم‌های تمامی نمونه‌های دسته سوم از نوع IV آیوپاک (IUPAC) می‌باشد (شکل ۵ a و b) که بیانگر وجود مزوحفره در ماده سنتز شده است. حلقه پسماند (هیستریزس) در تمام منحنی‌ها وجود دارد که تاییدکننده ساختار مزومتخلخل می‌باشد. بیش‌ترین سطح ویژه BET مربوط به نمونه DDA-1.21 با مقدار $190/95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ است. دامنه توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌ها به ویژه برای نمونه DDA-1.21 باریک است، که نشان‌دهنده پایداری ساختار حتی هنگام حذف قالب و همچنین تاثیر کاهش سرعت واکنش (در باریک نمودن دامنه توزیع اندازه حفرات) است. اطلاعات جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت دودسیل‌آمین، اندازه ذرات، کل حجم حفرات و سطح ویژه افزایش می‌یابد در حالی که متوسط قطر حفرات کاهش می‌یابد. علیرغم ناخالصی‌های موجود در برخی از نمونه‌ها، پیک‌های به دست آمده در $29/12$ ، $48/47$ و $56/7$ که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است نشان‌دهنده ساختار سولفید روی (بلور مکعبی) است.

می‌گردد. وجود فازهای دیگری در نتایج پراش اشعه ایکس نمونه‌های مختلف، نشان می‌دهد که در مورد برخی از آن‌ها، پیش‌ماده‌ها و یا محصول ثانویه واکنش سنتز (NaNO_3)، پس از انجام شستشو حذف نشده است. با توجه به حلالیت بالای پیش‌ماده‌ها و محصول ثانویه در آب، این مشاهده نشان می‌دهد که این ترکیبات در مناطقی تشکیل شده‌اند که مولکول‌های آب دسترسی به آن‌ها ندارند. طیف FT-IR نمونه DDA-1.21 در شکل ۴ نشان داده شده است. با کمی انحراف، پیک‌های 1038 ، 1449 ، 1620 و 1732 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات روی و گوگرد است [۵، ۱۰، ۲۶]. سه پیک 470 ، 915 و 1620 cm^{-1} به اتصال پیوند O-H نسبت داده شده است [۵، ۱۰]. پیک‌های 915 و 1370 cm^{-1} مربوط به پیوند N-O محصول جانبی $\text{Na}(\text{NO}_3)$ است [۱۰]. در 1449 cm^{-1} که متعلق به پیوند C-N آمین موجود در دودسیل‌آمین است [۱۴]. پیک در 2919 cm^{-1} به ارتعاشات C-H پیوند آلیفاتیک مربوط می‌شود که مربوط به حضور قالب ارگانیکی است [۱۴، ۲۷، ۲۸]. برای بررسی برخی خواص مواد سنتز شده آزمون جذب-واجذب



شکل ۴- طیف FT-IR نمونه DDA-1.21



شکل ۵- منحنی توزیع جذب - واجذب و تخلخل سولفید روی مزوخلخل با مقادیر مختلف دودسیل آمین

جدول ۱- مقادیر سطح ویژه، قطر متوسط حفرات، اندازه کریستالیت و حجم کلی حفرات نمونه‌های سنتز شده با مقادیر

مختلف دودسیل آمین

نمونه	سطح ویژه BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	قطر متوسط حفرات (nm)	اندازه کریستالیت (\AA)	حجم کلی حفره ($cm^3(STP) \cdot g^{-1}$)
DDA-C	37.46	8.221	-	0.770
DDA-0.6	103.96	7.373	-	0.1962
DDA-1.21	190.95	2.613	22.5	0.1247
DDA-2.42	120.72	4.137	25.7	0.1248
DDA-3.63	116.37	9.687	28.3	0.2818

و WASH-HEX از مقدار $9/2631 m^2 \cdot g^{-1}$ ، $12/876 nm$ و $2/1282 cm^3(STP) \cdot g^{-1}$ به ترتیب به مقدار $190/95 m^2 \cdot g^{-1}$ ، $2/613 nm$ و $0/1247 cm^3(STP) \cdot g^{-1}$ در نمونه ETOH-H₂O-WASH تغییر می‌کنند که این تغییر نشان دهنده تاثیر رسوب همزمان و جایگیری نیترات سدیم در سولفید روی است که با حذف این محصول جانبی در محصول نهایی ایجاد تخلخل می‌نماید. شکل‌های ۸ و ۹ تصاویر FESEM و TEM از نمونه ETOH-H₂O-WASH را نشان می‌دهند. وجود کنتراست در تصاویر TEM نشان دهنده وجود حفره در نمونه ذکر شده می‌باشد. سطح ویژه ذرات با استفاده از رابطه (۱) برابر با $59 m^2 \cdot g^{-1}$ محاسبه شده است.

$$S = \frac{6000}{\rho \times D} \quad (1)$$

در اینجا S مساحت سطح ویژه بر حسب $m^2 \cdot g^{-1}$ و D قطر

الگوهای پراش برخی از نمونه‌ها بسیار شبیه و در همخوانی خوبی با پیک‌های ساختار مخلوط سولفید روی مکعبی هستند. با استفاده از معادله شرر، میانگین اندازه بلوری سه نمونه با اندازه‌گیری FWHM پیک صفحه (۱۱۱) محاسبه شده که در جدول ۱ آورده شده است و کوچکترین اندازه بلوری $22/5 \text{\AA}$ و مربوط به نمونه DDA-1.21 است.

همانطور که بیان شد، نیترات سدیم به عنوان محصول جانبی بطور همزمان با سولفید روی که محصول اصلی واکنش است در محیط واکنش رسوب می‌کند. با بررسی و استخراج اطلاعات (جدول ۲) حاصل از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن در $77 K$ برای دو نمونه WASH-HEX و ETOH-H₂O-WASH (شکل ۶ a و b)، دیده می‌شود سطح ویژه، میانگین قطر حفرات و کل حجم حفرات در نمونه

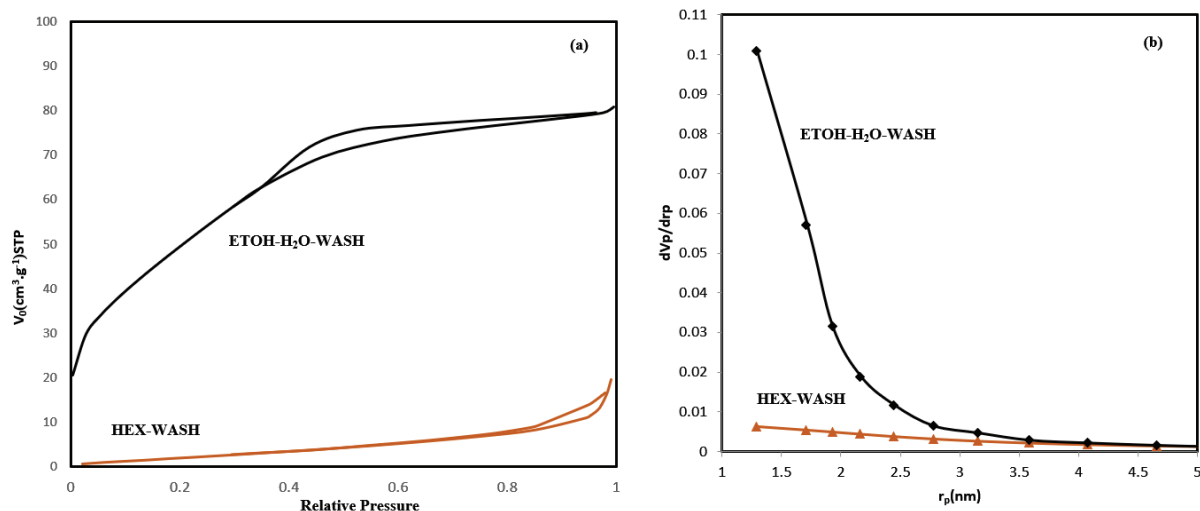


است یک یا هر دو پیش ماده در محیط واکنش حل می شدند ولی در این روش که اولین باری است برای سنتز سولفید روی مورد استفاده قرار می گیرد هیچ کدام از پیش ماده ها در محیط واکنش یعنی سیکلوهگزان حل نمی شوند.

ذرات بر حسب ρ و nm چگالی ذرات که برابر با $4/078 \text{ g.cm}^{-3}$ می باشد [۵].

۵- مکانیسم واکنش (Reaction Mechanism)

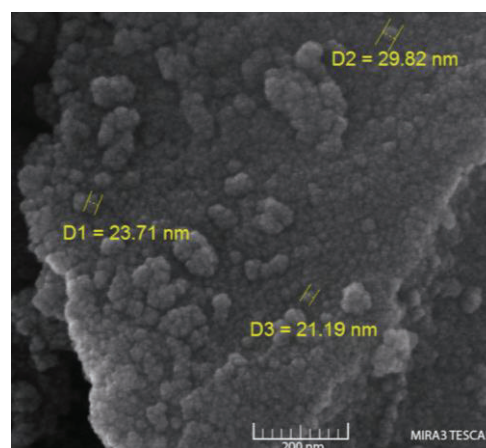
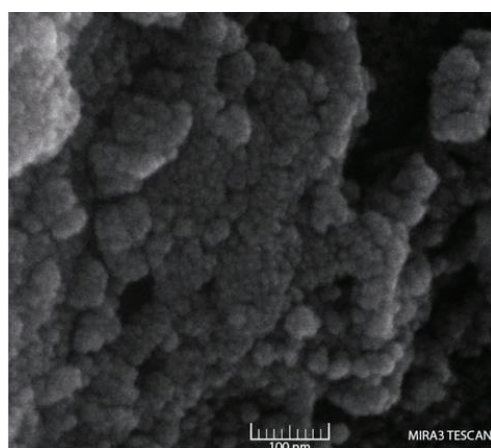
در روش هایی که تاکنون برای سنتز سولفید روی استفاده شده



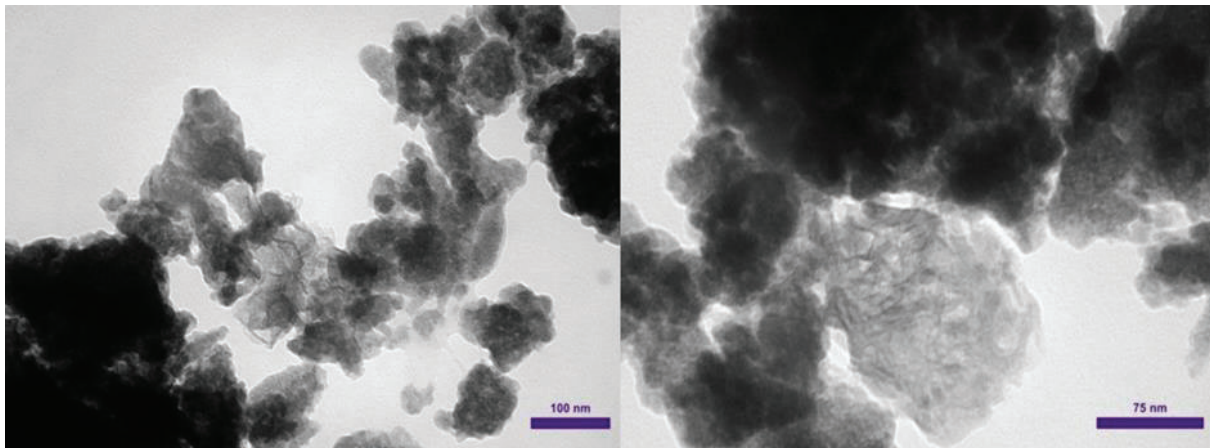
شکل ۶- منحنی توزیع جذب- و اجذب و اندازه حفرات نمونه های ETOH-H₂O-WASH و HEX-WASH

جدول ۲- مقادیر سطح ویژه، قطر متوسط حفره و حجم کل حفرات برای نمونه های HEX-WASH and ETOH-H₂O-WASH

نمونه	سطح ویژه BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	قطر متوسط حفره (nm)	حجم کل حفرات ($\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{g}^{-1}$)
HEX-WASH	9.2631	12.876	2.1282
ETOH-H ₂ O-WASH	190.95	2.613	0.1247



شکل ۷- تصویر SEM از DDA-1.21 که اندازه بلور تقریباً ۲۵nm را نشان می دهد.



شکل ۸- تصویر TEM نمونه DDA-1.21 که وجود کنتراست در آن بیانگر وجود حفره با قطر متوسط $2/6 \text{ nm}$ که بیانگر مزوحفره بودن نمونه ساخته شده می باشد.

تنش فشاری - حرارتی، سبب ایجاد سونولومینسانس می شود. همچنین امواج فراصوت، پخش کردن غلظت موضعی تجمع یافته در اطراف ذرات پیش ماده و در نتیجه باعث افزایش حلالیت آن ها و همچنین شکسته شدن پیش ماده های ترد می شود [۳۱] (شکل ۹ و ۱۰). قبل از ترکیب شدن حباب دو منطقه وجود دارد. منطقه داخلی که دارای دما و فشار بسیار بالایی است که این شرایط سبب ذخیره شدن مقدار زیادی انرژی در آن می شود که پس از فروپاشی حباب، منطقه داخلی آن با سرعت $10^{13} \sim 10^9 \text{ K.S}^{-1}$ خنک می شود. منطقه دیگر ناحیه بیرونی است که پس از ترکیدن به دو قسمت نزدیک و دور تقسیم می شود. محتویات حباب پس از ترکیدن با سرعت 400 Km.h^{-1} به بیرون تخلیه (میکروجت) می شود و با ذرات نزدیک (کمتر از 200 nm) برخورد می کند و سبب افزایش دما تا 2500 K می شود [۳۳]. این شوک های بسیار شدید سبب تبدیل مواد موجود در این قسمت به رادیکال های آزاد می شود [۱۴]. در قسمت دورتر (دورتر از 200 nm) شوک و تلاطم حاصل از تخلیه محتویات حباب علاوه بر تکه تکه کردن مواد شکننده، باعث پخش شدن غلظت موضعی هر چند اندک

به علت حلالیت فوق العاده کم پیش ماده ها مقدار Zn^{2+} و S^{2-} برای انجام واکنش بسیار کم است به همین دلیل سرعت واکنش، هسته زایی و رشد هسته بسیار کم و تحت کنترل می باشد و امید می رود تا با کنترل سرعت بتوان سولفید روی با حفراتی با دامنه قطر باریک تر تولید نمود. امواج فراصوت چهار اثر دارند. اثر اول کاهش زمان واکنش از چندین روز به چند دقیقه، اثر دیگر اختلاط و افزایش حلالیت پیش ماده ها و تولید Zn^{2+} و S^{2-} ، اثر سوم ایجاد رادیکال های آزاد $\text{S}^{\cdot-}$ و Zn^{\cdot} در محیط واکنش و نهایتاً اثر چهارم انجام واکنش در دمای محیط می باشد [۲۹-۳۲]. حباب ایجاد شده حین فروپاشی باعث ایجاد حفره، میکروجت و امواج شوک دهنده می شود [۳۱]. میکروجت ها و امواج شوکی سبب ایجاد رادیکال های آزاد زیادی نیز می گردند. انرژی ذخیره شده در حباب های حاصله از امواج فراصوت ($10 \text{ MHz} \sim 20 \text{ KHz}$) در مدت زمان بسیار کوتاهی (کمتر از $2 \mu\text{s}$) رها می شود [۳۲]. دما و فشار موضعی زیاد (5000 K ، 1800 atm) شرایط بی نظیری را ایجاد می کند که منجر به ایجاد رادیکال های آزاد ($\text{S}^{\cdot-}$ و Zn^{\cdot}) می شود. ترکیب رادیکال های آزاد $\text{S}^{\cdot-}$ و Zn^{\cdot} به وجود آمده توسط



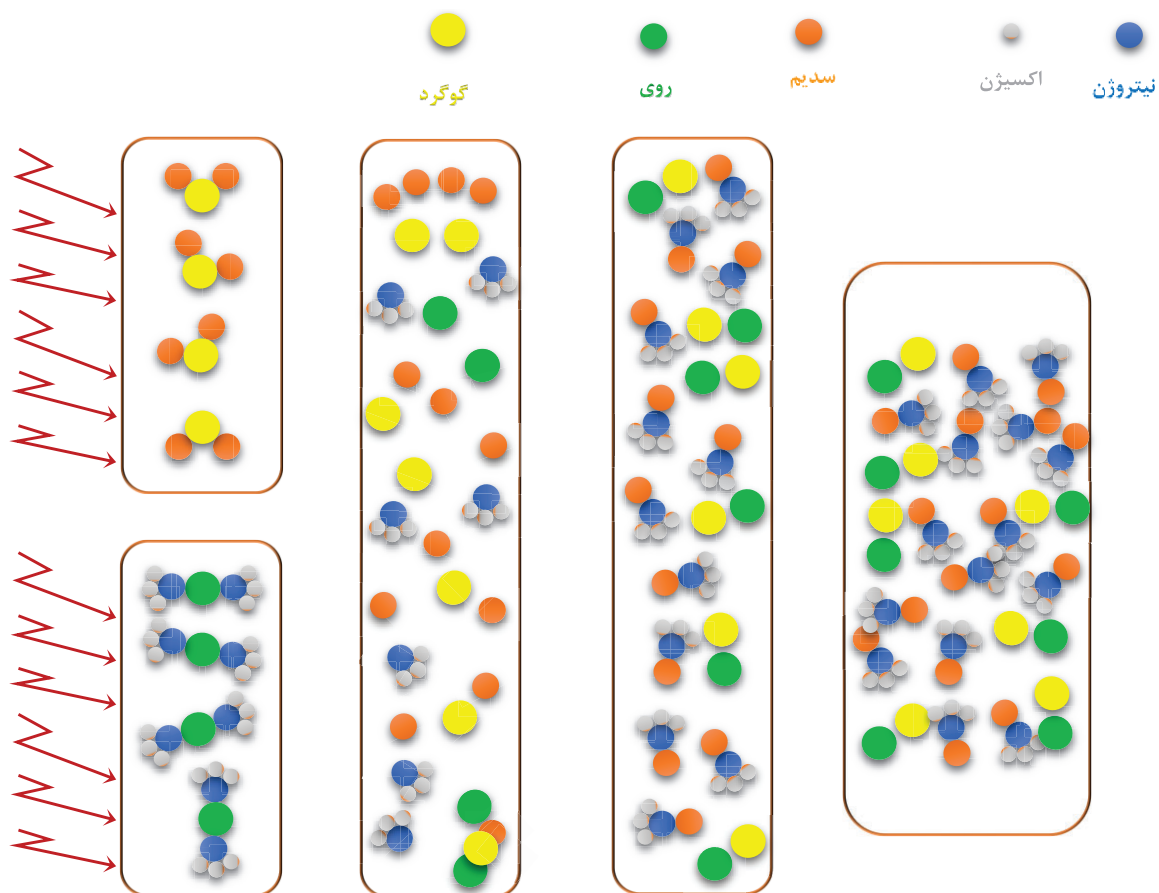
- رسوب هم زمان محصول جانبی و اندازه مولکولی این رسوب
- حضور دودسیل آمین به عنوان ماده فعال سطح با تابش امواج فراصوت، نه تنها زمان انجام واکنش از چند روز به چند دقیقه کاهش می یابد بلکه سبب اعمال تنش به ذرات موجود در محیط واکنش می گردد. ترکیده شدن حبابها میکروجهت هایی را ایجاد می کند که باعث اعمال استرس حرارتی و مکانیکی و در نتیجه شکسته شدن نامنظم سطوح ترد و پراکنده شدن محصولات واکنش می گردد و قرارگیری نامنظم این ذرات در کنار هم باعث ایجاد تخلخل در محصول می شود (شکل ۱۱).

پیش ماده ها در اطراف ذرات در کل محیط واکنش می گردد [۲۹]. با واکنش رادیکال های آزاد و همچنین یون های حاصل از حلالیت، غلظت آن ها کاهش می یابد که این رادیکال های آزاد و یون ها توسط مابقی پیش ماده ها و با کمک انرژی حاصل از فروپاشی حباب های جدید جبران می شود.

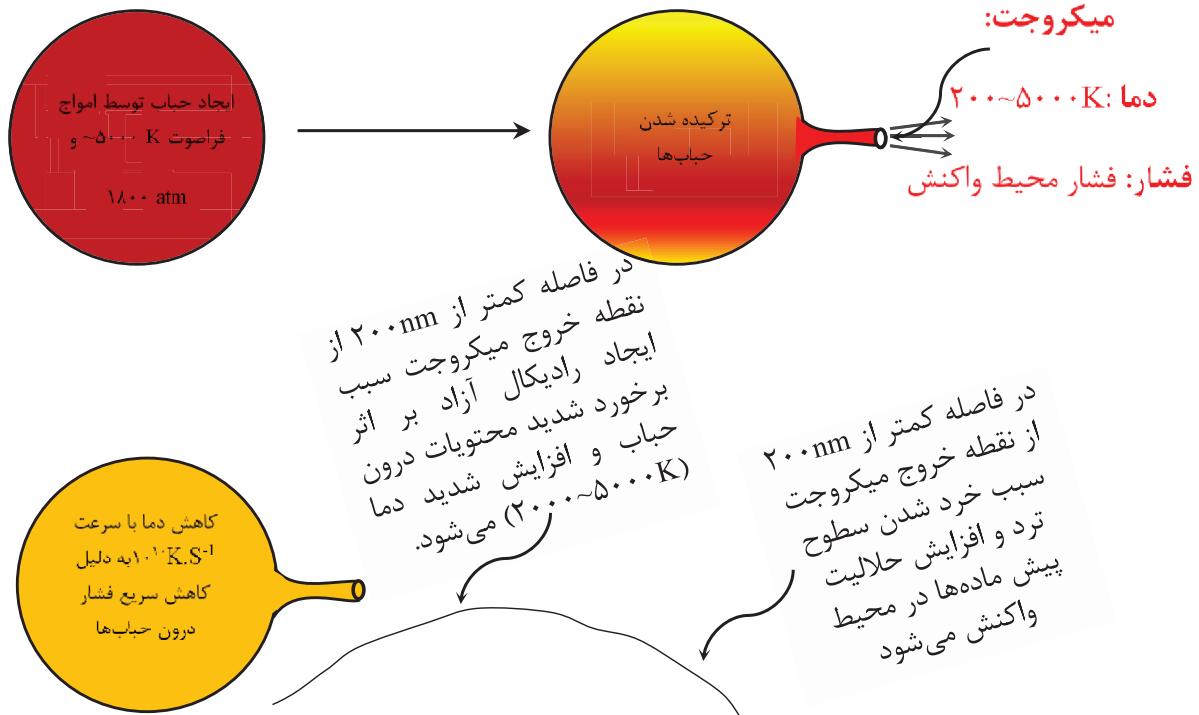
۶- مکانیسم تشکیل تخلخل (Mechanism of porosity formation)

روش سونوشیمی باعث ایجاد تحول شگرفی در سنتز مواد مزومتخلخل شده است. سه پارامتر در سنتز سولفید روی مزومتخلخل و تشکیل حفره مؤثر است.

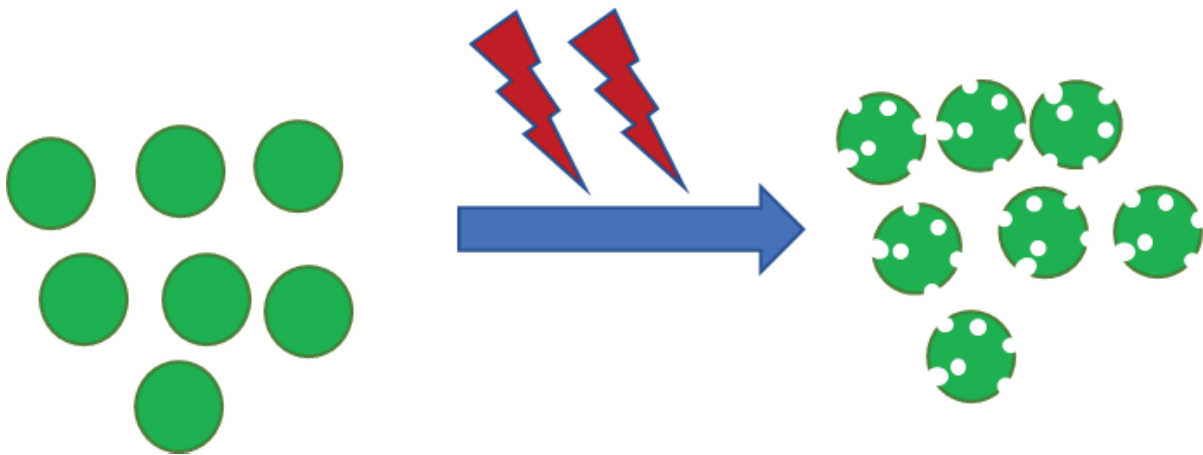
- اثر امواج فراصوت



شکل ۹- مکانیسم تشکیل سولفید روی به وسیله رادیکال های آزاد حاصله از امواج فراصوت و حلالیت پیش ماده ها



شکل ۱۰- تاثیر ترکیدن حباب‌ها بر محیط واکنش که سبب برانگیختگی حرارتی در ایجاد رادیکال‌های آزاد، غلظت‌زدایی نقطه‌ای، شکستن، پخش ذرات و افزایش حلالیت پیش‌ماده‌ها



شکل ۱۱- ایجاد تخلخل با اعمال امواج فراصوت

خوب سولفید روی سبب ایجاد تخلخل در این ماده می‌نماید (شکل ۱۲).

با مقایسه سطح ویژه دو نمونه EtOH-H₂O- و HEX-WASH، WASH، که اولی فقط ماده فعال از آن حذف شده است و

حلالیت کم محصولات واکنش باعث رسوب همزمان محصول جانبی نیترات سدیم در بین سولفید روی می‌شود. شستشوی این محصول با الکل و آب سبب حذف نیترات سدیم از بین سولفید روی شده و با توجه به پایداری مکانیکی



یون گوگرد و روی در محیط وجود دارد. تابش امواج فراصوت باعث ایجاد رادیکال‌های آزاد گوگرد و روی شده که به علت فعالیت بالای این رادیکال‌های آزاد تاثیر شگرفی بر سرعت واکنش می‌گذارد. واکنش این رادیکال‌های آزاد و یون‌ها سبب تولید محصول سفید رنگ می‌کند.

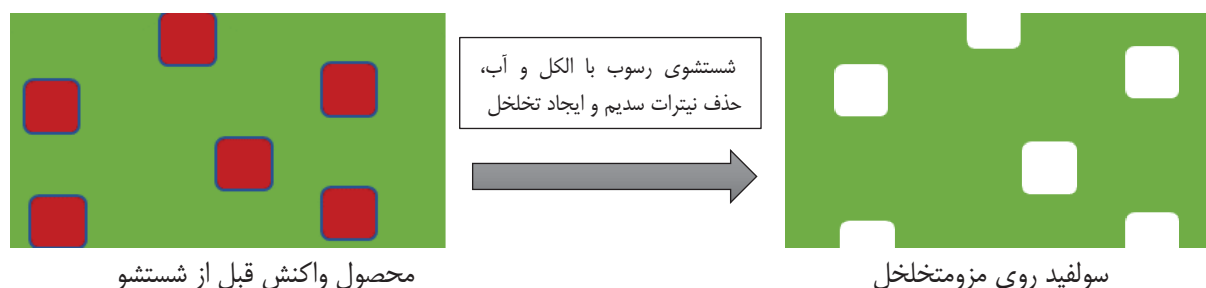
این محصول منشاء هسته‌های زیادی می‌گردد که بر روی مایسل‌های دودسیل آمین رسوب می‌کنند. تغییر در مقدار دودسیل آمین موجود در سیکلوهگزان سبب تغییر در تعداد مکان‌هایی می‌شود که هسته‌های محصول بر روی آن قرار می‌گیرند و رشد می‌نمایند و با توجه به پایداری مکانیکی سولفید روی با حذف قالب در محصول نهایی حفره ایجاد می‌گردد.

بنابراین مقدار دودسیل آمین موجود در سیکلوهگزان بر مورفولوژی محصول موثر می‌باشد (شکل ۱۴ و جدول ۱). با مقایسه نمونه DDA-C که عاری از ماده فعال سطح در حین سنتز بوده با نمونه‌های دیگر می‌توان نقش این ماده را در ایجاد سطح ویژه، میانگین قطر حفرات و توزیع اندازه حفره آشکار می‌شود. دیده می‌شود با افزایش محتوای ماده فعال سطح، سطح ویژه محصول نهایی افزایش، میانگین قطر حفرات کاهش و توزیع اندازه حفرات باریک می‌شود.

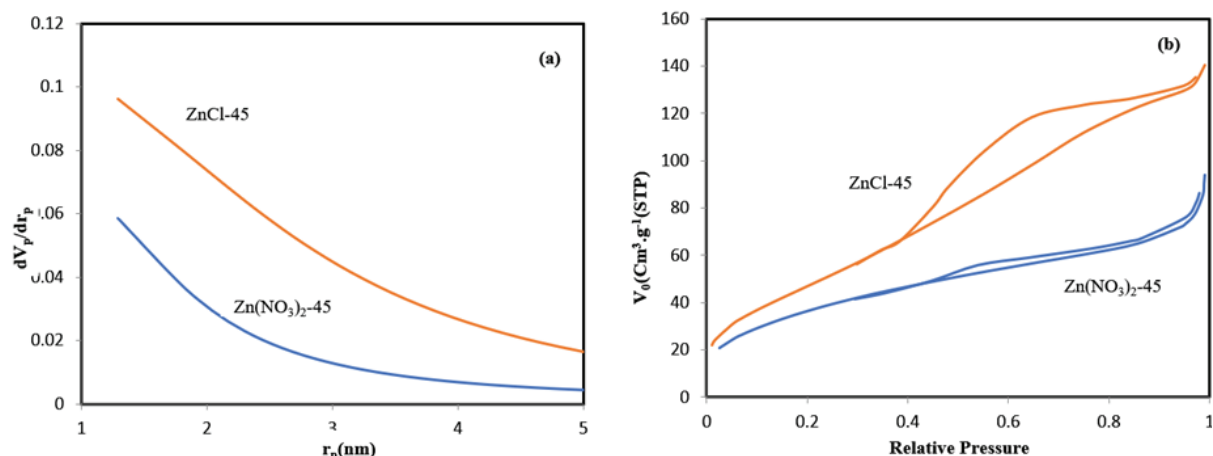
دومی که علاوه بر حذف ماده فعال، نیترات سدیم نیز از بین سولفید روی حذف شده‌است دیده می‌شود که سطح ویژه از $9/2631$ به $190/95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تاثیر شگرف رسوب همزمان محصول جانبی در محصول اصلی و تاثیر حذف آن در ایجاد تخلخل است.

برای بررسی تاثیر پیش ماده بر ساختار محصول نهایی، دو نمونه سنتز شده با حجم محیط واکنش 45 mL که از ماده سولفید سدیم 5 آبه بعنوان پیش ماده گوگرد برای هر دو نمونه و نیترات روی 6 آبه برای نمونه $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-45$ و کلرید روی برای نمونه ZnCl_2-45 به عنوان پیش ماده روی استفاده شده است، با هم مقایسه شدند. همانطوری که در شکل ۱۳ دیده می‌شود دامنه توزیع حفرات در نمونه ZnCl_2-45 باریک‌تر از نمونه $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-45$ می‌باشد. همچنین سطح ویژه BET نمونه ZnCl_2-45 برابر $173 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ و نمونه $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-45$ برابر $135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ است. دلیل آن کوچک‌تر بودن ملکول محصول جانبی رسوب شده در نمونه ZnCl_2-45 (یعنی NaCl) نسبت به ملکول محصول جانبی رسوب شده در نمونه $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-45$ (یعنی NaNO_3) می‌باشد که سبب ایجاد حفراتی با قطر کوچک‌تر و در نتیجه سطح ویژه بالاتر شده است.

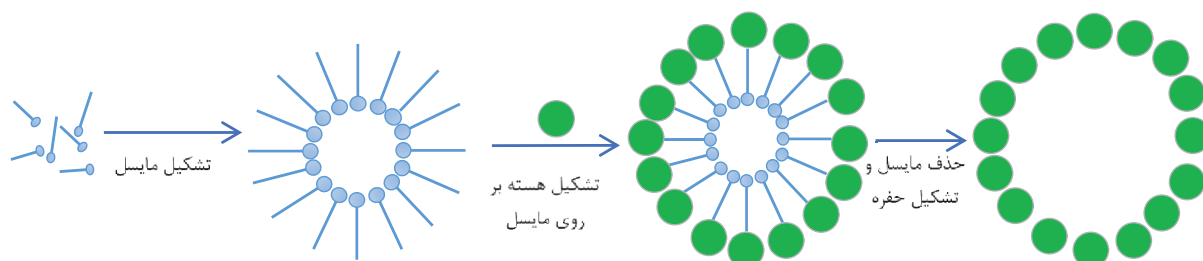
به دلیل حلالیت کم پیش ماده‌ها در محیط واکنش، مقدار کمی



شکل ۱۲- ایجاد تخلخل با حذف محصول جانبی از میان محصول اصلی



شکل ۱۳- منحنی توزیع اندازه حفرات (a) و جذب و واجذب (b) در دو نمونه ZnCl₂-45 و Zn(NO₃)₂-45



شکل ۱۴- تشکیل مایسل و هسته بر روی آن و تاثیر حذف مایسل در ایجاد حفره

ساختار پایدار، متخلخل و مناسب، کاربرد گسترده‌ای داشته باشد. نقش امواج فراصوت برای شروع، مداومت، کاهش زمان انجام واکنش و بالاخره در ایجاد تخلخل و سطح ویژه زیاد بسیار ضروری است.

منابع

- [1]. J. Yang *et al.*, "Mesoporous zinc-blende ZnS nanoparticles: synthesis, characterization and superior photocatalytic properties," (in eng), *Nanotechnology*, vol. 19, no. 25, p. 255603, Jun 25 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/25/255603.
- [2]. Y. -P. Zhu, J. Li, T. -Y. Ma, Y. -P. Liu, G. Du, and Z. -Y. Yuan, "Sonochemistry-assisted synthesis and optical properties of mesoporous ZnS nanomaterials," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 4, pp. 1093-1101, 2014.
- [3]. F. A. La Porta, J. Andrés, M. S. Li, J. R. Sambrano, J. A. Varela, and E. Longo, "Zinc

۷- نتیجه‌گیری (Conclusion)

نانوذرات مزومتخلخل سولفید روی با سطح ویژه بالا، با ساختار مناسب (well-structure) و توزیع اندازه حفرات باریک با استفاده از امواج فراصوت در دمای اتاق و در محیط واکنشی غیر حلال برای اولین بار سنتز شد. رسوب هم‌زمان محصول جانبی و اندازه ملکول آن و همچنین محتوای ماده فعال سطح به طور خاص در کنار حضور تابش امواج فراصوت ماده فعال سطح دارای اثری هم‌افزایی در ایجاد تخلخل در محصول نهایی شده است. عدم حلالیت پیش‌ماده‌ها در محیط واکنش و در نتیجه کنترل سرعت واکنش سبب سنتز محصول متخلخل با دامنه اندازه حفرات باریک شده‌است. محیط غیر حلال با حضور ماده فعال سطح می‌تواند در سنتز مواد با



- 150-155, 2012.
- [12]. A. Dumbrava, V. Ciupina, and G. Prodan, "Dependence on grain size and morphology of zinc sulfide particles by the synthesis route," *Romanian Journal of Physics*, vol. 50, pp. 831 – 836, 01/01 2005.
- [13]. D. -D. Ayodhya, V. Maragoni, S. Amrutham, K. Mangatayaru, and V. Guttena, "Synthesis, Characterization of ZnS nanoparticles by Coprecipitation method using various capping agents - Photocatalytic activity and Kinetic study," *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 6, pp. 01-09, 01/01 2013, doi: 10.9790/5736-0610109.
- [14]. R. K. Rana, L. Zhang, J. C. Yu, Y. Mastai, and A. Gedanken, "Mesoporous structures from supramolecular assembly of in situ generated ZnS nanoparticles," *Langmuir*, vol. 19, no. 14, pp. 5904-5911, 2003.
- [15]. S. Frykstrand, J. Forsgren, A. Mihranyan, and M. Strømme, "On the pore forming mechanism of Upsalite, a micro- and mesoporous magnesium carbonate," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 190, pp. 99-104, 2014/05/15/ 2014 ,doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.12.011>.
- [16]. O. Cheung *et al.*, "Nanostructure and pore size control of template-free synthesised mesoporous magnesium carbonate," *RSC Adv.*, vol. 6, 08/03 2016, doi: 10.1039/C6RA14171D.
- [17]. Y. Zhang, S. Zhang, K. Wang, F. Ding, and J. Wu, "Surfactant-free solvothermal method for synthesis of mesoporous nanocrystalline TiO₂ microspheres with tailored pore size," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, 2013.
- [18]. J. Li, X. Zhao, and C. Yan, "Synthesis and characterization of mesoporous zinc sulfide by surfactant-assisted templating process," *Materials Letters*, vol. 60, no. 23, pp. 2896-2899, 2006.
- [19]. W.-M. Zhang, H.-M. Li, Z.-X. Sun, Q. Zhang, and W. Forsling, "Synthesis of mesoporous ZnS synergistically templated by butylamine and alkanols," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 147, no. 1, pp. 222-228, 2012.
- [20]. J. Zhang *et al.*, "Oriented attachment kinetics for ligand capped nanocrystals: Coarsening of thiol-PbS nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 6, pp. 1449-1454, 2007.
- [21]. J. J. De Yoreo and P. G. Vekilov, "Principles blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10.1039/C4CP02611J vol. 16, no. 37, pp. 20127-20137, 2012 ,doi: 10.1039/C4CP02611J.
- [4]. R. Xing *et al.*, "Mesoporous ZnS hierarchical nanostructures: facile synthesis, growth mechanism and application in gas sensing," *CrystEngComm*, 10.1039/C2CE26269J vol. 14, no. 23, pp. 8044-8048, 2012, doi: 10.1039/C2CE26269J.
- [5]. H. M. Emrooz and M. Jalaly, "Synthesis mechanism of sono-chemically prepared mesoporous ZnS nanoparticles," *Materials Research Express*, vol. 4, no. 3, p. 035014, 2017.
- [6]. H. B. Motejadded Emrooz and A. R. Rahmani, "Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of mesoporous ZnS nanoparticles prepared by hybrid salt extraction and structure directing agent method," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 72, pp. 15-21, 2017/12/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msssp.2017.12.018>
- [7]. X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen, and G. Shen, "ZnS nanostructures: synthesis, properties, and applications," *Critical reviews in solid state and materials sciences*, vol. 38, no. 1, pp. 57-90, 2013.
- [8]. M. S. Akhtar *et al.*, "Surfactant and template free synthesis of porous ZnS nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 189, pp. 28-34, 2017.
- [9]. Y. -Y. She, Y. Juan, and K. -Q. Qiu, "Synthesis of ZnS nanoparticles by solid-liquid chemical reaction with ZnO and Na₂S under ultrasonic," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, pp. s211-s215, 2010.
- [10]. H. B. M. Emrooz, A. R. Rahmani, and F. J. Gotor, "Synthesis, Characterisation, and Photocatalytic Behaviour of Mesoporous ZnS Nanoparticles Prepared Using By-Product Templating," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 70, no. 10, pp. 1099-1105, 2017, doi: <https://doi.org/10.1071/CH17192>.
- [11]. A. K. Kole and P. Kumbhakar, "Cubic-to-hexagonal phase transition and optical properties of chemically synthesized ZnS nanocrystals," *Results in Physics*, vol. 2, pp.



Jul 25 2002, doi: 10.1038/nature00895.

- of Crystal Nucleation and Growth," *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 54, no. 1, pp. 57-93, 2003, doi: 10.2113/0540057.
- [22]. F. C. Meldrum and H. Cölfen, "Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems," *Chemical reviews*, vol. 108, no. 11, pp. 4332-4432, 2008.
- [23]. W.-S. Chae, J.-H. Yoon, H. Yu, D.-J. Jang, and Y.-R. Kim, "Ultraviolet emission of ZnS nanoparticles confined within a functionalized mesoporous host," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 31, pp. 11509-11513, 2004.
- [24]. C. Rezende, J. Da Silva, and N. Mohallem, "Influence of drying on the characteristics of zinc oxide nanoparticles," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 39, no. 1A, pp. 248-251, 2009.
- [25]. Y. Li, Y. Ding, Y. Zhang, and Y. Qian, "Photophysical properties of ZnS quantum dots," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, no. 1, pp. 13-15, 1999.
- [26]. B. R. Devi, R. Raveendran, and A. Vaidyan, "Synthesis and characterization of Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles," *Pramana*, vol. 68, no. 4, pp. 679-687, 2007.
- [27]. A. G. Prado and C. Airoldi, "Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 12, pp. 3823-3826, 2002.
- [28]. "CHAPTER 3 Magnetite (Fe₃O₄)/CdTe Fluorescent Composite Nano-System for Magnetic Separation," 2016 .
- [29]. J. H. Bang and K. S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials," *Advanced materials*, vol. 22, no. 10, pp. 1039-1059, 2010.
- [30]. K. S. Suslick, S. Doktycz, and E. Flint, "On the origin of sonoluminescence and sonochemistry," *Ultrasonics*, vol. 28, no. 5, pp. 280-290, 1990.
- [31]. F. M. Nowak, *Sonochemistry: Theory, Reactions, Syntheses, and Applications*. Nova Science Publishers, 2010.
- [32]. K. S. Suslick, S.-B. Choe, A. A. Cichowlas, and M. W. Grinstaff, "Sonochemical synthesis of amorphous iron," *nature*, vol. 353, no. 6343, pp. 414-416, 1991.
- [33]. Y. T. Didenko and K. S. Suslick, "The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation," (in eng), *Nature*, vol. 418, no. 6896, pp. 394-7,

Sonochemistry Assisted Synthesis Methods of Nano-Porous ZnS Particles in Non-Solvents Liquids

Mohammad Amin Heidari, Hamid Karimi, Hosein Banna, Motejadded Emrooz
Iran University of Science and Technology, School of Advanced Technologies

* motejadded@iust.ac.ir

Abstract: So far, nanoparticles of porous zinc sulfide have been synthesized in solvent mediums. Cyclohexane was used as the first insoluble medium for the reaction between zinc precursors, zinc chloride ($ZnCl_2$) and zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), and sulfur precursors, thioacetamide (C_2H_5NS), thiourea (C_2H_5NS) and $Na_2S \cdot 5H_2O$. Dodecyl amine has been used as the structural guiding agent. Various analyzes such as X-ray diffraction, nitrogen uptake and desorption, as well as transmission electron microscopy and field emission scanning electron microscopy have been used to analyze the morphological features and characteristics of the obtained products. The results of X-ray diffraction prove the successful synthesis process in the non-solvent cyclohexane medium. The results of nitrogen adsorption-desorption isotherms show that the synthesized materials using different precursors have different pore sizes and specific surface area. The highest specific surface area of about $190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ was obtained by the proposed synthesis procedure. The synthesis and porosity formation mechanism of the mesoporous ZnS particles has also been discussed and it was demonstrated that the insoluble by-product has the main role in the porosity induction in the structure.

Keywords: Zinc sulfide, Sonochemistry, Dodecylamine, Mesoporous.