



ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری نanolوله‌های اکسید قلع به روش سل ژل و با استفاده از قالب آلومینا

لیلی متولی زاده^{*}، الهه قربانی، ریحانه اتفاق

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مشهد، گروه فیزیک، مشهد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۱/۵/۱۲، نسخه نهایی: ۹۱/۲/۷)

چکیده: نanolوله‌های اکسید قلع به روش سل ژل و با به کارگیری قالب آلومینا ساخته شدند. پارامترهای ساخت از جمله مواد اولیه، مدت غوطه وری و شرایط بازپخت برای دستیابی به نanolوله‌ها تعیین و بهینه شدند. برای بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی نanolوله‌های اکسید قلع از پراش سنج پرتو ایکس و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. تصویرهای به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی نشان می‌دهد که این نanolوله‌ها به خوبی شکل گرفته‌اند. قطر نanolوله‌های تشکیل شده حدود ۲۰۰ نانومتر است که با قطر تخلخل‌های قالب‌های آلومینا همخوانی دارد. طیفهای نوری تراگسیلی و درآشامی نشان می‌دهند که نanolوله‌ها در ناحیه‌ی مریبی نیمه‌شفاف هستند در حالی که امواج فرابنفش را به خوبی جذب می‌کنند. گاف نواری نanolوله‌ها برابر با ۳/۵۶ الکترون ولت اندازه‌گیری شد که به مقدار به دست آمده برای شکل کپه‌ای آن بسیار نزدیک است.

واژه‌های کلیدی: نanolوله‌های اکسید قلع؛ قالب آلومینا؛ سل ژل.

آن از خود نشان می‌دهند.

از آنجا که نanolوله‌های اکسید قلع نسبت سطح به حجم بالاتری در مقایسه با دیگر نanosاختارهای یک بعدی مانند نانوسیم‌ها دارند، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. این افزایش نسبت سطح به حجم در nanosاختارها تاثیر بسزایی در بهبود عملکرد حسگرهای گازی و باتری‌های قابل شارژ لیتیومی داشته است [۱۰-۷].

یکی از ساده‌ترین و کارآمدترین روش‌هایی که برای ساخت nanosاختارهای لوله‌ای شکل وجود دارد، روش به کارگیری قالب است. در این روش می‌توان طول، قطر و نسبت ظاهری (نسبت قطر به طول) nanolوله‌ها را به راحتی کنترل کرد. از ترکیبات مختلف به عنوان قالب استفاده می‌شود. از جمله قالب‌های به کار برده شده در این روش، غشاها پلی کربنات و آلومینای

مقدمه

اکسید قلع یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری پهن (۳/۶ eV) است که دارای ویژگی‌های یکتایی مانند شفافیت نوری بالا در گستره‌ی نور مریبی (بالای ۹۷٪)، مقاومت ویژه الکتریکی کم ($\Omega \cdot cm^{4}$) و پایداری بالایی است [۱-۳]. این ماده‌ی شیمیایی به صورت گسترده در حسگرهای گازی، آینه‌های گرمایی، فوتوكاتالیست‌ها، سلول‌های خورشیدی و باتری‌های لیتیوم-یونی به کار برده می‌شوند [۴-۶].

nanosاختارهای یک بعدی اکسید قلع نظیر نانومیله‌ها، نanolوله‌ها، نانوسیم‌ها، و نانوسوزن‌ها، به دلیل داشتن کانال‌های مستقیم برای انتقال الکترون‌ها و نیز آثار محدودیت‌های کوانتومی، ویژگی‌های الکتریکی، اپتوالکترونیکی، شیمیایی و گرمایی کاملاً متفاوتی نسبت به شکل کپه‌ای ماده و یا نانوذرات

استفاده می‌شود. شکل ۱ شماتی از مراحل فرایند شکل‌گیری نانولوله‌ها را نشان می‌دهد. بر اساس بررسی‌های انجام شده باید دما به عنوان یک پارامتر ثابت در مرحله‌ی غوطه‌وری درنظر گرفته شود، زیرا نوسان‌های دمایی باعث تغییر مدت بهینه‌ی مورد نیاز برای ساخت نانولوله‌ها می‌شود. به عنوان نمونه با کاهش دما، مدت غوطه‌وری لازم برای تشکیل نانولوله‌ها در داخل حفره‌های قالب کاهش می‌یابد و بر عکس افزایش آن باعث شکل‌گیری نانولیفچه‌ها در مدت زمان غوطه‌وری کوتاه‌تری می‌شود [۱۷]. با توجه به مطالب گفته شده، مراحل ساخت نانولوله‌های اکسید قلع در این پژوهش به ترتیبی که در ادامه می‌آید انجام شد.

مرحله‌ی اول. آماده‌سازی محلول سل

برای تهیه‌ی محلول اکسید قلع، از کلرید قلع ۵ آبه، اتانول و اوره استفاده شد. همه‌ی محصولات شیمیایی استفاده شده از خلوص بالایی برخوردار بوده و در شرکت مرک تولید شده‌اند و قالب آلومینا از شرکت واتمن خریداری شد. برای ساخت نانولوله‌های SnO_2 ، نخست محلول سل اکسید قلع با غلظت ۷۵٪ مولار تهیه شد. سپس محلول حاصل را به دمای 75°C رساندیم و پس از ۲۴ ساعت این فرایند فروکش کرد و به پایان رسید و محلولی همگن به دست آمد.

مرحله‌ی دوم. ساخت نانولوله‌های اکسید قلع

در این مرحله قالب آلومینا را که دارای ضخامت ۶۰ mm با حفره‌هایی به قطر 200 nm بود در محلول سل غوطه‌ور کردیم و سپس ۱۰ دقیقه در یک دستگاه فراصوتی قرار دادیم. پس از گذشت زمان مورد نظر قالب از محلول خارج و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق خشک شد. پس از این مرحله، نمونه‌ها در کوره قرار داده شدند و دما با شیب $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای اتاق به دمای 400°C افزایش یافت و سپس نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در این دما نگه داشته شدند. پس از گذشت زمان مورد نظر، به نمونه‌ها این فرستاده شد که به آرامی در کوره سرد شده و به دمای اتاق بازگردند.

مرحله‌ی سوم. جداسازی قالب

با شکل‌گیری نانولوله‌ها و پس از خارج کردن نمونه‌ها از کوره، باید نانولوله‌ها از قالب جدا شوند. برای این منظور نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم غوطه‌ور شدند تا قالب آلومینا کاملاً در محلول حل شود. برای جدا

متخلخل است. آلومینای متخلخل نسبت به غشاها پلی کربنات از مقاومت دمایی بالاتر و تخلخل بیشتری برخوردار است. این ویژگی‌ها باعث شده تا قالب‌های آلومینا، کارایی بیشتری در تهیه و ساخت نانولوله‌ها داشته باشند. این قالب که دارای حفره‌های موازی و یکنواخت است از طریق اکسایش آندی فویل آلومینیوم در محلول‌های اسید سولفوریک، اسید اگزالیک و اسید فسفریک به دست می‌آید. با تغییر پارامترهایی مانند نوع الکتروولیت، طول زمان آند کاری و دما، می‌توان روی اندازه‌ی، طول و چگالی حفره‌های این قالب کنترلی دقیق داشت [۱۱-۱۵].

هدف اصلی در این پژوهش ساخت نانولوله‌های اکسید قلع بوده است. برای انجام این کار از روش رسوبر گذاری سل ژل در قالب آلومینا استفاده شده است. سپس ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانولوله‌های ساخته شده اندازه‌گیری و بررسی شدند.

روش کار

روش ساخت نانولوله‌های اکسید قلع

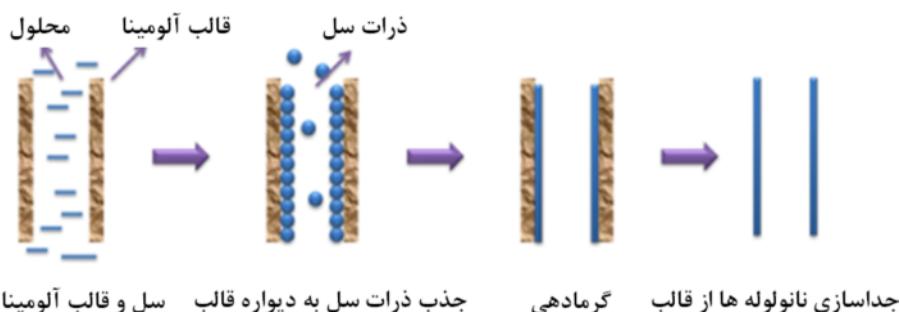
فرایند ساخت نانولوله‌های اکسید قلع به روش رسوبر گذاری سل-ژل و با به کارگیری قالب، بدین صورت است که نخست قالب آلومینا برای مدتی مشخص در محلول سل غوطه‌ور می‌شود. در اثر غوطه‌وری، بین ذرات سل که دارای بار مثبت ضعیفی هستند و دیواره‌ی حفره‌های قالب آلومینا که کاتیونی است، نیروی جاذبه‌ی الکتروستاتیکی به وجود می‌آید. بنابراین ذرات سل جذب دیواره‌ی حفره‌های قالب آلومینا شده که این باعث شکل‌گیری اولیه‌ی نانوساختارهای یک بعدی در حفره‌های قالب آلومینا می‌شود [۱۶].

پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهند که نانولوله‌های اکسید قلع کاملاً شکل حفره‌های قالب آلومینا را به خود می‌گیرند و قطری تقریباً یکسان با حفره‌های قالب آلومینا دارند. در ضمن طول و ضخامت دیواره نانولوله‌ها تابعی از مدت غوطه‌وری است و افزایش آن، این نانوساختارهای یک بعدی را به نانوسیم تبدیل می‌کند [۱۷]. در ادامه‌ی فرایند ساخت نانولوله‌های اکسید قلع، پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در سل، فرایند گرمادهی انجام می‌شود. باز پخت نمونه‌ها، باعث گرما کافت^۱ ترکیبات آلی و غیرآلی باقیمانده در ژل و نیز تشکیل ساختار بلوری در نانولوله‌ها می‌شود. مرحله نهایی در این روش حذف قالب آلومیناست که برای انجام آن، از محلول هیدروکسید سدیم

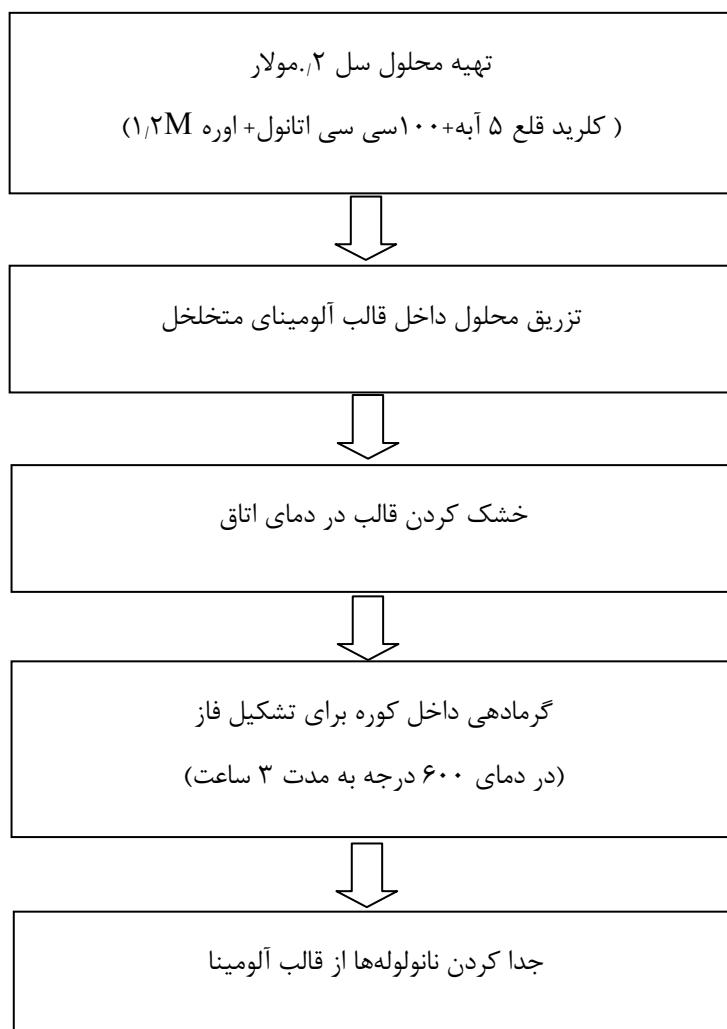
1- Thermolysis: *chemical decomposition caused by heat*

خشک شد و نانولوله‌ها رسوب کردند. نمودار مراحل تهیی نانولوله‌ها در شکل ۲ آورده شده‌اند.

کردن نانوساختارها از محلول سود، چندین بار محلول با آب مقطر با دور بالا چرخانده شد به طوری که قالب آلومینا و سود موجود در محیط کاملاً شسته شد. در پایان محلول نهایی



شکل ۱ مراحل فراوری نانولوله‌های اکسید قلع به روش سل-ژل و با به کارگیری قالب آلومینا.



شکل ۲ نمودار مرحله‌ای تهیی نانولوله‌های اکسید قلع به روش سل-ژل.

شیمیایی SnO_2 در دو فاز روتایل با گروه فضایی $P4_2/\text{nm}^2$ و $P2_12_12_1$ ارتورومبیک با گروه فضایی $P2_12_12_1$ شکل گرفته‌اند. در این شکل پیکان‌های پیوسته، صفحه‌های بلوری فاز روتایل و پیکان‌های نقطه چین، صفحه‌های بلوری فاز راستگوشه را نشان می‌دهند. همچنین قله‌های کوچک موجود در این شکل به دو فاز دهنده‌اند. همچنین نمونه گزارش کرده‌اند. به همین دلیل برای بهبود SnO و Sn_3O_4 وابسته‌اند. گزارش‌های موجود تنها فاز روتایل را برای این نمونه گزارش کرده‌اند. به همین دلیل برای بهبود ساختار و تک فازی کردن نمونه، مراحل گرمادهی تکرار شدند و لی تاثیر زیادی روی الگوی پراش نمونه‌ها نداشت.

شکل ۴ الف تصویر SEM قالب آلومینای استفاده شده در این مقاله، پیش از تزریق محلول سل را نشان می‌دهد. چنانکه از این تصویر پیداست این قالب دارای حفره‌هایی استوانه‌ای با قطری حدود ۲۰۰ نانومتر است که به طور یکنواخت روی سطح قالب توزیع شده‌اند. در شکل ۴ ب تصویر SEM قالب آلومینا، پس از تزریق محلول سل و فرایнд گرمادهی، آورده شده است. در این تصویر به راحتی می‌توان مشاهده کرد که لایه‌ای نازک از محلول سل روی جداره‌های حفره‌های قالب آلومینا تشکیل شده‌اند. در واقع فرایند رشد نanolوله‌های شکل گرفته در قالب، روی سطح قالب ادامه یافته به گونه‌ای که یک لایه نازک از اکسید قلع روی قالب تشکیل شده است. حفره‌های شش‌گوشی که در این تصویر دیده می‌شوند، راستای نanolوله‌های رشد یافته بر روی سطح قالب هستند.

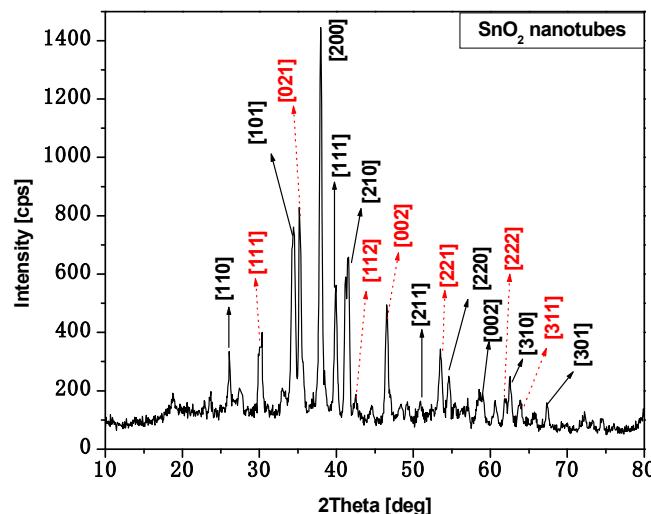
روش‌های سرشتی یابی

به منظور بررسی ساختار بلوری نanolوله‌ها، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نanolوله‌ها با استفاده از XRD (سیستم Advance Bruker مدل D8) با استفاده از هدف تابشی $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ و طول موج $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ با گستره‌ی زاویه‌ی تابش (۲θ) بین ۱۰ تا ۸۰ درجه در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علوم پایه‌ی دامغان تهیه شدند.

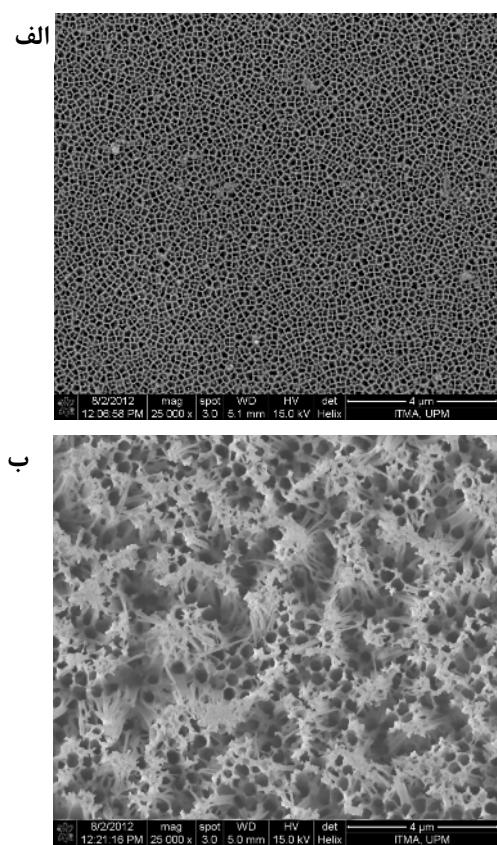
تصاویر SEM از قالب پیش از تزریق سل و پس از گرمادهی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل FESEM Quanta 200F دانشگاه یوبی‌ام مالزی تهیه شدند. همچنین برای بررسی و مشاهده نanolوله‌ها، از میکروسکوپ TEM مدل CM120 فیلیپس موجود در موسسه‌ی پژوهشی پرطاووس استفاده شد. محلول آب مقطر شامل نanolوله‌ها برای مدت ۵ دقیقه زیر تا پس امواج فرماصوتی قرار گرفتند و سپس به عنوان نمونه برای تصویربرداری TEM به کار گرفته شد. ویژگی‌های اپتیکی مانند طیف جذب و طیف تراگسیلی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه UV-vis مدل U3500 آزمایشگاه تحقیقاتی گروه فیزیک دانشگاه آزاد واحد مشهد، بررسی و شدن. برای محاسبه گاف انرژی نanolوله‌های تهیه شده از روش تاک استفاده شد.

بحث و بررسی

شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شده از نanolوله‌ها را نشان می‌دهد. چنانکه دیده می‌شود نanolوله‌های اکسید قلع با فرمول



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نanolوله‌های اکسید قلع (پیکان‌های پیوسته صفحه‌های بلوری فاز روتایل و پیکان‌های نقطه چین صفحه‌های بلوری فاز راستگوشه اکسید قلع را نشان می‌دهند).

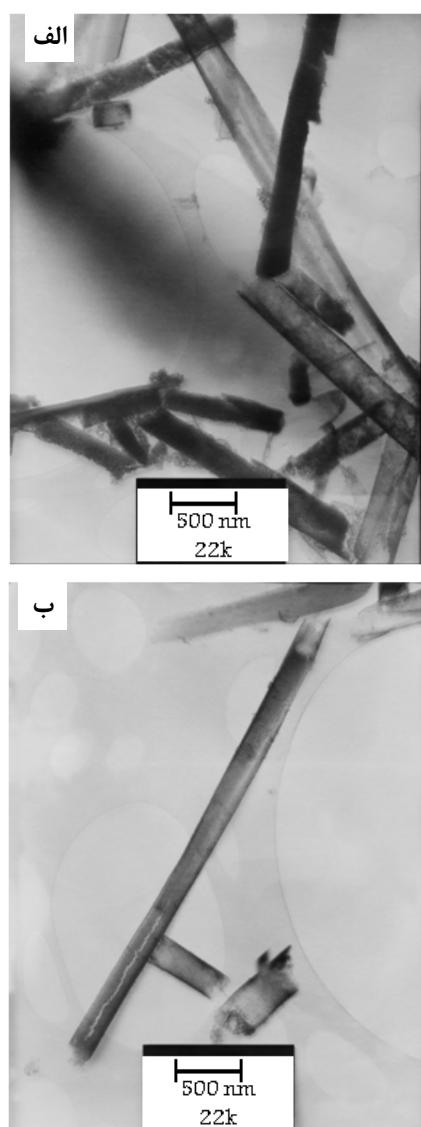


شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح قالب آلومینا (الف) پیش از تزریق سل و (ب) پس از تزریق سل.

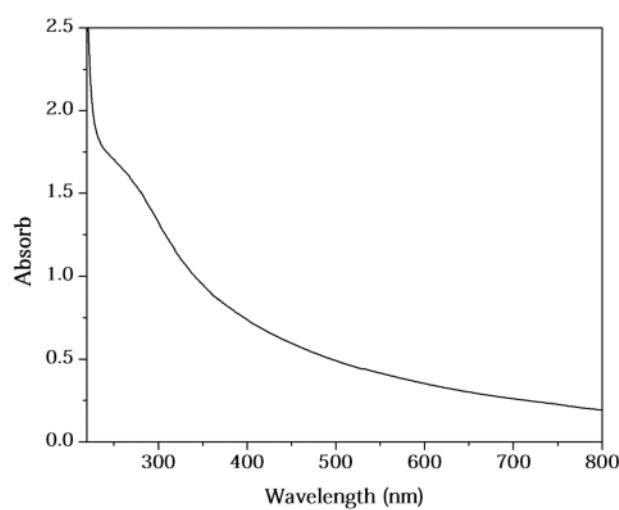
شکل ۶ طیف جذبی نanolوله‌های اکسید قلع را در گسترهی طول موج ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. بررسی طیف جذب نanolوله‌ها در شکل نشان می‌دهد که میزان جذب با افزایش طول موج تا ۸۰۰ nm به شدت کاهش می‌یابد. این نتیجه به وسیله‌ی طیف تراگسیلی نشان داده شده در شکل ۷ تایید می‌شود. با توجه به طیف تراگسیلی مشاهده می‌شود شفافیت اپتیکی نanolوله‌ها در ناحیه‌ی مرئی ($\lambda \leq 500$ nm) بیش از ۴۵٪ است.

برای تعیین گاف انرژی از طیف جذبی نanolوله‌ها، نخست با به کارگیری مقادیر اندازه‌گیری شده جذب (A) و معلوم بودن قطر نanolوله‌ها، d ، و با استفاده از رابطه‌ی $a = 233 \times A/d$ ، ضریب جذب نمونه‌ها در هر بسامد تعیین شد. در ادامه با توجه به رابطه‌ی $A = A(hv - E_g)^2$ که بین ضریب جذب، a ، انرژی موج در هر بسامد، hv ، و گاف انرژی، E_g ، برقرار است، نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) رسم شده و با محاسبه‌ی شبیه نمودار، مقدار گاف انرژی برای نمونه بدست آمد. مقدار گاف انرژی نanolوله‌ها در حدود ۳/۵۶ eV تعیین شد. این مقدار بسیار نزدیک به مقدار شکل کپه‌ای آن (۳/۶ eV) است [۱].

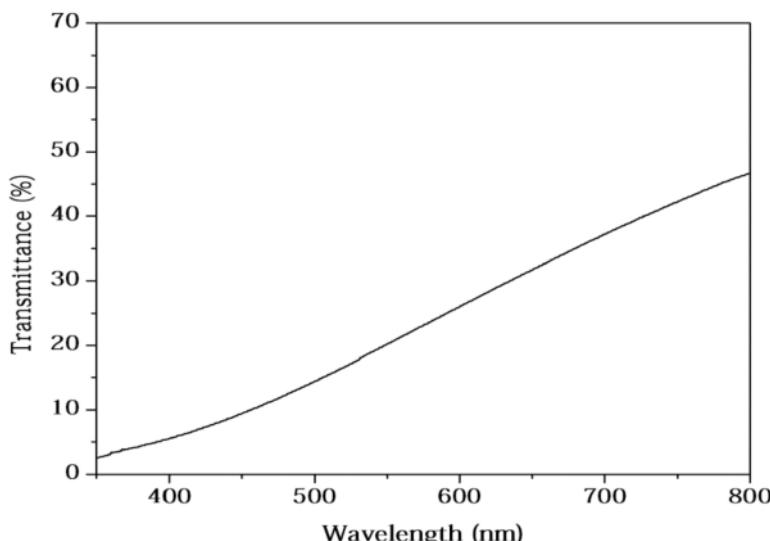
تصاویر TEM نanolوله‌های به دست آمده در شکل ۵ آورده شده‌اند. چنانکه از این تصاویر پیداست نanolوله‌های اکسید قلع کاملاً اندازه و شکل حفره‌های قالب آلومینا را به خود گرفته‌اند. این نanosاختارهای یک بعدی دارای قطر ۲۰۰ نانومتر و طول چند میکرومتر هستند. شکل ۵ (الف)، تصویر یکی از نanolوله‌های اکسید قلع به دست آمده را به صورت جداگانه نشان می‌دهد. از این تصویر پیداست این نanosاختار یک بعدی به دست آمده کاملاً مستقیم [راست] بوده و سطحی صاف و یکنواخت دارد. همچنین از این تصویر پیداست که نanolوله‌ها دارای انتهای باز بوده و ضخامت جداره آنها تقریباً به ۲۰ نانومتر می‌رسد. شکستگی‌هایی که در طول یا جداره نanolوله‌ها دیده می‌شود ناشی از دو فرایند مرکز گیری و فراصوتی است. از مقایسه‌ی تصاویر TEM با تصاویر به دست آمده از نanolوله‌های ساخته شده به روش‌های دیگرمانند روش گرمابی و سونوشیمیابی، می‌توان دید در این روش، نanolوله‌ها دارای طول و همواری سطح خوبی نسبت به نanolوله‌های تهیه شده به روش‌های دیگرند [۱۳، ۸].



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ تونلی نanolله‌های تهیه شده به روش سل ژل و با استفاده از قالب.



شکل ۶ طیف جذبی نanolله‌های اکسید قلع در بازه ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر.



شکل ۷ طیف تراگسیلی نانولوله‌های اکسید قلع در بازه ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر.

science Innovations private Limited 1(2009)160-167.

[5] Gnanam, S., Rajendran V., “Anionic, cationic and nonionic surfactants-assisted hydrothermal synthesis of tin oxide nanoparticles and their photoluminescence property”, Nano materials and Biostructures, 5 (2010) 623-628.

[6] Chen J., Wang J., Zhang F., Yan D., Zhang G., Zhuo R., Yan, P., “Structure and photoluminescence property of Eu-doped SnO₂ nanocrystalline powders fabricated by sol-gel calcinations process, Phys.D: Appl.Phys 41 (2008) 105306-105310.

[7] Pan J., Shen H., Mathur S., “One-Dimensional SnO₂ Nanostructures: Synthesis and Applications”, Journal of Nanotechnology, (2012) 12 pages.

[8] Ye J., Zhang H., Yang R., Li X., Qi L., “Morphology-Controlled Synthesis of SnO₂ Nanotubes by Using 1D Silica Mesostructures as Sacrificial Templates and Their Applications in Lithium-Ion Batteries”, Small 6 (2010) 296–306.

[9] Aruna1 I., Kruis F.E., Kundu S., Muhler M., Theissmann R., Spasova M., “CO ppb sensors based on monodispersed SnO_x:Pd mixed nanoparticle layers: Insight into dual conductance response”, Journal of Applied Physics 105 (2009).

[10] Lee W.J., Park M.H., Wang Y., Lee J.Y., Cho J., “Nanoscale Si Coating on the Porewall of SnO₂ Nanotube Anode for Li Rechargeable Batteries”, Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications 46 (2010) 622-624.

برداشت

نانولوله‌های اکسید قلع به روش سل ژل و با به کارگیری قالب آلومینا ساخته شدند. الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها، تشکیل فاز اکسید قلع را نشان می‌دهند. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی، تشکیل ساختار نانولوله‌ای اکسید قلع، به خوبی دیده می‌شود. نانولوله‌های سنتز شده دارای سطحی صاف با انتهای بار بوده و قطری حدود ۲۰۰ نانومتر و طولی از مرتبه میکرومتر دارند. گاف نواری به دست آمده بسیار نزدیک به مقدار شکل کپه‌ای ماده است.

قدرتانی

این کار با پشتوانه مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد انجام شده است.

مراجع ها

- [1] Batzill M., Diebold U., “The surface and materials science of tin oxide”, Progress in Surface Science 79 (2005) 45-154.
- [2] Pan S.S., Zhang Y.X., Teng X. M, Li G.H., Li L., “Optical properties of nitrogen-doped SnO₂ films: Effect of the electronegativity on refractive index and band gap”, J. Appl. Phys. 103 (2008) 093103.
- [3] Yu B., Zhu C., Gan F., “Exciton spectra of SnO₂ nanocrystals with surficial dipole layer” Optical Materials 7 (1997) 15-20.
- [4] Jagriti, chuhan, P., “Investigation of structural and optical properties of tin oxide”, Applied

- Nonferrous Metals Society of China 17 (2007) s928-s923.
- [15] Parthangal P., Cavicchi R.E., Meier D.C., Herzing A., "Direct synthesis of tin oxide nanotubes on microhotplates using carbon nanotubes as templates", J. Mater. Res. 26 (2011) 430-436.
- [16] Lakshmi B.B., Patrissi C.J., Martin C.R., "Sol-Gel template synthesis of semiconductor oxide micro and nanostructures", Chem. Mater. 9 (1997) 2544-2550.
- [17] Shingubara S., "Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates", Journal of Nanoparticle Research 5(2003)17–30.
- [11] Rao C.N.R, Govindaraj A., "Nanotubes and Nanowires" 2end edition, Royal Society of Chemistry (2011).
- [12] Zhu W., Wang W., Xu H., Shi J., "Fabrication of ordered SnO_2 nanotube arrays via a template route", Materials Chemistry and Physics 99 (2006) 127- 130.
- [13] Kuang Q., Xu T., Xie Z.X., Lin S.C., Huang R.B., Zheng L.S., "Versatile fabrication of aligned SnO_2 nanotube arrays by using various ZnO arrays as sacrificial templates", Journal of Materials Chemistry 19 (2009) 1019–1023.
- [14] Wang J.H., Zhang L.H., Chen D.H., Guo Y.Z., "Preparation of tin-oxide nanotubes as anode for Li-ion batteries", Transactions of