

## بررسی خواص ساختاری نانوذرات سریا- زیرکونیا آلائیده با منگنز سنتز شده به روش هم رسوبی

رضا نورالدینی، احمد کمپانی\*، شعبان رضا قربانی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد  
(دریافت مقاله: ۹۵/۵/۲۶، نسخه نهایی: ۹۵/۸/۲۵)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوذرات  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.05, 0.10$ ) به روش هم رسوبی در دمای تکلیس  $600^\circ\text{C}$  سنتز شدند. از نیترات سریم، اکسی نیترات زیرکونیوم و کلرید منگنز به عنوان پیش ماده های اصلی و آمونیاک به منظور عامل رسوب دهنده استفاده شد. ساختار و ریخت نمونه های تهیه شده با استفاده از پراش پرتو X (XRD) و نیز میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی (TEM) مطالعه شدند. با توجه به طرح پراش پرتو ایکس، مشخص شد که ساختار نمونه ها مکعبی است. بررسی تصاویر TEM تهیه شده نشان داد که شکل ذرات کروی بوده و اندازه متوسط آن ها برای سریا- زیرکونیا و سریا- زیرکونیا با ۱۰ درصد ناخالصی منگنز به ترتیب برابر با  $8.2$  و  $7.3$  نانومتر به دست آمدند. علاوه بر این، نوع پیوندهای موجود در نمونه های تهیه شده با تحلیل تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) شناسایی شدند.

**واژه های کلیدی:** سریا- زیرکونیا؛ منگنز؛ هم رسوبی؛ XRD؛ TEM؛ FTIR

### مقدمه

در سال های اخیر نانوذرات نیم رسانا، به دلیل داشتن خاصیت کاتالیزوری خوب، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند. مشخص شده است که نانوذرات نیم رسانای با گاف نواری ۱ تا ۴ الکترون ولت می توانند مولکول های آلی را به کمک فرایند فوتوکاتالیزوری تجزیه کرده و به مواد بی ضرر تبدیل کنند [۱]. نیم رساناهایی نظیر  $\text{ZnO}$ ،  $\text{CdS}$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{CeO}_2$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به منظور اکسایش آلاینده های آلی مورد استفاده قرار گرفته اند [۲-۶]. در بین این مواد نیم رسانا، کاربرد اکسید سریم به دلیل قابلیت منحصر به فرد در تبدیل یون  $\text{Ce}^{3+}$  به  $\text{Ce}^{4+}$ ، در شرایط اکسایش-کاهش، در سیستم های کاتالیزوری و عملکردی و به ویژه در مبدل های کاتالیزوری، الکترولیت در سلول های سوختی اکسیدی، حسگرهای گازی، مواد ذخیره

کننده اکسیژن و تجزیه مواد آلاینده موجود در آب گسترش یافته است. با این حال، عملکرد سریم خالص در کاربردهای ذکر شده به دلیل تغییر ظرفیت اکسیژن آن محدود است. لذا برخی از پژوهشگران از زیرکونیوم برای افزایش کارایی اکسید سریم استفاده کرده اند [۷]. این اکسید ترکیبی، به دلیل تحرک بالای حامل های بار الکتریکی و تهی جاهای اکسیژن، فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی را نشان می دهد و نیز گزارش هایی مبنی بر اینکه یون های سه ظرفیتی می توانند این دو ویژگی اکسیدهای ترکیبی پایه سریم را بهبود بخشند، منتشر شده است [۸].

نانوذرات سریا- زیرکونیا به روش های مختلف، از قبیل هم- رسوبی [۹]، سل- ژل [۱۰]، گرمایی [۱۱] و واکنش حالت جامد [۱۲] سنتز شده اند. پراساد و همکارانش نانوپودر

بررسی نوع پیوندها در نمونه‌های سنتز شده شده از تحلیل تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) استفاده شد.

### نتایج

طرح پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده در گستره  $2\theta = 20-80^\circ$  در شکل ۱ ارائه شده است، که نشان دهنده تشکیل فاز مورد نظر بدون هیچ قله اضافی است. همان‌طور که در شکل ۱ الف دیده می‌شود، قله موجود در زاویه  $2\theta = 28.59^\circ$  مربوط به دسته صفحات (۱۱۱) با بیشترین شدت پراش است. قله‌های در زاویه‌های  $33.11^\circ$ ،  $47.62^\circ$  و  $56.35^\circ$  به ترتیب مربوط به دسته صفحات (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) هستند. همچنین مشخص گردید که ساختار همه نمونه‌ها مکعبی، با گروه فضایی Fm3m(125)، (مطابق با JCPDS 28-0271) است. همان‌طور که در شکل ۱ ب دیده می‌شود، آرایش سریا- زیرکونیا توسط منگنز، قله‌های پراش را به سمت زاویه‌های بزرگتر جابه‌جا می‌کند، که این ناشی از جانشانی اتم منگنز با شعاع یونی کوچکتر (۰.۶۶ انگستروم) به جای اتم زیرکونیوم با شعاع یونی بزرگتر (۰.۸۴ انگستروم) است.

اندازه بلورک‌ها با استفاده از دو روش فرمول شرر و نمودار اندازه - کرنش، با به کارگیری داده‌های XRD، تعیین شدند [۱۳، ۱۴].

### استفاده از فرمول شرر

فرمول شرر با رابطه زیر داده می‌شود:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

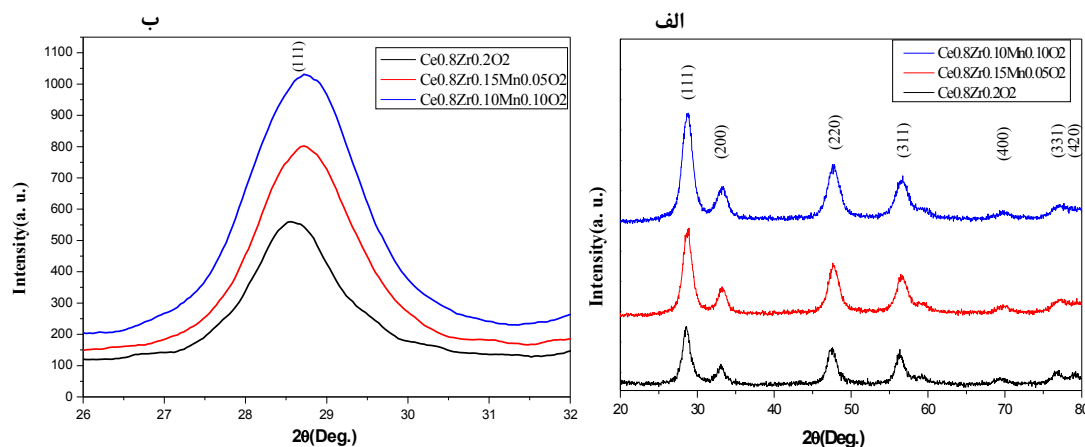
که در آن D اندازه بلورک‌ها بر حسب نانومتر (nm)، k ثابتی است که به ریخت ذرات بستگی دارد و بین ۰.۹۴ و ۱ است. با توجه به کروی بودن ذرات تهیه شده در این پژوهش مقدار k، ۰.۹۴ در نظر گرفته شد،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (۱.۵۴۰۶ انگستروم برای CuK $\alpha$ )،  $\theta$  زاویه براگ و  $\beta$  پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است. برای به دست آوردن اندازه بلورک‌ها از داده‌های قله اصلی از صفحات براگ (۱۱۱) استفاده شد که اندازه آن‌ها برای نمونه خالص و نمونه‌های آلیش یافته با منگنز و درصدی ۵ و ۱۰ به ترتیب ۷.۸۸، ۶.۱۱ و ۵.۰۷ نانومتر به دست آمد.

سریا-زیرکونیا را به روش سل-ژل سنتز کردند و اندازه نانوذرات تهیه شده را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) در گستره ۱۵ تا ۳۰ نانومتر به دست آوردند [۱۰]. در این پژوهش، ابتدا نانوذرات سریا- زیرکونیا با فرمول شیمیایی  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  و همچنین سریا-زیرکونیا با ناخالصی منگنز با فرمول شیمیایی  $Ce_{0.8}Zr_{0.2-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0.1, 0.05, 0.1$ )، با هدف بهبود ویژگی‌های ساختاری، به روش هم‌رسوبی سنتز شده و سپس ساختار آن‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

### روش آزمایش

به منظور سنتز نانوذرات سریم زیرکونیا آلییده با منگنز به روش هم‌رسوبی با فرمول شیمیایی  $Ce_{0.8}Zr_{0.2-x}Mn_xO_2$ ، نیترات سریم  $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ ، اکسی نیترات زیرکونیوم  $(ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O)$  و کلرید منگنز  $(MnCl_2 \cdot 2H_2O)$  استفاده شد. همچنین، آمونیاک ( $NH_3$ ) به عنوان عامل رسوب دهنده و آب مقطر به عنوان حلال به کار گرفته شدند.

ابتدا محلول‌هایی با نسبت مولی یکسان از نیترات‌های سریم، اکسی نیترات زیرکونیوم و کلرید منگنز تهیه و سپس آن‌ها را با هم مخلوط کرده، به‌طوری که محلولی شفاف به دست آمد. آنگاه، آمونیاک به صورت قطره قطره به این محلول، در حین هم‌زدن، اضافه گردید تا pH آن به ۱۰ برسد. رسوب به دست آمده صاف شد و به منظور حذف آمونیاک، چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب حاصل را به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $120^\circ C$  در آون خشک و پس از سایش، در داخل کوره با دمای  $600^\circ C$  به مدت ۳ ساعت تکلیس شد. آهنگ گرمایش و سرمایش در فرایند تکلیس برای همه نمونه‌ها  $4^\circ C/min$  انتخاب گردید. برای اطمینان از تشکیل فازهای مورد نظر و نیز تعیین ساختار بلوری و محاسبه ثابت‌های شبکه در دمای اتاق، روش پراش پرتو X به کار گرفته شد. طرح پراش پرتو X نمونه‌ها با استفاده از هدف مسی و قدرت تفکیک ۰.۰۲ در گستره  $2\theta$  از ۲۰ تا ۸۰ درجه با طول موج ۱.۵۴۰۶ انگستروم در آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه دامغان تهیه گردید. تصویر TEM از نمونه‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (LEO 912 AB) موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد گرفته شدند. همچنین برای



شکل ۱ الف) طرح پراش پرتو X نمونه های سنتز شده در دمای تکلیس  $600^{\circ}\text{C}$  (ب) تصویر بزرگ شده یکی از قله های اصلی در بازه ی زاویه ای  $2\theta = 26 - 32^{\circ}$ .

#### استفاده از روش نمودار اندازه - کرنش (SSP)

دو عامل اندازه بلورکها و کرنش شبکه در پهن شدگی قله های براگ موجود در طرح پراش پرتو ایکس نقش اساسی دارند که می توان با روش SSP میزان تأثیر این دو عامل را مشخص نمود. در این روش توزیع اندازه بلورکها به صورت تابع لورنتسی و کرنش به صورت تابع گاوسی در نظر گرفته شده است. اندازه بلورکها و کرنش موجود در نمونه ها به کمک رابطه زیر تعیین می شوند:

$$(d\beta \cos \theta)^2 = \frac{K}{D} (d^2 \beta \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (2)$$

که  $D$  اندازه بلورکها بر حسب نانومتر (nm)،  $\varepsilon$  کرنش،  $K$  یک ثابت که به شکل ذرات بستگی دارد و به طور تقریبی برابر با  $4/3$  است،  $\theta$  زاویه براگ و  $\beta$  پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و  $d$  فاصله بین صفحات مجاور با شاخص های میلر (hkl) است که از رابطه ی براگ  $\lambda = 2d \sin \theta$  به دست می آید. جمله  $(d\beta \cos \theta)^2$  بر حسب  $(d^2 \beta \cos \theta)$ ، برای تمام قله ها در گستره  $2\theta = 20 - 80^{\circ}$ ، رسم شده و در شکل ۲ آورده شده است. اندازه بلورکها برای نمونه های با صفر، ۵ و ۱۰ درصد آلاینده منگنز اضافه شده به سریا- زیرکونیا به ترتیب ۷/۱۷، ۶/۱۵ و ۴/۵۹ نانومتر محاسبه گردید. مقدار کرنش نیز برای نمونه های با درصدهای صفر، ۵ و ۱۰ آلاینده منگنز به ترتیب  $+0.001$ ،  $+0.003$  و  $-0.001$  به دست آمد. مقادیر مثبت و منفی کرنش به ترتیب مربوط به تنش کششی و تنش تراکمی است که می تواند در اثر تفاوت شعاع-

های یونی، چگالی اتم های آلاینده و نیز دما ایجاد شده باشد. نتایج به دست آمده از دو روش فرمول شرر و نمودار اندازه-کرنش در جدول ۱ آورده شده است.

ثابت های شبکه با استفاده از نرم افزار Xpert تعیین شدند. مقدار متوسط ثابت شبکه برای نمونه سریا- زیرکونیا خالص و نمونه های با درصدهای منگنز ۵ و ۱۰ به ترتیب ۵/۴۰۶، ۵/۳۸۰ و ۵/۳۷۰ انگستروم به دست آمد. چنانکه ملاحظه می شود، با افزایش ناخالصی ثابت شبکه کاهش یافته است، که این ناشی از جانشانی اتم منگنز با شعاع یونی کوچکتر (۰/۶۶ انگستروم) به جای اتم زیرکونیوم با شعاع یونی بزرگتر (۰/۸۴ انگستروم) است.

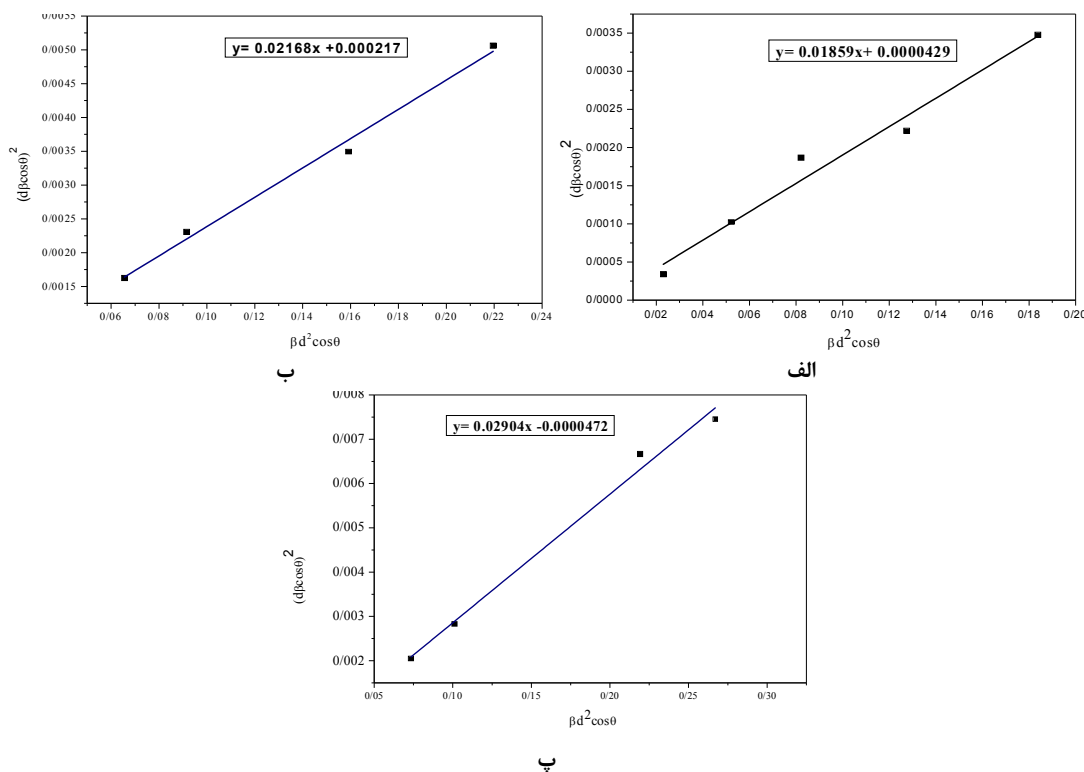
تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) مربوط به ترکیبات  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  و  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$  و نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات آنها در شکل ۳ ارائه شده است. متوسط اندازه ذرات در این دو نمونه به ترتیب ۸/۲ nm و ۷/۳ nm به دست آمد. نزدیکی اندازه دانه ها به اندازه بلورکها می تواند مربوط به دمای تکلیس نسبتاً پایین باشد.

#### بیناب تبدیل فروسرخ (FTIR)

بیناب های FTIR مربوط به نانوذرات سریا- زیرکونیا خالص و آلاینده با منگنز به ازای درصدهای آلیش ۵ و ۱۰ در شکل ۴ ارائه شده است. دره ی پهنی در گستره عددهای موج ۳۴۰۰ تا  $3500\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود که مربوط به مدهای ارتعاشی مولکول های آب موجود در نمونه ها است. علاوه براین، چند دره

است، با افزایش مقدار منگنز در نمونه‌ها، شدت دره‌های مربوط به مدهای ارتعاشی مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد که این می‌تواند به سبب خاصیت جذب بالای آب توسط منگنز باشد.

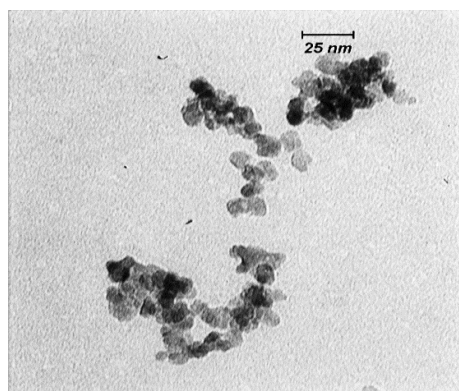
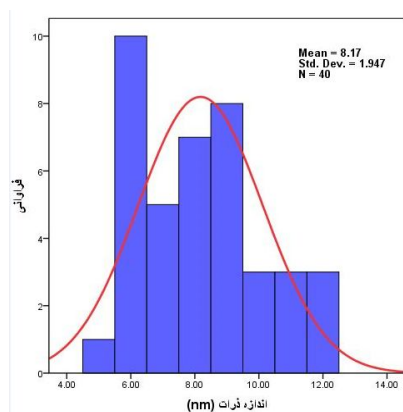
با شدت کمتر در گستره عدد موج‌های  $1300$  تا  $1600\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل است. همچنین، دره‌ی پهنی در عدد موج حدود  $500\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که مربوط به مد ارتعاشی پیوند کاتیون-اکسیژن ( $M-O$ ,  $M = \text{Ce, Zr, Mn}$ ) است [۱۵]. چنانکه در شکل ۴ نشان داده شده



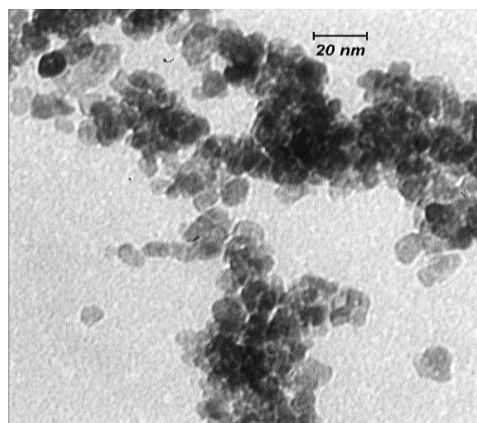
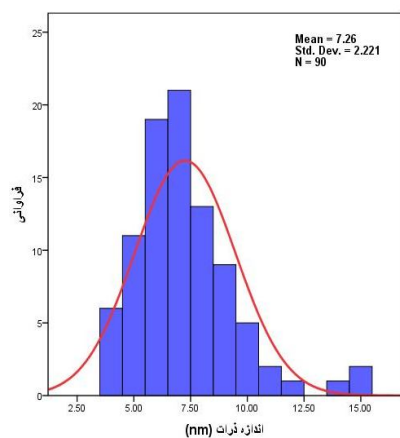
شکل ۲ نمودار اندازه-کرنش برای الف ( $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ ، ب ( $Ce_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ ، و پ ( $Ce_{0.8}Zr_{0.10}Mn_{0.10}O_2$ ).

جدول ۱ نتایج ساختاری نمونه‌های سنتز شده، به‌دست آمده از بررسی طیف‌های XRD و تصاویر TEM.

|          | اندازه بلورک ها |       |           | ثابت شبکه<br>(Å)             | دسته صفحات               | $2\theta$                        | ساختار | ترکیب                           |
|----------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------|---------------------------------|
| TEM (nm) | روش SSP         |       | فرمول شرر |                              |                          |                                  |        |                                 |
|          | $\mathcal{E}$   | D(nm) | D(nm)     |                              |                          |                                  |        |                                 |
| ۸,۳      | $+0.1$          | ۷,۱۷  | ۷,۸۸      | ۵۴۰۳<br>۵۴۰۶<br>۵۳۹۰<br>۵۴۱۰ | ۱۱۱<br>۲۰۰<br>۲۲۰<br>۳۱۱ | ۲۸,۵۶<br>۳۳,۱۱<br>۴۷,۶۲<br>۵۶,۳۵ | مکعبی  | $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$           |
| -        | $+0.3$          | ۶,۱۵  | ۶,۱۱      | ۵۳۴۳<br>۵۳۸۳<br>۵۳۹۴<br>۵۳۹۹ | ۱۱۱<br>۲۰۰<br>۲۲۰<br>۳۱۱ | ۲۸,۸۴<br>۳۳,۲۶<br>۴۷,۶۴<br>۵۶,۴۸ | مکعبی  | $Ce_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ |
| ۷,۳      | $-0.1$          | ۴,۵۹  | ۵,۰۷      | ۵۳۵۷<br>۵۳۶۹<br>۵۳۷۷<br>۵۳۷۸ | ۱۱۱<br>۲۰۰<br>۲۲۰<br>۳۱۱ | ۲۸,۹۲<br>۳۳,۳۵<br>۴۷,۸۰<br>۵۶,۷۲ | مکعبی  | $Ce_{0.8}Zr_{0.10}Mn_{0.10}O_2$ |

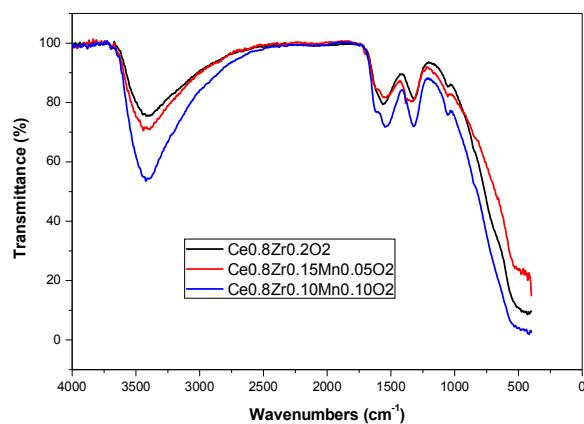


الف



ب

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) و نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات مربوط به الف)  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  و ب)  $Ce_{0.8}Zr_{0.10}Mn_{0.10}O_2$ .



شکل ۴ بیناب تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نمونه‌های سنتز شده.

*photocatalytic performance of  $TiO_2/Ce_xZr_{1-x}O_2$  toward the oxidation of gaseous benzene"*, Applied Surface Science 256(9) (2010) 2859-2862.

[7] Qing R., "Photocatalysis of cerium-zirconium dioxide solid solution nanoparticle free radical scavengers", University of Florida 2009.

[8] Bampenrat A., Meeyoo V., Kitiyanan B., Rangsunvigat P., Rirksonboon Th., "Naphthalene steam reforming over Mn-doped  $CeO_2-ZrO_2$  supported nickel catalysts", Applied Catalysis A: General 373(1) (2010) 154-159.

[9] Nagai Y., Yamamoto, T., Tanaka T., "X-ray absorption fine structure analysis of local structure of  $CeO_2-ZrO_2$  mixed oxides with the same composition ratio ( $Ce/Zr = 1$ )", Catalysis Today 74(3) (2002) 225-234.

[10] Prasad D.H., Lee J-H., Lee H-W., "Chemical synthesis and characterization of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  powders by a modified sol gel method", Journal of Ceramic Processing Research 10(6) (2009) 748-752.

[11] Wang X., et al., " $ZrO_2/CeO_2$  nanocomposite: Two step synthesis, microstructure, and visible-light photocatalytic activity", Materials Letters 112 (2013) 90-93.

[12] Varez A., Garcia-Gonzalez E., Sanz J., "Cation miscibility in  $CeO_2-ZrO_2$  oxides with fluorite structure. A combined TEM, SAED and XRD Rietveld analysis", Journal of Materials Chemistry 16(43) (2006) 4249-4256.

[13] Zak A.K., Abrishami M., Yousefi R., "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods", Solid State Sciences 13(1) (2011) 251-256.

[14] Tagliente M., Massaro M., "Strain-driven (002) preferred orientation of ZnO nanoparticles in ion-implanted silica", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 266(7) (2008) 1055-1061.

[15] Chen S., Yin Y., Wang D., Liu Y., Wang X., "Structure, growth modes and spectroscopic properties of small zirconia clusters", Journal of crystal growth 282 (2005) 498-505.

## نتیجه گیری

نانوذرات با فرمول شیمیایی  $Ce_{0.8}Zr_{0.2-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0.1, 0.05, 0.0$ ) به روش هم رسوبی سنتز و ساختار آن ها با استفاده از بررسی طیف های XRD، تصاویر TEM و بیناب-سنجی FTIR مشخصه یابی شدند. با بررسی طرح های XRD مشخص شد ساختار مورد نظر تشکیل شده که برای همه نمونه ها مکعبی است. اندازه متوسط بلورک ها از دو روش فرمول شرر و اندازه - کرنش، با استفاده از داده های حاصل از پراش پرتو X تعیین گردید. تصاویر TEM گرفته شده از نمونه ها نشان داد که متوسط اندازه ذرات مربوط به دو ترکیب  $Ce_{0.8}Zr_{0.10}Mn_{0.10}O_2$  و  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  به ترتیب ۸٫۲ nm و ۷٫۳ nm است. همچنین، تحلیل بیناب های FTIR نمونه ها نشان داد که پیوندهای مطلوب شکل گرفته اند.

## مراجع

- [1] Ameen S., Seo H-K., Akhtar M., Shin H., "Novel graphene/polyaniline nanocomposites and its photocatalytic activity toward the degradation of rose Bengal dye", Chemical engineering journal 210 (2012) 220-228.
- [2] Behnajady M., Modirshahla N., Hamzavi R., "Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst", Journal of hazardous materials 133(1) (2006) 226-232.
- [3] Hoffmann M.R., et al., "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", Chemical reviews 95(1) (1995) 69.
- [4] Qamar M., Muneer M., "A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin", Desalination 249(2) (2009) 535-540.
- [5] Magesh G., Viswanathan B., Viswanath Rp., Varadarajan Tk., "Photocatalytic behavior of  $CeO_2-TiO_2$  system for the degradation of methylene blue", Indian journal of chemistry. Section A, Inorganic, bio-inorganic, physical, theoretical & analytical chemistry 48(4), (2009) 480.
- [6] bo Zhong J., Ma Di., yang He Xi., zhang Li, Ji., qiang Chen Y., "Preparation, characterization and