

## ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری نانولوله‌های 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: ۹۱/۲/۷، نسخه نهایی: ۹۱/۵/۱۲)

**چکیده:** نانولوله‌های 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 بازیخت برای دستیابی به نانولوله‌ها تعیین و بهینه شدند. برای بررسی ساختاری و ریخت‌شناسی نانولوله‌های 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 نانولوله‌ها به خوبی شکل گرفته‌اند. قطر نانولوله‌های تشکیل شده حدود ۲۰۰ نانومتر است که با قطر تخلخل‌های قالب‌های آلومینا همخوانی دارد. طیف‌های نوری تراگسیلی و درآشامی نشان می‌دهند که نانولوله‌ها در ناحیه‌ی مری نیمه‌شفاف هستند درحالی‌که امواج فرابنفش را به خوبی جذب می‌کنند. گاف نواری نانولوله‌ها برابر با ۳/۵۶ الکترون ولت اندازه‌گیری شد که به مقدار به‌دست آمده برای شکل کپه‌ای آن بسیار نزدیک است.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله‌های اکسید قلع؛ قالب آلومینا؛ سل ژل.

### مقدمه

اکسید قلع یک نیم‌رسانای نوع n با گاف نواری پهن ( $3.6 \text{ eV}$ ) است که دارای ویژگی‌های یکتایی مانند شفافیت نوری بالا در گستره‌ی نور مرئی (بالای ۹۷٪)، مقاومت ویژه الکتریکی کم ( $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) و پایداری بالایی است [۱-۳]. این ماده‌ی شیمیایی به صورت گسترده در حسگرهای گازی، آینه‌های گرمایی، فوتوکاتالیست‌ها، سلول‌های خورشیدی و باتری‌های لیتیوم-یونی به کار برده می‌شوند [۴-۶].

نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع نظیر نانومیل‌ها، نانولوله‌ها، 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

آن از خود نشان می‌دهند.

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

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

استفاده می‌شود. شکل ۱ شمایی از مراحل فرایند شکل‌گیری نانولوله‌ها را نشان می‌دهد.

بر اساس بررسی‌های انجام شده باید دما به عنوان یک پارامتر ثابت در مرحله ی غوطه‌وری در نظر 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 برعکس 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. آماده سازی محلول سل

برای تهیه ی 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  $\text{SnO}_2$ ، نخست محلول سل اکسید قلع با غلظت  $0.2$  مولار تهیه شد. سپس محلول حاصل را به دمای  $75^\circ\text{C}$  رساندیم و پس از ۲۴ ساعت این فرایند فروکش کرده و به پایان رسید و محلولی همگن به‌دست آمد.

#### مرحله دوم. ساخت نانولوله‌های اکسید قلع

در این مرحله قالب آلومینا را که دارای ضخامت  $60\mu\text{m}$  با حفره‌هایی به قطر  $200\text{nm}$  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  $600^\circ\text{C}$  افزایش یافت و سپس نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در این دما نگه داشته شدند. پس از گذشت زمان مورد نظر، به نمونه‌ها این فرصت داده 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 غشاهای 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 الکترولیت، طول زمان آند کاری و دما، می‌توان روی اندازه‌ی، طول و چگالی حفره‌های این قالب کنترل دقیق داشت [۱۱-۱۵].

هدف اصلی در این پژوهش ساخت نانولوله‌های اکسید قلع بوده است. برای انجام این کار از روش رسوب 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

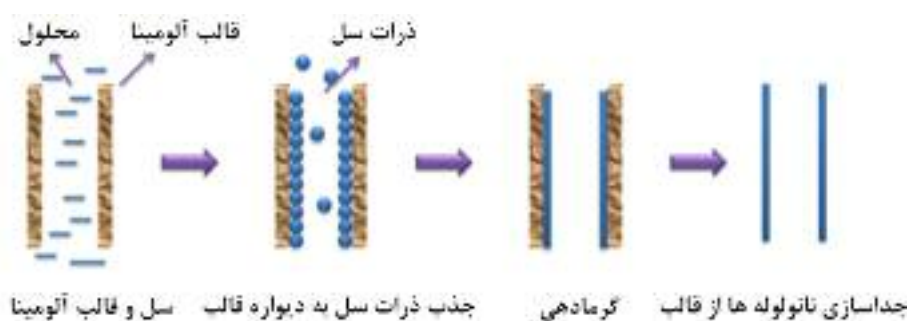
فرایند ساخت نانولوله‌های اکسید قلع به روش رسوب گذاری سل-ژل و با به کارگیری قالب، بدین صورت است که نخست قالب آلومینا برای مدتی مشخص در محلول سل غوطه‌ور می‌شود. در اثر غوطه‌وری، بین ذرات سل که دارای بار مثبت ضعیفی هستند و دیواره‌ی حفره‌های قالب آلومینا که کاتیونی است، نیروی جاذبه‌ی الکتروستاتیکی به وجود می‌آید. بنابراین ذرات سل جذب دیواره‌ی حفره‌های قالب آلومینا شده که این باعث شکل‌گیری اولیه‌ی نانو ساختارهای 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 نانو ساختارهای 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. بازپخت نمونه‌ها، باعث گرما کافت<sup>۱</sup> ترکیبات آلی و غیر آلی 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

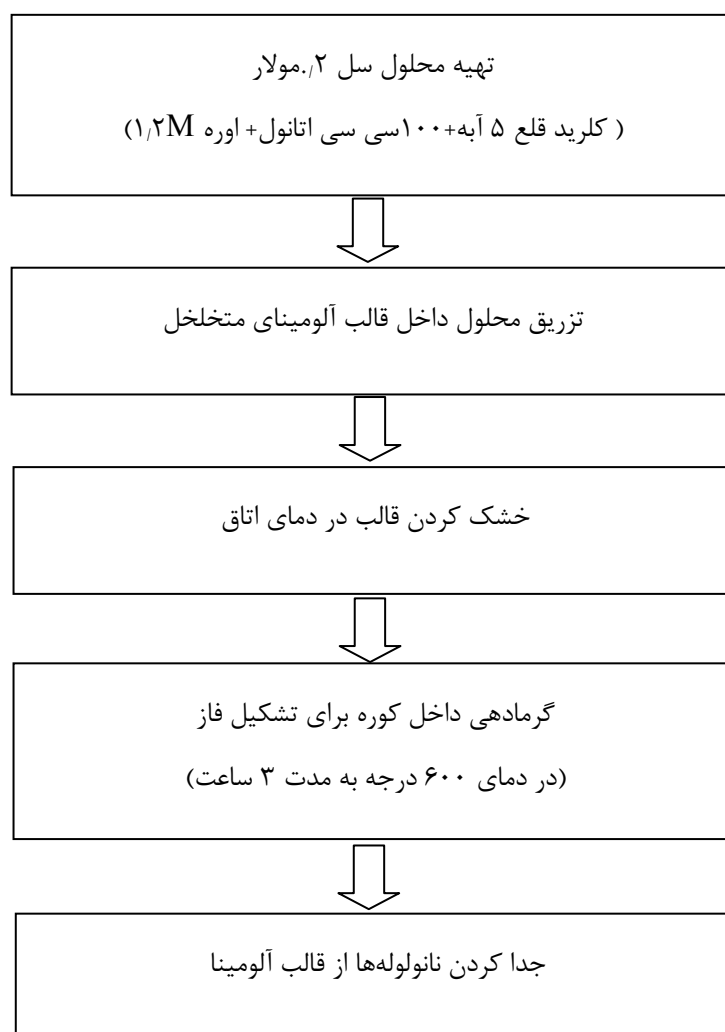
1- Thermolysis: chemical decomposition caused by heat

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

کردن نانوساختارها از محلول سود، چندین بار محلول با آب مقطر با دور بالا چرخانده شد به‌طوری 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 تهیه‌ی نانولوله‌های اکسید قلع به روش سل-ژل.

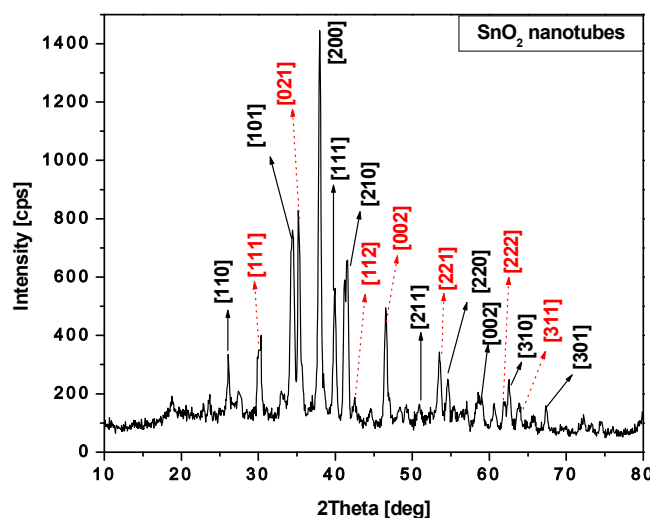
### روش‌های سرشتی یابی

به منظور بررسی ساختار بلوری نانولوله‌ها، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانولوله‌ها با استفاده از XRD (سیستم Advance Bruker مدل D8) با استفاده از هدف تابشی Cu-K $\alpha$  و طول موج  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  با گستره‌ی زاویه‌ی تابش ( $2\theta$ ) 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 یوپی‌ام مالزی تهیه شدند. همچنین برای بررسی و مشاهده نانولوله‌ها، از میکروسکوپ TEM مدل CM120 فیلیپس موجود در موسسه‌ی پژوهشی پرتاووس استفاده شد. محلول آب مقطر شامل نانولوله‌ها برای مدت ۵ دقیقه زیر تا پس امواج فراصوتی قرار گرفتند و سپس به عنوان نمونه برای تصویربرداری TEM به کار گرفته شد. ویژگی‌های اپتیکی مانند طیف جذب و طیف تراکسیلی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه UV-vis مدل U3500 آزمایشگاه تحقیقاتی گروه فیزیک دانشگاه آزاد واحد مشهد، بررسی و شدند. برای محاسبه گاف انرژی نانولوله‌های تهیه شده از روش تاوک استفاده شد.

### بحث و بررسی

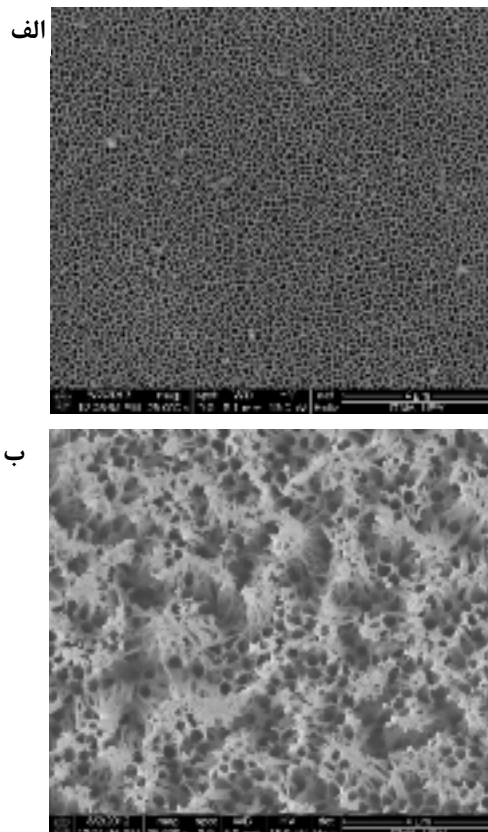
شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شده از نانولوله‌ها را نشان می‌دهد. چنانکه دیده می‌شود نانولوله‌های اکسید قلع با فرمول



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

شیمیایی  $\text{SnO}_2$  در دو فاز روتایل با گروه فضایی  $P4_2/nm$  و 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  $\text{SnO}$  و  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  وابسته‌اند. گزارش‌های موجود تنها فاز روتایل را برای این نمونه گزارش کرده‌اند. به همین دلیل برای بهبود ساختار و تک فاز کردن نمونه، مراحل گرمادهی تکرار شدند ولی 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 فرایند 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 نانولوله‌های 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 نانولوله‌های رشد یافته بر روی سطح قالب هستند.

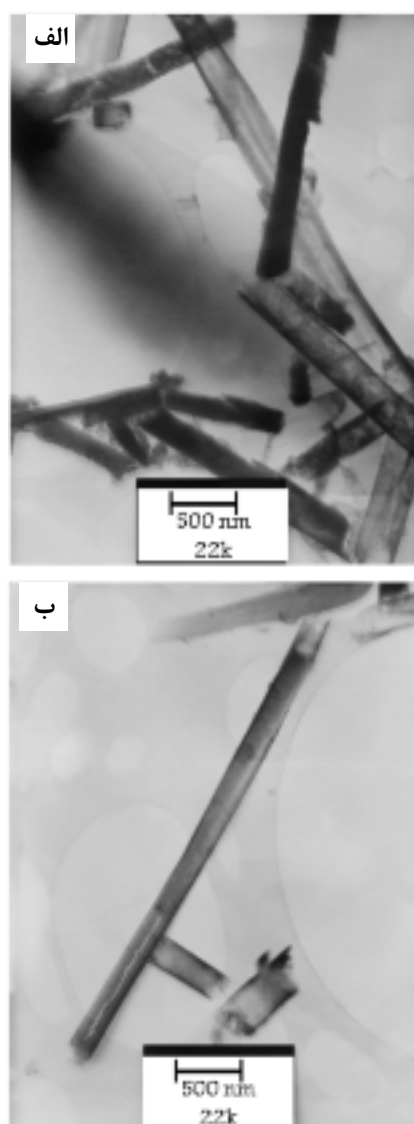


شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح قالب آلومینا (الف) پیش از تزریق سل و (ب) پس از تزریق سل.

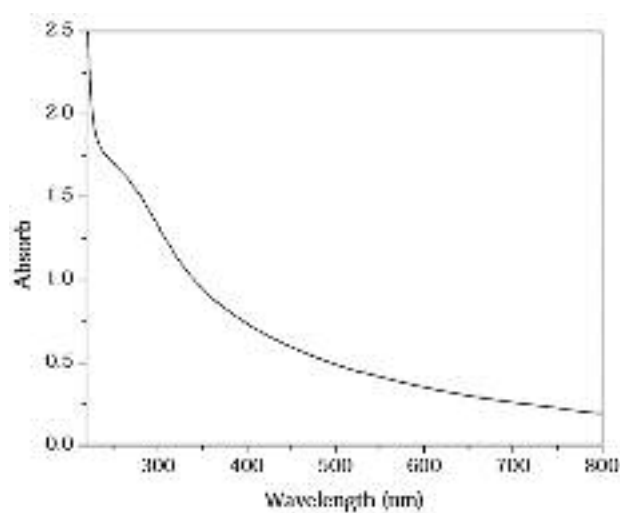
تصاویر TEM نانولوله‌های به دست آمده در شکل ۵ آورده شده‌اند. چنانکه از این تصاویر پیداست نانولوله‌های اکسید قلع کاملاً اندازه و شکل حفره‌های قالب آلومینا را به خود گرفته‌اند. این نانوساختارهای یک بعدی دارای قطر ۲۰۰ نانومتر و طول چند میکرومتر هستند. شکل ۵ الف، تصویر یکی از نانولوله‌های اکسید قلع به دست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

شکل ۶ طیف جذبی نانولوله‌های اکسید قلع را در گستره‌ی طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. بررسی طیف جذب نانولوله‌ها 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 نانولوله‌ها در ناحیه‌ی مرئی ( $\lambda \leq 500$ ) بیش از ۴۵٪ است.

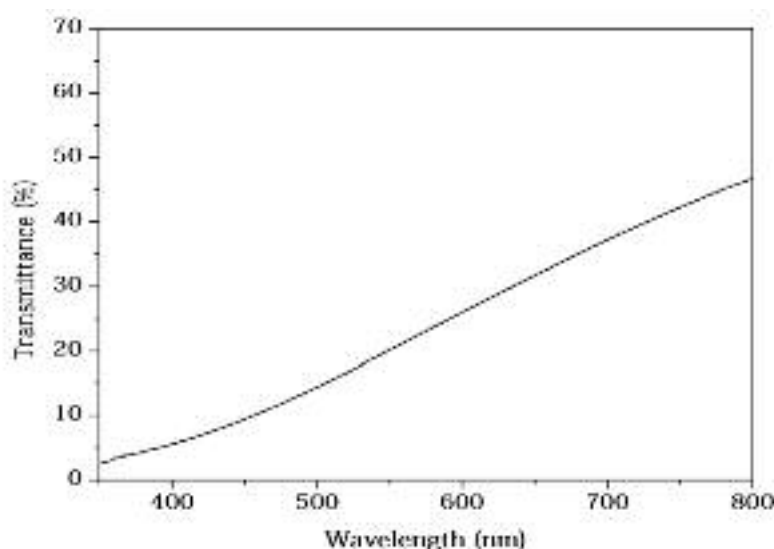
برای تعیین گاف انرژی از طیف جذبی نانولوله‌ها، نخست با به کارگیری مقادیر اندازه‌گیری شده جذب ( $A$ ) و معلوم بودن قطر نانولوله‌ها،  $d$ ، و با استفاده از رابطه‌ی  $\alpha = 2.3 \times A/d$ ، ضریب جذب نمونه‌ها در هر بسامد تعیین شد. در ادامه با توجه به رابطه‌ی  $A(h\nu - E_g)^2 = A(h\nu - E_g)$  که بین ضریب جذب،  $\alpha$ ، انرژی موج در هر بسامد،  $h\nu$ ، و گاف انرژی،  $E_g$ ، برقرار است، نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $(h\nu)$  رسم شده و با محاسبه‌ی شیب نمودار، مقدار گاف انرژی برای نمونه بدست آمد. مقدار گاف انرژی نانولوله‌ها در حدود ۳/۵۶ eV تعیین شد. این مقدار بسیار نزدیک به مقدار شکل کپه‌ای آن (۳/۶ eV) است [۱].



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



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



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

#### 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 باز 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.

#### قدردانی

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

#### مرجع‌ها

- [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 SnO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub> 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

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 SnO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub> 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 SnO<sub>2</sub> Nanotubes by Using 1D Silica Mesostructures as Sacrificial Templates and Their Applications in Lithium-Ion Batteries", Small 6 (2010) 296-306.

[9] Aruna I., Kruis F.E., Kundu S., Muhler M., Theissmann R., Spasova M., "CO ppb sensors based on monodispersed SnO<sub>x</sub>: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 SnO<sub>2</sub> Nanotube Anode for Li Rechargeable Batteries", Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications 46 (2010) 622-624.

- 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] Lakshami 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" 2nd edition, Royal Society of Chemistry (2011).
- [12] Zhu W., Wang W., Xu H., Shi J., "Fabrication of ordered SnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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