



سنتز بیو نانو اکسید روی با کمک سیب زمینی

مهدی رحمانی^۱، ژاله کاردان^۲.

۱- دانشجوی دکترای تخصصی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک

Email: mahdirahmani_mp@yahoo.com

۲- دانشجوی کارشناسی شیمی، دانشگاه پیام نور دماوند

Email: j.kardan@yahoo.com

خلاصه:

نانو اکسید روی بعلاوه خواص فوق العاده جذاب از جمله عایق بودن آن در مقابل جریان الکتروسیسته و هدایت ظرفیت حرارتی زیاد، خاصیت آنتی باکتریالی فوق العاده، خاصیت چسبندگی خوب، قدرت پوشش عالی، مقاومت کافی در مقابل پرتوهای ماورا بنفش، داشتن ثابت دی الکتریک متوسط و ضریب شکست بالای آن، کاربرد گسترده ای در صنایع مختلف پزشکی، رنگ، پوشش، سلولهای خورشیدی، سنسورهای گازی، صنایع الکترونیکی، لاستیک، سرامیک، رنگ و... دارد. استفاده از ترکیبات طبیعی (بیو) در سنتز نانو اکسید روی در پروژه حاضر و بهینه کردن متد هیدروترمال در سنتز نانو اکسید روی که از روشهای پایین به بالا میباشد، نقطه قوت طرح فوق است. سیب زمینی بعنوان بیو بستر در این تکنیک استفاده شده و محصول نهایی نانو اکسید روی با خلوص بالا با ابعاد کمتر از ۳۰ نانومتر بدست آمده است. تصاویر TEM نشان دهنده ی اندازه ذراتی کمتر از ۳۰ نانومتر میباشد. روشی ارزان، دقیق، قابل کنترل و با راندمان بالا میباشد.

کلمات کلیدی: بیو نانو اکسید روی، هیدرو ترمال، سنتز.

۱. مقدمه:

فناوری نانو، چنانکه از نام آن برمی آید با اجسامی به ابعاد نانومتر سروکار دارد. فناوری نانو در سه سطح قابل بررسی است: مواد، ابزارها و سیستمها. در حال حاضر در سطح مواد، پیشرفتهای بیشتری نسبت به دو سطح دیگر حاصل شده است. موادی را که در فناوری نانو بکار می روند، نانو ذره نیز می نامند. نانوذره ذره ای است که ابعاد آن در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. نانوذرات علاوه بر نوع فلزی، عایقها و نیمه هادیها، نانوذرات ترکیبی نظیر ساختارهای هسته لایه را نیز در بر می گیرند. همچنین نانوکرهها، نانومیلها، و نانوفنجانها تنها اشکالی از نانو ذرات در نظر گرفته می شوند. نانوذرات در اندازه های پایین نانوخوشه به حساب می آیند. نانوبلورها و نقاط کوانتومی نیمه هادی نیز زیرمجموعه نانوذرات هستند.



نانوتکنولوژی، توانمندی تولید مواد، ابزار و سیستم‌های جدید با کنترل سطوح مولکولی و اتمی و استفاده از خواصی است که در آن سطوح ظاهر می‌شود. از همین تعریف ساده برمی‌آید که نانوتکنولوژی یک رشته جدید نیست، بلکه رویکردی جدید در تمام رشته هاست. برای نانوتکنولوژی کاربردهایی را در حوزه های مختلف از غذا، دارو، تشخیص پزشکی و بیوتکنولوژی تا الکترونیک، کامپیوتر، ارتباطات، حمل‌ونقل، انرژی، محیط زیست، مواد، هوافضا و امنیت ملی برشمرده اند. کاربردهای وسیع این عرصه به همراه پیامدهای اجتماعی، سیاسی و حقوقی آن، این فن - آوری را به-عنوان یک زمینه فرا رشته-ای و فرابخش مطرح نموده است. بیونانوتکنولوژی یک حوزه نوین ناشی از تلفیق علوم زیستی و مهندسی در حوزه نانو است که افقهای جدیدی را در زمینه ساخت و توسعه سیستمهای تلفیقی بوجود آورده و محققان را امیدوار کرده است که بتوانند از این تلفیق، در ساخت نانوساختارهایی استفاده کنند که در آنها از مولکولهای بیولوژیکی به عنوان اجزای سیستم مورد نظر استفاده شود.

به طور کلی عناصر پایه با دو رویکرد «بالا به پایین» و «پایین به بالا» قابل ساخت می‌باشند. در رویکرد بالا به پایین برای تولید محصول، یک ماده توده ای را شکل دهی و اصلاح می کنند. در حقیقت در این روش، یک ماده بزرگ را برمی داریم و با کاهش ابعاد و شکل دهی آن، به یک محصول با ابعاد نانو می رسیم. روش بالا به پایین مستلزم کاهش اندازه به کمترین میزان ممکن تا مقیاس نانومتری است، مانند بریدن، برداشتن، خرد کردن، له کردن، تراشیدن، ذوب کردن و ذره ذره کردن که همگی رویکرد ذکر شده را بیان می کنند. از جمله روش های بالا به پایین می توان به لیتوگرافی و فعال سازی مکانیکی اشاره کرد.

رویکرد پایین به بالا درست عکس رویکرد بالا به پایین می باشد. در این رویکرد، محصول از طریق کنار هم قرار دادن مواد ساده تر به وجود می آید، از کنار هم قرار دادن اتم ها و مولکول ها (که ابعاد کوچکتر از مقیاس نانو دارند) برای ساخت یک محصول نانومتری است. تصور کنید که قادریم اتم ها و مولکول ها را به طور واقعی ببینیم و آنها را به طور دلخواه کنار هم قرار دهیم تا شکل مورد نظر حاصل شود. در مقایسه کلی روشهای بالا به پایین ساده تر و قدیمی تر از روشهای پایین به بالا است. از جمله روش های پایین به بالا می توان به رسوب شیمیایی از فاز بخار و سل - ژل اشاره کرد.

روشهای پایین به بالا مستلزم دستکاری اتم ها و مولکول های منفرد می باشد، این رویکرد به فرآیندهای زیستی و شیمیایی شباهت بسیار نزدیکی دارد مثلاً در یکی از فرایندهای شیمیایی برای تولید نقاط کوانتومی شرایط و مواد اولیه فراهم می شود و هر چه زمان بیشتر باشد، اندازه ذرات بزرگ تر خواهد شد. به عنوان مثال آسیاب های مکانیکی وجود دارند که می توانند ذرات را تا حد و اندازه نانومتر خرد کنند. روش های فیزیکی و مکانیکی جزو رویکردهای بالا به پایین می باشند، در مقابل در رویکرد پایین به بالا، اتم ها و مولکول ها با روش های شیمیایی و یا ابزارهای فیزیکی (همچون میکروسکوپ نیروی اتمی) در کنار هم چیده می شوند تا یک ساختار مولکولی بزرگ تر بدست آید.

برای تولید نانوذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه گروه تقسیم می‌شوند که در ذیل به شرح هر یک می‌پردازیم:

۱. چگالش از یک بخار:

روش چگالش از یک بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. مهمترین مزیت این روش میزان کم آلودگی است. در نهایت اندازه ذره با تغییر پارامترهایی نظیر دما و محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود. روش تبخیر در خلاء بر روی مایعات روان (VERL) و روش سیم انفجاری جزء روش‌های چگالش از یک بخار محسوب می‌شود.

۲. سنتز شیمیایی:

استفاده از روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانوذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. روش سل ژل نمونه چنین روشی است، در روش‌های شیمیایی اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرایند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه و پر حجم هستند، اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد.

۳. فرایندهای حالت جامد:

از روش فرایندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانوذرات استفاده نمود. خواص نانوذرات حاصل تحت تأثیر نوع ماده آسیاب کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد. از این روش می‌توان برای تولید نانوذرات از موادی استفاده نمود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند

لیپوزمها، درخت سان‌ها، نانو ذرات پلیمری، نانو ذرات پوشش داده شده با پلیمرها، نانو ذرات کیتوزان و لستین و نانو ذرات دارویی نمونه‌هایی از نانو ذراتی می‌باشند که از مسیر فناوری‌های نوین به دست آمده‌اند.

اکسید روی عضوی از خانواده ورتزیت (مواد با ساختار شش ضلعی فشرده) و یکی از غنی‌ترین نانوساختارها است. این ماده می‌تواند در ابزارهای نوری در ناحیه فرابنفش و آبی به کار رود. همچنین این ماده در مقیاس نانو، یک نیمه‌هادی با شفافیت زیاد و لومینسانس قوی در دمای اتاق است و به همین دلیل انتخاب ایده آلی برای انواع حسگرها، دیودهای لیزری، نمایشگرها و الکتروود شفاف است. از دیگر کاربردهای اکسید روی می‌توان به استفاده‌های آن در ابزارهای نوری و فوتوالکترونیک، وریستور (نوعی مقاومت وابسته به ولتاژ)، سطوح صوتی، مواد پیزوالکتریک، فوتودیود، ابزارهای فوتولتایی، لیزر فرابنفش، سلول خورشیدی و حسگر گازهایی از قبیل (آمونیاک، اوزن، کربن مونوکسید، هیدروژن، نیتروژن اکسید، اکسیژن، پروپان، اتانول و فرمالدهید) اشاره کرد.

اکسید روی، زیست سازگار و ایمن بوده و می‌تواند در پزشکی به راحتی به کار رود. نانوذرات اکسید روی از نظر جذب اشعه فرابنفش نیز دارای کاربردهای ویژه‌ای هستند که از جمله آن می‌توان به کاربرد آنها در پماد سوختگی و کرمهای ضد آفتاب به عنوان جذب کننده قوی پرتو فرابنفش و فوتوکاتالیست برای حذف آلودگی‌های محیط زیست اشاره کرد.

نانو ذرات اکسید روی یکی از ذرات معدنی پر کاربرد می باشد که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب خود مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. از جمله خواص ویژه نانو ذرات اکسید روی می توان به پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، فعالیت کاتالیزوری بالا، جذب نور فرو سرخ و فرابنفش و از همه مهم تر خاصیت ضد باکتری اشاره کرد.

نانو ذرات روی علاوه بر صنایع آرایشی و بهداشتی، سرامیک، لاستیک و... برای تولید پانسمان های طبیعی به منظور درمان زخم ها نیز کاربرد دارد. به علت خاصیت ضد باکتریایی این نانو ذرات، و همچنین به دلیل تضعیف کنندگی اشعه فرا بنفش نور خورشید، از آنها در تولید کرم های ضد آفتاب نیز استفاده می شود.

سنتز نانو ذرات اکسید روی بروشهای مختلفی انجام می شود. از آنها می توان به روش های رسوب نشانی-ژلاسیون-اپیتکسی اشعه مولکولی-هیدروترمال و غیره اشاره کرد.

در روش رسوب نشانی؛ محلولی با استفاده از نیترات روی و آمونیاک آماده میشود و با دستگاه رسوب نشانی الکتروستاتیک بر روی ساب استریت شیشه ای اسپری می شود.

در روش ژلاسیون با استفاده از پراش اشعه X (XRD) فازهای کریستالی متفاوتی مشخص می شود.

اما روش هیدروترمال که روش مورد بحث می باشد یکی از قوی ترین و پرکاربردترین روشها برای تولید نانوساختارها است که به خاطر ساده و مقرون به صرفه اقتصادی بودن امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این بخش به بررسی مختصر مکانیسم کلی این فرآیند و پارامترهای تاثیرگذار بر آن می پردازیم:

هیدروترمال به عنوان روشی بر پایه شکل گیری و رشد کریستالها در اثر واکنش های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب شناخته می شود.

امروزه روش تولید هیدروترمال سهمی تقریبا معادل ۶ درصد را در تولید مواد پیشرفته دارد. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکاتها، کربناتها، فسفاتها، سولفیدها، نیتrideها با نانوساختارهایی همچون نانولوله، نانوسیم، نانومیله و ... با استفاده از این روش تهیه می شوند.

به طور کلی، در این روش ابتدا واکنش دهندهها در حلال مناسب حل می شوند. سپس محلول مواد اولیه برای خشک یا کلسینه شدن تا دمای مناسب حرارت دهی میشود. مزایای روش هیدروترمال بازدهی بالا، کنترل پذیری مطلوب، آسان بودن روش، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کمتر، آسیب رسانی کم تر به محیط زیست است.



همانگونه که پیشتر عنوان شد در روش مورد تحقیق از نشاسته سیب زمینی به عنوان بیو بستر با روش هیدروترمال برای سنتز بیو نانو اکسید روی استفاده شد؛ که علاوه بر خلوص بالا و مقرون به صرفه اقتصادی بودن؛ محصول از ابعاد زیر ۳۰ نانومتر برخوردار است. تصاویر TEM حاصله تاییدی بر این نتیجه میباشد.

۲. تجهیزات و دستگاه ها:

هیتر؛ استایر؛ دماسنج؛ آون الکتریکی؛ بالن و ارلن و بوتله چینی.

۳. مواد و روشها

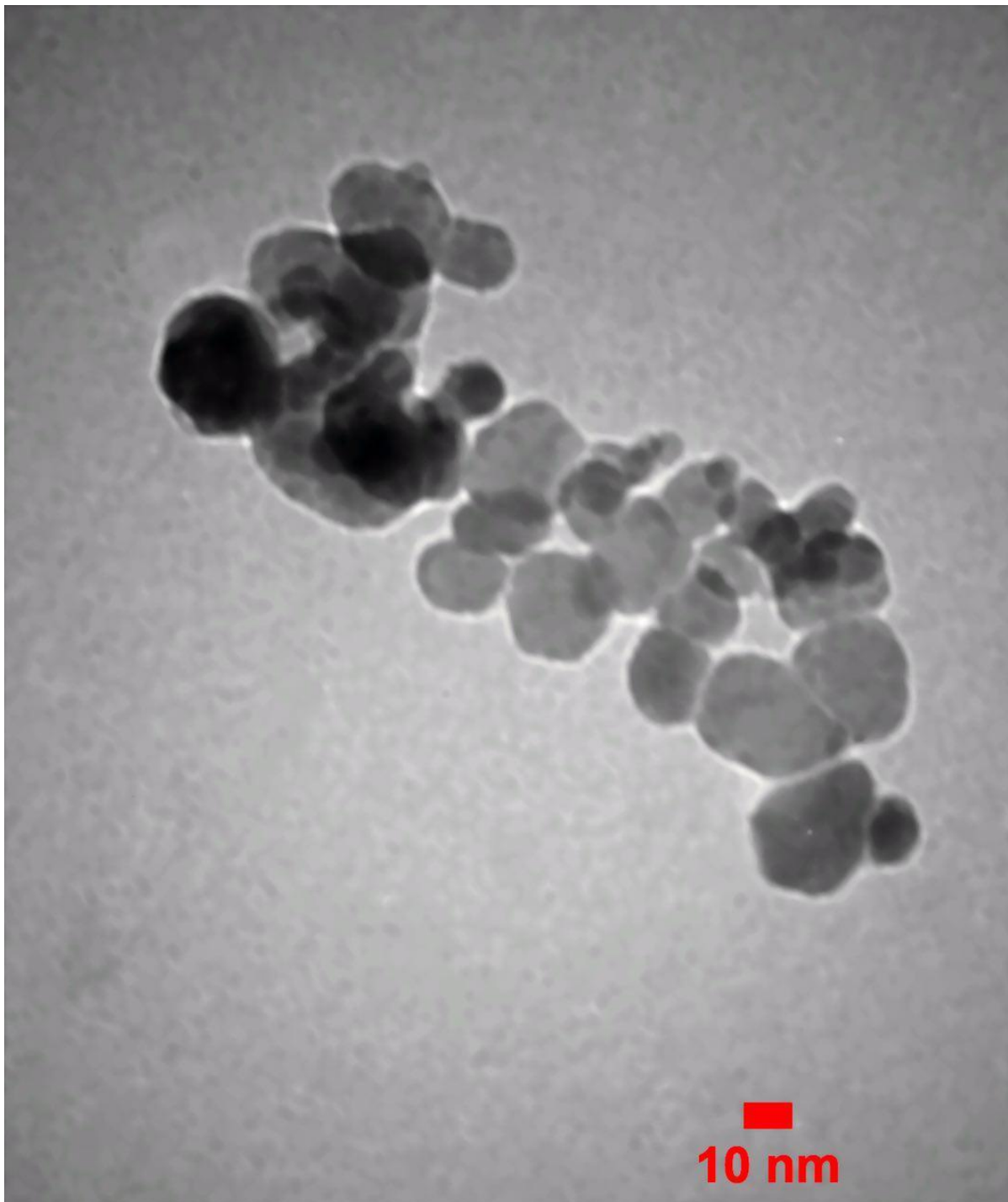
۱.۳ روش کار تجربی

در این تحقیق از $Zn(NO_3)_2$ (محصول شرکت مرک) و نشاسته سیب زمینی که روش تهیه آن در ذیل آمده استفاده شده است. برای ساخت نشاسته سیب زمینی ابتدا سیب زمینی های پوست کنده شده را می شوئیم و پس از رنده کردن؛ آنها را با تحت فشار قرار دادن بین پارچه ای نخی و نازک آبیگیری می کنیم. سپس آب حاصل را بمدت ۳-۵ ساعت به منظور ته نشین شدن نشاسته استراحت می دهیم. بعد از آن برای جداسازی نشاسته آب روی آن را تخلیه می کنیم و نشاسته را برای خشک شدن روی کاغذ صافی قرار میدهم. ۲/۵ گرم نشاسته سیب زمینی را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و و ۱۰ گرم از $Zn(NO_3)_2$ را به آن می افزاییم. بمدت ۳۰ دقیقه مخلوط میکنیم سپس محلول با استفاده از حمام آب بمدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد حرارت داده می شود تا به صورت یک مایع چسبنده درآید. در نهایت مواد در کوره الکتریکی بمدت ۱۲۰ دقیقه با دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه می شوند. بمنظور بررسی اثر دمای کلسینه شدن همین آزمایش در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد تکرار می شود.

۴. نتایج و بحث

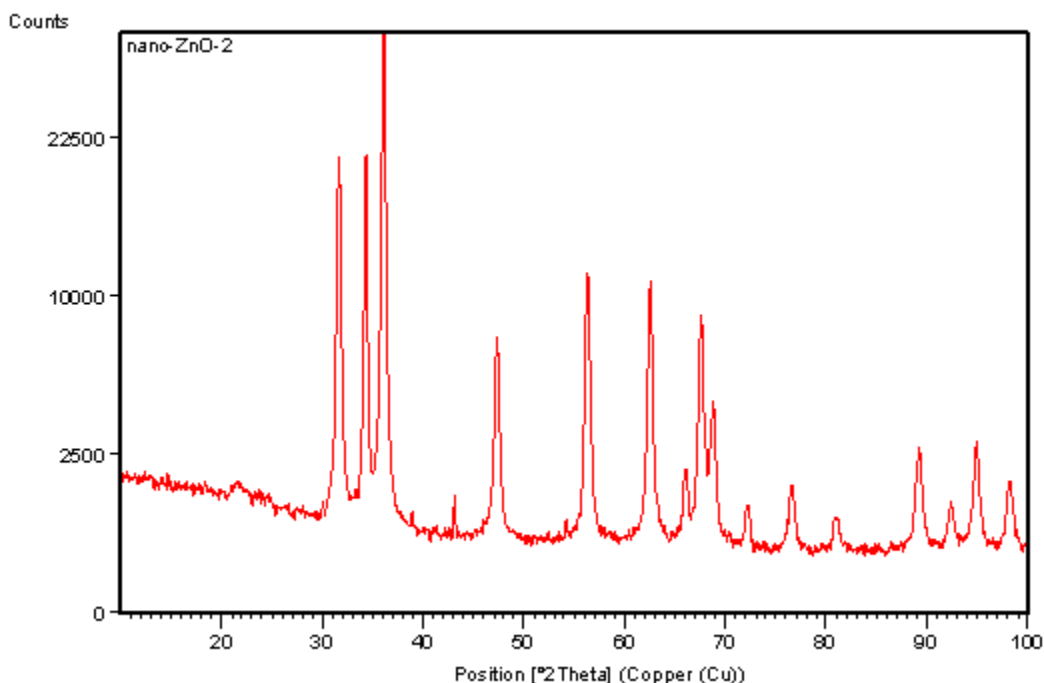
بررسی تصاویر TEM: یکی از تکنیک هایی که در شناسایی نانو ذرات کمک می کند، میکروسکوپ های الکترونی هستند. میکروسکوپ الکترونی، علاوه بر اطلاعات توپوگرافی، شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم را که به مورفولوژی جسم معروف است را نیز می دهد، به طور کلی تصاویری که در این نوع از میکروسکوپ ها توسط الکترون های ثانویه بدست می آید، جهت بررسی مورفولوژی بسیار مفید است.

تصاویر TEM نانو ذرات اکسید روی که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد سنتز شده میانگین اندازه ای زیر ۳۰ nm را نشان می دهد. (شکل ۱)



شکل ۱. تصویر TEM بررسی نانو ذرات اکسید روب

در بررسی طیفی XRD تشکیل اکسید روی بخوبی تایید شده است. (شکل ۲) در این تکنیک که بر اساس روش تفرق پراش اشعه X کار میکند، اطلاعاتی در مورد تعیین فازها و ساختار مواد کریستالی میدهد.



شکل ۲. طیف XRD نانو ذرات اکسید روی

از بررسی طیف XRD پیک شارپ در محدودی ۳۶،۴۵ بخوبی ساختار هگزاگونتال hcp نانو ذرات اکسید روی را تایید میکند.

۵. نتیجه گیری

بر طبق واکنش زیر در اثر تجزیه کمپلکس نیترات روی، اکسید روی سفید رنگ با فرمول ZnO حاصل میشود. در این واکنش بر اساس وزن رسوب بدست آمده، راندمان واکنش حدود ۹۰٪ است.



استفاده از یک الگوی پلی ساکاریدی مانند نشاسته سیب زمینی سبب شده تا ذراتی با ابعاد نانومتری سنتز شوند. با توجه به اینکه ترکیبات آلی پلیمری مانند نشاسته در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه میشوند، بنظر میرسد سنتز بهینه نانو ذرات در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد میباشد.



References

۱. Sanches, L., Peral, J., and Domenech, X., *Electro Chem. Acta*, ۴۱, ۱۹۸۱ (۱۹۹۶).
۲. Huang, W.J., Fang, G.C., and Wang, C.C., *Colloid. Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspects*, ۲۶۰, ۴۵ (۲۰۰۵).
۳. Annapoorani, R., Dhanjeyan, M.R., and Renganathan, R., *J. Photochem. Photo Boil. A. Chem*, ۱۱۱, ۲۱۵ (۱۹۹۷).
۴. Matsubara, K., Fon, P., Iwata, K., Yamada, A., Sakurai, K., Tampo, H., and Niki, S., *Thin Sol. Films*, ۴۳۱, ۳۶۹ (۲۰۰۳).
۵. Zhang, Q., Xie, C., Zhang, S., Wang, A., Zhu, B., Wang, L., and Yang, Z., *Sens. Actuators B*, ۱۱۰, ۳۷۰ (۲۰۰۵).
۶. Lin, H.M., Tzeng, S.J., Hsiau, P.J., and Tsia, W.L., *NanoStruct. Mater.*, ۱۰, ۴۶۵ (۱۹۹۸).
۷. Livage, L., Beteille, F., Roux, C., Charty, M., and Davidson, P., *Acta Materialia*, ۳(۴۶), ۷۴۳ (۱۹۹۸).
۸. Chuah, G.K., Jaenicke, S., and Pong, B.K., *J. Catal.*, ۱۷۵, ۸۰ (۱۹۹۸).
۹. Shang, T.M., Sun, J.H., Zhou, Q.F., and Guan, M.Y., *J. Cryst. Res. Technol*, ۱۰(۴۲), ۱۰۰۲ (۲۰۰۷).
۱۰. Chen, B.J., Sun, W., Xu, C.X., and Tay, B.K., *Physica E*, ۱(۲۱), ۱۰۳ (۲۰۰۴).
۱۱. Li, C., Xiyu, S., Zhenyu, W., Bingsuo, Z., Jiahua, D., and Sishen, X., *C. J. I.*, ۹(۴), ۴۵ (۲۰۰۲).
۱۲. Gupta, A., Bhatti, H.S., Kumar, D., Verma, N.K., and Tandon, R.P., *Digest J. Nanomat. Biostruc.*, ۱(۱), ۱ (۲۰۰۶).