

سنتز آسان نانوساختارهای سرب(II) اکسید بر پایه انتقال خودبخودی محلول - محلول

گاز NH_3

محمد رضا منصور نیا^{۱*}، عضیمه جاجی ابراهیمی^۱، الهام مرادی نیا^۱

^۱کاشان - دانشگاه کاشان - دانشکده شیمی - گروه شیمی معدنی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۲/۰۱

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۱/۲۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۰۳

چکیده

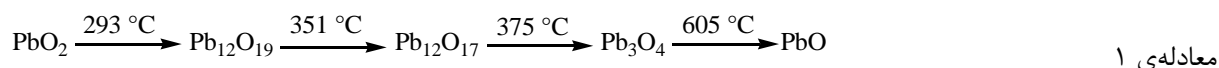
در این پژوهش، نانوساختارهای سرب(II) اکسید با استفاده از پیش‌ماده‌های سرب(II) استات سه‌آبه و اوره در شرایط قلیایی ناشی از اتمسفر آمونیاکی و در دو دمای محیط و 70°C تهیه شدند. همچنین تأثیر اوره بر روی ساختار، اندازه و شکل نانوساختارهای حاصل مورد بررسی قرار گرفت. ضمناً در این تحقیق به منظور شناسایی کلیه نانوساختارهای سنتزی از فنون پراش اشعه‌ی X و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، و برای بررسی اندازه و ریخت‌شناسی آن‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

واژگان کلیدی: نانوساختار، سرب(II) اکسید، اوره

۱- مقدمه

اکسید سرب به شکل‌های مختلفی از جمله PbO ، Pb_2O_3 ، Pb_3O_4 و PbO_2 متبلور می‌شود. با حرارت دادن PbO_2 تا دمای

605°C می‌توان اکسیدهای مختلف سرب را به دست آورد (معادله‌ی ۱-۱) [۱].



PbO یک نیمه‌هادی گروه II-IV با باندگپ وسیع می‌باشد. این ماده به دو شکل اصلی α و β یافت می‌شود که فاز α در

دمای 490°C به فاز β قابل تبدیل است. فاز α در فشارهای کمتر از 0.7GPa و فاز β در فشارهای بالای $2/5\text{GPa}$ پایدار هستند.

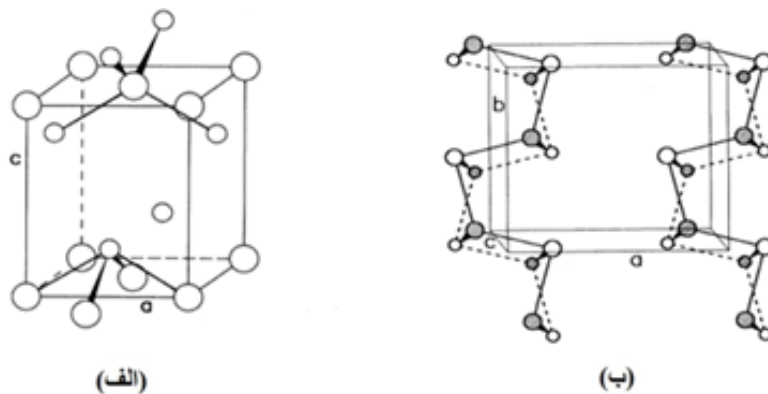
در ناحیه‌ی میانی $0.7-2/5\text{GPa}$ فاز γ با ساختار ارتورومبیک منحرف شده در دمای اتاق تشکیل می‌شود [۲].

لیتارژ یا $\alpha\text{-PbO}$ به رنگ قرمز و پایدار در دمای پایین و با ساختار تتراگونال متبلور می‌شود. این ترکیب دارای گاف انرژی

حدود $1/82\text{eV}$ در دمای محیط و $1/95\text{eV}$ در دمای 300K می‌باشد که ساختار کریستالی آن در شکل ۱-الف نشان داده شده

است [۳].

ماسیکوت یا β -PbO زرد رنگ، پایدار در دمای بالا با ساختار ارتورومبیک می‌باشد (شکل ۱-ب). به دلیل دو برابر بودن سلول واحد β -PbO نسبت به α -PbO، تعداد باندهای انرژی در این ترکیب نیز دو برابر لیتارژ است، در نتیجه باند گپی در حدود $2/57\text{eV}$ دارد که این مقدار تا $2/7\text{eV}$ در دمای 300K افزایش می‌یابد [۲].



شکل ۱- (الف) ساختارهای کریستالی α -PbO [۳] و (ب) β -PbO [۲]

نانو مواد به واسطه‌ی برخی از ویژگی‌های خود (نسبت سطح به حجم، اندازه، ریخت‌شناسی و ...)، رفتاری متفاوت در مقایسه با مواد درشت‌ساختار نشان می‌دهند، که به واسطه آن‌ها کاربردهای فراوانی در حوزه‌های مختلف از قبیل ذخیره‌سازی هیدروژن [۴]، سلول‌های خورشیدی [۵-۷]، بیوسنسورها و علوم پزشکی [۸-۱۰] داشته‌اند. امروزه نانوساختارهای سرب(II) اکسید مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند [۱۱-۱۴] که به دلیل کاربرد بسیار زیاد آن‌ها در حسگرها [۱۵]، باتری‌های لیتیومی [۱۶]، باتری‌های اسید-سرب [۱۷] و دارورسانی [۱۸] است. هم‌چنین این ترکیبات در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و لباس‌های محافظ اشعه‌ی γ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۹]. از طرفی نانوساختارهای سرب(II) اکسید به عنوان کاتالیزگر در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی مثل واکنش پال-نور^۱ [۲۰] و نیز تخریب و زدایش رنگ‌های آلی مثل آبی متیل از آب [۲۱] نتایج بسیار خوبی به دنبال داشته است. روش‌های گوناگونی برای تهیه نانوساختارهای سرب(II) اکسید به کار گرفته شده است که از آن جمله می‌توان به روش‌های سونوشیمی [۲۲-۲۴]، میکروامولسیون [۲۵]، هیدروترمال [۲۶-۲۸]، سل-ژل [۲۹]، اکسیداسیون مستقیم [۳۰] و تجزیه حرارتی [۳۱-۳۴] اشاره کرد.

در این پژوهش نانوساختارهای سرب(II) اکسید با استفاده از پیش‌ماده‌های سرب(II) استات سه آبه و اوره در شرایط قلیایی خاص و در دو دما با روشی آسان تهیه شدند.

^۱ Paal-Knorr reaction

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

کلیه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش با خلوص بالا خریداری و بدون انجام هیچ گونه خالص‌سازی بیشتری مصرف شدند. به منظور تهیه‌ی نانوساختارهای PbO ، نمک سرب (II) استات سه‌آبه، $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ، اوره (CH_6N_2O) و محلول آمونیاک ۲۵٪، همگی ساخت شرکت Merck مورد استفاده قرار گرفتند.

برای شناسایی و تعیین مورفولوژی نانوساختارهای تهیه شده، از دستگاه‌های پراش پرتو X مدل X'Pert PRO ساخت شرکت Philips با استفاده از پرتونگاری $Cu K\alpha$ فیلتر شده با Ni، طیف‌سنج زیر قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Magna شرکت 550 Nicolet و روش قرص KBr، و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S1460 ساخت شرکت Hitachi ژاپن استفاده گردید.

۲-۲- روش تهیه

در یک روش کلی، بشر حاوی ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (در حضور و یا عدم حضور اوره) به همراه بشر دیگری محتوی آمونیاک غلیظ به مدت ۳۰ دقیقه در درون اتوکلاو سربسته‌ای قرار داده شد. رسوب تشکیل شده به کمک سانتریفیوژ جمع‌آوری و به منظور خالص‌سازی چندین بار با آب مقطر و سپس اتانول شستشو داده شد. محصول به دست آمده در دمای $70^\circ C$ به مدت ۸h درون آن خشک شد.

۲-۲-۱- سنتز در دمای محیط

برای انجام واکنش در دمای محیط، بشر محتوی مواد اولیه و نیز بشر حاوی ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک غلیظ داخل اتوکلاو سربسته‌ی ۲۵۰ میلی‌لیتری قرار گرفت. در طول مدت زمان انجام واکنش محتویات بشر مواد اولیه به کمک هم‌زن مغناطیسی در حال چرخش بود. در این آزمایش‌ها برای بررسی اثر اوره از غلظت‌های ۰/۰۲ و ۰/۰۵ مولار آن استفاده گردید. سایر پارامترها شامل غلظت‌های نمک استات و محلول آمونیاک ثابت نگه داشته شدند.

۲-۲-۲- سنتز در دمای $70^\circ C$

در این قسمت از تحقیق، بشر محتوی ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار نمک استات همراه با بشر محتوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک غلیظ درون یک اتوکلاو سربسته ۲۵۰ میلی‌لیتری قرار داده و سپس اتوکلاو مربوطه به مدت ۳۰ دقیقه در داخل آن $70^\circ C$ گذاشته شد. به منظور مطالعه‌ی اثر اوره، آزمایش دیگری بر مبنای استفاده از غلظت ۰/۰۵ مولار اوره طراحی و انجام شد. به طور کلی جدول ۱ شرایط مختلف انجام این واکنش‌ها را نشان می‌دهد. در همه‌ی نمونه‌ها غلظت نمک سرب (II) استات، ۰/۰۱ مولار و واکنش‌ها در مدت زمان ۳۰ min انجام گرفته است.

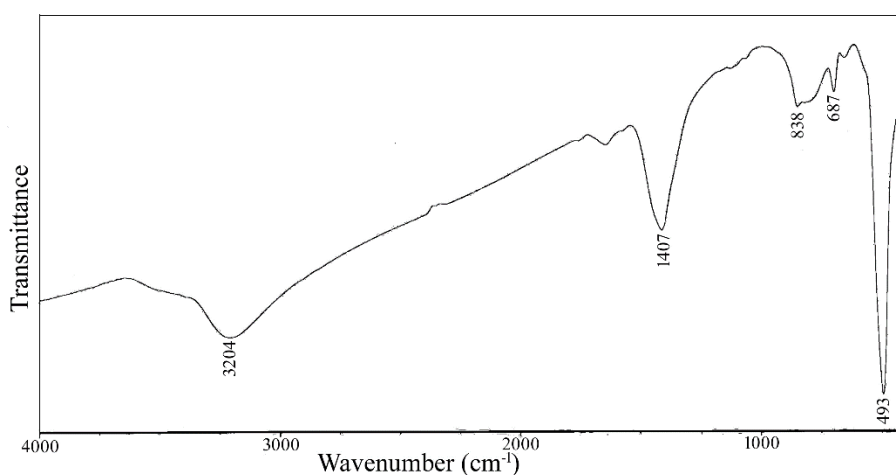
جدول ۱- شرایط مختلف تهیهی نانوساختارهای PbO

محصول	غلظت اوره (M)	دمای واکنش (°C)
P ₁	-	R.T
P ₂	۰/۰۰۲	R.T
P ₃	۰/۰۵	R.T
P ₄	-	۷۰°C
P ₅	۰/۰۵	۷۰°C

۳- بررسی داده‌ها

در این قسمت به بحث و بررسی پیرامون نانوساختارهای PbO تهیه شده می‌پردازیم. برای شناسایی محصولات از تکنیک‌های XRD، FT-IR و SEM استفاده گردید.

طبق روش ذکر شده، در دمای محیط از نمک اوره با غلظت‌های ۰/۰۰۲ و ۰/۰۵ مولار استفاده شد. طیف FT-IR محصول P₃ در شکل ۲ مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل مشخص است، نوار ارتعاشی ظاهر شده در 493cm^{-1} مربوط به پیوند Pb-O است. نوار عریض در 3204cm^{-1} به ارتعاشات کششی مولکول آب نسبت داده می‌شود. همچنین پیک جذبی نشان داده شده در 1407cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-O گروه استات باقی‌مانده در محصول برمی‌گردد [۳۵].

شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به محصول P₂₁

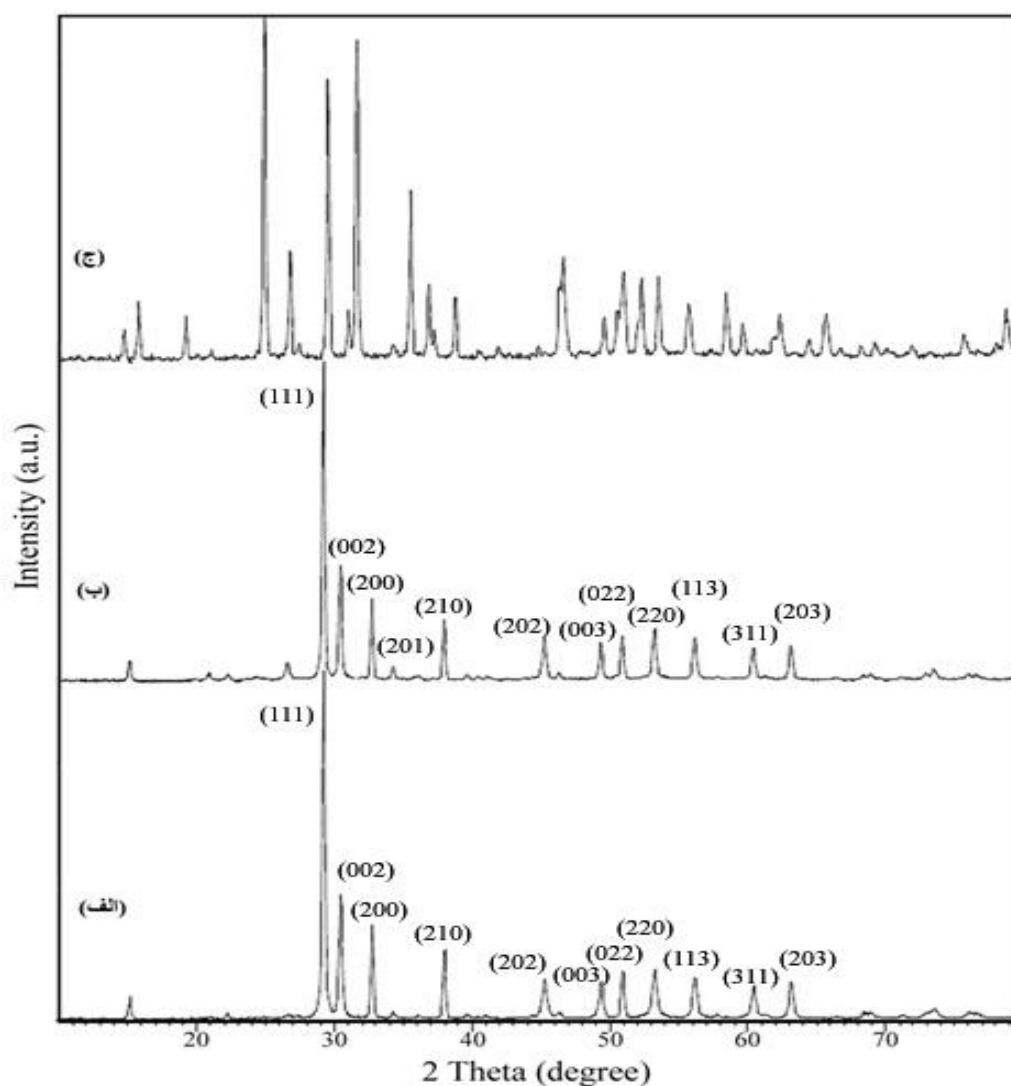
الگوی XRD محصولات به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در قسمت‌های الف و ب این شکل مشاهده می‌شود، در غیاب اوره و غلظت پایین آن محصول واکنش (به ترتیب P₁ و P₂) β -PbO است که با مرجع دارای شماره کارت JCPDS:76-1796 هم‌خوانی کامل دارد. این فاز دارای ساختار اورتورومبیک ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=5.4890$, $b=4.7550$)

و $c=5.8910$ است. با افزایش غلظت اوره، $3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ تولید می‌شود (P_3) که در ساختار تتراگونال ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) و $a=b=8.0160$ و $c=9.3890$ متبلور می‌گردد و الگوی XRD آن با شماره کارت JCPDS:22-1134 در تطابق کامل است (شکل ۲-ج). اندازه‌ی تقریبی ذرات برای این سه نمونه P_1 ، P_2 و P_3 طبق معادله‌ی دبای- شرر (معادله‌ی ۲) و با استفاده از شدیدترین پیک، به ترتیب ۳۹، ۵۲ و ۳۷ نانومتر تعیین می‌شود.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

معادله‌ی ۲

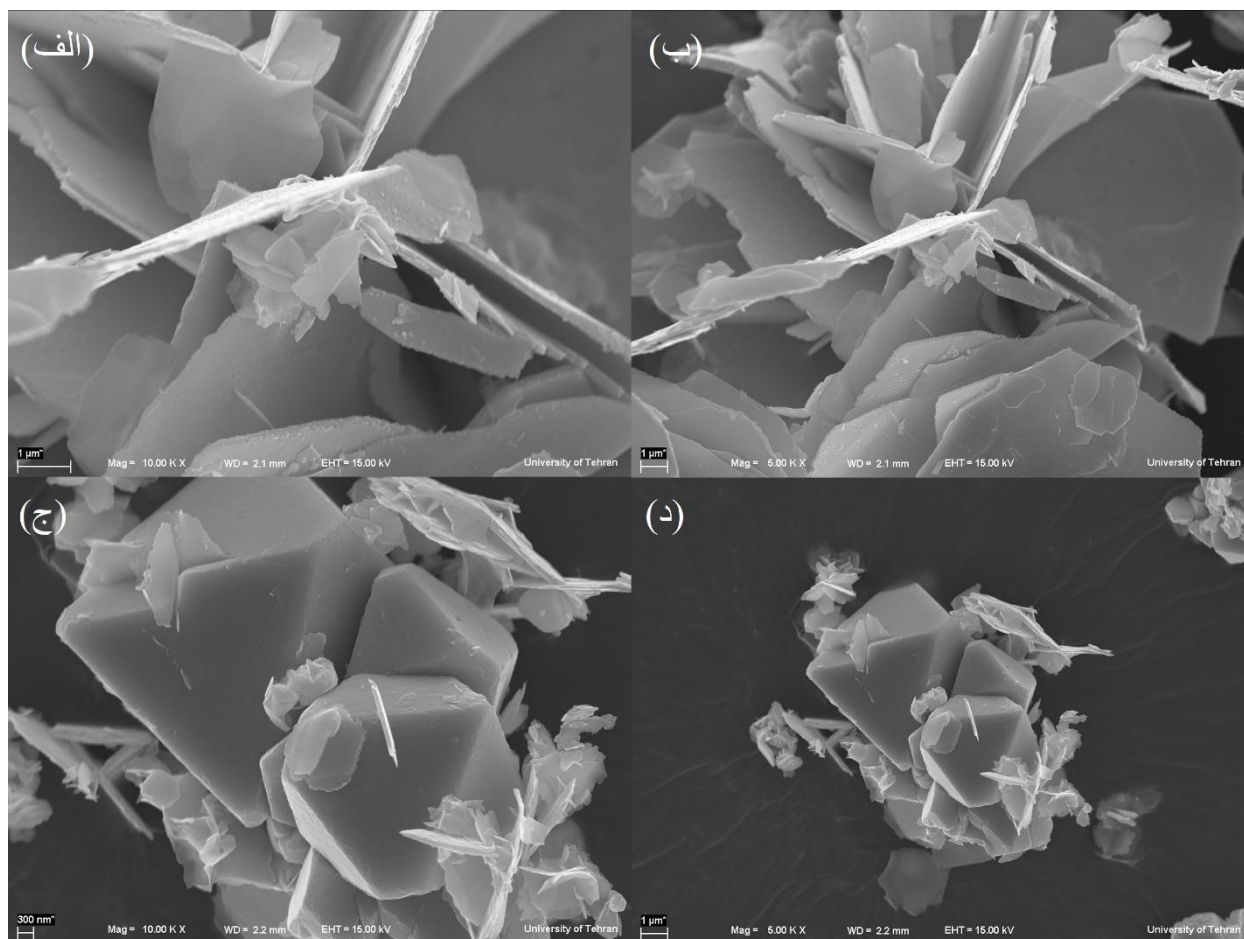
در این معادله، λ طول موج اشعه X، β پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) آن و θ زاویه پراش می‌باشد.



شکل ۳- الگوهای XRD نانوساختارهای PbO سنتزی در دمای محیط و غلظت‌های مختلف اوره: (الف) بدون اوره (P_1)، (ب) 0.02M ، (ج) 0.05M (P_2) و 0.5M (P_3)

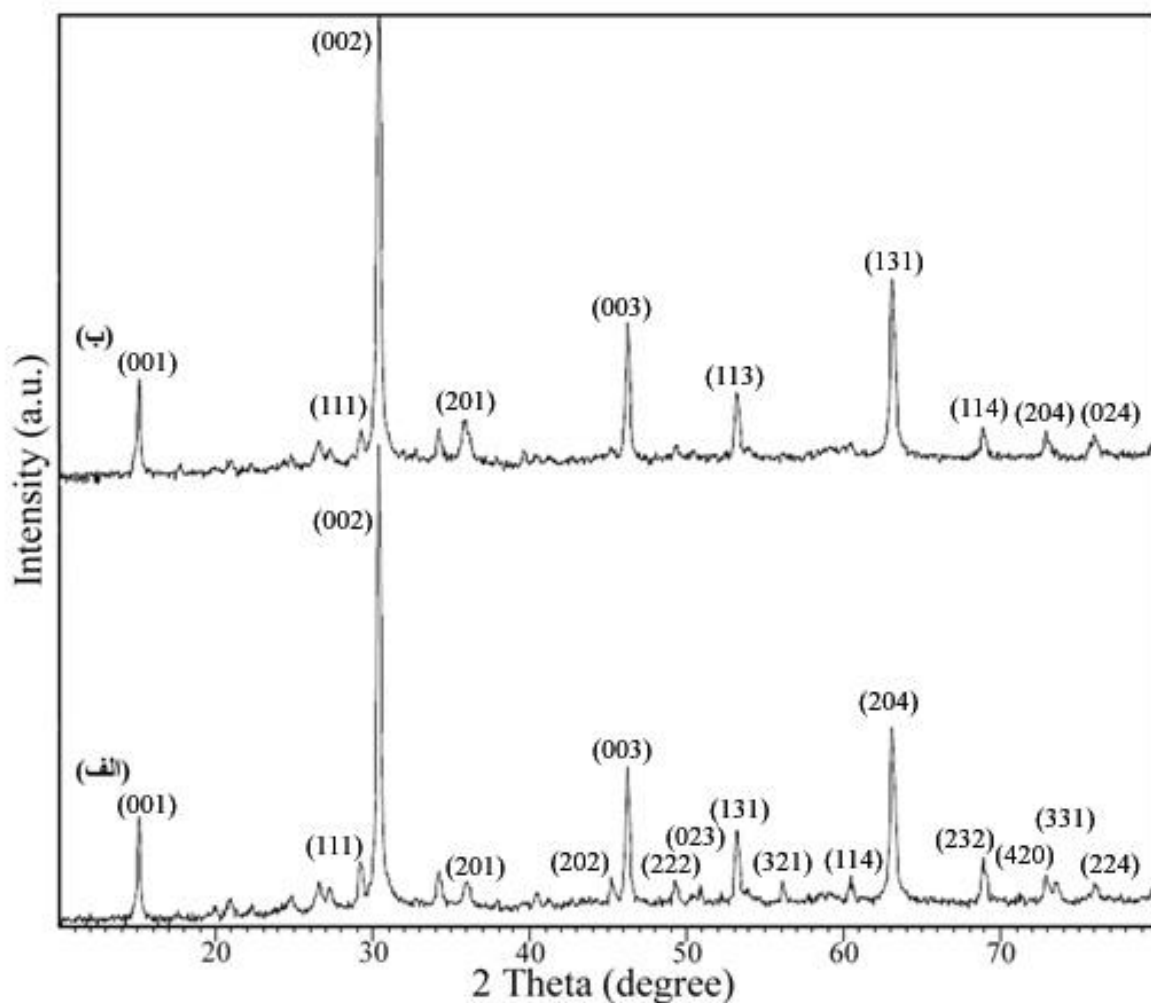
² Full width at half maximum

شکل ۴ تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های P_1 و P_3 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در غیاب اوره نانوصفحه‌های PbO به دست می‌آید که در حضور اوره به میکروهشت‌وجهی‌ها تبدیل می‌گردند. احتمالاً تشکیل کمپلکس سرب با اوره به جهت یابی رشد هسته‌های اولیه کمک کرده و باعث ایجاد چنین ساختارهای شش‌گوشه‌ای می‌شود.



شکل ۴- تصاویر FESEM نانوساختارهای سرب(II) اکسید سنتزی در دمای محیط: (الف و ب) P_1 در عدم حضور اوره، و (ج و د) P_3 در حضور اوره

سنتز سرب(II) اکسید در دمای $70^\circ C$ نیز انجام شد که در ادامه به بحث و بررسی نتایج حاصل از آزمایش‌های مربوطه می‌پردازیم. شکل ۵ الگوی XRD نمونه‌های P_4 و P_5 را ارائه می‌دهد، که مطابق با شکل نانوساختارهای سرب(II) اکسید با خلوص نسبتاً بالایی تولید شده‌اند. با توجه به تیز بودن پیک‌ها می‌توان گفت که هر دو نمونه بلورینگی بالایی دارند. اندازه‌ی تقریبی ذرات با استفاده از معادله‌ی دبی-شرر برای هر دو محصول P_4 و P_5 ، 52nm تخمین زده شد. با مقایسه‌ی پیک‌های به دست آمده در شکل ۵ و الگوهای XRD ارائه شده در شکل ۳، مشاهده می‌شود که با افزایش دما پیک‌های مربوط به صفحات (001) ، (002) و (003) رشد پیدا کرده‌اند.



شکل ۵- الگوهای XRD نانوساختارهای PbO سنتزی در ۷۰°C: (الف) با حضور اوره و (ب) عدم حضور اوره

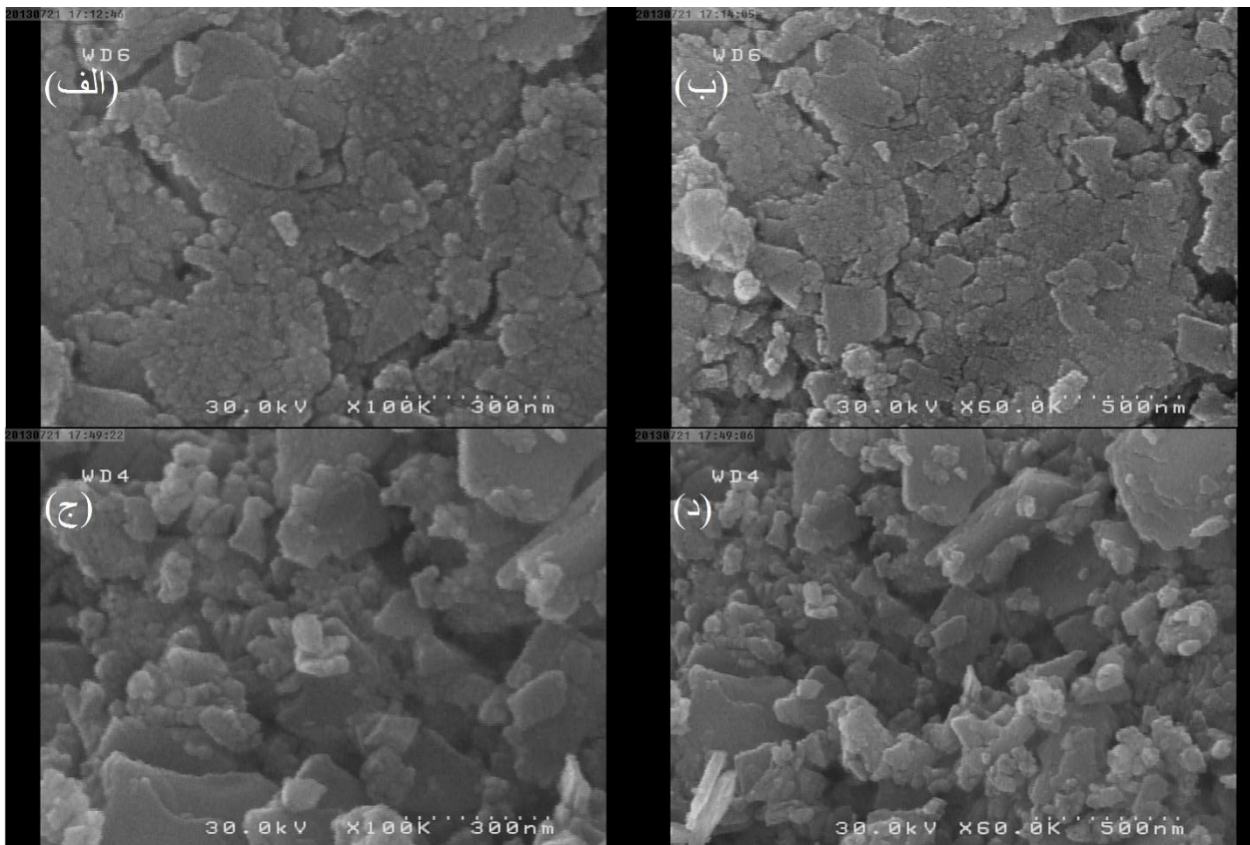
تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های P₄ و P₅ در شکل ۶ نشان داده شده است. با بررسی این تصاویر می‌توان گفت که محصولات در عدم حضور اوره ریخت‌شناسی یکنواخت‌تری دارند.

مکانیسم پیشنهادی تهیه‌ی نانوساختارهای PbO مطابق با معادلات زیر است:



ابتدا یون کمپلکس $[Pb(Urea)_4]^{2+}$ طی واکنش اوره به عنوان لیگاند با کاتیون سرب(II) تشکیل می‌شود (معادله ۳) [۳۶].

با انتقال تدریجی و خود به خودی گاز آمونیاک از محلول غلیظ آن به ظرف واکنش و انحلال مجدد آن، آنیون هیدروکسید تولید می‌گردد و بالاخره، با هیروولیز قلیایی کمپلکس، نانوساختارهای PbO مطابق معادله ۵ به دست می‌آید.



شکل ۶- تصاویر SEM نانوساختارهای PbO: (الف و ب) عدم حضور اوره (P4) و (ج و د) در حضور اوره (P5)

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوساختارهای PbO با استفاده از روشی آسان و ارزان، در دمای محیط و 70°C ، در حضور اوره و یا بدون حضور آن سنتز شدند. الگوهای XRD سنتز موفق محصولات خالص با بلورینگی خوبی را در شرایط متفاوت نشان داد. با توجه به تصاویر FESEM ریخت‌شناسی محصول وابسته به شرایط سنتز می‌باشد. در دمای محیط حضور اوره بر روی مورفولوژی محصول تأثیر گذار است. همچنین نانوساختارهای PbO تهیه شده در دمای 70°C اندازه و مورفولوژی یکنواختی را نشان می‌دهند.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه کاشان (پژوهانه به شماره ۳۶۳۰۳۰/۸) صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۶-مراجع

- [1] L. Li, X. Zhua, D. Yang, L. Gao, J. Liu, R. Vasant Kumar, J. Yang, *Hazardous Materials*, **203-204** (2012) 274.
- [2] H.J. Terpstra, R.A. de Groot, C. Haas, *Physical Review B*, **52** (1995) 11690.
- [3] R.C. Keezer, D.L. Bowman, J.H. Becker, *Journal of Applied Physics*, **39** (1968) 2062.
- [4] P. Ndungu, A. Nechaev, L. Khotseng, N. Onyegebule, W. Davids, R. Mohammed, G. Vaivars, B. Bladegroen, V. Linkov, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** (2008) 3102.
- [5] I.Y.Y. Bu, T.H. Hu, *Solar Energy*, **130** (2016) 81.
- [6] S.S. Kanmani, K. Ramachandran, *Renewable Energy*, **43** (2012) 149.
- [7] Y. Xu, X. Fang, Z. Zhang, *Applied Surface Science*, **255** (2009) 8743.
- [8] H. Karimi-Maleh, F. Tahernejad-Javazmi, A.A. Ensafi, R. Moradi, S. Mallakpour, H. Beitollahi, *Biosensors and Bioelectronics*, **60** (2014) 1.
- [9] H. Karimi-Maleh, P. Biparva, M. Hatami, *Biosensors and Bioelectronics*, **48** (2013) 270.
- [۱۰] م. بقایری، ب. ملکی، س. فرهادی، دانشگاه سمنان، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۸ (۱۳۹۵) ص ۱۰۱.
- [11] D.M.S. Paqhaleh, L. Hashemi, V. Amani, A. Morsali, A.A. Aminjanov, *Inorganica Chimica Acta* **407** (2013) 1.
- [12] K.N. Wong, P.S. Khiew, D. Isa, W.S. Chiu, *Materials Letters*, **128** (2014) 97.
- [13] H. Sadeghzadeh, A. Morsali, *Ultrasonics Sonochemistry*, **18** (2011) 80.
- [14] H. Sadeghzadeh, A. Morsali, P. Retailleau, *Polyhedron*, **29** (2010) 925.
- [15] K. Konstantinov, S. H. Ng, J. Z. Wang, G. X. Wang, D. Wexler, H. K. Liu, *Power Sources*, **159** (2006) 241.
- [16] S. Li, W. Yang, M. Chen, J. Gao, J. J. Kang, Y. Qi, *Materials Chemistry and Physics*, **90** (2005) 262.
- [17] J. Wang, S. Zhong, K. Konstantinov, J. H. Ahn, H. K. Liu, S. X Dou, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **15** (2007) 367.
- [18] M. A. Shah, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **1** (2006) 3.
- [19] P. Sundaramoorthy, V. R. Giri Dev, M. R. Devi, *Fibre & Textile Research*, **37** (2012) 16.
- [20] S.K. Pasha, V.S.V. Satyanarayana, A. Sivakumar, K. Chidambaram, L.J. Kennedy, *Chinese Chemical Letters*, **22** (2011) 891.
- [21] V. B. Ashok, R. T. Dipak, K. U. Bhagwat, *Chemistry*, **9** (2012) 705.
- [22] A. Shahrjerdi, S.S. Hosseiny Davarani, E. Najafi, M.M. Amini, *Ultrasonics Sonochemistry*, **22** (2015) 382.
- [23] Y. Hanifehpour, A. Morsali, B. Mirtamizdoust, S.W. Joo, *Journal of Molecular Structure*, **1079** (2015) 67.

- [24] H. Sadeghzadeh, A. Morsali, V.T. Yilmaz, O. Büyükgüngör, *Inorganica Chimica Acta*, **363** (2010) 841.
- [25] B.S. Zou, V.V. Volkov, *Chemistry of Materials*, **11** (1999) 3037.
- [26] B. Ji, L. Gao, *Materials Chemistry and Physics*, **100** (2006) 351.
- [27] K.C. Chen, C.W. Wang, Y.I. Lee, H.G. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **373** (2011) 124.
- [28] J.P. Samberg, A. Kajbafvala, A. Koolivand, *Materials Research Bulletin*, **51** (2014) 356.
- [29] Q. Wang, X. Sun, Sh. Luo, L. Sun, X. Wu, M. Cao, Ch. Hu, *Crystal Growth & Design*, **7** (2007) 2665.
- [30] H. Wang, *Modern Applied Science*, **4** (2010) 116.
- [31] A. Aslani, A. Morsali, M. Zeller, *Solid State Sciences*, **10** (2008) 1591.
- [32] L. Li, Y. Hu, X. Zhu, D. Yang, Q. Wang, J. Liu, R.V. Kumar, J. Yang, *Materials Research Bulletin*, **48** (2013) 1700.
- [33] M.J. Soltanian Fard, F. Rastaghi, *Journal of Molecular Structure*, **1063** (2014) 289.
- [34] A. Morsali, A. Panjehpour, *Inorganica Chimica Acta*, **391** (2012) 210.
- [35] F. Behnoudnia, H. Dehghani, *Inorganic Chemistry*, **24** (2012) 32.
- [36] M. S. Refat, S. M. Teleb, S. A. Sadeek, *Spectrochimica Acta Part A*, **60** (2004) 2803.