

## بررسی اثر نوع سوخت بر سنتز اکسید روی نانوساختار به روش احتراق محلولی\*

مقاله پژوهشی

هادی نصیری<sup>(۱)</sup> مرتضی گل محمدی<sup>(۲)</sup> میلاد قربانزاده<sup>(۳)</sup>

**چکیده** سنتز احتراق محلولی بر واکنش‌های اکسایش-احیای مواد اولیه استوار است. در این تحقیق از دو سوخت اوره و گلاسیسین به منظور سنتز اکسید روی نانوساختار استفاده شده است. نیترات فلز روی به عنوان یکی از مواد اولیه نقش اکسیدکننده و دو سوخت ذکر شده نقش احیاکننده را بر عهده دارند. از آنجایی که این روش در سرعت‌های بالای حرارت‌دهی رخ می‌دهد، به منظور بررسی اثر نوع سوخت مصرفی بر چگونگی تشکیل نانوساختارهای اکسید روی، آزمون توزین حرارتی به همراه گرماسنجی روشی تفاضلی (TGA-DSC) برای اوره و گلاسیسین و همچنین نیترات روی در نرخ‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه بر دقیقه انجام شد. نتایج این آزمون‌ها نشان داد که دمای تجزیه نیترات روی و سوخت گلاسیسین تقریباً در یک محدوده هستند. سپس نانوذرات اکسید روی تولید شده با استفاده از این دو سوخت به کمک آزمون‌های پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمون، سنتز موفق اکسید روی نانوساختار را با هر دو سوخت نشان داد. هرچند نتایج نشان داد که نانوذرات تولید شده با سوخت گلاسیسین دارای اندازه ریزتری نسبت به نانوذرات تولیدی در حضور اوره هستند. عملکرد بهتر گلاسیسین در تولید نانوذرات با ابعاد کم‌تر را می‌توان به نزدیکی دمای تجزیه نیترات روی و سوخت گلاسیسین و نقش این هم‌زمانی در جلوگیری از رشد بلورهای اکسید روی نسبت داد. در نهایت نانوذرات تولیدی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) و پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مورد بررسی قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی** سنتز احتراقی در محلول، نیترات روی، سوخت، آزمون توزین حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روشی.

### مقدمه

زیست‌سازگار و ایمن است 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 جذب‌کننده قوی پرتو فرابنفش و فتوکاتالیزور برای حذف آلودگی‌های محیط زیست اشاره کرد. در پزشکی و بهداشت این ترکیب با نام زینک اکساید در پودر بچه، پمادهای پوستی، کرم ضد آفتاب و سایر موارد استفاده می‌شود. پماد زینک اکساید در درمان ضایعات پوستی مستعد عفونت مانند سوختگی، اگزما، سوختگی پای نوزادان و خراشیدگی کاربرد دارد [6,7].

باتوجه به اهمیت‌های ذکر شده برای اکسید روی در

ذرات اکسید روی (ZnO) یکی از ذرات معدنی پرکاربرد هستند که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب مورد توجه صنعتگران قرار گرفته‌اند. از جمله خواص ویژه نانوذرات ZnO می‌توان به پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، فعالیت کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری بالا، جذب نور فرورسرخ و فرابنفش و از همه مهم‌تر خاصیت ضد باکتری اشاره کرد [1-3]. در سال‌های اخیر اکسید روی عمدتاً به دلیل خواص نوری، الکترونیکی و پیزوالکتریکی منحصر به فرد، همچنین کاربرد بالقوه در سلول‌های خورشیدی، دیودهای نشر نور آبی، حسگرها و کاهنده‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است [3-5]. اکسید روی،

\* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۷/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۸/۲۳ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند.

(۲) استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند.

(۳) دکتری، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج.

در محلول به وجود آمد [12-14].

سنتز احتراقی در محلول (SCS) روش نسبتاً جدیدی است که در محیط آبی صورت می‌گیرد. قرارگیری مواد اولیه در یک محلول سبب توزیع بسیار هم‌گن مواد در کنار یکدیگر می‌شود و هم‌گن بودن ساختار نهایی به خوبی تضمین می‌شود. همچنین توزیع در مقیاس مولکولی سبب می‌شود تا دمای شروع واکنش احتراقی که اصطلاحاً دمای اشتعال نام‌گذاری می‌شود به شدت کاهش یابد و در موارد نادر به بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برسد. این مسئله نیاز به تجهیزات حرارت‌دهی هم‌چون کوره را حذف می‌کند و تنها با استفاده از یک هات‌پلیت می‌توان واکنش را انجام داد. مواد اولیه در این روش به دو دسته نیترات فلزات که نقش اکسیدکنندگی را دارند و انواع مواد آلی هم‌چون اوره، گلیسین، هیدرازین که نقش سوخت و احیاکنندگی را بر عهده دارند، تقسیم می‌شوند. با توجه به قیمت ارزان مواد اولیه و هم‌چنین گرماگیر بودن حل شدن نیترات‌ها در آب از این روش می‌توان به راحتی و با کم‌ترین امکانات در سنتز نانوساختارهای اکسیدی استفاده کرد. پس از حرارت‌دهی تا نقطه اشتعال مواد اولیه واکنش‌های حرارتی را انجام می‌دهند و در مدت زمان کم (چند ثانیه) دما به شدت افزایش می‌یابد. این مسئله سبب سنتز محصول نهایی در زمان کم، بدون ناخالصی و به صورت بلوره می‌شود [15-17].

تابه حال نانوذرات اکسید روی به روش سنتز احتراقی در محلول توسط محققان دیگر تولید شده‌است. در این تحقیقات از تک‌سوخت‌ها و مخلوط آن‌ها استفاده شده‌است، اما تاکنون به بررسی جدی علت تفاوت رفتار سوخت‌ها در نوع سنتز این ماده اشاره نشده‌است. [18,19]. در این تحقیق نانوذرات اکسیدروی در حضور دو سوخت متفاوت، اوره و گلیسین، سنتز شد. با استفاده از آزمون‌های مختلف کیفیت نانوذرات تولیدی در حضور هر کدام از سوخت‌ها مورد بررسی قرار گرفت و سوخت بهینه با توجه به بررسی رفتار تجزیه نیترات فلز و سوخت برای فرآیند سنتز معرفی شد.

ابعاد نانو، محققان تاکنون از روش‌های مختلفی از جمله هیدروترمال، میکرومولسیون، سل-ژل و آسیاب‌کاری این ماده را تولید کرده‌اند. اگرچه هرکدام از این روش‌ها مزایای منحصر به فرد خود را دارند اما تمامی آن‌ها دارای نقاط ضعفی هستند که شاید برای کاربرد در مقیاس وسیع مناسب نباشند. روش سل-ژل اگرچه منجر به ذرات هم‌گن با اندازه نانو می‌شود، اما ماده اولیه در این روش گران و مدت زمان لازم برای انجام این روش زیاد است و معمولاً ذرات نیاز به یک مرحله کلسینه شدن برای رسیدن به حالت بلورین دارند. روش هیدروترمال یکی از روش‌های مقرون به صرفه و از نوع پایین به بالا است که برای این منظور نیاز به تجهیزاتی از جمله راکتور حرارتی و شرایط کنترلی دقیق هست. در میکرومولسیون برای داشتن مخلوط‌های شفاف و پایدار نیاز به فعال‌ساز سطحی هست زیرا که کنترل نسبت ترکیبات بسیار مهم است. روش آسیاب‌کاری یک روش نیمه-صنعتی محسوب می‌شود که بر مبنای شکستن و خردایش مواد درشت به ابعاد ریز استوار است. این روش به علت تماس گلوله‌های فلزی با مواد اولیه و محصولات برای ایجاد ضربه به صورت مکانیکی معمولاً ناخالصی و آلودگی در محصول نهایی ایجاد می‌کند [8-11].

با توجه به موارد ذکر شده، در سال‌های اخیر محققان تمرکز خود را بر روی روشی جدید که دارای عیوب معمول نباشد قرار دادند. روش سنتز احتراقی دمای بالا یک روش نسبتاً قدیمی است که سال‌ها در تولید مواد مختلف از آن استفاده شده‌است. اساس این روش بر مخلوط و فشرده نمودن پودر مواد اولیه استوار است. نحوه انتخاب مواد اولیه به گونه‌ای است که با افزایش دمای واکنش به صورت خودبه-خودی انجام شود. در نتیجه، به حضور یک منبع انرژی خارجی برای انجام واکنش نیاز نیست. این روش دارای مزایای زیادی است، اما چون مواد اولیه به صورت پودر جامد در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، امکان غیرهم‌گن بودن محصول نهایی وجود دارد، هم‌چنین دمای آغاز واکنش معمولاً به بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. به همین منظور شاخه‌ای جدید در این روش با نام سنتز احتراقی

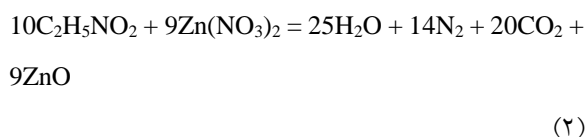
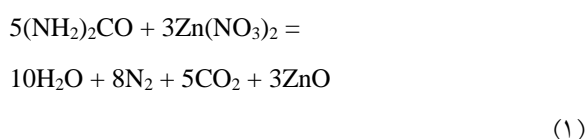
## مواد و روش تحقیق

## مواد

در این تحقیق از نیترات روی شش آبه ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان به عنوان پیش ماده تولید اکسید روی و از دو سوخت اوره ( $CH_4N_2O$ ) تهیه شده از شرکت پانراک با خلوص بالای ۹۸ درصد و گلیسین ( $C_2H_5NO_2$ ) تهیه شده از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۹ به عنوان سوخت استفاده شد. در تمامی آزمایش ها آب دوبار تقطیر استفاده شد.

## روش سنتز

در دو معادله زیر واکنش احتراقی در حضور دو سوخت اوره (واکنش ۱) و گلیسین (واکنش ۲) آورده شده است. نسبت سوخت به اکسیدکننده برای هر دو واکنش یک برابر (نسبت استوکیومتری) تعیین شده است.



پس از انجام محاسبات وزن اوره مصرفی  $3/03$  گرم برای  $2/5$  گرم نیترات روی بود. لازم به ذکر است، مقدار آب مصرفی باید در حداقل مقدار خود و تنها برای داشتن محیط آبی و هم گن از مواد اولیه باشد (۲ سی سی) [20]. اوره و نیترات روی پس از وزن شدن، مخلوط شدند و سپس آب به آن ها اضافه شد. برای انحلال کامل مواد در آب، مخلوط با شدت زیاد هم زده شد تا محلولی کاملاً هم گن به دست آید. پس از آن محلول حاصل داخل بوتله چینی ۵۰ سی سی ریخته شد. برای حرارت دهی اولیه از یک هات پلیت استفاده شد. در ابتدا هات پلیت بر روی دمای اولیه  $300$  درجه سانتی گراد تنظیم شد و بعد از رسیدن به دمای مورد نظر بوتله حاوی محلول بر روی آن قرار داده شد. در این مرحله سنتز اکسید روی نانو ساختار در حضور سوخت اوره انجام نشد. در

مرحله بعد محلول واکنشی در داخل کوره با دمای  $500$  درجه سانتی گراد قرار داده شد. به دلیل باز شدن درب و میزان اتلاف حرارت دمای آن به  $400$  درجه براساس ترموکوپل کوره کاهش یافت پس از مدت زمان کم تر از ۵ دقیقه، آب موجود در محلول تبخیر شد و هم زمان با خارج شدن کف از درون بوتله، فرایند احتراق همراه با شعله انجام شد. پس از خارج کردن بوتله از کوره و زمان دادن به آن تا سرد شدن، ماده به دست آمده حالت پفکی و متخلخل داشت که با ضربه ای آرام به پودرهای بسیار ریز تبدیل شد (شکل شماره ۱).

برای انجام واکنش براساس معادله واکنشی (۲) و با استفاده از سوخت گلیسین، میزان مواد مصرفی به صورت مقابل بود: وزن نیترات روی همانند واکنش اول در حضور اوره برابر  $2/5$  گرم در نظر گرفته شد. میزان گلیسین برای داشتن نسبت سوخت به اکسیدکننده یک بر حسب معادله (۲) برابر  $0/84$  گرم محاسبه شد. میزان آب مصرفی مجدداً همان  $2$  سی سی و در حد داشتن محلول یک نواخت در نظر گرفته شد. سایر مراحل همانند انجام واکنش در حضور اوره ادامه یافت؛ با این تفاوت که در این محلول واکنشی، احتراق بر روی هات پلیت با دمای اولیه  $300$  درجه سانتی گراد به خوبی و با شعله شدید (شکل ۲) انجام شد و دیگر نیاز به استفاده از کوره نبود. این نمونه برخلاف نمونه سنتز شده با اوره نیاز به هیچ گونه خردایش حداقلی هم نداشت و ذرات به صورت کاملاً ریز تولید شده بودند.



شکل ۱ ماده متخلخل تولید شده با سوخت اوره (اکسید روی نانو ساختار)



شکل ۲ واکنش در حضور سوخت گلاسیسین با دمای هات پلیت ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

### مشخصه‌یابی

محصولات سنتز شده در حضور اوره و گلاسیسین، پس از خنک شدن برای آزمون پراش اشعه ایکس ارسال شدند. از دستگاه Philips X'pert با اشعه  $\text{Cu (K}\alpha\text{)}$  با طول موج  $0.15406 \text{ nm}$  در بازه  $80^\circ\text{E}$  تا  $4^\circ\text{E}$  با طول گام  $0.02^\circ$  برای این منظور استفاده شد. هم‌چنین از تمام مواد اولیه آزمون DSC-TGA توسط دستگاه مدل SETYS Evolution-175 - SETARAM گرفته شد. براساس نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس نمونه‌ای که دارای شرایط ریزدانه‌گی به تری بود، برای تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDX توسط میکروسکوپ مدل LEO VP 1450 ارسال شد.

### نتایج و بحث

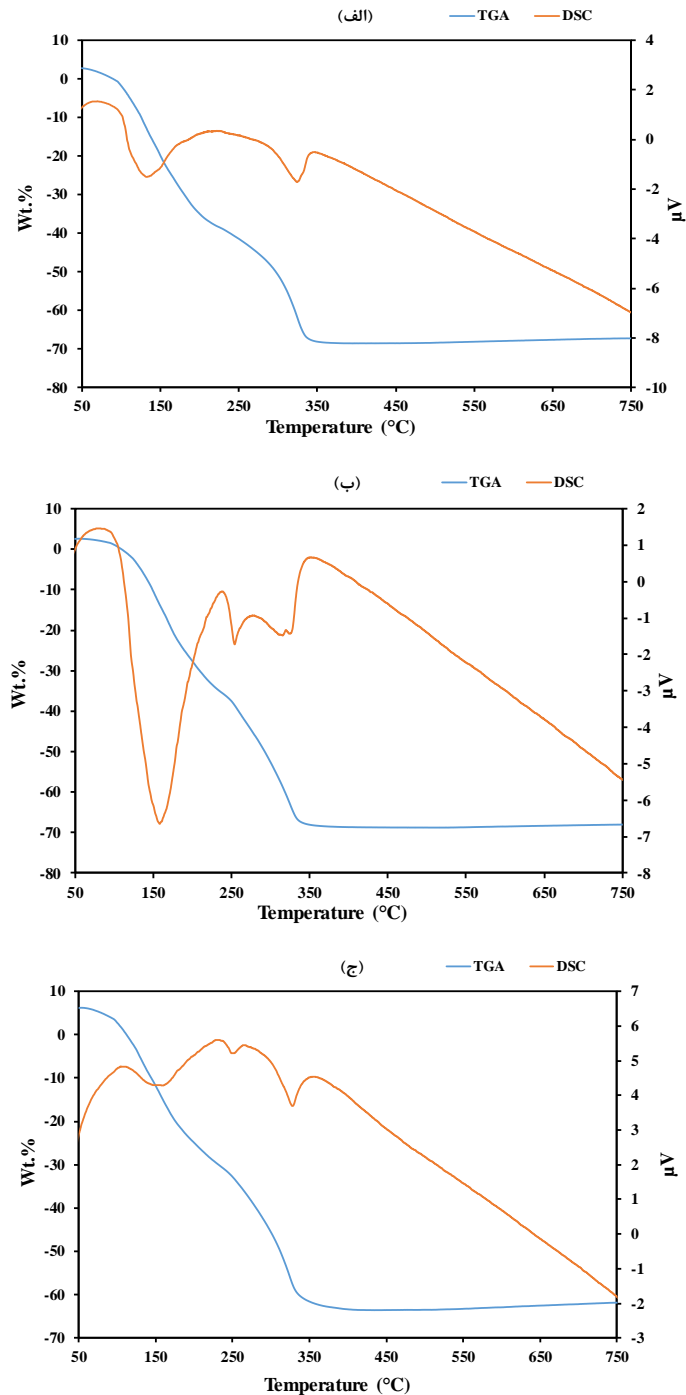
در ابتدا با توجه به آن‌که روش سنتز احتراقی در محلول بر پایه حرارت‌دهی سریع مواد اولیه تا نقطه اشتعال آن‌ها استوار است و پس از رسیدن به نقطه اشتعال انرژی مورد نیاز برای انجام واکنش توسط واکنش‌های حرارت‌زا توسط خود مواد اولیه تأمین می‌شود [18]، برای بررسی اثر سرعت گرم شدن بر روی دمای شروع تجزیه نیترات روی از این ماده در سه سرعت حرارت‌دهی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه آزمون DSC-TGA گرفته شد، که نتایج آن در شکل (۳) - الف-ج نشان داده شده‌است.

همان‌طور که در شکل (۳) دیده می‌شود، با افزایش نرخ حرارت‌دهی به نیترات روی شش آبه دمای شروع تجزیه و کاهش وزن آن از حدود ۱۳۲ به ۱۵۸ و ۱۶۰ درجه

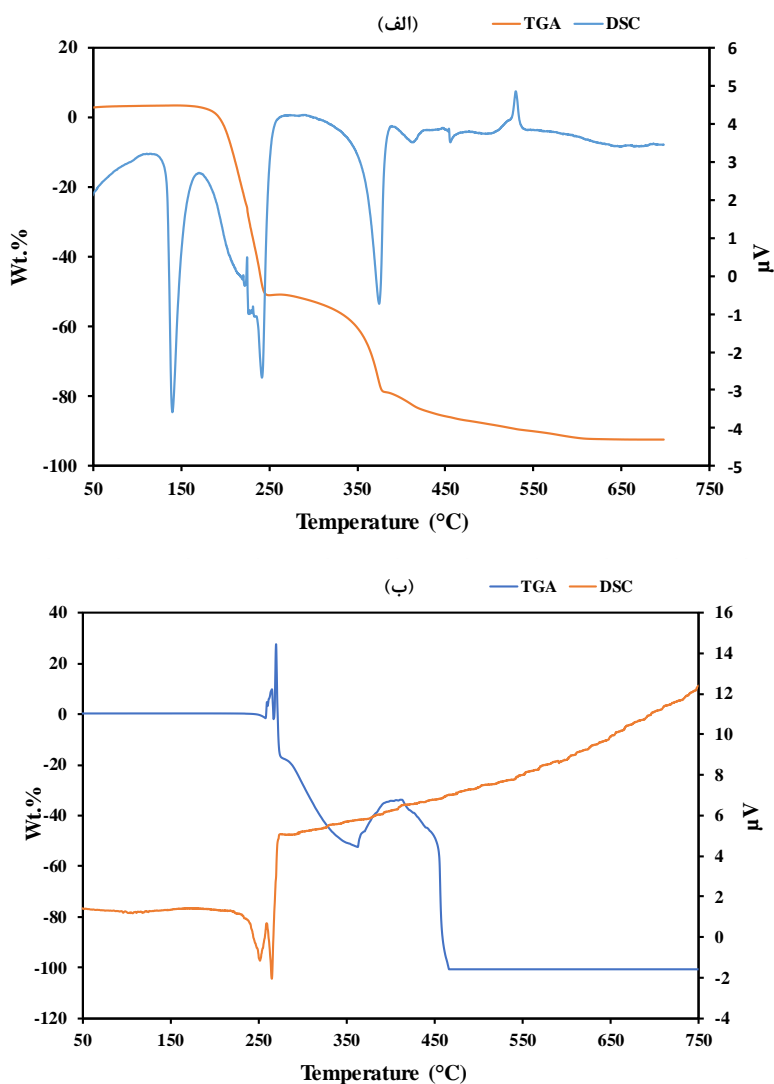
سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. پیک اول گرماگیر در نمودار DSC در این تجزیه مربوط به از دست دادن آب ساختاری نیترات روی است. در این حالت برحسب میزان افزایش دما و کاهش وزن، به ترتیب تعداد بیشتری از شش مول مولکول آب ساختاری در نیترات روی به صورت بخار آب از آن جدا می‌شوند؛ در صورتی‌که برای شروع انجام واکنش احتراقی نیاز به تجزیه خود نیترات روی و آزادسازی گازهایی هم‌چون اکسید نیتروژن است [21]. در نتیجه برای در نظرگیری دمای تجزیه مؤثر در واکنش احتراقی پیک دوم تجزیه مورد بررسی قرار می‌گیرد. شروع این پیک برای هر سه نرخ حرارت‌دهی در حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد است. به منظور بررسی رفتار حرارتی دو سوخت مورد استفاده، نمودار DSC-TGA اوره و گلاسیسین نیز به ترتیب در شکل (۴-الف) و (۴-ب) با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی-گراد بر دقیقه آورده شده‌است. برای تجزیه اوره سه پیک در دماهای ۱۳۸، ۲۴۰ و ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود در صورتی‌که برای گلاسیسین (شکل ۴-ب) دو پیک تجزیه در دماهای ۲۵۱ و ۲۶۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد.

واکنش سنتز احتراقی در محلول، انرژی حاصل از واکنش خود را از مجموع واکنش‌های اکسایش و احیایی به دست می‌آورد که در مدت زمان بسیار کم (۲-۴ ثانیه) توسط اکسیدکننده (نیترات فلز) و سوخت آزاد می‌کند. به همین منظور داشتن اکسیدکننده و سوختی که دمای تجزیه آن‌ها نزدیک به هم باشد در این روش ضروری است [22]. با توجه به نمودار تجزیه اوره مشاهده می‌شود این سوخت یک تجزیه را در دمای ۱۳۸ آغاز می‌کند که طی آن بیش از ۴۰ درصد وزنی خود را تا قبل از پیک دوم گرماگیر از دست می‌دهد. پیک گرماگیر مشخص شده در نمودار DSC در این محدوده دمایی، مربوط به تجزیه اوره به ماده بیورت (Biuret) با ترکیب  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$  است، که این مرحله همراه با آزادسازی گاز آمونیاک است. با توجه به آن‌که نیترات روی در این حالت هنوز تجزیه خود را آغاز نکرده‌است (دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد)، در نتیجه این میزان از اوره قبل از واکنش آزاد شده‌است که به صورت گاز از محیط واکنش خارج می‌شود.

این مسئله به معنای کاهش قدرت محصول باقی مانده از اوره و روش تحقیق عنوان شد که واکنش نیترات روی و اوره برای انجام واکنش احتراقی است. این مسئله در قسمت مواد بر روی هات پلیت با دمای ۳۰۰ درجه انجام نشد.



شکل ۳ نتایج آنالیز DSC-TGA برای نیترات روی در اتمسفر هوا در نرخ‌های حرارت‌دهی: (الف) ۱۰، (ب) ۲۰ و (ج) ۳۰ درجه بر دقیقه



شکل ۴ نتایج آنالیز DSC-TGA برای: الف) اوره و ب) گلايسين در اتمسفر هوا در نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه

در محدوده تجزیه نیترات روی (پیک دوم) قرار دارد. همین مسئله سبب می‌شود تا تجزیه سوخت و نیترات تقریباً به صورت هم‌زمان و در دمای کم‌تر از ۳۰۰ درجه (دمای هات‌پلینت) رخ دهد و این مسئله منجر به انجام واکنش بر روی هات‌پلینت با شدت بالا (شکل ۲) شد.

برای هر دو نمونه سنتز شده، محصول سنتز برای آزمون XRD ارسال شد که نتایج آن در شکل (۵-الف) برای اوره و (۵-ب) برای گلايسين نشان داده شده‌است. در هر دو نمونه سنتز شده، آزمون XRD سنتز موفق اکسید روی را نشان می‌دهد. برای بررسی بیشتر الگوی‌های پراش در جدول

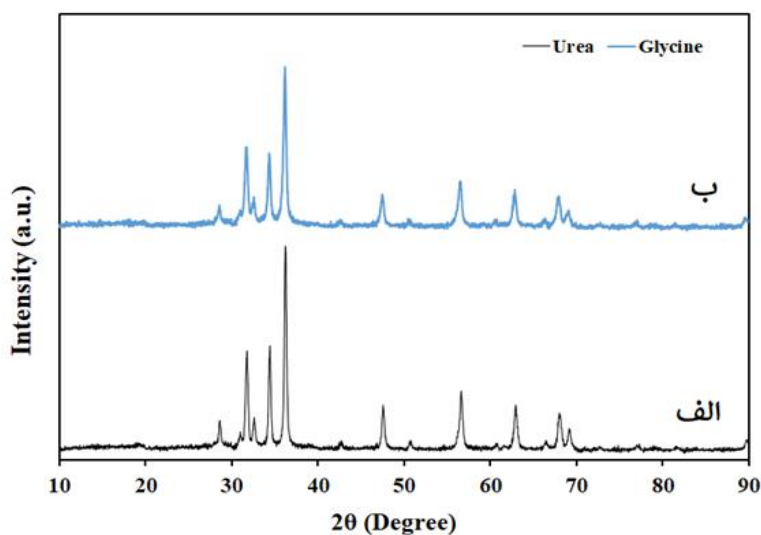
دلیل این مسئله همین تجزیه زود هنگام اوره است؛ اما هنگامی که محلول واکنشی بین این سوخت و نیترات روی در داخل کوره با دمای تنظیم شده ۵۰۰ درجه (دمای واقعی ۴۰۰) قرار داده شد، سنتز انجام شد و محصول پفکی شکل شد (شکل ۱)؛ چرا که در این حالت هم نرخ حرارت‌دهی نسبت به هات‌پلینت بالاتر بوده‌است و هم دمای کوره که توانسته اوره را به صورت کامل تجزیه کند (پیک سوم اوره در دمای ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد و بالاتر از دمای هات‌پلینت واقع شده‌است [23]). در خصوص سوخت گلايسين شکل (۴-ب) نشان می‌دهد که محدوده تجزیه اولیه این سوخت

شده در حضور سوخت اوره است. علت این مسئله را می-توان به عوامل زیر نسبت داد: (۱) باتوجه به کم تر بودن دمای آغاز واکنش در سیستم نیترات روی- گلیسین و همچنین انجام واکنش با شعله شدید و در مدت زمان کم، زمان در دسترس برای رشد بلورهای ابتدایی و درشت شدن نانوذرات سنتز شده کم تر از سیستم نیترات و اوره است. (۲) باتوجه به نزدیک بودن دمای تجزیه گلیسین و نیترات روی، بیشتر تجزیه در هنگام آغاز واکنش و در حین سنتز رخ می-دهد و این مسئله حجم بیشتری از گازها را در مدت زمان واکنش آزاد می کند (معادله ۲). خروج گازها سبب اتلاف حرارت با سرعت بیشتر می شوند و در نتیجه رشد کریستالها را محدود می کند.

(۱) جزئیات مربوط به این آزمون آورده شده است. بر اساس داده های جدول (۱) و همچنین استفاده از معادله شرر (معادله ۳) اندازه بلورهای سنتز شده توسط این دو سوخت محاسبه و در جدول (۲) آورده شده است.

$$D=0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (3)$$

در این معادله D اندازه کریستالیت ها به نانومتر،  $\lambda$  طول موج (Cu K $\alpha$ 1, 0.15406 nm)،  $\beta$  پهنای پیک ۱۰۰ در نصف ارتفاع و  $\theta$  زاویه براگ برحسب رادیان است [24].  
نتایج جدول (۲) نشان می دهد که اکسید روی نانوساختار سنتز شده با سوخت گلیسین دارای اندازه کریستالیت کوچک تری نسبت به اکسید روی نانوساختار سنتز



شکل ۵ اکسید روی سنتز شده در اتمسفر هوا به وسیله دو سوخت: (الف) اوره و (ب) گلیسین

جدول ۱ جزئیات پیک اصلی اکسید روی سنتز شده توسط دو سوخت اوره و گلیسین

Fuel	Pos [2θ]	Height [cts]	FWHM Left [2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
Urea	۳۶/۲۴۴۱	۷۶۸۵۳	۰/۳۴۲	۲/۴۷۸۵۶	۱۰۰/۰۰
Glycine	۳۶/۱۶۱۲۹	۶۱۰۰۴	۰/۴۳۲	۲/۴۸۳۹۴	۱۰۰/۰۰

جدول ۲ اندازه کریستالیت ها بر اساس پیک اصلی اکسید روی سنتز شده با دو سوخت اوره و گلیسین

Fuel	No.	B obs	B std.	Peak pos.	B struct.	Crystallite size (nm)
Urea	۱	۰/۲۸۳	۰	۳۶/۲۴۴	۰/۲۸۳	۲۵/۵
Glycine	۱	۰/۳۵۴	۰	۳۶/۱۶۳	۰/۳۵۴	۲۰/۲

سنتز شده دارای تخلخل های بسیار زیادی است که این مسئله به خروج حجم بسیار بالایی از گازها در حین انجام واکنش باز می گردد. همچنین تخلخل بالا باعث خردایش بسیار راحت محصول سنتز شده می شود. آنالیز EDX در این شکل براساس منطقه ای که Spectrum 1 نشان می دهد از نمونه گرفته شد. نتیجه نشان می دهد ماده سنتز شده اکسید روی است و پیک مربوط به طلا به پوشش اعمال شده بر روی نمونه برای ایجاد امکان تصویربرداری باز می گردد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش از نیترات روی به عنوان اکسیدکننده و از دو سوخت اوره و گلیسین به عنوان سوخت استفاده شد. نتایج حاصل از سنتز به روش احتراقی محلولی را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱. به علت اختلاف دمایی تجزیه اوره و نیترات روی، واکنش سنتز در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد انجام نشد و برای افزایش نرخ حرارت دهی و بالابردن حرارت آزاد شده به منظور انجام واکنش دمای این سیستم واکنشی به ۴۰۰ درجه افزایش یافت.

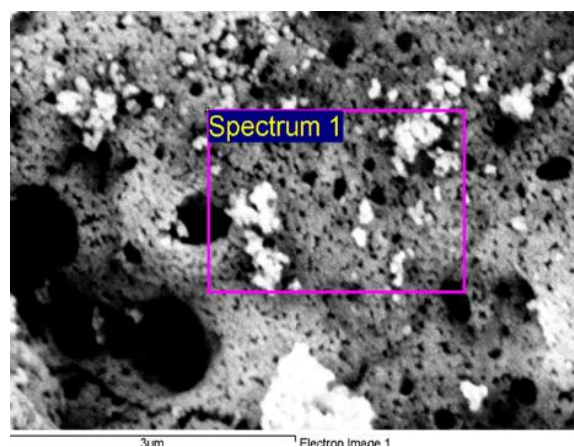
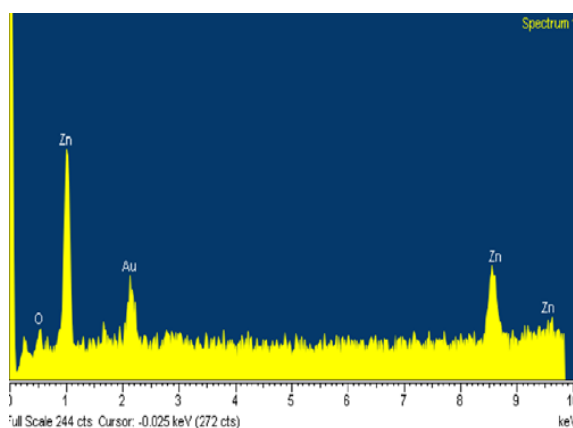
۲. سیستم واکنشی نیترات روی- گلیسین در دمای اولیه ۳۰۰ درجه سانتی گراد توانست به خوبی اکسیدروی نانوساختار را سنتز کند.

۳. اندازه کریستالیت های سنتز شده توسط سوخت گلیسین براساس معادله شرر ۲۰/۲ نانومتر بودند.

۴. تصویر SEM از نمونه سنتز شده با گلیسین تخلخل بسیار زیادی را نشان می دهد که این مسئله را می توان به خروج گاز در حین انجام واکنش نسبت داد.

۵. باتوجه به نتایج آزمون XRD و همچنین آنالیز EDX که از یک محدوده گرفته شده است، عدم وجود پیک ناخالصی در این دو آنالیز را می توان به معنای بالا بودن خلوص ماده سنتز شده در نظر گرفت.

در نهایت، اثر دوم خروج گازها در حین انجام واکنش ایجاد تخلخل در ساختار ماده سنتز شده و جلوگیری از رشد ذرات است. این مسئله باتوجه به کم تر بودن شدت پیک های اکسید روی سنتز شده در آزمون XRD (شکل ۵) نیز قابل پیش بینی بود. چرا که با کاهش اندازه کریستالیت ها از ارتفاع پیک ماده کاسته می شود و پهنای پیک افزایش می یابد، که این مسئله در جدول (۱) قابل مشاهده است. باتوجه به شرایط مطلوب تر اکسید روی سنتز شده توسط سوخت گلیسین، محصول این سنتز برای تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز EDX ارسال شد (شکل ۶).



شکل ۶ تصویر SEM و آنالیز EDX از اکسید روی نانوساختار سنتز شده توسط سوخت گلیسین

همان طور که در شکل (۶) مشاهده می شود، نمونه



## مراجع

1. Susanna, A., D'Arienzo, M., Di Credico, B., "Catalytic Effect of ZnO Anchored Silica Nanoparticles on Rubber Vulcanization and Cross-Link Formation", *European Polymer Journal*, Vol. 93, pp. 63-74, (2017)
2. Ohtsu, N., Kakuchi, Y., Ohtsuki, T., "Antibacterial eEffect of Zinc Oxide/Hydroxyapatite Coatings Prepared by Chemical Solution Deposition", *Applied Surface Science*, Vol. 445, pp. 596-600, (2018).
3. Boon Ong, C., Yong Ng, L., Mohammad, A., "A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 81, No. 1, pp. 536-551, (2018).
4. SaboorSyed, A., Shah, M., Hussain, H., "Band Gap Tuning and Applications of ZnO Nanorods in Hybrid Solar Cell: Ag-Doped Verses Nd-Doped ZnO Nanorods", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 93, pp. 215-225, (2019).
5. Mingming, S., Tanglei, Z., Jun, S., "Homogeneous ZnO Nanowire Arrays p-n Junction for Blue Light-Emitting Diode Applications", *Optics Express*, Vol. 27, No. 16, pp. 1207-1215, (2019).
6. Gollavilli, H., Aswathi, R., Renuka, R.S., Managuli, S., "Naringin Nano-Ethosomal Novel Sunscreen Creams: Development and Performance Evaluation", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 193, pp. 111-122 (2020).
7. Bhutta, Z., Ashar, A., Mahfooz, A., "Enhanced Wound Healing Activity of Nano ZnO and Nano Curcuma Longa in Third-Degree Burn", *Applied Nanoscience*, Vol. 11, pp. 1267-1278, (2021).
8. Manikandan, B., Endo, T., Kaneko, S., "Properties of Sol Gel Synthesized ZnO Nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, No. 9, pp. 9474-9485, (2018).
9. Golmohammadi, M., Towfighi, J., Hosseinpour, M., Ahmadi, S.J., "An Investigation into the Formation and Conversion of Metal Complexes to Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water", *The journal of supercritical fluids*, Vol. 107, pp. 699-706, (2016).
10. Pineda-Reyes, A., Olvera, M., "Synthesis of ZnO Nanoparticles from Water-in-Oil (w/o) Microemulsions", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 203, pp. 141-147, (2018).
11. Singh, J., ChandSingh, R., "Structural, Optical, Dielectric and Transport Properties of Ball Mill Synthesized ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nano-Composite", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1215, pp. 128-261, (2018).
12. Wang, Q., Zhang, C., Zhang, H., "Influence of CaF<sub>2</sub> on the Preparation of ZnO Via SHS Method", *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 50, No. 8, pp. 587-591, (2020).
13. Subrahmanyam, J., Vijayakumar, M., "Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pp. 6249-6273, (1992).
14. Wang, C., Yu, F., Zhu, M., "Highly Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 75, pp. 124-135, (2019).

15. Nasiri, H., Vahdati Khaki, J., Haddad Sabzevar, M., "Fast Prepared Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite through Solution Combustion Synthesis", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 45, No.8, pp. 1241-1244, (2015).
16. Aali, H., Azizi, N., Javadi Baygi, N., "High Antibacterial and Photocatalytic Activity of Solution Combustion Synthesized Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Effect of Fuel to Oxidizer Ratio and Complex Fuels", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 15, pp. 19127-19140, (2019).
17. Mohammadi, E., Nasiri, H., Vahdati Khaki, J., "Copper-Alumina Nanocomposite Coating on Copper Substrate through Solution Combustion", *Ceramics International*, Vol. 44, No. 3, pp. 3226-3230, (2018).
18. Kalantari Bolaghi, Z., Hasheminasari, M., Masoudpanah, S. M., "Solution Combustion Synthesis of ZnO Powders Using Mixture of Fuels in Closed System", Vol. 44, No. 11, pp. 12684-12690, (2018).
19. Haoyang, W., Mingli, Q., Aimin, C., Zhiqin, C., Pengqi, C., Ye, L., Xuanhui, Q., "Effect of Urea on the Synthesis of Al-Doped ZnO Nanoparticle and its Adsorptive Properties for Organic Pollutants", *Ceramics International, Materials Research Bulletin*, Vol. 75, pp. 78-82, (2016).
20. Nasiri, H., Bahrami Motlagh, E., Vahdati Khak, J., "Role of Fuel/Oxidizer Ratio on the Synthesis Conditions of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Prepared through Solution Combustion Synthesis", *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, No. 11, pp. 3676-3680, (2012).
21. Deshpande, K., Mukasyan, A., Varma, A., "Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties", *Chemistry of Materials*, Vol. 16, No. 24, pp. 4896-4904, (2004).
22. Tahmasebi, K., Paydar, M. H., "The Effect of Starch Addition on Solution Combustion Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Powder Using Urea as Fuel", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 109, No. 1, pp. 156-163, (2008).
23. Schaber, P., Colson, J., Higgins, S., "Thermal Decomposition (Pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel", *Thermochimica Acta*, Vol. 424, No. 1-2, pp. 131-142, (2004).
24. Honarmand, M., Golmohammadi, M., Hafezi-bakhtiari, J., "Synthesis and Characterization of SnO<sub>2</sub> NPs for Photodegradation of Eriochrome Black-T Using Response Surface Methodology", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 28, pp. 7123-7133, (2021).

## Investigation of Fuel Type on synthesis of ZnO nanostructure by solution combustion method

Hadi Nasiri<sup>1</sup> Morteza Golmohammadi<sup>2</sup>  
Milad Ghorbanzadeh<sup>3</sup>

### 1. Introduction

ZnO particles are one of the most widely used mineral particles that have been considered by industries due to their suitable physical and chemical properties. Among the special properties of ZnO nanoparticles, It can be mentioned that high chemical stability, low dielectric constant, high catalytic and photocatalytic activity, absorption of infrared and ultraviolet light and, most importantly, antibacterial properties. In recent years, zinc oxide has attracted much attention mainly due to its unique optical, electronic and piezoelectric properties, and also its potential application in solar cells, blue light emitting diodes, sensors and dimmers.

Zinc oxide is biocompatible, safe and can be easily used in medicine. ZnO nanoparticles have special applications in UV absorption applications, including burn ointments and sunscreens. In medicine and health, it is used in baby powder, skin ointments, sunscreen and other items.

Due to the mentioned importance for zinc oxide in nanoscale, researchers have produced this material through various methods such as: hydrothermal, microemulsion, sol-gel and milling. Although each of these methods have their own unique advantages, they all have weaknesses that may not be suitable for large-scale use. The sol-gel method results in homogeneous nanoscale particles, but the raw material in this method is expensive and takes a long time to complete. The hydrothermal method is one of the cost-effective methods from bottom to top, which requires equipment such as a thermal reactor. This method needs precise conditions control.

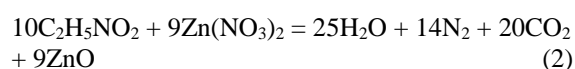
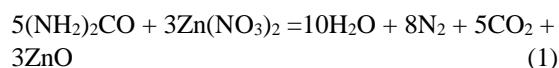
Solution Combustion synthesis (SCS) is a relatively new method that takes place in aqueous medium. The raw materials are solved in a solution resulting in forming a very homogeneous distribution of the materials, which ensures the homogeneity of the structures. Also, the distribution at the molecular scale causes the starting temperature of the combustion

reaction, which is called the ignition temperature, decreases sharply less than 350 °C.

### 2. Materials and Method.

In this research, zinc nitrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) with 99% purity, made by Merck Company of Germany as a precursor for the production of zinc oxide and from two urea fuels ( $CH_4 N_2 O$ ) prepared by Panrak Company with a purity of over 98% and glycine ( $C_2 H_5 NO_2$ ) prepared from Merck Company with a purity of over 99% were used as fuel. Double distillation water was used in all experiments.

The following two equations show the combustion reaction in the presence of two fuels, urea (reaction 1) and glycine (reaction 2). The fuel stoichiometric ratio for the both reactions.



Urea and zinc nitrate were mixed after weighing and then water was added to them. To completely dissolve the material in water, the mixture was stirred vigorously to obtain a perfect homogeneous solution. The resulting solution was then poured into a 50 cc container. A hotplate was used for initial heating. Initially, the hotplate was set at initial temperature of 300 °C. After reaching the desired temperature, the container was placed on hotplate. At this stage, the synthesis of zinc oxide nanostructure was not performed in the presence of urea fuel. In the next step, the reaction solution was placed in a furnace at a temperature of 500 °C.

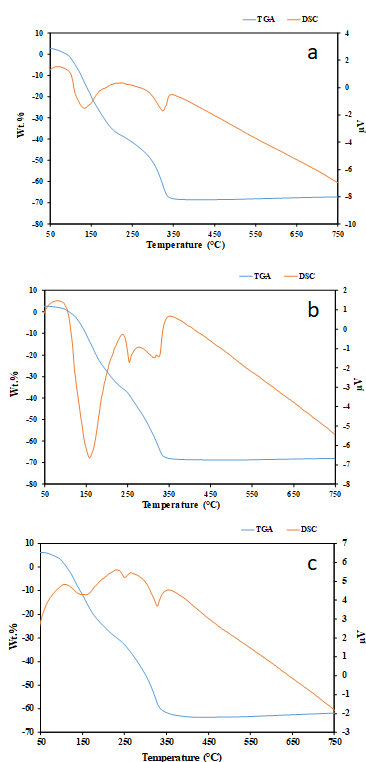
### 3. Results and Discussion

First, considering that the method of solution combustion synthesis is based on rapid heating of raw materials to their ignition temperature, and after that, the energy required to perform the reaction is supplied by the redox reactions of raw materials. To investigate the effect of heating rate on the zinc nitrate decomposition temperature, the DSC-TGA test was taken at three heating rates of 10, 20 and 30 °C per minute. The results are shown in Fig. 1 (a-c).

<sup>1</sup> Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Mechanics and Materials Engineering Faculty, Birjand University of Technology, Birjand, Iran. Email: nasiri@birjandut.ac.ir

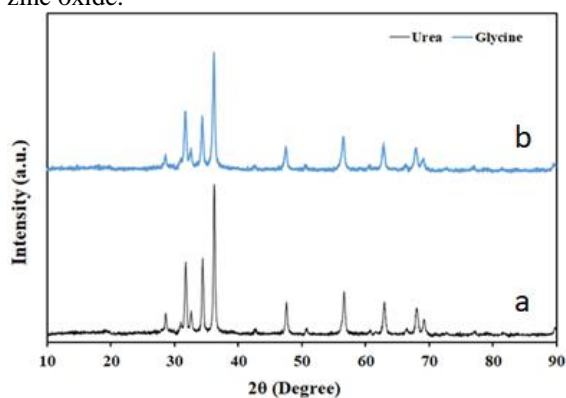
<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Mining, Civil and Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

<sup>3</sup> PhD of Materials Science and Engineering, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.



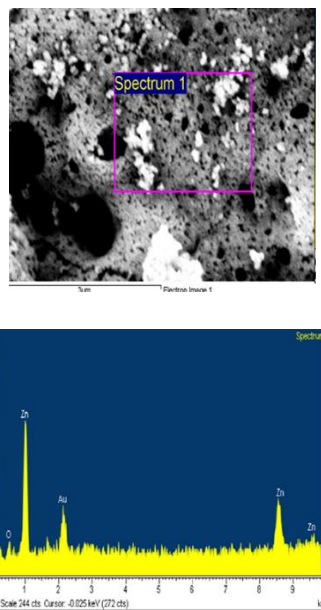
**Figure. 1 Results of DSC-TGA analysis for zinc nitrate in air atmosphere at heating rates: (a) 10, (b) 20 and (c) 30 degrees per minute.**

For both synthesized samples, the synthesis product was sent for XRD test. The results are shown in Fig. 2 (a) for urea and 2 (b) for glycine. In both synthesized samples, the XRD test showed successful synthesis of zinc oxide.



**Figure. 2 Zinc oxide synthesized in the air by two fuels: (a) urea and (b) glycine.**

As shown in Fig. 3, the synthesized sample has high porosity, which is due to the release of a very large volume of gases during the reaction.



**Figure. 3 SEM image and EDX analysis of nanostructured zinc oxide synthesized by glycine fuel.**

#### 4- Conclusion

- 1- Due to the difference between decomposition temperatures of urea and zinc nitrate, the synthesis reaction was not performed at 300 °C. So, for this reaction system, the initial temperature was increased to 400 °C.
- 2- The reaction system of zinc nitrate-glycine at the initial temperature of 300 °C was able to synthesize zinc oxide nanostructure.
- 3- The size of crystals synthesized by glycine fuel according to Scherer equation was 20.2 nm.
- 4- The SEM image of the synthesized sample with glycine showed very high porosity, which can be attributed to the release of gases during the reaction.