



دستور کار عملی اولین دوره آموزشی مهارت آزمایشگاهی معلمان سراسر کشور

عنوان دوره:

سنتز نانو ساختارهای اکسید روی و بررسی کاربردهای آن



## ۱. مقدمه

روی اکسید یا اکسید روی (به انگلیسی: ZINC OXIDE) که در کتاب‌های کهن توتیا نامیده می‌شود، ترکیب غیر آلی با فرمول ZnO و به شکل پودری سفید رنگ و غیرمحلول در آب است.

توتیا اکسید ناخالص فلز روی (روی اکسید) است. در گذشته از توتیا برای ساختن فلز برنج و همچنین درمان بیماری‌های چشم بهره می‌گرفتند. در قدیم آن را سنگ سرمه نیز می‌گفتند و برای آن سه گونه قائل بودند: زرد، کبود و توتیای قلم که توتیای قلم کرمانی بهترین نوع آن بود. واژه توتیا را عربی شده واژه فارسی دوده‌ها دانسته‌اند. توتیا امروزه نیز با نام زینک اکساید در پودر بچه، پمادهای پوستی، کرم ضد آفتاب، شامپو ضدشوره و... استفاده می‌شود. توتیا از اکتشافات ایرانیان بوده و بنابر گزارش مارکوپولو، روش استخراج آن به طریق تقطیر بخار حاصل از ذوب سنگ روی بر میله‌های فولادی سرد بوده است.

اکسید روی دارای کاربردهای متعددی در جهان مدرن می‌باشد که شامل تولید لاستیک، بتن، رنگ‌ها و باتری‌ها، درمان جوش پوست، بریدگی‌ها یا سوختگی‌ها است. سوختن روی در هوا به منظور تولید اکسید روی یک شیوهی رایج برای کیمیاگران بود. اکسید روی تولید شده بسیار نرم بوده و ظاهری سفید و پشم مانند داشته که به عنوان "پشم فیلسوف" نیز شناخته می‌شود.

اکسید روی یک ترکیب معدنی بوده که در پوسته‌ی زمین به عنوان مواد معدنی وجود داشته که زنسیت (اکسید روی قرمز) نامیده می‌شود. با این حال، اکسید روی به منظور برآوردن تقاضای تجاری به صورت مصنوعی نیز سنتز می‌گردد. این ماده سفید و پودری بوده که در آب و الکل نامحلول بوده اما در اکثر اسیدها از جمله هیدروکلریک اسید محلول می‌باشد.

اکسید روی ممکن است معدنی به دلیل حضور منگنز و ناخالصی‌های دیگر کمی زرد یا مایل به قرمز به نظر برسد. اکسید روی با پودر آلومینیوم و منیزیم به شدت واکنش می‌دهد. یکی دیگر از ویژگی‌های جالب توجه این

ترکیب معدنی این است که می‌تواند اشعه‌ی ماوراء بنفش را جذب کند. این ترکیب هدایت حرارتی بالا و خواص ضد باکتریایی نیز دارد.

اکسید روی برای مقاصد دارویی در زمان‌های طولانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در واقع، نام این ترکیب در متون پزشکی هند باستان ذکر شده است. حتی پزشک یونانی به نام دیوسکوریدس نیز به استفاده از اکسید روی برای اهداف دارویی اشاره کرده است. امروزه، این ترکیب کاربردهای بی‌شماری در بخش‌های صنعتی و دارویی دارد.

ZnO	فرمول مولکولی
۸۱,۴۰۸ g/mol	جرم مولی
جامد سفید رنگ	شکل ظاهری
بدون بو	بوی
۵,۶۰۶ g/cm <sup>۳</sup>	چگالی
۱۹۷۵ °C (decomposes)	دمای ذوب
۲۳۶۰ °C	دمای جوش
۰,۱۶ mg/۱۰۰ mL (۳۰ °C)	آب در انحلال پذیری
۳,۳ eV (direct)	نوار ممنوعه
۲,۰۰۴۱	ضریب شکست

## ۲. کاربردهای روی اکسید

این ترکیب در ساخت مواد فراوانی در صنعت مانند پلاستیک، سرامیک، شیشه، سیمان، لاستیک (تایر اتومبیل)، نرم‌کننده، رنگها، مومها، چسب، غذاها، باتری و... استفاده می‌شود. پودر اکسید زینک کاربردهای فراوانی دارد. بیشتر کاربردها از واکنش اکسید روی به عنوان ماده تشکیل دهنده سایر اجزای روی استفاده می‌کنند. کاربرد آن در علم مواد شامل ضریب شکست بالا، رسانایی حرارتی بالا، آنتی بیوتیک و محافظ اشعه UV می‌باشد. به طریق مشابه به موادی مثل پلاستیک، سرامیک، شیشه، چوب، سیمان، رنگ، گریس، پماد، چسب، مهر، رنگ دانه، باتری، مدار به کار رفته در اطفاع حریق و بسیاری موارد دیگر استفاده می‌شود.

در پزشکی و بهداشت این ترکیب با نام زینک اکساید در پودر بچه، پمادهای پوستی، کرم ضد آفتاب، شامپو ضدشوره و... استفاده می‌شود. پماد زینک اکساید در درمان ضایعات پوستی مستعد عفونت مانند سوختگی، اگزما، سوختگی پای نوزادان، خراشیدگی و گزش حشرات. ضد التهاب خفیف پوستی و همچنین در ترکیب کالامین به عنوان ضد خارش کاربرد دارد. اکسید روی دارای خواص مرطوب‌کننده، آنتی بیوتیکی و دئودورانت است. به دلیل آثار ضد سبوم و منعکس‌کننده اشعه UV در ترکیب کرمهای ضد آفتاب نیز استفاده می‌شود.

کسید روی مصارف فراوانی در صنایع آرایشی نیز دارد. این ترکیب می‌تواند اشعه UV خورشید را جذب کرده و از پوست در مقابل آفتاب سوختگی و سایر خسارات اشعه UV محافظت نماید. از آنجا اکسید روی توسط پوست قابل جذب نیست بنابراین باعث هیچ گونه حساسیت پوستی نمی‌شود و غیر حساسیت زا و غیر جوش زا می‌باشد. همچنین در تولید دئودورانت‌ها و صابون‌ها کاربرد دارد. این ترکیب در حذف بوی بد بدن و جلوگیری از رویش باکتری‌ها کمک می‌کند و به خوبی موجب تسکین هر گونه حساسیت پوستی می‌شود.

در ادامه به چند مورد از کاربردهای اصلی روی اکسید در صنعت به صورت خلاصه اشاره شده است :

## ۲-۱- اکسید روی در لاستیک سازی

اکسید روی به عنوان یک افزودنی در طیف وسیعی از مواد و محصولات مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب در تولید لاستیک، عمدتاً در حرارت دادن لاستیک استفاده می‌شود. حرارت‌دهی لاستیک یک فرایند شیمیایی بوده که به بهبود قدرت و خاصیت ارتجاعی لاستیک کمک می‌کند. لاستیک حرارت داده شده عمدتاً در تولید تایرها و کف کفش‌ها استفاده می‌شود.

## ۲-۲- اکسید روی در صنعت ساختمان

این ترکیب برای تولید بتن نیز استفاده می‌شود. این ترکیب کمک می‌کند تا بتن‌ها در برابر آب مقاوم‌تر بوده و علاوه بر این باعث بهبود زمان پردازش مورد نیاز می‌گردد. این ترکیب یک جزء بسیار معمول در لعاب‌های سرامیکی از جمله کاشی‌ها می‌باشد که باعث کاهش نقطه ذوب لعاب‌ها و تغییر خواص نوری و بهبود خاصیت ارتجاعی آن‌ها می‌گردد.

## ۲-۳- اکسید روی در فیلتر

اکسید روی یک جزء در فیلتر سیگار می‌باشد. یک فیلتر سیگار به منظور حذف ترکیبات مضر مانند گازهای هیدروژن سیانید و هیدروژن سولفید حاصل از دود تنباکو بدون تغییر طعم آن مورد استفاده قرار می‌گیرد.

## ۲-۴- اکسید روی در صنعت شیشه

اکسید روی در تولید لنزهای فتوکرومیک و شیشه و ظروف مقاوم به حرارت استفاده می‌شود.

## ۲-۵- اکسید روی در روغن سازی

دی آلکیل دی تیوفسفات های روی (ZDDP) که در روغن روان کننده استفاده می شود، از اکسید روی مشتق شده اند. ترکیبات ZDDP هنگامی که اکسید روی با دی آلکیل دی تیوفسفریک اسید واکنش می دهد، تشکیل می گردد. این ترکیبات به مهار خوردگی کمک می کنند، به همین دلیل است که در روغن های روان کننده از آن ها استفاده می شود.

## ۲-۶- اکسید روی در صنعت رنگ سازی

این ترکیب معدنی به عنوان یک رنگدانه در رنگ ها به واسطه ی شفافیت آن کاربرد دارد. رنگدانه های روی فسفات در تولید رنگ های ضد خوردگی استفاده می شود. آن ها هنگامی که اکسید روی با فسفریک اسید واکنش می دهد، تشکیل می گردد. رنگ های حاوی اکسید روی به عنوان پوشش های ضد خوردگی برای فلزات، به خصوص برای آهن گالوانیزه استفاده می شود.

## ۲-۷- کسید روی در صنعت پلاستیک سازی

این ترکیب در صنعت پلاستیک دارای ارزش بالایی می باشد، چون خواص مقاومت به حرارت را به ترکیبات آکرلیک منتقل کرده و مدت مکانیکی آن ها را افزایش می دهد. روی بورات، که به طور گسترده در پلاستیک ها یافت می شود، هنگامی که اکسید روی با اسید بوریک واکنش می دهد، تشکیل می گردد.

## ۲-۸- اکسید روی در صنعت تولید رزین

این ترکیب در تشکیل رزین آپوکسید نیز استفاده می‌شود و می‌تواند خواص مقاومت به آتش را به فیبرهای نایلون منتقل کند.

اکسید روی از رشد قارچ‌ها جلوگیری می‌کند، خواص آنتی‌استاتیک، قارچ‌کشی و ثبات امولسیون پلیمرهای واینیل می‌تواند به اکسید روی نسبت داده شود. این ترکیب به منظور ایجاد اثرات بیشتر جهت جلوگیری از رشد قارچ‌ها، به قارچ‌کش‌ها اضافه می‌گردد.

جدا از این کاربردها، این ترکیب و مشتقات آن می‌توانند به عنوان ضدحریق، در باتری‌ها، سلول‌های سوخت، چسپ، درزگیرها و سیمان یافت شوند.

## ۲-۹- مصارف پزشکی اکسید روی

اکسید روی دارای خواص ضد باکتریایی می‌باشد، به همین دلیل به طور گسترده برای درمان بیماری‌های پوستی متعدد مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب به طور معمول به منظور کمک به تسکین تحریک پوستی، سوختگی‌های جزئی و بریدگی‌ها استفاده می‌شود و همچنین برای پوست‌های خشک و ترک خورده نیز کاربرد دارد.

این ترکیب عمدتاً برای درمان و پیشگیری جوش پوشک استفاده می‌شود و اساساً یک سد محافظ بین پوست و پوشک ایجاد کرده و بنابراین به جلوگیری از جوش کمک می‌کند.

این ماده به پودر بچه، شامپوهای ضد شوره‌ی سر، کرم‌های ضد عفونی‌کننده و نوارهای جراحی به دلیل خواص دارویی آن افزوده می‌شود. همراه با اکسید آهن به منظور ایجاد لوسیون کالامین استفاده می‌شود. اکسید روی با اوژنول به منظور تشکیل روی اوژنول ترکیب می‌گردد، که در صنعت برای برنامه‌های ترمیمی و پروتز استفاده می‌شود.

توانایی درمان خارش و سوزش پوست با استفاده از این ترکیب یک جزء مهم در بسیاری از شیاف‌های رکتال بوده که به منظور از بین بردن سوزش و ناراحتی ایجاد شده توسط بواسیر استفاده می‌شود. این ترکیب یک منبع روی غذایی بوده که برای انجام طیف گسترده‌ای از واکنش‌های بیوشیمیایی در بدن مورد نیاز می‌باشد. بنابراین این ترکیب به مکمل‌های غذایی یا ویتامین‌ها اضافه می‌گردد. به عنوان یک افزودنی خوراکی، اکسید روی می‌تواند در ویتامین‌ها و غلات غنی شده از مواد معدنی یافت شود. با توجه به خواص قارچ کشی آن‌ها، این ترکیب در بسته‌بندی گوشت، ماهی و محصولات سبزی نیز استفاده می‌شود.

## ۲-۱۰- مصارف آرایشی اکسید روی

اکسید روی مصارف متعددی در صنعت آرایشی دارد. این ترکیب می‌تواند اشعه‌ی ماوراء بنفش خورشید را جذب کند و در نتیجه از پوست در برابر نور خورشید و اثرات خسارت‌زای دیگر اشعه‌ی ماوراء بنفش محافظت می‌کند. این ترکیب یکی از مهم‌ترین اجزای لوازم آرایشی معدنی می‌باشد. از آن‌جا که اکسید روی توسط خورشید جذب نمی‌گردد، هیچ نوع تحریکی در پوست ایجاد نمی‌کند. این ماده غیر جوش‌زا و غیر آلرژیک نیز می‌باشد. اکسید روی در ساخت اسپری‌ها و صابون‌ها نیز کاربرد دارد، به حذف بوی بد بدن و جلوگیری از رشد باکتری‌ها کمک می‌کند، پوست را تسکین داده و از پوست در مقابل اشعه‌های مضر نیز محافظت می‌کند. با این حال، شما باید هنگام استفاده از اکسید روی یا مواد آماده‌ی آن بر روی پوست خود، کمی مراقب باشید. این ماده نمی‌تواند برای زخم‌ها و سوختگی‌های شدید استفاده شود. همچنین باید مراقب بود که این ماده وارد دهان و چشم‌ها نشود. قرار گرفتن در معرض دود اکسید روی می‌تواند ریه‌ها را تحریک کند و باعث "تب بخار فلز" گردد که می‌تواند علائمی شبیه به سرماخوردگی ایجاد کند. بنابراین، استنشاق بخار اکسید روی خطرناک است، هر چند خود اکسید روی سمی نیست.



### ۳. روش تولید صنعتی روی اکسید

روی (Zn) در ظرف مخصوص ذوب گرافیت، مایع شده و در دمای بالای ۹۰۷ درجه سانتی گراد به بخار تبدیل می‌شود. بخار روی با اکسیژن موجود در هوا واکنش نشان داده و اکسید روی (ZnO) تشکیل می‌شود. روی اکسید تشکیل شده سرد شده و جمع‌آوری می‌شود. این روش در سال ۱۸۴۴ توسط LeClaire فرانسوی کشف شد. نتیجه این روش اکسید زینک فشرده با اندازه ۰٫۱ تا چند میکرو متر است. بیشتر اکسید زینک تولیدی در جهان از این روش می‌باشد.

### ۴. نانو ساختارهای روی اکسید

ZnO یکی از غنی ترین نانوساختارها از نظر از تنوع مورفولوژی و کاربرد است. این تنوع در مورفولوژی باعث بروز ویژگی ها و کاربردهای منحصر بفرد در آن می گردد. از جمله مورفولوژی های ساخته شده از نانو ساختارهای اکسید روی می توان موارد زیر را نام برد:

الف) مورفولوژی کروی

ب) مورفولوژی های صفحه ای

ج) مورفولوژی ویسکرز

د) مورفولوژی های گل مانند (ستاره ای و..)

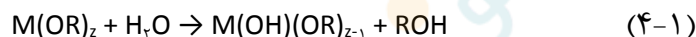
روش های مختلفی برای ساخت نانو ساختارهای روی اکسید گزارش شده است که این روش ها در دسته روش های بالا به پایین و پایین به بالا جای می گیرند. در ادامه چند به شرح چند روش عملی که با استفاده از آن بتوان نانوساختارهای متنوع روی اکسید را تهیه نمود می پردازیم.

## ۵- ساخت نانوساختار روی اکسید به روش سل-ژل احتراقی

### ۵-۱- معرفی روش سل-ژل

روش سل-ژل برای تولید ذرات سرامیکی و اکسیدهای فلزی همگن با خلوص بالا بکار می‌رود. این روش شامل تشکیل یک سوسپانسیون کلوئیدی (سل) است که متعاقباً به ژل های ویسکوز یا مواد جامد تبدیل می‌گردد. پراکنده شدن ذرات با اندازه‌های کمتر از ۱۰۰ نانومتر در داخل زمینه سیال را اصطلاحاً سل یا کلوئید گویند. در این روش مواد واکنش‌دهنده که همان فلزات پیش‌ساز هستند، ابتدا هیدرولیز می‌شوند. این ترکیبات متعاقباً چگال شده و واکنش‌های پلیمریزاسیون رخ می‌دهد [۸ و ۹].

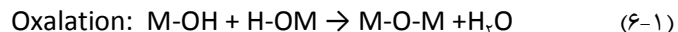
آلکوکسیدهای فلزی ترکیبات فلزی-آلی هستند که دارای لیگاندهای آلی متصل به اتم‌های فلزی هستند. این‌ها نتیجه‌ی واکنش مستقیم یا غیر مستقیم بین فلز M و الکل ROH هستند. مثال‌هایی از این مواد، متوکسیدها ( $\text{MOCH}_3$ ) و اتوکسیدها ( $\text{MOC}_2\text{H}_5$ ) هستند. مطابق واکنش (۱-۴) طی هیدرولیز، لیگاندهای هیدروکسو ( $\text{OH}$ ) جایگزین گروه‌های آلکوکسی ( $\text{OR}$ ) می‌شوند.



چگالش بعدی باعث حذف آب و الکل برای تولید پیوندهای اکسید فلزی یا هیدروکسید فلزی می‌شود. چگالش وقتی اتفاق می‌افتد که حداقل یک لیگاند هیدروکسو توسط کاتیون فلزی جذب شود. این عمل طی واکنش‌های اولاسیون<sup>۱</sup> و اکسولاسیون<sup>۲</sup> انجام می‌گیرد. مطابق واکنش (۱-۵) اولاسیون به واکنشی گفته می‌شود که طی آن، هیدروکسو یک پل M-OH-M بین دو کاتیون فلزی برقرار می‌کند، در حالیکه اکسولاسیون شامل تشکیل پل های M-O-M بین دو کاتیون فلزی است (واکنش‌های ۱-۶ و ۱-۷).

<sup>۱</sup> Olation

<sup>۲</sup> Oxalation



پل‌های M-OH-M یا M-O-M بین دو فلز اتمی منجر به شکل‌گیری ترکیبات اکسیدی یا هیدروکسیدی چگال شده می‌شوند.

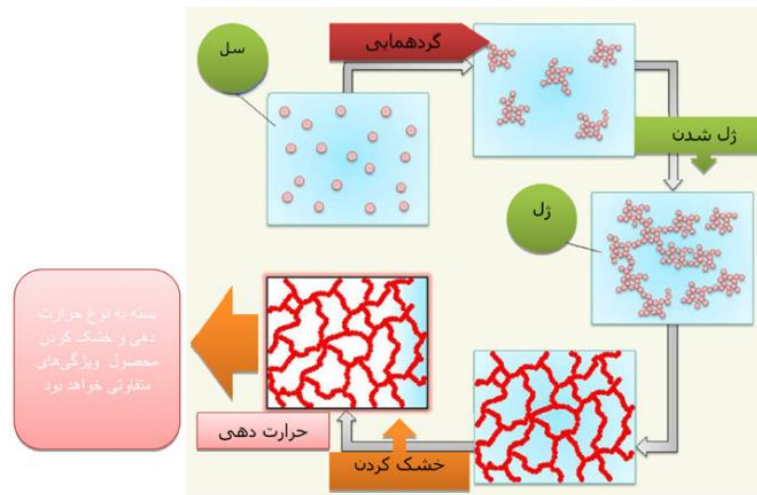
حذف ماده‌ی حلال و گرم کردن از مراحل مهم در متراکم کردن ژل هستند. چنانچه ماده‌ی حلال از ژل در شرایط اتمسفری تبخیر شود، بسته به تنش سطحی ماده‌ی حلال، تنش بزرگی در شبکه ژل بوجود می‌آید. این امر منجر به انقباض شدید و ایجاد شکست در ژل طی فرایند خشک کردن می‌شود. به محصول سخت، شیشه‌ای و متخلخل بدست آمده پس از خشک کردن زروژل<sup>۳</sup> گفته می‌شود. در مواردی که مایع درون ژل در بالاتر از درجه حرارت و فشار بحرانی در اتوکلاو حذف شود، تنش داخلی محصول نیز ناچیز می‌گردد. محصول بدست آمده از این طریق را آئروژل<sup>۴</sup> می‌نامند. آئروژل در اصل ماده‌ای آمورف است و خواص منحصر به فردی از جمله سطح آزاد زیاد، تخلخل زیاد، چگالی پایین و هدایت الکتریکی کم را داراست.

بنابراین روش سل-ژل فقط برای تولید اکسیدهای فلزی مفید است. این امر به دلیل وجود پیوندهای فلز-اکسیژن در پیش‌سازهای آلکوکسید است و ژل تولیدی هیدروکسید یا اکسید خواهد بود. این فرایند نسبت به دیگر روش‌های تولید نانوذرات اکسید فلزی، مزیت‌های ممتازی دارد که عبارتند از تولید پودرهای فوق العاده خالص به علت مخلوط شدن همگن مواد خام در مقیاس مولکولی و حجم تولید صنعتی بالای نانوذرات. از عیب‌های این روش، هزینه‌ی بالای پیش‌سازهای آلکوکسید و سمی بودن مواد اولیه‌ی مورد استفاده است. شماتیکی از فرایند سل-ژل در شکل ۱-۳ ارائه شده است.

---

<sup>۳</sup> - Xerogel

<sup>۴</sup> - Aerogel



شکل ۱-۳- شماتیک مراحل مختلف فرایند سل-ژل

## ۵-۲- سل-ژل احتراقی

در سنتز احتراقی، معمولاً ماده حل شونده در حلالی حل شده است که خود ماده سوختنی است و این حلال چنانچه در حین سوختن ازدیاد حجم زیادی داشته باشد به صورت احتراق عمل می کند. پس از احتراق ماده حل شده به صورت جامد در ته ظرف رسوب می نماید. در این روش بعد از آنکه ژل بر روی گرم کن حرارتی قرار می گیرد تا خشک شود، ناگهان نقاط روشنی روی آن پدیدار می شود. در این هنگام است که ژل خشک شده از درون شروع به سوختن می کند و ذره های پودر از درون به خارج شروع به فوران می کنند. با قطع کردن حرارت این فرایند تا زمانیکه تمام ژل به خاکستر تبدیل شود، خود به خود ادامه می یابد. ۵

### ۵-۳- روش کار

✓ مواد مورد نیاز:

- روی استات ۲ آبه
- سیتریک اسید
- آمونیاک
- آب مقطر

۰,۲۱۹ گرم نمک روی استات ۲ آبه و ۰,۳۸۴ گرم سیتریک اسید بطور جداگانه در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل گردد. سپس محلول حاوی سیتریک اسید به محلول دیگر افزوده شود. با افزودن آمونیاک بصورت قطره قطره، pH محلول به عدد ۷ رسانده شود. محلول حاصل بر روی هیتر در دمای C ۸۰° به مدت ۱۵ دقیقه همزده شود. سپس دمای هیتر روی ۱۸۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردد تا محلول کاملا خشک گردد. پودر ایجاد شده به بوته چینی منتقل شده و در دمای C ۶۰۰° به مدت سه ساعت کلسینه شود.

توجه: واکنش با خطر احتراق همراه است.



۱. <http://yon.ir/yXYHc>

۲. <http://yon.ir/IniVc>

۳. <http://yon.ir/TbPER>

