

بررسی خواص اپتیکی نانوپودرهای $Ce_xZr_{1-x}O_2$ سنتز شده به روش سل-ژل در محیط ژلاتین

نوری، محبوبه سادات^{۱*}؛ کمپانی، احمد^۱؛ خرسند زاک، علی^۲؛ منفردی، مجتبی^۱

اگره فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲آزمایشگاه نانوتکنولوژی، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین

چکیده

در این تحقیق، نانوپودرهای غیر سمی $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0/2, 0/4, 0/6, 0/8, 1/0$) به روش سل-ژل در محیط ژلاتین (روش سبز) در دمای $600^\circ C$ سنتز شدند. پیش ماده‌های مورد استفاده عبارت بودند از نیترات سریم، اکسی نیترات زیرکونیوم و ژلاتین به عنوان عامل پلیمریزاسیون و تثبیت کننده. ساختار بلوری پودرها به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت و اندازه بلورکها برای نمونه‌های مختلف با استفاده از فرمول شرر و روش ویلیامسون-هال در گستره ۴-۱۲ نانومتر تخمین زده شد. خواص اپتیکی این نانو ذرات با استفاده از طیف جذبی UV-Vis مطالعه و گاف اپتیکی نمونه‌ها در حدود ۲/۸-۳/۱ الکترون‌ولت به دست آمد.

کلمات کلیدی: نانوپودر، سل-ژل، سریم زیرکونیا، خواص اپتیکی.

Optical properties investigation of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ nanopowders, synthesized via sol-gel method: in gelatin media

Nouri, Mahbube Sadat^{1,*}; Kompany, Ahmad¹; Khorsand Zak, Ali²; Monfaredi, Mojtaba¹

*m.nouri89@yahoo.com

¹Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

²Laboratory of Nanotechnology, Esfarayen Institute of Higher Education, Esfarayen, Iran

Abstract

In this research, non-toxic $Ce_xZr_{1-x}O_2$ nanopowders ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) were synthesized at $600^\circ C$ by sol-gel method, in gelatin media (green route). The starting materials were cerium nitrate, zirconium nitrate and gelatin as the polymerization and stabilizer agent. The crystalline structure of the synthesized powders were investigated by X-ray diffraction (XRD) and the crystallite size of different samples were estimated from Scherrer formula and also Williamson-Hall method, which were found in the range of 4-12 nanometer. Optical properties of the prepared nanoparticles were studied by UV-Vis absorbance spectroscopy and the optical band gaps of the samples were obtained in the range of 2.8-3.1 eV.

PACS No. 61

مقدمه

این ترکیب به عنوان ماده کلیدی در کاتالیست‌ها، سرامیک‌ها، مواد صیقل‌دهنده، حسگرهای اکسیژن، فیلترهای نور UV، مواد ذخیره کننده هیدروژن و رنگدانه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۱-۶]. همچنین این ماده به عنوان بهبود دهنده خواص مربوط به سختی مواد مورد توجه‌اند. افزودن این ماده به طور چشمگیری سبب افزایش سختی سیستم‌های کامپوزیتی می‌شود، که در

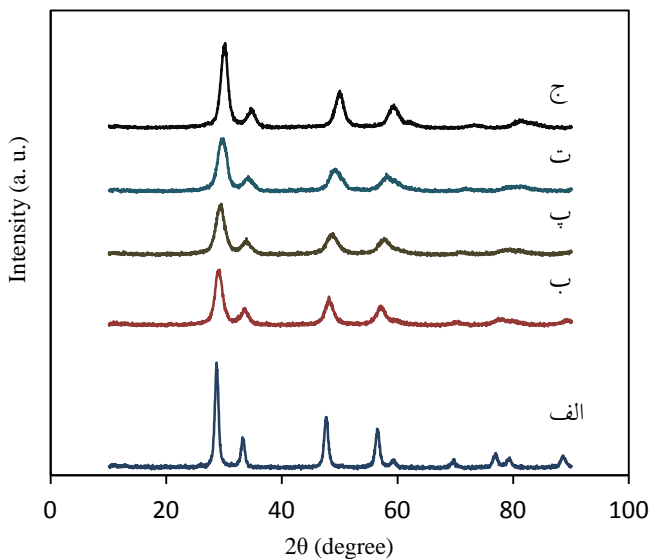
ترکیب سریم زیرکونیا ($Ce_xZr_{1-x}O_2$) با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله سل-ژل [۱]، واکنش حالت جامد [۲]، میکرو امولسیون [۳]، هم رسوبی [۴] و لایه نشانی بخار شیمیایی [۵] سنتز شده است.

شدن در هاون، نمونه‌ها با دمای 600°C به مدت ۴ ساعت تکلیس شدند.

در نهایت نمونه‌های کلسینه شده مجدداً در هاون ساییده شدند، که رنگ پودرهای حاصل زرد بود.

نتایج

طرح پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده به روش سل-ژل در گستره $90^{\circ}-10^{\circ}$ در شکل ۱ نشان داده شده است. همه طیف‌های XRD حاصل از نمونه‌ها، فاز مورد نظر را بدون هیچ قله اضافی نشان می‌دهند. ضمناً مشخص شد که ساختار پودرها برای $x=0.2, 0.4$ تراگونال و برای $x=0.6, 0.8, 1.0$ مکعبی می‌باشد. در طیف XRD با افزایش مقدار Zr، قله‌ها به سمت زوایای بزرگتر جابجا شده‌اند که ناشی از جانشانی اتم Zr با شعاع یونی کوچکتر (0.84 nm) به جای اتم Ce با شعاع یونی بزرگتر (0.97 nm) می‌باشد [۸].



شکل ۱: طرح پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده در دمای 600°C .
 (الف) CeO_2 ، (ب) $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ، (پ) $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ ، (ت) $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{O}_2$ ، (ج) $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ ،

پوشش‌هایی که خواص ضدخش و ضدبازتاب آنها مورد توجه‌اند، استفاده می‌شود [۷ و ۸]. در سال‌های اخیر تقاضا و فعالیت‌های زیادی در مورد توسعه و بهبود رنگدانه‌های معدنی زرد جدید که علاوه بر ویژگی‌های فیزیکی خاص، غیرسمی نیز هستند به منظور جایگزینی با رنگدانه‌های صنعتی که بر پایه فلزاتی از جمله سرب، کادمیوم و کروم که برای محیط‌زیست مضر هستند، انجام شده است [۹]. هری پراسادا^۱ و همکارانش ترکیب $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ را با روش سل-ژل با استفاده از آمونیوم هیدروکسید (به عنوان عامل رسوب دهنده) سنتز کرده‌اند [۱]. در این تحقیق به جای استفاده از آمونیوم هیدروکسید از ژلاتین به عنوان عامل پلیمریزاسیون و تثبیت کننده برای تهیه ترکیبات سریم زیرکونیا با درصدهای مختلف $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ استفاده شده است. این تحقیق در مقایسه با روش هری پراسادا دارای مزیت‌های بیشتری است از جمله این که اندازه ذرات کوچکتر (در حدود نصف) شده و علاوه بر این ژلاتین در مقایسه با آمونیوم هیدروکسید ماده‌ای زیست سازگار و قابل تجزیه (روش سبز) می‌باشد. ضمناً می‌توان با استفاده از این روش سل-ژل بهبودیافته مواد با مقادیر انبوه را تولید کرد.

روش آزمایش

مواد آغازین مورد استفاده برای سنتز نانو پودرهای $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ با $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ به روش سل-ژل در محیط ژلاتینی عبارت بودند از نیترات سریم و اکسی نیترات زیرکونیوم به عنوان پیش ماده، ژلاتین (با نسبت ۲:۱) به عنوان عامل پلیمریزاسیون و تثبیت کننده و آب مقطر به عنوان حلال. محلول‌های آبی نیترات سریم و اکسی نیترات زیرکونیوم به محلول آبی ژلاتین در دمای 80°C اضافه گردید که به جز نمونه $x=1.0$ سایر نمونه‌ها به سرعت تبدیل به ژل شدند و در همین دما به مدت حدود ۱۰ ساعت در حمام روغن همزده شد. سپس به مدت ۲۵ ساعت در دمای 60°C در آون خشک و پس از ساییده

¹ Hari Prasada

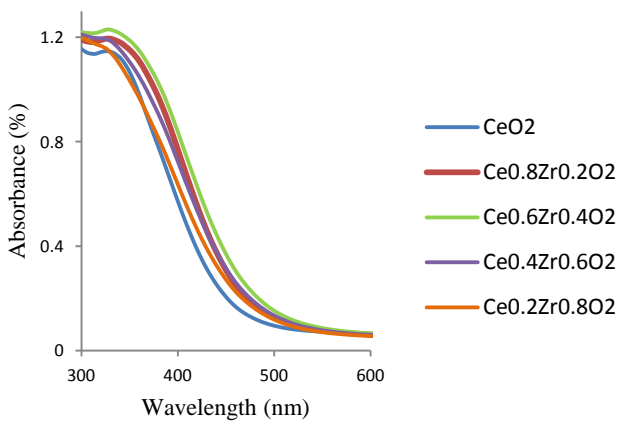
که کرنش قابل توجه است اندازه بلورک‌ها در دو روش به هم نزدیک نیستند.

جدول ۱: ساختار و اندازه بلورک‌های نمونه‌های مختلف.

ساختار	روش ویلیامسون-هال		فرمول شرر	ترکیب
	$\epsilon \times 10^{-3}$	D(nm)	D(nm)	
مکعبی	-۱/۴	۹/۸۵	۱۱/۴۸	CeO ₂
مکعبی	۳/۹	۷/۴۶	۶/۱۵	Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂
مکعبی	۱۰	۸/۳۲	۴/۸۵	Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂
تتراگونال	۸/۶	۸/۸۸	۵/۱۰	Ce _{0.4} Zr _{0.6} O ₂
تتراگونال	۱/۹	۷/۳۵	۶/۱۴	Ce _{0.2} Zr _{0.8} O ₂

خواص اپتیکی

طیف جذبی UV-Vis نانوپودرهای سنتز شده $Ce_xZr_{1-x}O_2$ با $x = 0/2, 0/4, 0/6, 0/8, 1/0$ در شکل ۳ نشان داده شده‌اند.



شکل ۳: طیف جذبی نمونه‌های سنتز شده در دمای $600^\circ C$.

اندازه گاف انرژی مستقیم با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ مطابق مدل کیوبلکا-مانک به دست آمد که $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و α ضریب جذب است که بر طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود

$$\alpha = \frac{2.303 * A}{D(nm)} \quad (2)$$

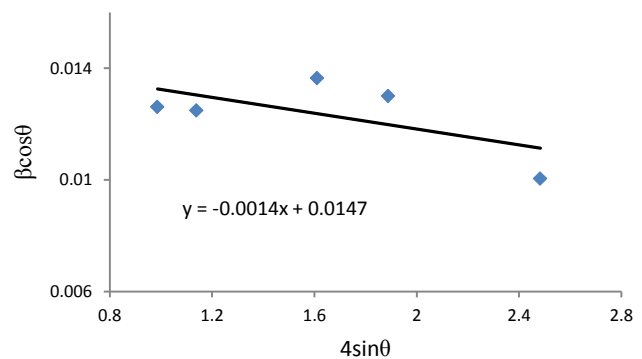
اندازه بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر^۲ و روش ویلیامسون-هال^۳ با بکارگیری از داده‌های XRD به صورت زیر محاسبه و تعیین گردید [۱۰]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1) \text{ فرمول شرر}$$

که در آن D اندازه بلورک‌ها برحسب نانومتر (nm)، k ثابتی است که به مورفولوژی ذرات بستگی دارد و بین ۰/۹۴ و ۱ می‌باشد که در اینجا ۰/۹۴ در نظر گرفته شده است، λ طول موج پرتو ایکس به کارگرفته ($1/5406 \text{ \AA}$ برای CuK α)، θ زاویه برگ و β پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است.

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2) \text{ روش ویلیامسون-هال}$$

با رسم نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $4\sin \theta$ و برازش خطی نقاط، با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط برازش شده می‌توان به ترتیب کرنش و اندازه بلورک‌ها را به دست آورد. نمودار مربوط به یکی از نمونه‌ها در شکل ۲ ارائه شده است، برای سایر نمونه‌ها به طور مشابه نیز رسم شد.



شکل ۲: نمودار مربوط به روش ویلیامسون-هال نمونه CeO_2 .

نتایج به دست آمده از فرمول شرر و روش ویلیامسون-هال در جدول ۱ آورده شده است. کرنش نیروهای داخلی است که به علت نواقص و مرزها به وجود می‌آید و باعث انقباض و انبساط شبکه بلوری می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود برای نمونه‌هایی

²Scherrer formula

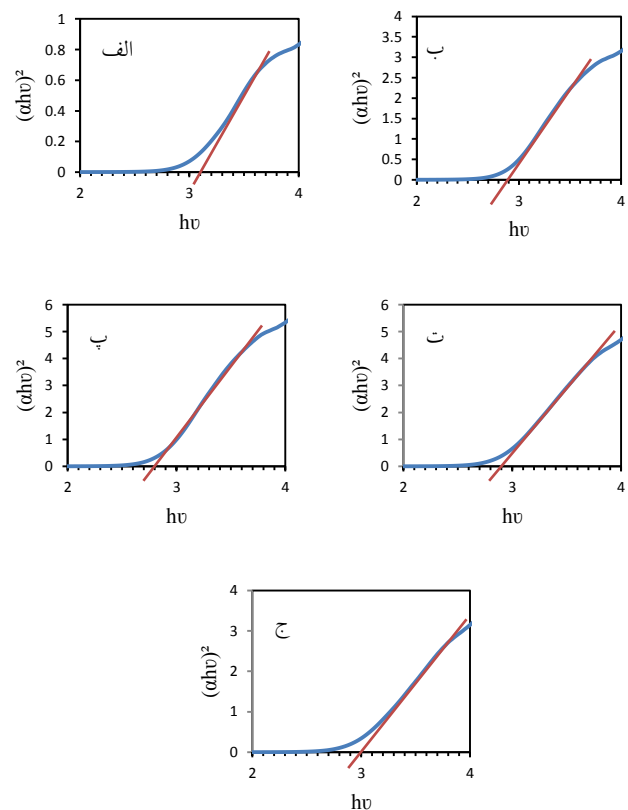
³Williamson-Hall

طیف سنجی UV-Vis مشخصه‌یابی شدند. با بررسی طیف XRD ملاحظه می‌شود که ساختار بلوری موردنظر شکل گرفته، به طوری که برای $x = 0/2, 0/4, 0/6, 0/8, 1/0$ تراگونال و برای $x = 0/6, 0/8, 1/0$ مکعبی است. اندازه متوسط بلورکها با استفاده از فرمول شرر و روش ویلیامسون-هال در حدود ۴-۱۲ nm به دست آمد. گاف انرژی مستقیم نمونه‌ها از مدل کیوبلکا-مانک با استفاده از طیف جذبی UV-Vis در حدود ۲/۸-۳/۱ eV محاسبه شد.

مرجع‌ها

- [1] D.HariPrasada, Jong-Ho Lee, Hae-WeonLeea, Byung-Kook Kim and Jong-Sung Parka. "Chemical synthesis and characterization of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ powders by a modified solgelMethod". Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 10, No. 6, pp. 748-752 (2009).
- [2] V.S. Vishnu, Gible George, V. Divya, M.L.P. Reddy. "Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ yellow pigments: Applications in coloring of plastics". Dyes and Pigments 82, 53-57 (2009).
- [3] M. Nazri Abu Shah, S. HanimMdNor, Kamariah Noor Ismailand Abdul Hadi. "Study on the Structure and Morphology of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ Mixed Oxides". Advanced Materials Research Vol. 938 (2014) pp 46-5.
- [4] Lakshmi Katta, PutlaSudarsanam, GodeThrimurthulu, Benjaram M. Reddy. "Dopednanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters". Applied Catalysis B: Environmental 101 (2010) 101-108.
- [5] Noriya IZU, Norimitsu MURAYAMA, Woosuck SHIN, Ichiro MATSUBARA and Shuzo KANZAKI. "Resistive Oxygen Sensors Using Cerium Oxide Thin Films Preparedby Metal Organic Chemical Vapor Deposition and Sputtering". Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 10, 2004, pp. 6920-6924.
- [6] Hadma Sousa Ferreira and Maria do Carmo Rangel, M'arcio L.O. Ferreira, IuriPepe, Ant'onio Ferreira da Silva, "A Spectroscopic Study of $Au/Ce_xZr_{1-x}O_2$ Catalysts". Brazilian Journal of Physics, vol. 39, no. 1A, April, 2009.
- [7] Juan Manuel Hernández-Enríquez, Rebeca Silva-Rodrigo, Ricardo García-Alamilla, Luz Arcelia García-Serrano, Brent Edward Handy, Guadalupe Cárdenas-Galindo, and Arturo Cueto-Hernández. "Synthesis and Physico Chemical Characterization of $CeO_2/ZrO_2-SO_4^{2-}$ Mixed Oxides", J. Mex. Chem. Soc., 56(2), 115-120, (2012).
- [8] Yasutaka Nagai, Takamasa Nonaka, Akihiko Suda, Masahiro Sugiura. "Structure Analysis of CeO_2-ZrO_2 Mixed Oxides as Oxygen Storage Promoters in Automotive catalysts", R&D Review of Toyota CRDL Vol 37 No. 4, (2002).
- [9] H.M. Smith "High performance pigments". Weinheim: Wiley-VCH; (2002).
- [10] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousefi. "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by WilliamsonHall and sizestrain plot methods", Solid State Sciences 13 (2011) 251e256.
- [11] A. Khorsand Zak, Ramin Yousefi, W.H. Abd Majid, M.R. Muhamad. "Facile synthesis and X-ray peak broadening studies of $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanoparticles". Ceramics International 38 (2012) 2059-2064.

که در این رابطه A مقدار جذب اپتیکی نانوپودرها و D اندازه بلورکها (فرمول شرر) می باشد. محل تلاقی خط مماس بر منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و محور انرژی، اندازه گاف انرژی را به دست می‌دهد (شکل ۴)، [۱۱].



شکل ۴: گاف انرژی نمونه‌های سنتز شده در دمای $600^\circ C$.

(الف) CeO_2 , (ب) $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$, (پ) $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$, (ت) $Ce_{0.4}Zr_{0.6}O_2$, (ج) $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$.

گاف نواری نمونه‌ها به ترتیب ۳/۱، ۲/۹، ۲/۸، ۲/۹، ۲/۹ و ۳/۱ الکترون‌ولت برای درصدهای ۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴ و ۰/۲ به دست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود هر چه لبه جذب به سمت طول موج‌های بزرگتر جابجا شود گاف انرژی کوچکتر شده است.

نتیجه گیری

نانوپودرهای $Ce_xZr_{1-x}O_2$ به روش سل-ژل و در محیط ژلاتین سنتز و با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD) و