

بررسی ساختار بلوری نانوذرات قلع اکسید تهیه شده با استفاده از عصاره گل گاوزبان ایرانی

زهره شقاقی^{۱*}، عزیزه رضائی^۱

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کوئوردیناسیون، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

ایمیل : shaghaghi@azaruniv.ac.ir

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، نانوذرات قلع اکسید به روش سنتز سبز با استفاده از عصاره گل گاوزبان ایرانی تهیه شدند. ساختار و خواص نانوذرات حاصل، از طریق تکنیک‌های متداول و استاندارد مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR)، ارتعاشات کششی و خمشی مربوط به پیوندهای Sn-O و O-Sn-O نشان داد. داده‌های الگوی پراش با اشعه X برای SnO_2 نشان داد که این ترکیب در شبکه تتراگونالی با فاز روتیل متبلور شده است. تصاویر میکروسکوپ روبش الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مشخص کرد که نانوذرات SnO_2 به صورت چندوجهی‌های انباشته شده می‌باشند. همچنین محاسبات نشان داد که میزان باند گپ نوری برای نانوذرات قلع اکسید سنتز شده با این روش ۳/۶۵ الکترون‌ولت می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات قلع (IV) اکسید، الگوی پراش پرتو X، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، سنتز سبز

Investigation of crystal structure of SnO_2 nanoparticles prepared using the aqueous extract of Iranian borage

Zohreh Shaghaghi¹; Azizeh Rezaeifar¹

¹ Coordination Research Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran
Email: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

Abstract

In the present study, SnO_2 nanoparticles were prepared by green synthesis method using the aqueous extract of Iranian borage. The structure and properties of these nanoparticles were investigated by common and standard techniques. The Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy showed characteristic bending and stretching vibrations of O-Sn-O and Sn-O bounds. X-ray diffraction (XRD) pattern data revealed that SnO_2 nanoparticles are crystallized in tetragonal network with rutile phase. The scanning electron microscope (SEM) images displayed the aggregated polyhedral morphology for SnO_2 nanoparticles. Finally, calculations showed that the optical band gap for tin(IV) oxide nanoparticles, obtained from the green synthesis method is 3.65 eV.

Keywords: Tin(IV) oxide nanoparticles, X-ray diffraction pattern, Scanning electron microscope images, Green synthesis

۱- مقدمه

قلع (IV) اکسید (SnO_2) فراوان‌ترین و از نقطه نظر ترمودینامیکی پایدارترین اکسید قلع در طبیعت به‌شمار می‌رود. به همین علت این اکسید بیشتر از سایر اکسیدهای قلع مورد توجه محققان قرار گرفته است. این اکسید به دلیل خواص ویژه خود از جمله غیرسمی بودن، خواص الکتریکی، خواص نوری، حساسیت بالا به نور، مقاومت بالا در برابر حرارت، پایداری مکانیکی و شیمیایی و شفافیت بسیار زیاد در محدوده نور مرئی به‌عنوان یک اکسید منحصر به‌فرد شناخته می‌شود [۱]. این خواص منحصر به‌فرد SnO_2 باعث کاربرد گسترده آن در حسگرهای گازی و کاتالیست‌های شیمیایی می‌شود [۳،۲].

فرآیندهای شیمیایی به دلیل سهولت تکنیک و کنترل شکل و اندازه نانوذرات، یکی از گسترده‌ترین مسیرها برای تهیه نانو ساختارهای SnO_2 می‌باشند. با این حال، تهیه نانوذرات با استفاده از روش‌های شیمیایی نیز دارای مزایا و معایب خاص خود می‌باشند. از روش‌های شیمیایی می‌توان به واکنش‌های اکسایش-کاهش، ترسیب شیمیایی، هیدروترمال، میکروامولسیون و سل-ژل اشاره کرد. این روش‌ها معمولاً ساده بوده و نیاز به شرایط فرآوری در دمای محیط دارند و محصولات تشکیل شده از مورفولوژی مشخص و یکسان در تمام نقاط و توزیع اندازه منظمی برخوردارند. در کنار ویژگی‌های مثبت این تکنیک‌ها، تولید محصولات جانبی سمی، هزینه بالا و نیاز به انرژی و فشار زیاد، برخی از معایب استفاده از این روش‌ها در طول فرآیند تهیه مواد به‌شمار می‌رود [۴]. بنابراین، توسعه روش‌های تهیه سازگار با محیط زیست، ارزان قیمت، کارآمد و مناسب با شرایط محیطی بسیار مهم است. یکی از این راه‌حل‌ها، روش تهیه سنتز سبز است. زیرا این فرآیند سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه، دارای بازده بالا بوده و تکنیک‌های ساده بدون ایجاد هیچ گونه اثر نامطلوب بر محیط زیست و ساخت دقیق نانوذرات با اندازه‌ها و مورفولوژی ثابت است [۵]. سنتز سبز که بخش کوچکی از شاخه شیمی سبز است، به مجموعه روش‌هایی اطلاق می‌شود که برای تولید مواد شیمیایی و یا نانو مواد از واکنش‌های سازگار با محیط زیست استفاده می‌کنند. در این نوع از تکنیک تهیه مواد، تا حد امکان از حلال‌ها، احیاکننده‌ها و پایدارکننده‌های سمی و پرانرژی اجتناب می‌شود و به‌جای آن از منابع بیولوژیک مانند گیاهان، جلبک‌ها، قارچ‌ها، میکروب‌ها، عصاره‌ها و بیوپلیمرها به‌عنوان عوامل احیاکننده و پایدارکننده برای تولید نانوذرات بهره گرفته می‌شود.

به منظور تهیه مواد به روش سنتز سبز از مواد زیستی مختلف همانند عصاره‌های گیاهی، ریشه‌ها، ساقه‌ها، برگ‌ها، پیازها، گلبرگ‌ها یا میوه‌ها؛ پروتئین‌ها، ویتامین‌ها، اسیدهای آمینه، آنزیم‌ها، پلی‌ساکاریدها و اسیدهای آلی استفاده می‌شود. ترکیبات موجود در گیاهان، باکتری‌ها و قارچ‌ها همچون فلاونوئیدها، فنول‌ها، آلکالوئیدها، تریپن‌ها، پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها و آنزیم‌ها می‌توانند به عنوان عوامل کاهنده عمل کنند و یون‌های فلزی را به حالت نانومتری کاهش داده و در عین حال به‌عنوان پایدارکننده عمل کنند [۶]. به منظور تهیه SnO_2 به روش سنتز سبز، بسترهای مختلف زیستی همانند عصاره گیاهان، باکتری‌ها و ترکیبات زیستی طبیعی به کار گرفته شده‌اند [۸،۷].

با توجه به مطالب ذکر شده و اهمیت نانوذرات قلع اکسید جهت کاربردهای مختلف، در کار پژوهشی حاضر برای نخستین بار از عصاره گیاه گل‌گاوزبان ایرانی جهت تهیه نانوذرات قلع (IV) اکسید استفاده شده و ساختار آن‌ها جهت استفاده آتی در فرآیندهای الکتروکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

قلع (II) کلرید دو آب ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%)، پتاسیم هیدروکسید، استون و اتانول از شرکت مرک خریداری و بدون مراحل خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین گیاه گل‌گاوزبان ایرانی از عطاری محلی و آب دیونیزه مورد استفاده از شرکت پاکاب خریداری شده است. طیف FT-IR، پس از مخلوط کردن با KBr و تهیه قرص، در حالت جامد توسط دستگاه FT-IR Spectrometer Bruker Tensor 27 در محدوده 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} بدست آمد. الگوی XRD، توسط

دستگاه Bruker AXS مدل D8 Advance diffractometer دارای منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ ثبت شد. تصاویر مورفولوژی سطح نانوذرات تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ FE-SEM و دستگاه Mira 3 TESCAN که مجهز به آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و نقشه عنصری می باشد، ثبت شده‌اند.

روش عصاره‌گیری از گیاه گل‌گاوزبان ایرانی

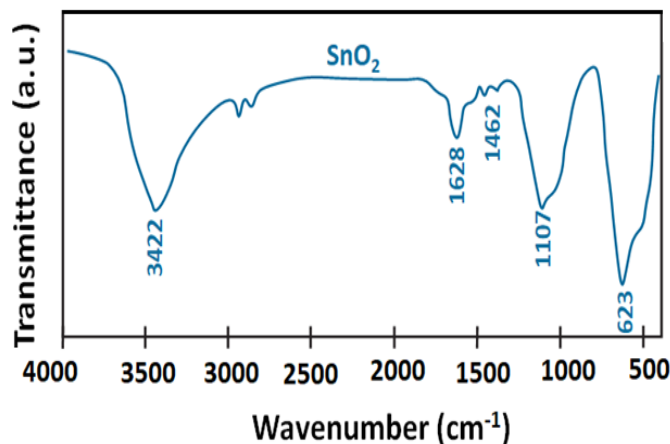
ابتدا گیاه گل‌گاوزبان ایرانی با نام علمی *Echium amoenum* چندین بار با آب دیونیزه شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت به دور از نور خورشید بر روی پارچه تمیز خشک شد. در نهایت، گیاه خشک شده در هاون چینی پودر و برای مراحل بعدی سنتز در جای خشک و تمیز نگهداری شد. به منظور عصاره‌گیری، ابتدا ۵۰ گرم از گیاه پودر شده با نسبت ۱ به ۲۰ با آب دیونیزه مخلوط شد، به این صورت که به ازای هر ۱ گرم گیاه خشک شده، ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه و سپس مخلوط حاصله به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به صورت مداوم هم‌زده شد. بعد از ۱ ساعت، عصاره بدست آمده به کمک کاغذ صافی از رسوبات جدا سازی و برای آزمایش‌های بعدی در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد. لازم به ذکر است که به منظور استفاده از عصاره گیاه، به هنگام استفاده محلول ۵۰٪ حجمی تهیه شد.

سنتز نانو ذرات SnO_2

در تهیه نانوذرات قلع (IV) اکسید، به منظور بهینه سازی شرایط واکنش و بدست آوردن بالاترین راندمان محصول از نرم‌افزار در تهیه نانوذرات قلع (IV) اکسید، به منظور بهینه سازی شرایط واکنش و بدست آوردن بالاترین راندمان محصول از نرم‌افزار Response Surface Modeling (RSM) در طراحی آزمایش استفاده شد و اثر عوامل مهم همانند غلظت محلول $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، زمان، دما و نسبت عصاره به محلول نمک مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس شرایط بهینه بدست آمده از نرم‌افزار، در ابتدا ۲/۹۷ میلی لیتر از ۸/۵۶ میلی مولار نمک $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با ۱ میلی لیتر از عصاره گیاه مخلوط شد. مخلوط در دمای ۶۳/۶۹ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۷۰ دقیقه به هم زده شد. سپس رسوب حاصل توسط سانتریفوژ کردن جداسازی و پس از چندین بار شستشو با آب مقطر در داخل آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. در نهایت جهت بدست آوردن محصول با خلوص بالاتر و حذف برخی گروه‌های آلی باقیمانده در ساختار از عصاره گیاهی، رسوب حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در داخل کوره الکتریکی حرارت داده شد. ماده سفید رنگ حاصل چندین دفعه با مخلوط آب: اتانول با نسبت حجمی برابر شستشو و جهت استفاده خشک گردید.

۳- بحث

طیف FT-IR نانوذرات قلع (IV) اکسید (شکل ۱)، پیک‌های مشخص و تیزی در اعداد موجی نزدیک به ۵۰۰ و 623 cm^{-1} را نشان می‌دهد که به ارتعاشات کششی و خمشی پیوندهای Sn-O-Sn و Sn-O نسبت داده می‌شود. همچنین، باندهای جذبی مشاهده شده در نواحی ۱۱۰۷ و 1462 cm^{-1} نمایانگر حضور گروه‌های آلی ناشی از ترکیبات موجود در عصاره گیاه گل‌گاوزبان هستند که در فرآیند سنتز سبز به عنوان عامل پایدارکننده نانوذرات ایفای نقش کرده‌اند. از سوی دیگر، پیک‌های پهن مشاهده شده در 3421 cm^{-1} و 1628 cm^{-1} نیز به دلیل ارتعاشات کششی و خمشی مولکول‌های آب جذب شده در سطح نانوذرات می‌باشند [۹، ۱۰].



شکل ۱: طیف FT-IR نانوذرات SnO₂

با استفاده از الگوهای XRD می‌توان به میزان خلوص مواد، فاز و شبکه کریستالی و همچنین اندازه بلورینگی پی برد. الگوی پراش اشعه ایکس ثبت شده از نانوذرات قلع (IV) اکسید در شکل ۲ قسمت a آورده شده است. در الگوی پراش SnO₂، پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۲۶/۶۴°، ۳۳/۹۶°، ۳۷/۹۶°، ۵۱/۸۴° و ۵۴/۷۶° به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی با اندیس میلر (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۲۰) می‌باشند که به‌خوبی با داده‌های پراش کارت مرجع JCPDS با شماره ۴۱-۱۴۴۵ و شبکه روتیل و تتراگونالی مطابقت دارند. بر این اساس، قلع (IV) اکسید دارای گروه فضایی P42/mmm با پارامترهای شبکه $a = 4.738 \text{ \AA}$ و $c = 3.187 \text{ \AA}$ می‌باشد [۱۰]. همچنین، عدم مشاهده هر گونه پیک اضافی در الگوی پراش، بیانگر درجه خلوص بالای این ترکیب است. علاوه بر این، متوسط اندازه کریستالیت ترکیبات با استفاده از معادله دبای-شرر محاسبه شد.

$$D = \frac{K \lambda}{(\beta - \beta_0) \cos \theta}$$

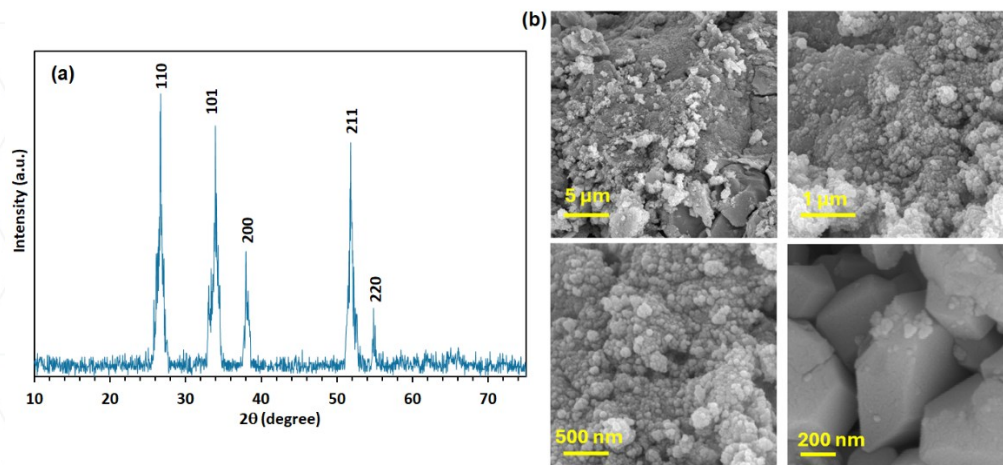
در این معادله D متوسط اندازه کریستالیت بوده که دارای واحد نانومتر یا آنگستروم است. λ طول موج $K\alpha$ برای لامپ مس در دستگاه بوده که مقدار آن ۰/۱۵۴ nm می‌باشد. K یا فاکتور شکل که عددی ثابت است و معمولاً ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود. همچنین β پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) بوده و β_0 پهنای ذاتی دستگاه است و هر دو بر مبنای رادیان می‌باشند [۱۱]. بر اساس این معادله متوسط اندازه کریستالیت که از اطلاعات سه پیک پر شدت اول محاسبه شده است، برای SnO₂ برابر با ۱۰/۱۹ نانومتر می‌باشد.

همچنین تصاویر FESEM نانوذرات SnO₂ در شکل ۲ قسمت b آورده شده است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است، نانوذرات SnO₂ به صورت چندوجهی‌های انباشته شده می‌باشند و در برخی قسمت‌ها حالت کلوخه‌ای دارند.

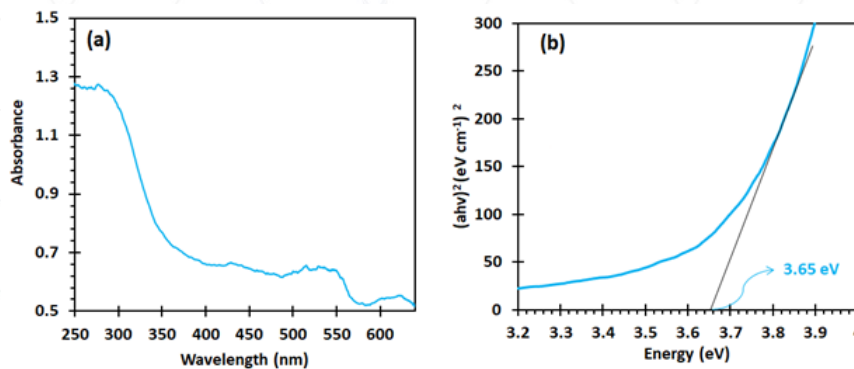
در نهایت به‌منظور بررسی رفتار جذب و ویژگی‌های نوری نانوذرات، از طیف‌سنجی UV-Vis در محدوده طول موج ۲۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر استفاده شد. طیف جذبی و همچنین نمودار محاسبه انرژی باندگپ (Eg) در شکل ۳ ارائه شده‌اند. همان‌طور مشاهده می‌شود، این ترکیب یک پیک پهن در ناحیه فرابنفش با قله‌ای در طول موج ۲۸۳ نانومتر نشان می‌دهد. این پیک به‌طور عمومی به انتقال الکترون از اوربیتال 2p اکسیژن در باند ظرفیت به اوربیتال‌های 5s/5p قلع در باند هدایت نسبت داده می‌شوند [۱۲].

به منظور تعیین انرژی باند گپ، از تابع کوبلکا-مانک، $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ استفاده شد [۱۳].

در این تابع E_g بیانگر باند گپ، α ضریب جذب، h و ν نیز به ترتیب فرکانس نور و ثابت پلانک می‌باشند. همچنین، شاخص n در رابطه کوبلکا مانک بیانگر ماهیت انتقال الکترون می‌باشد. بر اساس این رابطه، مقدار باند گپ برای نانوذرات SnO_2 تهیه شده، $3/65$ الکترون‌ولت محاسبه شده است.



شکل ۲: الگوی XRD (a) و تصاویر FESEM (b) برای نانوذرات SnO_2



شکل ۳: طیف UV-Vis DRS (a) و نمودار باند گپ (b) برای نانوذرات SnO_2

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات قلع (IV) اکسید با استفاده از مخلوط کردن محلول نمک قلع (II) کلرید دوآبه با عصاره گیاه گل‌گاو زبان ایرانی تحت شرایط بهینه بدست آمده از نرم افزار طراحی آزمایش سنتز و ساختار آنها با تکنیک های متداول بررسی شد. نتایج سنتز موفق نانوذرات با مورفولوژی چندوجهی تجمع یافته با شبکه تتراگونال روتیل را نشان داد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت حمایت این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] Kharbanda, J., Priya, R., 2022. Synthesis and applications of tin oxide nanoparticles: An overview. *Materials Today: Proceedings* 68, 916–921.
- [2] Jing, J et al., 2025. Stable Pt/PtO₂-enhanced 3D inverse opal SnO₂ gas sensor for high sensitivity and fast H₂ sensing at low temperatures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 431, 137462.
- [3] Yang, Z., Yang, Z., Xu, J., Zhou, W., Zhang, C., Lian, Y., Bai, J., Yu, C., 2024. SnO₂/CoTeO₃ heterojunction for smartly conducting hydrogen evolution linking to organics electrocatalytic oxidation. *Journal of Power Sources* 609, 234692.
- [4] Vijayaraghavan, K., Ashokkumar, T., 2017. Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 4866–4883.
- [5] Hano, C., Abbasi, B. H., 2022. Plant-based green synthesis of nanoparticles: Production, characterization and applications. *Biomolecules* 12, 31.
- [6] Osman, A. I et al., 2024. Synthesis of green nanoparticles for energy, biomedical, environmental, agricultural, and food applications: A review. *Environmental Chemistry Letters* 22, pp. 841–887.
- [7] Matussin, S., Harunsani, M. H., Tan, A. L., Khan, M. M., 2020. Plant-extract-mediated SnO₂ nanoparticles: synthesis and applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8, 3040–3054.
- [8] Srivastava, N., Mukhopadhyay, M., 2014. Biosynthesis of SnO₂ nanoparticles using bacterium *erwinia herbicola* and their photocatalytic activity for degradation of dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 13971–13979.
- [9] Elamin, N. Y., Indumathi, T., Kumar, E. R., 2023. Evaluation of physicochemical and biological properties of SnO₂ and Fe doped SnO₂ nanoparticles. *Ceramics International* 49, 2388–2393.
- [10] Asaithambi, S., Sakthivel, P., Karuppaiah, M., Balaji, V., Yuvakkumar, R., Ravi, G., 2021. Visible light induced photocatalytic performance of Mn-SnO₂@ZnO nanocomposite for high efficient cationic dye degradation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32, 22168–22186.
- [11] Kumari, K., Mishra, S. R., Gadore, V., Moyon, N., Ahmaruzzaman, M., 2025. Efficient visible-light photocatalysis using Fe-Doped SnO₂/Chitosan composite for organic pollutant degradation: mechanisms, reusability, and sustainability. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1–24.
- [12] Kader, D. A., 2025. Highly efficient blue LED light induced oxidation of amines to imines catalyzed by green synthesized SnO₂@RVT nanocomposite. *Surfaces and Interfaces* 63, 106358.
- [13] Jafari, S., Shaghghi, Z., 2023. CeO₂/CuO/NiO hybrid nanostructures loaded on N-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for water oxidation and non-enzymatic glucose detection. *Dalton Transactions* 52, 7564–7580.