

سنتز نانوذرات روی / اکسید روی با روش تخلیه الکتریکی در محیط آب مقطر و گاز آرگون

تهمینه رجبی، محیا واحدی و سید خطیب الاسلام صدرنژاد*
دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۲/۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۴/۲۱)

چکیده- نانوذرات روی / اکسید روی به واسطه خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و ضدباکتری، کاربردهای فراوانی در پزشکی و صنعت دارند. بنابراین، رسیدن به راهی ساده و سودمند برای تولید آنها مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، پودر نانومتری روی / اکسید روی به روش تخلیه سریع الکتریکی بین دو الکترود: الف) دستگاه جرقه زنی با محیط آب مقطر و ب) ماشین دست ساز جرقه زنی ولتاژ بالا با محیط گاز آرگون سنتز شد. پودرهای حاصل با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، پخش دینامیک نور (DLS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخصه یابی شدند. با استفاده از دستگاه جرقه زنی و در محیط آب مقطر، بلورک های روی با قطر متوسط ۱۱/۲۸ نانومتر، مخلوط با اکسید روی با قطر متوسط ۲۲/۲۲ نانومتر و با استفاده از دستگاه دست ساز و در محیط گاز آرگون، بلورک های روی با قطر متوسط ۷/۵ نانومتر به دست آمد که با توجه به فعالیت فوق العاده بالا به دنبال آن اکسید شدند. اگرچه میزان تولید در روش جرقه زنی ولتاژ بالا نسبت به سایر روش های مرسوم، اندک بود، اما قابلیت کاهش اندازه و افزایش فعالیت ترمودینامیکی ذرات از سایر روش ها بیشتر بود.

واژه های کلیدی: روی، اکسید روی، نانوذرات، تخلیه قوس الکتریکی، جرقه زنی.

Synthesis of Zinc/Zinc Oxide Nanoparticles by Electric Discharge Method in Distilled-Water and Argon-Gas Environments

T. Rajabi, M. Vahedi and S. K. Sadrnezhaad*

Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: Zinc/zinc oxide nanoparticles are used in an increasing number of medical and industrial applications due to their attractive physical, chemical and antibacterial properties. Therefore, achieving a simple and beneficial way to produce them is an important aspect. In this study, zinc/zinc oxide nanopowders were synthesized by fast electric discharges between two electrodes of (a) a spark device in distilled water medium and (b) a handmade high-voltage ignition machine in argon gas medium. The resulting powders were characterized by x-ray diffraction (XRD), dynamic light scattering (DLS) and field emission electron microscopy (FESEM). Using the spark device in distilled water, a mixture of zinc crystals with an average diameter of 11.28 nm and zinc oxide crystals with an average diameter of 22.22 nm was produced. However, using the handmade device in argon, zinc crystals with an average diameter of 7.5 nm were obtained and subsequently oxidized due to their extremely high activity. The production rate of the high voltage discharge method was lower than other conventional methods. On the other hand, its ability in reducing the size and increasing the particle activity was higher than other methods.

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sadrnezh@sharif.edu

Keywords: Zinc, Zinc oxide, Nanoparticles, Electric arc discharge, Spark.

۱- مقدمه

برخی ترکیبات ریزدانه معدنی مانند اکسید روی، حتی در غلظت‌های بسیار کم، فعالیت ضدباکتریایی قابل توجهی داشته [۱]، غیرسمی بوده [۲] و برای ادامه حیات ضروری هستند. نانوذرات نقره، طلا، مس، اکسید تیتانیوم و اکسید روی از جمله ضد باکتری‌ترین مواد معدنی به‌شمار می‌روند [۳ و ۴]. در دو دهه اخیر نانوپودر اکسید روی به دلیل زیست‌سازگاری، ارزانی و سمی نبودن به‌عنوان یکی از محبوب‌ترین اکسیدهای فلزی در بیولوژی، مواد دارویی و آرایشی و همچنین گندزدایی کاربرد یافته است [۵]. نانوپودر روی در تحقیقات زیست‌پزشکی به‌خصوص در زمینه درمان سرطان، عفونت و حذف باکتری‌های مزاحم، استفاده می‌شود [۶ و ۷]. چندین روش برای سنتز نانوپودر روی / اکسید روی وجود دارد: تراکم بخار شیمیایی، واکنش پلاسما و فلز، پیرولیز با لیزر در فاز بخار، میکروامولسیون، عملیات هیدروترمال، فرایند سل-ژل، سنتز میکروبی در فاز مایع، آسیاکاری و تخلیه الکتریکی سریع [۸]. چون روش سنتز بر خواص نانوذرات تأثیر دارد، از این روش‌های ابتکاری برای تولید پودر نه تنها به لحاظ اقتصادی، بلکه از دید علمی نیز مورد توجه کاربران و محققین قرار دارد.

تولید نانوذرات به روش جرقه الکتریکی، در محیط‌های مایع و گاز می‌تواند اتفاق بیفتد. برای ایجاد جرقه در فاز مایع، جریان یک‌طرفه بین دو الکترود فلزی نزدیک به هم، به میزان ۵ تا ۱۰۰ آمپر کارساز است [۹]. مایع که می‌تواند آب، الکل یا نفت سفید باشد، نقش خنک‌کننده دارد. در صورت اتصال الکترودها به یکدیگر، چگالی جریان بسیار بالایی در زمان فوق‌العاده کوتاه منجر به افزایش موضعی دما تا حدود ۴۰۰۰ کلوین می‌شود. محیط بین الکترودها در این حالت کاملاً یونیزه شده و تولید پلاسما می‌کند. به علت رسانا بودن پلاسما، جریان الکتریسیته از کاتد به آند برقرار شده و جرقه ایجاد می‌شود. جرقه باعث تبخیر و جدایش اتم‌های سطح آند و ایجاد خوشه‌های جامد با ابعاد متنوع در محیط مایع می‌شود (شکل ۱). پس از عملیات

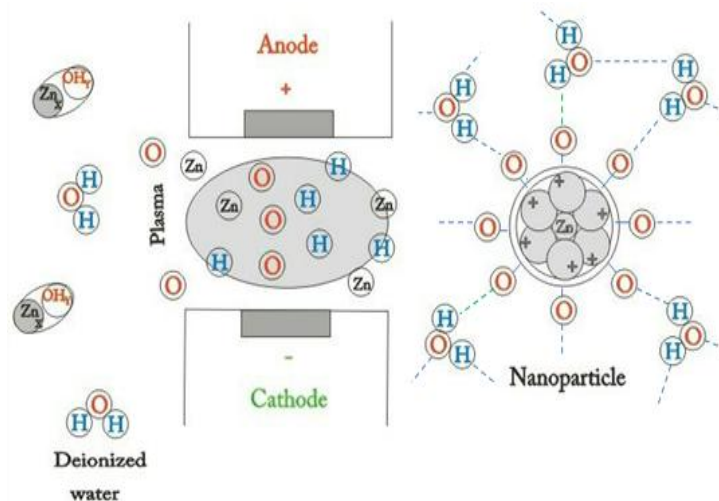
جرقه زنی، در محیط مایع سوسپانسیون کلئیدی دارای ذرات معلق به وجود می‌آید که با تبخیر آب، قابل جداسازی است [۱۰].

ایجاد جرقه در محیط گازی ناشی از شکست الکتریکی در اثر اعمال ولتاژ بالا و تشکیل یک کانال هادی ناشی از یونیزاسیون مولکول‌های گاز در فضای بین الکترودهای فلزی، در زمانی بسیار کوتاه است. جرقه زنی مکرر سبب بالا رفتن دمای بین الکترودها تا حد ۲۰۰۰۰ کلوین و تبخیر سریع از سطح آند می‌شود [۱۱]. انرژی ذخیره شده در یک خازن معمولاً با سرعت زیادی به‌داخل منطقه جرقه زنی تخلیه می‌شود. برخورد جرقه با سطح الکترود باعث اتمیزه شدن فلز و ورود بخار به محفظه خنثی می‌شود. با از بین رفتن جرقه، ابتدا انبساط بی‌دررو و تابش اتفاق می‌افتد و سپس هدایت حرارت سبب سرد شدن ذرات معلق و ایجاد ابری فلزی می‌شود. سرعت‌های سرمایش بالا، ذرات بسیار ریز با توزیع اندازه به نسبت باریک را باعث می‌شوند. جریان گاز خنثی در طی فرایند سبب افزایش فاصله نانوذرات فلزی می‌شود [۱۲-۱۴].

در پژوهش حاضر از یک دستگاه جرقه زنی ساخت شرکت پیشنازان و یک دستگاه تخلیه الکتریکی سریع دست ساز ساخت آزمایشگاه بیو نانومواد پیشرفته دانشگاه صنعتی شریف [۱۵] برای تولید نانوذرات روی / اکسید روی در دو محیط مایع (آب مقطر) و گاز (آرگون) استفاده شد. با استفاده از پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)، اندازه بلورک‌های جامد و آنالیز فازی ذرات مشخص شد. مورفولوژی پودرهای سنتز شده با آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FESEM) مشخصه‌یابی شد و تأثیر پارامترهای تخلیه الکتریکی بر خواص محصول به دست آمد. در نهایت، توانایی دو روش برای تولید محصول با هم مقایسه شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در هر دو محیط آب مقطر و گاز آرگون، از دو الکترود فلزی



شکل ۱- یونیزاسیون آب و ایجاد نانوذرات روی / اکسید روی در محیط آب مقطر در اثر ایجاد جرقه الکتریکی (رنگی در نسخه الکتریکی)

هم‌زده شد تا تحت آزمون پخش دینامیک نور^۳ (DLS) قرار گیرد. با تعیین وضعیت پخش نور، توزیع اندازه ذرات به دست آمد. برای تولید نانوپودر در محیط گاز خنثی، از دستگاه دست‌ساز تولید جرقه الکتریکی [۱۵] استفاده شد. ابتدا محفظه بسته و توسط واشر لاستیکی، درزبندی شد. سپس چندین مرتبه با گاز خنثی (آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد حجمی)، محفظه پر و خالی شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه جریان گاز از داخل محفظه عبور داده شد. با کاهش دبی جریان خروجی، فشار گاز درون محفظه روی عدد دو بار تنظیم شد. سپس منبع قدرت متصل و ولتاژ دستگاه تا مرحله آغاز جرقه‌زنی (حدود ۷۰۰۰ ولت) افزایش داده شد. آنگاه با تنظیم ولتاژ در حد ۱۸۰ ولت، شارژ و دشارژ مکرر همراه با تخلیه الکتریکی و تبخیر سطحی ادامه یافت. ضمن اینکه انجماد بخار باعث تولید نانوپودر روی در فضای محفظه می‌شد، نشست ذرات بر سطوح سرد مانند رویه داخلی محفظه، فلنج‌ها و نگهدارنده‌های الکترودها نیز اتفاق می‌افتاد. در نهایت برای بازیابی نانوپودر تولیدی، محفظه با آب مقطر شستشو داده شد و سوسپانسیون حاوی نانوذرات روی و آب مقطر در ظروف نمونه‌گیری جمع‌آوری شد. نمونه‌ها برای بررسی ساختاری، تعیین اندازه و وزن ذرات، در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون خشک شد. مشخصات دستگاه دست‌ساز در مراجع [۱۱ و ۱۵] آمده است.

استوانه‌ای شکل به قطر پنج میلی‌متر و طول سه سانتی‌متر دارای خلوص ۹۹/۹۹۵ درصد وزنی فلز روی استفاده شد. در دستگاه جرقه‌زنی نانوذرات روی / اکسید روی در حمام آب مقطر به دست آمد. شرح مشخصات دستگاه در مرجع [۹] آمده است. برای شروع سنتز، الکترودها رو بروی هم قرار گرفتند. سپس پارامترهای فرایند به قرار زیر تنظیم شد:

فرکانس جرقه زنی: ۱ هرتز

جریان برق: ۲ آمپر

زمان برقراری قوس بین الکترودها: ۵ ثانیه

فاصله زمانی بین پالس‌ها: ۱ ثانیه

زمان دور شدن الکترودها از هم: ۳/۵ ثانیه

در دستگاه جرقه‌زنی، جریان برق از نوع DC است. مقدار ولتاژ، توسط ولت‌متر دستگاه نشان داده می‌شود که عدد آن نوسانی بوده و در زمان برقراری قوس الکتریکی بین دو الکترود به ۱۱۰ کیلوولت می‌رسد. با روشن کردن دستگاه و برقراری قوس الکتریکی بین دو الکترود، تبخیر همراه با پخش اتم‌های فلز اتفاق می‌افتد. در اثر سرد شدن سریع، نانوذرات روی / اکسید روی منجمد شده و در آب پراکنده می‌شوند. پس از تبخیر آب در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در آون، نانوذرات روی / اکسید روی جدا شده و رسوب خشک با دقت چهار رقم اعشار توزین شد. سپس ۱/۰ میلی‌گرم رسوب در یک لیتر آب مقطر وارد و

جدول ۱- مقادیر متغیرهای سیستم در حمام آب مقطر دستگاه جرقه‌زنی

| آزمایش | ولتاژ برقراری قوس (کیلوولت) | جریان (آمپر) | فرکانس (هرتز) | فاصله پالس‌ها (ثانیه) | زمان برقراری قوس بین الکترودها (ثانیه) | زمان دور شدن الکترودها از هم (ثانیه) | زمان سنتز (ساعت) |
|-------------------------|-----------------------------|--------------|---------------|-----------------------|--|--------------------------------------|------------------|
| تأثیر زمان (شکل ۲) | ۱۱۰ | ۲ | ۱ | ۱ | ۵ | ۳-۴ | متغیر |
| تأثیر شدت جریان (شکل ۴) | ۱۱۰ | متغیر | ۱ | ۱ | ۵ | ۳-۴ | ۱ |

جدول ۲- فهرست پارامترها در آزمایش جرقه الکتریکی با دستگاه دست‌ساز در محیط گاز آرگون

| آزمایش | ظرفیت خازنی (نانو فاراد) | دبی گاز (لیتر بر دقیقه) | فاصله بین دو الکتروود (میلی‌متر) | فشار محفظه (بار) | زمان (ساعت) |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------|-------------|
| تأثیر زمان (شکل ۲) | ۲۲ | ۰/۵ | ۲-۱ | ۲ | متغیر |
| تأثیر فشار گاز (شکل ۶) | ۲۲ | ۰/۵ | ۲-۱ | متغیر | ۱ |

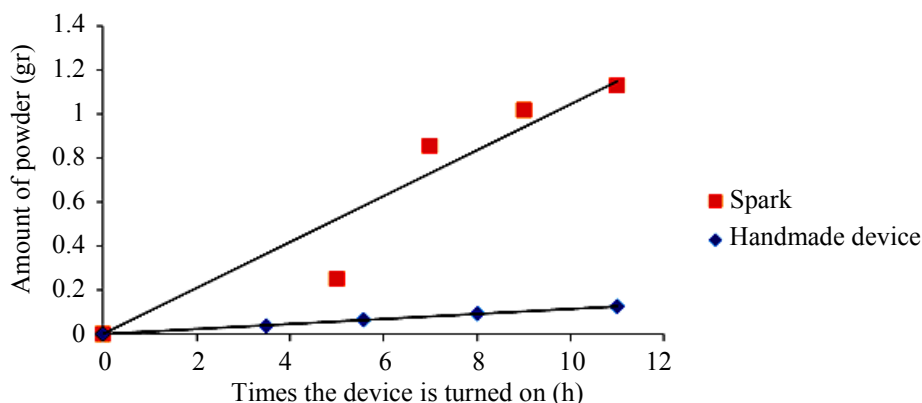
آزمایش‌های مختلف در جدول (۲) فهرست شده‌اند. فرکانس تخلیه الکتریکی دستگاه دست‌ساز، با توجه به ولتاژ شکست، با استفاده از اسیلوسکوپ، مشخص شد و سپس با توجه به تعداد تخلیه قوس الکتریکی طی زمان تولید پودر و انرژی هر تخلیه، میزان کل انرژی مصرف شده در زمان تولید پودر، محاسبه و با داشتن مقدار پودر، مصرف برق به‌ازای واحد جرم پودر محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

الف - تأثیر زمان بر تولید نانوپودر: تأثیر زمان بر مقدار نانوپودر تولیدی در هر دو روش در شکل (۲) نشان داده شده است. با افزایش مدت جرقه‌زنی، فشار بخار در حمام افزایش می‌یابد و نیروی محرکه لازم برای جوانه‌زنی جامد را تأمین می‌کند. در نتیجه همچنان که در شکل (۲) دیده می‌شود، نانوذرات بیشتری در اثر سرد شدن سریع بخار تولید می‌شود. طبق نمودار شکل (۲)، مقدار پودر تولید شده در دستگاه جرقه‌زنی (نرخ تقریبی یک دهم گرم در ساعت) حدود ده برابر مقدار تولید شده در دستگاه دست‌ساز (یک صدم گرم در ساعت)

متغیرهای فرایند جرقه‌زنی در دستگاه جرقه‌زنی (فرکانس، فاصله زمانی بین پالس‌ها، زمان دور شدن الکترودها از هم، زمان برقراری قوس بین الکترودها و جریان برق) به میزان ذکر شده در سطر اول جدول (۱) ثابت نگه‌داشته شد. در تمامی آزمایش‌های انجام شده در محیط آب مقطر، ولتاژ متغیر بود و مقدار آن توسط ولت متر نشان داده می‌شد و زمان برقراری جرقه بین دو الکتروود به بیشترین مقدار خود و به عدد ۱۱۰ کیلوولت می‌رسید. مقاومت در داخل محفظه نیز، به دلیل برقراری جرقه بین دو الکتروود، مصرف الکترودها و بالا رفتن دما حین برقراری جرقه متغیر بود. برای بررسی تأثیر متغیرهای مختلف بر میزان تولید، مقدار متغیرها تغییر داده شد در حالی که سایر پارامترها (مطابق داده‌های جدول ۱) ثابت نگه‌داشته می‌شدند. با در نظر گرفتن مقادیر ولتاژ و جریان، میزان برق مصرفی توسط دستگاه جرقه‌زنی محاسبه و برای مقایسه ثبت شد.

برای بررسی اثر زمان بر مقدار تولید توسط دستگاه دست‌ساز، وزن پودر تولید شده طی چندین آزمایش با پارامترهای دستگاهی یکسان و زمان‌های سنتز مختلف اندازه‌گیری شد. مقادیر پارامترهای متغیر و ثابت سیستم در



شکل ۲- مقدار پودر سنتز شده برحسب زمان آزمایش در دستگاه جرقه‌زنی با حمام مایع و دست‌ساز با محیط گاز آرگون

جدول ۳- میزان مصرف برق در دستگاه جرقه‌زنی

| مقدار پودر (گرم) | برق مصرفی (کیلووات ساعت) | زمان (ساعت) | جریان (آمپر) | ولتاژ (ولت) | شماره آزمایش |
|------------------|--------------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| ۰/۲۵۰۵ | ۱/۱ | ۵ | ۲ | ۱۱۰ | ۱ |
| ۰/۸۵۵۱ | ۱/۵۴ | ۷ | ۲ | ۱۱۰ | ۲ |
| ۱/۰۱۵۲ | ۱/۹۸ | ۹ | ۲ | ۱۱۰ | ۳ |
| ۱/۱۳ | ۲/۴۲ | ۱۱ | ۲ | ۱۱۰ | ۴ |

جدول ۴- میزان مصرف برق در دستگاه دست‌ساز

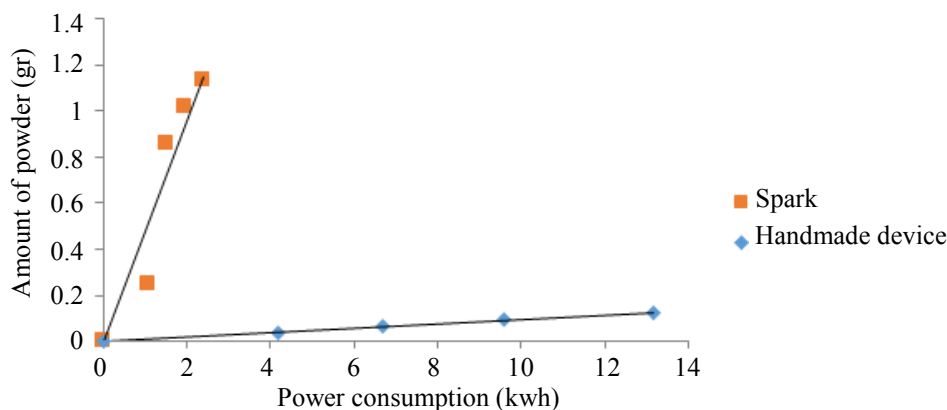
| مقدار پودر (گرم) | برق مصرفی (کیلووات ساعت) | انرژی مصرفی (کیلوژول) | تعداد تخلیه | زمان (ساعت) | انرژی هر تخلیه (میلی ژول) | فرکانس تخلیه الکتریکی (تعداد تخلیه / میکروثانیه) | ولتاژ شکست (کیلوولت) | شماره آزمایش |
|------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|-------------|---------------------------|--|----------------------|--------------|
| ۰/۰۳۵۴ | ۴/۱۹ | ۱۵۰۹۲ | 28×10^6 | ۳/۵ | ۵۳۹ | ۸ | ۷ | ۱ |
| ۰/۰۶۵۸ | ۶/۶۸ | ۲۴۰۶۱ | 64×10^6 | ۵/۵۸ | ۵۳۹ | ۸ | ۷ | ۲ |
| ۰/۰۹۳۴ | ۹/۵۸ | ۳۴۴۹۶ | 64×10^6 | ۸ | ۵۳۹ | ۸ | ۷ | ۳ |
| ۰/۱۲۵۳ | ۱۳/۱۷ | ۴۷۴۳۲ | 88×10^6 | ۱۱ | ۵۳۹ | ۸ | ۷ | ۴ |

دستگاه دست‌ساز است. زیرا دستگاه دست‌ساز، اتلاف انرژی بیشتری نسبت به دستگاه جرقه‌زنی دارد. در عوض دستگاه دست‌ساز قادر به تولید ذرات بسیار فعال با اندازه بلورک‌های کوچک‌تر است.

تحت گاز آرگون، میدان الکتریکی بالایی برای تخلیه الکتریکی بین الکترودها لازم است. گازها در شرایط دما و فشار استاندارد (STP)، بدون میدان الکتریکی اعمالی، عایق محسوب

است. تفاوت دو عدد مربوط به اختلاف اندازه، مکانیزم عمل و بازدهی دو دستگاه است.

جدول‌های (۳) و (۴) داده‌های تجربی مورد استفاده برای محاسبه میزان مصرف برق در دستگاه جرقه‌زنی و دستگاه دست‌ساز را ارائه می‌دهند. رابطه مقدار تولید با میزان مصرف برق در شکل (۳) برای دو دستگاه با هم مقایسه شده است. بازدهی مصرف برق برای دستگاه جرقه‌زنی به مراتب بیشتر از



شکل ۳- مقایسه میزان مصرف برق در دو دستگاه جرقه زنی و دست ساز

قوس بین دو الکتروود برقرار شود، میزان پودر بیشتری تولید خواهد شد. علت افزایش مقدار، بالا رفتن تعداد دفعات تخلیه قوس بین دو الکتروود و فزونی غلظت بخار فلز بین دو الکتروود و محفظه است. البته به دلیل دمیدن گاز آرگون دارای فشار دو بار، از تجمع بخار و تشکیل کلاستر بین دو الکتروود جلوگیری به عمل می آید. بنابراین شیب غلظت داخل محفظه کنترل شده و بخار فلز با نرخ تقریباً ثابتی به نانو پودر تبدیل می شود. رابطه میزان پودر با زمان خطی است (شکل ۲).

ب- تأثیر جریان: برای بررسی اثر تغییر جریان بر میزان پودر سنتز شده در محیط آب مقطر، سایر پارامترها مطابق سطر ۳ جدول (۱) ثابت در نظر گرفته شد و میزان پودر سنتز شده در یک ساعت در جریان های مختلف به دست آمد. همان طور که در شکل (۴) مشخص است، افزایش جریان سبب تولید بیشتر محصول می شود.

برای شروع جرقه زنی نیاز به ولتاژ شکست است که رابطه آن با انرژی شکست مطابق رابطه (۲) است. بالا بودن ولتاژ شکست به سبب ضرورت غلبه بر موانع عبور جریان در شروع فرایند است [۱۶]:

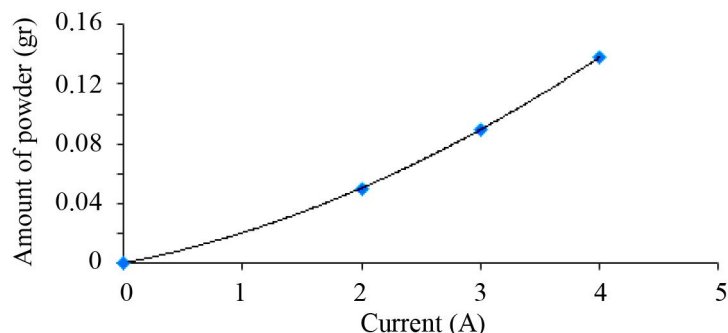
$$E = \frac{1}{2} CV_d^2 \quad (2)$$

در رابطه فوق، E انرژی شکست، C ظرفیت خازن و V_d ولتاژ شکست است.

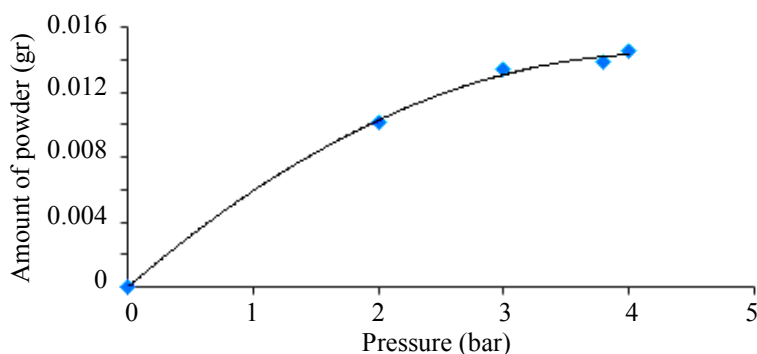
می شوند. انرژی الکترون های خارج شده تحت این شرایط خیلی کوچک است به طوری که وقتی با سایر مولکول های گاز برخورد می کنند، آنها را یونیزه نخواهند کرد. اما در حضور میدان الکتریکی بزرگ، الکترون ها و کاتیون ها انرژی کافی برای یونیزه کردن مولکول های گاز در فضای بین الکتروودها به دست می آورند. میدان الکتریکی بزرگ، انرژی لازم برای کنده شدن الکترون های چندین مولکول گاز را می تواند فراهم کند. سپس یک الکترون می تواند چندین الکترون دیگر را آزاد کند. این موضوع به ایجاد بهمن الکترونی و تشکیل کانال پلاسمای رسانا منجر می شود که بار الکتریکی داخل آن، به وسیله الکترون های آزاد انتقال یافته و در نتیجه جریانی در بین الکتروودها به وجود می آید. کانال رسانا پیش نیازی برای جرقه زنی است. نتیجه جریان یافتن جریان الکتریکی در داخل کانال جرقه است [۱۶]. شکست الکتریکی گازهای عایق، توسط قانون پاشن^۴ بیان می شود. طبق این قانون، ولتاژ شکست که بالاترین ولتاژ اعمال شده به ماده عایق در لحظه شکست الکتریکی است، با معادله (۱) تعیین می شود [۱۶]:

$$V_b = \frac{B.P.d}{A.P.d \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right)} \quad (1)$$

V_b ولتاژ شکست، P فشار گاز، d فاصله بین الکتروودها، γ ضریب گسیل الکترون ثانویه و A و B ثابت های مربوط به گاز مورد استفاده هستند. در محیط گاز خنثی هر چه زمان بیشتری



شکل ۴- تأثیر جریان برق بر میزان پودر تولیدی توسط دستگاه جرقه زنی

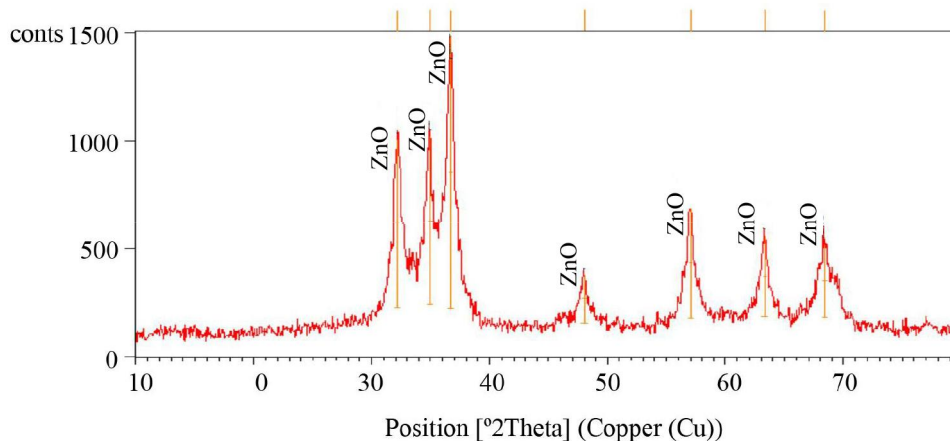


شکل ۵- تأثیر فشار گاز آرگون بر میزان پودر تولیدی در دستگاه دست ساز

فشار، جرقه‌های بیشتری بین الکترودها اتفاق می‌افتد. الکترون‌ها در مسیر خود از کاتد به آند با مولکول‌های زیادی برخورد می‌کنند و دچار کاهش انرژی می‌شوند. بنابراین به ولتاژ بالاتری برای افزایش انرژی الکترون‌ها در یونیزه کردن مولکول‌های گاز و ایجاد شکست الکتریکی نیاز است. با بالا رفتن ولتاژ شکست، انرژی شکست زیاد شده و میزان پودر سنتز شده نیز بیشتر می‌شود [۱۲]. در بررسی اثر افزایش فشار بر اندازه ذرات، مشاهده می‌شود که اندازه ذرات اولیه تقریباً مستقل از فشار گاز است که علت آن تقابل بین اثر سرد شدن انبساطی با غلظت بخار است. به این صورت که در فشارهای بالا به دلیل بالاتر بودن ولتاژ تخلیه و انرژی جرقه‌زنی، بخار فراوان‌تری از سطح الکترودها خارج می‌شود. بنابراین اندازه ذرات اولیه بزرگ‌تر است. ولی سرعت سردسازی بیشتری که با فشارهای بالای گاز همراه است این اثر را خنثی می‌کند. برخی پژوهشگران معتقدند افزایش فشار گاز خنثی منجر به افزایش اندازه ذره می‌شود [۱۲]. افزایش فشار گاز خنثی، نفوذ بخار فلزی به دور از منبع

با کنترل جریان می‌توان فرکانس جرقه زنی را کنترل کرد. در جریان‌های کم، نرخ تولید پودر کوچک و در جریان‌های بالا، بزرگ است. علت این امر افزایش انرژی مصرفی در اثر افزایش جریان و فرکانس است.

ج- تأثیر فشار گاز آرگون: در دستگاه دست ساز با تشکیل کانال پلاسما، جرقه به وجود آمده در حدود چند میکروثانیه ادامه می‌یابد تا به دمای موضعی بین ۳۰۰۰۰-۲۰۰۰۰ کلوین برسد. تبخیر الکتروود در این بازه دمایی اجتناب ناپذیر است و ابری از بخار تشکیل می‌دهد. بخار بین الکترودها به حد فوق اشباع می‌رسد و در اثر انبساط بی دررو، تابش و هدایت سرد می‌شود. جوانه زنی جامد در این شرایط اتفاق می‌افتد. در نهایت ذرات ریز پایدار، حجم محفظه را پر می‌کنند. شکل (۵) تأثیر فشار گاز آرگون بر میزان نانوپودر تولیدی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، با افزایش فشار، میزان پودر تولیدی افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش



شکل ۶- طیف پراش پرتو ایکس نمونه سنتز شده در محیط گاز آرگون تحت فشار دو بار، پس از خشک شدن

$$\text{FWHM} = 1.24^\circ \quad (۳)$$

$$\beta = \frac{\text{FWHM} \times \pi}{180} = 0.021 \text{ rad} \quad (۴)$$

$$\beta = \frac{k\lambda}{l \cos \theta} = \frac{1 \times 0.154}{1 \times \cos 18.5} = 0.21 \rightarrow l = 7.5 \text{ nm} \quad (۵)$$

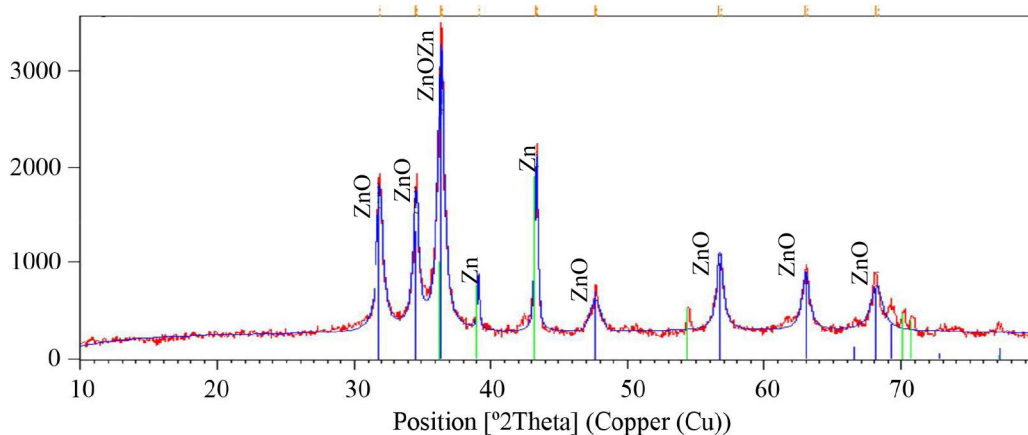
در محاسبات بالا، FWHM عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب درجه، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب رادیان، k فاکتور شکل که با فرض کروی بودن ذرات مقدار آن را یک قرار دادیم، λ طول موج $K\alpha_1$ مربوط به آند مس است، l اندازه بلورک و θ زاویه پیک است.

با توجه به رنگ نانوذرات سنتز شده و اینکه محفظه با گاز خنثی ۹۹/۹۹۹ درصد همراه با درزبندی کامل محافظت شده بود، خلوص نانوذرات روی محرز است. لیکن پس از سنتز نانوذرات و شستشو و تخلیه محفظه که با آب مقطر انجام شد، اکسیداسیون ذرات به علت توقف طولانی (چند روز در آب مقطر)، به سمت سفید (اکسید روی) تغییر رنگ داده و با توجه به اینکه نانوذرات حاصل شده در دستگاه دست‌ساز، به دلیل اندازه کوچک‌تر، فعالیت بالاتری از نانوذرات حاصل شده در دستگاه جرقه‌زنی داشتند، معلوم شد که بخشی از اکسیداسیون در مدت نگهداری در آب و بخش دیگر در زمان خشک کردن تحت هوا اتفاق می‌افتاد.

ه - مشخصات پودر سنتز شده در محیط مایع: بر اساس الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۷)، پودر سنتز شده در محیط

بخار را کند می‌کند و باعث تجمع بخار می‌شود. از طرف دیگر، فشارهای بالا متوسط مسیر آزاد مولکول‌ها را کاهش می‌دهد و به‌طور مؤثری سرعت سردسازی را افزایش می‌دهد که به جوانه‌زنی فراوان‌تر منجر می‌شود. با کاهش فشار، بخار سریع‌تر از محل تبخیر دور می‌شود و منطقه جوانه‌زنی گسترده‌تری ایجاد می‌کند. این موضوع از رشد خوشه‌های جامد جلوگیری می‌کند و باعث توزیع یکنواخت‌تر نانوذرات فلز می‌شود.

د - مشخصات پودر سنتز شده در محیط گاز خنثی: نمونه سنتز شده در محیط گاز خنثی با فشار آرگون دو بار و خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد حجمی تحت پراش پرتو ایکس مشخصه یابی شد. با توجه به اینکه خارج‌سازی نمونه از محفظه از طریق چندین بار شستشو با آب مقطر و خشک‌سازی بعدی آب انجام شده بود، تمام پیک‌های شناسایی شده در شکل (۶) متعلق به نانوپودر اکسید روی هگزاگونال بود و پیک دیگری در شکل شناسایی نشد. با توجه به رابطه دبای شرر اندازه بلورک‌های اکسید روی، ۷/۵ نانومتر برآورد شد. در دستگاه دست‌ساز با داشتن الگوی پراش پرتو ایکس و با در نظر گرفتن پیک $2\theta = 37^\circ$ عرض پیک در نصف شدت بیشینه توسط نرم‌افزار اکسپرت، $\text{FWHM} = 1/24$ درجه به دست آمد که ابتدا این مقدار به رادیان تبدیل شد و سپس با استفاده از رابطه دبای شرر، اندازه بلورک محاسبه شد [۱۲]:



شکل ۷- طیف پراش پرتو ایکس نمونه تولید شده با جرقه زنی در محیط آب مقطر پس از خشک شدن نمونه

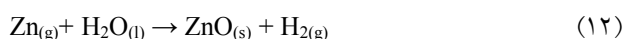
جدول ۵- آنتالپی استاندارد تشکیل و آنتروپی استاندارد عوامل واکنش [۱۲، ۱۷]

| پارامتر | روی (گاز) | دی هیدروژن اکسید (مایع) | اکسید روی (جامد) | مولکول هیدروژن (گاز) |
|--|-----------|-------------------------|------------------|----------------------|
| آنتالپی تشکیل در ۲۹۸ کلوین (ژول بر مول) | ۱۳۰۴۱۵ | -۲۸۵۸۳۰ | -۳۵۰۶۱۹ | ۰ |
| آنتروپی در ۲۹۸ کلوین (ژول بر مول بر کلوین) | ۱۶۰/۸۷ | ۶۹/۹۵ | ۴۳/۶۴ | ۱۳۰/۵۸ |

$$\beta = \frac{FWHM \times \pi}{180} = 0.0146 \text{ rad} \quad (10)$$

$$\beta = \frac{k \lambda}{l \cos \theta} = \frac{1 \times 0.154}{1 \times \cos 21.55} = 0.0146 \rightarrow l = 11.28 \text{ nm} \quad (11)$$

کمیت های ترمودینامیکی استاندارد برای واکنش بین روی و اکسید روی از داده های جدول (۵) قابل محاسبه است:



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{f, \text{ZnO}(s)} - \Delta H^\circ_{f, \text{Zn}(g)} - \Delta H^\circ_{f, \text{H}_2\text{O}(l)} = -195204 \text{ J/mol} \quad (13)$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{ZnO}(s)} + S^\circ_{\text{H}_2(g)} - S^\circ_{\text{Zn}(g)} - S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)} = -56.6 \text{ J/mol.K} \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -195204 - 298(-56.6) = 178337.2 \text{ J/mol} \quad (15)$$

با توجه به ناچیز بودن غلظت اشباع آب از هیدروژن و محدود بودن فشار جزئی گاز هیدروژن در محیط سنتز، مقادیر تغییر انرژی آزاد حکایت از میل به اکسیداسیون شدید ذرات روی با آب دارد. اینکه پیک های پراش پرتو ایکس وجود نانوذرات

مایع مخلوطی از ذرات روی و اکسید روی است. با توجه به رابطه دبای شرر قطر متوسط بلورک های اکسید روی ۲۲ نانومتر و قطر متوسط بلورک های روی ۱۱ نانومتر است. در دستگاه جرقه زنی با داشتن الگوی پراش زیر و در نظر گرفتن پیک $2\theta = 36/3^\circ$ برای تعیین اندازه بلورک اکسید روی، عرض پیک در نصف شدت بیشینه درجه $FWHM = 0/417^\circ$ از نرم افزار اکسپرت محاسبه شد:

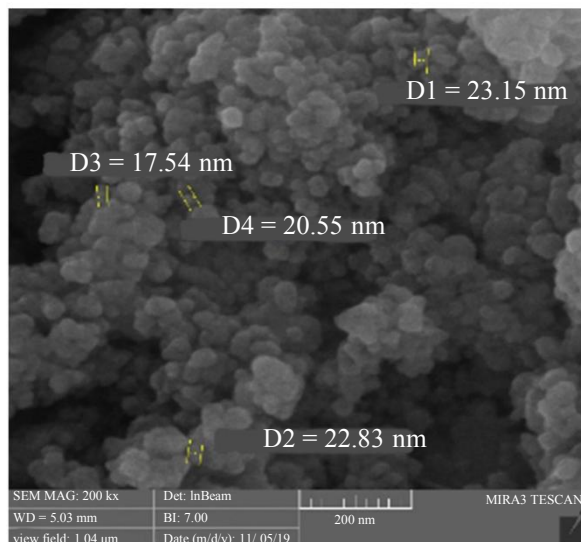
$$FWHM = 0.417^\circ \quad (6)$$

$$\beta = \frac{FWHM \times \pi}{180} = 0.00729 \text{ rad} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{k \lambda}{l \cos \theta} = \frac{1 \times 0.154}{1 \times \cos 18.15} = 0.0072 \rightarrow l = 22.22 \text{ nm} \quad (8)$$

برای محاسبه اندازه بلورک روی، پیک با زاویه $2\theta = 43/1^\circ$ در نظر گرفته شد:

$$FWHM = 0.841^\circ \quad (9)$$



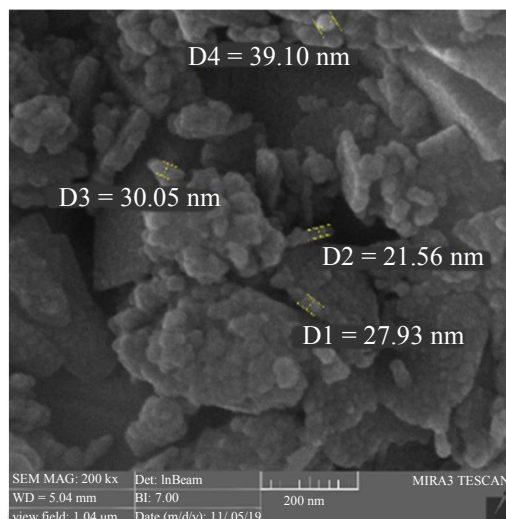
شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی پودر سنتز شده در محیط آب مقطر

مقطر (شکل ۸) و گاز آرگون (شکل ۹)، دلالت بر تشکیل نانوذرات در اثر تخلیه قوس الکتریکی دارند. در محیط آب مقطر مورفولوژی ذرات تقریباً کروی است. آگلومراسیون نانوذرات نیز در تصویر مشاهده می‌شود. در محیط گاز آرگون مورفولوژی کاملاً متفاوت از محیط آبی است و ذرات پولک‌مانند ایجاد شده که به دلیل آگلومراسیون، اندازه ذرات بزرگ‌تر از محیط آب مقطر به نظر می‌رسد. زیرا به دلیل کوچک‌تر بودن اندازه بلورک نانوذرات سنتز شده در محیط گاز آرگون، انرژی سطحی بالاتری دارند و آگلومراسیون آنها شدیدتر است.

ز - اندازه ذرات تعیین شده توسط روش پخش دینامیکی نور: اندازه ذرات را می‌توان با اندازه‌گیری تغییرات تصادفی در شدت نور پراکنده از سیستم تعلیق ذرات در آب تعیین کرد. این روش به عنوان پخش دینامیک نور شناخته می‌شود. حرکت براونی ذرات درون محلول تابع اندازه ذرات، دما و گرانشی است. بنابراین هرچه اندازه ذرات بزرگ‌تر باشند، در صورت ثابت بودن عوامل دیگر، حرکت براونی ذرات آهسته‌تر می‌شود. در این آزمون، اندازه‌گیری حرکت براونی ذرات با محاسبه میزان نوسانات در شدت پرتوهای نور متفرق شده به وسیله

روی را در کنار اکسید روی نشان می‌دهند، بازگوکننده توقف واکنش تبدیل فلز به اکسید در اثر جلوگیری لایه اکسید ایجاد شده از پیشرفت فرایند اکسیداسیون، است. در نتیجه موانع سینتیکی در روش جرقه زنی فراهم‌تر از روش تولید در دستگاه دست‌ساز با محیط گاز خنثی بوده است که باعث ایجاد محصول نانوکامپوزیتی فلز/ اکسید می‌شود. مقدار نسبی دو فاز اکسید و فلز به شرایط فرایند از جمله دمای آب و ریزی ذرات تولیدی بستگی دارد. با توجه به عدم وجود گاز هیدروژن در محفظه واکنش در ابتدای عملیات، واکنش ۱۲ به مقدار جزئی تا رسیدن به حد تشکیل لایه غیرفعال ادامه می‌یابد. در عمل تشکیل حباب‌های گاز هیدروژن روی سطح آب مقطر موجود در محفظه، انجام واکنش و اکسید شدن روی را نشان می‌دهد. بنابراین بخشی از اکسید روی در داخل محفظه سنتز و پس از تشکیل نانوذرات روی ایجاد می‌شود. اما به سبب جلوگیری لایه اکسید ایجاد شده از پیشرفت واکنش اکسیداسیون و ایجاد سد فیزیکی، فرایند اکسیداسیون با وجود فراهم بودن شرایط ترمودینامیکی، دیگر ادامه پیدا نمی‌کند.

و - مورفولوژی محصول: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی گرفته شده از نمونه‌های سنتز شده در آب



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی پودر سنتز شده در محیط گاز آرگون

جدول ۶- نتایج آزمون پخش دینامیکی نور از نمونه‌های تولید شده در محیط مایع

| شماره پیک | سطح نسبی | میانگین اندازه ذرات (نانومتر) |
|-----------|----------|-------------------------------|
| ۱ | ۰/۶۶ | ۱۰۷/۳ |
| ۲ | ۰/۳۴ | ۲۷۱/۲ |
| جمع | ۱/۰۰ | ۱۶۳/۴ |

جدول ۷- نتایج آزمون پخش دینامیکی نور از نمونه‌های تولید شده در محیط گازی

| شماره پیک | سطح نسبی | میانگین اندازه ذرات (نانومتر) |
|-----------|----------|-------------------------------|
| ۱ | ۱/۰۰ | ۲۴۴/۲ |
| ۲ | - | - |
| جمع | ۱/۰۰ | ۲۴۴/۲ |

منحنی شکل (۱۰) نشان می‌دهد که ذرات روی و اکسید روی تولید شده در محیط مایع، توزیع متفاوت دارند. میانگین اندازه ذرات در این حالت، ۱۶۳/۴ نانومتر به دست می‌آید که بیشتر از اندازه به دست آمده از طریق تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی است. تفاوت اندازه‌ها به سبب آگلومره شدن نانوذرات است. از طرفی ذرات در آب توسط مولکول‌های آب احاطه می‌شوند، بنابراین اندازه محاسبه شده در اینجا در واقع اندازه ذرات به همراه لایه‌ای از مولکول‌های آب در اطراف آنها است. با استفاده از این آزمون، شعاع هیدرودینامیکی ذرات

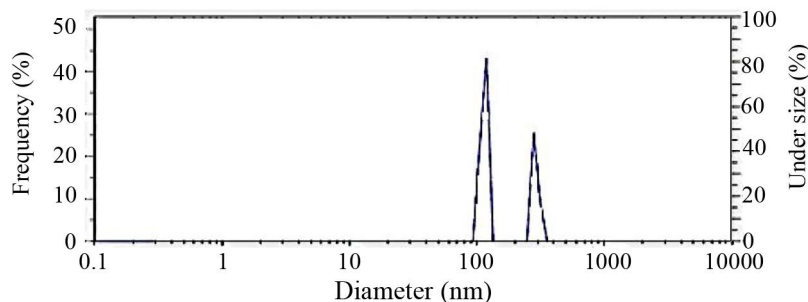
ذرات تعیین می‌شود. بنابراین در دما و گرانیوی ثابت، آزمون پخش دینامیکی نور انجام شد. نتایج به دست آمده برای نمونه‌های این تحقیق به قرار جدول‌های (۶) و (۷) و شکل‌های (۱۰) و (۱۱) است. مقادیر پارامترهای آزمون پخش دینامیکی نور بدین قرار است:

زاویه پراکندگی: ۹۰ درجه

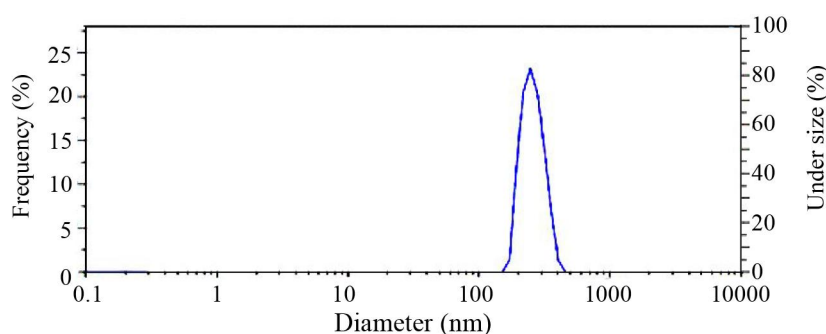
دمای نگهدارنده: ۲۵/۱ درجه سانتی‌گراد

گرانیوی متوسط پراکندگی: ۰/۸۹۳ مگا پاسکال ثانیه

نرخ شمارش: ۳۵۲ هزار دفعه بر ثانیه



شکل ۱۰- نمودار توزیع اندازه ذرات از نمونه‌های تولید شده در محیط مایع



شکل ۱۱- نمودار توزیع اندازه ذرات از نانوپودر تولید شده در محیط گاز آرگون

۴- مقایسه روش‌ها

سنتز نانوذرات به روش تخلیه الکتریکی با سایر روش‌ها از نظر در دسترس و ارزان بودن مواد اولیه و تجهیزات، سرعت فرایند، میزان تولید، قابلیت کنترل، مصرف انرژی و اندازه ذرات در جدول (۸) مقایسه شده است. داده‌های مربوط به شش روش اول از مرجع [۲۰] آورده شد و دو روش آخر بر اساس دستاوردهای این پژوهش برای مقایسه در جدول درج شده است.

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش سنتز نانوذرات روی / اکسید روی در دو محیط آب مقطر و گاز خنثی با استفاده از تخلیه الکتریکی سریع انجام شد. در محیط آب مقطر به دلیل واکنش اکسیداسیون، ۴۶ درصد روی با اندازه بلورک ۱۱/۲۸ و ۵۴ درصد اکسید روی با اندازه بلورک ۲۲/۲۲ نانومتر تولید شد. ولی در محیط گاز آرگون، نانوذرات به دلیل اکسایش ناشی از نگهداری و خشک کردن پس

محاسبه می‌شود. بنابراین اندازه ذراتی که در آزمون پخش دینامیک نور، باعث تغییر پراکندگی نور می‌شوند، اعدادی بزرگ‌تر از اعداد به دست آمده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی است.

میانگین اندازه ذرات در محیط گاز خنثی، ۲۴۴/۲ نانومتر است که از حد انتظار بزرگ‌تر است. یکی از علت‌های تفاوت، آگلومراسیون ذرات است. به علت بالا بودن غلظت اولیه، تعدادی از ذرات اولیه با هم برخورد کرده و به علت دمای بالا در هم ادغام جزئی می‌شوند (گلویی شدن) و اندازه‌شان بزرگ می‌شود. اگر ادغام کامل باشد، ذره کروی بزرگی حاصل می‌شود ولی اگر ادغام جزئی باشد، آگلومرات تشکیل می‌شود. اندازه ذرات در هر دو حالت بزرگ‌تر از بلورک‌های تشکیل دهنده است [۱۸ و ۱۹]. دلیل دیگر بزرگ بودن میانگین اندازه ذرات به دست آمده از آزمون پخش دینامیک نور، بزرگ‌تر بودن شعاع هیدرودینامیکی ذرات به دلیل احاطه شدن آنها توسط مولکول‌های آب است.

جدول ۸- مقایسه روش‌های تولید نانوذرات روی و اکسید روی در این تحقیق با نتایج سایر پژوهشگران
(داده‌های سایر پژوهشگران از مرجع [۱۹] نقل شده است.)

| کاربرد صنعتی | اندازه ذرات | مصرف انرژی | مواد اولیه و تجهیزات | سادگی کنترل | سرعت فرایند | میزان تولید | روش |
|--------------|-------------|------------|----------------------|---------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| ندارد | متفاوت | بالا | در دسترس و گران | مشکل | متوسط | متوسط | آسیای مکانیکی |
| دارد | یکنواخت | کم | در دسترس و ارزان | قابل کنترل | متوسط | کم | روش شیمیایی |
| دارد | متفاوت | بالا | در دسترس و ارزان | مشکل | متوسط | بالا | روش رسوبی |
| دارد | متفاوت | بالا | در دسترس | آسان و دقیق | کند | پایین | سل ژل |
| دارد | متفاوت | بالا | در دسترس و ارزان | آسان و دقیق | متوسط | متوسط | هیدروترمال |
| ندارد | بسیار ریز | متوسط | در دسترس و گران | تا حدودی مشکل | متوسط | پایین | میکروامولسیون |
| ندارد | بسیار ریز | بالا | در دسترس و گران | آسان و دقیق | کند | پایین | تخلیه الکتریکی بادستگاه جرقه‌زنی |
| ندارد | بسیار ریز | بالا | در دسترس و گران | آسان و دقیق | کند | پایین | تخلیه الکتریکی در محیط گاز آرگون |

بسیار ریز با قابلیت کنترل اندازه و مورفولوژی را نشان داد.

قدردانی

نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران کشور به سبب حمایت از تحقیق و دکتر معین ارضی به سبب همکاری در ساخت نمونه‌ها و انجام پژوهش، صمیمانه سپاسگزاری می‌کنند.

از تخلیه، به صورت اکسید با میانگین اندازه بلورک ۷/۵ نانومتر به دست آمد. گاز آرگون سبب پراکنده شدن بخار حاصل از قوس و ذرات با اندازه بلورک کوچک شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و نتایج پخش دینامیک نور حاکی از آگلومراسیون نانوذرات به دلیل چسبندگی و ادغام جزئی بود. اگر چه روش تخلیه الکتریکی در مقایسه با سایر روش‌ها سرعت و حجم تولید کمتری داشت، ولی توانایی سنتز ذرات

واژه‌نامه

1. X-Ray Diffraction
2. Field Emission Scanning Electron Microscope
3. Dynamic Light Scattering

4. Paschens law

- Rai, M., Yadav, A., and Gade, A., "Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials", *Biotechnology Advances*, Vol. 27, pp. 76-83, 2008.
- Sawai, J., "Quantitative Evaluation of Antibacterial Activities of Metallic Oxide Powders (ZnO, MgO and CaO) by Conductimetric Assay", *Microbiological methods*, Vol. 54, pp. 177-182, 2003.
- Husen, A., "Gold Nanoparticles from Plant System: Synthesis, Characterization and their Application", *Nano Science and Plant-Soil System*, Vol. 48. pp. 455-479, 2017.
- Chaudhry, Q., Scotter M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., Aitken, R., and Watkins, R., "Applications and Implications of Nanotechnologies for the Food Sector", *Additives & Contaminants*, Vol. 25, pp. 241-58, 2008.
- Asl, S. K., Sadrnezhad, S. K., and Kianpoor, M., "Photocatalytic Decolorization of Red Dye in Aqueous ZnO-TiO₂ Suspensions", *Advanced Materials Research*, Vol. 55-57, pp. 577-580, 2008.
- Shah, M. R., Hoyer, M. K., Klein, C., and Baldassare, J., "Zinc Nanoparticles for the Treatment of Infections and Cancer", WO 2011/022350 & PCT/US2010/045688, Patent, 2011.
- Jiang, J., Pi, J., and Cai, J., "The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications", *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Vol. 3, pp. 1-18, 2018.
- Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., and Ali, E. S., "Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method", *Procedia Chemistry*, Vol. 19, pp. 211-16, 2016.
- Safaei, S., Asgari, F., Arzi, M., Hojaji, A., and Sadrnezhad, S. K., "Synthesis and Characterization of Carbon-Stabilized Magnesium Nanoparticles", *Journal of Cluster Science*, Vol. 28, pp. 881-889, 2017.
- Askarran, A. A., Kavianpour, M., Aghigh, S. M., AhmadiAfshar, S. A., Saviz, S., and Irajizad, A., "On the Formation of TiO₂ Nanoparticles Via Submerged Arc Discharge Technique: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties", *Cluster Science*, Vol. 21, pp. 753-766, 2010.
- Arzi, M., Sabzehparvar, M., Sadrnezhad, S. K., and Amin, M. H., "Nanostructural Study of NiTi-TiO₂-C Core-Shell Nanoparticles Generated by Spark Discharge Method", *Applied Physics A*, Vol. 124, pp. 625-637, 2018.
- Tabrizi, N. S., Ullmann, M., Vons, V. A., Lafont, U., and Schmidt-ott, A., "Generation of Nanoparticles by Spark Discharge", *Nanoparticle Research*, Vol. 11, pp. 315-332, 2009.
- Tabrizi, N. S., Xu, Q., Van der pers, N. M., Lafont, U., and Schmidt-ott, A., "Synthesis of Mixed Metallic Nanoparticles by Spark Discharge", *Nanoparticle Research*, Vol. 11, pp. 1209-1218, 2009.
- Tabrizi, N. S., Xu, Q., Vanderpers, N. M., and Schmidt-ott, A., "Generation of Mixed Metallic Nanoparticles from Immiscible Metals by Spark Discharge", *Nanoparticle Research*, Vol. 12, pp. 247-59, 2010.
- Chahi, M., Sadrnezhad, S. K., Sabzehparvar, M., and Arzi, M., "The Device for Producing Nano Particles and nano coatings by Radio Frequency Discharge At Positive Pressure", Iran Patent 91291, 2016.
- Meuller, B. O., Messing, M. E., Engberg, D., Jansson, A. M., Johanson, L., Norlen, S. M., Tureson, N., and Deppert, K., "Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols", *Aerosol Science and Technology*, Vol. 46, pp. 1256-1270, 2012.
- Hull, A. W., "A New method of X-Ray Crystal Analysis", *Physical Review Journals*, Vol. 10, No. 6, pp. 661-696, 1917.
- Sadrnezhad, S. K., *Heat and Motion in Material*, 1rd ed., p. 451-531, Ministry of Foreign Affairs Publications, Iran, 1999.
- Cao, G., "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications", 2rd ed., p. 443, Imperial College Press Publisher, London, 2004.
- Khodadadi, A., Ghytasi, R., Moradkhani, D., Koleini, S. M. J., and Marzban, M., "Factors Affecting the Production of Zinc Nano Oxide from Concentrated Zinc Oxide Minerals", *Iranian Journal of Mining Engineering*, Vol. 3, pp. 79-89, 2008.