

سنتز نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu تهیه شده به روش ترکیبی همرسوبی و امواج فراصوت بهمنظور کارگیری در تهیه لاستیک

فرشته مطیعی^{،و}* و روشنک لطفی^۲

۱- استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران ۲- دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۳، بازنگری اول: آذر ۱۳۹۳، بازنگری دوم: اسفند ۱۳۹۳، پذیرش: خرداد ۱۳۹۴

چکیده: در این مطالعه، نانوذرات ZnO دوپه شده با Cu در محلول آبی همگن در حضور سورفاکتانتهای تریتون x-100 و سدیم دودسیل سولفات (SDS) از طریق روشهای ترکیبی همرسوبی و تاپش فراصوت تهیه شد. اندازه ذرات با استفاده از سورفاکتانت مورد کنترل قرار گرفت. برای بررسی ریختشناسی و تعیین اندازه نانوذرات سنتز شده، به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. نتیجههای بهدست آمده از XRD نشان میدهد که نانوذرات تهیه شده دارای اندازه ذرات متفاوت در گستره ۸۸ تا mm، بدون تغییر ساختار وورتزیت هگزاگونال است. نتیجهها نشان داد که ساختار بلوری هگزاگونال نانوذرات OT دوپه شده با Cu با استفاده از روش همرسوبی در H برابر ۲۱ بهخوبی شکل میگیرد. تنظیم H با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید صورت گرفت. همه نتایج بهدست آمده نشان میدهد که عاویه شده با Cu می می وارت ترفت مهم برابر ویژگی ساختاری ZnO تأثیر قابل توجهی دارد. نانو پودر ZnO دوپه شده با Cu می تعیه به به عنوان فعال کننده در صنعت آمده از موش همرسوبی در H برابر ویژگی ساختاری ZnO تأثیر قابل توجهی دارد. نانو پودر ZnO دوپه شده با Cu

واژههای کلیدی: نانوذرات روی اکسید، سورفاکتانت، روش همرسوبی، تابش فراصوت

مقدمه

نانوذرات کاربردهای فراوانی در صنایع متفاوت دارند. در این میان نانوذرات ZnO به دلیل خواص منحصربهفردی که در فناوریهای برتر از جمله، صنایع الکترونیکی (به دلیل فوتوکاتالیست بودن)، دستگاههای پیزوالکتریک، حسگر شیمیایی، ساطعکننده امواج فرابنفش [۱ تا ۱۰] دارد، ساختار و سطح هندسی این نانو ذرات با دوپه شدن فلزهای واسطه در آنها، میتواند برای کاربردهای موردنظر بهینه شود. بهطور معمول، فلزات معمولی که بر سامانهها ZnO دوپه میشوند عبارتاند از: Go، Cu، AI، Ga و

Sn [۱۱ تا ۱۵]. افزوده شدن مس به شبکه روی اکسید باعث بهبود خواصی مانند فعالیت فوتو کاتالیستی، حساسیت گاز، نیم رسانایی مغناطیسی و فعال کنندگی در ساخت لاستیک می شود [۲۸ و ۲۹]. چند روش فیزیکی و شیمیایی برای سنتز نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu به کار رفته است که عبارت اند از: فرایند سل – ژل [۱۶ تا ۱۸]، آب گرمایی [۱۹]، ترسیب شیمیایی بخار [۲۰]، انتقال بخار مرارتی [۲۱] و رسوب گذاری مستقیم [۲۲ تا ۲۷]. برای این منظور روش هم رسوبی نسبت به روش های دیگر بهتر است، زیرا معرف ها در سطح مولکولی مخلوط شده و بنابراین کنترل

> f_motiee@iau-tnb.ac.ir عهدهدار مكاتبات: www.SID.ir

سنتز نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu تهیه شده به روش ...

استوکیومتری، ریختشناسی، خلوص و یکنواختی بهخوبی صورت می گیرد. در این پژوهش، نانوذرات روی اکسید دوپه شده با مس در یک محلول آبی همگن به همراه سورفاکتانت و در مرحلهای بعد بدون سورفاکتانت، با استفاده از روش ترکیبی همرسوبی و تابش فراصوت، ساخته شد. مزیت اصلی استفاده از سورفاکتانت نسبت به روشهای دیگر، کنترل مناسب اندازه نانوذرات است. افزون بر آن هیچ فرایند اضافی از جمله حرارت ماکروویو و فرایند مکانیکی وجود ندارد. خواص نانوذرات OR دوپه شده با u سنتز شده، با استفاده از روشهای XRD و SEM موردبررسی قرار گرفت. پیشبینی می شود از نانوذرات On دوپه شده با u بتوان به عنوان فعال کننده در فرمولاسیون آمیزههای لاستیکی بهویژه آج تایر استفاده کرد.

بخش تجربى

مواد شیمیایی به کاررفته در این پژوهش، از شرکت مرک آلمان تهیه شد و این مواد بدون خالصسازی بیشتر و اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. روینیترات (Zn(NO₃)₂.4H₂O)، مس (II) نیترات (x-100(C₁₄H₂,O(C₂H₄O)n)، تریتون (Cu(NO₃),2H₂O) سديم دودسيل سولفات (SDS)(C₁₂H₂₅SO₄Na)، كلروفرم (CHCl₃) و سدیم هیدروکسید (NaOH) برای سنتز ZnO دوپه شده با Cu استفاده شده است. در همه مراحل آزمایشها آب دو بار تقطیر استفاده شد. برای تهیه نانوذرات رویاکسید دوپه شده با مس، ابتدا محلولهای ۰٫۴ M روینیترات و ۰٫۲ M مس (II) نیترات در آب دو بار تقطیر تهیه و سپس با هم مخلوط شدند. سدیم هیدروکسید (محلول ۲٫۰ M) به عنوان عامل رسوب دهنده به تدریج به مخلوط افزوده شد. همچنین از محلولهای تریتون x-100 (۰٬۰۲ M) و SDS (۰٬۰۲ M) به عنوان سورفاکتانت استفاده شد. همزدن شدید مخلوط به مدت ۶h در دمای ۳۶۳ K و pH برابر با ۱۲ ادامه یافت. پس از آن فراورده بهوسیلهی سانتریفیوژ با سرعت ۲۵۰۰ rpm از فاز مایع جداسازی و سپس به مدت ۶h در دمای K ۴۲۳ K در أون حرارتی قرار گرفت تا بهطور کامل خشک شود. پس از آن فاز جامد سفیدرنگ در دمای بالای ۹۷۳ K تحت

اتمسفر گاز Ar به مدت ۴ h کلسینه شد تا نانوذرات به دست آید. به دو منظور از اتمسفر Ar استفاده شد، ۱) برای هدایت و انتقال، ۲) به منظور بهبود تبلور مانند مرتبه هم ترازی اتمها و همین طور به منظور کاهش تشکیل فاز ثانویه. نانوپودر تهیه شده، به مدت ۱۵ min در حمام فراصوت در بستر CHCl، در دمای ۲۹۸ K قرار داده شد. قبل از مراحل شناسایی نانوذرات، فراورده نهایی قرار داده شد. قبل از مراحل شناسایی نانوذرات، فراورده نهایی موجود، چند مرتبه شستوشو داده شد. نمودار روش سنتز نانوپودر روی اکسید دوپه شده با مس به روش هم رسوبی در حضور سورفاکتانت به طور خلاصه در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ نمودار روش سنتز نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu به روش همرسوبی در حضور سورفاکتانت

برای بررسی و تشخیص ساختار بلوری فراورده، از دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل: XPERT-MPD, PHilips) با استفاده از لامپ Mo با طول موج ۸٫۷۱ Å با ولتاژ و جریانی به ترتیب معادل ۴۰ kV و ۴۰ mA استفاده شد. ریخت نانوذرات ZnO دوپه شده با مس با میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM, Oxford CAMSCAN-MV2300) موردبررسی قرار گرفت. مطيعي ولطفي

نتيجهها و بحث

شکل ۲ (a, d و c) به ترتیب الگوهای رویاکسید دوپه شده با مس بدون حضور سورفاکتانت، در حضور سورفاکتانتهای تریتون x-۱۰۰ و SDS در دمای ۹۷۳ K را نشان میدهد. همان طور که مشخص است پیکها بهطور کامل تیز و شدید هستند که این به معنای تبلور بالای نمونههاست، همچنین، نانوذرات ZnO تهیه شده به روش ترکیبی همرسوبی و تابش امواج فراصوت دارای ساختار وورتزیت (فاز هگزاگونال، گروه نقطهای P6_{3mc} هستند.



این نتیجهها نشان میدهد که روش به کار گرفته شده در این پژوهش، یک روش مؤثر برای تولید نانوذرات ZnO دوپه شده با Cu است. با توجه به پیکهای شکل ۲، هیچ فازی مربوط به خوشههای مس یا مساکسید در گستره حساسیت XRD وجود ندارد. با استفاده از نتیجههای بهدست آمده از XRD، اندازه بلوری نانوذرات نهایی با استفاده از معادل دبای– شرر [۳۰] محاسبه شد، اندازه نانوذرات رویاکسید دوپه شده با مس در pH برابر با ۱۲، در حضور سورفاکتانتهای SDS و تریتون ۲۰۰– x و بدون حضور سورفاکتانت به ترتیب برابر با ۱۸، ۲۱ و m ۳۲ به دست آمد.



شکل ۳ تصویرهای SEM نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu در دمای یکسان SEM شکل ۳ تصویرهای sDS بدون حضور مروز تریتون ۲۰۰- x و c) در حضور (a

شکل ۲ الگوهای XRD نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu در دمای یکسان XRD شکل ۲ الگوهای SDS بدون حضور در ----- x و c) در حضور (a

سنتز نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu تهیه شده به روش ...

SEM یکی از روشهای مهم برای مطالعه توپوگرافی نمونهها است و اطلاعات مهمی در رابطه با مکانیسم رشد، شکل و اندازه ذرات به دست میدهد. ریختشناسی سطح نانوذرههای رویاکسید دوپه شده با مس، در حضور و بدون حضور سورفاکتانت در شکل ۳ نشان داده شده است. هیچ تراکم و تودهای در نانوذرات محصول مشاهده نمی شود. همچنین تصویرهای SEM به وضوح نشان میدهد که اندازه متوسط نانوذرات به دست آمده، مطابق با گستره نانومتری است.

مراجع

 Singh,S.;Rao, M.S.R.; Phys. Rev. B 80, 045210-045220, 2009.

در این مطالعه سنتز نانویودر ZnO دویه شده با Cu در حضور و

در غیاب سورفاکتانت، با استفاده از روش ترکیبی همرسوبی و امواج فراصوت موردبررسی قرار گرفت. الگوهای XRD نشان می دهد که

متوسط اندازه نانوذرات بهدست آمده در حضور سورفاکتانت کوچکتر

است نسبت به زمانی که نانوذرات بدون حضور سورفاکتانت سنتز

می شوند. تنها تفاوت بین سورفاکتانتهای تریتون x-۱۰۰ و SDS

در سنتز نانوذرات بهدست آمده، در اندازه نانوذرات است.

نتيجه گيري

- [2] Alaria,J.;Turek,P.;Bernard,M.;Bouloudeni ne,M.;Berbadi, A.N.; Brihi, G.; Schmerber, S.;Dinia, A.; Chem. Phys. Lett. 415, 337-341, 2005.
- [3] Goldberger, J.; He, R.R.; Zhang, Y.F.; Lee, S.W.; Yan, H.Q.; Choi, H.J.; Yang, P.D.; Nature, 422, 599-602, 2003.
- [4] Lee,S.Y.;Shim, E.S.;Kang, H.S.;Pang,
 S.S.;Kang, J.S.; Thin Sol. Film, 437, 31-34, 2005.
- [5] Singhal,S.;Kaur, J.;Namgyal, T.;Sharma, R.;Physica, B 407, 1223-1226, 2012.
- [6] Liu,H.;Yang, J.;Hua, Z.;Zhang, Y.;Yang, L.;Xiao, L.;Xie, Z.;App. Surface Sci. 256, 4162-4165, 2010.
- [7] Fu,M.;Li,Y.;Wu, S.;Lu, P.;Liu, J.;Dong,
 F.;App. Surface Sci. 258, 1587-1591, 2011.
- [8] Yogesh,S.;Sonawane, S.;Kanade, K.G.;Kale, B.B.;Aiyer, R.C.;Mater. Research Bull. 43, 2719-2726, 2008.
- [9] Lee,D.;Bae, W.K.;Park, I.;Yoon, Y.D.;Lee,
 S.;Lee, C.; Sol. Energy Mater. 95, 365-368, 2011.

- [10]Nair,M.G.;Nirmala, M.;Rekha,
 K.;Anukaliani, A.;Mater. Lett. 65, 1797-1800, 2011.
- [11] Ding, J.J.; Chen, H.X.; Zhao, X.G.; Ma, S.Y.; J.Phys. Chem. Sol. 71, 346-350, 2010.
- [12]Ma,Z.Q.;Zhao, W.G.;Wang, Y.; Thin Sol. Films, 515, 8611-8614, 2007.
- [13]Zhang,Z.;Yi,J.B.;Ding, J.;Wong,
 L.M.;Seng,H.L.;Wang, S.J.;Tao, J.G.;Li,
 G.P.;Xing, G.Z.;Sum, T.C.;Huan, C.H.A.;Wu,
 T.;J. Phys. Chem. C 112, 9579-9585, 2008.
- [14] Ansari,S.A.;Nisar, A.;Fatma, B.;Khan,
 W.;Naqvi, A.H.;Mater.Sci. and Eng. 177, 428-435, 2012.
- [15]El-Hilo,M.;Dakhel, A.A.;Ali-Mohamed, A.Y.;J. of Magnetism and Magnetic Mater. 321, 2279-2283, 2009.
- [16]Lauf,R.J.;Bond, W.D.;Am. Ceram. Soc. Bull. 63, 278-281, 1984.
- [17]Peng,W.Q.;Qu, S.C.;Cong, G.W.;Wang, Z.G.;Sci. Semicon. Proc. 9, 156-159, 2006.
- [18]Erol, A.Okur, S.;Comba, B.;Mermer, O.;Arikan, M.C.; Sensors and Actuators, B 145, 174-180,2010.
- [19]Liu,B.;Zeng, H.C.;J. Am. Chem. Soc. 125,

سال نهم، شماره ۳، پاییز ۹۴

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC) *www.SID.ir* مطيعي ولطفي

4430-4431, 2003.

- [20]Yang,J.;Feia, L.;Liua, H.;Liu, Y.;Gaoa, M.;Zhanga, Y.;Yanga, L.;J. Alloys Compd. 509, 3672-3676, 2011.
- [21]Lao,J.Y.;Huang, J.Y.;Wang, D.Z.;Ren, Z.F.; Nano Lett. 3, 235-238, 2003.
- [22]Chen,C.;Liu, P.;Lu, C.;Chem. Eng. J. 144, 509-513, 2008.
- [23]Li,C.;Yu, Z.;Fang, S.;Wang, H.;Gui, Y.;Xu, J.;J. Alloy Compd. 475, 718-722, 2009.
- [24]Siqingaowa,Z.;Garidi, Y.H.; Front Chem. China, 1, 277-280, 2006.
- [25]Raoufi, D.; Renewable Energy, 50, 932-937, 2013.

- [26] Thaweesaeng, N.; Supankit, S.; Techidheera,W.; Pecharapa, W.; Energy Procedia, 34, 682-688, 2013.
- [27]Yu, X.;Meng, D.;Liu, C.;He, X.;Wang, Y.;Xie, J.;Mater. Lett. 86, 112-114, 2012.
- [28] Sonawane, Y.S.; Kanade, K.G.; Kale, B.B.; Aiyer, R.C.; Mater. Res. Bull. 43, 2719-2722, 2008.
- [29]Buchholz,D.B.;Changa, R.P.H.;Song, J.H.;Ketterson, J.B.;Appl. Phys. Lett. 87, 082504-082507, 2005.
- [30]Klug,H.P.;Alexander, L.E.; "X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials", Wiley-VCH, USA; 992-1011, 1974.



Synthesis and surfactant effect on structural analysis of Cu doped ZnO nanopowder by combination of co-precipitation and ultrasonic irradiation techniques

F. Motiee^{1,*} and R. Lotfi³

1. Asistant Prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. PhD Student in Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Recieved: July 2014, First Revised: December 2014, Second Revised: February 2015, Accepted: June 2015

Abstract: In this study, Cu doped ZnO nanoparticles were synthesized in a homogeneous aqueous solution in presence of triton X-100 and sodium dodecyl sulfate as surfactant by combination coprecipitation and ultrasonic irradiation techniques. The particle size was controlled by the use of surfactant. As-synthesized powders were characterized for morphology of structural and particle size by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The XRD measurement reveals that the prepared nanoparticles have different particle sizes from 18 to 32 nm without changing a hexagonal wurtzite structure. The results showed that a well crystalline hexagonal structure of copper doped ZnO phase was formed through precipitation precursors at pH value of 12. The pH was adjusted by the use of sodium hydroxide solution. All results indicated significant influence of Cu doping on relevant structural properties of ZnO.

Keywords: ZnO nanoparticle, Surfactant, Co-precipitation method, ultrasonic irradiation

^{*}Corresponding author Email:f_motiee@iau-tnb.ac.ir