

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

فرشته مطیعی^{۱*} و روشنگ لطفی^۲

۱- استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
 ۲- دانشجوی دکتری 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 تابش 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 ۱۸ تا ۳۳ nm، بدون تغییر ساختار وورتزیت هگزاگونال است. نتیجه‌ها نشان داد که ساختار بلوری هگزاگونال نانوذرات ZnO دوپه شده با Cu با استفاده از روش هم‌رسوبی در pH برابر ۱۲ به خوبی شکل می‌گیرد. تنظیم pH با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید صورت گرفت. همه نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که Cu دوپه شده بر ویژگی ساختاری ZnO تأثیر قابل توجهی دارد. نانو پودر ZnO دوپه شده با Cu می‌تواند به‌عنوان فعال‌کننده در صنعت لاستیک مورد استفاده قرار گیرد.

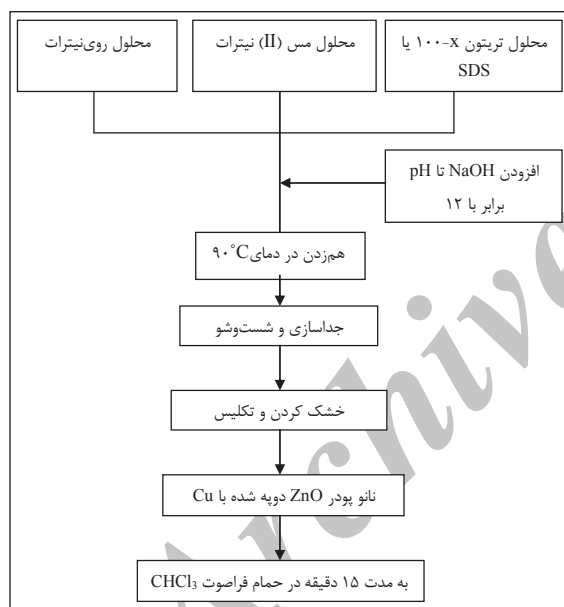
واژه‌های کلیدی: نانوذرات روی اکسید، سورفاکتانت، روش هم‌رسوبی، تابش فراصوت

مقدمه

Sn [۱۱ تا ۱۵]. افزوده شدن مس به شبکه روی اکسید باعث بهبود خواصی مانند فعالیت فوتوکاتالیستی، حساسیت گاز، نیم رسانایی مغناطیسی و فعال‌کنندگی در ساخت لاستیک می‌شود [۲۸ و ۲۹]. چند روش فیزیکی و شیمیایی برای سنتز نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu به کار رفته است که عبارت‌اند از: فرایند سل-ژل [۱۶ تا ۱۸]، آب گرمایی [۱۹]، ترسیب شیمیایی بخار [۲۰]، انتقال بخار حرارتی [۲۱] و رسوب‌گذاری مستقیم [۲۲ تا ۲۷]. برای این منظور روش هم‌رسوبی نسبت به روش‌های دیگر بهتر است، زیرا معرف‌ها در سطح مولکولی مخلوط شده و بنابراین کنترل

نانوذرات کاربردهای فراوانی در صنایع متفاوت دارند. در این میان نانوذرات ZnO به دلیل خواص منحصر به فردی 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 مورد نظر بهینه شود. به‌طور معمول، فلزات معمولی که بر سامانه‌ها ZnO دوپه می‌شوند عبارت‌اند از: Ga, Al, Cu, Co و

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 هم‌ترازی اتم‌ها و همین‌طور به منظور کاهش تشکیل فاز ثانویه. نانوپودر تهیه شده، به مدت ۱۵ min در حمام فراصوت در بستر CHCl_3 ، در دمای ۲۹۸ K قرار داده شد. قبل از مراحل شناسایی نانوذرات، فرآورده نهایی با آب دو بار تقطیر و اتانول برای حذف هرگونه ناخالصی‌های موجود، چند مرتبه شست‌وشو داده شد. نمودار روش سنتز نانوپودر روی اکسید دوپه شده با مس به روش هم‌رسوبی در حضور سورفاکتانت به‌طور 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

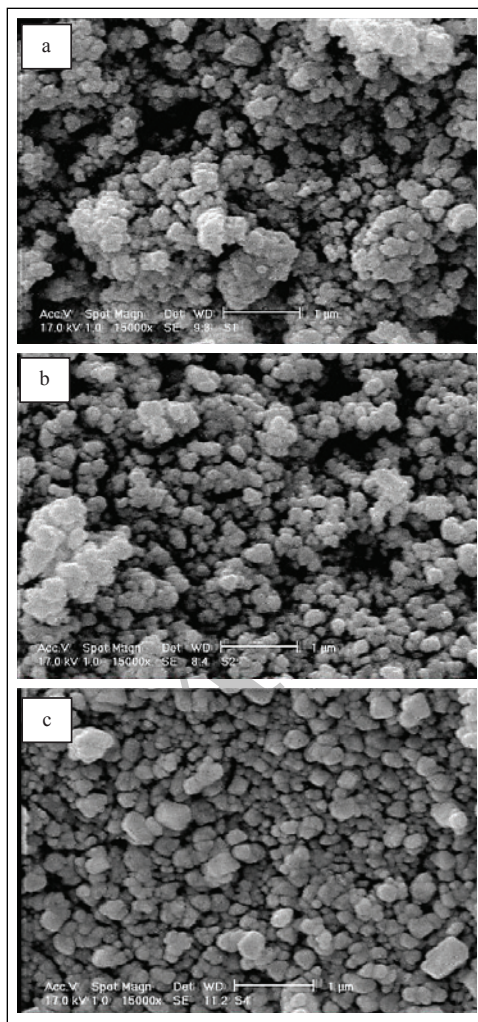
برای بررسی و تشخیص ساختار بلوری فرآورده، از دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل: XPERT-MPD, Philips) استفاده از لامپ Mo با طول موج 0.71 \AA با ولتاژ و جریانی به ترتیب معادل ۴۰ kV و ۴۰ mA استفاده شد. ریخت نانوذرات ZnO دوپه شده با مس با میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM, Oxford CAMSCAN-MV2300) مورد بررسی قرار گرفت.

استوکیومتری، ریخت‌شناسی، خلوص و یکنواختی به‌خوبی صورت می‌گیرد. 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 ZnO دوپه شده با Cu سنتز شده، با استفاده از روش‌های XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. پیش‌بینی می‌شود از نانوذرات ZnO دوپه شده با Cu بتوان به‌عنوان فعال‌کننده در فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی به‌ویژه آج تایر استفاده کرد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی به‌کاررفته در این پژوهش، از شرکت مرک آلمان تهیه شد و این مواد بدون خالص‌سازی بیشتر و اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. روی نیترات ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، مس (II) نیترات ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، تریتون $(x-100)(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$ ، سدیم دودسیل سولفات $(\text{SDS})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na})$ ، کلروفرم (CHCl_3) 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 روی اکسید دوپه شده با مس، ابتدا محلول‌های 0.4 M روی نیترات و 0.2 M مس (II) نیترات در آب دو بار تقطیر تهیه و سپس با هم مخلوط شدند. سدیم هیدروکسید (محلول 2.1 M) به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده به‌تدریج به مخلوط افزوده شد. هم‌چنین از محلول‌های تریتون $x-100$ (0.2 M) و SDS (0.2 M) به‌عنوان سورفاکتانت استفاده شد. هم‌زدن شدید مخلوط به مدت ۶ h در دمای ۳۶۳ K و pH برابر با ۱۲ ادامه یافت. پس از آن فرآورده به‌وسیله سانتریفیوژ با سرعت 2500 rpm از فاز مایع جداسازی و سپس به مدت ۶ h در دمای ۴۲۳ K در آن حرارتی قرار گرفت تا به‌طور کامل خشک شود. پس از آن فاز جامد سفیدرنگ در دمای بالای ۹۷۳ K تحت

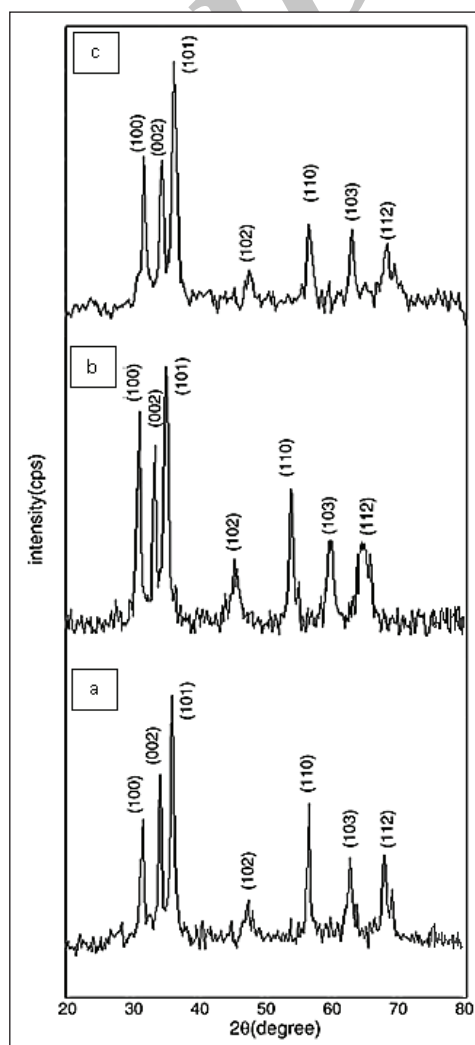
این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که روش به کار گرفته شده در این پژوهش، یک روش مؤثر برای تولید نانوذرات ZnO دوپه شده با Cu است. با توجه به پیک‌های شکل ۲، هیچ فازی مربوط به خوشه‌های مس یا مس‌اکسید در گستره حساسیت XRD وجود ندارد. با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده از XRD، اندازه بلوری نانوذرات نهایی با استفاده از معادل دبی-شرر [۳۰] محاسبه شد، اندازه نانوذرات روی‌اکسید دوپه شده با مس در pH برابر با ۱۲، در حضور سورفاکتانت‌های SDS و تریتون x-۱۰۰ و بدون حضور سورفاکتانت به ترتیب برابر با ۲۱، ۱۸، ۱۸ و ۳۲ nm به دست آمد.



شکل ۳ تصویرهای SEM نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu در دمای یکسان K ۹۷۳ (a) بدون حضور سورفاکتانت، (b) در حضور تریتون x-۱۰۰ و (c) در حضور SDS

نتیجه‌ها و بحث

شکل ۲ (a, b و c) به ترتیب الگوهای روی‌اکسید دوپه شده با مس بدون حضور سورفاکتانت، در حضور سورفاکتانت‌های تریتون x-۱۰۰ و SDS در دمای K ۹۷۳ را نشان می‌دهد. همان‌طور 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 هگزگونال، گروه نقطه‌ای $P6_{3mc}$) هستند.



شکل ۲ الگوهای XRD نانوپودر ZnO دوپه شده با Cu در دمای یکسان K ۹۷۳ (a) بدون حضور سورفاکتانت، (b) در حضور تریتون x-۱۰۰ و (c) در حضور SDS

نتیجه گیری

در این مطالعه سنتر نانوپودر ZnO دوبه شده با Cu در حضور و در غیاب سورفاکتانت، با استفاده از روش ترکیبی هم‌رسوبی و امواج فراسوت مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای XRD نشان می‌دهد که متوسط اندازه نانوذرات به دست آمده در حضور سورفاکتانت کوچک‌تر است نسبت به زمانی که نانوذرات بدون حضور سورفاکتانت سنتر می‌شوند. تنها تفاوت بین سورفاکتانت‌های تریتون ۱۰۰-x و SDS در سنتر نانوذرات به دست آمده، در اندازه نانوذرات است.

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 روی اکسید دوبه شده با مس، در حضور و بدون حضور سورفاکتانت در شکل ۳ نشان داده شده است. هیچ تراکم و توده‌ای در نانوذرات محصول مشاهده نمی‌شود. هم‌چنین تصویرهای SEM به وضوح نشان می‌دهد که اندازه متوسط نانوذرات به دست آمده، مطابق با گستره نانومتری است.

مراجع

- [1] Singh, S.; Rao, M.S.R.; Phys. Rev. B 80, 045210-045220, 2009.
- [2] Alaria, J.; Turek, P.; Bernard, M.; Bouloudeni, 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.; Arıkan, M.C.; Sensors and Actuators, B 145, 174-180, 2010.
- [19] Liu, B.; Zeng, H.C.; J. Am. Chem. Soc. 125,

- 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.

Archive of SID

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. Assistant 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

Received: 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 co-precipitation 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