Archive of SID

available online: www.jnmr.ir/papers
مجله تحقیقات مواد نانوکامپوزیتی: ۱:۱ (۱۳۸۸) ۲۶-۲۱

Journal of
مجله تحقیقات مواد نانوکامپوزیتی
Nanocomposite Materials Reaserch

تهیه و سنتز نانو ساختارهای ZnO با استفاده از فرآیند ژلاسیون و بررسی ریزساختارهای آن

صاحبعلی منافی*، علی اصغر روحانی، سید حسین بدیعی و امیر صالحی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود- باشگاه پژوهشگران جوان- گروه فنی و مهندسی

* نویسنده مسئول مکاتبات: صاحبعلی منافی (E-mail: ali_manafi2005@yahoo.com)

چکیده

در روش ژلاسیون برای سنتز نانوساختارهای ZnO، مورفولوژی می تواند بوسیله شرایط تجربی برای تشکیل نـانوذرات نانومیلـه ای کنتـرل شود. در یک شرایط مناسب، یک نوع نانوساختار جدید به نام نانومیله ZnO دوشاخه ای یافت می شود که با نانوساختارهای ZnO شناخته شده تفاوت دارد. فازهای کریستالی بوسیله پراش اشعه ایکس (XRD) مشخص شدند، همچنین، میکروسکوپ الکترونـی روبشـی (SEM) برای بررسی مورفولوژی بکار گرفته شد. با این وجود، روش ژلاسیون برای درک اولیه و بهبود سنتز تجـاری ZnO مناسـب اسـت. نهـایتـاً، روش ژلاسیون، جهت تولید ZnO برای کاربردهای مختلف بویژه برای تقویت مواد در نانوکامپوزیت ها روش مناسبی است.

***واژه‌های کلیدی*: مورفولوژی، نانومیله، نانوکامپوریت، ژلاسیون، بلند روی، ورتزیت، ZnO.**

Abstract

In a gelation method developed for synthesis of ZnO nanostructures, morphology can be controlled by experimental condition to form nanorod nanoparticles. In a suitable condition, a novel nanostructure, namely bi-rod-like ZnO nanorods was found, which is different from known ZnO nanostructures. Crystal phases were determined by X-ray diffraction (XRD), so, scanning electron microscope (SEM) was applied to investigate the morphology. However, the gelation method is of interest for fundamental understanding, and for improvement of commercial synthesis of ZnO. Finally, the gelation method guarantees the production of ZnO for different applications especially reinforcement materials in nanocomposites.

۱- مقدمه

ذرات، لوله‌ها و سیم‌ها با اندازه نانومتری، طیـف وسـیعی از خصوصیات الکتریکـی و نـوری را بـه نمـایش مـی‌گذارنـد [۱,۲]. اکسید روی (ZnO) یک نیمه‌رسانا بـا پهنـای بانـد وســیع (۳/۴ eV)، دارای ســاختار پایــدار ورتزیــت و پارامترهـای شـبکه a=۰/۳۲۵ nm و c=۰/۵۲۱ nm اسـت [۳]. اکسید روی با توجه به تاثیرات منحصـربفرد خـود بـا مورفولوژی‌های مختلف، کاربردهای وسـیع بـالقوه‌ای را در سـیم‌هـای مقاومـت الکتریکـی [۴,۵]، حسـگرهای گـازی [۶,۷]، سرامیک‌ها [۸]، دستگاه‌های نوری و الکتریکـی دارا هسـتند [۹,۱۰]. بنـابراین کنتـرل سـنتز و مورفولـوژی نانوذرات ZnO اخیراً توجه زیادی را بـه خـود جلـب کـرده است [۱۱,۱۲]. همچینن نانو پـودر ZnO میلـه ای شـکل، کاربرد بسیاری در تهیـه نانوکامپوزیـت هـا دارد. امـروزه از نانولوله ها به عنوان تقویت کننده کامپوزیت های فیبری و پلیمری استفاده مـی شـود. ایـن کـار بـا مخلـوط نمـودن نانولوله ها با پایه های پلیمری مختلف صورت می گیرد که ایـن عمـل منجـر بـه ایجـاد پیونـدهای وانـدروالس بـین نانولوله‌ها و پلیمر می شود. نانوکامپوزیت های تهیـه شـده با نانومیله های ZnO مزایای فراوانی دارند که باعث ارتقـاء سطح کیفیت، مقاومت مکانیکی و فیزیکی ماتریس پلیمـر

www.SID.ir

Archive of SID

می شود. نکته ای که در این نوع کامپوزیت ها مهم است، این است که در ساخت این نوع کامپوزیت ها باید سعی شود نانومیله های ZnO که در ماتریس پلیمر توزیع می شوند، یکنواخت باشد و میله های استفاده شده با طول بلندتر و قطر کمتر باشد، زیرا نحوه آرایش میله ها جهت یکنواخت شدن در زمینه پلیمری مهم است [۱۳]. برای سنتز نانوپودرها روش‌های مختلفی وجود دارد که به طور کلی به سه دسته فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی تقسیم بندی می‌شوند. در کار حاضر، به بررسی یکی از روش‌های شیمیایی تهیه پودر ZnO پرداخته شده است. در روش ژلاسیون، ژل پلیمری تشکیل می‌شود که در مقایسه با روش سل-ژل، چون از نمک های معدنی به جای آلکوکسیدهای فلزی گران قیمت و آب نیز به جای حلال های آلی استفاده می شود، اقتصادی‌تر می‌باشد. در این تحقیق، سنتز نانو ذرات ZnO با مورفولوژی شبه میله‌ای دوشاخه ای با استفاده از روش ژلاسیون انجام شده است. فازیابی، اندازه کریستالیت ها و مورفولوژی پودر ZnO سنتز شده به ترتیب با XRD و SEM بررسی شده‌اند.

۲- فعالیت‌های تجربی

در تحقیق حاضر، از منومرهای اکریل آمید (AM) و منومرهای دو عامله N',N متیلن بیس اکریل آمید (MBAM) برای تهیه پیش مخلوط استفاده می‌شود که هر دوی آنها به راحتی در آب حل می شوند. محلول پیش ساخته، حاوی غلظت‌های ۵ درصد تا ۱۸ درصد وزنی از این مونومرها می‌باشد که نسبت وزنی متیلن بیس اکریل آمید به آکریل آمید در این محلول بین ۳ به ۳۵ و یا ۱ به ۹۰ متغیر است و مقدار آب نیز بین ۱۵ الی ۱۸ درصد وزنی تغییر می‌کند. محلول پیش ساخته و نمک نیترات روی در آب مقطر به وسیله همزن الکتریکی حل می‌گردد. شتاب‌دهنده N',N',N,N تترا متیل اتیلن دی آمین (TEMED) به مقدار ۰/۱ درصد وزنی از کل محلول، شرایط مناسب‌تری را برای ژل شدن ایجاد می‌کند. با حضور این شتاب‌دهنده، ژل در دمای اتاق بلافاصله تشکیل می‌شود. پس از اضافه کردن آغازگر پر سولفات آمونیوم (ASP) با قطره چکان در غلظت‌های ۰/۵ درصد یا کمتر، در مدت چند دقیقه ژل تشکیل می‌شود. به منظور ارزیابی تاثیر میزان pH بر روی اندازه دانه، اسید هیدروکلریک یا آمونیاک در محلول با مقادیر مختلف pH چکانده شده است. بعد از آنکه ژل تشکیل شد، حلال از محیط خارج شده و ژل به داخل هاون منتقل می‌گردد. سپس، در داخل هاون خرد شده و ذرات خرد شده در داخل کوره طی یک برنامه حرارتی تکلیس می‌شوند و نهایتاً تبدیل به نانوذرات سرامیکی ZnO می‌گردند. میانگین اندازه دانه پودر، بر اساس الگوی پراش X بوسیله فرمول شرر طبق معادله ۱ تخمین زده می شود [۱۴]:

$$D = 0/9\ \lambda / B\ \cos\theta \qquad (1)$$

که D اندازه کریستالیت ها بر حسب nm، λ طول موج اشعه X برحسب nm، B پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱a-c الگوهای پراش اشعه X نانو ذرات ZnO سنتز شده در دماهای مختلف را نشان می دهند. همه پیک‌ها را می‌توان با فاز اکسید روی طبیعی ZnO مطابقت داد. هیچ پیکی مربوط به فازهای دیگر ZnO و ناخالصی‌ها در الگوی پراش اشعه X مشاهده نمی‌شود که دلالت بر خلوص بالای نانو ذرات ZnO سنتز شده دارد.

۳-۱- بررسی اثر دمای تکلیس

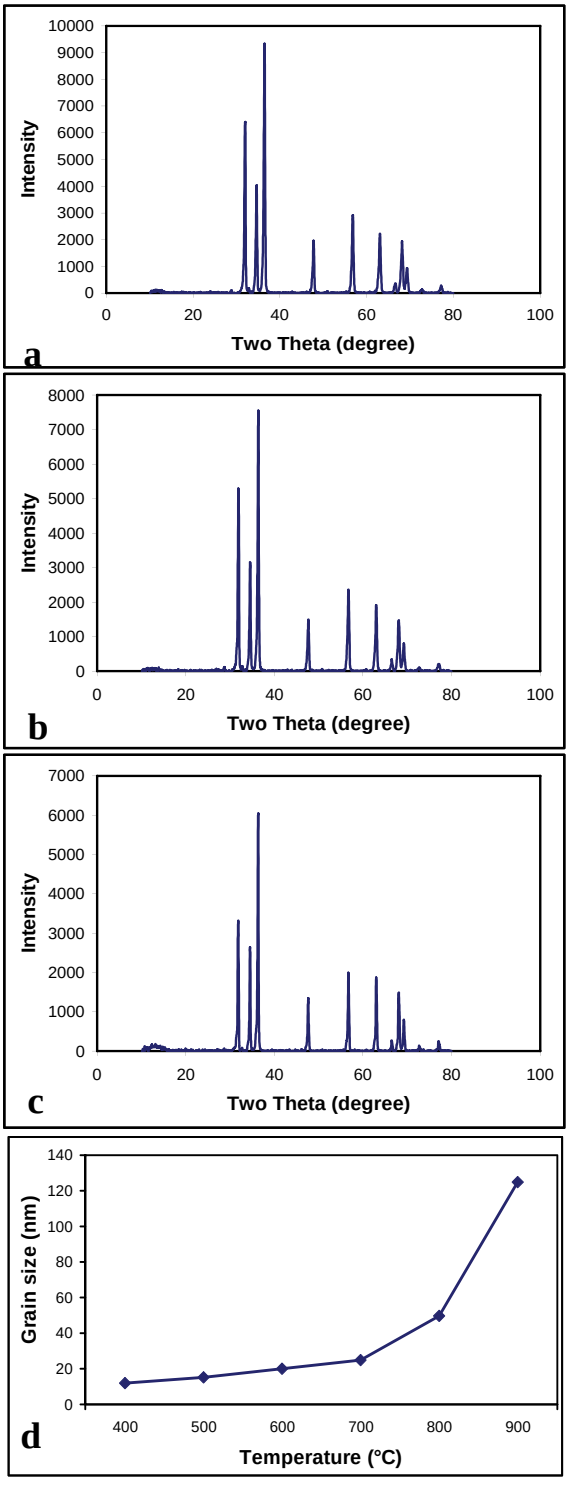
در شکل ۱d، نمودار اندازه دانه پودر ZnO بر حسب دمای تکلیس ترسیم شده است. اندازه دانه‌ها بر اساس معادله شرر محاسبه گردیده است. مشاهده می‌گردد که افزایش اندازه دانه‌ها در اثر زیاد شدن دمای تکلیس صورت گرفته است. رشد دانه‌ها در دمای پایین تکلیس به آرامی انجام می‌شود و سپس در دماهای بالاتر، این رشد تسریع می‌گردد. پیک‌های پراش با افزایش دمای تکلیس، تیزتر می‌شوند که دلالت بر بلوریت بیشتر ساختار دارد. میانگین اندازه دانه ها نیز با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. شکل ۲، تصاویر SEM نانو ذرات ZnO تکلیس شده در

www.SID.ir

Archive of SID

دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت را نشان می‌دهد. در این تصاویر، تجمعات ZnO با مورفولوژی شبه میله‌ای و نانو ساختارهای کوچکی که به صورت یک‌بعدی رشد نموده‌اند را می‌توان مشاهده نمود. زمانی که نمونه در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۳ ساعت تکلیس می‌گردد، بعضی از نانومیله ها به صفحات نانوکریستالی هگزاگونال و با میانگین اندازه ۱۰۰ nm ایجاد می‌شوند. همان طور که در شکل ۲c دیده می شود، مورفولوژی نانوپودر ZnO سنتز شده از ساختار میله ای منظم برخوردار است که طی آن زنجیرهای طولانی پلیمر به درون فضای آزاد ریزساختار نفوذ می کند و باعث تشکیل ZnO میله ای می‌شوند. هر چه این میله ها طویل تر و باریکتر باشند، نقش بسزایی می توانند در نانوکامپوزیت سازی سرامیک ها ایفاء کنند. همچنان که در تصاویر SEM مشاهده می‌گردد، نانوپودرهای ZnO سنتز شده تمایل به کامل تر شدن در اثر افزایش دمای تکلیس را نشان می دهند، که با نتایج نشان داده شده در الگوی XRD سازگار است. بنابراین می توان نتیجه گرفت، با اینکه افزایش دما طول میله ها را افزایش می دهد از طرف دیگر قطر میله ها نیز زیاد می‌شود که با کنترل شرایط مناسب می توان نانومیله های اکسید روی با ساختار ورتزیت با نسبت طول به قطر بهینه جهت استفاده در نانوکامپوزیت های زمینه سرامیکی جهت بهبود استحکام و چقرمگی شکست را سنتز نمود.

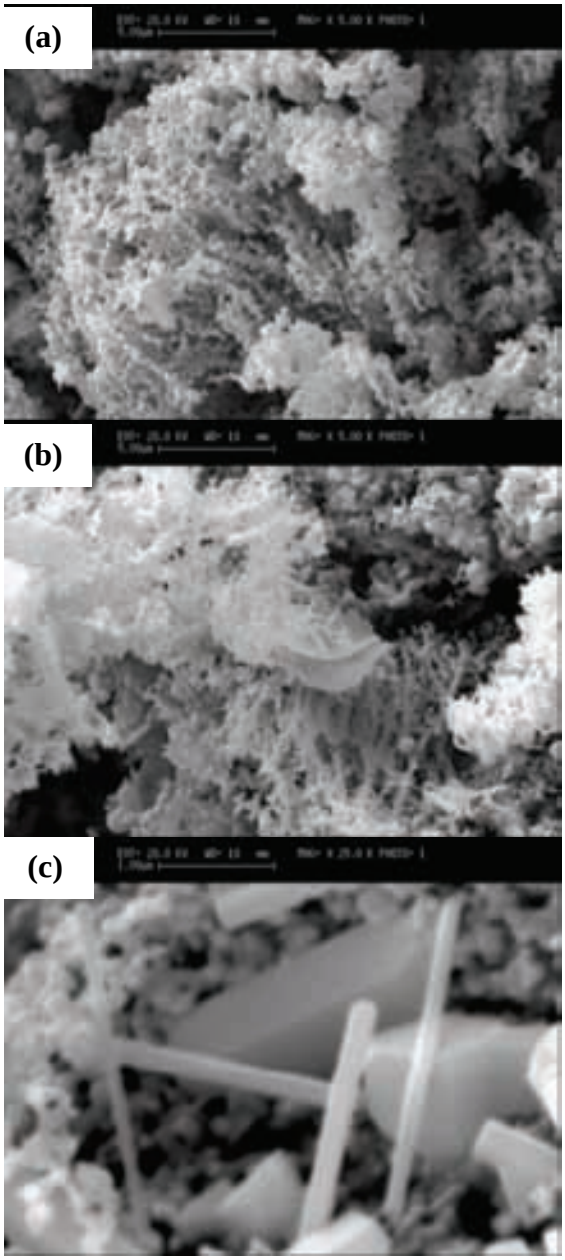
ZnO بعنوان یک کریستال قطبی، دارای سطوح با بار مثبت یا منفی است. انرژی کلیواژ سطح {001} تقریبا ۶۰٪ بیشتر از سطوح غیرقطبی {100} و {110} است. همچنین اکسید روی دارای یک گشتاور دو قطبی در جهت <001> است. این خواص موجب می‌شود که معمولا محور c سریع‌ترین جهت رشد باشد و سطح {001} اکسید روی دارای بیشترین انرژی سطحی با اندیس کم باشد و ZnO به سادگی در طول این جهت رشد کند. از طرف دیگر یک وجه صفحه هگزاگونال غنی از روی است و صفحات (001) را تشکیل می‌دهد، درحالیکه صفحه مقابل $(00\bar{1})$ است. نانوکریستال‌های اکسید روی ماهیتا قطبی هستند و سطح مثبت (001) که دارای روی است، ذرات اکسید روی جدید را به سطح خود جذب می‌کند و رشد ناهمسانگرد را در جهت (001) ادامه می‌دهد.



شکل۱: الگوهای XRD نانوذرات ZnO تکلیس شده در دماهای a) ۴۰۰ °C، b) ۵۰۰ °C، c) ۶۰۰ °C و d) اندازه دانه پودر ZnO بر حسب دمای تکلیس.

www.SID.ir

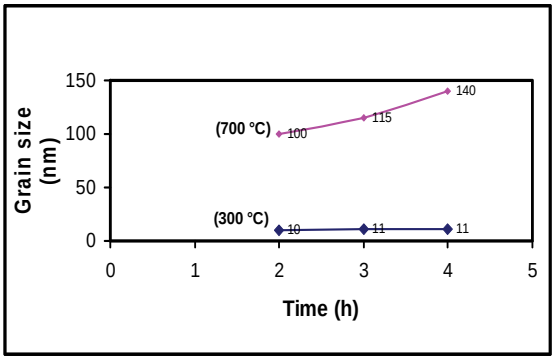
Archive of SID



شکل ۲: تصاویر SEM نانو ذرات ZnO در دماهای a) ۴۰۰ °C، b) ۵۰۰ °C و c) ۶۰۰ °C.

۳-۲- بررسی اثر زمان تکلیس

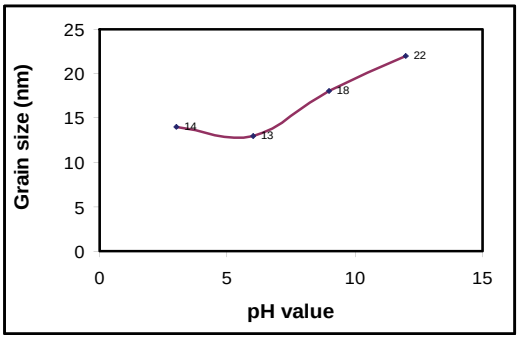
تاثیر زمان تکلیس بر روی اندازه دانه های پودر ZnO در شکل ۳ نشان داده شده است. در دمای تکلیس پایین، طولانی بودن زمان تکلیس، تاثیر کمی بر روی اندازه ذره دارد. اما وقتی که دمای تکلیس تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد، تاثیر قابل توجهی بر اندازه دانه دیده می‌شود که در نمودار شکل ۳ قابل مشاهده است. بنابراین، نسبت رشد برای ذره در دمای نسبتا بالای تکلیس، سریع بوده و دانه ها سریعتر رشد پیدا می کنند، به بیانی دیگر نقش دما نسبت به زمان جهت رشد ZnO بیشتر است.



شکل ۳: اندازه دانه پودر ZnO بر حسب زمان تکلیس در دو دمای مختلف.

۳-۳- بررسی اثر pH

تاثیر میزان pH بر میزان رشد اندازه دانه های ZnO در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می شود زمانی که مقدار pH زیر ۷ است، اندازه دانه تقریبا ثابت باقی می‌ماند. این بدان معنی است که محلول اسیدی می تواند مانع از رشد دانه شود. هنگامیکه مقدار pH حدود ۷ و بالاتر از آن است شیب خط زیاد شده که نشان دهنده این است که محیط قلیایی، تأثیر مثبت بر رشد دانه دارد. می‌توان نتیجه گرفت که محیط اسیدی از هیدرولیز جلوگیری می‌نماید، در حالیکه محیط قلیایی می‌تواند هیدرولیز را در طول واکنش تسریع ببخشد. زمانی که pH بالاتر از ۷ باشد، بدین معنی است که سرعت هیدرولیز در محلول بالا است و در نتیجه ذرات تجمع یافته زیادی تشکیل شده و دانه ها تمایل به رشد سریعی از خود نشان می دهند.



شکل۴: تغییر اندازه دانه در اثر تابعی از مقادیر pH، تکلیس شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

www.SID.ir

Archive of SID

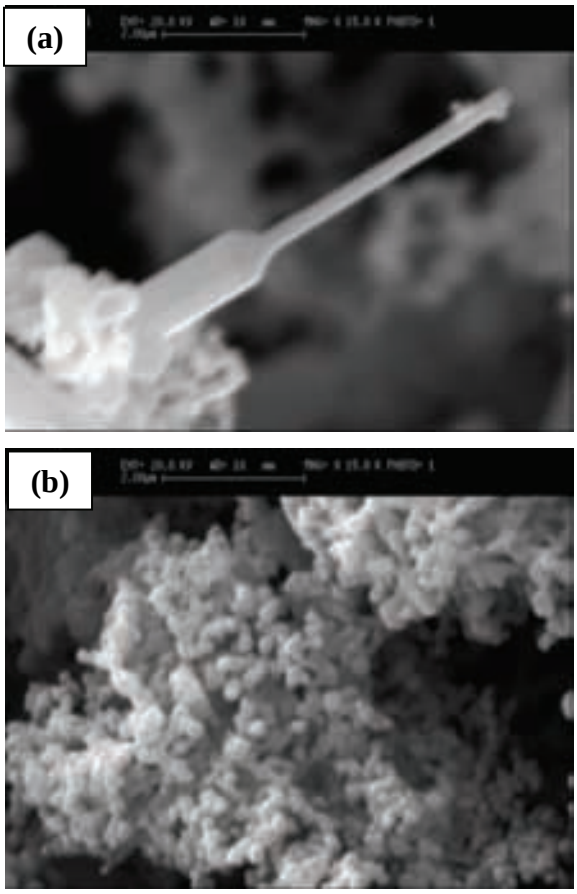
۳-۴- بررسی اثر غلظت آب

بعضی از پارامترها، مانند غلظت واکنش‌دهنده‌ها، نسبت مولی و نسبت آب سل به مونومرهای پیش ساخته در محلول سنتز نانو ساختارهای ZnO میله‌ای شکل مورد توجه قرار گرفته‌اند. شکل ۵، تصاویر SEM نانو ذرات ZnO را که در شرایط آزمایشی متفاوت به دست آمده‌اند، نشان می‌دهد. شکل ۵a، تصاویر SEM نانومیله دوشاخه ای ZnO را که با نسبت مولی آب به $Zn(NO_3)_2$، ۱:۱ به دست آمده را نشان می‌دهد. شکل ۵b، نیز تصاویر SEM نانوذرات ZnO را که با نسبت مولی آب به $Zn(NO_3)_2$، ۱:۲ به دست آمده را نشان می دهد.

زمانی که نسبت مولی $Zn(NO_3)_2$ به آب ۱:۱ می‌باشد، می‌توان به این نتیجه رسید که نانوذرات ZnO در یک جهت رشد نموده و مورفولوژی میله‌ای شکل را ساخته‌اند. اما وقتی نسبت مولی $Zn(NO_3)_2$ به آب، ۲:۱ باشد، نانوذرات منظم کروی با اندازه متوسط ۱۰۰ nm بدست می‌آید. این در حالیکه است که هیچ ذره میله‌ای شکلی در تصاویر SEM مربوطه مشاهده نمی‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که غلظت آب برای شکل گیری نانوذرات ZnO میله‌ای شکل اهمیت دارد و حضور آب اضافی مانع رشد نانوذرات به شکل میله‌ای می شود. بررسی نتایج آزمایش-های انجام یافته جهت سنتز نانومیله ها و نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از روش ژلاسیون بیانگر این مطلب بود که عامل غلظت کلیدی‌ترین فاکتور در کنترل شکل نانومیله های ZnO بوده و نقش بسزایی در سنتز نانومیله های دوشاخه ای دارد.

جوانه‌زنی و رشد بر مبنای تشکیل فاز جامد از محلول بنا شده است، به بیانی دیگر، ترمودینامیک و سینتیک جوانه زنی، رشد و آنیلینگ یک سیستم از طریق کنترل تجربی تنش‌های فصل مشترک است. بعنوان مثال قابلیت تفکیک مراحل جوانه‌زنی و رشد، کنترل پراکندگی اندازه نانوذرات را ممکن می‌سازد. هرگونه پدیده جذبی در فصل مشترک، تنش سطحی (یا بین سطحی) را کاهش می‌دهد. چنین اثری بطور کمی توسط معادله جذب گیبس بیان می شود. با کاهش تنش فصل مشترک، کاهش مهمی در انرژی و مانع جوانه‌زنی ایجاد می‌شود که در عوض منجر به کاهش اندازه ذره می‌شود و مرحله بزرگی از جوانه‌زنی ذره بسیار کوچک به همراه مرحله کوچکی از رشد پیش بینی می‌شود. در نتیجه انتظار می‌رود میانگین اندازه ذره (و توزیع آن) اساسا کاهش یابد. از نظر ساختاری ZnO سه نوع جهت رشد سریع دارد که عبارتند: [0001]، $[01\bar{1}0]$ و $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

با استفاده از این سیستم‌ها و تنظیم نرخ‌های رشد در طول این جهات، می‌توان به دامنه وسیعی از ساختارهای جدید رسید. یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین کننده مورفولوژی، اکتیویته نسبی وجوه مختلف رشد، تحت شرایط داده شده است. از نظر ماکروسکوپیک، یک کریستال پارامترهای سینتیکی مختلفی برای صفحات مختلف دارد که تحت شرایط رشد کنترل شده، خود را نشان می‌دهند. بنابراین پس از یک دوره اولیه جوانه‌زنی و رشد نهفته، یک کریستالیت معمولا به یک ماده سه بعدی با وجوه کریستالوگرافیک مشخص تبدیل می‌شود.



شکل۵: میکروگراف SEM نانو ذرات ZnO سنتز شده در شرایط متفاوت a) نانومیله های دوشاخه ای ZnO و b) نانوذرات کروی ZnO.

www.SID.ir

Archive of SID

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تجمعات میله‌ای شکل نانوساختارهای اکسید روی به شکل هگزاگونال با استفاده از روش ژلاسیون تهیه و سنتز شده‌اند. نتایج اشعه پراش X نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO سنتز شده به صورت ساختمان کریستالی ورتزیت درآمده اند. همه پیک‌ها را می‌توان با فاز اکسید طبیعی روی مطابقت داد که دلالت بر خلوص بالای نانو ذرات ZnO بدست آمده دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO، به صورت یک بعدی رشد نموده و تشکیل شبه میله‌ها را می‌دهند. نمونه‌ای که در ۶۰۰ °C تکلیس شده مورفولوژی میله ای شکل دارد. همچنین، دانه های نانومتری بسیاری در میان نانوساختارها برای نمونه‌های تکلیس شده در دماهای ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C به مدت ۳ ساعت وجود دارد که این ریزدانه ها در دماهای بالاتر یکی بعد از دیگری به یکدیگر متصل می شوند. بنابراین مورفولوژی میله ای نانو ذرات ZnO، به دمای تکلیس و غلظت آب موجود در محلول پیش ساخته بستگی دارد و پیدا کردن بهترین دمای تکلیس و میزان غلظت آب، تاثیر زیادی در تشکیل نانوساختارهای ZnO دارد. همچنین کنترل میزان pH و زمان تکلیس بر اندازه دانه نانومیله های اکسید روی تاثیر مستقیم دارد.

با اعمال شرایط بهینه سنتز، می توان نانومیله های منحصربفرد ZnO تولید کرد که در نانوکامپوزیت های سرامیکی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین نانومیله های دوشاخه ای سنتز شده در کار حاضر، می تواند روزنه جدیدی را بر روی دنیای نانوتکنولوژی باز کند.

مراجع

[1] C.M. Lieber, *Solid state communications*, **107**, 1998, 607.
[2] R.E. Smalley, B.I. Yakobson, *Solid state communications*, **107**, 1998, 597.
[3] Y. Yang, H. Chen, B. Zhao, *Journal of crystal growth*, **263**, 2004, 447.
[4] D.R. Clarke, *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 1999, 485.
[5] N.T. Hung, N.D. Quang, S.Bernik, *Journal of Materials Research*, **16**, 2001, 2817.
[6] Y. Shimizu, F.C. Lin, Y. Takao, M. Egashira, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 1998, 1633.
[7] R. Paneva, D. Gotchev, *Sensors and Actuators A-Physical*, **72**, 1999, 79.
[8] L. Gao, Q. Li, W.L. Luan, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 2002, 1016.
[9] B.D. Yao, H.Z. Shi, H.J. Bi, L.D. Zhang, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **12**, 2000, 6265.
[10] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, *Applied physics letters*, **78**, 2001, 407.
[11] Y. Dai, Y. Zhang, Q.K Li, C.W. Nan, *Chemical physics letters*, **262**, 2002, 83.
[12] M. Chen, Y. Xie, J. Lu, Y.J. Xiong, S.Y.T. Qian, X.M. Liu, *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 2002, 748.
[13] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, "Polymer-clay nanocomposities", John Wiley and Sons, 2000.
[14] B.D. Cullity, "*Elements of X-Ray Diffraction*", In: Morris Cohen, (editor). Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials. United States. 1978; pp. 281-285.

www.SID.ir