

## تأثیر دمای سنتز بر مورفولوژی نانو ذرات ZnO در روش هیدروترمال

الناز ترابی<sup>۱</sup>، ابراهیم قاسمی<sup>۲</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup><sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، <sup>۲</sup> موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران،  
<sup>۳</sup> دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین

eghasemi@iust.ac.ir

**چکیده:** در این مقاله نانو ذرات اکسید روی با استفاده از پیش ماده استات روی به روش هیدروترمال ساخته شد. تأثیر دما بر روی مورفولوژی و اندازه ذرات اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، نمونه‌ها در دماهای ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۷۰ و ۱۹۰ °C به مدت ۱ ساعت سنتز شد. مورفولوژی و ساختار مواد حاصل به وسیله پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که واکنش برای تشکیل اکسید روی در بالای ۱۰۰ °C کامل می‌شود. بررسی‌های SEM مشخص کرد که مورفولوژی ذرات با دمای سنتز دچار تغییرات زیادی می‌شود. مورفولوژی‌های میله‌ای، سوزنی، گروی و هگزاگونال در دمای ۱۰۰ تا ۱۹۰ °C تشخیص داده شد. میانگین اندازه بلورک‌ها برای محدوده دمایی بالا، از ۲۳ تا ۴۲ نانومتر تغییر کرد.

**کلید واژه:** اکسید روی، هیدرو ترمال، مورفولوژی، نانو ذرات.

## ۱- مقدمه

اکسید روی (ZnO)، یک نیمه هادی با باند گپ عریض (3.27 eV) و ساختار شش وجهی است. بر اساس ویژگی‌های اکسید روی، تاکنون تحقیقات زیادی بر روی آن در کاربردهایی نظیر لیزرهای UV، دیودهای نوری و وسایل پیزوالکتریک انجام شده است. در بسیاری از کاربردها، نه تنها اندازه بلکه شکل ZnO نیز نقش مهمی در تعیین میزان کارایی محصول دارد. روش‌های بسیاری برای ساخت بلور ZnO ایجاد شده است. روش‌های خشک مانند تبخیر حرارتی و رسوب بخار شیمیایی و روش‌های فاز محلول به طور گسترده‌ای برای ساخت نانوساختارها و میکروساختارهای ZnO استفاده می‌شوند [۱ و ۲]. روش‌های محلول برای ساختار یک بعدی ZnO به دلیل دمای رشد کم، هزینه کم و داشتن پتانسیل برای تولید عمده، دورنمای بهتری دارند و عموماً از مواد فعال کننده سطح در فرآیند محلول، جهت کنترل مورفولوژی و اندازه ساختار استفاده می‌شود [۳].

بطور کل، شکل میله‌ای و یا سوزنی بلور ZnO از طریق تنظیم نسبت  $Zn^{2+}$  به  $OH^-$  و یا نیروی محرکه رشد بلور کنترل می‌شود [۴]. غلظت  $Zn^{2+}$  و  $OH^-$ ، شکل گیری  $Zn(OH)_2$  و  $Zn(OH)_4^{2-}$  در محلول واکنش را محدود می‌کند [۴-۶]. بر اساس مدارک و مطالعات قدیمی تر چگونگی شکل گیری  $Zn(OH)_2$  به عنوان یک شرط اولیه برای کنترل رشد بلوری سوزنی شکل ZnO است. این مشاهده با سازوکار رسوب مجدد انحلال که در آن  $Zn(OH)_2$  به عنوان منبع تامین کننده روی عمل می‌کند، سازگار است [۵].

سان<sup>۱</sup> و همکارانش اکسید روی را به روش هیدروترمال سنتز کردند و اثر ماده فعال سطحی<sup>۲</sup> CTAB را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که در حضور CTAB پیک‌ها باریک‌تر و بلندتر از پیک‌های مربوط به نمونه حاصل بدون حضور CTAB هستند [۷]. ارتن الا<sup>۳</sup> و همکارانش اکسید روی را به روش هیدروترمال تولید کردند و از ماده فعال سطحی PEG400 استفاده کردند و مشاهده کردند که در حضور PEG ساختارهای میله‌ای شکل و در نبود PEG، ساختارهای شبه گلی تشکیل می‌شود [۸]. تی ژنگ<sup>۴</sup> و همکارانش اکسید روی را به روش هیدروترمال سنتز کردند و از ماده فعال سطحی پلی وینیل الکل (PVA) استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که PVA می‌تواند در افزایش طول و مورفولوژی اکسید روی دو سر سوزنی کمک کند [۹]. وانگ<sup>۵</sup> و همکارانش اکسید روی را به روش هیدروترمال سنتز کردند و اثر زمان، غلظت پیش ماده و pH را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند با افزایش زمان واکنش شکل، از هرم‌های شش ضلعی به میله‌های نبشی شکل تغییر می‌کند و در مقادیر بالای pH میله‌های به هم پیوسته، به شکل گل به دست آمد و غلظت پیش ماده‌ها نقش کلیدی را در شکل‌گیری میکرو میله‌ها به عهده دارند [۱۰].

در خصوص اثر دما بر ریز ساختار و مورفولوژی گزارش‌های چندانی منتشر نشده است. در این مقاله، تاثیر دمای سنتز بر ویژگی‌های مورفولوژیکی ذرات در فرآیند هیدروترمال بررسی شده است.

## ۲- روش کار تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

استات روی دوآبه  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  اتانول  $C_2H_5OH$ ، هیدروکسید سدیم NaOH و آب مقطر محصول شرکت Merck و با خلوص بالا استفاده شد.

### ۲-۲- روش ساخت اکسید روی

برای ساخت اکسید روی از روش هیدروترمال استفاده شد. ابتدا مقدار مشخصی استات روی در آب مقطر توسط همزن مغناطیسی حل شد و محلول ۰/۵ مولار استات روی آماده شد سپس به میزان کافی هیدروکسید سدیم برای تنظیم pH به محلول فوق اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی با دور ۷۵۰ rpm در دمای محیط همزده شد. و در نهایت محلول شفاف حاصل در اتوکلاو زنگ نزن با جداره تفلونی ریخته شد و ۲۰۰CC اتانول به آن اضافه شد. نمونه‌ها در دماهای ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۷۰ و ۱۹۰°C به مدت ۱h سنتز شد. سپس اتوکلاو در دمای محیط سرد و رسوب حاصل توسط فیلتر خلاء جدا شد و به منظور خروج نمک و دیگر ناخالصی‌ها چندین مرتبه با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد. و در نهایت در خشک کن با دمای ۷۰°C به مدت ۴h خشک گردید.

<sup>1</sup> Sun

<sup>2</sup> Surfactant

<sup>3</sup> Erten-Ela

<sup>4</sup> Tzeng

<sup>5</sup> Wang

بررسی فازی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس انجام شد. برای این کار، از دستگاه XRD مدل PW 1800 PHILIPS مجهز به یک تولید کننده پرتو  $CuK\alpha$  با طول موج  $1.542 \text{ \AA}$  و ولتاژ شتاب دهنده  $40 \text{ KV}$  و جریان  $30 \text{ mA}$  استفاده شد. اندازه گیری‌ها در محدوده زاویه پراش  $4^\circ$  تا  $90^\circ$  درجه و با  $\text{Step Size} = 0.04^\circ$  و مدت زمان آشکار سازی  $2^\circ$  ثانیه انجام گرفت.

برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی (اندازه، شکل و توزیع اندازه ذرات) نمونه‌های به دست آمده در شرایط مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل FE SEM S-416002 استفاده شد. به منظور دستیابی به تصاویر با کیفیت سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش داده شد.

برای اندازه گیری میزان نورتایی نمونه‌ها از دستگاه اسپکترومینیسانس PerkinElmer مدل LS55 ساخت آمریکا استفاده شد، که این دستگاه قابلیت اندازه گیری فسفرسانس، فلورسانس، بیولومینسانس را دارد. سرعت دتکتور  $1200-500 \text{ nm/min}$  می‌باشد. شکاف نشر آن  $20-2/5$  نانومتر و شکاف تهییج آن  $15-2/5$  نانومتر می‌باشد.

## ۲-۳- تعیین اندازه بلورک‌ها

در این مقاله از دو روش برای اندازه گیری اندازه بلورک استفاده شد:

الف- رابطه شرر: طبق این رابطه که به شرح زیر است از پیک اصلی برای اندازه گیری استفاده می‌شود:

$$D = 0.9(\lambda/\beta \cos\theta) \quad (1)$$

در این رابطه  $D$  قطر بلورک،  $B$  عرض پیک در نصف شدت بیشینه،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس ( $0.154 \text{ nm}$ ) و  $\theta$  زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. در این رابطه  $B$  برحسب رادیان می‌باشد.

ب- رابطه اصلاح شده شرر: در این روش از تمام پیک‌ها برای اندازه گیری استفاده شد. برای این کار، رابطه شرر به شرح زیر اصلاح شد [۱۲]:

$$\ln \beta = \ln 0.9(\lambda/D) + \ln 1/\cos\theta \quad (2)$$

تغییرات  $\ln B$  را بر حسب  $\ln 1/\cos\theta$  رسم کرده و تغییرات خطی منحنی را در نظر می‌گیریم، یعنی بهترین خط را در منحنی قرار می‌دهیم، در این صورت عرض از مبدا این خط معادل  $\ln \frac{0.9\lambda}{D}$  خواهد بود که با معلوم بودن  $\lambda$  مقدار  $D$  با کمترین خطا به دست می‌آید.

دو شدت نسبی  $IR_1$  و  $IR_2$  به صورت زیر تعریف شد:

$$IR_1 = \frac{I(101)}{I(101) + I(002)} \quad (1)$$

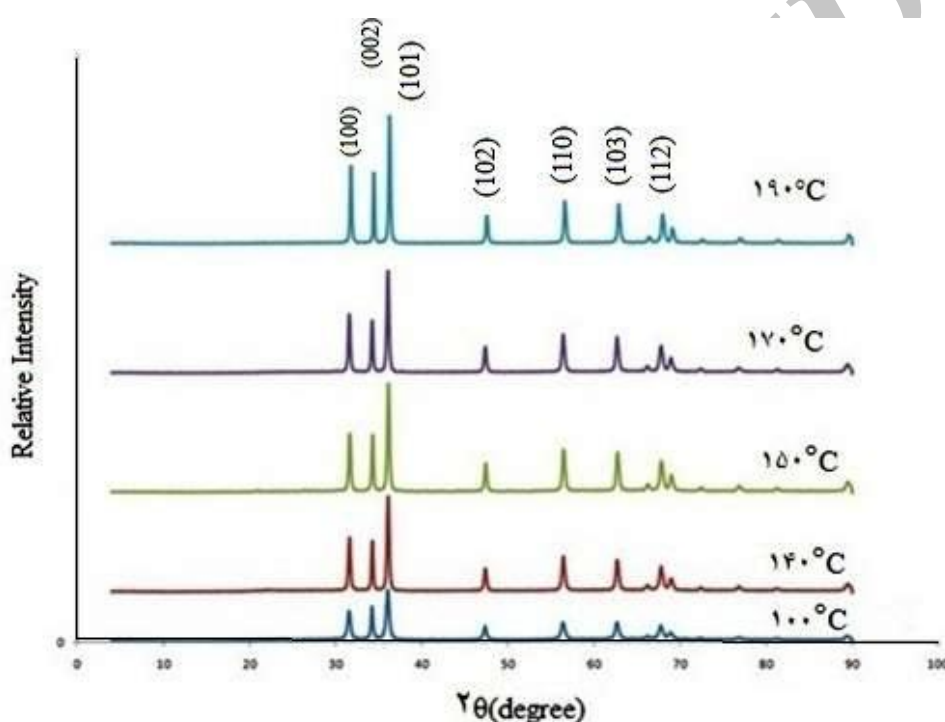
$$IR_2 = \frac{I(101)}{I(101) + I(100)} \quad (2)$$

هدف از این کار ارزیابی نیمه کمی از فاز تشکیل شده و رشد جهت دار ذرات است. البته شدت نسبی به تنهایی یک مقیاس دقیق برای این کار نیست ولی می‌تواند به عنوان یک عامل مقایسه‌ای مورد استفاده قرار گیرد.

## ۳- نتایج و بحث

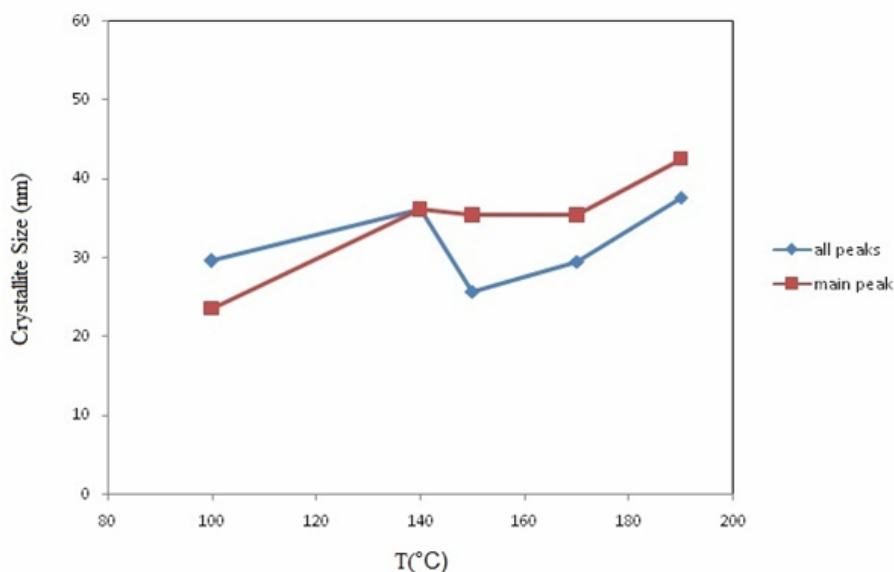
## ۳-۱- بررسی اثر دمای هیدروترمال بر تشکیل فاز اکسید روی

دمای هیدروترمال یکی از عوامل مهم در تشکیل فاز اکسید روی است. اثر پنج دمای ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۷۰ و ۱۹۰°C در مدت زمان ثابت ۱ ساعت و غلظت ثابت ۰/۵ مولار بر روی نمونه بررسی شد. نتایج XRD به دست آمده در زمان ۱ ساعت هیدروترمال و غلظت ۰/۵ مولار هیدروترمال در دماهای ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۷۰ و ۱۹۰°C در شکل ۱ ارائه شده است. شکل ۱ نشان می‌دهد که در تمام دماهای فوق، اکسید روی تنها فاز تشکیل شده است و فاز فرعی دیگری دیده نمی‌شود. اکسید روی به دست آمده با شماره کارت JCPDS ۰۲۰۵-۰۷۹-۰۱ همخوانی کامل دارد. به این ترتیب تغییر دمای سنتز در محدوده دمایی آزمایش شده تغییری در محصول واکنش ایجاد نمی‌کند.



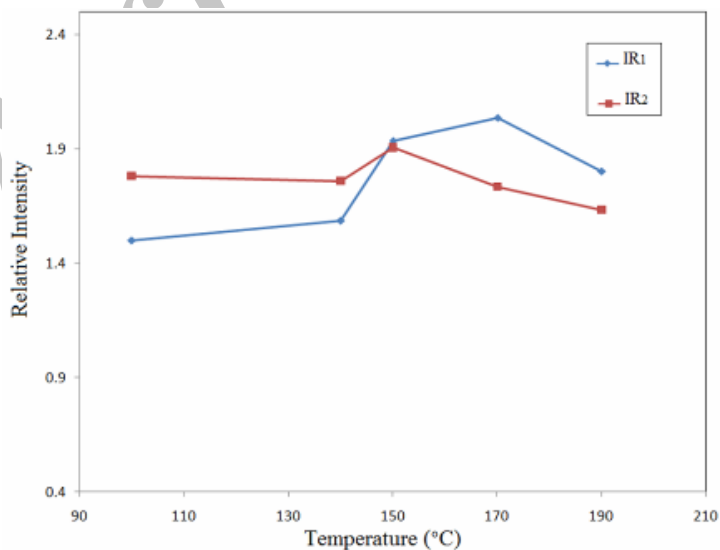
شکل ۱- الگوهای XRD پودرهای سنتز شده در دماهای ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۷۰ و ۱۹۰°C در زمان ۱ ساعت و غلظت ۰/۵ مولار

شکل ۲ تغییرات اندازه بلورک‌های تشکیل شده را با دمای هیدروترمال نشان می‌دهد از این شکل می‌توان فهمید که غیر از محدوده دمای ۱۴۰ تا ۱۵۰°C که در روش اصلاح شده شرر کاهش و در محدوده ۱۵۰ تا ۱۷۰°C افزایش بیشتری است، روند تغییرات اندازه بلورک‌ها با دما براساس هر دو روش اندازه‌گیری شده دارای روند تغییرات تقریباً مشابهی است. تشابه تغییرات برای دو روش، نشان دهنده سازوکار مشابه رشد ذرات در جهات مختلف در مقایسه با جهت بلوری (۱۰۱) است. همچنین تفاوت تغییرات بدان معنی است که در دماهای مختلف، سازوکارهای رشد و تبلور مختلفی برای ذرات اکسید وجود دارد.



شکل ۲- اندازه بلورک بر حسب دما

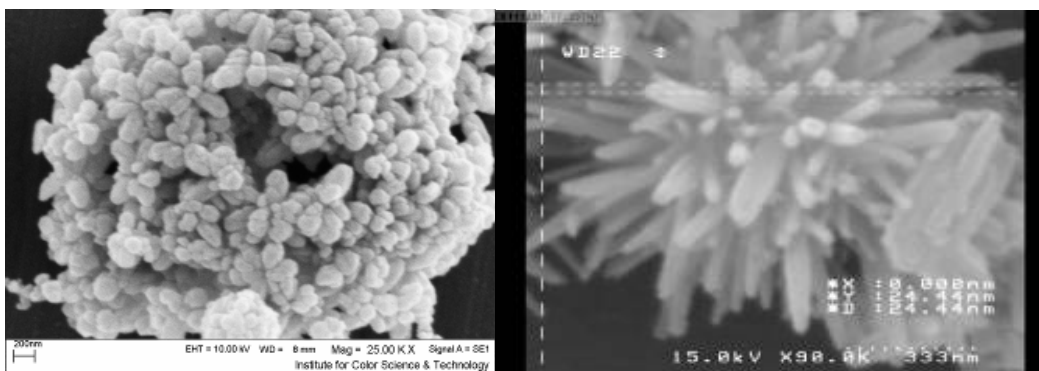
شکل ۳ تغییرات شدت نسبی پیک‌های صفحات (۱۰۱) و (۰۰۲) و (۱۰۰) را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه رشد ذرات در ZnO عموماً در جهات خاص انجام می‌شود تغییرات نسبی شدت‌ها می‌تواند معیاری برای مقایسه رشد ترجیحی ذرات در جهات خاص باشد. بر اساس این شکل مشخص است که تغییرات IR<sub>1</sub> تا دمای ۱۷۰°C دارای روند افزایشی است به این معنی که صفحه (۱۰۱) نسبت به صفحه (۰۰۲) دارای رشد بیشتری می‌باشد. از دمای ۱۷۰ به بعد با کاهش شدت نسبی مواجه هستیم که نشان می‌دهد این روند معکوس شده است. تغییرات شدت نسبی IR<sub>2</sub> نشان می‌دهد که از دمای ۱۰۰ تا ۱۹۰°C عمدتاً با کاهش شدت نسبی مواجهیم به جز دمای ۱۴۰ تا ۱۵۰°C که روند بر عکس افزایشی است و وجه مشترک تغییرات IR<sub>1</sub> و IR<sub>2</sub> در محدوده دمایی ۱۴۰ تا ۱۵۰°C و ۱۷۰ تا ۱۹۰°C می‌باشد، که به ترتیب افزایشی و کاهش‌ی است.



شکل ۳- تغییرات شدت نسبی بر حسب دما

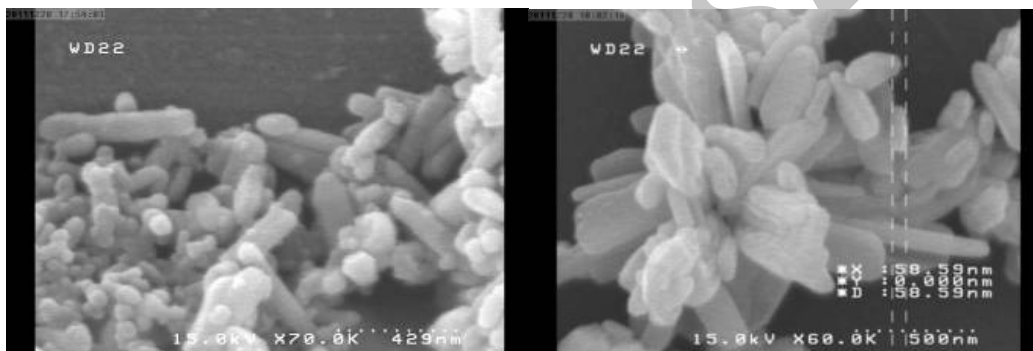
### ۳-۱-۱- آنالیز ریزساختاری SEM

شکل ۴ تصاویر SEM مربوط به پودرهای سنتز شده در دماهای ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۷۰ و ۱۹۰°C که در زمان ثابت ۱ ساعت و غلظت ۰/۵ مولار تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد.



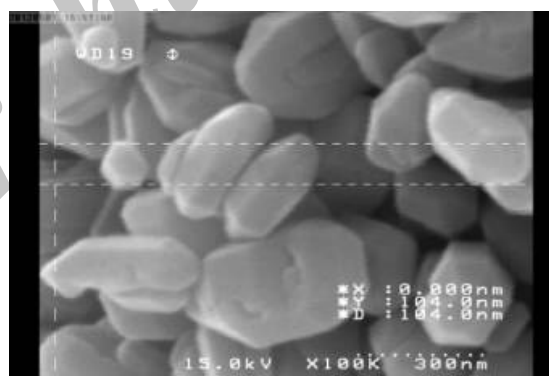
ب

الف



د

ج

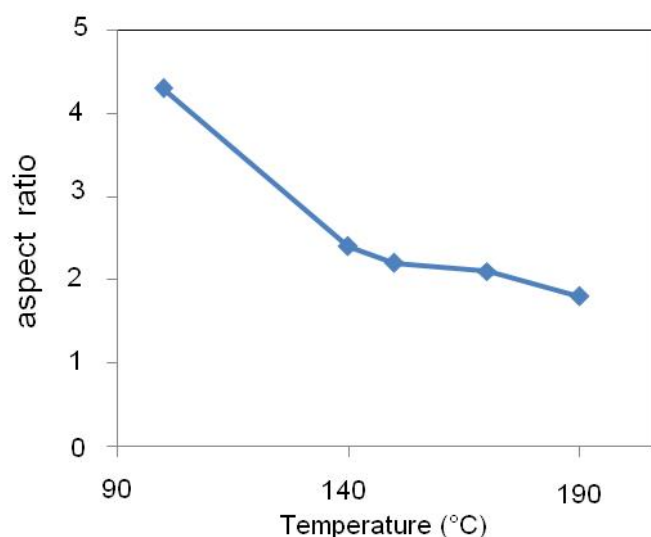


ه

شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف هیدروترمال در زمان ثابت ۱ ساعت و غلظت ثابت ۰/۵ مولار (الف) ۱۰۰°C (ب) ۱۴۰°C (ج) ۱۵۰°C (د) ۱۷۰°C (ه) ۱۹۰°C

تصویر ریزساختاری دمای ۱۰۰°C، یک ساختار سوزنی شکل با توده‌های کروی را نشان می‌دهد، با افزایش دما تا ۱۴۰°C به صورت آشکاری شکل ذرات از حالت سوزنی خارج شده و به حالت میله‌ای تبدیل می‌شود، با افزایش دما تا ۱۷۰°C ذرات به صورت

تک محور و میله‌ای رشد کرده‌اند ولی وضعیت توده‌ای کروی مانند قبل دیده نمی‌شود. در دمای  $190^{\circ}\text{C}$  یک دسته ذرات شش وجهی با نسبت طول به عرض کمتر ( $1/8$ ) مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد در این دما سازوکار اصلی رشد ذرات و تبدیل آنها به حالت شش وجهی است که در برخی مواضع این سازوکار کامل نشده و مشابه دمای  $170^{\circ}\text{C}$  به شکل میله‌ای باقی مانده‌اند. تغییرات نسبت طول به قطر این ذرات در دماهای مختلف از طریق اندازه‌گیری ابعاد ذرات به کمک نرم افزار Image Processing انجام شد که نتیجه آن در شکل ۵ قابل رویت است. بر این اساس، نسبت طول به عرض از دمای  $100$  تا  $190^{\circ}\text{C}$  روندی کاهشی دارد و میزان کاهش از دمای  $100$  تا  $140^{\circ}\text{C}$  قابل توجه است. این کاهش نشان دهنده تغییر پیوسته مورفولوژی ذرات از حالت سوزنی به حالت میله‌ای و هگزاگونال است. شایان ذکر است که تعیین سازوکار حاکم بر تغییرات مورفولوژی و نحوه تاثیر دما نیاز به بررسی‌های دقیق ترمودینامیکی دارد که در این بحث نمی‌گنجد ولی در منابع مطالعاتی موجود نیز در این رابطه بحث چندانی انجام نشده و تنها به ارایه تغییرات مورفولوژی اشاره شده است.



شکل ۵- نمودار نسبت طول به قطر بر حسب دما

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. تمام نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف، فاز ورتزیت تنها فاز تشکیل شده است و فاز جانبی دیگری مشاهده نمی‌شود. به عبارت تشکیل فاز اکسید روی با تغییر دمای سنتز تغییر چندانی نمی‌کند. با این حال، بررسی‌های ریز ساختاری نشان داد که شکل ذرات تغییر قابل توجهی نشان می‌دهد. با افزایش دما از  $100$  تا  $190^{\circ}\text{C}$  ذرات از حالت سوزنی به میله‌ای و در نهایت به هگزاگونال تغییر شکل می‌دهند. نسبت طول به قطر ذرات با افزایش دما از  $4/3$  تا  $1/8$  کاهش می‌یابد. اندازه بلورکها دارای تغییرات نوسانی است، به طوری که از  $140$  تا  $160^{\circ}\text{C}$  کاهش و در سایر دماها افزایش نشان می‌دهد. بررسی ما ثابت کرد، که به دلیل رشد ترجیحی ذرات، در صورت استفاده از روش اندازه‌گیری بلورکها (روش شرر)، تمام پیکها باید در نظر گرفته شود و با استفاده از شدن نسبی پیک‌های پراش اشعه ایکس می‌توان رشد ترجیحی ذرات را تشخیص داد.

## مراجع

1. W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, Z. W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *J. Cryst. Growth* 203 (1999) 186-196.
2. J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming, Z. Li, A. S. Biris, Polyvinylpyrrolidone-directed crystallization of ZnO with tunable morphology and bandgap, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3897-3905.
3. D. F. Zhang, L. D. Sun, J. L. Yin, C. H. Yan, R. M. Wang, Attachment-driven morphology evolution of rectangular ZnO nanowire, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8786-8790.
4. M. Andre s-Verge s, A. Mifsud, C. J. Serna, Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 959-963.
5. R. A. Mcbride, J. M. Kelly, D. E. McCormack, Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1196-1201.
6. J. Xie, p. Li, Y. Wang, Y. Wei, synthesis of needle- and flower-like ZnO microstructures by a simple aqueous solution route, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 112-116.
7. X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng, Y. D. Li, "A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods", *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 99-104.
8. Sule Erten-Ela, Sadik Cogal, Siddik Icli, "Conventional and microwave-assisted synthesis of ZnO nanorods and effects of PEG400 as a surfactant on the morphology" *Inorganica Chimica Acta.*, 362 (2009) 1855-1858.
9. S. K. Tzeng, M. H. Hon, I. C. Leu, "Growth characteristics of ultra long double-ended acicular ZnO synthesized by a hydrothermal process", *Jornal of Crystal Growth.*, 311(2009) 4510-4517.
10. Hu Wang, Juan Xie, Kangping Yang, Ming Duan, "Growth Mechanism of Different Morphologies of ZnO Crystals Prepared by Hydrothermal Method", *J. Mater. Sci. Technol.*, 27(2011) 153-158.
11. Xiangyang Ma, Hui Zhang, Yujie Ji, Jin Xu, Deren Yang, "Sequential occurrence of ZnO nanoparticles, nanorods, and nanotips during hydrothermal process in a dilute aqueous solution" , *Materials Letters*.59 (2005)3393-3397.

۱۲. مزده محمد عزیزاده هنجی، ابراهیم قاسمی، احمد منشی، "تاثیر دمای سنتز بر ویژگیهای نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن"، هشتمین کنگره سرامیک ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران ۱۳ و ۱۴ اردیبهشت ۱۳۹۰.