



دکتر جعفر جوادپور، نویسنده‌ی
مسئول مقاله، دانشگاه علم و
صنعت ایران

تأثیر پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) بر اندازه ذرات و خواص نوری نانوذرات اکسید روی سنتز شده با روش ترمولیز

مریم کریمی^۱، سید محمد میر کاظمی^۱، جعفر جوادپور^{۱*}، یاسر وحیدشاد^۲،
محمد رضا جهان نما^۲

^۱ دانشگاه علم و صنعت ایران، ^۲ پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی ایران

چکیده: نانوذرات اکسید روی (ZnO) با استفاده از روش ساده و تک‌مرحله‌ای ترمولیز، با حل کردن استات روی به عنوان منبع تامین‌کننده روی و پلی‌وینیل‌پیرولیدون به عنوان عامل فعال‌ساز سطحی در اتیلن‌گلیکول در دمای ۶۰°C تهیه شده است. در این تحقیق تاثیر مقادیر مختلف عامل فعال‌ساز سطحی PVP بر روی ساختار و فاز نهایی نانوذرات حاصل بررسی شد. دمای تجزیه کمپلکس در این سنتزها ۱۵۰°C انتخاب شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد ساختار کریستالی ترکیب حاصل ورتزیت است و اندازه بلورک‌های این ترکیب با افزایش مقدار PVP تا ۰/۱۹۷ گرم دارای روند کاهشی است و بیشتر از این مقدار افزایش می‌یابد. ترکیب اکسید روی حاصل از سنتز، توسط آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و UV-Vis به ترتیب به منظور مطالعه ویژگی‌های ساختاری، بررسی خواص نوری مشخصه‌یابی می‌شوند. همچنین برای بررسی رفتار حرارتی این ماده و بررسی توزیع اندازه ذرات به ترتیب از دستگاه توزین حرارتی و آنالیز پراکنش دینامیک نور استفاده شد.
کلمات کلیدی: نانوذرات ZnO، ترمولیز، پلی‌وینیل‌پیرولیدون.

۱- مقدمه

اکسید روی یکی از مهمترین نیمه رساناهای مورد استفاده در علم و صنعت امروز به شمار می‌رود. از این ترکیب به عنوان رنگدانه در تولید رنگ، مواد بیولوژیک و آنتی‌باکتریال، کاربردهای سنسوری، سلول‌های خورشیدی و دیودهای نوری استفاده می‌شود [۱]. اکسید روی یک ماده مفید برای ساخت بسیاری از قطعات الکترونیکی است شکاف انرژی مستقیم این ماده در حالت ۳/۳۷eV بالک است و تحرک الکترون‌های بالا در حدود $50 \text{ cm}^2/\text{V}$ برخوردار است. ZnO علاوه بر خواص ذکر شده دارای ویژگی‌های دیگری مانند رسانایی الکتریکی بالا ($>10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) همچنین تعداد حامل‌های بار آن در حدود 10^{21} cm^{-3} است [۲ و ۳].

روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات معرفی شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش سل-ژل، سنتز میکرومولسیون، روش مکانوشیمیایی، اسپری پیرولیز، تجزیه حرارتی پیش‌ماده‌های آلی، سنتز هیدروترمال، خودچینشی، سنتز میکروموج [۴]، سنتز پلاسما RF [۵]، و ترمولیز [۶] اشاره کرد. در سنتز نانوذرات به روش شیمیایی، جذب شیمیایی ترکیبات آلی یا عامل پوشش دهنده سطحی بر روی شکل ذرات تاثیر گذار است. تفاوت در تمایل پیوند عوامل پوششی با یک صفحه نسبت به صفحات دیگر سبب ایجاد تاثیرات چشمگیر بر رشد و مورفولوژی ذرات می‌شود [۷]. PVP ماده‌ی پلیمری غیر سمی و غیر یونی است که دارای گروه‌های عاملی C=O، C-N و CH₂ است که به صورت گسترده در سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد مولکول PVP حاوی یک بخش آبدوست (پیرولیدون) و یک بخش آب‌گریز (گروه آلکیل) است به همین دلیل آب و بسیاری از مایعات غیرآبی حلال مناسبی برای آن به شمار می‌رود [۸].

۲- فعالیت‌های تجربی

برای سنتز نانوذرات ZnO از مخلوطی از استات روی ($Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$, 99.99%, Merck) به عنوان ماده اولیه تامین کننده روی، اتیلن گلیکول ($(CH_2OH)_2$, 99.99%, Merck) به عنوان حلال و پلی‌وینیل پیرولیدون^۱ ($(PVP)((C_6H_9NO)_n$, 99.99%, Merck) به عنوان عامل فعال‌ساز سطح استفاده شد. مقدار مواد مورد استفاده در سنتز ۱/۷۵ میلی مول استات روی به همراه مقادیر مختلف PVP (مطابق جدول ۱) در ۲۰ میلی‌لیتر حلال اتیلن گلیکول در یک فلاکس سه دهانه حل شدند سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق هم خورد، با رسیدن به دمای $60^\circ C$ در این دما به مدت ۱ ساعت هم خورد سپس با اعمال گاز آرگون دما با نرخ گرمایش ۵ درجه بر دقیقه به دمای $150^\circ C$ رسانده شد و در این دما نیز به مدت یک ساعت نگهداری شد برای یکنواخت بودن فرآیند گرمایش از حمام روغن استفاده شد. شیری رنگ شدن مخلوط واکنش بیانگر شروع فرآیند جوانه‌زنی و رشد بود. پس از تکمیل واکنش تا رسیدن به دمای اتاق به محتویات داخل فلاکس زمان داده شد سپس ۲۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد محصول سانتریفیوژ دوباره در یک حلال قطبی مانند اتانول پخش شده و عمل شست و شو چند بار انجام گرفت و در دمای $80^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد که پس از آن این ماده سنتز شده آماده مشخصه‌یابی و آنالیز بود. خواص ساختاری نمونه‌های سنتز شده پراش اشعه ایکس از مدل Explorer ساخت شرکت GNR با لامپ آند مس در محدوده $90^\circ-15^\circ$ با سرعت روبش $0.2^\circ/s$ درجه در ثانیه استفاده شد. طیف جذب توسط دستگاه اسپکترومتر ماوراء بنفش/مرئی دستگاه PG instruments Ltd مدل T80+ در محدوده $1100-300$ nm اندازه‌گیری شده است. برای طیف-سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۲ (FT-IR) نانو ذرات ZnO از دستگاه Nicolet 6700 ساخت شرکت Thermo scientific در محدوده طول موج $4000-500$ cm⁻¹ استفاده شده است. همچنین به منظور بررسی آنالیز حرارتی از دستگاه توزین حرارتی^۳ (TGA) مدل PT-1600 ساخت شرکت Linseis در محدوده دمایی $50^\circ C$ تا $700^\circ C$ در اتمسفر هوا استفاده شد. برای بررسی توزیع اندازه ذرات نیز از دستگاه Zetasize شرکت MALVERN استفاده شد. آنالیز پراکنش دینامیک نور^۴ (DLS) تکنیکی برای تعیین اندازه ذرات است.

۳- نتایج و بحث

برای بررسی اثر مقادیر مختلف PVP بر سنتز نانوذرات ZnO در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده با مقادیر مختلف از این عامل فعال‌ساز سطح ارائه شده است. بر اساس این نتایج سه پیک اصلی در موقعیت‌های 31.7° ، 34.4° و 36.2° قرار دارند که با توجه به ساختار مرجع ثبت شده در نرم‌افزار ارائه دهنده طیف‌های XRD و نیز کارت استاندارد $36-1451$ ساختار هگزاگونال ZnO را تایید می‌کند. زوایای 31.7° ، 34.4° و 36.2° به ترتیب توسط صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) در ساختار هگزاگونال برای ترکیب ZnO با ثوابت شبکه $a = 3.7249$ Å و $c = 5.206$ Å اندیس‌گذاری می‌شود [۹]. در این تحقیق تاثیر مقادیر مختلف PVP در دمای $150^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به جدول ۱ اندازه نانوذرات ZnO با مقدار 0.194 گرم PVP طبق رابطه شرر دارای کوچکترین اندازه بلورک معادل 17 nm است. از طرفی سنتز نانوذرات بدون عامل فعال‌ساز سطحی بالاترین اندازه بلورک را نشان می‌دهد زیرا PVP یک عامل پوششی است که به دلیل میان‌کنش‌های قوی سطح نانوذرات با این عامل فعال‌ساز سطحی و جذب انتخابی آن روی صفحات مختلف کریستالوگرافی رشد صفحات در جهت‌های خاص متوقف شده و سبب کاهش قطر نانوذرات ZnO می‌شود [۱۰]. در این سنتز PVP سرعت رشد و اندازه ی نانو ذرات ZnO را تنظیم کرده است. علاوه بر پهنای پیک‌ها و در نتیجه اندازه بلورک‌ها نکته دیگری که از الگوی پراش اشعه ایکس قابل درک است شدت پیک (۰۰۲) که تایید کننده این واقعیت است که استفاده از عامل فعال‌ساز سطحی PVP در نمونه 0.194 گرم PVP رشد برخی از صفحات ZnO در جهت‌های (۱۰۱) و (۱۰۰) کاهش داده و بنابراین پیک (۰۰۲) نسبت به سایر نمونه‌ها رشد داشته است.

¹ Polyvinylpyrrolidone

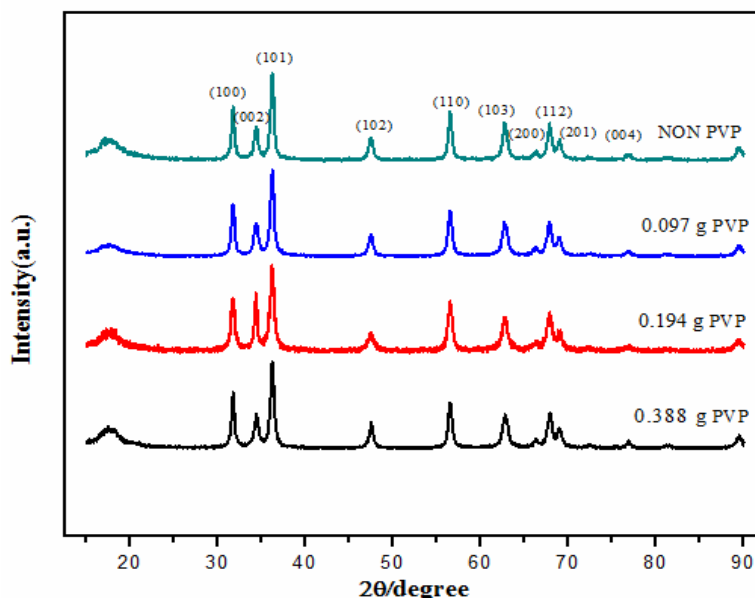
² Fourier Transform Infrared (FT-IR)

³ Thermal Gravimetric Analysis

⁴ Dynamic light scattering

جدول ۱- شرایط سنتز نمونه‌های ZnO با مقادیر مختلف PVP

شماره نمونه	استات روی دی‌هیدراته	حلال	PVP	دما	مدت زمان گرمایش (h)	اندازه بلورک (nm)
ZO-T1	۱/۷۵ mMol	اتیلن گلیکول	۰	۱۵۰°C	۱	۲۴
ZO-T2	۱/۷۵ mMol	اتیلن گلیکول	۰/۰۹۷	۱۵۰°C	۱	۱۹
ZO-T3	۱/۷۵ mMol	اتیلن گلیکول	۰/۱۹۴	۱۵۰°C	۱	۱۷
ZO-T4	۱/۷۵ mMol	اتیلن گلیکول	۰/۳۸۸	۱۵۰°C	۱	۲۰



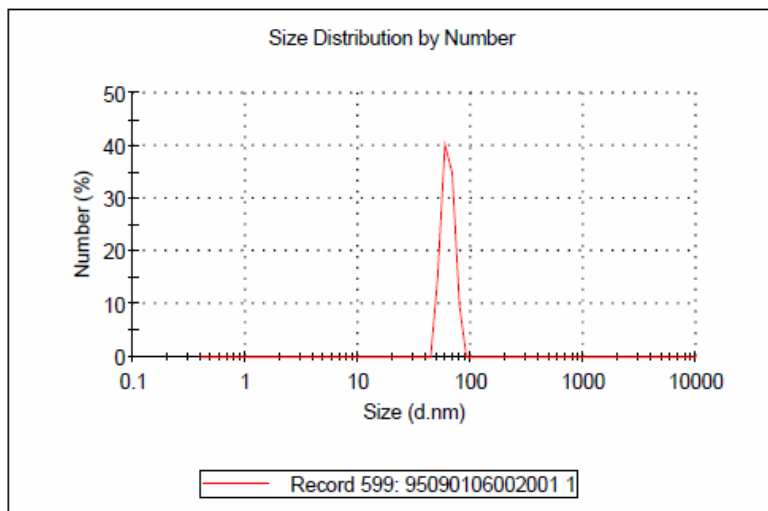
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده ZnO با روش ترمولیز برای بررسی تاثیر مقادیر مختلف PVP

۳-۱- آنالیز پراکنش دینامیک نور نانوذرات ZnO

در شکل ۲ نتایج آزمون DLS برای نانوذرات ZnO با کد نمونه ZO-T4 مشاهده می‌شود. میانگین اندازه ذرات برای نمونه ZnO سنتز شده در دمای ۱۵۰°C با توجه به نمودار در حدود ۶۰ nm است. با توجه به اندازه ذرات محاسبه شده توسط DLS برای نمونه ZnO، دو احتمال را می‌توان در نظر گرفت ابتدا اینکه نانوذرات به حدی کوچک هستند که با وجود آگلومره شدن در محیط اتانولی دارای ابعاد نانومتری هستند و احتمال دوم ممانعت فضایی مناسبی که PVP در سطح ZnO اعمال می‌کند و سبب دافعه بین نانوذرات ZnO می‌شود از این رو مانع آگلومراسیون شده و نانوذرات ZnO دارای اندازه‌های کوچکتری هستند.

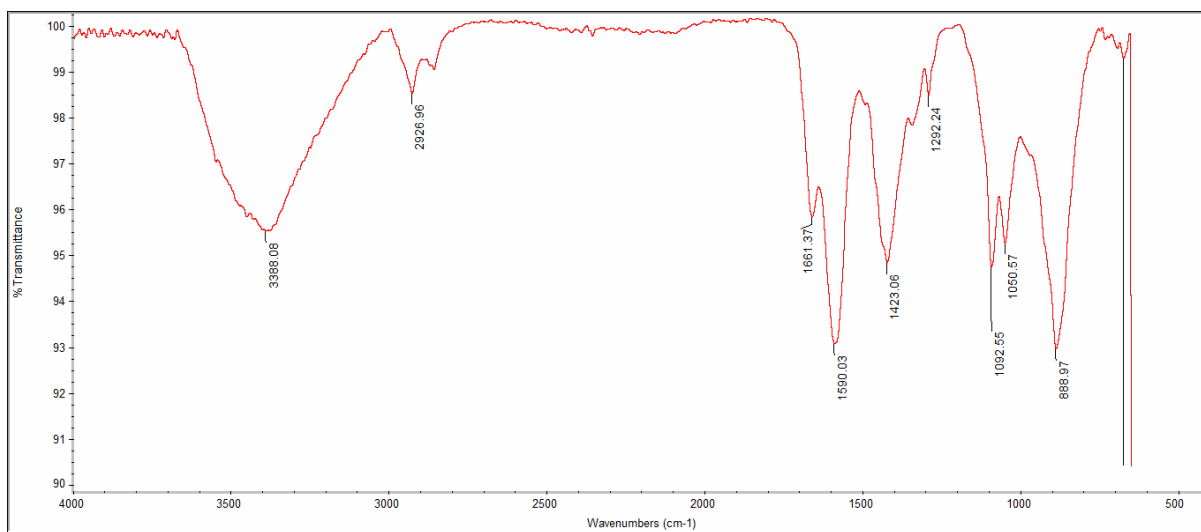
۳-۲- مطالعه طیف‌سنجی مادون قرمز نانوذرات ZnO

در شکل ۳ طیف بدست آمده در دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای نانوذرات ZnO با کد نمونه ZO-T4 نشان داده شده است. در این طیف ارتعاشات کششی O-H را در 3388 cm^{-1} نشان می‌دهد؛ همچنین پیک موجود در 2926 cm^{-1} کشش غیر متقارن در پیوند C-H را به نمایش می‌گذارد. در طول موج‌های 1590 cm^{-1} و 1423 cm^{-1} نیز پیک‌های شاخص در طیف FTIR نانوذرات ZnO مشاهده می‌شود که این پیک‌ها به ترتیب کشش غیرمتقارن در پیوند C=O و خمش در پیوند C-H₂ را نشان می‌دهند. در جدول ۲ پیک‌های شاخص برای ترکیبات PVP و حلال اتیلن گلیکول آورده شده است با مقایسه این مقادیر با طول موج‌های موجود در طیف FTIR گروه‌های عاملی اتصال یافته روی سطح ZnO مشخص می‌شود.



Size d.nm	Number %	Size d.nm	Number %
0.4000	0.0	68.06	34.8
0.4632	0.0	78.82	9.8
0.5365	0.0	91.28	0.0
0.6213	0.0	105.7	0.0
0.7195	0.0	122.4	0.0
0.8332	0.0	141.8	0.0
0.9649	0.0	164.2	0.0
1.117	0.0	190.1	0.0
1.294	0.0	220.2	0.0
1.499	0.0	255.0	0.0
1.736	0.0	295.3	0.0
2.010	0.0	342.0	0.0
2.328	0.0	396.1	0.0
2.696	0.0	458.7	0.0
3.122	0.0	531.2	0.0
3.615	0.0	615.1	0.0
4.187	0.0	712.4	0.0
4.849	0.0	825.0	0.0
5.615	0.0	955.4	0.0
6.503	0.0	1106	0.0
7.531	0.0	1281	0.0
8.721	0.0	1484	0.0
10.10	0.0	1718	0.0
11.70	0.0	1990	0.0
13.54	0.0	2305	0.0
15.69	0.0	2669	0.0
18.17	0.0	3091	0.0
21.04	0.0	3580	0.0
24.36	0.0	4145	0.0
28.21	0.0	4801	0.0
32.67	0.0	5560	0.0
37.84	0.0	6439	0.0
43.82	0.0	7456	0.0
50.75	15.2	8635	0.0
58.77	40.2	1.000e4	0.0

شکل ۲- نمودار و داده‌های آزمون DLS نانوذرات ZnO



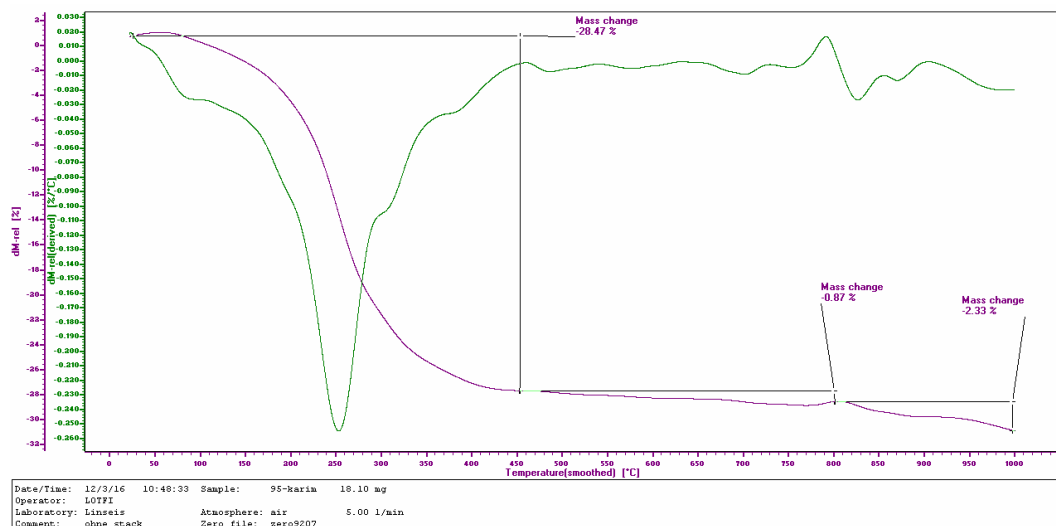
شکل ۳- موقعیت طیف FT-IR مواد خالص، کمپلکس و پودر نهایی ZnO سنتز شده با روش ترمولیز

جدول ۲- موقعیت طیف FT-IR مواد خالص، کمپلکس و پودر نهایی ZnO سنتز شده با روش ترمولیز

EG(cm ⁻¹)	۳۲۹۹	۲۹۳۶	۲۸۷۳	۱۴۱۲	۱۲۰۴	۱۰۸۳	۱۰۳۲	۸۸۱	۸۶۱
PVP(cm ⁻¹)	۳۴۴۱	۲۹۴۸	۱۶۵۰	۱۴۹۲	۱۴۶۰	۱۴۲۱	۱۳۱۶	۱۲۸۴	-
نانو ذرات (cm ⁻¹)	۳۳۸۸	۲۹۲۶	۱۶۶۱	۱۵۹۰	۱۴۲۳	۱۲۹۲	۱۰۹۲	۱۰۵۰	۸۸۸
	PVP	EG	PVP&EG	PVP	PVP	EG	EG	EG	EG

۳-۳- بررسی رفتار حرارتی نانوذرات ZnO

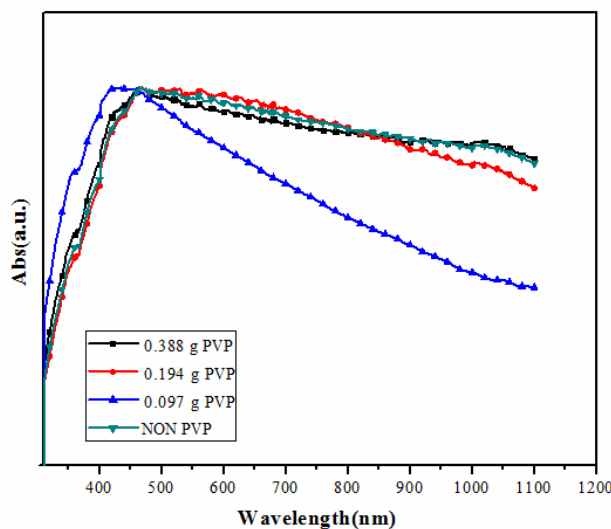
با توجه به شکل ۴ رفتار نمونه ZnO بهینه تحت گرمایش از محدوده $1000-350^{\circ}\text{C}$ مورد بررسی قرار گرفت. از ابتدای گرمایش تا دمای حدود 450°C نمونه دارای تغییرات وزن شدید است به گونه‌ای که در این بازه دمایی ۲۸٪ از حجم خود را از دست می‌دهد این کاهش شدید ناشی از دو مرحله خروج آب‌های ساختاری و خروج عامل فعال‌ساز سطحی PVP است که با توجه به نمودار روند کاهش وزن به صورت تک مرحله‌ای رخ داده است. پس سوختن مواد آلی بر جای مانده از مرحله سنتز نمودار به حالت تقریباً افقی در آمده و با تغییرات وزن کوچکی همراه است که نشان می‌دهد در بالای دمای 450°C اتفاقی خاصی رخ نمی‌دهد [۱۱].



شکل ۴- منحنی گرماسنجی نمونه سنتز شده ZnO

۳-۴- بررسی خواص نوری نانوذرات ZnO

پیک جذب نانوذرات ZnO در شکل ۵ برای مقادیر مختلف PVP نشان داده شده است تمامی نمونه‌های ZnO مورد آزمون در حلال اتیلن گلیکول پراکنده شده اند. در بررسی انجام شده برای مقادیر مختلف PVP نشان می‌دهد که اغلب نمونه‌ها به استثنای نمونه ZO-T2 طیف جذب یکسانی داشته اند و بیشینه جذب آنها حدود 460nm را نشان می‌دهد اما طیف جذب نمونه مذکور بیشینه جذب 430nm را از خود نشان داده است از طرفی جذب این نمونه در طول موج‌های بالاتر به طور چشمگیری کمتر از سایر نمونه‌ها است.



شکل ۵- طیف جذب UV-Vis نمونه‌های ZnO سنتز شده در مقادیر مختلف PVP

۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از سنتز نانوذرات ZnO در حلال اتیلن گلیکول، حد بهینه‌ای از سورفکتانت موجب بهترین نتایج در فرآیند سنتز شد به طوری که کمترین اندازه ذرات در نمونه‌ای با مقدار PVP ۰/۱۹۷ گرم مشاهده شد و نشان‌دهنده این واقعیت است که از طرفی طیف‌سنجی مادون قرمز وجود عوامل پوششی PVP بر روی نانوذرات ZnO را پس از سنتز تایید می‌کند. در بررسی خواص نوری بیشینه جذب نمونه‌های مختلف در محدوده ۴۶۰nm مشاهده می‌شود. بررسی توزیع اندازه ذرات به روش DLS نشان داد اکثریت ذرات اندازه‌های بین ۶۸-۵۸ نانومتر را دارا هستند.

مراجع

- [1] C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications, Vol. 120. Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] J. N. Duenow, T. A. Gessert, D. M. Wood, T. M. Barnes, M. Young, B. To, and T. J. Coutts, "Transparent conducting zinc oxide thin films doped with aluminum and molybdenum," J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., Vol. 25, No. 4, pp. 955-960, 2007.
- [3] N. M. Muhammad, A. M. Naeem, N. Duraisamy, D.-S. Kim, and K.-H. Choi, "Fabrication of high quality zinc-oxide layers through electrohydrodynamic atomization," Thin Solid Films, Vol. 520, No. 6, pp. 1751-1756, 2012.
- [4] R. Hong, T. Pan, J. Qian, and H. Li, "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles," Chem. Eng. J., Vol. 119, No. 2, pp. 71-81, 2006.
- [5] J. Bin Lee, H. J. Kim, S. G. Kim, C. S. Hwang, S. H. Hong, Y. H. Shin, and N. H. Lee, "Deposition of ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator," Thin Solid Films, Vol. 435, No. 1, pp. 179-185, 2003.
- [6] X. Gao, X. Li, and W. Yu, "Flowerlike ZnO nanostructures via hexamethylenetetramine-assisted thermolysis of zinc- ethylenediamine complex," J. Phys. Chem. B, Vol. 109, No. 3, pp. 1155-1161, 2005.
- [7] S. Kumar and T. Nann, "Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials," Small, Vol. 2, No. 3, pp. 316-329, 2006.
- [8] K. M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, and S. E. Skrabalak, "Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis," Dalt. Trans., Vol. 44, No. 41, pp. 17883-17905, 2015.
- [9] صولتی، المیرا، درانیان، داوود، "بررسی خواص فوتولومینسانس و اکسیتونی نانو ذرات اکسید روی"، بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، تهران، ۱۳۹۳.
- [10] M. Eskandari, V. Ahmadi, and S. H. Ahmadi, "Low temperature synthesis of ZnO nanorods by using PVP and their characterization," Phys. B Condens. Matter, Vol. 404, No. 14, pp. 1924-1928, 2009.
- [11] S. Maensiri, P. Laokul, and V. Promarak, "Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly (vinyl pyrrolidone)," J. Cryst. Growth, Vol. 289, No. 1, pp. 102-106, 2006.