

تأثیر فعال کننده سطح بر مورفولوژی نانو ذرات اکسید روی در روش هیدروترمال

الناز ترابی^۱، ابراهیم قاسمی^۲، سعید باغشاهی^۳

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران،

^۲ موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ،

^۳ دانشکده مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی

torabi.elnaz@gmail.com

چکیده: در این مقاله نانو ذرات اکسیدروی با استفاده از پیش ماده استات‌روی به روش هیدروترمال ساخته شد. تاثیر سورفکتانت بر روی مورفولوژی و اندازه ذرات اکسیدروی مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، نمونه‌ها در دمای 140°C به مدت ۱ ساعت با استفاده از سورفکتانت‌های مختلف سنتز شد. مورفولوژی و ساختار مواد حاصل به وسیله پراش اشعه X (XRD)، میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که با استفاده از تمام سورفکتانت‌های مورد استفاده، اکسیدروی به صورت تک فاز تشکیل شد و هیچ گونه فاز فرعی مشاهده نشد. بررسی‌های SEM مشخص کرد که مورفولوژی ذرات با استفاده از هر سورفکتانتی متفاوت می‌باشد. مورفولوژی‌های میله‌ای، سوزنی، اسفنجی و گلبرگی با استفاده از سورفکتانت‌های فوق تشخیص داده شد. میانگین اندازه بلورک‌ها در محدوده ۱۷ تا ۳۶ نانومتر تغییر کرد.

کلمات کلیدی: اکسید روی، هیدرو ترمال، مورفولوژی، نانو ذرات.

۱- مقدمه

اکسیدروی به صورت ساختار ورتزیت متبلور می‌شود. ورتزیت یک شبکه کامل شش وجهی با اکسیژن‌های وارد شده در شبکه است که تشکیل یک ساختار فشرده اتمی با صفحات متراکم بر روی هم در جهت c می‌دهد. سلول واحد شش وجهی دارای چهار اتم می‌باشد که شامل دو اتم اکسیژن و دو اتم روی است. ثوابت شبکه آن $a = 3/257 \text{ \AA}$ و $c = 5/213 \text{ \AA}$ است [۲۰۱].

بر طبق خواص هدایتی، اکسیدروی یک نیمه هادی با نوار ممنوعه بزرگ است. نوار ممنوعه درست در منطقه گاما است، که به این معنی است که الکترون‌های موجود در نقطه گاما می‌توانند مستقیماً از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل شوند، به عبارتی هیچ فونونی برای عمل برانگیختگی در نقطه گاما لازم نمی‌باشد. نوار ممنوعه به طور تجربی حدود $3/4 \text{ eV}$ می‌باشد که مطابق با طول موج 376 nm نانومتر است. بنابراین اکسیدروی برای نورمرئی شفاف است، ولی ممکن است به دلیل تفرق نور در کناره‌های کریستال روشن به نظر رسد [۲].

کاربردهای اکسیدروی را بر اساس خواص فیزیکی و شیمیایی آن می‌توان به دو گروه تقسیم کرد. بزرگترین استفاده کننده این اکسید، صنایع لاستیک سازی هستند که از نظر خواص شیمیایی آن را به عنوان فعال کننده و نیز برای طولانی نمودن عمر لاستیک استفاده می‌کنند. از نظر فیزیکی این ترکیب یک عامل مقاوم کننده، یک هادی گرما، یک رنگدانه سفید و یک جذب کننده نور UV است [۱].

در رنگ ها، این ترکیب به عنوان یک مقاوم کننده در برابر اسید و نیز یک رنگدانه عمل می‌کند. اکسید روی به دلیل دارا بودن خاصیت پوششی کدری^۱ در برابر اشعه ماوراء بنفش و ضریب شکست بالا در صنایع رنگ‌سازی استفاده می‌شود که باعث افزایش پایداری رنگ است [۱].

^۱ Opacity

اکسیدروی تامین کننده روی غذاهای حیوانی و نیز یک کود مکمل برای زمین‌هایی است که کمبود روی دارند. فعالیت شیمیایی آن در استفاده‌های دارویی مختلف و پیچیده است [۱].

ذرات اکسیدروی خواصی نظیر نیمه رسانایی، پیزوالکتریکی و پیروالکتریک از خود نشان می‌دهند. این خواص بی‌نظیر باعث می‌شود که ذرات اکسیدروی یکی از پر مصرف‌ترین نانو پودرها باشد. با استفاده از روش تصعید حرارتی فاز جامد- بخار تحت شرایط ویژه می‌توان نانو حلقه‌ها، نانو تسمه‌ها، نانو فنرها، نانو سیم‌ها و نانو قفسه‌هایی از ذرات اکسیدروی ایجاد کرد [۳].

در سال ۲۰۰۲، سان^۱ و همکارانش یک روش سنتز هیدروترمال به کمک CTAB (ستیل تری متیل آمونیوم بروماید) را گزارش کردند. آنها توانستند تشکیل کریستال‌های اکسید روی را بهبود بخشیده و جهت رشد را نیز همزمان کنترل کنند. آنها مشاهده کردند که در الگوهای پراش اشعه ایکس حاصل از نمونه‌های واکنش یافته در حضور CTAB، پیک‌ها باریک‌تر و بلندتر از پیک‌های مربوط به نمونه‌های حاصل بدون حضور CTAB هستند. بنابراین نتیجه گرفتند که حضور CTAB باعث افزایش تبلور نمونه‌ها می‌شود. همچنین آنها متوجه شدند که CTAB موجب کاهش زمان لازم برای کامل شدن واکنش می‌شود [۴].

تی ژنگ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ در تحقیقی با عنوان مشخصات رشد اکسید روی دو سر سوزنی بسیار بلند سنتز شده توسط فرآیند هیدروترمال، اکسید روی دو سر سوزنی را به روش هیدروترمال با استفاده از استات روی خالص $(Zn(CH_3COO)_2)$ ، هیدروکسید تترامتیل آمونیوم (Me_4NOH) ، پلی وینیل الکل (PVA)، متیل الکل تولید کردند. نتایج نشان می‌دهد که PVA می‌تواند در افزایش طول و مورفولوژی اکسیدروی دو سر سوزنی کمک کند [۵].

در سال ۲۰۰۵، نی^۳ و همکارانش تولید نانومیله‌های اکسید روی را با استفاده از واکنش دهنده‌های $ZnCl_2$ و KOH و سورفکتانت CTAB گزارش دادند [۶].

دوو^۴ و همکارانش نیز کنترل مورفولوژی اکسید روی را از طریق سورفکتانت‌های CTAB، P103 و مخلوطی از آنها گزارش کردند آنها توانستند به این روش نانوگل و نانو میله‌های اکسید روی را بدست بیاورند [۷].

هدف از انجام این تحقیق، بررسی تاثیر نوع سورفکتانت بر مورفولوژی ذرات اکسید روی در روش هیدروترمال و استفاده از روش پراش اشعه ایکس در سنجش رشد جهت دار ذرات است. در این بررسی از دو سورفکتانت سنتز شده در داخل موسسه پژوهشی رنگ و دو سورفکتانت مرسوم متعلق به شرکت مرک استفاده شده است. با وجود بررسی‌های انجام شده قبلی، هنوز تاثیر بسیاری از سورفکتانت‌ها بررسی نشده است.

۲- بخش 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. از سورفکتانت‌های سدیم دو دسیل سولفات^۵ و پلی اتیلن گلیکول^۶ محصول شرکت مرک و از دو نوع داخلی موسوم به M2P و MD7 (ساخته شده در موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ) استفاده شد.

¹ Sun

² Tzeng

³ Ni

⁴ Du

⁵ SDS

⁶ PEG



۲-۲- روش کار

برای ساخت اکسیدروی 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 ۷۵۰rpm در دمای محیط هم زده شد. و در نهایت محلول شفاف حاصل در اتوکلاو زنگ نزن با جداره تفلونی ریخته شد و ۲۰cc 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 خشک‌کن با دمای ۷۰°C به مدت ۴h خشک گردید.

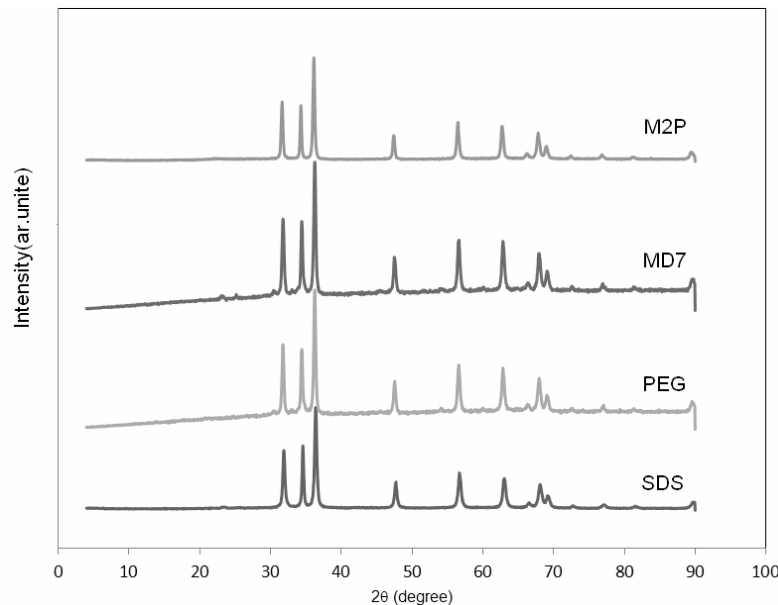
به منظور بررسی فازي نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف تحت شرایط هیدروترمال از دستگاه XRD استفاده شد. برای این کار، از دستگاه XRD مدل PW 1800 PHILIPS مجهز به یک تولید کننده پرتو CuK α با طول موج ۱/۵۴۲ Å و ولتاژ شتاب دهنده ۴۰kv و جریان ۳۰mA استفاده شد. اندازه گیری‌ها در محدوده $2\theta = 4-90$ و با Step Size = ۰/۰۴ و مدت زمان آشکار سازی ۲ 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.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر سورفکتانت بر تشکیل فاز اکسید روی

۳-۱-۱- آنالیز فازي

شکل ۱ طیف‌های XRD نمونه‌هایی که با سورفکتانت‌های PEG، MD₇، M₂P و SDS آماده شده‌اند را نشان می‌دهد. از این شکل مشخص است که فاز اکسید روی با شماره کارت JCPDS، ۰۲۰۵-۰۷۹-۰۱ تنها فاز موجود است و در هر چهار نمونه وضعیت مشابهی از نظر تشکیل فاز دیده می‌شود.



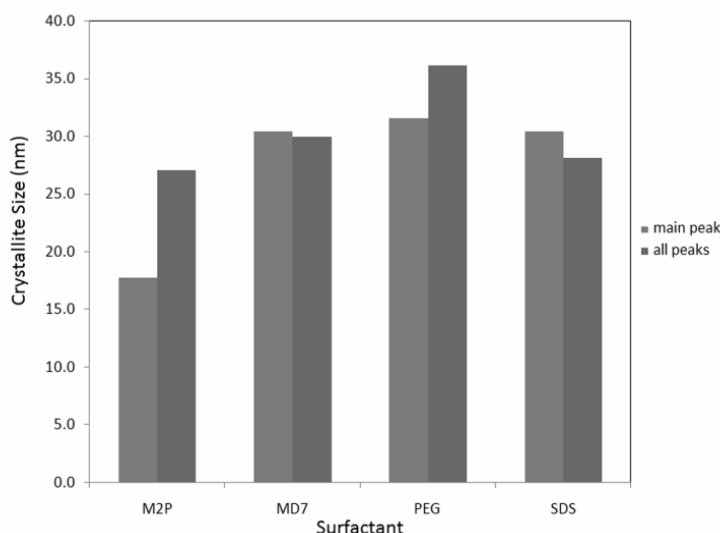
شکل ۱- الگوهای XRD پودرهای سنتز شده با سورفکتانت‌های PEG، MD₇، SDS، M₂P در دمای ۱۴۰°C و زمان ۱ ساعت و غلظت ثابت ۰/۵ مولار

شکل ۲ اندازه بلورک‌ها را برای چهار نمونه حاوی سورفکتانت‌های PEG، MD₇، M₂P و SDS را نشان می‌دهد و مشخص است که سورفکتانت M₂P موجب کاهش اندازه بلورک به کمترین مقدار یعنی ۱۷ نانومتر در مقایسه با سه نمونه دیگر رسیده و نمونه حاوی PEG بزرگترین اندازه بلورک را نشان می‌دهد که حدود ۳۶ نانومتر است و این نشان می‌دهد که نوع عامل سطحی سورفکتانت می‌تواند در اندازه بلورک موثر باشد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر اندازه‌گیری شد [۸].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

در این رابطه D قطر B عرض پیک در نصف شدت بیشینه، λ طول موج پرتو ایکس (۰/۱۵۴ nm) و θ_B زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. در این رابطه B برحسب رادیان می‌باشد. جهت کاهش خطای اندازه‌گیری این رابطه به شرح زیر اصلاح شد:

$$\ln B = \ln 0.9 \frac{\lambda}{D} + \ln \frac{1}{\cos \theta_B} \quad (2)$$



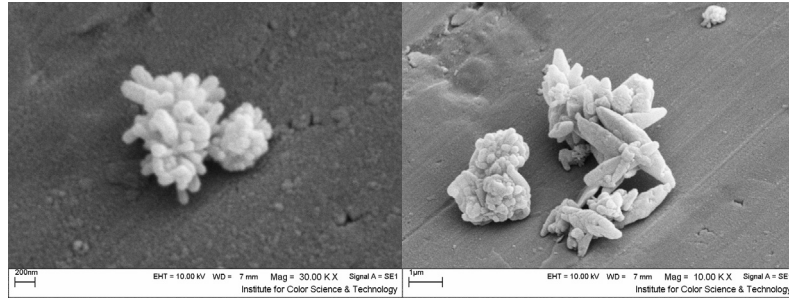
شکل ۲- اندازه بلورک پودرهای سنتز شده بر حسب نوع سورفکتانت مورد استفاده

تغییرات $\ln B$ را بر حسب $\ln \frac{1}{\cos \theta_B}$ 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 λ مقدار D به دست می‌آید [۹].

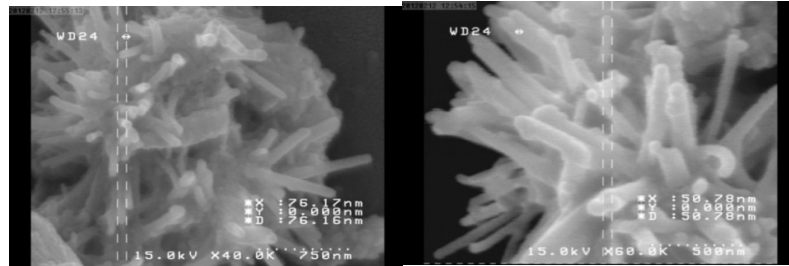
۳-۱-۲- آنالیز SEM

شکل ۳ تصاویر ریزساختاری SEM را برای نمونه‌های سنتز شده در حضور PEG، MD₇، M₂P و SDS نشان می‌دهد، بر اساس این شکل‌ها مشخص است که نمونه حاوی PEG دارای ساختار میله‌ای شکل، نمونه حاوی MD₇ دارای ساختار سوزنی اسفنجی، نمونه حاوی M₂P دارای ریزساختار شبیه به گلبرگی و نمونه حاوی SDS دارای ذرات میله‌ای شکل هستند. جهت مقایسه مورفولوژی در این نمونه‌ها، نسبت طول به عرض متوسط برای ذرات موجود در تصاویر SEM به عنوان aspect ratio محاسبه شده و در شکل ۴ قابل رویت است، این شکل به خوبی نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی MD₇ و SDS به ترتیب دارای بیشترین aspect ratio و PEG و M₂P دارای کمترین مقادیر هستند، به عبارت دیگر نمونه حاوی MD₇ ریزساختار کاملاً سوزنی و میله‌ای شکل و نمونه حاوی M₂P ذراتی را به وجود می‌آورد که کمترین شباهت را به حالت میله‌ای دارند.

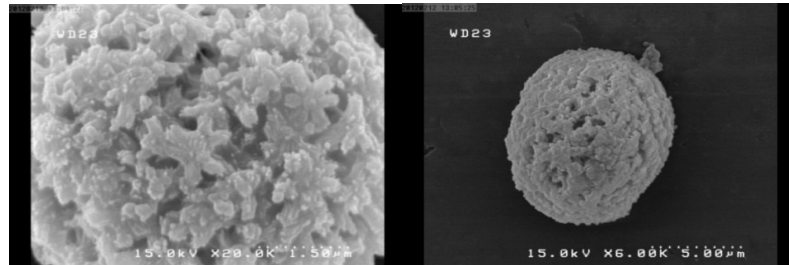




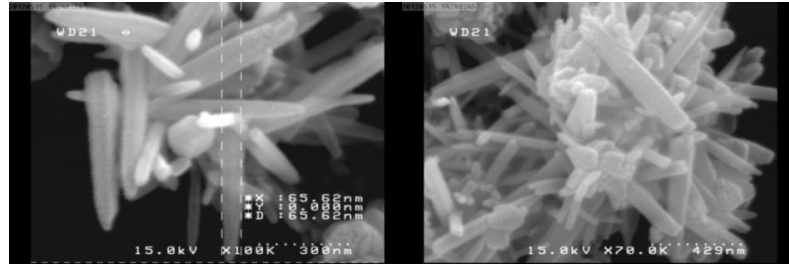
(الف)



(ب)



(ج)

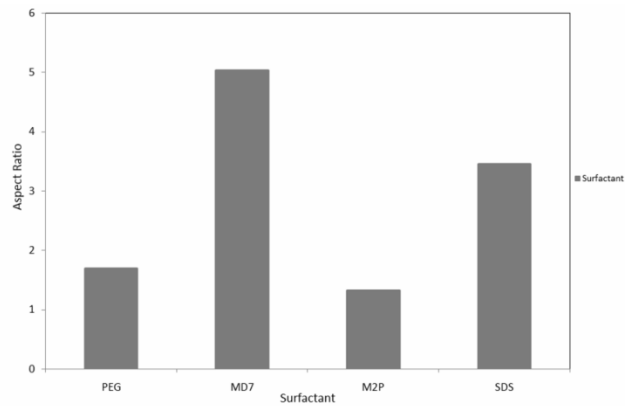


(د)

شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به پودرهای سنتز شده در دمای ثابت 140°C ، زمان ثابت ۱ ساعت و غلظت ثابت

۰/۵ مولار که با سورفکتانت‌های مختلف تحت عملیات هیدروترمال قرار گرفته‌اند

(الف) PEG (ب) MD₇ (ج) M₂P (د) SDS



شکل ۴- نمودار نسبت طول به قطر بر حسب نوع سورفکتانت مورد استفاده



۴- نتیجه‌گیری

در تمام نمونه‌های سنتز شده با تغییر شرایط سنتز، فاز و ترتیب آنها فاز تشکیل شده است و فاز جانبی دیگری مشاهده نمی‌شود. به عبارت تشکیل فاز اکسید روی با شرایط محیطی سنتز تغییر چندانی نمی‌کند. مقایسه اثر سورفکتانت‌های مورد مطالعه نشان داد که نوع سورفکتانت تاثیر قابل توجهی بر مورفولوژی ذرات می‌گذارد، سورفکتانت PEG منجر به مورفولوژی میله‌ای (نسبت طول به قطر ۱/۷)، MD₇ منجر به ذراتی با مورفولوژی سوزنی توده‌ای (با نسبت طول به قطر ۵/۰)، M₂P منجر به ذراتی با شکل گلبرگی (با نسبت طول به قطر ۱/۳) و SDS منجر به ذراتی با شکل میله‌ای و جهت دار (با نسبت طول به قطر ۳/۵) شده است. 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.

مراجع

1. New York, (1985), pp. 854-862.
2. M. Elfving, Nanoscale characterization of barriers to electron conduction in ZnO Varistor materials, Department of materials science, Stockholm, (2002), pp. 10-12.
3. Zhong Lin Wang, Zinc oxide nano particles, Materials Today, 7 (2004), pp. 26-33.
4. X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng, Y. D. Li, 2002, "A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods", Mater. Chem. Phys., Vol. 78, pp.99-104.
5. S. K. Tzeng, M. H. Hon, I. C. Leu, 2009, "Growth characteristics of ultra long double-ended acicular ZnO synthesized by a hydrothermal process", Journal of Crystal Growth., Vol. 311, pp. 4510-4517.
6. Y. H. Ni, X. W. Wei, J. M. Hong, Y. Ye, 2005, "Hydrothermal preparation and optical properties of ZnO nanorods", Mat. Sci. Eng. B-Solid., Vol. 121, pp. 42-47.
7. J. Du, Z. Liu, Y. Huang, Y. Gao, B. Han, W. Li, G. Yang, 2005, "Control of ZnO morphologies via surfactants assisted route in the subcritical water", J. Cryst. Growth, Vol. 280, pp. 126-134.
8. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Edition, 1956.
9. مژده محمد علی زاده هنجی، ابراهیم قاسمی، احمد منشی، ۱۳۹۰، "تاثیر دمای سنتز بر ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۳، صفحه ۷۷-۸۳، ۱۳۹۱.

