

# بررسی تأثیر محیط حلال بر خواص ساختاری و مورفولوژیکی نانو ذرات اکسید روی سنتز شده با روش سل-ژل

شکوفه احمدپور<sup>\*</sup>، ابراهیم شریفی، محمد رضا نیلفروشان

بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهرکرد، ایران



مهندش شکوفه احمدپور،

نویسنده اول مقاله، دانشگاه

\* شهر کرد

**چکیده:** در این تحقیق نانو ذرات اکسید روی (ZnO) با استفاده از روش سل ژل سنتز شدند و تأثیر محیط حلال بر خواص ساختاری. مورفولوژیکی و اپتیکی ZnO با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، (SEM)، (DRS) و (Far-FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. متوسط اندازه پلورکهای ZnO با استفاده از معادله دیابی شر برای نمونه های EZO، WZO و MZO به ترتیب، ۱۹/۹۷، ۲۱/۳ و ۲۸/۶ نانومتر محاسبه شد. الگوهای XRD ساختار تک فاز و ترتیب هگزاگونال را تایید کرد. تصاویر SEM یانگر ذرات آگلomerه تقریباً کروی شکل و دارای توزیع یکنواخت برای هر سه نمونه می باشد. توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار SemAfore برای هر سه نمونه EZO، WZO و MZO به ترتیب ۳۶/۲، ۳۵/۷ و ۴۳/۸ تخمین زده شد.

**کلمات کلیدی:** سل-ژل، نانو ذرات، اکسید روی، حلال آبی.

## - ۱- مقدمه

ZnO یک ترکیب غیر آلی و نیمه رسانای نوع n با باند ممنوعه (۳/۳۷eV) و انرژی اتصال بزرگ 60mev می باشد که دارای ساختار شش گوشی پایدار است. نانوذرات اکسید روی در انواع مختلفی از برنامه های کاربردی مانند جذب آلتی باکتریال، ابزارهای نوری، وریستورها و سنسورهای گازی استفاده می شوند. خواص جالب این نانوذرات از قبیل نیمه هادی، پیزوالکتریک و پیرووالکتریک توجه زیادی را بر روی سنتز کردن و ویژگی این مواد متمرکز نموده است. روش های مختلفی برای سنتز کردن نانوذرات ZnO وجود دارد این روش ها اساساً به سه گروه تقسیم می شوند که عبارتند از: فرآیندهای حالت جامد، سنتز شیمیایی، چگالش از فاز بخار. دو روش اخیر در سنتز و ساخت نانو ذرات ZnO کاربرد بیشتری دارند. از میان روش های سنتز نانو ذرات روش مبتنی بر پایه ای محلول، ارزان ترین و کمترین مصرف انرژی را داراست. از طریق این روش سنتز، مورفولوژی نانو ساختارها را می توان با دستیابی به عوامل تجربی مثل نوع حلال، مواد شروع کننده و شرایط واکنش کنترل نمود [۱]. حلال ها از طریق کنترل بیشینه دمای احتمالی انجام واکنش نقش مهمی در فرآیندها دارند. قطبیت حلال فاکتور اصلی مطرح شده در هر دو بحث جوانه زنی و رشد نانو ذرات ZnO بوده که متعاقباً روی شکل، اندازه و مورفولوژی نسبی نانوذرات اثر می گذارد و باعث بهبود خواص مغناطیسی، شیمیایی، الکتریکی و نوری آن ها برای کاربردهای مختلف می شود. در این مطالعه آب، محلول اتانول-آب و محلول متانول-آب به عنوان محیط حلال برای سنتز نانو ذرات ZnO با روش سل ژل در نظر گرفته شدند [۲]. روش های مبتنی بر پایه ای محلول برای سنتز نانو ذرات ZnO از قبیل هیدروترمال، سل ژل، هم رسوبی، میکروامولسیون، ماکروویو، روش شیمیایی مرطوب و... می باشند که از میان این روش ها، سل ژل به دلیل داشتن ویژگی هایی همچون قابلیت تکرار پذیری خوب، پایین بودن درجه حرارت پروسه تولید، هزینه تولید کمتر و سهولت در کنترل فیزیکی مشخصات و مورفولوژی نانو ذرات و همگنی ترکیب و خواص اپتیکی جذاب ترین روش برای سنتز نانو ساختار ZnO به شمار می رود. این روش شامل تشکیل یک سوسپانسیون کلوئیدی (سل) است که متعاقباً به ژل های ویسکوز یا مواد جامد تبدیل می گردد. [۱].

## ۲- مواد و روش تحقیق

نانو ذرات ZnO در نسبت‌های حجمی مختلف از حلال ۱، ۰:۱، ۰:۲۵، ۰:۷۵، ۰:۷۵ که به ترتیب آب، آب: متانول و آب: اتانول می‌باشد در دمای رشد ۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. مواد شیمیایی مصرفی شامل زینک استات دی هیدراته  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  با درجه خلوص ۹۸٪ و جرم مولی ۲۱۹/۵gr، اگزالیک اسید با فرمول شیمیایی  $HOOCCOOH \cdot 2H_2O$  با درجه خلوص ۹۹/۵٪ و جرم مولی ۱۲۶/۰۷ بدون تصفیه‌ی اضافی بوده که به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. برای تهیه نانو ذرات ZnO در محیط آب با نسبت: (۰:۱) از آب: حلال آلی، مقدار ۲/۷۵ گرم زینک استات در ۵۰cc آب برای تهیه محلول ۰/۲۵ مولار حل گردید سپس به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد، پس از رسیدن به دمای ۷۰-۶۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه تحت شرایط رفلاکس هم زده شد. هم چنین برای تهیه محلول ۰/۵ مولار اگزالیک اسید، مقدار ۱/۵۷۵ گرم از اگزالیک اسید به آب اضافه شده و به مدت ۳ دقیقه در حمام سونیکیت حل شد، پس از اتمام زمان ۳۰ دقیقه‌ی شرایط رفلاکس محلول ۰/۲۵ مولار زینک استات، محلول ۰/۵ مولار اگزالیک اسید با استفاده از قیف دکانتور به صورت قطره‌ای و به تدریج به محلول زینک استات که به طور مداوم در حال هم زده شدن بود اضافه گردید تا ژل مطلوب تهیه گردد. هنگامی که ژل به طور کامل تشکیل شد، مخلوط به طور مداوم به مدت ۶۰ دقیقه همزده شد. ژل تولید شده در دمای ۸۰ درجه به مدت ۲ ساعت خشک و سپس پودر نانو ذرات ZnO به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه کلسینه شد. روش مشابهی برای تولید نانوذرات ZnO در محیط‌های حلال ۲ و ۳ انجام شد. پودرهای سنتز شده با آب، اتانول-آب و متانول-آب به ترتیب (WZO)، (MZO) و (EZO) نامگذاری شدند. برای توصیف نانوذرات ZnO الگوهای پراش XRD با یک دستگاه پراش اشعه ایکس مدل PW1730، ساخت شرکت Philips اندازه‌گیری شد. همچنین مورفولوژی سطح با استفاده تصاویر SEM مطالعه شد [۲].

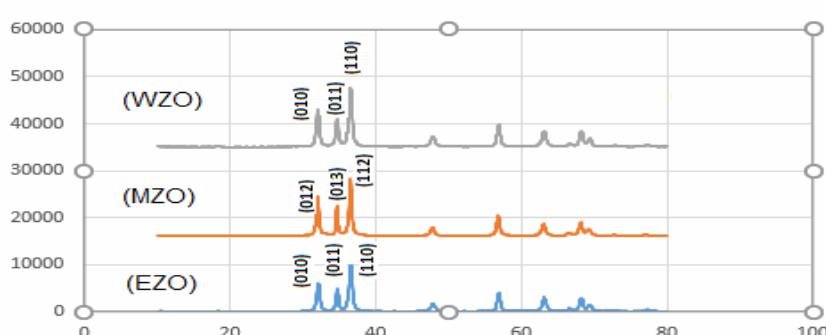
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- آنالیز XRD

شکل ۱ الگوهای پراش XRD هر سه نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. الگوها شامل پیک‌های شارپ است که با ساختار تک فاز و ترتیب هگزاگونال ZnO مطابقت دارد. مقادیر میانگین محاسبه شده برای پارامترهای محاسبه شده از الگوهای XRD هر سه نمونه در جدول ۱ آورده شده است. اندازه متوسط بلورک محصولات با استفاده از پیک‌های XRD، نرمافزار High Score plus و فرمول شرمناسبه شد:

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

در این فرمول D اندازه بلورک و واحد آن برابر با واحد  $\lambda$  است و معمولاً آنگستروم یا نانومتر است،  $\lambda$  طول موج  $K\alpha_1$  آند دستگاه K فاکتورشکل با مقدار تقریبی ۰/۹۴،  $\beta$  پهنای پیک در نیمه ارتفاع یا همان FWHM که باید بر حسب رادیان وارد فرمول شود و  $\theta$  مکان پیک روی محور افقی الگوی پراش می‌باشد [۳].



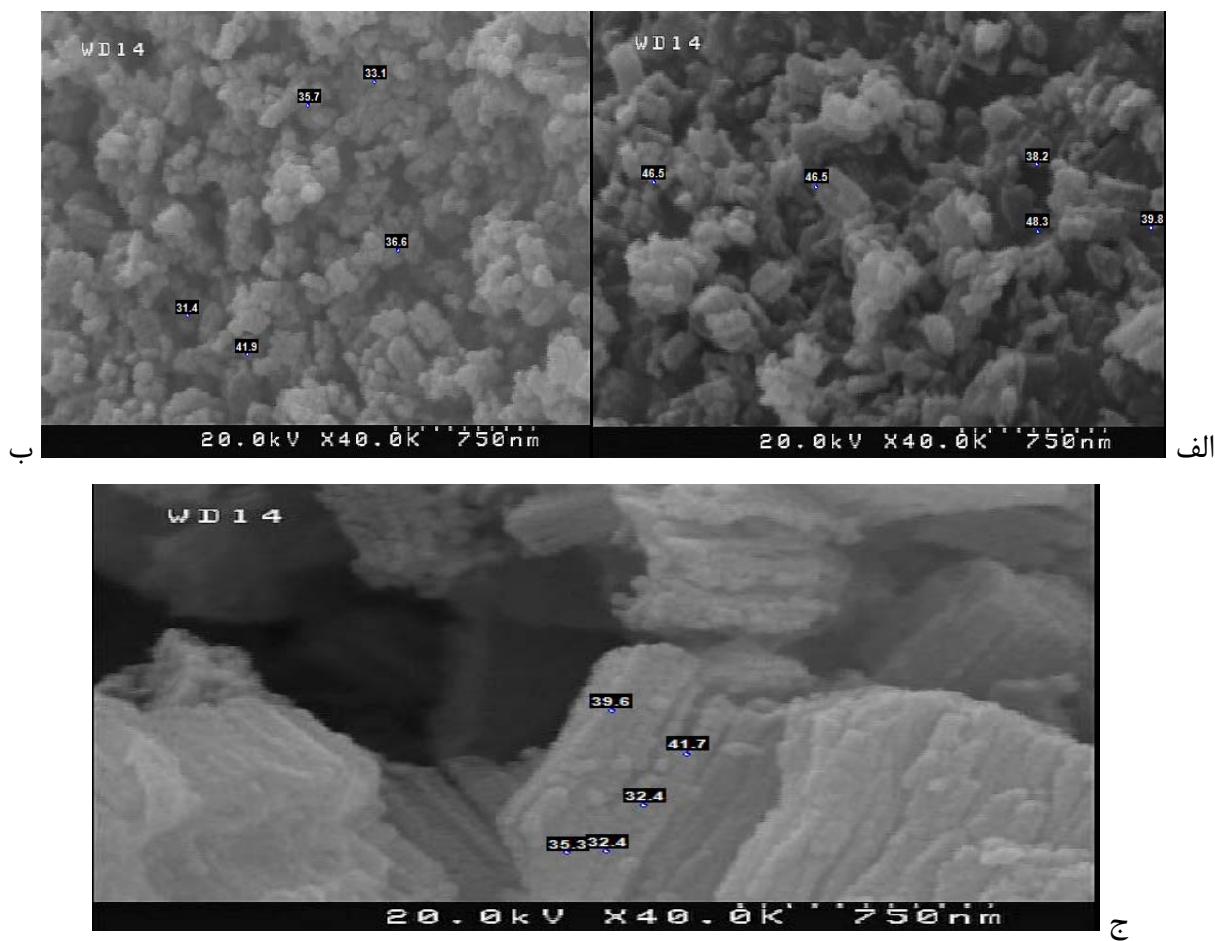
شکل ۱- الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های EZO، MZO و WZO.

جدول ۱- پارامترهای الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های MZO، EZO و WZO

نمونه	ساختار کریستالی	$a=b$	ثابت شبکه (A°)	اندازه بلورک (A°)
e				
WZO	ورتیزیت هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۱۹۹/۶۶
EZO	ورتیزیت هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۲۱۳
MZO	ورتیزیت هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۲۸۶

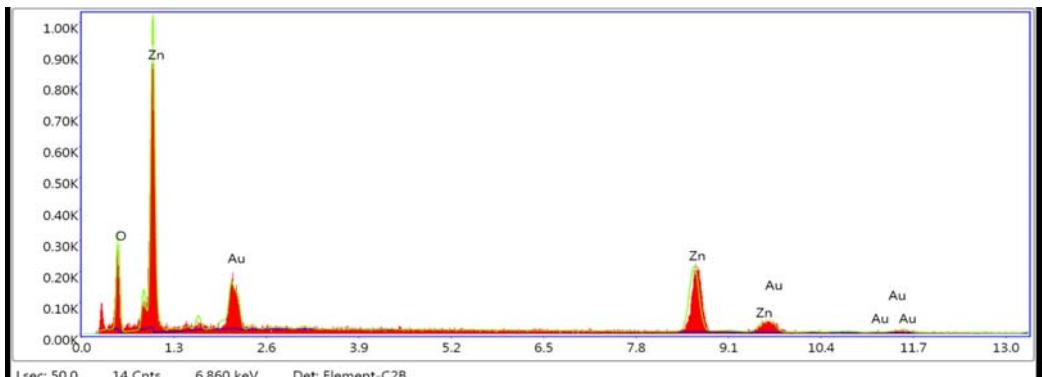
### ۲-۳- میکروسکوپ الکترونی SEM و آنالیز EDX

در مواد با ساختار نانو اندازه ذرات و توزیع آن‌ها نقش موثری را ایفا می‌نماید. به منظور بررسی شکل کلی ذرات و بررسی توزیع ذرات می‌توان از تصویر میکروسکوپ الکترونی استفاده نمود. شکل ۲ (الف-ج) بیانگر تصویر SEM این ذرات می‌باشد. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود توزیع یکنواختی از ذرات دیده می‌شود که دارای ساختار تقریباً کروی شکل و به صورت آگلومره می‌باشند. در این شکل‌ها توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار SemAfore برای هر سه نمونه EZO، WZO و MZO به ترتیب  $\frac{36}{2}$  و  $\frac{35}{8}$  و  $\frac{43}{3}$  تخمین زده شد [۲]. نتایج SEM نشان می‌دهند که با سنتز در محیط حلال اتانول و آب، اندازه ZnO کاهش می‌یابد. رُئو و همکاران گزارش دادند که شکل ذرات وقتی که از اتانول به عنوان حلال استفاده می‌شود، بسیار کوچک است و ذرات نایاب‌دار هستند و تمایل به آگلومره شدن دارند و به دلیل قطبش کمتر اتانول در مقایسه با آب، منجر به یونیزاسیون کمتر و نرخ رسوب کمتر می‌شود. شکل کروی ذرات WZO به دلیل مکان‌های فعل کمتر ناشی از گوششها و لبه‌ها می‌باشد. [۲]



شکل ۲- (الف) ساختار EZO، (ب) ساختار MZO، (ج) ساختار WZO

طیف سنجی پراش اشعه ایکس (EDX) به منظور تجزیه و تحلیل ترکیب عنصری یکی از نمونه‌های سنتز شده (EZO) انجام شد. شکل ۳ پیک‌های آنالیز EDX نمونه EZO را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود وجود پیک‌های شارپ Zn و O نشان دهنده فاز خالص ورتزیت هگزاگونال ZnO می‌باشد و پیک‌های مربوط به عنصر Au حاکی از پوشش طلای نمونه هنگام آنالیز ZnO می‌باشد.<sup>[۴]</sup> طیف EDX نمونه‌ها نشان می‌دهد که پودرهای فراهم شده ترکیبی از اکسیژن و روی هستند و مسیر فازهای خالص را دارند. این خلوص بالای نانو ذرات با الگوی پراش XRD نیز تایید شد.<sup>[۲]</sup>



شکل ۳ - طیف EDX نمونه EZO

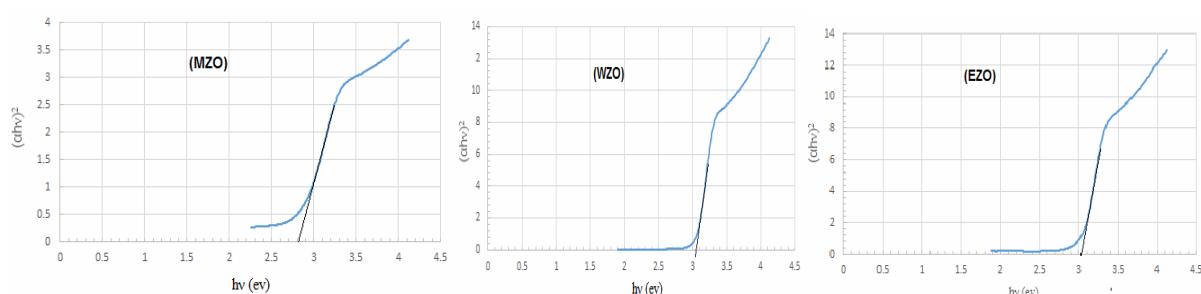
### ۳-۳- آنالیز DRS

برای مطالعات شکاف باند، روش اندازه‌گیری طیف بازتابی (DRS) استفاده شد. از طیف DRS انرژی شکاف باند هر سه نمونه EZO و WZO و MZO با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$\hbar v = 1.2398 / (\lambda / 1000) \quad (2)$$

$$(\alpha \hbar v)^2 = (((1-f) / 100) * 1.2398(\lambda / 1000))^2 \quad (3)$$

که  $\lambda$  طول موج پیک مربوطه،  $\hbar$  ثابت پلانک،  $c$  سرعت نور،  $f$  بازتاب،  $\alpha$  عدد ثابت است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است با رسم نمودار  $(\alpha \hbar v)^2$  برحسب  $\hbar v$  و خط مماس بر منحنی، محل برخورد خط مماس با محور انرژی نشان دهنده انرژی شکاف باند می‌باشد که انرژی شکاف باندهای نمونه‌های EZO، WZO و MZO به ترتیب  $3/02$ ،  $3/08$  و  $2/81$  الکترون ولت محاسبه شد.<sup>[۴]</sup> حبیبی نیز در کار خود مقدار شکاف باند نانو پودر اکسید روی خالص را  $3/64$  الکترون ولت محاسبه کرد و این افزایش مقدار شکاف باند در مقایسه با گاف انرژی (الکترون ولت) را ناشی از کاهش اندازه نانو ذرات بیان کرد، که به صورت افزایش گاف انرژی ظاهر می‌شود.<sup>[۵]</sup>

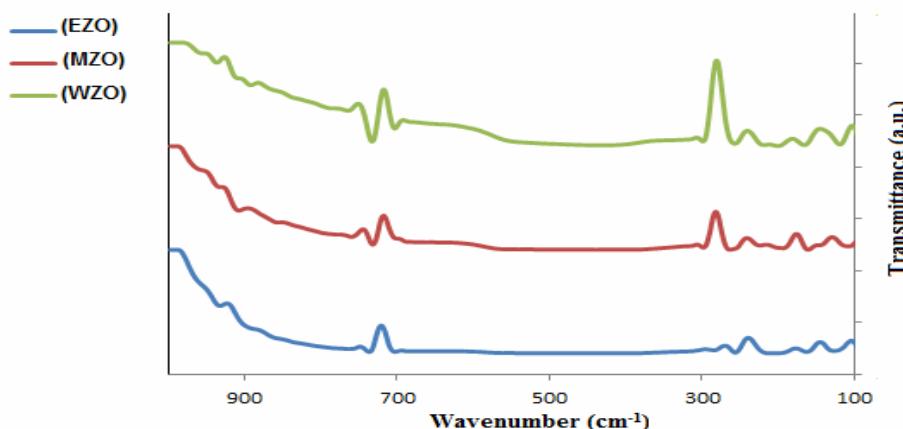


شکل ۴- نمودارهای DRS نمونه‌های EZO، WZO و MZO

### ۴-۳- آنالیز Far-FTIR

در اینجا طیف‌سنجی مادون قرمزجهت شناسایی ساختار در محدوده  $500-5000\text{ cm}^{-1}$  انجام شده است. با توجه به شکل ۵ پیک جذب برای هر سه نمونه WZO و EZO و MZO به ترتیب در  $402\text{ cm}^{-1}$  و  $418\text{ cm}^{-1}$  و  $421\text{ cm}^{-1}$  در محدوده استاندارد

بنابراین نتایج Far-FTIR تشکیل ساختار ورتزیت برای نانو ذرات ZNO را تایید می کند که قبلا هم توسط مطالعات XRD و EDX نیز تایید شده است [۴].



شکل ۵ - a) نمودار Far-FTIR نمونه WZO، b) نمونه MZO، c) نمونه EZO

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانو ذرات اکسید روی با استفاده از روش سل ژل در سه محیط حلال مختلف تهیه گردید. آنالیزهای مختلف XRD و EDX تشکیل تک فاز ورتزیت هگزاگونال نانو ذرات اکسید روی را تایید نمودند. تصویر SEM نیز نشان دهنده ذرات تقریباً کروی شکل و آکلومره اکسید روی در هر سه نمونه می باشد که نمونه EZO از اندازه ذرات کوچک تری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است. طیف سنتجی DRS نمونه ها نیز بیانگر این است که انرژی شکاف باند نمونه های EZO، MZO و WZO به ترتیب ۲/۸۱، ۳/۰۲ و ۳/۰۸ می باشد. با مقایسه نتایج حاصل از همه آنالیزها فهمیده شد که حلال ۷۵:۲۵ از آب: اتانول محیط بهتری برای سنتز نانو ذرات اکسید روی می باشد.

#### مراجع

- [1] C.Boon Ong, L.Yong Ng, A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis,mechanisms and applications"Renewable and Sustainable Energy Reviews 81 (2018) 536–551.
- [2] J. Ungula, B.F.Dejene, "Effect of solvent medium on the structural,morphological and optical properties of ZnO nanoparticlaes synthesized by the sol-gel method" Physica B 480 (2016) 26-30.
- [3] Muneer M. Ba-Abbad ,Abdul Amir H. Kadhum a, Abu Bakar Mohamad a, Mohd S. Takriff a,Kamaruzzaman Sopian "The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique"Journal of Alloys and Compounds 550 (2013) 63–70.
- [4] M. Sajjada, I. Ullaha, M. I. Khanb, J.Khanc, M. Yaqoob Khana, M. Tauseef Qureshi "Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide Nanoparticles"Results in Physics 9 (2018) 1301–1309.
- [۵] ع.حبيبي، مطالعه برخی از خواص نوری و ساختاری نانو ذرات اکسید روی تهیه شده به روش لایه نشانی بازپخت، چهارمین کنفرانس بین المللی پژوهش در مهندسی، علوم و تکنولوژی، آتن یونان، ۱۳۹۵