بررسی تاثیر محیط حلال بر خواص ساختاری و مورفولوژیکی نانو ذرات اکسید روی سنتز شده با روش سل–ژل

شکوفه احمدپور*، ابراهیم شریفی، محمدرضا نیلفروشان

بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهرکرد، ایران



مهندس شکوفه احمدپور، نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه شهر کرد

* Sh.ahmadpour1996@gmail.com

چکیده: در این تحقیق نانو ذرات اکسید روی (ZnO) با استفاده از روش سل ژل سنتز شدند و تاثیر 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 بلورک‌های ZnO با استفاده از معادله دبای شرر برای نمونه‌های WZO، EZO و MZO به ترتیب، ۹۷/ ۱۹، ۲۱/۳ و ۲۸/۶ نانومتر محاسبه شد. الگوهای XRD ساختارتک فاز ورتزیت هگزاگونال را تایید کرد. تصاویر SEM بیانگر ذرات آگلومره تقریبا کروی شکل و دارای توزیع یکنواخت برای هر سه نمونه می‌باشد. توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار SemAfore برای هر سه نمونه WZO، EZO و MZO به ترتیب ۳۶/۲ و ۳۵/۷ و ۴۳/۸ تخمین زده شد.

کلمات کلیدی: سل-ژل، نانوذرات، اکسید روی، حلال آلی.

۱- مقدمه

ZnO یک ترکیب غیر آلی ونیمه رسانای نوع n با باند ممنوعه (۳/۳۷ev) و انرژی اتصال بزرگ 60mev می‌باشد که دارای ساختار شش گوشه‌ی پایدار است. نانوذرات اکسید روی در انواع مختلفی از برنامه‌های کاربردی مانند جذب uv، جذب آنتی باکتریال، ابزارهای نوری، وریستورها و سنسورهای گازی استفاده می‌شوند. خواص جالب این نانوذرات ازقبیل نیمه هادی، پیزوالکتریک و پیروالکتریک توجه زیادی را بر روی سنتز کردن و ویژگی این مواد متمرکز نموده است. روش‌های مختلفی برای سنتز کردن نانوذرات ZnO وجود دارد این روش‌ها اساسا به سه گروه تقسیم می‌شوند 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 روش‌های سنتز نانو ذرات روش مبتنی بر پایه‌ی محلول، ارزان‌ترین و کمترین مصرف انرژی را داراست. از طریق این روش سنتز، مورفولوژی نانو ساختارها را می‌توان با دستیابی به عوامل تجربی مثل نوع حلال، مواد شروع کننده و شرایط واکنش کنترل نمود [۱]. حلال‌ها از طریق کنترل بیشینه دمای احتمالی انجام واکنش نقش مهمی در فرایندها دارند. قطبیت حلال فاکتور اصلی مطرح شده در هر دو بحث جوانه‌زنی و رشد ناو ذرات ZnO بوده که متعاقباً روی شکل، اندازه و مورفولوژی نسبی نانوذرات اثر می‌گذارد و باعث بهبود خواص مغناطیسی، شیمیایی، الکتریکی و نوری آن‌ها برای کاربردهای مختلف می‌شود. در این مطالعه آب، مخلوط اتانول–آب و مخلوط متانول–آب به عنوان محیط حلال برای سنتز نانو ذرات ZnO با روش سل ژل در نظر گرفته شدند [۲]. روش‌های مبتنی بر پایه‌ی محلول برای سنتز نانو ذرات ZnO از قبیل هیدروترمال، سل ژل، هم رسوبی، میکروامولسیون، ماکروویو، روش شیمیایی مرطوب و... می‌باشند که از میان این روش‌ها، سل ژل به دلیل داشتن ویژگی‌هایی همچون قابلیت تکرارپذیری 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 جذاب‌ترین روش برای سنتز نانو ساختار ZnO به شمار می‌رود. این روش شامل تشکیل یک سوسپانسیون کلوئیدی (سل) است ک متعاقباً به ژل‌های ویسکوز یا مواد جامد تبدیل می‌گردد. [۱].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-24]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.1.0]

۲- مواد و روش تحقیق

نانو ذرات ZnO در نسبت‌های حجمی مختلف از حلال ۱:۰، ۷۵:۲۵,۷۵:۲۵ که به ترتیب آب، آب: اتانول و آب: متانول می‌باشند در دمای رشد ۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. مواد شیمیایی مصرفی شامل زینک استات دی هیدراته $Zn(CH_3CO_2).2H_2O$ با درجه خلوص ۹۸٪ و جرم مولی ۲۱۹/۵gr، اگزالیک اسید با فرمول شیمیایی $HOOCCOOH.2H_2O$ بادرجه 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: (۱:۰) از آب: حلال آلی، مقدار ۲/۷۵ گرم زینک استات در ۵۰cc آب برای 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 ۶۰-۷۰ 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 ۲۵cc آب اضافه شده و به مدت ۳ دقیقه در حمام سونیکیت حل شد، پس از اتمام زمان ۳۰ دقیقه‌ای 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 مدت۶۰ 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 مدت۲ 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)، (EZO) و (MZO) نامگذاری شدند. برای توصیف نانوذرات ZnO، الگوهای پراشXRD با یک دستگاه پراش اشعه ایکس مدل PW1730، ساخت شرکت Philips اندازه‌گیری شد. همچنین مورفولوژی سطح با استفاده تصاویر SEM مطالعه شد [۲].

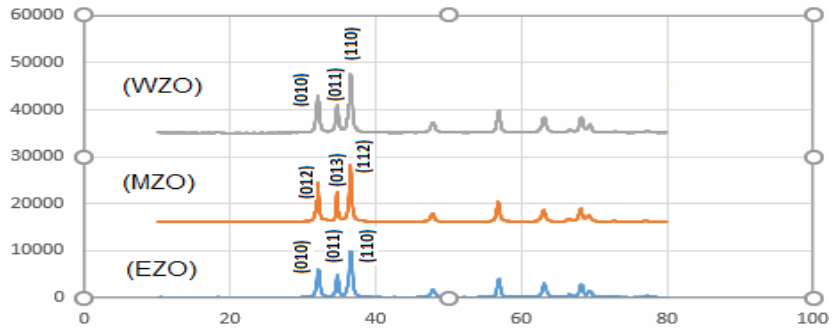
۳- نتایج وبحث

۳-۱- آنالیز XRD

شکل۱ الگوهای پراش XRD هر سه نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. الگوها شامل پیک‌های شارپ است که با ساختار تک فاز ورتزیت 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 شرر محاسبه شد:

$$D=K\,\lambda/\beta\cos\theta \qquad (۱$$

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



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

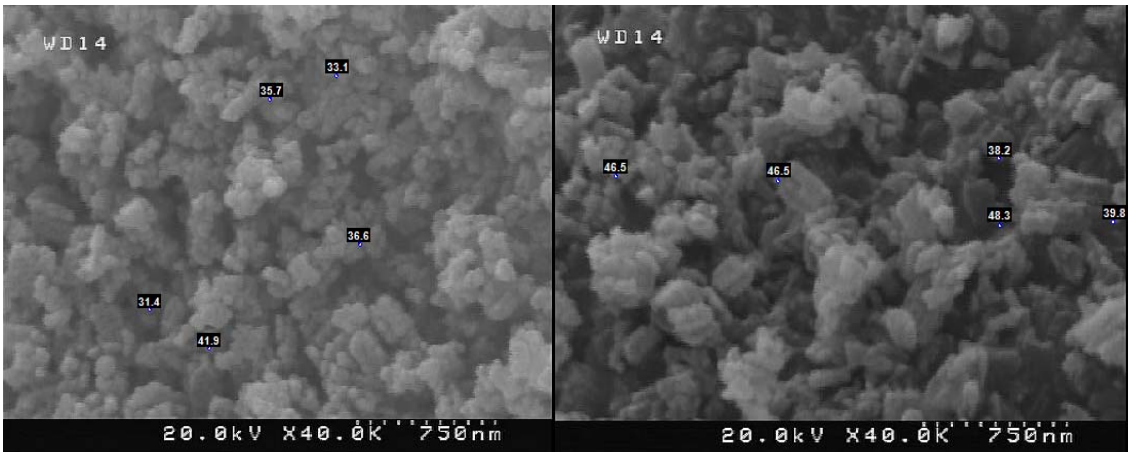
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-24]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.1.0]

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

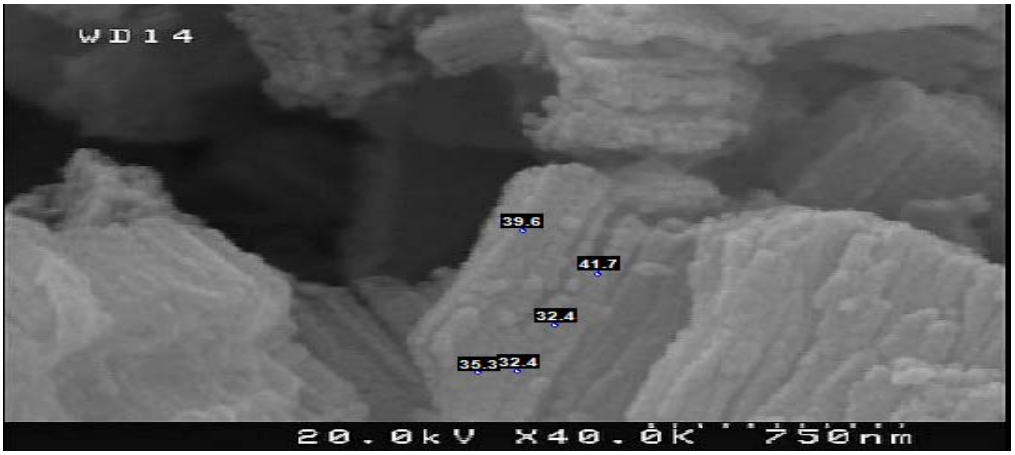
نمونه	ساختار کریستالی	ثابت شبکه (Å) a=b	ثابت شبکه (Å) c	اندازه بلورک (Å)
WZO	ورتزیت هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۱۹۹/۶۶
EZO	ورتزیت هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۲۱۳
MZO	ورتزیت هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۲۸۶

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی SEM و آنالیز EDX

درمواد 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. شکل۲ (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 WZO،EZO و MZO به ترتیب ۳۶/۲ و ۳۵/۷و ۴۳/۸ تخمین زده شد[۳و۴]. نتایج SEM نشان می‌دهند که با سنتز در محیط حلال اتانول و آب، اندازه نانوذرات ZnO کاهش می‌یابد. ژئو و همکاران گزارش دادند که شکل ذرات وقتی که از اتانول به عنوان حلال استفاده می‌شود، بسیار کوچک است و ذرات ناپایدار 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 فعال کمتر ناشی از گوشه‌ها و لبه‌ها می‌باشد. [۲]



ب الف

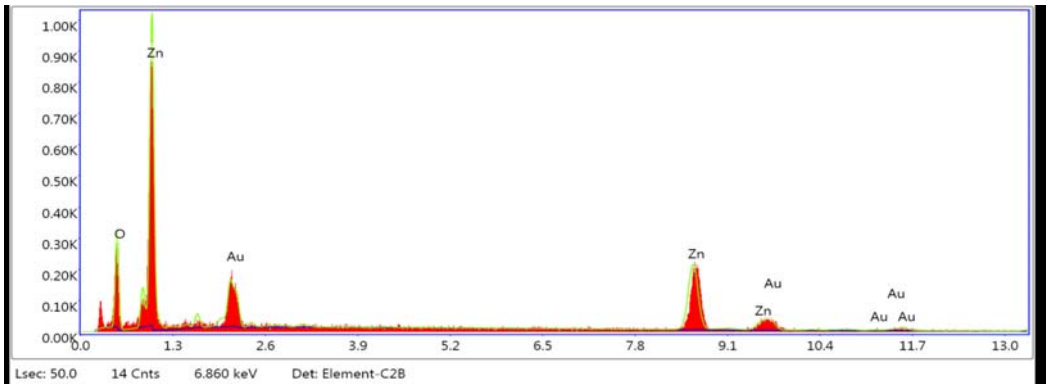


ج

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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-24]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.1.0]

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 می‌باشد.[۴] طیف EDX نمونه‌ها نشان می‌دهد که پودرهای فراهم شده ترکیبی از اکسیژن و روی هستند و مسیر فازهای ZnO خالص را دارند. این خلوص بالای نانو ذرات با الگوی پراش XRD نیز تایید شد.[۲]



شکل ۳- طیف EDX نمونه EZO

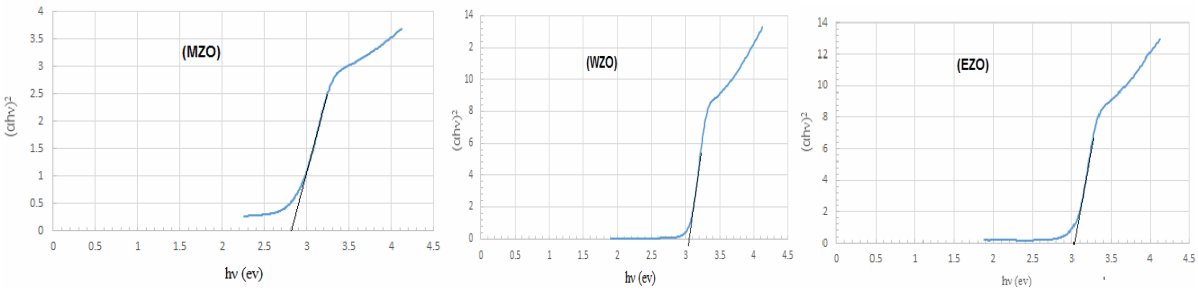
۳-۳- آنالیز DRS

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

$$hv=1.2398 / (\lambda/1000) \qquad (۲$$

$$(\alpha hv)^2=(((1-f) / 100) * 1.2398(\lambda / 1000)^2) \qquad (۳$$

که λ طول موج پیک مربوطه، h ثابت پلانک، c سرعت نور، f بازتاب، α عدد ثابت، v عدد ثابت است. همانطور که در شکل۳ نشان داده شده است با رسم نمودار $(\alpha hv)^2$ برحسب hv و خط مماس بر منحنی ،محل برخورد خط مماس با محور انرژی نشان دهنده انرژی شکاف باند می‌باشد که انرژی شکاف باندهای نمونه‌های WZO، EZO و MZO به ترتیب ۳/۰۸، ۳/۰۲ و ۲/۸۱ الکترون ولت محاسبه شد.[۴] حبیبی نیز در کار خود مقدار شکاف باند نانو پودر اکسید روی خالص را ۳/۶۴ الکترون ولت محاسبه کرد و این افزایش مقدار شکاف باند در مقایسه با گاف انرژی حالت پایه (۳/۳۷ الکترون ولت) را ناشی از کاهش اندازه نانو ذرات بیان کرد، که به صورت افزایش گاف انرژی ظاهر می‌شود. [۵]



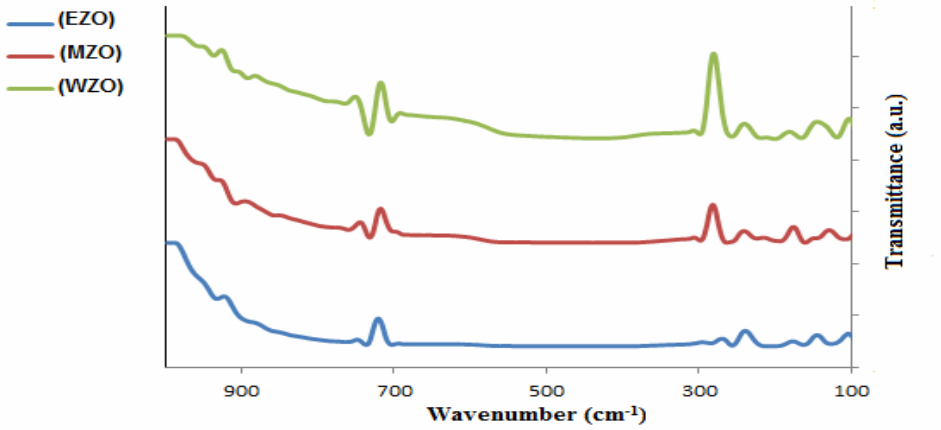
شکل ۴-نمودارهای DRS نمونه‌های WZO، MZO و EZO

۴-۳- آنالیز Far-FTIR

در اینجا طیف‌سنجی مادون قرمزجهت شناسایی ساختار در محدوده $۵۰۰-۵۰cm^{-1}$ انجام شده است. با توجه به شکل ۵ پیک جذب برای هر سه نمونه WZO و EZO و MZO به ترتیب در $۴۲۱cm^{-1}$ و $۴۱۸cm^{-1}$ و $۴۰۲cm^{-1}$ در محدوده استاندارد

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-24]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.1.0]

cm^{-1} ۴۰۰–۶۰۰ مشاهده می‌شود که به علت ارتعاش اکسید فلزی روی (Zn-O) می‌باشد.
بنابراین نتایج Far-FTIR تشکیل ساختار ورتزیت برای نانو ذرات ZNO را تایید می‌کند 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- نتیجه‌گیری

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

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 nanoparticales 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.حبیبی، مطالعه برخی از خواص نوری و ساختاری نانو ذرات اکسید روی تهیه شده به روش لایه نشانی بازپخت،چهارمین کنفرانس بین المللی پژوهش درمهندسی، علوم و تکنولوژی، آتن یونان،۱۳۹۵

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-24]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.1.0]