بررسی تاثیر pH حلال بر خواص ساختاری، مورفولوژیکی نانو ذرات ZnO سنتز شده باروش میکرو امولسیون

نجمه خدابنده[1*]، ابراهیم شریفی[2]، حسن شریفی[3]

[1] دانشجوی کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران
[2] استادیار بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران
[3] دانشیار بخش مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد، ایران



مهندس نجمه خدابنده، نویسنده اول مقاله، دانشگاه شهر کرد

* n. khodabandeh13@gmail. com.

چکیده: باتوجه به گسترش روز افزون نانوذرات مغناطیسی در حوزه‌های گوناگون نظیر الکترونیک و میکروالکترونیک، بیولوژیکی، پزشکی و داروسانی، در دهه گذشته مطالعات بر روی این دسته ازنانوذرات اهمیت بسیاری یافته است. اکسید روی نیمه رسانایی باگاف نواری پهن است. باتوجه به نداشتن هیچ گونه آلودگی زیست محیطی و سهولت سنتزاین اکسید نیمرسانا در اندازه‌های گوناگون، ماده‌ای مناسب برای کاربردهای مختلف خواهد بود. در این مطالعه، نانوذرات ZnO در محلول آبی همگن در حضور سورفاکتانت Tween-80 از طریق روش میکروامولسیون تهیه شد. اندازه ذرات با استفاده از سورفاکتانت مورد کنترل قرار گرفت. برای بررسی ریخت شناسی و تعیین اندازه نانوذرات سنتز شده، به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) وپراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. نتیجه‌های بدست آمده از XRD نشان می‌دهدکه نانوذرات zo11,zo10,zo9 تهیه شده به ترتیب دارای اندازه بلورک ۳۱/۹۶ و ۲۷/۲ و ۲۸/۲ نانومتر و دارای ساختار ورتزیت هگزاگونال می‌باشند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO بااستفاده از روش میکروامولسیون در pH برابر ۱۰ به خوبی شکل می‌گیرد. تنظیم pH با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید صورت گرفت. علاوه براین تاثیر pH محیط برخواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژیکی نانوذرات ZnO با استفاده از آنالیزهای DRS و Far-FTIR مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی، اکسید روی، میکروامولسیون، سورفاکتانت.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، دسته‌ی جدیدی از آلیاژهای نیمه رسانا به نام نیمه‌هادی‌های مغناطیسی رقیق شده (DMS) مانند TiO_2، SnO_2، ZnO و... توجه بسیار زیادی را در سراسر دنیا به خود جلب کرده است. نیمه رساناهای مغناطیسی رقیق شده موادآلیاژی هستند که شبکه‌ی بلوری آنها حاوی یون‌های مغناطیسی جانشینی هستند. وجود این یون‌های مغناطیسی درون شبکه‌ی DMS منجر به یک برهم کنش نیرومند به نام برهم کنش مبادله‌ای میان اسپین‌های گشتاورهای مغناطیسی جایگزین شده و اسپین‌های الکترون‌های باند می‌گردد. برای استفاده از DMSها برای دستگاهای اسپینترونیک[1] کاربردی، غلظت نسبتا بالایی از عناصر مغناطیسی ضروری در نیمه‌هادی میزبان و یک فلز فرومغناطیس با دمای کوری (Tc) بالاتر از دمای اتاق مورد نیاز است. فریت‌های فلز انتقالی (TM) با ساختار اسپینل (MFe_2O_4; M=Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+},Zn^{2+},...) در طیف گسترده‌ای از کاربردهای فناوری مانند دستگاه‌های حافظه‌دار مغناطیسی، ترانزیستورهای اثرمیدان اسپین وزیست پزشکی استفاده می‌شوند. اخیرا، ZnO به عنوان یک نیمه رسانای مغناطیسی رقیق با شکاف باند مستقیم (۳/۳۷ev) وانرژی اتصال بالای حدود ۶۰mev از پتانسیل تکنولوژیکی نسبتا بالایی برخوردار است. علاقه به بهره‌گیری از ZnO به عنوان یک ماده‌ی DMS با محاسبات نظری شدت

[1] Spintronics

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

[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.2.1]

یافته و این نشان می‌دهد که ZnO می‌تواند خاصیت فرومغناطیس خود را در دمای بالا با دوپینگ برخی از فلزات انتقالی 3d نشان دهد. علاوه براین، شفافیت نوری آن ممکن است یک ماده‌ی شفاف فرومغناطیس را فراهم کند که امکان بهره‌گیری از آن را در دستگاه‌های جدید ممکن می‌سازد [۲و۳]. این نیمه رسانا به دلیل داشتن گاف باندی مستقیم، نورتابی خوبی از خود نشان می‌دهد. همچنین بالابودن انرژی بستگی اکسایتونی در این نیمه رسانا بازده نورتابی گسیل نور را افزایش می‌دهد. رسانندگی بالای الکتریکی، غیرسمی‌بودن، فراوانی و کم هزینه بودن رشد این نیمه رسانا باعث کاربردهای فراوان آن مانند استفاده در سلول‌های خورشیدی و دیودهای نور گسیل، حسگر گازهایی از قبیل آمونیاک، اوزون، مونوکسید کربن وهیدروژن و تولید فوتوکاتالیست‌ها برای حذف آلودگی‌های محیط زیست گردیده است. ویژگی‌های شیمیایی، میکروساختاری و فیزیکی پودرهای اکسید روی به روش سنتز آن‌ها وابسته است. بنابراین به دلیل کاربردهای گسترده اکسید روی در تکنولوژی‌های پیشرفته، در سال‌های اخیر محققان بیش تر بر روی روش سنتزنانو ذرات اکسید روی متمرکز شده‌اند [۱]. نانوذرات اکسید روی در ساختارهای مختلفی مانند نانومیله، نانوسیم، نانوباند، نانوفنر و با روش‌های مختلفی مانند رسوب دهی شیمیایی، سنتز در میکروامولسیون، سل ژل، هیدروترمال و... تولید می‌شود [۴]. در بین روش‌های موجود روش میکروامولسیون نسبت به روش‌های دیگر بهتر است، زیرا معرف‌ها در سطح مولکولی مخلوط شده و بنابراین کنترل استوکیومتری، ریخت شناسی، خلوص ویکنواختی به خوبی صورت می‌گیرد. هدف اصلی این تحقیق تلاش برای سنتز اکسید روی هگزاگونال پایدار با بلورک‌های نانو متری در سه pH مختلف ۹، ۱۰، ۱۱ با استفاده از فرایند میکروامولسیون در دمای پایین و بررسی تاثیر این تغییر بر روی خواص ساختاری، مورفولوژیکی و اپتیکی نانو ذرات اکسید روی به دست آمده می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

روش میکروامولسیون به عنوان یک روش مفید و کارامد است که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. به طورکلی اندازه نانو ذراتی که با این روش تهیه می‌شوند را می‌توان با تغییر پارامترهای مختلف از جمله تغییر pH محلول، اضافه کردن سورفکتانت و تغییر دمای محلول کنترل کرد. در پژوهش حاضر، نانو ذرات اکسید روی خالص با استفاده از روش میکروامولسیون در سه pH مختلف سنتز شدند. در همه‌ی مراحل آزمایش از آب دو بار تقطیر استفاده شد. برای تهیه‌ی نمونه‌های اکسید روی، ابتدا محلول‌های آبی برای نسبت‌های مناسب از مواد اولیه از نیترات روی و سدیم هیدروکسید تهیه می‌شود. به منظور تهیه‌ی محلول اول مقدار ۰/۵۲۴ گرم سورفکتانت Tween-80 (۲Mm) در چند قطره اتانول با خلوص ۹۸٪ حل شده و به محلول ۲۰ میلی مولار نیترات روی آماده شده اضافه گردید. محلول بدست آمده به مدت ۳ دقیقه در حمام سونیکیت قرار داده شد و سپس با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت به طور یکنواخت در دمای ثابت ۷۰°C همزده شد. در مرحله‌ی بعد، محلول ۵۰ میلی مولار از سدیم هیدروکسید به عنوان عامل رسوب دهنده تهیه شده و به مدت ۳ دقیقه در حمام سونیکیت قرار گرفت. پس از طی شدن زمان ۱ ساعته‌ی محلول اول، محلول سدیم هیدروکسید با استفاده از قیف دکانتور به صورت قطره‌ای و با سرعت متوسط به محلول نیترات روی اضافه شده و با کنترل لحظه‌ای pH محلول، زمانی که pH محیط به ۹ رسید اضافه شدن سدیم هیدروکسید را متوقف نمودیم. محلول به دست آمده به مدت ساعت روی همزن مغناطیسی همزده شد. ذرات کلوئیدی حاصل شده را با دور ۸۰۰۰rpm سانتریفیوژ کرده و فرآورده‌ی نهایی با آب دو بار تقطیر و اتانول برای حذف هرگونه ناخالصی، چند مرتبه شستشو داده شد. رسوبات باقی مانده را به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰°C خشک نموده و در ادامه به منظور جلوگیری از آگرومره شدن نانو ذرات، پودر آماه شده را در دمای ۲۵۰°C به مدت ۲ ساعت در کوره قرار دادیم. به همین ترتیب نانو ذرات دیگر ZnO را نیز در pHهای۱۰ و۱۱ به طور مشابه سنتز کردیم.پودرهای تهیه شده در pHهای ۹، ۱۰و۱۱ به ترتیب Zo9، Zo10، Zo11 نامگذاری شد. خواص نانو ذرات ZnO سنتز شده، با استفاده از روش‌های XRD,SEM,EDX,Far-FTIR,DRS مورد بررسی قرارا گرفت. برای توصیف نانوذرات ZnO، الگوهای پراش XRD بایک دستگاه پراش اشعه ایکس مدل PW1730، ساخت شرکت Philips اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

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

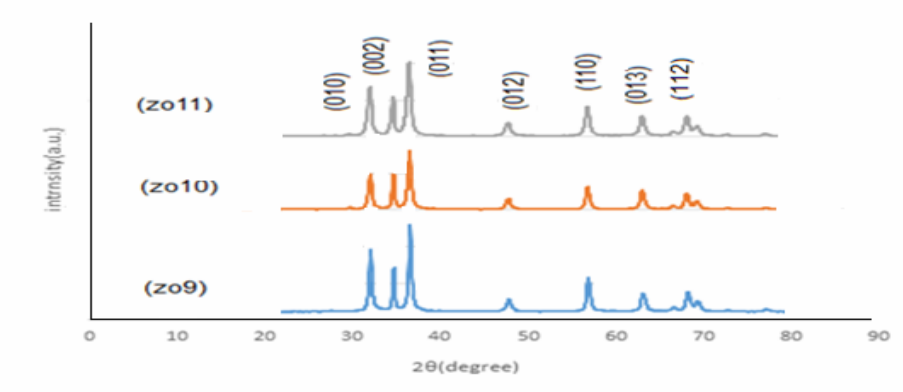
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.2.1]

۳-۱- آنالیز XRD

شکل۱ الگوهای پراش XRD هر سه نمونه سنتز شده توسط روش میکروامولسیون را نشان می‌دهد. تمام پیک‌های بدست آمده از طیف ZnO تایید می‌کند که پودر سنتز شده دارای ساختار شش ضلعی وورتزیت هگزاگونال می‌باشد. پیک‌های موجود به دلیل کریستالی بودن نانو ذرات سنتز شده تیز بوده و جدایی پیک‌ها بسیار خوب است که نشان دهنده‌ی تک فاز بودن ساختار کریستالی است [۵]. به این ترتیب تغییر pH محلول سنتز در دمای آزمایش شده تغییری در محصول ایجاد نمی‌کند [۶]. اندازه متوسط بلورک محصولات با استفاده از پیک‌های XRD برای سه نمونه ZO9، ZO10 و ZO11 توسط نرم افزار High Score plus و فرمول شرر به ترتیب ۳۱/۹، ۲۷/۲ و ۲۸/۲ نانومتر 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 نانو متر است، λ طول موج $K\alpha_1$ آند دستگاه، K فاکتور شکل با مقدار تقریبی ۰/۹۴، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) که باید برحسب رادیان وارد فرمول شود و θ مکان پیک روی محور افقی الگوی پراش می‌باشد [۷و۸]. در جدول ۱ پارامتر شبکه، اندازه بلورک و دیگر محاسبات ساختار بلوری مربوط به داده‌های XRD نمایش داده شده است.



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های ZO9,ZO10,ZO11

جدول ۱- محاسبات داده‌های طیف XRD نانو ذرات.

نام نمونه	ساختار کریستالی	ثابت‌های شبکه (Å)		اندازه بلورک (Å)
		a=b	c	
Zo9	هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۳۱۹
Zo10	هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۲۷۲
Zo11	هگزاگونال	۳/۲۳۴۰	۵/۱۷۷۰	۲۸۲

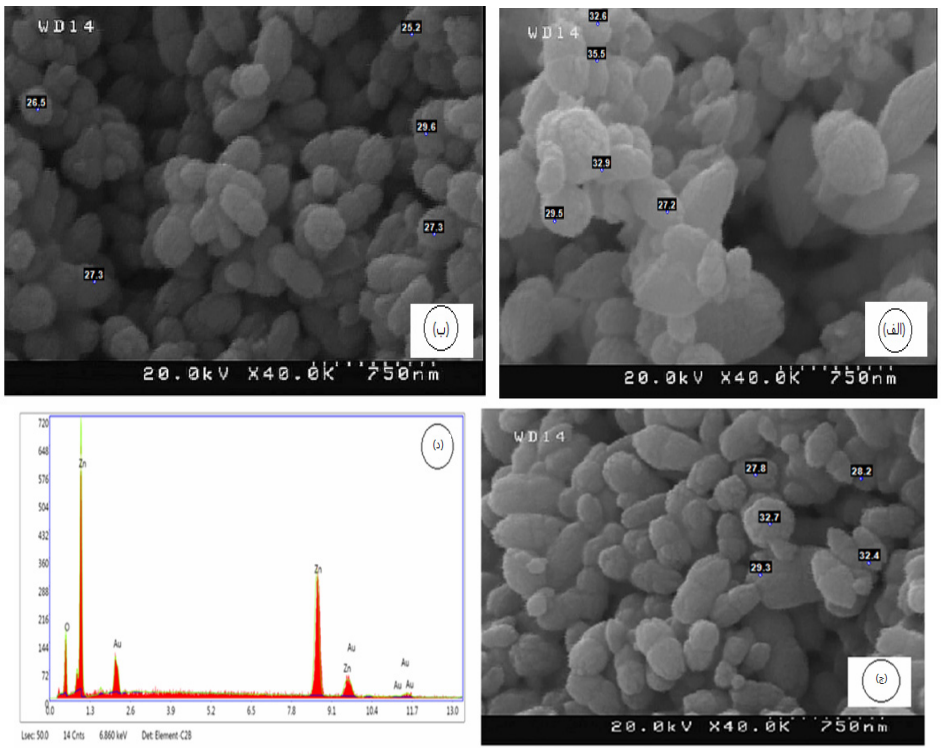
۳-۲- آنالیز SEM و EDX

اختلاف در شدت پیک‌ها به عنوان عامل موثر در مورفولوژی ذرات می‌باشد که این نشان دهنده جهت یابی مختلف رشد ذرات ZnO می‌باشد. برای بررسی مورفولوژی و نوع کلوخگی ذرات از اندازه گیری SEM استفاده شد. همانطور که از همانطور که در شکل۲ الف تا ج مشاهده می‌شود تصاویر SEM برحسب شرایط دارای شکل‌های متفاوتی از کلوخگی می‌باشند. در این شکل‌ها توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار SemAfore برای هر سه نمونه ZO9، ZO10 و ZO11 به ترتیب ۳۱/۵۴، ۲۷/۱۸ و ۳۰/۰۸ تخمین زده شد[۶].

طیف سنجی پراش اشعه ایکس (EDX) به منظور تجزیه و تحلیل ترکیب عنصری یکی از نمونه‌های سنتز شده (ZO10) انجام شد. شکل ۲(د) پیک‌های آنالیزEDX نمونه ZO10 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود وجود پیک‌های شارپ Zn و O

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-24]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.2.1]

نشان دهنده فاز خالص ورتزیت هگزاگونال ZnO می‌باشد و پیک‌های مربوط به عنصر Au حاکی از پوشش طلای نمونه هنگام آنالیز می‌باشد.



شکل ۲- الف، ب، ج) به ترتیب تصاویر SEM نانو ذرات Zo9، Zo10 و Zo11، د) طیف EDX نمونه Zo10.

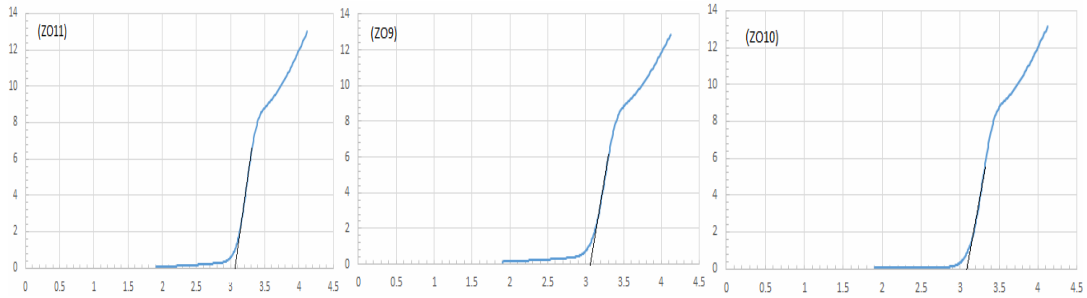
۳-۳- آنالیز DRS

برای مطالعات شکاف باند، روش اندازه‌گیری طیف بازتابی (DRS) استفاده شد. از طیف DRS انرژی شکاف باند هر سه نمونه ZO9، ZO10 و ZO11 با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

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

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

که λ طول موج پیک مربوطه، h ثابت پلانک، c سرعت نور، f بازتاب، α عددثابت، v 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 ZO9، ZO10، ZO11 به ترتیب ۳/۰۸، ۳/۱ و ۳/۰۹ الکترون ولت محاسبه شد.



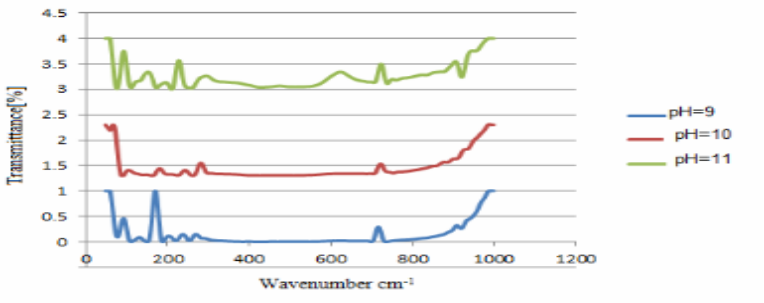
شکل ۳- نمودارهای DRS نمونه‌های ZO9، ZO10 و ZO11

۴-۳- آنالیز Far-FTIR

در اینجا طیف سنجی مادون قرمزجهت شناسایی ساختار در محدوده 50-500cm^{-1} انجام شده است. شکل۴ باندهای جذب نانو

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-24]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.2.1]

ذرات اکسید روی سنتز شده به روش میکروامولسیون را نشان می‌دهد. [۹]پیک‌های جذب برا هرسه نمونه ZO11,ZO10,ZO9 به ترتیب در ۴۰۰/۷۱ و ۴۰۰/۸۱ و ۴۰۷/۹۷ مشاهده می‌شود که ساختار هگزاگونال نانو ذرات اکسید روی سنتز شده را تایید می‌کند.



شکل ۴- نمودار Far-FTIR نمونه ZO9، ZO11 و ZO10.

۴- نتیجه‌گیری

دراین تحقیق نانوذرات اکسید روی باموفقیت در حضور سورفاکتانت Tween-80، در سه pH مختلف ۹، ۱۰ و ۱۱ سنتز شد. طیف XRD بیانگر ساخته شدن نانوذرات اکسید روی می‌باشد که باگزارشات قبلی مطابقت دارد. آنالیزهای مختلف XRD، EDX و Far-FTIR تشکیل تک فاز ورتزیت هگزاگونال نانوذرات اکسید روی را تایید نمودند. براساس طیف SEM می توان گفت که اکسید روی ساخته شده از ذرات تقریبا کروی شکل و آگلومره در هر سه نمونه می‌باشد. اثر pH محلول بر خواص ساختاری واپتیکی و اندازه ذرات مورد بررسی قرارگرفت. که نمونه ZO10 از اندازه ذرات کوچک تری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است. طیف‌سنجی DRS نمونه‌ها بیانگر این است که انرژی شکاف باند نمونه‌های ZO9، ZO10 و ZO11 به ترتیب ۳/۰۸ و ۳/۱ و ۳/۰۹ الکترون ولت می‌باشد. با مقایسه نتایج حاصل از همه آنالیزها فهمیده شد که باکوچک شدن اندازه ذرات، گاف انرژی افزایش می‌یابد که به دلیل اثرات کوانتومی‌است، بنابراین نمونه با pH=10 محیط بهتری برای سنتز نانوذرات اکسید روی را فراهم می‌کند.

مراجع

[۱] علی بلوچ سیرگانی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه ولی عصر رفسنجان، ۱۳۹۳.

[2] S. Fabbiyola, L. John Kennedy, T. Ratnaji, J. Judith Vijaya, Udaya Aruldoss, M. Bououdina, "Effect of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanostructures synthesised by co-precipitation method" Ceramics Internationa. l42(2016)1588–1596.

[3] D.P. Rai, Amel Laref, A. Shankar, R. Khenata, R.K. Thapa, "Spin-induced transition metal (TM) doped SnO2 a dilute magnetic semiconductor (DMS): A first principles study" Journal of Physics and Chemistry of Solids 120 (2018) 104–108.

[4] 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.

[5] R. Ashraf, S. Riaz, S. Hussain, "Effect of pH on properties of ZnO nanoparticles" Materials Today: Proceedings 2 (2015) 5754 – 5759.

[6] A. Rayerfrancis, P. B. Bhargav, N. Ahmed, B. Chandra," Effect of ph on the morphology of ZnO nanostructures and its influence on structural and optical properties", PhysicaB457(2015)96–102.

[7] Ying Tao Chung , Muneer M. Ba-Abbad, AbdulWahab Mohammad Nur Hanis Hayati Hairom , Abdelbaki Benamor," Synthesis of minimal-size ZnO nanoparticles through sol–gel method:Taguchi design optimization"Materials and Design 87 (2015) 780–787.

[8] 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.

[9] 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.

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

[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.3.63.2.1]