

سنتز نانوذرات اکسید روی از محلول ۲- متوکسی اتانول به روش رسوب از حمام شیمیایی

محمد رضا واعظی^{۱*}، جواد صامعی^۲، احمد اسماعیل زاده کاندجانی^۱ و علی شکوه فر^۲

^۱پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مکانیک، گروه مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۵/۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۳/۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۳/۵

چکیده تحقیقات نشان داده است که خواص مواد نیمه‌هادی مانند خواص الکتریکی، نوری و حسگری درحالت نانو ساختار به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد. در این میان اکسید روی به‌منزله یک نیمه‌هادی با خواص الکترونیکی بسیار خوب، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. کاربرد و خواص نانوذرات اکسید روی به اندازه و مورفولوژی آنها بستگی زیادی دارد؛ از این رو تحقیقات بسیاری بر روی سنتز نانوذرات اکسید روی با مورفولوژی‌های مختلف صورت پذیرفته است. در این پژوهش نانوذرات اکسید روی به روش رسوب از حمام شیمیایی و با استفاده از یک ترکیب شیمیایی جدید، در دماهای سنتز مختلف تولید شدند. بررسی نمونه‌های حاصل مبین پدید آمدن نانوذرات با اندازه‌های متوسط ۳۰-۵۰ nm و با مورفولوژی‌های مختلف است که در اثر تغییرات دمای سنتز دچار دگرگونی‌های مورفولوژیکی شده‌اند.

کلمات کلیدی رسوب از حمام شیمیایی، مورفولوژی، نانوذرات اکسید روی، سورفکتانت غیریونی.

Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from 2-Methoxy Ethanol via Chemical Bath Deposition

M. R. Vaezi^{*1}, J. Samei², A. Esmaeilzadeh Kandjani^{1,2} and A. Shokuhfar²

¹Materials and Energy Research Center

²Group of Materials, Department of Mechanical Engineering, Khaje Nasir Toosi University of Technology

Abstract Researches show that properties of semiconductor materials such as electrical, optical and sensor properties can be improved in the nano scale. Among the semiconductor materials, zinc oxide with excellent electronic properties has been considered extremely. The application and properties of zinc oxide nanoparticles relate to their size and morphology. Therefore, many researches have been made on the synthesis of zinc oxide nanoparticles with different morphologies. In this paper, zinc oxide nanoparticles have been synthesized at different temperatures from 2- Methoxy Ethanol via chemical bath deposition. The results show that the average size of the nanoparticles is 30- 50 nm and changing the synthesis temperature causes to morphological transformation.

Keywords Chemical Bath Deposition, Morphology, Zinc Oxide Nanoparticles, Non-Ionic Surfactants.

*عهدہ دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، دور نگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۲، پیام‌نگار: vaezi9016@yahoo.com

۱- مقدمه

سر آب دوست آنها در فاز آب و دنباله آب گریز در فاز آلی قرار می گیرند. سورفکتانت ها به دو دسته اصلی یونی و غیر یونی تقسیم می شوند. اتانول آمین ها از جمله مونواتانول آمین (MEA) جزء سورفکتانت های غیر یونی هستند. سورفکتانت های غیر یونی برای تهیه میکروامولسیون برای سنتز ذرات مناسب ترند. یکی از دلایلی که سورفکتانت های غیر یونی برای سنتز ذرات خیلی مورد توجه قرار گرفته اند، این است که غلظت بحرانی مایسل^۱ این مواد پایین است و در نتیجه مقدار کمتری از آنها برای تشکیل میکروامولسیون لازم است. سورفکتانت های غیر یونی آب گریز برای انواع فازهای آلی با تعداد کربن های متفاوت، غلظت بحرانی مایسل تقریباً یکسانی دارند، بنابراین چنین موادی برای تعداد وسیعی از فازهای آلی هیدروکربنی مناسب هستند [۱۴، ۱۵].

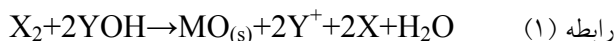
MEA، سه نقش اصلی در سنتز نانوذرات اکسید روی

ایجاد شده به روش رسوب از حمام شیمیایی دارد:

۱. وقتی MEA در آب حل می شود، یک لایه پاسیو از طریق جذب و اتصال منومرهای انفرادی MEA بر روی سطح ذرات اکسید روی ایجاد می شود.
۲. MEA از طریق خواص استریوشیمیایی و اثرات استری خود، از آگلومره شدن ذرات جلوگیری می کند.
۳. MEA کشش سطحی محلول را کاهش می دهد که این امر باعث کاهش انرژی مورد نیاز برای تشکیل یک فاز جامد جدید خواهد شد [۱۴].

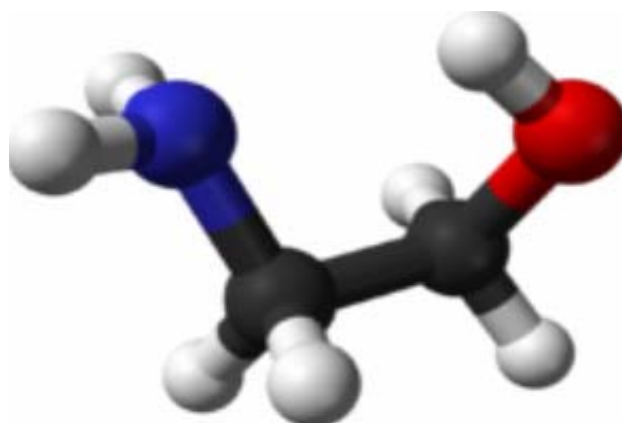
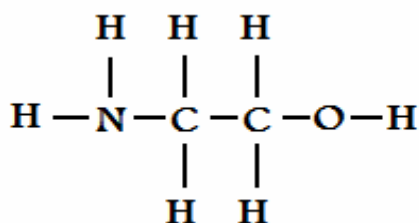
در این پژوهش نانوذرات خالص اکسید روی با استفاده از ۲- متوکسی اتانول و MEA به منزله سورفکتانت، به روش رسوب از حمام شیمیایی در دماهای مختلف، و تغییرات ابعادی، مورفولوژیکی و چگونگی آگلومراسیون آنها بررسی شد. ساختار مولکولی MEA در شکل ۱ آمده است.

در سال های اخیر تحقیقات بر روی نیمه هادی های نانو ساختار به طور فزاینده ای افزایش یافته است. از بین این مواد، نانوذرات اکسید روی به دلیل خواص الکترونیکی خوبشان، کاربردهای ویژه ای همچون کاربردهای فتوکاتالیستی، سلول های خورشیدی، حسگرهای گازی و وریستورها داشته اند [۱-۳]. برای تولید نانوذرات اکسید روی از روش های مختلفی استفاده شده است که در بین آنها روش های شیمیایی به علت سادگی، ارزانی و بازدهی بالا مورد توجه خاصی قرار گرفته اند که از میان آنها می توان به روش های هیدروترمال [۴]، سالوترمال [۵]، پیرولیز پاششی [۶]، سونو- شیمیایی [۷]، سولو- شیمیایی [۸] و رسوب از حمام شیمیایی [۹] اشاره کرد. در روش رسوب از حمام شیمیایی، نانوذرات اکسید روی مطابق رابطه ۱ تشکیل می شوند [۹]:



در این رابطه M عنصر روی، X آنیون هایی مانند Cl⁻، CH₃CO₂⁻، SO₄²⁻ و Y⁺ کاتیون هایی همچون Na⁺، Li⁺ و K⁺ هستند. همچنین، از روش رسوب از حمام شیمیایی برای تولید مواد نانو ساختار دیگری همچون SnO [۱۰]، ZnS [۱۱] و CdS [۱۲، ۱۳] نیز استفاده شده است.

یکی از مهمترین پیش ماده های استفاده شده در سنتز اکسیدها، سورفکتانت ها هستند. سورفکتانت ها با فرمول عمومی $C_n H_{2n+1} X$ ، مولکول هایی هستند که توانایی انحلال در دو فاز آلی و آب را دارند؛ به طوری که وقتی داخل مخلوطی از آب و فاز آلی قرار می گیرند به سطح تماس دو فاز مهاجرت می کنند و به صورت تک لایه ای در سطح تماس دو فاز قرار می گیرند؛ به این ترتیب کشش سطحی بین دو فاز را کاهش می دهند. این مولکول ها یک سر آب دوست (X) و یک دنباله آب گریز (زنجیره هیدروکربنی، $C_n H_{2n+1}$) دارند. به طوری که



شکل ۱. ساختار مولکولی مونواتانول آمین [۱۵].

به هم خورد. سپس نمونه‌ها فیلتر شد و مواد رسوب کرده برای خالص سازی و حذف نمک چندین بار با آب دوبار تقطیر شده شستشو شدند. کد نمونه‌ها و شرایط ایجاد آنها در جدول ۱ آمده است.

۳. نتایج و بحث

در شکل ۲ طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

جدول ۱. کد نمونه‌ها و شرایط سنتز آنها.

کد نمونه‌ها	دمای سنتز (°C)	زمان هم خوردن (hr)
۱	۳۰	۲/۵
۲	۶۰	۲/۵
۳	۹۰	۲/۵

۲. نحوه انجام آزمایش

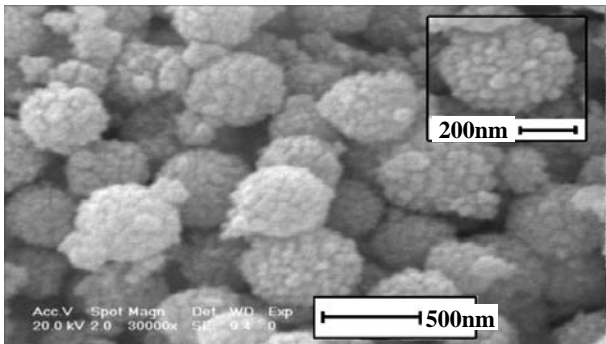
برای تولید نمونه‌ها، از استات روی دی‌هیدرید $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، هیدروکسید سدیم (NaOH) ، ۲-متوکسی اتانول (2ME) و MEA به‌منزله سورفکتانت، تولید شرکت تجاری Merck استفاده شد.

برای بررسی نمونه‌های تولیدی از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips XL30 و دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips pw3710 با استفاده از منبع $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $\lambda = 0.151478 \text{ nm}$ استفاده شد.

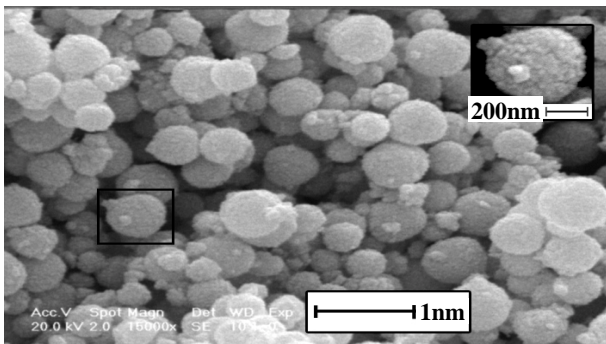
برای سنتز، سه گروه متشکل از دو محلول استات روی در 2ME (۱ مول، ۱۰۰cc) و هیدروکسید سدیم در ۲ME (۲ مول، ۱۰۰cc) آماده شدند. ۲۲ گرم از MEA به‌منزله سورفکتانت به هریک از محلول‌های فوق اضافه شد. سپس دمای سه محلول هیدروکسید سدیم، درحالی‌که با هم‌زن مغناطیسی به شدت به هم می‌خورد، به 30°C ، 60°C و 90°C رسید و پس از ایجاد تعادل حرارتی محلول استات روی طی ۳۰ دقیقه قطره‌قطره به آن اضافه شد. برای تکمیل واکنش شیمیایی محلول به مدت ۲ ساعت با حفظ شرایط ثابت دمایی

بیضوی شکل تصویر SEM نمونه ۳ (شکل ۳ج)، صحت این احتمال را تقویت می‌کنند.

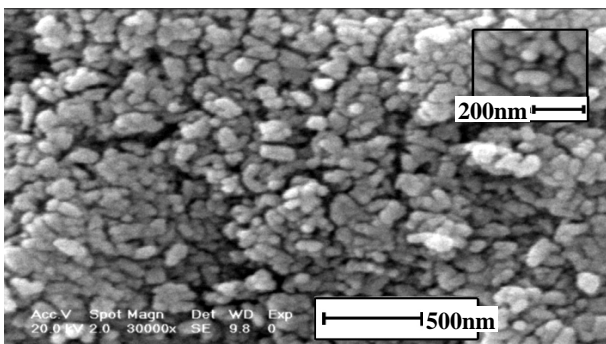
شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. مورفولوژی نمونه‌های ۱ و ۲ یکسان است؛ ولی اندازه ذرات آنها متفاوت است. شکل‌های ۳ (الف) و (ب) نشان



(الف)

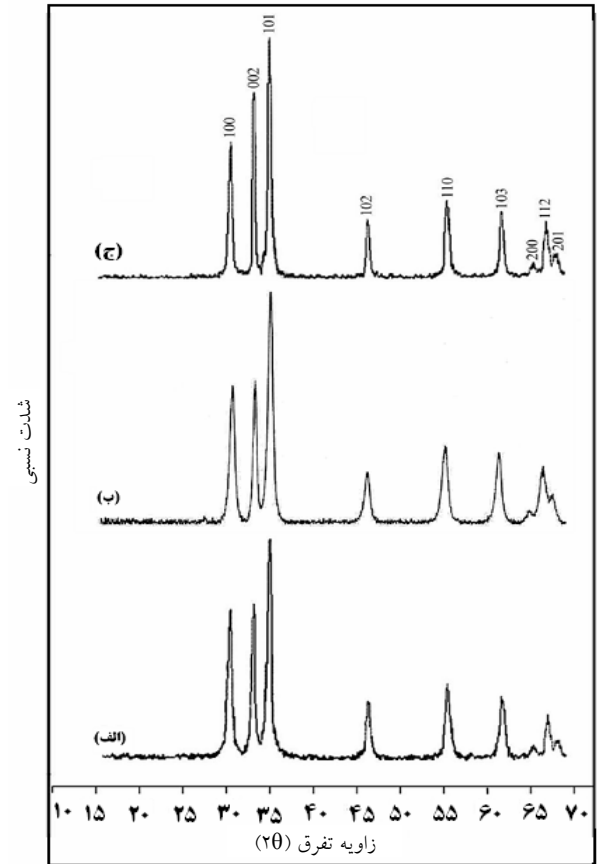


(ب)



(ج)

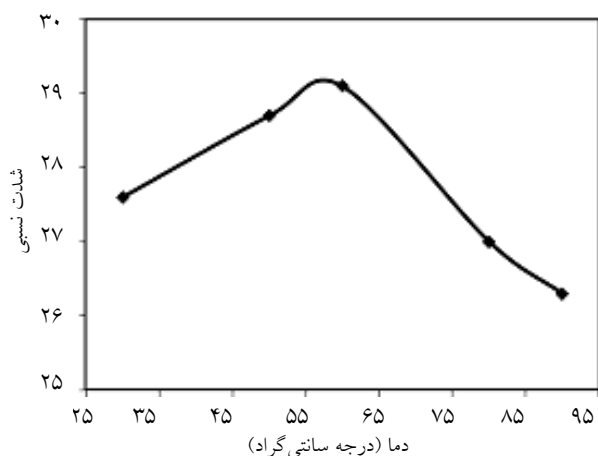
شکل ۳. تصاویر SEM نمونه‌های الف. ۱، ب. ۲ و ج. ۳.



شکل ۲. طیف اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای الف. ۳۰°C، ب. ۶۰°C و ج. ۹۰°C.

در نمونه‌های نهایی فقط ZnO وجود دارد و هیچ‌گونه ناخالصی مشاهده نمی‌شود. در طیف XRD نمونه ۳ در شکل ۲ شاهد رشد ناگهانی صفحات (۰۰۲) هستیم. علت این امر و همچنین علت تغییر مورفولوژی و مکانیزم آگلومراسیون این نمونه را می‌توان به این موارد احتمالی نسبت داد:

۱. افزایش دمای سنتز باعث افزایش سرعت رشد صفحه (۰۰۲) شده است.
۲. با افزایش دمای سنتز، مکانیزم رشد از حالت کروی به حالت بیضوی یا میله‌ای تبدیل شده است. ذرات میله‌ای و



شکل ۴. تأثیر دمای سنتز بر روی شدت نسبی پیک ماکزیمم (۱۰۱).

جدول ۲. اندازه متوسط کریستالیت‌ها طبق رابطه دبای-شرر.

کد نمونه	اندازه کریستالیت (nm)
۱	۳۹/۲
۲	۳۵/۷
۳	۳۸/۵

جدول ۲، اندازه متوسط کریستالیت‌ها را نشان می‌دهد

که براساس رابطه دبای-شرر (رابطه ۳) محاسبه شده‌اند [۱۱].

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{رابطه (۳)}$$

که در رابطه فوق L فاصله همگرایی است و طبق رابطه

$$D = \frac{4}{3}L$$

به اندازه قطر ذرات کروی مربوط می‌شود [۱۱، ۱۶].

λ طول موج اشعه ایکس به کاررفته (nm)، β عرض بلندترین

پیک در وسط آن (rad)، θ زاویه براگ بلندترین پیک (deg)

است. تأثیر دمای سنتز بر اندازه متوسط کریستالیت‌ها (محاسبه

شده از رابطه ۳) در شکل ۵ آمده است.

می‌دهند که با افزایش دمای سنتز اندازه ذرات اکسید بر روی کاهش می‌یابد. این موضوع بر آگلومراسیون نانوذرات تأثیر می‌گذارد. اگرچه آگلومرها شعاع‌های یکسانی دارند؛ ولی چون ذرات نمونه ۲ ریزتر از ذرات نمونه ۱ است، آگلومراسیون در نمونه ۲ در دمای 60°C بیشتر از نمونه ۱ در دمای 30°C بوده است.

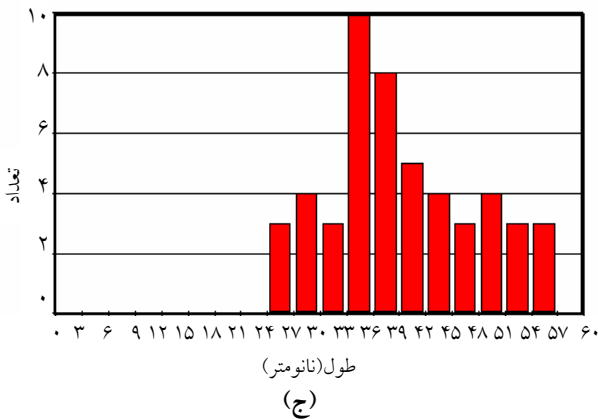
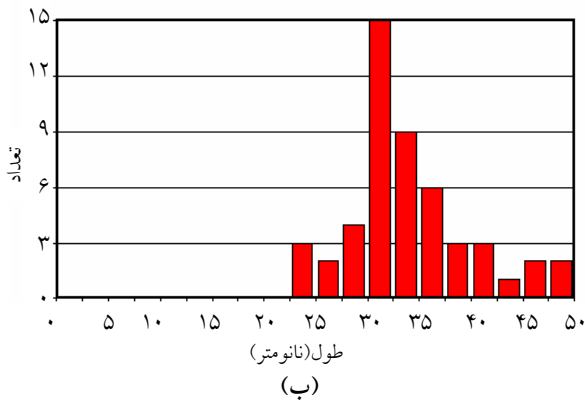
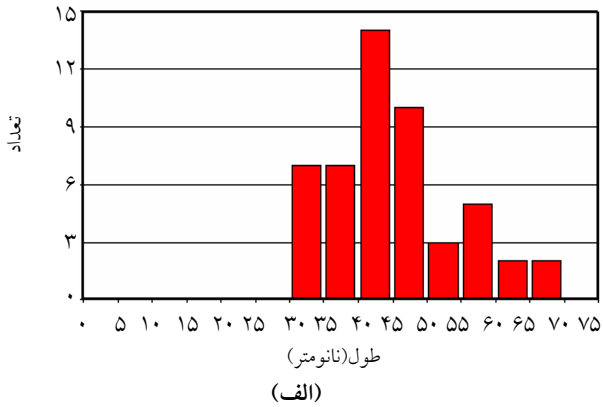
باتوجه به اینکه نیروی محرکه آگلومراسیون کاهش در انرژی سطحی است، نمونه‌ای که ذرات کوچک‌تری دارد چون سطوح و در نتیجه انرژی سطحی آن بیشتر است، نیروی محرکه بیشتری برای آگلومراسیون آن وجود دارد.

با افزایش دمای سنتز از 30 به 60°C ، انرژی فعال‌سازی بیشتری برای انجام واکنش شیمیایی و ایجاد کریستالیت‌های بیشتر و ریزتر به وجود خواهد آمد. این موضوع مشابه بحث جوانه‌زنی در حین انجماد است که با کاهش بیشتر دما، انرژی فعال‌سازی برای جوانه‌زنی افزایش می‌یابد و تعداد بیشتری از جوانه‌های اولیه به وجود می‌آیند. در نهایت ساختار، ریزدانه‌تر می‌شود. در اثر این پدیده، مطابق شکل ۲، شکل کلی طیف XRD تغییری نمی‌کند و فقط اندازه کریستالیت‌ها کوچک‌تر می‌شود. اما با افزایش دمای سنتز از 60 به 90°C ، انرژی فعال‌سازی به قدری افزایش یافته است که صرف رشد کریستالیت‌ها می‌شود. با توجه به طیف XRD و رشد نانوذرات از حالت کروی به بیضوی شکل ۳ (ج)، نانوذرات تمایل دارند تا در اثر این انرژی در جهت (۰۰۲) رشد کنند. به طوری که در نتیجه رشد کریستالیت‌ها بر شدت پیک (۰۰۲) در طیف XRD افزوده می‌شود. یعنی در اینجا قطر بزرگ بیضی در جهت (۰۰۲) است.

شکل ۴، تأثیر دمای سنتز بر شدت نسبی پیک ماکزیمم

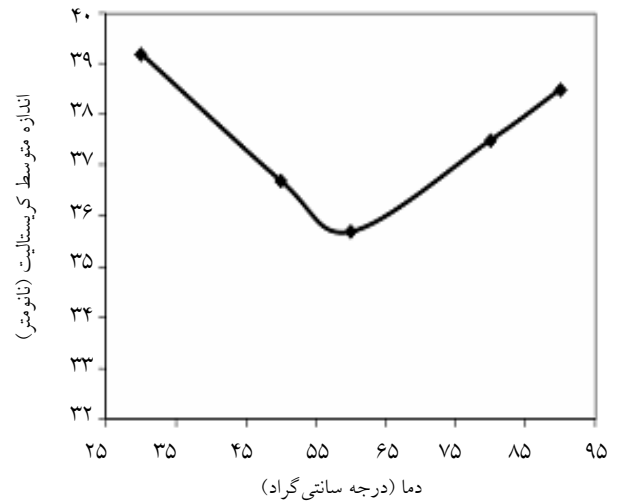
(۱۰۱) نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ (محاسبه شده از رابطه ۲) را نشان می‌دهد.

$$R = \frac{I(101)}{\sum I} \quad \text{رابطه (۲)}$$



شکل ۶: هیستوگرام اندازه ذرات نمونه‌های الف. ۱، ب. ۲ و ج. ۳.

کریستالیت‌های نمونه ۲ بیشتر از نمونه ۱ به هم نزدیک هستند؛ بنابراین تعداد نانوذرات تک‌بلور در نمونه ۲ بیشتر از نمونه ۱



شکل ۵. تأثیر دمای سنتز بر روی اندازه متوسط کریستالیت‌ها.

نمودارهای هیستوگرام این ذرات (شکل ۶) تطابق خوبی با نمودار توزیع نرمال دارند. توزیع نرمال، توزیعی است که در هیستوگرام آن، یک ماکزیمم شاخص وجود دارد. هنگامی که توزیع اندازه ذرات از توزیع نرمال پیروی می‌کند، به این مفهوم است که اندازه ذرات، همگنی خوبی دارد. برای مثال در شکل ۶ (الف)، ماکزیمم بین ۴۰ و ۴۵ nm قرار دارد، یعنی اندازه بیشتر ذرات سنتز شده در همین حدود است. اما اگر توزیع غیرنرمال باشد، مثلاً یک ماکزیمم هم بین ۷۰ و ۷۵ nm وجود داشته باشد، به این معنی است که برخی ذرات بسته به شدت ماکزیمم‌های نسبی هیستوگرام، اندازه‌ای بین ۴۰ و ۴۵ nm دارند و برخی دیگر اندازه‌ای بین ۷۰ و ۷۵ nm دارند؛ در نتیجه محصول همگن نیست. در اینجا چون هیستوگرام توزیع اندازه ذرات هر سه محصول، از توزیع نرمال پیروی می‌کند، در نتیجه نانوذرات ZnO سنتز شده از نظر اندازه همگن‌اند. اطلاعات آماری مربوط به اندازه ذرات در این تصاویر در جدول ۳ آمده است.

باتوجه به جدول‌های ۲ و ۳، اندازه ذرات و اندازه

- Science*, Vol. 302 No. 1 (2006) 246-253.
- Lu, C.H. and Yeh, C.H., "Influence of Hydrothermal Conditions on the Morphology and Particle Size of Zinc Oxide Powder", *Ceram. Int.*, Vol. 26 No. 4 (2000) 351-357.
 - Wang, C., Wang E., Shen, E., Gao, L., Kang, Z., Tian, C., Zhang, C. and Lan, Y., "Growth of Zn Nanoparticles from Nanowhisker Precursor with a Simple Solvothermal Route", *Materials Research Bulletin*, Vol. 41 No. 12 (2006) 2298-2302.
 - Milosevic, O., Jordovic, B. and Uskokovic, D., "Preparation of Fine Spherical Zn Powders by an Ultrasonic Spray Pyrolysis Method", *Materials Letter*, Vol. 19 No. 3-4 (1994) 165-170.
 - Esmailzadeh Kandjani, A., Farzalipour Tabriz, M. and Pourabbas, B., "Sonochemical Synthesis of Zn Nanoparticles: The Effect of Temperature and Sonication Power", *Materials Research Bulletin*, Vol. 43 No. 3-4 (2008) 648-654.
 - Vaezi, M.R. and Sadrezhad, S.K., "Nanopowder Synthesis of Zinc Oxide via Solochemical Processing", *J. of Materials and Design*, Vol. 28 No. 2 (2007) 515-519.
 - Chu, S., Yan, T. and Chen S., "Influence of the Reactant Concentrations on the Synthesis of Zn Nanoparticles", *J. of Mater. Sci. Lett.*, Vol. 19 No. 3 (2000) 349-354.
 - Jia, Z., Zhua, L., Liao, G., Yu, Y. and Tang, Y., "Preparation and Characterization of Snc Nanowhiskers", *J. of Solid State Communications*, Vol. 132 No. 2 (2004) 79-82.
 - Nia, Y., Ge, X. and Zhang, Z., "Preparation and Characterization of Zns/Poly (Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Dendritical Nanocomposites by Γ -Irradiation", *J. of Materials Science and Engineering B.*, Vol. 119 No. 1 (2005) 51-54.
 - Jinesh, K.B., Sodha Kartha, C. and Vijayakumar, K.P., "Role of Excess Cadmium in the Electrical Properties of Devices Made of Chemically Deposited Nano-Cds", *Applied Surface Science*, Vol. 207 No. 1-4 (2003) 26-32.
 - Chatterjee, A., Priyam, A., Bhattacharya, S.C. and Saha A., "Ph Dependent Interaction of Biofunctionalized Cds Nanoparticles with Nucleobases and Nucleotides: A Fluorimetric Study", *J. of Colloids and Surfaces A.*, Vol. 297 No. 1-3 (2007) 258-266.
 - Ganguli, D. and Ganguli, M., *Inorganic Particles Synthesis via Macro and Microemulsions*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, (2003).
 - Tadros, T.F., *Applied Surfactants*, WILEY-VCH, ISBN: 978-3-527-30629-9 (2005).
 - Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Edition, Addison-Wesley, London, ISBN: 0-201-01174-3 (1978).

است. نمودارهای هیستوگرام توزیع اندازه ذرات نیز نشان می‌دهند که تعداد ذرات تک‌بلور نمونه ۲ بیشتر از نمونه ۱ است. به‌همین دلیل شدت پیک‌های طیف اشعه ایکس نمونه ۲ بیشتر از نمونه ۱ است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات خالص اکسید روی به‌روش رسوب از حمام شیمیایی سنتز شدند. تأثیر دمای سنتز بر مورفولوژی و آگلومراسیون آنها بررسی شد. نتایج نشان داد که ماکزیم شدت نسبی پیک اصلی الگوی پراش اشعه ایکس (۱۰۱) و مینیمم اندازه کریستالیت‌ها، در دمای سنتز 60°C اتفاق می‌افتد. همچنین مورفولوژی ذرات از حالت کروی در دماهای سنتز 30°C و 60°C به‌حالت بیضوی و میله‌ای در دمای 90°C میل می‌کند و همچنین مکانیزم آگلومراسیون نیز به‌کلی تغییر می‌کند که تعیین علت دقیق آن مستلزم تحقیقات بیشتری است.

مراجع

- Music, S., Dragevic D., Popovic S. and Ivanda M., "Precipitation of Zn Particles and Their Properties", *Materials Letters*, Vol. 59 No. 19-20 (2005) 2388-2393.
- Wang, C., Wang, E., Shen, E., Gao, L., Kang, Z., Tian, C., Zhang, C. and Lan, Y., "Growth of Zn Nanoparticles from Nanowhisker Precursor with a Simple Solvothermal Route", *Materials Research Bulletin*, Vol. 41 No. 12 (2006) 2298-2302.
- Moleski, R., Leontidis, E. and Krumeich, F., "Controlled Production of Zn Nanoparticles from Zinc Glycerolate in a Sol-Gel Silica Matrix", *J. of Colloid and Interface*