

سنتز نانوذرات ZnS به روش هیدروترمال: بررسی اثر زمان سنتز بر روی مورفولوژی ذرات

محمدرضا واعظی*، احمد اسماعیل زاده کندجانی، میثم فرضعلی پور تبریز، امین پوراندراجانی و فرشید تازش

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۵/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۶/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۸/۲۳

چکیده در این مقاله، نانوذرات سولفید روی از پیش ماده‌های استات روی و تیوریا به روش هیدروترمال تهیه شده و تأثیر زمان هیدروترمال بر روی مورفولوژی ذرات و کلوخه‌ها بررسی شده است. ساختار فازهای سنتز شده و مورفولوژی ذرات و کلوخه‌ها به ترتیب توسط پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شده است. نتایج حاصل، نشانگر تأثیر زیاد زمان هیدروترمال بر اندازه ذرات و کلوخه‌های سنتز شده است. همچنین در این مقاله مکانیزم رشد و شکل کلوخه‌ها نیز مورد تحلیل قرار گرفته است.

کلمات کلیدی نانوذرات سولفیدی، سولفید روی، هیدروترمال، آگلومراسیون.

Hydrothermal Synthesis of nano ZnS: An investigation about the effects of synthesis period on particles morphologies

M. R. Vaezi*, A. Esmailzadeh Kandjani, M. Farzalipour Tabriz, A. Pourandarjani, F. Tazesh

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

Abstract In this paper Zinc Sulfides nanoparticles were synthesized via hydrothermal method and the effects of hydrothermal period on the obtained nanoparticles and aggregates morphologies were studied. XRD analyses were carried out for investigation about structure and also for investigation about its morphologies and growth SEM analyses were carried out. The results show that the synthesis period influence on the particles size and also the morphologies of the aggregates. Moreover, in this paper the mechanisms of the nanoparticles and aggregates growth and reformation of the aggregates were studied carefully.

Keywords Zinc Sulfides nanoparticles, Zinc Sulfide, hydrothermal, aggregate.

۱- مقدمه

امروزه نانوذرات نیمه‌رسانا به علت اثرات کوانتومی ناشی از ابعاد کوچک‌شان دارای خواص ویژه و متفاوتی در مقایسه با ذرات بالک خود هستند. کوچک‌شدن ذرات و افزایش سطح باعث تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد می‌شود به طوری که خواص الکتریکی، نوری و ... متفاوت و ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند [۱]. کنترل اندازه نانوذرات سنتز شده و کاهش اندازه ذرات بر افزایش گاف انرژی و بهینه‌تر شدن خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار مؤثر است. این امر به صورت کامل در مشاهدات عملی و محاسبات نظری اثبات شده است [۲]. بنابراین تولید نانوذرات نیمه‌هادی با اندازه کنترل شده و کوچک یکی از مهم‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی امروز دنیا است.

ZnS یکی از نیمه‌رساناهای گروه II-VI با گاف انرژی وسیع (در حالت بالک در حدود ۳/۷ الکترون ولت) است. این نیمه‌رسانا در نتیجه این گاف انرژی وسیع، ساطع‌کننده خوبی در ناحیه نور آبی و بنفش به حساب می‌آید [۳]. این ماده کاربردهای گوناگونی در فوتوالکترونیک، سلول‌های خورشیدی، تصفیه آلاینده‌های محیط زیست و ... دارد. این ماده می‌تواند جایگزین مناسبی برای TiO_2 در فرآیندهای فوتوکاتالیستی باشد. مطالعات نشان می‌دهند که نانو کریستال‌های ZnS به علت تشکیل سریع جفت الکترون-حفره‌ها و پتانسیل کاهش منفی بسیار بالای الکترون‌ها در حالت برانگیخته برای کاربرد به عنوان فوتوکاتالیست بسیار مناسب هستند [۴].

روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات ZnS وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های سل ژل، سنتز شیمیایی فراصوتی، هیدروترمال، واکنش حالت جامد و ... اشاره کرد [۵-۹].

روش هیدروترمال به علت سادگی فرآیند و دمای نسبتاً پایین یکی از مناسب‌ترین روش‌های سنتز این ماده است. به صورت کلی به هر نوع واکنش هتروژن در حضور حلال آبی در بالای دمای بحرانی و در نتیجه در فشارهای بالا، هیدروترمال اطلاق می‌شود [۱۰]. از دیدگاهی دیگر، هیدروترمال به واکنش‌های انجام شده در حلال آبی در دماهایی بالای $100^\circ C$ و فشارهایی بالای فشار ۱ اتمسفر اطلاق می‌شود [۱۱]. متغیرهای بسیاری در این فرآیند مؤثر هستند که از آن جمله می‌توان به:

(الف) نوع آب: شامل آب مقطر، آب یون زدایی شده و بررسی سختی آب در مقیاس صنعتی است.

(ب) زمان: تغییرات زمان بر میزان رشد و در نتیجه اندازه نهایی ماده اثر می‌گذارد.

(ج) سورفکتانت: که به دو گروه اصلی یونی و غیر یونی تقسیم می‌شود و عمده نقش آن کاهش کشش سطحی بین ماده‌ها و محلول است.

(د) دما: دمای بالا باعث تغییر در سرعت جوانه‌زنی و رشد ماده می‌شود.

(ه) pH محلول: بر اساس نوع اسیدی یا بازی بودن عمدتاً بر روی روند آزمایش اثر می‌گذارد.

(و) پیش ماده: با تغییر واکنش‌ها و همچنین ایجاد شرایط متفاوت سینتیکی و ترمودینامیکی بر فرآیند سنتز اثر می‌گذارد [۱۲].

در مقاله حاضر نانوذرات ZnS به روش هیدروترمال در دمای $170^\circ C$ درجه سانتیگراد با استفاده از پیش‌ماده‌های استات روی $[Zn(AC)_2]$ و تیوریا $[CSN_2H_4]$ سنتز شده و اثر متغیر زمان روی فرآیند هیدروترمال سولفید روی بررسی شده است.

۲- نحوه انجام آزمایش

۱-۲- مواد اولیه

در این آزمایش از استات روی $[Zn(AC)_2]$ و تیوریا $[CSN_2H_4]$ با خلوص بالا (محصول مرک آلمان) استفاده شده است.

۲-۲- روش سنتز

ابتدا دو محلول آبی تیوریا (۵۰ ml و ۰/۵ M) و استات روی (۵۰ ml و ۰/۲۵ M) تهیه شدند. محلول تیوریا به صورت قطره قطره به محلول استات روی که شدیداً در حال هم خوردن توسط همزن مغناطیسی بود طی مدت زمان ۱۵ دقیقه افزوده شد. سپس محلول شفاف حاصل، درون اتوکلاوهایی با آسترئفلونی (PTFE) تا حدود ۷۰ درصد حجمی ریخته شد. این اتوکلاوها در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ (نمونه ۱)، ۱۵ (نمونه ۲) و ۲۵ (نمونه ۳) ساعت نگهداری شدند و پس از اتمام سنتز به صورت طبیعی تا دمای محیط خنک شدند. پس از اتمام این مراحل، مواد مورد نظر، فیلتر شده و چندین بار توسط آب مقطر و متانول خالص جهت حذف ناخالصی‌ها شسته شده و با معرف $AgNO_3$ برای اطمینان تست شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.

۳-۲- دستگاه‌های آنالیز

برای بررسی مورفولوژی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL30 استفاده شده است. همچنین از نرم افزار آنالیزگر تصویری Able v3.6 برای بررسی توزیع اندازه ذرات و اندازه‌گیری اندازه آنها استفاده

شده است. در عین حال برای بررسی ساختار مواد سنتز شده، از تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Siemens D-5000 با $Cu-K\alpha$ (نانومتر $\lambda = 0.154178$) استفاده شده است.

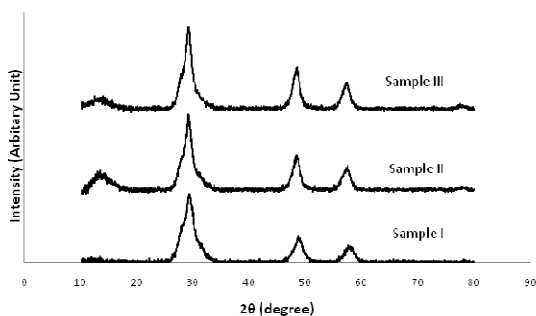
۳- نتایج و بحث

۱-۳- نتایج XRD نمونه‌ها

شکل ۱، نمودار پراش اشعه X (XRD) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نمودار نشانگر حضور ZnS در نمونه‌ها می‌باشد و پیک مربوط به هیچ فاز دیگری در آن دیده نمی‌شود. میانگین اندازه کریستالیت‌ها توسط رابطه دبای شرر در پهنای نصف پیک ماکزیمم (FWHM) طبق رابطه زیر محاسبه شده است:

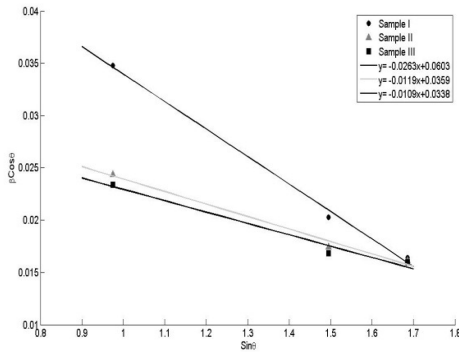
$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

که در رابطه فوق، D معرف اندازه میانگین کریستالیت‌ها در جهت عمود بر تابش پرتو ایکس، k ثابت شکل (برای ذرات کروی تقریباً برابر با ۰/۹)، λ طول موج اشعه ایکس تابشی (نانومتر $\lambda = 0.154178$) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع شدت ماکزیمم (صفحات (۱۱۱)) است [۱۳].



شکل ۱. طیف XRD نمونه‌های سنتز شده به روش هیدروترمال در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد به مدت (۱) ۵ ساعت، (۲) ۱۵ ساعت و (۳) ۲۵ ساعت.

این کاهش از ۵ به ۱۵ ساعت بسیار شدید بوده و سرعت تغییرات آن از ۱۵ به ۲۵ ساعت کاهش می‌یابد.



شکل ۳. محاسبه میکروکرنش داخلی نمونه‌ها بر اساس رابطه ویلیامسون هال.

۲-۳. نتایج SEM نمونه‌ها

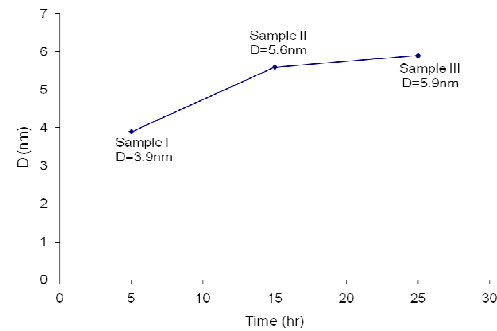
شکل ۴، تصاویر SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتایج این تصاویر می‌توان دید تمامی نمونه‌ها از کلوخه‌های کروی شکل با ابعاد میکرونی تشکیل شده‌اند. این کلوخه‌ها خود از ذرات ریزتری در مقیاس نانومتری تشکیل شده‌اند.

توزیع اندازه ذرات این کلوخه‌ها در شکل ۵ و برای نانوذرات تشکیل دهنده آنها در شکل ۶ نشان داده شد.

۳-۳. تحلیل نتایج به دست آمده

بر اساس هیستوگرام‌های توزیع اندازه ذرات نشان داده شده در شکل ۶ و همچنین تصاویر SEM، تغییرات توزیع اندازه ذرات ZnS نسبت به مواد رایج دیگر سنتز شده به روش بر اساس مشاهدات تجربی، در بدو اختلاط دو پیش ماده، هیچ واکنشی رخ نمی‌دهد. این امر به علت ذات ترمودینامیکی و

نمودار تغییرات اندازه متوسط کریستالیت نمونه‌ها که توسط رابطه دبای شرر محاسبه شده‌است، در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، سرعت رشد کریستالیت‌ها در محدوده زمانی ۵ تا ۱۵ ساعت بسیار بیشتر از محدوده زمانی ۱۵ تا ۲۵ ساعت هیدروترمال است.



شکل ۲. اندازه متوسط کریستالیت‌های نمونه‌های سنتز شده به مدت ۵ ساعت، ۱۵ ساعت و ۲۵ ساعت.

میکروکرنش‌های داخلی نمونه‌ها توسط رابطه ویلیامسون هال به صورت زیر محاسبه شده است:

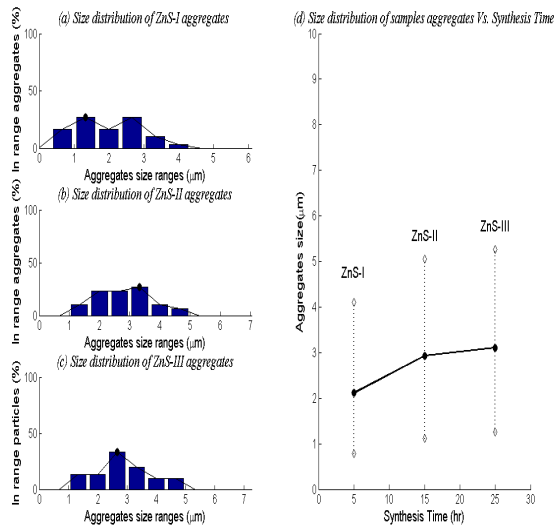
$$B \cos \theta = K \lambda / D + (\epsilon) \sin \theta \quad (2)$$

که در رابطه فوق، B پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم، K ثابت شرر، D اندازه متوسط کریستالیت‌ها، λ طول موج اشعه X تابشی، ϵ میکرو تنش داخلی و θ زاویه براگ است.

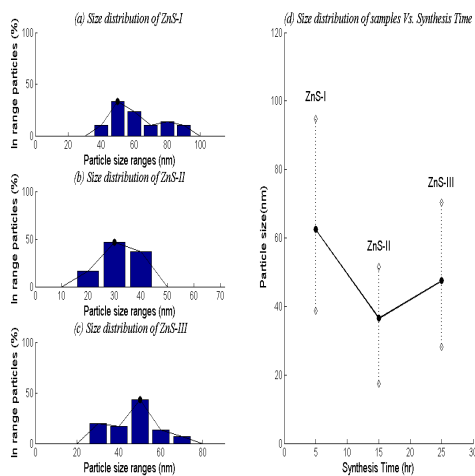
با رسم مقادیر $(\epsilon) \sin \theta$ بر حسب $B \cos \theta$ ، مقدار کرنش داخلی شبکه را می‌توان از شیب خط برازش مقادیر هر صفحه به دست آورد [۱۴].

با محاسبه تنش شبکه کریستالی توسط رابطه ویلیامسون هال که در شکل ۳ نشان داده شده است، همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش زمان واکنش، کرنش شبکه کاهش می‌یابد.

می‌شوند. این جوانه‌ها که از طریق واکنش شیمیایی تشکیل شده‌اند، با تجمع در کنار یکدیگر، ذرات را تشکیل می‌دهند [۱۵].

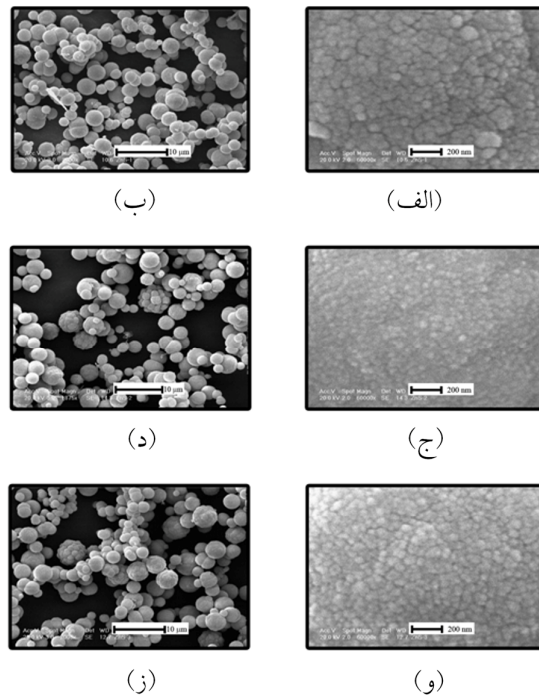


شکل ۵. تغییرات توزیع اندازه کلوخه‌ها با تغییر زمان هیدروترمال.



شکل ۶. تغییرات توزیع اندازه نانوذرات با تغییر زمان هیدروترمال.

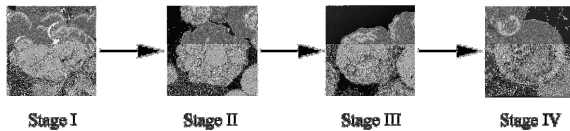
سینتیکی واکنش است که در دمای محیط، انرژی لازم برای واکنش بین تیوریا و استات روی حل شده در آب وجود ندارد و برای انجام این واکنش نیازمند افزایش دما به عنوان عامل محرکه برای شروع واکنش هستیم. افزایش دما در فشار جو برای آب فقط تا دمای 100°C میسر است که دمای شروع واکنش، بالاتر از آن است. در نتیجه برای ایجاد شرایط دمایی مناسب برای شروع این واکنش در حلال آبی لازم است که دمای آب به بالای دمای بحرانی آن برسد و در واقع برای نیل به این هدف از فرآیند هیدروترمال استفاده می‌کنیم.



شکل ۴. تصاویر SEM نانوذرات نمونه ۱، (ب) کلوخه‌های نمونه ۱، (ج) نانوذرات نمونه ۲، (د) کلوخه‌های نمونه ۲، (و) نانوذرات نمونه ۳، (ز) کلوخه‌های نمونه ۳.

در فرآیند هیدروترمال، در دمای معینی که شرایط واکنشی (ترمودینامیکی-سینتیکی) تامین شود، جوانه‌های ZnS تشکیل

این فرآیند جوانه‌زنی و رشد در اثر انحلال ذرات پر عیب قبلی تا زمانی که ذرات به صورت کامل به ذرات جدید تبدیل شوند، ادامه می‌یابد. با افزایش زمان، ذرات جدید که در تعادل فیزیکی با محلول اشباع هستند، در تبلور مجدد باعث رشد جوانه‌های پایدار و کم‌عیب جدید شده و در نتیجه پس از ۲۵ ساعت سنتز، رشد (نسبت به نمونه ۱۵ ساعت) رخ می‌دهد. ذرات رشد یافته پس از ۲۵ ساعت طبیعتاً دارای عیوب شبکه‌ای کمتر و اندازه بزرگتری نسبت به نمونه ۲ هستند، ولی با این تفاوت که سرعت این تغییرات نسبت به نمونه ۱ کمتر است. این امر مؤید نزدیک بودن شرایط ساختاری به حالت تعادلی در شرایط محیطی در حالت ۱۵ ساعت و ۲۵ ساعت است. از طرفی این رشد کم در ابعاد کریستالیت‌ها و ذرات و همچنین میزان کم کاهش تنش شبکه، نشان دهنده اعمال شرایط هیدروترمال در رشد با کنترل شرایط واکنش و رشد توسط انحلال و تبلور مجدد است.



شکل ۷. تبدیلات کلوخه‌های نانوذرات سولفید روی حین هیدروترمال.

ذرات و کلوخه‌ها تحت شرایط هیدروترمال، قبل از رسیدن به حالت تعادل در اثر حرکت‌های همرفت آزاد در مراحل اولیه و پس از رسیدن به حالت تعادل به دلیل گرادیان دمایی و حرکات براونی دائماً در حال حرکت هستند [۱۲]. در صورت برخورد کلوخه‌ها به یکدیگر، به علت ایجاد نیروی جاذبه بین آنها، بهم می‌چسبند و در اثر تمایل به کاهش انرژی سطحی، بتدریج فصل مشترک آنها بیشتر می‌شود. پس از اتصال کلوخه‌های کوچک به یکدیگر، به دلیل بالا بودن عدد همسایگی در نقاط و فصول مشترک کلوخه‌ها، جوانه‌زنی و

در این مرحله از سنتز، نانوذرات فقط از طریق واکنش شیمیایی با عامل محرک حرارتی تشکیل می‌شوند.

با افزایش دمای حلال (آب)، میزان حلالیت نانوذرات در آب افزایش می‌یابد. در نتیجه پس از تکمیل واکنش، مقداری از سولفید روی در آب حل می‌شود که با افزایش دما این میزان به تدریج بیشتر می‌شود. نهایتاً پس از رسیدن به دمای تعادلی یعنی 170°C ، مقدار ماده حل شده بعد از یک زمان معین بقدری افزایش می‌یابد که محلول به حالت اشباع می‌رسد. در این شرایط بین ماده حل شده و ذرات باقی مانده تعادل فیزیکی برقرار می‌شود، بطوری که سرعت انحلال و تبلور با هم برابر می‌شود. بخش اعظم رشد در حالت هیدروترمال در واقع در اثر ایجاد این شرایط است [۱۲].

با توجه به شکل ۲ اندازه کریستالیت‌هایی که در مراحل اولیه واکنش ایجاد شده‌اند، بسیار کمتر از نمونه‌های ۲ و ۳ است. در عین حال با توجه به شکل ۳ میزان کرنش شبکه‌ای در ۵ ساعت اولیه بسیار بیشتر از ۱۵ و ۲۵ ساعت است. بر اساس مطالعات تجربی قبلی، دمای واکنش همان‌طور که بیان شد کمتر از دمای تعادلی آزمایش است [۱۶]. بایستی به این نکته هم توجه کرد که مواد تولید شده از طریق واکنش شیمیایی در صورت آنیل نشدن، دارای نابجایی‌ها و عیوب شبکه‌ای بیشتری نسبت به مواد تولید شده با سایر روش‌ها هستند. در نتیجه ماده از لحاظ ترمودینامیکی حالت شبه پایدار دارد. برای حذف این شرایط و آزادسازی اعوجاج شبکه در تبلور مجدد از حالت اشباع، ذرات به جای رشد بر روی ذرات قبلی، به صورت جوانه‌های جدید به صورت هتروژن با عیوب شبکه کمتر و متناسب با شرایط محیطی از لحاظ دما و فشار سنتز روی ذرات قبلی تشکیل می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، ماده از لحاظ ابعادی کوچکتر شده ولی دارای کریستالیت‌های بزرگتر و عیوب شبکه‌ای کمتری خواهد بود.

4. Torres-Martinez, C.L., Kho, R., Mian, O.I., Mehra, R.K., "Efficient photocatalytic degradation of environmental pollutants with mass-produced ZnS nanocrystals", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 240, (2001) 525-532.
5. Stanic, V., Etsell, T.H., Pierre, A.C., Mikula R.J., "Sol-gel processing of ZnS", *Materials Letters*, Vol. 31 (1997) 35-38.
6. Yin, J., Qian, X., Yin, J., Shi, M., Zhou, G., "Preparation of ZnS/PS microspheres and ZnS hollow shells", *Materials Letters*, Vol. 57 (2003) 3859-3863.
7. Wang, L., Chen, L., Luo, T., Qian, Y., "A hydrothermal method to prepare the spherical ZnS and flower-like CdS microcrystallites", *Materials Letters*, Vol. 60 (2006) 3627-3630.
8. Zho, T.Y., Yuan, X., Hong, J.M., Xin, X.Q., "Room-Temperature solid-state reaction to nanowires of ZnS Sulfide", *Materials Letters*, Vol. 60 (2006) 168-172.
9. Fathy, N., Kobayashi, R., Ichimura, M., "Preparation of ZnS thin films by the pulsed electrochemical deposition", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 107 (2004) 271-276
10. Morey, G.W., Niggli, P., "The Hydrothermal Formation of Silicates, A Review", *Journal of American Chemistry Society*, Vol. 35, (1913) 1086-1130.
11. Rabenau, A., "The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry", *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 24, (1985) 1026-1040.
12. Byrappa, K. and Yoshimura, M., "Handbook of Hydrothermal Technology", Noyes Publication, U.S.A (2001).
13. Byrappa, K. and Yoshimura, M., "Handbook of Hydrothermal Technology", Noyes Publication, U.S.A (2001).
14. Byrappa, K. and Yoshimura M., "Handbook of Hydrothermal Technology", Noyes Publication, U.S.A.(2001).
15. Cullity, B.D., "Elements of X-ray diffraction", 2nd Edition, Addison-Wesley Company, U.S.A. (1978).
16. Suryanaryana, C., Grant Norton, M., "X-ray diffraction: A practical approach", *Plenum Press*, USA 1998.
17. Li, W.J., Shi, E.W., Zhong, W.Z., Yin, Z.W., "Growth mechanism and growth habit of oxide crystals", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 203 (1999) 186-196.
18. Jiang, C., Zhang, W., Zhou, G., Yu, W., Qian, Y., "Hydrothermal synthesis and characterization of ZnS microspheres and hollow nanospheres", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 103 (2007) 24-27.

تبلور ذرات در این مناطق که از لحاظ انرژی پایدارترند، انجام می‌شود. در نتیجه نقاط برخوردی و مرزهای کلوخه‌ها به مرور زمان پر شده و در نهایت توده حاصل از برخورد کلوخه‌ها به شکل کره‌ای که دارای کمترین نسبت سطح به حجم است، تبدیل می‌شود. در نتیجه به مرور زمان این کلوخه‌ها (همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است) رشد می‌کنند. شکل ۷ روند این تغییرات را به خوبی نشان می‌دهد.

۴- نتیجه گیری

نانوذرات ZnS با موفقیت به روش هیدروترمال در دمای ۱۷۰ °C از پیش‌ماده‌های تیوریا و استات روی سنتز شدند. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، بررسی‌های پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزایش زمان هیدروترمال در دمای ثابت، کریستلی شدن افزایش یافته و میکروتش‌های موجود در شبکه کاهش می‌یابد. با افزایش زمان هیدروترمال از ۵ ساعت به ۱۵ و ۲۵ ساعت، اندازه متوسط ذرات از ۶۳ به ۳۸ نانومتر کاهش یافته و سپس تا ۴۳ نانومتر افزایش یافت که آن را می‌توان توسط مکانیزم جوانه‌زنی ثانویه در دمای بالاتر از دمای رسوب اولیه ذرات و سپس رشد جوانه‌ها در شرایط تعادلی توجیه کرد.

مراجع

1. Takahashi, K., Yoshikawa, A., Sandhu A., "Wide Bandgap Semiconductors", *Springer-Verlag*, Germany, (2007).
2. Li, M., Li, J.C., "Size effects on the band-gap of semiconductor compounds", *Materials Letters*, Vol. 60, (2006) 2526-2529.
3. Hu, H., Zhang, W., "Synthesis and properties of transition metals and rare-earth metals doped ZnS nanoparticles", *Optical Materials*, Vol. 28, (2006) 536-550.