

## بررسی اثر دما بر روی ریخت‌شناسی نانوذرات اکسید روی تهیه شده با استفاده از روش

### هیدروترمال

قهرمانی آزاد، آیسا<sup>۱</sup>؛ نقش آرا، حمید<sup>۱</sup>؛ غفوری، محمد<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، فلکه دانشگاه، تبریز

<sup>۲</sup>گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شبستر

### چکیده

واکنش حلال-حرارتی استات روی با الکل‌های مختلف منجر به تشکیل نانوذرات اکسید روی شد. تاثیر شرایط واکنش بر روی ساختار و مکانیزم تبلور محصولات به کمک پراش پرتو ایکس (XRD)، و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. با ایجاد تغییرات در دمای سنتز هر دو الکل، متوسط اندازه‌ی نانوذرات با افزایش دما تا مقدار معینی افزایش و سپس کاهش یافت.

## The effects of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles produced by hydrothermal method

Ghahremani Azad, Aysa<sup>1</sup>; Naghsh Ara, Hamid<sup>1</sup>; Ghafouri, Mohammad<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz

<sup>2</sup>Department of Physics, Islamiz Azad University of SHabestar

### Abstract

Solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols resulted in the formation of zinc oxide (ZnO) nanoparticles. The effects of reaction conditions on the morphology of the product as well as crystallization mechanism were investigated by using X-ray diffraction, and scanning electron microscopy (SEM). It was found that by changing the synthesis temperatures of both alcohols, mean particle size increased with increasing temperature up to a certain value and then decreased.

PACS No 00.00 ( ZnO nanoparticles, synthesise, hydrothermal method)

استفاده قرار گرفته است. روش‌های متنوعی برای سنتز اکسیدروی

نظیر سنتز هیدروترمال [۲ و ۳]، روش تجزیه حرارتی [۴ و ۵] و سنتز سل ژل [۶] ارائه شده است.

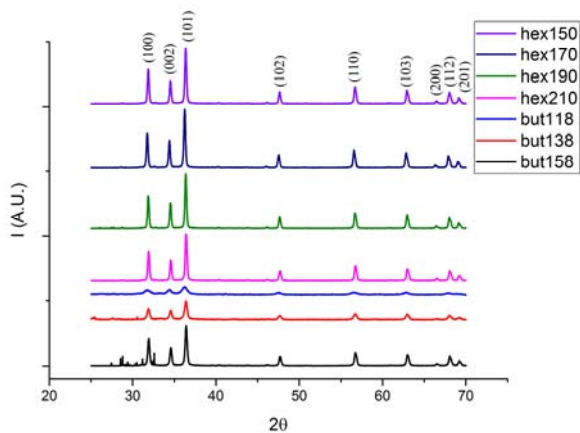
نانوذرات اکسیدروی یکی از موادی است که در گستره‌ی وسیعی از زمینه‌های فناوری مرتبط با نانوفناوری مورد علاقه و توجه بسیاری از پژوهش‌گران قرار گرفته است [۷]. این نانوذرات با ریخت‌شناسی‌های مختلف و به روش‌های متنوعی نظیر نانومیله-ها [۸-۱۰] و نانوسیم‌ها [۱۱] تحت شرایط مناسب تهیه شده‌اند

### مقدمه

اکسید روی نیم رسانایی با گاف انرژی مستقیم و بزرگ (eV) ۳/۳ در دمای اتاق بوده و دارای پایداری حرارتی و شیمیایی عالی می باشد. در بلور اکسید روی انرژی بستگی اکسیتون در حدود ۶۰ meV بوده و این ماده دارای خواص منحصر بفردی نظیر خواص اپتیکی می‌باشد [۱]. به همین علت اکسید روی در کاربردهای متنوعی نظیر واریستورها و سلول‌های خورشیدی مورد

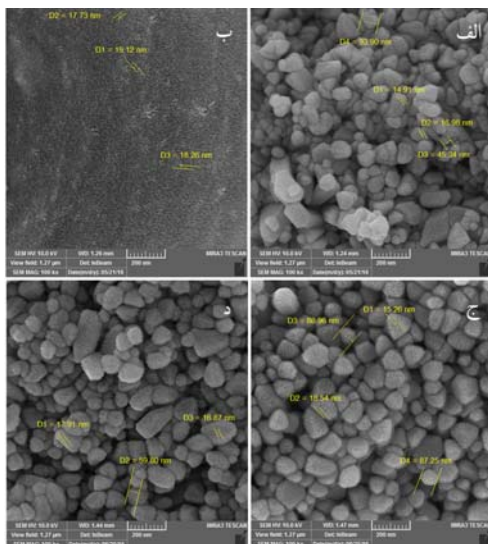
## نتایج و بحث

الگوهای XRD از پودرهای سنتز شده با واکنش حلال-حرارتی در الکل‌ها و دماهای مختلف در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. تمامی پیک‌های مواد حاصل شده با ساختار بلوری هگزاگونال و رتزیات اکسیدروی مطابقت دارند [۷]. نتایج بدست آمده، سنتز موفق نانو ذرات اکسیدروی با واکنش حلال-حرارتی را تایید می‌کند.



شکل ۱: الگوهای پراش اشعه ایکس پودر اکسیدروی تهیه شده با واکنش حلال-حرارتی در سه دما به مدت دو ساعت در الکل‌های مختلف.

شکل ۲ تصاویر SEM از محصولات سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲: تصاویر SEM نانوذرات اکسیدروی سنتز شده در الکل (الف) ۱- بوتانول در دمای ۱۵۸ °C (ب) ۱- بوتانول در دمای ۱۳۸ °C (ج) ۱- هگزانول در دمای ۲۱۰ °C (د) ۱- هگزانول در دمای ۱۹۰ °C.

[۱۲]. در این کار تجربی، روش هیدروترمال برای سنتز نانوذرات اکسیدروی بکار گرفته شده است. این تکنیک بر مبنای تجزیه حرارتی ترکیب آلی فلزی در حلال‌های آلی بوده و برای سنتز نانوآکسیدهای روی با سطوح بزرگ، تبلور و استحکام حرارتی بالا بکار گرفته شده است [۱۳-۱۵]. تاثیرات شرایط موجود نظیر انواع حلال‌ها، غلظت و واکنش دمایی، بر روی خواص فیزیکی نانوذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته است. در این کار همبستگی جالب بین نسبت ابعاد نانوذرات اکسیدروی و خواص فیزیکی حلال‌ها مشاهده و ارائه شده است. لازم به ذکر است تمامی آزمایش‌ها در آزمایشگاه حالت جامد پیشرفته‌ی دانشگاه تبریز انجام گرفته است.

## روش تجربی

الف) آماده سازی نانوذرات اکسیدروی

۱/۵ گرم استات روی ( $Zn(CH_3CO_2)_2$ ) را در ۲۵ میلی‌لیتر الکل (۱-بوتانول و ۱-هگزانول) ریخته و تا حصول یک سوسپانسیون یکنواخت هم‌زده می‌شود. سپس محلول حاصل در درون یک اتوکلاو با حجم ۸۶ میلی‌لیتر قرار می‌گیرد. فضای خالی بین دیواره‌ی اتوکلاو و ظرف شیشه‌ای با ۱۹ میلی‌لیتر از همان الکل پر می‌شود. اتوکلاو درون کوره قرار گرفته و مطابق با جدول ۱، در دماهای متعدد با نرخ حرارتی ثابت ۲/۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه حرارت داده شده و در همان دما به مدت ۲ ساعت باقی می‌ماند. پس از آنکه دمای اتوکلاو به دمای اتاق رسید، محصول به دست آمده، دو بار با متانول شستشو و سپس به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می‌گردد. پس از خارج کردن محلول فوقانی سانتریفیوژ، ظرف حاوی نانو ذرات اکسید روی به منظور خشک شدن کامل، به مدت ۱۰ ساعت درون کوره و در دمای ۷۰ درجه قرار می‌گیرد.

ب) خصوصیات

نمونه‌های تهیه شده، با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) آزموده شد و ریخت شناسی آنها نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نهایتاً اندازه دانه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس و به روش شرر محاسبه و با نتایج به دست آمده از تصاویر SEM مقایسه گردید [۱۶].

الکل ۱-هگزانول در دمای ۲۱۰ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد در حدود ۸۸ و ۶۰ نانومتر می‌باشد. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که با کاهش دما و نزدیک شدن به نقطه جوش الکل‌های استفاده شده، اندازه تجمع نانوذرات کاهش می‌یابد. از این نتیجه به دست آمده می‌توان با انتخاب حلال مناسب برای ساختن نانوذرات با اندازه‌های مورد نظر استفاده نمود.

### مرجع‌ها

[1] Q. Li and V. Kumar and Y. Li and H. Zhang and T.J. Marks and R.P.H. Chang, Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* **17**, No. 5 (2005) 1001-1006.

[2] Cheng and E.T. Samulski, Hydrothermal synthesis of one dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios, *Chem. Commun.* (2004) 986-987.

[3] H. Wei and Y. Wu and N. Lun and C. Hu, Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods, *Mater. Sci. Eng. A* **393** (2005) 80-82.

[4] Y. Yang and H. Chen, Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives, *J. Cryst. Growth* **263** (2004) 447-453.

[5] P. Saravanan and S. Alam and G.N. Mathur, Synthesis of ZnO and ZnS nanocrystals by thermal decomposition of zinc (II) cupferron complex, *Mater. Lett.* **58** (2004) 3528-3531.

[6] M.N. Kamalasanan and S. Chandra, Sol-gel synthesis of ZnO thin films, *Thin Solid Films* **288** (1996) 112-115.

[7] L. Guo and Y.L. Ji and H. Xu, Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure, *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **124** (2002) 14864-14865.

[8] Y. Zhang and Y. Dai and Y. Huang and C. Zhou, Shape controlled synthesis and growth mechanism of one-dimensional zinc oxide nanomaterials, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing* **11** (2004) 23-29.

[9] J. Y. Li and X.L. Chen and H. Li and M. He and Z.Y. Qiao, Fabrication of zinc oxide nanorods, *J. Cryst. Growth* **233** (2001) 5-7.

[10] K. Sue and K. Kimura and M. Yamamoto and K. Arai, Rapid hydrothermal synthesis of ZnO nanorods without organics, *Mater. Lett.* **58** (2004) 3350-3352.

[11] S.C. Lyu and Y. Zhang and H. Ruh and H.J. Lee and H.W. Shim E.K. Suh and C.J. Lee, Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires, *Chem. Phys. Lett.* **363** (2002) 134-138.

[12] X. HaiYan and W. Hao, Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology, *Ceram. Int.* **30** (2004) 93-97.

[13] O. Mekasuwandumrong and H. Kominami and P. Prasertdam and M. Inoue, Synthesis of thermally stable x-alumina by thermal decomposition of aluminum isopropoxide in toluene, *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 1543-1549.

[14] S. Iwamoto and K. Saito and M. Inoue and K. Kagawa, Preparation of the xerogels of nanocrystalline titanias by the removal of the glycol at the reaction temperature after the glycothermal method and their enhanced photocatalytic activities, *Nano Lett.* **1** (2001) 417-421.

[15] M. Inoue and H. Kominami and T. Inui, Novel synthesis method for thermally stable monoclinic zirconia. Hydrolysis of zirconium alkoxides at high temperatures with a limited amount of water dissolved in inert organic solvent from the gas phase, *App. Catal. A Gen.* **121** (1995) L1-L5

[16] J. Langford and A. Wilson, "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *Journal of Applied Crystallography.* **11** (1978) 102-103.

همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، تفاوت اندازه محصولات سنتز شده در الکل‌های مختلف قابل مشاهده می‌باشد. همچنین این شکل نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی نانوذرات تهیه شده طی واکنش حلال-حرارتی در الکل‌های مورد استفاده تقریباً کروی می‌باشد. متوسط اندازه دانه‌ها با استفاده از تصاویر SEM و محاسبات XRD با روش شرر در جدول ۱ خلاصه شده است. همان‌طور که در جدول نشان داده شده است تغییرات اندازه‌ی دانه-ها با دما در هر دو روش باهم مطابقت دارد اما به دلیل تقریبی بودن روش شرر تطابق دقیقی در نتایج اندازه متوسط دانه‌ها مشاهده نمی‌شود.

جدول ۱: متوسط اندازه نانوذرات اکسیدروی

حلال	دمای سنتز (°C)	متوسط اندازه دانه‌ها براساس XRD (nm)	متوسط اندازه دانه‌ها براساس SEM (nm)
۱-بوتانول	۱۵۸	۸.۴	۱۵.۹۴
۱-بوتانول	۱۳۸	۸.۵	۱۸.۳۷
۱-بوتانول	۱۱۸	۴.۴	۱۷.۷۱
۱-هگزانول	۲۱۰	۱۱.۲	۱۶.۹
۱-هگزانول	۱۹۰	۱۱.۶	۱۷.۳۹
۱-هگزانول	۱۷۰	۱۱.۶	۱۷.۳۶
۱-هگزانول	۱۵۰	۱۰.۴	۱۳.۵۲

همچنین، نتایج به دست آمده از جدول ۱ نشان می‌دهند که اندازه‌ی نانوذرات اکسید روی که در الکل با زنجیره‌ی کربنی بلندتر (۱-هگزانول) سنتز شده‌اند کوچک‌تر است. در واقع نوع الکل مورد استفاده به‌عنوان محیط واکنش، یکی از عوامل عمده‌ی موثر در اندازه‌ی نانوذرات اکسیدروی سنتز شده می‌باشد. همچنین مشاهده می‌گردد که با کاهش دمای سنتز، اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد. نکته‌ی مهم بعدی این است که با کاهش دما تا نزدیکی‌های نقطه جوش الکل‌ها، مقدار محصول نهایی کاهش می‌یابد؛ به طوری که در دمای ۹۸ درجه سانتی‌گراد که دمایی کمتر از دمای جوش الکل ۱-بوتانول می‌باشد عملاً هیچ نانوذره‌ای بدست نمی‌آید. اندازه تجمع ذرات در دماهای ۱۵۸ و ۱۳۸ درجه سانتی‌گراد برای الکل ۱-بوتانول به ترتیب در حدود ۷۰ و ۵۷ نانومتر و برای