



اثر شرایط ساخت بر ساختار بلوری و مورفولوژی نانوساختارهای هیبریدی نانولوله کربنی - اکسید روی

یاسمن رنجبر دونچالی^۱ | محمد اکبرزاده پاشا*^{۱،۲} | محمدجواد چایچی^۳

^۱ گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران
^۲ آزمایشگاه تحقیقاتی نانوساختارهای کربن پایه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران
^۳ گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران

چکیده: در این پژوهش نانومواد هیبریدی نانولوله کربنی چنددیواره - اکسید روی (MWCNT-ZnO) به روش سل ژل پلی یولی با استفاده از استات روی دوآبه ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) و نانولوله کربنی عاملدار با گروه کربوکسیل (COOH) و دو نوع حلال دی اتیلن گلیکول و گلیسرین ساخته و تاثیر سه پارامتر نوع حلال، pH محیط و میزان آب افزودنی بر ساختار بلوری و مورفولوژی محصول نهایی بررسی شد. تمامی نانو مواد تهیه شده به وسیله آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، طیفسنجی پاشندگی پرتو ایکس (EDX) و پراش پرتو ایکس (XRD) مشخصه یابی شدند. در ساخت MWCNT-ZnO با استفاده از حلال دی اتیلن گلیکول مشاهده شد که با افزایش pH محلول، اندازه نانوذرات اکسید روی پوشش داده شده روی سطح نانولوله کربنی در ساختارهای هیبریدی شدت کاهش و تعداد آنها افزایش می یابد و پوشش یکنواخت تری ایجاد می شود. با تغییر حلال و استفاده از گلیسرین در ساخت هیبرید، مورفولوژی جدیدی شکل گرفته و اکسید روی بصورت نانوبلورهای تاحدودی شش ضلعی به بدنه نانولوله های کربنی متصل می شود. با افزایش میزان آب دیونیزه حاضر در واکنش، فرآیند هیدرولیز افزایش یافته و اکسید روی بیشتری روی نانولوله ها نشست می کند.

واژگان کلیدی: نانولوله کربنی - اکسید روی، نانوساختار هیبریدی، سل ژل پلی یولی، pH محلول، نوع حلال

m.akbarzadeh@umz.ac.ir

گرفته اند. در نانومواد هیبریدی خواص اجزاء تشکیل دهنده بگونه ای باهم ادغام می شود که خاصیت جدید و متمایزی از خواص واحدهای سازنده ظاهر می شود [۳]. پژوهش ها نشان داده است که اصلاح سطح نانولوله ها با گونه های آلی و معدنی، خواص آنها را بطور چشمگیری تحت تاثیر قرار می دهد [۳ و ۴]. بنابراین بسیاری از پژوهش ها بر اصلاح سطح نانولوله ها متمرکز شده و انواع نانوذرات فلزی، اکسیدهای فلزی و سولفیدها از جمله:

۱- مقدمه

نانولوله های کربنی (CNTs) به دلیل ساختار بلوری منحصر به فرد، نسبت ابعادی بالا و داشتن ویژگی های مکانیکی و الکتریکی فوق العاده [۱] کاربردهای گسترده ای در نانو الکترونیک، مواد کاتالیستی، حسگرها و زیست حسگرها دارند [۲ و ۳]. این نانومواد همچنین در ساخت نانوهیبریدها بسیار مورد توجه قرار

CuO₂ [۹]، TiO₂ [۸]، SnO₂ [۷]، Pt [۶]، Ag [۵]، Au [۱۰]، CeO₂ [۱۱]، CdSe [۱۲]، ZnS [۱۳] و CdS با موفقیت بر روی سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) رسوب CdS داده شده‌اند. نانولوله‌ها در کامپوزیت‌ها به عنوان یک نانوماده افزودنی مزایای خاصی برای نیمه رساناهایی با خواص فتوکاتالیستی دارند [۱]: در اکثر واکنش‌ها خنثی هستند. ۲: پراکندگی بالایی از نیمه رساناهای فتوکاتالیست را فراهم کرده و نقاط فعال زیادی برای تخریب فتوکاتالیستی در اختیار می‌گذارند [۱۴]. نانولوله‌های کربنی رسانندگی الکتریکی‌ای به خوبی مس دارند [۱۵] و می‌توانند به عنوان پذیرنده خوب الکترون در نظر گرفته شوند [۱۶]. نانوکامپوزیت‌های فلزی-نیمه‌رسانا به طور گسترده در فرایندهای فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مواد فلز در تماس با نیمه‌رسانا فرایند انتقال بار را آسان کرده و منجر به افزایش بازدهی فتوکاتالیستی می‌شود [۱۷]. بدین ترتیب می‌توان پیش بینی کرد که نانو کامپوزیت‌های نیمه‌رسانا/ نانولوله‌های کربنی کاربردهای بالقوه‌ای به عنوان فتوکاتالیست‌های جدید داشته باشند [۱۸].

در میان نیمه‌رساناها، اکسید روی (ZnO) به طور ویژه مورد توجه است. اکسید روی یک نیمه‌رسانای نوع n با گاف نواری پهن و مستقیم (۳/۳۷ eV)، انرژی بستگی اکسیتونی بزرگ (۶۰ meV) [۱۳]، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، حساسیت نوری بالا، پایداری شیمیایی، عدم سمیت و هزینه تولید ارزان است [۱۹]. با چنین ویژگی‌هایی، ZnO کاربردهای گسترده‌ای در ادوات فرابنفش [۲۰]، حسگرهای گازی با حساسیت بالا [۲۱]، زیست‌حسگرها [۲۲]، سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ [۲۳]، مواد نورتاب، تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها و مواد ضد باکتری دارد [۲۴].

پژوهش‌ها نشان داده است که ترکیب نانولوله کربنی و اکسید روی ترکیبی با خواص نوری و الکترونیکی منحصر به فردی می‌سازد که هر کدام از این مواد به تنهایی فاقد این ویژگی‌ها می‌باشند. هیبرید نانولوله کربنی-اکسید روی دارای خاصیت فتوکاتالیستی به مراتب بهتری نسبت به نانولوله‌های کربنی و اکسید روی به تنهایی است و افزون بر این، می‌تواند یک فتوکاتالیست فعال در نور مرئی باشد در حالیکه اجزاء آن چنین خاصیتی ندارند [۱۸، ۱۹، ۲۴ و ۲۵]. تاکنون روش‌های مختلفی

جهت اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی با اکسید روی ارائه شده است که از جمله آنها میتوان به رسوب بخار شیمیایی (CVD)، کندوپاش به کمک پلاسما و گرم کردن با تابش ریزموج اشاره کرد [۱۳]. در دو پژوهش جداگانه نشست نانومیله‌های اکسید روی بر بدنه نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی در یک کوره لوله‌ای و روش هیدروترمال گزارش شده است [۲۶ و ۲۷]. در پژوهشی دیگر، ابتدا سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره از طریق غیرکوالانسی به کمک سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) اصلاح شده و سپس نانوذرات اکسید روی بر بدنه نانولوله‌های کربنی رسوب داده شده و فعالیت فتوکاتالیستی مواد هیبریدی مطالعه شده است [۲۸]. در یک پژوهش، ساخت نانوهیبریدی متشکل از MWCNTs و نانوذرات تقریباً کروی ZnO به روش سل ژل گزارش و اثر نوع گروه عاملی متصل به سطح نانولوله کربنی و نسبت غلظت نانولوله کربنی به پیش‌ماده روی بر شکل‌گیری هیبرید بررسی شد [۲۹]. پژوهشگران نانو میله‌های اکسید روی را به روش رشد دانه‌ای روی سطح MWCNTs نشانده و اثر pH، غلظت پیش‌ماده و زمان پیرسازی را بر مورفولوژی نانومیله‌های اکسید روی بررسی کردند [۳۰]. همچنین پژوهشگران توانسته‌اند از طریق تنظیم زمان واکنش، بلورهای گل مانند ZnO را روی انتهای MWCNTs و نانوذرات ZnO را روی سطح MWCNTs رشد دهند [۱۳].

به هر حال کنترل مورفولوژی، اندازه و محل اتصال نانو ساختارهای اکسید روی به نانولوله‌های کربنی همچنان یک چالش است. در این پژوهش ما با استفاده از روش سل ژل پلی‌یولی هیبرید نانولوله کربنی-اکسید روی را ساخته و اثر پارامترهای مختلف را بر ساختار محصول هیبریدی بررسی کردیم. سنتز پلی‌یولی یک روش سنتز مبتنی بر فاز مایع در الکل‌های چند بنیادی با نقطه جوش بالا است. نانوذرات تولید شده با این روش از کیفیت بسیار بالایی (از نظر ساختار، اندازه، شکل و ...) برخوردار هستند. تاکنون طیف وسیعی از ترکیبات توسط این روش سنتز شده‌اند که عمده آن‌ها ترکیبات فلزی و اکسید فلزی بوده‌اند [۳۱]. از ویژگی‌های این روش می‌توان به داشتن نقطه جوش بالا، زیست تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری بالا، گستردگی زیاد و انعطاف‌پذیری بالای پلی‌یول‌ها، پایداری بالای نانوذرات و حذف

برای تنظیم pH تهیه شدند. سپس ۰/۲۲ گرم استات روی دوآبه با ۵۰ میلی‌لیتر دی اتیلن گلیکول و ۲ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط شده و روی همزن قرار گرفتند. با کمک pH سنج و اضافه کردن قطره قطره هیدروکسید سدیم (یا اسید هیدروکلریک) pH محلول روی مقادیر ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ تثبیت می‌شود و به مدت ۵ دقیقه محلول در دمای بین ۱۶۰-۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت می‌بیند تا سل ZnO که محلولی شیری رنگ است، تشکیل شود. سپس به مدت دوساعت محلول در دمای اتاق نگه داشته می‌شود. در مرحله بعد مقدار ۰/۰۸ گرم نانولوله به سل اضافه شده و محلول حاصل به وسیله التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه پراکنده می‌شود. سپس دمای مخلوط به ۱۶۰-۱۸۰ درجه سانتیگراد رسانده شده و به مدت ۱/۵ ساعت در همین دما تحت هم زدن قرار می‌گیرد. بعد از سرد شدن محلول در دمای اتاق، سانتریفیوژ شده و با آب و اتانول شستشو داده می‌شود و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در آون قرار می‌گیرد تا خشک شود. محصول نهایی هیبرید MWCNT-ZnO است. نانوساختارهای هیبریدی تهیه شده بترتیب افزایش pH نمونه و حلال دی اتیلن گلیکول DEG 5، 6 و... نامیده شدند که در جدول ۱ قابل مشاهده است.

آسان پلی‌یول‌ها بعد از اتمام واکنش اشاره نمود. نانوذرات اکسید فلزی تولید شده توسط روش پلی‌یولی دارای بلورینگی بسیار بالایی هستند، لذا نیازی به فرایندهای حرارتی بعد از سنتز (Thermal Post-Sintering) جهت افزایش بلورینگی ندارند. از میان خانواده بزرگ منتسب به پلی‌یول‌ها، اتیلن گلیکول، دی اتیلن گلیکول، گلیسرین و بوتان دی‌آل بیشترین کاربرد را برای سنتز نانوذرات مختلف به خود اختصاص داده‌اند. در این پژوهش از دو نوع متفاوت پولی‌یول؛ دی اتیلن گلیکول و گلیسرین استفاده شده است. از مزایای استفاده از گلیسرین در سنتز هیبرید می‌توان به این اشاره کرد که یک حلال سبز، قابل بازیافت، زیست تخریب‌پذیر، فراوان و ارزان است.

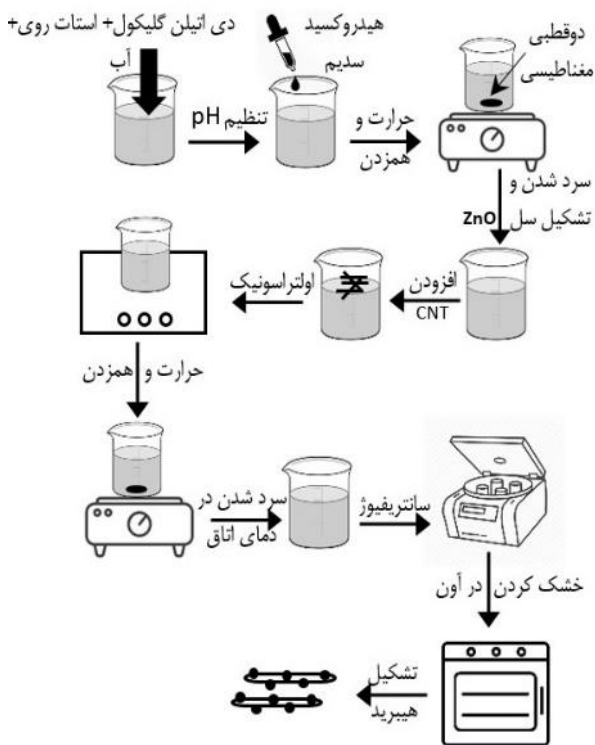
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

نانولوله کربنی با عامل کربوکسیل (COOH) از شرکت US NANO با قطر ۳۰-۲۰ نانومتر و خلوص بالای ۹۸٪ تهیه شد. دی اتیلن گلیکول، گلیسرین خالص، استات روی دوآبه و هیدروکسید سدیم از شرکت Merck، خریداری شدند. نانو مواد هیبریدی هم در محیط اسیدی و هم در محیط بازی ساخته شدند. برای تنظیم pH از pH سنج مدل SAT-401 Autocal شرکت سبلان آزمای تهران استفاده شد. خشک کردن نمونه‌ها در آون مدل OPS55 شرکت پات آریا صنعت انجام شد. نانومواد هیبریدی MWCNT-ZnO ساخته شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM, MIRA, TESCAN)، طیف‌سنجی پاشندگی پرتو ایکس (EDX)، پراش پرتو ایکس (PHILIPS,) عبوری (TEM, PHILIPS, CM120) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR, BRUKER) مورد شناسایی قرار گرفتند.

۲-۲- روش آزمایش

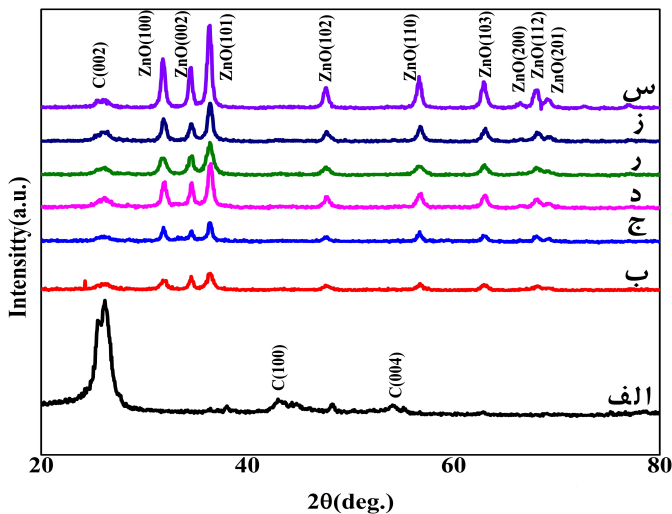
برای ساخت هیبرید نانولوله کربنی- اکسید روی از روش سل‌ژل استفاده شد. شکل ۱ طرحواره مراحل ساخت نانوساختارهای هیبریدی را نشان می‌دهد. نحوه ساخت به این شرح است: ابتدا محلول‌های یک مولار هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک



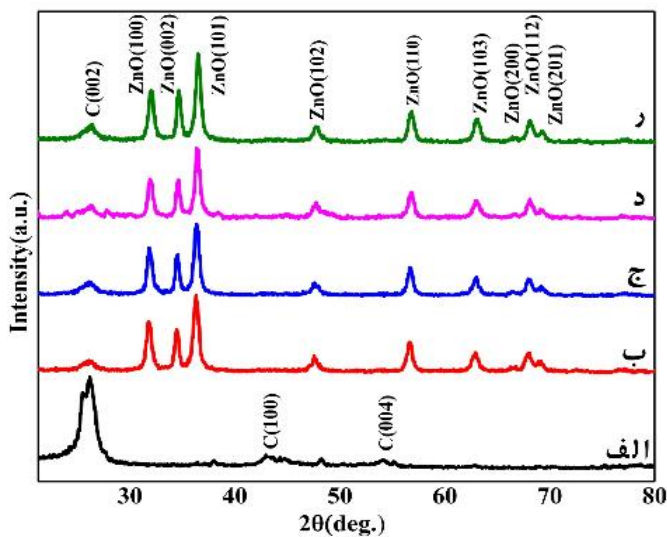
شکل ۱: طرحواره مراحل ساخت هیبرید نانولوله کربنی- اکسید

جدول ۱: نامگذاری هیبریدهای ساخته شده با استفاده از DEG

نمونه هیبریدی	pH محلول	مقدار آب دیونیزه	دمای حرارت دادن
DEG 5	۵	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
DEG 6	۶	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
DEG 7	۷	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
DEG 8	۸	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
DEG 9	۹	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
DEG 10	۱۰	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰



شکل ۲: طیف XRD مربوط به (الف) نانولوله‌های کربنی عاملدار و نمونه‌های هیبریدی (ب) DEG5، (ج) DEG6، (د) DEG7، (ر) DEG8، (ز) DEG9 و (س) DEG10



شکل ۳: طیف XRD مربوط به (الف) نانولوله‌های کربنی عاملدار و نمونه‌های هیبریدی (ب) GI 2، (ج) GI 3، (د) GI 4 و (ر) GI 5

در مرحله بعد، نوع حلال را تغییر داده و از گلیسرین به جای دی اتیلن گلیکول استفاده می‌کنیم. مراحل ساخت هیبرید با گلیسرین مشابه ساخت با استفاده از دی اتیلن گلیکول است. در ساخت نانوساختارهای هیبریدی با گلیسرین اثر دو پارامتر pH محلول و مقدار آب افزودنی بررسی شد. نانوساختارهای هیبریدی تهیه شده بر اساس شرایط ساخت مطابق جدول ۲ نمونه‌های GI 1، GI 2، GI 3، GI 4 و GI 5 نامیده شدند.

جدول ۲: نامگذاری هیبریدهای ساخته شده با استفاده از GLY

نمونه هیبریدی	pH محلول	مقدار آب دیونیزه	دمای حرارت دادن
GI 1	۷	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
GI 2	۱۰	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
GI 3	۹	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
GI 4	۹	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰
GI 5	۹	۲ میلی لیتر	۱۶۰-۱۸۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

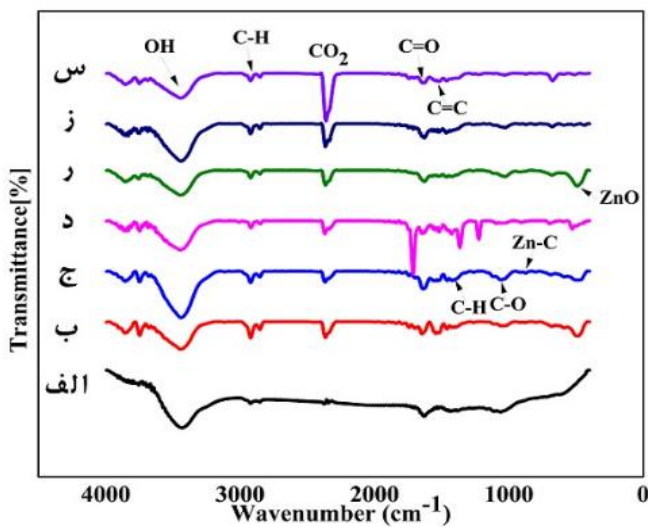
ساختار بلورین مواد با استفاده از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مشخص می‌شود. نمودارهای مربوط به آنالیز XRD نانولوله‌های خام و نمونه‌های هیبریدی در شکل‌های ۲ و ۳ قابل مشاهده است. در نمودار XRD نانولوله‌های کربنی قله‌ها در زوایای $54/1^\circ$ و $44/6^\circ$ و $26/1^\circ$ 2θ مربوط به پراش از صفحات بترتیب (002) ، (100) و (004) ساختار گرافیتی نانولوله‌ها می‌باشند. اکسید روی هم قله‌هایی در زوایای $69/2^\circ$ و $67/9^\circ$

$2\theta = 31/7^\circ$ ، $34/4^\circ$ ، $36/2^\circ$ ، $47/5^\circ$ ، $56/5^\circ$ ، $62/8^\circ$ ، $66/4^\circ$ ، دارد که مربوط به صفحات بلوری بترتیب (100) ، (002) ، (101) ، (102) ، (110) ، (103) ، (200) ، (112) و (201) ساختار شش گوشه اکسید روی می‌باشد. در بین قله‌های اکسید روی، سه قله مربوط به صفحات (100) ، (002) و (101) بیشترین شدت را دارند [۳۲]. در نمودار مربوط به نمونه‌های هیبریدی سنتز شده در هر دو حلال، قله‌های مربوط به نانولوله کربنی و قله‌های اکسید روی بلوری توأمان وجود دارد. این امر می‌تواند در کنار نتایج سایر آنالیزهایی که در ادامه به آن‌ها می‌پردازیم، تأییدی بر شکل‌گیری ساختار هیبریدی و نشست ZnO روی سطح نانولوله باشد.

چشمگیری افزایش می‌یابد. این نتیجه در تطابق با مشاهدات میکروسکوپی بعدی و تأییدی بر تغییر مورفولوژی نشست ذرات اکسید روی در ساختار هیبریدی با تغییر حلال است.

۳-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

شکل‌های ۴ و ۵ طیف FTIR از نانولوله‌های کربنی خام و نمونه‌های هیبریدی را نشان می‌دهند. با استفاده از این طیف‌ها می‌توان نوع پیوند و شیمی سطح نانو ساختارها را بررسی کرد. قله‌های مربوط به نوسان‌های کششی گروه‌های C-H در حدود



شکل ۴: طیف FTIR مربوط به (الف) نانولوله کربنی عاملدار و نمونه‌های هیبریدی (ب) DEG 5، (ج) DEG 6، (د) DEG 7، (ر) DEG 8، (س) DEG 9 و (و) DEG 10

مقایسه طیف پراش ساختارهای هیبریدی با نانولوله‌های خالص نشان می‌دهد که شدت قله‌های کربنی در ساختار هیبریدی بشدت کاهش یافته است. گرچه کاهش بلورینگی نانولوله‌ها در اثر هیبرید شدن یا کاهش مقدار نانولوله در نمونه‌های هیبریدی در مقایسه با نمونه‌ای که تماما از نانولوله تشکیل شده است می‌تواند در کاهش شدت این قله‌ها موثر باشد، این امر هم‌چنین می‌تواند بدلیل رسوب نانوذرات اکسید روی بر بدنه نانولوله‌های کربنی باشد. زیرا این رسوب از دسترسی پرتو ایکس به نانولوله‌ها کاسته و در نتیجه کاهش شدت قله‌های پراش مربوط به آنها را بدنال دارد. با استفاده از رابطه دبای - شرر اندازه نانو بلورک‌های اکسید روی در نمونه‌های مختلف هیبریدی تخمین زده شده و در جداول ۳ و ۴ نشان داده شد. رابطه شرر عبارت است از:

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

که در آن K (عامل شکل هندسی) مقداری ثابت و برابر ۰/۹، λ طول موج پرتو ایکس استفاده شده و برابر ۱/۵۴ آنگستروم، θ زاویه قله پراش و β پهنای قله پراش در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) است.

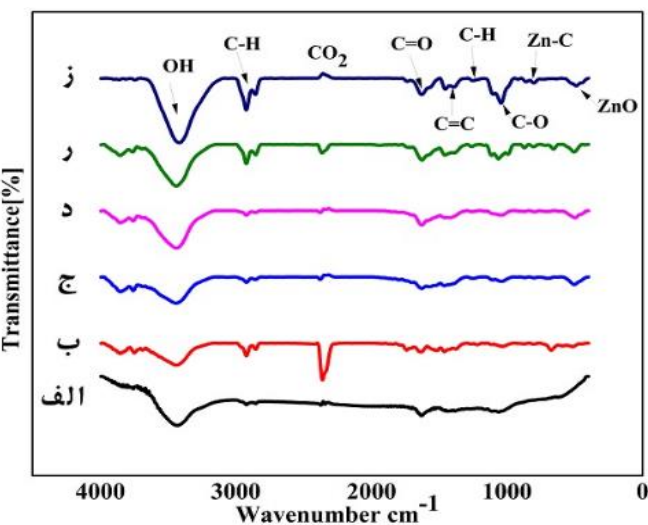
جدول ۳: اندازه تخمینی نانوبلورک‌های اکسید روی در هیبریدهای ساخته شده با حلال DEG

نام نمونه	اندازه نانوبلورک‌های اکسید روی
DEG 5	22 nm
DEG 6	20 nm
DEG 7	19 nm
DEG 8	17 nm
DEG 9	13 nm
DEG 10	15 nm

جدول ۴: اندازه تخمینی نانوبلورک‌های اکسید روی در هیبریدهای ساخته شده با حلال GLY

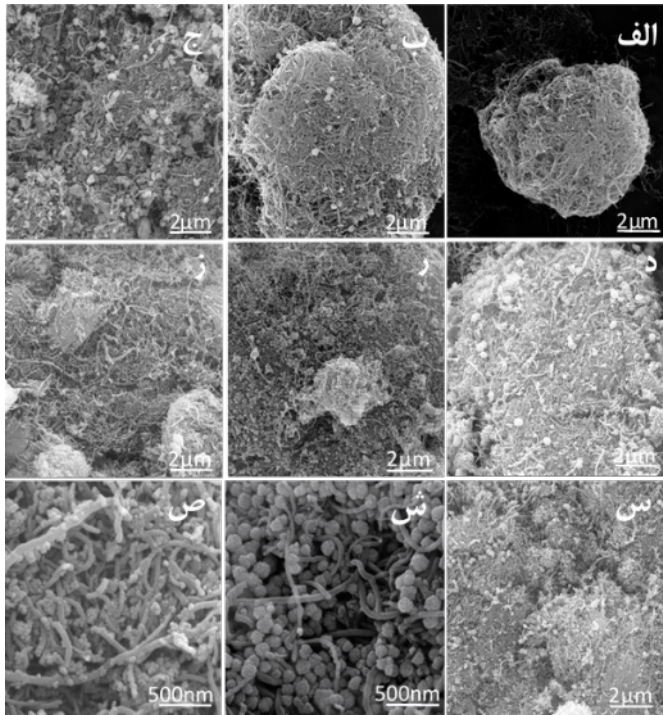
نام نمونه	اندازه نانوبلورک‌های اکسید روی
GI 2	45 nm
GI 3	47 nm
GI 4	55 nm
GI 5	60 nm

جداول ۳ و ۴ نشان می‌دهند که با تغییر حلال از دی‌اتیلن گلیکول به گلیسرین اندازه نانوبلورک‌های اکسید روی بطور



شکل ۵: طیف FTIR مربوط (الف) به نانولوله کربنی عاملدار و نمونه‌های هیبریدی (ب) GI 1، (ج) GI 2، (د) GI 3، (ر) GI 4 و (ز) GI 5

شده و هسته‌زایی ذرات را تسریع می‌کند که این منجر به ریزتر شدن ذرات اکسید روی می‌شود.



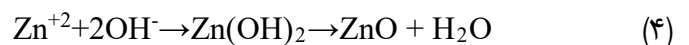
شکل ۶: تصویر FESEM با بزرگنمایی پائین (الف) نانولوله‌های کربنی عاملدار (ب) DEG 5، (ج) DEG 6، (د) DEG 7، (ر) DEG 8، (ز) DEG 9، (س) DEG 10 و با بزرگنمایی بالا (ش) DEG 8 و (ص) DEG 9

مطابق شکل ۷ با تغییر حلال از دی اتیلن گلیکول به گلیسرین مورفولوژی متفاوتی از ساختار هیبریدی شکل می‌گیرد. اکسید روی در نمونه‌های هیبریدی GI 1 و GI 3 ساختار ذره‌ای آگلومره شده و در هیبرید GI 2 و بطرز واضحتری در نمونه‌های GI 4 و GI 5 ساختار لایه‌ای و صفحه‌ای را تشکیل داده که در ادامه تصاویر TEM تفاوت مورفولوژی‌ها را با وضوح بیشتری نشان می‌دهند. از مقایسه تصاویر GI 1، GI 2 و GI 3 در می‌یابیم که با افزایش pH نشست ذرات اکسید روی از یک ساختار ذره‌ای آگلومره شده به یک ساختار لایه‌ای در هیبرید تغییر می‌کند. نمونه‌های GI 3، GI 4 و GI 5 در یک pH ثابت و میزان آب دیونیزه متفاوت ساخته شده‌اند. با افزایش آب، واکنش هیدرولیز بیشتر و سریع‌تر انجام شده و میزان تولید اکسید روی افزایش می‌یابد، لذا دیده می‌شود که در هیبریدهای GI 4 و GI 5 نانولوله‌ها در زیر لایه‌ای از اکسید روی پنهان شده‌اند.

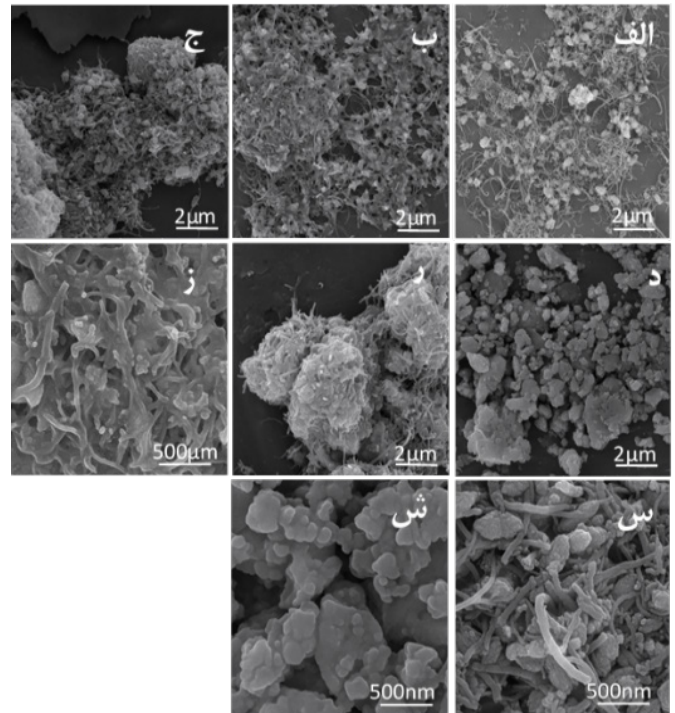
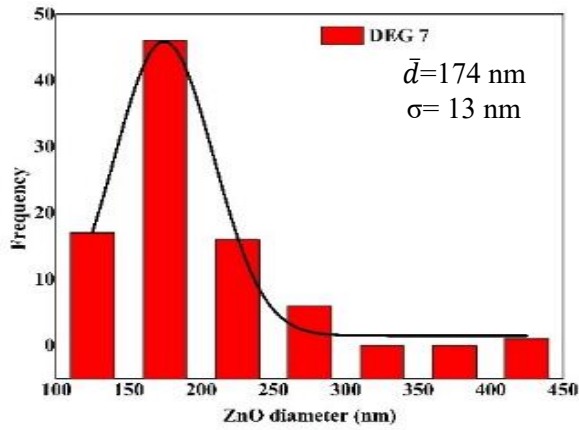
$2850 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارند. قله‌های ظاهر شده در حدود 2340 cm^{-1} به CO_2 ‌هایی مربوط می‌شوند که روی سطح نمونه جذب شده‌اند. قله‌های جذب در حدود 3440 cm^{-1} می‌توانند به نوسان‌های خمشی مولکول‌های آب جذب شده و نوسان‌های کششی گروه هیدروکسیل نسبت داده شوند. قله‌های جذب در بازه $1630 - 1717 \text{ cm}^{-1}$ مدهای نوسانی گروه کربوکسیل ($\text{C}=\text{C}$) را نشان می‌دهند. همچنین قله‌ها در حدود 484 cm^{-1} و 910 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Zn-O و Zn-C روی سطح MWCNTs می‌باشند که این قله‌ها سنتز نانوذرات اکسید روی و اتصال آن‌ها روی سطح نانولوله‌های کربنی را تأیید می‌کنند [۳۳].

۳-۳- تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

برای بررسی مورفولوژی نانومواد هیبریدی سنتز شده از تصاویر FESEM استفاده شد. شکل ۶ تصاویر FESEM از نانومواد هیبریدی سنتز شده را در pH های مختلف در حلال دی اتیلن گلیکول نشان می‌دهد. از آزمایش‌ها دریافتیم که در $\text{pH}=3$ سل ZnO و بتبع آن ساختار هیبریدی تشکیل نمی‌شود. این به دلیل ویژگی آمفوتری اکسید روی می‌باشد که در pH های خیلی بالا یا پایین در خود محلول حل می‌شود. در $\text{pH}=5$ (یعنی محیط اسیدی) اندازه نانوذرات اکسید روی ایجاد شده روی سطح نانولوله های کربنی بزرگ بوده و همچنین تعداد نانوذرات متصل شده به سطح نانولوله در مقایسه با نمونه‌های دیگر بسیار کمتر و نانوذرات گلابی شکل‌اند. در $\text{pH}=6$ نانوذرات کروی شکل بوده و اندازه ذرات نیز بزرگ است. مشاهده می‌شود که با تغییر محیط محلول از اسیدی به بازی توزیع یکنواخت‌تری از نانوذرات اکسید روی بر بدنه نانولوله‌ها شکل می‌گیرد و همچنین اندازه این نانوذرات مرتباً کاهش می‌یابد. تشکیل نانوذرات ZnO در محلول دی اتیلن گلیکول براساس واکنش‌های شیمیایی زیر است:

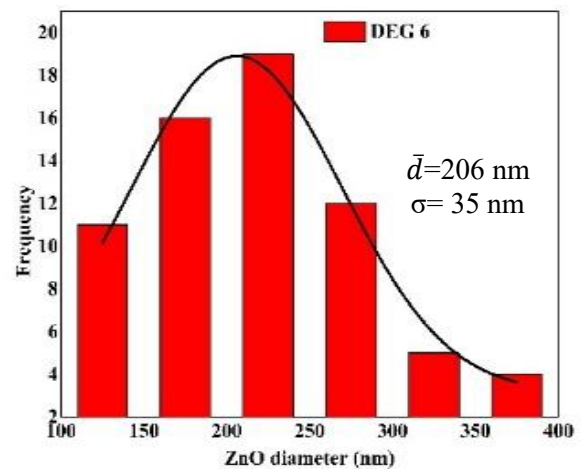
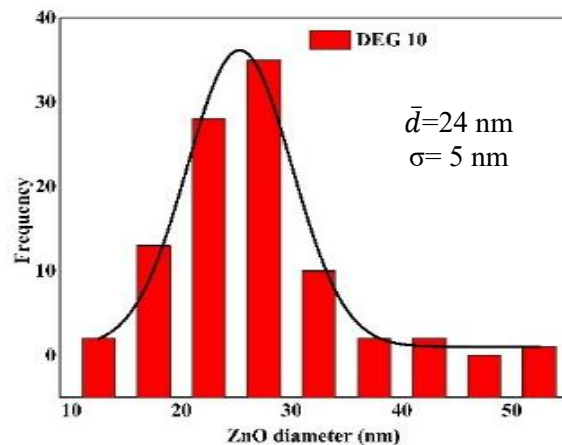
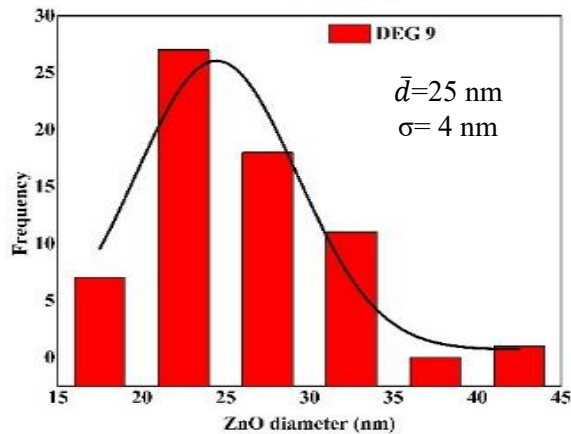
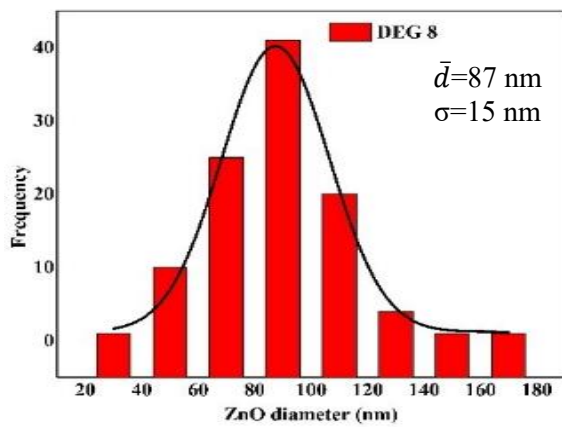


در واقع با افزایش pH غلظت یون‌های OH^- در محلول بالا می‌رود که منجر به افزایش سرعت واکنش تشکیل $\text{Zn}(\text{OH})_2$



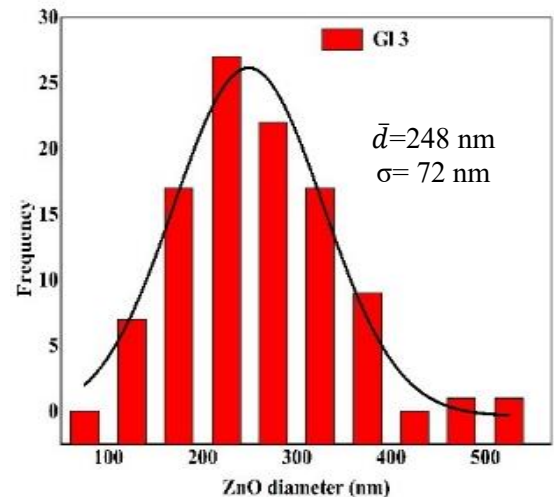
شکل ۷: تصاویر FESEM با بزرگنمایی پائین مربوط به (الف) GI 1، (ب) GI 2، (ج) GI 3، (د) GI 4، (ر) GI 5 و با بزرگنمایی بالا مربوط به (ز) GI 2، (س) GI 3 و (ش) GI 4

با استفاده از تصاویر FESEM قطر نانوذرات ZnO اندازه‌گیری و نمودار توزیع قطر آنها در نانوساختارهای هیبریدی رسم و در شکل ۸ نشان داده شد. هر نمودار با یک منحنی نرمال برازش شده است.



جدول ۵: درصد وزنی عناصر C، O و Zn در هیبریدهای ساخته شده با حلال GLY

نمونه هیبریدی	C(%w)	O(%w)	Zn(%w)
GI 1	۶۰/۸۴	۳۱/۶۰	۷/۵۶
GI 2	۴۵/۱۳	۴۰/۹۰	۱۳/۹۷
GI 3	۴۹/۸۵	۳۷/۶۰	۱۲/۵۵
GI 4	۵۲/۵۴	۳۰/۸۸	۱۶/۵۹
GI 5	۴۰/۸۷	۳۹/۹۵	۱۹/۱۸



شکل ۸: نمودار توزیع اندازه ذرات اکسید روی در نمونه‌های هیبریدی. \bar{d} اندازه میانگین و σ انحراف معیار را نشان میدهد.

۳-۵- تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

برای بررسی دقیق‌تر ساختار هیبریدها و تفاوت آنها با یکدیگر، تصاویر TEM از نمونه‌ها تهیه شد. شکل ۹ تصاویر TEM مربوط به نمونه‌های هیبریدی DEG 8، DEG 9، GI 2 و GI 5 را نشان می‌دهد. در نمونه هیبریدی DEG 8 نانوذرات اکسید روی، کنار هم مجتمع شده و خوشه‌های بلوری ZnO را تشکیل داده‌اند.

این خوشه‌ها به بدنه نانولوله‌ها چسبیده و از اندازه مشابه یکدیگر برخوردارند. در تصاویر SEM نیز (شکل ۶) حضور ذرات بزرگ شبه کروی در کنار نانولوله‌ها در هیبرید ساخته‌شده در این pH قابل مشاهده است. در نمونه هیبریدی DEG 9 این خوشه‌های بزرگ محو شده و توزیع یکنواخت‌تری از نانوذرات ریز ZnO روی بدنه نانولوله‌ها رسوب میکند. اندازه این نانوذرات ریز نیز به هم نزدیک است. در این تصاویر نانوذرات جدا و منفصل از بدنه نانولوله‌ها دیده نمی‌شوند که این امر شکل‌گیری هیبرید را بخوبی تأیید می‌کند. همچنین این تصاویر به وضوح تأثیر pH بر اندازه و مورفولوژی نشست نانو ذرات مذکور را ثابت می‌کنند.

تصاویر TEM مربوط به نمونه هیبریدی GI 2 نشان می‌دهد که با تغییر حلال، مورفولوژی نشست ذرات اکسید روی از نانوخوشه‌ها و نانوبلورک‌های ریز به قطعات بلوری یکپارچه که شکل شش‌ضلعی و گوشه‌های تیز و منظم دارند، تغییر می‌کند. باتوجه به این تصاویر ابعاد این نانو قطعات در حدود ۵۰ نانومتر تخمین زده می‌شود که با نتایج بدست آمده از رابطه دبای شرر همخوانی دارد. در نمونه هیبریدی GI 5 همچنان ساختار قطعات بلوری، گوشه‌های راست و خطوط منظم از ZnO مشاهده می‌شود. بنظر می‌رسد که ابعاد این قطعات بلوری بزرگتر شده است.

برطبق این نمودارها، میانگین اندازه نانوذرات اکسید روی برای هیبریدهای DEG 10، DEG 9، DEG 8، DEG 7، DEG 6، DEG 5، DEG 4، DEG 3، DEG 2، DEG 1، DEG 0 به ترتیب برابر با ۲۰۶(۳۵)، ۱۷۴(۱۳)، ۸۷(۱۵)، ۲۵(۴) و ۲۴(۵) نانومتر می‌باشد که نشان‌دهنده کاهش اندازه ذرات با افزایش pH است (اعداد داخل پرانتز انحراف معیار هر نمودار را نشان می‌دهند). همچنین میانگین اندازه نانوذرات روی در نمونه هیبریدی GI 3 برابر با ۲۴۸(۷۲) نانومتر بدست آمد.

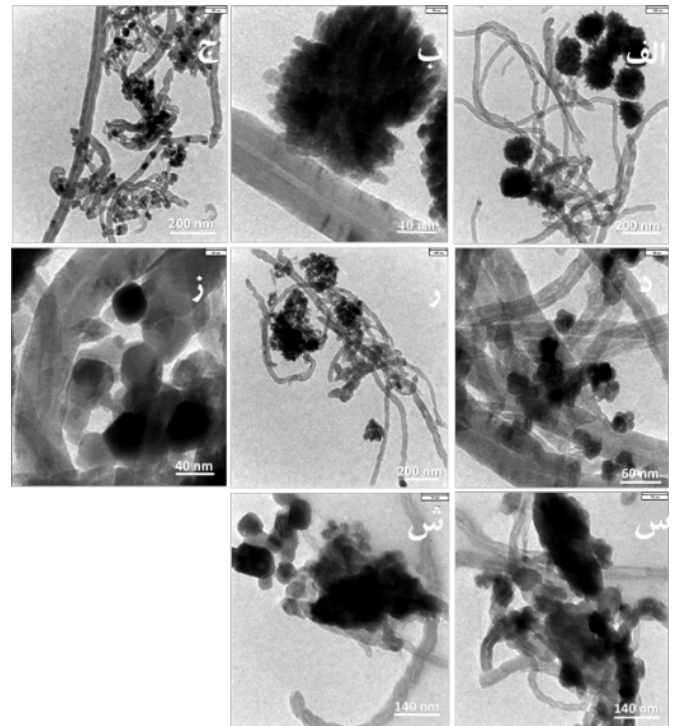
۳-۴- طیف‌سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

آنالیز EDX برای شناسایی عناصر موجود در نمونه‌های هیبریدی و میزان غلظت آنها انجام شد. نتایج، حضور عناصر C، O، Zn در همه نمونه‌ها را تأیید می‌کند. به جز اکسیژن، کربن و روی عنصر دیگری در نمونه‌ها یافت نشد که نشان‌دهنده سنتز-MWCNT ZnO با خلوص بالا می‌باشد. جدول ۵ درصد وزنی این سه عنصر را که با استفاده از آنالیز EDX بدست آمده در نمونه‌های هیبریدی ساخته شده در حلال گلیسرین نشان می‌دهد (برای رعایت اختصار از ارائه نتایج حلال دی‌اتیلن گلیکول صرف نظر شده است). با افزایش pH (مقایسه نمونه‌های GI 1، GI 2 و GI 3) میزان نشست اکسید روی افزایش یافته است. هم چنین با افزایش مقدار آب (مقایسه نمونه‌های GI 3، GI 4 و GI 5) میزان غلظت اکسید روی افزایش می‌یابد که در تطابق با انتظار ماست.

یکنواخت‌تری ایجاد می‌شود. مشاهدات میکروسکوپی SEM و TEM تایید می‌کنند که با تغییر حلال و استفاده از گلیسرین، مورفولوژی جدیدی از ساختار هیبریدی با اتصال اکسید روی بصورت نانوقطعات تقریباً شش‌ضلعی به بدنه نانولوله‌ها شکل می‌گیرد. آنالیز EDX نشان می‌دهد که با افزایش pH و میزان آب افزودنی، نشست اکسید روی بر سطح نانولوله‌ها افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, 354, 56-58, 1991.
- [2] M. Yang, L. Tao, P. Yucai, C. Qing, "Synthesis and characterization of a nanocomplex of ZnO nanoparticles attached to carbon nanotubes," *Acta physico-chimica sinica* 23, 145-151, 2007.
- [3] D. Eder, "Carbon nanotube-inorganic hybrids," *Chemical reviews*, 110, 1348-1385, 2010.
- [4] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, "Organic functionalization of carbon nanotubes," *Journal of the American chemical society*, 124, 760-761, 2002.
- [5] S. Fullam, D. Cottell, H. Rensmo, D. Fitzmaurice, "Carbon nanotube templated self-assembly and thermal processing of gold nanowires," *Advanced materials*, 12, 1430-1432, 2000.
- [6] Y. P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L. A. Riddle, Y. J. Yu, D. L. Carroll, "Soluble dendron-functionalized carbon nanotubes: preparation, characterization, and properties," *Chemistry of materials*, 13, 2864-2869, 2001.
- [7] M. Endo, Y. A. Kim, M. Ezaka, K. Osada, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, "Selective and efficient impregnation of metal nanoparticles on cup-stacked-type carbon nanofibers," *Nano letters*, 3, 723-726, 2003.
- [8] W. Q. Han, A. Zettl, "Coating single-walled carbon nanotubes with tin oxide," *Nano letters* 3, 681-683, 2003.



شکل ۹: تصاویر TEM مربوط به نمونه‌های هیبریدی با دو بزرگنمایی (الف) و (ب) DEG 8، (ج) و (د) DEG 9، (ز) و (س) GI 2، (ش) و (س) GI 5

که با توجه به افزایش آب و واکنش هیدرولیز شکل‌گیری اکسید روی چنین نتیجه‌ای مورد انتظار است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانومواد هیبریدی نانولوله کربنی-اکسید روی (MWCNT-ZnO) به روش سل ژل پولی-پولی ساخته شدند. از استات روی دوآبه بعنوان منبع روی و از دو نوع حلال دی اتیلن گلیکول و گلیسرین استفاده و تأثیر pH، نوع حلال و میزان آب افزودنی بر نشست نانوذرات اکسید روی بر بدنه نانولوله‌های کربنی و شکل‌گیری ساختار هیبریدی بررسی گردید. آنالیز XRD حضور همزمان فازهای نانولوله کربنی و اکسید روی را در ساختارهای هیبریدی نشان می‌دهد. شدت قله‌های متناظر با کربن در طیف XRD هیبریدها نسبت به طیف نانولوله‌های خالص افت شدیدی دارد که می‌تواند ناشی از نشست ذرات اکسید روی بر بدنه نانولوله‌ها باشد. آنالیز FTIR حضور پیوندهای Zn-C را در ساختارهای هیبریدی تایید میکند. نتایج نشان داد که در حلال دی اتیلن گلیکول با افزایش pH محلول، اندازه نانوذرات اکسید روی پوشش داده شده روی سطح نانولوله کربنی در ساختارهای هیبریدی بشدت کاهش و تعداد آن‌ها افزایش یافته و پوشش

activity," *Materials chemistry and physics*, 91, 313-316, 2005.

[19] X. Wang, S. Yao, X. Li, "Sol-gel preparation of CNT/ZnO nanocomposite and its photocatalytic property." *Chinese journal of chemistry*, 27, 1317-1320, 2009.

[20] C. H. Chen, S. J. Chang, S. P. Chang, M. J. Li, I. Chen, T. J. Hsueh, C. L. Hsu, "Novel fabrication of UV photodetector based on ZnO nanowire/p-GaN heterojunction," *Chemical physics letters*, 476, 69-72, 2009.

[21] E. Oh, H. Y. Choi, S. H. Jung, S. Cho, J. C. Kim, K. H. Lee, S. W. Kang, J. Kim, J. Y. Yun, S. H. Jeong, "High-performance NO₂ gas sensor based on ZnO nanorod grown by ultrasonic irradiation," *Sensors and actuators B: chemical*, 141, 239-243, 2009.

[22] X. Ren, D. Chen, X. Meng, F. Tang, X. Hou, D. Han, L. Zhang, "Zinc oxide nanoparticles/glucose oxidase photoelectron-chemical system for the fabrication of biosensor," *Journal of colloid and interface science*, 334, 183-187, 2009.

[23] A. Umar, A. Al-Hajry, Y. B. Hahn, D. H. Kim, "Rapid synthesis and dye-sensitized solar cell applications of hexagonal-shaped ZnO nanorods," *Electrochimica Acta*, 54, 5358-5362, 2009.

[24] O. Akhavan, R. Azimirad, S. Safa, "Functionalized carbon nanotubes in ZnO thin films for photoinactivation of bacteria," *Materials chemistry and physics*, 130, 598-602, 2011.

[25] M. Samadi, H. Asghari Shivaee, M. Zanetti, A. Pourjavadi, A. Moshfegh, "Visible light photocatalytic activity of novel MWCNT-doped ZnO electrospun nanofibers," *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 329, 42-48, 2012.

[26] S. Y. Bae, H. W. Seo, H. C. Choi, J. Park, J. Park, "Heterostructures of ZnO nanorods with various one-dimensional nanostructures," *The journal of physical chemistry B*, 108, 12318-12326, 2004.

[27] Y. W. Koh, M. Lin, C. K. Tan, Y. L. Foo, K. P. Loh, "Self-assembly and selected area growth of zinc oxide nanorods on any surface promoted by an

[9] X. Li, J. Niu, J. Zhang, H. Li, Z. Liu, "Labeling the defects of single-walled carbon nanotubes using titanium dioxide nanoparticles," *The Journal of physical chemistry B*, 107, 2453-2458, 2003.

[10] Y. Yu, L. L. Ma, W. Y. Huang, F. P. Du, C. Y. Jimmy, J. G. Yu, J. B. Wang, P. K. Wong, "Sonication assisted deposition of Cu₂O nanoparticles on multiwall carbon nanotubes with polyol process," *Carbon*, 43, 670-673, 2005.

[11] Y. Li, J. Ding, J. Chen, C. Xu, B. Wei, J. Liang, D. Wu, "Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes," *Materials research bulletin*, 37, 313-318, 2002.

[12] F. E. Osterloh, J. S. Martino, H. Hiramatsu, D. P. Hewitt, "Stringing up the pearls: self-assembly, optical and electronic properties of CdSe- and Au-LiMo₃Se₃ nanoparticle-nanowire composites," *Nano letters*, 3, 125-129, 2003.

[13] X. Wang, B. Xia, X. Zhu, J. Chen, S. Qiu, J. Li, "Controlled modification of multiwalled carbon nanotubes with ZnO nanostructures," *Journal of solid state chemistry*, 181, 822-827, 2008.

[14] Y. Sakata, M. Azhar Uddin, A. Muto, M. Imaoka, "Carbon-supported well-dispersed Cu-ZnO catalysts prepared from sawdust impregnated with [Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂] solution: catalytic activity in CO₂ hydrogenation to methanol," *Microporous materials*, 9, 183-187, 1997.

[15] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, "Nanotubes," *ChemPhysChem*, 2, 78-105, 2001.

[16] Y. Sun, S. R. Wilson, D. I. Schuster, "High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents," *Journal of the American chemical society*, 123, 5348-5349, 2001.

[17] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, "Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites: effect of metal particle size on the Fermi level equilibration," *Journal of the American chemical society*, 126, 4943-4950, 2004.

[18] L. Jiang, L. Gao, "Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic

aluminum precoat,” The Journal of physical chemistry B, 108, 11419-11425, 2004.

[28] J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, “Noncovalent attachment of oxide nanoparticles onto carbon nanotubes using water-in-oil microemulsions,” Chemical communications, 7, 832-833, 2004.

[29] S. Hosseini Largani, M. Akbarzadeh Pasha, “The effect of concentration ratio and type of functional group on synthesis of CNT–ZnO hybrid nanomaterial by an in situ sol–gel process,” International nano letters, 7, 25-33, 2017.

[30] C. Li, Z. Jin, H. Chu, Y. Li, “Seed-mediated growth of ZnO nanorods on multiwalled carbon nanotubes,” Journal of nanoscience and nanotechnology, 8, 4441-4446, 2008.

[31] H. Dong, Y. C. Chen, C. Feldmann, “Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements,” Green chemistry, 17, 4107-4132, 2015.

[32] L. P. Zhu, G. H. Liao, W. Y. Huang, L. L. Ma, Y. Yang, Y. Yu, S. Y. Fu, “Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes,” Materials science and engineering: B, 163, 194-198, 2009 .

[33] T. A. Saleh, M. A. Gondal, Q. A. Drmosh, Z. H. Yamani, A. Al-Yamani, “Enhancement in photocatalytic activity for acetaldehyde removal by embedding ZnO nano particles on multiwall carbon nanotubes,” Chemical engineering journal, 166,

The Effect of Synthesis Parameters on Crystal Structure and Morphology of CNT-ZnO Hybrid Nanostructures

Y. Ranjbar Donchali¹, M. Akbarzadeh Pasha*^{1,2}, M. J. Chaichi³

¹ Department of solidstate physics, Faculty of basic science, University of mazandaran, Babolsar

² Research lab of carbon based nanostructures, Faculty of basic science, University of mazandaran, Babolsar

³ Department of Analytical chemistry, Faculty of chemistry, University of mazandaran, Babolsar

Abstract: In this research, Multiwall Carbon nanotubes -Zinc oxide(MWCNT-ZnO) hybrid nanomaterial was prepared by a polyol sol-gel method using zinc acetate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), functionalized CNT with carboxyl (COOH) group and two kind of solvent; diethylene glycol (DEG) and glycerol (GLY) and the effect of three synthesis parameter: kind of solvent, pH of solution and amount of additive water on morphology and crystal structure of end-product hybrid was investigated. The synthesized nanomaterials were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), Transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X ray spectroscopy (EDX) and X ray diffraction (XRD). In synthesis of hybrid structures using diethylene glycol, it was found that by increasing the pH of solution, the average size of ZnO nanoparticles deposited on CNT surfaces dramatically decreases and the number of them increases. Furthermore by increasing the pH of solution the uniformity of ZnO deposition was considerably improved. By changing the solvent and using glycerol a new morphology of hybrid structure was obtained and zinc oxide in form of hexagonal nanocrystal segments attached to the body of CNTs. By increasing the amount of deionized water, hydrolysis reaction and thus deposition of ZnO on CNTs' body increases.

Keywords: MWCNT-ZnO, Hybrid structure, Polyol sol-gel, pH of solution, Solvent