



## سنتر دو مرحله‌ای نانوساختار ZnO/Cu<sub>2</sub>O به روش هیدروترمال به منظور استفاده در پیل‌های فتوالکتروشیمیایی

آروین اسکندری، محمدرضا واعظی\* و پروانه سنگ‌پور

پژوهشکده نانو فناوری و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۴/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۷/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۸/۳۰

### چکیده

در این مقاله سنتر دو مرحله‌ای نانوساختارهای ZnO/Cu<sub>2</sub>O به روش ترکیبی نمک مذاب و فرآیند هیدروترمال گزارش شده است. در ابتدا ساختارهای نانومقیاس اکسید روی به روش نمک مذاب تهیه شد. برای سنتر اکسید روی، واکنش کلرید روی و هیدروکسید سدیم-پتاسیم در بالاتر از دمای یوتکتیک آن (۲۰۰ °C) روی داد. بررسی‌های فازی نشان می‌دهند که ماده تولید شده نیازی به عملیات حرارتی تکمیلی ندارد. با تغییر عوامل موثر بر واکنش، مورفولوژی‌های متفاوتی از جمله صفحه‌ای، گل شکل و سوزنی تشکیل شد. ساختار گل شکل بدلیل جذب نور بالا به عنوان هسته انتخاب شد. در مرحله دوم فرآیند، اکسید مس به روش هیدروترمال بر روی ساختار نانومقیاس ZnO سنتر گردید. از آزمون‌های XRD، SEM، UV-Vis و جهت مشخصه‌یابی و بررسی مورفولوژی نانوساختار و خواص نوری آن استفاده گردید. نتایج نشان داد که نانوساختار هسته-پوسته ZnO/Cu<sub>2</sub>O بدست آمده برای استفاده در پیل‌های فتوالکتروشیمیایی نسبت به نانوساختارهای اکسید روی، مناسب‌تر است.

**واژه‌های کلیدی:** هسته-پوسته، نمک مذاب، ZnO/Cu<sub>2</sub>O، سنتر دو مرحله‌ای.

### ۱- مقدمه

آنجائیکه می‌توان کنترل دقیق‌تری بر روی مورفولوژی نهایی داشت [۹]، بیشتر از پیش مورد توجه محققین قرار گرفته است. روش‌های اشاره شده هر چند در سنتر نانوساختارهای ZnO موفق بوده‌اند اما عمدتاً نیازمند تجهیزات خاص و یا گران هستند و یا زمان سنتر نانوساختار با این روش‌ها طولانی و بازده آن کم بوده است. همانطور که اشاره شد، اکسید روی کاربردهای فراوانی در قطعات اپتیکی دارد. علت آن، گاف انرژی مستقیم و وسیع (۳/۳ eV) انرژی اکسایش (۶۰ MeV) و گسیل فرابنفش در دمای اتاق است. با این وجود، حساسیت به نور برای

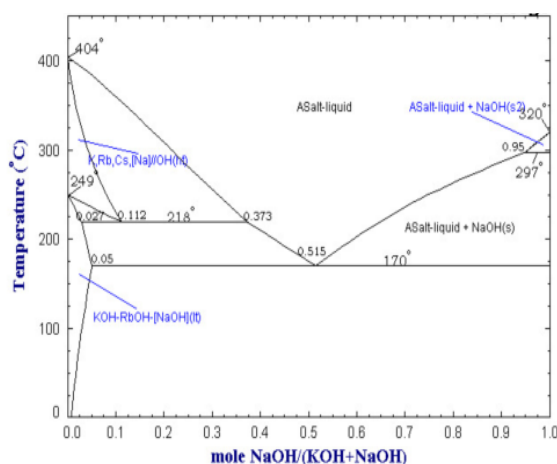
امروزه پژوهش‌های بسیار زیادی بر روی نانوساختارهای بر پایه اکسید روی به عمل می‌آید که علت آن خواص نوری، الکتریکی، حرارتی، مکانیکی و پتانسیل کاربرد این مواد در ابزارهای مختلف از جمله در ساخت سلول‌های خورشیدی، کاتالیست‌ها و حسگرها است [۳-۱]. به منظور سنتر این ماده، روش‌های مختلفی از جمله روش‌های چگالش از فاز بخار، سل-ژل، الکتروشیمیایی، هم‌رسوبی و غیره بکار گرفته می‌شود [۸-۴]. در این میان، فرآیندهای شیمیایی از

\* عهده‌دار مکاتبات: محمدرضا واعظی

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته

تلفن: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۰، پست الکترونیکی: vaezi9016@yahoo.com

(NaOH) و هیدروکسید پتاسیم (KOH) به منظور تولید اکسید روی استفاده شد. دیاگرام فازی هیدروکسید سدیم-پتاسیم بیانگر نحوه استفاده از این میزان ترکیبات و دمای مورد نیاز برای انجام واکنش است. در شکل ۱ دیاگرام فازی NaOH-KOH نشان داد شده است. برای انجام واکنش شیمیایی، دمای  $200^{\circ}\text{C}$  که بالاتر از دمای یوتکتیک ( $175^{\circ}\text{C}$ ) است، انتخاب شد. سپس اتوکلاو تا دمای محیط به صورت آرام خنک شد. در انتها ماده سنتز شده با آب گرم چند بار متوالی شستشو داده شده و با استفاده از دستگاه گریز از مرکز، ناخالصی‌های موجود و مواد جانبی واکنش جدا شدند.



شکل ۱: دیاگرام فازی NaOH-KOH.

در مرحله دوم واکنش، از روش هیدروترمال استفاده گردید. بدین منظور، ساختار گل شکل اکسید روی به همراه پیش ماده‌های اکسید مس در اتوکلاو بمدت ۴ ساعت و در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد تا نانوکامپوزیت هسته-پوسته تشکیل شود. همچنین از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه Philips PW3710 به منظور آنالیز فازی تشکیل شده، استفاده گردید. بدین منظور از تابش  $\text{CuK}\alpha$  برای پراش استفاده شد. اندازه بلورک‌ها با توجه به فرمول دبی شرر محاسبه گردید [۱۱]:

$$D = 0.9\lambda / [(B_s - B_m) \cdot \cos \theta] \quad (1)$$

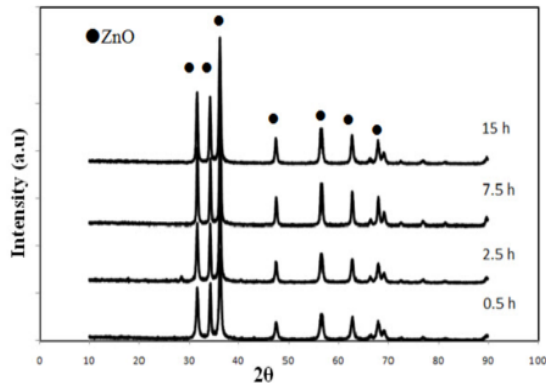
که  $D$  اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$ ،  $B_s$  و  $B_m$  متوسط شدت در حداکثر شدت پیک مشخصه است.

این ماده در محدوده امواج مرئی ضعیف می‌باشد [۱۰]. بنابراین کلیه روش‌هایی که به افزایش بازدهی جدایش بار و فعالیت در گستره طول موج‌های مرئی صورت پذیرد، حائز اهمیت می‌باشد.

تلاش‌های بسیاری برای افزایش پاسخ اکسید روی به طول موج مرئی و کاهش گاف انرژی آن شده است که از جمله می‌توان به تلقیح فلزات واسطه، کربن و نیتروژن در ساختار این ماده اشاره کرد. علاوه بر این می‌توان از مواد دیگر که توانایی جذب امواج مرئی را دارند نیز در کنار اکسید روی، استفاده کرد [۵،۷]. یکی از روش‌های به نسبت جدید برای افزایش پاسخ اکسید روی به طول موج‌های مرئی، تشکیل ساختارهای هسته-پوسته و کامپوزیتی از این ماده است [۱۱]. در میان نیمه رساناهای اکسید فلزی، اکسید مس ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ویژگی‌های منحصر بفردی دارد. این ماده نیمه هادی نوع p بوده و با ساختاری مکعبی (Cubic) و گاف انرژی  $2.2\text{ eV}$  کاربردهای گسترده‌ای در صنایع الکترونیک، کاتالیست، فتوکاتالیست، رنگ و حسگرها پیدا کرده است [۱۲]. اختلاف در پهنای باند انرژی آنها راه بسیار موثری در کاهش دادن سرعت باز ترکیب جفت الکترون حفره است. در نتیجه چنین مشخصاتی فعالیت فتوکاتالیستی در کاربردهای سلول‌های خورشیدی را افزایش می‌دهد [۹،۱۲]. با توجه به ساختار بلوری این ماده و همچنین گاف انرژی مناسب و قرارگیری مناسب ترازهای ظرفیت و هدایت آن به منظور استفاده در سلول‌های فتوالکتروشیمیایی، این ماده می‌تواند گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان پوسته در سازه‌های هسته-پوسته گردد. هدف از این پژوهش سنتز ساختار هسته-پوسته اکسید روی/اکسید مس به روش هیدروترمال و با تاکید بر خاصیت جذب نور ماده حاصله در محدوده نور مرئی مورد استفاده در سلول‌های فتوالکتروشیمیایی است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، دو مرحله برای تولید ساختار هسته-پوسته بکار گرفته شد. در مرحله نخست از روش نمک مذاب انتخاب گردید که در آن از کلرید روی ( $\text{ZnCl}_2$ ) (Merck, Purity > 99/99)، هیدروکسید سدیم



شکل ۲: طیف XRD نانوساختار ZnO

شکل ۳ (الف و ب) تصویر الکترونی روبشی نانوساختار اکسید روی در زمان‌های ۲/۵ و ۱۵ ساعت نشان می‌دهد. همانطوریکه مشخص است، در ساعات اولیه سنتز، اکسید روی به صورت نانوذرات کلوخه شده و ستاره‌ای شکل می‌باشند. پس از گذشت زمان سنتز به ۱۵ ساعت، طول بازوها افزایش می‌یابد.

به منظور تهیه ساختار هسته-پوسته، میزان مناسبی از اکسید روی را به اتوکلاو حاوی پیش ماده‌های اکسید مس اضافه شد. شرایط هیدروترمال سبب تشکیل اکسید مس می‌شود. شکل ۴ نشانگر طیف پرتو X از نمونه سنتز شده است. همانطور که دیده می‌شود، پیک‌های اندیس‌گذاری شده بیانگر صفحه‌های کریستالی (100)، (002)، (101)، (102)، (110) و (210) متعلق به اکسید روی (01-075-0576) و صفحه‌های کریستالی (211)، (220)، (200) و (111) مرتبط با اکسید مس (05-0667) که در تطابق خوبی با فاز کریستالی ZnO و Cu<sub>2</sub>O است. بعلاوه هیچ پیک دیگری مربوط به ناخالصی تشخیص داده نشده است. این امر نشان دهنده خلوص بسیار بالای نانوکامپوزیتی ZnO/Cu<sub>2</sub>O تهیه شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از ساختار هسته-پوسته در شکل ۵ نشان داده شده است. مشخص می‌شود که نانوذرات اکسید مس با میانگین اندازه‌ای در حدود ۸۰ nm بر روی ذرات ستاره شکل ZnO قرار گرفته‌اند. در حقیقت اکسید روی به مانند داربستی عمل می‌کند که مکان‌های مناسبی برای جوانه‌زنی و رشد نانوذرات Cu<sub>2</sub>O را بر روی خود فراهم کرده است.

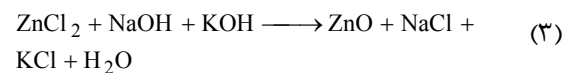
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه Philips XL30 جهت مطالعه مورفولوژی و اندازه‌گیری اندازه ذرات استفاده شد. علاوه بر این، برای بررسی رفتار نوری نانوساختار بدست آمده، از طیف‌سنجی در محدوده فرابنفش- مرئی (Shimadzu UV-2450) استفاده شد. ضریب جذب سوسپانسیون حاوی ذرات ZnO ( $\alpha$ , cm<sup>-1</sup>) با استفاده از رابطه زیر بدست می‌آید [۱۲،۱۳]:

$$\alpha = 2303 \left( \frac{D \cdot \rho}{C \cdot l} \right) \quad (2)$$

که در این رابطه D چگالی نوری محلول،  $\rho$  دانسیته توده ZnO ( $5.63 \text{ g cm}^{-3}$ )، C غلظت ZnO (g) و L (cm) طول مسیر نوری طی شده است.

### ۳- نتایج و بحث

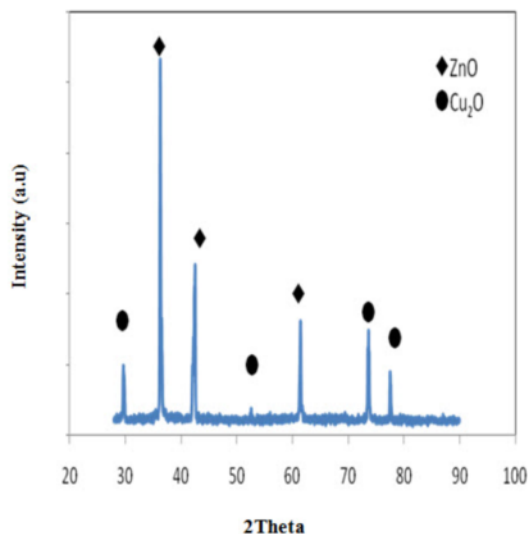
در کار حاضر، نانوساختار اکسید روی از واکنش زیر بدست آمد:



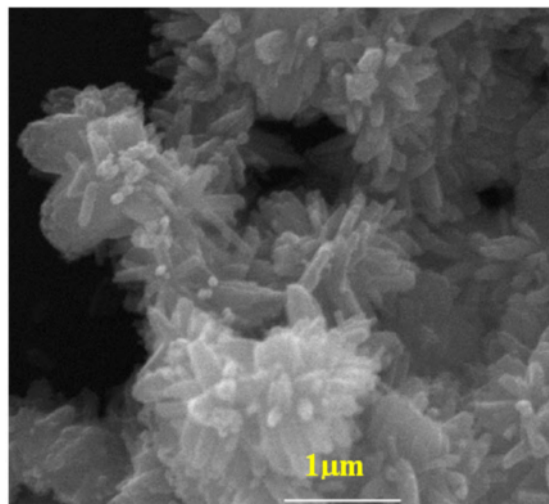
در این تحقیق نسبت مولی کلرید روی به هیدروکسید سدیم (پتاسیم) ZnO:NaOH ۴ و زمان‌های مختلف ۱۵-۰/۵ ساعت در نظر گرفته شد.

همانطوریکه ذکر شد برای شناسایی فازهای بدست آمده، از پراش پرتو ایکس استفاده شد. شکل ۲ بیانگر پیک‌های مشخصه اکسید روی در زمان‌های مختلف سنتز است. همانطور که مشاهده می‌شود، پس از گذشت تنها ۳۰ دقیقه از شروع واکنش، نانو اکسید روی با ساختار ورتزیت سنتز شده است. با افزایش زمان واکنش، شدت پیک‌های بدست آمده افزایش می‌یابد که بیانگر افزایش بلورینگی این ماده می‌باشد. علاوه بر این، مشخص می‌شود که پیک‌های دیگری مرتبط با دیگر ساختارهای اکسید روی همانند بلند روی مشاهده نمی‌شود که بیانگر خلوص مناسب ماده سنتز شده است.

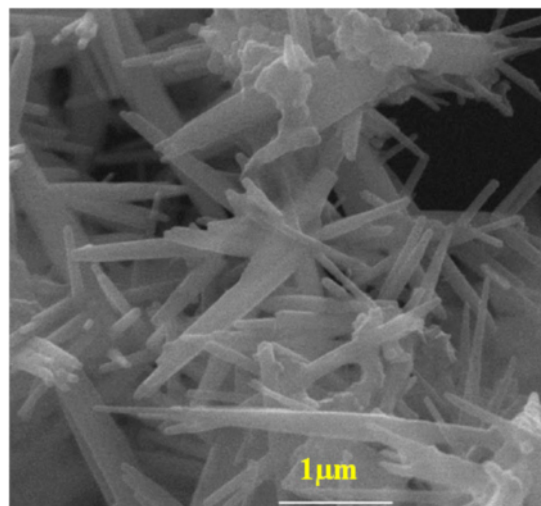
زمان سنتز ۲/۵ ساعت، جذب نور بیشتری در محدوده مرئی داشته است.



شکل ۴: طیف XRD نانوساختار هسته-پوسته ZnO/Cu<sub>2</sub>O.

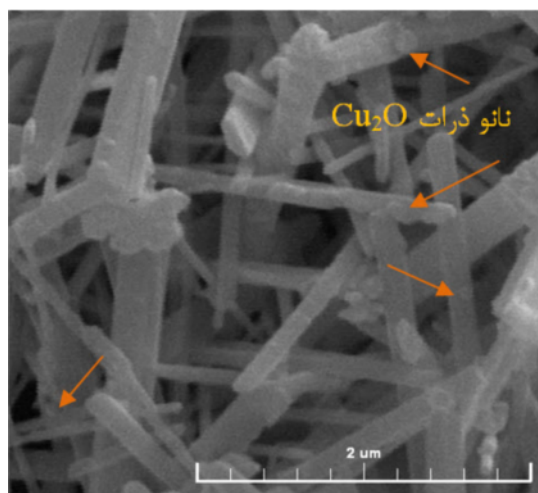


(الف)



(ب)

شکل ۳: ریز ساختار اکسید روی سنتز شده به روش نمک مذاب در، (الف) ۲/۵ ساعت و (ب) ۱۵ ساعت.



شکل ۵: تصویر SEM نانوساختار ZnO/Cu<sub>2</sub>O.

علت اصلی پدیده مشاهده شده را می‌توان به رشد ذرات با گذشت زمان پس از ۱۵ ساعت نسبت داد که این مسئله با مکانیزم استوالد ریپنینگ صورت می‌گیرد. در مکانیزم رشد استوالد ریپنینگ، ذرات کوچکتر به علت انرژی سطحی ذرات به یکدیگر پیوسته و ذرات بزرگتری را تشکیل می‌دهند. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز مشخص می‌گردد که طول بازوهای اکسید روی رشد قابل توجهی داشته است. نظر به اینکه ساختار ZnO یک ساختار هگزاگونال حاوی اتم‌های اکسیژن و روی است، در

خواص نوری نانوذرات و ساختار هسته-پوسته با استفاده از طیف‌سنجی در محدوده مرئی-فرابنفش صورت پذیرفت. شکل ۶ رفتار سوسپانسیون نانوساختار اکسید روی سنتز شده به روش نمک مذاب و کامپوزیت ZnO/Cu<sub>2</sub>O را نشان می‌دهد.

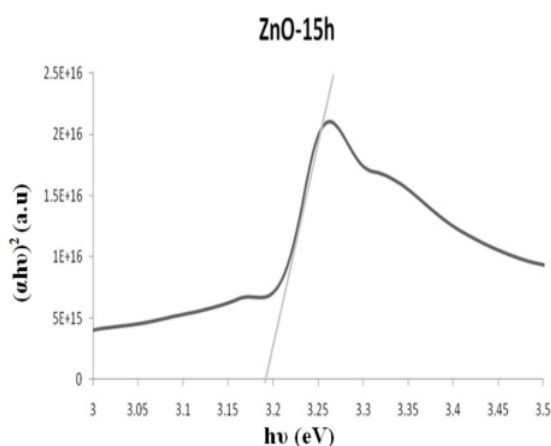
بدین ترتیب استنباط می‌شود که لبه جذب ساختار هسته-پوسته در قیاس با نانوساختار اکسید روی سنتز شده به روش نمک مذاب، افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته است که برای کاربردهای فتوکاتالیستی و فتوالکتروشیمیایی بسیار مناسب می‌باشد.

این افزایش در میزان جذب فوتون‌های مرئی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. از طرف دیگر، اکسید روی بدست آمده با

خصلت در کاربردهای فتوکاتالیستی و فتوالکتروشیمیایی بسیار حائز اهمیت است چرا که بازده جذب نور این مواد در مقایسه با موادی که ویژگی گذار غیرمستقیم الکترونی دارند، بیشتر است. رابطه بین میزان ضریب جذب ( $\alpha$ ) و انرژی فوتون ( $h\nu$ ) یک نیمه هادی با گذار مستقیم بصورت زیر بیان می‌شود [۱۲،۱۳].

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1.2} \quad (4)$$

که در اینجا C ثابت مستقل از انرژی فوتون تابیده شده است و  $E_g$  گاف انرژی است. گاف انرژی از برخورد شیب خط نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  بدست می‌آید. شکل ۶ نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  را برای اکسید روی سنتر شده به روش نمک مذاب را پس از گذشت ۱۵ ساعت نشان می‌دهد.



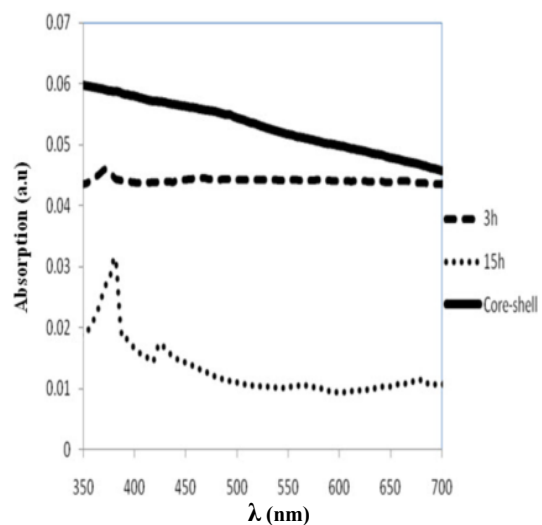
شکل ۷: نمودار نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای ZnO سنتر شده به روش نمک مذاب.

همانطور که مشخص می‌شود، گاف انرژی برای نانوساختار اکسید روی در حدود ۳/۱۶ eV بدست می‌آید که از میزان گزارش شده برای ZnO توده (۳/۳۷) کمتر می‌باشد. این پدیده را می‌توان به اثرات کوانتومی و مورفولوژی ویژه این ساختار (گل شکل) نسبت داد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله سنتر نانوساختار کامپوزیتی ZnO/Cu<sub>2</sub>O با خلوص فازی و شیمیایی بالا با استفاده از روش سنتر دو

منطقه تتراهدرال و صفحه (0001) اتم‌ها قطبی روی و ۶ دسته صفحه غیرقطبی {10 $\bar{1}$ 0} که موازی با جهت [0001] می‌باشند و صفحه پایه قطبی اکسیژن (0001) قرار دارند. بنظر می‌رسد که نمک هیدروکسیدی با تامین OH<sup>-</sup> سبب تشکیل گونه‌های پیچیده‌ای از روی شده که واحدها و جوانه‌های اولیه را تشکیل می‌دهند. با توجه به انرژی سطحی صفحات و دانستن اینکه صفحات پر انرژی تمایل بیشتری برای رشد دارند، صفحات (0001) یا (002) که در راستای محور c بلور هستند، عموماً رشد کرده که منجر به ایجاد ساختارهای سوزنی، میله‌ای و یا یک بعدی نانوساختارهای ZnO می‌شوند. در نتیجه می‌توان با تنظیم یون‌های موجود و نسبت بین کاتیون و آنیون‌ها، بدون استفاده از قالب‌های نرم (Soft Template) یا سخت (Hard Template)، سبب رشد جهت‌دار نانوذرات شد [۹،۱۴،۱۵].



شکل ۸: رفتار جذب پرتوهای مرئی - فرابنفش نانوذرات ZnO/Cu<sub>2</sub>O و ZnO

به منظور درک بهتر ویژگی‌های نوری اکسید روی سنتر شده به روش نمک مذاب، گاف انرژی این ماده اندازه‌گیری شد. این ماده و همچنین، اکسید مس، گاف انرژی مستقیم دارند.

گاف انرژی مستقیم در حقیقت به معنی قرارگیری حداکثر میزان تراز ظرفیت درست پایین‌تر از حداقل میزان تراز هدایت در فضای تکانه‌ای است که کوتاه بودن مسیر و سهولت انتقال الکترون را حین گذار در پی دارد. این

## مراجع

- مرحله‌ای انجام شد. بدین منظور در ابتدا نانوساختارهای اکسید روی با استفاده از روش نمک مذاب سنتز شد. بررسی‌های میکروسکوپی بیانگر مورفولوژی گل شکل بوده است. با استفاده از آنالیز XRD مشخص گردید نانوساختار حاصل دارای ساختار ورتزیت اکسید روی و از تبلور خوبی برخوردار است. همچنین این ساختار تنها پس از گذشت ۳۰ دقیقه از واکنش، تشکیل شد.
- نانوذرات اکسید مس با میانگین اندازه‌ای در حدود ۸۰ nm، به روش هیدروترمال بر روی ذرات ZnO قرار گرفت. در حقیقت اکسید روی به عنوان مکان‌های مناسب جوانه‌زنی و رشد ذرات اکسید مس عمل کرده است. رفتار نوری ساختار هسته-پوسته نشان داد که این کامپوزیت در قیاس با نانوساختار ZnO جذب نور بیشتری در محدوده مرئی و فرابنفش داشته و می‌تواند به عنوان ماده‌ای مناسب در کاربردهای فتوکاتالیستی و فتوالکتروشیمیایی استفاده شود.
- [1] M. Yin, M. Liu, S. Liu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **185**, 2013, 735.
- [2] P.S. Mbule, T.H. Kim, B.S. Kim, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **112**, 2013, 6.
- [3] S. Liu, C. Li, J. Yu, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 2011, 2533.
- [4] S. Chakraborty, *Materials Letters*, **100**, 2013, 40.
- [5] Y.H. Lu, S. P. Russoc, Y. P. Feng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 2011, 15973.
- [6] H. Lu, S. Wang, L. Zhao, J. Li, B. Donga, Z. Xu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2011, 4228.
- [7] A. Medina, L. Bejar, S.E. Borjas, J. Zarate, R. Vargas, G. Herrera, A. Ruiz, *Materials Letters*, **71**, 2012, 81.
- [8] X. Yan, D. Hu, H. Li, L. Li, X. Chong, Y. Wang, *Physica B: Condensed Matter*, **406**, 2011, 2956.
- [9] X. Shen, Y. Liang, Y. Zhai, Z. Ning, *Journal of Materials Science & Technology*, **29**, 2013, 44.
- [10] M. Zhang, Z. Zhou, X. Yang, X. Ye, Z.L. Wang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**, 2008, 69.
- [11] C.C. Pei, *Catalysis Communications*, **37**, 2013, 100.
- [12] A. Esmailzadeh Kanjani, A. Shokuhfar, M. Farzalipour Tabrizi, N.A. Arefian, M.R. Vaezi, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **11**, 2009, 289.
- [13] G. Jimenez-Cadena, E. Comini, M. Ferroni, A. Vomiero, *Materials Chemistry and Physics*, **124**, 2010, 694.
- [14] J. Mani, H. Sakeek, Z. Salah Habouti, M. Dietze, M. Es-Souni, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 2012, 379.
- [15] D. Krishnan, *Journal of Crystal Growth*, **311**, 2009, 3889.

