

ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI HỮU CƠ ĐẾN HÌNH THÁI VÀ ĐỘ KẾT TINH VẬT LIỆU NANO/MICRO ZnO

Võ Triều Khải¹
Phan Thị Thanh Thảo²

TÓM TẮT

Oxit kẽm được tổng hợp trong điều kiện thủy nhiệt dùng hệ dung môi 3 cấu tử acetate kẽm - cồn và nước, với hexamethylentetramine được sử dụng làm chất tạo môi trường kiềm ở 90^oC. Vật liệu được đặc trưng bằng XRD, TGDSC, và TEM. Kết quả cho thấy, hình thái của vật liệu phụ thuộc nhiều vào thành phần của dung môi. Khi tăng tỷ lệ nước (tăng độ phân cực) độ kết tinh giảm và hình thái của vật liệu có khuynh hướng chuyển từ dạng lục lăng (6 chiều) sang dạng lập phương (4 chiều) và cuối cùng là dạng que (2 chiều).

Từ khóa: dạng lục lăng, dạng lập phương, dạng que, nano oxit kẽm, độ phân cực

1. Đặt vấn đề

Kẽm oxide (ZnO) là loại bán dẫn có băng tần rộng (3,37 eV), với năng lượng kích thích lớn (60 meV). Gần đây, nano oxide kẽm nhận được nhiều sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do những tính chất độc đáo và hữu ích của nó như tính chất hấp phụ quang học, nhiệt điện và nhạy khí [1]. Kiểm soát kích thước, hình thái và vi cấu trúc là những vấn đề rất quan trọng trong tổng hợp vật liệu nano ZnO vì các đặc trưng này quyết định tính chất của vật liệu điều chế được. Kết quả nghiên cứu các dạng vật liệu nano ZnO với hình thái xác định như dạng sợi, dạng ống, dạng tấm... đã lần lượt được công bố. Trong số các phương pháp tổng hợp đã được nghiên cứu bao gồm bốc bay [2], chuyển vị pha hơi [3], kết tủa điện hóa [4], phương pháp liên quan đến dung dịch (solution procedure) là đơn giản nhất có hiệu quả cao để tạo thành nano oxide có độ kết tinh cao.

Dạng nano đĩa lục giác được điều chế bằng cách sử dụng các chất hữu cơ. Người ta nhận thấy rằng, các phân tử chất dung môi có thể hấp phụ chọn lọc trên một bề mặt đặc biệt nào đó của tinh thể hữu cơ. Tuy nhiên ảnh hưởng của dung môi ít khi được nghiên cứu đến sự phát triển của các tinh thể vô cơ [5]. Từ chỗ bề mặt phân cực (0001) của nano ZnO có năng lượng bề mặt cao hơn bề mặt không phân cực (0110), các tinh thể phát triển theo hướng này sẽ tạo ra dạng hình sợi. Ngoài ra, do bề mặt phân cực (0001) là giả bện nên sự phát triển bề mặt theo hướng này bị ảnh hưởng nhiều các chất phụ gia hữu cơ và thành phần dung môi. Nano ZnO dạng đĩa có thể điều chế được trong dung môi ethanol và nước (1:1). Trên quan điểm vi mô, các hạt nano ZnO tự sắp xếp theo một hướng nhất định nào đó dọc theo mạng lưới tinh thể có thể vừa song song hay vuông góc. Số lượng các hạt nano ZnO tự liên kết sắp xếp theo những hướng

^{1,2} Trường Cao đẳng Kinh tế - Kỹ thuật Quảng Nam
Email: khaidt75@gmail.com

khác nhau sẽ quyết định hình dạng cuối cùng của sản phẩm. Vật liệu nano ZnO dạng đĩa gần đây cho thấy có khả năng nâng cao hiệu ứng huỳnh quang, mở ra hướng ứng dụng vật liệu này trong các dụng cụ quang học.

Trong bài báo này chúng tôi sẽ trình bày một số kết quả kiểm soát hình thái của dạng nano/micro ZnO bằng cách thủy nhiệt kẽm acetate trong hệ dung môi ethanol và nước.

2. Thục nghiệm

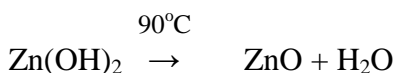
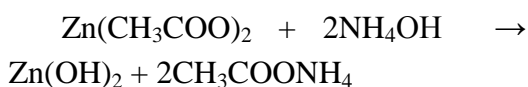
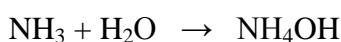
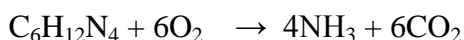
Quy trình tổng hợp nano/micro ZnO theo tài liệu [6] có biến đổi. Tóm tắt quy trình tổng hợp mẫu có tỷ lệ ethanol/nước (50:50) như sau: Lấy 50 ml cồn tuyệt đối và 50ml nước cất vào bình tam giác. Sau đó cho 0,2195g kẽm acetate và 0,1402g $C_6H_{12}N_4$ vào, dùng đũa thủy tinh khuấy đều đến khi dung dịch đồng nhất. Lắp bình tam giác chứa hỗn hợp trên vào sinh hàn rồi ổn nhiệt (bằng glycerin) ở $90^\circ C$ trong 1 giờ 30 phút. Thu hồi kết tủa bằng phương pháp lọc, kết tủa được rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy ở $50^\circ C$ trong 24 giờ (mẫu ký hiệu M2). Các mẫu khác được tổng hợp theo quy trình như trên với tỷ lệ dung môi ethanol - nước lần lượt (75:25), (25:75) và (0:100), được ký hiệu tương ứng là M1, M3 và M4.

Kẽm acetate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$), và ethanol (C_2H_5OH) (>99,9 %, Merck) được dùng trong suốt quá trình nghiên cứu.

Các mẫu được đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X (X – ray diffraction, X'PERT PRO), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (Transmission Electron Microscopy, JEOL-JEM 2100 microscopy), và phân tích nhiệt (TG-DTA) (Thermal Gravity – Differential Analysis, SETARAM).

3. Kết quả và thảo luận

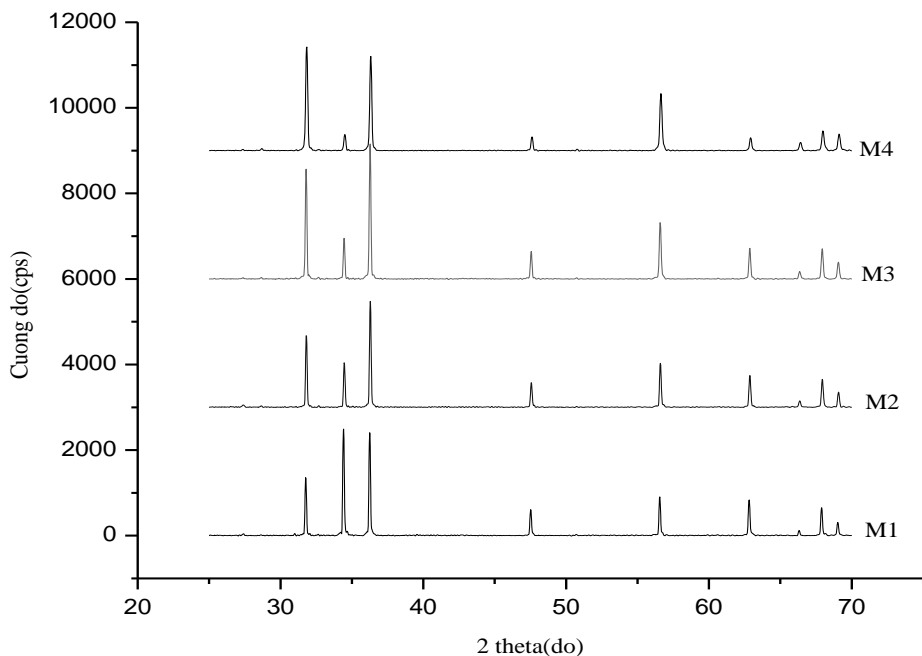
Sự hình thành oxide kẽm có thể là do sự kết tủa của kẽm acetate trong môi trường kiềm được tạo ra do sự phân hủy của $C_6H_{12}N_4$. Ở nhiệt độ thủy nhiệt hydroxyde kẽm bền dehydrate tạo thành oxide kẽm theo các phản ứng dưới đây:



Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO được tổng hợp trong điều kiện tỷ lệ ethanol và nước khác nhau. Tất cả các mẫu có độ kết tinh cao. Mẫu M3 được định danh là oxide kẽm theo JCPDS No. 01-089-1397, còn các mẫu còn lại được định danh là oxide kẽm theo JCPDS No. 01-089-0510. Wang và cộng sự [7] đã công bố kết quả tổng hợp ZnO từ nguồn kẽm acetate. Kết quả cho thấy có sự tạo ra sản phẩm trung gian $Zn_5(OH)_8(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ được quan sát đối với các nhiễu xạ ở 33° và 59° .

Độ kết tinh được đặc trưng tính theo giá trị độ rộng của nửa chiều cao peak (101). Độ rộng càng nhỏ thì tinh thể kết tinh càng cao. Khi tăng dần thể tích nước (độ phân cực tăng) thì độ kết tinh giảm (xem bảng 1). Điều thú vị là tỷ lệ cường độ $I(101)/I(002)$ cũng tăng đáng kể khi tỷ lệ ethanol-nước tăng. Mẫu M1 với tỷ lệ 75:25 ethanol-nước có cường độ là 0,965 nhưng khi tăng tỷ lệ nước, mẫu M3 với tỷ lệ 25:75 ethanol-nước thì tỷ lệ này tăng lên đến 3,314 chứng tỏ có một sự thay đổi hình thái (cấu trúc) của vật liệu khi thay đổi tỷ lệ dung môi. Sự biến đổi theo nhiệt độ của mẫu tổng hợp được nghiên cứu bằng phân tích nhiệt TG-DTA (xem hình 2). Kết quả phân tích nhiệt trong

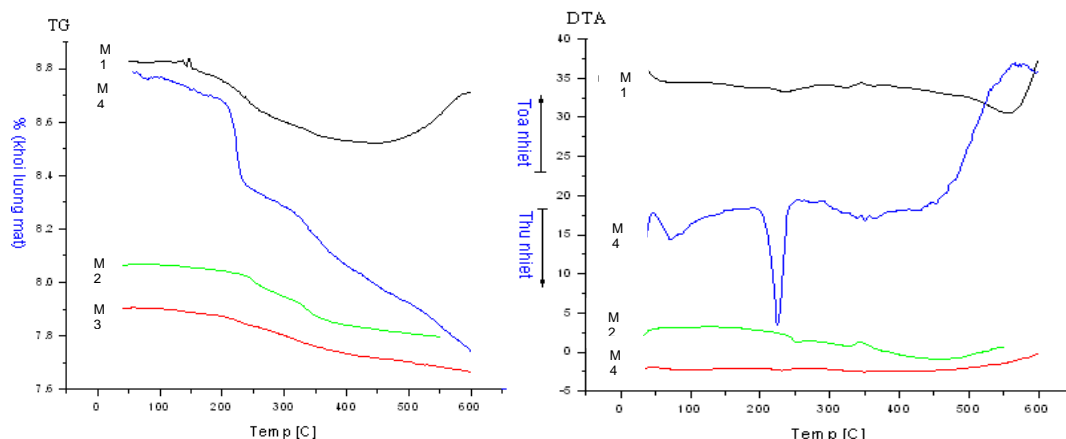
khoảng từ nhiệt độ phòng đến 600 độ cho thấy trừ mẫu M4, sự mất khối lượng trong tất cả các mẫu nhỏ từ 1-3%, hiệu ứng nhiệt không được quan sát rõ ràng, chứng tỏ mẫu thu được là ZnO tương đối đồng nhất không bị lẫn tạp chất, kết quả này cũng tương đồng với kết quả XRD. Sự mất khối lượng có thể quy cho các tạp chất hữu cơ hay nước bên trong mao quản. Mẫu M4 có sự mất khối lượng nước lớn, và peak thu nhiệt ở 240°C có thể do sự phân hủy của bề mặt oxide kẽm bị carbonate hóa. Điều này có thể do độ tinh thể hóa kém của mẫu M4 nên dễ bị carbonate hóa. Đây cũng là đặc điểm của các ZnO được điều chế bằng phương pháp hóa ướt (wet chemistry process).



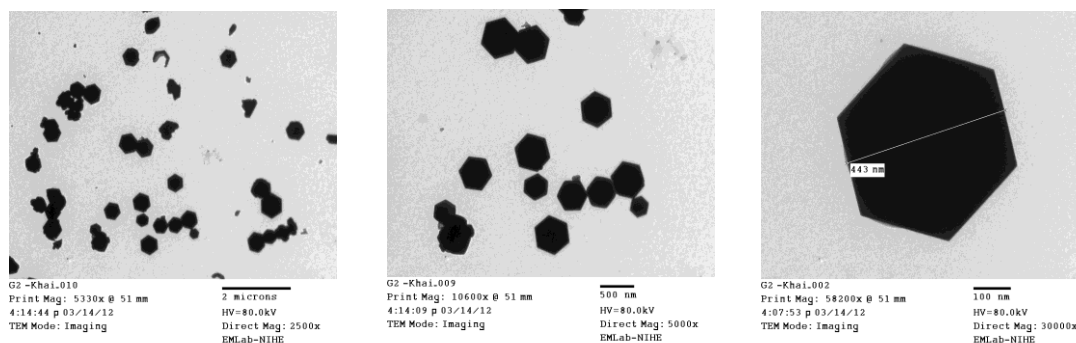
Hình 1: *Giản đồ nhiễu xạ XRD các mẫu ZnO tổng hợp theo theo tỷ lệ ethanol - nước khác nhau*

Bảng 1: Khảo sát mức độ tinh thể hóa và hình thái của các mẫu theo tỷ lệ ethanol-nước khác nhau

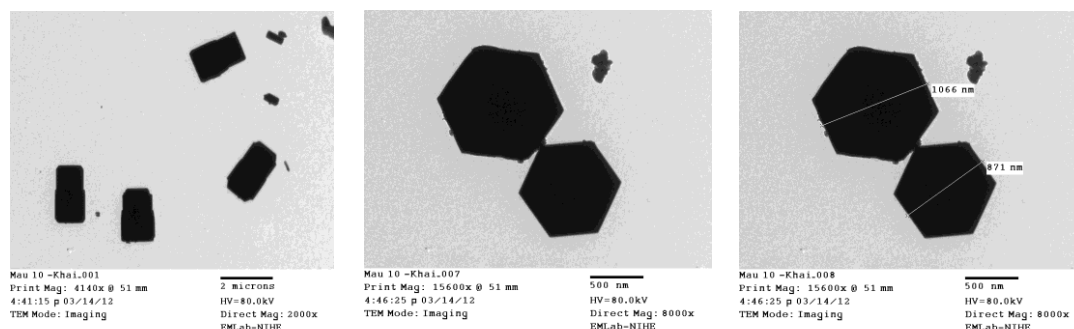
| Mẫu | M1 | M2 | M3 | M4 |
|--------------------|----------|------------------------|------------------------|----------|
| Tỷ lệ ethanol-nước | 75:25 | 50:50 | 25:75 | 0:100 |
| $\beta(101)$ | 0,131 | 0,134 | 0,1369 | 0,167 |
| I(101) / I(002) | 0,965 | 2,383 | 3,314 | 5,862 |
| Hình thái | Lục lăng | Lục lăng và lập phương | Lập phương và hình que | Hình que |



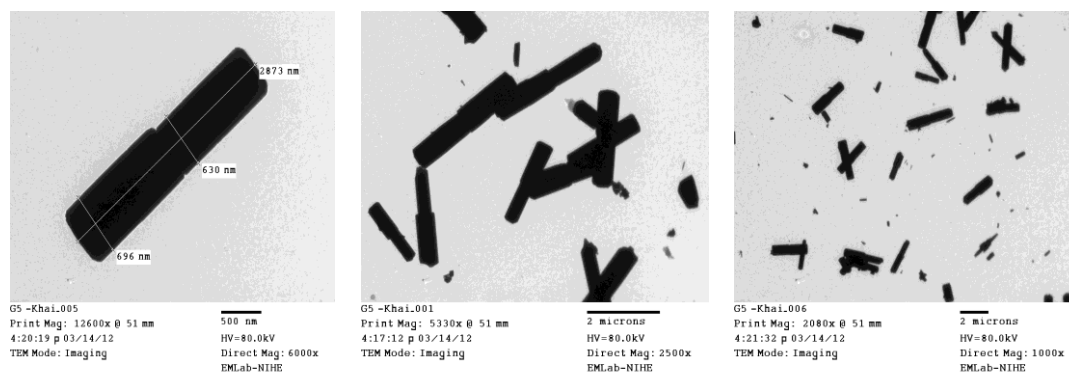
Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu của các mẫu theo tỷ lệ (ethanol-nước) M1 (75:25), M2 (50:50), M3 (25:75), M4 (0:100)



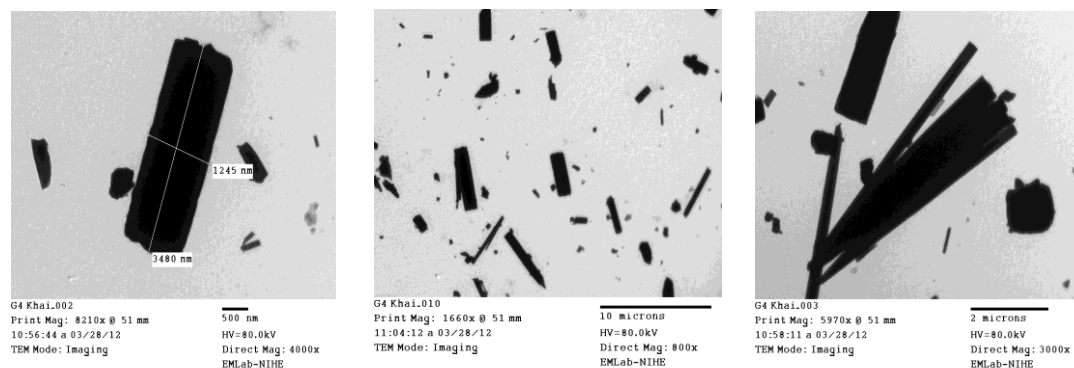
Hình 3: Các ảnh TEM có hình lục lăng với tỷ lệ 75:25 ethanol-nước



Hình 4: Các ảnh TEM có hình lục lăng và hình lập phương với tỷ lệ 50:50



Hình 5: Các ảnh TEM có hình lập phương và hình que với tỷ lệ 25:75 ethanol-nước



Hình 6: Các ảnh TEM có hình que với tỷ lệ 0:100 ethanol-nước

Hình thái của vật liệu tổng hợp được nghiên cứu bằng TEM được trình bày từ hình 3 đến 6 và thông tin được tổng kết ở bảng 1.

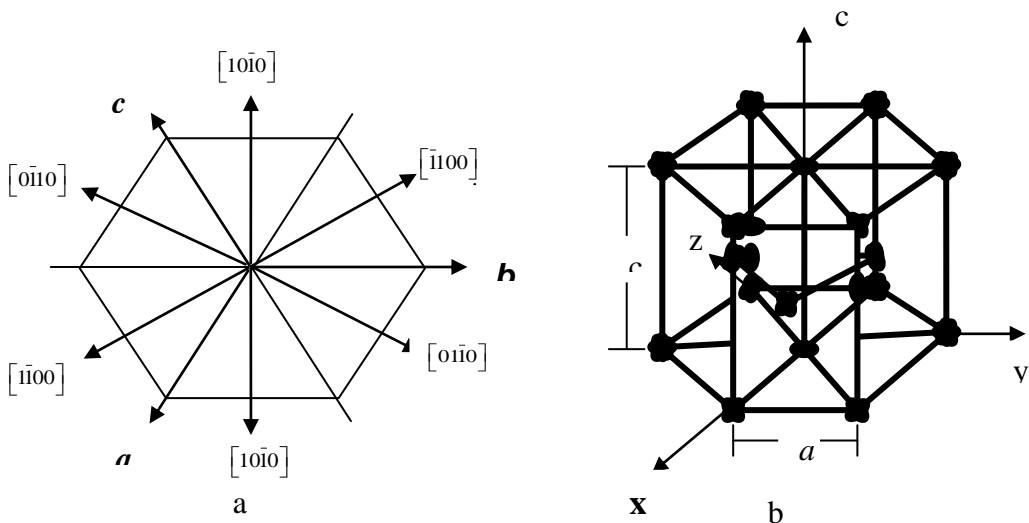
Như đã thảo luận ở phần nghiên cứu nhiễu xạ tia X, hình thái của ZnO phụ thuộc nhiều vào tỷ lệ nước trong hỗn hợp ethanol và nước. Khi tỷ lệ

nước thấp, mẫu có tỷ lệ mẫu có tỷ lệ 75:25 ethanol-nước ZnO có hình thái dạng lục lăng (M1). Với mẫu tỷ lệ 50:50 ethanol-nước, hình thái thu được có cả hai dạng đĩa lục lăng và lập phương. Các dạng que thu được khi mẫu có tỷ lệ 75:25 và 0:100 ethanol-nước. Như vậy có thể thấy rằng khi tăng dần độ phân cực của dung môi, ZnO có

khuyh hướng giảm dần chiều (dimension) hay hướng phát triển. Cụ thể, hình đĩa lục lăng (6D) → lập phương (4D) → que (2D). Do bề mặt của ZnO phân cực nên khi tăng dần độ phân cực của dung môi, các phân tử sẽ hấp phụ lên bề mặt có năng lượng cao của tinh thể ức chế sự phát triển của tinh thể cho nên cho số chiều của hình thái ZnO có khuyh hướng giảm khi độ phân cực tăng.

Theo hình 3, ảnh TEM ở độ phân giải thấp cho thấy ZnO có độ phân tán cao. TEM ở độ phân giải cao cho thấy các dạng lục lăng có độ đồng nhất cao với đường kính 400-500 nm với bề dày khoảng 20-50 nm (quan sát bằng SEM không đưa ra ở đây). Kết quả này cũng cho thấy tinh thể ưu tiên phát triển theo hướng vuông góc với hướng <0001> tạo thành những đĩa hình lục lăng ứng với cấu trúc lục lăng wurtzite. Một vấn đề đặt ra tại sao khi thêm ethanol vào dung dịch nước tạo ra kết tủa lục lăng. Peiro và cộng sự [8] cho rằng trong tỷ lệ 1:1

ethanol-nước, tốc độ phát triển tinh thể giảm do độ nhớt cao và độ phân cực thấp cũng như nhiệt độ sôi thấp của ethanol. Họ cho rằng tinh thể có khuyh hướng phát triển theo các hình đa giác lồi có năng lượng bề mặt cực tiểu trong điều kiện tốc độ phát triển hạt nhỏ. Chúng tôi thống nhất với cách giải thích này, tuy nhiên cách này vẫn chưa giải thích tại sao hình thành các dạng đĩa lục lăng. Vì mặt (0001) phân cực và kém bền nên dễ bị ảnh hưởng bởi các tương tác dung môi và tinh thể, có thể là hướng <0001> bị ức chế nên tạo ra các đĩa lục lăng. Hướng phát triển của tinh thể trong trường hợp này được trình bày ở hình 7. Một vấn đề khác là tại sao peak của mặt nhiễu xạ (0002) có cường độ lớn trong cấu trúc đĩa lục lăng (tỷ lệ $I(101)/I(002)$ là 0,965 đối với M1 và tăng lên 5,862 đối với M4). Điều này có thể giải thích như sau: Ô cơ bản của cấu trúc lục phương xếp chặt gồm có 6 nguyên tử nằm ở 12 đỉnh, 3 nguyên tử ở tâm, 2 nguyên tử của hai mặt đáy (hình 7b).



Hình 7: a. Hướng phát triển của tinh thể cấu trúc lục lăng; b. Cấu trúc tinh thể lục lăng chắc đặc

Tổng cộng số nguyên tử trong ô mạng này là 6 nguyên tử. Tỷ số c/a của cấu trúc lục phương xếp chặt lý tưởng là 1,663 trong khi đó trong mẫu M1 tỷ số này nằm trong khoảng từ: 0,02-0,075 như vậy có một sự co trục c trong cấu trúc lục phương.

Mặt (0002) là mặt phẳng đi qua vuông góc với hướng <0001> và đi qua điểm giữa của trục c, do trục c bị co lại (từ hình trụ lục lăng chuyển thành đĩa lục lăng) nên mật độ nguyên tử tăng lên đáng kể nên nhiễu xạ ở mặt (002) cũng tăng lên đáng kể giải thích tại sao nhiễu xạ ở mặt (002) tăng lên đáng kể trong cấu trúc đĩa lục lăng. Do đó, tỷ số cường

độ $I(101)/I(002)$ có thể dùng để đánh giá mức độ lục phương của tinh thể ZnO.

4. Kết luận

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của hệ dung môi $C_2H_5OH-H_2O$ đến hình thái của nano/micro ZnO. Khi tăng dần tỷ lệ nước, hình thái ZnO giảm dần từ đĩa lục lăng (6 D) \rightarrow lập phương (3 D) \rightarrow que (2 D). Sự co trục c trong cấu trúc lục phương xếp chặt dẫn đến sự thay đổi đáng kể cường độ nhiễu xạ của mặt (002). Chúng tôi đề nghị sử dụng tỷ lệ $I_{(101)}/I_{(002)}$ để đánh giá định tính mức độ cấu trúc đĩa lục lăng. Tỷ lệ $I_{(101)}/I_{(002)}$ càng thấp thì hình thái của ZnO chủ yếu là đĩa lục lăng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Pearton S. J., Norton D. P., Heo Y. W., Steiner T. (2005), *Biological and Biomedical coatings handbook*, *Prog. Mater. Sci.* 50, pp. 293
2. Yuhas B. D., Zitoun D. O., Pauzauskie P. J., He R., Yang P. (2006), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, pp. 420
3. Yu H., Zhang Z., Han M., Hao X., Zhu F. (2005), *J. Am. Chem. Soc.* 127, pp. 2378
4. Sun Y., Fuge G. M., Fox N. A., Riley D. J., Ashfold M. N. R. (2005), *Adv. Mater.* 17, pp. 2477
5. Berkovitch-Yellin Z. (1985), *J. Am. Chem. Soc.* 107, pp. 8239
6. Wang Y. - X., Sun J., Fan X. Y., Yu X. (2011), *Ceramics International* 37, pp. 3431-3436
7. Pacholski C., Kornowski A., Weller H. (2002), *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, pp. 1188
8. Peiro A. M., Ayllon J. A., Peral J., Dome`nech X., Domingo C. (2005), *J. Crystal Growth* 285, pp. 6

THE CONTROL OF ORGANIC SOLVENT ON CRYSTALLIZATION AND MORPHOLOGY OF NANO/MICRO ZINC OXIDE

ABSTRACT

Nano/micro zinc oxides were synthesized by hydrothermal process using three component system of zinc acetate-alcohol-water with hexamethylenetetramine at 90°C. The obtained materials were characterized by XRD, TG-DSC and TEM. Results show that the morphology as well as crystallization depend significantly on organic solvent composition. As the water proportion in solvent (polarity increase) the crystallinity of zinc oxide decreases and their morphology tends to transfer from hexagonal structure (6-D) to cubic structure (4-D), finally rod structure (2-D).

Keywords: *hexagonal form, cubic form, rod form, nano zinc oxide and polarity*

(Received: 02/06/2016, Revised: 21/12/2016, Accepted for publication: 24/07/2017)