

تأثیر عامل کیلیت‌ساز اسیدسیتریک بر مورفولوژی ذرات اکسید روی تهیه شده به روش گرمایی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

میترا تقی‌خانی، جعفر جوادپور*، حمیدرضا رضایی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

*javadpourj@iust.ac.ir

چکیده:

با توجه به کاربرد و اهمیت روزافزون اکسید روی در علم و صنعت امروز در این پژوهش، نانوذرات اکسید روی به روش گرمایی سنتز شدند. استات روی به عنوان منبع تامین یون روی، اسید سیتریک و آب دیونیزه به ترتیب به عنوان عامل کیلیت‌ساز و حلال استفاده شدند. همچنین، اثر غلظت اسید سیتریک به عنوان عامل کیلیت‌ساز بر مورفولوژی و ابعاد ذرات اکسید روی مطالعه شد. پودرهای سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) مشخصه‌یابی شدند. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد محصولات به‌دست آمده دارای ساختار هگزاگونال و به صورت تک‌فاز هستند. همچنین، افزایش غلظت افزودنی با تغییر شدت پیک‌ها و افزایش میزان بلورینگی همراه است. نتایج FTIR محصولات سنتزی و مقایسه‌ی گروه‌های عاملی اکسید روی و اسید سیتریک بیانگر عدم وجود عامل کیلیت‌ساز در محصول نهایی است. گروه‌های عاملی شناسایی شده منحصر به‌مربوط به اکسید روی خالص هستند. تصاویر SEM نشان داد استفاده از عامل کیلیت‌ساز بر روند رشد ذرات و مورفولوژی آن تأثیرگذار است. همچنین، نتایج BET نشان داد سطح ویژه نمونه‌های سنتز شده در حضور عامل کیلیت‌ساز کاهش می‌یابد و میانگین اندازه‌ی تخلخل‌ها $24-9\text{ nm}$ بوده که بیانگر تشکیل یک ساختار مزو متخلخل است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۶ آذر ۱۴۰۰

صفحه ۵۵ تا صفحه ۶۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۳۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

ذرات اکسید روی، سنتز گرمایی، کیلیت‌ساز، اسید سیتریک، مورفولوژی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.12.5

کد DOR:

خورشیدی [۲]، کاتالیزگرهای نوری [۳]، حسگرها [۴]

صنایع غذایی، رنگدانه‌های و صنعتی کرم‌های ضدآفتاب

استفاده می‌شود. اکسید روی به عنوان یک ماده‌ی معدنی با

خاصیت ضد میکروبی بسیار قوی نیز مطرح است [۵]. به

^۱ Photo catalyst

۱- مقدمه

در میان نیمه‌رساناها، اکسید روی با داشتن ویژگی‌های مطلوب نظیر شکاف انرژی پهن ($3/3\text{ eV}$) و انرژی برانگیختگی بالا (60 meV) با استقبال خوبی مواجه بوده است [۱]. این ماده درحوزه‌هایی از قبیل سلول‌های



دلیل اهمیت فراوان و کاربردی بودن این ماده سفید رنگ در صنعت امروز، روش‌های مختلفی جهت سنتز این ذرات به کار گرفته شده است. از میان آن‌ها می‌توان به روش گرمابی^۱ [۶]، سل-ژل [۷]، سولوترمال [۸] و رسوبی [۹] اشاره کرد. در این بین روش هیدروترمال، به دلیل سادگی و تک‌مرحله‌ای بودن فرآیند، صرفه اقتصادی بالا و همچنین، به عنوان روشی با کم‌ترین خطرات زیست‌محیطی شناخته می‌شود. خلوص بالای محصول نهایی، کنترل مورفولوژی و ابعاد ذرات از مهم‌ترین مزایای این روش است. همواره عواملی نظیر نوع و غلظت پیش‌ماده‌های مصرفی، زمان انجام فرآیند، دمای فرآیند، pH محیط واکنش و همچنین استفاده از انواع قالب‌ها و افزودنی‌ها بر ریزساختار ذرات اکسید روی تأثیرگذار هستند. از میان عوامل ذکر شده، استفاده از افزودنی‌ها با هدف اصلاح سطح، افزایش کارایی و بهبود عملکرد نانوذرات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و در سال‌های اخیر با استقبال خوبی مواجه شده است [۱۰]. ادیاهپاک و همکارانش [۶] اثر افزودنی پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) بر مورفولوژی ذرات سنتز شده به روش هیدروترمال را بررسی کردند و نشان دادند مولکول‌های PEG از طریق جذب ترجیحی روی صفحات قطبی بلور اکسید روی از رشد ترجیحی ذرات ممانعت به عمل می‌آورد و ذراتی با مورفولوژی صفحه‌ای را ایجاد می‌کند. اثر افزودن سدیم دو سیل سولفات (SDS) و تأثیر آن بر مورفولوژی ذرات اکسید روی سنتز شده به روش مایکروویو توسط جی ژانگ و همکارانش [۱۱] بررسی شد. در این پژوهش، رقابت میان

گروه‌های هیدروکسیلی و عامل SDS برای دستیابی یون روی به عنوان عامل تعیین‌کننده در شکل نهایی مطرح شد. کیم و همکارانش [۱۲] تأثیر افزودنی‌های اتیلن دی‌آمین (EN) و تری اتیلن تتراآمین (TRIEEN) بر مورفولوژی ذرات اکسید روی تهیه شده به روش گرمابی را بررسی کردند و نشان دادند تغییر غلظت افزودنی به طور موثری بر تغییر مورفولوژی ذرات موثر است و به تدریج با افزایش غلظت عوامل کیلیت‌ساز^۲ مورفولوژی ذرات از میله‌ای به ساختار های خودچینش یافته تغییر یافت. گو و همکارانش [۱۳] اثر افزودن تری‌اتیلن آمین (TEA) به عنوان عامل کیلیت‌کننده بر مورفولوژی ذرات اکسید روی را بررسی کردند. در این پژوهش، اثر عامل کیلیت‌ساز اسید سیتریک در چهار غلظت با هدف بررسی تغییرات احتمالی بر مورفولوژی و ابعاد نهایی ذرات اکسید روی سنتز شده به روش گرمابی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سایر عوامل موثر بر فرآیند نظیر دما و زمان فرآیند در طی سنتز نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

به منظور سنتز نانوذرات اکسید روی، استات روی دوآبه ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 99.99%, Merck) به عنوان منبع تامین یون روی، آب دیونیزه به عنوان حلال، هیدروکسید سدیم (NaOH, 99.99%, Merck) برای تنظیم pH محیط واکنش و اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$, 99.99%, Merck) به عنوان عامل کیلیت‌ساز استفاده شد. مواد اولیه استفاده شده

^۲ Chelating agent

^۱ Hydrothermal



۲- روش‌های مشخصه‌یابی ذرات

در این پژوهش محصولات شرکت مرک است.

۲-۲- روش آزمایشگاهی

بررسی فازی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advaced، ساخت کشور آلمان و شرکت سازنده‌ی Bruker انجام شد. جهت انجام این آنالیز از لامپ $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1.542 \text{ \AA}$ استفاده شد. همچنین، پراش در محدوده $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ با سرعت روبش $0.5^\circ/\text{s}$ درجه در ثانیه انتخاب شد.

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود و بررسی واکنش‌های صورت گرفته، از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه بهره گرفته شد برای این منظور از دستگاه Niolet ساخت کشور آمریکا استفاده شد و نتایج به صورت طیفی در محدوده عدد موجی $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ارائه شد. جهت بررسی مورفولوژی و ابعاد پودرهای سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA- TESCAN ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. برای انجام این آنالیز با توجه به ماهیت ماده، پوششی از جنس نقره بر روی نمونه‌ها اعمال شد. همچنین، اندازه‌گیری دقیق سطح نمونه‌ها و تعیین میزان تخلخل با استفاده از دستگاه BET مدل Belsorp mini II ساخت کشور ژاپن انجام شد.

به منظور سنتز ذرات اکسید روی ابتدا، 0.01 mol استات روی دوآبه به وسیله همزن مغناطیسی در 90 ml آب دیونیزه در دمای 80°C حل شد و محلولی کاملاً بی‌رنگ و اسیدی حاصل شد. سپس، اسید سیتریک به عنوان عامل کیلیت‌ساز با غلظت‌های مشخص به محلول اضافه گردید. در گام بعد، pH محیط واکنش، با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم بر روی 13 تنظیم شد و سرانجام مخلوط شیری رنگی حاصل شد. این امر بیانگر آغاز واکنش‌های جوانه‌زنی در محلول است. سپس، سوسپانسیون حاصل به محفظه‌ی گرمایی اتوکلاو منتقل شد و به مدت 4 h به خشک‌کن با دمای 200°C در انتقال داده شد. رسوب سفیدرنگ ایجاد شده در اتوکلاو، با آب دیونیزه و با استفاده از ساتتریفیوژ با دور 2000 rpm ، شستشو داده شد. در پایان رسوب حاصل شده در دمای 110°C به مدت 2 h در خشک‌کن قرار گرفت. به منظور سهولت در روند انجام آزمایش، نمونه‌ها بر اساس غلظت اسید سیتریک مورد استفاده مطابق جدول (۱) کدگذاری شده است.

جدول ۱- شرایط سنتز نمونه‌های ZnO در حضور مقادیر مختلف اسید سیتریک

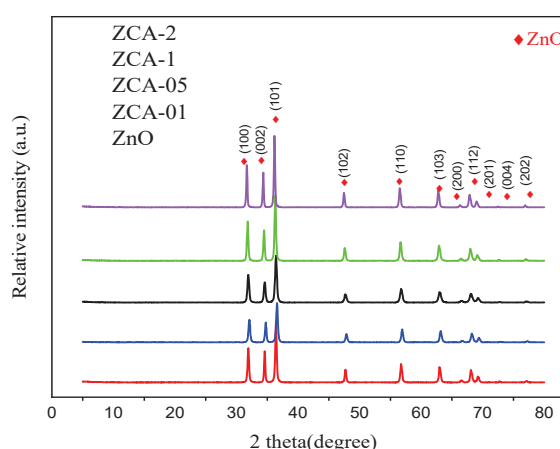
کد نمونه	غلظت افزودنی (mmol)	دمای فرآیند ($^\circ\text{C}$)	مدت زمان گرمایش (h)	اندازه بلورک (nm)
Zn	۰	۲۰۰	۴	۳۷
ZCA-01	۱	۲۰۰	۴	۲۹
ZCA-05	۵	۲۰۰	۴	۳۳
ZCA-1	۱۰	۲۰۰	۴	۳۴
ZCA-2	۲۰	۲۰۰	۴	۳۵



۴- نتایج و بحث

۴-۱- بررسی آنالیز فازی ذرات

نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید روی سنتز شده در شکل ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده سه پیک اصلی این ماده در موقعیت‌های $2\theta = 31.7^\circ$ ، 34.4° ، 36.2° شناسایی شد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اکسید روی سنتز شده با استفاده از اسید سیتریک

مقایسه پیک‌های به‌دست آمده با پیک‌های ارائه شده در کارت استاندارد (JCPDS card NO= ۳۶-۱۴۵۱) نشان داد الگو به‌دست آمده تطابق خوبی با الگوی استاندارد دارد و تمام پیک‌های مربوط به اکسید روی را شامل شده است.

با توجه به کارت استاندارد و ساختار مرجع ثبت شده در نرم افزار ارائه‌دهنده طیف‌های XRD، تمامی نمونه‌های سنتز شده تک‌فاز و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشند. همچنین، ثوابت شبکه $a = 3.249 \text{ \AA}$ و $b = 5.206 \text{ \AA}$ است. دو ویژگی مهم اکسید روی رشد ناهمسانگرد و صفحات قطبی آن

است و از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین و رایج‌ترین ساختار اکسید روی و رتزیت هگزاگونال می‌باشد. نحوه‌ی چینش اتم‌ها در این ساختار به گونه‌ای است که یون‌های اکسیژن (آنیون) در مواضع HCP و یون‌های روی (کاتیون) تنها نیمی از تتراهدرال را اشغال می‌کند. این نحوه‌ی چینش سبب شکل‌گیری یک دوقطبی در طول محور مرکزی می‌شود و این امر باعث اختلاف سطح انرژی میان صفحات می‌گردد [۱۴]. بر اساس مطالعات صورت گرفته، صفحه (۰۰۱) بلور اکسید روی دارای بیش‌ترین انرژی سطحی است بنابراین جذب عوامل افزودنی روی این صفحه سینتیک رشد را دستخوش تغییراتی می‌کند [۹]. تغییر شدت پیک و تغییر اندازه‌ی بلورک از جمله تأثیرات عامل افزودنی است.

در جدول ۱ میانگین اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده را ارائه شده است. بر اساس میانگین اندازه‌ی بلورک محاسبه شده از رابطه‌ی شرر نمونه سنتز شده فاقد افزودنی، بالاترین اندازه‌ی بلورک را دارا است. زیرا اسید سیتریک به عنوان یک عامل کیلیت‌ساز از طریق ایجاد کمپلکس‌های پایدار روی اسیدسیتریک می‌تواند روند هسته‌زایی و رشد ذرات را کنترل کند و باعث ایجاد بلورک‌هایی با اندازه کوچک‌تر شود. همچنین، مقایسه شدت پیک‌ها در الگوی های نمونه‌های سنتزی نشان داد اسید سیتریک در طی فرآیند سنتز سبب افزایش میزان بلورینگی می‌شود.

۴-۲- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل (۲- الف) تصویر SEM نمونه‌ی Zn (فاقد افزودنی) را نشان می‌دهد. در این نمونه ذرات به‌صورت کاملاً آگلومره



(انبوه‌ای) با مورفولوژی کروی^۱ هستند. قطر کرات به‌طور میانگین ۸۰ nm است نمونه‌ی سنتز شده با کم‌ترین غلظت اسید سیتریک (شکل ۲-الف) ذرات کروی شکل با قطر تقریباً ۱۳۰ nm حاصل شده است.

با افزایش غلظت کیلیت‌ساز (شکل ۲-ج) مورفولوژی ذرات از کروی به میله‌ای^۲ تغییر پیدا کرد. ارتفاع میله‌ها به‌صورت میانگین ۱ μm است. همچنین، در غلظت‌های بالاتر (شکل ۲-د و ه) خود چینی^۳ ذرات میله‌ای شکل، یک ساختار سلسله‌مراتبی با ابعاد تقریبی ۵ μm را ایجاد کرد. تغییر مورفولوژی ذرات از حالت کروی به میله‌ای و شکل‌گیری ساختارهای سه‌بعدی در نتیجه افزایش غلظت افزودنی اسید سیتریک نشان داد، این ترکیب اسیدی به عنوان یک عامل کیلیت‌ساز Zn عمل کرده و بر جوانه‌زنی، رشد بلور و در نتیجه‌ی آن، مورفولوژی و ابعاد نهایی ذرات تاثیر گذار است.

شکل‌گیری کریستال‌ها به دو مرحله هسته‌زایی و رشد تقسیم می‌شود. نخست، در اثر انحلال استات روی در آب دیونیزه محلولی شفاف و غنی از یون‌های فلزی ایجاد خواهد شد. با ورود هیدروکسید سدیم به محلول فوق و آزاد شدن OH⁻، واکنش میان Zn²⁺ و OH⁻، رسوبات اولیه Zn(OH)₂ زیر ایجاد می‌شود. سپس، با افزایش دما و فشار در حین فرآیند گرمایی هسته‌های اولیه ZnO و ترکیبات Zn(OH)₄²⁻ ایجاد می‌شود.

(Zn(OH)₄²⁻) به عنوان واحدهای رشد از طریق جذب بر سطح هسته‌های ایجاد شده امکان رشد ذرات را فراهم

^۱ Spherical

^۲ Rod shape

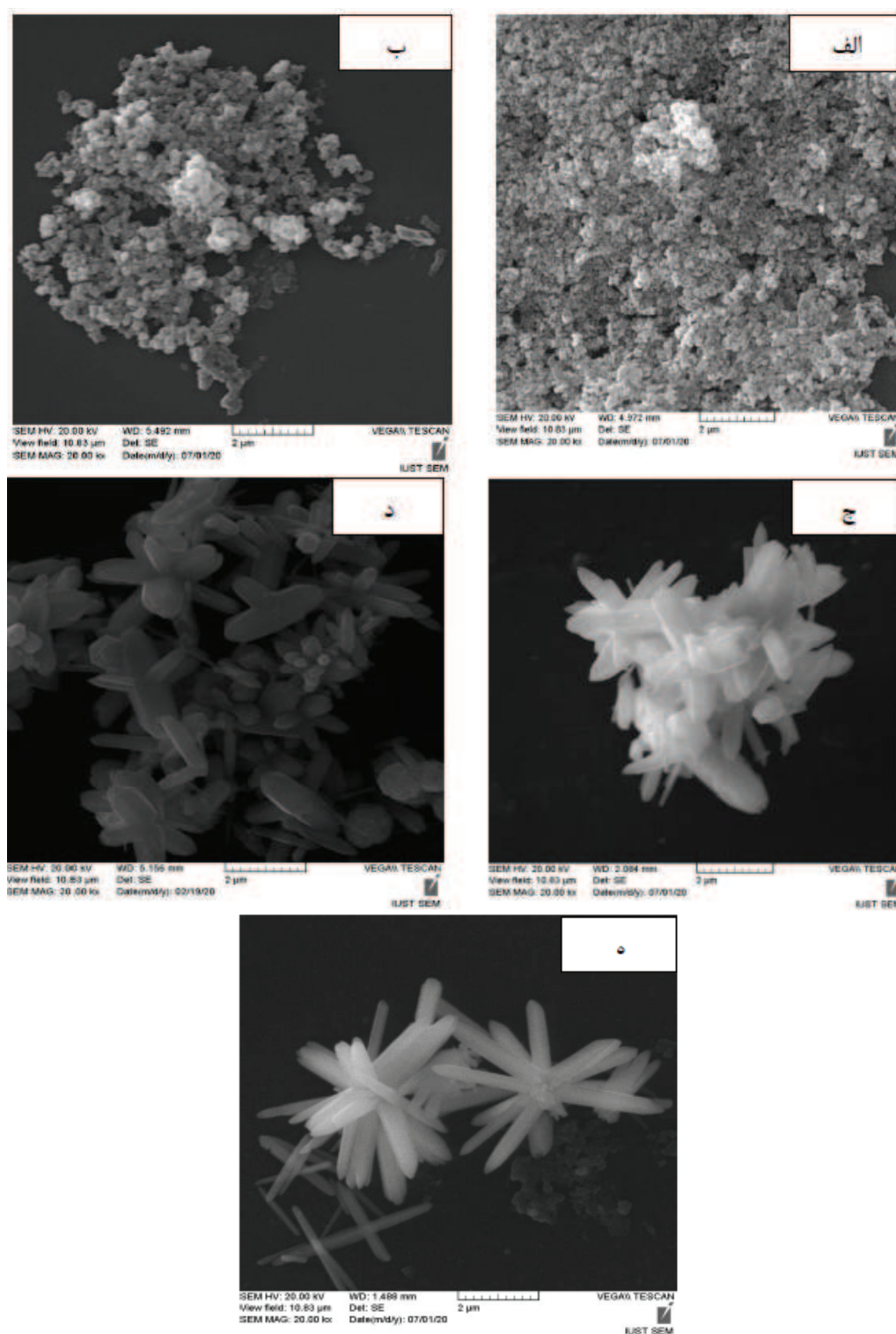
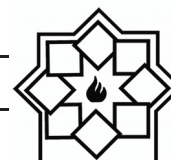
^۳ Self-assemble

می‌آورد [۱]. به منظور بررسی نقش اسید سیتریک بر مورفولوژی و مطالعه فرآیند رشد، چهار غلظت از این ماده در مرحله‌ی رسوب شیمیایی به محلول حاوی یون‌های روی اضافه شد. با ورود اسید سیتریک به محلول در مرحله‌ی رسوب شیمیایی، این ماده به عنوان عامل کیلیت‌ساز برای Zn²⁺ عمل کرده و با ایجاد کمپلکس روی-اسید سیتریک سبب کاهش نرخ آزادسازی یون روی در واکنش رسوب گذاری گرمایی می‌شود [۱۰]. تحت شرایط هیدروترمال، با شکسته شدن کمپلکس‌ها و آزاد شدن یون‌های فلزی، ترکیبات Zn(OH)₄²⁻ به عنوان واحدهای رشد، تشکیل شده و با جذب روی صفحات کریستالی به رشد ذرات کمک می‌کنند. بر اساس مطالعات صورت گرفته اکسید روی یک کریستال قطبی است که تمایل به رشد ناهمسانگرد دارد [۱۵]. بنابراین، با در نظر گرفتن متفاوت بودن سرعت رشد صفحات مختلف در بلور اکسید روی و همچنین، بالاتر بودن سرعت رشد صفحات جانبی [۱۶] مطابق رابطه (۳-۱)، امکان دستیابی به ذراتی با مورفولوژی میله‌ای و ساختار سه‌بعدی وجود دارد.

$$V[0001] > V[0111] > V[0110] \quad (3-1)$$

۳-۴- مطالعه طیف‌سنجی مادون قرمز ذرات اکسید روی

طیف‌های به‌دست آمده از آزمون FTIR نمونه‌های سنتز شده در شکل (۳) نمایش داده شده است. پیک مشاهده شده در عدد موجی ۳۴۲۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی O-H است. همچنین، در عدد موج ۵۶۵ cm⁻¹ یک پیک شاخص مرتبط با پیوند Zn-O مشاهده شد [۷، ۱۷].



شکل ۲- نتایج SEM نمونه‌های اکسید روی (الف) فاقد افزودنی و دارای افزودنی با غلظت‌های (ب) ۱، (ج) ۵۰، (د) ۱۰ و (ه) ۲۰ میلی مول.

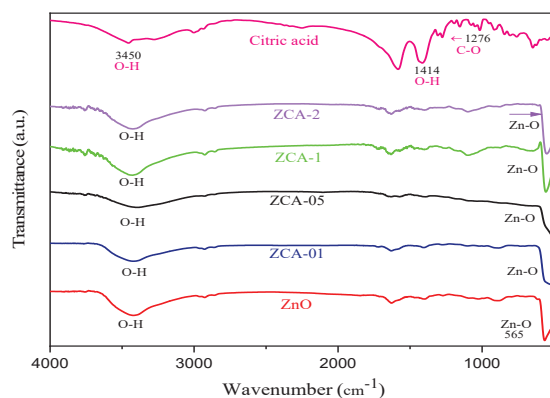


نتایج بیانگر خلوص محصولات نهایی و تایید کننده نتایج حاصل از شناسایی فاز انجام شده در آزمون پراش پرتو ایکس می باشد.

۴-۴- بررسی سطح ویژه و اندازهی حفرات

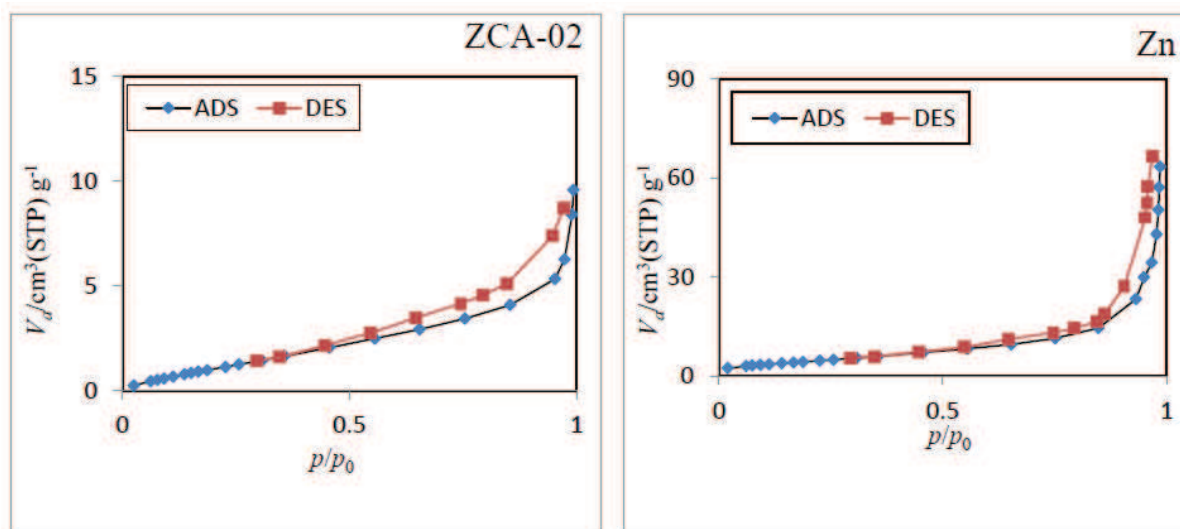
آزمون جذب و واجذب نیتروژن با هدف بررسی سطح ویژه، حجم تخلخل و اندازهی تخلخل نمونه های سنتز شده در حضور بیشترین عامل کیلیت ساز انجام شد. BET در شکل (۵ و ۴) آورده شده است. نتایج آزمون نمونه Zn (فقد افزودنی) دارای سطح ویژه $17/02 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفرات $0/09 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. در حضور بیشترین مقدار اسید سیتریک این اعداد به ترتیب $5/56 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/13 \text{ cm}^3/\text{g}$ تغییر یافت. همچنین، میانگین اندازهی مزوحفرات (تخلخل ها) $9-24 \text{ nm}$ است. همانگونه که در بررسی تصاویر SEM مشاهده شد، نمونهی حاوی اسید سیتریک دارای مورفولوژی گل مانند و به صورت ساختارهای خودچینش یافته است.

هیچ پیک شاخصی مبنی بر حضور اسیدسیتریک در محصولات نهایی یافت نشد.

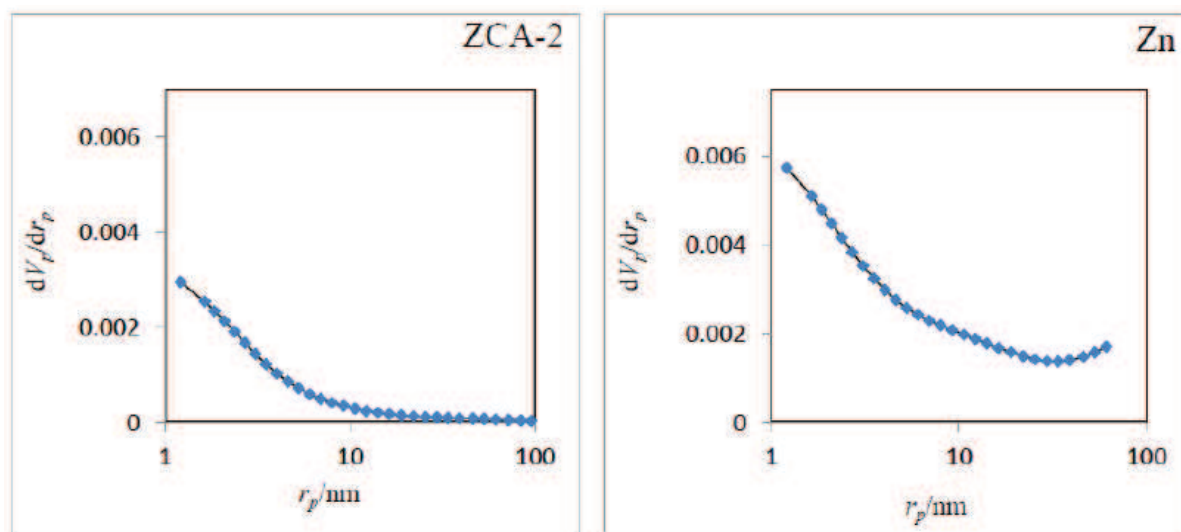
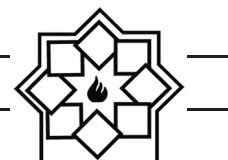


شکل ۳- نتایج آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز نمونهی حاوی اسید سیتریک.

حلالیت بالای اسید سیتریک در آب یکی از ویژگی های مهم این ترکیب اسیدی است [۱۸]. بنابراین، می توان ادعان داشت عامل افزودنی در طی فرآیند شست و شو نهایی رسوب به طور کامل خارج شده است و افزایش غلظت اسید سیتریک بر خلوص محصولات تاثیری نگذاشته است. این



شکل ۴- ایزوترم جذب و واجذب نمونه های اکسید روی.



شکل ۵- توزیع اندازه حفرات نمونه‌ها.

ماده ایجاد نکرده است. بر اساس تصاویر SEM با افزایش غلظت عامل کیلیت‌ساز مورفولوژی ذرات از حالت کروی شکل به میله‌ای و سرانجام به ساختارهای خودچینش یافته تغییر یافت. بر اساس نتایج BET سطح ویژه و حجم حفرات ذرات اکسید روی فاقد افزودنی به ترتیب $17/022 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/09 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. در حالی که در حضور اسید سیتريک این مقادیر به $5/56 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/013 \text{ cm}^3/\text{g}$ تغییر می‌یابد. بنابراین افزایش غلظت اسید سیتريک با تغییر مورفولوژی و کاهش سطح ویژه نمونه‌ها همراه بود.

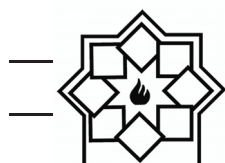
مراجع

- [1] Hasanpoor, M., M. Aliofkhazraei, and H. Delavari, Microwave-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Procedia Materials Science*, 2015. 11: p. 320-325.
- [2] Vittal, R. and K. -C. Ho, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 2017. 70: p. 920-935.
- [3] Kusumam, T.A., et al., Morphology controlled synthesis and photocatalytic

این نمونه اندازه‌ی ذرات بزرگ‌تری (به‌طور میانگین $4 \mu\text{m}$) را نسبت به نانوکرات Zn (به‌طور میانگین 80 nm) دارا است. بنابراین این کاهش سطح را می‌توان به شکل‌گیری ساختارهای گل مانند اکسید روی نسبت داد. بنابراین استفاده اسید سیتريک و تأثیر آن بر روند هسته‌زایی و رشد ذرات منجر به کاهش سطح ویژه شده است.

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات اکسید روی به روش گرمایی سنتز شدند و تأثیر غلظت‌های متفاوت اسید سیتريک به عنوان عامل کیلیت‌ساز بر مورفولوژی و ابعاد ذرات حاصله مطالعه شد. نتایج حاصل نشان داد همه‌ی نمونه‌های سنتز شده تک فاز بوده و دارای ساختار کریستالی و رتزیته هگزاگونال می‌باشند. همچنین، نتایج تاییدکننده‌ی خلوص تمامی نمونه‌های سنتز شده با غلظت‌های متفاوت عامل کیلیت‌ساز در این فرآیند است. نتایج FTIR نشان داد محصول سنتز شده خالص بوده و عامل افزودنی تغییری در گروه‌های عاملی این



- [12] Kim, J., et al., Improved cell performances in Ni/Zn redox batteries fabricated by ZnO materials with various morphologies synthesized using amine chelates. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2017. 56: p. 463-471.
- [13] Guo, L.-t., et al., Microwave hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanostructures in aqueous solution. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 2012. 17(6): p. 734-737.
- [14] Kumar, R., et al., Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: A review. *Nano-Micro Letters*, 2015. 7(2): p. 97-120.
- [15] Dem'Yanets, L., L. Li, and T. Uvarova, Zinc oxide: hydrothermal growth of nano-and bulk crystals and their luminescent properties. *Journal of materials science*, 2006. 41(5): p. 1439-1444.
- [16] Yu, H.-w., et al., Effect of surfactants on the morphology and photocatalytic properties of ZnO nanostructures. *Optik*, 2019. 185: p. 990-996.
- [17] Xiong, G., et al., Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. *physica status solidi c*, 2006. 3(10): p. 3577-3581.
- [18] Goldberg, I., J.S. Rokem, and O. Pines, Organic acids: old metabolites, new themes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 2006. 81(10): p. 1601-1611.
- activity of zinc oxide nanostructures. *Ceramics International*, 2016. 42(3): p. 3769-3775.
- [4] Tiwale, N., Zinc oxide nanowire gas sensors: fabrication, functionalisation and devices. *Materials science and Technology*, 2015. 31(14): p. 1681-1697.
- [5] Espitia, P.J.P., et al., Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and bioprocess technology*, 2012. 5(5): p. 1447-1464.
- [6] Adhyapak, P.V., et al., Structurally enhanced photocatalytic activity of flower-like ZnO synthesized by PEG-assisted hydrothermal route. *Ceramics International*, 2014. 40(1): p. 1951-1959.
- [7] Marin, O., et al., Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016. 56: p. 59-65.
- [8] Razali, R., et al., Solvothermal synthesis of microsphere ZnO nanostructures in DEA media. *Ceramics International*, 2011. 37(8): p. 3657-3663.
- [9] Mohammadi, E., et al., Hierarchical and complex ZnO nanostructures by microwave-assisted synthesis: morphologies, growth mechanism and classification. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2018. 43(6): p. 475-541.
- [10] Ahson, R., et al., Effect of Structure Modifying Agents on the Structural, Morphological and Optical Features of Hydrothermally Grown ZnO. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2020. 20(5): p. 3265-3273.
- [11] Jianzhong, M., et al., Morphology-photocatalytic properties - growth mechanism for ZnO nanostructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Crystal Research and Technology*, 2013. 48(4): p. 251-260.

Effect of Citric Acid Chelating Agent on Morphology of ZnO Particles Prepared by Hydrothermal Method

Mitra Taghikhani, Jafar Javadpour*, HamidReza Rezaei

Iran University of Science and Technology, School of Metallurgy and Material Engineering

* javadpourj@iust.ac.ir

Abstract: Zinc oxide is one of the most widely used and important materials in today's science and industry. In this study, ZnO nanoparticles were synthesized by hydrothermal method. Zinc acetate, citric acid and deionized water was respectively used as a source of zinc ion, solvent and chelating agent. In this study, the effect of citric acid concentration as an additive on morphology and particle size of ZnO was studied. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (FTIR) and specific surface analysis (BET). The results of XRD analysis showed, the final products have hexagonal structure and are Single-phase. Increasing additive concentration changes the intensity of peaks and crystallization rate. The results of FTIR and its comparison with existing functional groups confirmed the absence of citric acid in the final product. And the functional groups are just related to pure zinc oxide. SEM images showed that the use of chelating agent affects the growth of particles and morphology. BET showed noticeable changes in the specific surface area of synthesized samples in the presence of chelating agent.

Keywords: Zinc oxide particles, Hydrothermal synthesis, Chelating agent, Citric acid, Morphology.