



## تولید رنگ‌دانه اکسید روی به روش هیدروترمال و ارزیابی اثر عوامل مختلف بر خواص آن با استفاده از روش تاگوچی

نرگس کیومرثی پور<sup>۱</sup>، رضا شجاع‌رضوی<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵/۱۱۵  
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵/۱۱۵  
تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۳/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۱۲/۲۰

### چکیده

یکی از مهم‌ترین کاربردهای اکسید روی، استفاده از آن به عنوان رنگ‌دانه در صنعت رنگ و به ویژه در رنگ‌های کنترل گرمایی سفید بکار رفته در ماهواره است. در تحقیق حاضر، از روش هیدروترمال برای تولید نیمه صنعتی رنگ‌دانه اکسید روی استفاده شد و با استفاده از روش تحلیل آمایش‌ها (ANOVA)، تأثیر عوامل مختلف بر خواص و میزان پودر تولید شده بررسی شد. در این تحقیق، از نمک نیترات روی به عنوان منبع روی در واکنش استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها با استفاده از روش تاگوچی انجام شد و غلظت نیترات روی، غلظت هیدروکسید پتاسیم، pH اولیه محلول، دما و زمان به عنوان متغیرهای واکنش در نظر گرفته شدند. برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها، از آزمون پراش پرتو X و تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. نتایج نشان داد که غلظت نیترات روی و هیدروکسید پتاسیم، تأثیر مستقیم بر میزان پودر تولید شده دارد و دمای واکنش مهم‌ترین عامل تأثیرگذار بر ریخت و میزان پودر است. غلظت نیترات روی در هر حالت باید از غلظت هیدروکسید پتاسیم کمتر باشد، در غیر این صورت میزان تولید کاهش می‌یابد. نمونه بهینه، نمونه‌ای با غلظت نیترات روی یک مولال، غلظت هیدروکسید پتاسیم چهار مولال، pH اولیه محلول ۱۲٫۵، دمای ۱۷۰ °C و مدت زمان ۱۴ ساعت معرفی شد. ارزیابی نمونه بهینه نشان داد که این نمونه دارای ریخت یکنواخت بوده که اندازه ذرات آن همگی زیر یک میکرومتر است. بازده پودر تولیدی در صورت استفاده از یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۳٫۱ گرم و خلوص پودر اکسید روی تهیه شده، حدود ۹۷ درصد اندازه‌گیری شد. بازده تولید در صورت استفاده از روش هیدروترمال برابر با ۹۴ درصد تخمین زده شد.

واژه‌های کلیدی: رنگ‌دانه اکسید روی، روش هیدروترمال، روش تاگوچی، ریخت‌شناسی.

## Synthesis of ZnO Pigment by Hydrothermal Process and Evaluation of Different Factors Effects on Its Properties by Taguchi Method

N. Kiomarsipour, R. Sh. Razavi\*

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, P.O.Box: 83145-115, Shahin Shahr, Iran

Received: 18-09-2013

Accepted: 29-05-2013

Available online: 11-03-2014

### Abstract

One of the most ZnO applications is in paint industry as pigment, specially in white thermal control coatings used on satellites. In this paper, the effects of the process variables on ZnO size and morphology is studied. The experiments were carried out based on the design of experiments using Taguchi method. The parameters were zinc nitrate solution concentration, potassium hydroxide solution concentration, the pH of initial solution, temperature and reaction time. The ZnO structures were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The analysis of variance showed that among the parameters studied, temperature and potassium hydroxide solution concentration have the most significant effects on ZnO properties and amount of produced powder. The zinc nitrate solution concentration should be always lower than potassium hydroxide solution concentration. The optimum sample was prepared according to the best levels of each factor, 1m zinc nitrate solution, 4m potassium hydroxide solution, the pH equals to 12.5, temperature of 170 °C and reaction time of 14 h. The powder yield from a 100 mL autoclave was about 3.1 g and its purity was about 97%. The yield of ZnO powder by hydrothermal method was 94%. J. Color Sci. Tech. 7(2014), 281-296©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** ZnO pigment, Hydrothermal method, Taguchi method, Morphology.

\*Corresponding author: [shoja\\_r@mut-es.ac.ir](mailto:shoja_r@mut-es.ac.ir)

## ۱- مقدمه

اکسید روی یکی از پرکاربردترین مواد مورد استفاده در زمینه‌های مختلف صنعتی است. این ماده با داشتن باند گپ مستقیم وسیع (۳,۳۷ eV)، انرژی برانگیختگی بالا (۶۰ meV) و پایداری گرمایی و شیمیایی بسیار خوب، از مهم‌ترین نیمه‌هادی‌های چند کاربردی به کار رفته در زمینه‌های گوناگون مانند دیودهای نوری، موج‌برها و الکتروندهای شفاف است [۱]. اکسید روی در ساخت لاستیک، محصولات آرایشی، پلاستیک‌ها، جوهر چاپ، صابون، باتری‌ها و تجهیزات الکترونیکی به کار می‌رود. از این ماده در سلول‌های خورشیدی [۲]، ساخت حسگرهای گازی [۳]، قطعات الکترونیکی [۴] و کاتالیزورهای نوری [۵] نیز استفاده می‌شود. یکی از کاربردهای مهم اکسید روی در صنعت، استفاده از آن به عنوان رنگ‌دانه در رنگ‌های مقاوم در برابر تابش فرابنفش است. اکسید روی با جذب تقریباً کامل تابش فرابنفش، از جذب این تابش توسط رزین جلوگیری کرده و پوشش را از تخریب ایجاد شده در اثر تجزیه شیمیایی رزین حفظ می‌کند. به دلیل این خاصیت منحصر به فرد اکسید روی، از آن به طور گسترده در رنگ‌های کنترل گرمایی استفاده می‌شود [۱۵-۶]. رنگ‌های کنترل گرمایی، دسته‌ای از پوشش‌های محافظ بکار رفته بر سطح خارجی سامانه‌های فضایی هستند که با داشتن خواص نوری و گرمایی خاص، از تخریب سامانه به دلیل شیب‌های دمایی شدید، جلوگیری می‌کنند. این رنگ‌ها با بهره‌گیری از رنگ‌دانه‌های دارای ضریب شکست بالا، از جذب تابش خورشیدی جلوگیری کرده و دمای سیستم را همواره در محدوده مناسب (۰-۱۰۰ °C) حفظ می‌کنند. اکسید روی به کار رفته در پوشش‌های کنترل گرمایی، باید دارای اندازه ذره‌ای مناسب و خلوص بالا باشد. این ماده با اندازه ذره‌ای متغیر از ۰,۲۵-۱,۵  $\mu\text{m}$  قادر است بخش عمده‌ای از تابش برخوردی را پراکنده و بازتاب نماید. مناسب‌ترین اندازه ذره‌ای برای این رنگ‌دانه در محدوده ۰,۲۵-۰,۴۵  $\mu\text{m}$  است [۸-۱۰]. در شکل ۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از رنگ‌دانه اکسید روی بکار رفته در رنگ‌های کنترل گرمایی نشان داده شده است [۱۶].

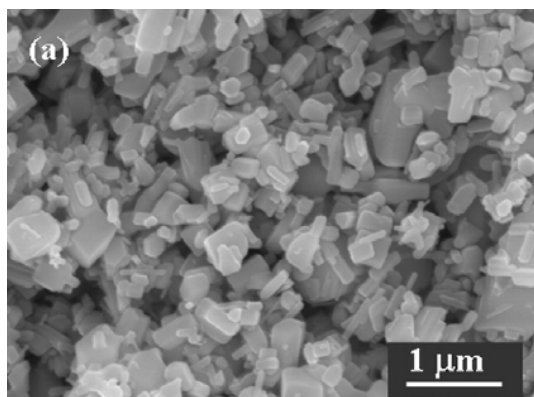
روش‌های متنوعی برای تولید اکسید روی، با اندازه و ریخت‌های مختلف وجود دارند. از جمله این روش‌های می‌توان به روش سل - ژل [۱۷]، آلیاژسازی مکانیکی [۱۸]، رسوب بخار شیمیایی [۱۹] و میکروویو [۲۰] اشاره کرد. از میان این روش‌ها، سنتز هیدروترمال، به دلیل داشتن خواص سازگار با محیط، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. روش هیدروترمال یک روش شیمیایی کلوئیدی نسبتاً ساده برای تولید ذرات اکسید روی با ریخت‌های متفاوت و در عین حال روشی مناسب برای ساخت نانو مواد مورد نظر با شکل خاص، هزینه کم، دمای پایین، بازده بالا و با قابلیت تولید انبوه است [۲۴-۲۱].

در اواخر دهه ۱۹۴۰ میلادی، تاگوچی مفاهیم آماری جدیدی ارائه کرد. تفاوت عمده روش‌های آماری مانند تاگوچی نسبت به روش‌های

رایج دیگر آن است که در این روش‌ها، کلیه آزمایش‌ها در یک مرحله و آن هم در ابتدا طراحی شده و پس از آن آزمایش‌ها انجام می‌گیرد. در صورتی که در سایر روش‌ها، در هر مرحله ابتدا تفکری در مورد آنچه که باید مورد آزمایش قرار گیرد، صورت گرفته و سپس تعدادی آزمایش با توجه به آن انجام می‌شود. این فرآیند تا چند مرحله برای بررسی هر عامل ادامه می‌یابد. تعداد آزمایش‌هایی که به روش تاگوچی باید انجام گیرد با توجه به تعداد عوامل و تعداد سطوح آنها به کمک روش‌های آماری محاسبه می‌گردد. تعداد این آزمایش‌ها بسیار کمتر از تعداد آزمایش‌هایی است که به روش فاکتوریل کامل انجام می‌گیرند. شایان ذکر است که در روش تاگوچی، تأثیر متوسط هر عامل روی پاسخ با تغییر سطوح سایر عوامل تعیین می‌شود و محدود به سطح خاصی از عوامل دیگر نیست. تاگوچی برای طراحی و اجرای آزمایش‌ها مجموعه‌ای از جدول‌ها را با عنوان آرایه متعامد<sup>۱</sup> تهیه کرد. این جدول‌ها برای وضعیت‌های مختلف آزمایشی قابل استفاده است. البته لازم به ذکر است که ترتیب انجام آزمایش‌ها براساس اصول آماری باید تصادفی باشد. بدین ترتیب هر محققى که بخواهد چند عامل خاص را در تعداد معینی سطح مورد آزمایش قرار دهد، باید از الگوی کاملاً یکسان برای انجام آزمایش‌ها استفاده کند. این خاصیت در سایر روش‌های رایج مشاهده نمی‌شود. در برخی از آرایه‌های متعامد که مختلط<sup>۲</sup> نامیده می‌شوند، تعداد سطوح عوامل متفاوت است. پس از انجام آزمایش‌ها مطابق با آرایه‌های متعامد، باید تجزیه و تحلیل نتایج انجام شود. تجزیه و تحلیل به منظور دستیابی به یک و یا هر دو هدف زیر انجام می‌گیرد:

الف: بررسی میزان و نحوه تأثیر هر یک از عوامل بر روی پاسخ

ب: تعیین شرایط بهینه هر یک از عوامل برای رسیدن به بهترین پاسخ در روش تاگوچی، نسبت سیگنال به نویز (S/N)<sup>۱</sup> به عنوان پاسخ تبدیل شده به منظور تعیین بزرگی تغییرات پاسخ (به واسطه تغییر متغیرهای قابل کنترل) نسبت به بزرگی خطا مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۱: تصویر SEM از رنگ‌دانه اکسید روی بکار رفته در رنگ‌های کنترل گرمایی سفید [۱۳].

1- Orthogonal array  
2- Mixed

### آزمون‌های مشخصه‌یابی

به منظور تعیین ساختار نمونه‌ها از آزمون پراش پرتو X استفاده شد که توسط دستگاه XRD مدل D8Advance ساخت شرکت Bruker (آلمان)، با سرعت دو درجه در دقیقه در گستره  $2\theta = 10-100^\circ$  و با منبع تابش  $CuK\alpha$ ، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، شدت جریان ۴۰ میلی‌آمپر و طول موج ۰٫۱۵۴ نانومتر انجام شد. به منظور بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۲</sup>، مدل S4160 ساخت شرکت Hitachi ژاپن، با ولتاژ ۱۵ کیلو ولت و پرتو الکترون ثانویه استفاده شد.

### طراحی آزمایش‌ها

به دلیل تعداد زیاد متغیرهای مورد استفاده در روش سنتز هیدروترمال، از روش تاگوچی برای طراحی آزمایش‌ها استفاده شد. متغیرهای به کار رفته در طراحی آزمایش تاگوچی و مبنای انتخاب هر یک از آنها، بر اساس مطالعات انجام شده؛ در جدول ۱ نشان داده شده است. سطوح در نظر گرفته شده برای هر عامل در جدول ۲، جدول ارائه شده توسط نرم‌افزار 4 Qualitek در جدول ۳ و مشخصات کامل هر آزمایش، در جدول ۴ نشان داده شده است.

- 1- Signal-to-noise ratio  
2- FE-SEM

این نسبت با تبدیل تکرار داده‌ها به یک مقدار واحد، اندازه تغییر را مشخص می‌سازد [۲۶، ۲۵].

در این تحقیق، از روش هیدروترمال به منظور تولید نیمه صنعتی رنگ‌دانه اکسید روی بکار رفته در رنگ‌های کنترل گرمایی سفید استفاده شد. بر اساس مطالعات انجام شده، غلظت نمک روی، غلظت هیدروکسید پتاسیم، دمای واکنش، زمان واکنش و pH اولیه محلول به عنوان عوامل مؤثر، انتخاب شدند و به منظور انجام سریع‌تر و بهتر آزمایش‌ها و همچنین کاهش هزینه‌ها، از طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی استفاده شد. بررسی هم‌زمان تأثیر عوامل مختلف بر خواص و میزان تولید پودر اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال، نخستین بار است که مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق تأثیر تک عوامل و تأثیر آنها بر بازده پودر تولید شده بررسی شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این تحقیق می‌توان عوامل مؤثر بر میزان پودر تولید شده را شناسایی کرده و برای داشتن میزان تولید بیشتر بر آنها متمرکز شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

نمک نیترات روی شش آبه، از شرکت سیگما آلدریچ و هیدروکسید پتاسیم از شرکت مرک، بدون هیچ خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. از آب دوبار تقطیر به منظور انحلال نمک نیترات روی و هیدروکسید پتاسیم استفاده شد.

جدول ۱: متغیرها و مبنای انتخاب آنها.

نوع عامل	توضیحات	مراجع
غلظت نمک روی	این عامل بر میزان پودر تولیدی، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات به دست آمده تأثیرگذار است. هر چه میزان این عامل بیشتر باشد میزان پودر تولیدی بیشتر خواهد شد.	[۱۸، ۱۹]
غلظت هیدروکسید پتاسیم	این عامل بر میزان پودر تولیدی، ریخت‌شناسی و اندازه ذرات به دست آمده تأثیرگذار است. غلظت بیشتر این عامل باعث بیشتر شدن میزان اکسید روی تولید شده می‌گردد.	[۱۸]
pH اولیه محلول	این عامل بر خلوص پودر به دست آمده و اندازه ذرات تأثیرگذار است.	[۱۸، ۲۰]
زمان واکنش	این عامل بر اندازه و ریخت‌شناسی ذرات به دست آمده تأثیرگذار است.	[۱۸، ۲۱]
دمای واکنش	این عامل بر اندازه و ریخت‌شناسی ذرات به دست آمده تأثیرگذار است.	[۱۹، ۲۱-۲۳]

جدول ۲: عوامل مؤثر و سطوح در نظر گرفته شده برای هر عامل.

تعداد عامل‌ها	نوع عامل	نماد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
۱	غلظت نمک روی (مولال)	A	۰٫۵	۱	۱٫۵	۲
۲	غلظت هیدروکسید پتاسیم (مولال)	B	۱	۲	۳	۴
۳	pH اولیه محلول	C	۱۱	۱۱٫۵	۱۲	۱۲٫۵
۴	زمان واکنش (h)	D	۱۴h	۱۶h	۱۸h	۲۰h
۵	دمای واکنش (°C)	E	۱۶۰	۱۷۰	۱۸۰	۱۹۰

جدول ۳: جدول طراحی آزمایش‌ها، ارائه شده توسط نرم‌افزار 4-Qualitk.

کد نمونه	شماره آزمایش	متغیرها (عوامل)				
		E	D	C	B	A
S1	۱	۱	۱	۱	۱	۱
S2	۲	۲	۲	۲	۱	۲
S3	۳	۳	۳	۳	۱	۳
S4	۴	۴	۴	۴	۱	۴
S5	۵	۳	۲	۱	۲	۴
S6	۶	۴	۱	۲	۲	۳
S7	۷	۱	۴	۳	۲	۱
S8	۸	۲	۳	۴	۲	۲
S9	۹	۴	۳	۱	۳	۱
S10	۱۰	۳	۴	۲	۳	۲
S11	۱۱	۲	۱	۳	۳	۱
S12	۱۲	۱	۲	۴	۳	۲
S13	۱۳	۲	۴	۱	۴	۱
S14	۱۴	۱	۳	۲	۴	۲
S15	۱۵	۴	۲	۳	۴	۱
S16	۱۶	۳	۱	۴	۴	۲

جدول ۴: شرایط کامل هر آزمایش.

شماره آزمایش	غلظت روی (M)	غلظت هیدروکسید (M)	pH اولیه محلول	زمان (h)	دما (°C)
۱	۰,۵	۱	۱۱	۱۴	۱۶۰
۲	۰,۵	۲	۱۱,۵	۱۶	۱۷۰
۳	۰,۵	۳	۱۲	۱۸	۱۸۰
۴	۰,۵	۴	۱۲,۵	۲۰	۱۹۰
۵	۱	۱	۱۱,۵	۱۸	۱۹۰
۶	۱	۲	۱۱	۲۰	۱۸۰
۷	۱	۳	۱۲,۵	۱۴	۱۷۰
۸	۱	۴	۱۲	۱۶	۱۶۰
۹	۱,۵	۱	۱۲	۲۰	۱۷۰
۱۰	۱,۵	۲	۱۲,۵	۱۸	۱۶۰
۱۱	۱,۵	۳	۱۱	۱۶	۱۹۰
۱۲	۱,۵	۴	۱۱,۵	۱۴	۱۸۰
۱۳	۲	۱	۱۲,۵	۱۶	۱۸۰
۱۴	۲	۲	۱۲	۱۴	۱۹۰
۱۵	۲	۳	۱۱,۵	۲۰	۱۶۰
۱۶	۲	۴	۱۱	۱۸	۱۷۰

## ۲-۲- روش کار

نمک نیترات روی وزن شده و در آب دوبار تقطیر حل شد. محلول مورد نظر روی هم‌وزن مغناطیسی قرار داده شد و توسط یک مگنت پوشش‌دار، به گونه‌ای هم زده شد که در تمام مدت فرآیند، گرداب قابل مشاهده باشد. pH اولیه محلول نیترات روی توسط pH متر اندازه‌گیری شد. در

به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها مطابق با جدول ۴، روند یکسانی برای تهیه تمامی نمونه‌ها به کار رفت. بدین صورت که برای تهیه محلول نیترات روی، مطابق با غلظت‌های نشان داده شده در جدول ۴، مقدار مناسب

شدت پیک‌های به دست آمده نه تنها نسبت به پیک‌های استاندارد بالاتر بود بلکه به مراتب از پودرهای تولید شده به وسیله روش هیدروترمال، توسط سایر محققین نیز بیشتر بود [۲۸، ۲۷]. شدت بسیار زیاد پیک‌ها، نشان دهنده بلورینگی بالا و کیفیت بلوری شدن بسیار خوب محصولات است [۳۱-۲۹]. یکی از معیارهای در نظر گرفته شده برای قرار دادن در طراحی آزمایش تاگوچی، شدت بلندترین پیک موجود در الگوی پراش در نظر گرفته شد، به این صورت که به بلندترین پیک، عدد صد نسبت داده شد و بلندترین پیک موجود در سایر الگوها نسبت به آن سنجیده شد.

### ۳-۳- تحلیل نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپی

#### الکترونی روبشی

به طور کلی هنگامی که در مقاله‌ای صحبت از یکنواختی و تولید در مقیاس زیاد<sup>۱</sup> می‌شود منظور این است که در یک بزرگنمایی پایین، ذرات، ریخت و اندازه تقریباً یکسانی دارند و اکثر ذرات مشابه هستند. در شکل ۳، تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده نشان داده شده است. با توجه به تصاویر SEM، مشاهده شد که تقریباً تمامی نمونه‌ها از اندازه مناسب ( $< 1.5 \mu m$ ) برخوردار هستند. از آن جایی که یکی از مهم‌ترین عوامل مورد نظر برای یک رنگ‌دانه؛ اندازه ذره‌ای آن است، این عامل در طراحی آزمایش تاگوچی بیشترین ارزش را به خود اختصاص داد. با توجه به این که نمونه شماره ۷، دارای ریخت‌شناسی بسیار مشابه با رنگ‌دانه اکسید روی بکار رفته در رنگ‌های کنترل گرمایی سفید (شکل ۱) بود [۱۶]، و بیشترین توزیع اندازه ذره‌ای در محدوده ۰.۲۵ تا ۰.۳۵ میکرومتر بوده و ذرات از یکنواختی برخوردار بودند، به این نمونه بیشترین مقدار (عدد صد) اختصاص داده شد و هر چه از اندازه مورد نظر فاصله گرفته شد، از مقدار این عامل در طراحی آزمایش کاسته شد.

1- Large scale

ظرف جداگانه‌ای برای تهیه محلول هیدروکسید پتاسیم، مقدار مناسبی از هیدروکسید پتاسیم در آب دوبار تقطیر حل شد. به منظور افزایش دادن pH محلول نیترات روی به مقدار مورد نظر نشان داده شده در جدول ۴، محلول هیدروکسید پتاسیم توسط یک پیپت به تدریج به محلول نیترات روی در حال هم خوردن اضافه شد. به محض اضافه کردن محلول هیدروکسید پتاسیم، رسوبات سفید رنگ هیدروکسید روی، مشاهده شد. به تدریج با افزایش مقدار محلول هیدروکسید پتاسیم، غلظت و میزان رسوبات سفید رنگ نیز افزایش یافت. پس از رسیدن pH به مقدار مورد نظر، مخلوط به مدت نیم ساعت دیگر به منظور تثبیت pH، هم زده شد. در نهایت حجم ۸۰ ml از مخلوط مورد نظر درون اتوکلاو ریخته و پس از آب‌بندی کردن، اتوکلاو در دمای مورد نظر (جدول ۴) به مدت زمان مناسب درون آن قرار داده شد. پس از اتمام زمان واکنش، اتوکلاو از آن خارج شده و به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد. رسوبات سفید ته‌نشین شده، با استفاده از صافی جدا شده و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شدند و سپس در دمای  $120^{\circ}C$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. پس از آن که نمونه‌ها کاملاً خشک شد، وزن آنها اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- وزن نهایی و pH نمونه‌ها

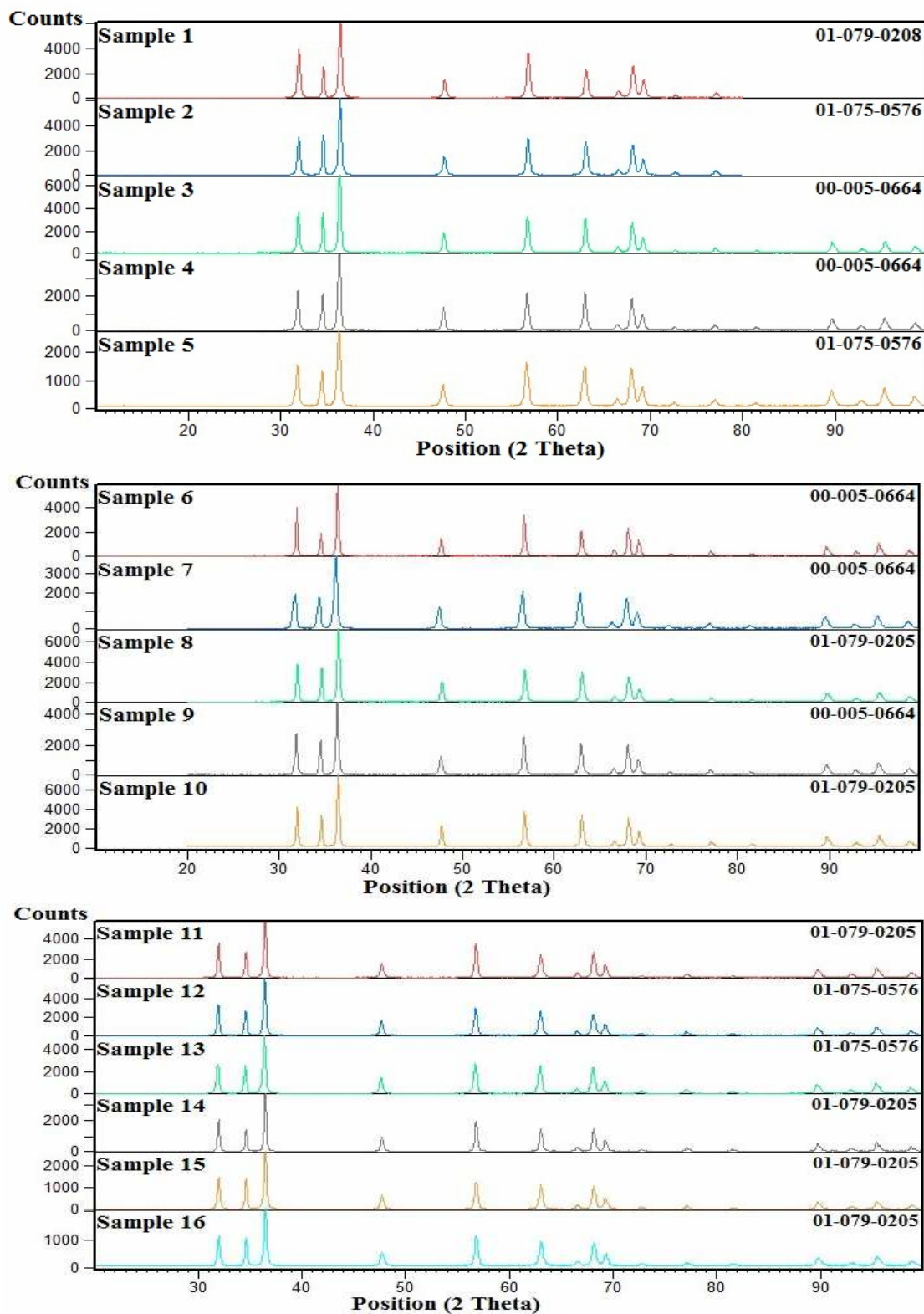
pH اولیه و نهایی پس از خارج کردن مخلوط از اتوکلاو و وزن محصولات به دست آمده پس از خشک شدن اندازه‌گیری شد و در جدول ۵ نشان داده شده است.

#### ۳-۲- تحلیل نتایج مربوط به آزمون پراش پرتو X

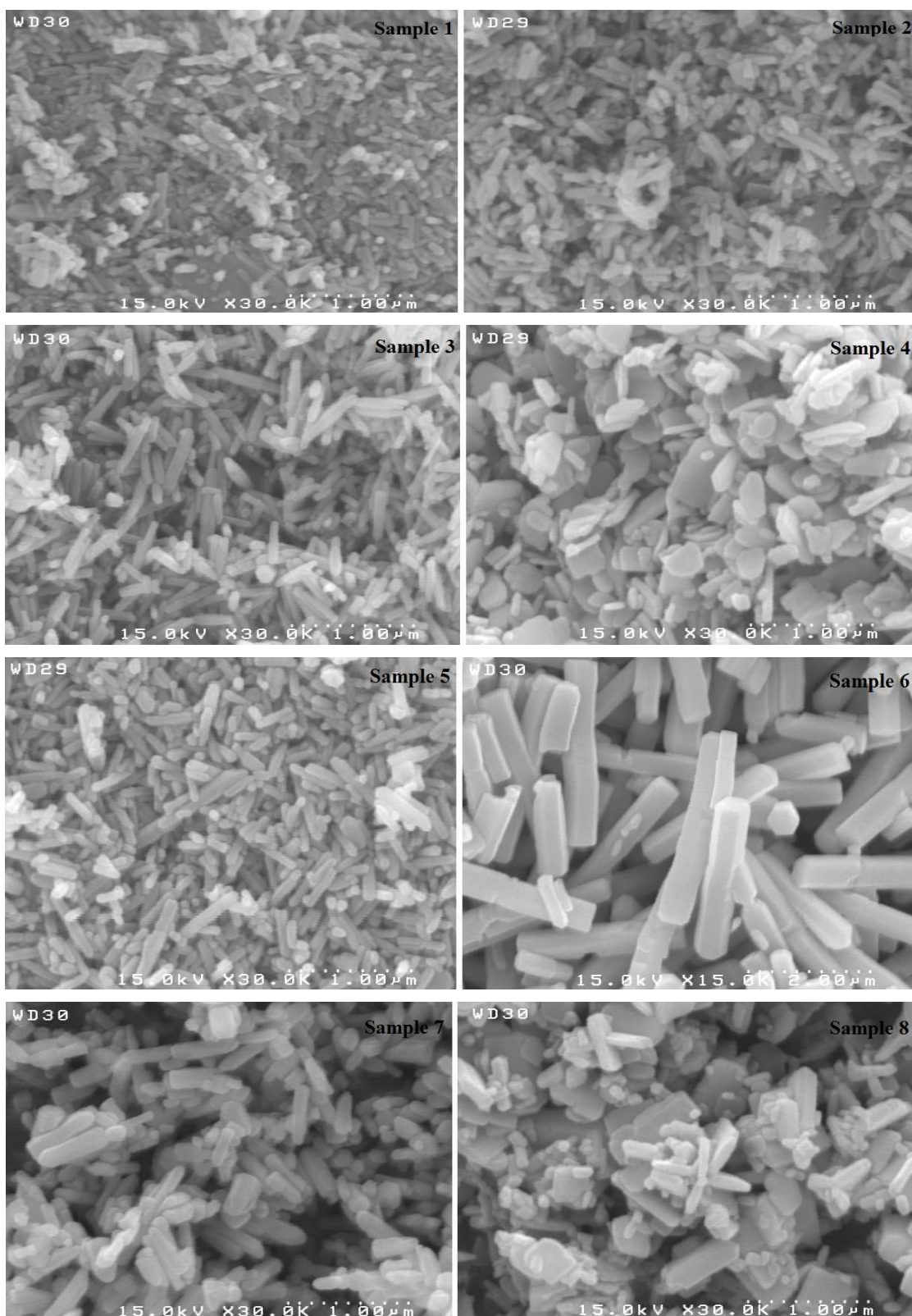
در شکل ۲، الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های تهیه شده نشان داده شده است. تمامی الگوهای XRD نشان دادند که فاز هگزگونال اکسید روی، تنها فاز موجود در محصولات است و هیچ پیک مشخصه‌ای مربوط به دیگر ناخالصی‌ها، مانند  $Zn(OH)_2$  در الگوها مشاهده نشد.

جدول ۵: pH اولیه و نهایی محلول‌ها.

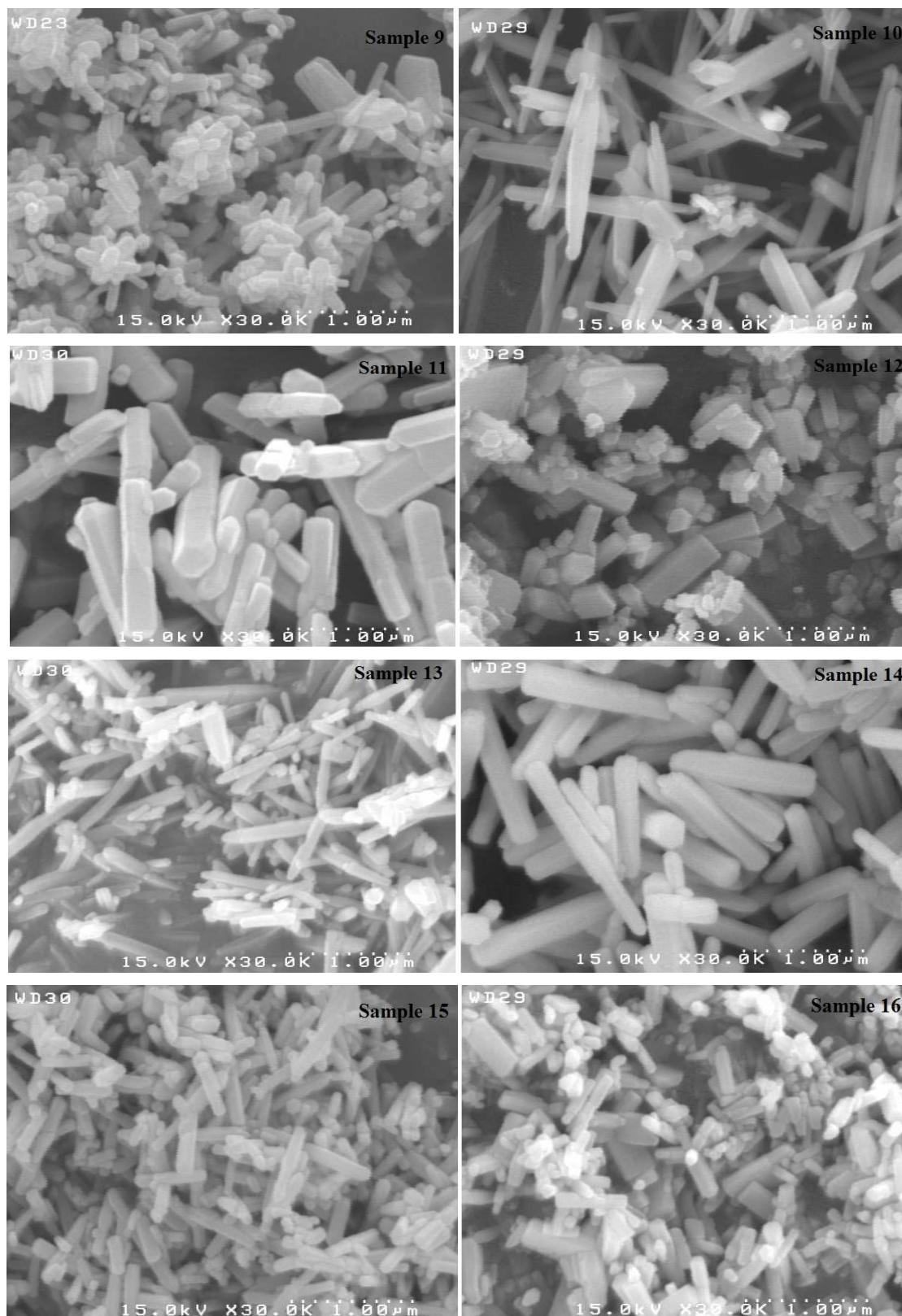
شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶
pH اولیه	۱۱.۰	۱۱.۵	۱۲.۰	۱۲.۵	۱۱.۵	۱۱.۰	۱۲.۵	۱۲.۰	۱۲.۰	۱۲.۵	۱۱.۰	۱۱.۵	۱۲.۵	۱۲.۰	۱۱.۵	۱۱.۰
pH نهایی	۶.۲۲	۶.۴۰	۶.۴۴	۱۲.۰۸	۶.۳۵	۶.۱۴	۱۲.۵۸	۱۱.۲۸	۷.۰۳	۱۲.۲۸	۶.۰۲	۱۰.۹۸	۹.۳۰	۶.۶۳	۶.۵۶	۵.۷۶
وزن محصول (g)	۰.۹۱	۱.۵۲	۱.۸۲	۱.۸۸	۱.۶	۲.۲۳	۲.۸۵	۲.۸۹	۱.۷۸	۲.۸۵	۲.۸۴	۳.۷۷	۱.۹	۲.۴۷	۴.۰	۴.۴۲



شکل ۲: الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال با شرایط مختلف (مطابق با جدول ۴).

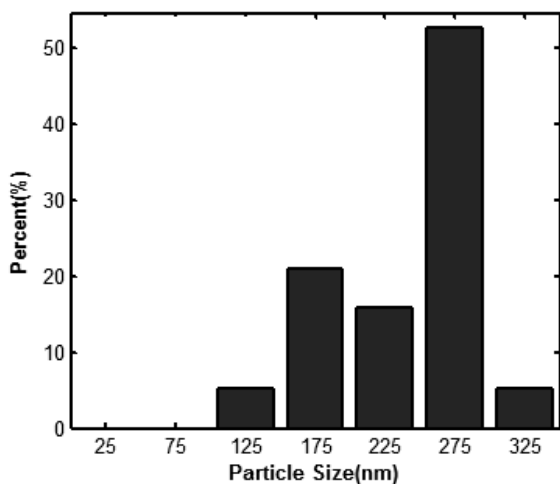


شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نمونه‌های اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال با شرایط مختلف (مطابق با جدول ۴).

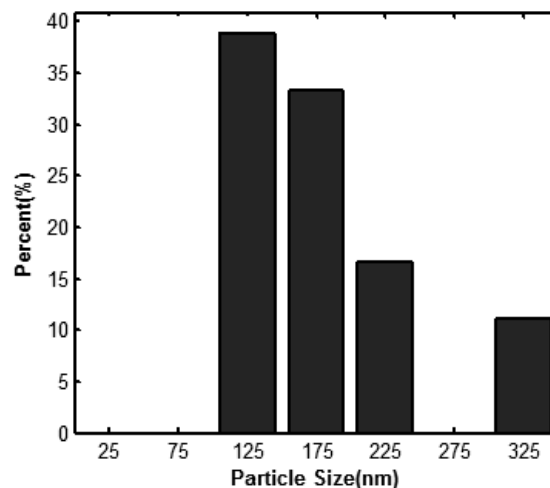


شکل ۳: ادامه.

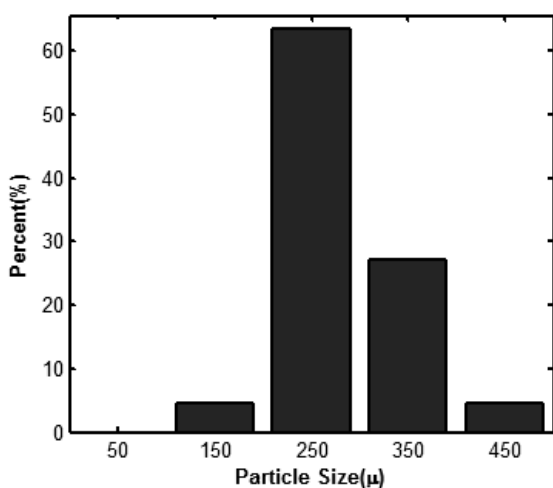




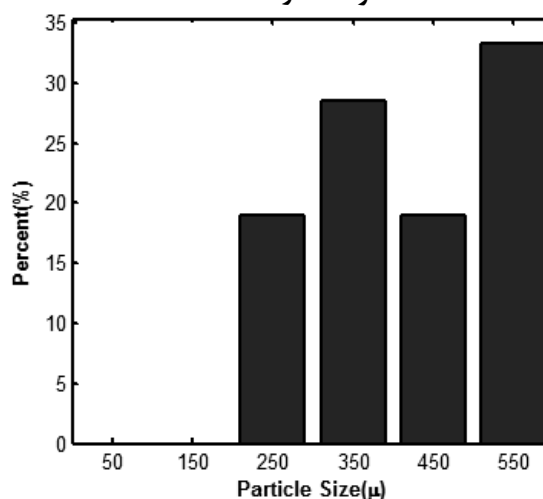
نمونه شماره ۲



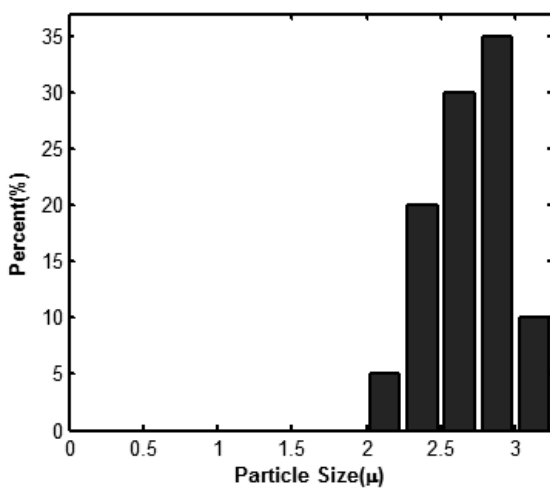
نمونه شماره ۱



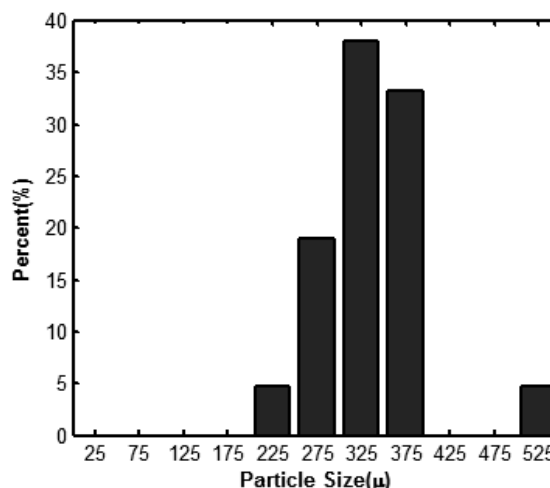
نمونه شماره ۴



نمونه شماره ۳

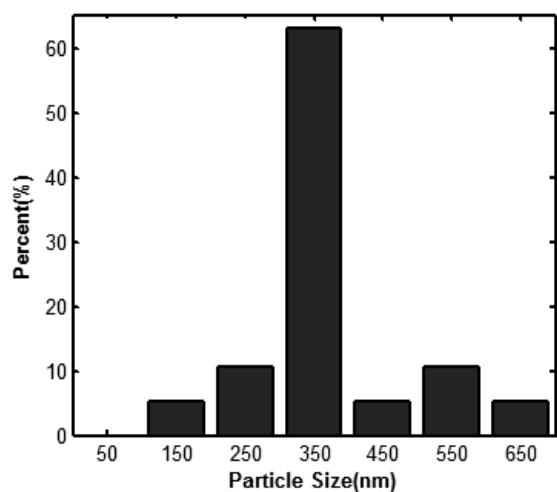


نمونه شماره ۶

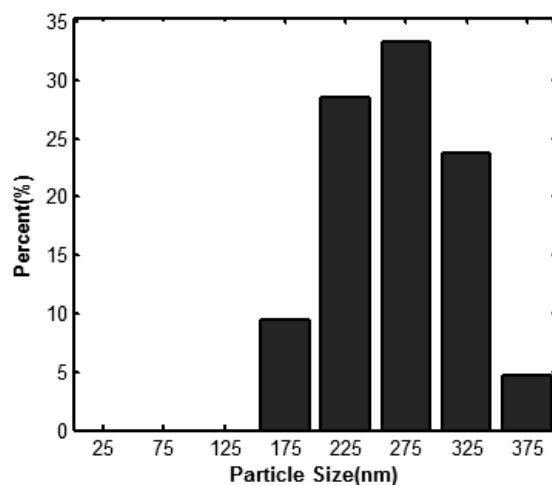


نمونه شماره ۵

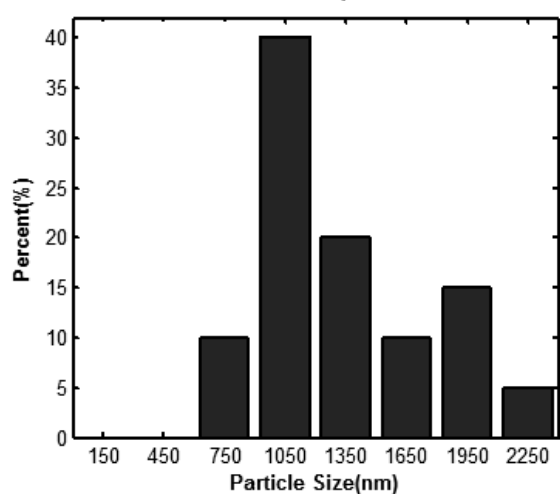
شکل ۴: نمودارهای ستونی توزیع اندازه ذرات اکسید روی در پودرهای تهیه شده به روش هیدروترمال.



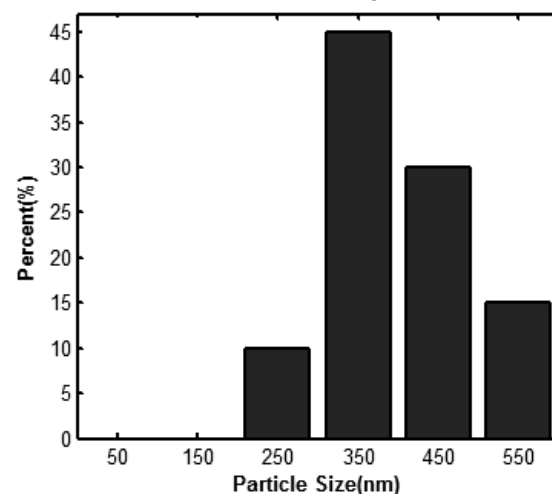
نمونه شماره ۸



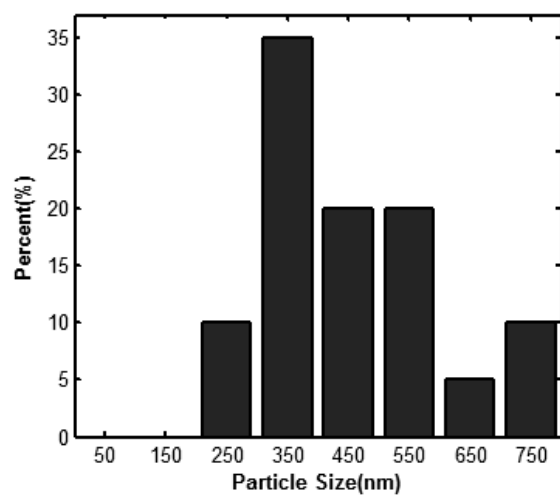
نمونه شماره ۷



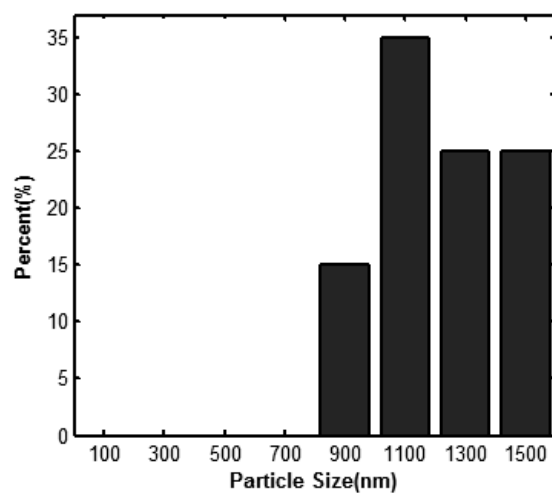
نمونه شماره ۱۰



نمونه شماره ۹

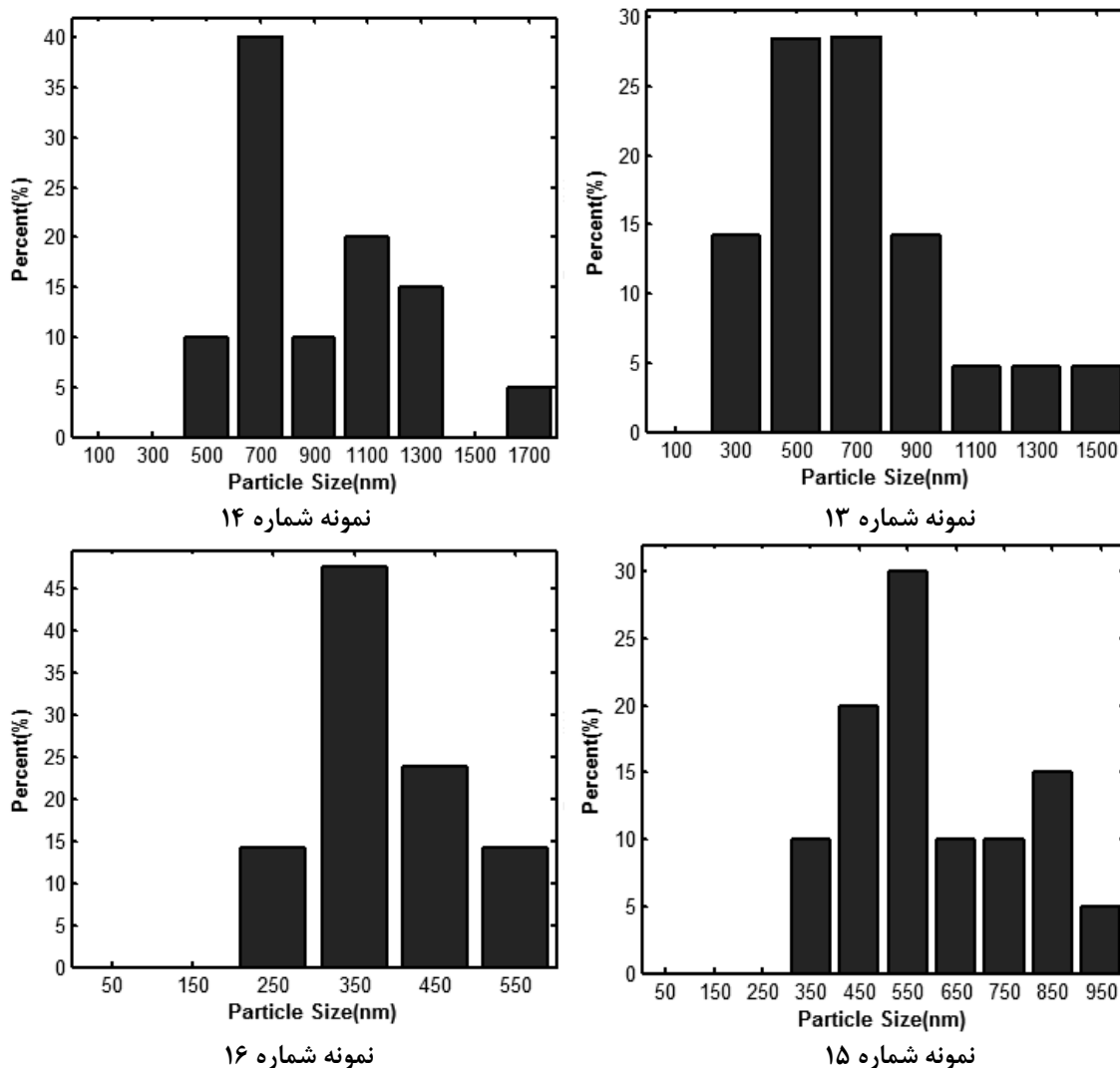


نمونه شماره ۱۲



نمونه شماره ۱۱

شکل ۴: ادامه.



شکل ۴: ادامه.

طول فرآیند هیدروترمال به دلیل وجود گرما، بخشی از کلوئیدهای  $Zn(OH)_2$  به صورت یون‌های  $Zn^{2+}$  و  $OH^-$  تجزیه شد. هنگامی که غلظت یون‌های  $Zn^{2+}$  و  $OH^-$  به درجه فوق اشباع اکسید روی رسید؛ هسته اکسید روی تشکیل می‌شود. بخش دیگر هیدروسل هیدروکسید روی با جذب یون‌های  $OH^-$ ، واحدهای رشد  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  را که دارای هندسه چهار وجهی است، می‌سازد. کاتیون  $Zn^{2+}$  به شکل کمپلکس  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  از انرژی آزاد کمتری برخوردار است. در شروع جوانه‌زنی، واحد رشد  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  با جذب یون‌های  $Zn^{2+}$  و  $OH^-$  ناشی از تجزیه گرمایی هیدروکسید روی، در محلول تشکیل شده، آنگاه تحت شرایط فوق اشباع، خوشه‌های  $Zn_{x+1}O_{y+1}(OH)_{z+2}^{-(z+2y-2x+2)}$  به وسیله واکنش اسکولاسیون، تشکیل می‌شوند. هنگامی که اندازه خوشه‌های  $Zn_{x+1}O_{y+1}(OH)_{z+2}^{-(z+2y-2x+2)}$  به اصطلاح به اندازه جوانه بحرانی رسید، اکسید روی رسوب می‌کند. به عبارت دیگر سرعت تشکیل

فرآیند تشکیل نانو پودرهای اکسید روی تحت شرایط هیدروترمال به این صورت بیان می‌شود که آبکافت پیش‌ماده نیترات روی، هیدروسل هیدروکسید روی، را تولید می‌کند. تشکیل هیدروسل هیدروکسید روی در همان لحظات آغازین اضافه کردن محلول هیدروکسید پتاسیم قابل مشاهده است. در این مرحله، یون‌های  $OH^-$  حاصل از آبکافت هیدروکسید پتاسیم با یون‌های  $Zn^{2+}$  به وجود آمده از آبکافت نیترات روی در حلال، واکنش می‌دهند و کلوئیدهای  $Zn(OH)_2$  را تشکیل می‌دهند. اگر غلظت کلوئیدهای  $Zn(OH)_2$  به حد فوق اشباع برسد، رسوب تشکیل می‌شود و سپس این رسوبات در دماهای بالا به جوانه اکسید روی تجزیه می‌شوند. اگر مقدار pH محلول آبی در حدود ۱۰ باشد،  $Zn(OH)_2$  جزء اصلی را تشکیل می‌دهد. به دلیل این که نمونه‌های آزمایش، در pH بالاتر از ۱۰ تهیه شدند در تمامی آنها اکسید روی تنها فاز موجود در محصولات بود. در

کرد و ریخت‌شناسی صفحه‌ای شکلی را به وجود آورد. دما و زمان بالا در این نمونه، به تجزیه بیشتر هیدروکسید روی کمک کرده و فوق اشباع بیشتر ناشی شده از فشار بخار بالاتر آب، سبب افزایش تعداد جوانه‌های اکسید روی شد.

در نمونه‌های ۵ و ۶، مشاهده شد که طول و قطر نانو میله‌های به شکل شش‌وجهی، به ترتیب با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم افزایش یافت که در مورد نمونه‌های ۲ و ۳ نیز مشاهده شد. در نمونه ۶، دما و زمان هر دو بالا بودند. دمای بالا و زمان طولانی، سبب رشد نانو میله‌ها شد. در این نمونه، واحدهای رشد در راستای بزرگ‌تر کردن نانو میله‌ها مصرف شدند. در نمونه ۷ مجدداً شکل ذرات به پولک مانند تبدیل شد. دلیل تشکیل این ساختار نیز مشابه با نمونه ۴، می‌تواند به غلظت بالای واحدهای  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  نسبت داده شود.

ریخت‌شناسی نمونه‌های ۸ و ۹ تقریباً مشابه بود ولی تعداد ذرات کوچک‌تر از ۵۰ nm در نمونه ۸ بیشتر بود. به نظر می‌رسد با افزایش زمان در نمونه ۹، این ذرات کوچک به واسطه فوق اشباع کم، حل شده و سبب رشد ذرات بزرگ‌تر شده اند. میزان بازده محصول در نمونه شماره ۹ به طور ناگهانی کاهش یافت. این امر به دلیل بیشتر بودن غلظت نمک نیترات روی اولیه از محلول هیدروکسید پتاسیم بود که در نتیجه آن در محلول مورد نظر یون  $OH^-$  به اندازه کافی برای تشکیل کمپلکس‌های  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  وجود نداشت.

در نمونه ۱۰، ریخت‌شناسی دوک مانند مشاهده شد که به دلیل بیشتر بودن زمان واکنش و سریع بودن رشد صفحات قاعده نسبت به سایر صفحات به وجود آمد. به عبارت دیگر سرعت رشد سریع‌تر، ناپدید شدن سریع‌تر صفحه را به دنبال دارد. سرعت‌های رشد صفحات مختلف در بلور اکسید روی به این صورت است:  $[0.1-1.0] > [1-10] > [0.1-1.0]$ .

در نمونه ۱۱، ریخت‌شناسی شش‌وجهی مشاهده شد. جهت رشد این بلورها در راستای محور c است. در نمونه ۱۲ دمای بالا و زمان کوتاه واکنش با ایجاد فوق اشباع بالا و جلوگیری از رشد ذرات، سبب تشکیل ذرات کوچک گردید. در نمونه ۱۳، غلظت نمک نیترات روی از هیدروکسید پتاسیم بیشتر بود که این امر سبب کاهش تعداد واحدهای رشد چهاروجهی شده و فراوانی ذرات تشکیل شده را کاهش داد. ریخت‌شناسی نمونه‌های ۱۰ و ۱۴ مشابه بودند با این تفاوت که زمان کوتاه‌تر در آزمایش ۱۴ از تشکیل کامل ساختار دوک مانند جلوگیری کرد. در نمونه شماره ۱۴، به علت بالاتر بودن میزان غلظت و در نتیجه میزان فوق اشباع نسبت به نمونه شماره ۱۰، رشد در جهت  $[0.0.1]$  با گذشت زمان کاهش نیافته و ریخت‌شناسی به سمت دوک مانند سوق پیدا نکرد و ذرات به صورت ساختارهای شش‌وجهی رشد کردند. در نمونه‌های ۱۵ و ۱۶، ریخت محصولات به دست آمده کاملاً مشابه بودند. در این نمونه‌ها، غلظت بالای محلول نیترات روی بازده تولید را افزایش داد. در شکل ۴ نمودارهای توزیع اندازه ذره‌ای که با

جوانه‌های ZnO با غلظت واحد رشد  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  در محلول متناسب است. از طرف دیگر سرعت تشکیل واحد رشد با غلظت یون‌های  $Zn^{2+}$  و  $OH^-$  متناسب است. در مقایسه با یون  $OH^-$ ، غلظت یون  $Zn^{2+}$  در طول جوانه‌زنی زیاد است، بنابراین سرعت جوانه‌زنی بلوری ZnO اساساً به غلظت یون  $OH^-$  بستگی دارد [۳۲]. با توجه به میزان محصول به دست آمده در هر آزمایش می‌توان دریافت که با افزایش غلظت محلول هیدروکسید پتاسیم به دلیل وجود تعداد بیشتر یون‌های  $OH^-$ ، تمامی یون‌های  $Zn^{2+}$  به شکل کمپلکس‌های  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  در آمده و در فرآیند جوانه‌زنی یا رشد مصرف می‌شوند. از این نکته استنباط می‌شود که برای داشتن میزان تولید بالا، صرف نظر از غلظت اولیه محلول نمک روی، غلظت هیدروکسید پتاسیم باید بالاتر از آن باشد. در شرایط بهینه، غلظت سه برابر (به عبارت دیگر نسبت مولال Zn/OH= ۱:۳) بیشترین محصول را در مقرون به صرفه‌ترین شرایط تولید می‌کند.

تصاویر SEM مربوط به نمونه شماره ۱ (شکل ۲)، نشان داد که اندازه ذرات پودر بسیار کوچک بود. در این نمونه، غلظت محلول نیترات روی اولیه بسیار کم بوده و مقدار pH اولیه محلول، که در واقع غلظت یون‌های  $OH^-$  موجود در محلول است، و مقدار pH نهایی محلول پس از خروج از اتوکلاو نیز بسیار پایین بود. با توجه به این نکته می‌توان نتیجه گرفت که تمامی یون‌های  $Zn^{2+}$  حاصل از آبکافت نمک نیترات در واکنش هیدروترمال؛ با مصرف تمامی یون‌های  $OH^-$  موجود در محلول، جوانه‌های اکسید روی را تشکیل داده و فوق اشباع محلول؛ کاملاً در راستای تشکیل جوانه‌ها مصرف شد. در اثر این فرایند، یون  $OH^-$  دیگری برای تشکیل واحد رشد و ایجاد فوق اشباع، باقی نماند. به عبارت دیگر در این نمونه، یون‌های  $Zn^{2+}$  با تشکیل کمپلکس‌های  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  در راستای تشکیل جوانه‌ها به کار رفتند. در نمونه ۱، دما و زمان پایین نیز از رشد ذرات جلوگیری کرد.

در نمونه‌های ۲ و ۳، محصول به شکل نانو میله‌هایی بود که طول آنها نسبت به نمونه ۱ بزرگ‌تر شده بود. این نکته نشان داد که با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم، میزان یون  $OH^-$  حاضر در محلول افزایش یافت و این یون‌ها با ساختن کمپلکس‌های  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  و ایجاد فوق اشباع این واحدها، جوانه‌های اکسید روی را تشکیل دادند و مابقی واحدهای  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  نیز سبب طولی‌تر شدن نانو میله‌های اکسید روی شدند. از طرف دیگر، دما و زمان بالاتر در این دو نمونه نیز باعث بزرگ‌تر شدن نانو میله‌ها شد.

در نمونه شماره ۴، شکل محصول از نانو میله‌ای به ذرات پولکی تغییر شکل داد. این نکته را می‌توان به بالا بودن غلظت محلول هیدروکسید پتاسیم در این نمونه و حضور بسیار زیاد یون‌های  $OH^-$  و همچنین pH بالا نسبت داد. به عبارت دیگر، حضور تعداد زیاد واحدهای  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  که با سرعت یکسان به تمامی جهت‌های بلوری ملحق شدند از رشد جهت‌دار بلور در راستای محور c جلوگیری

نیترات روی به هیدروکسید پتاسیم می‌توان به دست آورد. از آن جایی که pH در نظر گرفته شده برای تمامی نمونه‌ها، بالاتر از مقدار ایده‌آل ۱۱ گزارش شده برای تولید اکسید روی، بوده است [۳۵]. این عامل نیز در طراحی کلی بدون تأثیر معرفی شد. به عبارت دیگر، محدوده انتخاب شده برای pH در هر چهار سطح، به تولید فاز اکسید روی خالص منجر شد. طبق تحلیل انجام شده، عامل دما بیشترین تأثیر را به خود اختصاص داد. دما با تأثیر بر میزان فشار بخار اشباع آب و در نتیجه میزان فوق اشباع اتفاق افتاده در محلول، اندازه نهایی ذرات را تحت تأثیر قرار داد. دمای بیشتر باعث بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات گردید. از این روی با بهینه‌کردن دما می‌توان اندازه ذره‌ای مناسب را به دست آورد.

**جدول ۶:** مقادیر در نظر گرفته شده برای معیار ارزیابی کلی (OEC).

پاسخ	مشخصه کیفیت	بهترین مقدار	بدترین مقدار	ضریب وزنی اهمیت (%)
اندازه رنگ‌دانه	بیشتر - بهتر	۱۰۰	۱۰	۵۰
شدت پیک‌های موجود در الگوی XRD	بیشتر - بهتر	۱۰۰	۱۰	۲۰
مقدار محصول نهایی (g)	بیشتر - بهتر	۴,۴۲	۰,۹۱۱	۳۰

**جدول ۷:** تحلیل واریانس ANOVA مربوط به اثر عوامل فرآیندی بر روی خواص پودرها.

عامل	نشانه	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	درصد سهم
غلظت نمک روی	A	۳	۷۲۲,۱۵۸	۲۴۰,۷۱۹	۲۰,۰۱۱
هیدروکسید پتاسیم	B	۳	۹۴۶,۳۲۸	۳۱۵,۴۴۲	۲۶,۲۲۳
pH اولیه محلول	C	۳	۱۳۴,۷۹۴	۴۴,۹۱۶	۳,۷۳۴
زمان واکنش	D	۳۳	۱۰۰,۲۴۲	۳۳,۴۱۴	۲,۷۷۷
دمای واکنش	E	۳	۱۷۰۵,۲۱	۵۶۸,۴۰۳	۴۷,۲۵۲
خطا و سایر عوامل		۲	۲۹,۸۹	۱۴,۹۴۵	۱,۵۴۶
کل		۱۵	۳۶۰۸,۶۸۸		

استفاده از نرم‌افزار PSA<sup>۱</sup> و با در نظر گرفتن ۱۰۰ دانه رسم شده نشان داده شده است. نمودارها حضور ذرات با توزیع و اندازه متنوع و درصد پودر تهیه شده با اندازه‌های مشخص را نشان می‌دهند.

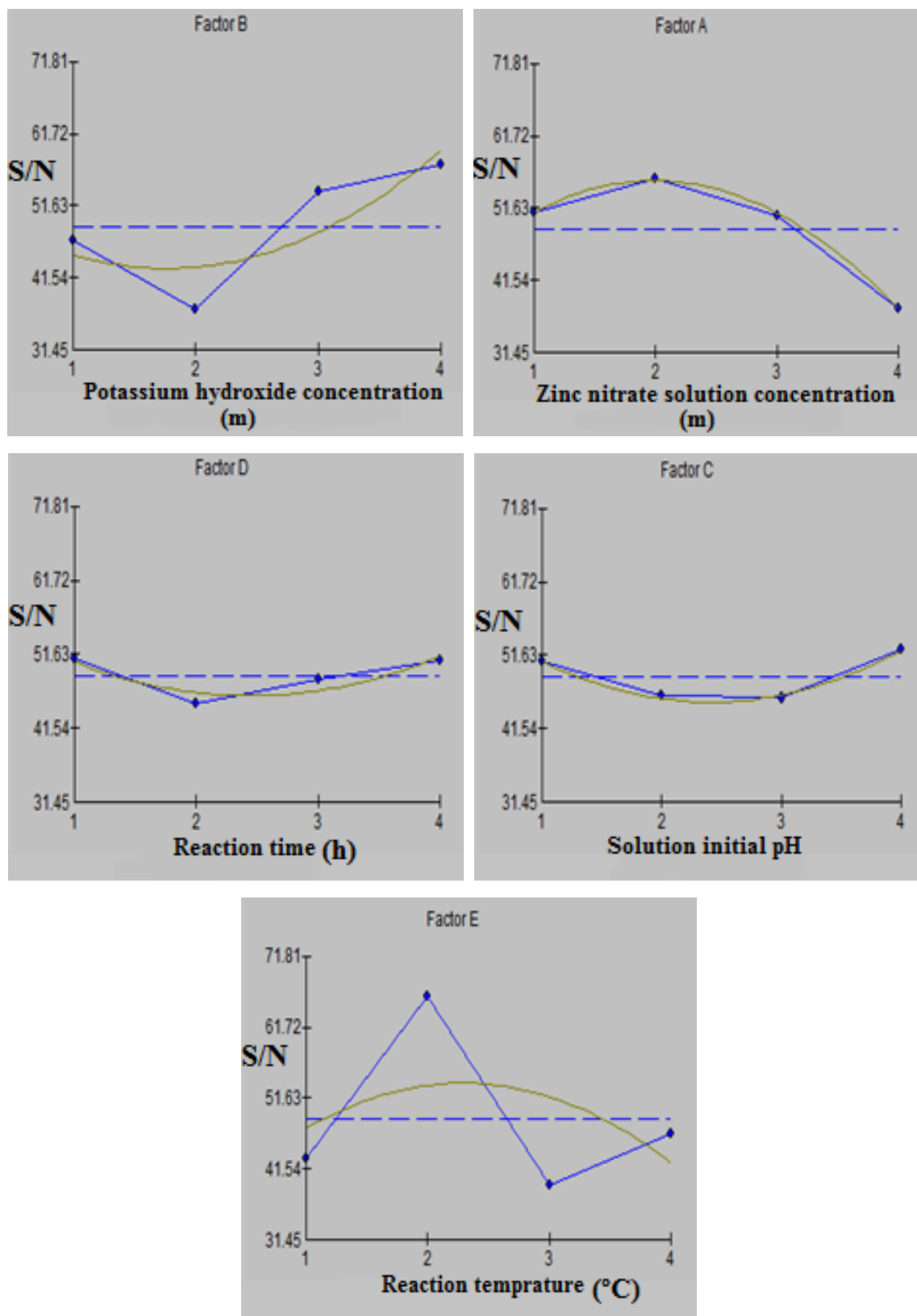
### ۴-۳- تحلیل آماری نتایج توسط نرم‌افزار 4 Qualitek

با استفاده از نرم‌افزار 4 Qualitek، تحلیل نتایج مربوط به آزمایش‌ها، انجام شد. در جدول ۶ وزن‌های در نظر گرفته شده و اعداد مورد نیاز برای تبدیل پاسخ‌ها و در جدول ۷، تحلیل واریانس بر اساس جدول پاسخ‌های تبدیل یافته نشان شده است. در روش طراحی آزمایش‌ها، در ارزیابی کلی، به هر پاسخ بسته به اهمیت و ارزش آن، عددی از صفر تا صد اختصاص داده می‌شود. نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها با در نظر گرفتن میزان اهمیت هر پاسخ، تبدیل به یک عدد شده و در نهایت تأثیر عوامل و متغیرهای مختلف انتخاب شده در آزمایش‌ها بر این پاسخ سنجیده می‌شود. با توجه به این که اندازه رنگ‌دانه از اهمیت زیادی برخوردار است، در ارزیابی کلی (OEC) بیشترین وزن و ارزش به آن اختصاص داده شد بدین مفهوم که نرم‌افزار ANOVA مؤثرترین عامل را بر این پاسخ معرفی کند. نمودار اثرات اصلی عوامل در شکل ۵ نشان داده شده است. در تحقیق حاضر، میزان رنگ‌دانه تولید شده بر حسب گرم (به صورت کمی) و ریخت‌شناسی و شدت پیک‌های XRD (به صورت کاملاً کیفی)، به عنوان پاسخ در محاسبات در نظر گرفته شدند. به منظور بیشینه‌سازی این پاسخ‌ها، از رابطه ۱ برای محاسبه نسبت S/N استفاده شده است:

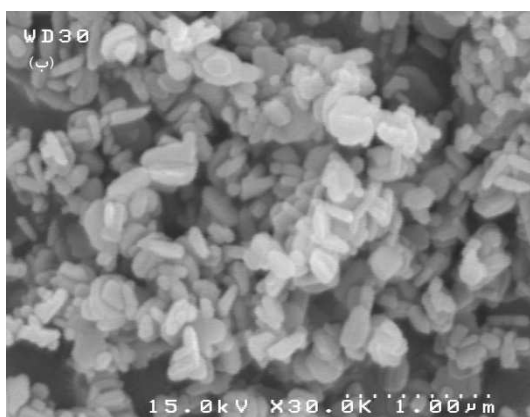
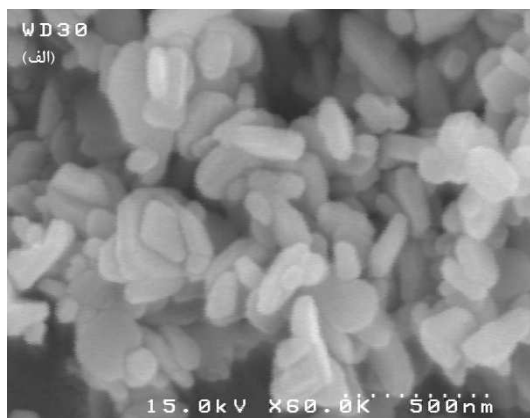
$$S/N = -10 \times \log \left( \frac{1/y_1^2 + 1/y_2^2 + \dots + 1/y_n^2}{n} \right) \quad (1)$$

که مقدار اندازه‌گیری شده و n تعداد تکرارها برای هر آزمایش می‌باشد. در واقع این مقدار، بزرگی تأثیر یک عامل بر نتیجه مورد نظر نسبت به خطای وارد شده در تکرار آزمایش‌ها را نشان می‌دهد [۲۵]. با توجه به نتایج به دست آمده و تحلیل انجام شده، عامل دما بیشترین تأثیر را بر اندازه، بلورینگی و بازده پودرهای اکسید روی داشت. به عبارت دیگر با اعمال دمای مناسب، می‌توان اندازه ذره‌ای مناسب ( $< 1,5 \mu m$ ) را در مقدار قابل قبول پودر، به دست آورد. با توجه به این تحلیل، غلظت نمک روی و هیدروکسید پتاسیم استفاده شده، تأثیر یکسانی داشت که این نکته در تحقیقات انجام شده توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۳۴]. غلظت نمک نیترات روی و هیدروکسید پتاسیم، به تنهایی بر ریخت‌شناسی تأثیری نداشت ولی به شدت بر میزان پودر به دست آمده تأثیر می‌گذاشت. غلظت نمک روی در هر صورت باید از غلظت هیدروکسید پتاسیم کمتر باشد به گونه‌ای که بهترین نتیجه و بالاترین میزان پودر را در غلظت‌های با نسبت ۱:۳

1- Particle Size Analyzer



شکل ۵: نمودار تأثیر عوامل مختلف بر خواص و بازدهی پودر اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال بر مبنای تحلیل انجام شده توسط نرم افزار ANOVA.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نمونه بهینه، (الف) بزرگنمایی بیشتر و (ب) بزرگنمایی کمتر.

#### ۴- نتیجه‌گیری

بررسی نتایج نشان داد که عامل دما بیشترین تأثیر را بر خواص (اندازه و ریخت‌شناسی) و میزان تولید اکسید روی دارد. افزایش دما علاوه بر افزایش اندازه ذرات بر ریخت آن‌ها نیز تأثیر می‌گذارد. برای داشتن ذرات کوچک‌تر دماهای پایین مناسب‌تر هستند. از طرف دیگر، برای داشتن تولید بالا، غلظت محلول هیدروکسید پتاسیم باید از غلظت محلول نیترات روی بیشتر باشد. بیشتر بودن غلظت نیترات روی نسبت به هیدروکسید پتاسیم راندمان تولید را به شدت کاهش می‌دهد. میزان pH بالاتر از ده سبب تشکیل اکسید روی خالص در تمامی محلول‌ها شد. زمان واکنش تأثیر بسیار اندکی بر میزان پودر تولید شده داشت و تنها سبب افزایش رشد ذرات شد.

#### ۵-۲- نتایج مربوط به نمونه بهینه

پس از وارد کردن یافته‌های آزمایش در نرم‌افزار و انجام تحلیل توسط آن، نمونه بهینه معرفی شد. این نمونه نیز تهیه و مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق پیش‌بینی نرم‌افزار در نمونه بهینه، غلظت نمک روی، یک مولال، غلظت هیدروکسید پتاسیم، چهار مولال، pH اولیه محلول برابر با ۱۲٫۵، زمان واکنش ۱۴ ساعت و دمای واکنش ۱۷۰ °C است. نمونه بهینه مطابق با این مشخصات تهیه شد. طبق پیش‌بینی، وزن نمونه بهینه باید برابر با ۳٫۲ گرم باشد که نمونه تهیه شده، دارای وزن ۳٫۱ گرم بود. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی به دست آمده از نمونه بهینه در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، تمامی ذرات دارای اندازه ذره‌ای ۰٫۳۵-۰٫۲۵ μm هستند و ریخت‌شناسی کاملاً یکنواختی دارند. جهت تعیین خلوص پودر تهیه شده از آنالیز عنصری اسپکترومتری نشر نور با پلاسمای جفت شده القایی (ICP) استفاده شد. نتایج این آزمون در جدول ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود، میزان خلوص پودر تهیه شده بالا بود و ناخالصی‌های موجود ناچیز بودند. میزان خلوص پودر اکسید روی تهیه شده حدود ۹۷ درصد اندازه‌گیری شد.

جدول ۸: نتایج آنالیز عنصری اسپکترومتری نشر نور با پلاسمای جفت شده القایی.

عنصر	درصد
کلسیم	۰٫۰۹
آهن	۰٫۷۱
لیتیم	۰٫۱۱
پتاسیم	۰٫۱۶
روی	۷۸٫۱۱

#### ۵- مراجع

1. S. C. Hsu, W. T. Whang, C. H. Hung, Large-scale fabrication of ZnO nanocrystals by a simple two-step evaporation-oxidation approach. *Mater Charact.* 58(2007), 401-405.
2. H. Zhao, X. Su, F. Xiao, J. Wang, J. Jian, Synthesis and gas sensor properties of flower-like 3D ZnO microstructures. *Mater Sci Eng. B.* 176(2011), 611-615.
3. J. Huang, Y. Wu, C. Gu, M. Zhai, Y. Sun, J. Liu, Fabrication and gas-sensing properties of hierarchically porous ZnO architectures. *Sens Actuators, B.* 155(2011),

- 126-133.
4. S. M. Peng, Y. K. Su, L. W. Ji, S. J. Young, C. N. Tsai, W. C. Chao, Z. S. Chen, C. Z. Wu, Semi transparent field-effect transistors based on ZnO nanowire networks. *IEEE Electron Device Letters*. 32(2011), 533-535.
  5. O. Akhavan, M. Mehrabian, K. Mirabbasadeh, R. Azimirad, Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays for photocatalytic inactivation of bacteria. *J Phys D: Appl Phys*. 42(2009), 225-305.
  6. Y. Harada, Inorganic thermal control coatings: A review. *Aerosp. Sci. Meeting*. AIAA-83-0074, 1983.
  7. Y. Harada, M. Deshpande, Requalification of white thermal control coatings. *IIT Research Institute*. Chicago. 1994.
  8. J. A. Johnson, A multiple-scattering model analysis of zinc oxide pigment for spacecraft thermal control coatings. *Prog Org Coat*. 47(2003), 432-442.
  9. E. S. Berman, Spacecraft materials development programs for thermal control coatings and space environmental testing. *Amptiac Quarterly*. 8(2004), 59-65.
  10. J. A. Johnson, Development of improved thermal control coatings for space assets. *J. Article Prepr*. AFRL-ML-WP-TP-2004-411, 2004.
  11. N. Kayhan, R. Shoja Razavi, Preparation and evaluation of white silicone thermal control paint properties. *J Color Sci Tech*. 6(2012), 233-239.
  12. N. Kiomarsipour, R. Sh. Razavi, K. Ghani, Evaluation of optical properties of silicate white thermal control paints employed in spacecraft by taguchi method. *J Color Sci Tech*. 6(2012), 197-207.
  13. N. Kayhan, R. Sh. Razavi, S. Choopani, Evaluation of two new white silicone thermal control paints under atomic oxygen. *Prog Org Coat*. 74(2012), 603-607.
  14. R. Sh. Razavi, S. M. Barekat, N. Kiomarsipour, K. Ghani, S. Bastani, Evaluation of thermo-optical and adhesion properties of thermal control coatings employed in spacecraft surfaces. *Iranian J. Surf. Sci. Eng*. 13(2012), 79-89.
  15. N. Kiomarsipour, R. Sh. Razavi, K. Ghani, Evaluation of pigment to binder ratio effect on properties of white silicate thermal control paints used on satellite. *J Color Sci Tech*. 7(2013), 113-121.
  16. C. Li, Z. Liang, H. Xiao, Y. Wu, Y. Liu, Synthesis of ZnO/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composite pigments with enhanced reflectance and radiation-stability under low-energy proton irradiation. *Mater Lett*. 64(2010), 1972-1974.
  17. R. Shoja Razavi, M. R. Loghman-Estarki, M. Farhadi-Khouzani, M. Barekat, H. Jamali, Large scale synthesis of zinc oxide nano and submicrostructure by Pechini's Method: Effect of ethylene glycol/citric acid mole ratio on structural and optical properties. *Curr. Nanosciences*. 7(2011), 807-812.
  18. A. M. Glushenkov, H. Z. Zhang, Y. Chen, Reactive ball milling to produce nanocrystalline ZnO. *Mater Lett*. 62(2008), 4047-4049.
  19. R. Bacsá, Y. Kihn, M. Verelst, J. Dexpert, W. Bacsá, P. Serp. Large scale synthesis of zinc oxide nanorods by homogeneous chemical vapor deposition and their characterization. *Surf. Coat Technol*. 201(2007), 9200-9204.
  20. A. Kajbafvala, S. Zanganeh, E. Kajbafvala, H. R. Zargar, M. R. Bayati, S. K. Sadmezhaad, Microwave-assisted synthesis of narcis-like zinc oxide nanostructures. *J Alloys Compd*. 497(2010), 325-329.
  21. N. Kiomarsipour, R. Sh. Razavi, Hydrothermal synthesis and optical property of scale- and spindle-like ZnO. *Ceram Int*. 39(2013), 813-818.
  22. N. Kiomarsipour, R. Sh. Razavi, Characterization and optical property of ZnO nano submicro and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale. *Superlattices Microstruct*. 52(2012), 704-710.
  23. N. Kiomarsipour, R. Sh. Razavi, K. Ghani, M. Kioumarsipour, Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment. *Appl. Surf. Sci*. 270(2013), 33-38.
  24. E. Pal, V. Hornok, Hydrothermal synthesis of prism-like and flower-like ZnO and indium-doped ZnO structures. *Colloids Surf. A*. 340(2009), 1-9.
  25. K. R. Roy, Design of experiments using taguchi approach: 16 steps to product and process improvement. John Wiley & Sons Publication, New York, 2001.
  26. M. Joulazadeh, Experimental investigation of process parameters influences on mechanical properties of polyurethane/clay nanocomposites, MSc thesis, University of Isfahan, Iran, 2009.
  27. Y. Liu, H. Lv, Sh. Li, Synthesis and characterization of ZnO microstructures via a cationic surfactant-assisted hydrothermal microemulsion process. *Mater. Charact*. 62(2011), 509-516.
  28. M. Movahedi, E. Kowsari, A task specific basic ionic liquid for synthesis of flower-like ZnO by hydrothermal method. *Mater Lett*. 62(2008), 3856-3858.
  29. Y.X. Wang, J. Sun, X.Y. Fan, A CTAB-assisted hydrothermal and solvothermal synthesis of ZnO nanopowders. *Ceram Int*. 37(2011), 3431-3436.
  30. L. Zhang, J. Zhao, J. Zheng, Hydrothermal synthesis of hierarchical nanoparticle-decorated ZnO microdisk and the structure-enhanced acetylene sensing properties at high temperatures. *Sens Actuators. B*. 158(2011), 144-150.
  31. D. Wang, Y. Zhao, C. Song, Synthesis and properties of cuboid-shaped ZnO hierarchical structures. *Solid State Sci*. 12(2010), 776-782.
  32. W. J. Li, Hydrothermal preparation of nanometer ZnO powders. *J. Mater. Sci. Lett*. 20(2001), 1381-1383.
  33. T. A. Harbi, Hydrothermal synthesis and optical properties of Ni doped ZnO hexagonal nanodiscs. *J. Alloys Compd*. 509(2011), 387-390.
  34. C. Wang, E. Shen, E. Wang, Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature. *Mater Lett*. 59(2005), 2867-2871.
  35. Sh. W. Tao, G. Guo, Synthesis of ZnO whiskers via hydrothermal decomposition route. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 20(2010), 1049-1052.