

## سنتز نانوذرات اکسیدمس به روش سل-ژل کمپلکس-پلیمری و بررسی خواص ساختاری آن

خراشادی زاده، مریم<sup>۱</sup>؛ شاه‌طهماسبی، ناصر<sup>۱</sup>؛ رضایی رکن‌آبادی، محمود<sup>۲</sup>؛ باقری‌محققی، محمد مهدی<sup>۳</sup>؛ مومنی لاریمی،

زبیده<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> مرکز نانوتکنولوژی دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۲</sup> دانشکده علوم، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۳</sup> دانشگاه علوم پایه دامغان، گروه فیزیک

### چکیده

در این گزارش سنتز نانوذرات اکسیدمس به روش سل-ژل کمپلکس-پلیمری با عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک و عامل پلیمر ساز اتیلن گلیکول در دماهای ۵۰۰ و ۱۰۰۰°C تهیه شد. آنالیزهای ساختاری توسط XRD، تشکیل فاز تک میلی CuO و فاز مکعبی Cu<sub>2</sub>O را نشان می‌دهد. تصاویر TEM اندازه نانوذرات اکسیدمس را در گستره ۶۰-۳۰ نانومتر نشان می‌دهد. طیف FT-IR نیز برای تایید ساختارها به کار گرفته شد. در نهایت نقش پارامتر دما روی تشکیل فاز بررسی شد.

## Synthesize of copper oxide nano particles by polymerizing-complexing sol-gel method and study structure properties

Maryam, Khorashadizadeh<sup>1,2</sup>; Nasser, Shahtahmasebi<sup>1,2</sup>; Mahmood, Rezaei Roknabadi<sup>2</sup>; Mohammad Mehdi, Bagheri Mohagheghi<sup>3</sup>, Zobeideh, Momeni Larimi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Nanotechnology Research Center of the Ferdowsi University, Mashhad, Iran

<sup>2</sup> Physical Departement of the Ferdowsi University, Mashhad, Iran

<sup>3</sup> Department of Physics, Damghan University of Basic Sciences, Damghan, Iran

### Abstract

In this work copper oxide nano particles are synthesized with polymerizing-complexing sol-gel process which include aim of ethylene glycol and citric acid as the polymer and complex agents, respectively in the 500 , 1000 °C sintering temperatures. The structural analysis by XRD diffraction confirmed monoclinic phase formation CuO and cubic phase Cu<sub>2</sub>O. TEM images show that the size of the nano particle in the range of 30-60nm. FT-IR spectrum was employed to confirm nano particles structure. Phase formation was controlled by parameter of sintering temperature.

PACS No: 61

دارای  $\beta=99/54\text{\AA}$  و  $c=5/1288\text{\AA}$ ،  $b=3/4226\text{\AA}$ ،  $a=4/6837\text{\AA}$

گاف انرژی مستقیم بین ۱،۵۱eV-۱،۲۱eV است. این اکسید به دلیل این که پایه چندین ابررسانای دمای بالا است، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اکسیدمس (Cu<sub>2</sub>O) دارای ساختار مکعبی است. ثابت شبکه آن برابر  $a=4,27\text{\AA}$  و دارای گاف انرژی مستقیم ۲eV است. ضریب جذب اپتیکی بالای آن در ناحیه

### مقدمه

اکسیدمس یکی از ترکیبات بسیار مهم و صنعتی در گروه اکسیدهای نیم رسانای نوع p می باشد. به خاطر روند تولید ارزان قیمت، غیر سمی بودن، خواص الکتریکی و اپتیکی خوب، بطور وسیع در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. اکسیدمس (CuO) دارای ساختار تک میلی با پارامتر شبکه

۳,۴۵ ساعت در حمام روغن ( به منظور گرمادهی غیر مستقیم و یکنواخت) برای تهیه یک سل کاملاً شفاف و همگن رفلاکس شد. به دلیل شروع واکنش شیمیایی و تشکیل کمپلکس، رنگ محلول به سبز تغییر یافت. در مرحله بعد محلول در محدوده دماهای بین  $100^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۹,۵ ساعت بطور غیر مستقیم حرارت دهی شد تا این که ژل قهوه ای رنگی تشکیل شد. ژل تشکیل شده تحت حرارت دهی مستقیم در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱,۵ ساعت و سپس تحت تابش IR به مدت ۷ ساعت قرار گرفت. در نهایت برای خشک شدن کامل، ژل در داخل کوره تحت دمای  $160^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱,۵ ساعت قرار داده شد.

برای مطالعه اثر دمای بازیخت و دستیابی به ساختار کریستالی مورد نظر، پودرهای حاصله در دماهای  $500^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  حرارت-دهی شدند. در جدول ۱ وزن نمونه قبل و بعد از بازیخت، کاهش وزن نسبی، رنگ نمونه در دمای بازیخت مختلف آورده شده است.

جدول ۱- تغییرات وزنی و رنگ نانو ذرات در دماهای باز پخت مختلف

درصد کاهش وزن نسبی	رنگ پودر	وزن بعد از کلسینه کردن (gr)	وزن قبل از کلسینه کردن (gr)	دمای بازیخت ( $^{\circ}\text{C}$ )
۷۹,۸۷	سیاه	۳,۶۲۳	۱۸	۵۰۰
۸۰,۸۳	قهوه ای سوخته	۳,۴۵۰	۱۸	۱۰۰۰

### اندازه گیری

تعیین ساختار بلور با طیف XRD (D8 Adnace Bruker) انجام شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری LEO 912 AB مورفولوژی نانو ذرات بررسی شدند. طیف عبور اپتیکی نانو ذرات با استفاده از دستگاه طیف سنج FT-IR ثبت شد.

### نتایج و بحث

طیف XRD نانو ذرات اکسید مس شکل ۱ تشکیل فاز تک میلی CuO با پارامتر شبکه  $a=4/6850 \text{ \AA}$ ,  $b=3/4230 \text{ \AA}$ ,  $c=5/1322 \text{ \AA}$  در دمای بازیخت  $500^{\circ}\text{C}$  و فاز مکعبی Cu<sub>2</sub>O با ثابت شبکه  $a=4,2520 \text{ \AA}$  را در دمای بازیخت  $1000^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد. که به خوبی با پارامترهای استاندارد آن مطابقت دارد [۱]. با استفاده از

مرئی ( $0,35-0,80 \mu\text{m}$ ) و خاصیت الکتریکی خوب آن باعث شده است که برای تهیه سلول خورشیدی لایه نازک با بازده بالاتر از ۳۰٪ مورد استفاده قرار گیرد [۱].

از جمله کاربردهای نانوساختارهای CuO و Cu<sub>2</sub>O می توان به کاربرد وسیع در سلولهای خورشیدی، حسگرهای گازی، فرآیندهای کاتالستی [۲] و کاربرد در ترانزیستورهای اثر میدان [۳] اشاره کرد. Cu<sub>2</sub>O نیز برای کاربردهای فتوولتایی با راندمان تبدیل انرژی ۲۰٪ مورد استفاده قرار می گیرد [۴]. نانوذرات اکسید مس به روشهای مختلفی تولید شده اند، که از جمله این روشها می توان روش هیدروترمال [۳] و روش تجزیه گرمایی [۵] را نام برد.

در این کار پژوهشی نانوذرات اکسید مس به روش سل-ژل با عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک و عامل پلیمرساز اتیلن گلیکول سنتز شده است و اندازه گیری XRD و FT-IR جهت مشخصه-یابی نانوذرات انجام شده است.

### کار آزمایشگاهی

#### مواد

در این کار از نیترات مس ۳ آبه به عنوان شروع کننده، اسید سیتریک و اتیلن گلیکول به ترتیب به عنوان عامل کمپلکس ساز و پلیمرساز، اتانول خالص و آب به عنوان حلال استفاده شدند.

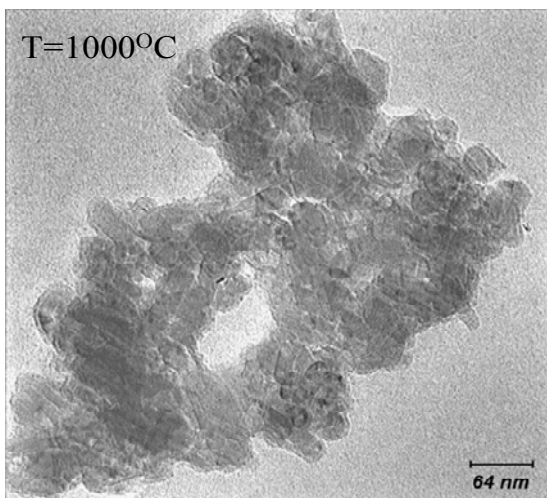
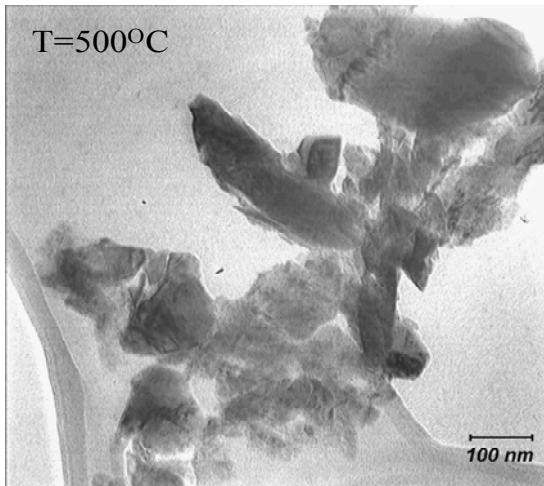
#### سنتز

برای تهیه نانوذرات اکسید مس از فرآیند پایین به بالا سل-ژل استفاده شد. که به طور کلی شامل مراحل زیر است:

ابتدا محلول آغازین که شامل ماده اولیه و حلال است، تهیه می شود. سپس کمپلکس ساز و پلیمرساز برای تهیه سل اولیه به آن اضافه می شود. و بعد از عمل رفلاکس و حصول سل نهایی، فرآیند ژل شدن انجام می شود. ژل بدست آمده، خشک شده و در دماهای مورد نظر بازیخت می شود تا نانوذرات بدست آید.

برای تهیه محلول اولیه از ترکیب ۰,۲۵ مول نیترات مس ۳ آبه، ۱۲۵ میلی لیتر آب، ۱۲۵ میلی لیتر اتانول، ۰,۷۵ مول عامل کمپلکس ساز اسید سیتریک، ۰,۷۵ مول عامل پلیمرساز اتیلن-گلیکول استفاده شد. رنگ محلول آبی رنگ بود. محلول در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت برای تهیه محلول کاملاً شفاف همزده شد. در این حالت  $\text{pH}=3$  بود. سپس محلول در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت

است. عدم وجود زمینه تیره و آمورف و وضوح نانوذرات نشان-دهنده تشکیل ساختار بلوری اکسیدمس می باشد که با نتایج XRD مطابقت دارد. گستره اندازه نانوذرات ۶۰-۳۰ نانومتر می باشد.



شکل ۲- تصاویر TEM نانوذرات اکسیدمس در دماهای بازپخت مختلف

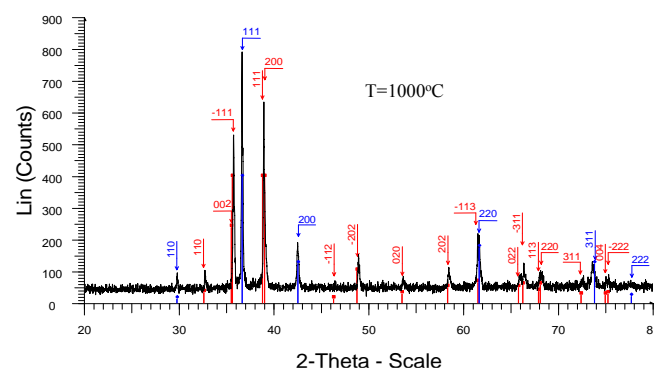
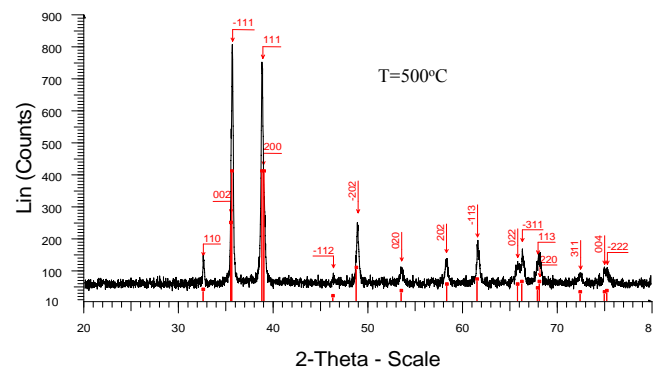
برای اطلاع از حضور مواد آلی در نمونه های بازپخت شده و همچنین وجود یا عدم وجود پیوندهای بین مولکولی مس با مواد دیگر، عبور اپتیکی نمونه های مختلف در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  به کمک اسپکتروفوتومتر FT-IR اندازه گیری شد. در محدوده عدد موج ۱۰۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  شکل ۳ قله های جذبی زیادی دیده می شوند، از جمله در  $3400\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه هیدروکسیل گروه الکلی می باشد.

طیف XRD و رابطه ۱ (دبای- شرر) می توان اندازه نانوبلورک ها را محاسبه کرد.

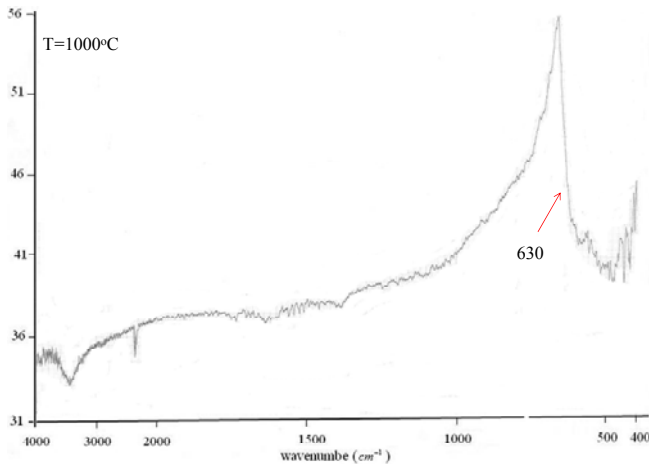
$$D_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

در مورد فاز CuO مشاهده می شود که با افزایش دمای بازپخت شدت و پهنای پیک جهت بلوری ارجح (111) و  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  کاهش می یابد و طبق رابطه شرر با کاهش پهنای پیک اندازه نانوبلورک ها زیاد می شود. با افزایش دمای بازپخت از ۵۰۰ به  $1000^\circ\text{C}$  دسته صفحات مربوط به  $\text{Cu}_2\text{O}$  ظاهر می شود که تشکیل ساختار مکعبی آن را نشان می دهد.

در جدول ۲ اطلاعات ساختاری، پهنای قله ها و اندازه متوسط نانوذرات از آنالیز پراش اشعه X در دماهای مختلف بازپخت نشان داده شده است.



شکل ۱- طیف XRD نانوذرات اکسیدمس در دماهای بازپخت مختلف در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه های بازپخت شده در دماهای ۵۰۰ و  $1000^\circ\text{C}$  نشان داده شده



شکل ۳- طیف FT-IR نانوذرات اکسیدمس بازپخت شده در ۵۰۰°C و ۱۰۰۰°C

در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا  $1000\text{cm}^{-1}$  قله‌های موجود حضور پیوند  $\text{CuO}$  و  $\text{Cu}_2\text{O}$  را نشان می‌دهد. در دمای  $500^\circ\text{C}$  در عدد موج  $480\text{cm}^{-1}$  قله مشاهده شده مربوط به حضور پیوند  $\text{CuO}$  می‌باشد، که با افزایش دمای بازپخت شدت آن کاهش یافته است که نشان‌دهنده کاهش فاز بلوری  $\text{CuO}$  است. در دمای  $1000^\circ\text{C}$  پیک جذب در  $630\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده که حضور  $\text{Cu}_2\text{O}$  را در نمونه نشان می‌دهد.

### نتیجه‌گیری

طیف XRD نانوذرات اکسیدمس، تشکیل فاز تک میلی  $\text{CuO}$  را در دمای بازپخت  $500^\circ\text{C}$  و فاز مکعبی  $\text{Cu}_2\text{O}$  را در دمای بازپخت  $1000^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. از تصاویر TEM گستره اندازه نانوذرات ۶۰-۳۰ نانومتر می‌باشد. طیف FT-IR نیز در دمای  $500^\circ\text{C}$  حضور مواد آلی و آب را نشان می‌دهد که با افزایش دما به  $1000^\circ\text{C}$  از نمونه حذف شده است. علاوه بر این تشکیل ساختار  $\text{CuO}$  در  $500^\circ\text{C}$  و ساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$  در  $1000^\circ\text{C}$  را تایید می‌کند.

### مرجع‌ها

- [1] B. Balamurugan and B. R. Mehta *Thin Solid Films*, 396(1-2), 2001 90-96
- [2] Mafalda Guedes and Jose M.F. Ferreira and Alberto C Ferro, *Journal of Colloid and interface Science*, 330 (2009) 119-124
- [3] Wenzhao Jia and Eliot Reitz and Hui Sun and Heng Zhang and Yu Lei, *Materials Letters*, 63 (2009) 519-522.
- [4] Ting-Jen Hsueh and Cheng-Liang Hsu and Shouu-Jinn Chang and Pei-Wen Guo and Jang-Hsing Hsieh and I-Cherng Chen, *Scripta Materialia*, 57 (2007) 53-56.
- [5] Masoud Salavati-Niasari and Fatemeh Davar, *Materials Letters*, 63 (2009) 441-443.

جدول ۲- اطلاعات ساختاری، پهنای قله و اندازه متوسط نانوذرات از آنالیز (XRD) در دماهای بازپخت مختلف

hkl	2θ(obs) deg	Intensity (cps)	FWHM (2θ)	D (nm)	Identification with (hkl) value
T=۵۰۰°C					
-۱۱۱	۳۵,۶۰۹	۸۰۶	۰,۲۶	۳۳,۵۳۳	monoclinic-CuO
۱۱۱	۳۸,۸	۷۴۹	۰,۲۶۷	۳۲,۹۶۲	monoclinic-CuO
-۲۰۲	۴۸,۹۰۱	۲۴۰	۰,۲۹۵	۳۰,۹۱	monoclinic-CuO
-۱۱۳	۶۱,۶۶۸	۱۸۷	۰,۲۸۲	۳۴,۲۷۸	monoclinic-CuO
T=۱۰۰۰°C					
-۱۱۱	۳۵,۷۰۷	۵۲۹	۰,۱۵۸	۵۲,۸۴۲	monoclinic-CuO
۱۱۱	۳۶,۶۰۷	۷۷۵	۰,۱۵۶	۵۳,۶۶۳	cubic-Cu <sub>2</sub> O
۱۱۱	۳۸,۹۱۸	۶۰۰	۰,۱۷۶	۴۷,۸۹۴	monoclinic-CuO
۲۰۰	۴۲,۵۰۱	۱۸۳	۰,۲۴۱	۳۵,۳۸۴	cubic-Cu <sub>2</sub> O
۲۲۰	۶۱,۵۵۸	۲۱۹	۰,۱۸	۵۱,۳۸۸	cubic-Cu <sub>2</sub> O

پیک جذب  $2360\text{cm}^{-1}$  گروه هیدروکسیل آب، پیک جذب  $2900\text{cm}^{-1}$  پیوند  $(\text{C}=\text{CH}_2)$  اتیلن گلیکول و پیک جذب  $1720-1800\text{cm}^{-1}$  گروه کربوکسیل نیز در نمونه بازپخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود که به حضور ترکیباتی مثل اتیلن گلیکول، اسید سیتریک، الکل و آب اشاره دارد. با افزایش دمای بازپخت، شدت پیکها کاهش یا حتی حذف شده است که حذف مواد آلی از ترکیب را تایید می‌کند.

