

سنتز و ارزیابی نانوذرات مس / اکسید مس (II) بر سطح طلا به روش اکسیداسیون شیمیایی

رعنا باقری*، فتح‌اله کریم‌زاده، احمد کرمانپور و مهشید خرازیها

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۸/۲۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱/۱۸)

چکیده- در این پژوهش، یک روش جدید و آسان برای سنتز نانوذرات اکسید مس (II) (CuO) به روش اکسیداسیون شیمیایی توسط اسید نیتریک گزارش می‌شود. این روش بر پایه فرایند اکسیداسیون نانوذرات مس (Cu NPs) بر سطح الکتروود طلا با تأثیر اسید نیتریک است که مورفولوژی سطح الکتروود در آن ارزیابی شده است. نانوذرات مس با استفاده از روش پتانسیومتری بر سطح طلا رسوب یافت. غلظت و چگالی بالای نانوذرات مس توسط روش ولتامتری پالس تفاضلی محاسبه شد. فرایند رشد و توزیع نانوذرات اکسید مس روی سطح نانوذرات مس توسط آزمون ساختاری مادون قرمز تبدیل فوریه و طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس نشان داد که نیترات به خوبی جذب سطح شده است و قله تیز هیدروکسیل ظاهر شده و نانوذرات اکسید مس (II) در سطح الکتروود ایجاد شده‌اند. تغییر مورفولوژی سطح با جذب نیترات بیانگر کاهش متوسط اندازه نانوذرات کروی از حدود 150° نانومتر به 50° نانومتر بود. این امر می‌تواند ناشی از اکسیداسیون نانوذرات مس در سطح و کاهش اندازه ذرات در مقایسه با شرایط عدم حضور اسید نیتریک باشد. با توجه به خواص نانوذرات اکسید مس (II)، این روش آسان و کم‌هزینه می‌تواند به‌عنوان اصلاح‌سازی سطح الکتروود ضد باکتری و فعال کاتالیست به کار برده شود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات مس، اسید نیتریک، الکتروشیمیایی، مورفولوژی سطح، اکسیداسیون.

۱- مقدمه

نانوذرات مس به روش‌های مختلفی همچون روش الکتروولس [۶]، فرسایش لیزر پالسی^۲ [۷] و کاهش شیمیایی [۸] به‌منظور به‌کارگیری به‌عنوان کاتالیست، حسگر و زیرلایه تهیه می‌شود. در میان روش‌ها، روش الکتروشیمیایی با امکان همگنی نانوذرات و قابلیت کنترل در روند جوانه‌زنی و رشد برتری پیدا کرده‌اند [۹]. نانوذرات بر پایه مس معمولاً از مس فلزی و اکسیدهای مس (Cu_2O , CuO) تشکیل شده‌اند. اکسیداسیون مس می‌تواند توسط عوامل همچون O_2 ، N_2 و رطوبت اتفاق

نانوذرات با کاهش اندازه نمونه نسبت سطح به حجم بالایی از خود نشان می‌دهند که این سطوح خاص برای فعالیت کاتالیزوری و سایر خصوصیات مرتبط مناسب است [۱]. از میان نانوذرات فلزی متفاوت، نانوذرات مس در بازه وسیعی از کاربردها به‌خاطر ویژگی‌هایی همچون رسانندگی الکتریکی بالا [۲]، پهنای باند ظرفیت بالا [۳]، پلاسمون روزنانس سطحی^۱ [۴] و رسانندگی حرارتی بالا [۵] بسیار حائز اهمیت است.

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: rana.bagheri@ma.iut.ac.ir

فرایند رشد نانوذرات اکسید مس (II) توسط اکسیداسیون نانوذرات مس توسط اسید نیتریک صورت می‌گیرد. اسید نیتریک با Cu NPs واکنش می‌دهد و اتم‌های مس را به یون‌های مس تبدیل می‌کند و باعث اکسید شدن مس می‌شود. اتم‌های نیتروژن موجود در NO_3^- کاهش پیدا می‌کنند و به NO یا NO_2 تبدیل می‌شوند.

در این پژوهش، نانوذرات مس به روش الکتروشیمیایی در سطح الکتروکود طلا رسوب داده شد و در نهایت سنتز نانوذرات مس/اکسید مس (II) در سطح الکتروکود توسط اسید نیتریک ایجاد شد. نوآوری این پژوهش، سنتز نانوذرات مغز/دیواره‌ای مس/اکسید مس (II) به روش اکسیداسیون شیمیایی در سطح نانوذرات مس است. مورفولوژی و ساختار ذرات تولیدی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳، طیف‌سنجی پرتوی ایکس انرژی پراکنده^۴، طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس^۵ و اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه^۶ بررسی شد.

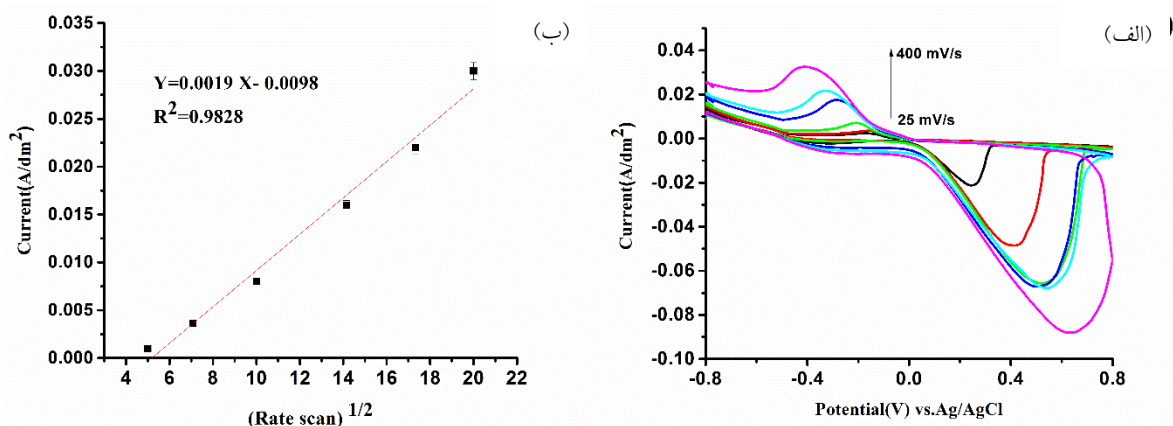
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده

در این پژوهش، سولفات مس، اسید سولفوریک و اسید نیتریک از شرکت مرک آلمان تهیه شد. تمامی مواد از خلوص بالایی (۹۹ درصد) برخوردار بوده به طوری که هیچگونه خالص‌سازی انجام نگرفته است. تمام اندازه‌گیری‌های ولتاژمتری چرخه‌ای و فرایند رسوب نانوذرات مس به وسیله دستگاه پتاسیومتر استات گالوانوستات پارس‌تات مدل ۲۶۳۰ و مجموعه سه الکترودی شامل الکتروکد کمکی پلاتین، الکتروکد مرجع نقره/نقره کلرید اشباع شده با کلرید پتاسیم انجام شدند. برای سنتز نانوذرات اکسید مس (II) روی سطح، الکتروکود دیسکی شکل طلا با قطر دو میلی‌متر و ضخامت ۰/۰۲ میلی‌متر به عنوان الکتروکود کار استفاده شد. مورفولوژی نانوذرات مس روی سطح الکتروکود توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه فیلیپس مدل Philips XI30، مجهز به طیف‌سنج توزیع انرژی سرون مدل AIS2300 به کار گرفته شد.

بافتند [۱۰]. پژوهشگران مکانیسم اکسید شدن سطح مس را بدین صورت گزارش کرده‌اند که وقتی سطح تمیز مس در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد، نانو جزایر اکسید مس ایجاد و سپس لایه کامل اکسید مس ساخته می‌شود. با نفوذ اکسیژن به لایه‌های زیرین، ساختار مولکولی اکسید مس (Cu_2O) حاصل شده تا در نهایت به لایه‌های زیرین، به اکسید مس تبدیل می‌شود [۱۰]. نانوذرات اکسید مس به دلیل خواص مهم آن از جمله ضد باکتری [۱۱]، فوتوکاتالیست [۱۲]، نیم‌رسانای نوع p [۱۳]، ابررسانا با درجه حرارت بالا [۱۴] و فاز مغناطیسی پیچیده [۱۵] استفاده می‌شود. میزان سمیت نانوذرات مس به خاطر انحلال پذیری Cu^{2+} ، نسبت به نانوذرات اکسید مس بیشتر است [۱۱]. اکسید مس یک فاز ترمودینامیکی پایدارتر نسبت به Cu_2O است. سنتز نانوساختار CuO توسط روش‌های متنوعی از جمله هیدروترمال [۱۶]، سل-ژل [۱۷]، رسوب‌دهی [۱۸] گزارش شده است. پژوهشگران توانستند با اعمال حرارت ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد [۱۹] و اعمال پلیمر [۲۰] در سطح مس، نانوذرات اکسید مس تولید کنند. بنابراین تاکنون سنتز نانوساختار اکسید مس (II) در سطح توسط روش اکسیداسیون شیمیایی در دمای اتاق گزارش نشده است.

در این پژوهش، با استفاده از یک روش آسان و کم هزینه در دمای اتاق، نانوذرات اکسید مس (II) توسط اسید نیتریک ساخته شد. اسید نیتریک، یک اسید اکسید کننده است که در سنتز نانوذرات و تولید ساختار متخلخل بسیار استفاده می‌شود [۲۱]. تأثیر اسید نیتریک بر نانوذرات مختلفی از جمله دی‌اکسید تیتانیم [۲۱]، بیسموت تنگستات [۲۲]، اکسید آهن [۲۳]، نقره [۲۴] و گرافیت [۲۵] بررسی شده است. مارتین و همکاران [۲۴] تأثیر اسید نیتریک در سطح نانوذرات نقره را گزارش کردند. آنها بیان کردند که اسید نیتریک به سطح نانوذرات نقره نفوذ کرده و باعث انحلال ذرات شده و یون‌های نقره آزاد می‌شود. سنویراتینا و همکاران تأثیر اسید نیتریک بر ساختار گرافیت را ارزیابی کردند. آنها نشان دادند که اندازه ابعاد گرافیت ناشی از انبساط بین لایه‌ای کاهش پیدا می‌کند [۲۵].



شکل ۱- الف) نمودار چرخه ولتامتری در نرخ روبش متفاوت برای الکتروود در محلول یونی،
 ب) منحنی مجذور نرخ روبش بر حسب جریان فرایند اکسایش مس

نگه داشته شد. همانند فرایند گزارش قبلی [۲۶]، فرایند رسوب الکتروشیمیایی توسط روش پتانسیومتری با سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه در زمان ۳۰۰ ثانیه تحت گاز نیتروژن به منظور بهینه‌سازی ضخامت پوشش صورت گرفت. یک میکرولیتر اسید نیتریک (یک میلی‌مولار) روی سطح الکتروود پوشش یافته با نانوذرات مس در دمای اتاق چکانده شد. بعد از ۱۶ ساعت در دمای اتاق، مورفولوژی و ساختار سطح الکتروود بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون الکتروشیمیایی

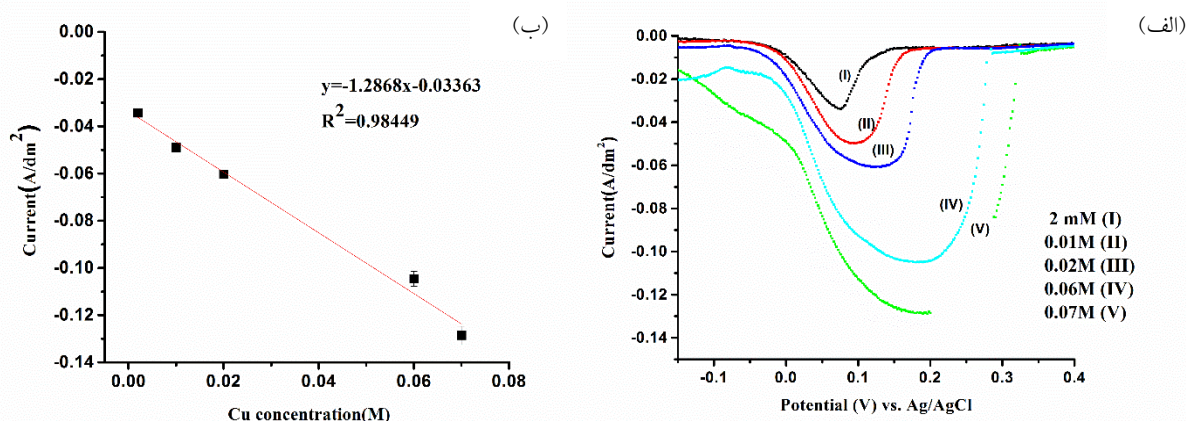
برای بررسی عملکرد الکتروشیمیایی مس در سطح الکتروود، آزمون ولتامتری چرخه‌ای روی الکتروود طلا در محلول اسید سولفوریک ۵۰ نانومولار انجام شد. قله‌های چرخه ولتامتری حاصل از کاهش و اکسایش یون‌های مس را نشان می‌دهد که بیانگر احیای Cu^{2+} در پتانسیل ۰/۲۲ ولت است. این نتایج با گزارش قبلی همخوانی دارد [۲۷].

به منظور بررسی تأثیر نرخ روبش بر جریان اکسایش و کاهش، نمودار چرخه ولتامتری در روبش‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه ارزیابی شد (شکل ۱- الف). همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مجذور نرخ روبش، شدت قله اکسایش، به‌طور خطی افزایش یافته است.

مورفولوژی نانوذرات مس روی سطح الکتروود توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه فیلیپس مدل Philips XI30، مجهز به طیف‌سنج توزیع انرژی سرون مدل AIS2300 به کار گرفته شد. طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه توسط دستگاه مدل Tensor 27 به‌منظور نحوه شکل‌گیری پیوندهای شیمیایی انجام شد. بررسی فازهای تشکیل شده بر سطح الکتروود، با آزمون پراش پرتوی ایکس دستگاه فیلیپس مدل X'Pert-MPD (ساخت هلند) با تابش $K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ نانومتر) در زاویه براگ (2θ) ۲۰ تا ۱۰۰ درجه با نرخ روبش پنج درجه بر دقیقه انجام شد.

۲-۲- ساخت الکتروود

الکتروود طلا ابتدا توسط پودر آلومینا ۰/۳ و ۰/۰۵ میکرولیتر روی سطح میکرو پارچه‌ای پولیش شد و در نهایت با آب دو بار یونیزه شسته شد. ابتدا، الکتروود مورد نظر در محلول اسید سولفوریک (۵۰ نانومولار) برای ۱۵ چرخه ولتامتری با نرخ روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه ۴۰۰- تا ۱۴۰۰ میلی‌ولت تمیز شد. سپس الکتروود با آب و اتانول شسته و الکتروود آماده شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد آنیل شد و به‌طور سریع به‌عنوان الکتروود کار استفاده شد. در ادامه، الکتروود طلای آماده شده در محلول ۰/۰۳ مولار سولفات مس و یک مولار اسید سولفوریک در دمای اتاق

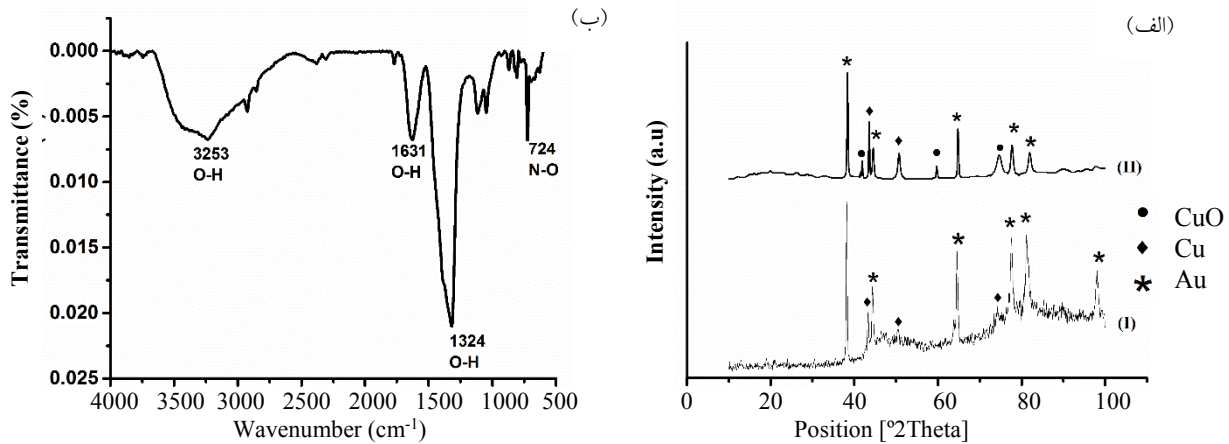


شکل ۲- الف) نمودار ولتامتری پالسی تفاضلی و ب) منحنی کالیبره Cu NPs در غلظت‌های مختلف (pH ۷/۴ و نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه)

چندین فرایند گوناگون رخ می‌دهد. از جمله اصلی‌ترین مراحل در فرایند رسوب‌گذاری عبارتند از مرحله جوانه‌زنی ($D \gg 2R$)، نفوذ ($D > 2R$)، جذب ($D = 2R$) و رشد ($D < 2R$) ذرات مس است که D فاصله بین ذرات و R شعاع ذره هست. جوانه به‌عنوان کوچک‌ترین فاز جامد متشکل از اتم‌ها، مولکول‌ها یا یون‌های مس که در طول فرایند رسوب‌گذاری تشکیل شد. گفتنی است که لازمه شروع جوانه‌زنی، فوق اشباع بودن محلول است. تنها زمانی که غلظت محلول مس از یک حد بحرانی فراتر رود، جوانه اولیه تشکیل می‌شود و فرایند رسوب‌گذاری آغاز می‌شود. فرایند رشد با پدیده نفوذ کنترل می‌شود. با گذشت زمان رسوب‌دهی، نانوذرات در سطح الکتروود نفوذ کرده و ذرات بزرگ‌تری را تشکیل دادند. هرچه ذرات ریزتر باشند، نسبت اتم‌های (یا مولکول‌های) موجود در سطح نسبت به کل اتم‌ها بالاتر است و بنابراین انرژی بالاتری نسبت به ذرات درشت‌تر دارند این فرایند به‌عنوان عمل‌آوری استوالد شناخته شده است. به این منظور ذرات کوچک برای کاهش انرژی خود حل شدند و به‌مرور ذرات درشت‌دانه تشکیل یافت. جوانه‌زنی با تشکیل خوشه‌ها آغاز شد. با افزایش اندازه خوشه‌های تشکیل شده و رسیدن اندازه آنها به یک اندازه بحرانی، خوشه‌ها قابلیت رشد خودبه‌خودی خواهند یافت. خوشه‌های کوچک‌تر از اندازه بحرانی، تمایل به انحلال مجدد دارند، درحالی‌که خوشه‌های بزرگ‌تر رشدشان ادامه دارد. رشد از طریق جذب یون‌ها بر

این امر نشان‌دهنده این است که ذرات مس با کنترل نفوذی به‌طور موفقیت‌آمیز روی سطح قرار گرفته‌اند [۲۸]. موقعیت قله کاتد با افزایش نرخ روبش به آرامی به پتانسیل‌های منفی‌تر و قله آند به مثبت‌تر جابه‌جا شده‌اند که بیانگر فرایند برگشت‌ناپذیر اکسیداسیون است.

مقدار رسوب نانوذرات مس روی سطح الکتروود، نقش مهمی در میزان تثبیت عناصر دیگر دارد. بنابراین، برای تخمین مقدار رسوب مس روی سطح الکتروود از روش ولتامتری پالسی تفاضلی استفاده شد. نتایج ولتامتری پالسی تفاضلی (DPV) و منحنی کالیبره برای غلظت‌های مختلف مس در بازه دو میلی‌مولار تا ۰/۰۷ مولار در شکل‌های (۲-الف و ۲-ب) نشان داده شده است. غلظت مس بر حرکت یون‌ها و بنابراین جریان انتقال بار تأثیر می‌گذارد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یون‌های مس، مقدار جریان احیایی افزایش پیدا کرده است. از طرفی کاهش اندازه ذرات در حد نانومتر، باعث افزایش سطح تماس نانوذرات و افزایش جریان الکتریکی ناشی از برهم‌کنش یون‌ها هست. تأثیر غلظت یون‌های مس در منحنی کالیبره، با ضریب همبستگی ۰/۹۸۴ و معادله رگرسیون خطی به‌صورت $I_{pc}(A/dm^2) = -1/2868 C - 0/03363$ به‌دست آمد که در آن C غلظت یون‌های مس در محلول برحسب مولار و I_{pc} جریان احیایی حاصل در چرخه ولتامتری است. در طول فرایند رسوب‌گذاری نانوذرات مس توسط روش الکتروشیمیایی،



شکل ۳- الف) الگوی پراش پرتوی ایکس (I) نانوذرات مس و (II) نانوذرات مس/اکسید مس در سطح الکتروود و
ب) طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه سطح Cu/CuO NPs

جرم رسوب روی سطح الکتروود در حدود ۱۰ برابر بیشتر از مقدار گزارش قبلی بوده است [۲۹]. این امر به خاطر بازه وسیع رسوب و نرخ روبش کم مس در سطح الکتروود است که باعث افزایش مقدار رسوب ذرات مس می‌شود.

۳-۲- بررسی ساختاری و مورفولوژی سطح الکتروود

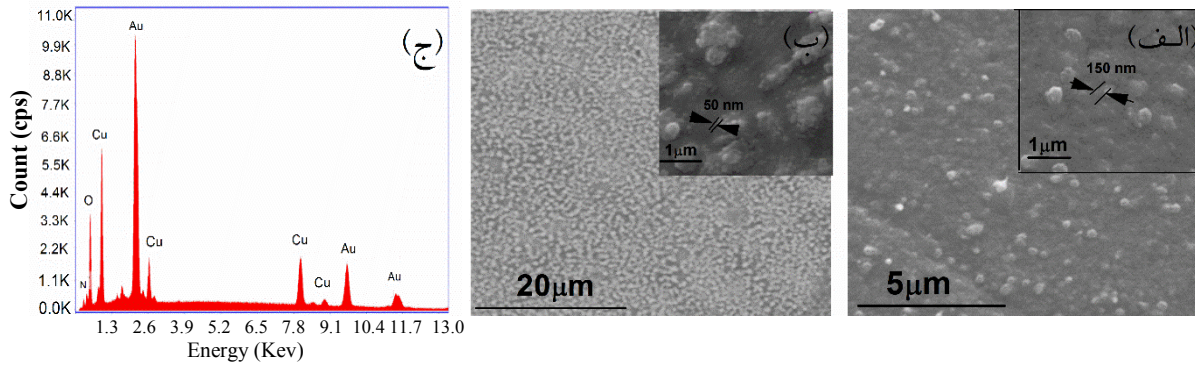
نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس الکتروود پوشش یافته با مس در حضور اسید نیتریک در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. طیف پراش پرتوی ایکس، Cu NPs رسوب یافته روی سطح طلا در حضور اسید نیتریک نشان می‌دهد که علاوه بر قله‌های مربوط به طلا، قله‌های مس با ثابت شبکه $a = 3/6150$ آنگستروم روی سطح ایجاد شده است که نمایانگر رسوب مس روی سطح الکتروود طلا است. صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) Cu به ترتیب در زاویه $43/74$ و $50/37$ درجه مشاهده می‌شود. علاوه بر این، قله‌های جدیدی در زاویه‌های پراش $42/20$ ، $59/21$ و $74/62$ درجه ظاهر شده‌اند که بیانگر ترکیب ساختاری CuO و اکسید شدن ذرات مس تحت تأثیر اسید نیتریک بر روی صفحات ارجح (۱۱۱) Cu است. اندازه نانوکریستال‌های مس توسط رابطه شرر نسبت به گزارش قبلی در عدم حضور اسید نیتریک از ۴۵ نانومتر به حدود هفت نانومتر کاهش پیدا کرد [۲۶].

سطح ذرات جوانه اولیه صورت گرفت. بدین ترتیب Cu NPs در سطح الکتروود رشد پیدا می‌کنند.

به منظور به دست آوردن مقدار واقعی رسوب Cu NPs روی سطح الکتروود، ابتدا مقدار جریان احیایی الکتروود طلا پس از فرایند رسوب‌دهی در محلول کهنه با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی به دست آمد. سپس با منحنی کالیبره (شکل ۲-ب)، غلظت مس باقیمانده در محلول معادل با $0/162$ مولار تخمین زده شد. از تفاضل مقدار $0/03$ مولار (غلظت اولیه محلول) و مقدار باقی مانده می‌توان مقدار رسوب مس روی سطح الکتروود را محاسبه کرد. غلظت واقعی مس رسوب یافته روی سطح الکتروود $0/12$ مولار به دست آمد که با دانستن مقدار مساحت هندسی سطح الکتروود ($0/0003$ سانتی‌متر مربع)، چگالی سطحی $0/4$ میکرومول بر سانتی‌متر مربع تخمین زده شده است که نشان‌دهنده مقدار قابل قبول مس روی سطح الکتروود طلا است [۲۹].

همچنین مقدار رسوب نانوذرات مس توسط قانون فارادی تأیید شد (معادله ۱) که Q بار انتقال یافته (کولن)، n تعداد الکترون مبادله شده، F ثابت فارادی (96480 کولن بر مول)، m جرم رسوب یافته مس (گرم) و M جرم مولی مس ($63/546$ گرم بر مول) است:

$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{nF} \quad (1)$$



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی متفاوت: الف) نانوذرات مس،

ب) نانوذرات مس / اکسید مس (II) و ج) طیف پراش انرژی پرتوی ایکس سطح Cu/CuO NPs

ترمودینامیکی کوچک صورت می‌گیرد و نانو لایه‌های اکسید مس ایجاد می‌شود. این نتایج با گزارش‌های دیگر مبنی بر اکسید شدن سطح مس تحت جذب اکسیژن و تشکیل نانولایه‌های اکسید مس مطابقت دارد [۲۵]. طبق آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس، سطح الکتروود در حضور اسید نیتریک دارای مس، اکسیژن و نیتروژن است که نمایانگر رسوب موفقیت‌آمیز نانوذرات مس روی سطح الکتروود طلا است که با جذب اسید نیترات، سطح الکتروود اکسید می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات مس با روش الکتروشیمیایی روی الکتروود طلا سنتز شد. چرخه ولتامتری در سطح الکتروود بیانگر فرایند اکسایش و رسوب ذرات مس در سطح الکتروود است. آزمون ولتامتری پالس تفاضلی نشان داد که مقدار قابل توجهی نانوذرات مس روی سطح الکتروود نشانده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس، حضور قله‌های جدیدی در ساختار ناشی از فازهای اکسید مس (II) و اکسید شدن نانوذرات مس در سطح الکتروود را بیان می‌کند و نتایج مورفولوژی الکتروود با جذب اسید نیتریک نشان داد که نانوذرات مس در سطح الکتروود توسط اسید نیتریک اکسید شده و به نانوذرات مس و اکسید مس (II) تبدیل شده است. بنابراین، با این روش می‌توان نانوذرات مغز دیواره مس/اکسید مس (II) را به آسانی در دمای اتاق در سطح الکتروود سنتز کرد و برای اصلاح‌سازی سطح مؤثر باشد.

طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه به منظور برهم‌کنش بین گونه‌های مختلف شیمیایی، تحلیل پیوندهای تشکیل شده و تغییرات در محیط شیمیایی نمونه استفاده شد. شکل (۳-ب)، طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه، نانوذرات مس در حضور اسید نیتریک را نشان می‌دهد. با حضور اسید نیتریک در سطح نانوذرات مس، پیک جدیدی در مقایسه با کار قبلی [۲۶] در ۷۲۴ بر سانتی‌متر ظاهر می‌شود که بیانگر حضور ارتعاشات گروه N-O ناشی از حضور اسید نیتریک است [۳۰]. شدت پیک در ۱۳۲۴ بر سانتی‌متر افزایش پیدا می‌کند که مربوط به نوسانات کششی هیدروکسیل هست [۲۵] و این پیک تیز نشان‌دهنده تأثیر فرایند اکسیداسیون ذرات مس است که با نتایج الگوی پراش پرتوی ایکس مطابقت دارد [۲۵].

مورفولوژی نانوذرات روی سطح الکتروود طلا توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمد و تصاویر در شکل‌های (۴-الف و ۴-ب) به ترتیب برای نانوذرات مس و نانوذرات مس/اکسید مس (II) نشان داده شده‌اند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان می‌دهد که روی زیرلایه طلا، ذرات مس با مورفولوژی یکنواخت تشکیل شده است. شکل ذرات مس به صورت کاملاً کروی و منظم و قطر آنها به طور متوسط ۱۵۰ نانومتر است (شکل ۴-الف). اما با جذب اسید نیتریک، اندازه ذرات به حدود ۵۰ نانومتر کاهش پیدا می‌کند (شکل ۴-ب). این امر بیانگر این است که در حضور اسید نیتریک، فرایند اکسید شدن نانوذرات مس با مقاومت

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از تمام

حمایت‌های مادی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان تقدیر و تشکر به عمل آورند.

واژه‌نامه

1. surface plasmon resonance
2. pulsed Laser Ablation
3. scanning electron microscopy (SEM)
4. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)
5. X-ray diffraction (XRD)
6. spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR)

مراجع

1. Jitendra, P., Marcus, J. G., Sean, P. H., Elizabeth, J. B., and Hitesh, H., "Tunable Nitric Oxide Release from S-Nitroso-N-acetylpenicillamine via Catalytic Copper Nanoparticles for Biomedical Applications", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, pp. 15254-15264, 2017.
2. Akihiro, Y., and Norzafriza, A., "Electrical Conductivity of Copper Nanoparticle Thin Films Annealed at Low Temperature", *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 7033-7037, 2010.
3. Ismail, M. I. M., "Green Synthesis and Characterizations of Copper Nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 240, p. 122283, 2020.
4. Chan, G. H., Zhao, J., Hicks, E. M., Schatz, G. C., and Van Duyne, R. P., "Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography", *Nano Letter*, Vol. 7, pp. 1947-1952, 2007.
5. Barani, Z., Mohammadzadeh, A., Geremew, A., Huang, C. -Y., Coleman, D., Mangolini, L., Kargar, F., and Balandin, A. A., "Thermal Properties of the Binary-Filler Hybrid Composites with Graphene and Copper Nanoparticles", *Advanced Materials for Heat Energy Transfer*, Vol. 30, p. 1904008, 2020.
6. Xu, C., Wu, G., Liu, Z., Wu, D., Meek, T. T., and Han, Q., "Preparation of Copper Nanoparticles on Carbon Nanotubes by Electroless Plating Method", *Materials Research Bulletin*, Vol 39, pp. 1499-1505, 2004.
7. Casiello, M., Picca, R. A., Fusco, C., D'Accolti, L., Leonardi, A. A., Josè Lo Faro, M., Irrera, A., Trusso, S., Cotugno, P., Sportelli, M. C., Cioffi, N., and Nacci, A., "Catalytic Activity of Silicon Nanowires Decorated with Gold and Copper Nanoparticles Deposited by Pulsed Laser Ablation", *Nanomaterials*, Vol 8, pp. 78-85, 2018.
8. Dang, T. M. D., Thu Le, T. T. T., Fribourg-Blanc, E., and Dang, M. C., "Synthesis and Optical Properties of Copper Nanoparticles Prepared by a Chemical Reduction Method", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, p. 015009, 2011.
9. Hashemipour, H., Ehtesham Zadeh, M., Pourakbari, R., and Rahimi, P., "Investigation on Synthesis and Size Control of Copper Nanoparticle via Electrochemical and Chemical Reduction Method", *Journal of Physical Science*, Vol. 6, pp. 4331-4336, 2011.
10. Zheng, C., Cao, J., Zhang, Y., and Zhao, H., "Insight into Oxidation Mechanism of Cu-Based Oxygen Carrier (Cu/Cu₂O/CuO) in Chemical Looping Combustion", *Energy Fuels*, Vol. 34, pp. 8718-8725, 2020.
11. Akhavan, O., and Ghaderi, E., "Cu and CuO Nanoparticles Immobilized by Silica Thin Films as Antibacterial Materials and Photocatalysts", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 219-223, 2010.
12. Wang, H., Xu, J. Z., Zhu, J. J., and Chen, H. Y., "Preparation of CuO Nanoparticles by Microwave Irradiation", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 244, pp. 88-94, 2002.
13. Musa, A. O., Akomolafe, T., and Carter, M. J., "Production of Cuprous Oxide, a Solar Cell Material, by Thermal Oxidation and a Study of Its Physical and Electrical Properties", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 51, pp. 305-316, 1998.
14. Bednorz, J. G., and Muller, K. A. Z., "Possible highT_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", *Physica. B: Condensed. Matter*, Vol. 64, pp. 189-193, 1986.
15. Forsyth, J. B., Brown, P. J., and Wanklyn, B. M., "Magnetism in Cupric Oxide", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 21, pp. 2917-2929, 1988.
16. Yang, C., Su, X., Wang, J., Cao, X., Wang, S., and Zhang, L., "Facile Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Varied-Shaped CuO Nanoparticles and Their Gas Sensing Properties", *Sensor and Actuators B Chemical*, Vol. 185, pp.159-165, 2013.
17. Jayaprakash, J., Srinivasan, N., Chandrasekaran, P.,

- and Girija, E., "Synthesis and Characterization of Cluster of Grapes Like Pure and Zinc-Doped CuO Nanoparticles by Sol-Gel Method", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 136, pp. 1803-1806, 2015.
18. Yang, C., Xiao, F., Wang, J., and Su, X., "Synthesis and Microwave Modification of CuO Nanoparticles: Crystallinity and Morphological Variations, Catalysis and Gas Sensing", *Colloid and Interface Science*, Vol. 435, pp. 34-42, 2014.
 19. Martínez-Ruiz, A., and Alonso-Núñez, G., "New Synthesis of Cu₂O and Cu Nanoparticles on Multi-Wall Carbon Nanotubes", *Materials Research Bulletin*, Vol. 4, pp. 1492-1496, 2008.
 20. Jeong, B. S., Woo, K., Kim, D., Lim, S., Kim, J. S., Shin, H., Xia, Y., and Moon, J., "Controlling the Thickness of the Surface Oxide Layer on Cu Nanoparticles for the Fabrication of Conductive Structures by Ink-Jet Printing", *Advanced Function of Material*, Vol. 18, pp. 679-686, 2008.
 21. Ramazani, M., Farahmandjou, M., and Firoozabadi, T. P., "Effect of Nitric Acid on Particle Morphology of the Nano-TiO₂", *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, pp. 115-122, 2015.
 22. Wang, W., Guo, M., Lu, D., Wang, W., and Fu, Z., "Effect of HNO₃ Concentration on the Morphologies and Properties of Bi₂WO₆ Photocatalyst Synthesized by a Hydrothermal Method", *Crystals*, Vol. 6, pp. 75-86, 2016.
 23. Nurdin, I., Johan, M. R., Yaacob, I. I., and Ang, B. C., "Effect of Nitric Acid Concentrations on Synthesis and Stability of Maghemite Nanoparticles Suspension", *The Scientific World Journal*, Vol. 2014, pp. 1-6, 2014.
 24. Martin, M. N., Allen, A. J., MacCuspie, R. I., and Hackley, V. A., "Dissolution, Agglomerate Morphology, and Stability Limits of Protein-Coated Silver Nanoparticles", *Langmuir*, Vol. 30, pp. 11442-11452, 2014.
 25. Senevirathna, T. C., Hewathilake, H. P. T. S., Wijayasinghe, H. W. M. A. C., Balasooriya, N. W. B., and Pitawala, H. M. T. G. A., "Structural Modification of Sri Lankan Vein Graphite using Microwave Irradiation Technique", *Journal of Geological Society of Sri Lanka*, Vol. 19, pp. 11-16, 2018.
 26. Bagheri, R., Karimzadeh, F., Kermanpur, A., and Kharaziha, M., "The Novel Immobilization of G-Quadruplex Aptamer on Cu Deposited Surface using Electrochemical Method", *Materials Letters*, Vol. 282, p. 128703, 2021.
 27. Patil, C. M., Santhanam, K. S. V., and Kandlikar, S. G., "Development of a Two-Step Electrodeposition Process for Enhancing Pool Boiling", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 79, pp. 989-1001, 2014.
 28. Cao, X., Xu, L., Wang, C., Li, S., Wu, D., Shi, Y., Liu, F., and Xue, X., "Electrochemical Behavior and Electrodeposition of Sn Coating from Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvents", *Coatings*, Vol. 10, pp. 1154-1164, 2020.
 29. Mohammadia, H., Aminea, A., Rhazia, M. E., and Brett, C. M. A., "Copper-Modified Gold Electrode Specific for Monosaccharide Detection Use in Amperometric Determination of Phenylmercury Based On Invertase Enzyme Inhibition", *Talanta*, Vol. 62, pp. 951-958, 2004.
 30. Domg, R., Harouna, M., Tcheka, C., Tchatchueng, J. B., Tsafam, A., Domga, N. K., and Dikdim, D., "Batch Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on Adsorption of Methylene Blue in Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared", *Chemistry Journal*, Vol. 1, pp. 172-181, 2015.

SYNTHESIS AND EVALUATION OF COPPER/COPPER OXIDE (II) NANOPARTICLES ON GOLD SURFACE BY CHEMICAL OXIDATION METHOD

R. Bagheri*, F. Karimzadeh, A. Kermanpur and M. Kharaziha

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

(Received: 5 September 2020; Accepted: 7 April 2021)

ABSTRACT

A new method has been presented for the synthesis of copper (Cu)/copper oxide (CuO)-nanoparticles (NPs), based on the process of corrosion and oxidation of Cu-NPs on the surface of the gold electrode by nitric acid. Cu-NPs were deposited on the surface using potentiometric method. The high concentration of Cu-NPs was estimated by Differential Pulse Voltammetry (DPV). The process of growth and distribution of CuO-NPs on the surface of Cu-NPs using structural analysis of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) showed that nitrate was well absorbed and a sharp hydroxyl peak appeared and a phase of CuO NPs formed on the electrode surface. The surface morphology indicated that the average size reduced from about 150 nm to 50 nm in the presence of nitrate. This can be due to the oxidation of Cu nanoparticles on the surface and reduction of particle size compared to the absence of nitric acid. This simple and low-cost method can be used as a surface modification of antibacterial and active catalyst electrodes.

Keywords: Copper nanoparticles, Nitric acid, Electrochemical, Surface morphology, Oxidation.

1. INTRODUCTION

Copper nanoparticles have special properties, such as high electrical conductivity and surface plasmon resonance [1]. Cu-based nanoparticles are usually composed of metallic Cu and Cu oxides (CuO/Cu₂O) [2]. CuO nanostructures are considered as the suitable material for surface modification because of lower toxicity and a more stable thermodynamic phase than Cu-NPs [3]. Synthesis of CuO nanostructures has been reported by various factors, such as applying a temperature of 300°C and a polymer on the copper surface [4]. In this research, CuO nanoparticles have been applied based on nitric acid using a low-cost method at room temperature. Recently, the effect of nitric acid on various nanomaterials such as graphene and Ag has been reported [5, 6].

In the present study, the synthesis of Cu/CuO-NPs core/shell nanoparticles on the electrode by chemical oxidation method was reported for the first time. So, Cu-NPs were electrochemically deposited on the surface of the gold electrode followed by synthesis of Cu/CuO-NPs on the surface using nitric acid.

*: rana.bagheri@ma.iut.ac.ir

2. MATERIALS AND METHODS

The electrochemical deposition process on the gold electrode was performed in nitrogen gas atmosphere at the scan rate of 20 mV.s⁻¹ for 300 s at room temperature. An electrolyte consisting of 0.03 M CuSO₄ and 1.0 M sulfuric acid solution was used as reported in our previous research [7]. Nitric acid (1.0 mM, 1.0 μL) was dropped on Cu-NPs coated surface.

Electrochemical measurements were performed by a potentiostat-galvanostat equipment (PARSTAT 2273 Model, Ame. Tek company) containing three electrode cells of Ag/AgCl, platinum wire, and Au as reference electrode, counter electrode, and working electrode, respectively. X-ray diffraction pattern (XRD, X'Pert Pro X-Ray Diffractometer, Phillips, Netherlands) was employed with Cu K α radiation ($k= 0.154$ nm) in 2θ range of 20°–100°. Morphology of the Cu/CuO-NPs was evaluated using a Scanning Electron Microscope (SEM, model Philips, XL30). The formation of functional groups was characterized by Tensor27 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

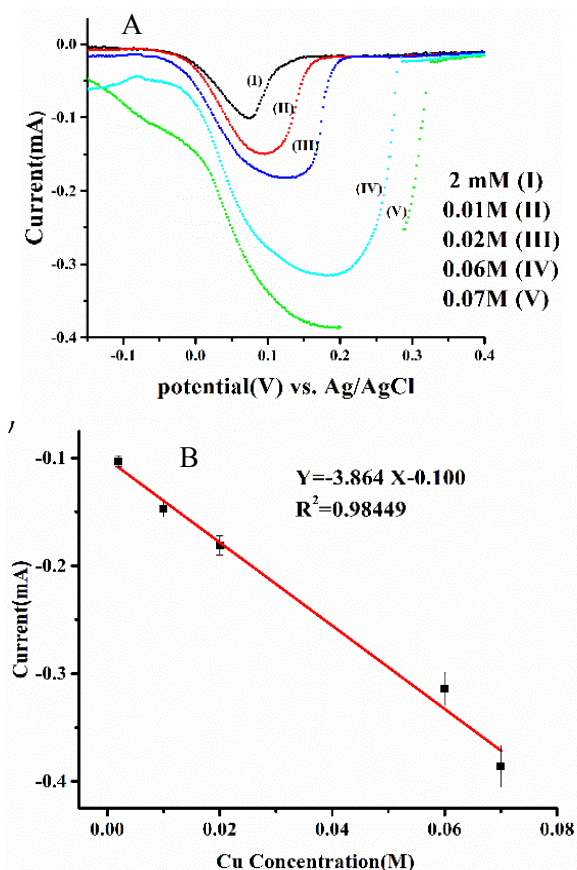


Figure 1. a) DPV curves of Cu-NPs, and b) The calibration curve at different concentrations (pH 7.4 and $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Electrochemical

Differential Pulse Voltammetry (DPV) in various concentrations of Cu (2.0 mM -0.07 M) was used to estimate the amount of Cu deposited on the electrode surface (Figure 1). The results showed that the amount of current was increased with increasing the concentration of Cu ions. The effect of Cu ion concentration in the calibration curve with a correlation coefficient of 0.984 and the linear regression equation was obtained as $I_{pc} = -1.2868C - 0.03363$ (A/dm^2), where C is the concentration of Cu ions and I_{pc} is the current intensity. The amount of current of the gold electrode after the deposition process in the old solution (0.03 M) was obtained via the DPV method. The Cu concentration in the solution was estimated 0.061 M based on the calibration curve. The real amount of Cu deposition on the electrode surface was calculated 0.012 M indicating an acceptable amount of Cu on the electrode surface [8].

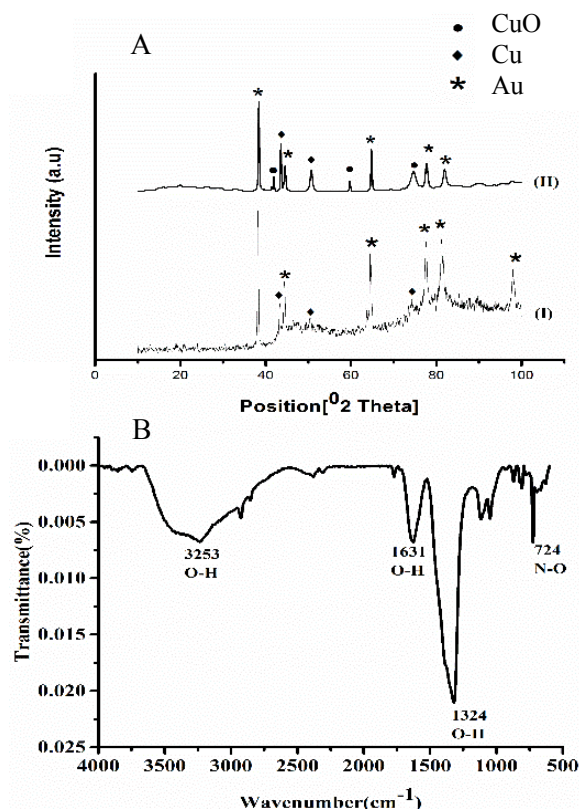


Figure 2. a) XRD patterns of Cu-NPs electrode in the (I) absence and (II) presence of nitric acid, and b) FTIR spectra of Cu-NPs electrode in the presence of nitric acid

3.2. Structural and morphological study of the electrode surface

The XRD patterns of Cu-NPs electrode in the absence and presence of nitric acid demonstrated characteristic peaks of Cu (200) and Cu (111) at $2\theta = 43.47^\circ$ and 50.37° , respectively, confirming the Cu deposition (Figure 2.a). In addition, new peaks have appeared at 42.20° , 59.21° , and 74.62° indicating CuO phases. Scherrer equation calculations revealed that the size of Cu nanocrystals was reduced from about 45 nm to 7 nm in the presence of nitric acid indicating the oxidation of copper particles under the influence of nitric acid on the Cu (111). The FTIR spectroscopy of electrode in the presence of nitric acid indicated a new peak of N-O group vibrations at 1724 cm^{-1} [9] compared to the previous report (Figure 2.b) [7]. The sharp peak of hydroxyl was detected at 1324 cm^{-1} due to the effect of the oxidation process of Cu particles [6].

The SEM image of the Cu-NPs and Cu/CuO-NPs electrodes determined the formation of uniform and spherical particles on the whole surface (Figure 3). Their average size reduced

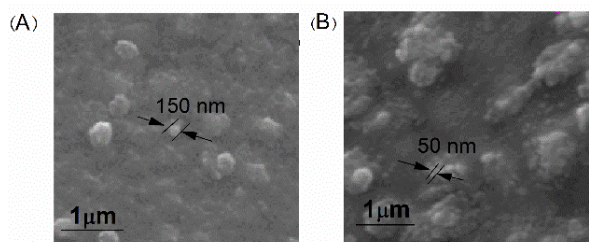


Figure 3. SEM images of (A) Cu-NPs, and (B) Cu/CuO-NPs electrodes (insert: small magnification of image).

from 150 nm to 50 nm on Cu/CuO-NPs electrode indicating the oxidation process of Cu-NPs with low thermodynamic resistance and conforming formation of CuO nanolayers.

4. CONCLUSION

A novel synthesis of Cu/CuO-NPs core/shell by chemical oxidation method on a gold electrode was determined. The process of deposition of Cu-NPs on the electrode surface was obtained. The real amount of Cu-NPs on the electrode surface was found 0.012 M. The XRD patterns were indicated new peaks of CuO phases due to oxidation of Cu-NPs on the electrode surface. Therefore, Cu/CuO-NPs core/shell can be easily synthesized at room temperature on the electrode surface which would be effective for surface modification.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the support provided by Isfahan University of Technology for this research.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that there is no conflict of interest for this paper.

REFERENCE

1. Akihiro, Y., and Norzafriza, A., "Electrical Conductivity of Copper Nanoparticle Thin Films Annealed at Low Temperature", *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 7033-7037, 2010.
2. Zheng, C., Cao, J., Zhang, Y., and Zhao, H., "Insight Into Oxidation Mechanism of Cu-

Based Oxygen Carrier (Cu/Cu₂O/CuO) in Chemical Looping Combustion", *Energy Fuels*, Vol. 34, pp. 8718-8725, 2020.

3. Akhavan, O., and Ghaderi, E., "Cu and CuO Nanoparticles Immobilized by Silica Thin Films as Antibacterial Materials and Photocatalysts", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 219-223, 2010.
4. Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., and Yang, S., "CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications", *Progress in Materials Science*, Vol. 60, pp. 208-337, 2014.
5. Martin, M. N., Allen, A. J., MacCuspie, R. I., and Hackley, V. A., "Dissolution, Agglomerate Morphology, and Stability Limits of Protein-Coated Silver Nanoparticles", *Langmuir*, Vol 30, pp. 11442-11452, 2014.
6. Senevirathnal, T. C., Hewathilake, H. P. T. S., Wijayasinghe, H. W. M. A. C., Balasooriya, N. W. B., and Pitawala, H. M. T. G. A., "Structural Modification of Sri Lankan Vein Graphite using Microwave Irradiation Technique", *Journal of Geological Society of Sri Lanka*, Vol. 19, pp. 11-16, 2018.
7. Bagheri, R., Karimzadeh, F., Kermanpur, A., and Kharaziha, M., "The Novel Immobilization of G-quadruplex Aptamer on Cu Deposited Surface Using Electrochemical Method", *Materials Letters*, Vol. 282, p. 128703, 2021.
8. Mohammadi, H., Amine, A., Rhazi, M. E., and Brett, C. M. A., "Copper-Modified Gold Electrode Specific for Monosaccharide detection Use in Amperometric Determination of Phenylmercury Based Oninvertase Enzyme Inhibition", *Talanta*, Vol. 62, pp. 951-958, 2004.
9. Domg, R., Harouna, M., Tcheka, C., Tchatchueng, J. B., Tsafam, A., Domga, N. K., and Dikdim, D., "Batch Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on Adsorption of Methylene Blue in Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared", *Chemistry Journal*, Vol. 1, pp. 172-181, 2015.