فصلنامه سرامیک ایران

سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید مس به روش الکتروشیمیایی: بررسی ترکیب الکترولیت

حمیدرضا احمدی، غلامرضا خلج، مجید پورعبدالله، مرتضی محمودان، محمدحسین معلم

گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران

چکیده: *اکسید مس به روش‌های مختلفی از جمله الکترولیز، احیای نمک‌های مس یا اکسید مس، اکسایش حرارتی و آب‌گرمایی به دست می‌آید. روش الکتروشیمیایی به علت هزینه، دمای پایین، سهولت کار، خلوص بالا و همخوانی با محیط زیست بسیار مورد توجه است. در این پژوهش تأثیر الکترولیت NaCl، Na_2SO_4 و CTAB (cetyltrimethylammonium bromide, $C_{19}H_{42}BrN$) در سنتز نانوذرات Cu_2O به روش الکتروشیمی مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات NaCl در سه مقدار ۵۸/۵، ۱۱۷ و ۱۷۵/۵ (g/lit)؛ تغییرات Na_2SO_4 در غلظت‌های ۲۴، ۳۲ و ۴۸ (g/lit) و تغییرات CTAB در محدوده ۲، ۴، ۶ و ۱۵ (g/lit) انتخاب شد. چگالی جریان و دما ثابت و به ترتیب برابر با ۰/۴ آمپر بر سانتی‌مترمربع و ۷۰ درجه سانتی‌گراد و فاصله بین کاتد و آند ۲/۵ سانتی‌متر ثابت در نظر گرفته شد. جهت مشاهده ریخت‌شناسی نمونه‌ها و شناسایی ترکیب و تعیین اندازه ذره از FESEM و XRD استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت الکترولیت NaCl و Na_2SO_4، خلوص Cu_2O بیش‌تر می‌شود. اندازه بلورک‌های Cu_2O زیر ۱۰۰ نانومتر و تشکیل Cu_2O به صورت چند بلوری بود. همچنین غلظت بالای NaCl نسبت به Na_2SO_4 نتیجه بهتری را در برداشت. CTAB به طور موثری مانع رشد نانوذرات Cu_2O بود و اندازه ذرات با افزایش CTAB رابطه معکوس داشت. بهترین نتیجه در نمونه با CTAB (g/lit) ۴ و NaCl (g/lit) ۱۷۵ به دست آمد. نانوذرات Cu_2O با خلوص بالا و اندازه بلورک ۲۷/۸۷ نانومتر تولید شد.*

کلمات کلیدی: *نانوذرات، اکسید مس، سنتز الکتروشیمیایی، الکترولیت.*

نویسنده اول:
دکتر حمیدرضا احمدی
نویسنده مسئول:
دکتر غلامرضا خلج
دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه
* gh.khalaj@srbiau.ac.ir

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۲۷ تا ۴۰
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۱/۱۱/۱۷
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۲/۰۱/۱۶

DOR: 20.1001.1.17353351.1402.19.0.1.4

۱- مقدمه

نانومواد به دلیل طیف گسترده‌ای از کاربردها و همچنین خصوصیات عالی نوری، شیمیایی و فیزیکی آن‌ها در پژوهش‌های علمی مورد توجه قرار گرفته‌اند. تهیه نانوذرات اکسید فلز با استفاده از روش‌های مرسوم به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است؛ روش‌هایی مانند: سنتز سونوشیمیایی، هیدروترمال، سل- ژل، احتراقی، رسوب شیمیایی، احیای فلزی و روش‌های سنتز سبز [۱، ۲]. در این میان، نانوذرات اکسید مس (Cu_2O) از اهمیت بسزایی برخوردار است و کاربردهای زیادی در ذخیره مغناطیسی، حسگرها، کاتالیست‌ها و ... دارند [۳]. نانوساختارهای اکسید مس از خواص جالب مانند گاف نوار[1] مناسب (۲ eV~) و موقعیت نوار هدایت، ضریب جذب نوری بالا و انرژی برانگیختگی زیاد برخوردار است [۴]. این ماده در کاربردهای مختلفی مانند سلول‌های خورشیدی،

[1] band gap

کاتالیست‌های آلی، اکسیداسیون CO، حسگرهای گازی، آند برای باتری‌های لیتیوم، ابر خازن‌ها، و غیره استفاده می‌شود [۵]. در سال‌های اخیر، اکسیدهای نیم‌رسانای یک‌بعدی به دلیل کاربردهای بالقوه در قطعات اپتوالکترونیک بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶، ۷]. اکسید مس به عنوان یک نیم‌رسانای نوع p با دو فاز شناخته شده CuO و Cu_2O و یک فاز شبه‌پایدار Cu_4O_3 (که ترکیب میانی بین دو ترکیب قبلی است)، مورد استفاده است [۸]. نکته قابل توجه این است که اکسید مس، غیرسمی و دوستدار محیط زیست و همچنین ارزان و قابل دسترس است [۹]. از این اکسید همچنین در زمینه فوتوکاتالیست، پوشش ضدرسوب، فوتوالکترود محفظه‌های الکتروشیمی و ... استفاده می‌شود [۱۰، ۱۱].

اکسید مس به روش‌های مختلفی از جمله الکترولیز، احیای نمک‌های مس یا اکسید مس، اکسایش حرارتی و آب‌گرمایی به دست می‌آید [۱۲]. روش الکتروشیمیایی به علت هزینه، دمای پایین، سهولت کار، خلوص بالا و همخوانی با محیط زیست بسیار مورد توجه است. در این بین پارامترهایی چون دانسیته، جریان، جنس الکترود، دما، زمان، ولتاژ، غلظت الکترولیت و نوع آن و محافظت‌کننده نقش اساسی بازی می‌کنند. با توجه به مطالعات انجام شده به نظر می‌آید که نقش جنس الکترود و نوع الکترولیت و غلظت آن در ستز نانوذرات Cu_2O کم‌تر بررسی شده است [۱۳].

در سال‌های اخیر از $Cu(OH)_2$ و نمک‌های قلیایی مس به عنوان مواد اولیه مناسب در سنتز اکسید مس استفاده شده است. $Cu(OH)_3NO_3$ و $Cu_2CI(OH)_3$ برای تهیه نانومیله‌ها و نانوسیم‌های $Cu(OH)_2$ و نانوذرات و نانوتسمه‌های CuO انتخاب شدند [۱۴]. از روش آب‌گرمایی برای سنتز نانوذرات اکسید مس با $Cu_4SO_4(OH)_6$ به عنوان ماده آغازین استفاده شده است [۱۵]. برای سنتز نانوذرات مس در روش تجزیه گرمایی از ترکیب ماده فعال‌کننده سطحی[1]– فلز در محلول ماده فعال‌کننده سطحی داغ با استفاده از $[Cu(acac)_2]$ در اولی‌ال‌آمین گزارش شده است [۱۶]. همچنین از ماده اولیه $Cu(OCH(Me)CH_2NMe_2)_2$ در سنتز نانوذرات مس تک پراکندگی[2] به روش تجزیه گرمایی استفاده شده است [۱۷]. سنتز نانوذرات مس را با استفاده از ماده اولیه جدید سالیسیلیدآمینیت در اولی‌ال‌آمین انجام شده است [۱۸]. در این روش برای تهیه نانوذرات مس و اکسید مس، از یک محلول شامل ۰/۵ گرم $[Cu(sal)_2]$ و ۱۰ میلی‌لیتر $C_{18}H_{37}N$ استفاده شد. نانوذرات اکسید مس کلوئیدی با استفاده از روش سنتز کلوئید– حرارتی از انحلال مونوهیدرات استات مس $[(Cu(CH_3COO)_2.H_2O)]$ با درصد وزنی ۰/۱۲ در دی‌متیل فرم آمید $[(CH_3)_2NC(O)H]$ با نسبت خاص تهیه شد [۱۹]. در روش رسوب‌دهی سریع برای سنتز نانوذرات اکسید مس با پراکندگی بالا[3]، از محلول آبدار استات مس و اسید استیک استفاده شد [۲۰]. همچنین، از روش مایسل معکوس برای تهیه نانوذرات اکسید مس استفاده شده است. در این روش، ابتدا اکسالات مس از دو میکروامولسیون سنتز می‌شود. در مرحله دوم، ذرات اکسالات مس در معرض تجزیه گرمایی دقیق، برای تشکیل نانوذرات اکسید مس قرار می‌گیرد. اندازه نانوذرات در این روش بین ۲۵ تا ۳۰ نانومتر با کم‌ترین تراکم اندازه‌گیری شده است [۲۱].

در سنتز نانوذرات اکسید مس به روش‌های الکترولیز، احیای نمک‌های مس، اکسایش حرارتی[4]، آب‌گرمایی[5] و ... موفقیت‌هایی به دست آمده است؛ اما روش الکترولیز به علت سادگی فرآیند و کنترل آسان مناسب‌تر می‌باشد [۲۲]. برای تهیه پودر مس الکترولیتی با تغییر دادن شرایط الکترولیز نظیر افزایش دانسیته جریان کاتد، کاهش غلظت یون مس و افزایش میزان اسید در داخل الکترولیت می‌توان به جای نشاندن یک لایه مسی بر روی کاتد به پودر مس دست یافت [۲۳]. سائو و وانگ توانستند شکل‌های مختلف این اکسید را با استفاده از روش احیای Cu(II) توسط گلوکز تحت شرایط قلیایی به دست آورند [۲۴، ۲۵]. یانگ و همکارانش موفق شدند با استفاده از روش الکتروشیمی اکسید مس را با اندازه ۳۵ نانومتر در محلول NaCl و الکترود مس سنتز کنند. آن‌ها همچنین خاصیت فوتوکاتالیستی این اکسید را نیز بررسی کردند [۲۶]. وی و همکارانش رفتار الکتروشیمیایی این اکسید را مورد بررسی قرار دادند [۲۷].

با توجه به مطالعات انجام شده، نقش نوع الکترولیت و غلظت آن در سنتز نانوذرات اکسید مس (Cu_2O) کم‌تر بررسی شده است.

[1] surfactant
[2] mono-dispersion
[3] high dispersion
[4] thermal oxidation
[5] hydrothermal

هدف از انجام این پژوهش سنتز نانوذرات اکسید مس و بررسی اثر نوع و غلظت الکترولیت‌های مختلف و شرایط بهینه جریان و اختلاف پتانسیل بر روی آن می‌باشد. متغیرها در این پژوهش شامل مقدار NaCl، CTAB و Na_2SO_4بود. مشخصه‌یابی ساختاری نانوذرات تولید شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شد.

۲- مواد و روش کار

در این پژوهش جنس آند و کاتد از تسمه نازک مسی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد انتخاب شد. عرض و ضخامت تسمه‌ها به ترتیب ۴۰ و ۱ میلی‌متر بود. از NaOH و Na_2SO_4 و NaCl با خلوص بالای ۹۹٪ (Merck KGaA آلمان) به عنوان الکترولیت و از CTAB (cetyltrimethylammonium bromide, $C_{19}H_{42}BrN$) به عنوان محافظت‌کننده در الکترولیت استفاده شد. حجم محلول الکترولیت در کلیه آزمایش‌ها ثابت و برابر ۵۰۰ cm^3 بود و محلول الکترولیت شامل NaCl یا Na_2SO_4 بود که برای تنظیم pH به الکترولیت NaOH افزوده و به عنوان ماده افزودنی از دی‌کرومات پتاسیم ۰/۱ g/lit استفاده شد.

چگالی جریان و دما ثابت و به ترتیب برابر با ۰/۴ A/cm^2 و ۷۰ ^oC ، فاصله بین کاتد و آند ۲/۵ سانتی‌متر و زمان هر آزمایش ۱۵ دقیقه، در نظر گرفته شد. غلظت NaOH و $K_2Cr_2O_7$ به ترتیب برابر ۰/۵ و ۰/۰۴ (آب g/lit) در نظر گرفته شد. همچنین شرایط حمام براساس چگالی جریان ثابت ۰/۴ (A/cm^2) کنترل شد. سطوح آندها طوری انتخاب شد که با تغییر چگالی جریان، آمپر ثابت باشد. جدول ۱ شرایط انجام آزمایش ها را برای تولید پودر اکسید مس نشان می‌دهد. آزمایش‌های A, B, C بر مبنای استفاده از تغییرات غلظت الکترولیت مقدار NaCl، آزمایش‌های D, E, F بر اساس تغییرات غلظت الکترولیت مقدار Na_2SO_4 انجام شد. آزمایش های G، H، I، J بر اساس استفاده از تغییرات غلظت CTAB انجام شد.

قبل از انجام الکترولیز، آند و کاتد به خوبی پولیش و تمیز شدند. برای پولیش آند و کاتد (آند با طول و عرض به ترتیب ۱۰۰ × ۱۰ میلی‌متر و کاتد با ابعاد ۱۰۰ × ۲۰ میلی‌متر) از سنباده‌های ۸۰۰ تا ۲۰۰۰ استفاده شد، سپس آن‌ها با آب مقطر و الکل شسته شده و خشک شدند. یک طرف کاتد و آند و لبه‌ها با لاک پوشش داده شدند. برای انجام الکترولیز، آند و کاتد مسی در داخل وان شیشه ای و به فاصله ۲/۵ سانتی‌متر از یکدیگر (در محلول شامل NaOH، $K_2Cr_2O_7$، NaCl، Na_2SO_4، CTAB) آویزان شدند. در حین انجام آزمایش، محلول به طور مرتب و با سرعت پایین، بر روی همزن مغناطیسی همزده می‌شد.

جدول۱: شرایط انجام آزمایش‌ها

متغیر		کد نمونه	NaCl (g/lit)	Na_2SO_4 (g/lit)	CTAB (g/lit)	ولتاژ (V)	شدت جریان (A)
غلظت الکترولیت	NaCl	A	۵۸/۵	۰	۰	۲۳	۱/۶
		B	۱۱۷	۰	۰	۱۲	۱/۶
		C	۱۷۵/۵	۰	۰	۳/۹	۱/۶
	Na_2SO_4	D	۰	۲۴	۰	۱۰	۱/۶
		E	۰	۳۲	۰	۸/۶	۱/۶
		F	۰	۴۸	۰	۶/۷	۱/۶
تغییرات CTAB		G	۱۷۵/۵	۰	۲	۱/۶	۱/۶
		H	۱۷۵/۵	۰	۴	۴/۲	۱/۶
		I	۱۷۵/۵	۰	۶	۷/۷	۱/۶
		J	۱۷۵/۵	۰	۱۵	۴/۹	۱/۶

فاصله آند و کاتد از ته وان الکترولیز به اندازه‌ای بود که بر اثر جمع شدن پودرها در ته وان، اتصال کوتاه بین آند و کاتد رخ ندهد. پس از تهیه محلول الکترولیت مربوط به هر آزمایش، آن را به داخل وان ریخته و جریان الکتریکی مستقیم (DC) تولید شده توسط

یک‌سوکننده[1] با استفاده از سیم‌های رابط به آند و کاتد مذکور منتقل شد. هر آزمایش به مدت ۱۵ دقیقه انجام شده و بعد از این زمان، پودر تولید شده را به مدت ۵ دقیقه با دور ۴۰۰۰ دور بر دقیقه داخل دستگاه سانتریفیوژ گذاشته، سپس از صافی عبور داده و در آخر با آب مقطر خالص شستشو داده شده، سپس در آون گذاشته تا خشک شود. پودر به دست آمده جهت انجام آنالیزهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت. از روش شرر برای تعیین اندازه بلورک Cu_2O از پیک اصلی توسط معادله (۱) استفاده شد.

$$L_c = k\lambda/\beta\cos\theta \qquad (۱)$$

که k: مقداری ثابت و برابر با ۰/۹ است (مربوط به شکل ذرات)، λ: طول موج اشعه x (λ= ۰/۱۵۴ nm)، β: عرض پیک در نصف ارتفاع (بر حسب رادیان)، θ: زاویه براگ، L_c: اندازه بلورک (nm) است.

در این پژوهش از یکسوکننده ساخت شرکت hera LABORASYSTEM مدل SAP2410 با محدوده ولتاژ ۳۰-۰ ولت و محدوده جریان ۰- ۱۰ آمپر (شامل جریان مستقیم DC و متناوب AC و مستقیم پالسی PC) جهت ایجاد جریان‌های مورد نظر استفاده شد. جهت مشاهده ریخت‌شناسی پودرهای تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Mira 3, TESCAN) استفاده شد به منظور آنالیز فازی پودر Cu_2O تولید شده و هم‌چنین تعیین اندازه بلورک به دست آمده از دستگاه پراش اشعه X مدل GNR-MPD 3000 استفاده شد. اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات به روش DLS انجام شد.

۳- نتایج و بحث

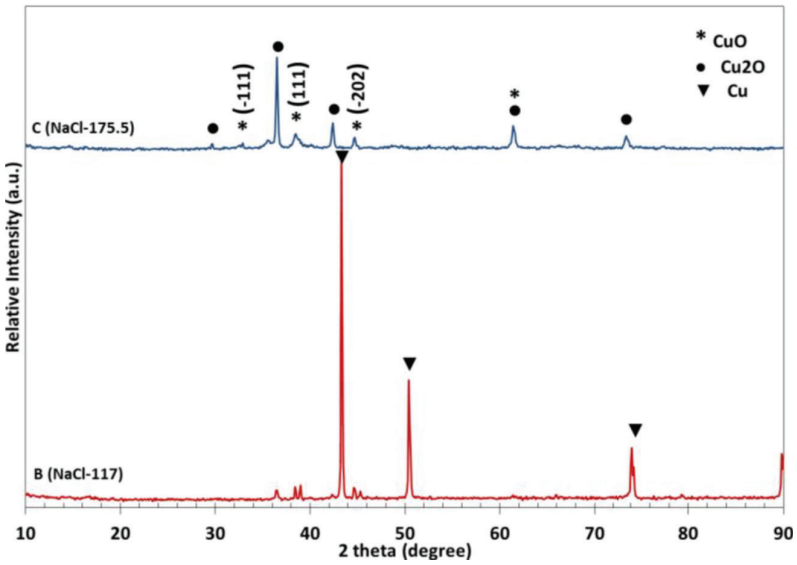
۳-۱-اثر غلظت NaCl در سنتز نانوذرات Cu_2O

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های با غلظت‌های مختلف NaCl در شکل ۱ آمده است. مقدار محصول به دست آمده از نمونه A، برای آزمایش XRD ناکافی بود و در عمل این نمونه از محاسبات کنار گذاشته شد. در نمونه B پیک‌هایی که در زوایای 2θ برابر با ۴۳/۳۳، ۵۰/۴۳ و ۷۴/۰۵ و به ترتیب مطابق با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰)، تشکیل شده، مربوط به فلز مس است. بر اساس کد ICSD 064699، این پیک‌ها، نشان‌دهنده ساختار FCC است. اما در هر دو نمونه B (NaCl-117) و C (NaCl-175) به طور تقریبی پیک‌هایی که در زوایای 2θ برابر با ۳۶/۵۰، ۴۲/۳۷، ۶۱/۳۹ و ۷۳/۴۷ مشاهده می‌شود و به ترتیب منطبق با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) هستند؛ مربوط به ترکیب Cu_2O است. بر اساس کد ICSD 063281، این پیک‌ها، نشان می‌دهند که در تمام نمونه‌ها با کاتد مس، ترکیبCu_2O به صورت BCC تشکیل شده است. در کنار پیک‌های Cu_2O، پیک‌های دیگری نیز مشاهده می شود. پیک‌های به دست آمده در زوایای 2θ برابر با ۳۵/۵۶، ۳۸/۴۵ و به ترتیب مطابق با صفحات (۱۱۱-) و (۱۱۱)، مربوط به CuO با ساختار مونوکلینیک است.

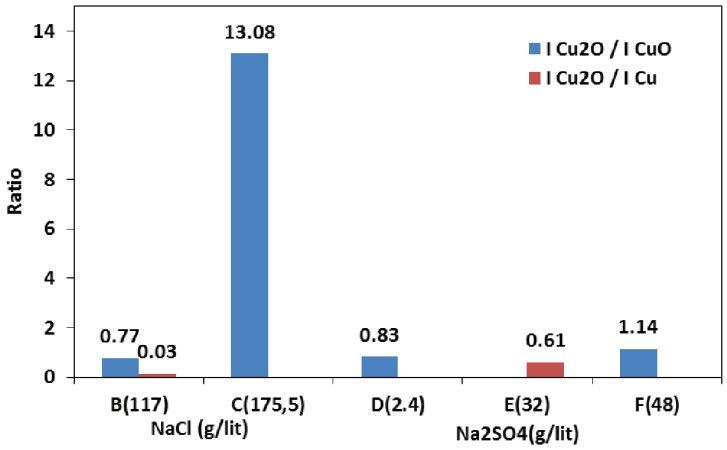
شکل۱ نشان می‌دهد که غلظت الکترولیت بر تشکیل ترکیب مورد نظر یعنی Cu_2O، تأثیر بسزایی دارد. به طوریکه با افزایش غلظت از ۱۱۷ گرم بر لیتر به ۱۷۵ گرم بر لیتر، ترکیب مس حذف و شدت پیک Cu_2O افزایش یافته است. نسبت شدت پیک اصلیCu_2O به شدت پیک اصلی CuO و نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به شدت پیک اصلی Cu نمونه‌ها در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه B که غلظت الکترولیت کم‌تر است میزان تشکیل Cu_2O بسیار کم‌تر است به طوری که مس ترکیب اصلی آن را تشکیل می‌دهد. اما با افزایش غلظت الکترولیت NaCl از تشکیل مس جلوگیری شده و میزان ترکیب Cu_2O افزایش داشته است. همچنین شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت الکترولیت NaCl، میزان CuO کاهش می‌یابد، و با در نظرگرفتن نسبت بالای Cu_2O/CuO، خلوص قابل توجهی ازCu_2O در نمونه C تشکیل شده است.

در اثر یک جریان پایدار و به دلیل فرایند یونیزاسیون، NaCl یونیزه می‌شود. مس از آند جدا و روی کاتد قرار می‌گیرد. الکترون‌ها از قطب منفی به کاتد جریان می‌یابند، یون‌های Cu^{2+} به سمت کاتد و یون‌های Cl^- به سمت آند حرکت می‌کنند. واکنش اکسیداسیون در آند صورت می‌گیرد و واکنش احیا در کاتد رخ می‌دهد، و اتم‌های مس در کاتد رسوب می‌کند. چسبندگی نانوذرات به زیرلایه بسیار تعیین‌کننده و مهم است. در تولید پودر باید پارامترها به گونه‌ای انتخاب شوند که چسبندگی به حداقل برسد و پودر به راحتی جدا شود.

[1] rectifier



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف NaCl



شکل ۲: نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به شدت پیک اصلی CuO و Cu در نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف Na_2SO_4 و NaCl

پارامترهای مختلفی در این مورد دخیل هستند. غلظت کم یون فلز در محلول الکترولیت، دانسیته جریان بالا، غلظت اسید بالا و جنس کاتد از جمله این عوامل هستند [۲۸]. علاوه بر آنچه گفته شد، خاصیت تبادل الکترون کاتد هم می‌تواند بر روی نرخ رسوب‌دهی، مورفولوژی رسوب و اندازه ذرات رسوب اثر داشته باشد. واکنش‌های احتمالی در شرایطی که الکترولیت آن NaCl باشد ممکن است به صورت زیر باشد [۴، ۲۱ و ۲۹]. واکنش‌های ۲ و ۳ در واقع واکنش اکسیداسیون مس در آند را نشان می‌دهد:

$$۲Cu \rightarrow 2Cu^{2+} + 2e^{-} \quad (۲)$$

$$Cu + Cl^{-} \rightarrow (CuCl)^{-}_{adsorption} \quad (۳)$$

واکنش‌هایی که در کاتد و محلول الکترولیت ممکن است رخ دهد به صورت واکنش‌های ۴ الی ۱۰ است.

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-} \quad (۴)$$

$$(CuCl)^{-}_{adsorption} + (n-1)Cl^{-} - e- \rightarrow CuCl^{n-1}_{n} \quad (۵)$$

$$CuCl^{n-1}_{n} + 2OH^{-} \rightarrow Cu(OH^{-})^{2} + nCl^{-} \quad (۶)$$

$$۲Cu(OH)^{-}_{2} \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2OH^{-} \quad (۷)$$

$$Cu_2+ +2e^{-} \rightarrow Cu \quad (۸)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (۹)$$

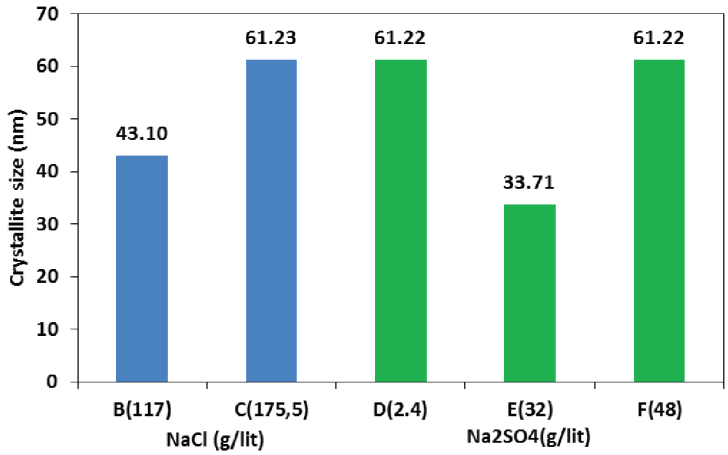
$$2Cu^+ + 2OH^- \rightarrow CuO + Cu_2O \quad (10)$$

برای تشکیل Cu_2O لازم است که واکنش‌های ۳ الی ۷ انجام شود. به نظر می‌آید در این فرآیند غلظت کلر مهم باشد. در نمونه B، به علت اینکه غلظت NaCl کم‌تر است واکنش‌های مذکور به میزان کافی برای تشکیل Cu_2O انجام نمی شود. بنابراین این احتمال وجود دارد که واکنش‌های ۸ الی ۱۰ به نسبت دیگر واکنش‌ها، بیش‌تر انجام شده است؛ که نتیجه آن، Cu بیش‌تر و Cu_2O و CuO کم‌تر است. با افزایش غلظت NaCl به علت اینکه غلظت یون کلر افزایش می‌یابد واکنش‌های ۳ الی ۷ نسبت به دیگر واکنش‌ها غالب می‌شود؛ که حاصل آن تشکیل Cu_2O بیش‌تر و CuO کم‌تر می‌باشد.

جدول ۲ اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورک Cu_2O به روش شرر را دربر دارد. جدول ۲ و شکل ۳ نشان می‌دهد غلظت NaCl می‌تواند بر اندازه بلورک Cu_2O تأثیر گذارد. آنچه که مسلم است این است که اندازه بلورک نمونه‌های جدول ۱ کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر شده‌اند. در نمونه B اندازه بلورک ۴۳/۱۰ نانومتر شده است. ولی با افزایش غلظت NaCl اندازه بلورک بیش‌تر می‌شود؛ که احتمالا این امر ناشی از کلوخه شدن ذرات Cu_2O می‌باشد.

جدول ۲: اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورک‌های Cu_2O به روش شرر با غلظت‌های مختلف NaCl

نمونه	غلظت NaCl (g/lit)	پیک اصلی Cu_2O (2θ)	FWHM	FWHM خطای دستگاه در زاویه پیک اصلی	اندازه بلورک (nm)
B	۱۱۷	۳۶/۴۵۶۳	۰/۲۴۶۰	۰/۱۰۳۲	۴۳/۱۰
C	۱۷۵/۵	۳۶/۵۰۵۸	۰/۱۹۶۸	۰/۱۰۳۲	۶۱/۲۳



شکل ۳: تاثیر غلظت NaCl و Na_2SO_4 در اندازه بلورک Cu_2O

شاخص[1] بلورینگی از جمله پارامترهایی است که بیانگر چند بلوری و یا تک بلوری بودن ذرات سنتز شده است [۲۲، ۲۳]. این پارامتر با استفاده از نسبت اندازه ذره به دست آمده از تصویر SEM و یا TEM و XRD محاسبه می‌شود (رابطه ۱۱). جدول ۳ نتایج به دست آمده برای نمونه C را نشان می‌دهد.

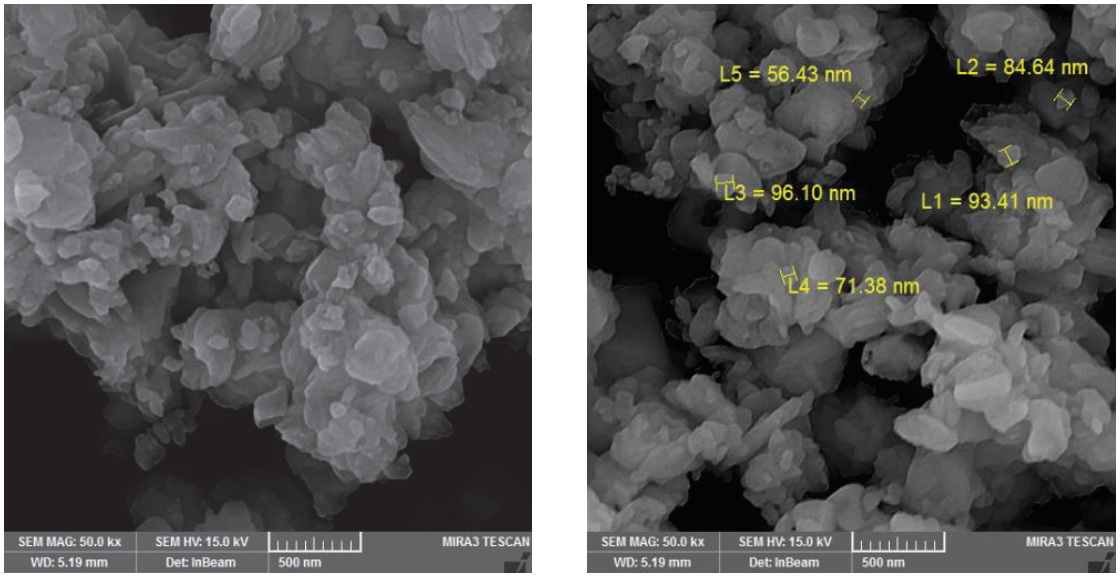
$$I_{cry} = \frac{D_{p\,(SEM\,or\,TEM)}}{D_{cry\,(XRD)}} \; (I_{cry} \geq 1.00) \quad (۱۱)$$

جدول ۳: شاخص بلورینگی نمونه C

نمونه	غلظت NaCl (g/lit)	D_p (nm)	D_{cry} (nm)	I_{cry} (unitless)	نوع ذره
C	۱۷۵/۵	۱۱۰/۰۲۴	۶۱/۲۳	۱/۴۱	چند بلوری

[1] index

اگر این داده نزدیک یک باشد، ترکیب سنتز شده تک‌بلوری است و اگر بیش از یک باشد، چند بلوری است. نتایج جدول ۳ نشان می دهد که شاخص بلورینگی نمونه‌ها تا حدی بیش از یک است و بیانگر آن است که ترکیب Cu_2O به صورت تقریبا چند بلوری است.
شکل ۴ تصاویر SEM پودر تولید شده نمونه C را نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهد که ذرات تقریبا به صورت یکنواخت و بلوری به دست آمده‌اند. تیواسانتی[1] مدعی است که ذرات بزرگ‌تر دیده شده در تصاویر SEM مربوط به تشکیل خوشه‌های متشکل از ذرات ریز نانو ناشی از پیوند واندروالس و به علت انرژی سطحی زیاد و انرژی کششی بالای ذرات در مقیاس نانو است [۲۵، ۲۴]. بنابراین ذرات درشت‌تری که دیده می‌شوند به نظر می‌آید ناشی از کلوخه شدن[2] و تجمع خوشه‌ای ذرات نانو ناشی از موارد مذکور باشد و با شاخص بلورینگی جدول ۳ تطابق دارد.



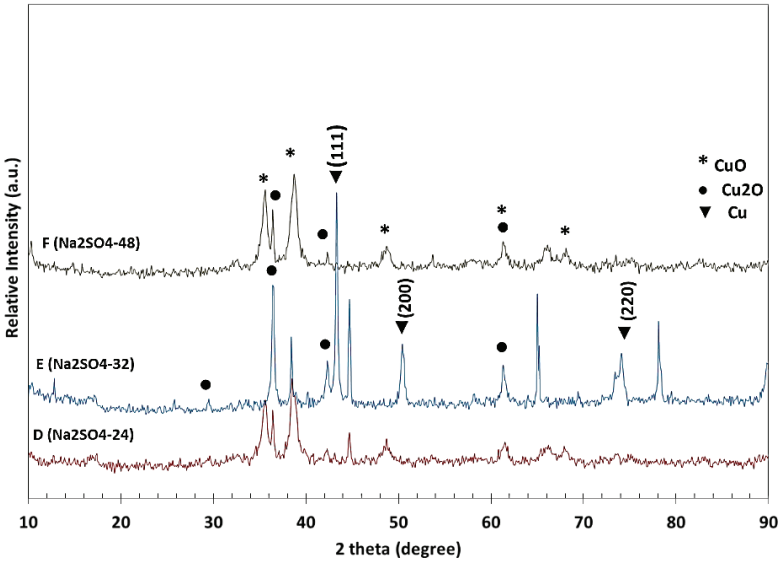
شکل ۴: تصاویر SEM پودر نمونه C

۳-۲- اثر غلظت Na_2SO_4 در سنتز نانوذرات Cu_2O

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف Na_2SO_4 در شکل ۵ آمده است. در هر سه نمونه (Na2SO4-24) D، (Na2SO4-32) E و F (Na2SO4-48) به طور تقریبی پیک‌هایی در زوایای 2θ برابر با ۳۶/۴۴، ۴۲/۳۳، ۶۱/۳۶ و ۷۳/۴۸ مشاهده می‌شود که به ترتیب منطبق با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشند؛ و مربوط به ترکیب Cu_2O است. بر اساس کد ICSD 063281، این پیک‌ها، نشان می‌دهند که در تمام نمونه‌ها با کاتد مس ترکیب Cu_2O، با ساختار BCC تشکیل شده است. در کنار پیک‌های Cu_2O، پیک‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود. پیک‌های به دست آمده مربوط به نمونه F در زوایای 2θ برابر با ۳۵/۶۰، ۳۸/۸۰ و ۴۸/۷۲، به ترتیب مطابق با صفحات (۱۱۱-)، (۱۱۱) و (۲۰۲-) مربوط به CuO با ساختار مونوکلینیک است. تنها در نمونه E پیک‌هایی در زوایای 2θ برابر با ۴۳/۳۳، ۵۰/۴۰ و ۷۴/۰۷، به ترتیب مطابق با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰)، تشکیل شده است که مربوط به فلز Cu است. بر اساس کد ICSD 064699، این پیک‌ها، نشان‌دهنده تشکیل ساختار FCC است.
با توجه به شکل ۵، غلظت Na_2SO_4 در الکترولیت بر تشکیل ترکیب Cu_2O، بی‌تأثیر نیست و علاوه بر خلوص بر نوع ناخالصی‌ها نیز اثر گذاشته است. نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به شدت پیک اصلی CuO و نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به شدت پیک اصلی Cu نمونه‌ها در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه D نسبت به نمونه E که غلظت الکترولیت کم‌تر است، نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به شدت پیک اصلی CuO، پایین‌تر است که بیانگر تشکیل بسیار کم‌تر Cu_2O است. به نظر

[1] T. Theivasanthi
[2] agglomeration

می‌آید با افزایش غلظت الکترولیت Na_2SO_4، به تناسب افزایش نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به ناخالصی‌ها، افزایش تشکیل Cu_2O و کاهش مقدار ناخالصی‌ها صورت می‌گیرد.



شکل ۵: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف Na_2SO_4

واکنش‌های احتمالی در شرایطی که الکترولیت آن Na_2SO_4 باشد ممکن است به صورت زیر باشد [۲۶]. واکنش ۲ در واقع واکنش اکسیداسیون مس است که در آند اتفاق می‌افتد. واکنش‌هایی که در کاتد و محلول الکترولیت ممکن است رخ دهد به صورت واکنش‌های ۸ و ۱۲ الی ۱۵ و ۱۰ است.

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-} \quad (۱۲)$$

$$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + SO_3^{2-} \quad (۱۳)$$

$$Cu^+ + OH^- \rightarrow CuOH \quad (۱۴)$$

$$۲CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O \quad (۱۵)$$

برای تشکیل Cu_2O لازم است که واکنش‌های ۱۲ الی ۱۵ انجام شود. به نظر می‌آید که در غلظت‌های کم‌تر و بیش‌تر Na_2SO_4، واکنش‌های ۱۲ الی ۱۵ غالب‌تر است و در غلظت میانی، واکنش‌های ۲، ۸ و ۱۲ الی ۱۵ نقش اصلی را بر عهده دارند. جدول ۴ اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورک Cu_2O به روش شرر را در بردارد. جدول ۴ و شکل ۳ نشان می‌دهد غلظت Na_2SO_4 می تواند بر اندازه بلورک Cu_2O تأثیر گذارد. آنچه که مسلم است این است که اندازه بلورک نمونه‌ها کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر شده‌اند. در بین نمونه‌ها با اینکه اندازه بلورک نمونه E، کم‌تر است ولی به دلیل خلوص کم‌تر آن، نمونه F نسبت به دو نمونه دیگر بهتر است زیرا از خلوص مناسب‌تری برخوردار است.

جدول ۴: اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورک Cu_2O به روش شرر با غلظت الکترولیت Na_2SO_4

نمونه	غلظت Na_2SO_4 (g/lit)	پیک اصلی Cu_2O (2θ)	FWHM	FWHM خطای دستگاه در زاویه پیک اصلی	اندازه بلورک (nm)
D	۲۴	۳۶/۴۱۹۵	۰/۱۹۶۸	۰/۱۰۳۲	۶۱/۲۲
E	۳۲	۳۶/۴۴۸۶	۰/۲۹۵۲	۰/۱۰۳۲	۳۳/۷۱
F	۴۸	۳۶/۴۰۹۹	۰/۱۹۶۸	۰/۱۰۳۲	۶۱/۲۲

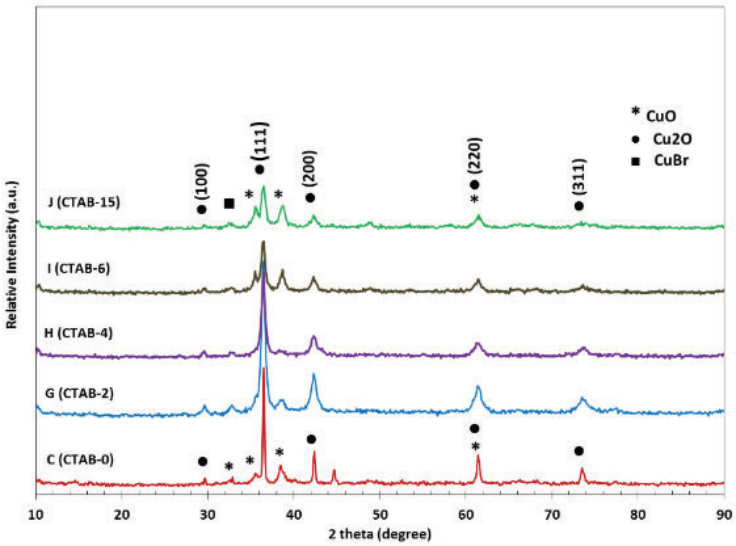
در مجموع اگر بخواهیم در بین همه نمونه‌ها تأثیر غلظت Na_2SO_4 و NaCl را به نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به شدت پیک

اصلی ناخالصی‌ها با یکدیگر مقایسه کنیم (شکل۱)؛ مشاهده می‌کنیم که غلظت بالای NaCl نسبت به Na_2SO_4 نتیجه بهتری را در برداشته است. بنابراین بهترین نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به شدت پیک اصلی ناخالصی‌ها مربوط به نمونه C است که نشان می‌دهد خلوص Cu_2O در این نمونه نسبت به دیگر نمونه‌ها بیش‌تر است. لازم به ذکر است که در بخش بعد برای ادامه آزمایش‌ها این نمونه ملاک قرار گرفت.

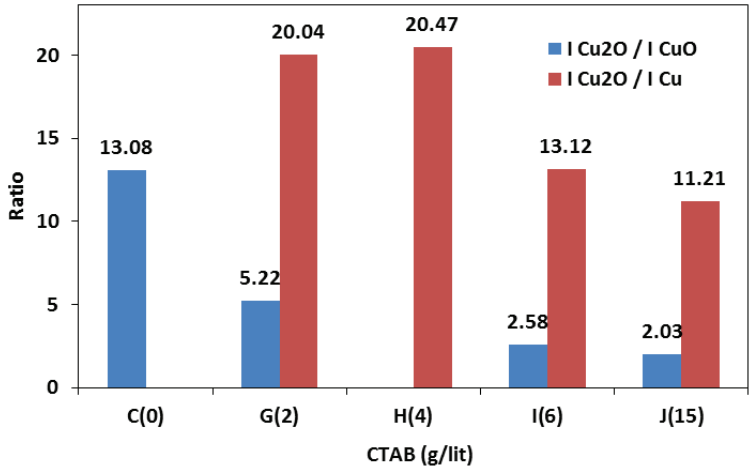
۳-۳- اثر مقدار CTAB در سنتز نانوذرات Cu_2O

با توجه به اینکه شرایط نمونه C، بیش‌ترین خلوص Cu_2O را در برداشت. برای بررسی اثر CTAB، شرایط این نمونه در نظر گرفته شد. در شکل ۶ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با مقادیر مختلف CTAB آورده شده است. به طور تقریبی پیک‌هایی در زوایای 2θ برابر با ۳۶/۴۴، ۴۲/۳۳، ۶۱/۴۱ و ۷۳/۵۶ مشاهده می‌شود که به ترتیب منطبق با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می باشند که مربوط به Cu_2O است. بر اساس کد ICSD 063281، این پیک‌ها، نشان می‌دهند که در تمام نمونه‌ها با کاتد مس، ترکیب Cu_2O با ساختار BCC تشکیل شده است که ترکیب اصلی الگوها را در برمی‌گیرد. در کنار پیک‌های Cu_2O، پیک‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود. پیک‌های به دست آمده در زوایای 2θ در نمونه‌ها تقریبا برابر با ۳۵/۵۴، ۳۸/۷۳، ۳۸/۹۴ و ۳۵/۴۴ و به ترتیب مطابق با صفحات (۱۱۱-)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۰۰۲)، مربوط به CuO با ساختار مونوکلینیک است. در کنار این دو در زاویه حدودی 2θ برابر با ۳۶/۵ مطابق با (۲۱۱)، پیکی مشاهده می‌شود که بر اساس کد ICSD 078278 ممکن است نشان‌دهنده تشکیل CuBr مکعبی باشد. شکل ۶ نشان می‌دهد که شدت پیک‌های ترکیب مورد نظر یعنی Cu_2O و خلوص آن، متأثر از مقادیر مختلف CTAB است.

نسبت شدت پیک اصلیCu_2O به شدت پیک اصلی CuO و نسبت شدت پیک اصلی Cu_2O به شدت پیک اصلی CuBr نمونه‌ها در شکل ۷ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه بدون CTAB (g/lit۰) تنها ناخالصی ایجاد شده CuO است که با توجه به شکل ۶ و ۷ به نظر می‌آید که میزان CuO کم، و با در نظرگرفتن نسبت بالای Cu_2O/CuO، خلوص قابل توجهی از Cu_2O در نمونه بدون CTAB تشکیل شده است. با ورود CTAB، ناخالصی CuBr نیز در کنار CuO، به جز نمونه ۴ CTAB (g/lit) دیده می شود که با توجه به نسبت $Cu_2O/CuBr$، هر چه میزان CTAB افزایش می‌یابد، میزان این نسبت کم می‌شود که به معنی اینست که مقدار CuBr بیش‌تر و مقدار Cu_2O کم‌تر می‌شود. همچنین با توجه به نسبت Cu_2O/CuO، مشاهده می‌شود که با افزایش CTAB، از میزان Cu_2O کاسته و به مقدار CuO افزوده می‌شود. در ۴ (g/lit) CTAB تنها CuBr تشکیل شده است و با توجه به اینکه بیش ترین نسبت $Cu_2O/CuBr$ متعلق به این نمونه است، به نظر می‌آید که بیش‌ترین میزان Cu_2O در این نمونه تشکیل شده است و خلوص Cu_2O در این نمونه نسبت به دیگر نمونه‌ها بهتر است.



شکل ۶: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با مقادیر مختلف CTAB

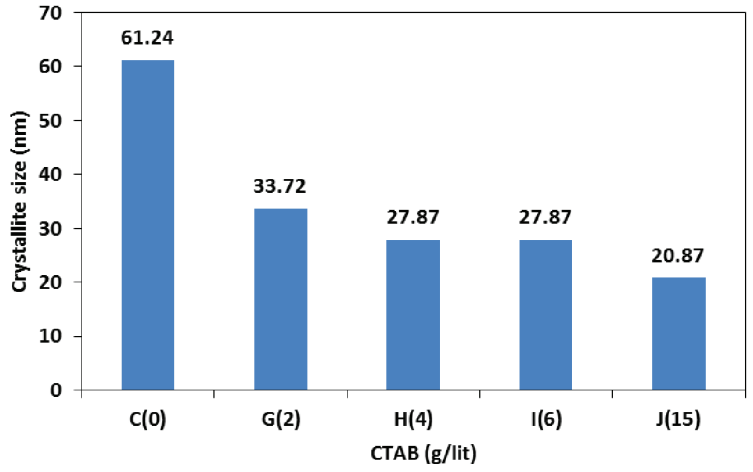


شکل۷: نسبت شدت پیک اصلیCu_2O به شدت پیک اصلی CuO و Cu در نمونه‌هایی با مقادیر مختلف CTAB

جدول ۴ اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورک Cu_2O به روش شرر را در بردارد. شکل ۸ نشان می‌دهد مقادیر CTAB می‌توانند بر اندازه بلورک Cu_2O تأثیر گذارند. آنچه که مسلم است این است که اندازه بلورک نمونه‌های جدول ۴ کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر شده اند. در نمونه بدون CTAB (نمونه C) اندازه بلورک ۶۱/۲۴ شده است. ولی با اضافه شدن CTAB اندازه بلورک کاهش قابل توجهی داشته است به‌طوری‌که با افزودن ۲ g/lit CTAB اندازه بلورک به نصف کاهش پیدا کرد. داده‌ها نشان می‌دهند که اندازه بلورک با افزایش CTAB رابطه معکوس دارد. این نتایج تأکید می‌کنند که ماده فعال‌کننده سطحی CTAB به‌طور موثر مانع رشد نانوذرات Cu_2O شده‌اند.

جدول ۴: اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورک Cu_2O به روش شرر با مقادیر مختلف CTAB

نمونه	مقدار CTAB (g/lit)	پیک اصلی Cu_2O (2θ)	FWHM	FWHM خطای دستگاه در زاویه پیک اصلی	اندازه بلورک (nm)
C	۰	۳۶/۵۰۵۸	۰/۱۹۶۸	۰/۱۰۳۲	۶۱/۲۴
G	۲	۳۶/۴۵۶۳	۰/۲۹۵۲	۰/۱۰۳۲	۳۳/۷۲
H	۴	۳۶/۴۶۵۱	۰/۳۴۴۴	۰/۱۰۳۲	۲۷/۸۷
I	۶	۳۶/۴۷۲۴	۰/۳۴۴۴	۰/۱۰۳۲	۲۷/۸۷
J	۱۵	۳۶/۵۲۲۹	۰/۴۴۲۸	۰/۱۰۳۲	۲۰/۸۷

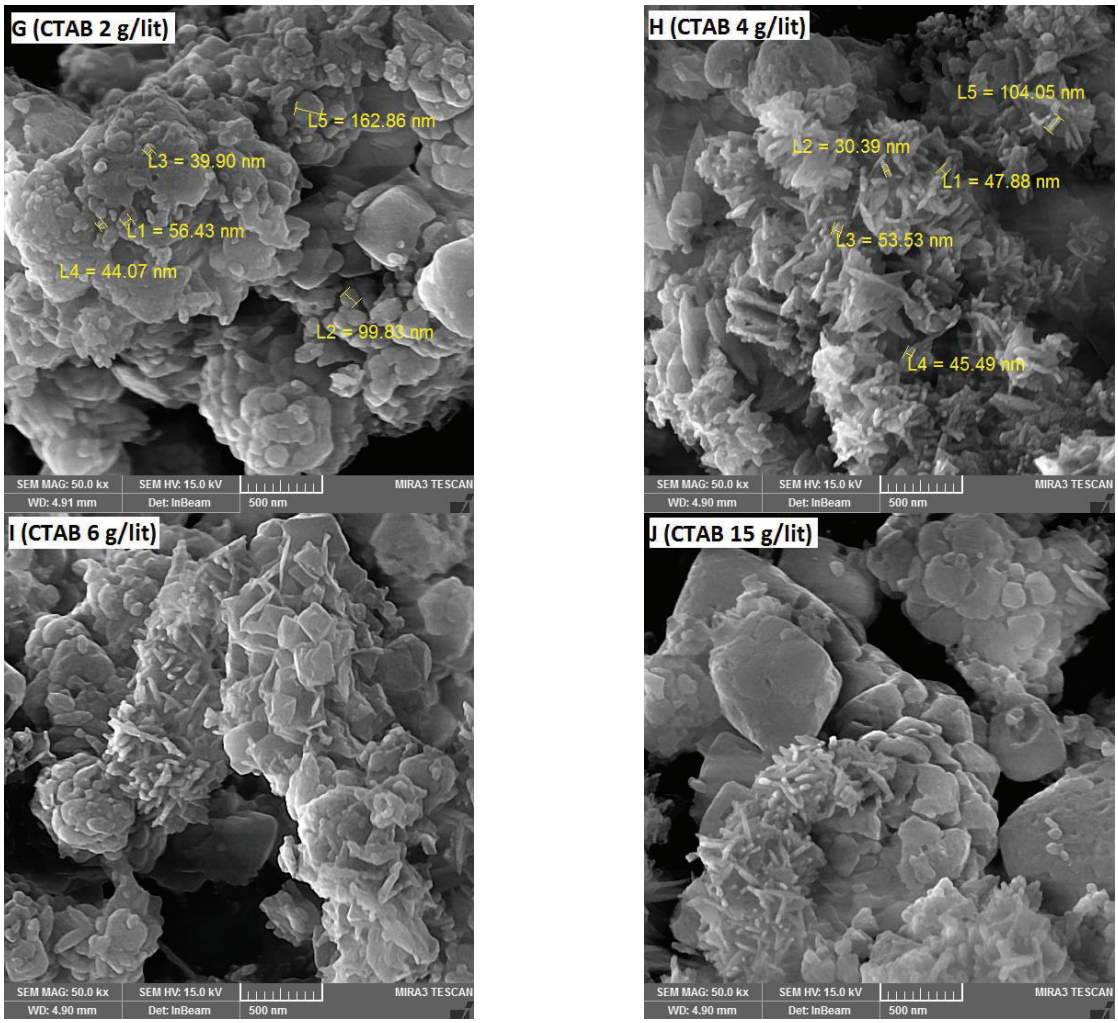


شکل۸: تاثیر مقادیر CTAB در اندازه بلورک Cu_2O

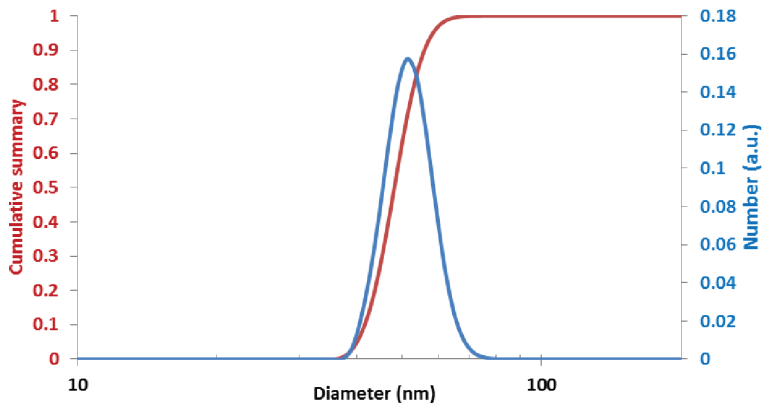
جدول ۵: شاخص بلورینگی نمونه‌ها با مقادیر مختلف CTAB

نمونه	مقدار CTAB(g/lit)	D_p (nm)	D_{cry} (nm)	I_{cry} (unitless)	نوع ذره
G	۲	۸۰/۶۲	۳۳/۷۲	۲/۳۹	چند بلوری
H	۴	۵۶/۲۷	۲۷/۸۷	۲/۰۲	چند بلوری
J	۱۵	۱۱۸/۷۷	۲۰/۸۷	۵/۷۰	چند بلوری

نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که شاخص بلورینگی نمونه‌ها بیش از یک است و بیانگر آن است که ترکیب Cu_2O به صورت چند بلوری است. شکل ۹ تصاویر SEM پودرهای تولید شده با ۲، ۴، ۶ و ۱۵ گرم بر لیتر CTAB را نشان می‌دهد. همان‌طور که در بخش قبل ذکر شد مشاهده ذرات درشت‌تر می‌تواند ناشی از کلوخه شدن و تجمع خوشه‌ای ذرات نانو ناشی از نیروی واندروالس قوی بین ذرات اکسید مس باشد که با شاخص بلورینگی جدول ۵ تطابق دارد. تصاویر نشان می‌دهد که ذرات تقریبا به صورت یکنواخت و بلوری به دست آمده‌اند. شکل ۱۰ توزیع اندازه ذرات به روش DLS را برای پودر Cu_2O تولید شده با مقدار CTAB برابر ۴ گرم بر لیتر نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که توزیع ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر است و حدود ۷۰ درصد ذرات، اندازه‌ای زیر ۵۰ میکرون دارند.



شکل ۹: تصویر SEM پودر Cu_2O تولید شده با مقادیر مختلف CTAB



شکل ۱۰: توزیع اندازه ذرات پودر Cu_2O تولید شده در نمونه بهینه با مقدار ۴ CTAB گرم بر لیتر

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تاثیر ترکیب الکترولیت در سنتز نانو ذرات Cu_2O به روش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات NaCl در سه مقدار ۵۸/۵، ۱۱۷ و ۱۷۵/۵؛ تغییرات Na_2SO_4 در غلظت‌های ۲۴، ۳۲ و ۴۸ و تغییرات CTAB در محدوده ۲، ۴، ۶ و ۱۵ گرم بر لیتر انتخاب شد. چگالی جریان و دما به ترتیب ۰/۴ آمپر بر سانتی‌متر مربع و ۷۰ درجه سانتی‌گراد و فاصله بین کاتد و آند ۲/۵ سانتی‌متر ثابت در نظر گرفته شد. در بخش اول تاثیر غلظت NaCl و Na_2SO_4 در سنتز نانوذرات Cu_2O بررسی شد. با افزایش غلظت NaCl از ۱۱۷ به ۱۷۵ گرم بر لیتر، ترکیب مس حذف و مقدار و خلوص Cu_2O افزایش می‌یابد. ترکیب Cu_2O به صورت چند بلوری است و اندازه بلورک از ۴۳/۱۰ به ۶۱/۲۳ نانومتر افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت الکترولیت Na_2SO_4، تشکیل Cu_2O افزایش و مقدار ناخالصی‌ها کاهش می‌یابد. اندازه بلورک در همه نمونه‌ها کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر است اگرچه کلوخه شدن و تجمع خوشه‌ای ذرات نانو مشاهده می‌شود. در بخش اول بر اساس خلوص و مقدار Cu_2O، ترکیب الکترولیت با ۱۷۵ گرم بر لیتر NaCl و بدون Na_2SO_4 به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. در بخش دوم اثر مقدار CTAB در سنتز نانوذرات Cu_2O مطالعه شد. با افزایش مقدار CTAB از ۰ تا ۴ گرم بر لیتر، اندازه بلورک‌ها از ۶۱/۲۴ به ۲۷/۸۷ نانومتر کاهش می‌یابد اما در ادامه با افزایش CTAB تا ۱۵ گرم بر لیتر، اندازه بلورک‌ها تغییر قابل توجهی نمی‌کند. بیش‌ترین میزان و خلوص Cu_2O در نمونه با ۴ گرم بر لیتر CTABحاصل شد.

منابع

[1]. M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, R.S. Varma, Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. Chemical reviews, 116(2016), 3722-3811.

[2]. F. Parveen, S. Basavaraja, V.M. Mandke, H. M. Pathan, Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance, Solar Energy Materials and Solar Cells 144 (2016): 371-382.

[3]. G. Rajagopal, A. Nivetha, M. Sundar, T. Panneerselvam, S. Murugesan, P. Parasuraman, S. Kumar, S Ilango, S. Kunjiappan, Mixed phytochemicals mediated synthesis of copper nanoparticles for anticancer and larvicidal applications, Heliyon 7 (2021) e07360.

[4]. S.H. Wu, D.H. Chen, Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. Journal of colloid and interface science, 273(2004), 165-169.

[5]. H. Hashemipour, M.E. Zadeh, R. Pourakbari, P. Rahimi, Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method. International Journal of Physical Sciences, 6(2011), 4331-4336.

[6]. J. Wang, X. Zhao, F. Tang, Y. Li, Y. Yan, L. Li, Synthesis of copper nanoparticles with controllable crystallinity and their photothermal property, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 626 (2021) 126970.

[7]. M.I. Din, R. Rehan, Synthesis, characterization, and applications of copper nanoparticles, Anal. Lett. 50 (2017) 50–62.

[8]. Amal M. Ibrahim, Ghaida H. Munshi, Laila M. Al-Harbi "Copper(II) oxide nanocatalyst preparation and characterization: green chemistry route" Bulletin of the National Research Centre vol. 42, No. 6 (2018).

[9]. X. Pan, I. Medina-Ramirez, R. Mernaugh, J. Liu, Nanocharacterization and bactericidal performance of silver modified titania photocatalyst, Colloids and Surfaces: B Biointerfaces 77 (2010) 82–89.

[10]. E. Alzahrani, R. A. Ahmed, Synthesis of Copper Nanoparticles with Various Sizes and Shapes: Application as a Superior Non-Enzymatic Sensor and Antibacterial Agent, International Journal of Electrochemical Science 11, 6 (2016): 4712-4723.

[11]. I. Haas, A. Gedanken, Sonoelectrochemistry of Cu^{2+} in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide: Obtaining CuBr Instead of Copper, Chemistry of materials 18, no. 5 (2006): 1184-1189.

[12]. Yang Jian-guang, Yang Sheng-hai, Tang Chao-bo, He Jing, Tang Mo-tang, "Synthesis of ultrafine copper particles by complex-reduction-extraction method", Trans., Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 17, P.1181-1185, (2007).

[13]. Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2016). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. International Nano Letters, 6(1), 21-26.

[14]. A. B. Isaev, N. A. Zakargaeva, and Z. M. Aliev ”Electrochemical Synthesis of Cu_2O Nanoparticles at High Pressure and Investigation of Their Photocatalytic Activity” Nanotechnologies in Russia, 2011, Vol. 6, Nos. 7–8, pp. 463–467.

[15]. D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, and C.-J. Zhong, Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles, Langmuir 23 (2007) 5740-5745.

[16]. Rishu Katwal, Harpreet Kaur, Gaurav Sharma, Mu. Naushad, Deepak Pathania ”Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 31, 25 November 2015, Pages 173-184.

[17]. T. Theivasanthi and M. Alagar ”Nano sized copper particles by electrolytic synthesis and characterizations” International Journal of the Physical Sciences Vol. 6(15), pp. 3662-3671, 2011.

[18]. Xubin Pan, Iliana Medina-Ramirez, Ray Mernaugh, Jingbo Liu ”Nanocharacterization and bactericidal performance of silver modified titania photocatalyst” Colloids and Surfaces: B Biointerfaces 77 (2010) 82–89.

[19]. Iris Haas and Aharon Gedanken” Sonoelectrochemistry of Cu^{2+} in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide: Obtaining CuBr Instead of Copper” Chem. Mater. 2006, 18, 1184-1189.

[20]. Xinyu Song, Sixiu Sun, Weimin Zhang and Zhilei Yin., "A method for the synthesis of spherical copper nanoparticles in the organic phase", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 273, P.463-469, (2004).

[21]. Masanori Tomonari, Kiyonobu Ida, Hiromi Yamashita and Tetsu Yonezawa, "Size-Controlled Oxidation-Resistant Copper Fine Particles Covered by Biopolymer Nanoskin", Journal of Nanoscience and Nanotechnology 8, no. 5 (2008): 2468-2471.

[22]. M. Benguigui, I.S. Weitz, M. Timaner, T. Kan, D. Shechter, O. Perlman, et al., Copper oxide nanoparticles inhibit pancreatic tumor growth primarily by targeting tumor initiating cells, Scientific Reports 9, 1 (2019),1-10.

[23]. R. Katwal, H. Kaur, G. Sharma, M. Naushad, D. Pathania, Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 31 (2015): 173-184.

[24]. CAO Yan, WANG Yue-jun, ZHOU Kang-gen, BI Zhen ”Morphology control of ultrafine cuprous oxide powder and its growth mechanism” Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(2010) 216-220.

[25]. WANG Yuejun, ZHOU Kanggen ”Effect of OH^- on morphology of Cu2O particles prepared through reduction of Cu(II) by glucose” J. Cent. South Univ. (2012) 19: 2125−2129.

[26]. Huaming Yang, Jing Ouyang, Aidong Tang, Yu Xiao, Xianwei Li, Xiaodan Dong, Yongmei Yu ”Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles” Materials Research Bulletin 41 (2006) 1310–1318.

[27]. Wei Zhe Teo, Adriano Ambrosi, Martin Pumera ”Direct electrochemistry of copper oxide nanoparticles in alkaline media” Electrochemistry Communications 28 (2013) 51–53.

[28]. S. A. Akintelu, A. S. Folorunso, F. Adekunle. Folorunso, A. K. Oyebamiji. Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation. Heliyon 6 (2020) -04508.

[29]. E. A. Mohamed, Green synthesis of copper and copper oxide nanoparticles using the extract of seedless dates, Heliyon 6 (2020) -03123.

[30]. I. Prabha, A. Nivetha, C. Sakthivel, Effective/comparative investigation on green mediated nano copper oxide: fabrication, characterization and environmental applications. Materials Today: Proceedings 51 (2022): 1690-1695.

[31]. Vardhaman V. Khedekar and Bhalachandra M. Bhanage ”Simple Electrochemical Synthesis of Cuprous Oxide Nanoparticles and Their Application as a Non-Enzymatic Glucose Sensor” Journal of The Electrochemical Society, 163 (6) B248-B251 (2016).

Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles by Electrochemical Method: Investigation of Electrolyte Composition

Hamidreza Ahmadi*, Gholamreza Khalaj*, Majid Pourabdullah, Morteza Mahmoudan, Mohammad Hosein Moallem

Department of Materials Engineering, Saveh branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

* ahmadi@iau-saveh.ac.ir & gh.khalaj@ iau-saveh.ac.ir

Abstract: Copper oxide is obtained by various methods, including electrolysis, recovery of copper salts or copper oxide, thermal oxidation and hydrothermal treatment. Electrochemical method is very interesting due to its low cost, low temperature, ease of operation, high purity and compatibility with the environment. In this research, the effects of NaCl, Na_2SO_4 and CTAB (cetyltrimethylammonium bromide, $C_{19}H_{42}BrN$) electrolytes on the synthesis of Cu_2O nanoparticles by electrochemical method were investigated. Changes of NaCl in three values of 58.5, 117 and 175.5 (g/lit); changes of Na_2SO_4 in concentrations of 24, 32 and 48 (g/lit) and changes of CTAB in the range of 2, 4, 6 and 15 (g/lit) were selected. The current density and temperature were fixed and equal to 0.4 (amps/cm^2) and 70°C, respectively, and the fixed distance between the cathode and the anode was considered to be 2.5 cm. FESEM and XRD were used to observe the morphology of the samples and identify the composition and determine the particle size. The results showed that by increasing the concentration of NaCl and Na_2SO_4 electrolyte, the purity of Cu_2O increased. The size of Cu_2O crystals was below 100 nm and the formation of Cu_2O was polycrystalline. Also, high concentration of NaCl gave better results compared to Na_2SO_4. CTAB effectively prevents the growth of Cu_2O nanoparticles and the particle size was inversely related to the increase of CTAB. The best result was obtained in the sample with 4 (g/lit) CTAB and 175 (g/lit) NaCl. Cu_2O nanoparticles with high purity and crystal size of 27.87 nm were produced.

Keywords: Nanoparticles, Copper oxide, Electrochemical synthesis, Electrolyte.