

بررسی اثر حلال های اتانول، اتیلن گلیکول و آب دیونیزه بر خواص ساختاری و نوری نانومواد هیبریدی نقره-اکسیدمس ساخته شده به روش مایکروویو-سولوترمال/هیدروترمال

مهرداد سلطانی^۱، فرید جمالی شینی^{۲*}

۱- مربی، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات مهندسی سطح پیشرفته و نانومواد، گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

*عهده دار مکاتبات: faridjamali@iauahvaz.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۲۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۰۲)

چکیده: برای سنتز نانومواد هیبریدی نقره و اکسیدمس با فرآیند مایکروویو-سولوترمال/هیدروترمال از آب دیونیزه، اتانول و اتیلن گلیکول به عنوان حلال استفاده شده است. اثر نوع حلال بر خواص ساختاری و نوری مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه های بدست آمده با استفاده از آنالیزهای الگوی پراش، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف سنجی نورتابناکی و جذبی مورد مشخصه یابی قرار گرفتند. برای تمام نمونه ها دمای تابش دهی 120°C و زمان تابش دهی ۵ min استفاده شده است. مطالعات الگوی پراش نمونه ها نشان داد که محصول بدست آمده دارای فاز های نقره و اکسیدمس می باشد. آنالیز عنصری نمونه ها حضور عناصر نقره، مس و اکسیژن را در نمونه ها نشان داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری حکایت از شکل های غیر منظم و بهم چسبیده نقره و اکسیدمس دارد. لبه جذب در مقایسه با حالتی که از آب دیونیزه استفاده شد یک جابجایی به سمت طول موج های کمتر (جابجایی آبی) را نشان داد. یک کاهش در شدت باند گسیلی برای نانوساختارهای سنتز شده در اتانول و اتیلن گلیکول در مقایسه با نمونه ساخته شده در آب دیونیزه وجود دارد.

واژه های کلیدی:

مایکروویو- سولوترمال/هیدروترمال، نانوذرات نقره، نانوذرات اکسیدمس، خواص ساختاری، خواص نوری.

۱- مقدمه

هستند که هر روزه بر کاربرد آن در دنیای نانو افزوده می شود. از قابلیت های نانوذرات نقره خواص اپتیکی منحصر به فرد آن ها است که آن را در حوزه اپتیک و حسگرها پیشرو کرده است. مکان پیک فرکانس پلاسمون سطحی نانوذرات نقره به شدت به محیط احاطه کننده اطراف نانوذرات وابسته است [۳-۶]. در سال های اخیر، اکسیدهای نیم رسانا به دلیل کاربردهای بالقوه در قطعات اپتوالکترونیک بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در

نانوذرات فلزی به دلیل اندازه بسیار کوچک و پتانسیل مفیدشان در گستره وسیعی از صنعت و تکنولوژی توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده اند. نانوذرات فلزی با خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه در کاتالیزورها، تجهیزات پلاسمونیک، حسگرها و اسپکتروسکوپی استفاده می شوند. این کاربردها با کنترل نانوساختارها و افزایش انتخاب پذیری^۱ آنها، امکان پذیر است [۱-۳]. نانوذرات نقره، یکی از پرکاربردترین ذرات در حوزه نانو

خورشید را دارند [۱۵]. افزودن نقره به اکسیدمس منجر به بهبود خواص نانوکامپوزیت تولیدی شده است که با افزایش مقدار نقره تا حد بهینه، خواص نوری، فوتوکاتالیستی و الکتریکی این نانوکامپوزیت‌ها بطور قابل ملاحظه ای افزایش می‌یابد [۱۶]. در تحقیقی با استفاده از روش کندوپاش اثر مقدار نقره بر روی خواص ساختاری، الکتریکی و نوری لایه‌های نقره/اکسیدمس سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته است. همه لایه‌های نازک نقره/اکسیدمس میزان جذب بالاتری از لایه اکسیدمس نشان دادند [۱۷].

تابش دهی مایکروویو یکی از موثرترین روش‌ها برای سنتز نانوساختارها است این فرایند را می‌توان به عنوان یک واکنش از پیش‌سازها در یک سیستم بسته در حضور حلال معرفی کرد که امکان کنترل شکل و اندازه محصولات را با تغییر متغیرهای آزمایشگاهی، مانند دما و زمان تابش دهی، توان و فشار دستگاه و همچنین استفاده از مواد اولیه و حلال‌های متفاوت فراهم می‌کند. در بسیاری موارد از حلال‌هایی غیر از آب در فرآیندهای مختلف از جمله سنتز استفاده می‌شود. این حلال‌ها که بیشتر حلال‌های غیرآبی شناخته می‌شوند از نظر بسیاری پارامترها مثل ثابت دی‌الکتریک، قطبیت، توانایی ایجاد پروتون و توانایی کوئوردینه کردن با آب متفاوت هستند. براساس همین تفاوت‌های ساختاری و نقش اساسی حلال است که روند سنتز می‌تواند به کل با شرایط متفاوت پیش رفته و محصول خاصی نیز به دست آید. اثرات حلال بر ساختار، مورفولوژی و عملکرد فوتوکاتالیستی نانومواد هیبریدی نقره-اکسیدمس با روش مایکروویو تاکنون گزارش نشده است. بنابراین، در تحقیق حاضر، نانومواد هیبریدی نقره-اکسیدمس به وسیله فرآیند مایکروویو در حلال‌های مختلف از جمله آب دیونیزه، اتانول و اتیلن گلیکول سنتز و خواص ساختاری و نوری آنها مورد بررسی و بحث قرار گرفت.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد و روش آزمایش

میان اکسید فلزات مختلف، اکسیدمس، به دلیل ارزان بودن، پایداری بالا، غیرسمی بودن و قابلیت ترابرد الکترون از اهمیت بیشتری برخوردار است [۷].

اکسیدمس به عنوان یک نیم رسانای نوع p با دو فاز شناخته شده CuO و Cu_2O و یک فاز شبه پایدار Cu_4O_3 که ترکیب میانی بین دو ترکیب قبلی است و به دلیل کاربردهای متنوع مورد استفاده قرار گرفته است. در این میان CuO به دلیل خواص جالب و بی‌همتا به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. این اکسید دارای ساختار مونوکلینیک است و یک نیم رسانا از نوع p می‌باشد و شکاف نوار انرژی آن $1.9-1.2$ eV است. در این ساختار هر اتم مس توسط چهار اتم اکسیژن در یک آرایش مسطح مربع احاطه شده است. این نیم رسانا دارای خاصیت جذب پذیری بالا و نشر حرارتی پایین است و به همین دلیل برای ساخت سلول‌های خورشیدی، سلول‌های الکتروشیمیایی، حسگرهای گازی، به عنوان الکتروود برای باتری یون لیتیم، ترموالکتریک، کاتالیزور هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸-۱۱]. گزارشات نشان داده است که استفاده از اکسیدمس خالص به عنوان فوتوکاتالیست راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی کمتری به دلیل برانگیختگی الکترونی ناکارآمد دارد. اما اکسیدمس/نیمه‌هادی‌ها یا اکسیدمس/مواد کامپوزیتی رسانا می‌توانند این مشکل را حل کنند و فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود بدهند. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های تولیدی به دلیل حضور ذرات نقره بر روی سطح نانوکامپوزیت‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است [۱۲]. لایه نشانی کاتالیست‌های فلزات نجیب از قبیل Pt ، Pd ، Au ، Ag بر روی سطح نانوساختارهای اکسیدمس، خواص حسگری آنها را بهبود می‌بخشد. فلزات نجیب به مانند مراکز جذب یا کاتالیست‌های سطحی عمل می‌کنند [۱۳-۱۴].

جیانگتیان^۲ و همکاران خاصیت فوتوکاتالیستی نقره-اکسیدمس را به صورت تابعی از ضخامت پوسته بررسی کردند. آنها نشان دادند که ساختارهای هسته (فلز)-پوسته (نیم رسانا) قابلیت منحصر به فردی در به کنترل درآوردن گستره جذب نور

مخلوط سازی محلول را درون محفظه مایکروویو که در توان ۷۰۰W تنظیم و دارای فرکانس ثابت ۲/۴۵ GHz می باشد، قرار داده سپس زمان و دمای تابش دهی مختلف مطابق جدول (۱) اعمال شده و واکنش تحت تابش مایکروویو انجام می شود. پس از اتمام تابش دهی برای جداسازی رسوب، قبل از شستشو، به مدت ۲۴ ساعت در یک محفظه بسته قرار داده شد تا به دمای اتاق برسد. سپس محلول به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰rpm سانتریفیوژ گردید و رسوب حاصل سه بار با آب دیونیزه شسته شده و در خشک کن در دمای ۹۰°C خشک شد.

برای تولید نانومواد هیبریدی نقره-اکسیدمس به روش مایکروویو ابتدا مقادیر مشخص از نیترات نقره (با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت مرک^۳)، نیترات مس (با خلوص ۹۹٪، مرک) و پلی وینیل پیرولیدن (با خلوص ۹۹٪، مرک) را مطابق جدول (۱) در حلال حل می نمایم سپس برای تابش دهی مایکروویو محلول های نیترات نقره و نیترات مس را در ۱۰mLit و پلی وینیل پیرولیدن را در ۵ mLit از حلال مورد (اتانول، اتیلن گلیکول و آب دیونیزه) نظر را با هم مخلوط کرده و به حجم ۲۵ mLit رسانده و به مدت ۵ دقیقه مخلوط می شوند. بعد از

جدول (۱): مقادیر مواد اولیه و پارامترهای دستگاه مایکروویو

نمونه	درصد وزنی نیترات نقره مول	درصد وزنی نیترات مس مول	درصد وزنی پلی وینیل پیرولیدن مول	حلال	دما درجه سانتیگراد	زمان دقیقه	توان دستگاه وات
۱	۰	۰/۰۱	۰/۰۱	آب دیونیزه	۱۲۰	۵	۷۰۰
۲	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۱	آب دیونیزه	۱۲۰	۵	۷۰۰
۳	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۱	اتانول	۱۲۰	۵	۷۰۰
۴	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۱	اتیلن گلیکول	۱۲۰	۵	۷۰۰

الگوی پراش اکسیدمس خالص و نمونه های ساخته شده با فرآیند مایکروویو با زمان تابش دهی ۵ دقیقه و دمای تابش دهی ۱۲۰°C در شکل (۱) ترسیم شده است. نمودار پراش در نمونه ها حاکی از ساختار بلوری مونوکلینیک CuO (Card No. 00- JCPDS 045-0937) با صفحات اصلی (۱۱۰)، (۰۰۲) و (۱۱۱) واقع در زوایای ۳۲/۴۰°، ۳۵/۵۵° و ۳۸/۷۵° و ساختار بلوری مکعبی Ag (JCPDS Card No. 98-006-2675) با صفحات اصلی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) واقع در زوایای ۳۸/۱۷°، ۴۴/۳۵° و ۶۴/۴۹° می باشند. در مقایسه با کارت های استاندارد اکسیدمس و نقره خالص موقعیت پیک های پراشی به مقادیر بیشتر جابجا شده است که نشان دهنده کاهش پارامتر شبکه است [۱۸]. اما در نمونه های حاوی نقره نسبت به نمونه اکسیدمس خالص یک جابجایی به سمت زوایای کمتر مشاهده می شود. در واقع کاهش مقدار زاویه نشان دهنده وارد شدن یون های نقره به داخل شبکه

۲-۲- مشخصه یابی

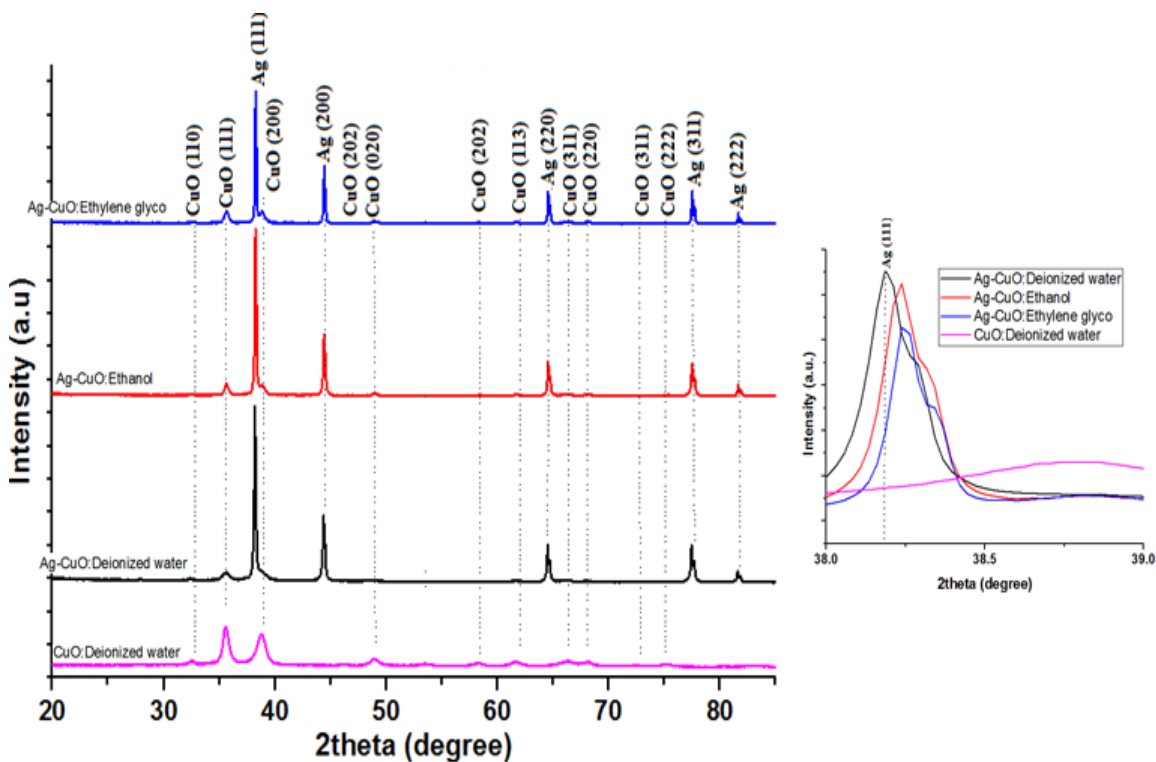
جهت بررسی مشخصه های ساختار بلوری و ریختی مواد از دستگاه های پراش پرتو ایکس^۴ (X'pert-Philips) دارای آند مسی و طول موج تحریک ۱/۵۴۰۶ Å میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA, TESCAN-LMU)، طیف سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس^۵ (EDS) متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۷ (TEM, Hitachi) (SU8000) استفاده شد. همچنین خواص نوری نمونه های ساخته شده توسط طیف سنج فرابنفش-مرئی (Hatch DR 5000) در محدوده ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ nm و طیف سنج نورتابناکی (Varian-Cary Eclipse) در دمای اتاق و طول موج تحریک ۳۰۰ nm در محدوده ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ nm مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تجزیه و تحلیل الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)

بلوری مشابهی دارند امکان جانشینی جزئی اتم‌های مس توسط اتم‌های نقره وجود دارد. در کلیه نمونه‌ها هیچ‌گونه پیک اضافی-ای که بیانگر وجود مواد اولیه باشد شناسایی نشد. پیک‌های تیز فاز نقره در طیف بیانگر درجه بالایی از بلورینگی است.

اکسیدمس است. با تغییر حلال، محلول تحت انرژی و گرمایش متفاوتی قرار گرفته و میزان تولید نقره و اکسیدمس افزایش می‌یابد. همچنین از آنجایی که اکسیدنقره و اکسیدمس ساختارهای



شکل (۱): الگوهای پراش نمونه‌های ساخته شده در حلال‌های مختلف در دما و زمان تابش دهی ثابت (تصویر ضمیمه شده جایجایی پیک‌ها را نشان می‌دهد)

دیونیزه بیشترین مقدار یعنی ۱۴٫۲۵ nm را دارد.

جدول (۲) مقایسه اندازه میانگین بلورک‌های نقره و اکسیدمس در زمان و دمای تابش دهی مختلف

اندازه بلورک	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
نقره	-	۱۴٫۲۵	۱۳٫۴۸	۱۳٫۴۸
اکسیدمس	۱۴٫۷۶	۱۸٫۸۵	۵۱٫۵۷	۱۶٫۲۹

بلورک‌های اکسیدمس در حلال اتیلن گلیکول دارای کمترین مقدار یعنی ۱۶٫۲۹ nm و در حلال اتانول بیشترین مقدار که برابر ۵۱٫۵۷ nm است را دارد. نوع حلال مصرفی در فرآیند

با استفاده از معادله شرر می‌توان اندازه متوسط بلورک‌های اکسیدمس و نقره را بدست آورد. که در این رابطه t اندازه متوسط بلورک‌ها بر حسب nm، γ طول موج پرتو ایکس بر حسب nm، B پهنا پیک در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه براگ بر حسب درجه می‌باشد [۱۹-۲۱].

$$t = 0.9\gamma / B \cos \theta \quad (1)$$

همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است در هر سه حلال اندازه بلورک‌های اکسیدمس از نقره بزرگتر است. بلورک‌های نقره در حلال اتانول دارای کمترین مقدار یعنی ۱۳٫۴۸ nm و در آب

آن مطابقت دارد. ضمناً علاوه بر موارد مطرح شده در قسمت های پیشین مهمترین مزیت تابش دهی با مایکروویو، در واقع تولید ذرات ریزتر با اندازه یکنواخت تر است. چراکه مواد واکنش دهنده به طور یکسان و یکنواخت تحت حرارت قرار می گیرند و منجر به هسته گذاری یکنواخت و هموزن در زمان کوتاه تری می شود و اهمیت مرحله رشد ذرات بسیار کمتر خواهد شد.

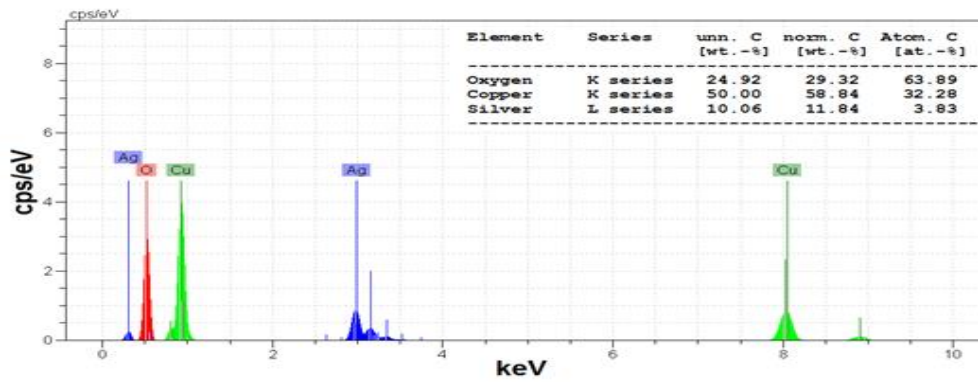
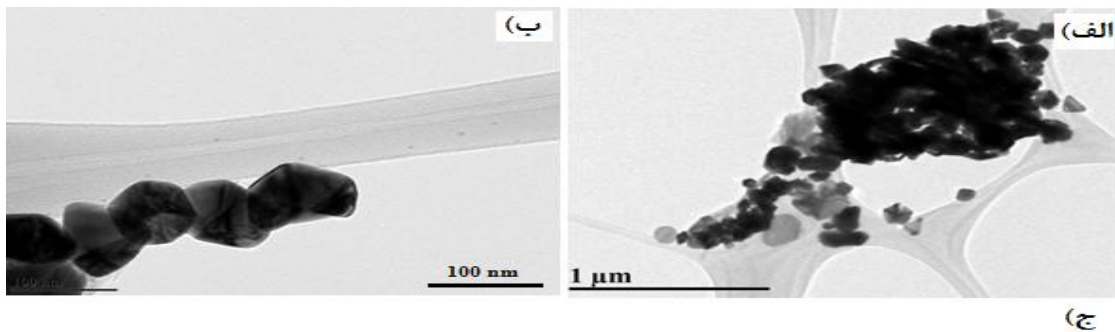
۳-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی

شکل های (۲ الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی ساختار ذرات ترکیبی نقره و اکسیدمس مربوط به نمونه شماره ۲ سنتز شده در آب دیونیزه را نشان می دهد. تصاویر حکایت از شکل های غیرمنظم بهم چسبیده نقره و اکسیدمس دارد. با افزایش بزرگنمایی مشاهده می شود که ساختارهای نقره و اکسیدمس بصورت چند ضلعی هستند (شکل ب). نتایج آنالیز عنصری نمونه شماره ۱ در شکل (۲ ج) دیده می شود. این طیف که مربوط به نمونه سنتز شده در حلال آب دیونیزه است عناصر Cu، O و Ag دیده می شود. آنالیز EDS وجود ترکیبات مس با ۳۲٪ اتمی و اکسیژن با ۶۴٪ اتمی و نقره با ۴٪ اتمی تایید می کند و هیچ نوع قله ای مرتبط به مواد دیگر نمایان نشده است. تصویر SEM و نتایج آنالیز عنصری ساختار ذرات ترکیبی نقره و اکسیدمس ساخته شده در حلال اتانول در شکل های ۳ الف، ب و ج دیده می شود. در شکل الف تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار نقره و اکسیدمس را نشان می دهد که شکل کلی این ذرات کروی می باشد که در کنار آن ساختارهای صفحه ای شکل نیز دیده می شود. همچنین شکل ب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حکایت از شکل های غیرمنظم بهم چسبیده نقره و اکسیدمس دارد. ذرات غالباً شبه کروی بوده و در پاره ای از ذرات به سمت چند وجهی شدن پیش می روند. در شکل (۳ ج) طیف سنجی انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه سنتز شده در حلال اتانول عناصر Cu، O و Ag دیده می شود.

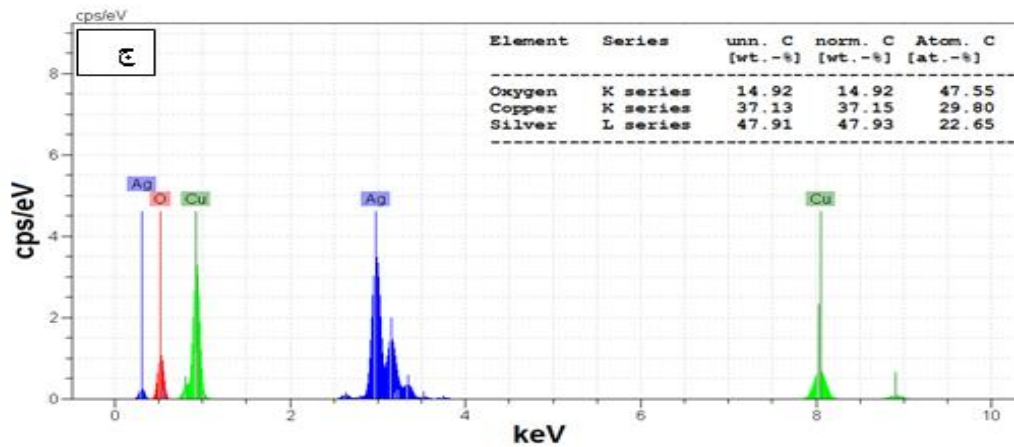
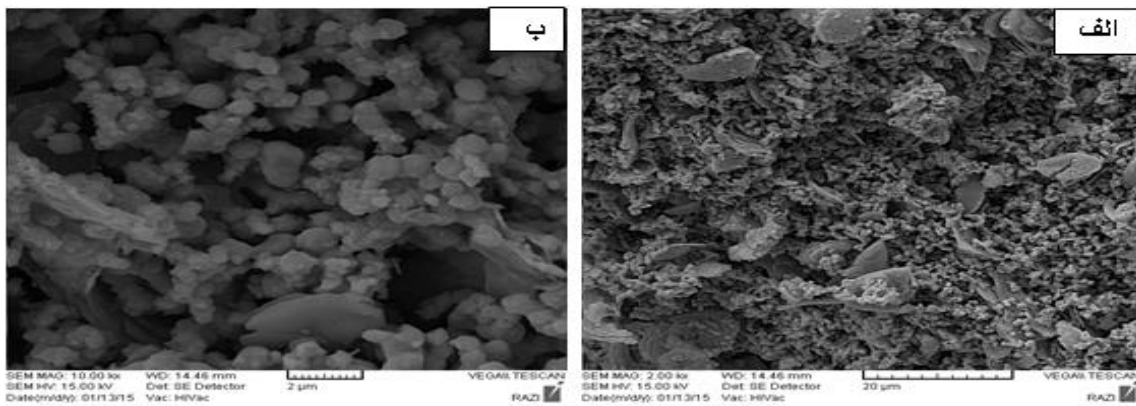
مایکروویو اثر قابل ملاحظه ای بر اندازه نانوذرات اکسیدمس تولیدی دارد. نوع حلال می تواند با تغییر شرایط تشکیل این ذرات به طور مستقیم اندازه ذرات را تغییر دهد. اگر شرایط یکسانی از توان مایکروویو در نظر گرفته شود با تغییر نوع حلال میزان دمای تولیدی شده در حلال ها متفاوت خواهد بود. در نتیجه، شرایط تشکیل نانوذرات تغییر کرده و اندازه آنها تحت تاثیر قرار می گیرد. به همین علت استفاده از گرمایش به روش مایکروویو و انتخاب حلال مناسب به دلیل سرعت بالای انتقال حرارت و توزیع یکنواخت تر دما در محیط واکنش می تواند مورد توجه باشد [۲۲-۲۳]. خواص گرمایی یک ماده بخصوص و یا حلال تحت شرایط امواج مایکروویو به خواص دی-الکتریک آن ماده بستگی دارد. توانایی یک ماده خاص در تبدیل امواج الکترومغناطیس به گرما، تحت دادن یک فرکانس خاص را تانژانت از دست رفته^۸ می نامند. بیشترین تانژانت از دست رفته، بالاترین تبدیل انرژی مایکروویو به گرما را منجر می شود و بیشترین تأثیر در گرمایش را خواهد داشت. به بیان دیگر هرچه حلال قطبی تر باشد، توانایی آن در برهم کنش با انرژی مایکروویو بیشتر خواهد بود و این منجر به افزایش سرعت واکنش می گردد [۲۳].

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (2)$$

در اینجا ϵ'' (اتلاف دی الکتریک) کارآیی تبدیل امواج الکترومغناطیس را به گرما نشان می دهد و ϵ' ثابت دی الکتریک است که قطبش پذیری مولکول را در میدان دی الکتریک نشان می دهد. محیط واکنش با یک تانژانت بالا، جذب مؤثرتری دارد و در نتیجه گرمای بالاتری تولید می شود. با بررسی منابع علمی تانژانت از دست رفته برای حلالهای اتیلن گلیکول، اتانول و آب به ترتیب ۰/۱، ۹۴۱/۳۵۰ و ۰/۱۲۳ می باشد [۲۲]. با توجه به اتلاف دی الکتریک و در نتیجه تانژانت از دست رفته بیشتر، جذب امواج مایکروویو توسط حلال اتیلن گلیکول بیشتر از اتانول و آب می باشد که نتایج بدست آمده با



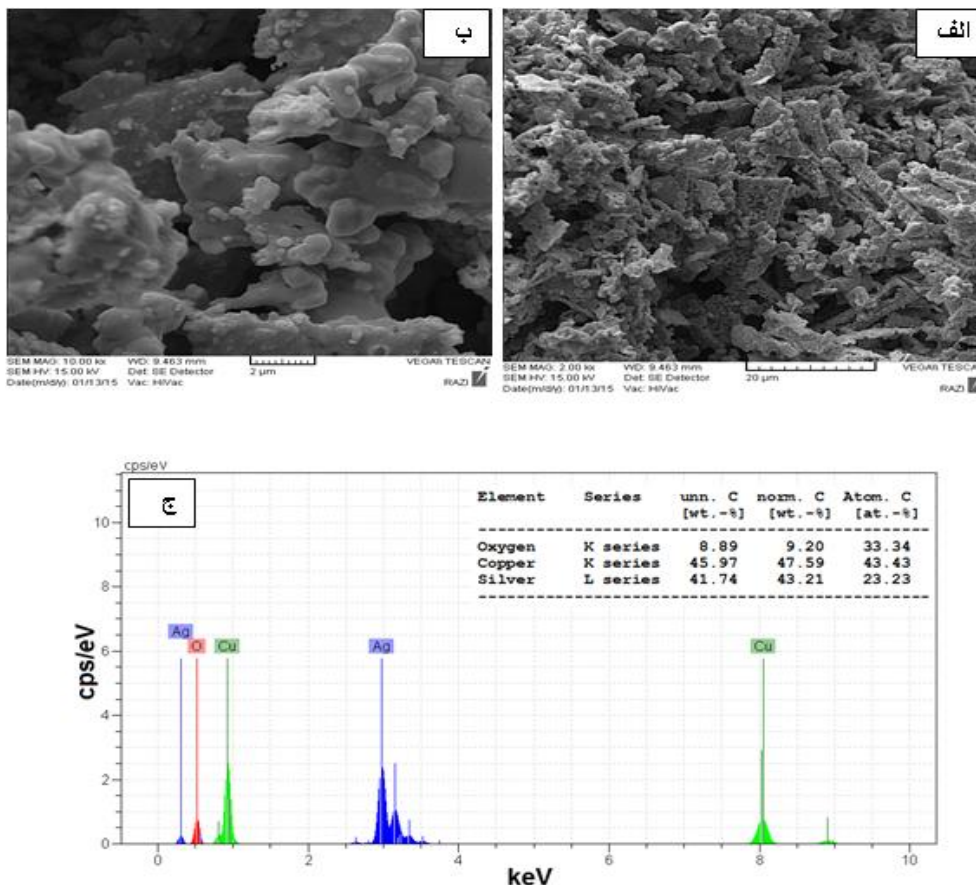
شکل (۲): (الف و ب): تصاویر TEM و (ج): آنالیز نمونه شماره ۲



شکل (۳): (الف و ب): تصاویر SEM و (ج): آنالیز نمونه شماره ۳

عنصری ساختار ذرات ترکیبی نقره و اکسیدمس ساخته شده در حلال اتیلن گلیکول در شکل ۴ دیده می‌شود.

آنالیز EDS وجود ترکیبات مس با ۲۹٪ اتمی و اکسیژن با ۴۷٪ اتمی و نقره با ۲۳٪ اتمی تایید می‌کند و هیچ نوع قله ای مرتبط به مواد دیگر نمایان نشده است. تصویر SEM و نتایج آنالیز



شکل (۴): (الف و ب): تصاویر SEM و (ج): آنالیز نمونه شماره ۴

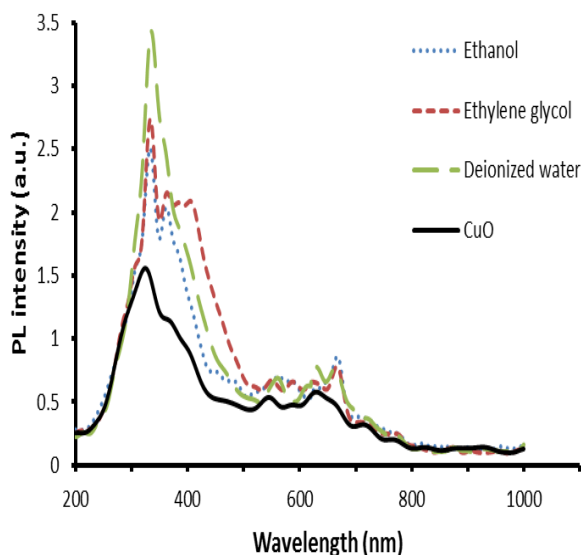
را نشان می‌دهند.

۳-۳- طیف سنجی جذبی مرئی-فرا بنفش (UV-vis)

شکل (۵) اثر حلال‌های مختلف را بر طیف بازتابی نانو ساختارهای نقره-اکسیدمس را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است قدرت جذب نمونه‌ها افزایش یافته است، نمونه‌های حاوی نقره نسبت به اکسیدمس خالص شدت جذب بیشتری نشان می‌دهند. رسوب نانوذرات نقره بر روی سطح اکسیدمس می‌تواند باعث افزایش جذب نور شود [۱۶]. زمانی که طول موج بیشتر از ۴۷۵ nm است، مشاهده می‌شود که عبور نور با

در شکل‌های (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار حاصله حکایت از شکل‌های غیر منظم بهم چسبیده نقره و اکسیدمس دارد. نتایج آنالیز عنصری نمونه شماره ۴ در شکل (ج) دیده می‌شود. این طیف که مربوط به نمونه سنتز شده در حلال اتیلن گلیکول است عناصر Cu، O و Ag دیده می‌شود. آنالیز EDS وجود ترکیبات مس با ۴۴٪ اتمی و اکسیژن با ۳۳٪ اتمی و نقره با ۲۳٪ اتمی تایید می‌کند و هیچ نوع قله ای مرتبط به مواد دیگر نمایان نشده است. آنالیز EDS نمونه‌های سنتز شده در حلال اتانول و حلال اتیلن گلیکول در مقایسه با نمونه‌های سنتز شده در حلال آب دی‌یونیزه مقدار نقره بیشتری

نقره-اکسیدمس سنتز شده در حلال های آب دیونیزه، اتانول و اتیلن گلیکول را نشان می دهد.



شکل (۴): طیف نورتابناکی نمونه های سنتز شده در حلال های مختلف

این نمودار گاف انرژی نانو ساختارهای نقره-اکسیدمس را بترتیب 1.21 eV برای آب دیونیزه، 1.18 eV برای اتانول و 1.20 eV برای اتیلن گلیکول نشان می دهد که این انرژی باند با لبه جذب منطبق می باشد. این مقادیر در مقایسه با گاف انرژی اکسیدمس توده ای (1.20 eV) یک جابجایی آبی را برای حلال آب دیونیزه و اتیلن گلیکول و یک جابجایی قرمز برای حلال اتانول نشان می دهد. علت این جابجایی ها، اندازه ذرات با نسبت سطح به حجم بالا دانسته شده است که باعث کاهش کمترین باند انرژی رسانش خالی و افزایش بالاترین باند انرژی و در نتیجه افزایش شکاف باند انرژی می شود [۲۳، ۲۵]. وانگ^۹ و همکاران گاف انرژی CuO خالص 1.93 eV و گاف انرژی کامپوزیت Ag-CuO با کمی کاهش 1.80 eV گزارش داده اند.

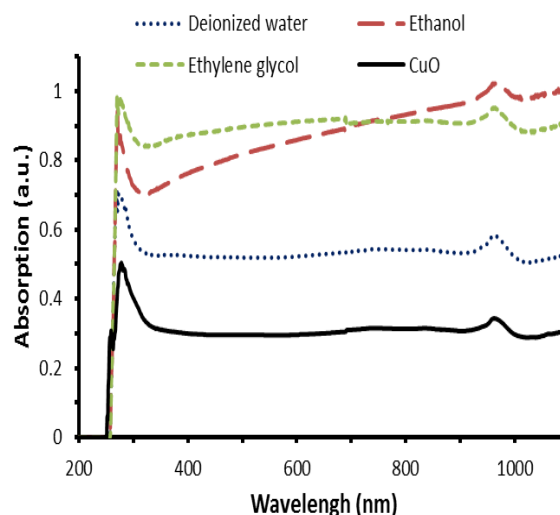
۳-۴- طیف سنجی نورتابناکی^{۱۰}

نتایج آنالیز نورتابناکی در شکل (۸) نشان داده شده است. ساختار نقره و اکسیدمس در حلال های مورد استفاده در 335 nm برای حلال آب دیونیزه و در 333 nm برای حلال

افزایش مقدار نقره کاهش می یابد. نمونه سنتز شده در حلال اتانول شدت جذب بیشتری نسبت به حلال اتیلن گلیکول و آب دیونیزه نشان می دهد. گاف انرژی نانو ساختارها را نیز می توان با توجه به طیف جذبی و با استفاده از رابطه زیر تخمین زد [۲۴].

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B (h\nu - E_g) \quad (3)$$

که در آن α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس و B نیز یک ثابت است. بر اساس این رابطه مقدار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب گاف انرژی رسم می شود که به نمودار تاک معروف است.



شکل (۵): طیف جذبی نمونه های ساخته شده در حلال های مختلف

گاف انرژی نانو ساختارها با رسم خطی عمود بر این نمودار بدست آورده می شود. نتایج نمودار تاک تمام نمونه ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول (۳): گاف انرژی نانو ساختارهای نقره-اکسیدمس سنتز شده در دماها و زمان های تابش دهی مختلف

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴
فازهای بدست آمده	CuO	Ag-CuO	Ag-CuO	Ag-CuO
گاف انرژی (eV)	۱,۲۱	۱,۲۲	۱,۱۹	۱,۲۰

شکل (۶) نمودار تاک برای تخمین گاف انرژی نانو ساختارهای

نقره-اکسیدمس تهیه شده در حلال های مختلف برای اولین بار با استفاده از روش مایکروویو سولوترمال مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. به دلیل فراهم کردن گرمای داخلی یکنواخت زمان انجام واکنش و تولید محصول به مقدار قابل توجهی نسبت به سایر روش ها تقلیل یافت. در محصول بدست آمده اکسیدمس دارای ساختار مونوکلینیک و نقره دارای ساختار مکعبی می باشند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی حکایت از شکل های غیرمنظم بهم چسبیده نقره و اکسیدمس دارد. شدت باند گسیلی برای نانو ساختارهای سنتز شده در اتانول و اتیلن گلیکول کاهش یافته و یک جابجایی به سمت طول موج های کوتاهتر (جابجایی آبی) در مقایسه با نمونه ساخته شده در آب دیونیزه نشان می دهند. مقادیر گاف انرژی در مقایسه با گاف انرژی اکسیدمس توده ای یک جابجایی آبی را برای حلال آب دیونیزه و اتیلن گلیکول و یک جابجایی قرمز برای حلال اتانول نشان می دهد.

۵- تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از آزمایشگاه لایه های نازک و مواد نانو ساختار مرکز تحقیقات مهندسی سطح پیشرفته و نانومواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز به جهت پشتیبانی فنی از این کار اعلام می دارند.

۶- مراجع

- [1] H. Wang, J. Z. Xu, J. J. Zhu & H. Y. Chen, "Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation", Journal of Crystal Growth, Vol. 244, No. 1, pp. 88-94, 2002.
- [2] C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment", The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, No. 10, pp. 3806-3819, 2007.
- [3] D. M. Schaadt, B. Feng & E. T. Yu, "Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles", Applied Physics Letters, Vol. 86, No. 6, pp. 063106, 2005.
- [4] S. Gurunathan, "Rapid biological synthesis of

اتانول و اتیلن گلیکول دارای باند گسیلی با شدت بالا می باشند. شدت باند گسیلی برای نانو ساختارهای سنتز شده در اتانول و اتیلن گلیکول کاهش یافته و یک جابجایی به سمت طول موج های کوتاهتر (جابجایی آبی) در مقایسه با نمونه ساخته شده در آب دیونیزه نشان می دهند. باند گسیلی قوی دیگری در نمونه ها در ۶۶۳ nm برای نمونه ساخته شده در آب دیونیزه، در ۶۶۶ nm برای نمونه ساخته شده در حلال اتیلن گلیکول و در ۶۶۷ nm برای نمونه ساخته شده در حلال اتانول قابل مشاهده است که این باند گسیلی برای نانو ساختارهای سنتز شده در اتانول و اتیلن گلیکول یک جابجایی به سمت طول موج های بلند تر (جابجایی قرمز) در مقایسه با نمونه ساخته شده در آب دیونیزه نشان می دهند. بطور کلی جابجایی در باند گسیلی اکسیدمس می تواند به علت تغییر در اندازه دانه ها که نقش مهمی در میزان چگالی عیوب دارند، باشد. یانگ و همکارانش باندهای گسیلی نانو ساختارهای ساخته شده را در ۴۷۹، ۴۲۹، ۵۰۳ و ۵۲۰ nm گزارش داده است [۲۶]. ماگشورای باندهای گسیلی نانو ساختارهای اکسیدمس را در ۳۲۵، ۳۳۹، ۳۵۶، ۴۰۱، ۴۲۶ و ۴۵۴ nm گزارش داده است [۲۷]. اصلانی دو باند گسیلی قوی و تیز برای نانوذرات CuO در ۳۰۰ و ۶۸۰ nm برای نانوذرات گزارش داده است و دلیل این باندهای گسیلی را تبلور بهتر در اندازه و شکل نانوذرات ذکر کرده است [۲۸]. باند های گسیلی مشاهده شده در این تحقیق هم با آن شباهت دارد. باندهای گسیلی مختلف مشاهده شده در این تحقیق و گزارش های دیگران ممکن است به دلیل اندازه های مختلف، اشکال مختلف CuO، حضور نقره و همچنین طول موج تحریک متفاوت باشد که نشان دهنده وابستگی شدید خواص تابناکی به مورفولوژی و نانوبلورها می باشد.

۴- نتیجه گیری

با توجه به مشکلات ناشی از استفاده از انرژی فسیلی و روش های سنتی و با در نظر گرفتن مزایای استفاده از انرژی مایکروویو در تحقیق حاضر خواص ساختاری و نوری ساختارهای هیبریدی

- Vol. 4, No. 2, pp. 744-751, 2012.
- [13] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim & C. Lee, "H₂ S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 161, No. 1, pp. 594-599, 2012.
- [14] S. Gao, Z. Li, K. Jiang, H. Zeng, L. Li, X. Fang, X. Jia & Y. Chen, "Biomolecule-assisted in situ route toward 3D superhydrophilic Ag/CuO micro/nanostructures with excellent artificial sunlight self-cleaning performance", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 20, pp. 7281-7288, 2011.
- [15] L. Pan, L. Li & Y. Chen, "Synthesis of Ag/Cu₂O hybrids and their photocatalytic degradation treatment of p-nitrophenol", *IET Micro & Nano Letters*, Vol. 6, No. 12, pp. 1019-1022, 2011.
- [16] C. C. Tseng, J. H. Hsieh, S. J. Liu & W. Wu, "Effects of Ag contents and deposition temperatures on the electrical and optical behaviors of Ag-doped Cu₂O thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 518, No. 5, pp. 1407-1410, 2009.
- [17] J. F. Pierson, D. Wiederkehr, J. M. Chappé & N. Martin, "Reactive sputtering: A method to modify the metallic ratio in the novel silver-copper oxides", *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 3, pp. 1484-1488, 2006.
- [18] A. A. Radhakrishnan & B. B. Beena, "Structural and optical absorption analysis of CuO nanoparticles", *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, Vol. 2, No. pp. 158-161, 2014.
- [19] M. Soltani, F. Jamali-Sheini & R. Yousefi, "Effect of growth condition on structure and optical properties of hybrid Ag-CuO nanomaterials", *Advanced Powder Technology*, Vol. 27, No. 5, pp. 2196-2203, 2016.
- [۲۰] ا. منشی و س. سلطان عطار، "به کارگیری روشی نوین در اندازه گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش پرتو ایکس"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره دوم، شماره سوم، صفحه ۹-۱۹، ۱۳۸۷.
- [۲۱] ع. خطیبی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی و م. قشنگ، "بررسی اثر silver nanoparticles and their enhanced antibacterial effects against *Escherichia fergusonii* and *Streptococcus mutans*", *Arabian Journal of Chemistry*, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.014>
- [5] H. M. M. Ibrahim, "Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganisms", *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, Vol. 8, No. 3, pp. 265-275, 2015.
- [6] K. Borgohain & S. Mahamuni, "Formation of single-phase CuO quantum particles", *Journal of materials research*, Vol. 17, No. 5, pp. 1220-1223, 2002.
- [7] B. J. Hansen, N. Kouklin, G. Lu, I. K. Lin, J. Chen & X. Zhang, "Transport, analyte detection, and opto-electronic response of p-type CuO nanowires", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 6, pp. 2440-2447, 2010.
- [8] G. Chen, H. Zhou, W. Ma, D. Zhang, G. Qiu & X. Liu, "Microwave-assisted synthesis and electrochemical properties of urchin-like CuO micro-crystals", *Solid State Sciences*, Vol. 13, No. 12, pp. 2137-2141, 2011.
- [9] M. A. Dar, Y. S. Kim, W. B. Kim, J. M. Sohn, H. S. Shin, "Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 22, pp. 7477-7481, 2008.
- [10] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu & S. Yang, "CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications", *Progress in Materials Science*, Vol. 60, No. pp. 208-337, 2014.
- [11] X. Lin, R. Zhou, J. Zhang & S. Fei, "A novel one-step electron beam irradiation method for synthesis of Ag/Cu₂O nanocomposites", *Applied Surface Science*, Vol. 256, No. 3, pp. 889-893, 2009.
- [12] G. Zhu, H. Xu, Y. Xiao, Y. Liu, A. Yuan & X. Shen, "Facile fabrication and enhanced sensing properties of hierarchically porous CuO architectures", *ACS applied materials & interfaces*,

- [2] Jiangtian
 [3] Merck
 [4] X-ray Diffraction (XRD)
 [5] ⁵ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)
 [6] Scanning Electron Microscope (SEM)
 [7] Transmission Electron Microscope (TEM)
 [8] Loss tangent
 [9] Wang
 [10] Photoluminescence (PL)
- پارامترهای دما و pH بر مورفولوژی میکروکره‌های کامپوزیتی نانواکسیدتیتانیوم/کربن سنتز شده به روش سولوترمال"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره نهم، شماره چهارم، صفحه ۱۹۳-۲۰، ۱۳۹۴.
- [22] C. O. Kappe, D. Dallinger & S. S. Murphree, Practical microwave synthesis for organic chemists, John Wiley & Sons, 2008.
- [23] J. Yang, Z. Li, C. Zhao, Y. Wang & X. Liu, "Facile synthesis of Ag-Cu₂O composites with enhanced photocatalytic activity", Materials Research Bulletin, Vol. 60, No. pp. 530-536, 2014.
- [24] F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, N. A. Bakr, M. Cheraghizade, M. Sookhakian & N. M. Huang, "Highly efficient photo-degradation of methyl blue and band gap shift of SnS nanoparticles under different sonication frequencies", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 32, No. pp. 172-178, 2015.
- [25] Y. Wang, T. Jiang, D. Meng, J. Kong, H. Jia & M. Yu, "Controllable fabrication of nanostructured copper compound on a Cu substrate by a one-step route", RSC Advances, Vol. 5, No. 21, pp. 16277-16283, 2015.
- [26] J. Yang, Z. Li, W. Zhao, C. Zhao, Y. Wang & X. Liu, "Controllable synthesis of Ag-CuO composite nanosheets with enhanced photocatalytic property", Materials Letters, Vol. 120, No. pp. 16-19, 2014.
- [27] K. Mageshwari & R. Sathyamoorthy, "Flower-shaped CuO nanostructures: synthesis, characterization and antimicrobial activity", Journal of Materials Science & Technology, Vol. 29, No. 10, pp. 909-914, 2013.
- [28] A. Aslani, "Controlling the morphology and size of CuO nanostructures with synthesis by solvo/hydrothermal method without any additives", Physica B: Condensed Matter, Vol. 406, No. 2, pp. 150-154, 2011.

Investigation of ethanol, ethylene glycol and deionized water solvents effects on structural and optical properties of Ag-CuO hybrid nano-material synthesized by solvo/hydrothermal-microwave method

Mehrdad Soltani¹, Farid Jamali Sheini², *

1- Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

2- Advanced Surface Engineering and Nano Materials Research Center, Department of Physics, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

*Corresponding author: faridjamali@iauahvaz.ac.ir

Abstract

In this research work, the synthesis of hybrid silver (Ag) and copper oxide (CuO) was carried out by solvo/hydrothermal-microwave process in the deionized water (H₂O), ethanol (C₂H₆O) and ethylene glycol (C₂H₆O₂) solvents and the effects of solvent type on structural and optical properties were studied. The obtained samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM), photoluminescence (PL) and absorption spectroscopies (UV-Vis). The XRD study of the samples showed presence of Ag (Cubic) and CuO (Monoclinic) phase in the obtained materials. Elemental analysis (EDS) showed presence of Ag, Cu, and O in the samples. Electron microscope images revealed non-regular and impacted samples of Ag and CuO. The intensity of emission band of synthesized nanostructures in ethanol and ethylene glycol were reduced and it was observed a shift in the absorption edge towards lower wavelength (blue shift) in compared with synthesized samples in deionized water.

Keywords: Microwave Hydrothermal/Solvothermal, Ag Nanoparticles, CuO Nanoparticle, Structural and Optical Properties.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Mehrdad Soltani, Farid Jamali Sheini, Investigation of ethanol, ethylene glycol and deionized water solvents effects on structural and optical properties of Ag-CuO hybrid nano-material synthesized by solvo/hydrothermal-microwave method, in Persian, *New Process in Material Engineering*, 2018, 12(3), 161-172.