



## سنتز نانوذرات رنگدانه نیمه‌هادی با یک روش شیمیایی سریع و ساده

مهرداد قراگوزلو<sup>۱\*</sup>، احمد رهنما<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۴-۱۸۱۵۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۴/۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۷/۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۹/۲۸

### چکیده

نانوذرات رنگدانه نیمه‌هادی اکسید مس که به نام رنگدانه سیاه ۱۵ نیز شناخته شده است، به دلیل کاربردهای فراوان در بسیاری از رشته‌های مهم علم و صنعت نظیر رنگدانه‌ها، نیمه‌هادی‌ها، حسگرها، کاتالیزورها و سلول‌های خورشیدی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این تحقیق، یک روش سنتز شیمیایی سریع و ساده با کاهش چشمگیر در دمای سنتز برای تهیه نانوذرات رنگدانه نیمه‌هادی اکسید مس ارائه شده است. نانوذرات حاصل با استفاده از روش‌های آنالیز پراش اشعه X (XRD)، طیف‌سنجی FTIR، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی UV-Vis، رنگ‌سنجی و طیف‌سنجی انعکاسی ارزیابی شدند. همچنین طیف‌های جذبی نوری آن‌ها در آب و اتانول مطالعه شد. نتایج حاصل تشکیل نانوذرات رنگدانه اکسید مس خالص تک‌فازی منوکلینیک (گروه فضایی C2/c) در شرایط ملایم واکنش را تأیید کرد. طیف FTIR نوارهای ارتعاشی شاخص رنگدانه اکسید مس در  $518$  و  $597\text{ cm}^{-1}$  را نشان داد. همچنین، میکروگراف‌های TEM اندازه نانوذرات سنتز شده را در محدوده  $18-23\text{ nm}$  نشان داد. شکاف نوار نانوذرات حاصل در آب و اتانول به ترتیب  $2.43\text{ eV}$  و  $2.94\text{ eV}$  به دست آمد که بزرگتر از مقدار شکاف نوار گزارش شده برای رنگدانه اکسید مس توده‌ای ( $1.85\text{ eV}$ ) بود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، رنگدانه، نیمه‌هادی، اکسید مس، روش شیمیایی، شکاف نوار.

## Synthesis of Semiconductor Pigment Nanoparticles via a Quick and Simple Chemical Method

M. Gharagozlou<sup>\*1</sup>, A. Rahnama<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Nanotechnology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Science, Islamic Azad University, P.O.Box: 18155-144, Tehran, Iran

### Abstract

Semiconductor copper oxide pigment nanoparticles, also known as pigment black 15, is of great interest due to its numerous applications in many important fields of science and technology such as pigments, semiconductors, sensors, catalysts and solar cells. In this work, a quick and simple chemical synthesis route with a significant decrease in synthesis temperature has been developed to prepare copper oxide nanoparticles. The nanoparticles were investigated by X-ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-vis spectroscopy, colorimetry and diffuse reflectance spectroscopy. Their absorption spectra in water and ethanol were also studied. Our results confirmed the formation of the pure single-phase monoclinic copper oxide pigment (space group C2/c) in the mild reaction condition. The FTIR spectrum displayed typical vibrations of copper oxide pigment at  $518$  and  $597\text{ cm}^{-1}$ . TEM micrographs also showed that particle size of the synthesized nanoparticles were in the range of  $18-23\text{ nm}$ . The band gap of nanoparticles is estimated to be  $2.43$  and  $2.94\text{ eV}$  in water and ethanol, respectively which were larger than the reported value for bulk copper oxide pigment ( $1.85\text{ eV}$ ). *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 169-175 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nanoparticles, Pigment, Semiconductor, Copper oxide, Chemical method, Band gap.

## ۱- مقدمه

حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذرات به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد.

رنگدانه اکسید مس نانومتری از روش‌هایی نظیر سل-ژل [۱۰]، الکتروشیمیایی [۱۱]، تجزیه حرارتی پیش ماده‌ها نظیر اگزالیک اسید یا آمونیم کربنات [۱۲، ۱۳] و مایسل معکوس [۱۴] سنتز شده است. به کارگیری این روش‌ها به علت نیاز به واکنشگرهای خاص، دماهای بالا ( $400^{\circ}\text{C}$ ) برای تجزیه پیش ماده‌ها و شرایط سخت واکنش، دارای محدودیت‌هایی است.

در تحقیقی روش سنتز رنگدانه اکسید مس نانومتری از فاز گاز [۱۵] که با استفاده از تجزیه بخار استیل استونات مس در یک راکتور عمودی با جریان گاز اکسیژن گزارش شده است. افزایش اکسیژن در راکتور باعث افزایش سرعت تجزیه و حذف ناخالصی‌ها از نانوذرات شده است. این روش نیز دارای معایبی نظیر نیاز به تجهیزات پیچیده گران قیمت است که باعث شده این روش فاقد توجیه اقتصادی باشد. در تحقیق دیگری روش آلکوترمال برای سنتز این ماده ارائه شده است که این روش نیز به دلیل نیاز به مقادیر زیاد حلال‌های آلی دارای محدودیت بوده و کاربرد کمی دارد [۱۶]. همچنین روش‌های سنتی تهیه این ترکیبات که عموماً شامل واکنش‌های حالت جامد و آسیاب مکانیکی پودرهای تجاری است دارای معایب زیادی هستند که می‌توان به تشکیل کلوخه‌های با پیوند قوی، غیریکنواختی در اثر تشکیل فازهای نامطلوب، رشد دانه نامناسب و تکرارپذیری پایین اشاره نمود.

در این تحقیق، نانوذرات رنگدانه نیمه‌هادی اکسید مس از یک روش سنتز شیمیایی ساده و سریع در pH خنثی و با استفاده از واکنشگرهای غیرسمی، ارزان و قابل دسترس در حلال آب و در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  تهیه شدند.

روش‌های مشابهی برای سنتز نانوذرات رنگدانه نیمه‌هادی اکسید مس که از اگزالیک اسید یا آمونیم کربنات [۱۲، ۱۳] استفاده کرده‌اند، گزارش شده است ولی در تحقیق حاضر برای سنتز نانوذرات اکسید مس به جای استفاده این ترکیبات از استیل هیدروکسید در شرایط دمایی و pH ذکر شده استفاده شده است. از مزایای این روش، تشکیل فاز بلوری خالص، سادگی و سهولت روش، تکرارپذیری، ارزان بودن مواد اولیه و قابلیت انجام این روش در دماهای پایین است.

برای نشان دادن کارایی این روش می‌توان مقایسه‌ای با روش‌های متداول دیگر انجام داد. به عنوان مثال در روش تجزیه حرارتی نیاز به دماهای بالا حدود  $400^{\circ}\text{C}$  است در صورتی که در این روش در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  نانوذرات رنگدانه اکسید مس تشکیل شد و در نتیجه کنترل شرایط واکنش به راحتی انجام شد. در این تحقیق، به منظور جلوگیری از تجمع نانوذرات، دمای واکنش  $90^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد. بررسی‌ها نشان

در دنیای مدرن امروز استفاده از رنگدانه‌هایی که علاوه بر خواص رنگ‌کنندگی، دارای خواص ویژه‌ای نظیر نیمه‌هادی، مغناطیسی و ... هستند از اهمیت خاصی برخوردار است. نانوذرات رنگدانه‌های اکسیدهای فلزات واسطه دسته مهمی از ترکیبات معدنی بوده که به دلیل دارا بودن خواص ویژه از قبیل نسبت بزرگ سطح به حجم، فعالیت افزایش یافته و خواص الکترونیکی و نوری منحصر بفرد در مقایسه با مواد توده‌ای مورد توجه زیادی می‌باشند [۳-۱]. در این میان، رنگدانه اکسید مس (II) که به نام رنگدانه سیاه ۱۵ نیز شناخته شده است [۳]، به دلیل دارا بودن ماهیت غیرسمی و کاربردهای فراوانی نظیر رنگدانه در سرامیک‌ها و لعاب‌ها، نیمه‌هادی نوع p، باتری‌های لیتیومی، سلول‌های خورشیدی و حسگر گازها حائز اهمیت زیادی در تحقیقات بنیادی و کاربردهای عملی است [۷-۴]. این ترکیب به عنوان کاتالیزور ناهمگن نیز در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی مهم نظیر تخریب نیتروز اکسید، احیاء کاتالیزوری انتخابی نیتریک اکسید با آمونیاک و اکسایش کربن منواکسید، فنول‌ها و هیدروکربن‌ها به کار رفته است [۸].

همچنین رنگدانه اکسید مس دارای خواص نیمه‌هادی با شکاف نوار باریک است که این ترکیب را در کاربردهای فتوشیمیایی، فتوحرارتی، فتورسانایی و سوئیچ‌های نوری مورد توجه قرار می‌دهد [۹]. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد رنگدانه اکسید مس مبنای تشکیل ابررساناهای دارای  $T_c$  بالا است. اکسیدهای فلزات اصلی شامل  $\text{MgO}$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{SiO}_2$  نارسا بوده در حالی که اکسیدهای فلزات واسطه ( $\text{Zn}$  تا  $\text{Sc}$ ) اکسیدهای نیمه‌هادی یا فلزی هستند. همچنین اکسیدهای فلزات واسطه سنگین‌تر نظیر  $\text{Mo}$ ،  $\text{Ru}$ ،  $\text{W}$  و  $\text{Pt}$  به دلیل کاربردهای کاتالیزوری و حسگری مورد توجه می‌باشند. با استفاده از نانوذرات رنگدانه‌های اکسید روی، اکسید تیتانیوم و اکسید مس می‌توان لایه‌های محافظ در برابر پرتو فرابنفش ایجاد نمود. از مزایای این پوشش‌ها مقاومت بالای آن‌ها در برابر ترک خوردگی و سایش است، ضمن آن‌که از شفافیت لازم نیز برخوردار هستند. یکی از مزایای تحقیقات در زمینه نانوذرات رنگدانه‌های اکسیدهای معدنی این است که بسیاری از این ترکیبات در حالت توده‌ای مطالعه شده‌اند و در نتیجه این امر مقایسه آن‌ها با سیستم‌های در مقیاس نانومتری از این ترکیبات را تسهیل می‌سازد.

از طرف دیگر، مواد در مقیاس نانومتری به دلیل خواص منحصر به فرد نوری، الکتریکی، مغناطیسی و نیز قابلیت استفاده در نانو ابزارها مورد توجه زیادی هستند. نانوبلورهای رنگدانه اکسید مس نیز با کاهش اندازه ذره، خواص جالب توجهی نشان می‌دهند. با گذر از مقیاس میکرو به نانو، تغییر برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی به دلیل افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و ورود اندازه ذرات به قلمرو اثرات کوانتومی رخ می‌دهد. افزایش نسبت مساحت سطح به

می‌دهد این دما در محلول‌های آبی باعث هسته‌گذاری بیشتر در زمان کوتاهی می‌شود که این امر باعث کاهش تجمع بلورها [۱۰] نسبت به واکنش در دماهای کمتر که همراه با هسته‌گذاری کمتر و در نتیجه افزایش تجمع بلورها است، می‌گردد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق از واکنش‌گرهای دارای خلوص بالا و ساخت شرکت Merck استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

ابتدا ۶ مول استات مس در آب مقطر دیونیزه کاملاً حل شد تا محلول شفاف آبی‌رنگی به دست آمد. سپس استیل هیدروکسید به نسبت استوکیومتری بافری به آن اضافه شد. محلول حاصل با استفاده از گرم‌کن برقی با همزن مغناطیسی در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به شدت همزده شد. پس از آن با اضافه کردن سود NaOH به تدریج pH محلول تغییر داده شد تا pH به مقدار خنثی ۷٫۰ برسد. در این مرحله رنگ محلول تغییر کرده و مقدار زیادی رسوب بسیار ریز سیاه رنگ تشکیل شد. جهت تکمیل واکنش، محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دما و pH فوق همزده شد. سپس محلول تا دمای محیط سرد شد و رسوب ریزی که ته‌نشین شده بود سانتریفوژ شد. رسوب حاصل چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شد و سپس در دمای محیط خشک شد.

به منظور شناسایی و ارزیابی خواص نانوذرات رنگدانه سنتز شده، روش‌های زیر به کار گرفته شد. آنالیز پراش اشعه X (XRD) با استفاده از دستگاه Philips PNA-analytical diffractometer radiation با تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) انجام شد. پراش اشعه X یک روش مناسب جهت بررسی‌های کمی و کیفی مواد بلورین به فرم پودر و یا جامد بوده که مبتنی بر انعکاس پرتوهای اشعه X از مجموعه صفحات اتمی می‌باشد. در مواد کریستالی، پهنای پیک تفرق اشعه ایکس با کاهش اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. پهنای پیک در نصف ارتفاع به تعداد صفحات انعکاس‌دهنده کریستالی بستگی دارد. برای محاسبه اندازه بلورک‌ها، از عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع در رابطه شرر<sup>۱</sup> (۱) [۱۷] استفاده شد.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه t اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج تابش اشعه X،  $\theta$  زاویه براگ<sup>۲</sup> و  $\beta$  پهنای شدیدترین پیک در نصف ارتفاع است.

طیف FTIR با دستگاه Perkin Elmer Spectrum One

میکروگراف SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل LEO 1455VP تهیه شد. طیف‌های الکترونی و اندازه‌گیری شکاف نوار با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis دو پرتوی مدل CE 9200 انجام شد. اندازه‌گیری مؤلفه‌های رنگی  $CIE-L^*a^*b^*$  و نیز طیف انعکاسی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انتقالی مدل CE7000A در محدوده طول موج ۷۵۰-۳۶۰ nm انجام شد. میکروگراف‌های TEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips CM-120 تهیه شد.

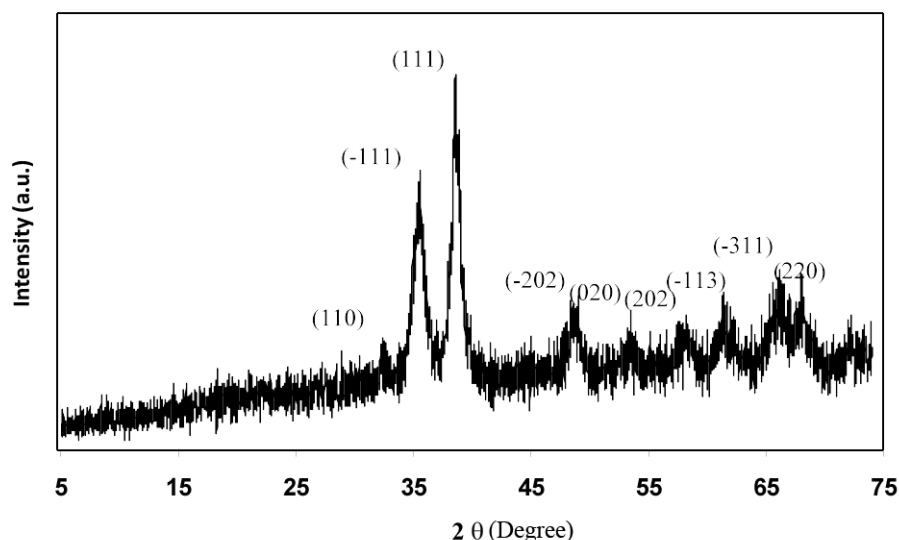
## ۳- نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه X (XRD) و مقادیر h k l نمونه سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج آنالیز XRD تشکیل فاز بلوری منوکلینیک خالص و گروه فضایی C2/c را بر اساس شماره کارت (JCPDS 41-0254) تأیید کرد. پهنای شدیدترین پیک در نصف ارتفاع  $0.263$  درجه معادل  $0.113 \text{ cm}^{-1}$  بوده و اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (۱) حدود  $32 \text{ nm}$  محاسبه شدند. هیچ پیکی از ناخالصی در طیف XRD دیده نشد و پهن بودن پیک‌های مشاهده شده مؤید ابعاد کوچک نانوذرات سنتز شده است. این روش همچنین می‌تواند برای تهیه نانوذرات اکسید فلزات دیگر هم کاربرد داشته باشد.

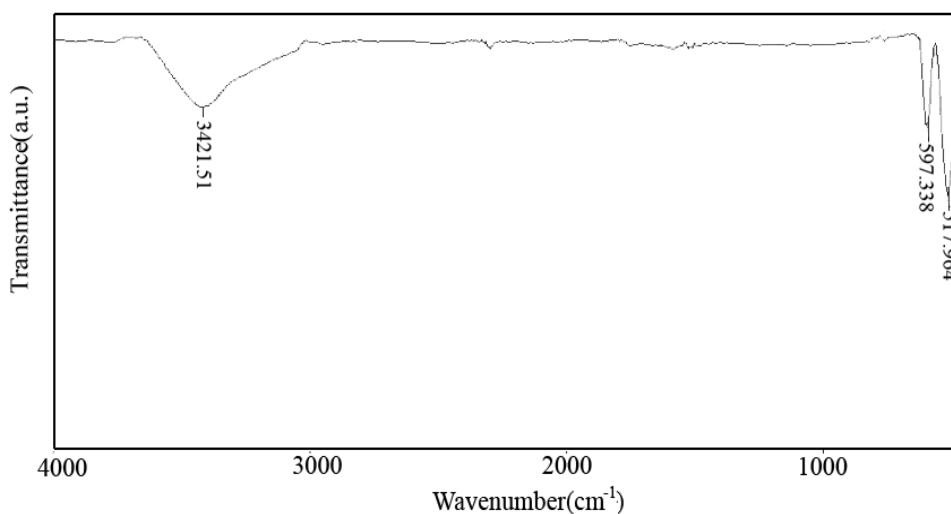
طیف FTIR نانوذرات سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود وجود نوارهای ارتعاشی در نواحی  $518 \text{ cm}^{-1}$  و  $597 \text{ cm}^{-1}$  که نوارهای شاخص رنگدانه اکسید مس (II) [۱۸] هستند، بیانگر تشکیل این ترکیب است. نوار جذبی در  $3421 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش رطوبت جذب شده بود. عدم وجود پیک در ناحیه  $630 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاش Cu(I)-O [۱۹] است نشان‌دهنده خلوص ترکیب تهیه شده است که این نتایج با نتایج آنالیز XRD همخوانی خوبی داشت.

خواص مواد در مقیاس نانو به شکل و اندازه آن‌ها بستگی دارد. از این رو مطالعه پیرامون شکل، اندازه و آرایش نانومواد از نظر فهم خواص و در نهایت استفاده از آن‌ها در کاربردهای مختلف ضروری است. روش‌های مختلفی برای تعیین شکل و اندازه ذرات به کار می‌رود که از مهمترین و پرکاربردترین آن‌ها، میکروسکوپ‌های الکترونی هستند. در اغلب مطالعات انجام شده روی خواص نانومواد برای تعیین اندازه و شکل آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شده است.

1-Scherrer  
2-Bragg



شکل ۱: الگوی پراش اشعه X (XRD) و مقادیر h k l نانوذرات رنگدانه سنتز شده.



شکل ۲: طیف FTIR نانوذرات رنگدانه سنتز شده.

به کارگیری آشکارسازهای پراکنش انرژی جهت شناسایی ساختارهای بلوری و طرح پراش الکترونی لایه‌ها، مورد استفاده قرار گرفته است. الگوی پراش الکترونی نانوذرات سنتز شده (شکل ۵) دایره‌های کامل پراش الکترونی صفحات بلوری و در نتیجه تبلور کامل ساختار بلوری ذرات را نشان داد که نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه X را تأیید نمود.

مقادیر مؤلفه‌های رنگی  $L^* a^* b^*$  و نیز طیف انعکاسی نانوذرات رنگدانه سنتز شده به دست آمد. به منظور اندازه‌گیری مؤلفه‌های رنگی از منبع نوری D65 استفاده شد. مقادیر  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  به ترتیب ۱۰، ۰، ۱۴، ۲، ۷۵۱ و ۴، ۵۶۹ به دست آمد. در این روش  $L^*$  محور روشنایی از

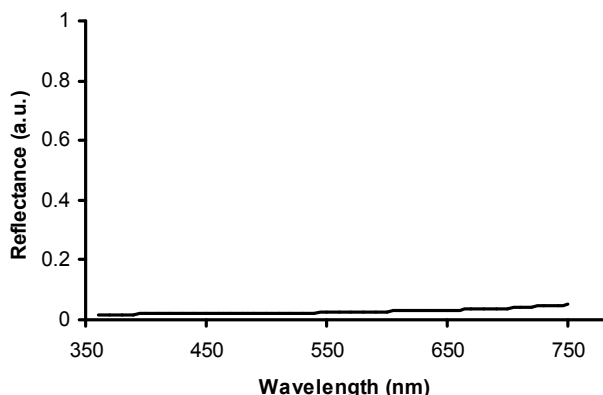
علاوه بر تعیین شکل و اندازه ذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری با استفاده از پراش الکترون در برخورد با ماده برخی ویژگی‌های دیگر نانومواد مانند ساختار بلوری را نیز می‌توان به دست آورد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری و الگوی پراش الکترونی از نواحی انتخابی (SAED) برای نانوذرات سنتز شده، به ترتیب در شکل‌های ۳-۵ آورده شده است. نتایج حاصل بیانگر ذرات تقریباً کروی شکل با اندازه ذرات ۱۸-۲۳ nm است که با نتایج پراش اشعه X مطابقت داشت.

در الگوی پراش الکترونی از نواحی انتخابی (SAED)، الکترون‌ها از ورقه سیلیکا عبور داده شده و سیگنال اشعه X تولید شده با

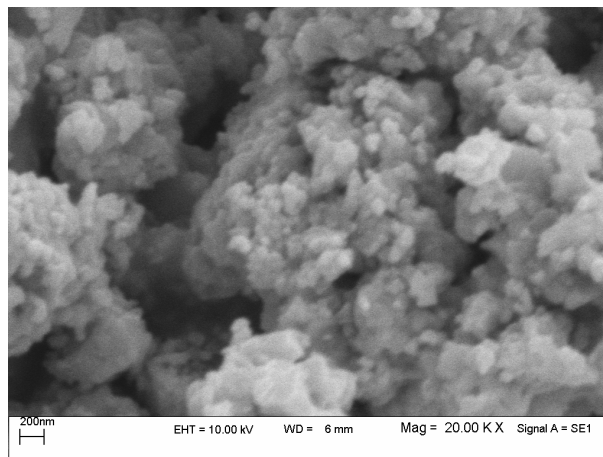
سیاه (۰) تا سفید (۱۰۰)،  $a^*$  محور سبز (-) قرمز (+) و  $b^*$  محور آبی (-) زرد (+) است که نتایج حاصل بیانگر رنگ سیاه نانوذرات رنگدانه سنتز شده بود. همچنین طیف انعکاسی نانوذرات رنگدانه در محدوده طول موج ۳۶۰-۷۵۰ nm در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان‌دهنده جذب نور در محدوده طول موج ۳۶۰-۷۵۰ nm و رنگ سیاه نمونه سنتز شده می‌باشد.

ترکیبات نیمه‌هادی اکسیدهای فلزی بر پایه رنگدانه اکسید مس در گروه ترکیبات نیمه‌هادی نوع p که در آن‌ها جریان الکتریکی فقط از طریق جابجایی حفره‌ها در داخل بلور ایجاد می‌شود، قرار دارند. در اکسیدهای معدنی، اتم‌ها در مجاورت هم قرار دارند و به جای یک اتم مجموعه‌ای از اتم‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد و بدین ترتیب یک الکترون نه تنها تحت تاثیر هسته اتم خود است بلکه تحت تاثیر هسته اتم‌های مجاور خود نیز می‌باشد. به همین دلیل ترازهای انرژی برای اکسیدهای معدنی علاوه بر داشتن خصوصیات ترازهای انرژی یک اتم منفرد دارای نوارهای انرژی است. در اکسیدهای معدنی نمودار انرژی الکترون برحسب فاصله اتمی نشان می‌دهد که وقتی فاصله بین اتم‌ها زیاد است الکترون‌ها در مدارهای مجزا در فاصله‌های معین قرار می‌گیرند. با کاهش فاصله بین اتم‌ها، ترازها پهن شده و به یکدیگر نزدیک می‌شوند که تشکیل نوار انرژی می‌دهند. وقتی فاصله بین اتم‌ها بسیار کم می‌شود در نوار انرژی شکاف ایجاد شده و به دو نوار مجزا تبدیل می‌گردد.

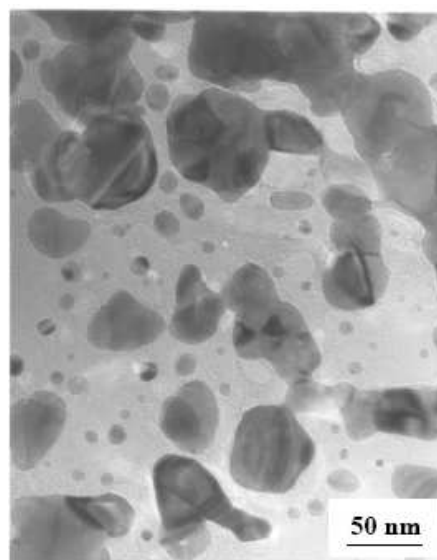
در این راستا به منظور بررسی خواص نیمه‌هادی و شکاف نوار نانوذرات سنتز شده، طیف‌های جذبی UV-Vis محلول‌های شفاف نانوذرات در آب و اتانول که با کمک امواج مافوق صوت تهیه شدند، به دست آمد که به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. طیف‌های جذبی به دست آمده پیک پهنی نشان داد که در آب در حدود ۳۰۰ nm بود در حالی که در اتانول جابجایی قرمز رخ داده و پیک پهن در حدود ۳۳۰ nm دیده شد. همچنین پیک مشاهده شده در آب دارای شدت و پهنای بیشتری از پیک مشاهده شده در اتانول بود.



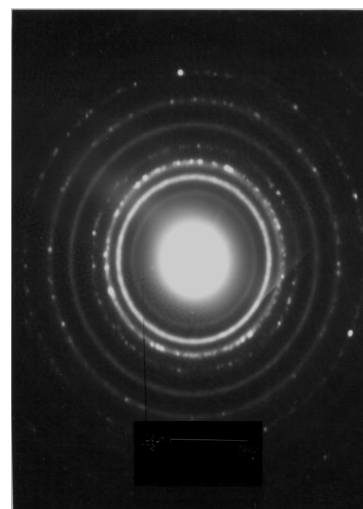
شکل ۶: طیف انعکاسی نانوذرات رنگدانه سنتز شده.



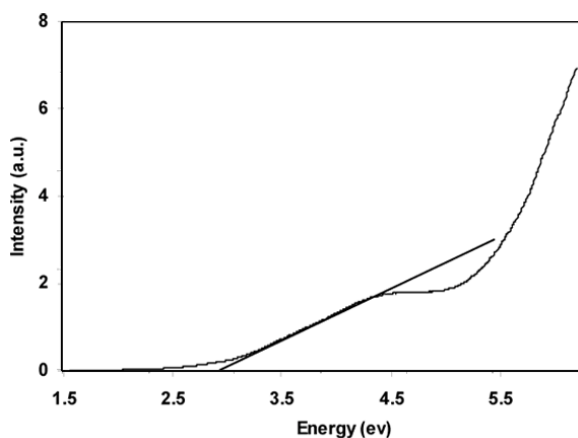
شکل ۳: میکروگراف SEM برای نانوذرات رنگدانه سنتز شده.



شکل ۴: میکروگراف TEM برای نانوذرات رنگدانه سنتز شده.



شکل ۵: الگوی پراش الکترونی از نواحی انتخابی (SAED) برای نانوذرات رنگدانه سنتز شده.



شکل ۱۰: نمودار شکاف نوار  $E_g$  نانوذرات رنگدانه در اتانول.

شکاف نوار  $E_g$  بین نوار ظرفیت و نوار هدایت، تعیین کننده خواص الکترونیکی مواد نیمه‌هادی است. نتایج نشان داد که شکاف نوار نانوذرات سنتز شده در آب و اتانول به ترتیب ۲٫۴۳ و ۲٫۹۴ eV بود. مقادیر به دست آمده بزرگتر از مقدار شکاف نوار رنگدانه اکسید مس توده‌ای ( $E_g = ۱٫۸۵$  eV) [۲۰] بود. تفاوت مقادیر در محیط آب و اتانول مربوط به تفاوت در مقادیر قطبش، خاصیت دی‌الکتریک و نیز برهم‌کنش‌های الکترونی آن‌ها است [۱۳].

به علت کاهش اندازه ذرات در نانومواد، ذرات به دیواره‌های پتانسیلی با ابعاد عرضی کوچک محدود شده که این امر باعث کوانتیزه شدن ترازهای انرژی می‌شود. افزایش شکاف نوار مشاهده شده در نانوذرات حاصل به دلیل اثرات کوانتومی اندازه ذرات در مقیاس نانومتری می‌باشد.

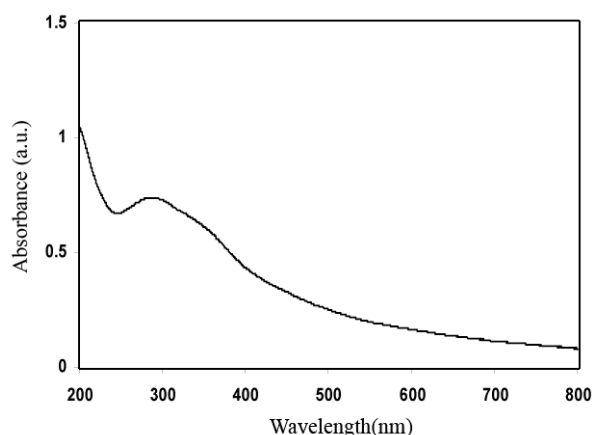
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات رنگدانه نیمه‌هادی اکسید مس که به نام رنگدانه سیاه ۱۵ نیز شناخته شده است، با به‌کارگیری یک روش سنتز شیمیایی ساده و سریع بر مبنای رسوب‌گیری در محیط خنثی و حلال آب در دمای  $۹۰^{\circ}\text{C}$  با استفاده از واکنشگرهای غیرسمی، در دسترس و ارزان قیمت سنتز شدند و با انواع روش‌های شناسایی مورد بررسی قرار گرفتند. تشکیل فاز بلوری خالص، سادگی و سهولت روش، تکرار پذیری، ارزان بودن مواد اولیه و قابلیت انجام این روش در دماهای پایین از مزایای روش سنتز شیمیایی به‌کار رفته در این تحقیق بود. کاهش چشمگیر دمای تهیه نانوذرات رنگدانه اکسید مس در این روش نسبت به روش‌های دیگر نظیر تجزیه حرارتی که نیاز به دماهای بالا حدود  $۴۰۰^{\circ}\text{C}$  دارد حائز اهمیت است. با استفاده از این روش نانوذرات اکسید مس با فاز بلوری منوکلینیک خالص و گروه فضایی C2/c و اندازه ذرات ۱۸-۲۳ nm با شکاف نوار ۲٫۴۳ و ۲٫۹۴ eV به ترتیب در آب و اتانول به دست آمد. به دلیل اثرات کوانتومی اندازه ذرات در مقیاس نانومتری مقادیر شکاف نوار نانوذرات به دست آمده بزرگتر از مقدار شکاف نوار رنگدانه اکسید مس توده‌ای بود.

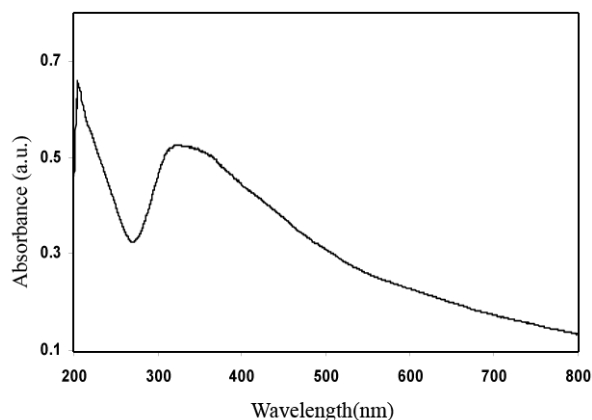
مقادیر شکاف نوار [۱۰] نانوذرات سنتز شده با استفاده از رابطه (۲) در آب و اتانول تعیین شد که نمودارهای آن‌ها به ترتیب در شکل‌های ۹ و ۱۰ آورده شده است.

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (2)$$

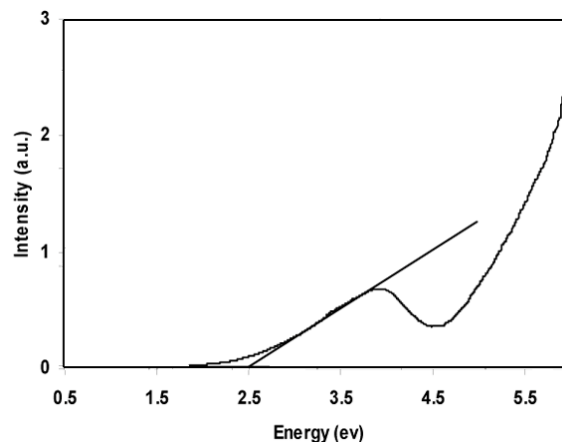
که در آن،  $h\nu$  انرژی تابش،  $\alpha$  ضریب جذب، B و n ثوابت انتقال [۱۰] و  $E_g$  شکاف نوار است.



شکل ۷: طیف جذبی UV-Vis نانوذرات رنگدانه در آب.



شکل ۸: طیف جذبی UV-Vis نانوذرات رنگدانه در اتانول.



شکل ۹: نمودار شکاف نوار  $E_g$  نانوذرات رنگدانه در آب.

## ۵- مراجع

- O. Regan, M. Gratzel, Light induced charge separation in nanocrystalline films. *Nature*. 353(1991), 737-740.
- K. Nazeeruddin, A. Kay, M. Gratzel, Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 115(1993), 6382-6390.
- Y. Jiang, S. Decker, C. Mohs, K. J. Klabunde, Catalytic solid state reactions on the surface of nanometer scale metal oxide particles. *J. Catal.* 180(1998), 24-35.
- H. Wang, Q. Pan, J. Zhao, W. Chen, Fabrication of CuO/C films with sisal-like hierarchical microstructures and its application in lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 476(2009), 408-413.
- H. Zhang, M. Zhang, Synthesis of CuO nanocrystalline and their application as electrode materials for capacitors. *Mater. Chem. Phys.* 108(2008), 184-187.
- J. T. Zhang, J. F. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. D. Li, Nearly monodisperse Cu<sub>2</sub>O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors. *Chem. Mater.* 18(2006), 867-871.
- Q. Pan, K. Huang, S. Ni, F. Yang, S. Lin, D. He, Synthesis of sheaf-like CuO from aqueous solution and their application in lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 484(2009), 322-326.
- F. B. Derkaya, C. Kutar, C. Guldur, Selective CO oxidation over ceria supported CuO catalysts. *Mater. Chem. Phys.* 115(2009), 496-501.
- H. M. Yates, L. A. Brook, I. B. Ditta, P. Evans, H. A. Foster, D. W. Sheel, A. Steele, Photo-induced self-cleaning and biocidal behaviour of titania and copper oxide multilayers. *J. Photochem. Photobiol. A.* 197(2008), 197-205.
- A. Du, B. Zhou, J. Shen, S. Xiao, Z. Zhang, C. Liu, M. Zhang, Monolithic copper oxide aerogel via dispersed inorganic sol-gel method. *J. Non-Cryst. Solids.* 355(2009), 175-181.
- K. Borgohain, J. B. Singh, M. V. Rama Rao, T. Shripathi, S. Mahamuni, Quantum size effects in CuO nanoparticles. *Phys. Rev.* 61(2000), 11093-11096.
- P. Gao, Y. Chen, H. Lv, X. Li, Y. Wang, Q. Zhang, Synthesis of CuO nanoribbon arrays with noticeable electrochemical hydrogen storage ability by a simple precursor dehydration route at lower temperature. *Int. J. Hydrogen Energy.* 34(2009), 3065-3069.
- X. Zhang, D. Zhang, X. Ni, H. Zheng, Optical and electrochemical properties of nanosized CuO via thermal decomposition of copper oxalate. *Solid-State Electron.* 52(2008), 245-248.
- D. Han, H. Yang, C. Zhu, F. Wang, Controlled synthesis of CuO nanoparticles using Triton X-100-based water-in-oil reverse micelles. *Powder Technol.* 185(2008), 286-290.
- A. G. Nasibulin, O. Richard, E. Kauppinen, D. P. Brown, J. K. Jokiniemi, I. S. Altman, Nanoparticle synthesis by copper (II) acetylacetonate vapor decomposition in the presence of oxygen. *Powder Technol.* 36(2002), 899-911.
- R. V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chem. Mater.* 12(2000), 2301-2305.
- B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction. 2<sup>nd</sup> Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, (1978), 259-265.
- K. Kliche, Z. V. Popovic, Far-infrared spectroscopic investigation on CuO pigment. *Phys. Rev. B.* 42(1990), 10060-10065.
- D. H. Sullivan, W. C. Conner, M. P. Harold, Surface analysis with FT-IR emission spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 46(1992), 811-818.
- K. Santra, C. K. Sarkar, M. K. Mukherjee, B. Cosh, Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method. *Thin Solid Films.* 213(1992), 226-229.