

Research Paper

Investigating the role of electrode material and CTAB protective concentration in the synthesis of copper nanoparticles by electrochemical method

Hamidreza Ahmadi ^{1*}, Gholamreza Khalaj ^{1*}, Morteza Mahmoudan ¹, Majid Pourabdullah ¹, Mateen Zojaji ¹

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

Received: 2022/11/24

Revised: 2023/01/13

Accepted: 2023/01/20

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31261.1980](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31261.1980)

Keywords:

Nanoparticle, copper, electrochemical synthesis, CTAB, electrolyte

Abstract

Introduction: Nano copper powder is prepared by various methods, which can be mentioned as chemical regeneration, evaporation-deposition, plasma, chemical mechanical, electric explosion, electrolytic deposition and liquid metal atomization methods. Among these, the electrolytic method is more ideal due to the simplicity of the process, low energy consumption, high efficiency, easy control, and low environmental pollution. In this research, the role of electrode material and protective concentration in the electrochemical synthesis of copper nanoparticles was investigated.

Methods: constant current density and temperature equal to 0.04 A/cm² and 50 C° and the distance between cathode and anode 2.5 cm were considered as research constants. Research variables included copper, gold, steel and rubidium cathode electrodes as well as CTAB protective concentration

Findings: . The results showed that smaller crystals can be obtained with copper and gold cathodes. XRD analysis showed that the best purity of copper nanoparticles is obtained by copper cathode. SEM results showed that the gold cathode leads to the formation of spherical and non-cubic particles; and the copper cathode caused the formation of cubic particles. By increasing the amount of CTAB, the purity of copper increased and the growth of copper nanoparticles was effectively prevented. The crystallinity index is more than one and the copper metal is polycrystalline.

Citation: Hamidreza Ahmadi, Gholamreza Khalaj, Morteza Mahmoudan, Majid Pourabdullah, Mateen Zaji Investigating the role of electrode material and CTAB protective concentration in the synthesis of copper nanoparticles by electrochemical method, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (48): 1-14.

***Corresponding authors:** Hamidreza Ahmadi, Gholamreza Khalaj

Address: Department of materials engineering, Islamic Azad University, Saveh branch, Saveh, Iran.

Tell: +989126176472,+989125077945

Email: ahmadi@iau-saveh.ac.ir, gh.khalaj@iau.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Metal nanoparticles and semiconductor have attracted a lot of attention in recent decades due to their physical and chemical properties that depend on their shape and size. In general, the atomic properties of a substance are significantly different from the bulk state of that substance. Due to the quantum effect, the properties of nanoparticles are determined by the particle size and surface morphology.

Metals form a large group of catalysts and because the surface area is an important factor in catalysis, metal nanoparticles with a very large ratio of surface area to volume have been widely investigated. Among them, copper and its alloys in nanometer sizes have been used in catalysis more than usual. Controlling the size, shape and surface properties of nanoparticles is important and necessary to investigate copper-based catalysis. Copper nanoparticles are also considered as a substitute for gold, silver and platinum nanoparticles in many other applications such as thermal conductivity and microelectronics. For example, in the microassembly of conductive devices such as electrodes, conductive lines and connections, jet printing technology. Ink has been used as a replacement for the old lithography. In addition, gold and silver are usually used in the printing of conductive elements in electronic devices.

Copper nanoparticles with excellent catalytic activities can be added to natural and electrochemical sensors. They can also be used as anti-wear and corrosion coatings, catalysts and multi-layer ceramic capacitors. Therefore, taking into account the high price of these metals, copper as a conductive material is a suitable choice for these applications.

Materials and Methods

After the studies, rubidium, copper, gold and steel electrodes were used as cathode and copper electrode as anode. Electrolyte solution in this research, HNO₃ and copper nitrate were used as electrolyte and CTAB was used as a protector in the electrolyte. Current density, time, temperature and voltage were obtained after checking and testing.

A rectifier made by hera LABORASYSTEM company, model SAP2410, with a voltage range of 0-30 and a current range of 0-10A (including DC direct current, AC alternating current, and PC pulsed direct current) was used to create the desired currents. A scanning electron microscope equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) elemental detector was used to observe the structure of the prepared powders. GNR-MPD 3000 x-ray diffraction machine was used for the phase analysis of the produced copper powder and also to determine the obtained particle size.

Results and Discussion

The material of the cathode has a significant effect on the purity of the product. The ratio of the intensity of the main peak of Cu to the intensity of the main peak of Cu₂O of the samples and the ratio of the intensity of the main peak of Cu to the intensity of the main peak of CuBr are shown. It can be seen that in samples with steel and rubidium cathodes, in addition to copper metal, Cu₂O and CuBr are also formed; While in samples with gold and copper cathodes, only Cu₂O was created in addition to copper metal. The results show that the best effect and efficiency in the synthesis of copper nanoparticles is related to the sample with copper cathode and then gold cathode; And steel and Rb cathodes had the worst results. The copper cathode performed better than gold, so that it has the highest purity of copper metal and the lowest impurity.

CTAB values can affect the copper particle size. What is certain is that in the sample without CTAB (sample A), the particle size is

141.23 and in the samples containing CTAB, they are less than 100 nm. These results emphasize that CTAB surfactants have effectively prevented the growth of copper nanoparticles. Therefore, the increase of copper nanoparticles at 6 g/L compared to the concentration of 4 g/L may be due to the high concentration of CTAB.

Conclusion

The results showed that copper nanoparticles were formed in all the samples, and the copper and gold cathodes caused smaller crystals than the steel and rubidium cathodes. XRD analysis showed that in addition to copper metal, Cu₂O and CuBr are also formed in samples with steel and rubidium cathodes; While in samples with gold and copper cathodes, only Cu₂O was created in addition to copper metal. SEM results showed that the gold cathode led to the formation of spherical and non-cubic particles; and the copper cathode caused the formation of cubic particles.

XRD analysis showed that by increasing the amount of CTAB, the purity of the product, i.e. copper metal, also increases. So that the best result was obtained in (g/liter) 6 CTAB. CTAB surfactants have effectively prevented the growth of copper nanoparticles. The crystallinity index of samples containing CTAB is more than one and it indicates that the copper metal is polycrystalline.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Conducting experiments: Mateen Zaji, Majid Pourabdullah;
Methodology and data analysis: Hamidreza Ahmadi, Mateen Zaji, Gholamreza Khalaj;
Initial writing: Hamidreza Ahmadi, Morteza Mahmoudan; final writing: Gholamreza Khalaj.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی نقش جنس الکتروود و غلظت محافظت کننده CTAB در سنتز نانو ذرات مس به روش الکتروشیمیایی

حمیدرضا احمدی^{۱*}، غلامرضا خلیج^{۱*}، مرتضی محمودان^۱، مجید پورعبدالله^۱، متین زجاجی^۱
 ۱. گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران

چکیده

مقدمه: پودر نانو مس به روش‌های مختلفی تهیه می‌شود که می‌توان به روش‌های احیای شیمیایی، تبخیر-رسوب، پلاسما، مکانیکی شیمیایی، انفجار الکتریکی، رسوب الکترولیتی و اتمیزه کردن مذاب فلز اشاره کرد. در میان اینها، روش الکترولیتی به دلیل ساده بودن فرآیند، مصرف انرژی کم، بازده بالا، کنترل آسان، آلودگی محیط زیست کم، مورد توجه است. در این پژوهش نقش جنس الکتروود و غلظت محافظت کننده در سنتز الکتروشیمیایی نانو ذرات مس مورد بررسی قرار گرفت.

روش: چگالی جریان و دما ثابت و به ترتیب برابر با 0.4 A/cm^2 و 50°C و فاصله بین کاتد و آند $2/5$ سانتی متر به عنوان ثوابت تحقیق در نظر گرفته شد. متغیرهای تحقیق شامل الکترودهای کاتدی مس، طلا، فولاد و روبیدیم و همچنین غلظت محافظت کننده CTAB بود.

یافته‌ها: نتایج نشان داد با کاتد مس و طلا می‌توان به اندازه بلورک‌های کوچک‌تری دست یافت. آنالیز XRD نشان داد که بهترین خلوص نانو ذرات مس، توسط کاتد مس بدست می‌آید. نتایج SEM نشان داد که کاتد طلا منجر به تشکیل ذرات کروی و غیر مکعبی؛ و کاتد مس باعث تشکیل ذرات مکعبی شکل شده اند. با افزایش مقدار CTAB میزان خلوص مس افزایش یافته و به‌طور موثری از رشد نانو ذرات مس ممانعت شد. شاخص بلورینگی بیش از یک و فلز مس بصورت پلی کریستال است.

نتیجه‌گیری: از آنجا که روش الکترولیز جزء روش‌های ارزان و آسان محسوب می‌شود و قابلیت صنعتی شدن را دارد؛ نقش جنس الکتروود و ترکیب الکترولیت در سنتز نانو ذرات مس بررسی شد تا اثر این پارامترها در مسیر صنعتی شده مورد ارزیابی قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۳

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۱۰/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۳۰

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31261.1980](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31261.1980)

واژه‌های کلیدی:

نانوذره، مس، سنتز الکتروشیمیایی، CTAB، الکترولیت.

* نویسنده مسئول: حمیدرضا احمدی، غلامرضا خلیج

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران.

تلفن: ۰۹۱۲۵۰۷۷۹۴۵ و ۰۹۱۲۶۱۷۶۴۷۲

پست الکترونیکی: gh.khalaj@iau.ac.ir ، ahmadi@iau-saveh.ac.ir

مقدمه

در دو دهه گذشته تلاش‌های بسیاری در جهت سنتز نانو ذرات فلزی، به علت خواص و کاربردهای آنها در صنایع ایتیکی، الکترونیکی، کاتالیستی، مواد مغناطیسی و غیره انجام شده است. نانوذرات مس به دلیل خواص هدایت، نوری و کاتالیستی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱-۲]. بنابراین با در نظر گرفتن قیمت بالای فلزات، مس به عنوان یک ماده هادی و ارزان قیمت انتخاب مناسبی برای این کاربردهاست [۳]. پودر نانو مس به روش‌های مختلفی تهیه می‌شود که می‌توان به روش‌های احیای شیمیایی، تبخیر-رسوب، پلاسما، مکانیکی شیمیایی، انفجار الکترونیکی، رسوب الکترولیتی و اتمیزه کردن مذاب فلز اشاره کرد. در میان اینها، روش الکترولیتی به دلیل ساده بودن فرآیند، مصرف انرژی کم، بازده بالا، کنترل آسان، آلودگی محیط زیست کم، مورد توجه است [۴]. ویلیام کهلر اولین کسی بود که توانست، پودر مس الکترولیتی را تولید کند. در دهه ۱۹۵۰ تحقیقات کهلر توسط محققان دیگر تکمیل شده و عملاً پودر مس الکترولیتی قابل کاربرد در صنعت، به بازار عرضه شد و توانست جوابگوی نیازهای عملی شرکت‌های ساخت قطعات متالورژی پودر باشد [۵]. 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 نشانیدن یک لایه مسی بر روی کاتد به پودر مس، دست یافت [۵].

در فرآیند الکترولیز مس، املاح فلزی مس در فاز آبی یونیزه شده و به کاتیون و آنیون تقسیم می‌شوند و هنگامی که یک جریان مستقیم از این فاز مایع عبور کند، یون‌های مس (کاتیونها) به طرف کاتد و آنیون‌ها به طرف آند حرکت می‌کنند و بدین ترتیب یک واکنش الکتروشیمیایی در سطح هر یک از الکترودها به وقوع می‌پیوندد. در کاتد، یون‌های مس با دریافت الکترون احیا شده و به طور معمول بصورت مس در کاتد رسوب می‌کند. در فرآیند تولید پودر مس الکترولیتی، آند از جنس مس است. فلز مس در آند اکسید شده و به صورت محلول در می‌آید و سپس در کاتد احیا شده و رسوب می‌کند [۶]. آندها از جنس مس تصفیه شده الکترولیتی با درصد خلوص بالاست و کاتدها می‌تواند از جنس فولاد زنگ‌نزن، مس، گرافیت، سرب، تیتانیوم، نیکل، تانتالم، پلاتین، آلومینیوم و تنگستن باشد. جنس کاتد بکار رفته می‌تواند بر روی مورفولوژی و ریز ساختار پودر مس تاثیر بگذارد. در صورت استفاده از کاتدهای تنگستی، ذرات مسی که بر روی کاتد رسوب می‌کنند چسبندگی بیشتری به یکدیگر پیدا خواهند کرد [۷]. اگر از کاتدهای گرافیتی برای تهیه پودرهای فلزی نظیر مس، آهن، و نیکل استفاده شود پودرهای فلزی هیچ گونه چسبندگی به کاتد پیدا نخواهند کرد و به راحتی از کاتد جدا می‌شوند. از طرف دیگر استفاده از کاتد گرافیتی، امکان تولید پودرهایی با اندازه دانه کمتر و بازده جریان بالاتر را فراهم می‌کند [۷]. بطور معمول سطح کاتدی که در داخل الکترولیت قرار می‌گیرد، بزرگتر از سطح آند است و این افزایش سطح تا حدود ۱۰ درصد می‌رسد. بزرگتر

بودن سطح کاتد جدایش پودر مس رسوب کرده در سطح کاتد را تسهیل می‌کند. [۸].

نانوذرات مس با فعالیت‌های کاتالیزوری عالی می‌توانند در تبدیل مواد آلی، واکنش‌های فوتوکاتالیستی، واکنش‌های الکتروکاتالیستی پیل سوختی، واکنش‌های کاتالیستی فاز گازی مثل احیاء NOx، اکسیداسیون CO و ... استفاده شوند [۱]. از آنجا که این روش (الکترولیز) جزء روش‌های ارزان و آسان محسوب می‌شود و قابلیت صنعتی شدن را دارد لازم است نقش جنس الکتروود و ترکیب الکترولیت در سنتز نانو ذرات مس بررسی شود تا اثر این پارامترها در مسیر صنعتی شده مورد ارزیابی قرار گیرد. بنابراین در این پژوهش سعی بر این است که در سنتز نانو ذرات مس تاثیر جنس‌های مختلف الکتروود کاتد و غلظت CTAB بر روی شکل و اندازه ذرات تولید شده مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از الکترودهای مس، طلا، روبیدیوم و فولاد به عنوان کاتد و از الکتروود مس به عنوان آند استفاده شد. در این پژوهش HNO₃ و نیترات مس به عنوان محلول الکترولیت و از CTAB (cetyltrimethylammonium bromide, C₁₉H₄₂BrN) به عنوان محافظت کننده در الکترولیت با خلوص بالای ۹۹٪ استفاده شد. چگالی جریان و دما ثابت و به ترتیب برابر با ۰/۰۴ آمپر بر سانتی متر مربع و ۵۰ درجه سانتی گراد و فاصله بین کاتد و آند ۲/۵ سانتی متر در نظر گرفته شد. جدول ۱ شرایط انجام آزمایش‌ها را برای تولید پودر مس نشان می‌دهد. آزمایشات بر اساس تغییر متغیرهای تاثیرگذار در روند آزمایش انجام شده و بهترین نتیجه از هر پارامتر مبنای انجام آزمایشات بعدی در نظر گرفته شد. آزمایشات A, B, C بر مبنای تغییرات مقدار CTAB و با استفاده از کاتد مسی، آزمایشات D, E, F, G بر اساس تغییرات جنس الکتروود کاتد در سنتز، از کاتدهایی با جنس طلا، فولاد و روبیدیوم استفاده شد.

قبل از انجام الکترولیز، آند و کاتد به خوبی پولیش و تمیز شدند. برای پولیش آند و کاتد (آند به ابعاد ۱۰×۱۰۰ میلی متر و کاتد با ابعاد ۲۰×۲۰ میلی متر) از سمباده‌های 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 می‌شوند. برای انجام الکترولیز، آند مسی و کاتد از جنس طلا، فولاد و روبیدیوم در داخل وان شیشه‌ای و به فاصله ۲/۵ سانتیمتر از یکدیگر (محلول شامل نیترات مس، HNO₃ CTAB) آویزان شدند. در حین انجام آزمایش محلول به طور مرتب و با سرعت پایین بر روی هیتر مگنت همزده می‌شد. 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

(TESCAN) مجهز به آشکارساز عنصری طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد به منظور آنالیز فازی پودر مس تولید شده و همچنین تعیین اندازه بلورک به دست آمده از دستگاه پراش اشعه X مدل GNR-MPD 3000 استفاده شد.

نتایج

اثر جنس کاتد بر سنتز نانو ذرات مس

ساختار و اندازه بلورک‌های نانو ذرات مس توسط آنالیز XRD تعیین شدند. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با کاتدهای مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های بدست آمده در زوایای θ (در نمونه‌ها تقریباً) برابر با $43/34^\circ$ ، $50/44^\circ$ و $74/06^\circ$ و به ترتیب مطابق با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰)، مربوط به فلز مس است. بر اساس شماره ۰۸۳۶-۰۴ کارت استاندارد JCPDS و کد ICSD ۰۶۴۶۹۹، این پیکها، نشان می‌دهند که در تمام نمونه‌ها با کاتدهای مختلف، فلز مس یا ساختار FCC تشکیل شده‌اند. در کنار پیک‌های فلز مس، پیک‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود. در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها، بطور تقریبی پیک‌هایی در زوایای θ برابر با $36/39^\circ$ ، $42/29^\circ$ ، $61/36^\circ$ و $73/33^\circ$ مشاهده می‌شود که به ترتیب منطبق با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشند که مربوط به Cu_2O است. بر اساس شماره ۱۲۳۰-۷۴ کارت استاندارد JCPDS و کد ICSD ۲۶۹۶۳، این پیک‌ها، نشان دهنده تشکیل Cu_2O ، با ساختار BCC است. در کنار این دو، در زاویه‌های θ برابر با $27/13^\circ$ ، $44/73^\circ$ و $53/34^\circ$ به ترتیب مطابق با (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱)، پیک‌هایی مشاهده می‌شود که بر اساس شماره ۱-۶۴۵ کارت استاندارد JCPDS بیانگر تشکیل $CuBr$ است.

الکتریکی مستقیم (DC) تولید شده توسط رکتیفایر با استفاده از سیم-های رابط به آند و کاتد مذکور منتقل شد.

هر آزمایش مطابق با زمان‌بندی جدول ۱ انجام شده و بعد از این زمان، پودر تولید شده باقیمانده روی سطح کاتد با استفاده از یک برس برداشته شد. پس از چندین مرحله شستشو توسط آب مقطر، همراه با الکل داخل فالكون ریخته، فالكون‌ها را به مدت ۱۰ دقیقه داخل التراسونیک گذاشته، سپس به مدت ۵ دقیقه با دور ۴۰۰۰ دور بر دقیقه داخل دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت. مواد داخل فالكون‌ها را بر روی پلیت تخلیه گردید. پس از رها سازی الکل، پودر بدست آمده جهت انجام آنالیزهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

از نتایج XRD برای تعیین اندازه بلورک پودر تهیه شده، استفاده شد. از روش شرر برای تعیین اندازه دانه و برای تعیین اندازه ذرات مس از پیک اصلی در زاویه $2\theta=45^\circ$ استفاده شد. اندازه بلورک توسط معادله (۱) که به معادله شرر معروف است، محاسبه شد.

$$L_c = k\lambda/\beta \cos \theta \quad (1)$$

که در رابطه بالا k : مقداری ثابت و برابر با $0/9$ است (مربوط به شکل ذرات)؛ λ : طول موج اشعه x ($= 0.154 \text{ nm}\lambda$)؛ β : عرض پیک در نصف ارتفاع (بر حسب رادیان)؛ θ : زاویه براگ و L_c : اندازه بلورک (nm) است.

در این پژوهش از یک رکتیفایر ساخت شرکت hera LABORASYSYSTEM مدل SAP2410 با محدوده ولتاژ ۳۰-۰ ولت و محدوده جریان ۱۰-۰ آمپر (شامل جریان مستقیم DC و متناوب AC و مستقیم پالسی PC) جهت ایجاد جریان‌های مورد نظر استفاده شد. جهت مشاهده مورفولوژی پودرهای تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی Mira 3،

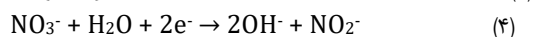
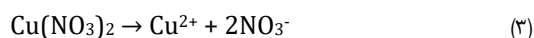
جدول ۱- شرایط انجام آزمایشات

متغیر	ردیف	نیترات مس (گرم بر لیتر)	HNO_3 CC	آند	کاتد	CTAB (گرم بر لیتر)	دما سانتیگراد	زمان دقیقه	فاصله الکترودها (سانتیمتر)	V ولت	I آمپر	چگالی جریان (A/cm^2)
CTAB	A	۷/۶	۲/۵	مس	مس	۰	۵۰	۳۰	۲/۵	۰/۴	۰/۸۴	۰/۰۴
	B	۷/۶	۲/۵	مس	مس	۴	۵۰	۳۰	۲/۵	۰/۴	۰/۵۸	۰/۰۴
	C	۷/۶	۲/۵	مس	مس	۶	۵۰	۳۰	۲/۵	۰/۴	۰/۶۵	۰/۰۴
الکتروده	D	۷/۶	۲/۵	مس	مس	۶	۵۰	۳۰	۲/۵	۲/۴	۰/۶۵	۰/۰۴
	E	۷/۶	۲/۵	مس	طلا	۶	۵۰	۴۵	۲/۵	۲/۴	۰/۵۸	۰/۰۴
	F	۷/۶	۲/۵	مس	فولاد	۶	۵۰	۶۰	۲/۵	۲/۴	۰/۵۷	۰/۰۴
	G	۷/۶	۲/۵	مس	روبییدیوم	۶	۵۰	۶۰	۲/۵	۱/۳	۰/۵۷	۰/۰۴

در اثر یک جریان پایدار و به دلیل فرایند یونیزاسیون، $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ یونیزه می‌شود. مس از آند جدا و روی کاتد قرار می‌گیرد. الکترون‌ها از قطب منفی به کاتد جریان می‌یابند، یون های Cu^{2+} به سمت کاتد و یون های NO_3^- 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. نوع کاتد در تولید نانوذرات به روش الکتروشیمیایی بسیار تعیین کننده و مهم است، زیرا چسبندگی نانوذرات به زیرلایه به جنس کاتد بستگی دارد. اما در تولید پودر باید پارامترها به گونه‌ای انتخاب شوند که چسبندگی به حداقل برسد و پودر به راحتی جدا شود. 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 [۹]. علاوه بر آنچه گفته شد، خاصیت تبادل الکترون کاتد هم می‌تواند بر روی نرخ رسوب دهی، مورفولوژی رسوب و اندازه ذرات رسوب اثر داشته باشد. با توجه به اینکه در کاتد می‌بایست فرایند احیا مس صورت پذیرد تا پودر فلز مس احیا شده رسوب کند، اما به نظر می‌آید که کاتدهای فولاد و روییدیم نتوانسته‌اند زمینه‌های احیای مس را بخوبی فراهم کنند و در کنار فلز مس، Cu_2O نیز تشکیل شده است. واکنش‌های احتمالی ممکن است بصورت زیر باشد [۱۰-۱۱]. واکنش ۲ در واقع واکنش اکسیداسیون مس در آند را نشان می‌دهد:

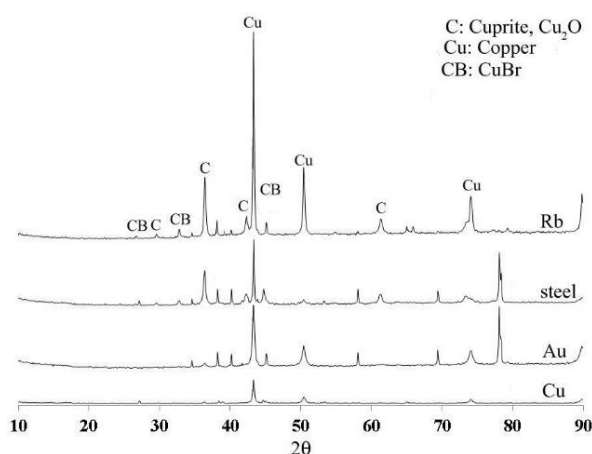


واکنش‌هایی که در کاتد و محلول الکترولیت ممکن است رخ دهد به بصورت واکنش‌های ۳-۷ است. به نظر می‌آید راندمان واکنش ۵ در کاتدهای مس و طلا بیش از کاتدهای فولاد و روییدیم است و احتمالاً کاتدهای فولاد و روییدیم باعث شده‌اند که در کنار واکنش ۵، توسط واکنش‌های ۶ و ۷، اکسیداسیون مس نیز صورت پذیرد.

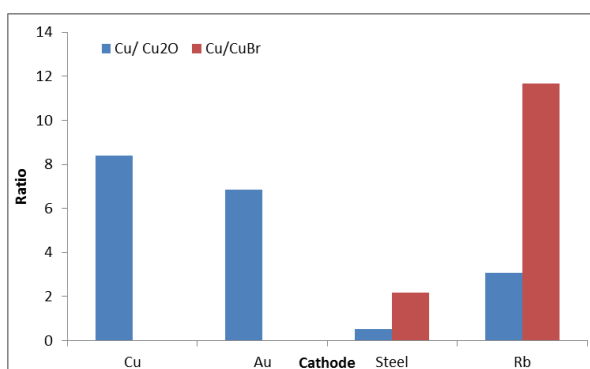


جدول ۲ اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورک‌های مس به روش شرر را دربر دارد. شکل ۳ نشان می‌دهد اندازه بلورک‌های مس می‌توانند از جنس کاتد تأثیر پذیرند. علی‌رغم متفاوت بودن نوع کاتد، با توجه به شکل ۳ و جدول ۲، اندازه بلورک‌ها کمتر از صد نانومتر بدست آمده‌اند. با این حال به نظر می‌آید کاتد مس و طلا نسبت به دو کاتد دیگر اندازه بلورک‌های کمتری را موجب شده‌اند.

آنچه که در شکل ۱ جلب توجه می‌کند شدت پیک‌های ترکیبات تشکیل شده در نمونه‌ها است که نشان می‌دهد جنس کاتد بر خلوص محصول اثر بسزایی دارند. نسبت شدت پیک اصلی Cu به شدت پیک اصلی Cu_2O نمونه‌ها و نسبت شدت پیک اصلی Cu به شدت پیک اصلی CuBr آنها در شکل ۲ آمده است. با توجه به شکل ۲ ملاحظه می‌شود که در نمونه‌های با کاتد فولاد و روییدیم علاوه بر فلز مس، CuBr و Cu_2O نیز تشکیل شده‌اند. شکل ۲ به‌وضوح نشان می‌دهد که بهترین اثر و بازدهی در سنتز نانو ذرات مس مربوط به نمونه با کاتد مس و پس از آن کاتد طلا است؛ و کاتدهای فولاد و Rb بدترین نتیجه را دربر داشتند. کاتد مس نسبت به طلا عملکرد بهتری داشت به‌طوری‌که بیشترین خلوص فلز مس و کمترین ناخالصی را نتیجه داده است.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در حضور الکترودهای مختلف



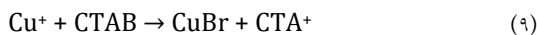
شکل ۲- نسبت شدت پیک اصلی Cu به شدت پیک اصلی Cu_2O و نسبت شدت پیک اصلی Cu به شدت پیک اصلی CuBr در نمونه‌ها با کاتدهایی از جنس مس، طلا، فولاد و روییدیم

جدول ۲- اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورکهای مس به روش شرر

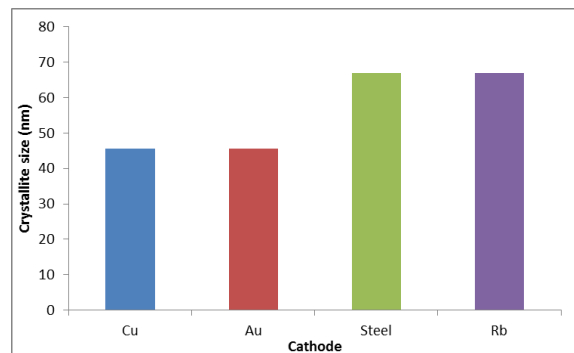
اندازه بلورک (nm)	FWHM خطای دستگاه در زاویه پیک اصلی	نمونه FWHM	پیک اصلی مس 2θ	کاتد	نمونه
۴۵/۷۰	۰/۱۱۱۶	۰/۲۴۶۰	۴۳/۳۳۶۳	مس	D
۴۵/۶۹	۰/۱۱۱۶	۰/۲۴۶۰	۴۳/۳۰۷۵	طلا	E
۶۶/۸۷	۰/۱۱۱۶	۰/۱۹۶۸	۴۳/۳۲۵۴	فولاد	F
۶۶/۸۷	۰/۱۱۱۶	۰/۱۹۶۸	۴۳/۳۳۵۲	روبیديوم	G

شاخص بلورینگی نمونه‌ها بیش از یک است و بیانگر آن است که فلز مس بصورت پلی کریستال است.

مولکول‌های CTAB به عنوان یک سورفکتانت کاتیونی بصورت تک لایه جذب سطح یون‌های مس می‌شوند و آنها را پوشش می‌دهند. تشکیل آگلومره‌های مس، ناشی از نیروی واندروالس قوی بین یون های Cu^{+} با غلظت زیاد است بطوری که پوشش تک لایه مولکول CTAB، توانایی غلبه بر این نیروی جاذبه را ندارد. هنگامیکه غلظت CTAB افزایش می‌یابد و به بیش از غلظت بحرانی تشکیل مایسل ($CMC = \sim 9 \times 10^{-4}$) می‌رسد، یونهای Br^{-} بیشتری فراهم می‌شود. در این شرایط مایسل های بزرگ Br^{-} در اطراف یون مس شکل می‌گیرد [۱۴]. با توجه به مقدار کم حلالیت ($6/27 \times 10^{-9}$) $CuBr$ ($K_{sp} =$ حضور یون های Br^{-} ثابت تعادل را به طرف تشکیل $CuBr$ سوق می‌دهد. فرمول واکنش تشکیل $CuBr$ ممکن است بصورت رابطه ۹ باشد [۱۵].



این امر باعث کاهش یون‌های مس و احیای آن و در نتیجه کاهش تشکیل نانو ذرات مس می‌شود. با توجه به شکل ۲ به نظر می‌آید که کاتدهای روبیدیم و فولاد در سازوکار ذکر شده در فوق و تشکیل $CuBr$ تأثیر بسزایی داشته‌اند و کاتدهای طلا و مس باعث شده‌اند که واکنش ۹ صورت نگیرد.



شکل ۳- تأثیر جنس کاتد در اندازه بلورک مس به روش الکتروشیمیایی

شاخص بلورینگی از جمله پارامترهایی است که بیانگر پلی کریستال و یا تک کریستال بودن ذرات سنتز شده است [۱۲-۱۳]. این پارامتر با استفاده از نسبت اندازه ذره بدست آمده از تصویر SEM و یا TEM و XRD محاسبه می‌شود. (رابطه ۸). جدول ۳ نتایج بدست آمده برای کاتد مس و طلا را نشان می‌دهد.

$$I_{cry} = \frac{D_p(SEM, TEM)}{D_{cry}(XRD)} (I_{cry} \geq 1.00) \quad (8)$$

جدول ۳- شاخص بلورینگی نمونه‌ها با کاتد مس و طلا

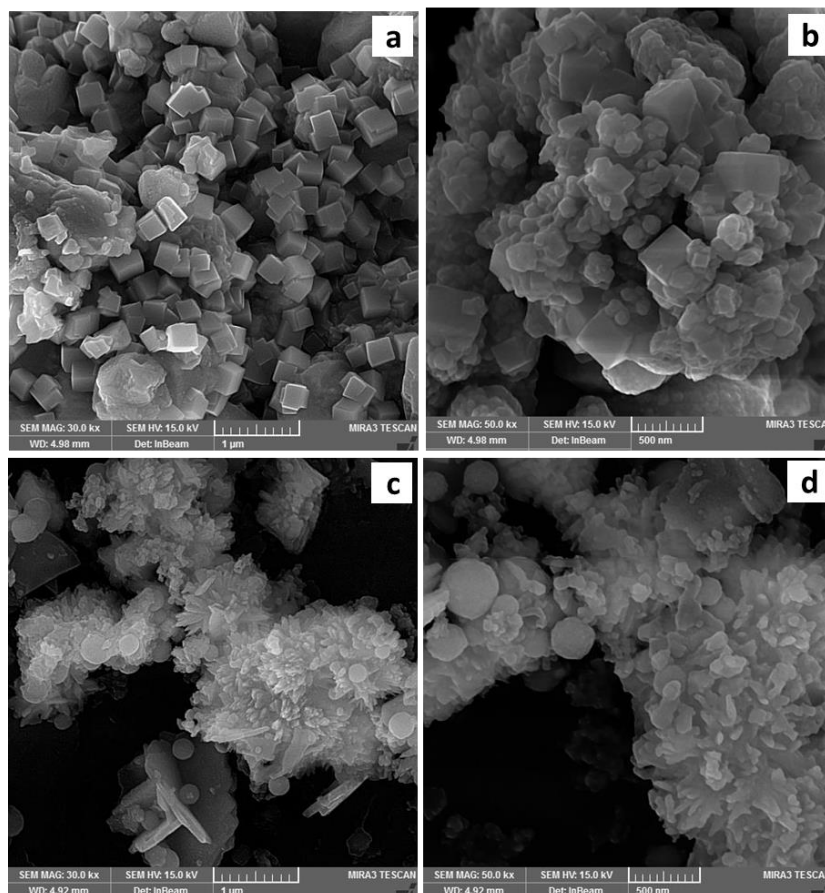
نوع ذره	I_{cry} (unitless)	D_{cry} (nm)	D_p (nm)	کاتد	نمونه
پلی کریستال	۲/۴۱	۴۵/۷۰	۱۱۰/۰۲۴	مس	D
پلی کریستال	۲/۰۹	۴۵/۶۹	۹۵/۴۹	طلا	E

شکل ۴ تصاویر SEM پودرهای تولید شده با کاتدهای مختلف را نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهد که ذرات تقریباً بصورت یکنواخت و بلوری بدست آمده‌اند. تیواسانتی^۱ 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 بالا ذرات در مقیاس نانو است [۱۲]. بنابراین ذرات درشت‌تری که دیده می‌شوند به نظر می‌آید ناشی از آگلومره شدن و تجمع خوشه‌های ذرات نانو ناشی از موارد مذکور باشد و با اندیس بلورینگی جدول ۲ تطابق دارد.

به نظر می‌آید که کاتد مس و طلا بر روی شکل ذرات نیز تأثیر داشته‌اند بطوری که کاتد طلا منجر به تشکیل ذرات کروی و غیر مکعبی؛ و کاتد مس باعث تشکیل ذرات مکعبی شکل شده‌اند. این تغییر شکل را شاید بتوان این‌طور بیان کرد که اگر اولین نطفه‌ای که تشکیل می‌شود بتواند در همه جهات رشد کند، ذره‌ای کروی شکل را تشکیل می‌دهند. اختلاف در سرعت رشد می‌تواند ناشی از متفاوت بودن انرژی آزاد سطح باشد و این امر در جذب عامل پوشش (CTAB) اثر می‌گذارد. اگر CTAB به شدت از طرف صفحه ۱۰۰ جذب شود، صفحه ۱۱۱ با سرعتی بیشتر از صفحه ۱۰۰ رشد می‌کند، که منجر به تشکیل ذره مکعبی شکل به جای کره می‌شود. [۱۶].

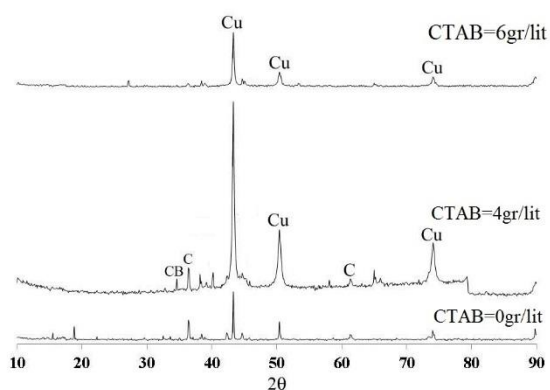
اگر این داده نزدیک یک باشد، فلز سنتز شده مونوکریستال است و اگر بیش از یک باشد، پلی کریستال است. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که

¹ T. Theivasanthi



شکل ۴- تصویر SEM بودر مس تولید شده در غلظت نیترات مس ۷/۶ و غلظت CTAB برابر ۶ گرم بر لیتر، (a, b) کاتد مس، (c, d) کاتد طلا

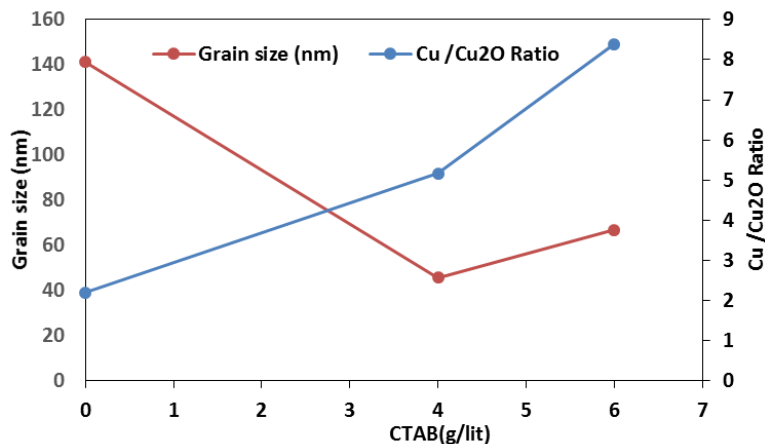
C: Cuprite, Cu_2O
Cu: Copper
CB: CuBr



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها با مقادیر مختلف CTAB

اثر مقدار CTAB در سنتز نانوذرات مس

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها با مقادیر مختلف CTAB در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می شود که شدت پیکهای ترکیبات تشکیل شده و خلوص محصول نمونه ها متأثر از مقادیر مختلف CTAB است. نسبت شدت پیک اصلی Cu به شدت پیک اصلی Cu_2O نمونه ها در شکل ۶ آمده است. با توجه به شکل ۵ ملاحظه می شود که با افزایش مقدار CTAB میزان خلوص محصول یعنی فلز مس نیز افزایش می یابد. بطوری که بهترین نتیجه در (6 g/ liter) CTAB بدست آمده است.



شکل ۶- تاثیر مقادیر CTAB در اندازه بلورک مس و نسبت شدت پیک اصلی Cu به شدت پیک اصلی Cu₂O

جدول ۴- اطلاعات پیک و محاسبه اندازه دره مس به روش شرر با مقادیر مختلف CTAB

اندازه بلورک (nm)	FWHM خطای دستگاه در زاویه پیک اصلی	نمونه FWHM	پیک اصلی مس 2θ	مقدار CTAB (g/liter)	نمونه
۱۴۱/۲۳	۰/۱۱۱۶	۰/۱۴۷۶	۴۳/۳۳۷۶	۰	A
۴۵/۶۹	۰/۱۱۱۶	۰/۲۴۶۰	۴۳/۳۱۷۴	۴	B
۶۶/۸۷	۰/۱۱۱۶	۰/۱۹۶۸	۴۳/۳۲۵۴	۶	C

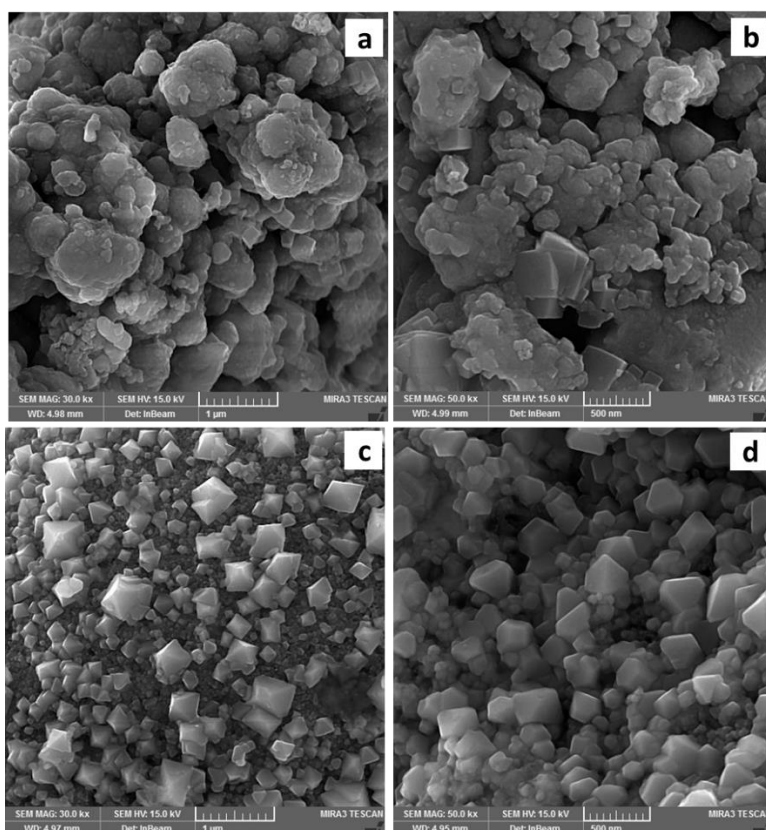
جدول ۵- شاخص بلورینگی نمونه ها با مقادیر مختلف CTAB

نوع ذره	Icry	Dcry (nm)	Dp (nm)	مقدار CTAB (g/liter)	نمونه
پلی کریستال	۲/۵۵	۴۵/۶۹	۱۱۶/۵۹	۴	B
پلی کریستال	۱/۶۴	۶۶/۸۷	۱۱۰/۰۲۴	۶	C

نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که شاخص بلورینگی نمونه‌ها بیش از یک است و بیانگر آن است که فلز مس بصورت پلی کریستال است. شکل ۷ تصاویر SEM پودرهای تولید شده با ۴ و ۶ گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهد که ذرات تقریباً بصورت یکنواخت و بلوری بدست آمده‌اند. همان‌طور که در بخش قبل ذکر شد مشاهده ذرات درشت‌تر می‌تواند ناشی از آگلومره شدن و تجمع خوشه‌های ذرات نانو ناشی از نیروی واندروالس قوی بین ذرات مس باشد که با اندیس بلورینگی جدول ۵ تطابق دارد. شکل ۸ توزیع اندازه ذرات به روش DLS را برای پودر مس تولید شده با مقدار CTAB برابر ۶ گرم بر لیتر نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که توزیع ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر است و بیش از ۵۵ درصد ذرات، اندازه‌های زیر ۵۰ میکرون دارند.

جدول ۴ اطلاعات پیک و محاسبه اندازه بلورک مس به روش شرر را دربر دارد. شکل ۶ نشان می‌دهد مقادیر CTAB می‌توانند بر اندازه بلورک مس تأثیر گذارند. آنچه که مسلم است این است که در نمونه بدون CTAB (نمونه A) اندازه بلورک ۱۴۱/۲۳ و در نمونه‌های حاوی CTAB کمتر از ۱۰۰ نانومتر شده‌اند. این نتایج تأکید می‌کنند که سورفکتانت CTAB بطور موثر مانع رشد نانو ذرات مس شده‌اند. بنابراین افزایش نانوذرات مس در ۶ گرم بر لیتر نسبت به غلظت ۴ گرم بر لیتر ممکن است ناشی از غلظت زیاد CTAB باشد [۱۷].

شکل ۵ نشان می‌دهد که بدون CTAB ترکیب Cu₂O تشکیل شده است و حتی در نمونه B با ۴ گرم بر لیتر CTAB نیز ترکیب مذکور به همراه CuBr تشکیل شده است. علت تشکیل Cu₂O و CuBr در نمونه‌ها، در بخش قبل ذکر شد. در اغلب موارد ذرات مس تولید شده ناپایدار هستند و تمایل دوباره به اکسایش و تشکیل یون مس را دارند. به وسیله جذب مولکول‌های CTAB در سطح ذرات و تشکیل یک لایه محافظ بر روی سطح، این مشکل برطرف می‌شود. عامل محافظت کننده به منظور تأثیر بیشتر نه تنها باید به سطح ذره بچسبد، بلکه باید به طرز مناسبی در حلال پراکنده شود. هم مس و هم CTAB، اثر مشخصی بر مقاومت به اکسایش دارند. بنابراین با افزایش CTAB این ظرفیت مقاومت به اکسایش افزایش یافته و ذرات تولیدی نیز دارای کریستال‌هایی بزرگتر هستند [۱۸، ۱۹، ۲۰]. با اینکه واکنش‌های ۲الی ۷ در نمونه‌های A، B و C صورت گرفته‌اند ولی به نظر می‌آید که واکنش‌های ۷ در نمونه‌های A و B نسبت به نمونه C بیشتر رخ داده است یعنی افزایش غلظت CTAB باعث شده که یون‌های مس احیا شده بیشتری، دربر گرفته شود و مانع اکسید شدن مس (واکنش ۷) گردد. با اینکه اندازه نانوذرات در نمونه B کمتر از نمونه C است ولی بدلیل تشکیل فاز مس با خلوص بالا در نمونه C، غلظت ۶ گرم بر لیتر CTAB به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۷- تصویر SEM پودر مس تولید شده با مقادیر مختلف CTAB، (a, b) ۶ گرم بر لیتر، (c, d) ۴ گرم بر لیتر

با افزایش مقدار CTAB میزان خلوص محصول یعنی فلز مس نیز افزایش می‌یابد. بطوریکه بهترین نتیجه در (6 g/liter) CTAB بدست آمده است. سورفکتانت CTAB به‌طور موثر مانع رشد نانو ذرات مس شده و شاخص بلورینگی نمونه های حاوی CTAB بیش از یک است و بیانگر آن است که فلز مس بصورت پلی کریستال است.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

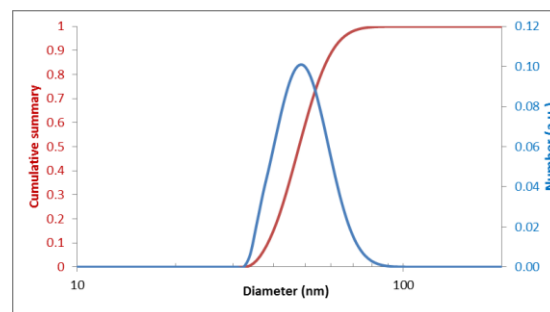
هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایشها: مجید پورعبدالله، متین زجاجی؛ تحلیل داده‌ها و نتایج: حمیدرضا احمدی، متین زجاجی، غلامرضا خلج؛ نگارش اولیه: مرتضی محمودان، نگارش نهایی: حمیدرضا احمدی، غلامرضا خلج.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.



شکل ۸- توزیع اندازه ذرات پودر مس تولید شده با مقدار CTAB ۶ گرم بر لیتر

نتیجه گیری

نانو ذرات مس در انواع الکتروودها تشکیل شده‌اند و کاتد مس و طلا نسبت به دو کاتد فولاد و روییدیم اندازه بلورک‌های کمتری دارند. شاخص بلورینگی نمونه‌های با کاتدهای مختلف بیش از یک است و بیانگر آن است که فلز مس بصورت پلی کریستال است. آنالیز XRD نشان داد در نمونه‌های با کاتد فولاد و روییدیم علاوه بر فلز مس، Cu_2O و CuBr نیز تشکیل شده‌اند؛ در حالیکه در نمونه های با کاتد طلا و مس علاوه بر فلز مس، فقط Cu_2O ایجاد شده‌اند. نتایج SEM نشان داد که کاتد مس و طلا بر روی شکل ذرات نیز تأثیر داشته‌اند بطوریکه کاتد طلا منجر به تشکیل ذرات کروی و غیر مکعبی؛ و کاتد مس باعث تشکیل ذرات مکعبی شکل شده‌اند.

References

- [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] [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.](#)
- [3] [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.](#)
- [4] [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.](#)
- [5] [ف. ابراهیم زاده، "سنتز و شناسایی نانو ذرات مس پایدار از لحاظ شیمیایی در محیط‌های آبی با کنترل شکل و اندازه ذرات با روش احیاء شیمیایی در حضور مالئیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون"، فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین، ۱۳۹۶، ۸\(۲۹\): ۱۲۱-۱۲۸.](#)
- [6] [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.](#)
- [7] [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](#)
- [8] [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.](#)
- [9] [E. A. Mohamed, Green synthesis of copper and copper oxide nanoparticles using the extract of seedless dates, Heliyon 6 \(2020\) -03123.](#)
- [10] [M.I. Din, R. Rehan, Synthesis, characterization, and applications of copper nanoparticles, Anal. Lett. 50 \(2017\) 50-62.](#)
- [11] [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.](#)
- [12] [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.](#)
- [13] [د. یارعلی، ر. احمدی، ر. حسینی، "سنتز نانو ذرات اکسید فلزی مس - قلع به روش انفجار الکتریکی سیم و بررسی خواص ضد باکتری آن"، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، ۱۳۹۷، ۸\(۳۲\): ۱۲۵-۱۳۸.](#)
- [14] [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.](#)
- [15] [A. B. Isaev, N. A. Zakargaeva, and Z. M. Aliev, Electrochemical Synthesis of Cu2O Nanoparticles at High Pressure and Investigation of Their Photocatalytic Activity, Nanotechnologies in Russia, 6 \(2011\) 463-467.](#)
- [16] [T. Theivasanthi and M. Alagar, Nano sized copper particles by electrolytic synthesis and characterizations, International Journal of the Physical Sciences 6\(2011\). 3662-3671.](#)
- [17] [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.](#)
- [18] [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.](#)

[19] [I. Haas, A. Gedanken, Sonoelectrochemistry of Cu²⁺ in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide: Obtaining CuBr Instead of Copper, Chemistry of materials 18, no. 5 \(2006\): 1184-1189.](#)

[20] [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.](#)

