



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## تأثیر عامل پوششی بر روی خواص اپتیکی و ساختاری نانوذرات اکسید کبالت

رویا شکرانی حویق؛ یاشار عزیزیان کلاندرق

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده - در این پژوهش، نانوذرات اکسید کبالت به کمک امواج فراصوت و با اضافه نمودن غلظت‌های متفاوتی از عامل پوششی اولئیک اسید در اندازه‌های متفاوتی تهیه شده‌اند. با استفاده از روش پراش پرتو ایکس، خواص ساختاری نمونه‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته و میانگین اندازه ذرات با استفاده از رابطه دبا-شرر محاسبه گردیده‌اند. خواص اپتیکی نانو ساختارهای تهیه شده به کمک طیف سنجی مرئی-فرابنفش (*UV-Vis*) و تبدیل فوریه مادون قرمز (*FTIR*) مورد بررسی قرار گرفته است. ریخت‌شناسی سطح این ساختارها نشان می‌دهد که نانو ذرات کروی شکل اکسید کبالت شکل گرفته‌اند.

کلید واژه- اکسید کبالت، خواص اپتیکی، عامل پوششی

## Effect of capping agent on the optical and structural properties of cobalt oxide nanoparticles

Roya Shokrani-Havigh, Yashar Azizian-Kalandaragh

Department of Physics, Faculty of Sciences, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran

Abstract- In this research, Cobalt oxide nanoparticles have been prepared in different sizes using ultrasound waves by adding different concentrations of oleic acid as a capping agent. The structural properties of the prepared compounds have been investigated using X- ray diffraction (XRD). The mean particle size was calculated using Debye-Scherrer equation. Optical properties of the prepared nanostructures have been investigated using ultraviolet-visible (UV-Vis) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies. The surface morphology of the prepared nanostructure has been investigated using scanning electron microscopy, which shows formation of spherical cobalt oxide nanoparticles.

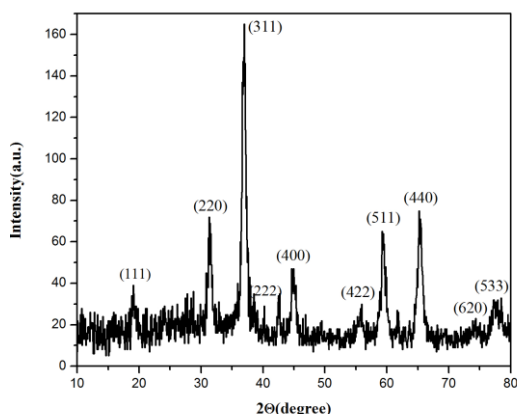
Keywords: Cobalt oxide, capping agent, optical properties

## ۱- مقدمه

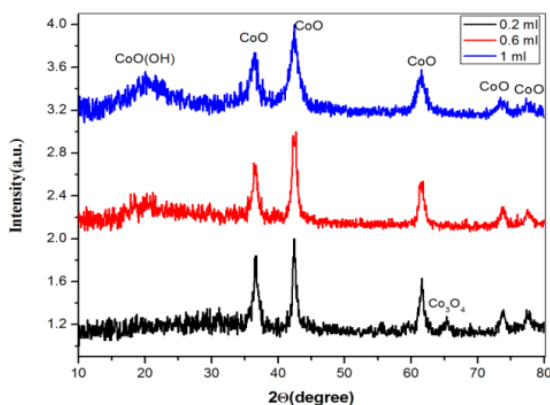
داده شد. سپس محلول را سانتریفیوژ کرده و پنج بار با آب مقطر شسته‌ایم و در نهایت رسوب به دست آمده در خلاء خشک شد. برای تهیه اکسید کبالت نمونه‌ها را در کوره در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت قرار دادیم.

### ۳- بحث و نتایج

طرح پراش پرتو X، نانوذرات اکسید کبالت با غلظت‌های متفاوت عامل پوششی در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌کنیم میزان غلظت عامل پوششی بر نحوه شکل‌گیری نانوذرات اکسید کبالت و همچنین اندازه نانو ذرات موثر بوده است. با افزودن اولئیک اسید فازهای دیگر اکسید کبالت نیز تشکیل شده و پهنای پیک‌ها افزایش یافته است.



شکل ۱: طیف پراش پرتو X، اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) بدون عامل پوششی



شکل ۲: طیف پراش پرتو X نمونه‌های اکسید کبالت تهیه شده با غلظت‌های مختلف اولئیک اسید

میانگین اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه دبی-شرر محاسبه شده است [۵].

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

در سال‌های اخیر، نانومواد مغناطیسی به دلیل کاربرد آن‌ها در فناوری‌های ضبط مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است. از جمله این مواد اکسید کبالت است. از اکسید کبالت در باتری‌های شارژپذیر، حسگرهای گازی، کاتالیزور و مواد مغناطیسی استفاده می‌شود [۱-۲]. اکسید کبالت دو نوع ساختاری ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) پایدار دارد. گاف انرژی  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ،  $1.8\text{ eV}$  -  $1.4\text{ eV}$  است و گاف انرژی  $\text{CoO}$   $2.2\text{ eV}$  -  $2.4\text{ eV}$  است [۳].

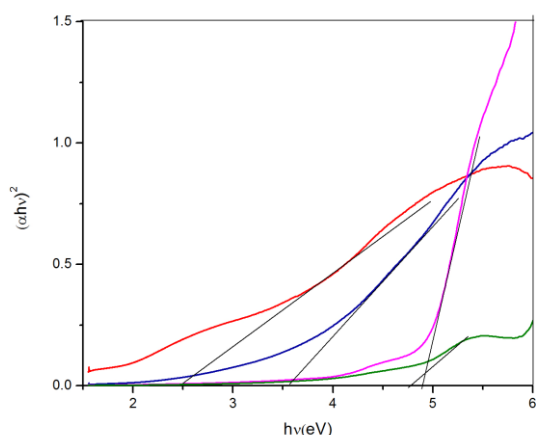
خواص نانوذرات اکسید کبالت به اندازه آن‌ها بستگی دارد. بسیاری از خواص ایتیکی و ساختاری مواد با تغییر اندازه آن‌ها تغییر می‌کند. محلول‌های کلئیدی هنگامی که مدت زمانی باقی بمانند ذرات کوچک‌تر حذف شده و ذرات باقیمانده بزرگتر می‌شوند. برای کنترل اندازه ذرات می‌توان با استفاده از ترکیبات شیمیایی مانند سورفکتانت‌ها، ترکیبات آلی و پلیمرها بین نانوذرات دافعه فضایی ایجاد کرد و مانع از کلوخه شدن آن‌ها شد [۴].

در این پژوهش برای مطالعه از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مرئی و فرابنفش UV-Vis و تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) این ترکیبات از لحاظ ریخت-شناسی، ساختاری و ایتیکی استفاده شده است.

## ۲- روش آزمایش

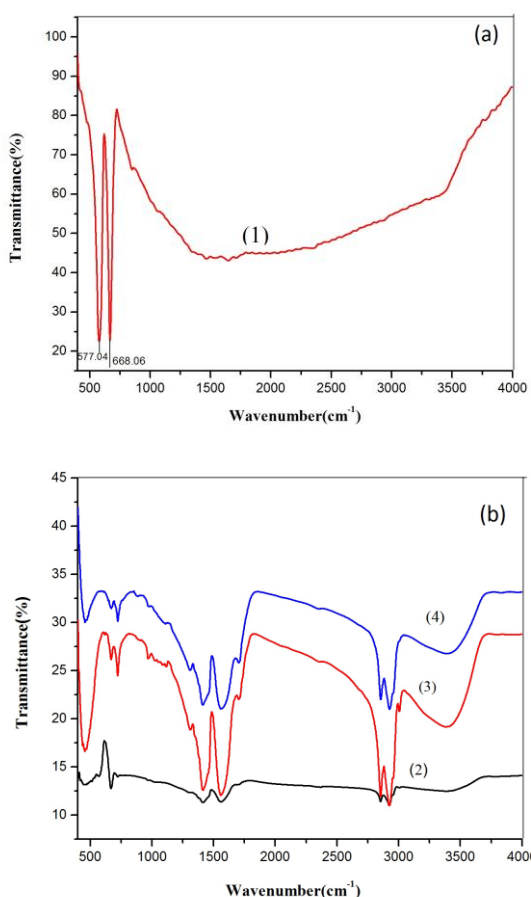
در این پژوهش کبالت استات تتراهیدرات ( $(\text{CH}_3\text{CoO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) با خلوص ۹۹٪، هیدروکسید سدیم ( $\text{NaOH}$ ) با خلوص ۹۹٪، اتانول و اولئیک اسید (Oleic acid) به کار گرفته شده‌اند. برای تهیه هیدروکسید کبالت  $0.996\text{ gr}$  کبالت استات تتراهیدرات و همچنین  $0.16\text{ gr}$  هیدروکسید سدیم در  $20\text{ ml}$  اتانول حل شده تا محلول  $0.2\text{ M}$  مولار از هر کدام تهیه شود. سپس محلول هیدروکسید سدیم به محلول کبالت استات تتراهیدرات اضافه شد. برای تغییر اندازه ذرات از اولئیک اسید به عنوان عامل پوششی استفاده کردیم. در هر مرحله از آزمایش مقدار خاصی از اولئیک اسید با غلظت‌های صفر،  $0.2\text{ ml}$ ،  $0.6\text{ ml}$  و  $1\text{ ml}$  اضافه شد. محلول به مدت  $30$  دقیقه تحت امواج فراصوت قرار

می‌توان گاف انرژی را محاسبه کرد. با افزایش غلظت اولئیک اسید، گاف انرژی این نانوذرات از ۰/۲eV به ۴/۹ افزایش می‌یابد.



شکل ۴: منحنی  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$

شکل ۵ نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR را نشان می‌دهد.

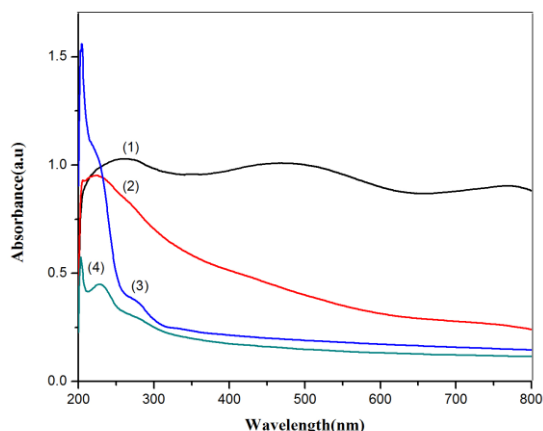


شکل ۵: (a) طیف FTIR مربوط به نمونه بدون اولئیک اسید. (b) طیف FTIR مربوط به نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف اولئیک اسید (۲) ۰/۲ml (۳) ۰/۶ ml (۴) ۱ ml

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$ ،  $B$  پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن و  $\theta_B$  زاویه پراکندگی است. اندازه محاسبه شده برای بلورک‌ها در جدول (۱) آمده است.  
جدول ۱: اندازه محاسبه شده برای نمونه‌های مختلف به کمک معادله دبای-شرر

میانگین اندازه ذرات	غلظت عامل پوششی
۱۷ nm	صفر
۱۶/۷۰ nm	۰/۲ml
۱۸/۲۳ nm	۰/۶ml
۷/۵۶ nm	۱ ml

به کمک طیف سنجی UV-Vis طیف‌های جذب مربوط به نمونه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اولئیک اسید لبه جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شود و کوتاه‌تر شدن طول موج لبه جذب، نشان‌دهنده افزایش گاف انرژی و در واقع کوچک‌تر شدن اندازه ذرات است.



شکل ۶: طیف جذبی UV-Vis مربوط به نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف اولئیک اسید (۱) ۰ ml (۲) ۰/۲ml (۳) ۰/۶ ml (۴) ۱ ml

گاف انرژی با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد [۶].

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

$\alpha$  ضریب جذب،  $hv$  انرژی فوتون،  $B$  ثابت و  $n$  برای گذار مستقیم ۲ است. منحنی  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  در شکل (۴) نشان داده شده است. با برون‌یابی  $hv$  نسبت به  $\alpha = 0$

ریخت‌شناسی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی بررسی شد. از مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده می‌شود که در حالتی که عامل پوششی وجود ندارد، نانوساختارهای تشکیل شده به هم چسبیده‌اند و ساختار حجیم را تشکیل داده‌اند، هرچند ذرات نانومتری هم در این تصویر مشاهده می‌شوند. تصاویر ۶b و ۶c مربوط به نانوذرات اکسید کبالت تهیه شده با افزایش عامل پوششی اولئیک اسید است. کاملاً از تصاویر معلوم است که با افزودن عامل پوششی، اندازه نانوذرات کوچکتر می‌شود که نتایج حاصل از XRD این را تایید می‌کند.

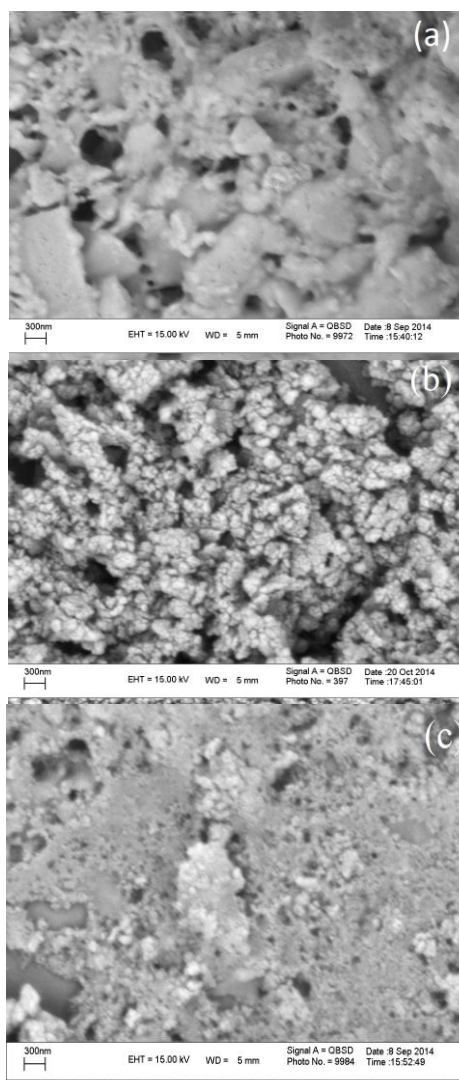
#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات اکسید کبالت با استفاده از امواج فراصوت و با اضافه نمودن اولئیک اسید تهیه شد. نتایج حاصل از XRD موید تاثیر عامل پوششی بر نحوه شکل‌گیری نانوذرات اکسید کبالت و تغییر اندازه ذرات است. و طیف-سنجی UV-Vis نشان می‌دهد که گاف انرژی نانوذرات از ۲/۵eV به ۴/۹eV تغییر کرده است. ریخت‌شناسی سطح این نانوذرات نشان می‌دهد که این نانوذرات تشکیل شده به هم چسبیده‌اند و با اضافه نمودن اولئیک اسید اندازه ذرات کوچکتر می‌شود.

#### مراجع:

- [1] Wallenstein j., Burgmair M., Plescher G., Sulima T., Hildenbrand J., Bohner H., Eisele I., *cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperature*. **sensor and Actuators B93**(2003)442-448.
- [2] Narayan R ., Kanniah V., Dhathathreyan A., *Tuning size and catalytic activity of nano-clusters of cobalt oxide*, **J. Chem. Sci.**, 118( 2006).
- [3] Bornstein L., *Physics of Nontetrahedrally Bonded Binary Compounds*, 17, **Springer, New York**, 1984.
- [4] Kalu O., Echi I.M., Amah A.N., Studies on the effect of capping agents on structural and optoelectronic properties of ZnS Nanoparticles, **Nig. J. Phys.** 24 (2013).
- [5] Tang C.W., Wang C. B., Chien S. H., *Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS*, **Thermochimica Acta**, 473 (2008) 68 – 73.
- [6] Wang G., Shen X ., Horvat J., Wang B., . Liu H, Wexler D., Yao J., Hydrothermal synthesis and Optical, Magnetic, and Supercapacitance of nanoporous Cobalt Oxide Nanorods, **Phys.Chem.**, 113(2009) 4357-4361.
- [7] Rao C., *Chemical applications of infrared spectroscopy*, Academic press new York and London, 1963

شکل ۵a طیف مربوط به نمونه بدون اولئیک اسید است. پیک  $577\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند Co-O و  $668\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O-Co-O است و تشکیل  $\text{Co}_3\text{O}_4$  را تایید می‌کند. این پیک‌ها با کمی جابه‌جایی در نمونه (۲) مشاهده می‌شود. اما در نمونه‌های دیگر پیک  $577\text{ cm}^{-1}$  از بین رفته است. این پیک مشخصه‌ای از ارتعاش  $\text{OB}_3$  (B حاکی از  $\text{Co}^{3+}$  در مکان‌های هشت-وجهی) است. بنابراین در این نمونه‌ها فاز  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تشکیل نشده است. در طیف اولئیک اسید خالص پیک  $1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C=O و پیک  $3309\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-H است [۷]. در طیف نمونه-های شامل اولئیک اسید این پیک‌ها با کمی جابه‌جایی مشاهده می‌شود.



شکل ۶: (a) نمونه بدون اولئیک اسید. (b) نمونه تهیه شده با افزودن  $10^{-4}$  اولئیک اسید. (c) نمونه تهیه شده با افزودن  $10^{-6}$  اولئیک اسید