

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



تاثیر عامل پوششی بر روی خواص اپتیکی و ساختاری نانوذرات اکسید کبالت

رويا شكراني حويق؛ ياشار عزيزيان كلاندرق

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 ازعامل 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 دبای-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.

كليد واژه-اكسيد كبالت، خواص اپتيكي، عامل پوششي

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-Scherer 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

در سالهای اخیر، نانومواد مغناطیسی به دلیل کاربرد آن-ها 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[۲–۱]. اکسید کبالت دو نوع ساختاری (CoO, Co₃O4) پایدار دارد. گاف انرژیO₄، CO₃O4، است و گاف انرژی COO، انرژی/۲/۴۷ است[۳].

خواص نانوذرات اکسید کبالت به اندازه آنها بستگی دارد. بسیاری از خواص اپتیکی و ساختاری مواد با تغییر اندازه آنها تغییر میکند. محلولهای کلوئیدی 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 مریی و فرابنفش UV-Vis و تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) این ترکیبات از لحاظ ریخت-شناسی، ساختاری و اپتیکی استفاده شده است.

۲-روش آزمایش

استات كبالت پژوهش اين در تتراهیدرات(CH3CoO)2Co.4H2O)) با خلوص ۹۹ ٪، هیدروکسید سدیم (NaOH) با خلوص ۹۹ ٪، اتانول و اولئیک اسید (Oleic acid) به کار گرفته شدهاند. برای تهیه هیدروکسید کبالت ۰/۹۹۶ gr کبالت استات تترا هیدرات و همچنین ۰/۱۶ gr هیدروکسید سدیم در ۲۰ml اتانول حل شده تا محلول ۲/ ۰مولار از هر کدام تهیه شود. سپس محلول هیدروکسید سدیم به محلول كبالت استات تترا هيدرات اضافه شد. براى تغيير اندازه ذرات از اولئیک اسید به عنوان عامل پوششی استفاده کردیم. در هر مرحله از آزمایش مقدار خاصی از اولئیک اسید با غلظتهای صفر، ml ،۰/۲ml ۶/۰و ۱ ml اضافه شد. محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار

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 \hat{C} . 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 می کنیم میزان غلظت عامل پوششی بر نحوه شکل گیری 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 (4Co₃O₄) بدون عامل پوششی



غلظتهاي مختلف اولئيك اسيد

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

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \tag{1}$$

که در آن λ طول موج پرتو X، B پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن و θ_B زاویه پراکندگی است. اندازه محاسبه شده برای بلورکها در جدول (۱) آمده است. جدول۱: اندازه محاسبه شده برای نمونههای مختلف به کمک معادله دبای-شرر

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

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

گاف انرژی با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد [۶].
(۲)
$$(lpha hv)^n = B(hv - E_g)$$

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

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



شکل ۵ نتایج حاصل از طیفسنجی FTIR را نشان می-دهد.



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

شکل ۵۵ طیف مربوط به نمونه بدون اولئیک اسید است. پیک ¹⁻ ۵۷۷ مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-O و $^{-1}$ پیک $^{-1}$ ۵۷۷ مربوط به پیوند O-O-O است و تشکیل $^{-1}$ ۵۶۸ مربوط به پیوند O-O-O است و تشکیل نمونه (۲) مشاهده می کند. این پیک ها با کمی جابه جایی در نمونه (۲) مشاهده می شود. اما در نمونههای دیگر پیک $^{-1}$ ۵۷۷ مشاهده می شود. اما در نمونههای دیگر پیک $^{-1}$ ۵۷۷ مشخصه ای از ارتعاش $^{-1}$ ۵۵ (B حاکی از $^{+5}$ O در مکانهای هشت-ارتعاش $^{-1}$ ۵۸ (B حاکی از $^{+5}$ O در مکانهای هشت-نشده است. در طیف اولئیک اسید خالص پیک نشده است. در طیف اولئیک اسید خالص پیک $^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی O=C و پیک های شامل اولئیک اسید این پیکها با کمی جابه جایی مشاهده می شود.



شکل۶: (a) نمونه بدون اولئیک اسید.(b) نمونه تهیه شده با افزودن ۲ml /۲ml ، اولئیک اسید. (c) نمونه تهیه شده با افزودن ml /۲ml اولئیک اسید

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 *d۶* و *۶* مربوط به نانوذرات اکسید کبالت تهیه شده با افزایش عامل پوششی اولئیک اسید است. کاملا 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 شکل گیری نانوذرات اکسید کبالت و تغییر اندازه ذرات است. و طیف-سنجی UV-Vis نشان میدهد که گاف انرژی نانوذرات از VAeV به ۲/۵eV تغییرکرده است. ریختشناسی سطح این نانوذرات نشان میدهد که این نانوذرات تشکیل شده به هم چسبیدهاند و با اضافه نمودن اولئیک اسید اندازه ذرات کوچکتر می شود.

مراجع:

- 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 Cbalt Oxide Nanirods, Phys.Chem, 113(2009) 4357-4361.
- [7] Rao C., Chemical applications of infrared spectroscopy, Academic press new York and London, 1963