

# شناسایی و مطالعه نانو ذره‌های مس (II) اکسید

## تهیه شده از تجزیه گرمایی کمپلکس‌های نوین مس (II)

### با لیگندهای کلر دار چهار دندانه دارای گروه‌های عاملی آزو- آزو متین

زهره شقاقی\*<sup>+</sup>، رضوانه رضائزاد

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

**چکیده:** روش‌های گوناگونی برای تهیه نانو ذره‌های مس (II) اکسید با شکل‌ها و اندازه‌های متفاوت در منابع آورده شده است. یکی از روش‌هایی که به دلیل به دست آمدن فراورده‌های با خلوص بالا و ساختار کامل به تازگی مورد توجه قرار گرفته است، پیرولیز کمپلکس‌های مس دارای لیگندهای آلی می باشد. در همین راستا در این کار پژوهشی، نخست دو پیش ماده جدید  $CuL^1$  و  $CuL^2$  از واکنش نمک مس (II) استات تک آبه با مشتق‌های آزو- آزو متین  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$  تهیه و با فناوری‌های متداول شناسایی شدند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که در هر دو کمپلکس، لیگندها به صورت آنیونی و چهار دندانه با اتم‌های دهنده N و O به مرکز یون مس (II) متصل می شوند. در مرحله بعدی نانو ذره‌های مس (II) اکسید از پیرولیز ساده پیش ماده‌های یاد شده در دمای  $550^\circ C$  و به مدت ۲۴ ساعت تهیه شدند. نانو ذره‌های به دست آمده با فناوری‌های طیف سنجی FT-IR، پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفتند. بررسی الگوهای پراش سامانه تک‌فازی با ساختار مونوکلینیک را برای نانو ذره‌ها مشخص کرد. همچنین مقایسه الگوی پراش نشان داد که نانو ذره‌های به دست آمده از پیش ماده  $CuL^2$  دارای کریستالیت بالاتر می باشند. سرانجام تصویرهای SEM نشان داد شکل‌های نانو ذره‌های به دست آمده از  $CuL^1$  کروی و نانو ذره‌های به دست آمده از  $CuL^2$  مکعبی می باشند. نانو ذره‌های اخیر در مقایسه بسیار ریزتر هستند و تمایل بالایی برای انباشتگی دارند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو ذره‌های مس (II) اکسید؛ تصویرهای SEM؛ پراش پرتو X؛ کمپلکس‌های مس (II)؛ لیگند‌های آزو- آزو متین.

**KEYWORDS:** CuO nanoparticles; SEM images; X-ray powder diffraction; Cu(II) complexes; Azo-azomethine ligands.

#### مقدمه

مغناطیسی ویژه بسیار مورد توجه است [۱،۲]. این ماده با دارا بودن باندگپ کوچک ۱/۲ الکترون ولت کاربردهای گسترده‌ای دارد. به عنوان نمونه می تواند به عنوان کاتالیست [۳-۶]، مدول انرژی خورشیدی [۷، ۸]،

مس (II) اکسید یک ترکیب نیمه هادی مهم با ساختار مونوکلینیک می باشد. این ترکیب ساده ترین عضو خانواده ترکیب‌های مس است که به دلیل ویژگی‌های نوری، فیزیکی، الکترونیکی و

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: shaghghi@azaruniv.ac.ir

**بخش تجربی****مواد مورد استفاده**

آنیلین، ۴-نیترو آنیلین، سدیم نیتريت، سدیم هیدروکسید، سدیم کربنات، هیدروکلریک اسید، سالیسیل آلدهید، ۴-کلرو-۲،۱-دی آمینو بنزن، مس (II) استات تک آبه، اتانول، استون و دی کلرومتان که همه تولید شرکت مرک آلمان می باشند. مواد و حلال ها بدون خالص سازی مورد استفاده شدند. پیش لیگندهای ۱- (۳- فرمیل ۴- هیدروکسو فنیل آزو) ۴- نیترو بنزن و ۱- (۳- فرمیل ۴- هیدروکسو فنیل آزو) بنزن مطابق منابع موجود تهیه شدند [۲۱، ۲۲].

**دستگاه های مورد استفاده**

در این کار پژوهشی دستگاه های FT-IR مدل Bruker Tensor 27، پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D8-Advance، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Mira3-XUM، آنالیز عنصری مدل Elementar Vavio EL III، و نقطه ذوب مدل Electrothermal 9100 استفاده شدند.

**تهیه لیگندهای  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$** 

لیگندهای  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$  از واکنش پیش لیگندهای ۱- (۳- فرمیل ۴- هیدروکسو فنیل آزو) بنزن و ۱- (۳- فرمیل ۴- هیدروکسو فنیل آزو) بنزن با ۲،۱- نیترو بنزن با ۲،۱- دی آمینو-۴-کلرو بنزن در حلال اتانول با نسبت مولی ۲ به ۱ در شرایط بازروانی به مدت ۴ ساعت قبلاً توسط همین گروه تهیه و با فناوری های متداول طیف سنجی شناسایی شده است [۲۳].

**سنتز کمپلکس های مس****روش عمومی**

$H_2L^1$  (۰/۷ گرم، ۱/۲۵ میلی مول) یا  $H_2L^2$  (۱ گرم، ۱/۵ میلی مول) در ۳۰ میلی لیتر دی کلرومتان حل شد. سپس محلول مس (II) استات تک آبه (۰/۲۱۵ گرم، ۱/۰۸ میلی مول یا ۰/۳ گرم، ۱/۵ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر اتانول قطره قطره به محلول های بالا افزوده شد. بی درنگ رنگ محلول ها به قهوه ای تغییر یافت و رسوب تشکیل شد. مخلوط واکنش ها به مدت ۵ ساعت تحت عمل بازروانی قرار گرفت (پایان واکنش ها از طریق کروماتوگرافی با لایه نازک کنترل شد).

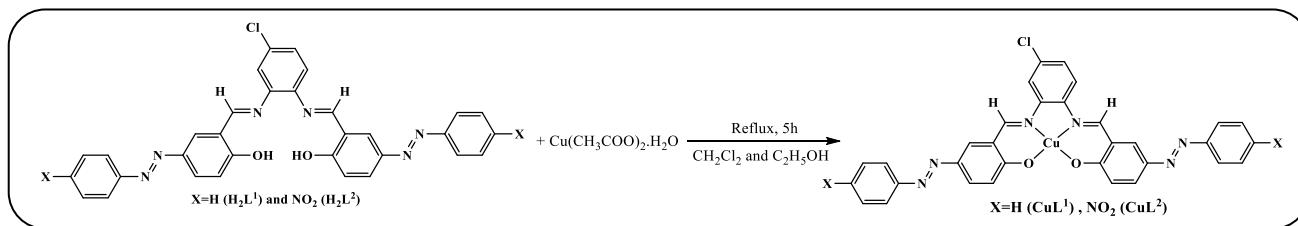
حسگر گاز [۹]، نشر زمینه [۱۰] و غیره مورد استفاده قرار گیرد. این ویژگی ها به طرز چشمگیری با ساخت نانوساختارهای مس (II) اکسید بهبود می یابد. تا کنون نانوساختارهای گوناگونی از مس (II) اکسید به شکل های نانو سیم، نانو صخره، نانو سوزن، نانو خوشه و نانو ذره ها تهیه شده اند. در دهه های اخیر روش های گوناگونی برای تهیه نانو ذره های مس (II) اکسید با اندازه ها و شکل های گوناگون پیشنهاد شده است که از جمله آن ها می توان به روش های اکسایش گرمایی [۱۱]، سوختن [۱۲]، روش های شیمیایی با استفاده از موج فراصوت [۱۳، ۱۴] و روش هم رسوبی تند [۱۵، ۱۶] اشاره کرد. استفاده از کمپلکس های دارای لیگندهای آلی به عنوان پیش ماده یکی دیگر از روش های تهیه نانو ذره های مس (II) اکسید می باشد که اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش شامل پیرولیز ساده کمپلکس های دارای لیگندهای آلی می باشد [۲۰-۱۷].

با توجه به مطالب عنوان شده هدف از این کار پژوهشی بررسی توانایی کاربرد دو کمپلکس جدید از مس (II) با لیگندهایی از مشتق های آزو شیف بازها برای تهیه نانو ذره های مس (II) اکسید می باشد. به این منظور نخست کمپلکس های مورد نظر از واکنش لیگندهای ۲،۱- (۱- (۳- ایمینو ۴- هیدروکسو فنیل آزو بنزن)) ۴- کلرو بنزن و ۲،۱- (۱- (۳- ایمینو ۴- هیدروکسو فنیل آزو نیترو بنزن)) ۴- کلرو بنزن که به ترتیب با نشانه های اختصاری  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$  مشخص می شوند با نمک مس (II) استات تک آبه تهیه و با فناوری های متداول طیف سنجی شناسایی می شوند. کمپلکس های لیگندهای  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$  به ترتیب با نشانه های اختصاری  $CuL^1$  و  $CuL^2$  مشخص می شوند. در ادامه نانو ذره های مس (II) اکسید از پیرولیز کمپلکس های یاد شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت تهیه می شوند. نانو ذره های به دست آمده از کمپلکس های  $CuL^1$  و  $CuL^2$  به ترتیب با نشانه های اختصاری (1) CuO NPs و (2) CuO NPs مشخص می شوند. سپس نانو ذره های به دست آمده با فناوری های گوناگون مانند طیف سنجی فروسرخ<sup>(۱)</sup>، طیف سنجی پراش پرتو ایکس<sup>(۲)</sup> میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی<sup>(۳)</sup> مورد بررسی و مطالعه قرار می گیرند. سرانجام نانو ذره های به دست آمده از دو پیش ماده متفاوت از نظر کریستالیت، اندازه ذره ها و ریخت شناسی مورد مقایسه قرار می گیرند.

(۱) Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FT-IR spectroscopy)

(۳) Field-emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

(۲) X-ray Powder Diffraction (XRD)

شکل ۱- واکنش تهیه کمپلکس‌های  $\text{CuL}^1$  و  $\text{CuL}^2$ .

طیف FT-IR کمپلکس  $\text{CuL}^1$  در مقایسه با لیگند آزو-آزومتین  $\text{H}_2\text{L}^1$  جابه‌جایی ارتعاش کششی متقارن گروه‌های ایمینی از  $1612 \text{ cm}^{-1}$  به  $1606 \text{ cm}^{-1}$  و جابه‌جایی ارتعاش کششی متقارن گروه‌های OH- از  $3446 \text{ cm}^{-1}$  به  $3422 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس می‌باشد. همانند کمپلکس  $\text{CuL}^1$ ، مهم‌ترین تغییرهای طیف کمپلکس  $\text{CuL}^2$  نسبت به لیگند آزو شیف باز  $\text{H}_2\text{L}^2$  جابه‌جایی ارتعاش کششی متقارن گروه‌های ایمینی از  $1612 \text{ cm}^{-1}$  به  $1607 \text{ cm}^{-1}$  و جابه‌جایی ارتعاش کششی متقارن گروه‌های OH- از  $3446 \text{ cm}^{-1}$  به  $3423 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس می‌باشد. در هر دو مورد تغییرهای دیده شده این مطلب را تأیید می‌کند که هر دو لیگند از طریق نیتروژن‌های ایمینی و اکسیژن‌های گروه‌های OH- فنلی به مرکز یون مس (II) کوئوردینه می‌شوند [۲۴] (البته یادآوری می‌شود که انتظار می‌رفت با دپروتونه شدن گروه‌های OH- ارتعاش کششی متقارن این گروه‌ها حذف شوند، بنابراین ظهور پیک جذبی پهن در حوالی  $3422 \text{ cm}^{-1}$ ، می‌تواند به احتمال زیاد مربوط به ارتعاش کششی OH- مولکول‌های آب تبلور همراه کمپلکس‌ها باشد). ضمن آن‌که ارتعاش‌های کششی مربوط به پیوند مس-اکسیژن و مس-نیتروژن در بازه‌ی  $433-592 \text{ cm}^{-1}$  به صورت پیک‌های جذبی ضعیف در کمپلکس‌ها دیده می‌شوند [۲۵]. همچنین شایان ذکر است که ارتعاش‌های کششی پیوند کربن-کلر به صورت پیک‌های جذبی متوسط در عدد موجی به تقریب  $689 \text{ cm}^{-1}$  برای لیگندها و کمپلکس‌های آن‌ها دیده می‌شوند. در جدول ۱ برخی ارتعاش‌های کششی مهم کمپلکس‌ها در مقایسه با لیگندهای آن‌ها داده شده است.

#### طیف‌های UV-Vis

شکل ۳ طیف‌های UV-Vis کمپلکس‌های  $\text{CuL}^1$  و  $\text{CuL}^2$  را در مقایسه با طیف‌های  $\text{H}_2\text{L}^1$  و  $\text{H}_2\text{L}^2$  نشان می‌دهد. در حالت کلی ترکیب‌ها دارای گره‌های آزو ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) دو باند جذبی پهن در ناحیه  $300-500$  نانومتر مربوط به انتقال‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$

سپس مخلوط واکنش‌ها صاف شدند و رسوب‌های به دست آمده با اتانول شستشو داده شدند. سرانجام رسوب‌ها با نسبت یک به یک از حلال‌های اتانول و دی‌کلرومتان نوبلور شدند (شکل ۱ واکنش تهیه کمپلکس‌های مس را نشان می‌دهد).

#### کمپلکس $\text{CuL}^1$

جامد قهوه‌ای کم رنگ با وزن  $0.604$  گرم و بازده  $73/7\%$  به دست آمد. دمای ذوب کمپلکس به دست آمده  $310$  درجه سلسیوس می‌باشد.

#### کمپلکس $\text{CuL}^2$

جامد قهوه‌ای پر رنگ با وزن  $0.780$  گرم و بازده  $60\%$  به دست آمد. دمای ذوب کمپلکس به دست آمده  $340$  درجه سلسیوس می‌باشد.

#### سنتز نانو ذره‌های مس (II) اکسید

کمپلکس‌های قهوه‌ای رنگ  $\text{CuL}^1$  و  $\text{CuL}^2$  به طور جداگانه به مقدار اولیه  $0.5$  گرم در بوتله چینی در باز به مدت  $24$  ساعت در دمای  $550$  درجه سلسیوس در داخل کوره تحت عمل پیرولیز قرار گرفتند. پس از گذشت زمان مورد نظر، رسوب‌های سیاه رنگ به دست آمده برای خالص‌سازی و حذف گروه‌های آلی باقی مانده چندین بار با نسبت برابری از آب و استون سانتریفیوژ و سرانجام صاف و تحت خلا خشک شدند. نانو ذره‌های به دست آمده با فناوری‌های طیف سنجی FT-IR، الگوی پراش اشعه X و تصاویرهای FE-SEM مورد شناسایی قرار گرفتند.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### شناسایی ترکیب‌های تهیه شده

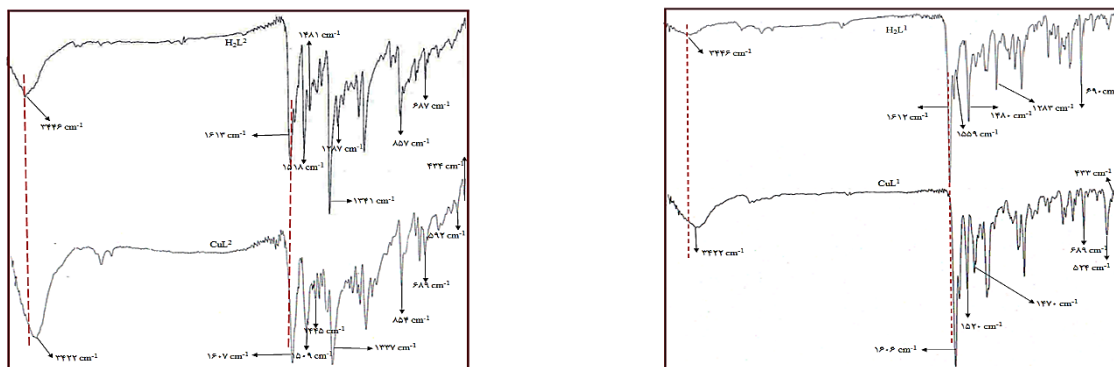
##### شناسایی کمپلکس‌های $\text{CuL}^1$ و $\text{CuL}^2$

##### طیف‌های FT-IR

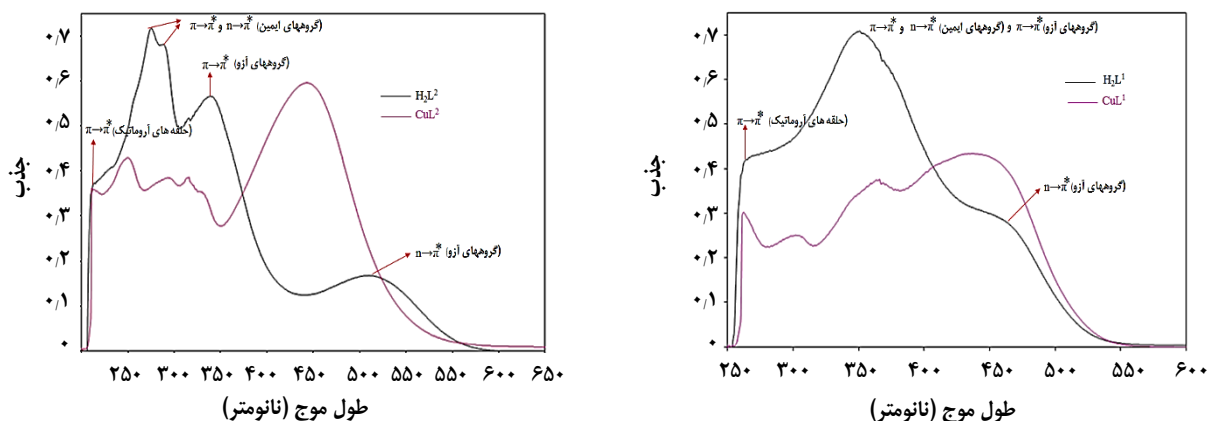
شکل ۲ طیف‌های FT-IR کمپلکس‌های  $\text{CuL}^1$  و  $\text{CuL}^2$  و لیگندهای  $\text{H}_2\text{L}^1$  و  $\text{H}_2\text{L}^2$  را نشان می‌دهد. مهم‌ترین تغییرهای

جدول ۱- مقایسه برخی شیوه های ارتعاشی پیوندها در کمپلکس ها با لیگندهای آن ها (واحد اعداد یک بر سانتیمتر می باشد).

علامت اختصاری	$\nu_{OH}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{N=N}$ (cis and trans)	$\nu_{CO}$ phenolic	$\nu_{NO_2}$	$\nu_{C-Cl}$	$\nu_{Cu-N}, \nu_{Cu-O}$
$H_2L^1$	۳۴۴۶	۱۶۱۲	۱۴۸۰, ۱۵۵۹	۱۲۸۳	-----	۶۹۰	-----
$CuL^1$	۳۴۲۲	۱۶۰۶	۱۴۷۰, ۱۵۲۰	۱۲۶۰	-----	۶۸۹	۵۲۴-۴۳۳
$H_2L^2$	۳۴۴۶	۱۶۱۳	۱۴۸۱, ۱۵۱۸	۱۲۸۷	۱۳۴۱	۶۸۷	-----
$CuL^2$	۳۴۲۲	۱۶۰۷	۱۴۹۰, ۱۵۰۹	۱۲۸۰	۱۳۳۷	۶۸۹	۵۹۲-۴۳۴



شکل ۲- طیف های FT-IR ترکیب های  $H_2L^1, CuL^1, H_2L^2, CuL^2$ .



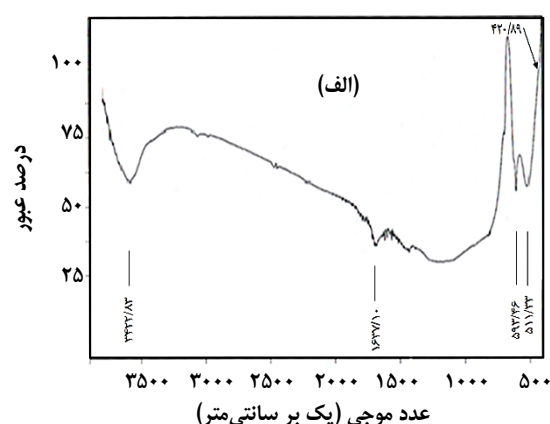
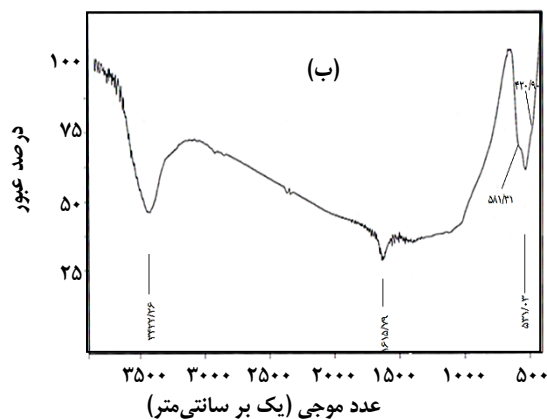
شکل ۳- طیف های UV-Vis ترکیب های  $H_2L^1, CuL^1, H_2L^2, CuL^2$ .

کوئوردینه شدن اتم های نیتروژن ایمینی به مرکز یون مس (II) باشد [۲۷]. همچنین افزایش چشمگیر شدت انتقال های  $n \rightarrow \pi^*$  گروه های آزو (بویژه برای کمپلکس  $CuL^2$ ) و کاهش شدید شدت انتقال های  $\pi \rightarrow \pi^*$  این گروه ها و جابه جایی آن ها به سمت طول موج های کوتاهتر در مقایسه با لیگندها، مطابق منابع موجود به این صورت توضیح داده می شود که تشکیل کمپلکس

نشان می دهند [۲۶]. مهم ترین تغییرهای طیف UV-Vis کمپلکس های  $CuL^2$  و  $CuL^1$  در مقایسه با لیگندهای  $H_2L^2$  و  $H_2L^1$  کاهش چشمگیر شدت انتقال های  $\pi \rightarrow \pi^*$  یا  $n \rightarrow \pi^*$  گروه های ایمینی و  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه های آزو و افزایش شدت چشمگیر انتقال های  $n \rightarrow \pi^*$  گروه های آزو می باشد. کاهش شدت انتقال های  $\pi \rightarrow \pi^*$  یا  $n \rightarrow \pi^*$  گروه های ایمینی در مقایسه با لیگندها و جابه جایی آن ها، می تواند مربوط به

جدول ۲- نتیجه‌های آنالیز عنصری برای کمپلکس‌های  $\text{CuL}^2$  و  $\text{CuL}^1$ .

فرمول مولکولی پیشنهادی	جرم مولکولی	درصد نیتروژن	درصد کربن	درصد هیدروژن
$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cl}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{CuL}^2$ )	۷۳۷	۱۵/۷۷ (۱۵/۲۰)	۵۲/۴۴ (۵۲/۱۰)	۳/۵۷ (۳/۰۰)
$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{CuL}^1$ )	۶۴۷	۱۲/۶۴ (۱۳/۰۰)	۵۹/۳۸ (۵۹/۳۵)	۳/۶۴ (۳/۷۰)



شکل ۴- طیف‌های FT-IR نانو ذره‌های (الف) CuO NPs (1) و (ب) CuO NPs (2).

#### شناسایی نانو ذره‌های CuO NPs (2) و CuO NPs (1) طیف‌های FT-IR

شکل ۴ طیف‌های FT-IR نانو ذره‌های (1) CuO NPs و (2) CuO NPs را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود دو طیف به تقریب یکسان می‌باشند. سه نوار جذبی موجود در عددهای موجی  $420\text{ cm}^{-1}$ ،  $511\text{ cm}^{-1}$  و  $593\text{ cm}^{-1}$  در طیف FT-IR CuO NPs (1) و همچنین سه نوار جذبی ظاهر شده در اعداد موجی  $420\text{ cm}^{-1}$ ،  $531\text{ cm}^{-1}$  و  $581\text{ cm}^{-1}$  در طیف FT-IR CuO NPs (2) را مطابق منابع موجود می‌توان به ارتعاش‌های کششی پیوند Cu-O در ساختار مونوکلینیک نسبت داد [۲۹، ۱۸]. همچنین پیک‌های با شدت بسیار کم موجود در  $1685\text{ cm}^{-1}$  و  $1635\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش‌های خمشی H-OH و پیک‌های پهن موجود در  $3322\text{ cm}^{-1}$  را به ارتعاش‌های کششی مولکول‌های آب مربوط دانست.

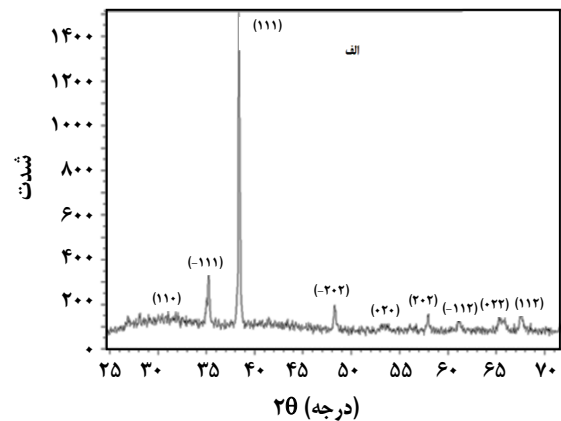
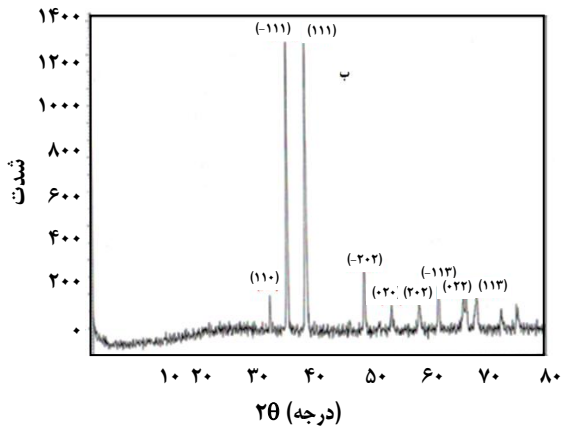
#### الگوی‌های پراش با پرتو X (XRD)

الگوهای پراش با پرتو X نانو ذره‌های مس (II) اکسید به دست آمده از پیرولیز پیش ماده‌های متفاوت در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک‌های XRD تشکیل CuO در فاز مونوکلینیک را هر دو پیش ماده اثبات می‌کند. پیک‌های مشخص شده در  $2\theta$  های

می‌تواند تعادل شکل‌های توتومری را در لیگندها تحت تأثیر قرار می‌دهد و شاید یک تعادل ظریف میان فلز - کمپلکسه شدن وجود دارد که موجب رهایی پروتون از حلقه‌های آزو فنل و تشکیل شکل کتوننی کینون - هیدرازین در حلال DMSO می‌شود [۲۸]. (توجه به این نکته نیاز است که پهنای باند جذبی موجود در طول موج ۳۵۲ نانومتر نشان می‌دهد که شاید انتقال‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه‌های آزو و انتقال‌های  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  به علت نزدیکی طول موجشان در لیگند  $\text{H}_2\text{L}^1$  با هم همپوشانی می‌کنند و جدا نمی‌شوند).

#### نتیجه‌های آنالیز عنصری

جدول ۲ نتیجه‌های آنالیز عنصری را برای  $\text{CuL}^2$  و  $\text{CuL}^1$  نشان می‌دهد. اعداد داخل پارانتر نتیجه‌های محاسبه‌ای یا نظری هستند و اعداد بیرون پارانتر تجربی می‌باشند. همان‌گونه که مشخص است داده‌های تجربی با داده‌های محاسبه‌ای مطابقت خوبی نشان می‌دهند. نتیجه‌های آنالیز عنصری نشان می‌دهد که در لیگندها، گروه‌های OH- دپروتونه شده و به صورت  $\text{O}^-$  به مرکز یون فلزی کوئوردینه می‌شوند و بنابراین لیگندها به صورت دی‌انیونی در اتصال به یون مس (II) عمل می‌کنند.



شکل ۵ - الگوهای پراش پرتو X نانوذره‌های (1) CuO NPs (الف) و (2) CuO NPs (ب).

همچنان که در تصویرهای SEM دیده می‌شود نانو ذره‌ها تمایل کمی برای تجمع دارند. همچنین تصویرهای SEM نشان می‌دهد شکل نانو ذره‌های CuO NPs (2) به صورت مکعبی می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود این نانو ذره‌ها در مقایسه با نانو ذره‌های CuO NPs (1) بسیار ریزترند و تمایل بیش‌تری برای تجمع نشان می‌دهند. میانگین اندازه نانوذره‌ها براساس تصویرهای SEM به تقریب ۱۵ نانومتر می‌باشد.

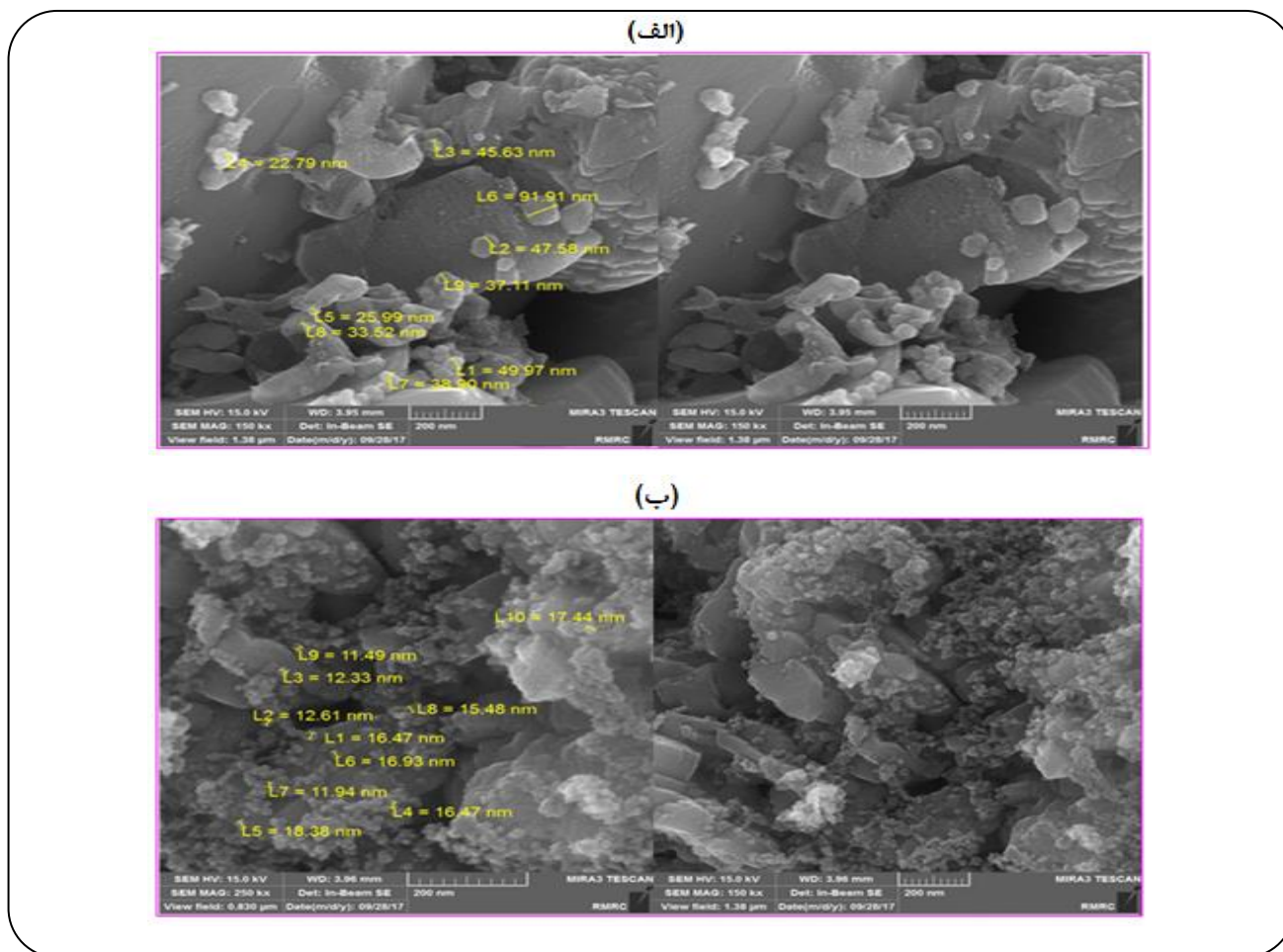
### نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر ابتدا کمپلکس‌های جدید از مس (II) با لیگندهای دارای گروه‌های عاملی آزو- آزومتین تهیه و با فناوری‌های متداول طیف سنجی شناسایی شدند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که در کمپلکس‌ها، هر دو لیگند به صورت یک هسته دی‌آنیونی چهار کوئوردینه با اتم‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن به یون مس (II) متصل می‌شوند و استوکیومتری اتصال لیگندها به یون مس (II) یک به یک است. در ادامه نانو ذره‌های CuO NPs (1) و CuO NPs (2) به ترتیب از پیرولیز کمپلکس‌های  $CuL^1$  و  $CuL^2$  در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت تهیه و با فناوری‌های طیف سنجی FT-IR، پراش اشعه X و میکروسکوپ روبش الکترونی مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفتند. نتیجه‌های الگوی های پراش سامانه‌ی تک فازی Cu-O با ساختار مونوکلینیک را برای نانو ذره‌ها مشخص کرد. همچنین مقایسه الگوهای پراش نشان داد که نانو ذره‌های به دست آمده از پیش ماده  $CuL^2$  دارای کریستالینته بالاتر می‌باشند. سرانجام مطالعه‌های ریخت شناسی نانو ذره‌ها نشان داد که شکل نانو ذره‌های

$۳۱/۲۳$ ،  $۳۵/۱۹$ ،  $۳۸/۳۴$ ،  $۴۸/۲۹$ ،  $۵۴/۲۳$ ،  $۵۷/۹۶$ ،  $۶۱/۰۶$ ،  $۶۵/۲۹$ ،  $۶۷/۶۳$  و  $۶۸/۹۶$  درجه در الگوی پراش CuO NPs (1) به ترتیب به صفحه‌های  $(۱۱۰)$ ،  $(-۱۱۱)$ ،  $(۱۱۱)$ ،  $(-۲۰۲)$ ،  $(۰۲۰)$ ،  $(۲۰۲)$ ،  $(-۱۱۳)$ ،  $(۰۲۲)$ ،  $(۱۱۳)$  و همچنین پیک‌های مشخص شده در  $۲\theta$  های  $۳۱/۲۳$ ،  $۳۵/۱۹$ ،  $۳۸/۳۴$ ،  $۴۸/۲۹$ ،  $۵۴/۲۳$ ،  $۵۷/۹۶$ ،  $۶۱/۰۶$ ،  $۶۵/۲۹$ ،  $۶۷/۶۳$  و  $۶۸/۹۶$  درجه در الگوی پراش CuO NPs (2) به ترتیب به صفحه‌های  $(۱۱۰)$ ،  $(-۱۱۱)$ ،  $(۱۱۱)$ ،  $(-۲۰۲)$ ،  $(۰۲۰)$ ،  $(۲۰۲)$ ،  $(-۱۱۳)$ ،  $(۰۲۲)$ ،  $(۱۱۳)$  مربوط می‌باشند. داده‌های پراش مطابقت خوبی توافق خوبی را با کارت (JCPDS 80-1268) مس (II) اکسید نشان می‌دهند [۳۰]. در گام بعدی میانگین اندازه کریستالیت بر طبق رابطه شرر [۳۱] برای نانو ذره‌های CuO NPs (1)  $۳۶/۵۷$  و برای نانو ذره‌های CuO NPs (2)  $۳۰/۷۸$  نانومتر تخمین زده شد. از مقایسه الگوی XRD نانو ذره‌های مس (II) اکسید به دست آمده از پیش ماده‌های متفاوت مشخص می‌شود که نانو ذره‌های CuO NPs (2) در مقایسه با نانو ذره‌های CuO NPs (1) دارای کریستالینته با خلوص بیش‌تر و اندازه کریستالیت کوچک‌تری می‌باشند.

### تصویرهای میکروسکوپ روبش الکترونی

شکل ۶ تصویرهای میکروسکوپ روبش الکترونی نانو ذره‌های CuO NPs (1) و CuO NPs (2) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که تصاویر FE-SEM نشان می‌دهد شکل نانو ذره‌های CuO NPs (1) شبیه به حالت کرولی است. میانگین اندازه آن‌ها تقریباً ۳۷ نانومتر می‌باشد که با نتیجه‌های به دست آمده از الگوی XRD (معادله ی شرر) مطابقت می‌کند. این مطلب نشان می‌دهد که



شکل ۶ - تصویرهای FESEM نانو ذره‌های (الف) Cu NPs (1) و (ب) Cu NPs (2).

می باشند. نانو ذره‌های اخیر در مقایسه بسیار ریزتر هستند و تمایل بالایی برای انباشتگی نشان می دهند. مس (II) اکسید تهیه شده از کمپلکس  $CuL^1$  کروی، درحالی که نانو ذره‌های مس (II) اکسید تهیه شده از کمپلکس  $CuL^2$  مکعبی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۱۴

## مراجع

- [1] Cava R J., *Structural Chemistry and the Local Charge Picture of Copper Oxide Superconductors*, *Science*, **247**: 656-662 (1990).
- [2] Tranquada J M., Sternlieb B J., Axe J D., Nakamura Y., Uchida S., *Evidence for Stripe Correlations of Spins and Holes in Copper Oxide Superconductors*, *Nature*, **375**: 561-563 (1995).
- [3] Cao J., Wang Y., Ma T., Liu Y., Yuan Z., *Synthesis of Porous Hematite Nanorods Loaded with  $CuO$  Nanocrystals as Catalysts for CO Oxidation*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **20**: 669-676 (2011).

- [4] ZareiAhmady A., Keshavarz M., Kardani M., Mohtasham N., [CuO Nanoparticles as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Flavanones](#), *Oriental Journal of Chemistry*, **31**: 1841-1846 (2015).
- [۵] مینائی، شهاب؛ حقیقی، محمد؛ عجمین، حسین؛ عبدالهی فر، مظفر؛ تاثیرافزودن آلومینا در عملکرد نانو کاتالیست CuO-ZnO-CeO2 برای استفاده در ریفرمینگ متانول در حضور بخار آب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۳۶: ۱۲۵ تا ۱۳۶ (۱۳۹۶).
- [۶] حسینی، سید قربان؛ ایومن، اسماعیل؛ بررسی فعالیت فوتوکاتالیست نانوذره های CuO در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲): ۳۴: ۱۳ تا ۲۳ (۱۳۹۴).
- [7] Kaneshiro J., Gaillard N., Rocheleau R., Miller E., [Advances in Copper-Chalcopyrite Thin Films for Solar Energy Conversion](#), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**: 12-16 (2010).
- [8] Kidowaki H., Oku T., Akiyama T., Suzuki A., Jeyadevan B., Cuya J., [Fabrication and Characterization of CuO-Based Solar Cells](#), *Journal of Materials Science Research*, **1**: 139-143 (2012).
- [9] Zhang Y., He. X., Li J., Zhang H., Gao X., [Gas-Sensing Properties of Hollow and Hierarchical Copper Oxide Microspheres](#), *Sensors and Actuators B: Chemical*, **128**: 293-298 (2007).
- [10] Bohr R H., Chun S Y., Dau C W., Tan J T., Sung J., [Field emission Studies of Amorphous Carbon Deposited on Copper Nanowires Grown by Cathodic Arc Plasma Deposition](#), *New Carbon Mater*, **24**: 97-101 (2009).
- [11] Kaur M., Muthe K P., Despande S K, Choudhury S, Singh J B., Verma N., Gupta S K., Yakhmi J V., [Growth and Branching of CuO Nanowires by Thermal Oxidation of Copper](#), *Journal of Crystal Growth*, **289**: 670-675 (2006).
- [12] Yamukyan M H., Manukyan K V., Kharatyan S L., [Copper Oxide Reduction by Combined Reducers Under the Combustion Mode](#), *Chemical Engineering Journal*, **137**: 636-642 (2008).
- [13] Phiw dang K., Suphankij S., Mekprasart W., Pecharapa W., [Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors](#), *Energy Procedia*, **34**: 740-745 (2013).
- [14] Narongdet W., Piyanut C., Naratip V., Wisanu P., [Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles](#), *Energy Procedia*, **29**: 404-409 (2011).
- [15] Zhu J., Li D., Chen H., Yang X., Lu L., Wang X., [Highly Dispersed CuO Nanoparticles Prepared by a Novel Quick-Precipitation Method](#), *Materials Letters*, **58**: 3324-3327 (2004).
- [16] Rujun W., Zhenye M., Zhenggui G., YanY., [Preparation and Characterization of CuO Nanoparticles with Different Morphology Through a Simple Quick-Precipitation Method in DMAC-Water Mixed Solvent](#), *Journal of Alloys and Compounds*, **504**: 45-49 (2010).
- [17] Adhikary J., Das B., Chatterjee S., K.Dash S., Chattopadhyay S., Roy S., Chen J W., Chattopadhyay T., [Ag/CuO Nanoparticles Prepared from a Novel Trinuclear Compound \[Cu\(Imdz\)<sub>4</sub>\(Ag\(CN\)<sub>2</sub>\)<sub>2</sub>\] \(Imdz = imidazole\) by a Pyrolysis Display Excellent Antimicrobial Activity](#), *Journal of Molecular Structure*, **1113**: 9-17 (2016).



- [18] Malathy M., Jayasree R., Rajavel R., [Facile Synthesis of CuO Nanoparticles from Cu\(II\) Schiff Base Complexes: Characterization, Antibacterial and Anticancer Activity](#), *Smart Science*, **5**: 100-115 (2017).
- [19] Shahsavani E., Feizi N., Dehno Khalaji A., [Copper Oxide Nanoparticles Prepared by Solid State Thermal Decomposition: Synthesis and Characterization](#), *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, **49**: 48-50 (2016).
- [20] Dehno Khalaji A., Das D., [Preparation of CuO Nanoparticles By Thermal Decomposition of Double-Helical Dinuclear Copper \(II\) Schiff-Base Complexes](#), *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, **48(2)**: 93-99 (2015).
- [21] Dinçalp H., Toker F., Durucasu I., Avcıbaşı N., Icli S., [New thiophene-Based Azo Ligands Containing Azo Methine Group in the Main Chain for the Determination of Copper\(II\) Ions](#), *Dyes and Pigments*, **75**: 11-24 (2007).
- [22] Khandar A A., Rezvani Z., [Preparation and thermal properties of the bis \[5- \(\(4-heptyloxyphenyl\)azo\)-N- \(4-alkoxyphenyl\)- salicylaldiminato\]copper \(II\) complex homologues](#), *Polyhedron*, **18**: 129-133 (1999).
- [23] Shghaghi Z., Rezanezhad R., [New Chloro-Based Azo-Azomethine Dyes: Synthesis, Biological and Optical Spectroscopic Studies for Detection of Some Transition Metal Ions](#), *ChemistrySelect*, **3(20)**: 5534-5540 (2018).
- [24] Liu J N., Wu B W., Zhang B., Liu Y., [Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Cu\(II\), Ni\(II\), Zn\(II\), Co\(II\), Mn\(II\) and Cd\(II\) with Tetradentate Schiff Bases](#), *Turkish Journal of Chemistry*, **30**: 41-48 (2006).
- [25] More M S., Pawal S B., Lolage S R., Chavan S S., [Syntheses, Structural Characterization, Luminescence and Optical Studies of Ni\(II\) And Zn\(II\) Complexes Containing Salophen Ligand](#), *Journal Of Molecular Structure*, **1128**: 419-427 (2017).
- [26] Galen H., Hennrich G., Mendoza J D., Prados P., [Synthesis and Photoisomerization of Azocalixarenes with Dendritic Structures](#), *European Journal of Organic Chemistry*, 1249-1257 (2010).
- [27] Arab Ahmadi A., Amani S., [Synthesis, Spectroscopy, Thermal Analysis, Magnetic Properties and Biological Activity Studies of Cu\(II\) and Co\(II\) Complexes with Schiff Base Dye Ligands](#), *Molecules*, **17**: 6434-6448 (2012).
- [28] Dong Y., Kim T H., Kim H J., Lee M H., Lee S Y., Mahajan R K., Kim H., Kim J S., [Spectroscopic and Electrochemical Studies of Two Distal Diethyl Ester Azocalix\[4\]arene Derivatives](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **628**: 119-124 (2009).
- [29] Asha Radhakrishnan A., Baskaran Beena B., [Structural and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles](#), *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, **2**: 158-161(2014).

- [30] Iniyavan P., Balaji G L., Sarveswari S., Vijayakumar V., **CuO Nanoparticles: Synthesis and Application as an Efficient Reusable Catalyst for the Preparation of Xanthene Substituted 1, 2, 3-Triazoles Via Click Chemistry**, *Tetrahedron Letters*, **56**: 5002-5009 (2015).
- [31] Gopiraman M., Ganesh Babu S., Khatri Z., Kai W., Kim. Y A., Endo M., Karvembu R., Kim I S., **An Efficient, Reusable Copper-Oxide/Carbon-Nanotube Catalyst for N-arylation of Imidazole**, *Carbon*, **62**: 135–148 (2013).