





دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد علوم و فناوری نانو

رشد و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت اکسید مس - گرافن

نگارنده: محمود توانا

اساتید راهنما

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمدابراهیم قاضی

بهمن ۱۳۹۸

بادرود فراوان به روح پرفتوح برادر بزرگوارم

امیر محسن توانا

و سپاس بیکران بر همدلی، همراهی و همگامی پدر و مادر دلسوز، مهربان و دغدغه دیده

ام که سجده‌ی ایشان گل محبت را در وجودم پروراند و دامان کهربارشان

نخه‌های مهربانی را به من آموخت.

شکر شایان ثار ایزد منان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پیام نامه را به

پیام برسانم. از اساتید فاضل و اندیشمندان جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فردو

جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی به عنوان اساتید راهنما که همواره نگارنده را

مورد لطف و محبت خود قرار داده اند، کمال تشکر را دارم.

همچنین از جناب آقای مهندس علی عسکری و آقای مهندس شهیدی،

مسئولین محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که بی منت مرا

در این راه همراهی کردند، کمال تشکر را دارم.

در آخر از خانواده عزیزم و تمامی دوستان و یاران به پاس همراهی و محبت های بی-

دریشان صمیمانه تقدیر و تشکر می کنم.

تعهدنامه

اینجانب **محمود توانا** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **علوم و فناوری نانو-نانو فیزیک** دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه **رشد و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت اکسید مس - گرافن** تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمدابراهیم قاضی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پایان نامه با هدف بررسی تاثیر گرافن (۱۰mg، ۵ mg، ۲/۵mg) بر خواص ساختاری، اپتیکی و فوتوکاتالیستی اکسید مس نانوکامپوزیت‌های اکسیدمس-گرافن با استفاده از پیش ماده‌های استات مس، گرافن، سدیم هیدروکسید و CTAB به روش گرما آبی سنتز شدند. سپس خواص ساختاری، اپتیکی و فوتوکاتالیستی آن‌ها بررسی گردیدند. بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها تشکیل ساختارهای تک میلی اکسید روی و شش گوشه گرافن را نشان دادند. مقایسه خواص ساختاری نمونه‌ها نشان داد که نانو کامپوزیت سنتز شده با ۵ mg گرافن دارای کیفیت ساختاری بهتری است. همچنین بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که گاف نواری نانوکامپوزیت‌های سنتز شده نسبت به نمونه اکسید مس خالص به طور معناداری کاهش یافته است. در اینکار بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با هدف اثر بر تخریب رنگ آلاینده‌ی متیلن بلو صورت پذیرفت. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش میزان گرافن تا ۵ mg بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های اکسید مس-گرافن به طور قابل توجهی (حدود ۵۶٪) افزایش پیدا می‌کند اما با افزایش بیشتر آن (تا ۱۰ mg) بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. این مطالعه نشان داد که بهترین نانوکامپوزیت از نظر بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده با ۵ mg گرافن می‌باشد.

کلید واژه‌ها: اکسید مس، نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص فوتوکاتالیستی، متیلن بلو

فهرست مطالب

فصل اول..... ۱

۱-۱ مقدمه ۲

۲-۱ کامپوزیتها و نانو کامپوزیتها ۲

۱-۲-۱ کامپوزیتها ۲

۲-۲-۱ نانو کامپوزیتها ۳

۳-۱ معرفی گرافن ۳

۴-۱ اکسید مس ۷

۱-۴-۱ ساختار بلوری اکسید مس ۸

۵-۱ نانو کامپوزیت اکسید مس / گرافن ۹

۶-۱ فوتوکاتالیست ۱۰

۷-۱ مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیستی ۱۱

فصل دوم ۱۵

۱-۲ مقدمه ۱۶

۱-۱-۲ روش گرما آبی ۱۶

۱۶	۱-۱-۱-۲ مکانیسم و عملکرد روش گرما آبی
۱۷	۲-۲ روش‌های مشخصه‌یابی
۱۷	۱-۱-۲ پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)
۲۱	۲-۱-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی
۲۳	۳-۱-۲ طیف نگاری رامان
۲۴	۴-۱-۲ طیف نگاری فرابنفش-مرئی
۲۶	۵-۱-۲ کوره محفظه‌ای
۲۶	۶-۱-۲ طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز
۲۷	۷-۱-۲ سیستم نورتایی جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی
۲۸	۸-۱-۲ طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)
۲۹	۹-۱-۲ دستگاه سانتریفیوژ
۳۱	فصل سوم
۳۲	۱-۳ مقدمه
۳۲	۲-۳ رشد نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن و بررسی و مشخصه‌یابی آن
۴۷	فصل چهارم
۴۸	۱-۴ مقدمه
۴۹	۲-۴ روش رشد نمونه‌های اکسید مس-گرافن

۴۹	مواد شیمیایی به کار گرفته شده
۵۲	روش سنتز نمونه‌ها
۵۵	مشخصه‌یابی نمونه‌ها
۵۵	آنالیز ساختاری
۷۲	آنالیز ریخت‌شناسی
۷۸	آنالیز نوری
۷۸	بررسی طیف سنجی فرابنفش-مرئی (Uv-Vis)
۸۰	بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها
۹۶	بررسی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)
۹۷	نتیجه‌گیری
۹۸	پیشنهادات
۷۳	مراجع

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: ویژگی‌های اکسید مس (CuO) ۷
- جدول ۲-۱: مشخصات ساختار بلوری اکسید مس (CuO) [۱۵] ۸
- جدول ۱-۳: مقایسه نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن با دیگر آندهای رایج در باتری‌های لیتیم-یونی [۱۸] ۳۳
- جدول ۲-۳: درصد تخریب نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸] ۳۵
- جدول ۱-۴: ویژگی‌های استات مس [۲۹] ۵۰
- جدول ۲-۴: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سدیم هیدروکساید [۲۹] ۵۱
- جدول ۳-۴: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متیلن بلو [۳۱] ۵۲
- جدول ۴-۴: زمان و دمای نمونه‌های ساخته شده ۵۴
- جدول ۵-۴: مقادیر انداز متوسط بلورک‌ها ی نمونه‌ها (روش شرر) ۵۸
- جدول ۶-۴: محاسبات ویلیامسون-هال مربوط به نمونه CO ۵۹
- جدول ۷-۴: محاسبات ویلیامسون-هال نانوکامپوزیت GCO2.5 ۶۱
- جدول ۸-۴: محاسبات ویلیامسون-هال نانوکامپوزیت GCO5 ۶۱
- جدول ۹-۴: محاسبات ویلیامسون-هال نانوکامپوزیت GCO10 ۶۲
- جدول ۱۰-۴: خلاصه محاسبات ویلیامسون-هال و شرر جهت مقایسه اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های اکسید مس در نمونه‌های سنتز شده ۶۴
- جدول ۱۱-۴: پیوندهای مشاهده شده در نمودارهای FT-IR نمونه GCO2.5 ۶۵

- جدول ۴-۱۲: پیوندهای مشاهده شده در نمودارهای FT_IR نمونه GCO5..... ۶۷
- جدول ۴-۱۳: پیوندهای مشاهده شده در نمودار FT_IR نمونه GCO10..... ۶۸
- جدول ۴-۱۴: آنالیز رامان نمونه‌ها..... ۷۱
- جدول ۴-۱۵: اندازه نانو ذرات با استفاده از تصاویر FESEM..... ۷۳
- جدول ۴-۱۶: درصد عناصر وزنی و اتمی اکسید مس..... ۷۶
- جدول ۴-۱۷: درصد عناصر وزنی و اتمی نانوکامپوزیت GCO 2.5..... ۷۶
- جدول ۴-۱۸: درصد عناصر وزنی و اتمی نانوکامپوزیت GCO 5..... ۷۷
- جدول ۴-۱۹: درصد عناصر وزنی و اتمی GCO 10..... ۷۸
- جدول ۴-۲۰: محاسبه گاف نواری نمونه‌ها..... ۸۰
- جدول ۴-۲۱: مقایسه راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده..... ۹۴

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار مربوط به صفحات گرافن [۶] ۵
- شکل ۲-۱: ساختار گاف نواری گرافن [۹] ۵
- شکل ۳-۱: کاربردهای گرافن در صنعت و تکنولوژی [۱۰] ۶
- شکل ۴-۱: ساختار بلوری اکسید مس (CuO) [۱۶] ۸
- شکل ۵-۱: نانوکامپوزیت اکسید مس گرافن [۱۰] ۹
- شکل ۶-۱: مکانیسم انجام فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس ۱۲
- شکل ۷-۱: واکنش‌های اکسایش - کاهش مربوط به مکانیسم انجام فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس .. ۱۲
- شکل ۱-۲: راکتور اتوکلاو به همراه ظرف تفلونی جهت انجام واکنش گرما آبی [۲۳] ۱۷
- شکل ۲-۲: طیف پراش پرتو ایکس حاصل از G-CuO سنتز شده در این پایان‌نامه ۱۸
- شکل ۳-۲: پراش پرتو ایکس از صفحات اتمی [۲۵] ۱۹
- شکل ۴-۲: دستگاه پراش سنج پرتو ایکس PANalytical-pw1730 مورد استفاده در این پایان‌نامه ۲۰
- شکل ۵-۲: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN-MIRA3 واقع در شرکت بیم گستر تابان ۲۲
- شکل ۶-۲: میکروسکوپ رامان دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۴
- شکل ۷-۲: دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu uv-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۴
- شکل ۸-۲: کوره محفظه‌ای ساخت شرکت memmert آلمان واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۶

- شکل ۲-۹: طیف حاصل از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز G-CuO سنتز شده در این پایان نامه ۲۷
- شکل ۲-۱۰: دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ساخت Rayleigh چین در دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۷
- شکل ۲-۱۱: سیستم نورتابی جهت انجام فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده شده در این پایان نامه ۲۸
- شکل ۲-۱۲: نمونه‌ای از یک نمودار نایکوئیست ۲۹
- شکل ۲-۱۳: دستگاه سانتریفیوژ استفاده شده در این پایان نامه ۳۰
- شکل ۳-۱: الگوی XRD نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۸] ۳۳
- شکل ۳-۲: طیف EDX نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۸] ۳۴
- شکل ۳-۳: تصویر SEM نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۸] ۳۴
- شکل ۳-۴: طیف‌های جذب در زمان‌های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸] ۳۶
- شکل ۳-۵: نمودار تغییر غلظت بر حسب زمان نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸] ۳۷
- شکل ۳-۶: الگوهای XRD گرافن و نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸] ۳۷
- شکل ۳-۷: تصویر TEM نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸] ۳۸
- شکل ۳-۸: تأثیر دما بر اندازه نانو ساختارهای اکسید مس [۲۸] ۳۸
- شکل ۳-۹: الگوی XRD گرافن و نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷] ۳۹
- شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷] ۴۰
- شکل ۳-۱۱: طیف‌های FT-IR اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷] ۴۱
- شکل ۳-۱۲: طیف رامان گرافن و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷] ۴۲
- شکل ۳-۱۳: طیف FT-IR اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن ۴۲

- شکل ۳-۱۴: محاسبه گاف نواری اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷] ۴۳
- شکل ۳-۱۵: طیف‌های جذب اکسید مس در زمان‌های مختلف [۱۷] ۴۴
- شکل ۳-۱۶: طیف جذب نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن در زمانهای مختلف [۱۷] ۴۵
- شکل ۳-۱۷: طیف تغییرات غلظت برحسب زمان اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷] ۴۵
- شکل ۳-۱۸: نمودار $\ln C_0/C - t$ اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷] ۴۶
- شکل ۴-۱: نمک استات مس [۲۹] ۵۰
- شکل ۴-۲: شکل سدیم هیدروکساید (NaOH) [۲۹] ۵۱
- شکل ۴-۳: طرح واره مراحل ساخت نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن ۵۴
- شکل ۴-۴: الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس گرافن ۵۷
- شکل ۴-۵: نمودار محاسبات ویلیام سون-هال برای نمونه CO ۵۹
- شکل ۴-۶: نمودار محاسبات ویلیام سون-هال برای نانوکامپوزیت GCO2.5 ۶۰
- شکل ۴-۷: نمودار محاسبات ویلیام سون-هال برای نانوکامپوزیت GCO5 ۶۲
- شکل ۴-۸: محاسبات ویلیام سون-هال نانوکامپوزیت GCO10 ۶۳
- شکل ۴-۹: طیف FT-IR نانوکامپوزیت GCO 2.5 ۶۵
- شکل ۴-۱۰: طیف FT-IR نانوکامپوزیت GCO 5 ۶۶
- شکل ۴-۱۱: طیف FT-IR نانوکامپوزیت GCO 10 ۶۸
- شکل ۴-۱۲: مقایسه طیف‌های FT-IR نانوکامپوزیت‌های اکسید مس-گرافن ۶۹
- شکل ۴-۱۳: طیف‌های رامان نمونه‌های GCO ۷۰
- شکل ۴-۱۴: طیف رامان نمونه CuO بدون حضور گرافن ۷۱
- شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM اکسید مس ۷۳

- شکل ۴-۱۶: تصاویر FESEM نانوکامپوزیت GCO 2.5 ۷۴
- شکل ۴-۱۷: تصاویر FESEM نانوکامپوزیت GCuO 5 ۷۴
- شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM نانوکامپوزیت GCO 10 ۷۵
- شکل ۴-۱۹: طیف EDX اکسید مس ۷۵
- شکل ۴-۲۰: طیف EDX نانوکامپوزیت GCO 2.5 ۷۶
- شکل ۴-۲۱: طیف EDX نانوکامپوزیت GCuO 5 ۷۷
- شکل ۴-۲۲: طیف EDX نانوکامپوزیت GCO 10 ۷۷
- شکل ۴-۲۳: طیف جذب CO و نانوکامپوزیت‌های GCO ۷۸
- شکل ۴-۲۴: گاف نواری الف) CO ب) GCO 2.5 ج) GCO 5 د) GCO 10 ۷۹
- شکل ۴-۲۵: طیف‌های جذب نمونه CO در بازه‌های زمانی یک ساعته ۸۲
- شکل ۴-۲۶: بازه تخریب فوتوکاتالیستی نمونه CO ۸۳
- شکل ۴-۲۷: طیف‌های جذبی نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 بازه‌های زمانی یک ساعته جهت تخریب رنگ متیلن بلو ۸۴
- شکل ۴-۲۸: نمودار بازه فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه GCO2.5 در تخریب رنگ متیلن بلو ۸۵
- شکل ۴-۲۹: طیف‌های جذب آلاینده‌ی متیلن بلو به وسیله نمونه GCO5 ۸۶
- شکل ۴-۳۰: نمودار بازه فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه GCO5 جهت تخریب آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو ۸۷
- شکل ۴-۳۱: طیف‌های جذب آلاینده متیلن بلو به وسیله نمونه GCO10 ۸۸
- شکل ۴-۳۲: نمودار بازه فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت GCO10 جهت تخریب رنگ متیلن بلو ۸۹
- شکل ۴-۳۳: مقایسه بین راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس و نانوکامپوزیت‌های سنتز شده جهت تخریب رنگ متیلن بلو ۹۰

- شکل ۴-۳۴: نمودارهای $\ln C/C_0$ بر حسب زمان تابش نور نمونه‌های سنتز شده جهت تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو ۹۱
- شکل ۴-۳۵: نمودار C/C_0 بر حسب زمان تابش جهت تخریب آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو ۹۲
- شکل ۴-۳۶: نمودار ثابت سرعت واکنش فوتوکاتالیستی بر حسب مقدار گرافن جهت تخریب رنگ متیلن بلو ۹۳
- شکل ۴-۳۷: نمای کلی از مکانیسم تخریب رنگ متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن ۹۵
- شکل ۴-۳۸: تغییر رنگ و تخریب رنگ متیلن بلو در ۹ ساعت نورتابی پیاپی (الف) نمونه CO (ب) نمونه GC02.5 (ج) نمونه GC05 ۹۶
- شکل ۴-۳۹: قرص ساخته شده از نانوکامپوزیت اکسید-مس گرافن جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی ۹۷

فصل اول:

مقدمه و مفاهیم اولیه

۱-۱ مقدمه

موادی که صدها برابر فولاد دارای استحکام هستند در حالی که تنها یک ششم آن وزن دارند، رایانه‌هایی میلیون‌ها بار پر قدرت‌تر و کارآمدتر از رایانه‌های کنونی، داروهای درمان‌کننده بیماری‌های سرطان و ... این‌ها پیشگویی‌های غیرمعقول یک پیش‌گو نیست بلکه نتیجه پژوهش‌های جمعی از دانشمندان در تشریح پتانسیل رشته‌ای جدید از علم با عنوان فناوری نانو می‌باشد که بی‌شک زندگی ما را متحول و دگرگون خواهد ساخت [۱] در سال‌های اخیر ثابت شده است در اکثر مواد در مقیاس نانو، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی وجود دارد که در مقیاس کپه‌ای و معمول آن‌ها وجود ندارد که این امر باعث به وجود آمدن تفاوت‌های قابل توجهی بین نانو مواد و مواد معمول شده است، در این سال‌ها شاهد سیل عظیمی از کاربردهای نانو مواد در علوم و صنایع مختلف، شامل فیزیک، شیمی، مواد و زیست‌شناسی و صنایع الکترونیک، نساجی، خودروسازی و ... بوده‌ایم. حیطة و گستره کامپوزیت‌ها هم از جمله مواردی بوده که به شدت تحت تأثیر نانو مواد و فناوری نانو قرار گرفته است و اکنون نانو کامپوزیت‌ها یکی از مهم‌ترین حوزه‌های تحقیق و پژوهش در علوم و فناوری نانو محسوب می‌گردد.

۱-۲ کامپوزیت‌ها و نانو کامپوزیت‌ها

۱-۲-۱ کامپوزیت‌ها

کامپوزیت‌ها، دسته‌ای از مواد مرکب محسوب می‌شوند که به صورت فیزیکی با همدیگر ترکیب شوند، طوری که پس از تشکیل کامپوزیت اجزای تشکیل دهنده، ماهیت شیمیایی خود را حفظ کنند. کامپوزیت‌ها دارای خصوصیات و ویژگی‌های جدیدی می‌باشند که هیچ کدام از اجزای تشکیل دهنده ماده کامپوزیت به صورت جدا و تنها دارای این خصوصیات و ویژگی‌ها نمی‌باشند. کامپوزیت‌ها غالباً از یک فاز به عنوان فاز

زمینه و یک یا چند فاز در کنار فاز زمینه، به عنوان ماده تقویت کننده تشکیل می‌شوند که این ماده تقویت کننده معمولاً سخت‌تر و دارای استحکام بیشتری نسبت به فاز زمینه می‌باشد.

۱-۲-۲ نانوکامپوزیت‌ها

اگر حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت دارای ابعاد نانومتری باشد، به آن ماده نانوکامپوزیت گفته می‌شود. نانوکامپوزیت‌ها غالباً خواص الکتریکی، مکانیکی، نوری، شیمیایی، حرارتی، مغناطیسی و کاتالیستی و فوتوکاتالیستی متفاوتی نسبت به اجزای تشکیل دهنده خود دارند. علاوه بر این نانوکامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت‌ها عمدتاً دارای خواص متفاوتی می‌باشند طوری که در بسیاری از موارد خواص آن‌ها نسبت به کامپوزیت‌ها بهبود پیدا می‌کند. به عنوان نمونه مقاومت در برابر خوردگی نانوکامپوزیت‌ها و همین‌طور استحکام و خواص مکانیکی آن‌ها به علت افزایش نسبت سطح به حجم، افزایش پیدا می‌کند. نکته قابل توجه در زمینه نانوکامپوزیت‌ها این است که حتی افزودن مقدار کمی از ماده تقویت کننده در ابعاد نانو باعث به وجود آمدن اثرات چشمگیر و قابل توجهی بر خواص آن می‌شود. به عنوان مثال افزودن نانولوله‌های کربنی باعث بهبود و تقویت خواص الکتریکی و حرارتی می‌شود [۲].

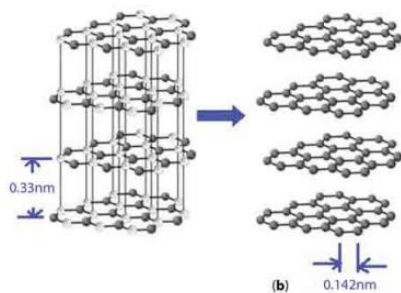
۱-۳ معرفی گرافن^۱

بعضی از دانشمندان بر این عقیده هستند که کربن به تنهایی قابلیت تمام عنصرهای جدول تناوبی را دارا می‌باشد. امروزه با پیشرفت علوم و تکنولوژی و کشف انواع مختلف کربن این عقیده به یقین تبدیل شده است کربن با این قابلیت‌های زیاد خواصی از عایق‌ها گرفته تا بهترین رساناها را از خود نشان می‌دهد [۳]؛ اما عاملی که کربن را این چنین به یک عنصر استثنایی تبدیل کرده است را باید در جایگاه کربن در جدول تناوبی عناصر جستجو کرد. کربن درست در میانه ردیف دوم جدول تناوبی عناصر قرار گرفته است، اتم‌های

^۱ Graphene

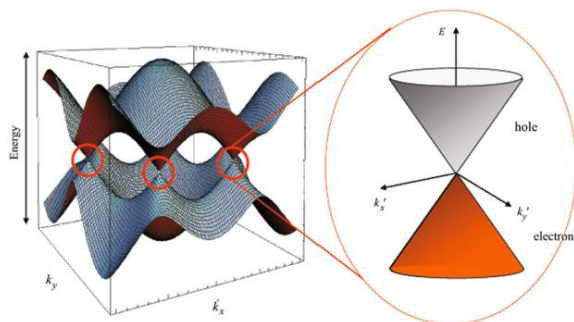
سمت چپ کربن تمایل به از دست دادن الکترون و رسیدن به آرایش گاز نجیب ماقبل خود و اتم‌های سمت راست کربن، تمایل به گرفتن الکترون و رسیدن به آرایش گاز نجیب بعد از خود دارند، اما کربن چون درست در میانه قرار گرفته است، نه به راحتی الکترون می‌گیرد و نه به راحتی الکترون از دست می‌دهد، بلکه آن‌ها را به اشتراک می‌گذارد. در واقع کربن می‌تواند الکترون‌ها را با اتم‌های کربن دیگر و یا عناصر دیگر به اشتراک بگذارد و تشکیل پیوندهای بسیار مستحکم کووالانسی دهد [۴]. در میان خانواده مواد کربنی، خانواده مواد کربنی گرافیتی بیشتر مورد توجه می‌باشد و گرافن به‌عنوان جدیدترین عضو این خانواده به‌عنوان یک نانو ماده دو بعدی محسوب می‌گردد. دیگر اعضای این خانواده نیز شامل فولرن به‌عنوان نانو ماده صفر بعدی، نانولوله‌های کربنی به‌عنوان نانو ماده یک بعدی و گرافیت به‌عنوان یک ماده سه بعدی می‌باشد. کشف گرافن در سال ۲۰۰۴ میلادی و به خصوص اهدای جایزه نوبل فیزیک در سال ۲۰۱۰ به آقایان آندره گایم و کنستانتین نووسلوف از دانشگاه منچستر انگلستان به واسطه‌ی این کشف بزرگ هجده‌می از تحقیقات بین‌المللی در زمینه‌ی این ماده را در برداشت [۵]. به سبب ویژگی‌های شگفت‌انگیز گرافن و انتظار زیاد از آن در آینده، تحقیقات و پژوهش‌های بسیار زیادی در جهت درک ساختار و خواص گرافن در کشورهای مختلف جهان و از جمله در کشور عزیزمان ایران در دست انجام می‌باشد.

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن می‌باشد که در آن اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 ، به یکدیگر متصل شده‌اند. طول هر پیوند کربن-کربن در گرافن 0.142 nm می‌باشد. گرافن تک لایه ساختار زیربنایی برای ساختن دیگر ساختارهای کربنی گرافیتی می‌باشد. اگر ورقه‌های گرافن تک لایه را بر روی هم قرار دهیم، به توده سه بعدی گرافیت می‌رسیم که پیوند میان این صفحات یا ورقه‌های دو بعدی، از نوع پیوندهای بسیار ضعیف و اندروالسی می‌باشد که این امر سبب می‌شود که ورقه‌های گرافن به راحتی به روی هم بلغزند [۶].



شکل ۱-۱: ساختار مربوط به صفحات گرافن [۶]

گرافن دارای گاف نواری صفر می‌باشد بنابراین یک رسانای ایده آل محسوب می‌شود. نقطه‌ی دیراک ویژگی منحصر به فرد ساختار نواری گرافن محسوب می‌گردد طوری که نوارهای رسانش و ظرفیت در گرافن به صورت دو مخروط به نام مخروط های دیراک می‌باشد که نقطه‌ی تماس آن‌ها خطی است که در نقطه‌ای به نام نقطه‌ی دیراک یکدیگر را قطع می‌کنند [۷]. به علاوه گرافن به سبب ضخامت بسیار کم خود که به اندازه ی یک اتم می‌باشد دارای خواص الکترونیکی منحصر به فردی می‌باشد از جمله اینکه حامل‌های بار در گرافن به صورت ذرات بدون جرم فرمیون رفتار می‌کنند، بنابراین تحرک حامل‌های بار در آن بسیار بالا می‌باشد [۸].



شکل ۲-۱: ساختار گاف نواری گرافن [۹]

هم چنین از بعد خواص مکانیکی، گرافن پس از تأیید مقاومت در برابر شکست 42 N/m و مدول یانگ TPa $Y \sim 1/0$ ، عنوان مستحکم‌ترین و سخت‌ترین ماده‌ای که تاکنون شناخته شده است را از آن خود کرد [۶]. جیمز هون استاد مهندسی مکانیک دانشگاه کلمبیا: پژوهش‌های ما ثابت کرده است که گرافن مستحکم‌ترین

ماده شناخته شده تاکنون است. گرافن ۲۰۰ برابر از فولاد مستحکم تر است طوری که اگر ما بخواهیم با مداد یک ورقه نازک گرافن را سوراخ کنیم باید وزن یک فیل را به آن اعمال کنیم از جمله کاربردهای گرافن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱-نمایشگرهای لمسی انعطاف پذیر

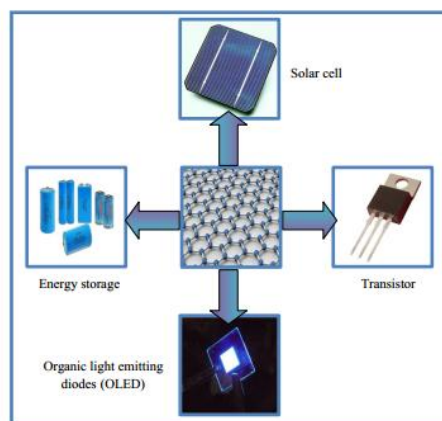
۲-استفاده از گرافن در بهبود خواص فوتوکاتالیستی نانو ساختارها

۳-ذخیره سازی انرژی

۴-ساخت ترانزیستورها

۵-سلول های خورشیدی

۶-تجهیزات نوری



شکل ۱-۳: کاربردهای گرافن در صنعت و تکنولوژی [۱۰]

بنابراین گرافن با داشتن این ویژگی‌های برجسته و شگفت انگیز، می‌تواند در آینده نه چندان دور سبب دگرگونی صنایع مختلف به ویژه صنعت الکترونیک گردد. به همین جهت در کانون توجهات دانشمندان و پژوهشگران قرار گرفته است، طوری که اتحادیه اروپا در قالب برنامه‌ای ده ساله، بالغ بر ۱۰۰۰ میلیون یورو

در حوزه گرافن سرمایه گذاری می کند. کره جنوبی نیز در قالب برنامه های تجاری خود ۳۵۰ میلیون دلار در این زمینه سرمایه گذاری کرده است [۵].

۱-۴ اکسید مس^۱

اکسید مس یک نیم رسانای نوع P محسوب می شود که دارای گاف نواری باریک و مستقیم eV ۲/۱ - ۱/۲، در حالت کپه ای خود می باشد [۱۱] که در محدوده نور مرئی دارای جذب بالایی می باشد [۱۲] که به جهت پتانسیل بالای کاربردی خود توجهات بسیار زیادی را به خود جلب کرده است که از آن جمله می توان کاربرد آن در فعالیت های فوتوکاتالیستی در جهت تخریب رنگ های آلی و همین طور، حسگرهای زیستی اشاره کرد. از دلایل استفاده از اکسید مس در این موارد می توان به فراوانی و در دسترس بودن، قیمت نسبتاً پایین، پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن [۱۰]، ظرفیت ذخیره سازی بالای انرژی (674mAhg^{-1}) و نیز دوستاندار محیط زیست بودن اشاره کرد [۵] از این رو می توان گفت که اکسید مس از جمله بهترین اکسید های فلزی نیمه رسانا به واسطه این پتانسیل کاربردی بالا می باشد. اکسید مس دارای دوفاز به نام های کوپریک اکساید (CuO) [۱۳] و کوپروس اکساید (Cu_2O) می باشد [۱۴]. همچنین اکسید مس در آب نامحلول می باشد؛ اما در هیدروکسید آمونیوم حل می شود. برخی از ویژگی های اکسید مس (CuO) در جدول (۱-۱) ذکر شده است.

جدول ۱-۱: ویژگی های اکسید مس (CuO)

۶/۴	جرم مولی (g/mol)
۱/۲	گاف نواری (eV)
۶۷۴	ظرفیت ذخیره سازی (mAhg^{-1})

^۱ Copper Oxide

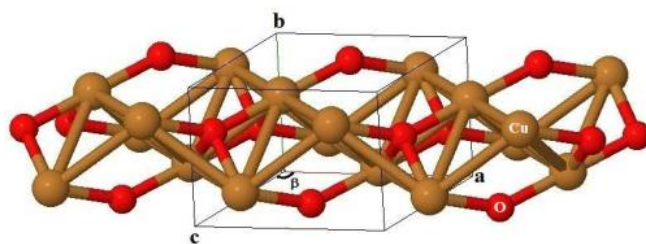
۱۳۳۰	نقطه جوش (°C)
۲۰۰۰	نقطه ذوب (°C)
سیاه	رنگ

۱-۴-۱ ساختار بلوری اکسید مس

پودر تیره رنگ اکسید مس (CuO) دارای ساختار بلوری تک میلی^۱ می باشد [۱۵]. علت این تیرگی محدوده گاف نواری آن است [۱۱]. پارامترهای شبکه در اکسید مس (CuO) عبارتند از:

جدول ۲-۱: مشخصات ساختار بلوری اکسید مس (CuO) [۱۵]

$a=4.68\text{\AA}$	$\alpha=90.00^\circ$
$b=3.42\text{\AA}$	$\beta=99.5^\circ$
$c=5.12\text{\AA}$	$\gamma=90.00^\circ$



شکل ۴-۱: ساختار بلوری اکسید مس (CuO) [۱۶]

^۱ Monoclinic

اما اکسید مس، به خاطر گاف نواری باریک خود، با محدودیت‌های زیادی به جهت کاربردی مواجه می‌باشد، چرا که به خاطر این گاف نواری باریک، در صورت تحریک کردن حامل‌های بار آن و تشکیل زوج الکترون-حفره، بازترکیب الکترون-حفره بسیار سریع اتفاق می‌افتد که این مورد برای فعالیت فوتوکاتالیستی محدودیت‌های زیادی را منجر می‌شود و علی‌رغم تمامی ویژگی‌های خوب خود، از دیگر اکسیدهای فلزی به ویژه در حوزه فعالیت فوتوکاتالیستی کمی عقب مانده است [۱۷].

۱-۵ نانوکامپوزیت اکسید مس / گرافن

باتوجه به محدودیت‌های اشاره شده اکسید مس، در جهت رفع این محدودیت‌ها برای باید اقدام به اصلاح ساختار شیمیایی اکسید مس شود که این کار را می‌توان با ترکیب و کامپوزیت کردن اکسید مس با مواد دیگر انجام داد. از طرفی ویژگی‌های شگفت‌انگیز و بی‌نظیری که در مورد گرافن ذکر گردید که مهم‌ترین و قابل‌توجه‌ترین آن‌ها رسانندگی بالای آن است، گرافن یکی از بهترین مواد برای اصلاح ساختار شیمیایی اکسید مس می‌باشد، چرا که گرافن می‌تواند در ترکیب با اکسید مس، نرخ بازترکیب الکترون و حفره را کاهش داده و به عبارتی باعث تاخیر در بازترکیب الکترون و حفره شود [۱۷]. از طرفی چون گرافن می‌تواند به‌عنوان یک جذب‌کننده ی قوی عمل کند در فرآیند فوتوکاتالیستی الکترون‌های لازم جهت انجام واکنش‌های مربوط به فعالیت فوتوکاتالیستی را فراهم کند [۲].



شکل ۱-۵: نانوکامپوزیت اکسید مس / گرافن [۱۰]

۱-۶ فوتوکاتالیست

به دلیل وجود آلاینده‌های صنعتی به ویژه ناشی از رنگ‌های صنایع نساجی و مقاومت این آلاینده‌ها در برابر انواع سیستم‌های تصفیه و گران بودن این سیستم‌ها، نیاز به روشی که درعین تأثیر زیاد در از بین بردن آلاینده‌ها، ارزان و مقرون به صرفه باشد به شدت احساس می‌شود و استفاده از فوتوکاتالیست‌ها یکی از بهترین این روش‌ها محسوب می‌گردد. فوتوکاتالیست، واژه‌های یونانی می‌باشد که از دو قسمت فوتو به معنای نور و نیز کاتالیست به معنی تخریب تشکیل یافته است. در سال ۱۹۷۲ توسط دانشمند ژاپنی پروفیسور فوجی شیمادا^۱ و دانشجوی وی هوندا^۲ کشف گردید. عموماً مربوط به آن دسته از مکانیسم‌هایی می‌باشد که در آن‌ها از نور برای فعال کردن سطوح استفاده می‌گردد. در طول یک فرآیند فوتوکاتالیستی نور در واقع به‌عنوان یک واکنش دهنده که در طول واکنش مصرف می‌شود عمل می‌کند، به عبارتی دیگر نور در حضور کاتالیست به یک واکنش شیمیایی سرعت می‌دهد و مانند سایر کاتالیست‌ها، بدون اینکه در واکنش شیمیایی مصرف شود باعث تسریع انجام واکنش شیمیایی می‌شود [۱۸].

نکته ای که باید به آن توجه داشته باشیم تفاوت مهمی است که بین فوتوکاتالیست و کاتالیزور معمولی وجود دارد. یک فوتوکاتالیست به وسیله نوری فعال می‌شود که فوتون‌های آن، دارای انرژی کافی برای تحریک الکترون‌های نوار ظرفیت نیم‌رسانا باشد، در حالی که یک کاتالیزور معمولی توسط انرژی گرمایی فعال می‌گردد و دارای مراکز فعالی جهت انجام واکنش می‌باشد، یک فوتوکاتالیست در حالت معمول، دارای این مراکز فعال نمی‌باشد و تنها با قرار گرفتن در معرض نور با انرژی کافی، فعال می‌گردند.

فوتوکاتالیست‌ها، به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱. همگن

^۱ Fujishima

^۲ Honda

فوتوکاتالیست‌های همگن به آن دسته از فوتوکاتالیست‌ها، گفته می‌شود که در آن واکنش دهنده‌ها و ماده فوتوکاتالیست در یک فاز قرار گرفته باشند و فوتوکاتالیست‌های ناهمگن به آن دسته‌ای گفته می‌شود که ماده فوتوکاتالیست و واکنش دهنده‌ها در فازهای متفاوتی قرار گرفته باشند [۱۹].

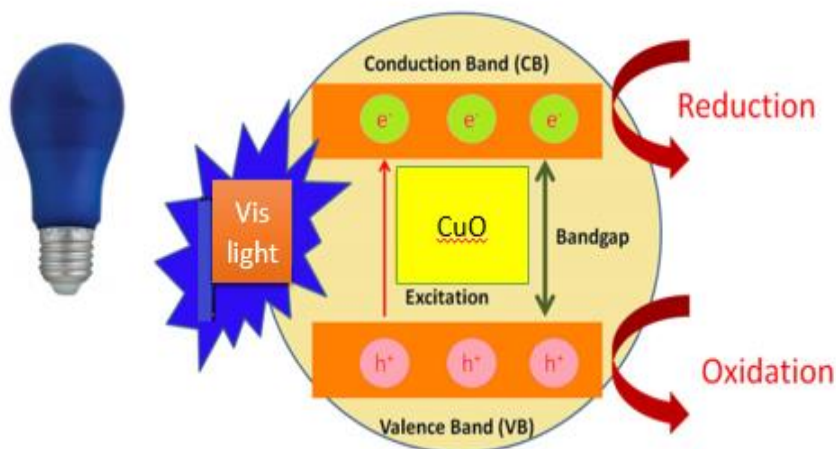
در این میان اکسیدهای فلزی جزو بهترین فوتوکاتالیست‌ها می‌باشد که در حیطه‌ی فوتوکاتالیست‌های ناهمگن قرار می‌گیرند و از جمله معروف‌ترین آنها می‌توان به TiO_2 , ZnO , WO_3 , CuO اشاره کرد که فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 بهتر از بقیه این فوتوکاتالیست‌ها می‌باشد [۲۰]؛ اما در این میان با وجود اینکه CuO در این میان ضعیف‌تر از سایرین است اما چون در ناحیه نور مرئی، دارای فعالیت فوتوکاتالیستی می‌باشد، امید بیشتری به کاربردی شدن آن می‌باشد.

۱-۷ مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیستی

در اثر تابش نور به ماده فوتوکاتالیست، الکترون از نوار ظرفیت^۱ به نوار رسانش^۲، نقل مکان می‌کند و زوج الکترون-حفره تشکیل می‌گردد. حال اگر الکترون و حفره زمان لازم برای رسیدن به سطح نیمرسانا را داشته باشند، با انجام سلسله‌ای از واکنش‌های اکسایش-کاهش، منجر به تخریب ماده آلاینده می‌شود؛ بنابراین لازمه انجام یک واکنش فوتوکاتالیستی، جدا شدن الکترون و حفره از یکدیگر می‌باشد. در صورتی که الکترون و حفره این فرصت را پیدا نکنند که خود را به سطح نیمرسانا برسانند، باز ترکیب می‌شوند و واکنش فوتوکاتالیستی صورت نمی‌پذیرد. در شکل (۱-۶) مکانیسم انجام فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس نشان داده شده است. واکنش‌های فوتوکاتالیستی اکسید مس نیز در شکل (۱-۷) نشان داده شده است [۲۱].

^۱ Valance band

^۲ Conduction band



شکل ۱-۶: مکانیسم انجام فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس



شکل ۱-۷: واکنش‌های اکسایش-کاهش مربوط به مکانیسم انجام فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس

همان‌طوری در شکل (۱-۷) مشخص است پس از تابش نور مرئی با انرژی کافی و تولید زوج الکترون-حفره، حفره تولید شده در این مکانیسم با آب واکنش داده و تولید گونه‌ای رادیکال فعال OH صورت پذیرفته است. این گونه‌ی رادیکالی توانایی از بین بردن آلاینده‌های آلی از جمله رنگ‌های صنایع نساجی را دارد. الکترون

موجود در نوار رسانش نیز با اکسیژنی که در فرآیند واکنش کاهش، تولید شده بود واکنش داده و تولید رادیکال فعال OH می‌کند. این رادیکال نیز تخریب کننده آلاینده‌های رنگی است. در واقع این واکنش‌های اکسایش-کاهش اساس عملکرد فعالیت فوتوکاتالیستی می‌باشد که در مورد اکسید مس این واکنش‌ها با توجه به گاف نواری نسبتاً باریک آن در محدوده‌ی نور مرئی صورت می‌گیرد.

فصل دوم:

- روش رشد نانو کامپوزیت اکسید مس / گرافن

- روش های مشخصه یابی

۱-۲ مقدمه

در فصل پیش رو به تشریح روش رشد دادن نانوکامپوزیت اکسید مس/گرافن که در این پایان نامه به کار گرفته شده می‌پردازیم. بعد از رشد و تهیه نمونه‌ها اقدام به مشخصه‌یابی ساختاری واپتیکی آن‌ها کردیم که در این فصل به معرفی این روش‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌های مورد استفاده در آن‌ها مبادرت می‌ورزیم.

۱-۱-۲ روش گرما آبی^۱

روش گرما آبی، یکی از مهم‌ترین روش‌های تولید نانو ساختارها می‌باشد. این روش در دسته روش‌های پایین به بالا در تولید نانو ساختارها محسوب می‌گردد که روشی کم هزینه و نسبتاً ساده می‌باشد. همین امر موجب شده است که علی‌رغم وجود روش‌های بسیار پیشرفته در جهت تولید و رشد نانو ساختارها، این روش از اهمیت بسیار زیادی برخوردار باشد. ریشه واژه گرما آبی، به علم زمین‌شناسی باز می‌گردد. در واقع بسیاری از تک‌بلورهایی که در عالم طبیعی یافت می‌گردد، به صورت طبیعی به روش گرما آبی رشد یافته‌اند [۲۲].

۱-۱-۱-۲ مکانیسم و عملکرد روش گرما آبی

روش گرما آبی، روشی است که در آن، نانو ساختارها و بلورها، در یک حلال مناسب، تحت دما و فشار کاملاً مشخص، با انجام واکنش‌های شیمیایی تولید می‌شوند. در واقع در روش گرما آبی، ابتدا پیش ماده‌ها، در حلال مناسب خود حل شده و برای پراکندگی و توزیع بهتر نانو ذرات تحت امواج فراصوت به مدت زمان مشخص قرار داده می‌شود. در نهایت محلول به دست آمده درون یک ظرف تفلونی دردار، ریخته شده و در یک ظرف فولادی زنگ نزن به نام راکتور قرار داده می‌شود و کاملاً مهروموم می‌شود و با استفاده از کوره تا دمای نهایتاً 200°C ، حرارت داده می‌شود. در نتیجه این افزایش حرارت، فشار درون راکتور بالا رفته و شرایط مناسب برای انجام واکنش‌های شیمیایی با استفاده از پیش ماده‌ها، فراهم می‌شود. با سپری شدن

^۱ Hydrothermal

مدت زمان لازم برای انجام واکنش‌های شیمیایی، حرارت دهی به راکتور متوقف شده، محصولات واکنش را بیرون آورده و آن را خشک می‌کنیم.

طبق قانون گاز ایده آل $PV=nRT$ ، با تعداد مول‌های ثابت گاز ایده آل در حجم ثابت، فشار و دمای گاز ایده آل با یکدیگر، رابطه مستقیم پیدا می‌کند که این اساس روش گرما آبی، محسوب می‌گردد [۲۲].



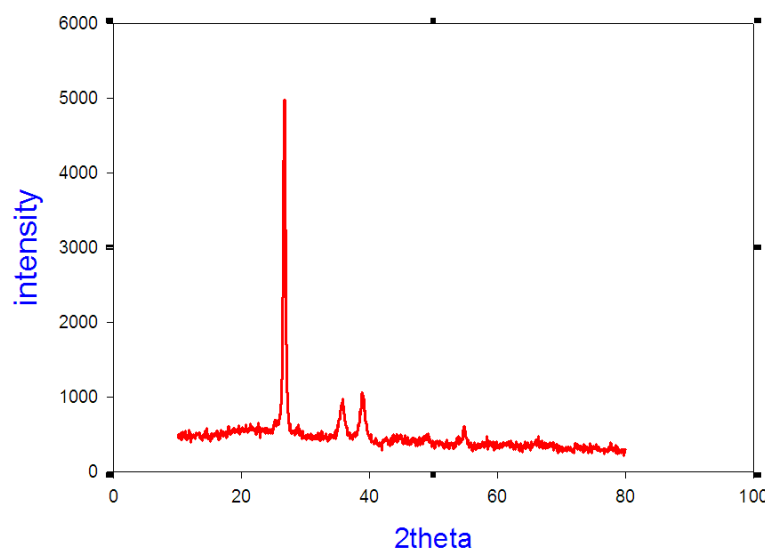
شکل ۲-۱: راکتور اتوکلاو به همراه ظرف تفلونی جهت انجام واکنش گرما آبی [۲۳]

۲-۲ روش‌های مشخصه‌یابی

۲-۱-۱ پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)

پراش سنجی پرتو ایکس، متداول‌ترین روش مورد استفاده جهت آنالیز ساختاری نمونه‌های نانو ساختار رشد یافته می‌باشد. در ابتدا از این روش در جهت تعیین ساختار بلوری نمونه‌های پودری استفاده می‌شد، به همین جهت، به صورت سنتی، به پراش سنجی پودری پرتو ایکس، معروف شده است؛ اما امروزه از این روش در جهت شناسایی ساختار بلوری جامدهای توده‌ای بس بلوری استفاده می‌شود. در این دستگاه، پرتو ایکس

تکفام، به نمونه برخورد می‌کند. این پرتو ایکس با زاویه پیوسته حرکت کرده و در نهایت شاهد یک طیف از شدت پراش برحسب زاویه‌ی فرودی می‌باشیم که ثبت می‌شود. این طیف با استفاده از نرم‌افزار xpert highscore plus و مقایسه با طیف پراش مرجع که در پایگاه داده‌ای به نام JCPDS^۱ تجزیه و تحلیل شده و نمونه‌های موجود در نمونه شناسایی می‌شوند. در واقع طیف حاصل از پراش پرتو ایکس، درست مانند اثرانگشت در شناسایی مواد عمل می‌کند [۲۴].



شکل ۲-۲: طیف پراش پرتو ایکس حاصل از G-CuO سنتز شده در این پایان‌نامه

۲-۱-۱-۱ قانون براگ^۲

یک بلور سه بعدی، توزیع سه بعدی از اتم‌ها در فضا می‌باشد که ساختار منظم این اتم‌ها در فضا به صورت مجموعه‌ای از صفحات می‌باشد که به صورت موازی و با فاصله d از یکدیگر می‌باشند در هر بلور این صفحات دارای جهت‌گیری منحصر به آن نوع بلور و نیز فاصله d خاص آن بلور می‌باشد. هنگامی که یک باریکه پرتو

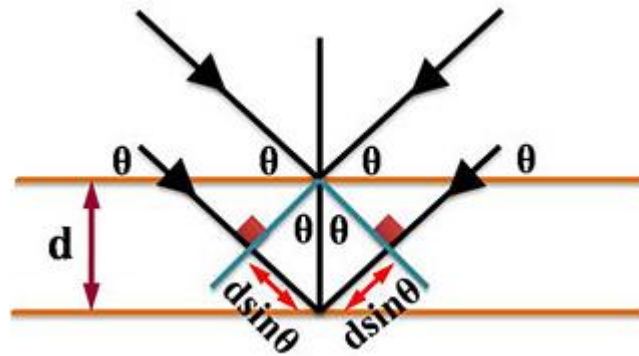
^۱ Join committee of powder Diffraction Society

^۲ Bragg law

ایکس که دارای طول موج λ می باشد، با زاویه θ به صفحات یک بلور برخورد می کند، بخشی از آن جذب نمونه می شود و بخشی دیگر عبور می کند و بخشی هم توسط اتم های موجود در نمونه، تفرق می یابند. در این مرحله اگر پرتوهای متفرق شده، به صورت همفاز با یکدیگر ترکیب شوند، یکدیگر را تقویت می کنند، اما اگر به صورت ناهمفاز با یکدیگر ترکیب شوند، یکدیگر را تخریب می کنند. در صورتی که اختلاف راه پرتوهای تفرق یافته عدد صحیحی از طول موج باشد نشان از آن است که این پرتوها همفاز هستند و یکدیگر را تقویت می کنند و در این صورت پرتوهای پراش را تشکیل می دهند؛ که این پدیده موسوم به قانون براگ می باشد که با رابطه زیر بیان می شود:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1-2)$$

در این رابطه d فاصله میان صفحات موازی و متوالی، λ طول موج پرتو ایکس، θ زاویه پرتو فرودی و بازتابی و n مرتبه پراش می باشد که یک عدد صحیح است.



شکل ۲-۳: پراش پرتو ایکس از صفحات اتمی [۲۵]

در بلورها شاهد آن هستیم که با کم شدن ضخامت بلوری قله پراش پهن می شود. برای به دست آوردن اندازه متوسط بلورکها، می توان از پهنای یک قله در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM)، استفاده کرد. در ضمن

پهنای یک قله بستگی به تعداد صفحاتی دارد که پرتو ایکس از آن‌ها بازتاب می‌یابد. با استفاده از رابطه شرر می‌توان اندازه متوسط بلورک‌ها را حساب کرد:

$$D=0.9\lambda/B\cos\Theta \quad (2-2)$$

که در این رابطه B پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه می‌باشد که همان $FWHM$ می‌باشد و λ نیز طول موج پرتو ایکس می‌باشد که برای آند مسی به کار گرفته شده در دستگاه مورد استفاده در این پایان‌نامه (0.1542 nm) می‌باشد [24].



شکل ۲-۴: دستگاه پراش سنج پرتو ایکس PANalytical-pw1730 مورد استفاده در این پایان‌نامه

همچنین اندازه متوسط بلورک‌ها و میزان کرنش را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی (۲-۳) که به رابطه‌ی ویلیامسون-هال معروف است و رسم منحنی $B\cos\Theta$ برحسب $\sin\Theta$ به دست آورد. این منحنی به صورت یک خط راست است که از روی شیب آن مقدار کرنش و از روی عرض از مبدأ آن اندازه متوسط بلورک‌ها به دست می‌آید. در این رابطه $B_t=B_1+B_2$ که در آن B_1 همان $FWHM$ در رابطه (۲-۲) است و B_2 پهن شدگی

ناشی از کرنش و C_e مقدار کرنش و C عرض از مبدأ است که از روی آن اندازه متوسط بلورک محاسبه می‌گردد.

$$B_t \cos \Theta = C_e \sin \Theta + C \quad (2-3)$$

۲-۱-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱

متداول‌ترین نوع میکروسکوپ الکترونی که در آنالیز نانو ساختارها مورد استفاده قرار می‌گیرد که جدیدترین نوع این میکروسکوپ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ می‌باشد که تفاوت آن با میکروسکوپ-های الکترونی روبشی قدیمی‌تر، نحوه تولید الکترون در آن‌هاست که در یکی با گسیل گرما یونی حاصل از حرارت دادن یک رشته تنگستنی صورت می‌گیرد و در دیگری، تولید الکترون، با اعمال کردن یک میدان الکتریکی نسبتاً پر قدرت، بر سطح یک فلز اعمال می‌گردد.

باریکه الکترونی پدید آمده، با استفاده از لنزهای مخصوص، به نام لنزهای مغناطیسی که با اعمال میدان مغناطیسی، کار می‌کنند، کانونی شده و در نهایت به نمونه مورد نظر برخورد می‌کند. در نتیجه برخورد این باریکه الکترونی با الکترون‌های نمونه چند اتفاق مهم می‌افتد که مهم‌ترین آن تولید الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های بازگشتی، الکترون‌های اوژه و پرتو ایکس می‌باشد. الکترون‌های ثانویه، حاوی اطلاعات مربوط به سطح و توپوگرافی و مورفولوژی نمونه مورد نظر می‌باشد و الکترون‌های بازگشتی حاوی اطلاعاتی درباره ترکیب شیمیایی نمونه می‌باشد. باریکه الکترونی و لنزهای مغناطیسی همگی در یک ستون که خلأ می‌باشد قرار گرفته‌اند تا از انحراف پرتو ایکس، در اثر برخورد با مولکول‌های هوا، جلوگیری شود.

^۱ Scanning Electron Microscopy

^۲ Field Emission Scanning Electron Microscopy



شکل ۲-۵: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی Tescan-Mira3 واقع در شرکت بیم گستر

تابان

نکته قابل توجه درباره این نوع میکروسکوپ‌ها این است که نمونه‌های مورد استفاده باید رسانا باشد و اگر از نمونه‌های نارسانا استفاده شود حتماً باید با یک لایه نازک که معمولاً از جنس طلا می‌باشد پوشش داده شود تا از تجمع بار روی نمونه و سفید شدن تصویر جلوگیری شود [۲۴].

۱-۲-۱-۲ طیف‌سنجی تفکیک انرژی^۱

با برخورد باریکه الکترونی با انرژی کافی به نمونه، پرتو X از اتم‌های نمونه ساطع می‌گردد. ساطع شدن پرتو X از نمونه امکان انجام آنالیز شیمیایی و شناسایی دقیق عناصر موجود در نمونه را برای ما فراهم می‌سازد. این موضوع یکی از قابلیت‌های مهم میکروسکوپ SEM است که به آنالیز EDX معروف است. مزیت بسیار مهم این آنالیز امکان انتخاب دقیق محل آنالیز و تشخیص عناصر موجود در آن محل می‌باشد. در حالی که در بسیاری از روش‌ها مانند XRF آنالیز به صورت توده‌ای انجام می‌شود و امکان تسلط و اشراف زیادی نسبت به محل دقیق انجام آنالیز روی نمونه وجود ندارد. با توجه به امکان افزایش بزرگنمایی در تصاویر SEM امکان انجام آنالیز شیمیایی در ابعاد میکرونی بر روی نمونه وجود دارد در نتیجه امکان انجام

^۱ Energy-dispersive x-Ray spectroscopy

آزمایش بر روی یک نمونه بسیار کوچک و یا حتی قسمت بسیار کوچکی از یک نمونه بزرگ وجود دارد. بنابراین یکی از قابلیت‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی این است که در برخورد باریکه الکترون به نمونه مورد نظر، پرتوهای ایکس مشخصه که از نمونه ساطع می‌شود را شناسایی و نوع عناصر موجود در نمونه را به سرعت نمایان می‌کند [۲۴].

۳-۱-۲ طیف نگاری رامان^۱

اساس این نوع طیف سنجی، بر هم کنش میان نور و ماده می‌باشد که در اثر این برهم‌کنش، نور دچار پراکندگی از نوع ناکشسان می‌شود. فوتون‌های نوری که به مولکول‌های نمونه برخورد می‌کند از یک چشمه نور لیزری، دارای نور تکفام ساطع می‌شود. در اثر این برخورد، فوتون‌ها یا جذب می‌شوند و یا پراکنده می‌شود که در طیف سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده مورد مطالعه قرار می‌گیرند. اکثریت فوتون‌های پراکنده شده دارای طول موجی برابر با فوتون‌های تابیده شده می‌باشد که از نوع پراکندگی کشسان محسوب می‌شوند و به پراکندگی رایلی معروف است. در حالی که در پراکندگی رامان فوتون پراکنده شده، دارای طول موج کمتر و یا بیشتر از طول موج فوتون فرودی است. جابه‌جایی به سمت طول موج بیشتر که مورد توجه‌تر است را پراکندگی استوکس می‌نامند و دیگری که جابه‌جایی به سمت طول موج‌های، کمتر می‌باشد را پراکندگی آنتی استوکس می‌نامند. طیف رامان مربوط به هر مولکول منحصر به آن مولکول می‌باشد [۲۴].

^۱ Raman Spectroscopy



شکل ۲-۶: میکروسکوپ رامان دانشگاه صنعتی شاهرود

۴-۱-۲ طیف نگاری فرابنفش-مرئی^۱

با استفاده از این نوع طیف سنجی و بررسی طیف‌های عبور و بازتاب حاصل از آن می‌توان به برخی خصوصیات مهم از جمله گاف نواری و غلظت نمونه‌ها دست پیدا کرد. اساس کار آن که نمونه دو باریکه‌ای آن که در این پایان‌نامه مورد استفاده قرار گرفته است، این است که باریکه نور از دو مسیر که در یکی از آن‌ها نمونه مرجع و در دیگری نمونه شاهد قرار دارد می‌گذرد و در نهایت طیف عبور و جذب نمونه‌ها، توسط دستگاه با پردازش اطلاعات حاصل می‌گردد [۲۶].



شکل ۲-۷: دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu uv-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود

^۱ Ultraviolet-visible

اساس کار این دستگاه قانون بیر-لامبرت می باشد که طبق آن هرگاه یک اشعه نور تکفام از درون محلولی عبور کند مقداری نوری که این محلول جذب می کند با غلظت آن محلول نسبت مستقیم دارد. بر اساس قانون بیر-لامبرت غلظت محلول و نوری که جذب شده به صورت خطی است. روابط (۴-۲) و (۵-۲) روابط مربوط به قانون بیر-لامبرت می باشد. در این روابط I شدت نور عبوری و I₀ شدت نورتابیده شده اولیه، A جذب، c غلظت و α ضریب جذب می باشد.

$$\log(I_0/I)=A \quad (۴-۲)$$

$$A=\alpha cl \quad (۵-۲)$$

۲-۱-۴-۱ محاسبه گاف نواری

اگر فوتون فرودی، دارای انرژی بیشتر از گاف نواری نیمرسانا باشد، الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش نقل مکان می کند و زوج الکترون - حفره تشکیل می شود، این مسئله به این معنا می باشد که الکترون انرژی فوتون فرودی را جذب می کند که این فرآیند جذب، به نوع گاف نواری و این که مستقیم باشد و یا غیرمستقیم برمی گردد. ضریب جذب یعنی α نیز از رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$(\alpha hv)^m = A(hv - E_g) \quad (۶-۲)$$

در این رابطه A یک ضریب ثابت، hv انرژی فوتون فرودی، E_g انرژی مربوط به گاف نواری، m نیز اگر گاف نواری مستقیم باشد ۲ و اگر گاف نواری غیرمستقیم باشد ۰/۵ در نظر گرفته می شود. در نهایت با رسم نمودار (αhv)^m بر حسب hv و با برون یابی قسمت خطی این نمودار می توان گاف نواری نمونه مورد نظر را به دست آورد [۱۷].

۲-۱-۵ کوره محفظه‌ای

از این کوره جهت حرارت دادن به نمونه داخل راکتور اتوکلاو، استفاده می‌شود؛ که حداکثر دمایی که می‌تواند تولید کند ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و همچنین دمای یکنواختی را در داخل کوره فراهم می‌کند. و مناسب ترین وسیله جهت سنتز نمونه‌ها به روش گرما آبی می‌باشد



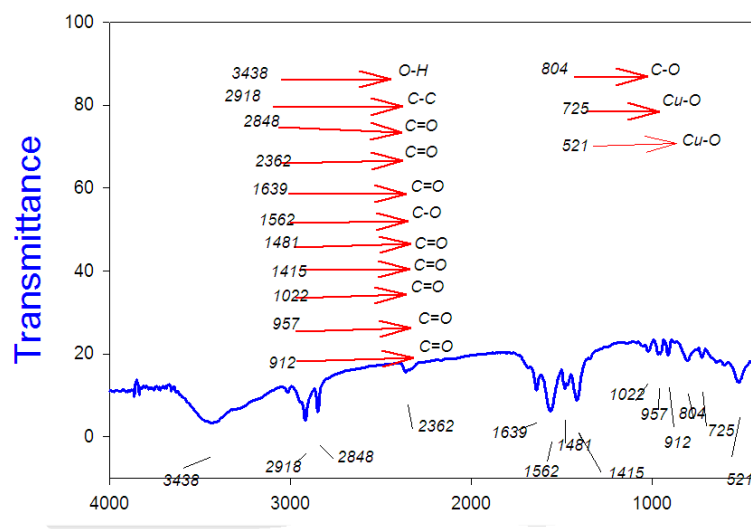
شکل ۲-۸: کوره محفظه‌ای ساخت شرکت memmert آلمان واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۲-۱-۶ طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۱

متداول‌ترین و رایج‌ترین نوع طیف سنجی ارتعاشی، طیف‌سنجی تبدیل فوریه می‌باشد [۲۴]؛ که در آن یک پرتو مادون قرمز با طول موج مشخص به نمونه تابانده می‌شود و در اثر برخورد با پیوندهای موجود بین اتم‌ها، آن‌ها را وادار به ارتعاش می‌کنند؛ که حاصل این ارتعاش تولید پرتو مادون قرمزی است با طول موج متفاوت از طول موج پرتو تابیده شده که این طول موج برای پیوند میان عناصر گوناگون منحصر به فرد است و به واقع مانند اثر انگشت عمل می‌کند، در نهایت این پرتو انعکاس یافته به وسیله کامپیوتر و با به کارگیری تبدیل فوریه به فرم خوانا و قابل تشخیصی درمی‌آید [۲۷].

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

نمونه‌ای از طیف تبدیل فوریه مادون قرمز به فرم زیر می‌باشد:



شکل ۹-۲: طیف حاصل از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز G-CuO سنتز شده در این پایان‌نامه



شکل ۱۰-۲: دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ساخت Rayleigh چین در دانشگاه صنعتی

شاهرود

۷-۱-۲ سیستم نورتابی جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن، از سیستمی که متشکل از لامپ‌های LED که درون یک محفظه مطابق شکل زیر قرار گرفته بودند استفاده شد؛ که لامپ‌های LED مورد

استفاده در این پایان نامه دارای رنگ‌های سفید دارای همه طول موج‌ها و آبی دارای طول موج $\lambda=440\text{nm}$ و توان ۱۰ وات بود.



شکل ۲-۱۱: سیستم نورتابی جهت انجام فعالیت فوتوکاتالیستی استفاده شده در این پایان نامه

۸-۱-۲ طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS)

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یا روش امپدانس AC در سالیان اخیر محبوبیت زیادی پیدا کرده است. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای محاسبه و اندازه‌گیری خصوصیات مانند رسانندگی الکتریکی (σ) و نیز مقاومت معادل سری^۲ (ESR) استفاده می‌گردد. در این نوع طیف سنجی با استفاده از یک جریان از نوع متناوب (AC) و اعمال آن در یک بازه بسامدی مشخص و محدود به نمونه مورد نظر و ثبت بازخورد آن در نموداری^۲ محوری با نام نایکوئیست^۳ که محور افقی آن نمایانگر مقاومت حقیقی (Z) و محور عمودی آن بیانگر مقاومت مختلط (Z^*) است محاسبات مربوطه صورت می‌پذیرد. منحنی نایکوئیست از ۲ قسمت تشکیل شده است. یک قسمت به شکل نیم‌دایره می‌باشد که در ناحیه بسامدهای بالا است و

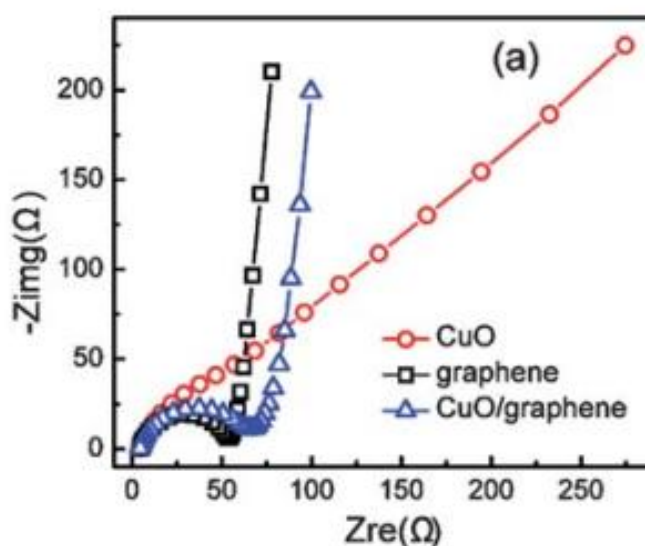
^۱ Electrochemical Impedance Spectroscopy

^۲ Equivalent series resistance

^۳ Nyquist

قسمت دیگر خطی است که در ناحیه بسامدهای پایین قرار گرفته است که نمونه این نمودار در شکل (۲-۷) نشان داده شده است. برای به دست آوردن رسانندگی از رابطه (۲-۷) استفاده می‌شود در این رابطه σ رسانندگی الکتریکی، L ضخامت قرصی است که از ماده مورد بررسی ساخته می‌شود، A قطر قرص ساخته شده و R رسانندگی است.

$$\sigma = L / (RA) \quad (2-7)$$



شکل ۲-۱۲: نمونه‌ای از یک نمودار نایکوئیست

۲-۱-۹ دستگاه سانتریفیوژ

سانتریفیوژ دستگاهی است که به منظور جداسازی مواد با چگالی‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این دستگاه با چرخش نمونه یک نیروی گریز از مرکز به ترکیبات موجود در نمونه وارد می‌شود که موجب می‌شود جداسازی نمونه با توجه به وزن جرمی ترکیبات موجود در نمونه انجام پذیرد. از دستگاه سانتریفیوژ برای جداسازی مواد جامد از مایع در یک سوسپانسیون استفاده می‌شود.



شکل ۲-۱۳ دستگاه سانتریفیوژ استفاده شده در این پایان نامه

فصل سوم:

مروری بر مقالات

۳-۱ مقدمه

در طی سال‌های اخیر استفاده از نانو کامپوزیت‌های بر پایه گرافن رشد چشمگیری داشته است؛ که این امر به دلیل خواص استثنایی و بی نظیر گرافن، به ویژه خواص الکتریکی و حرارتی آن می‌باشد که در فصل اول به آن‌ها اشاره شد و به همین دلیل از گرافن به عنوان بستر نانو کامپوزیت استفاده می‌شود. در این فصل به مرور تعدادی از مقالاتی می‌پردازیم که در آن‌ها از گرافن به عنوان بستر و تقویت کننده اکسید مس، به عنوان یک نیم رسانای نوع P که دارای گاف نواری نسبتاً باریکی می‌باشد، می‌پردازیم.

۳-۲ رشد نانو کامپوزیت اکسید مس-گرافن و بررسی و

مشخصه یابی آن

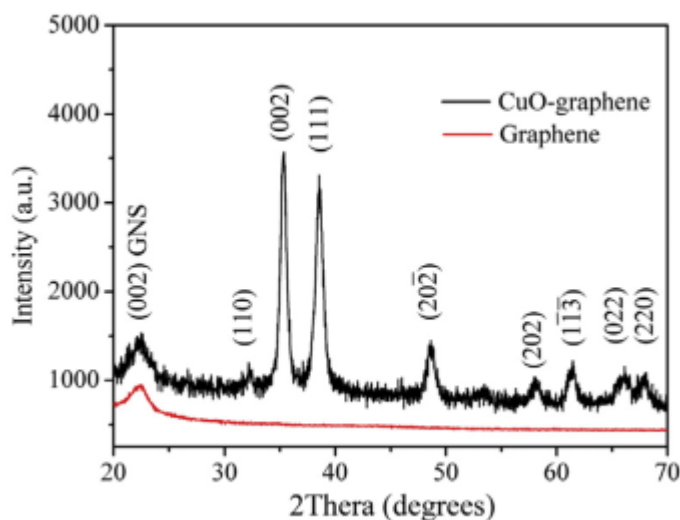
ونگ^۱ و همکاران وی، به روش گرما آبی، اقدام به رشد نانو کامپوزیت اکسید مس-گرافن کردند [۱۸]. پیش ماده‌های اصلی آن‌ها در این کار، استات مس و گرافن بود. نتایج کار آن‌ها این بود که استفاده از این نانو کامپوزیت باعث افزایش توان ذخیره سازی انرژی در آن نسبت به موادی می‌شود که به طور معمول به عنوان آند باتری‌های لیتیم-یونی استفاده می‌شود که در جدول زیر به آن اشاره می‌شود، نتایج نشان می‌دهد، گرافن باعث بهبود خواص اکسید مس شده است.

^۱ Qi Wang

جدول ۱-۳: مقایسه نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن با دیگر آندهای رایج در باتری‌های لیتیم-یونی [۱۸]

Materials	Morphology	Reversible capacity (mA h g ⁻¹)/cycle	1st cycle discharge capacity (mA h g ⁻¹)
CuO	Sponge-like mesoporous	~580/50th	934
CuO	Peach kernel-like	339/50th	1267.9
CuO	Mesoporous hollow	484/15th	599.4
CuO/GNS	Nanoparticle	500/30th	1400
C/CuO	Sphere-like C/CuO	~350/50th	N/A
CuO	CuO/carbon nanotube	500/50th	1020
CuO	Nanotube	635/50th	808
CuO/GNS	Nanorods	692.5/50th	935.7

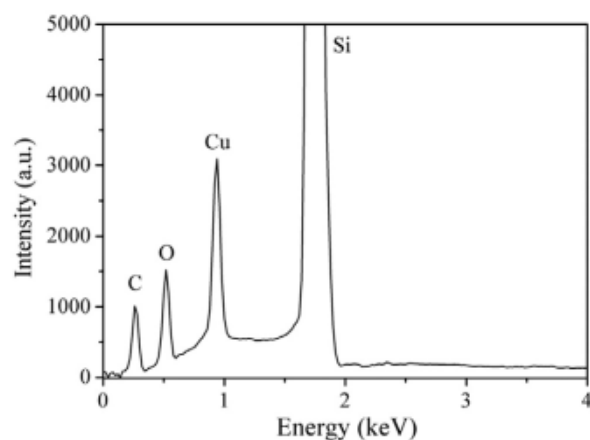
الگوی XRD حاصل از رشد نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن و نیز گرافن تنها که به روش گرما آبی انجام گرفت نشان می‌دهد که با توجه به الگوی استاندارد و مرجع، نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن تشکیل شده است که اکسید مس تشکیل یافته حاصل از این سنتز، دارای کد JCPDS 40-1667 می‌باشد که دارای ساختار بلوری مونوکلینیک^۱ می‌باشد.



شکل ۱-۳: الگوی XRD نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۸]

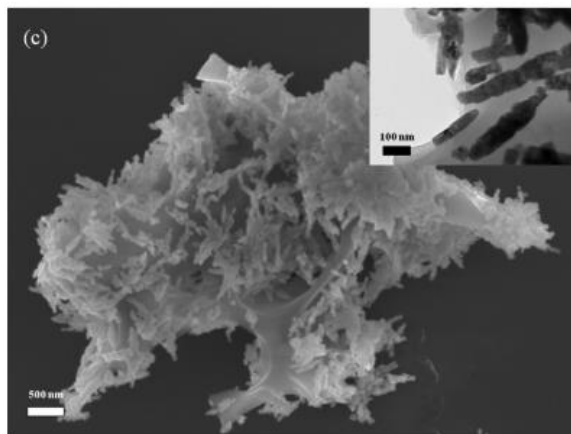
همچنین طیف EDX حاصل از رشد نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن در این مقاله حاکی از وجود عناصر مس و اکسیژن و کربن می‌باشد.

^۱ Monoclinic



شکل ۳-۲: طیف EDX نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۸]

تصویر SEM مربوط به این نانوکامپوزیت نیز نشان دهنده‌ی حضور ورقه‌های گرافن در کنار اکسید مس می‌باشد.



شکل ۳-۳: تصویر SEM نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۸]

چنگ^۱ و همکارانش نیز به روش گرما آبی نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن را رشد دادند [۲۸]. خواص فوتوکاتالیستی آن را جهت تخریب^۲ رنگ رودامین بی^۳ مورد بررسی قرار دادند آن‌ها در این تحقیق از لامپ

^۱ Lingli Cheng

^۲ Degradation

^۳ RhB

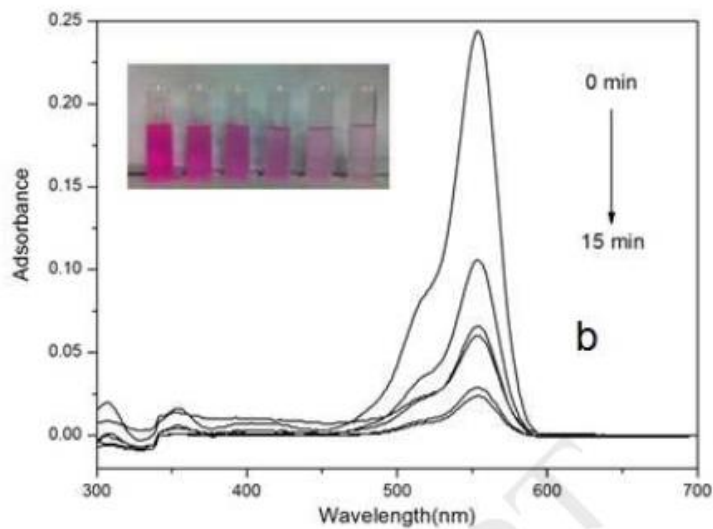
زنون با توان W ۵۰۰ جهت انجام فعاليت فوتوکاتالیستی استفاده کردند و نمونه‌های مختلفی از این نمونه را تحت دماهای مختلف هم خوردن با همزن مغناطیسی سنتز کردند، حاصل فعاليت فوتوکاتالیستی کار آن‌ها به این صورت بود، هر چه هنگام هم خوردن پیش ماده‌ها دما را بالاتر می‌بریم نمونه‌ای که در نهایت حاصل می‌شود دارای خواص فوتوکاتالیستی بهتری می‌باشد و درصد تخریب^۱ بیشتری نسبت به دماهای پایین‌تر دارد. جدول ۲-۳ درصد تخریب برای نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن را که در دماهای مختلف سنتز شده است را نشان می‌دهد.

جدول ۲-۳: درصد تخریب نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸]

CuO/G ₃₀	درصد تخریب ۹۰/۸۳
CuO/G ₅₀	درصد تخریب ۹۱/۸۲
CuO/G ₇₅	درصد تخریب ۹۴/۵۷
CuO/G ₁₀₀	درصد تخریب ۹۷/۲۲

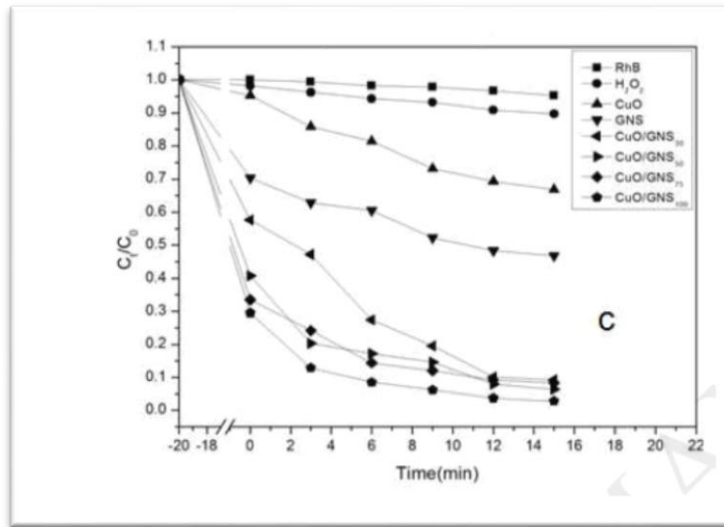
با تابش نور لامپ زنون با طول موج ($\lambda > 400\text{nm}$) که دارای توان W ۵۰۰ بود به مدت زمان ۱۵ دقیقه، تخریب بسیار بالای رنگ RhB در طول موج جذب این رنگ یعنی ۵۵۴ nm که در این طول موج شاهد قله شدیدی در نمودار جذب برحسب طول موج است مشاهده کردند که علت اصلی آن را به مساحت سطح ویژه بالای نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن، نسبت دادند.

^۱ Catalytic Activity



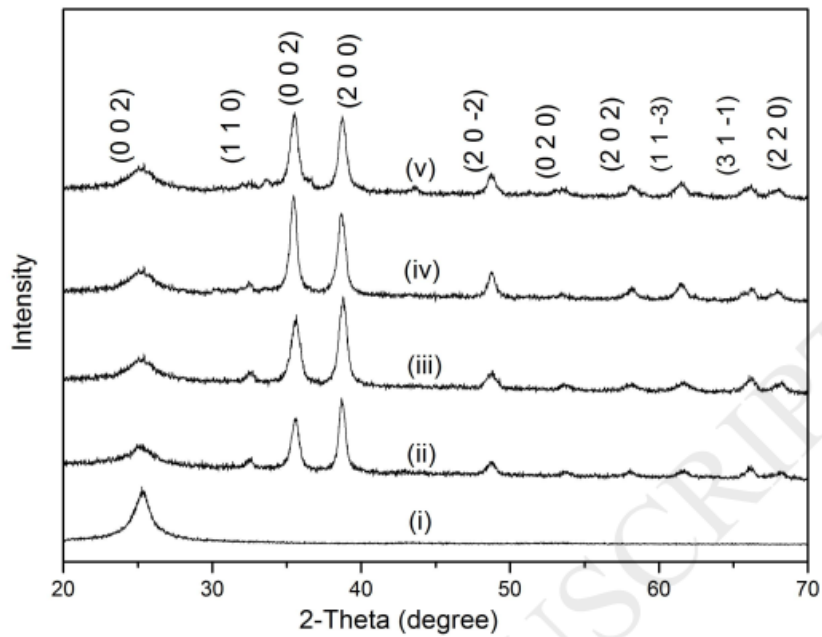
شکل ۳-۴: طیف‌های جذب در زمان‌های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸]

همچنین میزان فعالیت فوتوکاتالیستی به صورت غلظت بر حسب زمان انجام آزمایش فوتوکاتالیستی نیز در شکل (۳-۵) نشان داده شده است که در اینجا به وضوح مشخص است که بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی، مربوط به نمونه‌ای است که در آن در هنگام سنتز نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن دمای همزن مغناطیسی در هنگام مخلوط کردن پیش ماده‌ها 100°C بوده است؛ که این مسئله حاکی از آن است که هر چه دمای همزن مغناطیسی بالاتر برده شد، میزان تخریب نانوکامپوزیت سنتز شده به عنوان ماده فوتوکاتالیست، بیشتر شده است. در این نمودار C غلظت ماده آلاینده در زمان‌های مختلف که در اینجا رنگ RhB است، می‌باشد و C_0 غلظت اولیه ماده آلاینده می‌باشد.



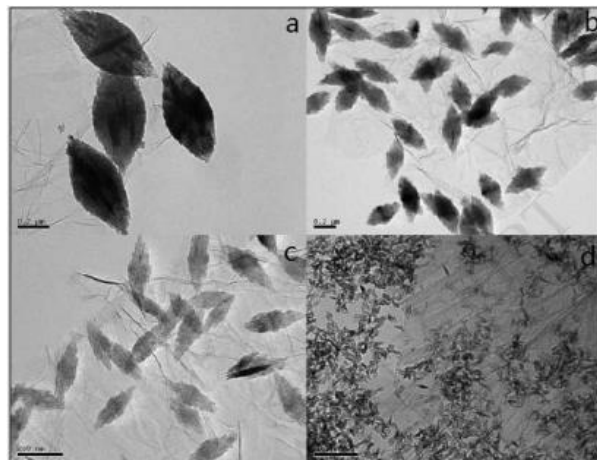
شکل ۳-۵: نمودار تغییر غلظت بر حسب زمان نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸]

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن که در این مقاله و به روش گرما آبی رشد داده بودند برای نمونه‌های مختلف که در دماهای مختلف همزن مغناطیسی، در هنگام مخلوط شدن پیش ماده‌ها تهیه کرده بود، در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.



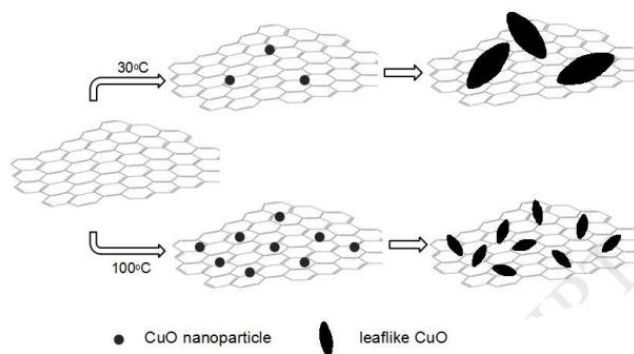
شکل ۳-۶: الگوهای XRD گرافن و نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸]

تصویر TEM مربوط به این نانوکامپوزیت در شکل (۷-۳) نشان داده شده است. این تصویر حاکی از آن است که مورفولوژی اکسید مس در این سنتز به صورت برگ مانند می باشد که به صورت یکنواخت روی بستر گرافن رشد یافته است و نانوکامپوزیت اکسید مس گرافن را تشکیل داده است.



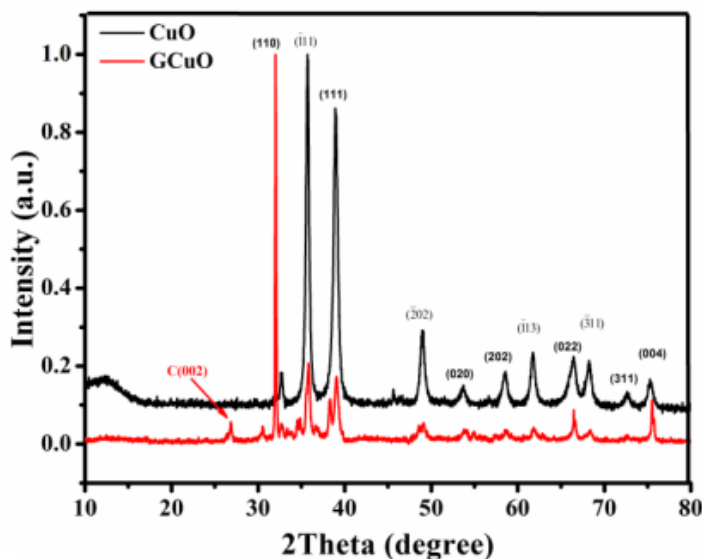
شکل ۷-۳: تصویر TEM نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۲۸]

نکته قابل توجه در اینجا این است که با افزایش دمای همزن مغناطیسی در هنگام مخلوط شدن پیش ماده‌ها، اندازه ساختارهای برگ مانند اکسید مس که حاصل می گردد، کوچک تر می شود. در واقع می توان گفت که با کاهش اندازه نانو ساختارهای اکسید مس، سطح ویژه نانوکامپوزیت در نهایت افزایش پیدا می کند که نتیجه آن افزایش بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن می باشد.



شکل ۸-۳: تأثیر دما بر اندازه نانو ساختارهای اکسید مس [۲۸]

ارشد^۱ و همکاران وی، نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن را با استفاده از نانو صفحات گرافن^۲ رشد دادند و در نهایت اقدام به بررسی خواص فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت نمودند [۱۷]؛ که الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به این نانوکامپوزیت و اکسید مس تنها به صورت زیر می باشد که هر دو الگوی پراش مؤید تشکیل فاز و ساختار اکسید مس و گرافن می باشد.

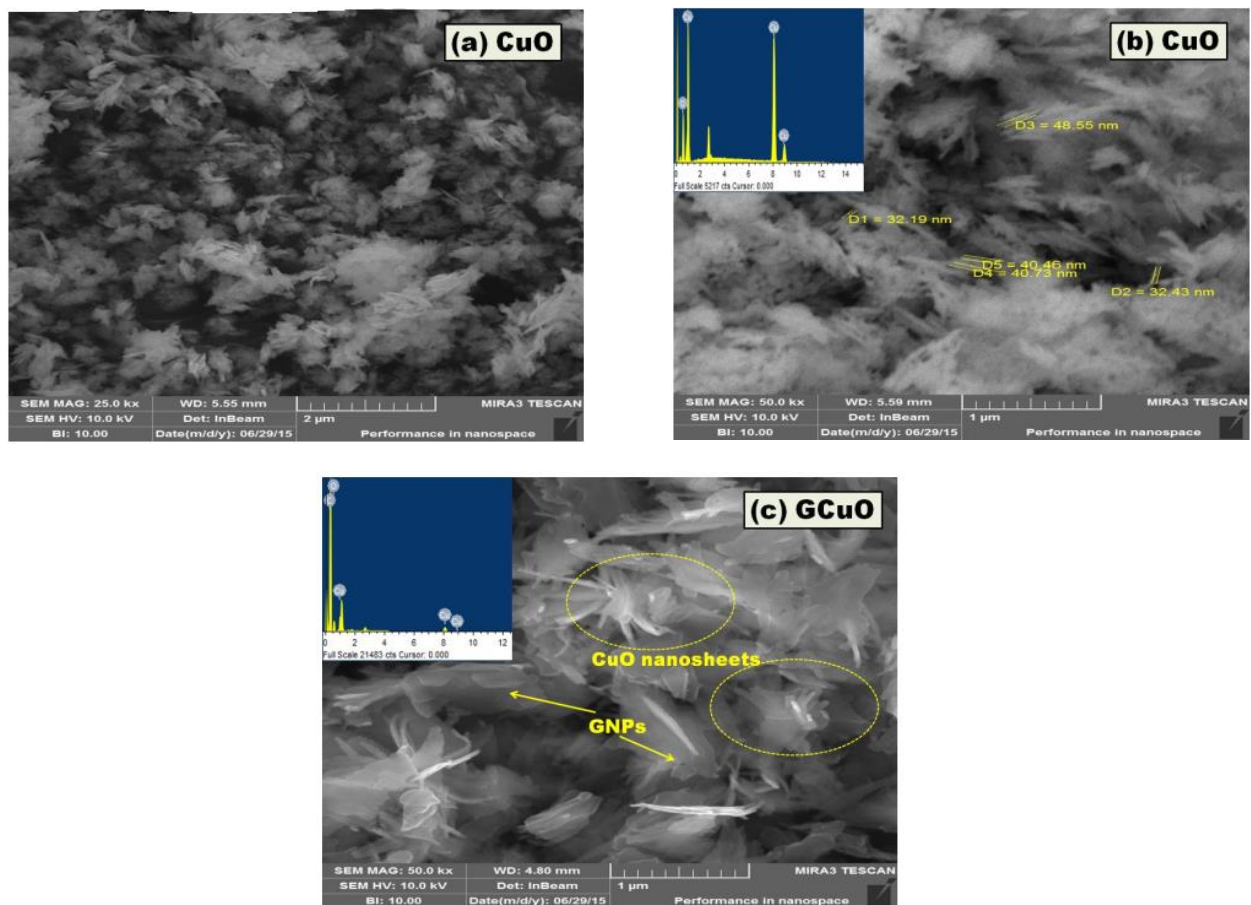


شکل ۳-۹: الگوی XRD گرافن و نمونه های مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷]

شکل (۳-۱۰) تصویر SEM مربوط به این نانوکامپوزیت و طیف EDX مربوط به این نانوکامپوزیت را نشان می دهد که در آن ضخامت متوسط نانو صفحات گرافن سنتز شده به طور متوسط بین ۳۰ نانومتر تا ۵۰ نانومتر می باشد و در طیف EDX حضور عناصر کربن و اکسیژن و مس تأیید شده اند.

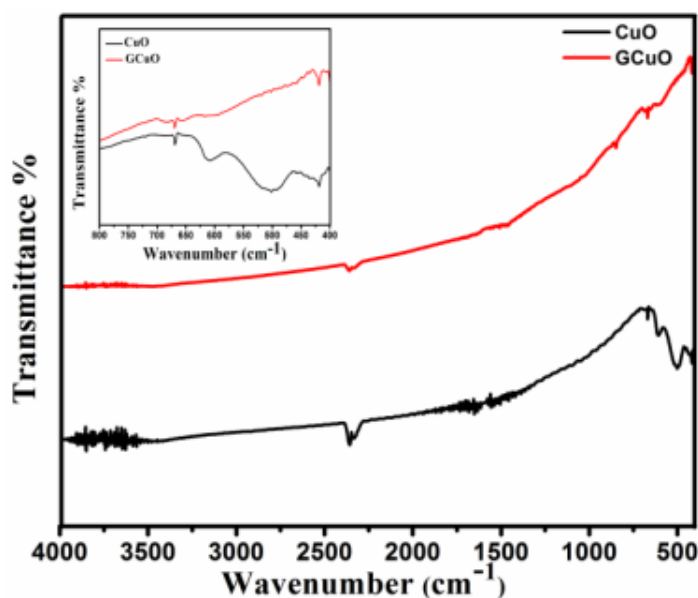
^۱ Aqsa Arshad

^۲ Graphene Nanoplate



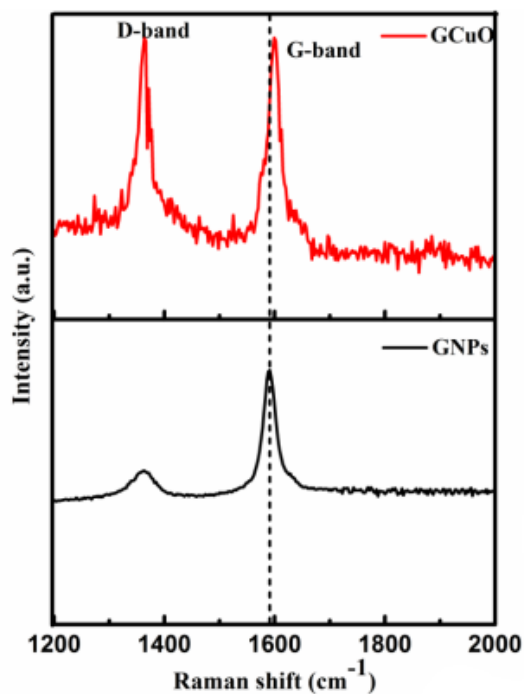
شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷]

طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده و اکسید مس در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است که در آن، شاهد حضور سه نوار مشخصه می‌باشیم که در طول موج‌های، 419 cm^{-1} ، 503 cm^{-1} و 609 cm^{-1} پیوند میان مس و اکسیژن و تشکیل اکسید مس است [۱۷].



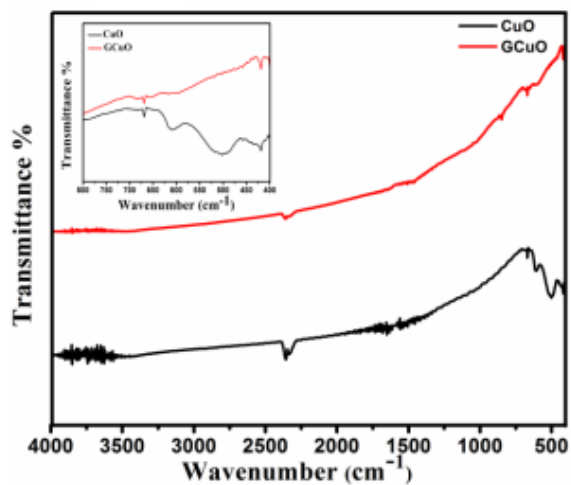
شکل ۳-۱۱: طیف‌های FT-IR اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷]

طیف رامان مربوط به نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن و نیز گرافن مورد استفاده در این مقاله به صورت شکل (۳-۱۲) می‌باشد که این طیف از طول موج ۱۲۰۰ نانومتر تا ۲۰۰۰ نانومتر ثبت شده است. در این طیف برای گرافن در 1587cm^{-1} شاهد یک قله برجسته هستیم که نام آن G-band می‌باشد ولی در طیف رامان مربوط به نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن این قله حدود 14cm^{-1} جابه‌جا شده و به سمت طول‌موج‌های بلندتر می‌رود یعنی مکان این قله در طول موج تقریبی 1601cm^{-1} در نانو کامپوزیت قرار می‌گیرد [۱۷]؛ که این مسئله، به علت انتقال بار الکتریکی بین گرافن و اکسید مس می‌باشد و رفتاری است که به دلیل تشکیل نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن اتفاق می‌افتد. وجود قله D-band در طول موج cm^{-1} ۱۳۵۰ به وجود اختلال و بی‌نظمی در صفحات گرافن برمی‌گردد، طوری که در نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافنی که در اینجا سنتز شده است شاهد شدت یافتن این قله هستیم که دلیل آن اختلال و بی‌نظمی بیشتر در صفحات گرافن می‌باشد.



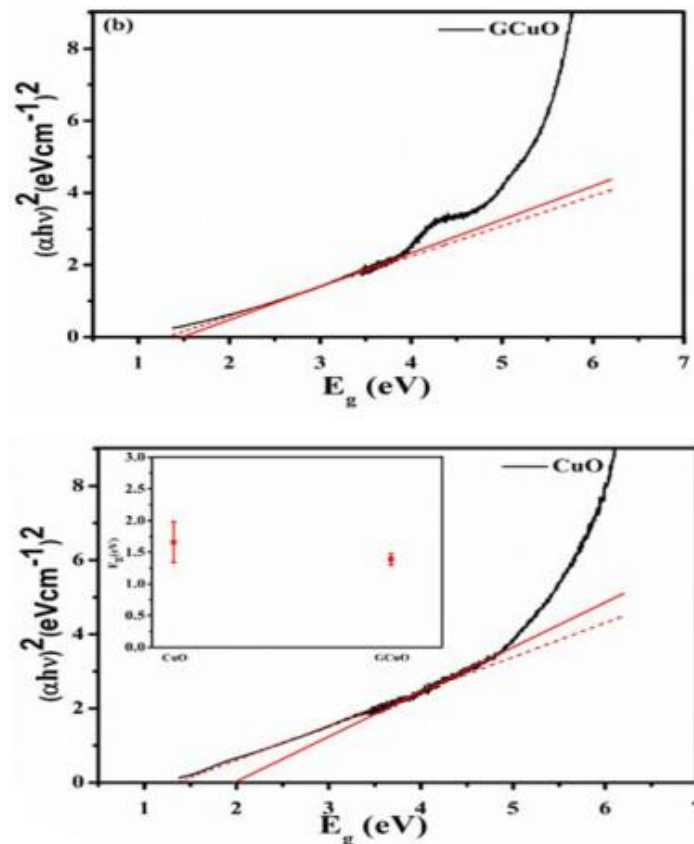
شکل ۳-۱۲: طیف رامان گرافن و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷]

در بحث خواص اپتیکی نیز منحنی جذب مربوط به این نانوکامپوزیت با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu Pharmaspec-1700 در محدوده طول موجی ۲۰۰ نانومتر تا ۸۰۰ نانومتر به دست آمد که این طیف جذبی در این محدوده طول موج برای نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن و نیز اکسید مس به صورت زیر می باشد.



شکل ۳-۱۳: طیف FT-IR اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن

با استفاده از رابطه $(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g)$ و رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برازش خطی نمودار حاصل از آن، گاف نواری مربوط به اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن محاسبه شد که مقدار گاف نواری به دست آمده برای اکسید مس برابر با $1/66 \text{ eV}$ و نیز مقدار این گاف برای نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن برابر است با $1/39 \text{ eV}$ می باشد که این مسئله به معنی کاهش گاف نواری نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن، نسبت به اکسید مس تنها شده است.

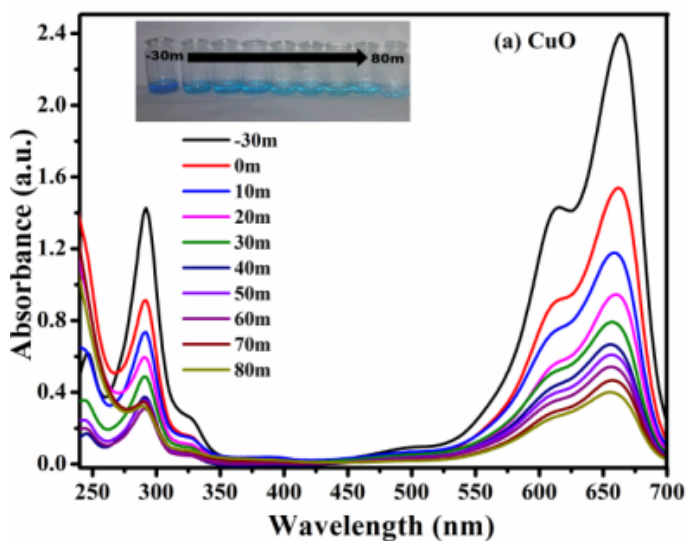


شکل ۳-۱۴: محاسبه گاف نواری اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷]

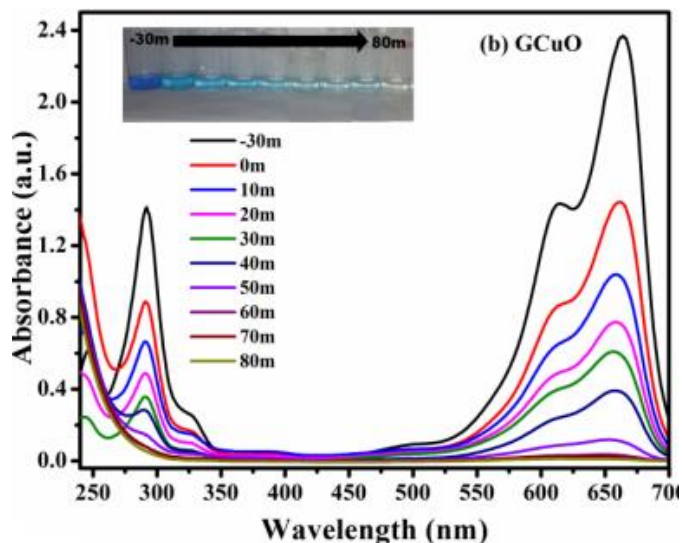
برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن سنتز شده در این مقاله از آلاینده رنگی MB^۱ استفاده شد. سیستم نوردهی برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن نیز

^۱ Methylene blue

نور خورشید در نظر گرفته شد طوری که جهت انجام این آزمایش نمونه برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی، به مدت زمان ۴ ساعت و از ساعت ۱۰ صبح تا ساعت ۲ بعد از ظهر در معرض تابش نور خورشید قرار گرفت و این کار به این علت انجام گرفت که طبق تحقیقات صورت پذیرفته از ساعت ۱۰ صبح تا ساعت ۲ بعد از ظهر نور خورشید، دارای بیشترین شدت تابش ممکن می‌باشد. نمودارهای مربوط به بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن و نیز اکسید مس تنها، در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است.

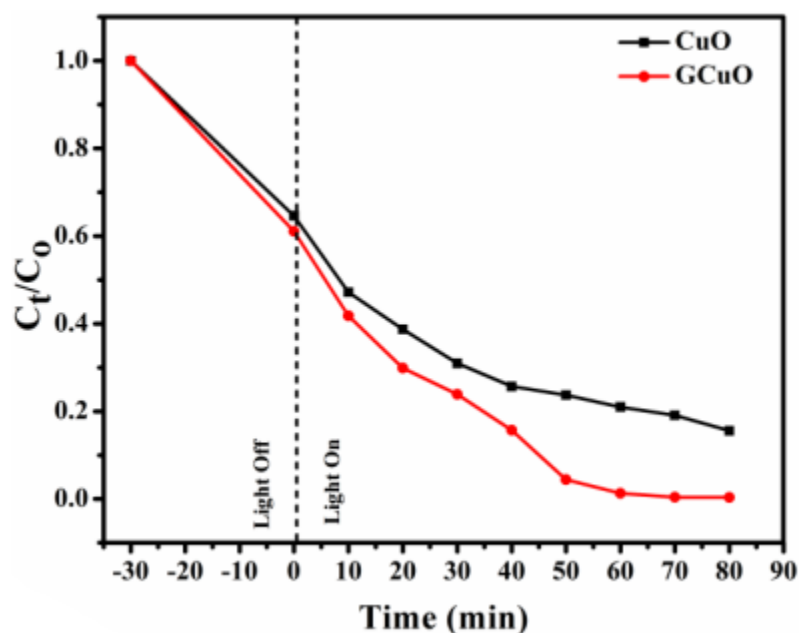


شکل ۳-۱۵: طیف‌های جذب اکسید مس در زمان‌های مختلف [۱۷]

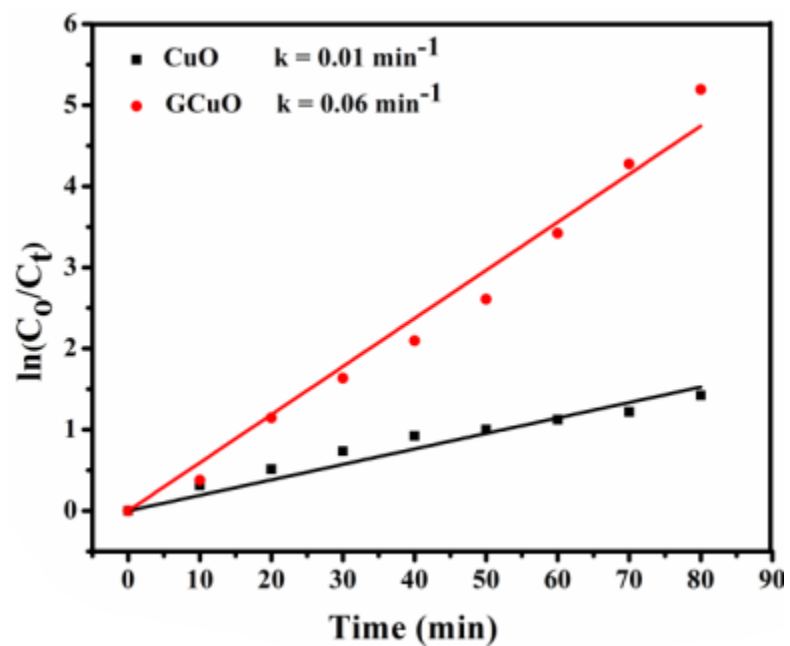


شکل ۳-۱۶: طیف جذب نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن در زمان‌های مختلف [۱۷]

نکته حائز اهمیت در مورد این نمودارها این می‌باشد که قله جذب مربوط به آلاینده MB در حدود ۶۶۰ nm است و میزان تخریب بعد از گذشت مدت زمان ۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفته است. این نمودارها بیانگر آن است که پس از سپری شدن این مدت زمان زیر تابش نور شدید خورشید میزان تخریب آلاینده رنگی مورد نظر توسط نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن به مراتب نسبت به اکسید مس تنها به‌عنوان فوتوکاتالیست بیشتر می‌باشد و غلظت آلاینده رنگی را به میزان بیشتری کاهش می‌دهد. نمودارهای مربوط به غلظت ماده آلاینده رنگی برحسب زمان انجام فعالیت فوتوکاتالیستی به‌صورت شکل (۳-۱۷) می‌باشد.



شکل ۳-۱۷: طیف تغییرات غلظت برحسب زمان اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷]



شکل ۳-۱۸: نمودار $\ln C_0/C - t$ اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن [۱۷]

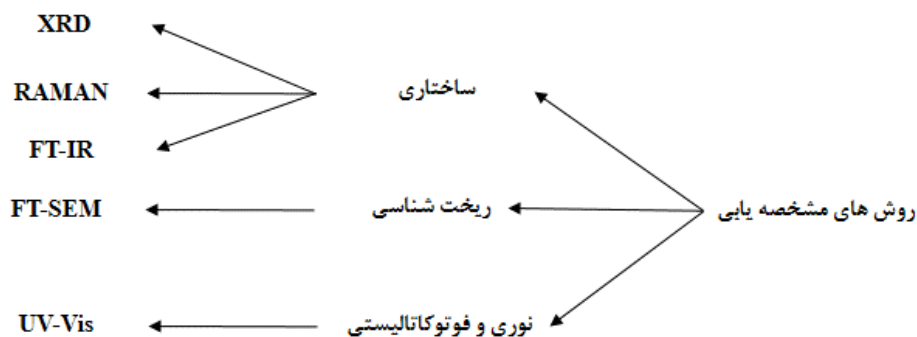
فصل چهارم

رشد نمونه‌های نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن،

مشخصه‌یابی و تحلیل نتایج آن‌ها

۴-۱ مقدمه

در فصل پیش‌رو، با هدف بررسی تأثیر مقدار گرافن بر ساختار و ویژگی‌های اکسید مس، ابتدا به تشریح جزئیات روش رشد نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن استفاده شده، یعنی روش گرما آبی پرداخته شده است. پس از آن با استفاده از دستگاه‌های معرفی شده در فصل دوم این پایان‌نامه، به مشخصه‌یابی‌های ساختاری، اپتیکی و ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده پرداخته شده است. در ادامه نیز خواص فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت و تشریح نتایج حاصل از آن مورد بررسی قرار گرفته است. جهت بررسی خواص ساختاری نانوکامپوزیت سنتز شده، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل (Philips PANalytical-PW1730) ساخت کشور هلند و دارای چشمه تولید پرتو ایکس با آند مسی و طول موج $\lambda=1.54\text{\AA}$ میکروسکوپ میکرو رامان مدل (Avantes-uRaman-532-Ci) و طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل (FT-IR- Rayleigh) استفاده شد، جهت بررسی خواص نوری و فوتوکاتالیستی نمونه‌ها از دستگاه طیف سنجی نورمرئی-فرابنفش مدل (Uv-vis Shimadzu- uv-1800) ساخت کشور ژاپن استفاده شد. همچنین جهت بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌های رشد یافته نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (FESEM)، مدل TESCAN MIRA3 ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. در چارت زیر روش‌های مشخصه‌یابی استفاده شده در این پایان‌نامه نشان داده شده است.



۴-۲ روش رشد نمونه‌های اکسید مس-گرافن

۴-۲-۱ مواد شیمیایی به کار گرفته شده

■ استات مس^۱ ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ساخت کارخانه مرک^۲ آلمان دارای خلوص ۹۹/۹۹٪

■ سدیم هیدروکسید (NaOH) ساخت کارخانه مرک آلمان دارای خلوص ۹۹/۹۹٪

■ گرافن چند لایه ساخت کارخانه تحقیقات نانو آمریکا دارای خلوص Analytical

■ اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) دارای خلوص ۹۹/۹۹٪ ساخت کارخانه مرک آلمان

■ ستیل تری متیل آمونیوم بروماید^۳ (CTAB) ۹۹/۹۹٪

همچنین در کلیه مراحل انجام کار آزمایشگاهی مربوط به این پایان‌نامه، شامل مراحل سنتز نمونه‌ها، شستشوی کلیه ظروف آزمایشگاهی، محلول سازی و تمامی فعالیت‌های مرتبط، از آب دوبار یو نیزه استفاده گردید. در ادامه به‌طور اجمالی به معرفی این مواد شیمیایی پرداخته شده است.

۴-۲-۱-۱ استات مس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

استات مس یک ترکیب شیمیایی معدنی بی‌بو می‌باشد که معمولاً به‌عنوان قارچ‌کش و همچنین جهت سنتز ترکیبات آلی و غیر آلی مورد استفاده واقع می‌گردد و معمولاً از حرارت دادن به هیدروکسید مس ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) و یا کربنات مس (CuCO_3) به همراه اسید استیک ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) تولید می‌گردد. استات مس دارای بلورهایی به رنگ سبز تیره می‌باشد که در جدول ۴-۱ به تعدادی از ویژگی‌های استات مس اشاره شده است. همچنین پودر استات مس در شکل ۴-۱ نشان داده شده است.

^۱ Copper (II) Acetate

^۲ Merck

^۳ Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+\text{Br}^-$)

جدول ۱-۴: ویژگی‌های استات مس [۲۹]

بلورهای جامد سبز تیره	شکل ظاهری
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	فرمول مولکولی
۱۹۹/۶۵	جرم مولی g/mol
۱/۸۸۲	چگالی g/cm^3
۱۱۵	دمای ذوب °C
۲۴۰	دمای جوش °C



شکل ۱-۴: نمک استات مس [۲۹]

۲-۱-۲-۴ سدیم هیدروکسید (NaOH)

سدیم هیدروکسید به‌عنوان یک جامد سفید رنگ، در اصطلاح عامه به‌عنوان سود سوز آور شناخته می‌شود. این ماده به‌صورت یک باز قوی عمل می‌کند و در این پایان‌نامه برای تنظیم pH محلول استفاده شد. نکته قابل‌توجه در هنگام کار کردن با (NaOH) این است که به شدت و سریع رطوبت موجود در هوا را به خود

جذب می‌کند و اثر سوزش آور بسیار زیادی در صورت تماس با پوست از خود نشان می‌دهد. برخی از ویژگی‌های سدیم هیدروکسید در جدول (۲-۴) آمده است. بلورهای جامد سدیم هیدروکسید در شکل ۲-۴ نشان داده شده است.

جدول ۲-۴: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سدیم هیدروکساید [۲۹]

۲/۱۳	چگالی g/cm^3
۳۹/۹۹۷۱	جرم مولی g/mol
۳۱۸	دمای ذوب $^{\circ}\text{C}$
۱۳۸۸	دمای جوش $^{\circ}\text{C}$
بلوری سفید رنک	شکل ظاهری



شکل ۲-۴: شکل سدیم هیدروکساید (NaOH) [۲۹]

۳-۱-۲-۴ ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+\text{Br}^-$)

این ماده پودری سفید رنگ از دسته سورفکتانت‌ها می‌باشد. سورفکتانت، به زبان ساده به‌عنوان ماده‌ای تعریف می‌گردد که اگر مقداری از آن را به آب اضافه کنیم، کشش سطحی آب را به میزان بسیار قابل توجهی کاهش می‌دهد. سورفکتانت‌ها، به توزیع یک فاز در فاز دیگر کمک می‌کند. مولکول‌های تشکیل دهنده‌ی CTAB تمایل زیادی به تجمع در فصل مشترک دارند که این امر به خاطر آن است که ساختار آن‌ها از دو

بخش تشکیل شده است، یک بخش محلول در حلال و بخش دیگر نامحلول در حلال می‌باشد و به صورتی جهت‌گیری می‌کنند که بخش محلول آن با مایع و بخش نامحلول آن نیز با سطح جامد پیوند برقرار کنند [۳۰].

۴-۱-۲-۴ متیلن بلو

متیلن بلو به‌عنوان یک رنگ متداول در رنگ آمیزی پشم و پارچه در صنایع نساجی محسوب می‌گردد. این رنگ از دسته ترکیبات آروماتیک محسوب می‌گردد و به دلیل همین آروماتیک بودن، سمی، سرطان‌زا، مقاوم به تجزیه بیولوژیکی بوده و استنشاق آن می‌تواند آسیب جدی به سیستم تنفسی انسان وارد کند در جدول (۳-۴) زیر به برخی از ویژگی‌های این رنگ اشاره شده است.

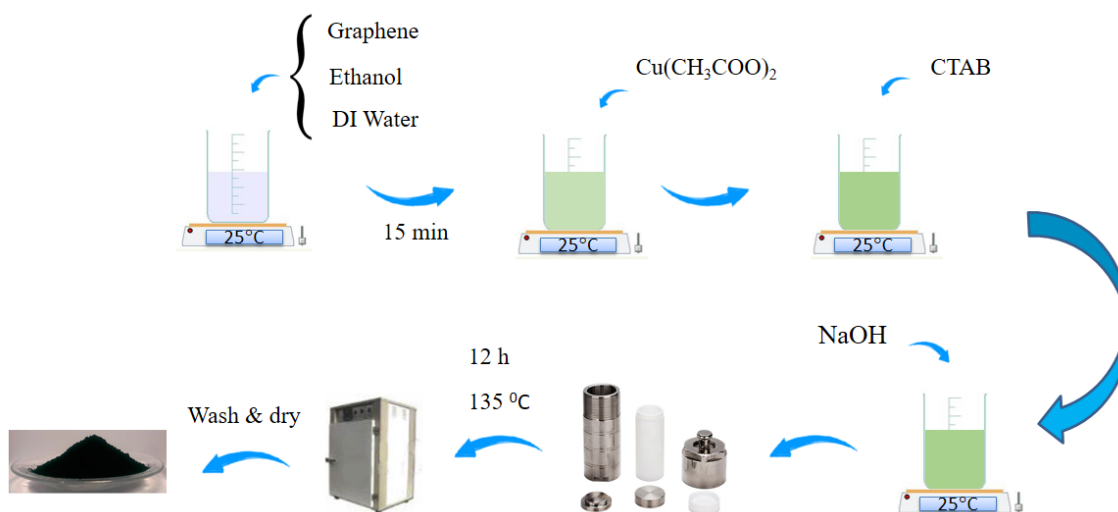
جدول ۳-۴: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متیلن بلو [۳۱]

$C_{16}H_{18}N_3SCl$	فرمول مولکولی
۳۱۹/۸۵	جرم مولی g/mol
۱۰۰-۱۱۰	دمای ذوب °C

۲-۲-۴ روش سنتز نمونه‌ها

در این تحقیق، نانوکامپوزیت‌های اکسید مس-گرافن، به روش گرما آبی و با استفاده از پیش ماده‌های معرفی شده در بخش ۴-۲-۱ سنتز شدند. برای سنتز این نمونه‌ها، ابتدا مقدار ۲/۵ میلی‌گرم از گرافن را در ۲۵ میلی‌لیتر مخلوط آب اتانول با نسبت ۵۰:۵۰ درون یک بشر ریخته شد. برای اینکه پراکندگی به خوبی و به‌صورت یکنواخت انجام پذیرد، این محلول به مدت زمان ۱۵ دقیقه درون دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. سپس بشر حاوی محلول اصلی روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در حین هم خوردن مقدار ۰/۱۱ گرم استات مس به آن اضافه شد. بعد از گذشت مدت زمان ۱۰ دقیقه، مقدار ۰/۳ گرم CTAB به این محلول

اضافه گردید. پس از آن به طور مجزا مقدار ۰/۰۴ گرم سدیم هیدروکسید به ۲۰ میلی لیتر از مخلوط آب اتانول دیگری با نسبت ۵۰:۵۰ اضافه گردید و پس از مدت زمانی هم خوردن آن را به صورت قطره به قطره، به محلول اصلی که در حال هم خوردن بود اضافه شد. پس از گذشت مدت زمان تقریبی ۱۰ دقیقه رنگ محلول به سبز تیره متمایل شد. پس از گذشت ۴۵ دقیقه که پیش ماده‌ها، به خوبی هم خورده و مخلوط گردیدند، محلول حاصل را درون ظرف تفلونی با گنجایش ۵۰ میلی لیتر ریخته و درون اتوکلاو قرار داده شد. سپس اتوکلاو را کاملاً مهر و موم کرده و آن را درون کوره محفظه‌ای به مدت زمان ۱۲ ساعت و در دمای 135°C درجه قرار دادیم. پس از اتمام کار کوره، ماده سنتز شده که دارای رنگ سیاه بود از داخل اتوکلاو خارج شد و سپس با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه، چندین مرتبه شستشو داده شد و سپس به درون انکوباتور منتقل شد تا در دما 60°C و به مدت زمان ۱۲ ساعت خشک‌سازی شود تا پودر نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن حاصل شود. این نمونه GCO 2.5 نام‌گذاری شد. جهت بررسی میزان تأثیر گرافن در خواص CuO نانوکامپوزیت‌های اکسید مس-گرافن دیگری با همین روش، لیکن با مقادیر ۵ میلی گرم گرافن و ۱۰ میلی گرم گرافن سنتز شدند و به ترتیب با GCO5 و GCO10 نام‌گذاری شدند. همچنین جهت مقایسه تمام این مراحل را بدون استفاده از گرافن انجام دادیم تا اکسید مس حاصل گردد. این نمونه با CO نام‌گذاری شد. طرح واره‌مراحل ساخت نمونه‌ها در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. شرایط ساخت و نام‌گذاری نمونه‌ها نیز در جدول (۴-۴) به نمایش درآمده است.



شکل ۴-۳: طرح واره مراحل ساخت نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن

جدول ۴-۴: زمان و دمای نمونه‌های ساخته شده

نام نمونه	دمای سنتز	زمان سنتز
CO	۱۳۵ °C	۱۲ ساعت
GCO 2.5	۱۳۵ °C	۱۲ ساعت
GCO 5	۱۳۵ °C	۱۲ ساعت
GCO 10	۱۳۵ °C	۱۲ ساعت

۳-۴ مشخصه یابی نمونه‌ها

۱-۳-۴ آنالیز ساختاری

۱-۱-۳-۴ بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها

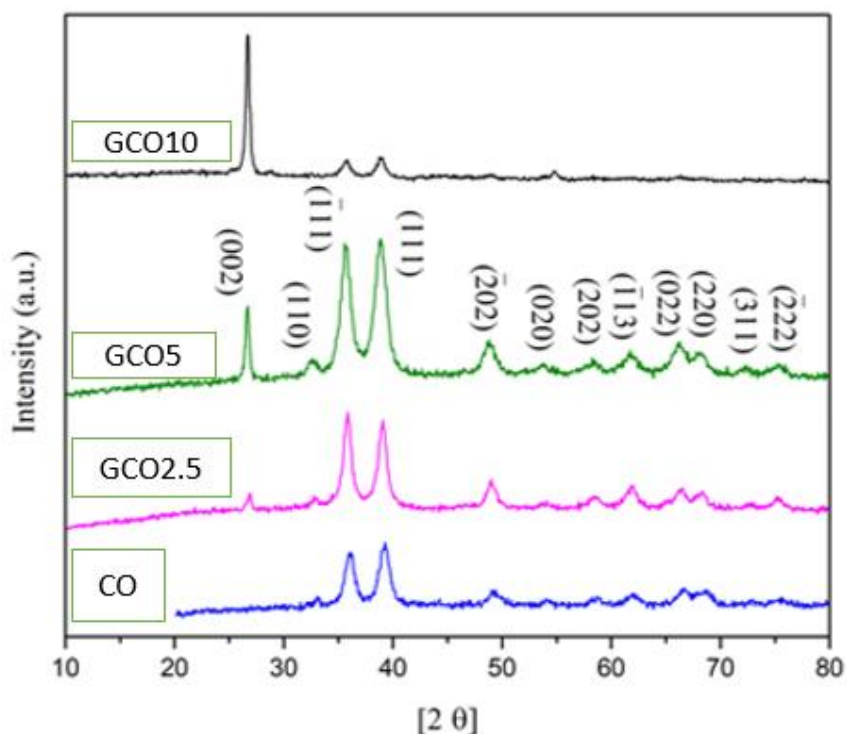
جهت کسب اطمینان از صحت تشکیل ساختار نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. طرح‌های پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه‌های پودری سنتز شده شامل CO، GCO2.5، GCO5، GCO10 که از زاویه 20° تا 80° انجام پذیرفت در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. الگوهای حاصل با استفاده از نرم‌افزار ایکس پرت مورد بررسی قرار گرفت تا با کدهای استاندارد JCPDS به صورت دقیق تطابق داده شود که در نهایت تشکیل ساختارهای اکسید مس (CuO) و گرافن (G) تأیید شد. نمونه CO در مجموع دارای ۸ قله شاخص در زوایای $32/47^\circ$ ، $35/61^\circ$ ، $35/82^\circ$ ، $49/04^\circ$ ، $58/51^\circ$ ، $61/79^\circ$ ، $66/22^\circ$ ، $68/27^\circ$ است که به ترتیب مربوط پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۱)، (-۱۱۱)، (۱۱۱)، (-۲۰۲)، (۲۰۲)، (-۱۱۳)، (۰۲۲)، (۲۲۰) می‌باشد که نشان دهنده‌ی تشکیل ساختار تک میلی اکسید مس (JCPDS:00-041-0254) و پارامترهای شبکه $a=4/685 \text{ \AA}$ ، $b=3/423 \text{ \AA}$ ، $c=5/132 \text{ \AA}$ و $\alpha = 90^\circ$ ، $\beta = 99^\circ$ ، $\gamma = 90^\circ$ است. همچنین نمونه‌های نانوکامپوزیت GCO2.5 و GCO5 در مجموع دارای ۱۲ قله شاخص در زوایای $26/67^\circ$ ، $32/47^\circ$ ، $35/61^\circ$ ، $35/82^\circ$ ، $38/85^\circ$ ، $49/04^\circ$ ، $53/72^\circ$ ، $58/51^\circ$ ، $61/79^\circ$ ، $66/22^\circ$ ، $68/27^\circ$ ، $72/45^\circ$ مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۰۰۱)، (-۱۱۱)، (-۲۰۲)، (۰۲۰)، (۲۰۲)، (-۱۱۳)، (۰۲۲)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (-۲۲۲) می‌باشد که قله مربوط به زاویه $26/67^\circ$ مربوط به گرافن با ساختار شش‌گوشی و کد استاندارد (JCPDS:00-008-0415) می‌باشد و پارامترهای شبکه آن نیز به صورت $a=b=2/464 \text{ \AA}$ ، $c=6/736 \text{ \AA}$ ، $\alpha=90^\circ$ ، $\beta=90^\circ$ ، $\gamma=120^\circ$

^۱ XPert HighScore Pluse

است و بقیه قله‌ها مربوط به اکسید مس با همان کد استاندارد و ساختار بلوری بیان شده برای نمونه CO

است. نمونه GCO10 نیز دارای ۳ قله در زوایای $26/67^\circ$ ، $32/47^\circ$ ، $35/61^\circ$ به ترتیب مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۱۱)، (۱۱۱-)، از اکسیدمس و گرافن می‌باشد. همچنین با استفاده از رابطه‌ی (۲-۲) اندازه متوسط بلورک‌ها محاسبه گردید، در این محاسبات برای گرافن از تنها قله آن با شماره صفحه (۰۰۲) و برای اکسیدمس از قله با شماره (۱۱۱) استفاده شد. که در جدول (۴-۵) گزارش شده است. نتایج این محاسبات نشان می‌دهد که با اضافه شدن گرافن تا $2/5$ میلی‌گرم اندازه بلورک‌های اکسید مس افزایش پیدا کرده و پس از آن با اضافه کردن گرافن تا میزان ۵ میلی‌گرم کاهش بسیار جزئی پیدا کرده است اما با افزودن گرافن تا میزان ۱۰ میلی‌گرم اندازه بلورک‌های اکسید مس افزایش پیدا کرده است همچنین اندازه متوسط بلورک‌های گرافن در این محاسبات با اضافه کردن گرافن زیاد شده است طوری که اندازه متوسط بلورک‌های گرافن از حدود 16nm در نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 به 26nm در نمونه نانوکامپوزیت GCO10 رسیده است. نکته حائز اهمیت در مورد قله $(2\theta=26.67)$ که مربوط به پراش از صفحه (۰۰۲) این است که با توجه به وجود یک قله تیز در این زاویه برای تمامی نمونه‌های نانوکامپوزیت یعنی قله‌ای با پهنای کم در نصف ارتفاع بیشینه می‌توان نتیجه گرفت که ساختار گرافن در این سنتز به صورت گرافن تک لایه نمی‌باشد و شاهد تعداد لایه‌های گرافن بیشتری هستیم و ساختار گرافن موجود در واقع به طور قطع به سمت گرافیت سوق پیدا کرده است، به عبارتی می‌توان گفت که ساختار گرافن در اینجا، ساختار شبه گرافیتی می‌باشد. از دیگر سو با افزایش مقدار گرافن از مقدار $2/5$ میلی‌گرم فاصله بین صفحات گرافن افزایش یافته است، طوری که در نمونه GCO2.5 فاصله بین صفحات گرافن برابر با $d=0/33122\text{nm}$ ، در نمونه GCO5 این مقدار برابر $d=0/33402\text{nm}$ و در نمونه GCO10 برابر با $d=0/33500\text{nm}$ می‌باشد؛ بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به افزایش فاصله میان صفحات در گرافن با اضافه کردن مقدار گرافن در نمونه‌ها و ثابت بودن مقدار استات مس و به طبع آن اکسید مس و نیز با توجه به اینکه ذرات اکسید مس

به احتمال بسیار بالا روی صفحات گرافن قرار می‌گیرند، ذرات اکسید مس در اثر افزایش مقدار گرافن با تعداد صفحات بیشتری جهت قرار گرفتن روی آن‌ها مواجه می‌شوند و بنابراین ذرات اکسید مس روی تعداد صفحات و فضای بین صفحات بیشتری از گرافن توزیع می‌گردند و به این ترتیب فاصله میان صفحات گرافن در اثر افزایش مقدار گرافن افزایش می‌یابد. از دیگر سو با این افزایش به وضوح مشخص است که شدت قله‌های مربوط به گرافن افزایش بسیار چشمگیری یافته است طوری که در نمونه GCO10 شاهد بیشترین شدت برای گرافن هستیم. از طرفی با توجه به اینکه در نمونه GCO5 شاهد بهترین و واضح‌ترین قله‌ها برای اکسید مس و گرافن از نظر تشکیل شدن ساختار و نیز شدت هستیم. به نظر می‌رسد که می‌توان این گونه نتیجه گرفت بهترین ساختار در بین نمونه‌های نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن متعلق به این نمونه می‌باشد.

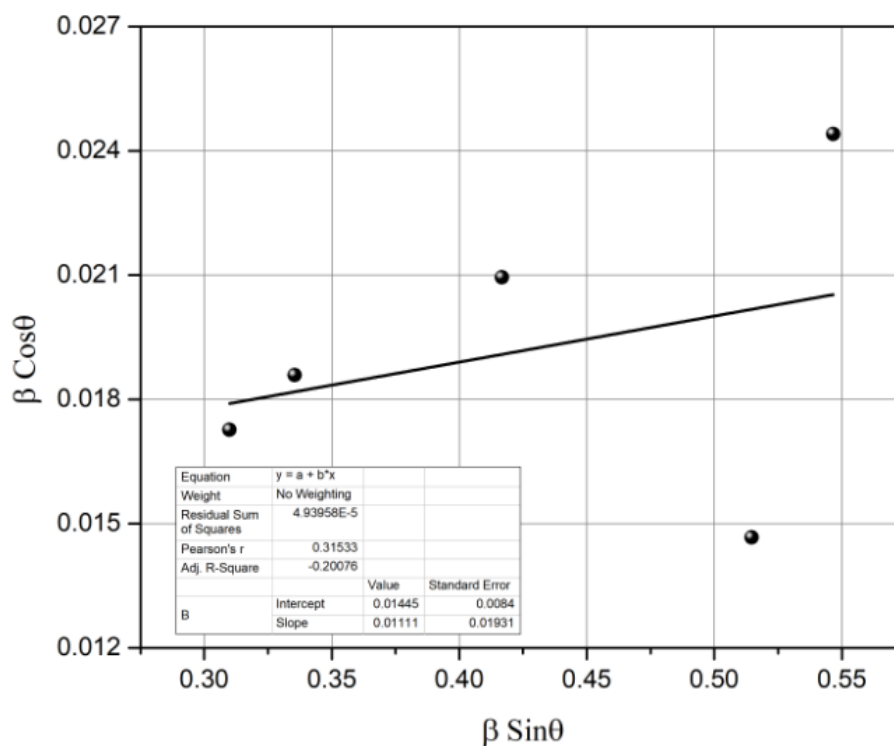


شکل ۴-۴: الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس گرافن

جدول ۴-۵ مقادیر اندازه متوسط بلورک هانمونه‌ها (روش شرر)

نمونه	اندازه متوسط بلورک‌ها(رابطه‌ی شرر)
CO	8.44nm
GCuO 2.5	10.30 nm(CuO),15.38nm(Graphene)
GCuO 5	10.18nm(CuO),21nm(Graphene)
GCuO 10	12.49nm(CuO),26nm(Graphene)

اندازه متوسط بلورک‌ها و نیز میزان کرنش با استفاده از رابطه‌ی (۲-۳) یعنی رابطه‌ی ویلیام سون-هال برای ۵ قله اکسید مس نیز محاسبه گردید که نتایج حاصل به این صورت می‌باشد که برای نمونه CO یعنی اکسید مس خالص ۹/۵۵ nm و میزان کرنش نیز ۰/۰۱۱۱ است که این محاسبات با استفاده از ترسیم نمودار خطی $\beta \cos \theta$ برحسب $\sin \theta$ انجام پذیرفت طوری که از روی شیب این نمودار مقدار کرنش و از روی عرض از مبدأ آن نیز مقدار اندازه متوسط بلورک‌ها محاسبه گردید. نمودار مربوط به این محاسبات در شکل (۴-۳) نشان داده شده است اطلاعات مربوط به قله‌های استفاده شده در این محاسبات نیز در جدول (۴-۶) گزارش شده است.



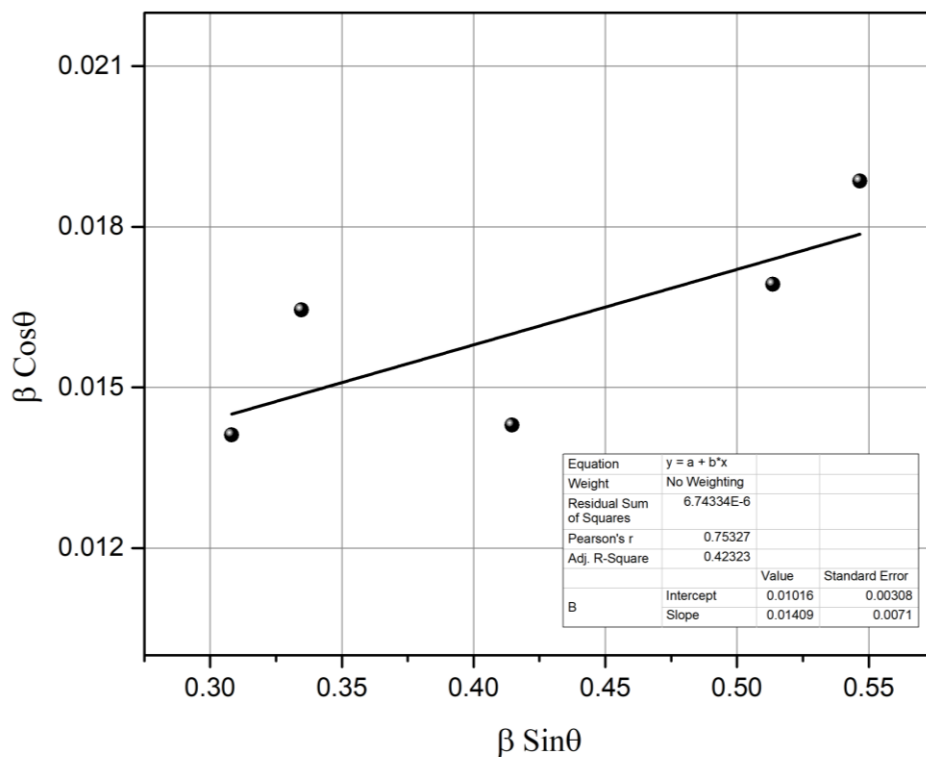
شکل ۴-۵: نمودار محاسبات ویلیامسون-هال برای نمونه CO

جدول ۴-۶: محاسبات ویلیامسون-هال مربوط به نمونه CO

2θ	شماره صفحه	$\beta \cos\theta$	$\sin\theta$
۳۶/۰۱۹	(-۱۱۱)	۰/۰۱۷۲۶۲	۰/۳۰۹۱۷۵
۳۹/۱۹۹	(۱۱۱)	۰/۰۱۸۵۸	۰/۳۳۵۴۴۳
۴۹/۲۶	(-۲۰۲)	۰/۰۲۰۹۴۲	۰/۴۱۶۷۵۷
۶۱/۹۵	(-۱۱۳)	۰/۰۱۴۶۶۵	۰/۵۱۴۶۴۴
۶۶/۲۷	(۰۲۲)	۰/۰۲۴۴۰۷	۰/۵۴۶۶۱۴

در نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 محاسبات مربوط به اندازه متوسط بلورکها و نیز کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال برای اکسید مس و با کمک ۵ قله‌ای که در نمونه CO نیز انجام گرفته بود، صورت پذیرفت نتیجه محاسبات نشان داد که اندازه متوسط بلورک‌های اکسید مس برابر ۱۳/۵۸ nm و میزان کرنش

نیز ۰/۰۱۴۱ بوده است. نمودار مربوط به محاسبات صورت پذیرفته با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون-هال جهت به دست آوردن اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 در شکل (۴-۶) و جدول مربوط به محاسبات انجام گرفته و قله‌ها و صفحات استفاده شده در جهت ترسیم نمودار نیز در جدول (۴-۷) نشان داده شده است.



شکل ۴-۶: نمودار محاسبات ویلیامسون-هال برای نانوکامپوزیت GCO2.5

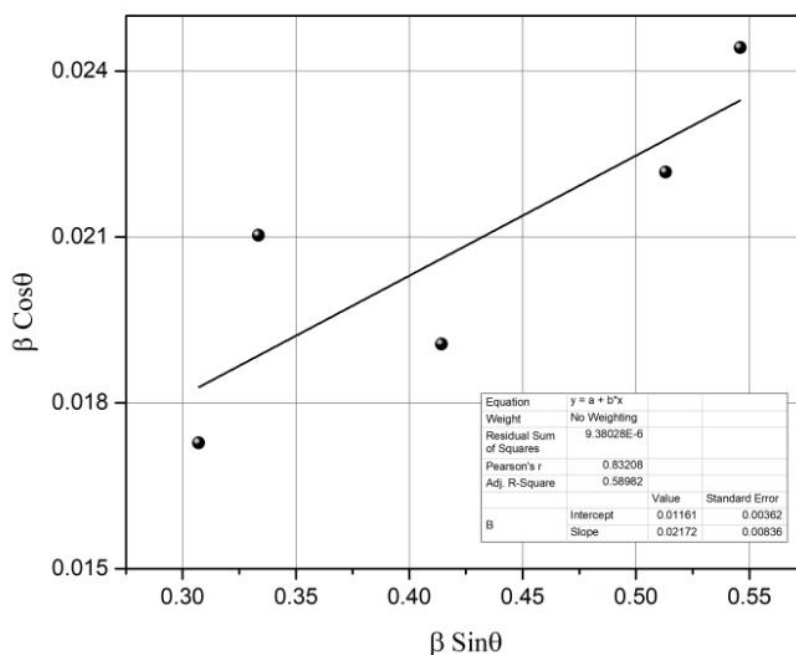
جدول ۴-۷: محاسبات ویلیام سون-هال نانوکامپوزیت GCO2.5

2θ	شماره صفحه	$\beta\cos\theta$	$\sin\theta$
۳۵/۸۹۸	(-۱۱۱)	۰/۰۱۴۱۱۳	۰/۳۰۸۱۷
۳۹/۱۰۸	(۱۱۱)	۰/۰۱۶۴۴۷	۰/۳۳۴۶۹۵
۴۹/۹۸۶	(-۲۰۲)	۰/۰۱۴۲۹۴	۰/۴۱۴۵۸۲
۶۱/۸	(-۱۱۳)	۰/۰۱۶۹۲۳	۰/۵۱۳۵۴۱
۶۶/۲۷	(۰۲۲)	۰/۰۱۸۸۵۴	۰/۵۴۶۶۱۴

در نمونه نانوکامپوزیت GCO 5 محاسبات ویلیام سون-هال برای همان ۵ قله مربوط به ۲ نمونه دیگر انجام گرفت که اندازه متوسط بلورک‌های اکسید مس تقریباً برابر ۱۱/۹۴ nm و نیز میزان کرنش آن نیز ۰/۰۲۱۷ است. اطلاعات مربوط به زوایای قله‌ها و شماره صفحات و دیگر موارد مربوط به محاسبات ویلیام سون-هال صورت پذیرفته در جدول (۴-۸) و نمودار مربوط به اندازه‌گیری‌های صورت پذیرفته که اطلاعات از آن استخراج شده است. در شکل (۴-۷) نشان داده شده است.

جدول ۴-۸: محاسبات ویلیام سون-هال نانوکامپوزیت GCO5

2θ	شماره صفحه	$\beta\cos\theta$	$\sin\theta$
۳۵/۷۷	(-۱۱۱)	۰/۰۱۷۲۷۴	۰/۳۰۷۱۰۷
۳۸/۹۵	(۱۱۱)	۰/۰۲۱۰۲۹	۰/۳۳۳۳۹۶
۴۸/۹۴	(-۲۰۲)	۰/۰۱۹۰۶۳	۰/۴۱۴۲۱۷
۶۱/۷۳	(-۱۱۳)	۰/۰۲۲۱۷۳	۰/۵۱۳۰۱۷
۶۶/۱۸	(۰۲۲)	۰/۰۲۴۴۲	۰/۵۴۵۹۵۶

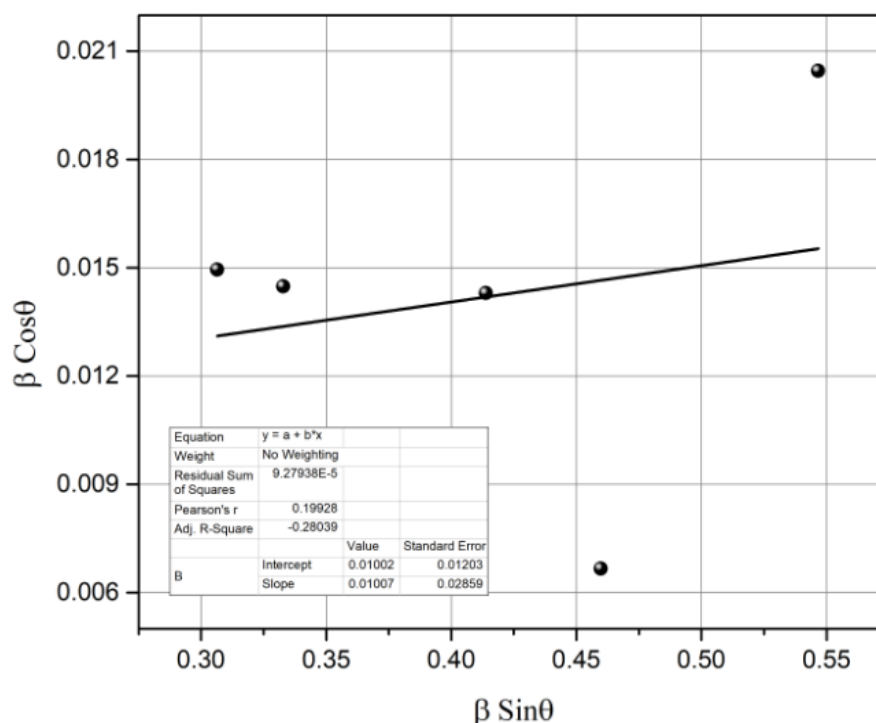


شکل ۴-۷: نمودار محاسبات ویلیام سون-هال برای نانوکامپوزیت GCO5

برای نمونه نانوکامپوزیت GCO10 نیز محاسبات با همان قله قبلی انجام پذیرفت که در نهایت اندازه بلورک‌های اکسید مس در این نمونه با استفاده از رابطه‌ی ویلیام سون-هال برابر با ۱۳/۸۶ nm به دست آمد، همچنین میزان کرنش نیز برابر با ۰/۰۱۰۱ محاسبه گردید. جدول اطلاعات مربوط به این نانوکامپوزیت و نیز نمودار ویلیام سون-هال آن به ترتیب در جدول (۴-۹) و در شکل (۴-۸) نشان داده شده است.

جدول ۴-۹: محاسبات ویلیام سون-هال نانوکامپوزیت GCO10

2θ	شماره صفحه	$\beta \cos\theta$	$\sin\theta$
۳۵/۶۹۲	(-۱۱۱)	۰/۰۱۴۹۵۲	۰/۳۰۶۴۶
۳۸/۸۶۹	(۱۱۱)	۰/۰۱۴۴۸۴	۰/۳۳۲۷۲۹
۴۸/۸۹	(-۲۰۲)	۰/۰۱۴۳	۰/۴۱۳۸۲
۵۴/۷۵	(۰۲۰)	۰/۰۰۶۶۶۴	۰/۴۵۹۸۱۲
۶۶/۲۸	(۰۲۲)	۰/۰۲۰۴۶	۰/۵۴۶۶۸۷



شکل ۴-۸: محاسبات ویلیام سون-هال نانوکامپوزیت GCO10

خلاصه محاسبات مربوط به روش‌های شرر و ویلیام سون-هال جهت محاسبه اندازه بلورک برای اکسید مس برای نمونه‌های سنتز شده جهت انجام مقایسه بین آن‌ها در جدول (۴-۱۰) نشان داده شده است. همان‌طوری که ملاحظه می‌گردد اندازه متوسط نانو ذرات در دو روش ویلیام سون-هال و شرر اختلاف بسیار ناچیزی دارند که این امر به دلیل آن است که در محاسبات ویلیام سون-هال پهن شدگی ناشی از کرنش شبکه نیز در نظر گرفته می‌شود و در بین نمونه‌های سنتز شده بیشترین مقدار کرنش به نمونه GCO5 اختصاص یافته است. کم‌ترین مقدار کرنش نیز به نمونه نانوکامپوزیت GCO10 اختصاص دارد. در اینجا می‌توان این نتیجه را گرفت که چون کم‌ترین مقدار کرنش در بین نمونه‌ها را نانوکامپوزیت GCO10 دارد یعنی نمونه‌ای که دارای بیشترین مقدار گرافن در بین کل نمونه‌ها دارا می‌باشد این نمونه دارای خاصیت کشسانی و تنش تسلیم بیشتری نسبت به بقیه نمونه‌ها یعنی گرافن در اینجا به‌گونه‌ای بیشتر نمایان کرده

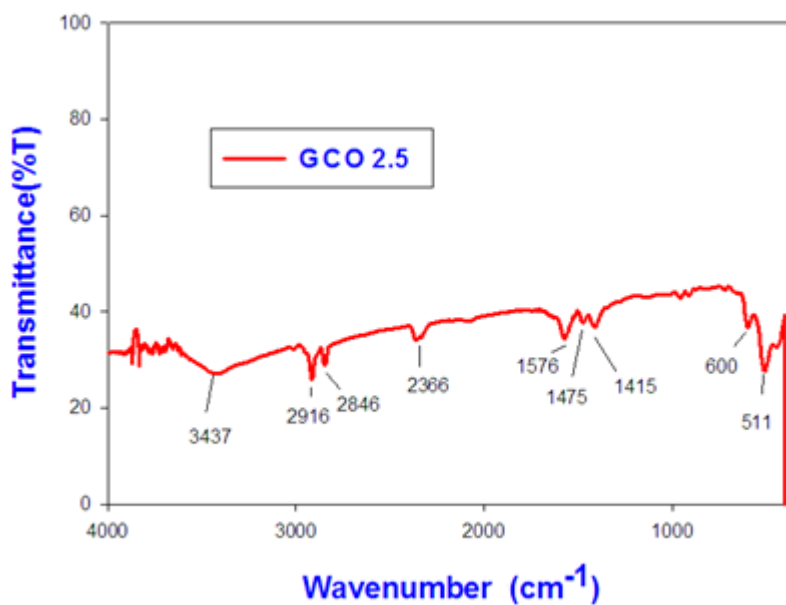
است چرا که همان طوری که در فصل اول نیز در قسمت ویژگی‌های گرافن ذکر گردید، گرافن انعطاف پذیرترین و نیز مستحکم‌ترین ماده‌ای است که تاکنون شناخته شده است.

جدول ۴-۱۰: خلاصه محاسبات ویلیام سون-هال و شرر جهت مقایسه اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های اکسید مس در نمونه‌های سنتز شده

نمونه	اندازه بلورک (شرر)	اندازه (ویلیام سون-هال)	کرنش
CO	۸/۴۰ nm	۹/۵۵ nm	۰/۰۱۱۱
GCO2.5	۱۰/۳۰ nm	۱۳/۵۸ nm	۰/۰۱۴۱
GCO5	۱۰/۱۸ nm	۱۱/۹۴ nm	۰/۰۲۱۷
GCO10	۱۲/۴۹ nm	۱۳/۸۶ nm	۰/۰۱۰۱

۲-۱-۳-۴ بررسی طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌ها

با استفاده از دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) به بررسی نوع پیوندهای تشکیل شده در نمونه‌ها پرداخته شد. در نمونه GCO 2.5 شاهد حضور ۹ دره جذب مشخصه مربوط به پیوندها بودیم؛ که این دره‌های مشخصه در اعداد موج ۵۱۱، ۶۰۰، ۱۴۱۵، ۱۴۷۵، ۱۵۷۶، ۲۳۶۶، ۲۸۴۶، ۲۹۱۶، ۳۴۳۷ cm^{-1} مشاهده شدند؛ که پیوندهای متناظر با این دره‌ها در جدول (۴-۶) گزارش شده است. حضور اعداد موج مربوط به پیوندهای مس-اکسیژن تأیید کننده تشکیل ساختار اکسید مس می‌باشد همچنین تشکیل پیوندهای کربن-اکسیژن نیز می‌تواند نشانگر حضور گرافن در نانوکامپوزیت GCO باشد. تشکیل پیوندهای کربن-هیدروژن و اکسیژن هیدروژن نیز می‌تواند نشانگر فازهای ناخالصی در کامپوزیت تشکیل شده باشد.

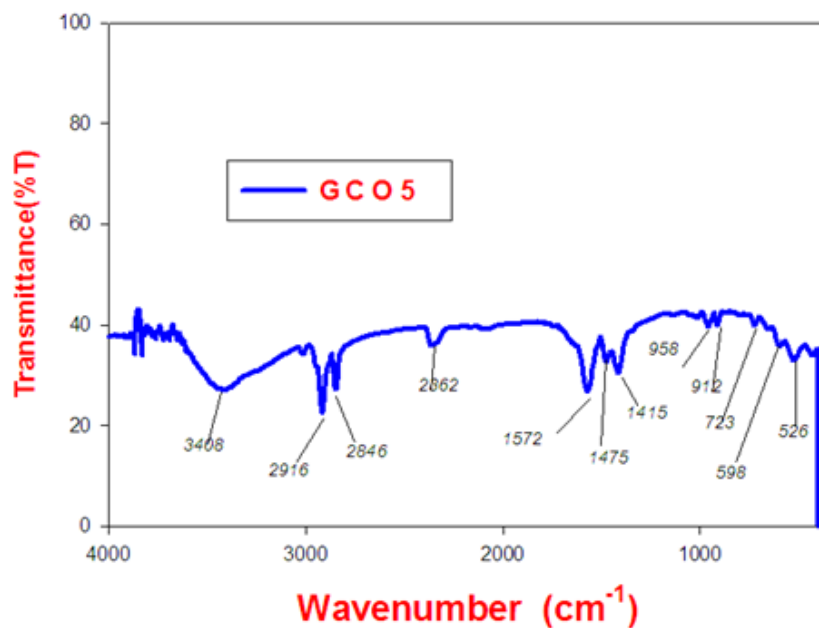


شکل ۴-۹: طیف FT-IR نانوکامپوزیت GCO 2.5

جدول ۴-۱۱: پیوندهای مشاهده شده در نمودارهای FT-IR نمونه GCO2.5

شماره	عدد موج (cm ⁻¹)	مدار تعاشی	منبع
۱	۵۱۱	Cu-O	[۱۰]
۲	۶۰۰	Cu-O	[۳۲]
۳	۱۴۱۵	C=O	[۳۳]
۴	۱۴۷۵	C=O	[۳۳]
۵	۱۵۷۶	C-O	[۳۴]
۶	۲۳۶۶	C=O	[۳۳]
۷	۲۸۴۶	C-H	[۳۵]
۸	۲۹۱۶	C-H	[۳۵]
۹	۳۴۳۷	O-H	[۳۵]

در نمونه GCO 5 طیف FT-IR (شکل ۴-۱۰) شامل ۱۲ دره جذب مشخصه است که شاهد آن هستیم که ۳ دره جدید نسبت به نمونه قبلی اضافه شده است و در طول موج‌های ۵۲۶، ۵۹۸، ۷۲۳، ۹۱۲، ۹۵۸، ۱۴۱۵ و ۱۴۷۵، ۲۳۶۲، ۲۸۴۶، ۲۹۱۶، ۳۴۰۸ cm^{-1} قرار گرفته‌اند. پیوندهای متناظر با این اعداد موج در جدول (۴-۷) گزارش شده است همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار گرافن در ترکیب از مقدار ۲/۵ میلی‌گرم به ۵ میلی‌گرم، دره‌های جذب جدیدی در اعداد موج ۷۲۳، ۹۱۲، ۹۵۸، ۲۳۶۶ cm^{-1} ظاهر شده‌اند که بیشتر آن‌ها مربوط به پیوندهای کربن با اکسیژن است که دلیل آن افزایش مقدار گرافن در نمونه‌ها می‌باشد.

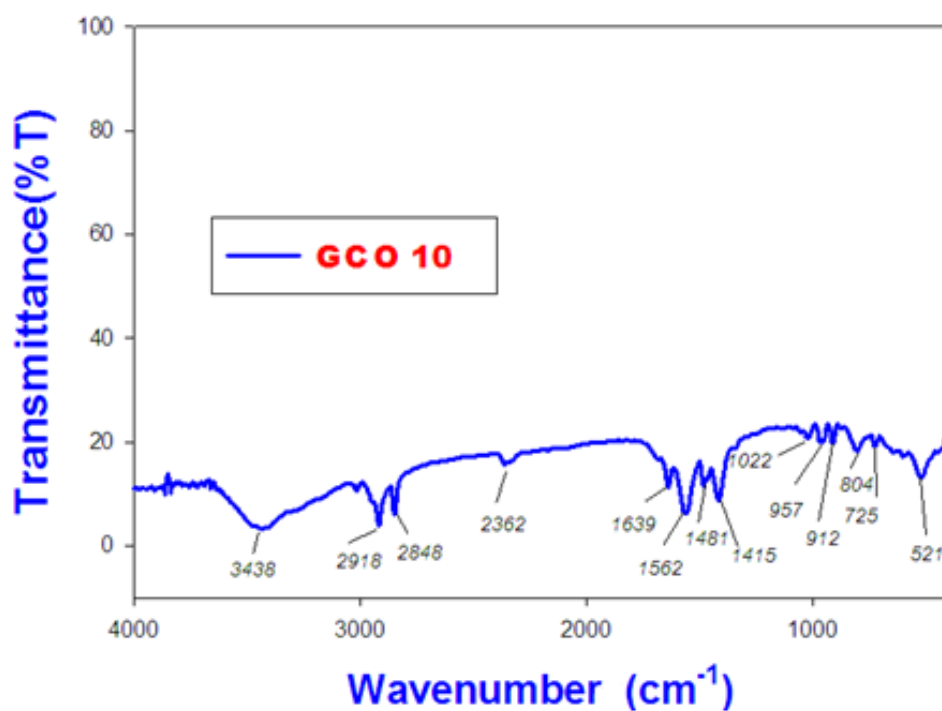


شکل ۴-۱۰: طیف FT-IR نانوکامپوزیت GCO 5

جدول ۴-۱۲: پیوندهای مشاهده شده در نمودارهای FT_IR نمونه GCO5

شماره	طول موج (cm ⁻¹)	مد ارتعاشی	منبع
۱	۵۲۶	Cu-O	[۱۰]
۲	۵۹۸	Cu-O	[۳۲]
۳	۷۲۳	C=O	[۳۶]
۴	۹۱۲	C=O	[۳۶]
۵	۹۵۸	C=O	[۳۶]
۶	۱۴۱۵	C=O	[۳۳]
۷	۱۴۷۵	C=O	[۳۳]
۸	۱۵۷۲	C-O	[۳۴]
۹	۲۸۶۲	C-H	[۳۶]
۱۰	۲۸۴۶	C-H	[۳۵]
۱۱	۲۹۱۶	C-H	[۳۵]
۱۲	۳۴۰۸	O-H	[۳۵]

در نمونه GCO 10 شاهد حضور ۱۴ دره جذب مشخصه در طیف FT-IR مربوطه هستیم که ۲ دره نسبت به نمونه قبلی بیشتر ظاهر شده است (شکل ۴-۱۱). این دره‌های جذب مشخصه در طول موج‌های ۵۲۱، ۷۲۵، ۸۰۴، ۹۱۲، ۹۵۷، ۱۰۲۲، ۱۴۱۵، ۱۴۸۱، ۱۵۶۲، ۱۶۳۹، ۲۳۶۲، ۲۸۴۸، ۲۹۱۸ و ۳۴۳۸ cm⁻¹ ظاهر شده‌اند. در جدول (۴-۸) این دره‌های مشخصه و پیوندهای مربوطه گزارش شده‌اند.



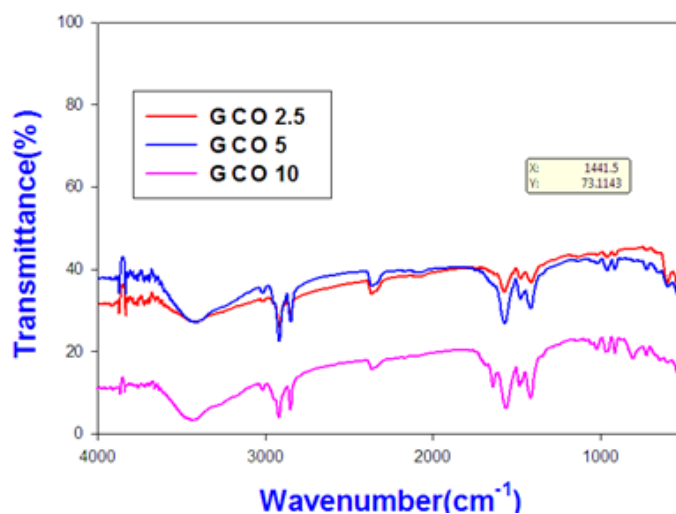
شکل ۴-۱۱: طیف FT-IR نانوکامپوزیت GCO 10

جدول ۴-۱۳: پیوندهای مشاهده شده در نمودار FT_IR نمونه GCO10

شماره	طول موج (cm ⁻¹)	مد ارتعاشی	منبع
۱	۵۲۱	Cu-O	[۱۰]
۲	۷۲۵	C=O	[۳۲]
۳	۸۰۴	C-C	[۳۶]
۴	۹۱۲	C=O	[۳۶]
۵	۹۵۷	C=O	[۳۶]
۶	۱۰۲۲	C-O-C	[۳۷]
۷	۱۴۱۵	C=O	[۳۳]

۸	۱۴۸۱	C=O	[۳۳]
۹	۱۵۶۲	C=C	[۳۸]
۱۰	۱۶۳۹	O-H	[۳۴]
۱۱	۲۳۶۲	C=C	[۳۹]
۱۲	۲۸۴۸	C-H	[۳۵]
۱۳	۲۹۱۸	C-H	[۳۵]
۱۴	۳۴۳۸	O-H	[۳۵]

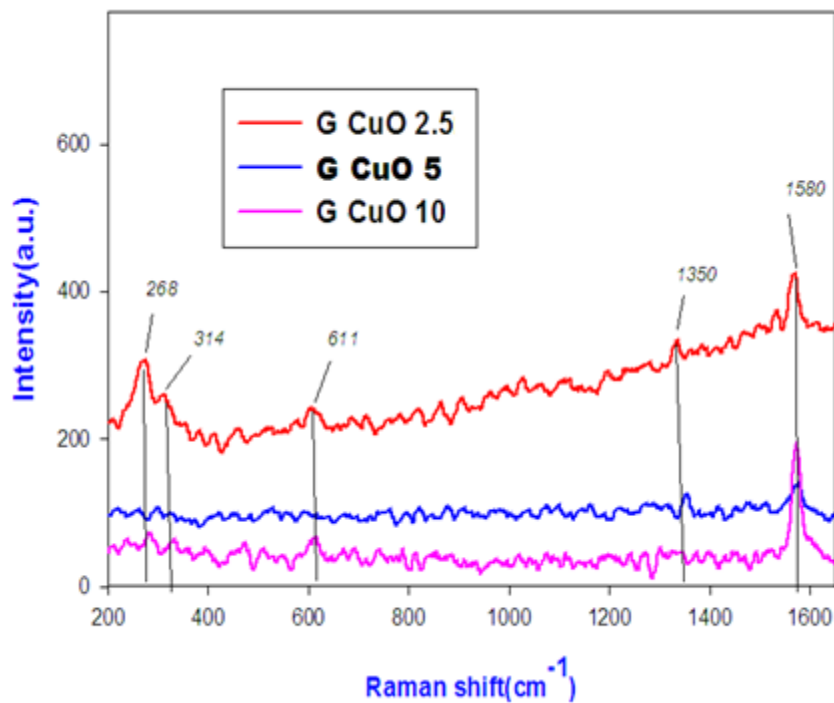
به طور کلی در طیف‌های FT-IR نمونه‌ها شاهد افزایش تعداد مدهای جذبی مربوط به پیوندهای بین اتم‌های کربن با یکدیگر یا با اتم‌های اکسیژن و یا هیدروژن می‌باشیم. همچنین با افزایش میزان گرافن از ۲/۵ میلی‌گرم به ۵ میلی‌گرم شاهد کاهش شدت طیف FT-IR هستیم. کاهش شدت طیف FT-IR نمونه GCO5 نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. به منظور مقایسه طیف‌های FT-IR نانو کامپوزیت‌ها این نمودارها در شکل (۴-۸) آمده است.



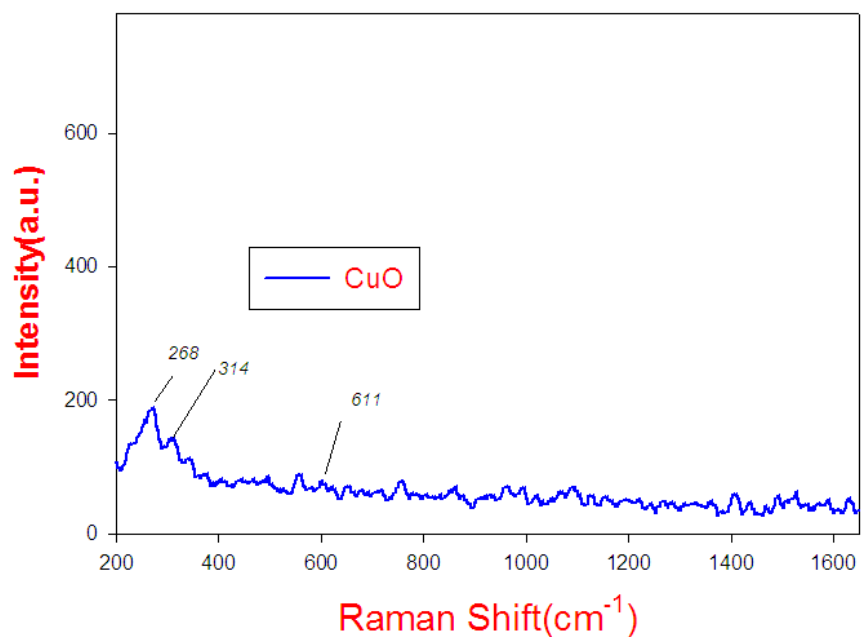
شکل ۴-۱۲: مقایسه طیف‌های FT-IR نانو کامپوزیت‌های اکسید مس - گرافن

۳-۱-۳-۴ بررسی طیف رامان نمونه‌ها

در ادامه بحث آنالیز ساختاری، طیف‌های رامان نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند. نتایج به دست آمده در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده است. شکل نشان می‌دهد که قله‌هایی 268 cm^{-1} ، 314 cm^{-1} ، 611 cm^{-1} ، 1350 cm^{-1} و 1580 cm^{-1} وجود دارد که سه عدد از قله‌های رامان مربوط به اکسید مس و قله دیگر مربوط به گرافن است که در جدول (۴-۱۴) مشخص شده‌اند. قله رامان در 1350 cm^{-1} مربوط به نوار D و قله 1580 cm^{-1} مربوط به نوار G در طیف رامان گرافن می‌باشد.



شکل ۴-۱۳: طیف‌های رامان نمونه‌های GCO



شکل ۴-۱۴: طیف رامان نمونه CuO بدون حضور گرافن

جدول ۴-۱۴: آنالیز رامان نمونه‌ها

شماره	عدد موج cm^{-1}	منشأ	مرجع
۱	۲۶۸	اکسید مس	[۴۰]
۲	۳۱۴	اکسید مس	[۱۰]
۳	۶۱۱	اکسید مس	[۱۰]
۴	۱۳۵۰	گرافن	[۴۱]
۵	۱۵۸۰	گرافن	[۴۱]

نکته قابل توجه در نمودارهای مربوط به طیف رامان این است که با افزایش مقدار گرافن قله‌های مربوط به اکسید مس در نمونه‌ها بسیار ضعیف گردیده و قله واقع در طول موج 1350 cm^{-1} یعنی نوار D که مربوط

به گرافن می‌باشد نیز با افزایش مقدار گرافن، بسیار ضعیف شده و در پایان از بین رفته است؛ یعنی نوار جذبی D در نهایت ناپدید شد. در صورتی که مقدار مشخصی از بی‌نظمی در صفحات گرافن ظاهر شود و یا اینکه گرافن لبه‌دار شده باشد نوار D در طیف رامان گرافن ظاهر می‌گردد و اگر در طیف گرافن نوار D وجود نداشته باشد، یعنی صفحات گرافن دارای کمترین نقص و بی‌نظمی ممکن می‌باشد. در واقع می‌توان گفت که اگر صفحات گرافن دارای تقارن زیاد باشد و فاقد نقص‌های سطحی و صفحه‌ای باشد، نوار جذبی D نمایان نمی‌شود که از این موضوع می‌توان نتیجه گرفت که اکسید مس باعث به وجود آمدن بی‌نظمی در صفحات گرافن شده و یا صفحات گرافن اصطلاحاً لبه‌دار می‌شوند. همچنین نوار D با افزایش مقدار گرافن به سمت راست جابه‌جا شده است که به خاطر انتقال الکترونی مابین صفحات گرافن و اکسید مس می‌باشد. در مجموع می‌توان گفت که با افزایش مقدار گرافن و حذف نوار D ظاهراً اثر حضور اکسید مس بر ساختار گرافن به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد.

۴-۳-۲ آنالیز ریخت‌شناسی

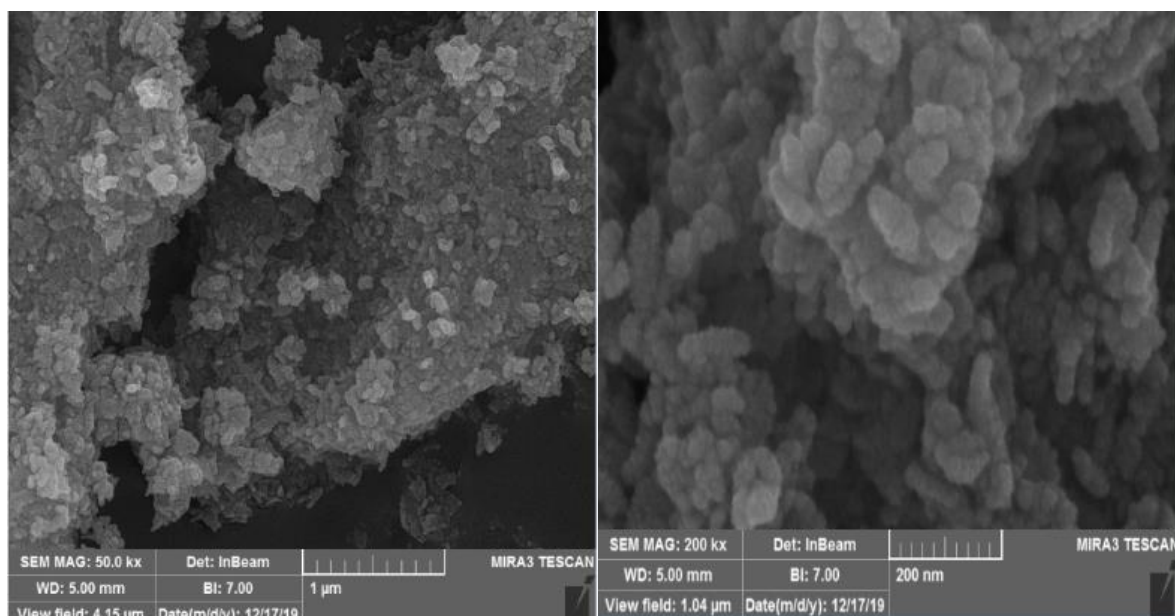
۴-۳-۲-۱ تصاویر FESEM

جهت بررسی ریخت و فرم ساختار اکسید مس و کامپوزیت‌های اکسید مس-گرافن تصاویر FESEM از سطح آن‌ها تهیه شد. نتایج حاصل در شکل‌های (۴-۱۶) و (۴-۱۷) نشان داده شده است. بررسی تصاویر FESEM از نمونه CO تشکیل ساختار دانه‌ای شامل مجموعه‌ای از ذرات به هم چسبیده با ابعاد متوسط ۳۱ nm را نشان می‌دهد. با افزودن گرافن به اکسید مس و تشکیل نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن شاهد متراکم شدن کلوخه‌ها و تشکیل صفحات هستیم که به نظر می‌رسد روی صفحات گرافن ساختارهای دانه‌ای اکسید مس تشکیل یافته است. حضور این صفحات با افزایش گرافن در تصاویر FESEM مشهودتر است. اندازه متوسط دانه‌های تشکیل شده روی این صفحات به ترتیب در حدود ۲۹ nm، ۱۹ nm، ۴۱ nm برای

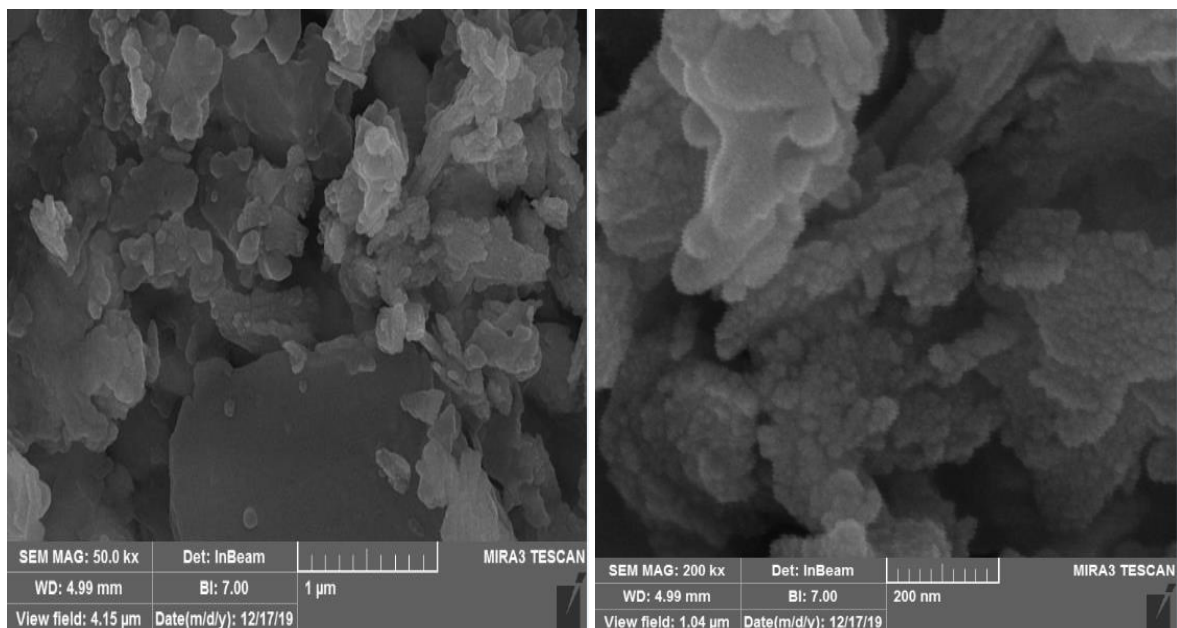
نانوکامپوزیت‌های GCO 2.5، GCO 5، و GCO 10 می‌باشد

جدول ۴-۱۵: اندازه نانو ذرات با استفاده از تصاویر FESEM

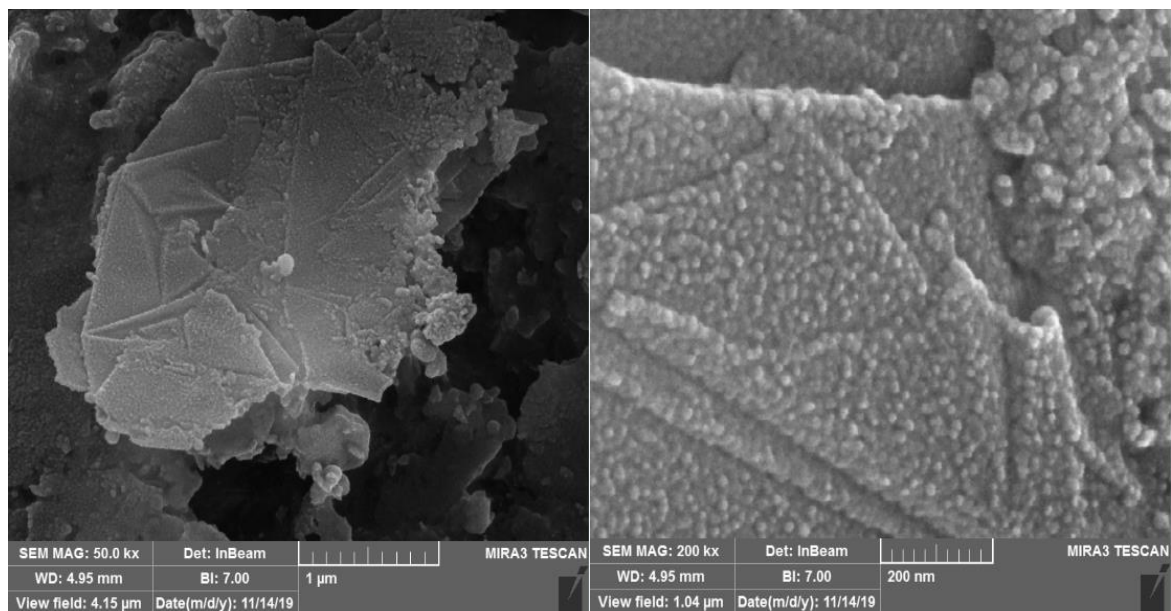
CO	۳۱ نانومتر
GCO 2.5	۲۹/۳۳ نانومتر
GCO 5	۱۹/۲۸ نانومتر
GCO 10	۴۱/۳۳ نانومتر



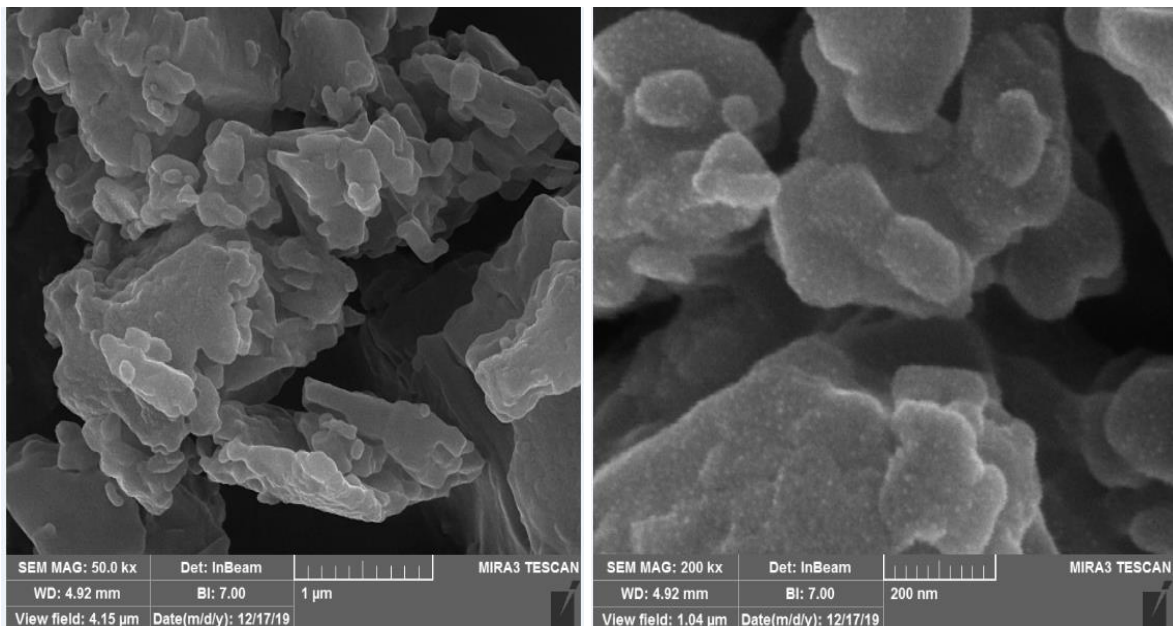
شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM اکسید مس



شکل ۴-۱۶: تصاویر FESEM نانوکامپوزیت GCO 2.5



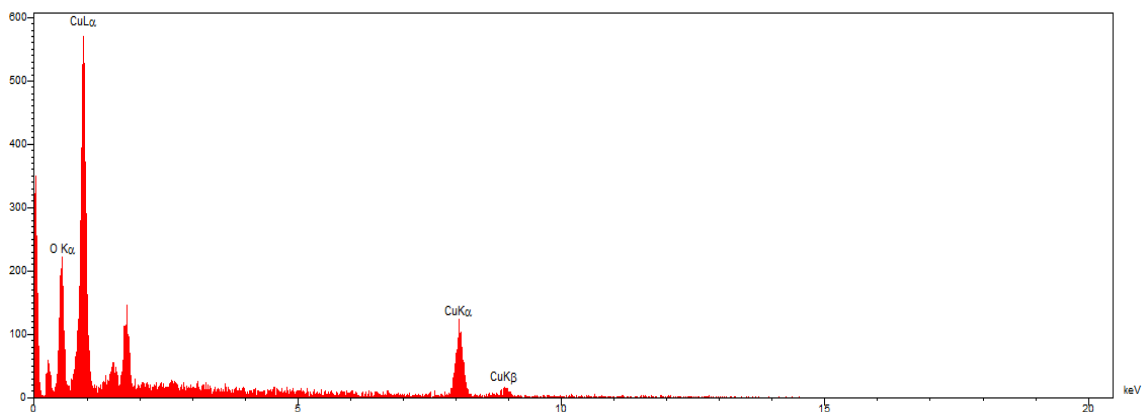
شکل ۴-۱۷: تصاویر FESEM نانوکامپوزیت GCuO 5



شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM نانوکامپوزیت GCO 10

۴-۳-۲-۲ آنالیز عنصری (EDX)

آنالیز عنصری (EDX) برای کلیه نمونه‌های سنتز شده در این پایان‌نامه انجام گرفت که نمودارهای مربوطه در شکل‌های (۴-۲۰)، (۴-۲۱)، (۴-۲۲)، (۴-۲۳) نشان داده شده است. همچنین درصد عناصر مربوطه در هر نمونه نیز در جداول (۴-۱۲)، (۴-۱۳)، (۴-۱۴)، (۴-۱۵) آمده است

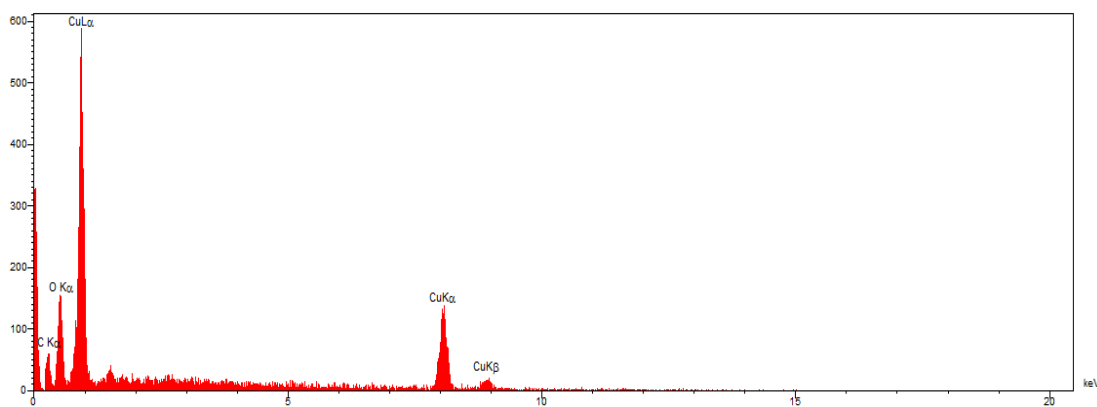


شکل ۴-۱۹: طیف EDX اکسید مس

جدول ۴-۱۶: درصد عناصر وزنی و اتمی اکسید مس

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%
O	Ka	105.2	21.1755	0.2230	0.1771	31.43	64.54
Cu	Ka	104.0	1.0374	0.7770	0.6171	68.57	35.46
				1.0000	0.7943	100.00	100.00

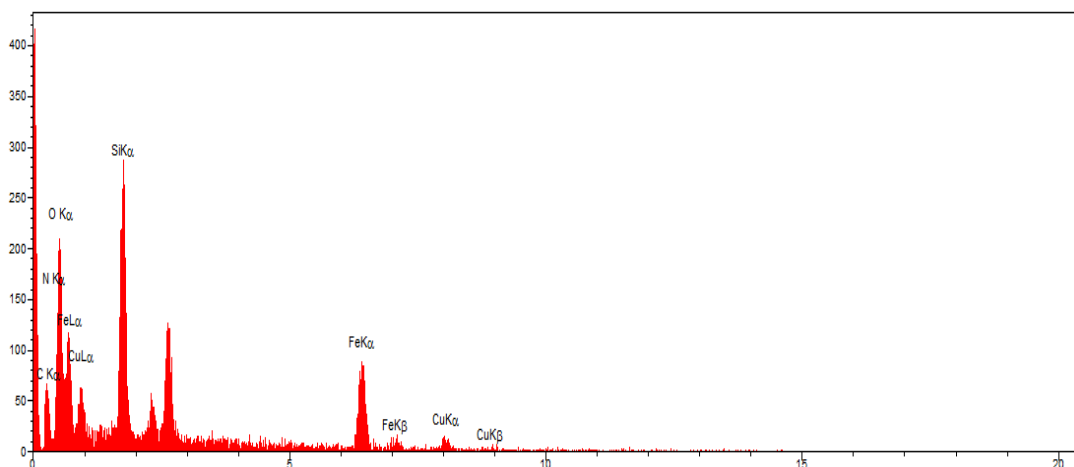
طیف (EDX) مربوط به نمونه GCO 2.5 به صورت زیر می باشد که در اینجا نیز وجود عناصر Cu, C, O در کامپوزیت را تأیید شده است و در ادامه جدول مربوط به درصدهای اتمی و وزنی آمده است.



شکل ۴-۲۰: طیف EDX نانوکامپوزیت GCO 2.5

جدول ۴-۱۷: درصد عناصر وزنی و اتمی نانوکامپوزیت GCO 2.5

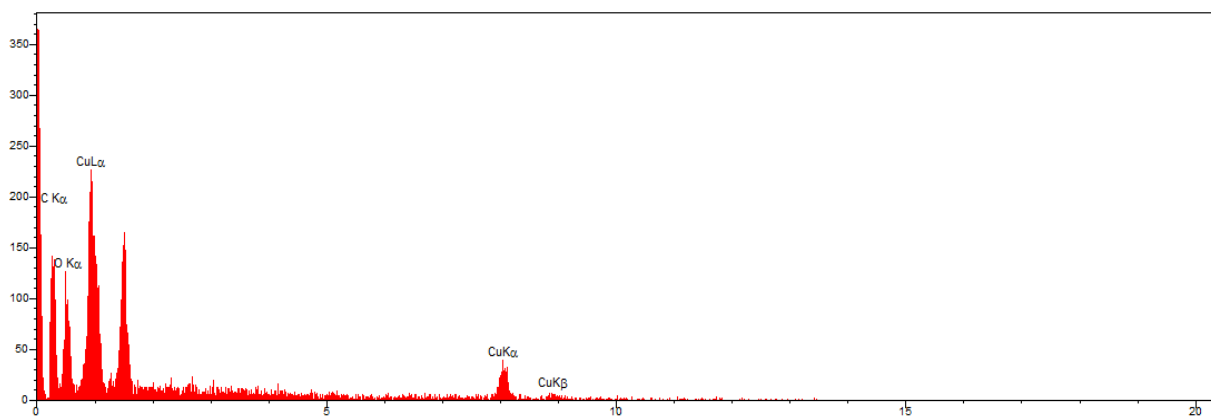
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%
C	Ka	30.8	10.6632	0.1022	0.0626	24.68	49.83
O	Ka	67.2	10.6632	0.1112	0.0681	18.89	28.63
Cu	Ka	134.8	0.8355	0.7866	0.4814	56.43	21.53
				1.0000	0.6120	100.00	100.00



شکل ۴-۲۱: طیف EDX نانوکامپوزیت 5 GCuO

جدول ۴-۱۸: درصد عناصر وزنی و اتمی نانوکامپوزیت 5 GCO

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%
C	Ka	183.3	13.9378	0.5166	0.2265	58.27	75.29
O	Ka	66.4	13.9378	0.0933	0.0409	18.73	18.17
Al	Ka	30.5	1.3950	0.0150	0.0066	1.06	0.61
Si	Ka	59.8	1.3950	0.0308	0.0135	1.85	1.02
Cu	Ka	69.6	0.7344	0.3443	0.1509	20.09	4.91
				1.0000	0.4384	100.00	100.00



شکل ۴-۲۲: طیف EDX نانوکامپوزیت 10 GCO

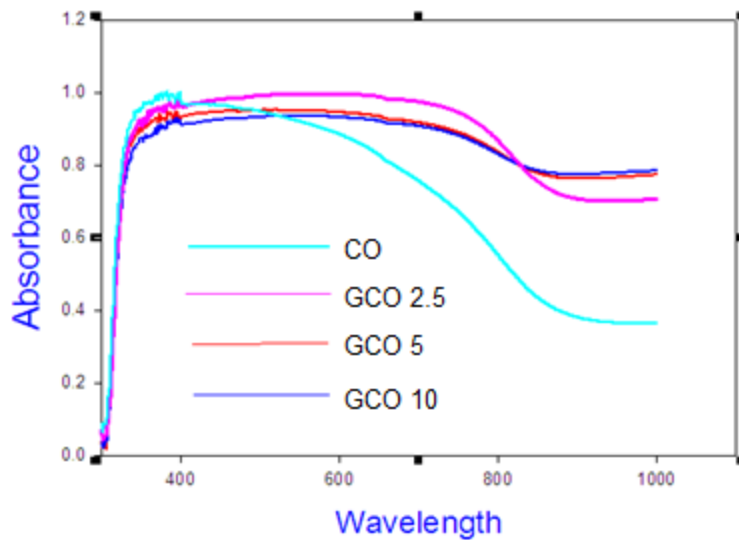
جدول ۴-۱۹: درصد عناصر وزنی و اتمی GCO 10

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%
C	Ka	66.4	14.1412	0.4536	0.1961	46.46	61.12
O	Ka	63.9	14.1412	0.2173	0.0940	34.61	34.18
Cu	Ka	27.4	0.5953	0.3290	0.1422	18.92	4.71
				1.0000	0.4323	100.00	100.00

طیف EDX کامپوزیت‌های سنتز شده حضور عناصر O، Cu و C را در ترکیب تأیید می‌کند. با حضور و افزایش گرافن در اکسید مس، شاهد کاهش درصد اتمی عناصر Cu و O و افزایش درصد کربن هستیم.

۴-۴ آنالیز نوری

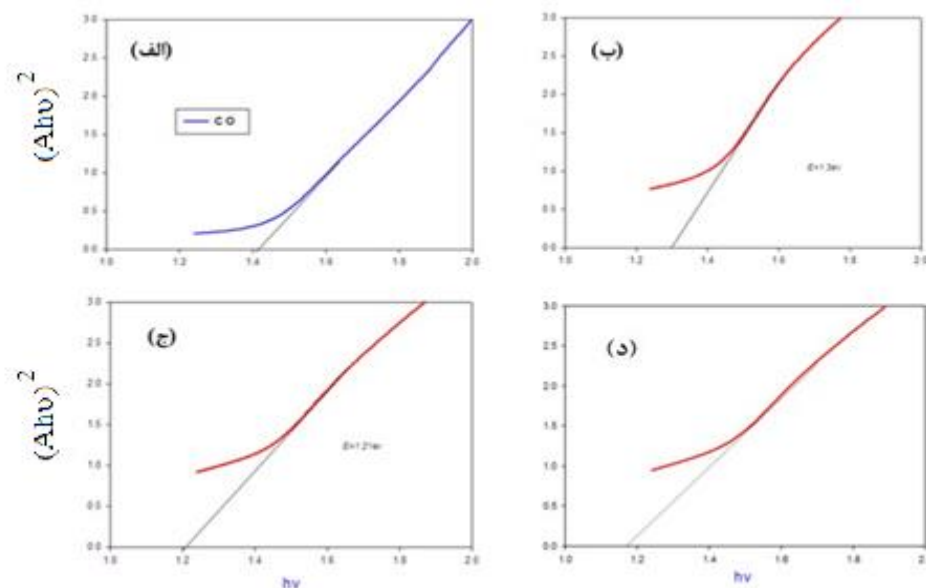
۱-۴-۴ بررسی طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-VIS)



شکل ۴-۲۳: طیف جذب CO و نانوکامپوزیت‌های GCO

با استفاده از دستگاه طیف سنج ناحیه فرابنفش-مرئی، طیف‌های جذب تمامی نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند که در شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با افزایش مقدار گرافن مقدار جذب در نانو کامپوزیت‌ها افزایش پیدا کرده است.

همچنین با استفاده از نمودارهای جذب، گاف نواری نمونه‌ها با استفاده از رابطه تاوک (۲-۳) محاسبه شدند. با توجه به مستقیم بودن گاف نواری اکسید مس از مقدار ۲ برای n در رابطه تاوک استفاده شد و نتایج حاصل در شکل (۴-۲۴) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در جدول (۴-۱۵) گزارش شده است.



شکل ۴-۲۴: گاف نواری الف) CO (ب) GCO 2.5 (ج) GCO 5 (د) GCO 10

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که گاف نواری اکسید مس خالص در حدود مقادیر گزارش شده می‌باشد که در حدود $2.1/1 - 1.2/1$ eV است که با حضور گرافن در ترکیب و تشکیل کامپوزیت اکسید مس-گرافن مقدار گاف نواری کاهش یافته است

جدول ۴-۲۰: محاسبه گاف نواری نمونه‌ها

گاف نواری	نمونه
۱/۴۱۶۶ eV	CO
۱/۳۰۴۲ eV	GCO 2.5
۱/۲۱۶۸ eV	GCO 5
۱/۱۷۵۲ eV	GCO 10

۴-۵ بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها

اکسید مس (CuO) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین اکسیدهای نیم‌رسانا، دارای خواص فوتوکاتالیستی می‌باشد؛ اما خواص فوتوکاتالیستی آن نسبت دیگر اکسیدهای نیم‌رسانا به ویژه تیتانیوم دی‌اکسید (TiO₂) به مراتب ضعیف‌تر می‌باشد؛ اما نکته قابل توجه این است که فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس با توجه به گاف نواری آن (۱/۲-۲/۱eV) در ناحیه نور مرئی قرار دارد در حالی که فعالیت فوتوکاتالیستی TiO₂ با توجه به گاف نواری آن (۳/۲eV) در ناحیه فرابنفش قرار گرفته است. نتیجه اینکه اکسید مس به‌عنوان یک ماده فوتوکاتالیست دارای هزینه‌های به مراتب پایین‌تری جهت انجام فعالیت فوتوکاتالیستی می‌باشد چون دارای فعالیت فوتوکاتالیستی در ناحیه نور مرئی است و انرژی بسیار کمتری جهت تحریک الکترون نوار ظرفیت آن و تشکیل زوج الکترون-حفره نیاز دارد. به شرط اینکه ساختار آن جهت انجام فعالیت فوتوکاتالیستی اصلاح شود. به همین جهت و با هدف تأثیر مقدار گرافن بر فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس برای تخریب آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو (MB) در این بخش به‌طور مفصل به بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده پرداختیم. جهت مقایسه با نانوکامپوزیت‌ها به بررسی خواص فوتوکاتالیستی

اکسید مس خالص هم پرداختیم. برای این منظور از سیستم نورتابی که در فصل دوم معرفی کردیم استفاده شد. نور استفاده شده جهت بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نور دو لامپ LED سفید رنگ آبی رنگ با توان 10W بود. جهت انجام آزمایش مقدار ۵ میلی گرم از آلاینده رنگی متیلن بلو را در ۵۰ ml آب دوبار یو نیزه مخلوط کردیم و به صورت جداگانه مقدار ۲۰ میلی گرم از هر یک از نمونه های سنتز شده را در محلولی با غلظت بیان شده از متیلن بلو ریختیم و آن ها را در حالی که بروی همزن مغناطیسی هم می خوردند به مدت زمان ۹ ساعت تحت تابش نور LED قرار دادیم و به ازای هر یک ساعت تابش مقدار ۵ cc از محلول را با استفاده از پیپت حبابدار برداشته و درون دستگاه سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ دور بر دقیقه قرار دادیم تا ماده فوتوکاتالیست از آلاینده رنگی جدا شود. سپس از محلول سانتریفیوژ شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر طیف جذبی گرفته شد. در ابتدا و قبل از نورتابی نیز محلول های آلاینده رنگی حاوی نمونه های سنتز شده به مدت ۳۰ min در محیط تاریک جعبه بدون نورتابی قرار داده شد. نتایج حاصل برای هر ۴ نمونه در ادامه آمده است. در اکسید مس خالص یعنی نمونه ای که با نام CO سنتز کرده بودیم طیف جذب در زمان های متوالی و تا ۹ ساعت به صورت شکل (۴-۲۵) می باشد. در این نمودارها First جذب اولیه محلول و Dark-30 به معنی آن است که محلول آلاینده حاوی ماده فوتوکاتالیست به مدت زمان ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار داشته است. در این شکل پس از گذشت زمان های متوالی شاهد کاهش مقدار جذب نمونه CO بودیم؛ که این مقدار پس از گذشت مدت زمان ۹ ساعت ۰/۶۵۴۲۸۶ است که به وضوح بیانگر کاهش غلظت آلاینده متیلن بلو پس از این مدت زمان است. هم چنین با استفاده از رابطه ی (۴-۱) اقدام به محاسبه بازده نمونه CO یعنی اکسید مس خالص در تخریب این رنگ کردیم که نمودار آن در شکل (۴-۲۶) نشان داده شده است؛ که نشان می دهد که بازده اکسید مس خالص در تخریب رنگ متیلن بلو در ۹ ساعت تابش برابر با ۲۷/۶ درصد است.

$$(C-100)=(A-A_0)/A_0 \times 100$$

$$(1-4)$$

$$C_0/C_0$$

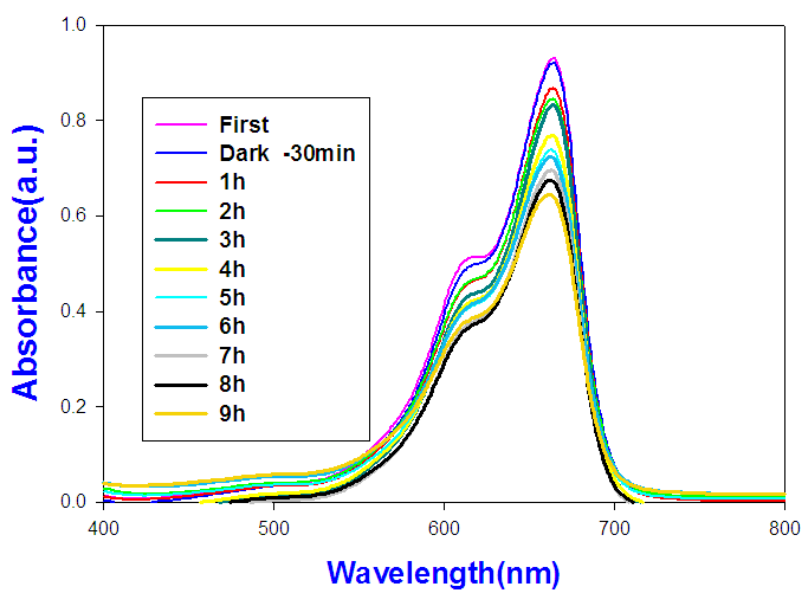
که در این رابطه

C_0 : غلظت اولیه آلاینده رنگی متیلن بلو

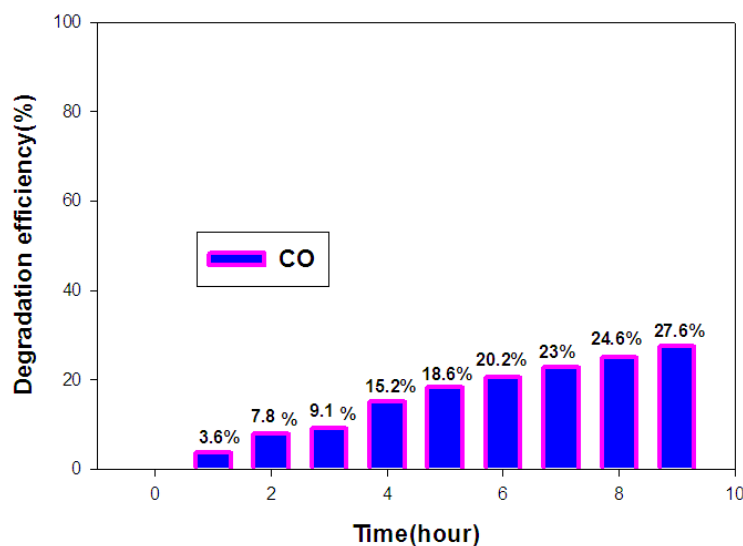
C : غلظت آلاینده در زمان‌های بعدی می‌باشد.

A_0 : جذب اولیه آلاینده رنگی متیلن بلو

A : جذب آلاینده رنگی در زمان‌های بعدی



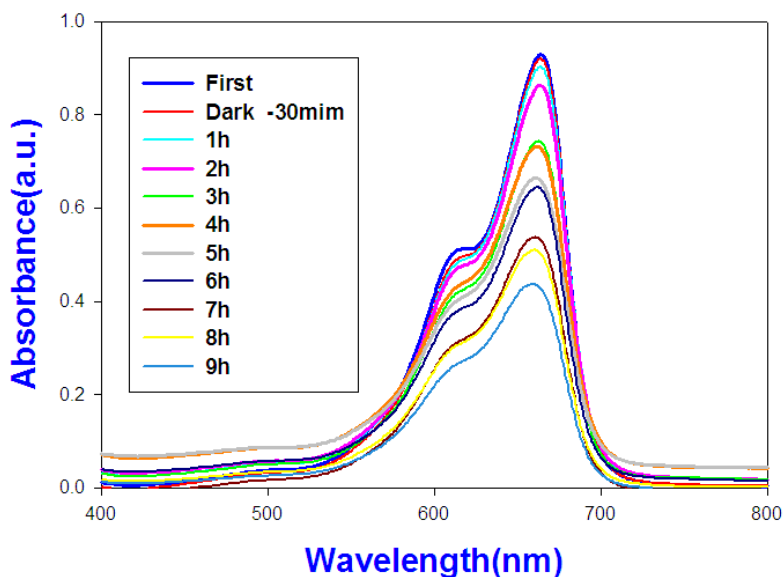
شکل ۴-۲۵: طیف‌های جذب نمونه CO در بازه‌های زمانی یک ساعته



شکل ۴-۲۶: بازده تخریب فوتوکاتالیستی نمونه CO

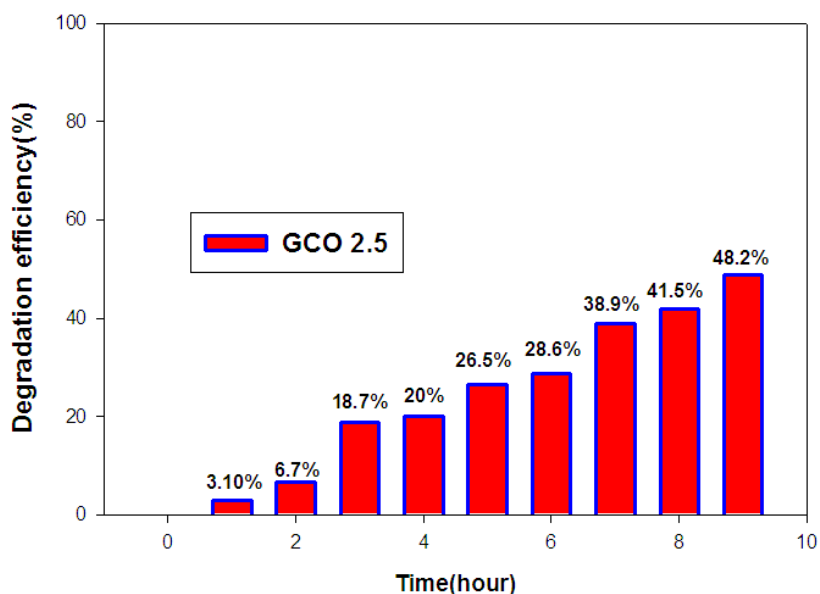
نکته قابل توجه در شکل (۴-۲۶) این است که در بازه‌های زمانی یک ساعته مقداری از آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو تخریب شده است که این میزان با گذشت زمان افزایش پیدا کرده است و در پایان ۹ ساعت به ۲۷/۶ درصد رسیده است از این رو می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه اکسید مس سنتز شده به روش گرما آبی در این پایان‌نامه گذشت زمان باعث افزایش بازده فعالیت فوتوکاتالیستی شده است. از طرفی تعداد الکترون و حفره‌هایی که در اثر تابش نور خود را به سطح نیمرسانا رساندند به اندازه‌ای بود که بازده تخریب رنگ متیلن بلو ۲۷/۶ درصد بوده است و بنابراین درصد زیادی از الکترون-حفره‌های ایجاد شده باز ترکیب شدند و فرصت لازم برای اینکه خود را به سطح نیمرسانا برسانند را پیدا نکردند تا در واکنش‌های لازم جهت انجام فعالیت‌های فوتوکاتالیستی شرکت کنند. تعداد نسبتاً زیادی از الکترون-حفره‌هایی نیز که به سطح نیمرسانا رسیدند به سرعت باز ترکیب شدند.

در نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 طیف جذب به دست آمده در زمان‌های متوالی تا ۹ ساعت در شکل (۴-۲۷) نشان داده شده است. مقدار جذب در این نمونه نسبت به اکسید مس خالص کاهش نسبتاً قابل توجهی داشته است و مقدار آن در پایان ۹ ساعت نورتابی به ۰/۴۴۴۲۸۶ رسیده است.



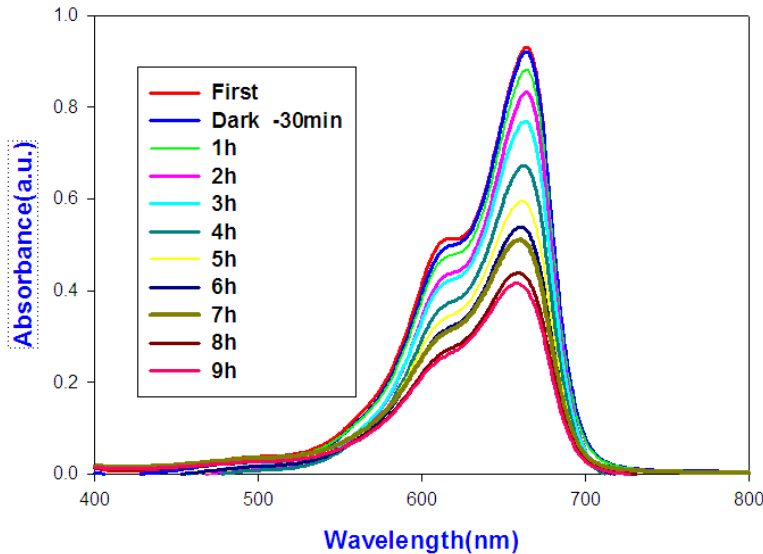
شکل ۴-۲۷: طیف‌های جذبی نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 بازه‌های زمانی یک ساعته جهت تخریب رنگ متیلن بلو

همچنین، نمودار مربوط به بازدهی تخریب فوتوکاتالیستی نمونه GCO2.5 در شکل (۲-۲۸) نشان داده شده است که نشان می‌دهد بازدهی تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو به وسیله نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 در پایان ۹ ساعت نورتابی به ۴۸/۲ درصد رسیده است؛ که این میزان در نمونه اکسید مس خالص ۲۷/۶ درصد بوده است؛ یعنی با اضافه کردن گرافن به اکسید مس به میزان ۲/۵ mg و تشکیل نانوکامپوزیت GCO 2.5 بازده فعالیت فوتوکاتالیستی در پایان ۹ ساعت نورتابی ۲۰/۶ درصد افزایش پیدا کرده است.



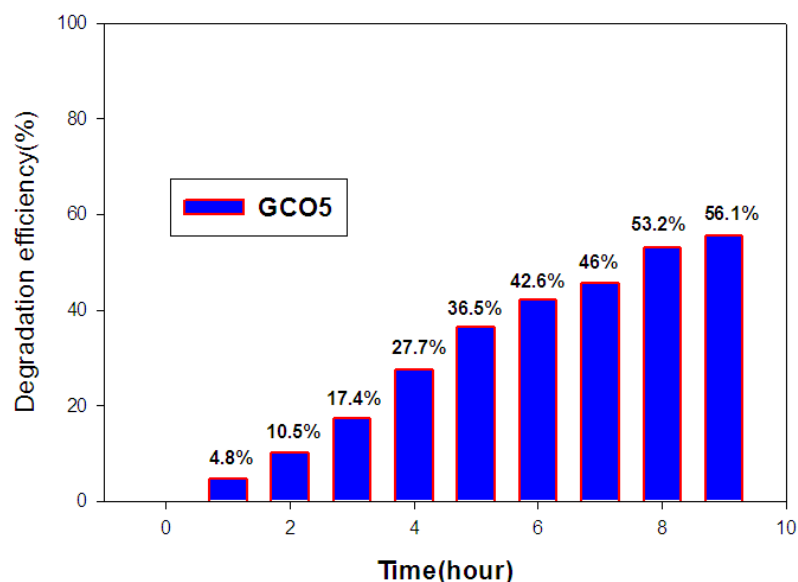
شکل ۴-۲۸: نمودار بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه GCO2.5 در تخریب رنگ متیلن بلو

در نمونه GCO 2.5 به نظر می‌رسد با اضافه کردن گرافن و قرار گرفتن ذرات اکسید مس روی صفحات گرافن، گرافن به صورت یک بستر برای اکسید مس عمل می‌کند و با گیر انداختن الکترون-حفره‌هایی که خود را به سطح نیمرسانا رساندند مانع باز ترکیب مجدد آن‌ها شده و بنابراین بازده فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. برای نمونه نانوکامپوزیت GCO5 طیف حاصل از جذب آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو توسط این نانوکامپوزیت در شکل (۴-۲۹) نشان داده شده است بر طبق این طیف میزان جذب آلاینده‌ی متیلن بلو به وسیله نمونه GCO5 در پایان ۹ ساعت نورتایی برابر است با ۰/۴۰۶۸۵۷ که نسبت به نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 کاهش داشته است و نشان می‌دهد میزان بیشتری از آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو به وسیله نمونه GC5 O نسبت به نمونه GCO2.5 جذب شده است. در اینجا نیز شکل مربوط به نمودار بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه GCO5 طی ۹ ساعت نورتایی در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است.



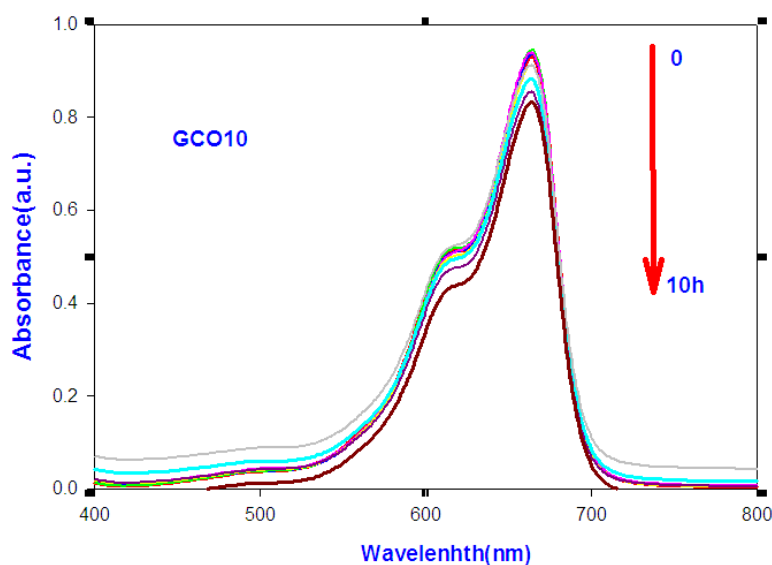
شکل ۴-۲۹: طیف‌های جذب آلاینده‌ی متیلن بلو به وسیله نمونه GCO5

در نمونه GCO5 نمودار بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی این نمونه نشان می‌دهد که با اضافه کردن بیشتر مقدار گرافن به میزان ۵ mg بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نسبت به نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 افزایش پیدا کرده است و به عدد ۵۶/۱ درصد رسیده است یعنی نسبت به نمونه GCO2.5 به میزان ۷/۲ درصد و نسبت به نمونه CO یعنی اکسید مس خالص به میزان ۲۵/۵ درصد بازده فعالیت فوتوکاتالیستی در نمونه نانوکامپوزیت GCO5 افزایش یافته است. به نظر می‌رسد با افزایش مجدد مقدار گرافن و تشکیل نانوکامپوزیت GCO5 تعداد صفحات گرافن بیشتری برای گیر اندازی الکترون-حفره‌های جدا شده در اثر تابش نور به وجود آمده است بنابراین تعداد الکترون حفره بیشتری به دام افتاده و وارد چرخه واکنش‌های فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شوند و در نتیجه بازده و کارایی فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش پیدا می‌کند.



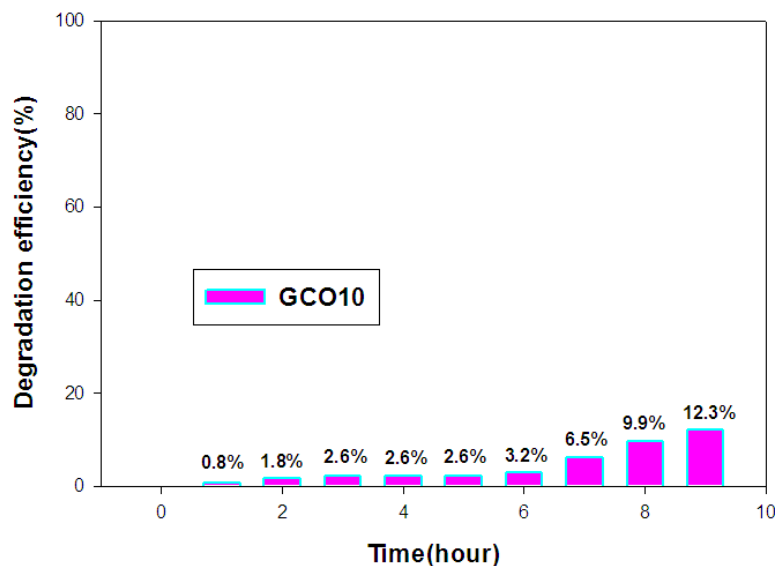
شکل ۴-۳: نمودار بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه GCO5 جهت تخریب آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو

درباره نمونه نانوکامپوزیت GCO10 اتفاق نسبتاً دور از انتظاری رخ داد و همان طوری که در شکل (۴-۳۱) نشان داده شده است میزان جذب آلاینده توسط ماده فوتوکاتالیست به شدت کاهش یافته است طوری که پس از ۹ ساعت نور تابی مقدار عددی جذب برابر است با 0.184×10^{-2} می باشد که میزان بسیار بالاتری از نمونه‌های GCO2.5، CO و GCO5 است یعنی مقدار آلاینده کمتری در GCO 10 نسبت به سه نمونه دیگر جذب شده است. در حالی که با توجه به افزایش میزان گرافن و کاهش قله جذب در سه نمونه دیگر انتظار این بود مقدار بیشتری از آلاینده به وسیله نانوکامپوزیت GCO10 جذب شود. این موضوع در شکل (۴-۳۲) یعنی نمودار بازده فعالیت فوتوکاتالیستی به وضوح قابل مشاهده می باشد



شکل ۴-۳: طیف‌های جذب آلاینده متیلن بلو به وسیله نمونه GCO10

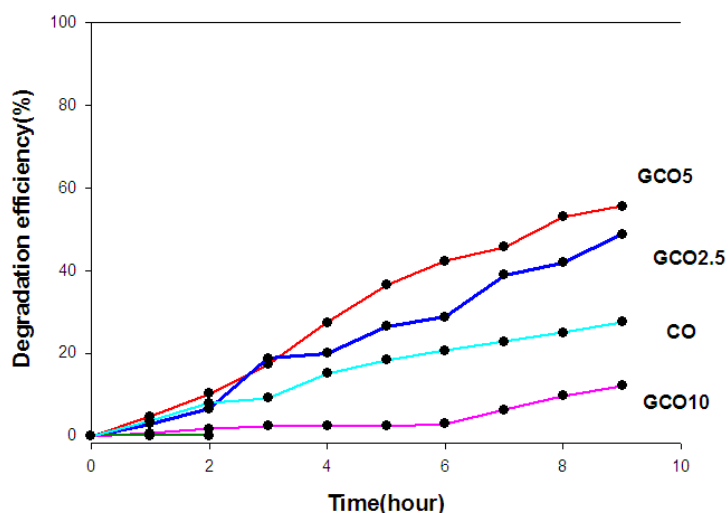
در شکل (۴-۳) بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی مربوط به نمونه نانوکامپوزیت GCO10 پس از گذشت مدت زمان ۹ ساعت برابر است با $\frac{12}{3}$ درصد، یعنی بازده فعالیت فوتوکاتالیستی در این نمونه نسبت به نمونه GCO5 به میزان $\frac{40}{8}$ درصد، نسبت به نمونه نانوکامپوزیت GCO2.5 به میزان $\frac{35}{9}$ درصد و حتی نسبت به نمونه CO یعنی اکسید مس خالص نیز $\frac{15}{3}$ درصد کاهش بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی را شاهد هستیم. به نظر می‌رسد علیرغم وجود تعداد بیشتری از صفحات گرافن گیر اندازی الکترون-حفره بیشتری صورت نمی‌پذیرد تا فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود پیدا کند. در واقع اینگونه به نظر می‌رسد که با افزایش مقدار گرافن تا به این حد اساساً این صفحات اجازه رسیدن نور کافی برای تحریک الکترون در نوار ظرفیت اکسید مس و برانگیختگی آن را نمی‌دهند تا الکترون-حفره لازم برای انجام واکنش‌های مربوط به فعالیت فوتوکاتالیستی تأمین گردد تا رنگ را تخریب کند. به عبارتی عامیانه می‌توان گفت که اکسید مس به وسیله گرافن از لحاظ اپتیکی کور می‌شود و نوری به اندازه کافی به آن نمی‌رسد.



شکل ۴-۳۲: نمودار بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت GCO10 جهت تخریب رنگ متیلن بلو

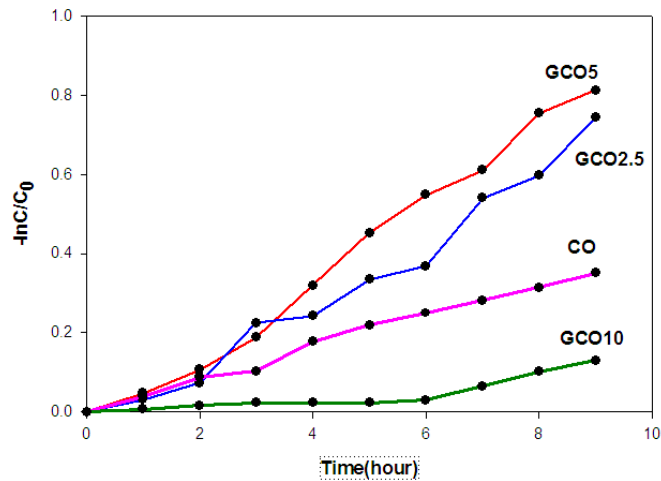
در شکل (۴-۳۳) نمودار مقایسه‌ای مربوط به بازده و راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس و نانوکامپوزیت‌های سنتز شده برحسب زمان نشان داده شده است. در این شکل نیز به‌وضوح مشخص است که در میان نمونه‌های سنتز شده بهترین نمونه در کارایی فعالیت فوتوکاتالیستی به نمونه GCO 5 اختصاص دارد. در واقع از روی این نمودارها نیز می‌توان نتیجه گرفت که در اثر افزودن مقدار گرافن تا میزان ۵ میلی‌گرم بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یافته است و برای مقدار بیش از ۵ میلی‌گرم بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی به شدت کاهش یافته است که علت آن نیز همان‌طوری که ذکر گردید به احتمال بسیار فراوان به این خاطر است که در اثر افزایش مقدار گرافن تا مقدار ۵ میلی‌گرم تعداد صفحات گرافن بیشتری به‌عنوان بستر در اختیار ذرات اکسید مس قرار می‌گیرد و الکترون-حفره‌هایی که در اثر تابش نور خود را به سطح اکسید مس می‌رسانند توسط صفحات گرافن جذب و گیر اندازی شده و در نتیجه مانع از بازترکیب مجدد الکترون-حفره می‌شود و این کار باعث می‌شود که الکترون و حفره لازم جهت انجام واکنش‌های مربوط به فعالیت فوتوکاتالیستی تأمین گردد و متعاقب آن بازده و راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یابد ولی افزایش بیش از این مقدار باعث می‌شود که ذرات اکسید مس توسط صفحات گرافن احاطه شده و

نور کافی به اکسید مس برای انجام فعالیت فوتوکاتالیستی نرسد و در نتیجه بازدهی فعالیت فوتوکاتالیستی به شدت کاهش پیدا کند.



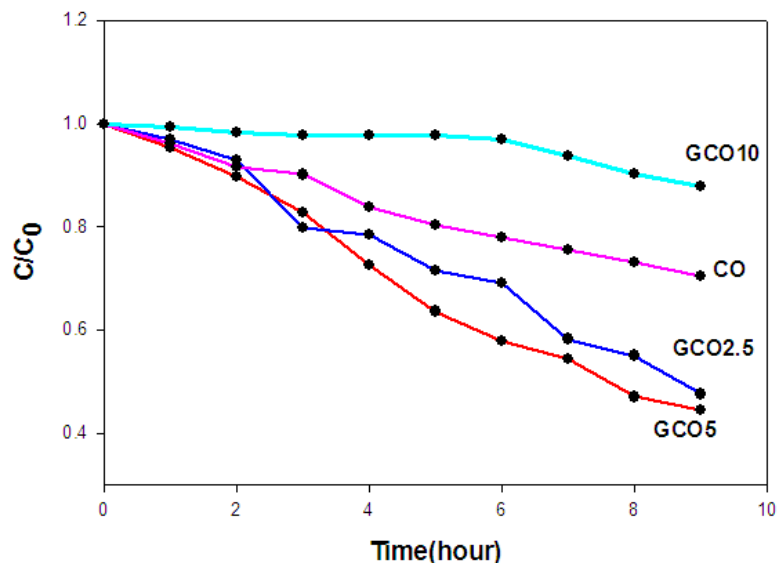
شکل ۴-۳۳: مقایسه بین راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس و نانوکامپوزیت‌های سنتز شده جهت تخریب رنگ متیلن بلو

نمودار مربوط به شکل (۴-۳۳) با استفاده از رابطه‌ی (۴-۱) به دست آمد. هم چنین نمودارهای مربوط به تغییر غلظت نمونه‌های سنتز شده مطابق با شکل‌های (۴-۳۴) و (۴-۳۵) می‌باشد؛ که شکل (۴-۳۴) مربوط به $-\ln C/C_0$ برحسب زمان نورتابی می‌باشد که در آن C_0 غلظت اولیه ماده آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو و C غلظت متیلن بلو در زمان‌های مختلف تحت نورتابی در فعالیت فوتوکاتالیستی است. در این شکل بیشترین کاهش در میزان غلظت متیلن بلو مربوط به نمونه نانوکامپوزیت GCO5 می‌باشد که نشان می‌دهد که مقدار بیشتری از آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو توسط آن جذب شده است. در اینجا نیز کمترین کاهش غلظت متیلن بلو مربوط به نمونه نانوکامپوزیت GCO10 می‌باشد و دارای توانایی بسیار کمتری در جذب آلاینده متیلن بلو می‌باشد.



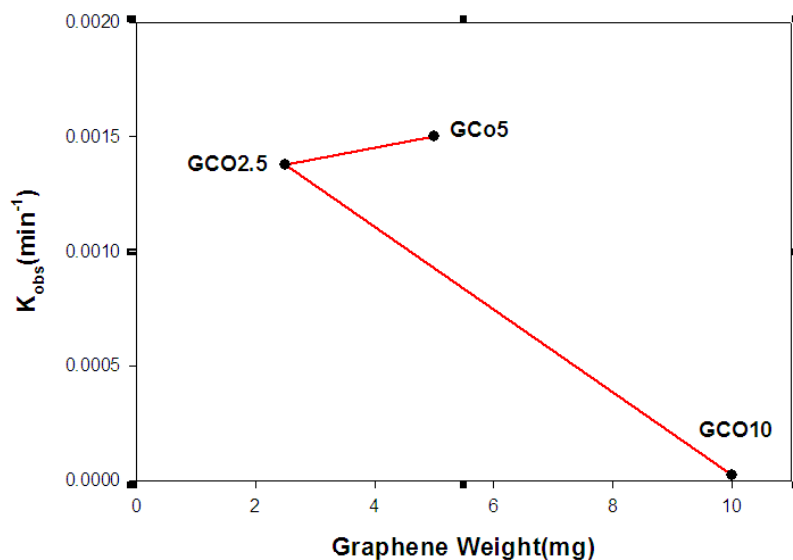
شکل ۴-۳۴: نمودارهای $-\ln C/C_0$ بر حسب زمان تابش نور نمونه‌های سنتز شده جهت تخریب فوتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو

هم چنین شکل (۴-۳۴) نشان دهنده نمودار C/C_0 بر حسب زمان تابش نور می‌باشد که در این جا نیز C_0 غلظت اولیه آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو می‌باشد و C غلظت متیلن بلو در زمان‌های بعدی تحت تابش نور می‌باشد. از این نمودار هم نتیجه گرفته می‌شود که بهترین نمونه سنتز شده جهت کاهش غلظت آلاینده نمونه نانوکامپوزیت GCO5 است و میزان بیشتری از آلاینده‌ی رنگی را به خود جذب کرده است. و می‌توان گفت که در اینجا نیز با افزایش مقدار گرافن تا ۵ میلی‌گرم میزان کاهش غلظت افزایش پیدا می‌کند و اضافه کردن بیش از این مقدار این میزان را به شدت کاهش می‌دهد؛ که علت این امر نیز افزایش تعداد صفحات گرافن در اثر افزایش مقدار گرافن در نمونه‌ها می‌باشد و در نتیجه نهایتاً مقدار بیشتری از آلاینده توسط نمونه‌ها جذب می‌شود و برای افزایش بیش از مقدار ۵ میلی‌گرم نور کافی به ذرات اکسید مس نرسیده و جذب آلاینده توسط نمونه نانوکامپوزیت کمتر شده و در نتیجه آن کاهش میزان غلظت آلاینده به شدت و به‌طور چشمگیری کم می‌شود.



شکل ۴-۳۵: نمودار C/C_0 بر حسب زمان تاش جهت تخریب آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو

در شکل (۴-۳۶) اثر تأثیر مقدار گرافن بر ثابت سرعت تخریب ماده‌ی آلاینده رنگی متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفته است. در این نمودار محور عمودی K_{obs} ، ثابت سرعت واکنش فوتوکاتالیستی و محور افقی مقدار گرافن را برای سه نمونه نانوکامپوزیت است. در این شکل به وضوح بیشترین ثابت سرعت تخریب مربوط به نمونه نانوکامپوزیت GCO 5 است که مقدار آن برابر است با $0.00150309 \text{ min}^{-1}$ است و برای نمونه‌های GCO 10 و GCO 2.5 به ترتیب برابر است با $0.00137204 \text{ min}^{-1}$ و 0.0000291429 است که نشان می‌دهد در اثر افزایش مقدار گرافن ثابت سرعت واکنش و فعالیت فوتوکاتالیستی تا مقدار ۵ میلی گرم افزایش یافته ولی برای بیشتر از این مقدار ثابت سرعت تخریب آلاینده متیلن بلو به شدت کاهش یافته است.



شکل ۴-۳۶: نمودار ثابت سرعت واکنش فوتوکاتالیستی بر حسب مقدار گرافن جهت تخریب رنگ متیلن بلو

نتیجه بررسی مقدار گرافن بر فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس با استفاده از تحلیل نمودارهای مربوط به فعالیت فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد که در مجموع با افزایش مقدار گرافن تا اندازه میلی گرم ۵ به خواص فوتوکاتالیستی اکسید مس بهبود پیدا می‌کند اما افزایش بیش از این مقدار باعث کاهش شدید فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید مس می‌شود، بنابراین بهترین ماده فوتوکاتالیست در بین این نانوکامپوزیت‌های سنتز شده نمونه GCO5 می‌باشد. در شکل (۴-۳۷) عکس‌های مربوط به تغییر رنگ محلول آلاینده رنگی متیلن بلو در طی ۹ ساعت تابش نور نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود بیشترین تغییر رنگ و تخریب و در نتیجه روشن شدن رنگ محلول متعلق به نمونه نانوکامپوزیت GCO 5 است. جدول (۴-۲۱) مقایسه بین خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده نشان داده شده است.

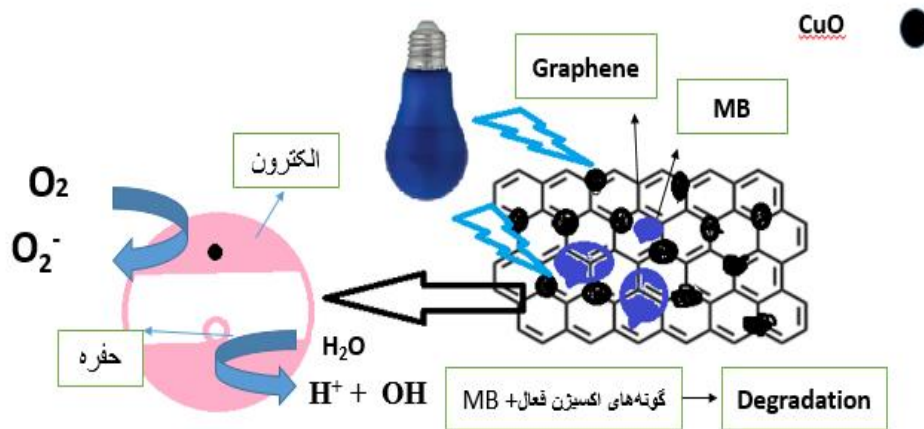
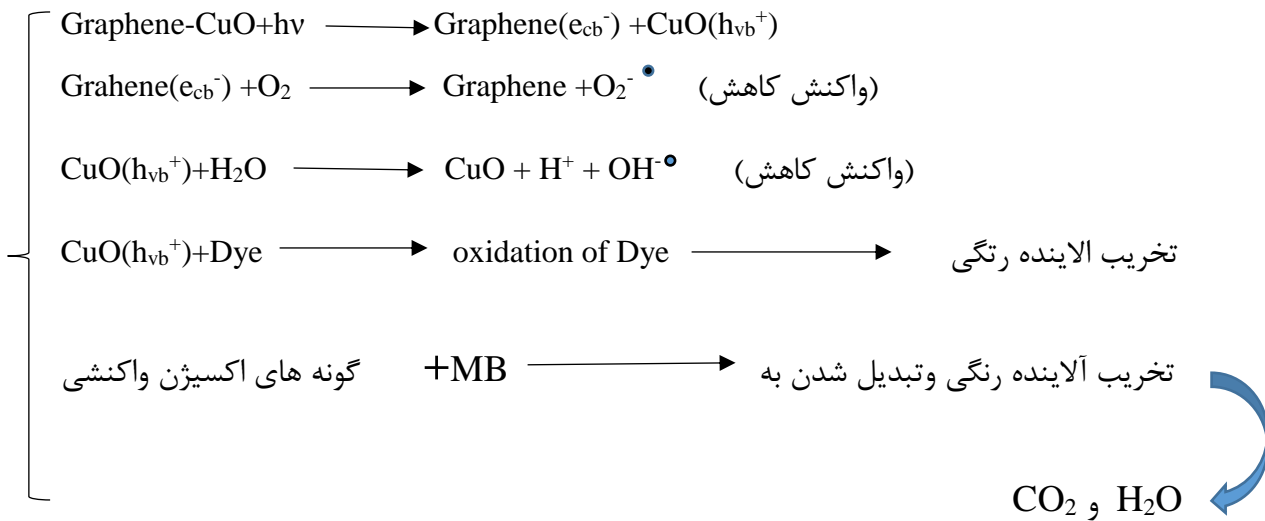
جدول ۴-۲۱: مقایسه راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده

نمونه	زمان تاش دهی	راندمان تخریب
CO	۹ ساعت	۲۷/۶
GCO2.5	۹ ساعت	۴۸/۲
GCO5	۹ ساعت	۵۶/۱
GCO10	۹ ساعت	۱۲/۳

همچنین نمایی کلی از مکانیسم تخریب رنگ و فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت اکسیدمس-گرافن در شکل (۴-۳۷) نشان داده شده است. همان‌طور که نشان داده شده است پس از تابش نور مرئی با انرژی بیشتر و یا برابر گاف انرژی فوتوکاتالیست و تولید زوج الکترون-حفره در لایه‌های رسانش و ظرفیت اکسید مس، ۲ اتفاق می‌افتد

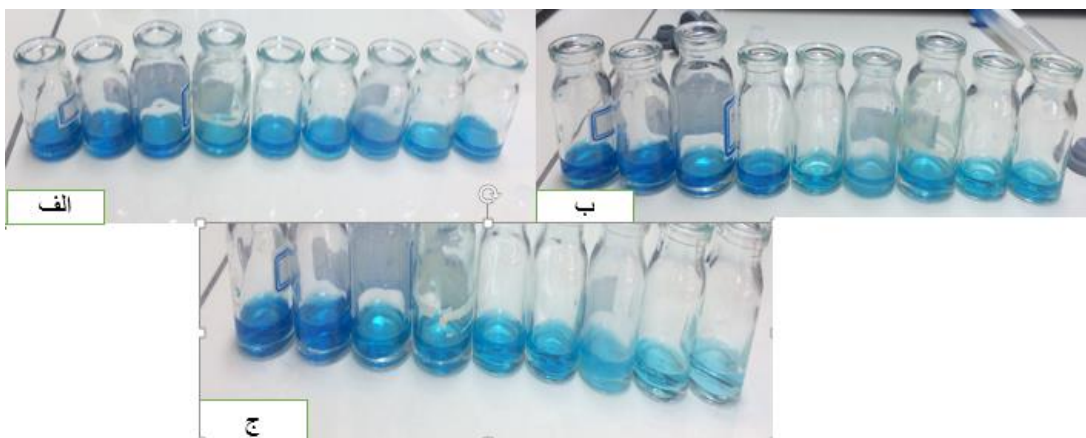
اتفاق اول این است که بخش زیادی از الکترون-حفره‌های تولید شده باز ترکیب شده و به صورت انرژی گرمایی آزاد می‌شود و اتفاق دوم این است که الکترون و حفره به وجود آمده خود را به سطح اکسید مس رسانده و الکترون با اکسیژن موجود در آب واکنش می‌دهد که محصول این واکنش تولید گونه‌ای از اکسیژن واکنشی به نام آنیون سوپر اکساید ($O_2^{\bullet-}$) و حفره نیز با آب واکنش نشان داده و حاصل این واکنش تولید گونه‌ای به نام رادیکال هیدروکسیل (OH^{\bullet}) است که واکنش اول واکنش کاهش و واکنش دوم اکسایش نامیده می‌شود. در نهایت این گونه‌های به شدت واکنشی یعنی سوپر اکساید و هیدروکسیل با حمله به آلاینده رنگی متیلن بلو باعث تخریب آن می‌شود در این بین نقش بسیار مهم گرافن جذب و به دام انداختن الکترون و جلوگیری از باز ترکیب الکترون-حفره و در نتیجه افزایش راندمان فعالیت فوتوکاتالیستی

اکسیدمس می باشد. حفره نیز می تواند به طور مستقیم در واکنش با آلاینده رنگی متیلن بلو باعث اکسید شدن آن شود تعدادی از واکنش هایی که سبب تخریب این آلاینده می شود به این صورت است:



شکل ۴-۳۷: نمای کلی از مکانیسم تخریب رنگ متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت اکسید مس-گرافن

در شکل های (۴-۴۲) نیز عکس مربوط به تغییر رنگ و تخریب آلاینده متیلن بلو در ۳ نمونه CO، GCO و 2.5 و GCO 5 در ۹ ساعت پیاپی نورتابی نشان داده شده است.

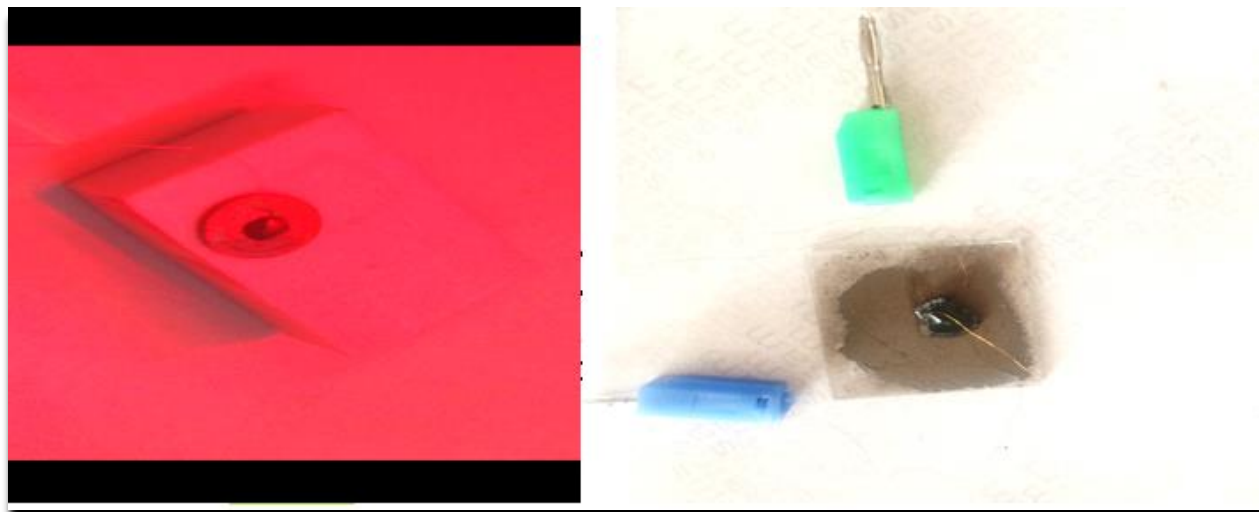


شکل ۴-۳۸: تغییر رنگ و تخریب رنگ متیلن بلو در ۹ ساعت نورتابی پیاپی (الف) نمونه CO (ب) نمونه GCO2.5 (ج) نمونه GCO5

۴-۶ بررسی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

جهت بررسی دقیق میزان رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. به همین منظور نمونه‌های سنتز شده که به صورت پودر بود به وسیله دستگاه پرس به صورتی شکل (۴-۳۹) به صورت یک قرص به قطر ۹ mm و ضخامت ۱ mm تبدیل کردیم و سپس ۲ سیم بسیار نازک مسی به عنوان الکترود با استفاده از چسب کربن به بالا و پایین این قرص چسبانده شد و با هدف به دست آوردن میزان رسانندگی الکتریکی

(σ) در چندین و چند نوبت با استفاده از دستگاه طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) اقدام به تهیه نمودار نایکویست نمودیم که به دلیل محدودیت‌های شدید دستگاهی و محدودیت زمانی تلاش‌های چندین باره برای این کار ناموفق بود.



شکل ۴-۳۹: قرص ساخته شده از نانوکامپوزیت اکسید-مس گرافن جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی

۴-۷ نتیجه گیری

در این پایان نامه اقدام به سنتز نانوکامپوزیت اکسید مس گرافن نمودیم. برای این کار سه نمونه مختلف نانوکامپوزیت اکسید مس -گرافن با نام‌های GCO 2.5، GCO 5 و GCO 10 که به ترتیب دارای ۲/۵ میلی گرم، ۵ میلی گرم و ۱۰ میلی گرم گرافن است با استفاده از روش گرما آبی سنتز شد. جهت مقایسه با این سه نمونه نانوکامپوزیت اکسید مس خالص با همین روش و با نام CO ساخته شد و سپس ابتدا با استفاده از آنالیز XRD ساختار بلوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت که طیف حاصل از هر تمامی نمونه‌ها کاملاً تشکیل ساختارهای اکسید مس و نیز گرافن را تأیید کرد. هم چنین برای بررسی پیوندهای موجود از طیف سنجی FT_IR استفاده شد و بررسی بیشتر ساختار گرافن موجود در نمونه طیف سنجی رامان نیز انجام شد. هم چنین با استفاده از دستگاه UV-Vis و به دست آوردن طیف جذبی نمونه‌ها گاف نواری نمونه‌ها به دست آمد و تصاویر SEM نمونه‌ها و طیف EDX آن‌ها نیز تهیه گردید. در نهایت نیز به‌طور مفصل به بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها و تأثیر مقدار گرافن بر خواص فوتوکاتالیستی اکسید مس پرداخته شد. نتایج حاصل از آنالیز ساختاری نشان دادند که در بین نمونه‌های سنتز شده بهترین ساختار

نانو کامپوزیتی متعلق به نمونه GCO5 است. هم چنین طیف EDX نیز کاملاً تأیید کننده وجود عنصرهای مس، اکسیژن و کربن بود. نتایج حاصل از بررسی خواص فوتوکاتالیستی نشان داد که در بین نمونه‌های سنتز شده بیشترین بازده فعالیت فوتوکاتالیستی نیز متعلق به نمونه GCO5 با ۵۶/۱ درصد بازده فعالیت فوتوکاتالیستی است؛ بنابراین در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که در بین تمامی نمونه‌های سنتز شده و با توجه به مشخصه‌یابی‌های صورت پذیرفته نانو کامپوزیت اکسید مس-گرافن با مقدار ۵ میلی‌گرم گرافن و با نام GCO5 دارای بهترین خواص به‌عنوان یک نانو کامپوزیت جهت کاربرد فوتوکاتالیستی است.

۴-۸ پیشنهادات

با توجه به فعالیت‌های صورت پذیرفته و نتایج حاصل از آن‌ها جهت انجام پژوهش‌های آتی کارهای زیر صورت پذیرد:

- استفاده از لامپ زنون با توان ۵۰۰ W جهت بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها
- بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها با استفاده از دیگر رنگ‌ها مانند متیل اورانژ و رودامین بی (RhB)
- بررسی اثر غلظت آلاینده‌های رنگی بر خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها
- بررسی اثر مقدار ماده فوتوکاتالیست بر خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها
- بررسی اثر pH بر خواص فوتوکاتالیستی نمونه‌ها
- بررسی اثر مقدار CTAB بر ویژگی‌های نمونه‌های سنتز شده
- بررسی خواص الکتروشیمیایی نمونه‌ها با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)
- بررسی اثر دما بر خواص نمونه‌های سنتز شده
- بررسی خواص ولتامتر چرخه‌ای و خازنی نمونه‌های سنتز شده و ساخت باتری لیتیم-یونی با استفاده از

آن‌ها

مراجع

- [۲] نبیونی، غلامرضا؛ شمین معصومی و داوود قنبری، ۱۳۹۷، مقدمه‌ای بر خواص فوتوکاتالیستی نانو ساختارها و نانو کامپوزیت‌ها، انتشارات دانشگاه اراک
- [۳] آبافت یگانه، میکائیل؛ احمد نورزاد گلی کند، ۱۳۹۴، گرافیت تولید و کاربردها، انتشارات پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای سازمان انرژی اتمی ایران
- [۴] محمدی روشنده، جمشید؛ ۱۳۹۵، شیمی الی با نگرش مفهومی، انتشارات جهاد دانشگاهی
- [۵] نبید، محمدرضا؛ مجتبی مهیاری، یاسمین بیده و حمید صادقی، ۱۳۹۴، گرافن با نگاهی بر فولرن و نانولوله‌های کربنی، انتشارات دانشگاه شهید بهشتی
- [1] D. Newberry and J. Uldrich, *The next big thing is really small: How nanotechnology will change the future of your business*. Random House, 2010.
- [6] H. Shinohara and A. Tiwari, *Graphene: an introduction to the fundamentals and industrial applications*. John Wiley & Sons, 2015.
- [7] T. W. Ebbesen, *Carbon nanotubes: preparation and properties*. CRC press, 1996.
- [8] K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, and S. Thomas, *Graphene-based polymer nanocomposites in electronics*. Springer, 2015.
- [9] H. Aoki and M. S. Dresselhaus, *Physics of graphene*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [10] N. Yusoff, "Synthesis of functionalized graphene/copper oxide (CuO) nanocomposites and their catalytic activity/Norazriena binti Yusoff," University of Malaya, 2013.
- [11] X. Zhao, P. Wang, Z. Yan, and N. Ren, "Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays," *Optical Materials*, vol. 42, pp. 544-547, 2015.
- [12] M. Kaur *et al.*, "Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper," *Journal of Crystal Growth*, vol. 289, no. 2, pp. 670-675, 2006.
- [13] A. Oral, E. Menşur, M. Aslan, and E. Başaran, "The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties," *Materials chemistry and physics*, vol. 83, no. 1, pp. 140-144, 2004.

- [14] A. Martínez-Ruiz, M. G. Moreno, and N. Takeuchi, "First principles calculations of the electronic properties of bulk Cu₂O, clean and doped with Ag, Ni, and Zn," *Solid State Sciences*, vol. 5, no. 2, pp. 291-295, 2003.
- [15] J. Ghijssen *et al.*, "Electronic structure of Cu₂O and CuO," *Physical Review B*, vol. 38, no. 16, p. 11322, 1988.
- [16] <https://www.researchgate.net/>
- [17] A. Arshad *et al.*, "Solar light triggered catalytic performance of graphene-CuO nanocomposite for waste water treatment," *Ceramics International*, vol. 43, no. 14, pp. 10654-10660, 2017.
- [18] B. Wang, X.-L. Wu, C.-Y. Shu, Y.-G. Guo, and C.-R. Wang, "Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 47, pp. 10661-10664, 2010.
- [19] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results," *Chemical reviews*, vol. 95, no. 3, pp. 735-758, 1995.
- [20] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 25, pp. 1-29, 2015.
- [21] E. T. Soares, M. A. Lansarin, and C. C. Moro, "A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, no. 1, pp. 29-36, 2007.
- [22] M. Dar, Y. Kim, W. Kim, J. Sohn, and H. Shin, "Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 22, pp. 7477-7481, 2008.
- [23] <https://books.google.com/>
- [24] Y. Leng, "Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods".
- [25] <http://packmangroup.com/>
- [26] M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. MasPOCH, and M. Redon, "Principal component regression for mixture resolution in control analysis by UV-visible spectrophotometry," *Applied spectroscopy*, vol. 48, no. 1, pp. 37-43, 1994.
- [27] P. R. Griffiths, B. L. Hirsche, and C. J. Manning, "Ultra-rapid-scanning Fourier transform infrared spectrometry," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 19, no. 1, pp. 165-176, 1999.
- [28] L. Cheng *et al.*, "Facile synthesis of size-tunable CuO/graphene composites and their high photocatalytic performance," *Materials Research Bulletin*, vol. 61, pp. 409-414, 2015.
- [29] <https://fa.wikipedia.org/>
- [30] https://www.serva.de/deDE/346_Infopunkt_Detergenzien_Ionic_Detergents_Cetyltrimethylammonium_bromide.html
- [31] <https://fa.wikipedia.org/>

- [32] İ. Y. Erdoğan and Ö. Güllü, "Optical and structural properties of CuO nanofilm: its diode application," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, no. 1-2, pp. 378-383, 2010.
- [33] A. El-Trass, H. ElShamy, I. El-Mehasseb, and M. El-Kemary, "CuO nanoparticles: synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 7, pp. 2997-3001, 2012.
- [34] E. Muhamad, R. Irmawati, A. Abdullah, Y. Taufiq-Yap, and S. A. Hamid, "Effect of number of washing on the characteristics of copper oxide nanopowders," *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 11, no. 1, pp. 294-301, 2007.
- [35] S. H. Sabeeh, H. A. Hussein, and H. K. Judran, "Synthesis of a complex nanostructure of CuO via a coupled chemical route," *Materials Research Express*, vol. 3, no. 12, p. 125025, 2016.
- [36] M. S. Jadhav, S. Kulkarni, P. Raikar, D. A. Barretto, S. K. Vootla, and U. Raikar, "Green biosynthesis of CuO & Ag–CuO nanoparticles from *Malus domestica* leaf extract and evaluation of antibacterial, antioxidant and DNA cleavage activities," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 1, pp. 204-213, 2018.
- [37] B. G. Choi *et al.*, "Microwave-assisted synthesis of highly water-soluble graphene towards electrical DNA sensor," *Nanoscale*, vol. 2, no. 12, pp. 2692-2697, 2010.
- [38] M. A. Fertassi *et al.*, "Catalytic effect of CuO nanoplates, a graphene (G)/CuO nanocomposite and an Al/G/CuO composite on the thermal decomposition of ammonium perchlorate," *RSC Advances*, vol. 6, no. 78, pp. 74155-74161, 2016.
- [39] S. Mahalingam, J. Ramasamy, and Y.-H. Ahn, "Enhanced photocatalytic degradation of synthetic dyes and industrial dye wastewater by hydrothermally synthesized G–CuO–Co₃O₄ hybrid nanocomposites under visible light irradiation," *Journal of Cluster Science*, vol. 29, no. 2, pp. 235-250, 2018.
- [40] J. Fang and Y. Xuan, "Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids," *RSC Advances*, vol. 7, no. 88, pp. 56023-56033, 2017.
- [41] L.-f. Wu *et al.*, "Enhanced nonlinear optical behavior of graphene-CuO nanocomposites investigated by Z-scan technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 777, pp. 759-766, 2019.

Abstract

In this this thesis in order aimed to investigate the effect of graphene(2.5mg, 5mg, 10mg) on the structural, optical and photocatalysis properties of copper oxide, CuO-graphene nanocomposites were synthesized with copper acetate, graphene, Sodium hydroxide and CTAB precursors by hydrothermal method. Then their Structural, optical and photocatalytic properties were investigated. The result of the structural study indicated the formation of monoclinic copper oxide and hexagonal graphene crystal structures. Comparing the structural properties of the samples exhibited that the synthesized nanocomposite with 5mg of graphene has a better structural quality. The optical properties of the samples showed that the band gap of nanocomposites was reduced compared to the pure copper oxide sample. In this work, photocatalytic properties of the samples to determine the effect on pollutant degradation of methylene blue dye. The results indicated that with increasing graphene in CuO-graphene nanocomposite up to 5mg efficiency of photocatalytic activity significantly (about 56%) increases and then significantly decreases. The obtained results indicated the nanocomposite with 5mg graphene has better photocatalytic activity.

Keywords: Copper oxid, CuO-graphene nanocomposite, Structural properties, Optical properties, Photocatalytic properties, Methylene blue.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

Growth and Characterization of CuO-Graphene Nanocomposite

By: Mahmoud Tavana

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

January 2020