

ارزیابی مورفولوژی و مکانیزم‌های شکل‌گیری نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ساخته‌شده به‌روش هم‌رسوبی*

مقاله پژوهشی

نرگس جوهری^(۱)، فائزه زهری^(۲)، فاطمه رفعتی^(۳)

چکیده یکی از عوامل مهم در تعیین خواص متنوع نانوذرات، مانند خواص مکانیکی، فیزیکی، نوری، مغناطیسی، الکتریکی و بیولوژیکی، مورفولوژی آن‌هاست. در این پژوهش، نانوذرات اکسیدروی (ZnO) و اکسیدمس (CuO) به‌روش هم‌رسوبی با پروتکل‌های یکسان ساخته شدند. نیترا ت روی و سولفات مس به‌ترتیب به‌عنوان پیش‌سازهای اکسیدروی و اکسیدمس انتخاب شدند. ساختار بلوری و فازهای شکل‌گرفته و مورفولوژی نانوذرات ایجاد شده به‌ترتیب با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. بررسی ساختار بلوری، فازهای شکل‌یافته و مورفولوژی هر دو نانوذره نشان داد که اکسیدروی و اکسیدمس بدون هیچ‌گونه ناخالصی و با مورفولوژی‌های متفاوت ساخته شدند. نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به‌دست‌آمده به‌ترتیب ساختارهای کروی-الما سی شکل و سلسله‌مراتبی گل‌مانند داشتند که این مورفولوژی‌های متفاوت ناشی از ساختارهای بلورین متفاوت و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مختلف بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها است که در نهایت منجر به ساختارهای متفاوت آن‌ها می‌شود.

واژه‌های کلیدی نانوذرات اکسیدروی، نانوذرات اکسیدمس، مورفولوژی، مکانیزم.

مقدمه

علاوه بر این، روی، یک عنصر کمیاب و ضروری در بافت‌های استخوان، پوست، ماهیچه، مغز و سیستم‌های مختلف آنزیمی می‌باشد [9,10]. به همین دلیل از نانوذرات اکسیدروی به‌عنوان افزودنی در غذا و دارو استفاده می‌شود [11]. از سوی دیگر، اکسیدمس یک اکسید فلزی نیمه‌رسانای نوع P با شکاف انرژی باریک می‌باشد [12]. اکسیدمس در دستگاه‌های الکترونیکی [13]، سلول‌های الکتروشیمیایی [14]، حسگرها [15]، سلول‌های خورشیدی [16]، کاتالیزورها [17] و غیره استفاده می‌شود. علاوه بر این، مس و ترکیبات آن به‌عنوان عوامل ضد میکروبی در تصفیه آب، نساجی و تجهیزات پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [18-20].

مورفولوژی نانوساختارها عامل مهمی در تعیین خواص مواد می‌باشد؛ مورفولوژی‌های مختلف مانند

در سال‌های اخیر، نانو مواد به‌دلیل نسبت سطح به حجم بالایی که ایجاد می‌کنند، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند، چرا که این ویژگی منجر به تعیین خواص متفاوت این مواد از جمله خواص الکتریکی، شیمیایی، مکانیکی، فیزیکی، نوری و مغناطیسی آن‌ها می‌شود [1]. در بین نانوذرات، نانوذرات اکسیدروی یک اکسید فلزی مهم با خواص فیزیکی و شیمیایی خاص می‌باشد که در زمینه‌های مختلف [2,3]، مانند ساخت کامپوزیت‌های لاستیکی ضد سایش، پلیمرهای مقاوم به پیر شدن، چقرمه کردن پلیمرها [4]، جاذب قوی پرتو فرابنفش در لوازم آرایشی و ضد آفتاب‌ها [5]، الیاف افزودنی در صنایع نساجی برای مقاومت در برابر پرتو فرابنفش و نور مرئی [6]، فوتو کاتالیزورها [7]، بتن پر بازده [8] و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۶/۱۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۸/۲۳ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

Email: n.johari@iut.ac.ir

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

(۳) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

متوقف شد. سپس، چندین بار سو سپانسیون با آب مقطر شستشو داده شد تا pH نهایی سو سپانسیون به عدد ۷ رسید. در نهایت، رسوبات سفید به دست آمده فیلتر شدند و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شدند.

تولید نانوذرات اکسیدمس

برای ساخت نانوذرات اکسیدمس با استفاده از روش هم‌رسوبی، دو محلول C و D تهیه شدند. محلول C و D، به ترتیب، محلول ۰/۵ مولار سولفات مس (CuSO_4 ، مرک) و محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم بودند. برای به دست آوردن نانوذرات اکسیدمس، محلول D دقیقاً مشابه با پروتکل مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسیدروی که در بخش قبل شرح داده شد به محلول C اضافه شد. رنگ نانوذرات اکسیدمس خشک شده قهوه‌ای تیره متمایل به سیاه بود.

بررسی ساختار فازی نانوذرات ساخته شده

بلورینگی و ساختار فازی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ساخته شده با استفاده از الگوی پراش ایکس (XRD, PAN analytical, The Netherlands) مورد ارزیابی قرار گرفتند که از طریق پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم در محدوده زاویه‌ای ۹۰-۱۰ درجه اندازه‌گیری شد.

مطالعه مورفولوژی نانوذرات ساخته شده

مورفولوژی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس از طریق میکرو سکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TESCAN, Czech Republic) مورد بررسی قرار گرفت و برای بررسی دقیق‌تر فازهای ایجاد شده، با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS, TESCAN, Czech Republic) مورد ارزیابی آنالیز عنصری واقع شدند.

نتایج و بحث

الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته شده در شکل (۱) نشان داده شده است. شکل (۱- الف) فاز

نانومیله‌ها [21]، نانوکره [22]، نانوصفحه [23]، نانویسکر [24] و... مورفولوژی‌های متنوع مواد نانو در تحقیقات بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و نشان داده‌اند که خواص متفاوتی در این مواد ایجاد می‌کنند. عواملی مانند روش آماده‌سازی [25]، دما [26]، فشار [27] و غلظت پیش‌سازه [28] مهم‌ترین نقش را در ایجاد مورفولوژی‌های مختلف در نانومواد ایفا می‌کند.

در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسیدمس و اکسیدروی به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. هر دو نانوذره با پروتکل‌های یکسان ساخته شدند. تنها تفاوت در پروتکل‌های ساخت نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس در انتخاب پیش‌سازه‌های نمک آن‌ها می‌باشد. پیش‌سازه‌های اکسیدروی و اکسیدمس به ترتیب نیترات روی و سولفات مس انتخاب شدند. از آنجایی که ساختار کریستالوگرافی روی و مس از نظر فشردگی ساختار، شباهت نسبی با هم دارند، هدف از انتخاب پیش‌سازه‌های مختلف بررسی تأثیر این پیش‌سازه‌ها روی مورفولوژی نهایی نانوذرات اکسیدی این دو فلز می‌باشد. از این‌رو، در این پژوهش، مورفولوژی نهایی هر دو نانوذره و مکانیزم‌های شکل‌گیری این مورفولوژی‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش آزمایش

تولید نانوذرات اکسیدروی

نانوذرات اکسیدروی به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. بر این اساس، دو محلول مختلف به نام محلول A و محلول B تهیه شد. برای آماده‌سازی محلول A، نیترات روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ، سیگما-آلدریج) با غلظت ۰/۵ مولار به آب مقطر اضافه شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. محلول B، محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH ، مرک) می‌باشد. سپس محلول B به آرامی با سرعت ۱۵ قطره در دقیقه به محلول A که در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شده است، اضافه شد. در حین چکاندن، pH محلول به دست آمده به طور مکرر اندازه‌گیری شد. با افزایش pH محلول، رسوبات سفید معلق تشکیل شدند و به تدریج افزایش یافتند. وقتی pH سو سپانسیون به دست آمده به حدود ۱۴ رسید، عمل تیتراسیون محلول B

نانوصفحات با استفاده از نرم افزار Image J حدود 25 ± 65 نانومتر اندازه گیری شد. هم چنین قطر ذرات گل مانند اکسیدمس حدود 112 ± 500 نانومتر اندازه گیری شد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ابتدا نانوصفحات اکسیدمس شکل گرفتند، سپس به هم پیوستند و ذرات اکسیدروی گل مانند، ایجاد شدند. به گفته یو (Yu) و همکارانش [29] شکل گیری ذرات گل مانند اکسیدروی در چند مرحله انجام می شود که به شرح زیر می باشد:

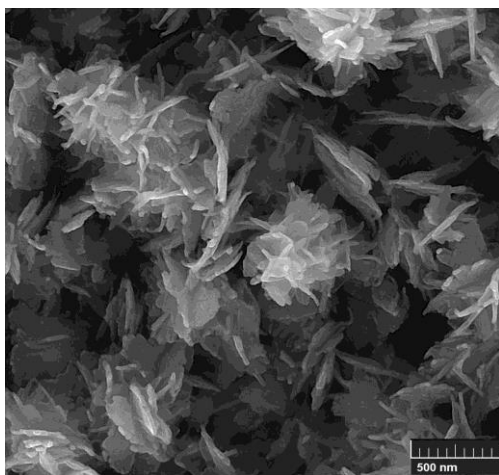
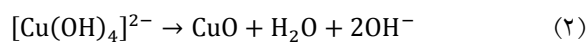
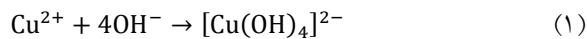
(۱) رشد برخی از نانوصفحات نوک تیز اکسیدروی، (۲) جوانه زنی و رشد بیشتر نانوصفحات با ابعاد کوچک تر و (۳) ایجاد رسوبات جدید اکسیدروی که نسبت به مرکز قبلی جهت گیری کرده اند. بر این اساس، واکنش هایی که منجر به شکل گیری و رشد ذرات گل مانند اکسیدروی می شود به شرح زیر می باشد [29]:

(۱) حل شدن یون مس و تبدیل شدن به $[Cu(OH)_4]^{2-}$ که در واکنش (۱) نشان داده شده است.

(۲) جوانه زنی ذرات اکسیدمس که در واکنش (۲) نشان داده شده است.

(۳) رشد نانوصفحات اکسیدمس روی دانه های اکسیدمس.

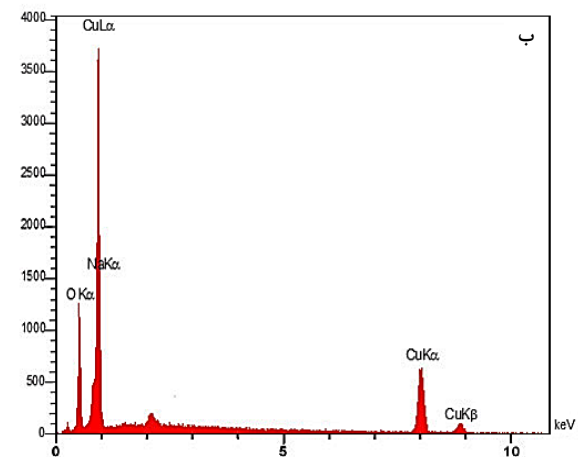
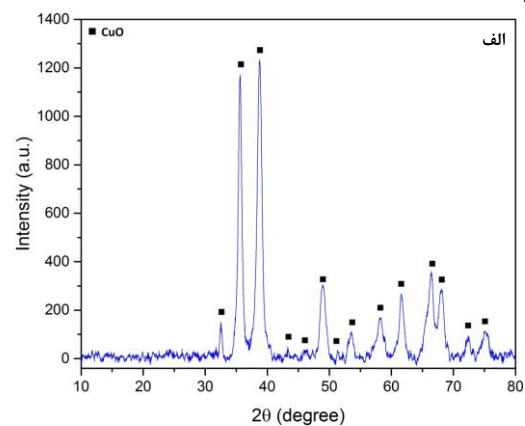
(۴) رشد دانه های بزرگ تر اکسیدمس و حل شدن دانه های کوچک تر.



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسیدمس ساخته شده

مونوکلینیک اکسیدروی است با پیک های نسبتاً پهن که مطابق با کارت استاندارد فاز به شماره ۱۱۹۵-۱۰۱-۹۶ می باشد.

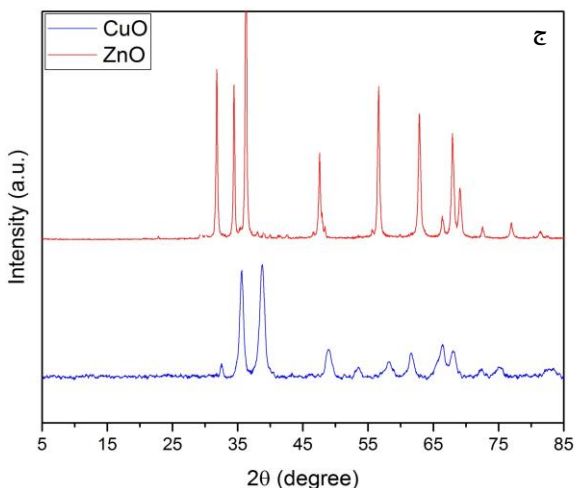
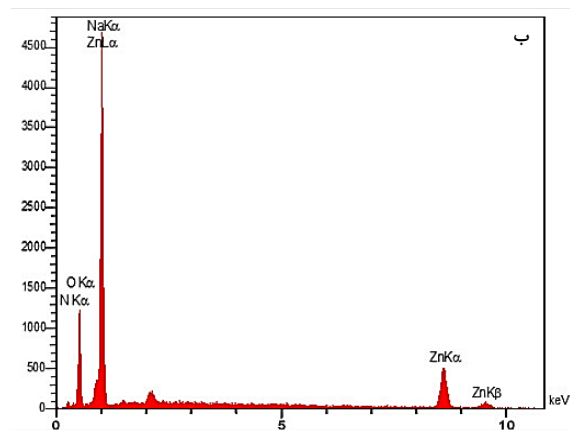
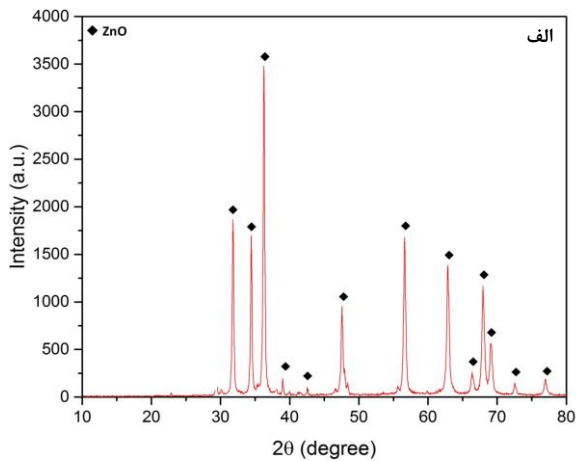
علاوه بر این، پهنای پیک های الگوی پراش ایکس، نشان دهنده وجود کریستالیت هایی با اندازه نانو می باشد. از طرف دیگر، در طیف به دست آمده، هیچ گونه پیک اضافه که معرف ناخالصی در نانوذرات ساخته شده باشد در الگوی پراش ایکس به دست آمده مشاهده نشد. هم چنین همان طور که در شکل (۱-ب) نشان داده شده است، آنالیز عنصری نانوذرات ساخته شده، نشان دهنده وجود مس و اکسیژن می باشد.



شکل ۱ (الف) الگوی پراش ایکس، و (ب) آنالیز عنصری طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسیدمس ساخته شده

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات اکسیدمس ساخته شده با ساختار سلسله مراتبی متشکل از نانوصفحات را نشان می دهد که ذرات نهایی اکسیدمس شبیه به گل می باشند. ضخامت

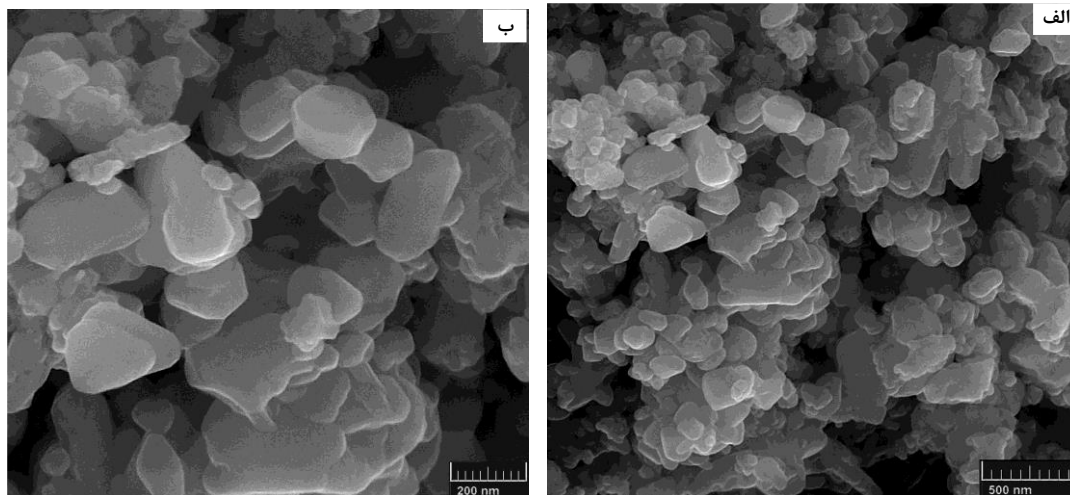
نرم‌افزار Image J نیز این ادعا را ثابت کرد و اندازه متوسط نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده را حدود 35 ± 88 اندازه‌گیری نمود.



شکل ۳ الف) الگوی پراش ایکس، ب) آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته‌شده و ج) الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدمس و اکسیدروی ساخته‌شده

علاوه بر این، همان‌طور که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است، پیک‌های پرشدت، متعلق به صفحات (1 1 1) و $(1 \bar{1} 1)$ می‌باشند که اولین صفحات رشد جهت‌دار اکسیدروی را تشکیل می‌دهند. در واقع، یون‌های $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ جهت‌گیری شده و در امتداد صفحات (1 1 1) و $(1 \bar{1} 1)$ رشد کرده‌اند [۳۰، ۳۱]. گروه آنیون $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ یک پیش‌سازه معدنی برای تشکیل ذرات اکسیدروی می‌باشد [32]. در واقع دو گروه OH^- به دو گروه کاتیون Cu^{2+} متصل می‌شود و یک مولکول H_2O تشکیل می‌شود و دو کاتیون Cu^{2+} به O_2 متصل می‌شوند، در نتیجه زنجیره‌هایی از گروه‌های CuO_4 تشکیل شده و در نتیجه رسوبات CuO شکل می‌گیرند. تمایل گروه‌های آنیونی $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ به تشکیل خوشه‌های کروی می‌باشد، در نتیجه جوانه‌زنی نانوصفحات اکسیدمس بعد از چگالش رخ می‌دهد [33,34]. با کاهش غلظت $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ احتمال ایجاد CuO کاهش می‌یابد و منجر به جوانه‌زنی آهسته CuO با ساختارهای لایه‌ای و صفحه‌ای شکل می‌شود. در حالی که با افزایش غلظت OH^- ، اکسیدروی تمایل به آگلومره شدن پیدا می‌کند بدون آن که ساختار لایه‌ای ایجاد کند [33,35]. به دلیل مکانیزم استوالد رایپنینگ (Ostwald ripening) و اختلاف نسبت سطح به حجم، نانوصفحات و کریستال‌های کوچک ناپدید می‌شوند و ذرات بزرگ‌تر بیشتر رشد می‌کنند، سپس ساختار به شکل گل در می‌آید [29,36].

شکل (۳-الف) الگوی پراش ایکس نانوذرات اکسیدروی ساخته شده با ساختار فاز هگزاگونال را نشان می‌دهد که مطابق با کارت مرجع استاندارد فاز به شماره ۹۶-۹۰۱-۱۶۶۳ می‌باشد. آنالیز عنصری نانوذرات اکسیدروی ساخته شده، در شکل (۳-ب) نشان می‌دهد که روی و اکسیژن تنها عناصری هستند که در ترکیب این نانوذرات وجود دارند. علاوه بر این، شکل (۳-ج) مقایسه الگوی پراش ایکس هر دو نانوذره اکسیدروی و اکسیدمس ساخته شده را نشان می‌دهد که پیک‌های به دست آمده اکسیدمس از اکسیدروی پهن‌تر می‌باشد؛ یعنی ابعاد نانوذرات اکسیدمس ساخته شده، نسبت به نانوذرات اکسیدروی ریزتر هستند. ارزیابی ابعاد ذرات به کمک



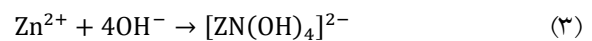
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات اکسیدروی ساخته شده با بزرگ‌نمایی‌های الف) ۷۵ برابر و ب) ۱۵۰ برابر

نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی مختلف بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها مربوط می‌شود که در نهایت منجر به ساختارهای متفاوت آن‌ها می‌شود.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس به روش هم‌رسوبی با پروتکل‌های یکسان ساخته شدند. ساختار فازی و مورفولوژی نانوذرات ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص شد که نانوذرات مورد نظر، بدون هیچ‌گونه ناخالصی اضافی ساخته شده‌اند؛ اما مورفولوژی‌های این نانوذرات کاملاً با یکدیگر متفاوت بود. نانوذرات اکسیدروی ساختار کروی شکل- الماسی شکل داشتند، اما نانوذرات اکسیدمس ساختار سلسله‌مراتبی شبیه به گل پیدا کرده بودند که از کنار هم قرار گرفتن نانوصفحات، تشکیل شده بود. به‌طور خلاصه می‌توان گفت که تفاوت بین ساختارهای کریستالی نانوذرات اکسیدروی و اکسیدمس ناشی از اختلاف بین برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین آنیون‌ها و سطوح قطبی آن‌ها می‌باشد و منجر به ایجاد ساختارهای متفاوت در آن‌ها می‌گردد.

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و مورفولوژی نانوذرات اکسیدروی ساخته شده را نشان می‌دهد که نانوذراتی با ساختار کروی- الماسی شکل می‌باشند. در واقع، شکل‌گیری نانوذرات کروی- الماسی شکل اکسیدروی تحت تأثیر برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین $[Zn(OH)_4]^{2-}$ و سطوح قطبی می‌باشد و این پدیده باعث جوانه‌زنی اکسیدروی می‌شود. در حضور سدیم هیدروکسید، آنیون $[Zn(OH)_4]^{2-}$ از واکنش زیر به دست می‌آید:



به گفته Wen (Wen) و همکارانش [37] مطالعه غلظت‌های مختلف NaOH نشان داده‌است که چه مقدار $[Zn(OH)_4]^{2-}$ برای رشد ZnO کافی است. در پژوهش حاضر، محلول ۲ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH) باعث برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی ضعیف بین $[Zn(OH)_4]^{2-}$ و سطوح قطبی می‌شود، در نتیجه نانوذرات کروی شکل اکسیدروی و نانوذرات اکسیدروی با جهت‌گیری ترجیحی در ساختار الماسی ایجاد شده‌است [28,37]. از طرفی می‌توان ساختار الماسی شکل نانوذرات اکسیدروی را به ساختار بلوری هگزاگونال عنصر روی مرتبط دانست. در واقع، این اختلاف بین ساختارهای کریستالی

مراجع

1. Gopal, V.V., and Kamila, S., "Effect of Temperature on the Morphology of ZnO Nanoparticles: A Comparative Study", *Applied Nanoscience*, Vol. 7, No. 75, pp. 3-4, (2017).
2. Adam, R.E., Pozina, G., Willander, M., and Nur, O., "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Co-Precipitation Method for Solar Driven Photodegradation of Congo Red Dye at Different pH", *Photonics Nanostructures-Fundamentals Applications*, Vol. 32, pp. 11-18, (2018).
3. Jiang, J., Pi, J., and Cai, J., "The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications", *Bioinorganic Chemistry Applications*, (2018).
4. Kołodziejczak-Radzimska, A., and Jesionowski, T., "Zinc Oxide—from Synthesis to Application: A Review", *Materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 2833-2881, (2014).
5. Nayak, S., Chaudhari, A., and Vaidhun, B., "Synthesis, Characterization and Ameliorative Properties of Food, Formulation and Cosmetic Additives: Case Study of Zinc Oxide Nanoparticles", *Journal of Excipients Food Chemicals*, Vol. 11, No. 4, pp. 79-92, (2020).
6. Anbalagan, A.K., Gupta, S., Kumar, A., Haw, S.C., Kulkarni, S.S., Tai, N.H., Tseng, F.G., Hwang, K.C., and Lee, C.H., "Gamma Ray Irradiation Enhances the Linkage of Cotton Fabrics Coated with ZnO Nanoparticles", *ACS Omega*, Vol. 5, No. 25, pp. 15129-15135, (2020).
7. Golmohammadi, M., Honarmand, M., and Ghanbari, S., "Spectroscopy B: A Green Approach to Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Jujube Fruit Extract and their Application in Photocatalytic Degradation of Organic Dyes", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 229, Pp. 117961, (2020).
8. Kumar, M., Bansal, M., and Garg, R., "An Overview of Beneficiary Aspects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance of Cement Composites", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 43, pp. 892-898, (2021).
9. Alimohamady, R., Aliarabi, H., Bruckmaier, R.M., and Christensen, R.G., "Effect of Different Sources of Supplemental Zinc on Performance, Nutrient Digestibility, and Antioxidant Enzyme Activities in Lamb", *Biological Trace Element Research*, Vol. 189, No. 1, pp. 75-84, (2019).
10. Huang, S., Wu, W., Su, Y., Qiao, L., and Yan, Y., "Insight into the Corrosion Behaviour and Degradation Mechanism of Pure Zinc in Simulated Body Fluid", *Corrosion Science*, Vol. 178, pp. 109071, (2021).
11. Machotová, J., Kalendová, A., Voleská, M., Steinerová, D., Pejchalová, M., Knotek, P., and Zárbynická, L., "Waterborne Hygienic Coatings Based on Self-Crosslinking Acrylic Latex with Embedded Inorganic Nanoparticles: A Comparison of Nanostructured ZnO and MgO as Antibacterial Additives", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 147, pp. 105704, (2020).
12. El-Trass, A., ElShamy, H., El-Mehasseb, I., and El-Kemary, M., "CuO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Optical Properties and Interaction with Amino Acids", *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 7, pp. 2997-3001, (2012).
13. Sultana, J., Paul, S., Saha, R., Sikdar, S., Karmakar, A., and Chattopadhyay, S., "Optical and Electronic Properties of Chemical Bath Deposited P-CuO and N-ZnO Nanowires on Silicon Substrates: P-CuO/N-ZnO Nanowires Solar Cells with High Open-Circuit Voltage and Short-Circuit Current", *Thin Solid Films*, Vol.

- 699, pp. 137861, (2020).
14. Ahmad, R., Khan, M., Mishra, P., Jahan, N., Ahsan, M. A., Ahmad, I., Khan, M.R., Watanabe, Y., Syed, M. A., and Furukawa, H., "Engineered Hierarchical CuO Nanoleaves Based Electrochemical Nonenzymatic Biosensor for Glucose Detection", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 168, No. 1, pp. 017501, (2021).
 15. Patil, P., Nakate, U.T., Nakate, Y.T., and Ambare, R.C., "Acetaldehyde Sensing Properties Using Ultrafine CuO Nanoparticles", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 101, pp. 76-81, (2019).
 16. Tan, R., Wei, Z., Liang, J., Lv, Z., Chen, B., Qu, J., Yan, W., and Ma, J., "Enhanced Open-Circuit Photovoltage and Charge Collection Realized in Pearl-Like NiO/CuO Composite Nanowires Based P-Type Dye Sensitized Solar Cells", *Materials Research Bulletin*, Vol. 116, pp. 131-136, (2019).
 17. Pan, Y., Jiang, S., Xiong, W., Liu, D., Li, M., He B., Fan, X., and Luo, D., "Supported CuO Catalysts on Metal-Organic Framework (Cu-UiO-66) for Efficient Catalytic Wet Peroxide Oxidation of 4-Chlorophenol in Wastewater", *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 291, pp. 109703, (2020).
 18. Almasi, H., Jafarzadeh, P., and Mehryar, L., "Fabrication of Novel Nanohybrids by Impregnation of CuO Nanoparticles into Bacterial Cellulose and Chitosan Nanofibers: Characterization, Antimicrobial and Release Properties", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 186, pp. 273-281, (2018).
 19. Shaheen, T.I., Fouda, A., and Salem, S.S., "Integration of Cotton Fabrics with Biosynthesized CuO Nanoparticles for Bactericidal Activity in the Terms of their Cytotoxicity Assessment", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 60, No. 4, pp. 1553-1563, (2021).
 20. Tharchanaa, S., Priyanka, K., Preethi, K., and Shanmugavelayutham, G., "Facile Synthesis of Cu and CuO Nanoparticles from Copper Scrap Using Plasma Arc Discharge Method and Evaluation of Antibacterial Activity", *Materials Technology*, Vol. 36, No. 2, pp. 97-104, (2021).
 21. Baiyasi, R., Gallagher, M.J., McCarthy, L.A., Searles, E.K., Zhang, Q., Link, S., and Landes, C.F., "Quantitative Analysis of Nanorod Aggregation and Morphology from Scanning Electron Micrographs Using Semseg", *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 124, No. 25, pp. 5262-5270, (2020).
 22. Fatieiev, Y., Croissant, J.G., Alamoudi, K., and Khashab, N.M., "Cellular Internalization and Biocompatibility of Periodic Mesoporous Organosilica Nanoparticles with Tunable Morphologies: From Nanospheres to Nanowires", *ChemPlusChem*, Vol. 82, No. 4, pp. 631-637, (2017).
 23. Wang, X., He, J., Yu, B., Sun, B., Yang, D., Zhang, X., Zhang, Q., Zhang, W., Gu, L., and Chen, Y., "Cose2 Nanoparticles Embedded Mof-Derived Co-Nc Nanoflake Arrays as Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 258, pp. 117996, (2019).
 24. Habibi, S., and Jamshidi, M., "Synthesis of Tio2 Nanoparticles Coated on Cellulose Nanofibers with Different Morphologies: Effect of the Template and Sol-Gel Parameters", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 109, pp. 104927, (2020).
 25. Dastan, D., "Effect of Preparation Methods on the Properties of Titania Nanoparticles: Solvothermal Versus Sol-Gel", *Applied Physics A*, Vol. 123, No. 11, pp. 1-13, (2017).
 26. Piñero, S., Camero, S., and Blanco, S., "Silver Nanoparticles: Influence of the Temperature Synthesis on the

- Particles' Morphology", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 786, No. 1, IOP Publishing, (2017).
27. Lu, J., Wang, J., Hassan, K.T., Talmantaite, A., Xiao, Z., Hunt, M.R., and Šiller, L., "Morphology Control of Nickel Nanoparticles Prepared in Situ within Silica Aerogels Produced by Novel Ambient Pressure Drying", *Scientific Reports*, Vol. 10, No. 1, pp. 1-9, (2020).
 28. Maharsi, R., Septianto, R., Rohman, F., Iskandar, F., Devianto, H., and Budhi, Y., "Effect of Temperature and Precursor Concentration on the Morphology of Cu/ γ -al₂o₃ Prepared Via Urea Combustion Method", *Materials Research Express*, Vol. 4, No. 4, pp. 044002, (2017).
 29. Yu, L., Zhang, G., Wu, Y., Bai, X., and Guo, D., "Cupric Oxide Nanoflowers Synthesized with a Simple Solution Route and their Field Emission", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, No. 12, pp. 3125-3130, (2008).
 30. Li, Z., Wang, J., Wang, N., Yan, S., Liu, W., Fu, Y.Q., and Wang, Z., "Hydrothermal Synthesis of Hierarchically Flower-Like CuO Nanostructures with Porous Nanosheets for Excellent H₂S Sensing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 725, pp. 1136-1143, (2017).
 31. Zhang, H., Feng, J., and Zhang, M., "Preparation of Flower-Like CuO by a Simple Chemical Precipitation Method and their Application as Electrode Materials for Capacitor", *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, No. 12, pp. 3221-3226, (2008).
 32. Zou, Y., Li, Y., Zhang, N., and Liu, X., "Flower-Like CuO Synthesized by Ctab-Assisted Hydrothermal Method", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 34, No. 4, pp. 967-971, (2011).
 33. Yang, Z., Xu, J., Zhang, W., Liu, A., and Tang, S., "Controlled Synthesis of CuO Nanostructures by a Simple Solution Route", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, No. 4, pp. 1390-1396, (2007).
 34. Yu, L., Zhang, G., Li, S., Xi, Z., and Guo, D., "Fabrication of Arrays of Zinc Oxide Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solution under an External Voltage", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 299, No. 1, pp. 184-188, (2007).
 35. Liu, J., Huang, X., Li, Y., Sulieman, K., He, X., and Sun, F., "Hierarchical Nanostructures of Cupric Oxide on a Copper Substrate: Controllable Morphology and Wettability", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, No. 45, pp. 4427-4434, (2006).
 36. Chun Zeng, H., "Ostwald Ripening: A Synthetic Approach for Hollow Nanomaterials", *Current Nanoscience*, Vol. 3, No. 2, pp. 177-181, (2007).
 37. Wen, J., Hu, Y., Zhu, K., Li, Y., and Song, J., "High-Temperature-Mixing Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanocrystals with Wide Growth Window", *Current Applied Physics*, Vol. 14, No. 3, pp. 359-365, (2014).
 38. Joo, J., Chow, B.Y., Prakash, M., Boyden, E.S., and Jacobson, J.M., "Face-Selective Electrostatic Control of Hydrothermal Zinc Oxide Nanowire Synthesis", *Nature Materials*, Vol. 10, No. 8, pp. 596-601, (2011).

Evaluation of the morphologies and formation mechanisms of ZnO and CuO nanoparticles synthesized via the co-precipitation method

Narges Johari¹ Faezeh Zohari²
Fatemeh Rafati³

1- Introduction

One of the crucial parameters to tune the various properties of nanoparticles, such as mechanical, physical, optical, magnetic, electrical, and biological properties is their structure and morphologies. In recent years, nanomaterials have received much attention due to the high surface-to-volume ratio they have, as this property has led to the determination of the different properties of these materials, including their electrical, chemical, mechanical, physical, optical, and magnetic properties. Zinc oxide nanoparticles are used as additives in food and medicine. In the present study, zinc oxide (ZnO) and cupric oxide (CuO) nanoparticles were synthesized via the co-precipitation method with the same protocols. The phase structures and morphologies of the prepared nanoparticles were investigated using an X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

2- Experimental

2-1 Production of zinc oxide nanoparticles. Zinc oxide nanoparticles were fabricated by the co-precipitation method. Based on this, two different solutions called solution A and solution B were prepared. To prepare solution A, zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$, Sigma-Aldrich) at a concentration of 0.5 M was added to distilled water and mixed at 60 ° C. Solution B is a 2 M solution of sodium hydroxide (NaOH, Merck). Solution B was then slowly added to solution A, mixed at 60 ° C, at a rate of 15 drops per minute.

2-2 Production of copper oxide nanoparticles. Two solutions, C and D, were prepared to make copper oxide nanoparticles using the co-precipitation method. Solution C and D were 0.5 M copper sulfate solution ($CuSO_4$, Merck) and 2 M sodium hydroxide solution, respectively. To synthesis, copper oxide nanoparticles, solution D were added to solution C the same as the protocol used to synthesize zinc oxide nanoparticles described in Section 2-1. The color of

the dried copper oxide nanoparticles was dark brown to black.

3- Results and discussion

The X-ray diffraction pattern of the nanoparticles of copper oxide has been shown in Figure 1. CuO monoclinic phase with relatively wide peaks was detected in mentioned XRD pattern, which is in accordance with the standard phase card number of 96-101-1195. On the other hand, no additional peaks representing impurities in the nanoparticles were observed in the obtained X- ray diffraction pattern. Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern of ZnO nanoparticles made with hexagonal phase structure, which is in accordance with the standard phase reference card number of 96-901-1663. Figure 1 shows the comparison of the X-diffraction pattern of both ZnO and CuO nanoparticles that the resulting peaks of CuO are wider than ZnO. That is, the dimensions of the synthesized CuO nanoparticles are smaller than the ZnO nanoparticles.

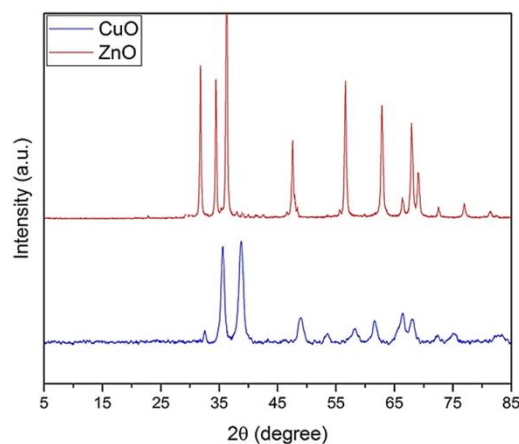


Figure 1: X-diffraction patterns of CuO and ZnO nanoparticles.

Figure 2(a) shows the SEM image and morphology of ZnO nanoparticles with a diamond-spherical-like structure. Further, figure 2(b) shows the SEM and the morphology of CuO nanoparticles with a flower-like structure. The difference between the crystal structures of zinc oxide and copper oxide nanoparticles is related to the different electrostatic interactions between the anions and their polar surfaces, which ultimately lead to their different structures.

¹Corresponding Author: Assistant Professor, Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran. Email: n.johari@iut.ac.ir.

²M.Sc. Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran.

³M.Sc. Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan, Iran.

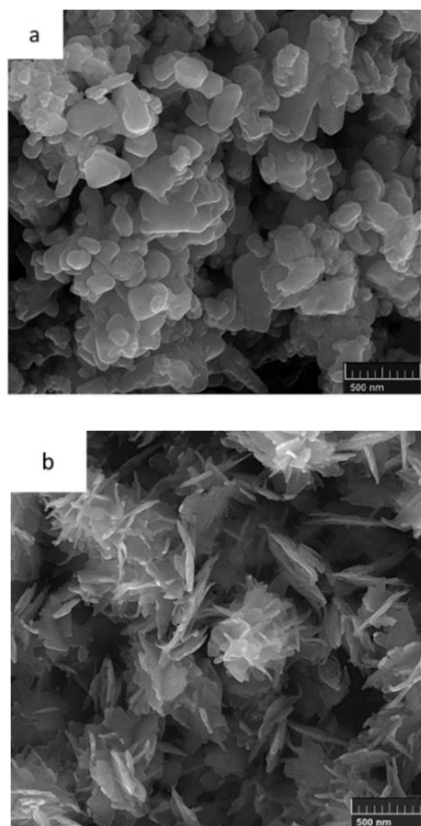


Figure 2: Scanning electron microscope images of a) ZnO nanoparticles, b) CuO nanoparticles.

4- Conclusion

In the present study, ZnO and CuO nanoparticles were fabricated by co-precipitation method with the same protocols. The phase structure and morphology of the fabricated nanoparticles were evaluated and it was found that the nanoparticles were fabricated without any additional impurities. The morphologies of these nanoparticles were completely different. The ZnO nanoparticles had a diamond-spherical-like structure, however, CuO nanoparticles had a flower-like structure which was consisted of nano-sheets stacked together.