

بررسی روش‌ها و عوامل مؤثر بر ساخت نانوذرات اکسید مس تک‌ظرفیتی به فرم پایدار

آیسان ضرغام^۱، جواد مقدم^۲، نرجس کرامتی^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

۲- دانشیار مهندسی مواد، دانشگاه زنجان

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان

پیام نگار: narjeskeramati@semnan.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر، از نانوذرات اکسید مس تک‌ظرفیتی (Cu_2O) به دلیل داشتن خواصی منحصر به فرد، به شکل‌های گوناگونی در صنایع مختلف استفاده شده است. به دلیل اهمیت و کاربرد فراوان آن، روش‌های متداول هم‌نهشت این نانوذره که بیشتر از راه کاهش شیمیایی و ایجاد رسوب در یک محیط قلیایی آبی انجام می‌شود، در چهار گروه رسوب‌دهی، سولوترمال/هیدروترمال، سونوشیمی و الکتروشیمی بررسی شده است. خواص و ویژگی‌ها، پایداری و همچنین میزان عملکرد این نانوذره به نحوه ساخت و مؤلفه‌های مؤثر بر اندازه، ساختار، شکل، خلوص و پایداری آن بستگی دارد؛ لذا تأثیر عواملی مانند نوع سورفکتانت و پیش‌ماده، عامل پوشش‌دهنده و کاهنده، دما و زمان واکنش، سرعت هم‌زدن مواد اولیه و غلظت حلال مصرفی بررسی شده است؛ با افزایش غلظت عامل کاهنده، سرعت هم‌زدن، غلظت پیش‌ماده و حلال تا حد بهینه، اندازه ذرات هم‌نهشتی کوچکتر می‌شود.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۵/۱۲

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۷/۰۷

شماره صفحات: ۸۱ تا ۹۱

کلیدواژه‌ها: اکسید مس (I)

رسوب‌دهی، هیدروترمال

۱. مقدمه

خازن‌ها، باتری‌های لیتیومی در صنایع الکتریکی، سنسورها و به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌ها استفاده شده است [۱۸-۱۶، ۱۰، ۹]. طبق تحقیقات پیشین، چندین روش برای هم‌نهشت نانوذرات/فیلم‌ها و نانو ساختارهای نازک Cu_2O ارائه شده است؛ مهم‌ترین مشکل بیشتر روش‌ها پس از هم‌نهشت، ناپایداری محصول و تبدیل سریع آن به اکسید مس دو ظرفیتی (CuO) است. با توجه به روش‌های متفاوت هم‌نهشت و تأثیر عوامل مختلف بر هر یک از این روش‌ها، می‌توان مقایسه‌ای اجمالی میان خصوصیات ماده هم‌نهشت‌شده- همچون پایداری، اندازه ذرات، ریخت‌شناسی، میزان

امروزه با گسترش فناوری نانو و کاربرد روزافزون آن، صنایع گوناگون پذیرای افزایش حضور نانومواد در انواع فرایندهای صنعتی و آزمایشگاهی هستند؛ یکی از انواع این نانومواد، نانوذرات اکسید فلزی است که در سال‌های اخیر کاربرد گسترده‌ای در انواع مصرف‌ها داشته است. از جمله این اکسیدهای فلزی می‌توان به نانوذرات اکسید فلز مس (Cu_2O) اشاره کرد [۱۶-۱]. نانوذرات Cu_2O در سوپر

* سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشکده نانو فناوری، گروه مهندسی شیمی

کمک می‌کند، کاهش شیمیایی در محیط آبی است. در این روش ابتدا پیش‌ماده فلزی که بیشتر، نمک مس است؛ پس از انحلال در فاز آبی حلال تجزیه می‌شود و یون فلزی Cu^{2+} را در محیط پراکنده می‌کند. پس از انحلال پیش‌ماده در آب، در اثر افزودن سود به محیط، یک حد واسط در محیط مانند هیدروکسید مس $Cu(OH)_2$ ایجاد می‌شود. در پایان نیز با افزودن عامل کاهنده، یون‌های Cu^{2+} تبدیل به Cu^+ شده و Cu_2O هم‌نهشت می‌شود [۱۶-۲]. خلاصه‌ای از نتایج برخی پژوهش‌های پیشین در این زمینه در جدول (۱) آورده شده است.

انرژی مصرفی، تکرارپذیری روش هم‌نهشت و ساختار تشکیل شده انجام داد؛ در نتیجه می‌توان نقاط ضعف و قوت هر یک از روش‌ها را با یکدیگر مقایسه کرد؛ که در ادامه شرح داده شده است [۱۸-۱۰].

۲. روش‌های رایج هم‌نهشت نانو ذرات Cu_2O

۲-۱ رسوب‌دهی در دمای محیط

یکی از روش‌های پرکاربرد، مؤثر، سریع و پایدار در هم‌نهشت نانو ذرات اکسید فلزی، رسوب‌دهی در دمای محیط است؛ اساس تشکیل نانوذرات اکسید فلزی Cu_2O که به پایداری بیشتر و خلوص فاز آن‌ها

جدول ۱. مؤلفه‌های مؤثر بر هم‌نهشت Cu_2O به فرم پایدار به روش رسوب‌دهی.

مرجع	نتایج	اندازه ذره (nm)	شکل ذره	دما ($^{\circ}C$)	سورفکتانت	کاهنده	حلال	پیش‌ماده
[۲]	مؤثر بودن حضور عامل پایدارکننده بر اندازه ذرات	۸-۱۰	نانو لوله	دمای محیط	PEG	هیدرازین	آب	کلرید مس
[۳]	تأثیر سورفکتانت، دمای واکنش، غلظت واکنش‌دهنده، غلظت عامل کاهنده و سرعت هم‌زدن روی اندازه و شکل ذره	۱۰۰	مکعبی و ۸ وجهی	دمای محیط و ۹۰	PVP	آسکوربیک اسید	آب	استات مس
[۴]	تأثیر عامل پایدارکننده روی فاز تشکیل‌دهنده	۱۲۰-۱۵۰	کروی	۶۰-۷۰	ساپونین	هیدرازین	آب	سولفات مس
[۵]	تأثیر مقدار عامل کاهنده روی پایداری و اندازه ذرات محصول		کروی	۲۰	PVP	ترشیو بوتیل آمین بوران	آب	کلرید مس
[۶]	تأثیر نوع پیش‌ماده و سورفکتانت روی خلوص فاز، شکل و اندازه ذره		کروی و ۸ وجهی	دمای محیط	DDAO SDS	فرمالدئید		همتافت‌های لیگاند-مس
[۷]	تأثیر عامل کاهنده، pH، نوع و عامل کاهنده بر اندازه و فاز و خاصیت محصول نهایی			دمای محیط	PVP	سدیم بوروهیدرید، هیدرازین	آب	سولفات مس
[۸]	بی‌تأثیر بودن نوع پیش‌ماده روی شکل و اندازه ذره، تأثیر نوع عامل کاهنده و غلظت سورفکتانت روی شکل و اندازه ذرات		کروی، ۸ وجهی، سیمی	دمای محیط	SDS PVP CTAB	آسکوربیک اسید، سدیم بورو هیدرید، هیدرازین	آب	سولفات، نیترات، کلرید مس
[۹]	تأثیر ترتیب ترکیب مواد واکنش‌دهنده و دمای آهکینه روی فاز محصول نهایی	۱۹۲	کروی	۶۰		اتانول آمین	۲- متوکسی اتانول	استات مس

۲-۱-۱ اثر سورفکتانت و عامل پوشش‌دهنده

سورفکتانت یا ماده فعال سطحی، مولکولی دو خصلتی است که شامل دو قسمت مجزای ساختمانی به صورت بخش قطبی و آبدوست و یک زنجیره هیدروکربنی غیرقطبی و آبگریز است [۱]. تعداد زیادی مولکول سورفکتانت در محلول می‌تواند بر اثر فرایند خودآرایی به هم متصل شوند و توده‌ای را به نام مایسل تشکیل دهند. محل تشکیل نانوذرات، داخل هسته مرکزی مایسل‌ها است. مایسل‌هایی که در کنار هم قرار گرفته‌اند به دلیل ساختارشان به هم نمی‌چسبند که موجب می‌شود نانوذرات تشکیل شده نیز کلوخه نشوند؛ همچنین توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تری داشته باشند [۱].

شارما و همکارش با استفاده از روش رسوب‌دهی در دمای محیط قادر به ساخت مقادیر زیادی از دانه‌های پلی کریستالی نانوسیم‌های Cu₂O شدند؛ آن‌ها با استفاده از پیش‌ماده کلرید مس، همنهشت را در حضور پلی اتیلن گلیکول (PEG) به عنوان عامل پوشش‌دهنده انجام دادند [۲]. نانوذرات Cu₂O همنهشت‌شده در حضور PEG، دارای قطر لوله (nm) ۸-۱ و طول (μm) ۲/۱ است. در غیاب PEG، قطر نانولوله‌ها (nm) ۱۶-۱۲ و طول آن‌ها نیز (μm) ۲/۵ است؛ به عبارتی، عامل پوشش‌دهنده PEG با ایجاد مایسل و تجمع در اطراف لوله‌ها از رشد آن‌ها جلوگیری کرده است؛ به همین دلیل در حضور عامل پوشش‌دهنده قطر لوله‌ها کوچکتر شده است [۲]. بای^۱ و همکارانش در تحقیقی با بهره‌گیری از شرایط عملیاتی مختلف توانستند نانوذرات Cu₂O را با اشکالی متفاوتی همنهشت کنند و تأثیر سورفکتانت را بر ساختار، شکل و اندازه ذرات بررسی کنند. استفاده از سورفکتانت پلی وینیل پیرولیدون^۳ (PVP) به عنوان عامل پایدارکننده منجر به ایجاد نظم در ساختار و شکل ذرات می‌شود و همچنین افزایش غلظت آن نیز در ابتدا موجب کاهش و پس از آن باعث افزایش اندازه ذرات می‌شود. با افزایش غلظت PVP در محلول، به دلیل داشتن خاصیت جذب انتخابی، این سورفکتانت می‌تواند در هر یک از وجه‌های بلورین، جذب و مانع از رشد آن‌ها شود. اما افزایش غلظت سورفکتانت موجب افزایش گرانبوی محلول می‌شود، به طوری که پخش یون‌ها در محلول، سخت و به مراتب موجب می‌شود تا هسته‌زایی نیز به سختی انجام شود؛ با کاهش نرخ هسته‌زایی، سرعت رشد افزایش یافته، منجر به افزایش اندازه

کریستالی می‌شود [۳].

بهر^۴ و همکارش قادر به ساخت نانوذرات Cu₂O با روش همنهشت سبز در فاز مایع و در حضور بیوسورفکتانت در دمای °C ۶۰-۷۰ شدند. همان‌طور که ذکر شد به دلیل خاصیت جذبی سورفکتانت‌ها به سطح ذرات و ایجاد دافعه با سایر ذرات، هنگام استفاده از آن‌ها کلوخیدگی رخ نمی‌دهد. در این پژوهش از ساپونین به عنوان سورفکتانت زیستی برای پایداری ذرات، از عصاره برگ گیاه خرزهره به عنوان منبع ساپونین و از سولفات مس به عنوان پیش‌ماده استفاده شده است [۴]. نتایج نشان داد که بیوسورفکتانت‌ها به تولید فاز Cu₂O کمک می‌کنند؛ در نتیجه، استفاده از سورفکتانت‌ها یکی دیگر از عوامل خلوص فاز Cu₂O همنهشتی است [۴].

استیوا^۵ و همکارانش با استفاده از سورفکتانت بسپاری پلی وینیل پیرولیدون (PVP) قادر به همنهشت نانوذرات کروی Cu₂O شدند. آن‌ها ابتدا از پیش‌ماده کلرید مس و عامل کاهنده ترشیو بوتیل آمین بوران^۶ (TBAB) یک بار در حضور PVP و بار دیگر در غیاب آن برای همنهشت استفاده کردند؛ نتیجه کار نشان از این داشت که کاهش کلرید مس در حضور PVP و در دمای °C ۲۰ با تشکیل Cu₂O پایدار همراه بوده است. جرم مولکولی بسیار، تأثیری بر روی فرایند کاهش نداشته، ولی باعث کاهش قطر نانوذرات و افزایش زمان پایداری آن‌ها پس از همنهشت شده است. گزارش‌های این پژوهش حکایت از توزیع اندازه ذرات باریک و یک‌نواخت در حضور PVP دارد [۵]. در پژوهش عیوضی الله و همکارانش، نانوذرات Cu₂O با استفاده از فرمالدئید (CH₂O) به عنوان عامل کاهنده و همچنین سورفکتانت با موفقیت همنهشت شد. با افزودن سورفکتانت دودسیل دی متیل آمین اکسید^۷ (DDAO)، نانوذرات هشت‌وجهی خالص Cu₂O تشکیل می‌شود. حضور سورفکتانت در محیط واکنش بر روی تشکیل فاز Cu₂O تأثیر به‌سزایی دارد. هنگامی که از سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات^۷ (SDS) استفاده می‌شود، مقدار نانو ذرات Cu₂O تشکیل شده نسبت به زمانی که از DDAO استفاده شده بود کمتر است [۶].

ژو و همکارانش در تحقیقی تأثیر هر یک از مؤلفه‌های مختلف را روی ساخت نانوذرات Cu₂O بررسی کردند؛ در این آزمایش از سه

3. Behera

4. Ostaeva

5. Tert-Butylamine Borane

6. Dodecyl dimethylamine Oxide

7. Sodium Dodecyl Sulfate

1. Bai

2. Poly Vinyl Pyrolidone

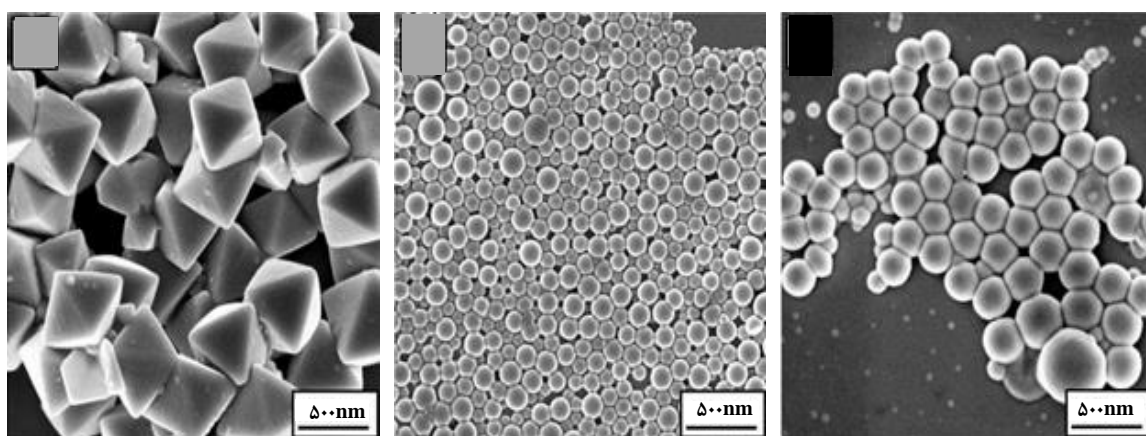
آزمایشگاهی ساده است و نیاز به تجهیزات پیچیده و گران قیمتی نیست؛ ولی به این دلیل که دمای واکنش نسبت به سایر روش‌ها پایین‌تر است، در پایان کار برای خالص‌سازی فاز محصول و یکسان‌سازی اشکال، محصول را آهکینه می‌کنند. دمای بالای آهکینگی منجر به تغییر فاز Cu_2O و تبدیل آن به CuO می‌شود. زمانی که رسوب نهایی واکنش به دست آمد، برای خالص‌سازی محصول، باید با آب و اتانول شست‌وشو شود. با کمی افزایش دمای زدایش، میزان جداسازی مواد ناخالص از محصول نهایی افزایش یافته است؛ البته با افزایش دما تا حد استاندارد، ذرات شکلی منظم و یکنواخت به خود می‌گیرند و اندازه آن‌ها کوچکتر می‌شود [۱۹].

یکی دیگر از شرایط عملیاتی که بای و همکارانش آن را مطالعه کردند، تأثیر دما روی شکل و اندازه نانوذرات Cu_2O است. شرایط دمایی متفاوتی برای همبسته نانوذرات Cu_2O در این روش استفاده شده است که شامل چهار دمای مختلف 90°C ، 50°C ، 40°C و 30°C است. با افزایش دما از 30°C تا 50°C ، ذرات با ریخت‌شناسی مکعبی ناقص تبدیل به مکعبی کامل شدند (شکل (۲)). سطوح تا این دما صاف است ولی با افزایش دما تا 90°C سطح ذرات خشن و ناصاف شده‌اند [۳]. در پژوهش گوپتا^۱ و همکارانش برای همبسته نانو ذرات Cu_2O ، نتیجه الگوی XRD نشان می‌دهد که بر اثر گرمادهی برای یکسان‌سازی اشکال نانوذرات Cu_2O همبسته شده، با دمای آهکینگی 350°C ، نانو ذرات Cu_2O دچار تغییر فاز شده، به ذرات CuO تبدیل می‌شود [۹].

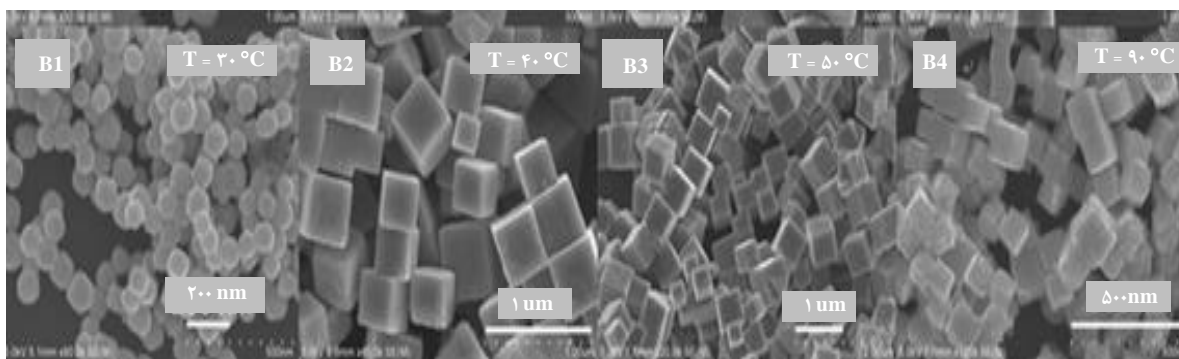
نوع سورفکتانت (PVP)، (CTAB) و (SDS) استفاده شده است. قبل از اضافه کردن عامل کاهنده، سورفکتانت را به محیط واکنش وارد می‌کنند. اصولاً از PVP به‌عنوان عامل پایدارکننده، به دلیل اینکه به راحتی در آب حل می‌شود و با انواع فلزات واکنش خوبی دارد استفاده می‌شود. بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۱)، با اضافه کردن PVP نانوذرات شبه کروی غیر یکنواخت با اندازه ذرات (nm) $50-100$ به دست آمده است. در حالی که در حضور SDS ذرات یکنواخت‌تری با اندازه (nm) 20 ± 150 همبسته شده است. افزودن CTAB به جای سورفکتانت‌های قبلی منجر به تولید نانوذرات هشت‌وجهی به جای کروی شده است [۸]. سو و همکارانش قادر به همبسته نانوذرات Cu_2O در دمای 35°C درجه سلسیوس برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی شدند؛ آن‌ها از SDS به‌عنوان پایدارکننده و کلرید هیدروکسیل آمونیوم ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) به‌عنوان کاهنده استفاده کردند. ابتدا یک بار همبسته را در غیاب SDS انجام دادند و متوجه شدند که ساختار ذره بدون حضور سورفکتانت یک‌پارچه نیست؛ سپس زمانی که به مقدار $0/5$ گرم از آن استفاده کردند، ذرات با ساختار مکعبی همبسته شدند. با افزایش مقدار سورفکتانت تا 1 گرم، ریخت‌شناسی ذرات هشت‌وجهی شد. سورفکتانت SDS به دلیل این که قابلیت جذب روی سطوح مختلف را دارد، می‌تواند به ایجاد نظم در شکل و جلوگیری از رشد ذرات کمک شایانی کند [۱۳].

۲-۲ اثر دما

در روش رسوب‌دهی در دمای محیط با وجود اینکه شرایط



شکل ۱. تصاویر SEM نانوذرات Cu_2O همبسته شده با انواع سورفکتانت‌ها (الف) PVP (ب) SDS (پ) CTAB [۸].

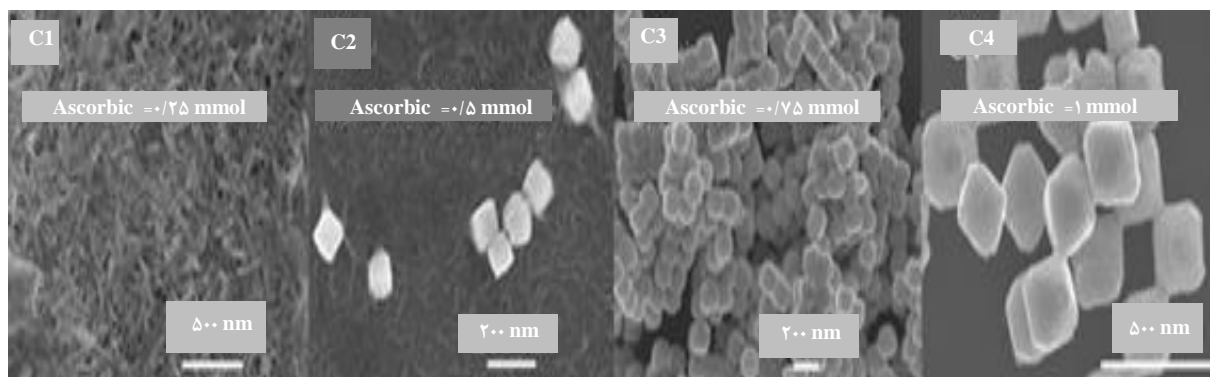


شکل ۲. تصاویر SEM نانوذرات Cu_2O هم‌نهشت شده در شرایط مختلف دمایی [۳].

۳-۱-۲ اثر عامل کاهنده

با و همکارانش با بهره‌گیری از شرایط عملیاتی مختلف توانستند نانوذرات Cu_2O را با اشکال متفاوتی هم‌نهشت کنند؛ آن‌ها محلول سود را به‌صورت قطره‌قطره به استات مس در دمای اتاق، با سرعت هم‌زدن سریع افزودند. بعد از اینکه محیط واکنش، قلیایی شد، آسکوربیک اسید را به‌عنوان عامل کاهنده به محلول در حین هم‌زدن اضافه کردند. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه با انجام سانتی‌فیوژ از محلول رسوب گرفته شد [۳]. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت عامل کاهنده آسکوربیک اسید، ریخت‌شناسی محصول اصلی تغییر می‌کند. در غیاب عامل کاهنده، غلظت Cu^{2+} بسیار کم است تا به Cu_2O تبدیل شود. زمانی که غلظت عامل کاهنده کمتر از 0.25 (mmol) است محصول اصلی شامل نانوسیم $\text{Cu}(\text{OH})_2$ است. با افزایش غلظت عامل کاهنده،

نانوذرات مکعبی Cu_2O تشکیل می‌شود. با افزایش بیشتر غلظت تا 1 (mmol)، شکل ذرات از مکعبی به هشت‌وجهی تغییر می‌کند. با افزایش غلظت تا 1.25 (mmol)، آویزش به محلول شفاف تبدیل و باعث می‌شود تا دیگر هیچ رسوبی بعد از سانتی‌فیوژ به دست نیاید [۳]. زمانی که از آسکوربیک اسید به‌عنوان عامل کاهنده استفاده شد، اندازه تقریبی ذرات 230 ± 50 (nm) به دست آمد که مقداری از آن‌ها آگلومره شده بودند. اندازه نانوذراتی که با استفاده از هیدرات هیدرازین هم‌نهشت شدند، تقریباً کروی با قطر 140 ± 20 و هنگامی که از سدیم بروهیدرید به‌عنوان عامل کاهنده استفاده شده، اندازه ذرات کوچکتر و 100 ± 50 (nm) شده است. به دلیل اینکه قدرت کاهندگی سدیم بورو هیدرید نسبت به سایر عوامل کاهنده بیشتر بوده، منجر به کاهش اندازه ذرات شده است [۸].



شکل ۳. تصاویر SEM نانوذرات Cu_2O هم‌نهشت شده با غلظت‌های مختلف عامل کاهنده [۳].

انرژی برخورد بین ذرات افزایش می‌یابد؛ وقتی که سرعت به بیش از 6 (r/s) برسد اکسیژن به میزان بالایی در آب حل می‌شود و منجر به این می‌شود که آسکوربیک اسید خاصیت کاهندگی خود را از دست بدهد و اکسید شود، به همین دلیل دیگر هیچ گونه Cu_2O در محصول مشاهده نمی‌شود [۳].

۲-۱-۵ اثر پیش‌ماده

غلظت پیش‌ماده از مواردی است که با افزایش مقدار آن می‌توان باعث کاهش اندازه نانوذرات همنهشتی شد؛ زیرا با افزایش غلظت پیش‌ماده سرعت هسته‌زایی بیشتر می‌شود و بدین‌وسیله سرعت رشد ذره کاهش می‌یابد [۲۰]. عیوضی الله و همکارانش با بهره‌گیری از انواع همتافت‌های لیگاند-مس به‌عنوان پیش‌ماده و فرمالدئید به‌عنوان عامل کاهنده و همچنین سورفکتانت، نانوذرات Cu_2O را با موفقیت همنهشت کردند. نتایج تجزیه XRD حاکی از این بود که هنگام استفاده از همتافت لیگاند اتیلن دی آمین تترا استیک اسید^۲ (EDTA) و مس به‌عنوان پیش‌ماده، مقدار نانوذرات کروی Cu موجود در نمونه بیشتر از نانوذرات Cu_2O می‌شود. این در مقایسه با زمانی است که از سایر لیگاندهایی مانند دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید^۳ (DTPA) استفاده شده است [۶]. ژو و همکارانش این بار برای تحقیق بر روی تأثیر نوع پیش‌ماده بر محصول از سه نوع نمک مس که شامل $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ، $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ و $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ بود برای همنهشت استفاده کردند؛ آن‌ها متوجه شدند تأثیر انعطاف‌پذیری SO_4^{2-} و NO_3^- و Cl^- روی شکل و اندازه نانوذرات نسبت به بقیه مؤلفه‌ها ناچیز است؛ بنابراین از سولفات مس به‌عنوان پیش‌ماده استفاده کردند [۸]. آن‌ها ابتدا از سورفکتانت CTAB با نسبت مولی ۱:۱ به Cu^{2+} و عامل کاهنده هیدرات هیدرازین با نسبت مولی ۱:۱ به Cu^{2+} استفاده کردند تا نانوذرات هشت‌وجهی Cu_2O را در دمای اتاق همنهشت کنند. با افزایش غلظت سورفکتانت تا ۱۵:۱ نسبت به Cu^{2+} شکل ذرات از هشت‌وجهی به رشته‌ای تبدیل شد [۸].

۲-۱-۶ اثر ترتیب افزودن مواد اولیه

گوپتا و همکارانش برای همنهشت نانوذرات Cu_2O پیش‌ماده

گازمن^۱ و همکارانش تأثیر حضور دو نوع عامل کاهنده NaBH_4 و N_2H_4 را در حضور و غیاب سورفکتانت بر اندازه، خاصیت و فاز محصول نهایی بررسی کردند [۷]. نتایج تجزیه EDS نشان از این داشت که وقتی از عامل کاهنده هیدرازین برای همنهشت استفاده شده است صرفاً پیک‌های موجود، مربوط به اکسیژن (O) و مس (Cu) هستند و نانوذرات تشکیل شده از خلوص بالایی برخوردارند. نتایج تجزیه XRD وجود نانو ذرات مکعبی Cu_2O را تأیید می‌کند. این موضوع بیانگر این است که طبق واکنشی که در حضور هیدرازین انجام گرفته و تولید Cu کرده است، بلافاصله تبدیل به Cu_2O شده است [۷]. با افزایش غلظت عامل کاهنده هیدرازین نسبت به Cu^{2+} ، اندازه نانوذرات کروی Cu_2O تشکیل شده، کوچکتر و توزیع اندازه ذرات نیز باریک‌تر شده است. به دلیل افزایش غلظت عامل کاهنده در محلول، هسته‌زایی نیز افزایش یافته که در نتیجه فرصت رشد از ذرات گرفته شده و اندازه نانوذرات کاهش یافته است. به همین دلیل است که با افزایش غلظت N_2H_4 تا شعاع بحرانی، هسته‌زایی مطلوب است و امکان رشد ذرات کاهش یافته است [۷]. زمانی که از سدیم بورو هیدرید به‌عنوان عامل کاهنده در غلظت‌های پایین استفاده شده است امکان تولید CuO بیشتر شده است؛ زیرا NaBH_4 هم به‌عنوان عامل کاهنده و هم به‌عنوان عامل قلیایی‌کننده محیط به رشد نامعمول CuO کمک می‌کند. نتایج تجزیه XRD نشان از این دارد که با افزایش غلظت NaBH_4 امکان تولید Cu_2O نیز بیشتر شده است؛ اما هنگامی که مقدار کافی از سورفکتانت PVP به محیط اضافه می‌شود، نانو ذرات Cu_2O به‌آسانی همنهشت می‌شوند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند، زمانی که از NaBH_4 به‌عنوان عامل کاهنده با غلظت مناسب به همراه عامل پایدارکننده PVP به مقدار مناسب استفاده کردند، ذرات با اندازه کوچکتر و توزیع یکنواخت‌تری همنهشت می‌شود [۷].

۲-۱-۴ اثر سرعت هم‌زدن

در تحقیق بای و همکارانش، تأثیر سرعت هم‌زدن بر اندازه ذرات و ریخت‌شناسی محصول بررسی شد؛ با افزایش سرعت هم‌زدن از 4 (r/s) تا $5/5$ ، میانگین اندازه ذرات از 750 (nm) تا 150 کاهش یافته است، شکل ذرات نیز از مکعبی کامل تبدیل به مکعبی ناقص و سپس کروی می‌شود. با افزایش سرعت هم‌زدن، احتمال و

2. Ethylenediaminetetraacetic Acid
3. Diethylenetriaminepentaacetic Acid

1. Guzman

مرزنجوش برای تولید نانوذرات کروی Cu_2O مشاهده کردند که به افزایش زمان واکنش؛ هنگامی که سایر متغیرها- مانند نسبت غلظت عامل کاهنده به پیش‌ماده یا غلظت عصاره گیاه- ثابت است در رنگ محصول تغییری رخ داده است. افزایش زمان واکنش منجر به تولید نانو ذرات کروی Cu_2O می‌شود و باند SPR آن در $496(\text{nm})$ قرار دارد که وجود آن را تأیید می‌کند؛ با گذشت زمان شدت این پیک‌ها افزایش یافته است [۱۰].

۲-۲ سولوترمال / هیدروترمال

در این سال‌ها محققان درکنار هم‌نهشت به روش رسوب‌دهی در دمای اتاق توانستند با استفاده از روش سولوترمال و هیدروترمال، نانوذرات Cu_2O را با خلوصی بالا در شرایط دمایی و فشاری بالا هم‌نهشت کنند؛ روش سولوترمال / هیدروترمال بر اساس فرایند کاهش شیمیایی در دماهای بالا انجام می‌گیرد؛ برای این کار محلول حاصل از ترکیب تمامی واکنشگرها را پس از انحلال به درون اتوکلاو با مقاومت بالای دمایی و فشاری انتقال می‌دهند، سپس اتوکلاو برای مدت مشخصی در دمای بالا قرار می‌گیرد تا هم‌نهشت انجام شود. در روش هیدروترمال از حلال آبی و در روش سولوترمال از حلال غیر آبی استفاده می‌شود [۱۱-۱۵]. نتایج تحقیقات اخیر در حوزه هم‌نهشت Cu_2O به روش هیدروترمال در جدول (۲) ذکر شده است.

استات مس را در ۲- متوکسی اتانول حل و سپس به‌سرعت اتانول آمین را به محلول در دمای 60°C اضافه کردند. وقتی که مواد کاملاً حل شد پتاسیم هیدروکسید را به‌صورت قطره‌قطره به محلول اضافه کردند؛ سپس رسوب حاصل در کوره با دمای 100°C خشک شد تا ناخالصی‌های آن تبخیر شود [۹]. برای هم‌نهشت نانوذرات CuO به همان میزان از موادی که برای هم‌نهشت نانوذرات Cu_2O استفاده شده بود، با تفاوت در ترتیب افزودن مواد به هم، استفاده شد. ابتدا اتانول آمین را با ۲- متوکسی اتانول ترکیب کردند و به‌شدت هم زدند؛ سپس پیش‌ماده استات مس را به آن افزودند. بعد از $24(\text{hr})$ فرایند پیرسازی، محلول با حرارت مستقیم 100°C تبخیر شد تا رسوب جامد باقی بماند. نتایج تجزیه XRD نشان از این داشت که ساختار بلورین هر فرایند مربوط به تولید نانوذرات مربوط به خود، به‌درستی انجام شده است؛ اما تصویر SEM حاکی از آن بود که محدوده عظیمی از نانوذرات کروی Cu_2O در این دما به‌صورت بی‌شکلی تشکیل شده‌اند؛ از این رو برای یکسان‌سازی اشکال، دمای آهکنگی را به 350°C به مدت ۲ ساعت افزایش دادند [۹].

۲-۱ اثر زمان

در پژوهش آگیلار و همکارش با استفاده از عصاره برگ گیاه

جدول ۲. تأثیر مؤلفه‌های مؤثر بر هم‌نهشت Cu_2O به فرم پایدار به روش هیدرو ترمال.

مرجع	نتایج	اندازه ذره (nm)	شکل ذره	دما ($^\circ\text{C}$)	سورفکتانت	کاهنده	حلال	پیش ماده
[۱۱]	تأثیر یون هیدروکسید و دمای واکنش روی اندازه نانو ذرات و فاز محصول	ضخامت ۱۰۰	دیسک	۱۶۰		۱- هپتانول	۱- هپتانول	استات مس
[۱۲]	تأثیر دمای زدایش بر خلوص فاز	۱۰۰-۸۰۰	کروی تو خالی	۱۲۰	CTAB	هیدرازین	آب، اتانول آمین	سولفات مس
[۱۳]	تأثیر حضور و غلظت سورفکتانت بر شکل و ساختار ذره		مکعبی و ۸ وجهی	۳۵	SDS	آمونیم هیدروکسید کلرید	آب	کلرید مس
[۱۴]	تأثیر غلظت حلال روی شکل و اندازه ذرات	۵۰۰	۸ وجهی	۱۳۰			آلوئورا	سولفات مس
[۱۵]	تأثیر دما روی خلوص فاز و ریخت‌شناسی ذره		گل و لوله‌ای مانند	۲۰-۵۰		گلوکز	آب	استات مس

۲-۱ اثر حضور یون‌های هیدروکسیل

این نتیجه رسیدند که نانوذرات تشکیل شده در غلظت پایین تر حلال دارای ساختار ناقص هشت‌وجهی هستند. با افزایش غلظت حلال، با کاهش اندازه ذرات از هشت وجهی کامل به کروی تبدیل می‌شوند. در ابتدا اندازه متوسط ذرات در حدود ۱۲۵۲ (nm) بود که با افزایش غلظت تا حدود ۵۰۰ (nm) کاهش یافت [۱۴].

۲-۲-۴ اثر دمای واکنش

دمای واکنش تأثیر به‌سزایی بر ریخت‌شناسی و خلوص ذرات Cu_2O دارد. یوان^۱ و همکارانش با استفاده از روش هیدروترمال توانستند نانوذرات Cu_2O را با استفاده از شرایط مختلف دمایی هم‌نهشت تأثیر هر یک از آن‌ها را روی خلوص فاز محصول نهایی بررسی کنند. آن‌ها ابتدا استات مس را به همراه گلوکز ترکیب و به داخل اتوکلاو سپس کوره انتقال دادند. نتایج XRD حاکی از آن بود زمانی که دمای واکنش زیر 90°C بوده، محصول نهایی بلورهای خالص Cu_2O بوده است. هنگامی که دمای واکنش تا 110°C افزایش یافت پیک‌های مربوط به Cu مشاهده شد. زمانی که دمای واکنش بیشتر و به 150°C رسید، مقدار Cu موجود در نمونه از ۵/۴ درصد وزنی به ۱۶/۶ رسید. این ذرات Cu به‌همراه حفره‌هایی با لکه‌های قرمز رنگی مشاهده شدند، که ممکن است به دلیل کاهش Cu_2O به Cu در دمای بالا به وجود آمده باشند [۱۵]. نتایج دیگر حاکی از این بود که با افزایش دما، شکل ذرات نیز تغییر یافته‌اند؛ هنگامی که دمای واکنش 50°C بود ریخت‌شناسی ذرات به شکل گل‌مانند بود. با افزایش دمای واکنش تا 90°C شکل ذرات به شکلی بی‌قاعده لوله‌مانند شد. این موضوع احتمالاً نشانگر این است که سامانه واکنشی، انرژی گرمایی لازم برای تخریب کلید اتصال بین نمونه‌های گل‌مانند را در دماهای بالا دارد. به طور کلی هر چه دمای واکنش به نقطه جوش آب در اتوکلاو نزدیک شود، واکنش غیرپایدار می‌شود؛ به همین دلیل است که شاهد تغییر بی‌قاعده ریخت‌شناسی محصول شده‌اند [۱۵].

۲-۳ سونوشیمی

یکی از روش‌های دیگر هم‌نهشت نانوذرات Cu_2O ، سونوشیمی است. در این روش با بهره‌گیری از امواج مافوق صوت، نانوذرات پایدار Cu_2O تشکیل می‌شوند. اساس این روش مانند روش‌های دیگر

نیشمورا^۱ و همکارانش با استفاده از تأثیر یون هیدروکسیل، فاز محصول نهایی را بررسی کردند. نمک‌های موجود در محیط واکنش مانند سود و تترامتیل آمونیوم هیدروکسید^۲ (TMAOH) در این آزمایش منبع یون‌های هیدروکسیل هستند؛ نتایج حاکی از آن است که با دو برابر کردن غلظت TMAOH، اندازه نانوذرات کاهش یافته است. با افزایش غلظت یون هیدروکسیل، هسته‌زایی افزایش و اندازه ذرات کاهش می‌یابد. اندازه ذرات به دلیل تعویض TMAOH با آب دوبار تقطیر افزایش یافته است. استات مس با آب به خوبی آبکافت و منجر به این می‌شود که ذرات CuO به جای Cu_2O تشکیل شوند [۱۱].

۲-۲-۲ اثر دمای زدایش

کائو^۳ و همکارانش با استفاده از روش هیدروترمال قادر به هم‌نهشت نانوذرات کروی Cu_2O توخالی شدند. آن‌ها پس از ترکیب پیش‌ماده‌ها محلول را به اتوکلاو انتقال دادند. با بررسی دمای زدایش رسوب تأثیر این مؤلفه را بر میزان زدایش محصول از آلاینده‌ها بررسی کردند. رسوب حاصله به سه بخش تقسیم شد و هر یک از نمونه‌ها در سه دمای مختلف 60°C و $20, 40^\circ\text{C}$ با آب مقطر و اتانول خالص شسته شد. بعد از انجام تجزیه، متوجه شدند که نمونه‌ای که در دمای 40°C شسته شده بود خلوص فاز Cu_2O بیشتری دارد؛ زیرا در این دما ناخالصی‌ها به آرامی حل می‌شوند [۱۲].

۲-۲-۳ اثر غلظت حلال

کرور^۴ و همکارانش با استفاده از عصاره گیاه آلوئه‌ورا به‌عنوان حلال و پیش‌ماده سولفات مس، نانوذرات Cu_2O را به‌صورت کروی و هشت‌وجهی در دمای 130°C به مدت ۲۵ (min) هم‌نهشت کردند؛ آن‌ها با بررسی تغییرات غلظت آلوئه‌ورا، شکل و ساختار و خواص نوری نانوذرات ساخته‌شده را بررسی کردند. نتایج تجزیه XRD این مطلب را اثبات کرد که هیچ‌گونه فاز CuO و یا Cu در محصول نبود [۱۴]. آن‌ها با افزایش غلظت حلال و بررسی نتایج FESEM، به

1. Nishimura
2. Tetramethylammonium Hydroxide
3. Cao
4. Kerour

بدون اضافه کردن مواد اضافی، به مدت ۱ (hr) به‌وسیله دستگاه فراصوت با فرکانس (KHz) ۲۰ در دمای ۵۵-۶۰°C قادر به هم‌نهشت نانوذرات Cu₂O کروی شدند. نتایج تجزیه‌ها نشان از این داشت که در حضور گلیسرین در دمای ۶۰ °C به مدت (min) ۳۰ هیچ نانوذره‌ای تشکیل نشده است؛ با افزایش زمان واکنش به میزان ۱ (hr) و ۱/۵ شکل یک‌سانی از نانوذرات Cu₂O تشکل شد [۱۷].

۲-۴ الکتروشیمی

روش دیگر برای ساخت نانو ذرات اکسید مس، روش برق‌کافت یا الکتروشیمی است. در این روش با استفاده از دو آند و کاتد خالص مس به‌عنوان پیش‌ماده در محلول نمکی می‌توان نانوذرات اکسید مس را هم‌نهشت کرد؛ اساس این روش به گونه‌ای است که ابتدا با جریان الکتریکی آند فلزی مس دچار اکسایش می‌شود و یون‌های مس دو ظرفیتی را در محیط پخش می‌کند؛ این یون‌ها در اثر واکنش با یون‌های هیدروکسید حاصل از برق‌کافت آب، تشکیل حد واسط Cu(OH)₂ را می‌دهند. در جدول (۴) نتایج دو تحقیق اخیر ذکر شده است.

کاهش شیمیایی است؛ با این تفاوت که از انرژی مافوق صوت به‌وسیله دستگاه فراصوت برای ایجاد یک منبع انرژی در ساخت نانوذرات استفاده می‌شود [۱۶، ۱۷]. خلاصه‌ای از نتایج پژوهش‌ها با این روش در جدول (۳) آورده شده است. با توجه به شرایط و تجهیزات آزمایشگاهی زمانی که از دستگاه فراصوت و روش سونوشیمی برای هم‌نهشت نانوذره مورد نظر استفاده شود، اندازه قطر پروب و زمان واکنش بر میزان هسته‌زایی و متعاقباً اندازه ذرات تأثیرگذار است.

۲-۳-۱ اثر اندازه پروب و زمان واکنش

کاپی‌راسان^۱ و همکارانش با استفاده از روش سونوشیمی در دمای اتاق و به مدت (min) ۲۰ قادر به هم‌نهشت نانوذرات Cu₂O مکعبی با ابعاد متوسط (nm) ۲۰±۴۰۰ شدند. آن‌ها از دو نوع پروب برای هم‌نهشت استفاده کردند؛ اندازه نانوذرات در حالتی که از پروب با اندازه ۲۵ (mm) استفاده شده به دلیل تولید هسته‌های بیشتر، کوچکتر از زمانی است که از پروب با اندازه ۱۳ (mm) استفاده شده است [۱۶]. بی‌هوسال^۲ و همکارانش با استفاده از روش سونوشیمی و

جدول ۳. تأثیر مؤلفه‌های مؤثر بر هم‌نهشت Cu₂O به فرم پایدار به روش سونوشیمی.

مرجع	نتایج	اندازه ذره (nm)	دما (°C)	سورفکتانت	کاهنده	حلال	پیش‌ماده
[۱۶]	تأثیر اندازه پروب بر اندازه ذرات	۴۰۰		PVP	اسکوربیک اسید		سولفات مس
[۱۷]	تأثیر زمان واکنش روی تشکیل نانو ذره	۸۰-۱۵۰	۵۵-۶۰		گلیسرین	گلیسرین	استات مس

جدول ۴. تأثیر مؤلفه‌های مؤثر بر هم‌نهشت Cu₂O به فرم پایدار به روش الکتروشیمی.

مرجع	نتایج	اندازه ذره (nm)	سورفکتانت	محلول الکترولیز	آند	کاتد
[۱۸]	تأثیر عامل پایدارکننده روی فاز محصول و اندازه ذرات، تأثیر pH روی فاز محصول، تأثیر فاز پلاسما-مایع روی شکل‌گیری ذرات			آسکوربیک اسید یا گلوکز	مس ۹۹٪	پلاسمای خنثی
[۲۱]	تأثیر عامل پایدارکننده روی اندازه و شکل ذرات	۵۰۰-۷۰۰	CTAB	محلول آبی NaCl و آسکوربیک اسید	مس ۹۹/۹۹٪	پلاسمای خنثی

1. Kaviyaran

2. Bhosale

۲-۴ اثر سورفکتانت

پایداری محصول از اهداف کلی ساخت نانوذرات است. سورفکتانت‌های مختلف مانند PVP، CTAB، SDS یا همچنین عوامل پوشش‌دهنده، از مواردی هستند که به پایداری نانوذرات کمک شایانی می‌کنند. حضور این مواد باعث نظم اشکال و ساختار محصول و خلوص فاز آن می‌شود. با افزایش غلظت عامل پایدارکننده تا حد معینی، اندازه ذرات کاهش می‌یابد. به‌علاوه، افزایش سرعت هم‌زدن واکنشگرها از مواردی است که منجر به بهبود نظم اشکال ذرات و همچنین کاهش اندازه آن‌ها می‌شود. برای هم‌نهشت نانوذرات خالص با اندازه ذرات کوچکتر، استفاده از روش هم‌نهشت در دماهای بالاتر از محیط پیشنهاد می‌شود. در هم‌نهشت به روش سونوشیمی، اندازه قطر پروب بر میزان هسته‌زایی و اندازه ذرات حاصل مؤثر است. با افزایش زمان، میزان تشکیل ذرات بیشتر و همچنین شکل و خلوص فازی ذرات بهتر می‌شود. هنگامی که از روش الکتروشیمی برای ساخت نانوذرات استفاده شود، از پلاسمای خنثی به جای کاتد از جنس مس خالص استفاده می‌شود، به این دلیل که پلاسمای خنثی میل به واکنش و قدرت اصلاح سطح زیادی دارد، نانوذرات Cu_2O به سرعت و خلوص بالایی در سطح کاتد ایجاد می‌شوند.

مراجع

- [1] Limin, Q., "Synthesis of inorganic nanostructures in reverse micelles", Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2: pp. 6183-6207, (2006).
- [2] Sharma, P., Bhatti, H. S., "Synthesis of quasi-1D cuprous oxide nanostructure and its structural characterizations", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69: pp. 1718-1727, (2008).
- [3] Bai, Y., Yang, T., Gu, Q., Cheng, G., Zheng, R., "Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions", Powder Technology, 227: pp. 35-42, (2012).
- [4] Behera, M., Gird, G., "Green synthesis and characterization of cuprous oxide nanoparticles in presence of a bio-surfactant", Materials Science-Poland, 32: pp. 702-708 (2014).
- [5] Ostaeva, G. Y., Isaeva, I. Y., Grushina, V. V., Stuzhuk, A. N., Odinkova, I. V., "Influence of the Molecular Mass of Poly(N-vinylpyrrolidone) on Formation of Cu_2O Nanoparticles During Reduction of Divalent Copper Ions with tert-Butylamine Borane in Polymer Solution", Polymer Science, Series B, 60: pp. 455-463 (2018).

لیو و همکارانش با استفاده از سامانه الکتروشیمی مایع-پلاسمای هم‌نهشت نانو ذرات Cu_2O را با استفاده از محلول آبی با ترکیب NaCl و آسکوربیک اسید، همچنین آند فلزی از جنس مس با خلوص ۹۹/۹۹٪ و کاتد پلاسمای خنثی با موفقیت انجام دادند. آن‌ها از سورفکتانت CTAB نیز برای ثبات شکل نهایی محصول استفاده کردند. ابتدا در غیاب سورفکتانت، نانوذرات با شکل پلی‌هدرون و قطر (nm) ۳۰۰ تشکیل شد. با افزودن سورفکتانت با غلظت (mM) ۰/۱۲۵ شکل ذرات نامنظم شد؛ ولی با افزایش غلظت سورفکتانت تا (mM) ۰/۲۵ ذرات شکل کروی هسته/پوسته به خود گرفتند. وقتی غلظت سورفکتانت به (nm) ۰/۵ رسید ذرات به شکل کروی با قطر (nm) ۵۰۰ درآمدند. غلظت سورفکتانت نقشی کلیدی روی ریخت‌شناسی ذرات دارد؛ زمانی که سورفکتانت CTAB در آب حل می‌شود مشخصه بحرانی تجمع مایسل‌ها (CMC) را دارد؛ زمانی که غلظت CTAB در محلول به میزان برابر یا بیشتر از مقدار استاندارد CMC برسد، مقدار زیادی مایسل در محلول تشکیل می‌شود. سطوح کروی مایسل‌ها به یون‌های Cu^{2+} نزدیک و باعث می‌شوند با تجمع یون‌ها روی سطح خود، یون‌های Cu^{2+} شکل کره به خود بگیرد. فرایند کاهش و تشکیل Cu_2O روی سطح انجام می‌گیرد و منجر به تشکیل نانو ذرات کروی می‌شود [۲۱].

۳. نتیجه‌گیری کلی

در این بررسی، روش‌های گوناگون هم‌نهشت و تأثیر هر یک از مؤلفه‌های آن بر خصوصیات و پایداری نانوذرات Cu_2O بررسی شده است. در هم‌نهشت Cu_2O به روش رسوب‌دهی در دمای محیط، غلظت پیش‌ماده از مواردی است که با افزایش مقدار آن می‌توان باعث کاهش اندازه نانوذرات شد. از طرفی، در مواردی که به جز آب از سایر حلال‌ها استفاده شود، با افزایش غلظت حلال شکل ذرات بهبود و اندازه آن‌ها کاهش یافته است. همچنین، افزایش غلظت عامل کاهنده به‌ویژه استفاده از کاهنده با قدرت کاهندگی بالاتر، منجر به تغییر شکل ذرات و کاهش اندازه آن‌ها می‌شود. گاهی با افزایش بی‌رویه غلظت عامل کاهنده، محلول رقیق شده، رسوبی حاصل نمی‌شود؛ در نتیجه، انتخاب صحیح نوع و غلظت عامل کاهنده از مواردی است که در بهبود خواص نانوذره هم‌نهشتی مؤثر هستند.

- [5] Eivazihollagh, A. R., Norgren, M., Dahlström, Ch., Edlund, H., "Controlled Synthesis of Cu and Cu₂O NPs and Incorporation of Octahedral Cu₂O NPs in Cellulose II Films", *Nanomaterials*, 8 (4): p. 238 (2018).
- [6] Guzman, M., Arcos, M., Dille, J., Godet, S., Rouse, C., "Effect of the Concentration of NaBH₄ and N₂H₄ as Reductant Agent on the Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and its Potential Antimicrobial Applications", *Nano Biomedicine and Engineering*, 10: pp. 392-405 (2018).
- [7] Zhu, H., Li, Y., Jiang, X., "Room-temperature synthesis of cuprous oxide and its heterogeneous nanostructures for photocatalytic applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 722: pp. 447-459 (2019).
- [8] Gupta, D., Meher, S. R., Illyaskutty, N., Alex, Z. C., "Facile synthesis of Cu₂O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 743: pp. 737-745 (2018).
- [10] Aguilar, M. S., Rosas, G., "A new synthesis of Cu₂O spherical particles for the degradation of methylene blue dye", *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 11: p. 100195 (2019).
- [11] Nishimura, K., Huaman, J. L. C., Hiroshi, M., Akiyama, T., Oku, T., Jeyadevan, B., "Synthesis of crystalline Cu₂O nanoparticles using long chained alcohol", *Materials Research Express*, 1: p. 015032 (2014).
- [12] Cao, S., Han, T., Peng, L., Zhao, C., Wang, J., "Hydrothermal synthesis, characterization and gas sensing properties of novel Cu₂O open hollow nanospheres", *Ceramics International*, 43: pp. 4721-4724 (2016).
- [13] Su, Y., Li, H., Ma, H., Robertson, J., Nathan, N., "Controlling Surface Termination and Facet Orientation in Cu₂O Nanoparticles for High Photocatalytic Activity: A Combined Experimental and DFT Study", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9: pp. 8100-8106 (2017).
- [14] Kerour, A., Boudjadar, S., Bourzami, R., Allouche, B., "Eco-friendly synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles and improvement of their solar photocatalytic activities", *Journal of Solid State Chemistry*, 263: pp. 79-83 (2018).
- [15] Yuan, B., Liu, X., Fu, H., Liu, J., Zhu, Q., Wu, M., "One-step synthesis of flower-like Cu₂O photoelectric materials by hydrothermal method", *Solar Energy*, 188: pp. 265-270 (2019).
- [16] Kaviyarasan, K., Anandan, S., Mangalaraja, R. V., Sivasankar, T., Ashokkumar, M., "Sonochemical synthesis of Cu₂O nanocubes for enhanced chemiluminescence applications", *Ultrasonic Sonochemistry*, 29: pp. 388-393 (2016).
- [17] Bhosale, M. A., Bhanage, B. M., "A simple approach for sonochemical synthesis of Cu₂O nanoparticles with high catalytic properties", *Advanced Powder Technology*, 27: pp. 238-244 (2016).
- [18] Liu, J., He, B., Chen, Q., Liu, H., Li, J., Xiong, Q., Zhang, X., Yang, S., Yue, G., Liu, Q. H., "Plasma electrochemical synthesis of cuprous oxide nanoparticles and their visible-light photocatalytic effect", *Electrochimica Acta*, 222: pp. 1677-1681 (2016).
- [19] Arshadi-Rastabi, Sh., Moghaddam, J., Eskandarian, M. R., "Synthesis, characterization and stability of Cu₂O nanoparticles produced via supersaturation method considering operational parameters effect", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22: pp. 34-40 (2015).
- [20] Wang, W., Ning, H., Yang, Zh., Feng, Zh., Wang, J., Wang, X., Mao, Q., Wu, W., Zhao, Q., Hu, H., Song, Y., Wu, M., "Interface-induced controllable synthesis of Cu₂O nanocubes for electroreduction CO₂ to C₂H₄", *Electrochimica Acta*, 306: pp. 360-365 (2019).
- [21] Liu, J., He, B., Wang, X., Chen, Q., Yue, G., "Morphology-controlled synthesis of cuprous oxide nanoparticles by plasma electrochemistry and its photocatalytic activity", *The European Physical Journal D*, 73: pp. 90100-901105 (2019).