

تهیه و شناسایی نانو ذره اکسیدی مس – منگنز با خواص پارامغناطیس

نیلوفر اکبرزاده^{۱*}، مهدی شهرکی^۲، مسعود محمودزهی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۱۶، ش.ص ۱۶۳-۱۷۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۳/۲۰)

چکیده

در این مقاله ابتدا کمپلکس سه هسته‌ای $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-NCS})\text{Cu}(\text{NCS})_4(\mu\text{-NCS})\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]$ که در آن phen=1,10-Phenanthroline می‌باشد، تهیه و ساختار پیشنهادی آن توسط روش‌های طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، طیف سنجی (UV-vis) بررسی شد. رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس با روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. سپس بلور کمپلکس در کوره با دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس به مدت پنج ساعت قرار گرفت و به نانو ذره اکسیدی CuMn_2O_4 تبدیل شد. ساختار نانو ذرات به دست آمده از روش کمپلکسومتری به وسیله طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی تفرق انرژی (EDX) مورد مطالعه قرار گرفت. رفتار مغناطیسی نانوذرات توسط مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی با VSM بررسی شد. پراش پرتو ایکس (XRD) نشان می‌دهد که نمونه مورد نظر تک فاز و دارای تقارن مکعبی می‌باشد. همچنین اندازه ذرات تشکیل شده در حدود ۱۸ نانومتر می‌باشد. تصاویر SEM نشان داد که ذرات به دست آمده مورفولوژی تقریباً یکسان و کروی شکل دارند.

واژه‌های کلیدی: رفتار الکتروشیمیایی، نانو ذره اکسیدی، میکروسکوپ الکترونی روبشی – تک فاز – مورفولوژی.

۱ - استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲ - استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳ - دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: n.akbarzadeh@chem.usb.ac.ir

بیشگفتار

ساختارهای اکسید با ابعاد نانو نسبت به مواد اکسیدی حجیم دارای خواص فیزیکی و شیمیایی جدیدی هستند که طی سال‌های اخیر تعداد زیادی از آن‌ها بررسی شده‌اند [۱ و ۲]. استفاده از اجزای آلی در اصلاح ساختاری اکسیدهای معدنی ثابت شده است و یک استراتژی قدرتمند برای تهیه مواد جدید محسوب می‌شود [۳، ۴]. به‌ویژه، مواد ترکیبی آلی و معدنی تهیه شده توسط این روش‌ها دارای ساختارهای جالب توجه و کاربردهای بالقوه مانند: کاتالیزور، جاذب مولکولی، هادی الکتریکی، کاربرد مغناطیسی و نوری می‌باشند [۵-۷]. بازهای نیتروژن دار دو دندانه مانند ۱-۱۰ فنانترویلین - بی پیریدین و دیگر مشتقات آن‌ها کلیت‌های مهم در شیمی کئوردیناسیون هستند و اغلب در تهیه کمپلکس‌ها با خواص متفاوت و جالب استفاده می‌شوند. کمپلکس‌های فلزات واسطه ردیف اول شامل لیگاندهای پلی‌پیریدیلی نه تنها خواص بیولوژیکی مهمی دارد بلکه، به این دلیل که کاربردهای متنوعی به‌عنوان بلوک واحد در سنتز دندیرم‌های فلزی به عنوان داربست مولکولی برای واکنش‌های پلیمریزاسیون و کمپلکس‌های ابرمولکولی دارند مهم می‌باشند [۸-۱۰]. از میان نانو ذرات فلزی، نانو ذرات برپایه مس به دلیل قیمت پایین و در دسترس بودن دارا بودن خواص مشابه به نانو ذرات فلزی دیگر بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۱ و ۱۲]. از نانو سیم‌های اکسید مس (CuO) می‌توان برای تجزیه و حذف فوتوکاتالیستی مواد رنگی سمی و مخرب استفاده کرد [۱۳]. اکسیدهای منگنز با توجه به خواص الکتریکی و مغناطیسی خود کاربردهای قابل توجهی را در زمینه‌های علمی و تکنولوژی به‌دست آورده‌اند. ساختار Mn_3O_4 دارای کاربردهای صنعتی زیادی از جمله کاربردهای کاتالیستی، مغناطیسی، الکتروشیمیایی و رفع آلودگی هواست [۱۴]. در این تحقیق نانو ذرات اکسیدی منگنز - مس توسط تخریب حرارتی کمپلکس $[Mn(phen)_2(H_2O)(\mu-NCS)Cu(NCS)_4]$

$(\mu-NCS)Mn(phen)_2(H_2O)$ تهیه شد.

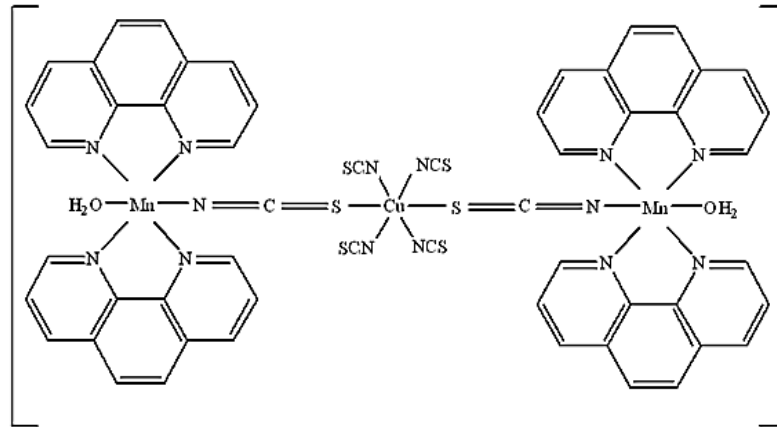
مواد و روش‌ها

کلیه مواد مورد استفاده در پروژه از شرکت مرک (Merck) و فلوکا (Fluka) با خلوص ۹۸ درصد خریداری شده‌اند.

برای تهیه نانو ذره $CuMn_2O_4$ ابتدا کمپلکس معدنی منگنز - مس تهیه شد.

روش کار

برای تهیه کمپلکس $[Mn(phen)_2(H_2O)(\mu-NCS)Cu(NCS)_4]$ ابتدا دو ترکیب آنیونی و کاتیونی تهیه شد. برای تهیه کمپلکس آنیونی $[Cu(SCN)_6]^{4-}$ ۱ میلی مول (۰/۰۸۵ گرم) $CuCl_2$ را در ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به آن ۱۰ میلی‌لیتر محلول آبی آمونیوم تیوسیانات (۶ میلی مول معادل ۰/۲۲۸ گرم) اضافه شد. محلول سبز رنگ به مدت ۴۸ ساعت در دمای $70^\circ C$ رفلاکس شد. برای تهیه کمپلکس کاتیونی ۲ میلی مول (۰/۱۹۷ گرم) منگنز (II) کلرید چهارآبه را در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول حل و به آن ۱۵ میلی‌لیتر محلول اتانولی حاوی ۴ میلی مول (۰/۴۰۲ گرم) $10,1-$ فنانترویلین افزوده شد. محلول حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای $70^\circ C$ رفلاکس گردید. و در نهایت رسوب‌های زرد بسیار کم رنگ تشکیل شد. سپس برای تهیه کمپلکس نهایی دو ترکیب آنیونی و کاتیونی به یکدیگر اضافه شدند. محصول نهایی پس از ۴۸ ساعت رفلاکس در دمای $70^\circ C$ ، صاف و رسوب به‌دست آمده جمع‌آوری گردید. ساختار پیشنهادی کمپلکس تهیه شده در شکل ۱ آمده است. جهت تهیه نانو ذرات کمپلکس تهیه شده به مدت ۵ ساعت در کوره با دمای $950^\circ C$ قرار گرفت.

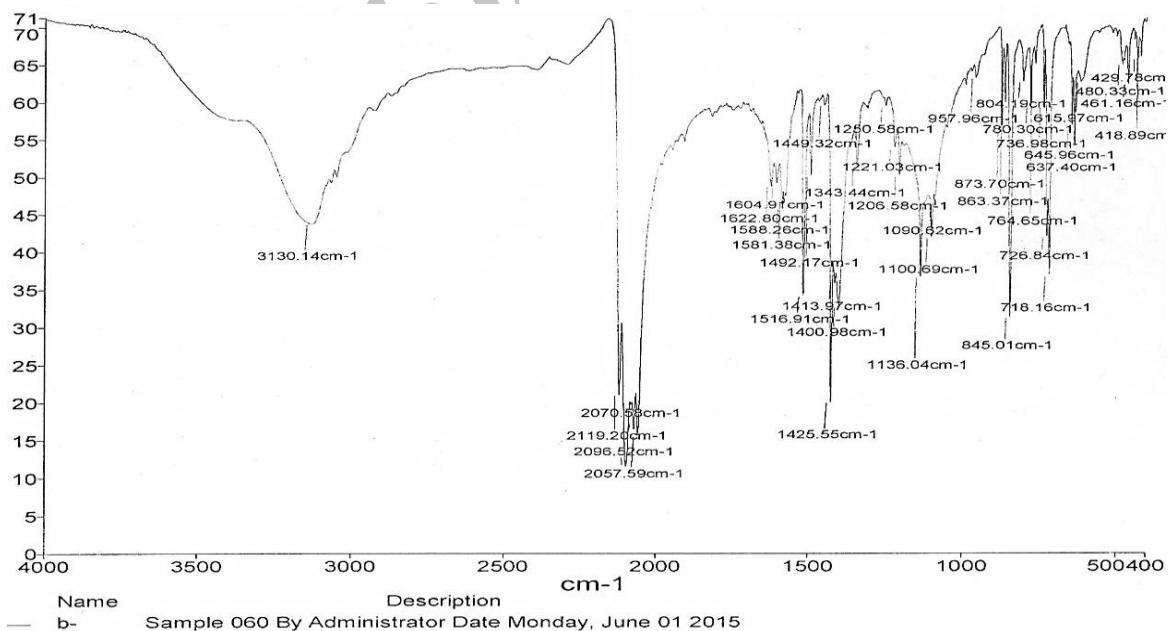


شکل ۱- ساختار پیشنهادی کمپلکس

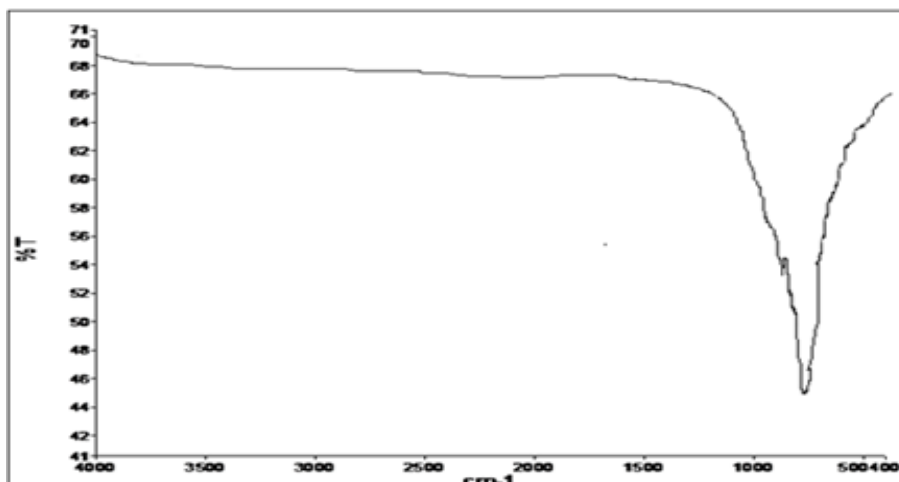
بحث و نتایج

می‌باشد. پیک‌های موجود در نواحی cm^{-1} ۷۲۶ و ۷۱۸ و ۷۶۴ و ۸۴۵ به ارتعاشات خمشی $C=C$ و $C=N$ حلقه فنانتروپین نسبت داده می‌شود [۱۷-۱۸]. شکل ۳ طیف مادون قرمز کمپلکس را پس از کلسینه شدن نمایش می‌دهد. پیک‌های موجود در نواحی cm^{-1} ۷۰۰ مربوط به اکسیدهای فلزی $Mn-O$ و $Cu-O$ می‌باشد [۱۹].

شکل ۲ طیف مادون قرمز کمپلکس را نمایش می‌دهد. پیک در cm^{-1} ۳۱۳۰ به ارتعاشات کششی $O-H$ نسبت داده می‌شود. همچنین فرکانس‌های موجود در نواحی cm^{-1} ۲۰۷۰ و ۲۱۱۹ و ۲۰۹۶ و ۲۰۵۷ مربوط به تیوسیانات می‌باشد که در حالت پل و ترمینال قرار گرفته‌اند [۱۵ و ۱۶]. پیک‌های ظاهر شده در نواحی cm^{-1} ۱۴۲۵ و ۱۵۱۶ و ۱۵۸۱ مربوط به ارتعاشات کششی $C=C$ و $C=N$ حلقه فنانتروپین



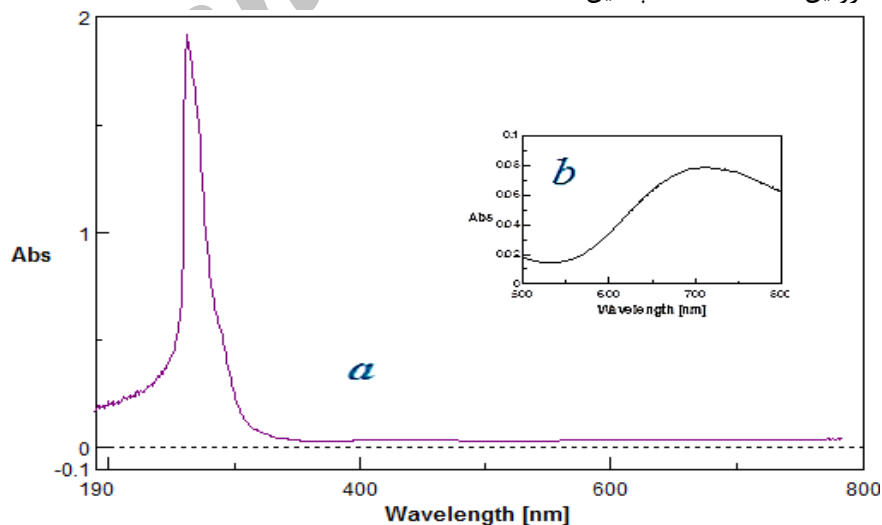
شکل ۲- FT-IR کمپلکس معدنی مس- منگنز



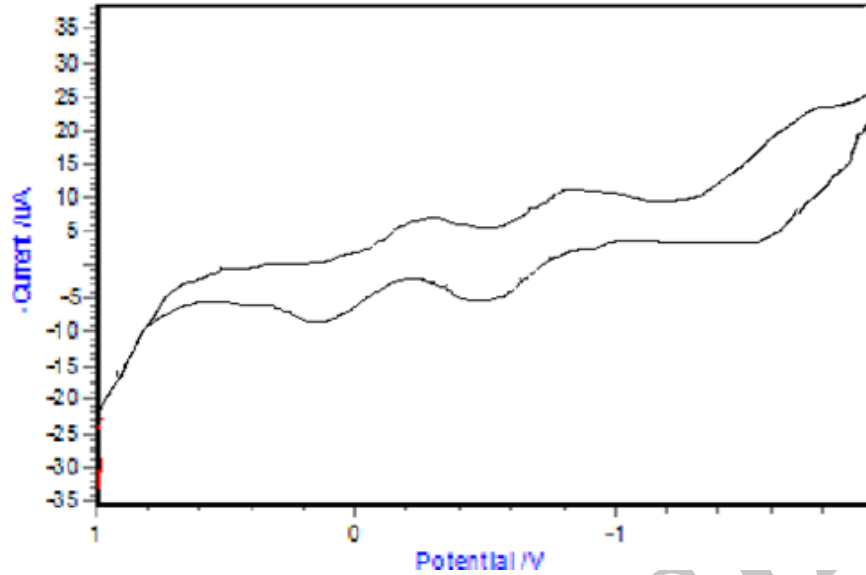
شکل ۳- طیف FT-IR کمپلکس بعد از کلسینه شدن به روش قرص KBr

$d \rightarrow d$ فلز مس در ناحیه 756 nm دیده می‌شود. انتقال الکترون در این ناحیه به ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_{2g}$ نسبت داده می‌شود [۲۱]. ولتاموگرام چرخه‌ای این کمپلکس در شکل ۵ نشان داده شده است. موج کاهش در محدوده $1/5 \text{ V}$ مربوط به لیگاند فنانترولین است [۲۲]. همچنین پیک‌های مربوط به جفت اکسایش- کاهش شبه برگشت‌پذیر $\text{Mn(I)}/\text{Mn(II)}$ و $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ مشاهده است [۲۳ و ۲۴].

طیف UV-vis کمپلکس سنتز شده در غلظت‌های 10^{-3} در محدوده مرئی و 10^{-5} M در محدوده فرابنفش در شکل ۴ نشان داده شده است. نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه 266 nm UV مربوط به انتقال درون لیگاندی ($n \rightarrow \pi^*$) و ($\pi \rightarrow \pi^*$) لیگاند SCN^- می‌باشد. برای یون منگنز II با توجه به آرایش d^5 پراسپین و غیر مجاز بودن انتقالات، با توجه به نمودار تانابه - سوگانو، بنابر انتظار، هیچ انتقالی مشاهده نشده است. در این کمپلکس جذب در نواحی $280-260 \text{ nm}$ مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ لیگاند فنانترولین است [۲۰]. همچنین انتقالات



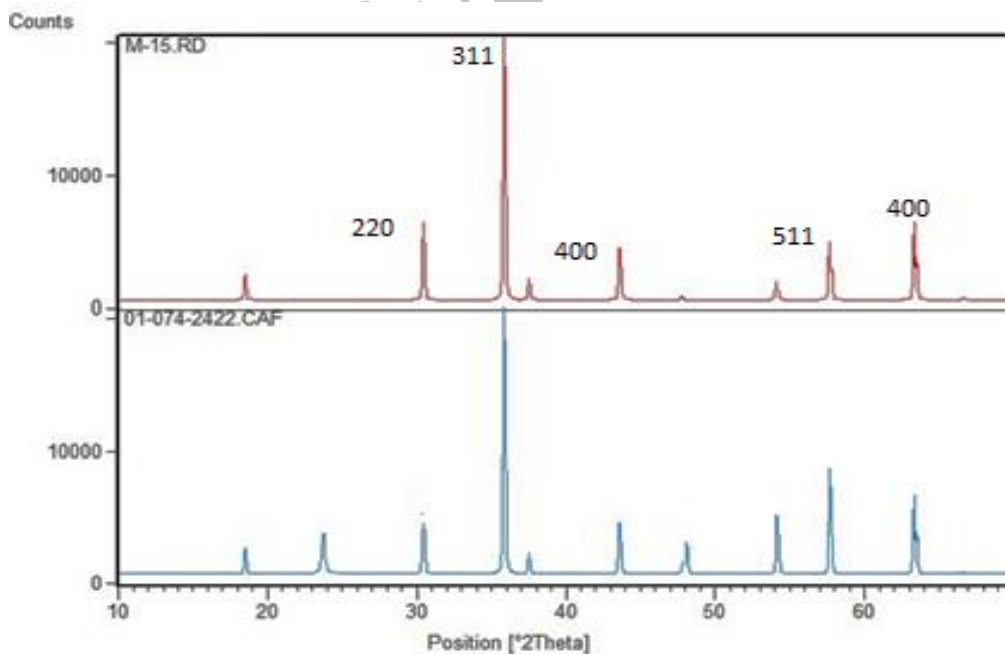
شکل ۴- طیف UV-vis کمپلکس سنتز شده در حلال DMF در غلظت‌های 10^{-3} M (b) در محدوده مرئی و 10^{-5} M (a) در محدوده فرابنفش



شکل ۵- ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس سنتز شده در حلال DMF و سرعت 100 mv/s در حضور الکترولیت حامل TBAH

میانگین اندازه ذرات با استفاده از معادله دبای شرر 18.07 nm تعیین شد [۲۵].

شکل ۶ الگوی XRD نانو ذرات اکسیدی تهیه شده را نشان می‌دهد. بلورهای سنتز شده تک فازی و دارای سیستم بلوری مکعبی هستند و با نمونه استاندارد ۰۱-۰۷۴-۲۴۲۲ تطابق دارند. پراش با بیشترین شدت دارای اندیس میلر (۳۱۱) با فاصله بین صفحات $1/35 \text{ \AA}$ و $2\theta = 69.716^\circ$ است.

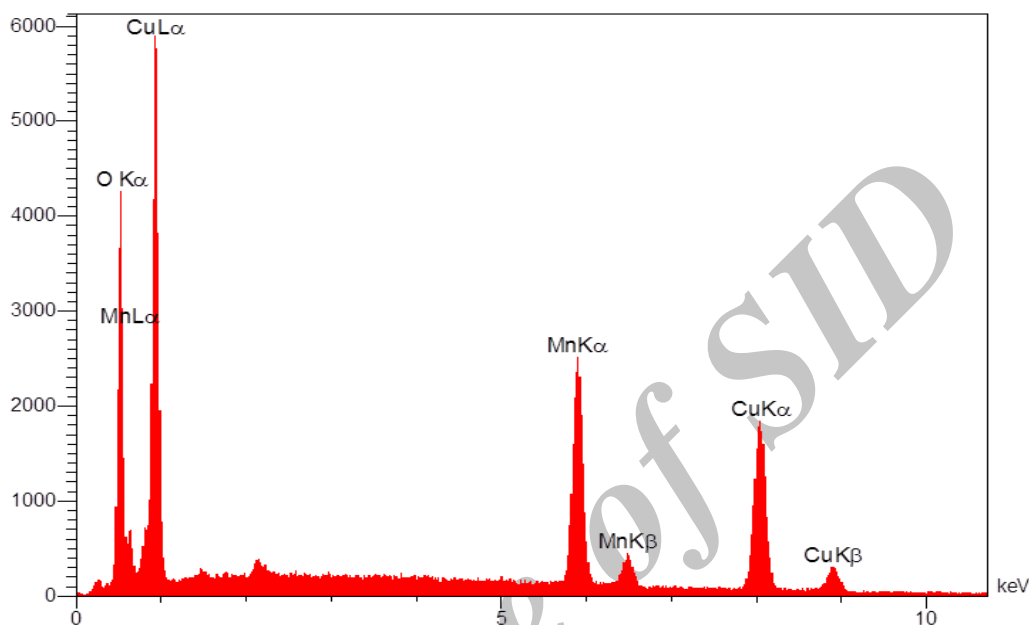


شکل ۶- الگوی XRD نانو اکسید CuMn_2O_4 بعد از کلسینه شدن

بلورهای سنتز شده تقریباً دارای مورفولوژی یکسان و کروی شکل هستند.

بررسی نتایج حاصل از طیف EDX این طیفسنجی نشان می‌دهد که نانوبلورهای سنتز شده از عنصرهای منگنز، مس و اکسیژن تشکیل شده است (شکل ۷ و جدول ۱).

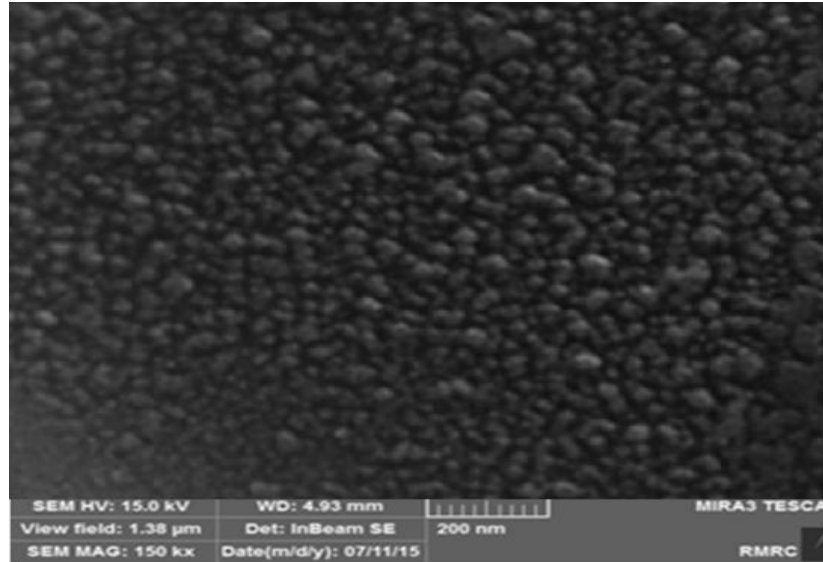
شکل ۸ تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانو



شکل ۷- طیف EDX نانو ذرات CuMn_2O_4 حاصل از کمپلکس سنتز شده

جدول ۱- نتایج مربوط به طیف EDX نانو اکسید CuMn_2O_4 کمپلکس سنتز شده

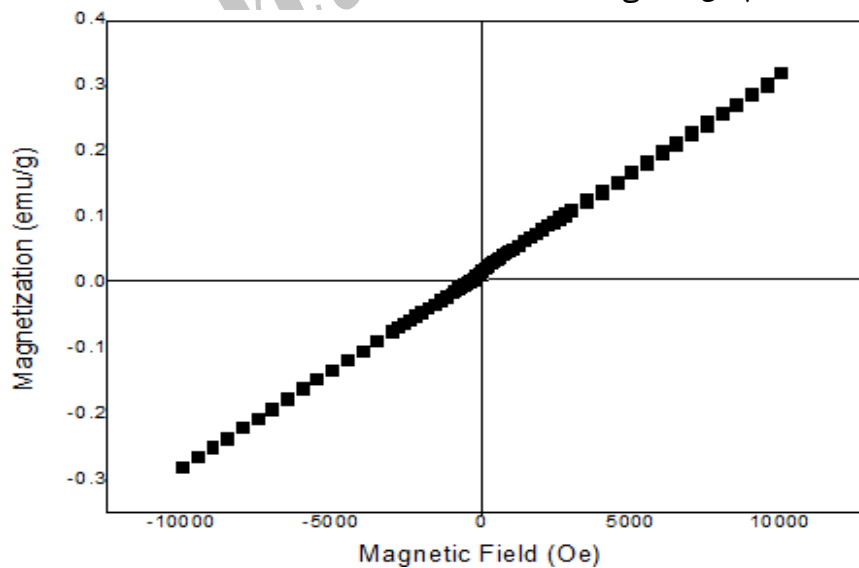
عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۲۳/۷۴	۵۴/۱۳
Mn	۷۴/۲۳	۳۰/۴۳
Cu	۵۳	۱۵/۴۴



شکل ۸- تصویر SEM نانو ذره CuMn_2O_4

فاقد حلقه هیستریزیس بوده و نمودار رفت و برگشت بر یکدیگر منطبق هستند [۲۶].

شکل ۹ نمودار هیستریزیس ترکیب شده را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی برای این ترکیب تأیید کننده این است که نانو ذرات به دست آمده پارامغناطیس می‌باشند؛ چون با توجه به این شکل $H_c=0$ است، جریان مغناطیسی به اشباع نرسیده و در ۱۰۰۰۰ ارستد به پایان رسیده است. همچنین منحنی به دست آمده



شکل ۹ - نمودار هیستریزیس حاصل از نانو اکسید سنتز شده

نتیجه گیری

رفتار مغناطیسی نانو ذرات توسط روش VSM بررسی گردید. نانو ذرات حاصل از روش کمپلکسومتری یک فازی و میانگین اندازه ذرات $18/07 \text{ nm}$ تعیین شد. رفتار مغناطیسی آنها پارامغناطیس می باشد.

سپاسگزاری

از حمایت های مالی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان قدردانی می نمایم.

هدف این تحقیق سنتز نانو ذرات توسط روش کمپلکسومتری می باشد. کمپلکس معدنی جدید تهیه شد و ساختار پیشنهادی آن توسط روش های طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی الکترونی، ولتامتری چرخه ای بررسی گردید. نانو ذرات حاصل با روش تخریب حرارتی تهیه شدند. ساختار آنها با روش های XRD, EDX, SEM و تایید و

References:

- 1- K. Lee.; Wang, Y.; Cao, G. Dependence of electrochemical properties of vanadium oxide films on their nano- and microstructures. *J. Phys. Chem. B*, 109, 16700-16704, 2005.
- 2- Wang, Y.; Takahashi, K.; Lee, K.; Cao, G. Nanostructured vanadium oxide electrodes for enhanced lithium-ion intercalation. *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 1133-1144.
- 3- I. Yu, T. Ebrahimi, S. G. Hatzikiriakos, P. Mehrkhodavandi, *Dalton Trans.* 44, 14248, 2015.
- 4- D. C. Aluthge, J. M. Ahn, P. Mehrkhodavandi, *Chem. Sci.* 6, 5284 (2015).
- 5- L. M. Aguirre-Díaz, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, M. Á. Monge, *RSC Adv.* 5, 7058 (2015).
- 6- S.J. Chalk, J.F. Tyson, *Anal. Chem.* 66: 660 (1994).
- 7- S.A. Bedell, A.E. Martell, *Inorg. Chem.* 22: 364 (1983).
- 8- K. Larsson, L. O. hrstroöm, *Inorg. Chim. Acta*, 357: 657 (2004).

9- K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Goërlle-Walrand, *J. Mater. Chem.* 14: 191 2004.

10- P. Lenaerts, A. Storms, J. Mullens, J. D'Haen, C. Goërlle-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Mater.*

17: 5194, 2005.

۱۱- عبیداوی، ع.، سنجایی، س.، بررسی تاثیر نسبت مولار Al:Mg بر خواص ساختاری نانوکاتالیست $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ MgO تولیدی به روش سل - ژل اصلاح شده، نشریه علمی پژوهشی مواد نوین، دوره ۵، شماره ۲۰، تابستان ۱۳۹۴، صفحه ۱۴۳-۱۵۴.

12-Umer, A., Naveed, S., Ramzan, N., Slection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles, *NANO: Bref Reports and Reviews*, Vol. 7(5), 2012.

۱۳- معمار غفاری، ن.، فرید، م.، کاظمی نژاد، ا.، تولید نانوسیم های اکسید مس با قابلیت تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده های آب، *Ceramics International*، جلد ۴۰، شماره ۱، صفحات ۵۲۱-۵۱۷، ژانویه ۲۰۱۴.

۱۴- مرسلی، ع.، نانو شیمی ابر مولکول ها، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۹.

- 15- Uhrecký, R., Svoboda, I., Ruzickova, Z., Koman, M., Synthesis, structure and magnetism of manganese and iron dipicolinates with N,N'-donor ligands, *Inorg Chim Acta*, 2014.
- 16- Uddin, M., Rupa, T., Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Some Thiocyanato Bridged Heteronuclear Complexes of Nickel, *Applied Chem Res*, 8, 45-56, 2014.
- 17- Amani, V., Safari, N., Notash, B., Iron(III) hetero-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline derivatives, chloride and dimethyl sulfoxide: synthesis, characterization crystal structure determination and luminescent properties, *IRAN CHEM SOC*, 10, pp.751-761, 2013.
- 18- Aman, M., Hamdani, H., Synthesis and Characterization of Caffeine and Phenanthroline complexes $[M(\text{phen})(\text{caf})_2X_2]$ $M = \text{Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)}$, $X = \text{SCN}^-, \text{CN}^-$, caf : caffeine, phen : (1,10)-phenanthroline, *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 6, pp. 465-473, 2014.
- 19- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, fifth ed., John Wiley & Sons Inc, New York, 1997.
- 20- Smestad, G. Gratzel, M. Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *Journal of Chemical Education*, Vol. 75, pp. 752-756, 1998.
- 21- Detoni, C. Carvalho, N.M.F. Desouza, R.O.M.A. Aranda, D.A.G. Antunes, Q.A.C. *Catalysis. Letters*, Vol. 129, pp. 79, 2009.
- 22- Ammann, M. baucrl, P. Synthesis and electronic properties of series of oligothiophene-[1,10]phenanthrolines, *Organic. Biomolecular. Chemistry*, Vol. 3, pp. 4143-4152, 2005.
- 23- Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd, Elsevier, 1989.
- 24- P.Zanello, *Inorganic Electrochemistry, theory, practice and application.*, R. S.C, 49, 66, 579-600, 2003.
- 25- Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, 1974.
- 26- Yi. Liu, D. J. Sellmyer, J. Shindo *Advanced Magnetic Materials*. Springer science, 2006, Vol. 4.