

## سنتز نانوذرات $\text{Cu}_0.5\text{Mg}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش رسوب دهی مستقیم و بررسی تاثیر

### آن بر کاهش مقاومت انتقال الکترون در سیستم‌های مبادله الکترون

آناهیتا ذوالفقاری<sup>۱</sup> - فرشاد طالشی<sup>۲\*</sup> - علی پهلوان<sup>۱</sup>

۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساری

۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۲۵

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۷/۰۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۲۳

#### چکیده

در این پژوهش نانو ذرات فریت منیزیم- مس به روش رسوب دهی مستقیم تهیه شد. فاز پودرها به روش پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین و میانگین اندازه بلورکها با فرمول شرر محاسبه گردید. مورفولوژی سطح این نانو ذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. همچنین برای مطالعه بر روی سیگنال‌های الکترونیکی نانوذرات حاصل از روش امیدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که افزایش دما و متعاقب آن افزایش اندازه نانوذرات، باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در قابلیت انتقال الکترون نانوذرات حاصله گردیده است. لذا می‌توان از این نانوذرات به عنوان یک اصلاح کننده سطوح الکترونی برای افزایش رسانندگی الکترونیکی بکار گرفت.

واژگان کلیدی: نانوذرات  $\text{Cu}_0.5\text{Mg}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، رسوب دهی مستقیم، نانوذره، سنتز.

#### ۱- مقدمه

در سالهای اخیر مطالعات گسترده‌ای بر روی مواد مختلف در مقیاس نانو صورت پذیرفته است. نتایج حاصل از تحقیقات محققین نشان می‌دهد که خواص شیمیایی و رفتار فیزیکی مواد در اندازه نانو، تفاوت قابل ملاحظه‌ایی با رفتار آنها در اندازه حجمی دارد. نانو ذرات فریت های مغناطیسی دارای ساختار اسپینلی  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  هستند که در آن M یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی مانند CO, Fe, Cd, Mg, Cu یا ترکیبی از آنهاست [۱]. به دلیل وجود اثرات کوانتومی این نانو ذرات دارای ویژگی های الکترونیکی و مکانیکی منحصر به فردی می باشند [۲,۳]. کاربرد این نانو ذرات در جاهایی مثل ذخیره سازی اطلاعات، باتری های لیتیومی، سنسورها، کاتالیست ها و مخصوصاً در بیوپزشکی عامل مهمی برای تحقیقات بر روی سنتز آنها می- باشد [۴]. کوچکی بیش از حد و بالا بودن نسبت سطح به حجم در نانوذرات باعث ایجاد خواص الکترونیکی و شیمیایی جدیدی در آنها می‌شود [۵]. روشهای مختلفی برای تولید نانوذرات مانند سل-ژل [۶]، هیدروترمال [۷,۸]، هم رسوبی [۹] و روش های مکانیکی [۱۰] وجود دارد. تفاوت در فرایند این روش ها، باعث تغییراتی در ساختار، مورفولوژی، اندازه نانوذرات و رفتار فیزیکی آنها می شود. روش رسوب دهی مستقیم به دلیل هزینه پایین و امکان کنترل اندازه‌ی نانوذرات (به واسطه کنترل بر فرایند هسته زایی و رشد آنها)، مناسب تر از سایر روش های متداول است [۱۱].

فریت منیزیم مس یکی از انواع فریت های اسپینلی، دارای خواص منحصر به فردی همچون پذیرفتاری مغناطیسی بالا، مقاومت الکترونیکی بالا، فعالیت کاتالیستی موثر، تلفات هیستریزیس پایین و تراوایی بالا می باشند. یکی از جنبه های مهم نانوذرات فریت منیزیم مس توانایی بالای آن ها در افزایش رسانندگی الکتریکی و کاهش مقاومت انتقال الکترون ( $R_{ct}$ ) در سیستم های مبادله الکترون در سطح یک رسانا می باشد. این موضوع مورد توجه بسیاری از فیزیکدانان و شیمی دانان در تهیه سنسورهای الکتریکی و سیستم های ذخیره سازی اطلاعات می باشد.

در این تحقیق ابتدا نانوذرات فریت منیزیم-مس به روش رسوب دهی تولید، بعد از مشخصه یابی تاثیر آن در کاهش مقاومت انتقال الکترون در سیستم های مبادله الکترون مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- مواد و تجهیزات لازم

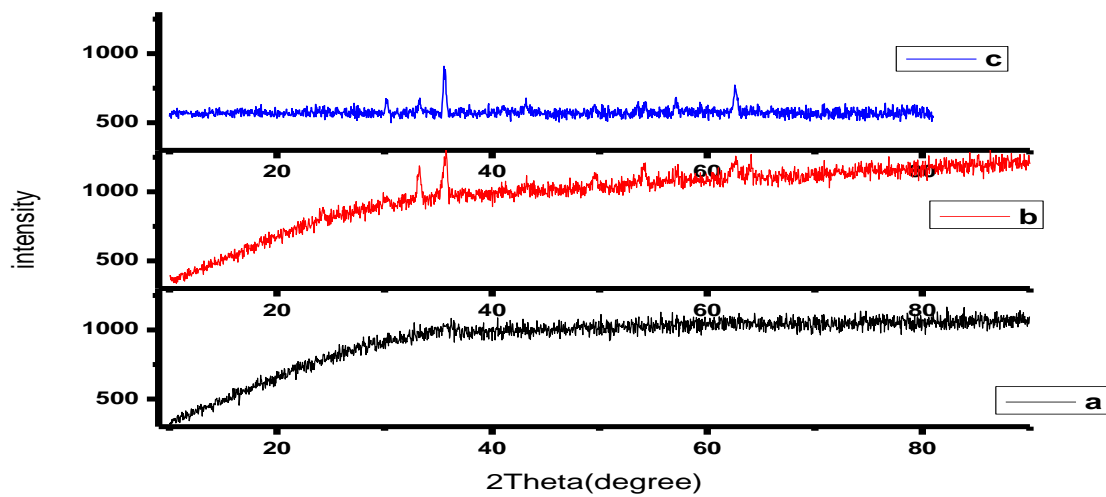
برای تهیه پودر  $Cu_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  نمکهای سولفات مس (II) پنج آبه ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) و کلرید آهن(III) شش آبه ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) و نیترات منیزیم شش آبه ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) و جهت رسوب دهی از محلول هیدروکسید آمونیوم ( $NH_4OH$ ) استفاده گردید. برای مطالعات الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستا/گالوانواستا  $\mu Autolab$  مدل  $\mu 3AUT71226$  استفاده شد.

## ۳- روش آزمایش

نانوذرات فریت منیزیم-مس در محلول آبی تهیه گردید. ابتدا مقدار  $0/23$  گرم سولفات مس،  $0/24$  گرم نیترات منیزیم و  $1/02$  گرم کلرید آهن را در آب دیونیزه حل نمودیم. مجموع نسبت مولی سولفات مس و نیترات منیزیم به غلظت کلرید آهن باید ۱ به ۲ باشد تا مقدار حجم کلرید آهن از دو نمک دیگر بیشتر شود. این کار باعث پیوند همه یونهای مس و منیزیم موجود در محلول با یونهای آهن می شود. محلول بدست آمده را بر روی هات پلیت و در دمای جوش تحت چرخش قرار دادیم. محلول آمونیوم (حدود ۱۴ سی سی) را بطور آبی به محلول تحت چرخش فوق اضافه نمودیم. در این هنگام سولفات مس و نیترات منیزیم و کلرید آهن در داخل مخلوط به کلوئیدهای  $Cu(OH)_2$ ،  $Mg(OH)_2$  و  $Fe(OH)_3$  تبدیل می شود. عمل چرخش تا رسیدن محلول حاصل به حالت فوق اشباع ادامه یافته است. پس از حصول رسوب مورد نظر، محلول حاصل را از کاغذ صافی عبور داده و با آب مقطر تا رسیدن به حالت خنثی شستشو دادیم. در سپس ماده مرطوب سنتز شده را در دمای  $120^\circ C$  خشک نمودیم. پودر خشک بدست آمده را تحت شارش گاز آرگون به مدت ۲ ساعت در دماهای مختلف  $400^\circ C$ ،  $600^\circ C$  و  $800^\circ C$  حرارت دادیم.

## ۴ - بحث

از آنجائیکه اندازه نانوذرات می تواند بر رفتار الکتریکی آنها تاثیر گذار باشد، لذا جهت مطالعه اثر دما بر اندازه نانوذرات  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ ، از نمونه در دماهای  $400^\circ\text{C}$ ،  $600^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  طیف XRD تهیه گردید (شکل ۱). با مقایسه طیف های حاصل با نمونه های سنتز شده از پژوهش دیگر محققان [۱۳]، نمونه های سنتز شده در این تحقیق دارای ساختار شیمیایی  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$  با فاز کریستالی هگزاگونال می باشند. میانگین اندازه نانوبلورک ها توسط رابطه شرر در پهنای نصف ماکزیمم ( $\beta$ ) طبق رابطه  $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$  محاسبه شد، که در آن  $D$  معرف اندازه میانگین بلورک ها در جهت تابش عمود بر  $X$ ،  $\lambda$  طول موج اشعه  $X$  برابر با  $0.154\text{nm}$  و  $k=0/9$ ،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع شدت ماکزیمم است [۱۴].

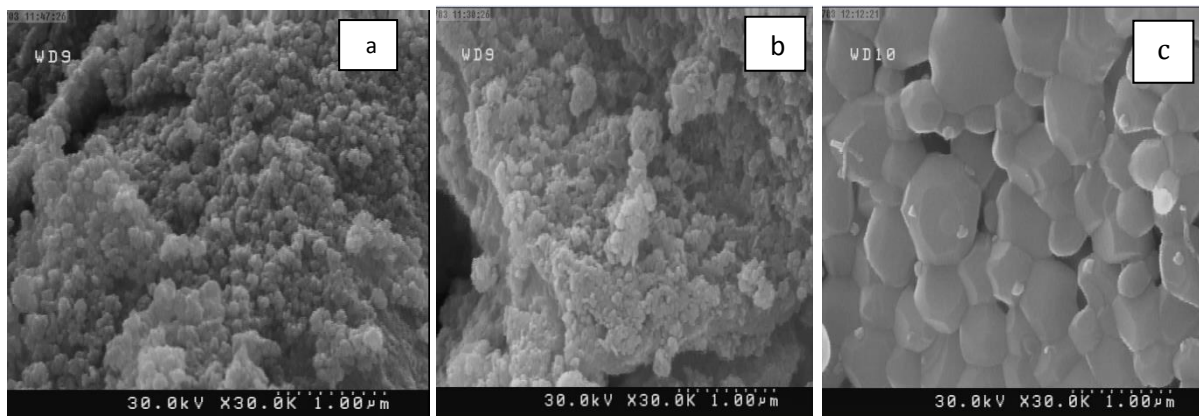


شکل ۱: طیف XRD حاصل از نمونه های پودر  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$  در دماهای (a)  $400^\circ\text{C}$ ، (b)  $600^\circ\text{C}$  و (c)  $800^\circ\text{C}$

با توجه به طیف های بدست آمده، مشاهده می شود که در دمای  $400^\circ\text{C}$  قله شاخصی دیده نمی شود. نمونه مورد نظر در این دما دارای ساختار آمورف می باشد. لذا نمی تواند دمای مناسبی برای تشکیل ساختار بلوری نانوذرات فریت مس-منیزیم باشد. با افزایش دما به  $600^\circ\text{C}$  ملاحظه می گردد که قله های معرف نانو ذرات نمایان شده و با افزایش دما تا  $800^\circ\text{C}$  از پهنای قله ها کم شده قله ها تیزتر می گردند که نشانه افزایش نظم بلوری نانو ذرات و نیز افزایش اندازه نانو ذرات می باشد. محاسبه اندازه تقریبی نانو ذرات  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$  با قراردادن اطلاعات مربوط به بلندترین پراش پرتو ایکس در رابطه شرر در دمای  $600^\circ\text{C}$ ،  $16/3$  نانومتر و در دمای  $800^\circ\text{C}$  برابر با  $22/3$  نانومتر تعیین گردیدند.

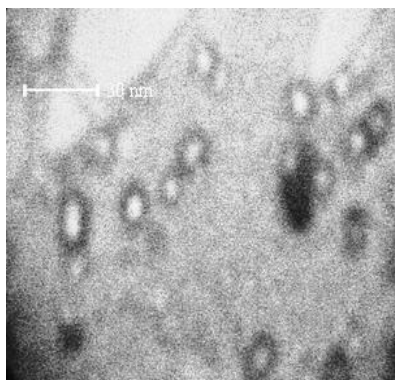
جهت مطالعه مورفولوژی پودر سنتز شده، از نمونه ها تصاویر میکروسکوپی SEM تهیه گردید. در شکل (۲-الف) تصویر SEM از نانوذرات  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$  در دمای  $400^\circ\text{C}$  نشان داده شده است. تصاویر بیانگر تشکیل نانوذراتی بسیار کوچک در این سنتز است. تصویر (۲-ب) نانوذرات دمای  $600^\circ\text{C}$  را نشان می دهد که در آن اندازه نانوذرات افزایش یافته و تشکیل دانه-

های درشت‌تری را نسبت به دمای  $400^{\circ}\text{C}$  داده اند. در شکل (۲-ج) ذرات در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد که به مراتب بزرگتر از نانو ذرات در دمای کلسینه  $600^{\circ}\text{C}$  می‌باشند. این تغییر به سبب افزایش انرژی جنبشی نانوذررات کوچکتر بهم چسبیده و نفوذ آنها به درون یکدیگر می‌باشد. این افزایش اندازه نانوذررات می‌تواند تاثیر مهمی بر رفتار فیزیکی آنها داشته باشد.



شکل ۲: تصویر SEM حاصل از نانو ذرات  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$  کلسینه شده دماهای (a)  $400^{\circ}\text{C}$  (b)  $600^{\circ}\text{C}$  و (c)  $800^{\circ}\text{C}$

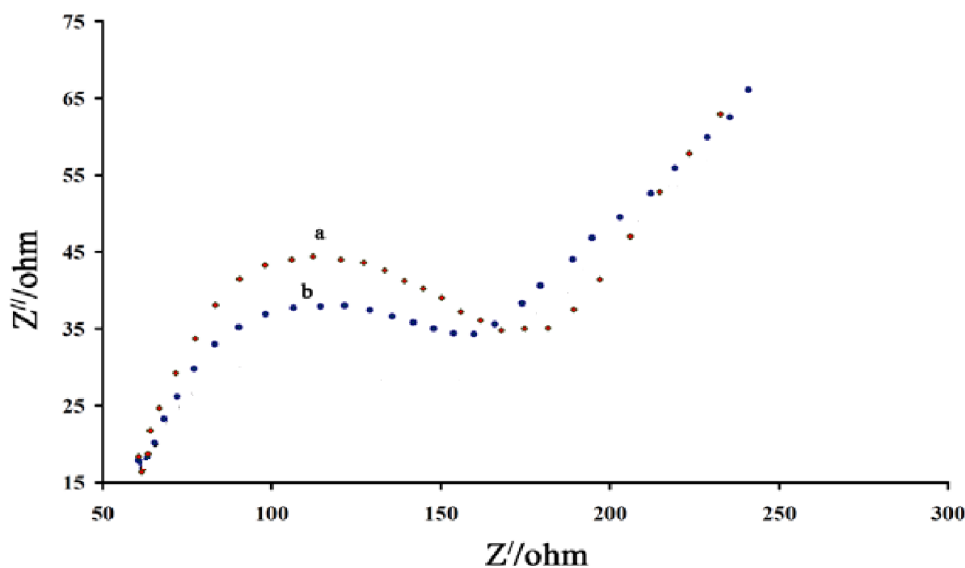
با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌توان اندازه دقیق‌تر نانو ذرات را مشخص کرد. لذا جهت مطالعه دقیق‌تر بر اندازه نانوبلورک‌ها، از نمونه در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری TEM تهیه گردید. در شکل (۳)، تصویر TEM از نانوذررات  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$  را نشان می‌دهد. از روی تصاویر TEM، به کمک نرم افزار اندازه گیری ابعاد، مقدار متوسط ابعاد نانوذررات  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$  تعیین گردید. نتایج حاصل از اندازه گیری اندازه نانوذررات، مقدار میانگین آن تقریباً برابر با  $15.5$  نانومتر بدست آمد. با مقایسه نتایج بدست آمده از محاسبه اندازه نانوذررات به روش شرر و تصاویر TEM، ملاحظه می‌شود که میانگین اندازه نانوذررات بدست آمده از دو روش دارای اختلاف کمی نسبت به هم می‌باشند. این اختلاف اندک می‌تواند به سبب چشم پوشی از سهم تنش در پهن شدگی قله ماکزیمم XRD باشد.



شکل ۳- تصویر TEM از نانوذررات  $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$  در دمای  $600^{\circ}\text{C}$

برای بررسی فرایند مبادله الکترون و تسریع این فرایند با نانوذرات فریت منیزیم-مس از تکنیک اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. بدین منظور محدوده فرکانس AC در محدوده ۶۰ تا ۲۵۰ هرتز انتخاب شد. نمودارهای نایکوئیست (امپدانس ظاهری بر حسب امپدانس حقیقی) از الکترواد اصلاح شده در حضور ۰/۱ میلی مولار از نمک  $K_4[Fe(CN)_6]$  با استفاده از پتانسیل DC ۵۰۰ میلی ولت در شرایط pH خنثی ثبت شد.

شکل زیر طیف نایکوئیست ۱ میلی مولار ترکیب  $K_4[Fe(CN)_6]$  را در محلول ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم در سطح الکترواد خمیر کربن ساده (a) و خمیر کربن اصلاح شده با نانو ذره  $CuMgFe_2O_4$  (b) نشان می‌دهد. بدین منظور در محدوده فرکانسی ۵۰ تا ۳۰۰ هرتز طیف امپدانس به صورت جداگانه در حضور این ترکیب و با دو الکترواد مختلف ثبت و مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۴: منحنی نایکوئیست الکترواد خمیر کربن ساده (a) و الکترواد خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات  $CuMgFe_2O_4$  کلسینه شده در دمای  $^{\circ}C$  ۶۰۰ (b)

همانطور که اطلاع داریم قطر نیم دایره در منحنی‌های نایکوئیست با میزان مقاومت انتقال بار رابطه مستقیم دارد. براین اساس مقایسه طیف بدست آمده برای ماده استاندارد هگزاسیانوفرات در سطح رسانایی که از نانوذره استفاده شده در مقایسه با رسانایی (الکترواد) که نانوذره استفاده نشده نشان دهنده میزان مقاومت انتقال الکترون کمتری است. این موضوع نشان می‌دهد که این نانوذره سنتزی می‌تواند در تهیه سنسورهای شیمیایی با رسانندگی بالا مقاومت پایین مورد استفاده قرار گیرد.

## ۵- نتیجه گیری

در این تحقیق هدایت الکتریکی نانوذرات  $CuMgFe_2O_4$  مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات مورد نظر به روش رسوب دهی مستقیم تهیه گردیدند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما از  $^{\circ}C$  ۴۰۰ به  $^{\circ}C$  ۸۰۰، با در هم فرو رفتن نانوذرات

درون یکدیگر، تشکیل ذراتی با ابعاد بزرگتر را داده‌اند. با توجه به تصاویر SEM با افزایش دما ذرات بصورت کلوخه ای در می‌آیند. با بررسی کارایی این نانوذرات در تسریع مبادله الکترون در سطح یک رسانا، به این نتیجه رسیدیم که در سطح رسانایی که از نانوذره استفاده شده در مقایسه با رسانایی(الکتروود) که نانوذره استفاده نشده دارای میزان مقاومت انتقال الکترون کمتری است.

## ۶- مراجع :

- [1] B. Cullity. Introduction to Magnetic Materials (John Wiley & sons), (2009).
- [2] X.L.Hu, Y.J.Zhu and S.W. Wang, Materials Chemistry and Physics, 88(2004)421.
- [3] ر. مرادی، ه اعرابی، ح کریمی مله ، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، ۳۱(۱۳۹۳)۱۰۱-۱۱۲.
- [4] ع دهنو خلجی، ز دهنوی، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، ۳۱(۱۳۹۳)۳۹-۴۴.
- [5] Q. Chen. physicochem, Eng,336(2009), 130-134.
- [6] A. Ahlawat. Journal of Sciencedirect, 323 (2011) 2049.
- [7] H.Jianzhen. Journal of Sciencedirect,63 (2009) 1183-118
- [8] ش خادمی نیا، م بهزاد، ع عالمی، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، ۳۲(۱۳۹۳)۷۵-۸۰.
- [9] J. Jacob. Journal of App physics , 107 (2010).
- [10] N.H. Vasoya. Journal of Sciencedirect36(2010) 947-954.
- [11] H. ghandoor. international journal of electrochemical science, 7,(2012) , 5734-5745.
- [12] J.Balavijayalakshmi. Open Chemistry,(2014),397-399.
- [13] D.N. Bhosale. Materials chemistry and physics, 59(1999) 57±62.
- [14] ای. داگلاس. اصول تجزیه دستگاهی. چاپ اول(۱۳۸۲).