بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی نانوکامپوزیت مغناطیسی آهن بر پایه‌ی گرافن

انصاری ، نرگس[۱] ؛ فقهی ، فاضله[۱]؛ صابری مدبر ، فرشته[۱]

[۱]گروه فیزیک دانشگاه الزهرا ، ونک ، تهران

چکیده

نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی آهن بر پایه گرافن.علاوه بر خواص الکتریکی منحصر به‌فرد گرافن، خواص مغناطیسی چشمگیر آهن و اکسیدهای آن را نیز دارا می-باشند. در این پژوهش با تهیه‌ی نانوکامپوزیت گرافن و آهن به روش سایش‌الکتروشیمیایی به بررسی فازهای تشکیل‌دهنده‌ی آن به کمک الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) و بافت و اندازه‌ی ذرات با عکسبرداری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و منحنی پسماند مغناطیسی با مغناطش سنج نوسانی (VSM) پرداخته ایم. این کامپوزیت با مغناطش اشباع ۱۸۵/٤ و مقاومت الکتریکی حدود 10^{-5} اهم بر سانتی‌متر نسبت به نانوذرات اکسید آهن، مغناطیسی‌تر و رساناتر است و گرافن بهبود یافته با ذرات آهن و اکسیدهای آن به مراتب خواص مغناطیسی و رسانندگی بهتری نسبت به اجزای آن نشان می‌دهد.

Electrical and magnetic properties of graphene-based Iron magnetic nanocomposites

Ansari, Narges[1]; Feghhi, Fazeleh[1]; Saberi Modaber, Fereshteh[1]

[1] Department of Physics, Alzahra University, Tehran,

Abstract

Iron-graphene magnetic nanocomposites are very beneficial due to the graphene amazing electrical characters. In this study Iron-graphene composition was prepared by electrochemical exfoliation and the crystallographic structures of the materials characterized with XRD measurement. Morphological structure and magnetic properties of nanocomposite studied by TEM microscope and VSM analysis. This composite showed to have saturation magnetization as high as 185.4 emu/gr and electrical conductivity in the order of 10^{-5} Ohm.cm^{-1} which is far more magnetic and conductive than Iron oxides, this indicates electrical and magnetic superiority of graphene based magnetic nanocomposites.

PACS No. 61.00, 70.00, 73.00, 75.00, 75.20, 81.05

مقدمه

کامپوزیت‌ها ترکیباتی ساخته شده از چند ماده‌ی مختلف می-باشند که اجزای آن‌ها به‌سادگی قابل تشخیص هستند. کامپوزیت کردن روش معمول و ساده‌ای برای تغییر یا بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی مواد به شمارمی‌رود. نانوکامپوزیت یک یا چند جزء آن، ابعادی در مقیاس نانومتر دارد. نانوکامپوزیت‌ها ترکیباتی دو فازی هستند که فاز اول ساختار بلوری است که پایه یا ماتریس نانوکامپوزیت محسوب می‌شود. فاز دوم ذراتی در مقیاس نانومتر می باشند که به عنوان تقویت کننده به منظور اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی و خواص مغناطیسی در درون فاز اول (ماده پایه) توزیع می شوند. اجزاء نانوکامپوزیتها بر اثر برهمکنش سطحی بین ماده‌ی پایه و مواد پرکننده، به‌طور هم‌زمان از ویژگی‌های نانو مواد و برهم‌کنش‌های سطحی برخوردار می-شوند. نوع و میزان این برهمکنشها نقش مهمی در خواص مختلف نانوکامپوزیت‌ها همچون خواص نوری، خواص الکتریکی، مکانیکی و مغناطیسی آنها دارد [۱].

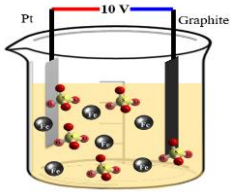
نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن مزایای بسیاری به علت ضخامت بسیار کم، رسانندگی بالا و سطح ویژه‌ی بسیار زیاد دارند که توجه پژوهشگران را در زمینه‌های متعددی به خود جلب کرده-است [۱]. از سوی دیگر نانوذرات آهن با ویژگیهای الکتریکی و مغناطیسی در خور توجه، تقویت‌کننده مناسبی برای خواص مغناطیسی گرافن به‌شمار می‌رود. علاوه بر این آهن به عنوان فراوان ترین و پایدارترین فلز، مزیت در دسترس بودن با قیمت

مناسب را برای کاربردهای صنعتی به ارمغان می‌آورد. نقطه ضعف عمده‌ی نانوذرات آهن، واکنش‌پذیری بسیار زیاد آن‌ها در حضور اکسیژن و تولید انواع اکسیدهای آهن است که با توزیع آنها روی سطح گرافن می‌توان تا حدود زیادی این مشکل را جبران نمود و قابلیت تولید کامپوزیت‌های پایدار با خواص بهبود یافته‌ی الکتریکی و مغناطیسی را به‌دست آورد. چنین ویژگیهایی کامپوزیت گرافن و آهن را برای گستره‌وسیعی از کاربردهای مگنتوالکترونیکی و مگنتو اپتیکی مطرح می‌کند، در این میان تهیه‌ی آسان و ارزان کامپوزیت به روش سایش الکتروشیمیایی نیز از هر جهت برای کاربردهای کلان صنعتی مناسب است.

در این پژوهش به منظور ارزیابی نانوکامپوزیت آهن و گرافن ساخته شده با روش سایش الکتروشیمیایی برای کاربردهای الکترونیکی به مشخصه یابی خواص شیمیایی، مغناطیسی و الکتریکی و تفسیر نتایج حاصل از آن پرداخته ایم.

تهیه و مشخصه یابی نانوکامپوزیت:

نمونه به روش سایش الکتروشیمیایی با سلول تشکیل شده از یک قطعه ویفرسیلیکونی لایه نشانی شده با پلاتین به عنوان آند، فویل گرافیت به عنوان کاتد و الکترولیت محلول ۰/۱ مولار سولفات آهن ۷ آبه (Merck) محلول در آب مقطر و با اتصال به اختلاف پتانسیل مستقیم ۱۰ V ساخته شد که در شکل ۱ نمایش داده شده است. واکنش در مدت زمان ۳ ساعت و در دمای اتاق صورت گرفت. پودر مغناطیسی سیاه رنگ تشکیل شده پس از جداسازی و شستشو با آب مقطر در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک و برای جلوگیری از اکسیداسیون احتمالی از تماس با هوا دور نگه داشته شد.

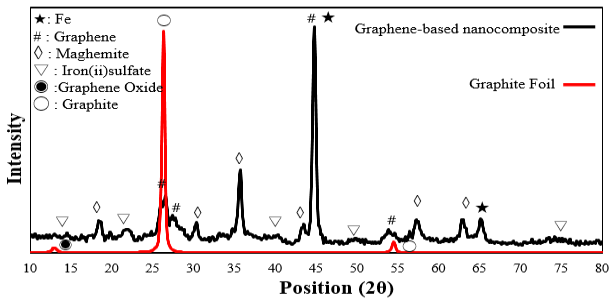


شکل۱: چیدمان سلول الکترو شیمیایی استفاده شده در تهیه نمونه. روند تشکیل نانوکامپوزیت از صفحات لایه‌برداری شده‌ی گرافن و جایگزینی سطح آن با نانوذرات آهن و اکسید آن مشاهده می‌شود.

برای بررسی فازهای سازنده، اندازه‌ی ذرات و بافت کامپوزیت ساخته شده آنالیز XRD با دستگاه X-ray diffractometer مدل STOE-STADI با فیلمان مس $\lambda = 1.54060°A$ و عکسبرداری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips120CM استفاده شده‌است. جهت بررسی دقیقتر فویل گرافیت اولیه نیز مورد بررسی فازی قرار گرفت تا از ناخالصیهای موجود در آن اطلاعات دقیق در دست باشد.

همانطور که در شکل۲ قابل مشاهده‌است؛ مقدار قابل توجهی آهن خالص Fe^0در نمونه وجود دارد $(2\theta=44.8)$ و پیکهای اکسید آهن Fe_2O_3 در فاز فرومغناطیسی مگمایت به وضوح دیده می شود. همچنین مقدار ناچیزی از نمک الکترولیت واکنش $FeSO_4$ نیز در نمونه مشاهده می‌شود. نکته ی قابل توجه دیگر پیک پهن در حوالی $2\theta=26$ است که بنابر مطالعات انجام شده [۲] دلالت بر وجود صفحات دو بعدی گرافن می کند.

بررسی الگوی فویل گرافیت نشان می‌دهد که حدود دو درصد اکسید گرافیت به عنوان ناخالصی در کاتد اولیه وجود داشته که در طول روند واکنش به گرافن تبدیل شده و در نمونه ی نهایی حضور ندارد و پیک تیز و قوی گرافیت به مجموعه پیکهای ضعیف‌تر شکسته شده که مؤید تشکیل صفحات گرافن است [۲].

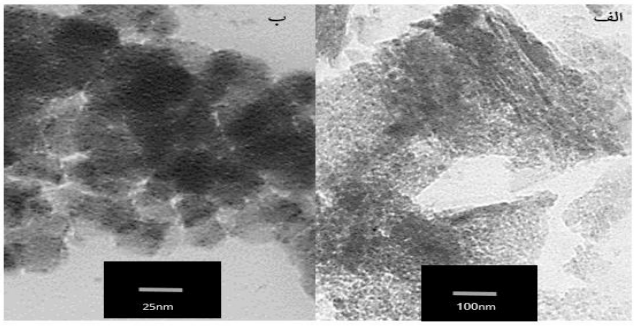


شکل۲: الگوی پراش پرتوی ایکس کامپوزیت و فویل گرافیت

محاسبات مبتنی بر شدت و پهنای پیکها در الگوی پراش پرتوی ایکس، درصد فازهای تشکیل دهنده ی کامپوزیت را ۴۳ درصد آهن، ۳۷ درصد اکسید آهن و ۱۵ درصد گرافن و میانگین سایز ذرات را ۲۰ نانومتر تخمین می زنند. علی‌رغم اینکه واکنش در محیط آبی صورت گرفته و انتظار می رفت که آهن به‌طور کامل به اکسیدهای پایدار خود نظیر مگنتایت یا مگمایت تبدیل شود اما

حضور پررنگ و شدید آهن خالص نشان از تشکیل آرایش هسته-پوسته از آهن و اکسید آن دارد که لایه‌ی مرکزی را از تماس با عوامل اکسیدکننده محفوظ داشته‌است. این آرایش پایداری خواص فیزیکی و شیمیایی کامپوزیت را بالا برده وآن را برای به کار گیری در حضور هوا، آب یا سایر عوامل اکسید کننده مناسب می‌سازد.

تصاویر به‌دست آمده از TEM به وضوح شکل صفحات گرافن که نانوذرات آهن و اکسید آهن روی آن پخش شده اند را به نمایش می گذارند (شکل۳ الف). همچنین با بزرگنمایی بیشتر روی توده‌هایی که روی مرز صفحات گرافنی تجمع دارند ساختار هسته-پوسته‌ی آهن و اکسید محافظ آن آشکار می شود (شکل۳ ب). در این ساختار لایه‌ی مرکزی و تیره‌تر هسته‌ی آهنی وهاله‌ی کمرنگ‌تری که گرد آن را فراگرفته اکسید آن(مگمایت) را نشان می‌دهد [۳]. با بررسی تصاویر بزرگنمایی شده، بیشترین فراوانی در اندازه‌ی ذرات در بازه‌ی ۲۰ تا ۳۰ نانومتر به دست می‌آید که با تخمین محاسباتی XRD سازگار است.

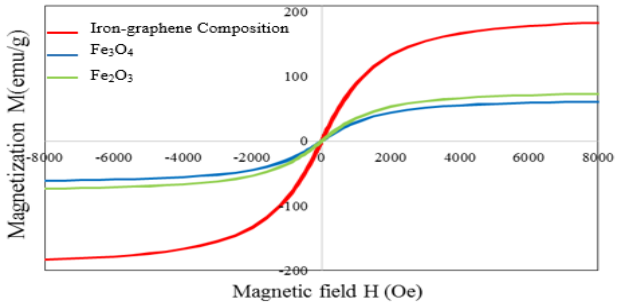


شکل۳: نتایج عکس برداری با میکروسکوپ الکترونی عبوری

بررسی رفتار مغناطیسی

برای مطالعه‌ی رفتار مغناطیسی نمونه از مغناطیس سنج ارتعاشی VSM استفاده شد که منحنی پسماند مغناطیسی به‌دست-آمده نشان داده‌شده در شکل٤، طبیعت ابرپارامغناطیسی نمونه را به خوبی به نمایش می‌گذارد که مؤید در هم شکسته شدن حوزه‌های مغناطیسی آهن با ورود به مقیاس نانو می باشد [٤].

نکته ی حائز اهمیت مقدار مغناطش اشباع (M_S) نانو کامپوزیت برابر با ۱۸۵/٤ emu/g و تقارن کامل آن نسبت به محورهای مختصات است. لازم به ذکر است که مطالعات انجام شده گرافن را از نظر مغناطیسی دیامغناطیس [٤]، مگمایت با شبکه‌ی مکعبی شکل را در حالت توده فرومغناطیسی و با ورود به حوزه‌ی نانو دارای خاصیت ابرپارامغناطیس [٤] ارزیابی کرده‌اند. با این وجود پاسخ این نانوکامپوزیت به تغییرات میدان مغناطیسی بسیار بیشتر از مقادیر گزارش شده برای نانوذرات اکسید آهن (مگنتایت و مگمایت) بوده که بزرگترین مزیت وجود نانوذرات آهن خالص در این نانوکامپوزیت است. از سوی دیگر خواص مغناطیسی نانو ذرات آهن به شدت به اندازه و شکل ذرات و میزان اکسیدشدگی آن‌ها وابسته است [۵] زیرا در مواد مغناطیسی با عبور از تودههای حجیم و ورود به مقیاس نانو، مغناطش اشباع به دلیل افزایش چشمگیر نسبت سطح به حجم در ذرات و پررنگ شدن نقش بی نظمی در ممانهای سطحی به طور چشمگیری کاهش می-یابد، همین امر سبب بستگی شدید بین شکل و اندازه با میزان مغناطش ماده می‌شود که این اثر در مرز بین دو ماده‌ی مغناطیسی با وضوح بیشتری مشاهده می‌شود [٦]. بدین ترتیب سهم اصلی مغناطش متعلق به نانوذرات آهن است که می‌تواند توسط عواملی نظیر کاهش اندازه‌ی ذرات و به تبع آن بی نظمی‌های ممان‌های مغناطیسی در سطح نانوذرات و نواحی مرزی در آرایش هسته-پوسته کاهش یافته باشد.

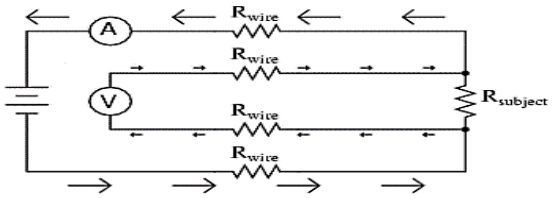


شکل٤: مقایسه‌ی منحنی‌های پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت گرافن - آهن، مگنتایت، مگمایت

مشخصه یابی الکتریکی

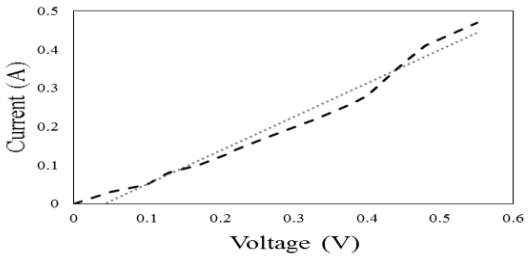
جهت مطالعه‌ی رفتار الکتریکی نانوکامپوزیت منحنی ولتاژ-جریان آن مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ابتدا از پودر نانوکامپوزیت با اعمال فشار قرص تهیه و پس از آن مقاومت قرص حاصل و اندازه‌ی آن تعیین شد. در آزمون اولیه مقاومت قرص بسیار کم و قابل مقایسه با مقاومت اجزای مدار از جمله سیم‌ها تخمین زده‌شد. برای حذف خطای ناشی از این مسئله از روش چهار سیم کلوین مطابق مدار شکل۵ استفاده شد. در این روش

ولتمتر اثرات ناشی از عبور جریان از سیم‌ها را اندازه نمی‌گیرد و دقت اندازه‌گیری مقاومت تا حد مناسبی بهبود می‌یابد. همچنین برای کاهش عوامل مؤثر تمام اتصالات با چسب نقره چسبانده شد و دمای قرص نیز به دقت کنترل شد تا اثرات دما بر مقاومت آن قابل صرف نظر باشد.



شکل۵: شمای مدار روش کلوین برای اندازه‌گیری مقاومت

آزمایش در بازه‌ی ۰ تا ۰/۶ ولت که دمای قرص تغییر چشمگیری نداشت انجام شد و نتایج آن به خوبی رفتار اهمی مقاومت نانوکامپوزیت را به نمایش می‌گذارد (شکل۶). با در نظر گرفتن چگالی و اندازه‌ی قرص و منحنی حاصل، مقاومت نانوکامپوزیت در حدود 10^{-5} اهم–سانتی‌متر به دست آمد که معادل رسانندگی۲۰۰ زیمنس بر سانتی‌متر است. این مقدار نشان دهنده‌ی رسانندگی نسبتا بالا و امکان استفاده‌ی کارآمد این کامپوزیت در ابرخازن‌ها و باتری‌هاست.



شکل۶: منحنی ولتاژ جریان شامل داده‌های خام (خط چین) و خط برازش شـده (نقطه چین)

هر چند رسانندگی گرافن خالص بسیار بالا گزارش شده اما نظر به سهم بالای ترکیبات آهنی خصوصا اکسید آهن در کسر جرمی آن رسانندگی این کامپوزیت بیشتر از آهن و ترکیبات آن ناشی شده است. گزارش‌های زیادی از رسانندگی مقاومت مواد مشابه بر پایه‌ی گرافن با خاصیت مغناطیسی قابل توجه موجود نیست و موارد موجود مرتبه ای حدود ۱۰۰ برابر کمتر را ثبت کرده اند؛با این وجود جهت مقایسه‌ی بهتر به گزارش‌های موجود از رسانندگی اجزای سازنده‌ی این کامپوزیت توجه کرده‌ایم. رسانندگی برای گرافن [۷]، آهن خالص [۸] و اکسیدآهن در فاز γ-Fe_2O_3 [۹] به ترتیب در مرتبه‌ی 10^{4}، 10^{6} و ۱ زیمنس بر متر اندازه‌گیری شده اند. همین مقایسه غلبه ی تاثیر مگمایت بر رسانندگی کامپوزیت را آشکار می‌کند زیرا ذرات آهن در پوششی از مگمایت احاطه شده‌اند و تماس مستقیم با لایه‌ی گرافنی ندارند و تبادل الکترون بین آهن و گرافن محدود به عبور از حدفاصل مگمایت است با این حال حضور آهن و گرافن باعث شده رسانندگی حدود ۱۰ برابر بیشتر از مگمایت و ۱۰۰ برابر بیشتر از نمونه‌های مشابه [۱۰] باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش به بهبود خواص مغناطیسی گرافن با تهیه کامپوزیت تقویت شده با آهن به روش سایش الکتروشیمیایی پرداخته و رفتار الکتریکی و مغناطیسی کامپوزیت را با نتایج پژوهش‌های قبلی مقایسه شده است. نانوکامپوزیت آهن بر پایه‌ی گرافن از نظر مغناطیسی به مراتب قوی‌تر از نانوذرات اکسید آهن بوده و از نظر الکتریکی نیز رسانندگی بالاتری دارد.

مرجع‌ها

[1] Mahmood, Nasir, et al. "Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells." *Journal of Materials Chemistry A* **2** (2014) 15-32.

[2] Kim, H. K., Kamali, A. R., Roh, K. C., Kim, K. B., & Fray, D. J. "Dual coexisting interconnected graphene nanostructures for high performance supercapacitor applications" *Energy & Environmental Science*. **9** (2016) 2249-2256.

[3] Guo, Juan, et al. "Synthesis of Fe nanoparticles@ graphene composites for environmental applications." Journal of hazardous materials **225** (2012) 63-73.

[4] Heidari, Elham Kamali, et al. "NiFe 2 O 4/graphene nanocomposites with tunable magnetic properties." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **379** (2015) 95-101.

[5] Gangopadhyay, S., et al. "Magnetic properties of ultrafine iron particles." Physical Review B **45**(17)(1992) 9778.

[6] Lu, Lirong, et al. "Synthesis and characterization of Fe-Fe2O3 core-shell nanowires and nanonecklaces." Crystal growth & design **7** (2007) 459-464.

[7] Park, Sungjin, and Rodney S. Ruoff. "Chemical methods for the production of graphenes." Nature nanotechnology 4.4 (2009) 217-224

[8] Huber, Dale L. "Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles." Small **1**(5) (2005) 482-501.

[9] Xiaotun, Yang, et al. "Magnetic and electrical properties of polypyrrole-coated γ-Fe2O3 nanocomposite particles", Nanotechnology **14**(6) (2003) 624.

[10] He, Hongkun, and Chao Gao. "Supraparamagnetic, conductive, and processable multifunctional graphene nanosheets coated with high-density Fe3O4 nanoparticles." ACS applied materials & interfaces **2(**11**)** (2010) 3201-3210.