

اثر بستر نانولوله‌های کربنی بر نانوذرات $\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تهیه شده به روش رسوب دهی مستقیم و بررسی تاثیر آن بر کاهش مقاومت انتقال الکترون در سیستم های مبادله الکترون

آناهیتا ذوالفقاری^۱ - فرشاد طالشی^۲ - علی پهلوان^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، علوم و تحقیقات مازندران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساری، مازندران

۲- گروه فیزیک، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر

چکیده

در این تحقیق پودر نانو ذرات $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ و نانو کامپوزیت $\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ به روش رسوبگذاری مستقیم، سنتز شد. پودر های حاصله توسط دستگاه پراش پرتو X (XRD , D_8 -ADVANCE-Bruker) و مورفولوژی ذرات به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM , Philips، $3000x$) مورد مطالعه و اثر بستر نانولوله‌های کربنی بر این نانو ذره و تأثیر کاهش مقاومت انتقال الکترون برای سیستم‌های مبادله الکترون در حضور این نانو ذرات و نانو کامپوزیت بررسی شد. برای بررسی تأثیر ذرات حاصله بر روی سیگنال‌های الکتریکی از روش امپدانس الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه $\mu\text{Autolab}$ مدل $\mu\text{3AUT71226}$ استفاده شد.

Synthesis of $\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticle by chemical precipitation method and its effect on reduction of charge transfer resistant in electron transfer systems

Anahita Zolfaghari¹, Farshad Taleshi², Ali Pahlavan¹

1-Department of Physics, Sari Branch, Islamic Azad University, Mazandaran, Iran

2-Department of Physics, Ghaemshahr Branch, Islamic Azad University, Mazandaran, Iran..

Abstract

In this study, synthesis of nano-powders $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ and nano-composite $\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 / \text{CNT}$ was done through direct deposition. The crystal structure of the composite samples was evaluated by X-ray diffraction apparatus (XRD), and the powder morphology was examined via a scanning electron microscope (SEM). Studied Effect of carbon nanotubes and nanoparticles on the impact of reduced electron transfer resistance to electron exchange systems in the presence of the nanoparticles and nanocomposites were investigated. To investigate the effect of particles on electrical signals generated by electrochemical impedance device was used $\mu\text{Autolab}$ model $\mu\text{3AUT71226}$.

Keywords: nano-composite $\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 / \text{CNT}$; Chemical precipitation; Nanoparticle $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$; Synthesis; CNTs

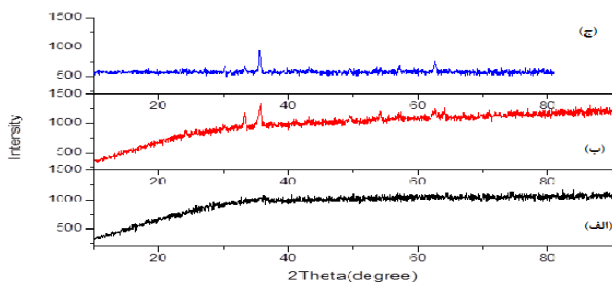
عملکرد نانولوله های کربنی بهبود می‌یابد، شده است. در میان آنها، نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی برپایه نانولوله‌های کربنی به دلیل پتانسیل بالای آنها دارای کاربردهای بالقوه‌ی زیادی در حسگرها، پوشش‌های الکترومغناطیس، مواد جاذب و نیز در پزشکی می‌باشند (۳). با استفاده از روشهای مختلف سنتز، انواع متفاوتی از ترکیبات معدنی مانند عناصر واسطه ترکیبات سولفویدی و اکسیدی آنها بر بستر نانولوله‌های کربنی قرار می‌گیرند. در این تحقیق برای تهیه نانو کامپوزیت به مقدار انبوه از روشهای هم‌رسوبی و واکنش های حالت جامد استفاده شد.

۱-مقدمه

در طی چند دهه گذشته، روشهای متعددی برای بهبود کارایی مواد و نیز تبدیل مواد میکروکریستال به نانو کریستال صورت گرفته است. نانولوله‌های کربنی (CNTs)، یک آلوترپ کربن هستند که با ساختار مولکولی استوانه‌ای، خواص منحصر به فردی چون استحکام فوق العاده، خواص الکتریکی ویژه هدایت مناسب دارند. در سالهای اخیر، توجهات زیادی به آرایش نانولوله‌های کربنی که شامل پرکردن نانولوله ها (۱)، جای دادن نانوذرات در سطح خارجی نانولوله (۲) که در اینصورت خصوصیات و

کربن اصلاح شده ۰/۹ گرم گرافیت توزین شده و با ۰/۱ گرم نانوذره و یا نانوکامپوزیت سنتزی مخلوط شده و سپس ۱۲ قطره پارافین به گرافیت اضافه گردید. 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 ۵۰Hz تا ۳۰۰ Hz انتخاب شد. نمودارهای نایکوئیست (امپدانس ظاهری بر حسب امپدانس حقیقی) از الکتروود 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.

۳- بحث و بررسی



شکل ۱: XRD برای نمونه سنتز شده $CuMgFe_2O_4$ در $T=400^\circ C$ (الف) و $T=600^\circ C$ (ب) و $T=800^\circ C$ (ج)

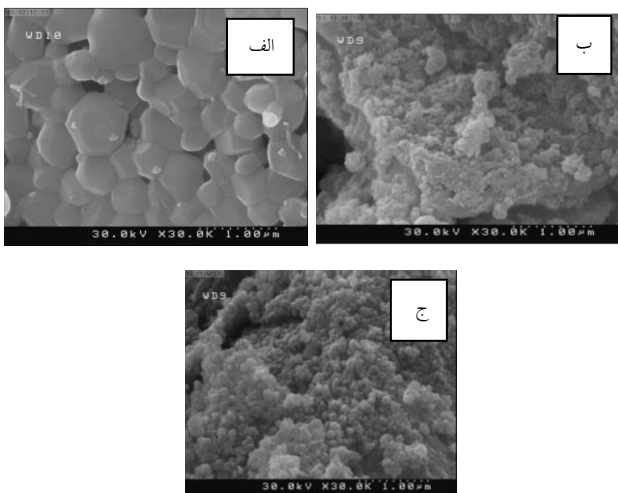
با توجه به شکل ۱ در دمای $400^\circ C$ قله‌ای دیده نمی‌شود. البته نمی‌توان نمونه را کاملاً آمورف معرفی کرد. این امر می‌تواند ناشی از وجود ناخالصی‌ها و عدم شکل‌گیری کامل ساختار کریستالی نمونه دانست. با افزایش دمای کلسینه به مقدار $600^\circ C$ (شکل ۱) وجود قله‌هایی واقع در..... و 43.0° ، 43.3° ، 43.5° ، 43.2° (2θ -XRD)، وجود قله‌هایی واقع در..... و 43.0° ، 43.3° ، 43.5° ، 43.2° (2θ -XRD) وجود می‌آید که آنها به ترتیب ناشی از پراش پرتو اشعه X از دسته صفحات (۴۴۰)، (۵۱۱)، (۴۲۲)، (۴۰۰)، (۳۱۱) و (۲۲۰) وابسته به نانوذرات $CuMgFe_2O_4$ با ساختار شبکه FCC می‌باشند. تمام قله‌های موجود بر ساختار اسپینلی مکعبی معکوس $CuMgFe_2O_4$ منطبق است و بلورینگی بالای نانو ذرات را نشان می‌دهد و هیچ پیکی ناشی از حضور ناخالصی وجود

فرمول شیمیایی فریت‌های اسپینلی، MFe_2O_4 است که در آن M یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی مانند CO، Fe، Cd، Mg، Cu یا آمیزه‌ای از آنهاست. یکی از مهمترین فاکتورها در استفاده از اصلاح کننده در تهیه الکترودها، ترانزیستورها، باتری‌ها، و غیره کاهش مقاومت انتقال الکترون R_{ct} در اصلاح کننده مورد نظر است.

۲- روش تهیه نانو کامپوزیت $MgCuFe_2O_4/CNTs$

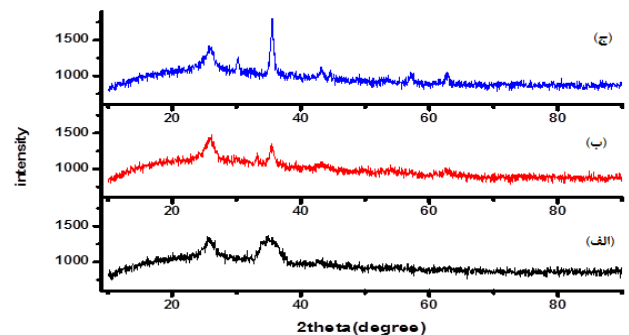
در این تحقیق از نمک‌های سولفات مس (II) $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ ، کلرید آهن (III) $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات منیزیم $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، محلول هیدروکسید آمونیوم $(NH_4OH, Merk, 25\% \text{ of ammonia})$ و نانولوله کربن- $CNTs$ ، Neutrino Chaina, pur 95%, D=20-30nm) (30nm)، آب دیونیزه (حلال) و اسید سولفوریک $(H_2SO_4 \text{ pur } 97\% / 14M)$ استفاده گردید. نانو کامپوزیت $MgCuFe_2O_4/CNTs$ به واسطه اشباع سازی هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH) در محلول آبی محتوی $CNTs$ با بکارگیری نمک‌های کلرید آهن و نیترات منیزیم و سولفات مس سنتز گردید. بعد از آن برای بدست آوردن نانو کامپوزیت با نسبت ۰-۱، ۱-۱ از $MgCuFe_2O_4$ به $CNTs$ اقدام شد. نمونه‌های تهیه شده را به مدت ۲ ساعت تحت گاز آرگون در دماهای $400^\circ C$ ، $600^\circ C$ و $800^\circ C$ کلسینه شد. جهت ساخت الکتروود برای بررسی الکتروشیمیایی مقدار یک گرم کربن را در در هاون ریخته به تدریج ۱۲ قطره پارافین به آن اضافه شد تا پودری در هاون باقی نماند. برای اتصال الکتریکی الکتروود، یک سیم مسی را وارد لوله شیشه‌ای کرده تا با خمیر اتصال پیدا کند و با یک فیش به دستگاه الکتروشیمیایی مربوطه متصل گردید. ساختار الکترودها مانند پیستون عمل کرده و به این طریق با فشار دادن سیم مسی موجود در لوله به طرف پایین، خمیر کربن موجود در انتهای لوله به راحتی از لوله خارج گردیده و سطح الکتروود تجدید خواهد شد. برای ساخت خمیر

فضای لازم برای نانو ذرات محدود می‌شود. عامل دیگر این که پوشش نانو لوله‌های کربنی و کاهش غلظت یونهای OH^{-1} یونهای فلزی آهن/منیزیم/مس سبب کاهش تعداد نقاط هسته بندی و در نتیجه سبب کلوخه‌ای تر شدن نانو ذرات می‌گردد. با افزایش دمای کلسینه شدن نانو ذرات کوچکتر بهم چسبیده در یکدیگر نفوذ کرده و تشکیل دانه‌های حجمی (BULK) را داده‌اند. با توجه به شکل ۴ برای دمای کلسینه 400°C (الف) نانو ذرات غالباً بر روی نانو لوله قرار گرفته‌اند و در برخی نقاط تراکم بیشتری از نانو ذرات تجمع یافته وجود دارد. با افزایش دمای کلسینه به 600°C و 800°C نانو ذرات $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ بر روی سطح نانولوله‌ها باقیمانده و هیچگونه تشکیل دانه‌های حجمی (BULK) مشاهده نمی‌گردد. می‌توان تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی مورفولوژی نانو ذرات $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ داشته باشد به طوری که اندازه دانه‌ها نسبت به عدم حضورشان کوچکتر و با شکل متفاوت‌تری در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و میزان آگلومره‌ای نانو ذرات کاهش می‌یابد.



شکل ۳: SEM حاصل از نانو ذرات $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ در 400°C (الف) و 600°C (ب) و 800°C (ج)

ندارد (۱۰). با افزایش دما تا 800°C از پهنای قله‌ها کم شده قله‌ها تیزتر می‌گردند که نشانه افزایش نظم کریستالی نانو ذرات و اندازه نانو ذرات می‌باشد. محاسبه اندازه تقریبی نانو ذرات $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ با قرار دادن اطلاعات مربوط به بلندترین پراش پرتو ایکس در رابطه شرر صورت پذیرفت در دمای 600°C و در دمای 800°C اندازه نانو ذرات 16.3 nm و 22.3 nm نانومتر بدست آمد.



شکل ۲: XRD نمونه سنتز شده $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ در 400°C (الف) و 600°C (ب) و 800°C (ج)

نمونه $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ در دمای 400°C و 600°C و 800°C کلسینه گردید و اندازه نانو کامپوزیت با استفاده از فرمول دبای شرر $3/3\text{ nm}$ ، $13/2\text{ nm}$ و $16/7\text{ nm}$ به دست آمد. در طیف‌های بدست آمده از نمونه‌ها وجود قله $2\theta=25/91$ مربوط به بازتاب صفحات (۱۰۰) گرافیتی می‌باشد، که دلیلی بر وجود نانولوله‌های کربنی در نمونه‌های بررسی شده می‌باشد. شکل (۱-۱) حاصل از پراش پرتو X از نمونه تهیه شده در نسبت (۱-۰) در دمای کلسینه 600°C برای بلندترین پیک ابعاد نانو ذرات $16/32\text{ nm}$ می‌باشد. اما با مشاهده شکل (۲-ب) ابعاد نانو ذرات به $13/20\text{ nm}$ کاهش یافته است. همینطور در دمای 800°C اندازه نانو ذرات در نسبت (۱-۰) از 22.3 nm به $16/7\text{ nm}$ در نسبت (۱-۱) کاهش یافته است. پس با افزایش نانولوله‌های کربنی ابعاد نانو ذرات کاهش می‌یابد. علت این پدیده را می‌توان در دو عامل جستجو کرد. عامل اول این که با وجود بستر نانو لوله‌های کربنی،

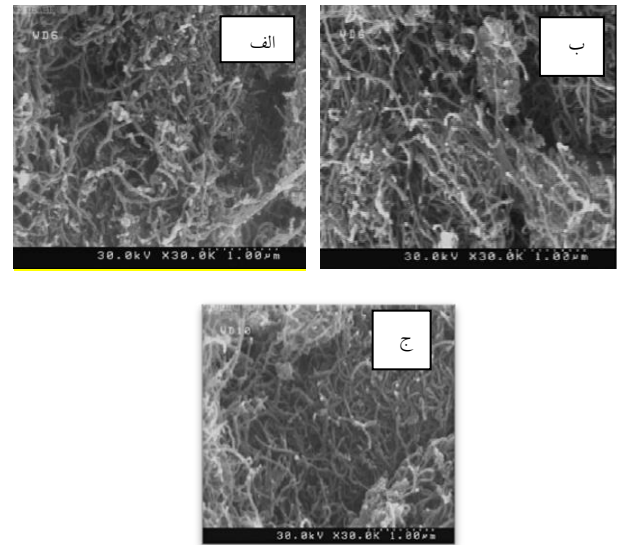
کامپوزیت سنتزی و مایع یونی رخ می‌دهد. از طرفی مقایسه دیاگرام (شکل ۵-الف) با الکتروود اصلاح شده با نانو کامپوزیت تنها (شکل ۵-ب) تأیید می‌کند که نانو کامپوزیت مورد نظر می‌تواند در غیاب مایع یونی باعث کاهش مقاومت الکتروودی شود، که این موضوع تأیید کننده رسانندگی الکتریکی بالای این نانو کامپوزیت است. قطر نیم دایره در منحنی‌های نایکوئیست با میزان مقاومت انتقال بار رابطه مستقیم دارد. مقایسه طیف بدست آمده برای ماده استاندارد هگزاسیانوفرات در سطح رسانایی که از نانوذره استفاده شده در مقایسه با رسانایی (الکتروود) که نانوذره استفاده نشده نشان دهنده میزان مقاومت انتقال الکترون کمتری است. از طرفی در سطح الکتروودی که نانوکامپوزیت استفاده شده است مقاومت انتقال الکترون نسبت به الکتروود اصلاح نشده و الکتروود اصلاح شده با نانوذره کمتر است. این موضوع تأییدی بر هدایت الکتریکی بالای نانوکامپوزیت سنتزی و توانایی این نانوکامپوزیت برای کاهش مقاومت انتقال الکترون سطوح است. لذا می‌توان این نانوکامپوزیت را در سیستم‌های سنسوری بخوبی استفاده نمود.

۴- نتیجه گیری:

افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی سبب شده همپوشانی بین توابع الکترونی افزایش یافته و نانو ذرات بهتر بر روی نانولوله‌های کربنی قرار بگیرند و اندازه نانوذرات در حضور نانولوله‌های کربنی کوچکتر شود و کارایی این نانو ذره و نانوکامپوزیت در تسریع مبادله الکترون در سطح یک رسانا در حضور نانولوله‌های کربنی به علت رسانندگی بالا هدایت الکتریکی سطح افزایش می‌یابد.

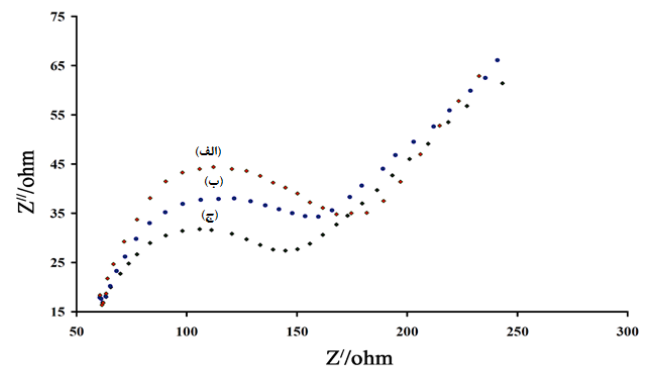
مراجع:

- 1-Das, R., Hamid, S. B. A., Md.Eaqub, A., Ismail, A. F., Annuar, M. S.M., & Ramakrishna, S. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future. *Desalination*, **345**,160-179.
- 2-Li, Z., Willms, C., Roy, S., & Bowman, R. S. (2003). Desorption of hexadecyltrimethyl Ammonium from charged mineral surfaces. *Environmental Geosciences*, **10**(1),37-45.
- 3-Chieh, J., Hong, C., Yang, S., Horng, H., & Yang, H. (2010). Study on Magnetic Fluid Optical Fiber Devices for Optical Logic Operations by Characteristics of Superparamagnetic Nanoparticles and Magnetic Fluids. *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(1), 293-300.



شکل ۴: SEM حاصل از نانو کامپوزیت $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4 / \text{CNT}_s$ با نسبت ۱-۱ در $T=400^\circ\text{C}$ (الف) و $T=600^\circ\text{C}$ (ب) و $T=800^\circ\text{C}$ (ج)

برای بررسی تأثیر ذره حاصله بر روی سیگنال‌های الکتریکی از روش امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. بدین منظور در محدوده فرکانسی ۵۰ تا ۳۰۰ هرتز طیف امپدانس به صورت جداگانه در حضور ترکیب $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ و با دو الکتروود مختلف ثبت و مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۵: طیف نایکوئیست ۱ میلی مولار ترکیب $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ را در محلول ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم در سطح (الف) الکتروود خمیر کربن ساده و (ب) خمیر کربن اصلاح شده با نانو ذره $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ و (ج) نانوکامپوزیت $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}_s$

مقایسه نایکوئیست دیاگرام‌های موجود در شکل ۵ نشان می‌دهد که کمترین میزان مقاومت انتقال الکترون برای نانو ذره $\text{CuMgFe}_2\text{O}_4$ در سطح رسانای الکتروودی در حضور نانو