

تهیه و بررسی خواص ساختاری نانو کامپوزیت مغناطیسی اکسید مس

مهناز مهدوی شهری^{*}، فرانک فکری لاری

گروه شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران.

چکیده: در میان نانوبلورهای موجود، ساخت نانوذرات مغناطیسی به علت امکان کاربرد در زمینه های علمی مهم مانند الکترونیک، ساخت رنگدانه ها، نانوداروها، کاتالیزورها و حافظه های مغناطیسی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی اکسید مس $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ به صورت نانو کامپوزیت حاوی دو نوع اکسید فلزی سنتز شدند. ساختار، شکل هندسی و خاصیت مغناطیسی نانو ذرات تهیه شده با استفاده از روش هایی از قبیل طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی گردید. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها ساختار بلوری نانوذرات مغناطیسی مس را تأیید کرد. طیف FT-IR تشکیل پیوندهای Fe-O و Cu-O را در نانو کامپوزیت مورد تایید قرار داد. عکس های SEM میانگین اندازه نانوذرات را حدود ۵۰ نانومتر نشان داد که با اندازه بدست آمده از XRD و رابطه شرر توافق دارد. همچنین نتایج VSM خاصیت پارامغناطیسی نانوذرات را نشان می دهد.

واژگان کلیدی: مشخصه یابی، نانوذرات، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$.

Mahnaz.chem@gmail.com

۱- مقدمه

دسته از نانومواد به دلیل جداسازی راحت از محیط واکنش، توجه ویژه ای را به خود جلب نموده اند. نانوذرات مغناطیسی با ترکیب شیمیایی عمومی MFe_3O_4 خواص ویژه ای را از خود نشان داده است که متفاوت با نمونه های توده می باشد [۱]. امروزه نانوذرات مغناطیسی مس به دلیل پایداری شیمیایی و تطبیق پذیری زیستی در پزشکی و علوم گوناگون از جمله علوم زیست محیطی و نظامی بسیار مورد توجه واقع شده اند. از جمله کاربردهای بسیار متنوع این نانوذرات، می توان به استفاده از آن ها به عنوان حامل های دارو به منظور انتقال کنترل شده عوامل درمانی به موضع بیمار در پزشکی [۲]، به عنوان جاذب فلزات سنگین، مواد سمی و آلوده کننده ی محیط زیست در فرایند جداسازی و تصفیه پساب های صنعتی [۳ و ۴] اشاره کرد. هم چنین به دلیل پایداری حرارتی بالا و فعالیت کاتالیزوری موثر، به عنوان کاتالیزور در

با پیشرفت نانو فناوری و توانایی این فناوری در ابداع ابزار و سیستم های نوین، محققان دریافته اند که خواص فیزیکی و شیمیایی مواد در حالت توده ای متفاوت از خصوصیات آن ها در مقیاس کوچک است. بر اساس مطالعات انجام شده، نانو فناوری به سرعت در کاربردهای صنعتی، کاتالیزورها، جداسازی، سنتز، لومینسانس و سنجش در حال پیشرفت است. علت این امر ویژگی های فیزیکی-شیمیایی خاص نانوذرات مانند مساحت سطح بالاتر است. در میان نانو ساختارهای مختلف، نانوذرات مغناطیسی با خواص فوق پارامغناطیس، نسبت سطح به حجم بالا، ارزان قیمت بودن و سازگاری با محیط زیست رایج ترین و پرکاربردترین آن ها هستند. این

در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی متشکل از دو نوع اکسید فلزی سنتز شده و مشخصه یابی آن با استفاده از روش های دستگاهی FT-IR، XRD، SEM و VSM مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه ها

نیترات مس ۳ آبه، کلرید مس و سدیم هیدروکسید جهت سنتز نانوذرات اکسید مس از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. فریک کلرید هگزا هیدرات، فروس کلرید تترا هیدرات و آمونیاک جهت سنتز نانو ذرات مغناطیسی نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

ساختار نانوذرات به روش طیف سنجی FT-IR با دستگاه Perkin Elmer Spectrometer Spectrum RX1 و پراش اشعه ایکس (XRD) به وسیله دستگاه Philips PW-180 مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین اندازه و ساختار نانوذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل KYKY-EM3200 Digital Scanning Electron Microscope ساخت کشور چین استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید مس

نانو اکسید مس به روش رسوبی با استفاده از نیترات مس ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) تهیه گردید. ابتدا پیش ماده در ۱۰۰ میلی لیتر آب بدون یون برای غلظت ۰/۱ مولار حل شد. سپس تحت هم زدن محلول ۰/۱ مولار NaOH به آرامی اضافه گردید تا pH به ۱۴ رسید. رسوبات سیاه به دست آمده با آب بدون یون و اتانول چندین بار شسته شد تا pH به ۷ رسید. سپس رسوبات شسته شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.

۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CuO}$

۱۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شده را درون یک بالن دو دهانه ریخته و از یک دهانه گاز نیتروژن به درون آب موجود در بالن هدایت شد. این عمل به منظور حذف اکسیژن آب به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. سپس ۵/۴ گرم از نمک $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (معادل ۲

تجزیه گازهای آلاینده [۵]، در احیای گاز هیدروژن [۶] و به عنوان اجزای حسگر در تشخیص گازهای مختلف به کار می رود [۸ و ۷]. همچنین از اکسید مس (CuO) به دلیل غیر سمی و ارزان بودن و همچنین انرژی شکاف باند باریک در فوتوکاتالیست ها استفاده می شود [۹]. سنتز CuO به طور کلی با روش های مختلفی مانند روش هیدروترمال، میکروامولسیون و رشد فاز بخار جامد انجام می شود. یکی از بزرگترین مشکلات این روش این است که بازیابی نانوذرات از محیط محلول بسیار دشوار است و باعث افزایش تلفات انرژی مانند استفاده از سانتریفیوژ می شود [۱۰]. همچنین، عدم بازیابی کل مقدار نانوذرات در این روش باعث از بین رفتن ماده فعال و در نتیجه کاهش بازدهی سنتز می شود.

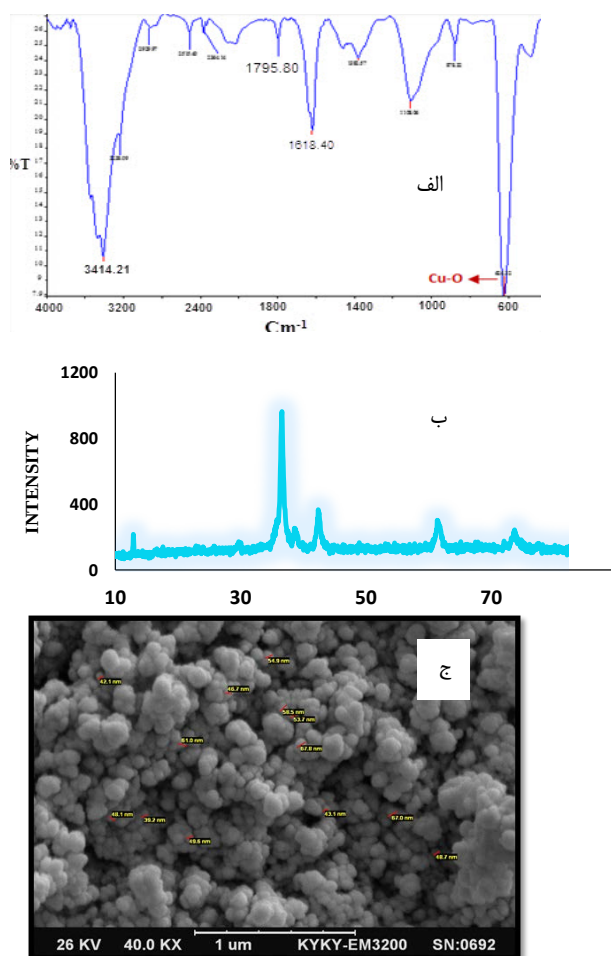
در سال های اخیر، اکسید آهن (Fe_3O_4) توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است، زیرا به دلیل خواص نوری، الکتریکی، مکانیکی و مغناطیسی برتر می توان آن را در بسیاری از حوزه های مختلف استفاده کرد. نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 یک ماده بسیار مهم است زیرا با استفاده از این ترکیب جداسازی کامپوزیت ها از محیط محلول فراهم می شود [۱۱ و ۱۲]. برای سنتز نانوکامپوزیت های حاوی اکسید آهن معمولاً از روش هم رسوبی استفاده می شود. مشکل روش هم رسوبی این است که اندازه بلور و شکل هندسی ماده تهیه شده با این روش را معمولاً باید با استفاده از عوامل پوشاننده کنترل کرد. همچنین، شستشوی مداوم، خشک کردن و کلسینه کردن برای رسیدن به فاز خالص از معایب عمده روش هم رسوبی به شمار می رود. ترکیب دو اکسید فلزی M_1O و M_2O می تواند یک اختلاط مکانیکی ساده شامل نیروهای ضعیف واندروالس یا یک ماده شیمیایی دارای پیوندهای شیمیایی از نوع $\text{M}_1\text{-O-M}_2$ باشد. خواص فیزیکی-شیمیایی ترکیب دوم کاملاً با ترکیب ساده اکسیدهای منفرد (در مخلوط مکانیکی) متفاوت خواهد بود. درجه پراکندگی اکسیدها در مخلوط حاصل به نوع روش تهیه و شرایط محیط بستگی دارد. برخی دیگر از روشهای متداول برای تهیه اکسیدهای مخلوط شامل روش سل-ژل، احتراق فاز متراکم و روش احتراق محلول به کمک مایکروویو می باشد [۱۳].

پس از تشکیل نانوذرات اکسید مس CuO ، یک جذب در ناحیه 624 cm^{-1} مشاهده می گردد که نشان دهنده تشکیل پیوند بین Cu-O در ترکیب می باشد (شکل ۲ الف) [۱۴].

الگوهای XRD پودرهای CuO آماده شده به روش فوق در شکل ۲ ب مشهود است. تمام پیک های پراش با ساختار کروی CuO به خوبی نشان داده می شوند. مقادیر زوایای 2θ در حدود 30.05° ، 36.9° ، 39.4° ، 42.4° ، 61.4° و 73.3° به تشکیل نانوذرات CuO مربوط می شود [۱۵].

با توجه به نتایج SEM که در شکل ۲ ج آورده شده است، می توان مشاهده کرد که میانگین اندازه نانوذرات تشکیل شده ۳۵ نانومتر و شکل ذرات کروی و همگن می باشد [۱۶].

۳-۲- بررسی ساختار نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$



شکل ۲. (الف) طیف FT-IR، (ب) الگوی XRD و (ج) تصویر SEM تهیه شده از نانوذرات CuO .

مول) و $1/98$ گرم از نمک $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ (معادل ۱ مول) به آب درون بالن در حال همزدن و تحت حضور گاز نیتروژن اضافه شد. دما در این مرحله بر روی 40°C قرار داده شد. در این مرحله، رنگ محلول نارنجی شفاف می شود. پس از انحلال کامل، محلول به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفته تا تمامی ذرات موجود در محلول به صورت یکنواخت در محیط واکنش پخش شوند. این کار از افزایش سایز نانوذرات و ایجاد حالت کلوخه ای جلوگیری می کند. سپس ۳۰ ml آمونیاک با کمک سرنگ به صورت قطره قطره به محلول نمک های آهن در حضور گاز نیتروژن افزوده شد. با اضافه کردن آمونیاک، بلافاصله رنگ محلول از نارنجی شفاف به رنگ سیاه درآمد که نشان دهنده تشکیل نانوذرات اکسید آهن است. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، نانوذرات اکسید مس به آن اضافه شد. رنگ محلول از سیاه به رنگ قهوه ای تغییر می کند. واکنش فوق به مدت ۴۰ دقیقه با کمک همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm هم زده شد. با گذشت زمان فوق، به منظور جداسازی نانوذرات سنتز شده، از یک آهن ربا استفاده شد و در نهایت رسوب حاصل خشک گردید (شکل ۱).

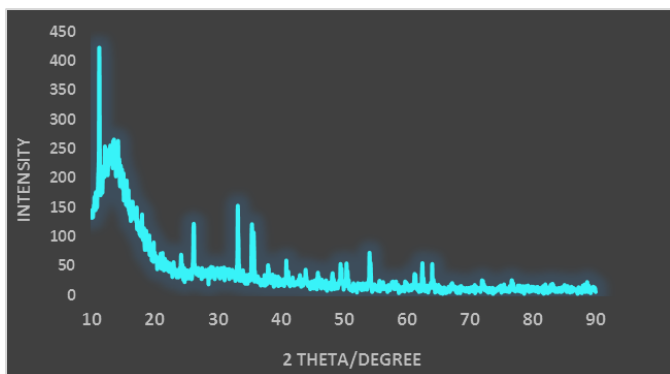


شکل ۱. نمونه نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$.

۳- نتایج و بحث

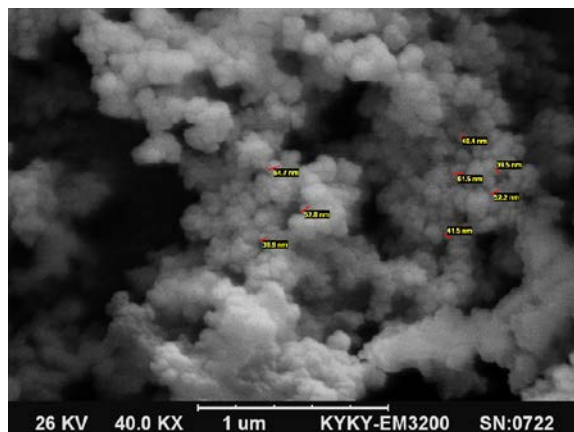
۳-۱- مشخصه یابی نانو ذرات CuO

تعیین نوارهای گروه های عاملی موجود در نانوذرات اکسید مس توسط طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR در محدوده 4000 تا 400 cm^{-1} انجام شد.



شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$.

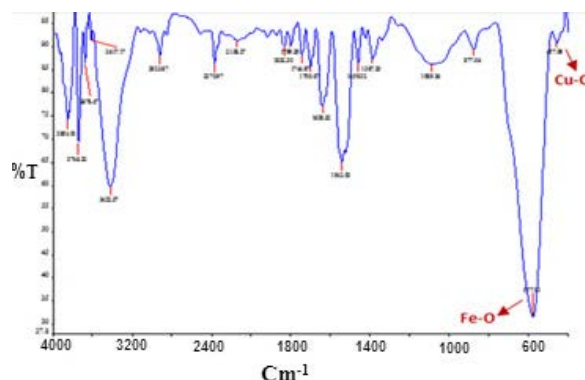
اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 می کند [۱۸]. با استفاده از SEM، اندازه و شکل هندسی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ بررسی شد که نتایج آن در شکل ۵ قابل مشاهده است. اندازه ی نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ سنتز شده متناسب با روش های مختلف ساخت از جمله روش های رسوب گذاری شیمیایی فاز بخار (CVD)، سل-ژل، روش هیدروترمال، میکرو امولسیون و رسوب دهی شیمیایی متفاوت می باشد و تاکنون گزارشات بسیاری در این زمینه اراده گردیده است [۱۹]. نتایج نشان می دهد بسیاری از ذرات، دارای شکل کروی و کاملاً همگن می باشند. همچنین، میانگین اندازه نانوذرات حدود ۵۰ نانومتر می باشد که نشان می دهد همخوانی خوبی بین نتایج SEM و XRD وجود دارد.



شکل ۵. تصویر SEM نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$.

علاوه بر این، خواص مغناطیسی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ نیز توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). این حلقه پسماند در میدان مغناطیسی اعمال شده در ۲۹۸K با استفاده از یک مغناطیس سنج SQUID به دست آمده است. همانگونه که مشخص است یک رفتار سوپرپارامغناطیس با مغناطیس اشباع ۱/۵۰ emu/g مشاهده

شکل ۳ نتایج حاصل از FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت را نشان می دهد. نوارهایی که در ناحیه 457 cm^{-1} و 577 cm^{-1} دیده می شود، به ترتیب مربوط به نوار جذبی Cu-O و Fe-O می باشند. وجود جذب در ناحیه حدود 3422 cm^{-1} نیز مربوط به وجود پیوندهای کششی H-O است که نشان از رطوبت محیط می باشد [۱۷].



شکل ۳. طیف FT-IR نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$.

برای اطمینان از تشکیل نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده، آنالیز پراش اشعه ایکس انجام گرفت. نتایج حاصل از XRD در شکل ۴ دیده می شود. با توجه به پیک های استاندارد بدست آمده و مقایسه آن ها با استاندارد های موجود برای آنالیز پراش X متعلق به $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ است که میانگین اندازه ذرات توسط رابطه دبای شرر در پهنای نصف ماکزیمم (β) طبق معادله ۱ محاسبه شده است.

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن D معرف اندازه میانگین بلورها در جهت تابش عمود بر تابش X، K ثابت شکل، λ طول موج اشعه X تابیده شده و β پهنای پیک در نصف ارتفاع شدت ماکزیمم است. که با محاسبات انجام شده اندازه نانو ذرات به طور میانگین ۵۲ نانومتر به دست آمد.

مقایسه الگوی پراش به دست آمده برای نانوذرات مغناطیسی حاکی از آن است که فاز نمونه بلوری بوده و ساختار مکعبی مراکز وجوه پراسپینل دارد. مقادیر زوایای 2θ در حدود نواحی $33/2^\circ$ ، $35/5^\circ$ ، $43/9^\circ$ ، $50/3^\circ$ ، $54/2^\circ$ ، $63/1^\circ$ ، $72/3^\circ$ به نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ مربوط می شود؛ که دلالت بر تغییر فاز بدون

3. L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Electrochimica Acta* 53, 3436-3441(2008).

4. S. Qadri, A. Ganoie, Y. Haik, J. Hazard. *Materials* 169, 318-23 (2009).

5. T. Liu, L. Wang, P. Yang, B. Hu, *Mater. Let.* 62, 4056-4058 (2008).

6. K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *App. Cat. Environmental* 92, 341-350 (2009).

7. Z. Sun, L. Liu, D. Jia, W. Pan, *Sensors and Actuators B1* 25, 144-148 (2007).

8. S. Tao, F. Gao, X. Liu, *Mater. Sci. Eng. B* 77, 172-176 (2000).

9. D. Shi, A. Dunn, D. Mast, *Nanoscale* 7, 8209-8232 (2015).

10. L. Liang, Q. Zhu, T. Wang, F. Wang, J. Ma, L. Jing, J. Sun, *Microporous Mesoporous Mater.* 197, 221-228 (2014).

11. M. Mahdavi Shahri, S. Azizi, J. Nanostructure, 7, 205-215 (2017).

12. S. Tajik, et al., *RSC Adv.* 10, 15171-15178 (2020).

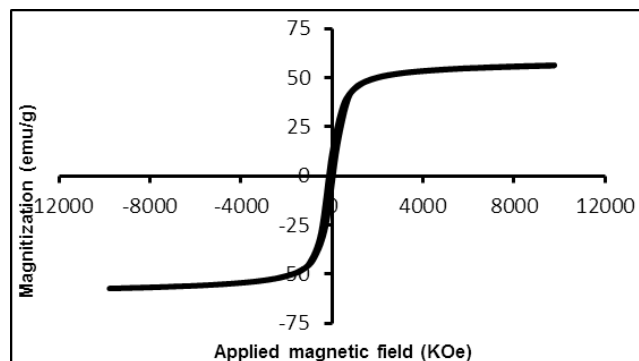
13. H. Verma, R. Dwivedi, R. Prasad, K. S. Bartwal, *J. Nanoparticles*, 737831 (2013).

14. A. Ghorbani-Choghamarani, M. Hajjami, M. Norouzi, Z. Safari, *Nanoscale* 2, 2015.

15. H. Khanehzaei, M. B Ahmad, K. Shameli, Z. Ajdari, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 8189 – 8198 (2014).

16. H. Kiziltaş, D. Tekin, *Brilliant Engineering* 4, 26-29 (2020).

شد. بنابراین در کاربردهای متفاوت این نانوذرات مغناطیسی می توانند متمرکز شوند و با استفاده از یک آهن ربا جداسازی و مورد استفاده مجدد قرار گیرد.



شکل ۶ نمودار VSM نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$.

۴- نتیجه گیری

نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ که حاوی دو نوع اکسید فلزی است، تهیه شد. شناسایی ذرات و کامپوزیت های سنتز شده با استفاده از روش های XRD, SEM, FT-IR و VSM انجام شد. تصاویر SEM به طور واضح نشان داد که نانوکامپوزیت مغناطیسی در روش فوق با اندازه میانگین ذرات ۵۰ نانومتر تشکیل شدند. نتایج تجزیه و تحلیل VSM نشان داد که نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ دارای خواص پارامغناطیس هستند که جداسازی ساده آن با استفاده از یک آهنربای خارج از مخلوط واکنش انجام می شود. این مواد جدید با تنوع در خواص فیزیکی، شیمیایی و شکل هندسی کاربردهای گسترده ای در زمینه های مختلف علمی و فناوری از جمله پزشکی، کاتالیزور، ضبط کننده های مغناطیسی، ذخیره سازی اطلاعات در حافظه های مغناطیس و تصفیه پسابهای صنعتی را داشته و از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است.

مراجع

1. H. Yang, J. Yan, Z. Lu X. Cheng, Y. Tang, J. *Alloys Compd.* 476, 715-719 (2009).
2. X. Wei, R.C. Viadero Jr, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects* 294, 280-286 (2007).

17. N. Kazemi, M. Mahdavi Shahri, J. Inorg. Organometal. Polym. Mater. 27, 1264–1273(2017).
18. S. Shojaei, M. Mahdavi Shahri, Appl Organometal Chem. 8,138-143, (2016).
19. Z. Dastjerdi, A.M. Aarabi, M. Shafiee, M. Afarani, E. Ghasemi, J. Color Sci. Techno. 11, 287-295 (2018).



Preparation and investigation of structural properties of copper oxide magnetic nanocomposite

Mahnaz Mahdavi Shahri* Faranak Fekri Lari

Department of Chemistry, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran.

Abstract: Among the crystalline nano materials, synthesis of magnetic nanoparticles has been explored extensively for numerous applications, such as electronics, pigments, nanomedicines, catalysts and magnetic memories. In this study, magnetic copper oxide $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$ nanoparticles were synthesized in the form of nanocomposite containing two types of metal oxides. The structural, morphological and magnetic properties of the nanocrystals were characterized by powder X-ray diffraction, Fourier transformed infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The X-ray diffraction pattern of the samples confirmed the crystal structure of the magnetic copper nanoparticles. The FT-IR spectra of the samples confirmed the vibration of Cu–O and Fe–O bonds in the nanocomposite. SEM images showed the average size of the nanoparticles to be about 50 nm, which is in agreement with the size obtained from XRD and Scherrer's relation. VSM results also indicate the paramagnetic property of the nanoparticles.

Keywords: Characterization, Nanoparticles, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CuO}$.