

بررسی خواص ساختاری نانوکامپوزیت های مغناطیسی $G-Fe_3O_4$ و نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده به روش سولوترمال

فاطمی، محدثه*¹؛ نیامدی محمودآبادی، عاطفه²؛ کمپانی، احمد³؛ عربی، هادی⁴؛ خرسند زاک، علی⁵

1- دانشجوی کارشناسی ارشد نانوفیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

2- دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

3 و 4- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

5- استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی اسفرااین

خلاصه

در این مقاله نانوکامپوزیت های مغناطیسی گرافن- اکسید آهن ($G-Fe_3O_4$) و نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) بطور مجزا به روش سولوترمال سنتز شدند. ساختار بلوری این پودرها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت و اندازه بلورکها با استفاده از روش های شرر، نمودار اندازه- کرنش (SSP) و ویلیامسون- هال تعیین و با هم مقایسه شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکامپوزیت گرافن- اکسید آهن و نانوذرات اکسید آهن، بترتیب اندازه متوسط ذرات را حدود 38 و 10 نانومتر نشان می دهند.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت مغناطیسی $G-Fe_3O_4$ ، نانوذرات Fe_3O_4 ، سولوترمال، XRD، TEM.

1. مقدمه

گرافن، تک لایه ای دو بعدی از اتم های کربن، با ساختار شش گوشه و هیبرید sp^2 ، بدلیل ویژگی های جالب الکتریکی، گرمایی و مکانیکی، اخیرا توجه بسیاری از پژوهشگران در تمام زمینه ها و به ویژه نانوفناوری را به خود جلب نموده است. نانوکامپوزیت های بر پایه گرافن با ویژگی های خاص، نویدبخش کاربردهای بسیاری در آینده است. بعنوان نمونه ای از این نانوکامپوزیت ها می توان به ترکیب گرافن با مواد پلیمری [1]، ماتریس های سرامیکی [2] و نانوذرات مغناطیسی [3] اشاره کرد. نانوذرات مغناطیسی کاربردهای زیادی در زمینه شاردهای مغناطیسی [4]، ذخیره داده ها [5]، کاتالیست ها [6] و تصویربرداری تشدید مغناطیسی [7] دارند. در بین نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) بدلیل وجود کاتیون های آهن در دو حالت ظرفیتی F^{3+} و F^{2+} در ساختار اسپینل معکوس، بیشترین توجه را به خود جلب کرده اند. نشانند این نانوذرات مغناطیسی بر روی ورق گرافن و سنتز نانوکامپوزیت از آنها به روش های مختلف، بهبود قابل توجهی در خواص هر دو ایجاد کرده و آنها را برای کاربردهای خاصی نظیر استفاده بعنوان فوتوکاتالیست [8] و موادی با خاصیت ضد

میکروبی [9] مستعد می سازد. در این مقاله به توصیف سنتز نانوکامپوزیت های گرافن- اکسید آهن با استفاده از پیش ماده آهن (III) استیل استونات $(Fe(acac)_3)$ و اکسید گرافن (با نسبت های مختلف)، و نانوذرات اکسید آهن پرداخته و خواص ساختاری آن ها با استفاده از روش های مشخصه یابی XRD و TEM بررسی شده است.

2. بخش تجربی

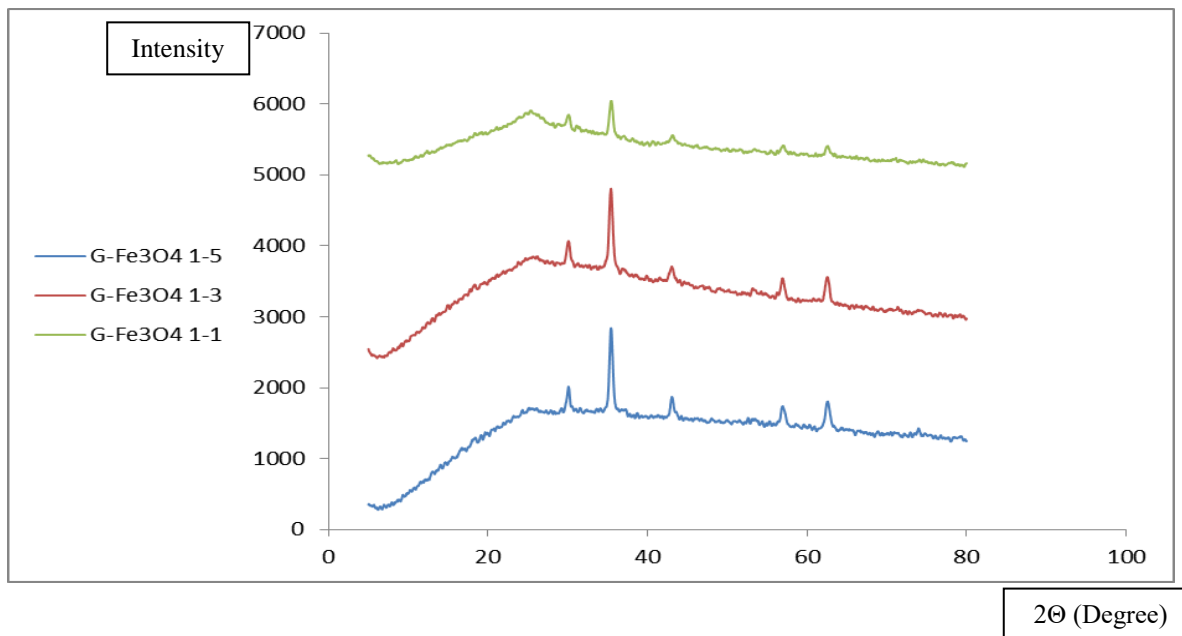
اکسید گرافن با استفاده از گرافیت و به روش هومر (Hummer) اصلاح شده، در آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد سنتز شد. سپس نانوکامپوزیت $G-Fe_3O_4$ با استفاده از اکسید گرافن بدست آمده، آهن (III) استیل استونات $(Fe(acac)_3)$ بعنوان پیش ماده، استات آمونیوم (NH_4Ac) و اتیلن گلیکول به روش سولوترمال سنتز گردید. ابتدا مقداری از پیش ماده $Fe(acac)_3$ به محلول اکسید گرافن: اتیلن گلیکول اضافه شد و ترکیب این سه ماده تحت شرایط اولتراسوند قرار گرفت. بعد از آن استات آمونیوم به محلول فوق اضافه، و مخلوط به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. نهایتاً، محلول بدست آمده در اتوکلاوی با حجم 50 میلی لیتر ریخته شد و بمدت 24 ساعت در آون قرار گرفت. در مرحله بعد، اتوکلاو تا دمای اتاق سرد شد و سپس محصول بدست آمده به کمک سانتریفیوژ شسته و بعد از آن خشک گردید. ذرات سیاه رنگ حاصل، خاصیت مغناطیسی داشتند طوری که براحتی توسط آهنربا جذب می شدند. در این تحقیق، نانوکامپوزیت هایی با سه نسبت مختلف 1-1، 1-3 و 1-5 پیش ماده به اکسید گرافن سنتز شدند. نانوذرات اکسید آهن نیز با همین روش و با استفاده از پیش ماده $Fe(acac)_3$ ، PVP و اتیلن گلیکول سنتز گردید، بطوری که ابتدا ترکیبی از سه ماده فوق به کمک همزن مغناطیسی در دمای اتاق بشدت هم زده شد. سپس مخلوط بدست آمده در اتوکلاوی با حجم 50 میلی لیتر ریخته و برای 12 ساعت گرمادهی شد. پس از سردسازی تا دمای اتاق، محلول سیاه رنگ با استفاده از سانتریفیوژ شسته و نهایتاً خشک شد. محصول نهایی که بصورت پودر سیاه رنگی بود، خاصیت مغناطیسی خوبی از خود نشان داده و براحتی توسط آهنربا جذب می شد.

3. نتایج و بحث

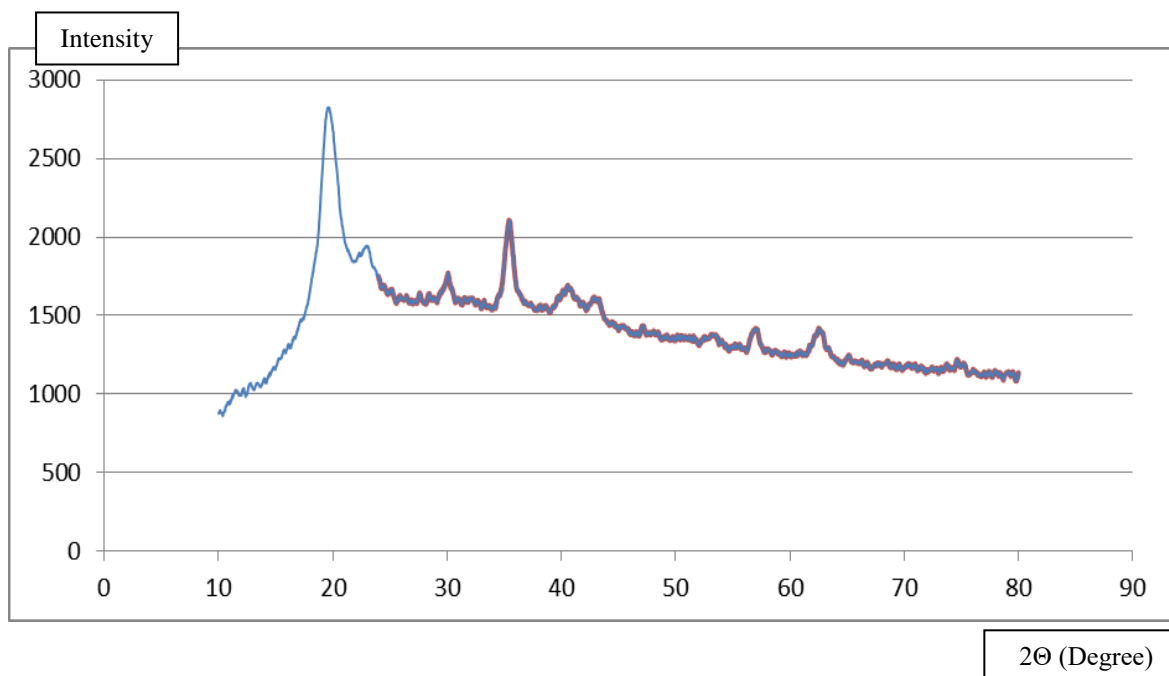
3.1 تحلیل پراش پرتو ایکس

طرح های پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت های $G-Fe_3O_4$ و نانوذرات Fe_3O_4 در گستره $2\theta = 5 - 90$ درجه بترتیب در شکل های 1 و 2 آورده شده است. با توجه به شکل 1، در هر سه نمودار قله ای پهن در حدود $2\theta = 22.5^\circ$ مشاهده می شود، که مربوط به گرافن است [9]. وجود این قله پهن و همچنین عدم وجود هیچ قله دیگری در بازه $2\theta = 5 - 22.5$ درجه نشانگر این نکته است که اکسید گرافن به نحوی موثر احیا و به گرافن تبدیل شده است. بعلاوه، بدلیل حضور نانوذرات اکسید آهن بر روی سطح صفحات گرافنی، از باز ترکیب مجدد این صفحات بر روی هم نیز جلوگیری شده است. سایر قله ها، به صفحات بلوری در ساختار Fe_3O_4 اشاره دارد. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش نسبت پیش ماده آهن به اکسید گرافن از 1 به 5، بتدریج شدت قله گرافن کاهش یافته و بر شدت قله آهن افزوده می شود. علاوه بر این، این تغییر نسبت بر روی خاصیت مغناطیسی نیز اثرگذار بوده و منجر به افزایش آن می شود. شکل 2 پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید آهن را نشان می دهد. در این شکل قله هایی در زوایای حدود 30، 35.5، 43، 53.5، 57 و 62.5 درجه مشاهده

می شود که بترتیب به صفحات بلوری (220)، (311)، (400)، (422)، (511) و (440) در ساختار Fe_3O_4 مربوط است و شاهدی بر تشکیل نانوذرات اکسید آهن خالص می باشد.



شکل 1: طرح پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت $G-Fe_3O_4$ با نسبت های مختلف.



شکل 2: طرح پراش پرتو ایکس نانوذرات Fe_3O_4 .

اندازه متوسط نانوبلورکها و کرنش شبکه، با استفاده از فرمول شرر، نمودار اندازه- کرنش و نیز روش ویلیامسون- هال، از روی داده های حاصل از پراش پرتو ایکس محاسبه شد.

3.2 اندازه ذرات و کرنش شبکه

3.2.1 فرمول شرر

اندازه بلورکها از فرمول شرر و با رابطه زیر بدست می آید:

3. Size Strain Plot

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

که در آن D اندازه بلورکها بر حسب نانومتر، k ثابت شبکه برابر با 0.94 ، λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده (1.5406 انگستروم برای $Cu\alpha$)، θ زاویه براگ و β پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است.

3.2.2 روش ویلیامسون- هال

در روش ویلیامسون- هال، در محاسبات از چند قله پراشی استفاده می شود. روش، مبتنی بر این فرض است که پهنای انتگرالی یک قله پراشی با مجموع پهنای انتگرالی مولفه های لورنتزین و گاوسین آن برابر است. بعبارت دیگر، پهنای یک قله براگ برابر است با مجموعه پهن شدگی مربوط به اندازه ذرات و کرنش موجود در شبکه.

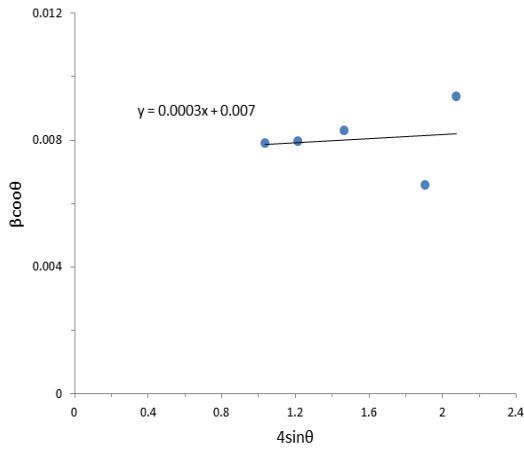
$$\beta = \beta_L + \beta_G$$

$$\beta_L = k\lambda / D \cos\theta \quad \& \quad \beta_G = 4\epsilon \tan\theta$$

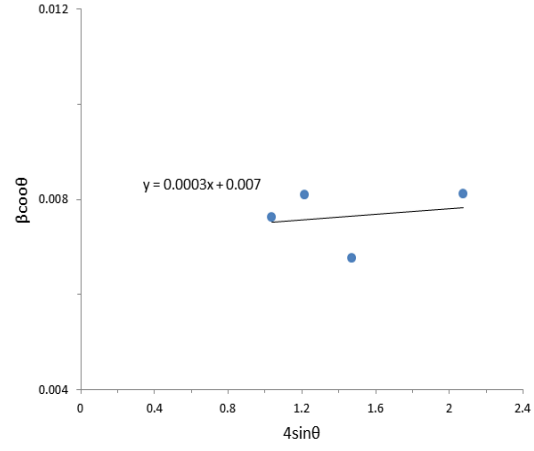
$$\beta = k\lambda / D + 4\epsilon \sin\theta$$

$$\beta \cos\theta = k\lambda / D + 4\epsilon \sin\theta \quad (2)$$

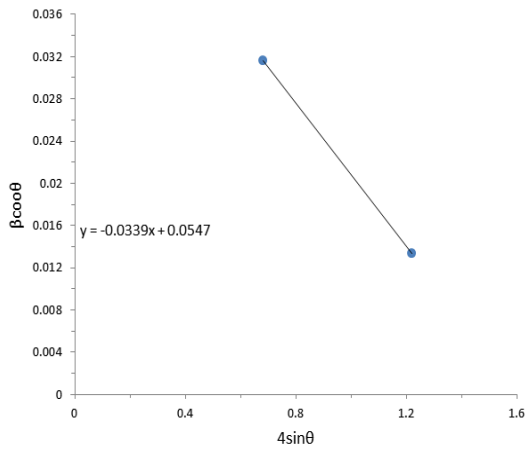
در روابط فوق، ϵ کرنش یکنواخت موجود در شبکه است، D اندازه بلورکها بر حسب نانومتر، k ثابت شبکه برابر با 0.94 ، λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده (1.5406 انگستروم برای $Cu\alpha$)، θ زاویه براگ و β پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است. با رسم نمودار $\beta \cos\theta$ بر حسب $4\epsilon \sin\theta$ ، برازش خطی نقاط و سپس با استفاده از شیب و عرض از مبدا نقاط برازش شده می توان کرنش و اندازه بلورکها را محاسبه نمود. این نمودارها در شکل 3 آورده شده است.



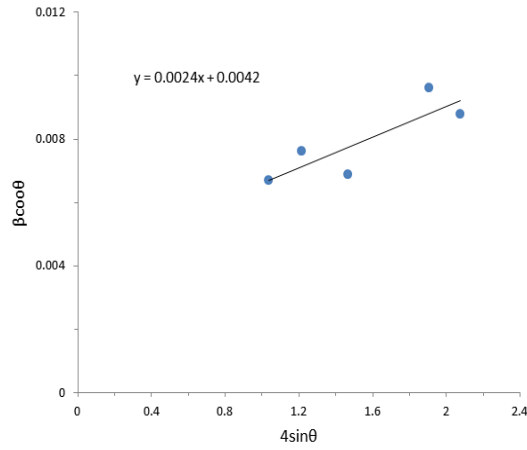
ب



الف



د



ج

شکل 3: نمودارهای اندازه- کرنش نمونه ها به روش ویلیامسون- هال.

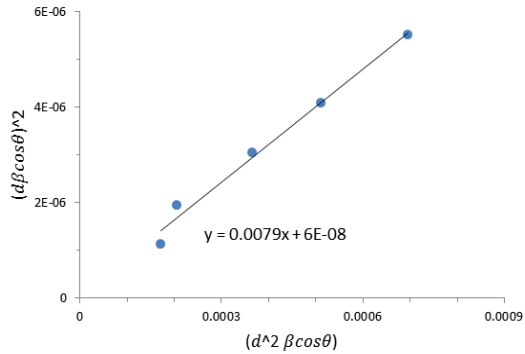
الف) G-Fe₃O₄ 1-1، ب) G-Fe₃O₄ 1-3، ج) G-Fe₃O₄ 1-5، د) Fe₃O₄

3.2.3 روش اندازه- کرنش (Size Strain Plot)

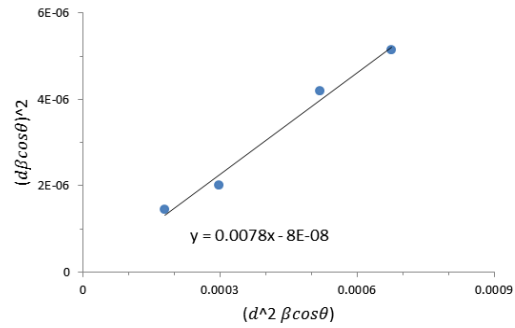
در این روش نیز همانند روش ویلیامسون- هال برای تعیین اندازه بلورکها و کرنش موجود در شبکه از چند قله پراشی استفاده می شود. در صورتی که مناطق پراشی ناهمسانگرد باشند، بهتر است از روش نمودار اندازه- کرنش استفاده گردد.

$$(d\beta\cos\theta)^2 = (k/D)(d^2\beta\cos\theta) + (\varepsilon/2)^2 \quad (3)$$

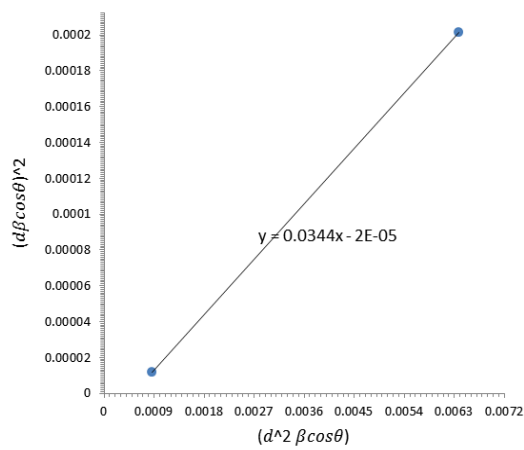
که D اندازه بلورکها بر حسب نانومتر، ε کرنش، k ثابتی است که به شکل ذرات بستگی دارد و برای ذرات کروی تقریباً برابر است با 1.33، θ زاویه براگ، β پهنای متوسط در نیمارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و d فاصله بین صفحات مجاور با شاخص های میلر (hkl) بلورکها می باشد که از معادله براگ $\lambda = 2d\sin\theta$ بدست می آید. با ترسیم نمودار $(d\beta\cos\theta)^2$ بر حسب $(d^2\beta\cos\theta)$ و برازش خطی نقاط، می توان اندازه بلورکها و کرنش شبکه را بدست آورد. این نتایج را در شکل 4 مشاهده می کنید.



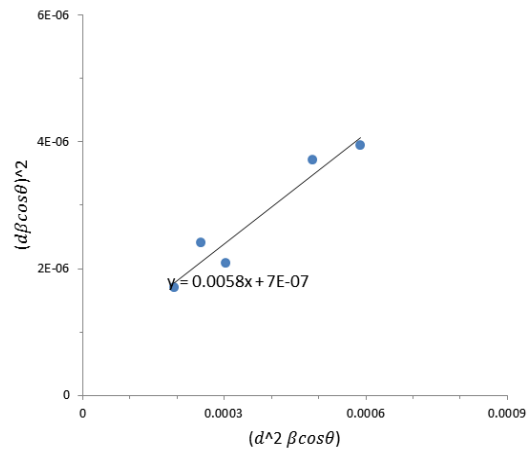
ب



الف



د



ج

شکل 4. نمودارهای اندازه- کرنش نمونه ها به روش SSP.

الف) $G\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 1-1، ب) $G\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 1-3، ج) $G\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 1-5، د) Fe_3O_4

نتایج بدست آمده از سه روش فوق در جدول زیر خلاصه شده است.

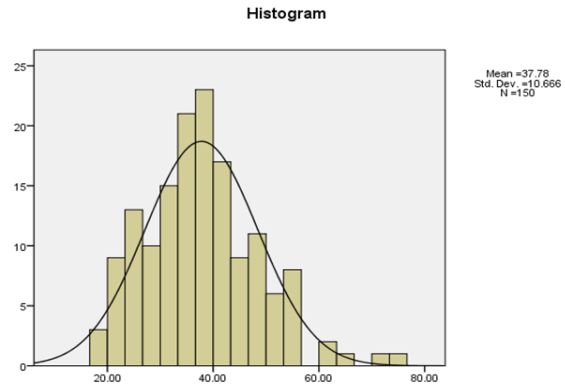
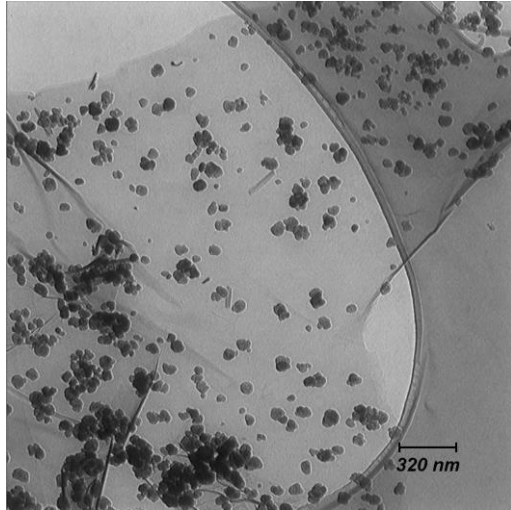
جدول 1: اندازه بلورک های بدست آمده از روش های شرر، ویلیامسون- هال و اندازه- کرنش.

ترکیب	روش				
	اندازه- کرنش		ویلیامسون- هال		شرر
	$\epsilon \times 10^{-4}$	D (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	D (nm)	D (nm)
الف	5.66	19.05	3	20.69	19.02
ب	4.90	19.05	3	20.69	18.28
ج	16.73	26.60	24	36.19	18.63
د	89.44	3.90	339	2.70	7.70

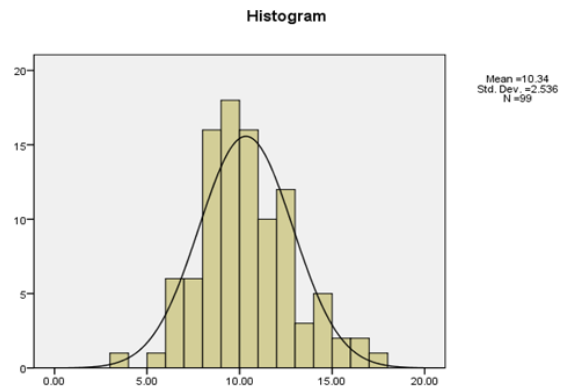
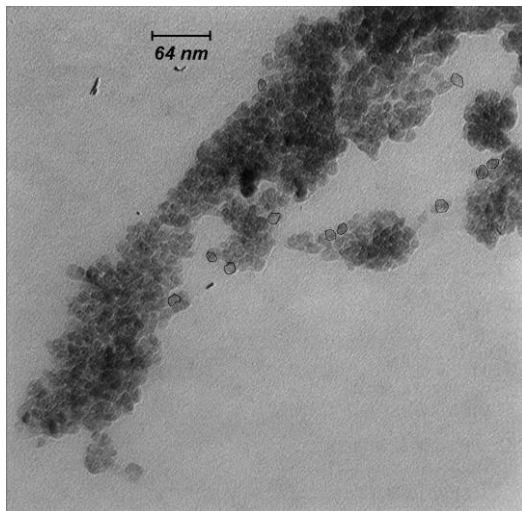
الف) $G-Fe_3O_4$ 1-1، ب) $G-Fe_3O_4$ 1-3، ج) $G-Fe_3O_4$ 1-5، د) Fe_3O_4

3.3 میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، بهترین روش برای بررسی اندازه و شکل نانوذرات است. شکل 5 بترتیب تصاویر TEM مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $G-Fe_3O_4$ 1-5 را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود ذرات، کروی شکل و دارای توزیع یکنواخت هستند. با توجه به هیستوگرام های رسم شده برای توزیع ذرات، اندازه متوسط ذرات بترتیب 38 و 10 نانومتر بدست می آید که در تطابق با نتایج بدست آمده از رابطه شرر، ویلیامسون- هال و اندازه- کرنش است.



الف



ب

شکل 5. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و نمودار هیستوگرام اندازه توزیع ذرات متناظر با آنها.
الف) نانوکامپوزیت G-Fe₃O₄ 1-5، ب) نانوذرات Fe₃O₄.

4. نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوکامپوزیت های $G-Fe_3O_4$ با درصدهای وزنی مختلف و نانوذرات Fe_3O_4 به روش سولوترمال سنتز شدند و ساختار آنها به کمک روش های XRD و TEM مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از طرح پراش پرتو ایکس ملاحظه می شود که ساختار مورد نظر تشکیل و اکسید گرافن کاملا به گرافن احیا شده است. اندازه متوسط بلورکها با استفاده از فرمول شرر و روش های ویلیامسون- هال و اندازه- کرنش محاسبه شد بطوری که تصاویر TEM، شکل گیری ذرات Fe_3O_4 بر روی صفحه گرافن و همچنین تشکیل ذرات کروی اکسید آهن را نشان می دهد. اندازه بلورکها بترتیب 38 و 10 نانومتر بدست آمد.

5. مراجع

- [1] Ray, S. C., Bhunia, S. K., Saha, A., & Jana, N. R. (2015). Graphene oxide (GO)/reduced-GO and their composite with conducting polymer nanostructure thin films for non-volatile memory device. *Microelectronic Engineering*, 146, 48-52.
- [2] Fernández-García, L., Suárez, M., Menéndez, J. L., Pecharromás, C., Menéndez, R., & Santamaría, R. (2015). Dielectric behavior of ceramic-graphene composites around the percolation threshold. *Nanoscale research letters*, 10(1), 1-7.
- [3] Verma, S., Verma, D., Sinha, A. K., & Jain, S. L. (2015). Palladium complex immobilized on graphene oxide-magnetic nanoparticle composites for ester synthesis by aerobic oxidative esterification of alcohols. *Applied Catalysis A: General*, 489, 17-23.
- [4] Brojabasi, S., Muthukumar, T., Laskar, J. M., & Philip, J. (2015). The effect of suspended Fe_3O_4 nanoparticle size on magneto-optical properties of ferrofluids. *Optics Communications*, 336, 278-285.
- [5] Chandra, S., Patel, M. D., Lang, H., & Bahadur, D. (2015). Dendrimer-functionalized magnetic nanoparticles: A new electrode material for electrochemical energy storage devices. *Journal of Power Sources*, 280, 217-226.
- [6] Rostami, A., & Atashkar, B. (2015). Synthesis, characterization and catalytic property of chiral oxo-vanadium (+)-pseudoephedrine complex supported on magnetic nanoparticles Fe_3O_4 in the cyanosilylation of carbonyl compounds. *Catalysis Communications*, 58, 80-84.
- [7] Abakumov, M. A., Nukolova, N. V., Sokolsky-Papkov, M., Shein, S. A., Sandalova, T. O., Vishwasrao, H. M., ... & Chekhonin, V. P. (2015). VEGF-targeted magnetic nanoparticles for MRI visualization of brain tumor. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 11(4), 825-833.
- [8] Peik-See, T., Pandikumar, A., Ngee, L. H., Ming, H. N., & Hua, C. C. (2014). Magnetically separable reduced graphene oxide/iron oxide nanocomposite materials for environmental remediation. *Catalysis Science & Technology*, 4(12), 4396-4405.

- [9] Zhan, S., Zhu, D., Ma, S., Yu, W., Jia, Y., Li, Y., ... & Shen, Z. (2015). Highly efficient removal of pathogenic bacteria with magnetic graphene composite. *ACS applied materials & interfaces*, 7(7), 4290-4298.
- [10] Liang, X., Ji, G., Zhang, L., Yang, Y., & Liu, X. (2011). Synthesis and properties of Fe₃O₄ nanoparticles by sol-vothermal method using iron (III) acetylacetonate. *Glass Physics and Chemistry*, 37(4), 459-465.