مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۶، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۵
DOI: 10.18869/acadpub.ijpr.16.4.359

ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید آهن با استفاده از تخلیهٔ الکتریکی در محلول

بهاره محمدی[۱]، علی‌اکبر آشکاران[۱] و مرتضی محمودی[۲]

۱. گروه فیزیک حالت جامد، دانشکدهٔ علوم پایه، دانشگاه مازندران ، بابلسر
۲. مرکز تحقیقات نانوفناوری، دانشکدهٔ داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

پست الکترونیکی: ashkarran@umz.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۵/۶ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۵/۳/۸)

چکیده

نانوذرات اکسید آهن به روش تخلیهٔ قوس الکتریکی بین یک جفت الکترود تیتانیوم با خلوص بالا در محیط حاوی نمک کلرید آهن و بدون استفاده از الکترودهای فلزی آهن برای اولین بار ساخته شده‌اند. نانوذرات تولید شده توسط آنالیزهای متعددی شامل پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS) مورد شناسایی و مشخصه‌یابی قرار گرفته‌اند. آنالیزهای پراش پرتو ایکس به همراه طیف سنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس نمونه‌های به دست آمده نشان دهندهٔ تشکیل فاز آلفای اکسید آهن است. مطالعات میکروسکوپی بر روی نمونه‌های به دست آمده تشکیل نانوساختارهای اکسید آهن برنج مانندی را در زمان تخلیهٔ الکتریکی ۱۰ دقیقه در نمک کلرید آهن نشان می‌دهد که با انجام فرایند حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت به شکل شبه کروی در می‌آیند. نتایج آنالیز پراکندگی دینامیکی نور (DLS) نمونه‌ها بیانگر تشکیل نانوذراتی با اندازه ۲۴ nm و توزیع نسبتا باریک ۱۱ nm می‌باشد که بعد از پخت اندازهٔ ذرات به دست آمده بزرگ‌تر شده و توزیع آنها نیز گسترده‌تر می‌گردد. نتایج به دست آمده حاکی از قابلیت بالای این روش به منظور دستیابی به نانوذرات یکنواخت اکسید آهن و با توزیع اندازه نسبتاً باریک در زمان بسیار کم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، اکسید آهن، تخلیه الکتریکی، محلول

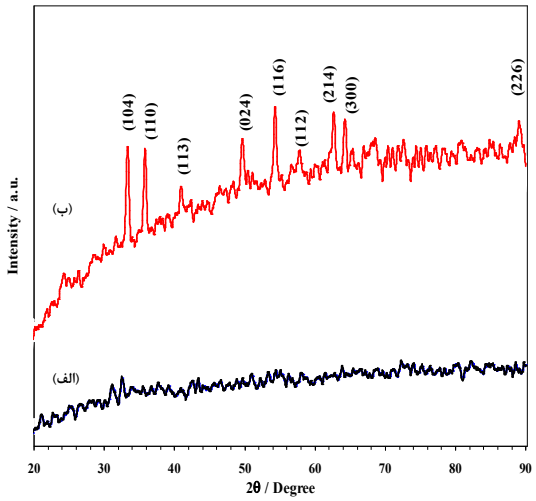
۱. مقدمه

نانوذرات اکسید آهن به خاطر اندازهٔ بسیار کوچکشان، خواص مغناطیسی مناسب و زیست سازگاری بالا به عنوان یکی از گزینه‌های بسیار مناسب جهت استفاده در کاربردهای مختلفی از جمله ذخیرهٔ اطلاعات، تصویربرداری پزشکی، فوتوکاتالیستی، تشخیص مولکولی و رهایش هدفمند دارو به شمار می‌روند. در بین ساختارهای مختلف اکسید آهن فاز آلفای این ماده توجه زیادی را در کاربردهای زیست محیطی به خود جلب کرده است. این در حالی است که فاز گامای این ماده پرکاربرد گزینهٔ بسیار مناسبی جهت استفاده در ذخیرهٔ اطلاعات و رهایش دارو می‌باشد [۱]. تاکنون روش‌های مختلفی برای ساخت نانو ساختارهای اکسید آهن ارائه شده که از جمله آنها می‌توان به

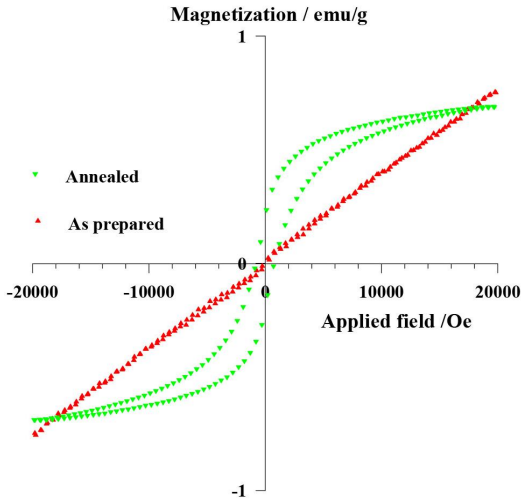
آسیاب مکانیکی، کند و سوز لیزری، تجزیهٔ حرارتی و روش‌های هم‌رسوبی اشاره کرد [۲]. در بین روش‌های فیزیکی و شیمیایی موجود برای ساخت نانوذرات اکسید آهن روش تخلیهٔ قوس الکتریکی در محلول به دلیل سادگی روش و عدم پیچیدگی در وسایل و تجهیزات مورد نیاز مورد توجه قرار گرفته است [۳]. از روش تخلیهٔ قوس الکتریکی در محیط مایع در ابتدا برای ساخت نانولوله‌های کربنی استفاده شده است و به تدریج استفاده از این روش در ساخت نانوساختارهای غیر کربنی از جمله نانوساختارهای فلزی و اکسیدی نیز در سال‌های اخیر آغاز شده است [۴-۶] . همچنین شناخت سازوکار ایجاد نانوذرات در محیط مایع از مسائل تحقیقاتی مورد توجه است. در این روش بر خلاف تخلیهٔ قوس الکتریکی در محیط گازی نیازی به استفاده از سیستم‌های خلأ و گاز بی اثر نیست و همین امر باعث کاهش هزینه تولید نانوذرات با این روش شده است [۷]. تخلیهٔ الکتریکی عبارت است از عبور جریان الکتریکی از یک محیط عایق که دارای ضریب دی الکتریک ϵ است. این محیط می‌تواند خلأ، گاز، هوا و یا مایع باشد. در اثر عبور جریان بر سد پتانسیل بین دو الکترود غلبه شده، محیط یونیزه شده و پلاسما تشکیل خواهد شد. در اثر تشکیل پلاسما که یک رسانای بسیار خوب است، جریان الکتریکی به راحتی از کاتد به سمت آند برقرار خواهد شد و قوس الکتریکی بین دو الکترود شکل خواهد گرفت. بر همین اساس تخلیه‌های الکتریکی را می‌توان به ۳ دسته کلی تخلیهٔ کرونا، تخلیهٔ قوس و تخلیه تابان تقسیم بندی کرد که در این پژوهش از تخلیهٔ قوس الکتریکی که در آن جریان اعمالی زیاد و ولتاژ کم می‌باشد، استفاده شده است. در واقع، با تماس دو الکترود فلزی به یکدیگر به دلیل سطح مقطع تماس بسیار کوچک مقاومت الکتریکی زیادی در محل تماس ایجاد شده و به دلیل عبور جریان زیاد حرارت بسیار زیادی در نقطه تماس دو الکترود ایجاد می‌شود. حرارت ایجاد شده باعث می‌شود تا یک نقطه از کاتد به طور موضعی تغییر شکل داده و به حالت مذاب در آید، که به آن نقطه کاتدی گویند. در نتیجه تابع کار سطح کاتد در محل تماس کاهش یافته و الکترون‌ها از سطح کاتد به صورت ترمویونیک خارج شده و به سمت آند می‌روند. به دلیل حرارت بسیار زیادی که در محل تماس ایجاد می‌شود دما به صورت موضعی تا چند هزار کلوین بالا می‌رود. در نتیجه محیط مایع بین دو الکترود به بخار و سپس به پلاسما که یک محیط کاملاً رسانا است، تبدیل می‌شود. در نتیجه الکترون‌ها به راحتی از محیط پلاسمای حاصل در فضای بین دو الکترود عبور کرده و قوس الکتریکی تشکیل می‌گردد. به منظور ساخت نانوذرات فلزی و یا اکسید فلزی به روش تخلیهٔ قوس الکتریکی در محیط محلول، الکترودهای فلزی نقش اساسی در تعیین محصول نهایی دارند. در واقع جنس نانوذرات نهایی بر پایه جنس الکترودهای استفاده شده در تخلیهٔ الکتریکی است و نانوذرات مستقیماً از بخار شدن اتم‌های الکترود آند و سپس چگالش در محیط آب بدون یون ساخته می‌شوند [۸]. اما جهت ساخت نانوذرات اکسید آهن به روش تخلیهٔ الکتریکی در محیط مایع از الکترودهای آهن استفاده نکرده‌ایم تا مستقیماً به نانوذرات اکسید آهن دست پیدا کنیم، بلکه از تخلیهٔ الکتریکی بین الکترودهای تیتانیوم در یک محلول با غلظت مناسب از نمک آهن نانوذرات اکسید آهن ساخته شده‌اند. در واقع ما از منبع غنی از الکترون پلاسمای تخلیه الکتریکی جهت احیای نمک آهن به نانوذرات اکسید آهن استفاده کرده‌ایم. همچنین آنالیزهای متعددی جهت مشخصه‌یابی، بررسی خواص ساختاری و ترکیب شیمیایی محصولات تولید شده انجام شده است.

۲. جزئیات تجربی

جهت ساخت نانوذرات اکسید آهن از تخلیه الکتریکی بین الکترودهای تیتانیوم (با قطر ۲ میلی‌متر و با خلوص ۹۹٫۹۹٪ از شرکتAlfa Aesar) در یک محلول با غلظت ۴۰ میلی‌مولار از نمک کلرید آهن استفاده شده است. برای انجام آزمایش‌های اولیه جریان تخلیهٔ الکتریکی بر روی ۱۵ آمپر که جریان آستانهٔ تخلیهٔ الکتریکی است، تنظیم شده است. در واقع در این جریان فقط فرایند تخلیهٔ الکتریکی بین الکترودهای تیتانیوم اتفاق افتاده و میزان خوردگی الکترود و تشکیل تیتانیوم در محیط بسیار



شکل ۱. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های (الف) بلافاصله بعد ساخت و (ب) بعد از پخت.



شکل ۲. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) نتیجه آنالیز VSM برای نمونه‌های بلافاصله بعد ساخت و بعد از اعمال فرایند عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.

ناچیز است. با اعمال فرایند تخلیهٔ الکتریکی از ۰ تا ۱۰ دقیقه رنگ اولیه محلول نیز کاملا دستخوش تغییر می‌شود و نانوذرات اکسید آهن در محلول به دلیل تزریق الکترون از محیط پلاسمای تشکیل شده به محلول تشکیل می‌شوند.

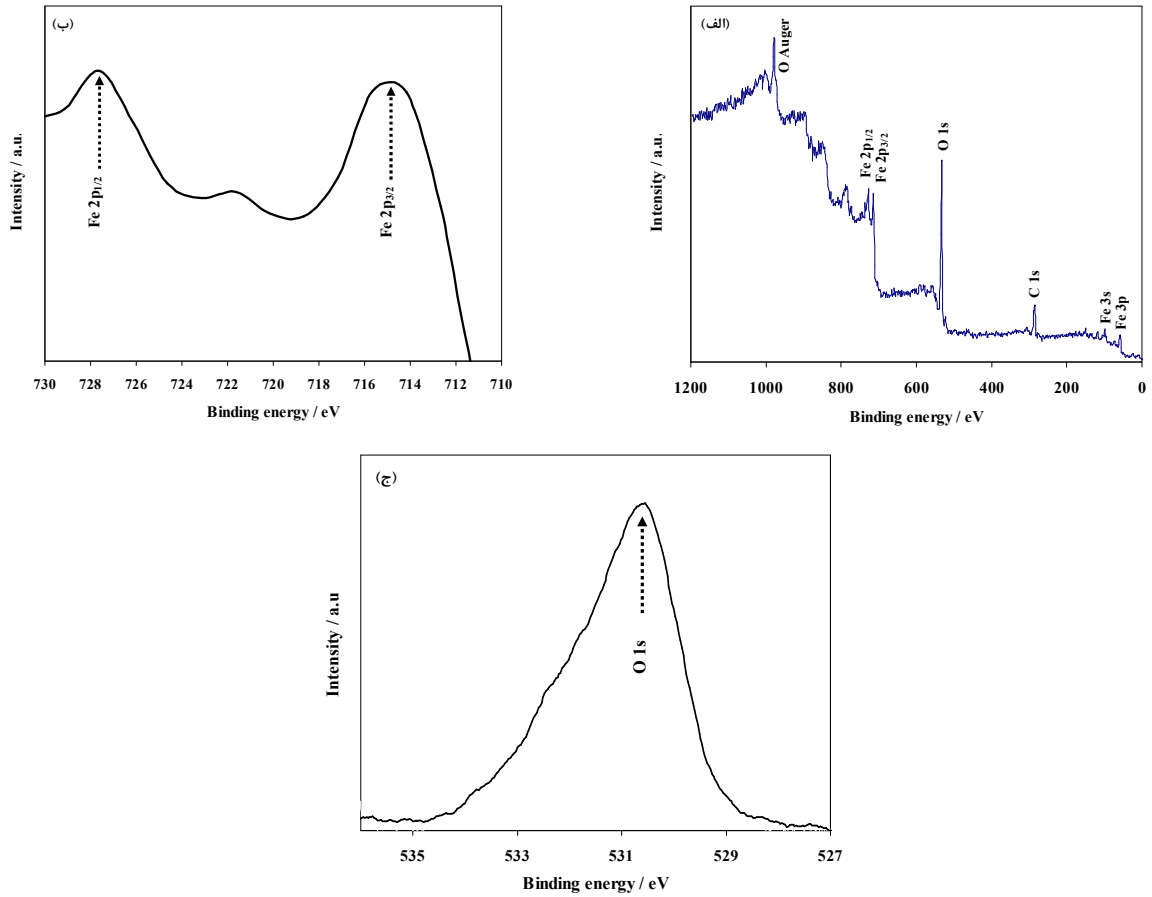
XRD با استفاده از دستگاه Phillips و پرتو $K\alpha$ مس، SEM با استفاده از دستگاه VEGA\\TESCAN LMU در ولتاژ ۲۰ کیلو ولت، DLS با کمک دستگاه Nanophox Sympatec، آنالیز UV-Vis با دستگاه Optizen POP و در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر و TEM با استفاده از دستگاه LEO ۹۱۲ AB و در ولتاژ ۵۰ تا ۱۰۰ کیلو ولت انجام گرفته است. خواص مغناطیسی نانوذرات تولیدی نیز توسط دستگاه مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM) و در میدان مغناطیسی ۲۰ کیلو اورستد انجام گرفت. همچنین XPS با استفاده از دستگاه تحلیلگر انرژی الکترون CHA مدل EP۱۰plus و پرتو ایکس آند آلومینیومی انجام گرفت.

۳. نتایج و بحث

به منظور بررسی خواص ساختار و فاز بلوری محصولات تولید شده از آنالیز XRD بهره گرفته‌ایم که در شکل ۱ نتایج آن آورده شده است.

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های بلافاصله بعد ساخت نشان دهنده دو قله در زوایای ۳۱٫۱ و ۳۲٫۴ می‌باشد که منطبق بر هیچ یک از فازهای شناخته شدهٔ اکسید آهن نمی‌باشد. اما با پخت نمونه فوق در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره به مدت ۲ ساعت قله‌های نسبتاً تیزی در زوایای ۳۳٫۱، ۳۵٫۶، ۴۰٫۸، ۴۹٫۵، ۵۴٫۱، ۶۲٫۴، ۶۴ و ۸۸٫۵ درجه ظاهر می‌شوند که متناظر با تشکیل فاز آلفای اکسید آهن و منطبق بر کارت استاندارد شماره ۰۶۶۴-۰۰۳۳ می‌باشد. میانگین اندازه بلورک‌های به دست آمده با استفاده از رابطهٔ دبای- شرر در حدود ۲۰ نانومتر بوده است [۹].

در واقع پخت نانوذرات اولیه تولید شده منجر به نفوذ و انتقال جرم نانوذرات در یکدیگر و در نتیجه تشکیل حوزه‌های مغناطیسی بزرگتر می‌شوند. این امر منجر به بهبود خواص مغناطیسی نانوذرات تولید شده نیز می‌شود. در واقع نانوذرات تولید شده بلافاصله بعد از ساخت به سختی جذب آهنربا می‌شوند. این در حالی است که بعد از انجام عملیات حرارتی بر روی آنها به سادگی جذب آهنرباهای متداول در آزمایشگاه خواهند شد. به همین خاطر آنالیز VSM نانوذرات بلافاصله بعد از ساخت (شکل ۲) منحنی پسماند قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد. این امر بیانگر پارامغناطیس بودن نانوذرات تشکیل

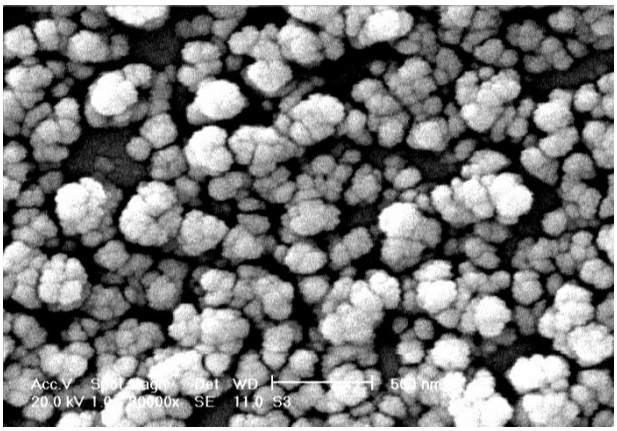


شکل ۳. نتیجه آنالیز XPS : (الف) نانوذرات اکسید آهن بعد از اعمال فرایند عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، (ب) طیف مربوط به قله‌های آهن و (ج) طیف مربوط به اکسیژن.

شدهٔ اولیه می‌باشد. ظاهر شدن منحنی پسماند در نمونه‌های بعد از پخت بیانگر پدیدار شدن خواص مغناطیسی در این نانوذرات و فرومغناطیس شدن آنهاست. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با پخت نانوذرات حاصل از تخلیهٔ قوس الکتریکی در محلول حاوی نمک آهن، نانوذرات فاز آلفای اکسید آهن تشکیل خواهد شد [۱۰].

شکل ۳ وضعیت شیمیایی سطح نانوذرات حاصل را که به کمک آنالیز XPS تعیین شده است، در محدودهٔ کلی و همچنین درانرژی پیوندی‌های مربوط به قله‌های آهن و اکسیژن به طور جداگانه نشان می‌دهد. نتایج نشان دهندهٔ حضور قله‌های $Fe\ 2p_{1/2}$، $Fe\ 2p_{3/2}$، اکسیژن (O1s) و قله ضعیف کربن (C1s) به ترتیب در انرژی‌های ۷۲۷٫۶، ۷۱۵٫۱، ۵۳۰٫۶ و ۲۸۵ الکترون ولت است.

انتظار می‌رود با توجه به اینکه نمونه مدتی در معرض هوا بوده است قلهٔ کربن و بخشی از شدت قلهٔ اکسیژن ناشی از اتم‌هایی باشد که از سطح جذب گردیده‌اند. علاوه بر طیف کلی مربوط به آنالیز XPS نانوذرات اکسید آهن، طیف مربوط به قله‌های آهن نیز به طور جداگانه در (شکل ۳ ب) آورده شده است. انرژی پیوندی قله $Fe\ 2p_{1/2}$ و $Fe\ 2p_{3/2}$ با مقادیر موجود برای فاز آلفای اکسید آهن (۷۲۳ الی ۷۲۹ و ۷۰۹ الی ۷۱۶ الکترون ولت) همخوانی دارد. همچنین هیچ قله‌ای مبنی بر تشکیل فاز فلزی آهن (۷۰۶٫۹ الکترون ولت) مشاهده نشده است. این نتایج تشکیل فاز اکسید آهن را بر روی سطح نانوذرات تایید می‌کند. همان گونه که در طیف مربوط به عنصر اکسیژن نیز مشخص می‌باشد، حضور قلهٔ مربوط به اکسیژن در ۵۳۰٫۶ الکترون ولت نیز تایید دیگری بر تشکیل فاز اکسید آهن می‌باشد.

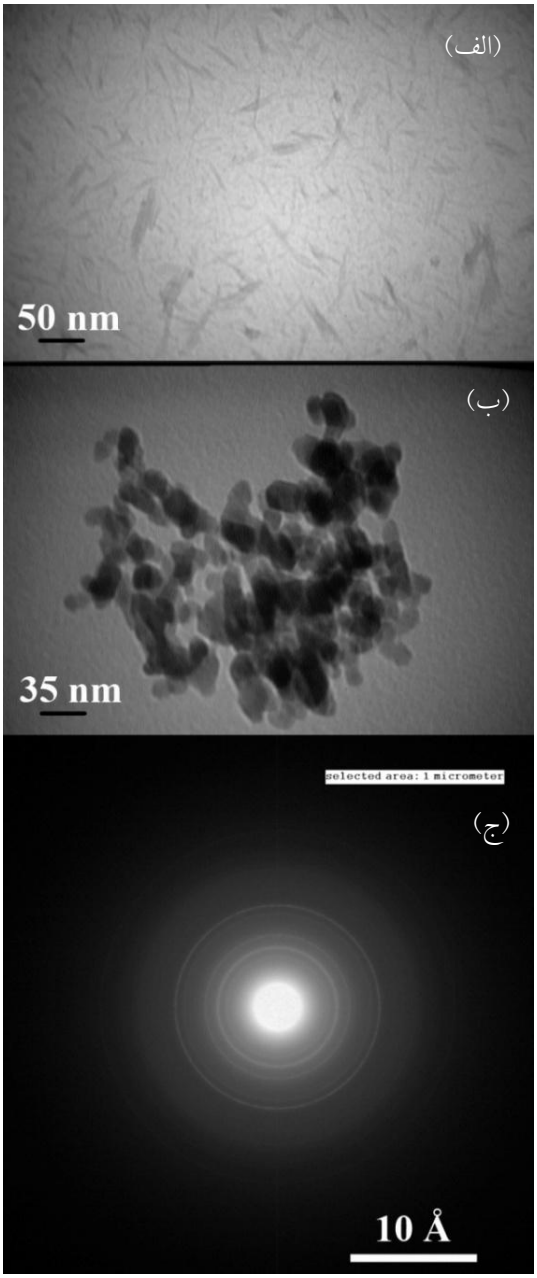


شکل ۴. تصویر SEM نانوذرات اکسید آهن بعد از اعمال فرایند عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.

در واقع قلهٔ اکسیژن مربوط به اغلب ترکیبات اکسید فلزی در محدودهٔ ۵۲۸/۱ الی ۵۳۱ الکترون ولت قرار می‌گیرد.

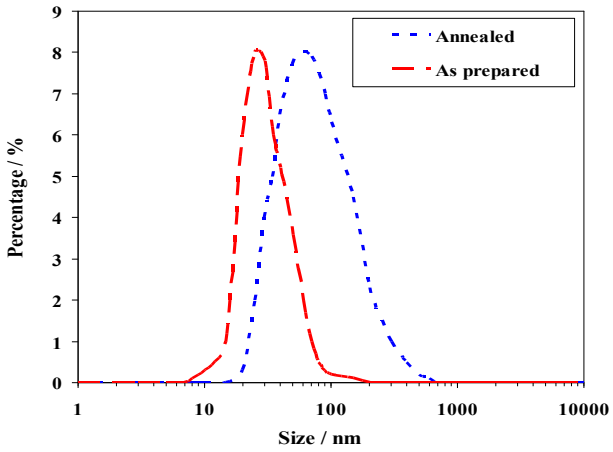
به خاطر تجمع نانوذرات و اندازهٔ بسیار کوچک آنها تعیین شکل و توزیع اندازه توسط آنالیز SEM تقریباً مشکل می‌باشد (شکل ۴). به همین خاطر از آنالیز TEM که جزئیات بیشتر و دقیق‌تری از نمونه را نشان می‌دهد، جهت تعیین دقیق‌تر اندازه و شکل نانوذرات تولیدی بهره گرفته‌ایم. شکل ۵ (الف) و (ب) به ترتیب تصویر TEM نانوذرات اکسید آهن بلافاصله بعد از ساخت و با اعمال فرایند عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. نانوساختارهای برنج مانندی در نمونه‌های بلافاصله بعد از ساخت به دست آمده‌اند که با اعمال فرایند حرارتی به نانوذرات کروی و شبه کروی و با میانگین اندازه بزرگ‌تری تبدیل شده‌اند. شکل ۵ (ج) نیز نقش پراش الکترونی نانوذرات به دست آمده بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. حضور حلقه‌های متحد المرکز در نقش پراش به دست آمده ماهیت چند بلوری حوزه‌های مغناطیسی فاز آلفای اکسید آهن را تایید می‌کند. در واقع به دلیل انتقال جرم[1] که معمولاً در دماهای بالا و در اثر اعمال فرایندهای حرارتی اتفاق می‌افتد، ذرات از مرزدانه‌ها شروع به انتقال جرم به یکدیگر و درنتیجه فرو رفتن در هم و یکپارچه شدن می‌کنند. در نتیجه ذرات از حالت دوکی شکل اولیه خود به سمت شبه کروی و کروی و نسبت طول به قطر نزدیک به

۱. Mass diffusion



شکل ۵. (الف) تصویر TEM نانوذرات اکسید آهن بلافاصله بعد از ساخت، (ب) با اعمال فرایند عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و (ج) نقش پراش الکترونی نانوذرات به دست آمده بعد از عملیات حرارتی.

یک پیش می‌روند. شکل۶ نتیجه آنالیز DLS نانوذرات اکسید آهن بلافاصله بعد از ساخت و همچنین با اعمال عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. منحنی توزیع اندازه به دست آمده از ذرات بیانگر تشکیل ذراتی با میانگین اندازهٔ ۲۴ نانومتر و پهنای توزیع



شکل ۶. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) نتیجه آنالیز DLS برای نمونه‌های بلافاصله بعد ساخت و بعد از اعمال فرایند عملیات حرارتی در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.

نسبتاً باریکی در حدود ۱۱ نانومتر بلافاصله بعد از ساخت است. این در حالی است که با انجام عملیات حرارتی بر روی نانوذرات به دست آمده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد میانگین اندازه ذرات به ۶۰ نانومتر و پهنای توزیع نیز به ۱۱۲ نانومتر افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده به خوبی با نتایج حاصل از آنالیزهای TEM و VSM همخوانی دارد. در واقع تشکیل ذرات بزرگ‌تر و در نتیجه حوزه‌های مغناطیسی گسترده‌تر در اثر عملیات حرارتی منجر به بهبود خواص مغناطیسی خواهد شد [۱۱].

۴. نتیجه‌گیری

نانوذرات کلوئیدی اکسید آهن در فاز آلفا به روش تخلیهٔ قوس الکتریکی در محلول حاوی نمک کلرید آهن و با استفاده از احیای نمک آهن به کمک منبع سرشار از الکترون پلاسمای تخلیهٔ الکتریکی، ساخته شده‌اند. نتایج آنالیز XRD و XPS نانوذرات تولیدی بعد از عملیات حرارتی، نشان دهندهٔ تشکیل فاز آلفای اکسید آهن بعد از اعمال ۱۰ دقیقه فرایند تخلیهٔ الکتریکی در محلول نمک آهن بوده است. آنالیز DLS ذرات حاصل در پایان فرایند تخلیهٔ الکتریکی بیانگر تشکیل ذراتی در مقیاس نانومتری بوده که با اعمال فرایند حرارتی میانگین اندازهٔ آنها نیز افزایش یافته است. پخت نانوذرات تولیدی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به بهبود خواص مغناطیسی و تشکیل ساختارهای فرومغناطیس اکسید آهن شده است. علاوه بر آن مطالعات میکروسکوپی نیز بیانگر تشکیل نانوساختارهای برنج مانندی بوده که بعد از اعمال عملیات حرارتی به شکل کروی و شبه‌کروی در آمده‌اند. نتایج به دست آمده نشان از قابلیت بسیار خوب، سریع و ارزان این روش جهت دستیابی به نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دارد.

مراجع

1. N Tiwari, N Pandey, D Roy, K Mukhopadhyay and N Eswara Prasad, *Nanotechnology* **27** (2016) 205604.
2. T Ahn, J H Kim, H M Yang, J W Lee and J D Kim, *Journal of Physical Chemistry* C **116** (2012) 6069.
3. A A Ashkarran, *Journal of Cluster Science* **22** (2011) 233.
4. S Kim, Y Song, T Takahashi, T Oh and M J Heller, *Small* **11** (2015) 5041.
5. K H Tseng, C J Chou, T C Liu, Y H Haung and M Y Chung, *Materials Transactions* **57** (2016) 294.
6. J Li, Z Huang, F Wang, X Yan and Y Wei, *Applied Physics Letters* **107** (2015) 051603.
7. A V Uschakov, I V Karpov, A A Lepeshev and S M Zharkov, *Vacuum* **128** (2016) 123.
8. A A Ashkarran, *Applied Physics* A: *Materials Science and Processing* **107** (2012) 401.
9. P K B Nagesh, N R Johnson, *et al*., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **144** (2016) 8.
10. H Liu, J Zhang, X Chen, X S Du, J L Zhang, G Liu and W G Zhang, *Nanoscale* **8** (2016) 7808.
11. J Hwang, E Lee, J Kim, Y Seo, K H Lee, J W Hong, A A Gilad, H Park and J Choi, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **142** (2016) 290.