



## طراحی، ساخت و مطالعه نانو ساختار سلسله مراتبی فریت کبالت ساخته شده به روش هیدروترمال

صدیقه حقوقی فرد

گروه فیزیک- مرکز آموزش عالی اقلید- اقلید- ایران Shoghoghifard.7@gamil.com

### خلاصه

ابرساختار سه بعدی فریت کبالت ( $CoFe_2O_4$ ) با استفاده از روش هیدروترمال و با به کارگیری نمک های فلزات مورد نظر و پایدارکننده در محیط واکنش، ساخته شده است. به منظور دست یابی به ساختار موردنظر، دمای واکنش به عنوان یک کمیت کلیدی مورد توجه قرار گرفته و واکنش در چهار دمای متفاوت در بازه ۸۵ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد با ثابت نگه داشتن کلیه شرایط، انجام و نمونه های حاصل پس از آماده سازی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، تصویربرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی تونلی (TEM) بر روی نمونه ها انجام گرفته است. نتایج حاکی از تشکیل ساختار مورد نظر به صورت سلسله مراتبی متشکل از نانو میله های یک بعدی، با میزان خلوص بالا و بلورینگی کامل تحت دمای ساخت ۲۰۰ درجه است. سادگی و ارزان قیمت بودن روش ساخت نانو ساختار حاضر به عنوان یک مزیت قابل توجه می باشد.

**کلمات کلیدی:** فریت، هیدروترمال، ابرساختار، نانو ساختار، دما، مورفولوژی.

### ۱. مقدمه

در دهه های اخیر با ورود و دست یابی پژوهشگران به دنیای فناوری نانو و ساخت انواع نانومواد و نانو ساختارها، تحول بزرگی در پیدایش موادی با ویژگی های منحصر به فرد ایجاد شده است. در این میان ساختارهای سلسله مراتبی (Hierarchical) با در اختیار قرار دادن سطح ویژه قابل توجه و مکان های مناسب و فعال جهت انجام واکنش، در موارد متعددی از جمله حسگرها، کاتالیست ها و مواد جاذب می توانند در بهبود عملکرد ماده نقش موثری داشته باشند [۱، ۲]. نانو مواد مغناطیسی گروهی از مواد نانو مقیاس بوده که با دارا بودن سطح موثر بالاتر می توانند کاربردهای ویژه ای داشته باشند. فریت ها دسته ای از مواد مغناطیسی هستند که با توجه به خصوصیات شناخته شده، ویژگی های مغناطیسی و پایداری شیمیایی در شرایط مختلف، کاربردهای گسترده در بخش های مختلف علوم و فناوری های نوین و صنایع از جمله اپتیک، الکترونیک، پزشکی، دارو رسانی، ذخیره انرژی، قطعات ذخیره اطلاعات، حفاظ سازی تداخل الکترومغناطیسی و غیره داشته و توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۳-۶]. فریت کبالت یک فریت اسپینلی از نوع اکسید فلزی بوده و از قدیمی ترین و شناخته شده ترین فریت ها می باشد. با توجه به این مطالب، در دهه گذشته تلاش



های بسیاری به منظور رشد نانوساختارهای فریتی انجام و بر این اساس پژوهش‌ها و کاربردهای بسیاری نیز گزارش شده است [۷].

به طور کلی، خصوصیات و ویژگی‌های یک نانوساختار به شدت به اندازه، شکل، ساختار و مورفولوژی بستگی دارد. از این رو انتخاب نوع نمک‌های ماده اولیه، روش و کنترل شرایط ساخت از جمله دما، افزودنی‌ها، pH و غیره به منظور دست‌یابی به اندازه و شکل موردنظر از چالش‌های اساسی پیش‌رو در تحقیقات اخیر می‌باشد [۳، ۸-۱۰]. همچنین این موارد در شکل‌گیری و جدایی میان اجزای یک ابر ساختار با ساختار سلسله‌مراتبی تاثیرگذار است. لذا دست‌یابی به روش‌ها و شرایط ساخت ساده و کم‌هزینه به منظور ساخت نانوساختارهای ویژه از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. روش‌های مختلفی به منظور ساخت این مواد پیشنهاد می‌گردد که در این میان روش هیدروترمال به عنوان یک روش آسان، کم‌هزینه و قابل کنترل انتخاب و در این پژوهش ساخت ساختارهای سلسله‌مراتبی متشکل از نانومیله‌های فریت کبالت به این روش انجام شده است که در نهایت ابر ساختار (Super Structure) سه بعدی ایجاد شده است.

## ۲. روش کار

در این پژوهش ساخت نمونه‌ها به روش هیدروترمال انجام و مراحل ساخت کلیه نمونه‌ها مشابه یکدیگر بوده و تنها تفاوت در دمای واکنش را داریم که به عنوان کمیت تاثیرگذار در این پژوهش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. کلیه مواد اولیه با خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفته است.

۱۰ میلی‌مول آهن کلرید ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) و ۵ میلی‌مول کبالت سولفات ( $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) را در ۷۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر شده حل کرده و تحت هم‌زدن در دمای محیط قرار داده می‌شود. پس از آن ۲۷ میلی‌مول اوره  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  اضافه کرده و هم‌زدن ادامه پیدا خواهد کرد. محلول شفاف نهایی را به اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتر انتقال داده و به مدت ۱۲ ساعت در آون الکتریکی در دماهای ۸۵، ۱۲۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت حرارت دهی کرده و پس از اتمام زمان واکنش و خنک شدن اتوکلاو، رسوبات خارج می‌شود. رسوبات قهوه‌ای رنگ حاصل را پس از سانتریفیوژ و شست و شو، در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد تحت خلا به مدت ۲ ساعت خشک کرده و نمونه‌های حاصل تحت مشخصه‌یابی‌های مورد نظر قرار گرفته که نتایج در بخش بعدی ارائه می‌گردند.

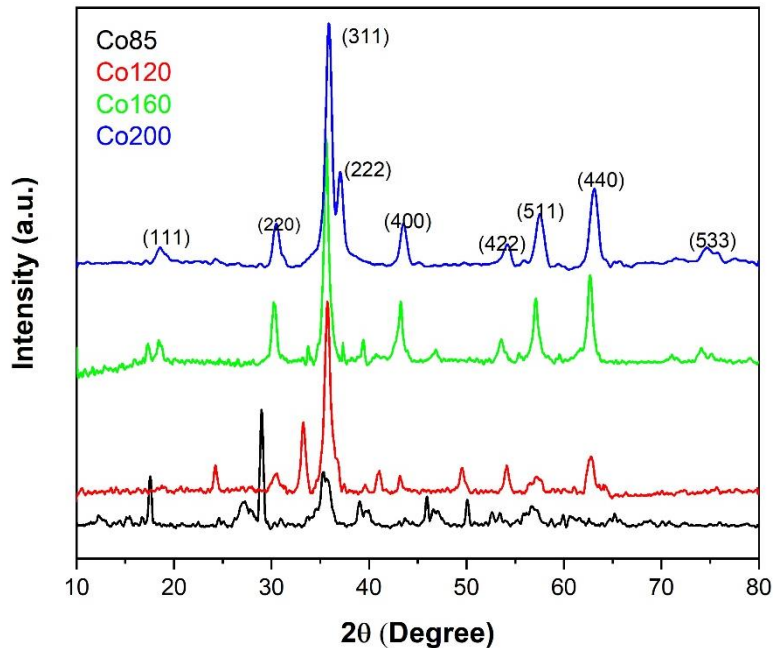
مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه BURKER-D8ADVANCE و با استفاده از چشمه تابشی  $\text{Cu-K}\alpha$  با طول موج ۰/۱۵۴۲ نانومتر انجام شده است. مورفولوژی نانو ساختارهای موردنظر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان (TESCAN) تحت ولتاژ شتابدهنده ۱۵ کیلوولت و تصاویر میکروسکوپ الکترونی تونلی را دستگاه EM208S تحت ولتاژ شتابدهنده ۱۰۰ کیلوولت ثبت و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

## ۳. نتایج

به دنبال هدف بررسی تاثیر دمای ساخت به عنوان پارامتر موثر بر شکل‌گیری و ویژگی‌های ساختار، برخی مشخصه‌یابی‌ها بر روی نمونه‌ها صورت گرفته و نتایج آن در این بخش گزارش می‌گردد.

تحلیل داده‌های حاصل از مشخصه‌یابی و پراش پرتو ایکس و قله‌های نمودار با استفاده از نرم افزار X'pert بیانگر عدم تشکیل ساختار فریت کبالت به صورت خالص و تبلور یافته در دمای ساخت ۸۵ درجه می‌باشد. لیکن همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش دمای ساخت به ۱۲۰ درجه و بالاتر قله‌های مشخصه ساختار فریت کبالت به تدریج پدیدار شده به نحوی که در دمای ۱۶۰ درجه و پس از آن در دمای ۲۰۰ درجه ساختار به شکل کامل تشکیل یافته

و قله های مشخصه در زوایای  $2\theta$  برابر  $18/3$ ،  $30/1$ ،  $35/6$ ،  $37/2$ ،  $43/5$ ،  $54$ ،  $57/2$ ،  $62/8$  و  $74$  درجه به ترتیب مربوط به صفحات (111)، (220)، (311)، (222)، (400)، (422)، (440)، (511) و (533) بر اساس کارت استاندارد ۰۳-۰۸۶۴ دیده می شوند.



شکل ۱- نمودار پراش پرتو ایکس نمونه های فریت کبالت ساخته شده در دماهای متفاوت

افزایش دمای ساخت منجر به تبلور کامل نمونه، حذف ناخالصی ها و فازهای اضافی گردیده و داده ها حاکی از شکل گیری ساختار به صورت اسپینلی مکعبی با گروه فضایی (Fd3m) است که با خلوص بالا تشکیل یافته است. همان طور که دیده می شود، به دنبال افزایش دما شاهد پدید آمدن قله های تیزتر و در نتیجه بهبود بلورینگی هستیم. این موضوع در مقالات دیگری که در مورد نانوساختارهای اکسید فلزی بحث می کند نیز دیده می شود [۴، ۸].

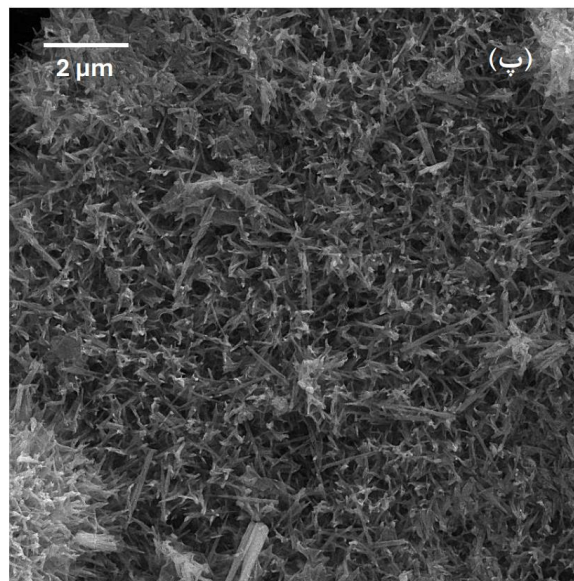
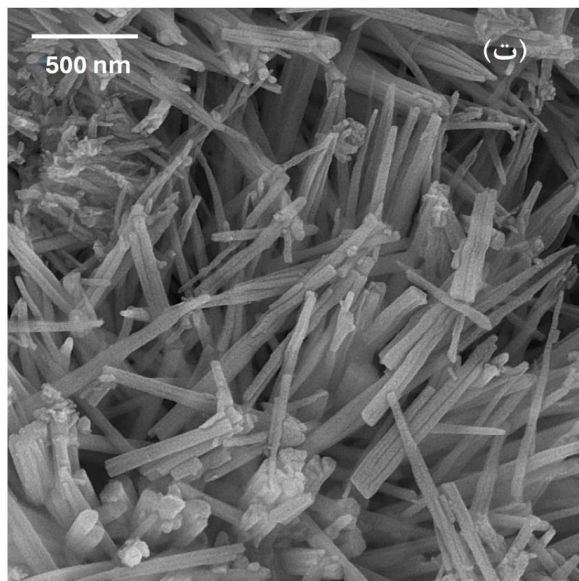
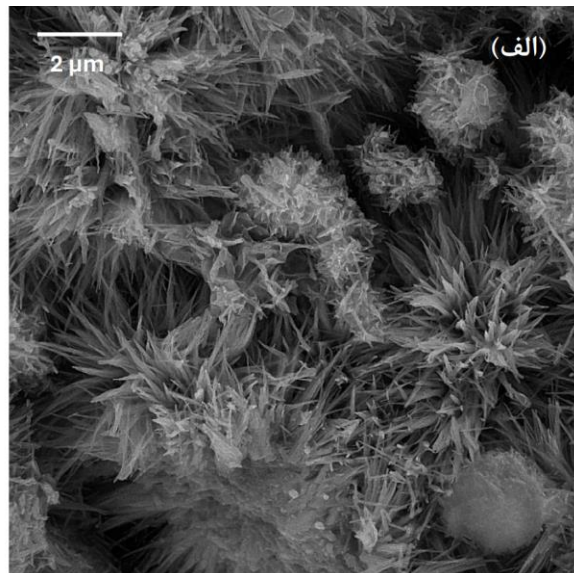
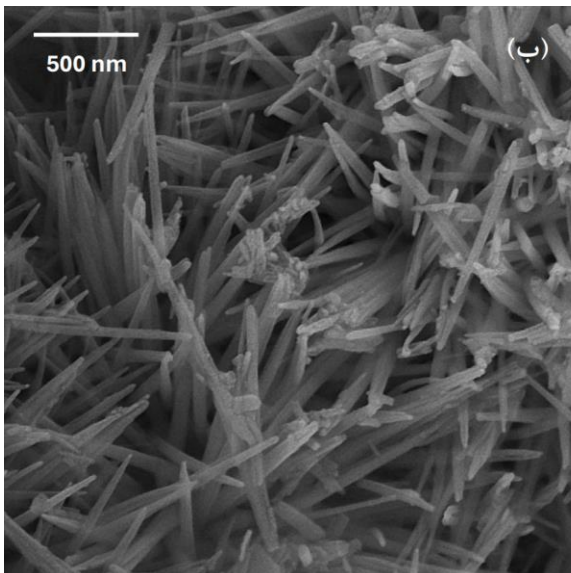
بر اساس محاسبات، طبق قانون براگ و رابطه شرر، پارامتر شبکه، اندازه بلور و چگالی پرتو ایکس ( $\rho = \frac{8M}{Na^3}$ ) ساختار با در نظر گرفتن مشخصات مربوط به قله نظیر صفحه (311) در جدول شماره ۱، آورده شده است. لازم به ذکر است که با توجه به توضیحات، پارامترها تنها برای سه نمونه محاسبه شده است.

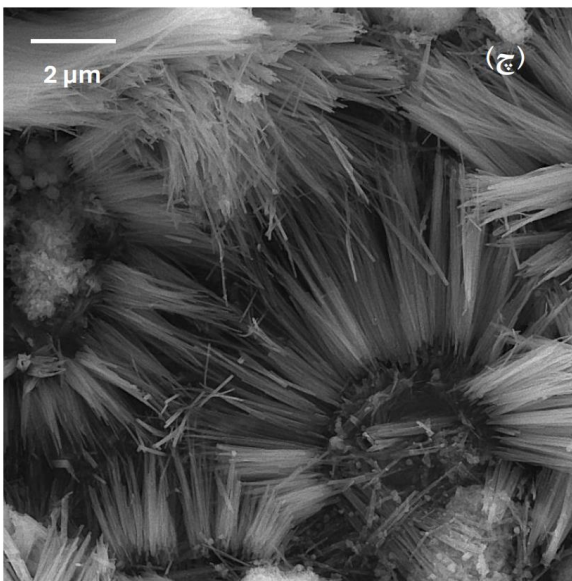
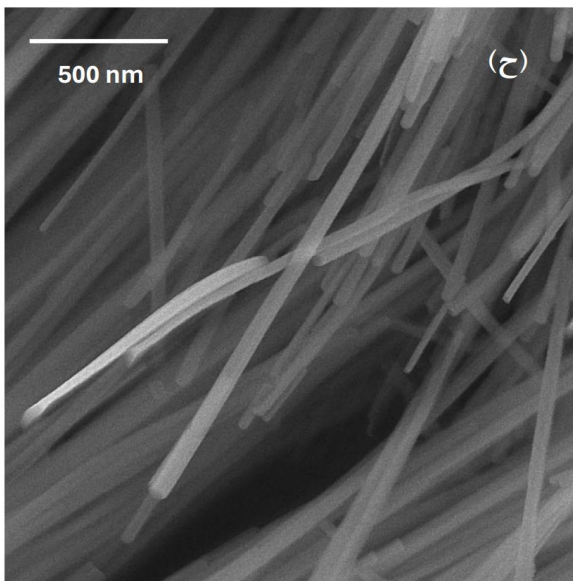
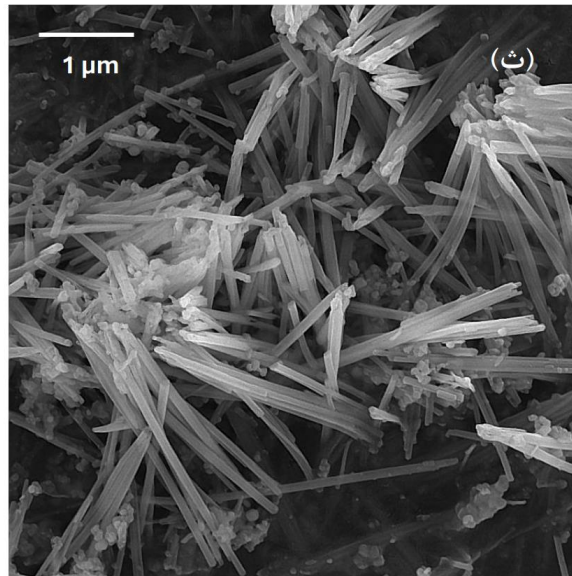
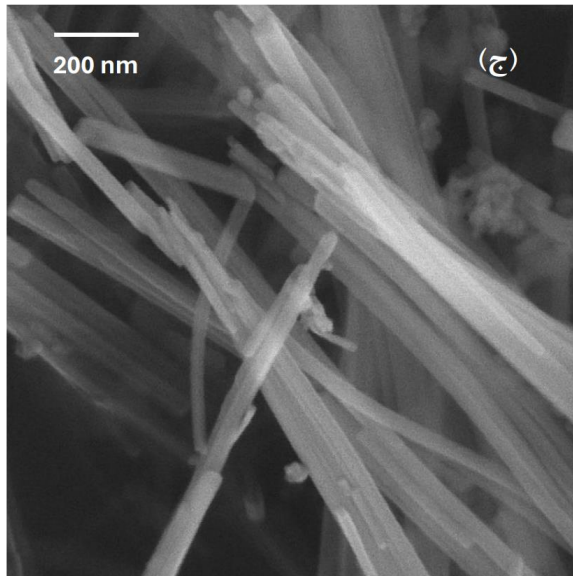
جدول ۱- کمیت های شبکه بلوری با استفاده از نمودار پراش پرتو ایکس

اندازه بلور (nm)	پارامتر شبکه (nm)	دمای ساخت (درجه سانتیگراد)
۱۳/۶۰	۰/۸۳۳	۱۲۰
۱۳/۹۹	۰/۸۳۶	۱۶۰
۱۰/۶۷	۰/۸۳۰	۲۰۰

چگالی پرتو ایکس محاسبه شده ( ۵/۳۹ برای نمونه Co120، ۵/۳۴ برای نمونه Co160 و ۵/۴۵ برای نمونه Co200)، نشان دهنده این است که چگالی نانوساختار تشکیل یافته به صورت یک ابرساختار، مقداری در محدوده گزارش شده در تحقیقات دیگر (۵/۲۵ تا ۵/۵۳  $\text{g/cm}^3$ ) است [۱۱].

بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که در شکل ۲ آورده شده است، نانوساختارهای تشکیل یافته به صورت ابر ساختار با ساختار سلسله مراتبی بوده که در دمای ۸۵ درجه مجموعه ای گلی شکل متشکل از نانوسنجاج هایی می باشد که نوک باریک داشته و در جهت شعاعی رشد کرده اند. از دمای ۱۲۰ درجه به بالاتر، اجزا تقریباً به فرم میله ای کامل درآمده و مقداری تخلخل و زبری نیز بر روی سطح نیز دیده می شود. ساختار تشکیل یافته در هم تنیده بوده و نانومیله ها به صورت نامنظم در کنار یکدیگر قرار گرفته اند. این در حالی است که اجزای ساختار رشد یافته در دمای پایین طول کوتاه تری داشته و با افزایش دما، افزایش طول تا چند میکرومتر اتفاق می افتد. در واقع با افزایش دمای واکنش، نرخ رشد بیشتر شده و بخش های تشکیل دهنده شانس بیشتری جهت رشد و طول بیشتر دارند.

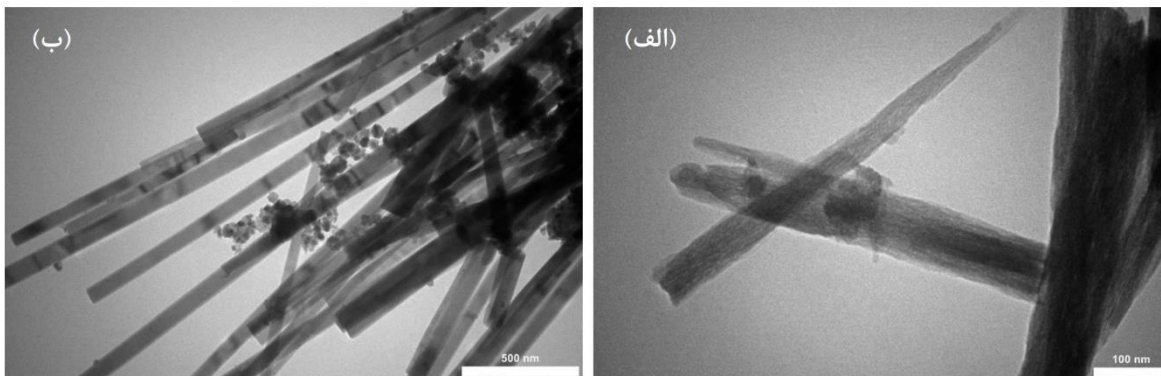




شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان از سطح نمونه ساخته شده در دمای (الف) و (ب) ۸۵ درجه، (پ) و (ت) ۱۲۰ درجه، (ث) و (ج) ۱۶۰ درجه، (چ) و (ح) ۲۰۰ درجه سانتیگراد با بزرگنمایی‌های مختلف

تصاویر ۲- (چ) و ۲- (ح) از سطح نمونه ساخته شده در دمای ۲۰۰ درجه حاکمی از شکل‌گیری یک ابرساختار متشکل از اجزایی به شکل گل با یک بخش مرکزی متراکم که نانو میله‌های بسیار باریک به صورت فشرده به آن متصل شده‌اند، می‌باشد. همانطور که در تصویر دیده می‌شود، ساختار از تراکم ظاهری و در نتیجه چگالی بالاتری نسبت به دیگر نمونه‌ها برخوردار است. البته با توجه به قطر نانو میله‌ها می‌توان انتظار داشت که سطح موثر ساختار مقدار قابل توجهی باشد و در نتیجه نانوساختار مورد نظر را در موارد متعددی مانند حسگرها، کاتالیست‌ها، مواد جاذب و غیره می‌توان به کاربرد برد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی تونلی در شکل ۳ سطح نمونه‌های ساخته شده در دو دمای ۸۵ و ۲۰۰ درجه را نشان می‌دهد و حاکی از تشکیل نانو ساختاری است که اجزای آن نانو ساختارهای یک بعدی بوده که به شکل نانو میله‌های توپ‌شکل یافته است. تصاویر تایید کننده نوک تیز بودن ساختار شکل یافته در دمای ۸۵ درجه و شکل‌گیری نانومیله‌هایی یکنواخت با انتهای صاف در دمای ۲۰۰ درجه می‌باشد.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی تونلی از نمونه‌های ساخته شده در دمای (الف) ۸۵ درجه و (ب) ۲۰۰ درجه سانتیگراد

#### ۴. نتیجه‌گیری

سنتز نمونه‌ها با هدف دست‌یابی به یک ابرساختار فریت کبالت متشکل از نانوساختارهای سلسله‌مراتبی با روش هیدروترمال انجام و به منظور مطالعه، بررسی و در نهایت بهینه‌سازی و دست‌یابی به دمای ساخت مناسب، حرارت‌دهی در دماهای مختلف (۸۵، ۱۲۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ درجه سانتیگراد) انجام گرفت. بررسی نتایج طیف پراش پرتو ایکس از نمونه‌ها نشان‌دهنده تشکیل شبکه بلوری خالص فریت کبالت در دمای ۲۰۰ درجه با کیفیت بسیار مطلوب است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح کلیه نمونه‌ها موید این مطلب است که نمونه  $\text{Co}_2\text{O}_3$  با دارا بودن مورفولوژی گلی‌شکل که در آن نانو میله‌ها در اطراف یک ناحیه مرکزی متراکم به صورت منظم متصل و قرار گرفته‌اند، یک ابرساختار از نوع سلسله‌مراتبی را به خوبی نمایش می‌دهد. در نهایت می‌توان دمای ۲۰۰ درجه را به عنوان دمای بهینه جهت ساخت ابرساختار سه بعدی موردنظر با خلوص بالا در نظر گرفت. این ساختار می‌تواند گزینه بسیار مناسب و کاربردی بوده و جهت بکارگیری در مواردی چون حسگرها، محیط‌های جاذب، کاتالیست‌ها و غیره مورد استفاده قرار گیرد.



## ۱۲. مراجع

1. Jia Z, Yang L, Wang Q, Liu J, Ye M, Zhu R (2014), "Synthesis of hierarchical CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorod-assembled superstructures and its catalytic application." *Mater Chem Phys* **145**, pp 116–124.
2. Wang P, Wang SZ, Han Q, Zou DQ, Zhao WK, Wang XD, Luo C, Yang X, Wu X, Xie WF (2021), "Construction of Hierarchical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanoball Arrays with Superior Acetone Sensing Performance." *Adv Mater Interfaces* **8**(5), pp 2001831.
3. Rezaeipour A, Dehghani S, Hoghoghifard S (2022), "VOC Sensors Based on Nanoparticles and Nanorods of Nickel Ferrite." *IEEE Sens J* **22**, pp 16464–16471.
4. Nikmanesh H, Hoghoghifard S, Hadi-Sichani B (2019), "Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure." *J Alloys Compd* **775**, pp 1101–1108.
5. Nikmanesh H, Hoghoghifard S, Hadi-Sichani B, Moradi M (2020), "Erbium-chromium substituted strontium hexaferrite particles: Characterization of the physical and Ku-band microwave absorption properties." *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol* **262**, pp 114796-114805.
6. Halvae P, Dehghani S, Hoghoghifard S (2020), "Low Temperature Methanol Sensors Based on Cobalt Ferrite Nanoparticles, Nanorods, and Porous Nanoparticles." *IEEE Sens J* **20**, pp 4056–4062.
7. Duong HDT, Nguyen DT, Kim KS (2021), "Effects of process variables on properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by solvothermal process." *Nanomaterials* **11**(11) pp 3056.
8. Hoghoghifard S, Moradi M (2022), "Influence of annealing temperature on structural, magnetic, and dielectric properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods synthesized by simple hydrothermal method." *Ceram Int* **48**, pp 17768–17775.
9. Sapna, Budhiraja N, Kumar V, Singh SK (2018), "Tailoring the Structural, Optical and Magnetic Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Varying Annealing Temperature." *J Supercond Nov Magn* **31**, pp 2647–2654.



10. Patil PD, Shingte SR, Karade VC, Kim JH, Dongale TD, Mujawar SH, Patil AM, Patil PB (2021), “Effect of annealing temperature on morphologies of metal organic framework derived NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for supercapacitor application.” J Energy Storage **40**, pp 102821.
11. Kurian M, Thankachan S, Nair DS, E. K A, Babu A, Thomas A, Krishna K. T B (2015), “Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods.” Journal of Advanced Ceramics **4**, pp 199–205.