به نام یکتای بی همتا

ساخت نانوساختارهای فلزی به روش الکتروشیمیایی

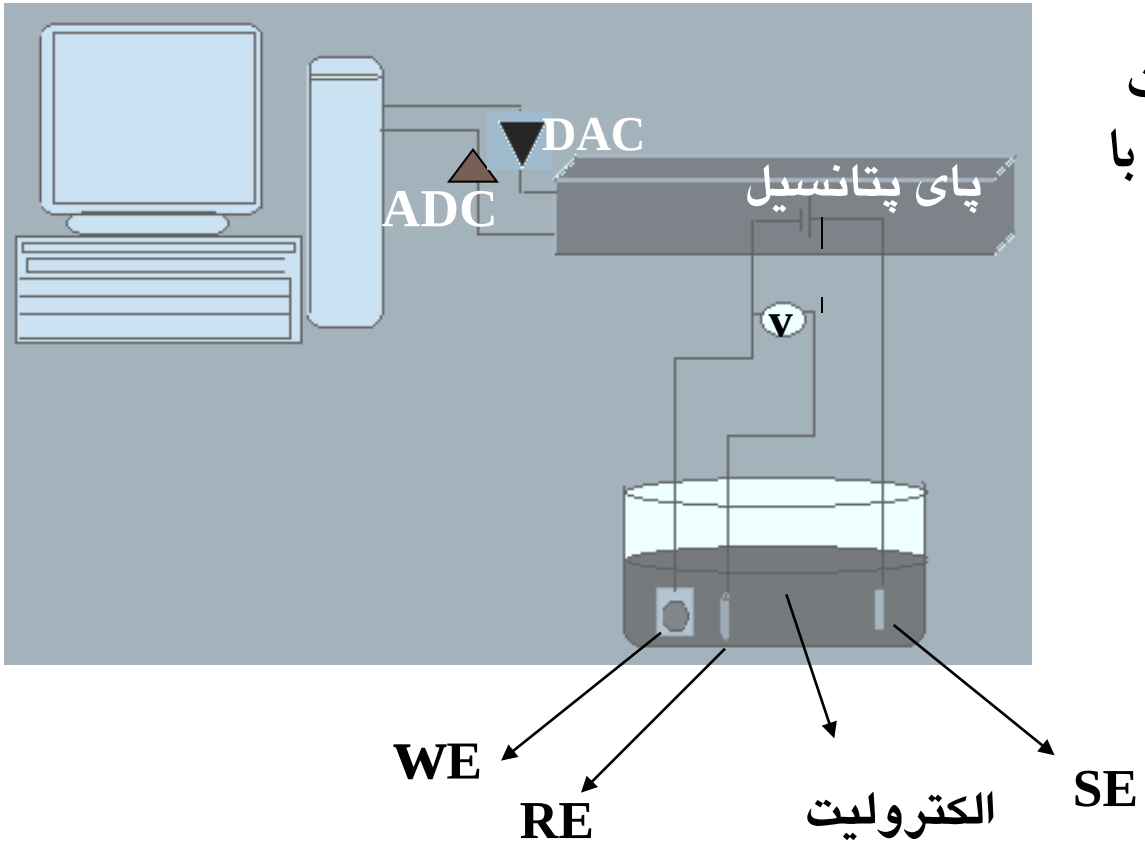
ایرج کاظمی‌نژاد

گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران

رئوس مطالب

- روش های الکترواناباشت و الکترواکسیداسیون در تولید انواع نانوساختارها
- ساخت نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش الکترواکسیداسیون
- مشخصه یابی ساختاری و مغناطیسی
- ساخت نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش سونو الکترواکسیداسیون
- حذف فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی بوسیله الکترواکسیداسیون آهن

الکتروانباشت



احیاء یون های فلزی و انباشت آنها بر سطح کاتد تولید لایه با کنترل ضخامت آن

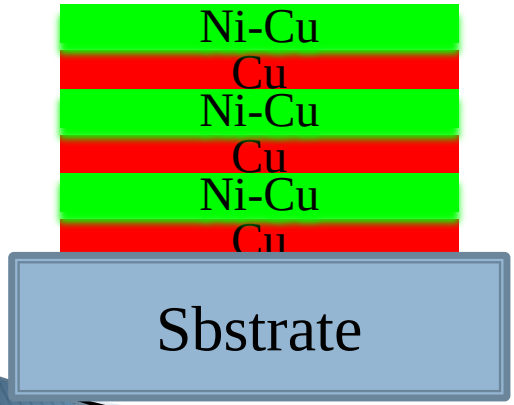
$$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M(s)$$

$$m = \frac{qM}{nF} = \rho A d$$

$$q = \left(\frac{nF\,\rho A}{M}\right) d$$

ساخت بس لایه های فلزی فرومغناطیس/دیامغناطیس

- استفاده از پای پتانسیل قابل کنترل با نرم افزار
- سویچ کردن پتانسیل بین دو مقدار مناسب به منظور احیای دو یون فلزی Cu و Ni
- تولید زوج لایه ها
- کنترل ضخامت لایه بوسیله تعداد تکرار زوج لایه ها
- توجه به مسئله هم انباشتی فلز نجیب تر (Cu) و دوباره حل شدن فلز کمتر نجیب (Ni) و کاهش بازده جریان (در اثر تحرک یون های هیدروژن)



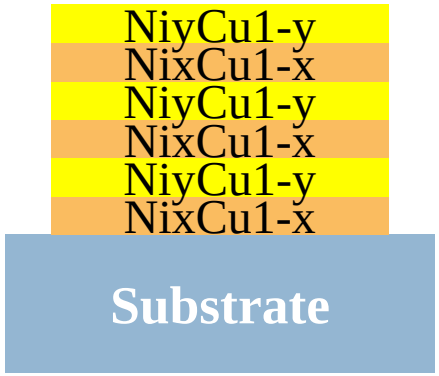
"Electrodeposited Ni-Cu alloy nanowires with arbitrary composition", I. Kazeminezhad and W. Schwarzacher, *Electrochemical and Solid-State Letters,* **11,** No. 3, K24 -K26, 2008.

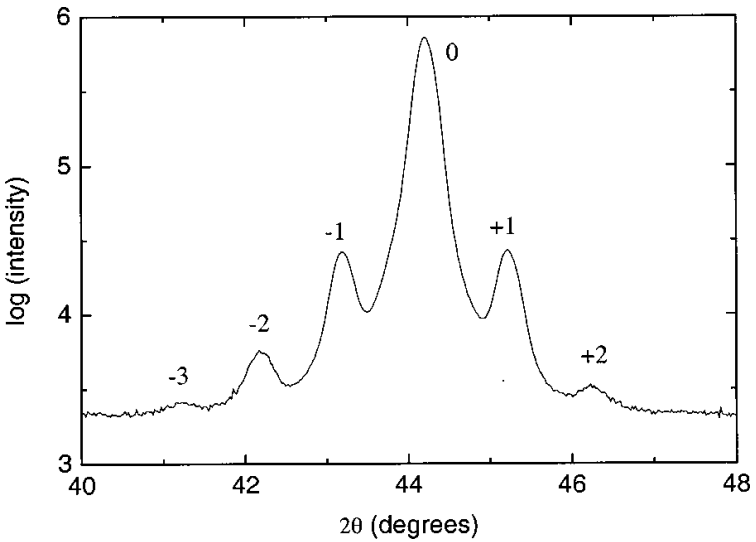
از بس لایه به آلیاژ با کاهش طول پالس (ضخامت)

"Magnetic properties of alloy films prepared by fast pulse-plating" I. Kazeminezhad and W. Schwarzacher, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **226-230**, 1650, 2001.

"Studying the transition from multilayer to alloy in the Ni-Cu system", I. Kazeminezhad and W. Schwarzacher, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **240**, 467, 2002.

بس لایه های فلزی آلیاژ/آلیاژ





Alloys by precision electrodeposition", I. Kazeminezhad, H. J. Blythe and W. Schwarzacher, *Applied Physics Letter*, **78**, No. 7, 1014, 2001.

تولید نانوذرات به کمک الگوی ایجاد شده با تکنیک لیتوگرافی

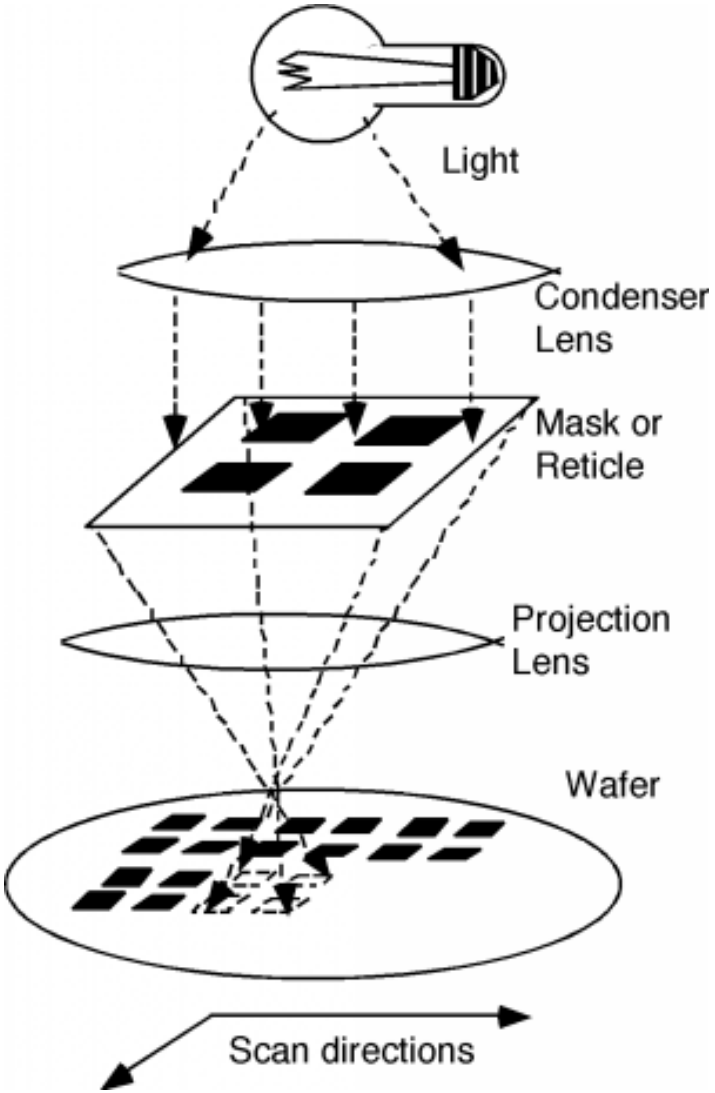
انباشت با تکنیک های مختلف

استفاده از پرتو UV یا EUV

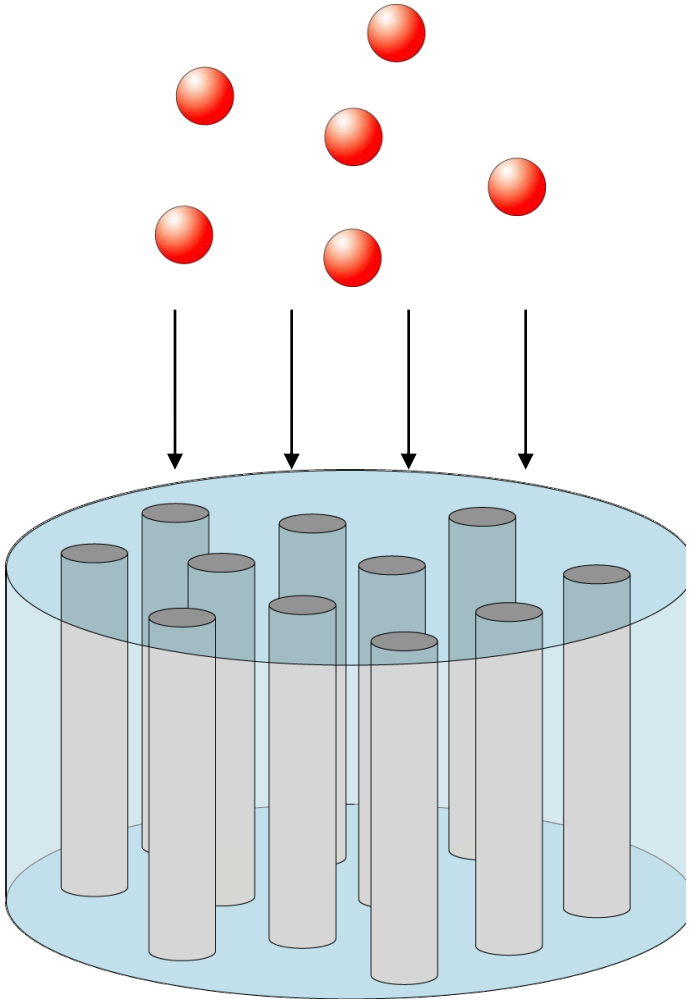
استفاده از حلال

حکاکی قسمت ناخواسته

برداشتن رزین از روی نمونه

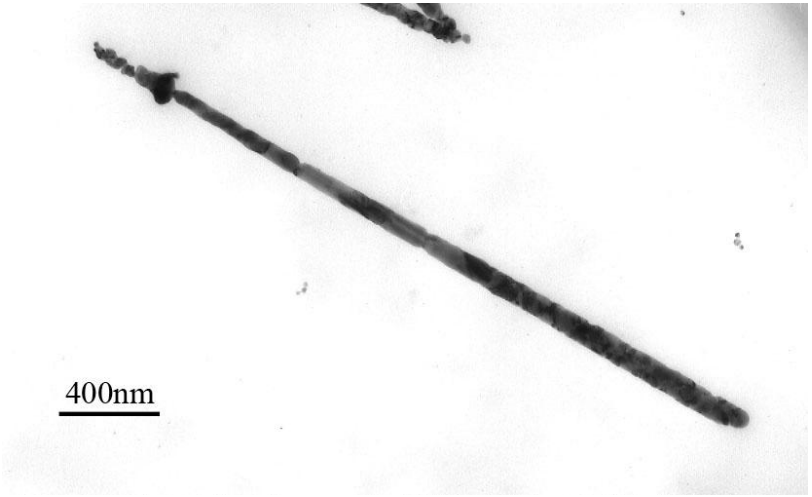


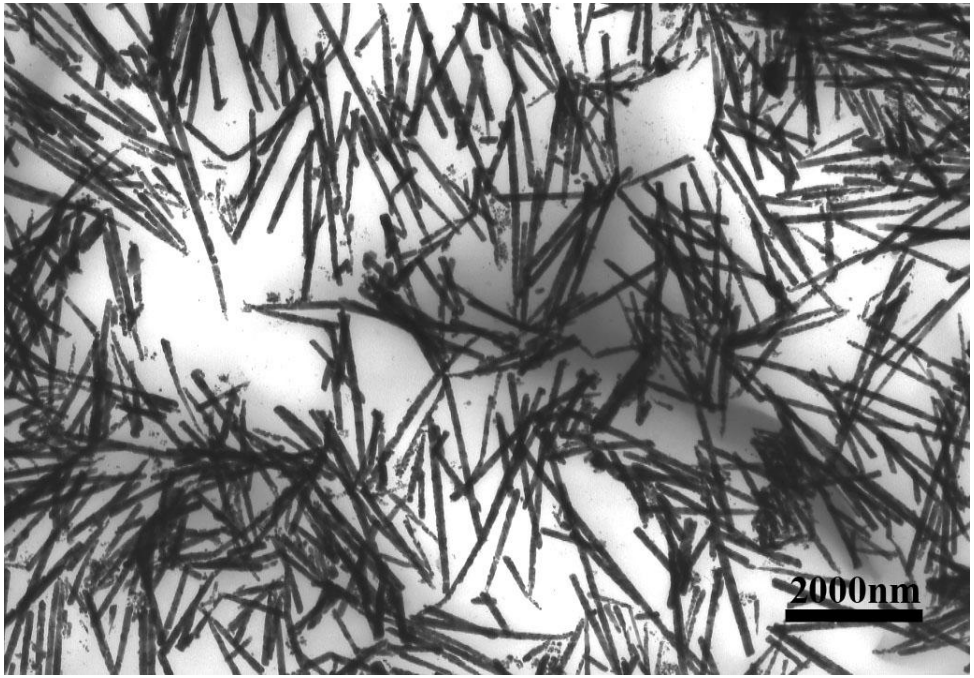
انباشت نانوسیم های فلزی با استفاده از غشاء Nuclear track-etched



- تابش ممبرین با ذرات باردار پر انرژی
- شکست پیوندهای پلیمری در ممبرین
- قراردادن ممبرین در حلال
- ایجاد یک لایه رسانا بر سطح ممبرین
- رشد نانوسیم های فلزی درون حفره های استوانه ای در صورت استفاده از این غشاء به عنوان تمپلیت

نانوسیم های فلزی الکتروانباشت شده درغشاء پلی کربنات

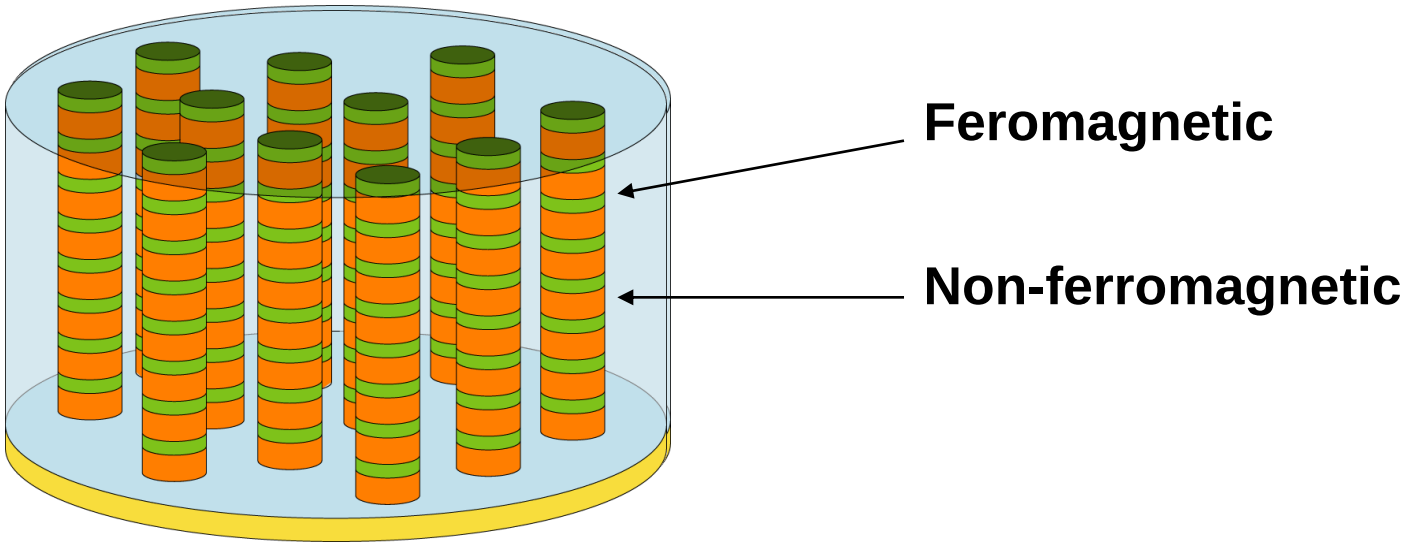




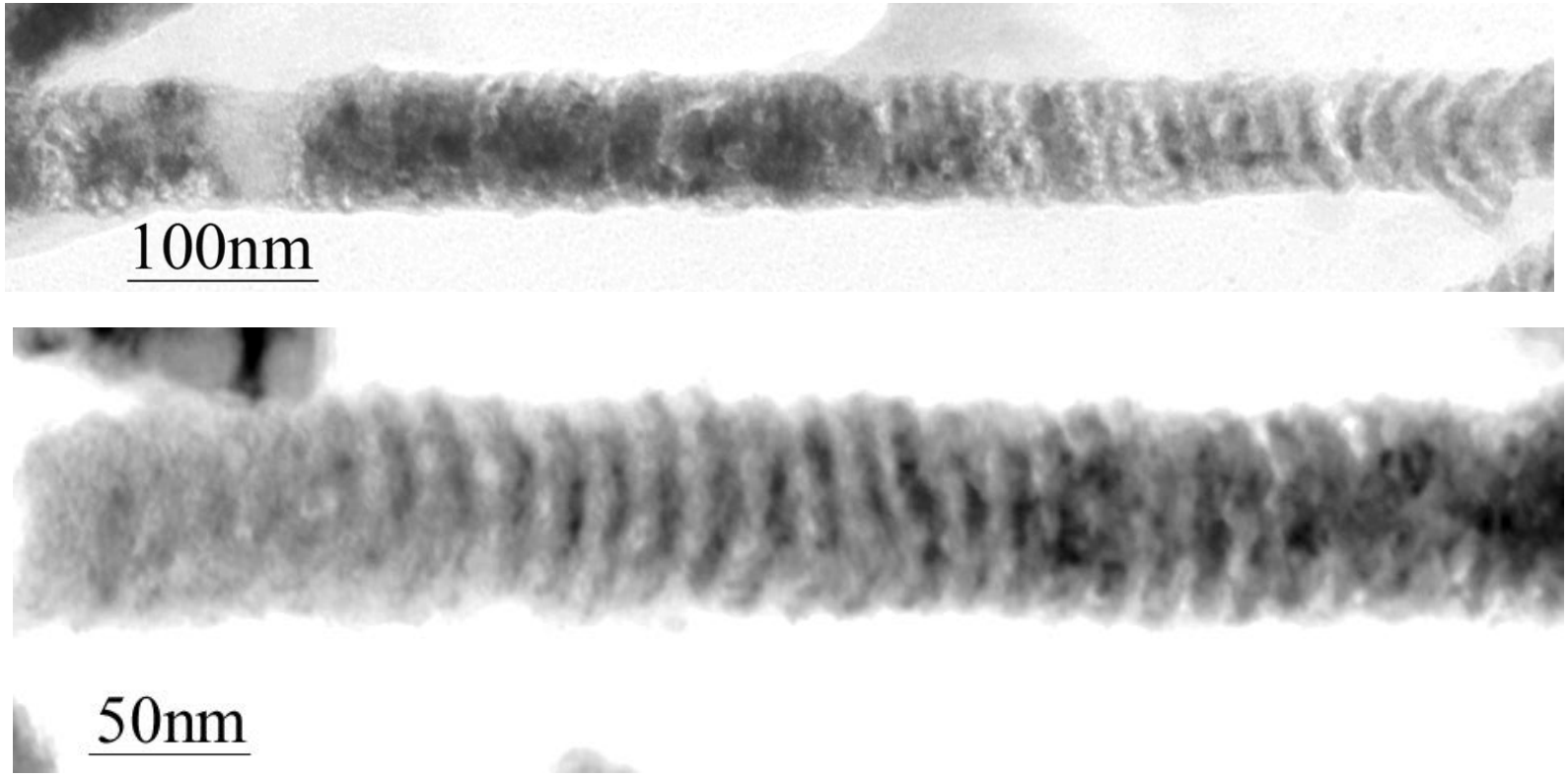
"Electrodeposition of Ag nanowires from an ionic liquid electrolyte", I. Kazeminezhad, A. C. Barnes, J. D. Holbrey, K. R. Seddon, and W. Schwarzacher, *Applied Physics A*, **86**, No. 3, 373, 2007.

انباشت نانوسیم های فلزی بس لایه ای Ferromagnetic/Non-ferromagnetic برای کاربرد GMR

- استفاده از پای پتانسیل قابل کنترل با نرم افزار
- سویچ کردن پتانسیل بین دو مقدار مناسب به منظور احیای دو یون فلزیF و NF
- تولید زوج لایه ها
- کنترل طول سیم ها (بوسیله تعداد تکرار زوج لایه ها)

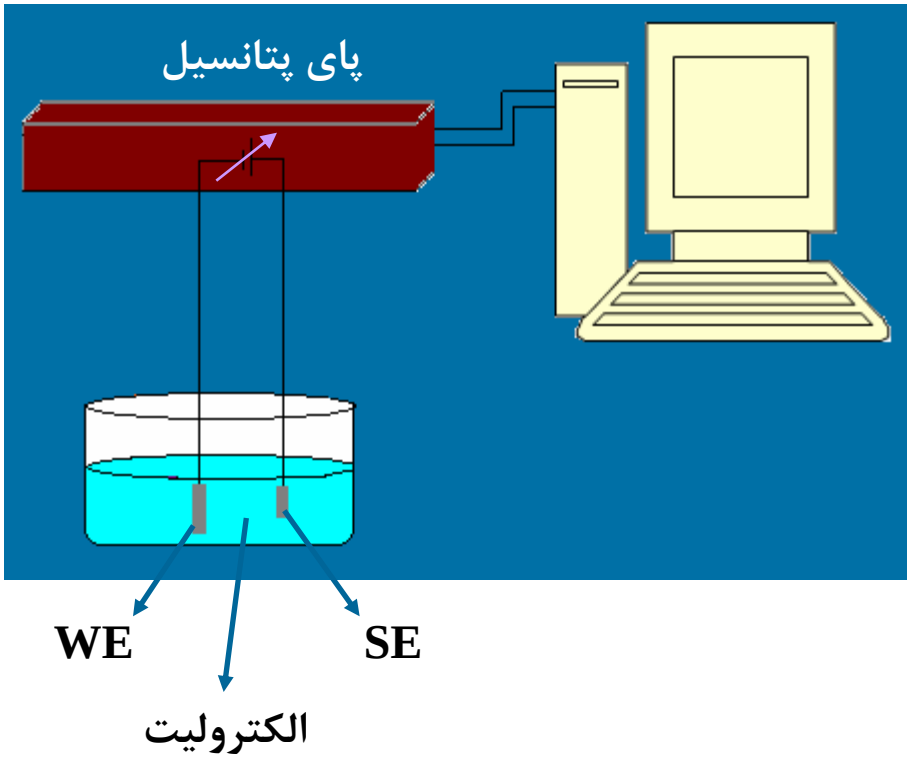


نانو سیم های بس لایه ای Ni/Cu



"Synthesis of electrodeposited Ni-rich/Cu multilayered nanowires" I. Kazeminezhad and G. Nabiyouni, The African Physical review, **2** special issue (Materials): 0075, 145-146, 2008.

فرآیند الکترواکسیداسیون



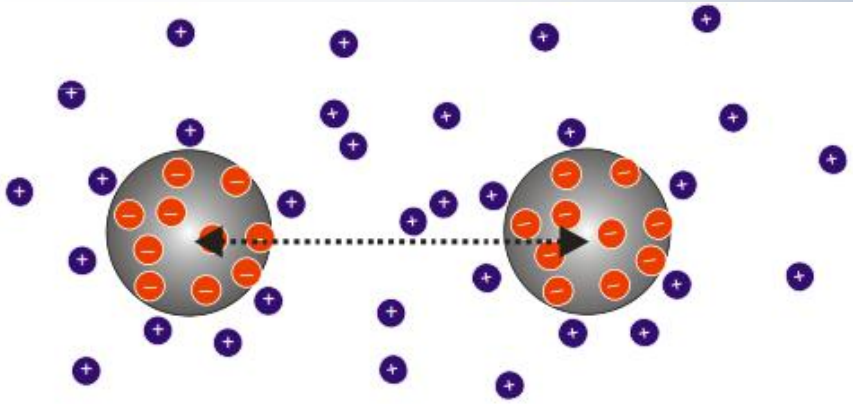
۱- فرآیند اکسایش فلز در سطح آند

۲- فرآیند احیاء آب در سطح کاتد

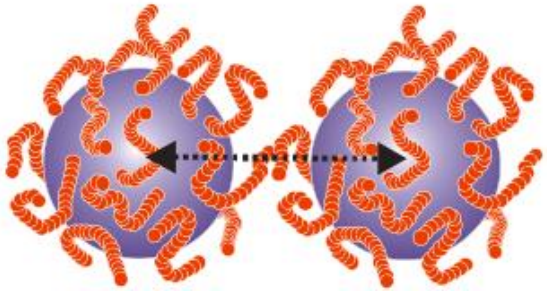
۳- تشکیل رسوب نانوذرات اکسیدی

✓ به منظور کنترل اندازه‌ی ذرات از یک عامل پایدارساز در الکترولیت استفاده می شود.

پایدارسازی نانوذرات

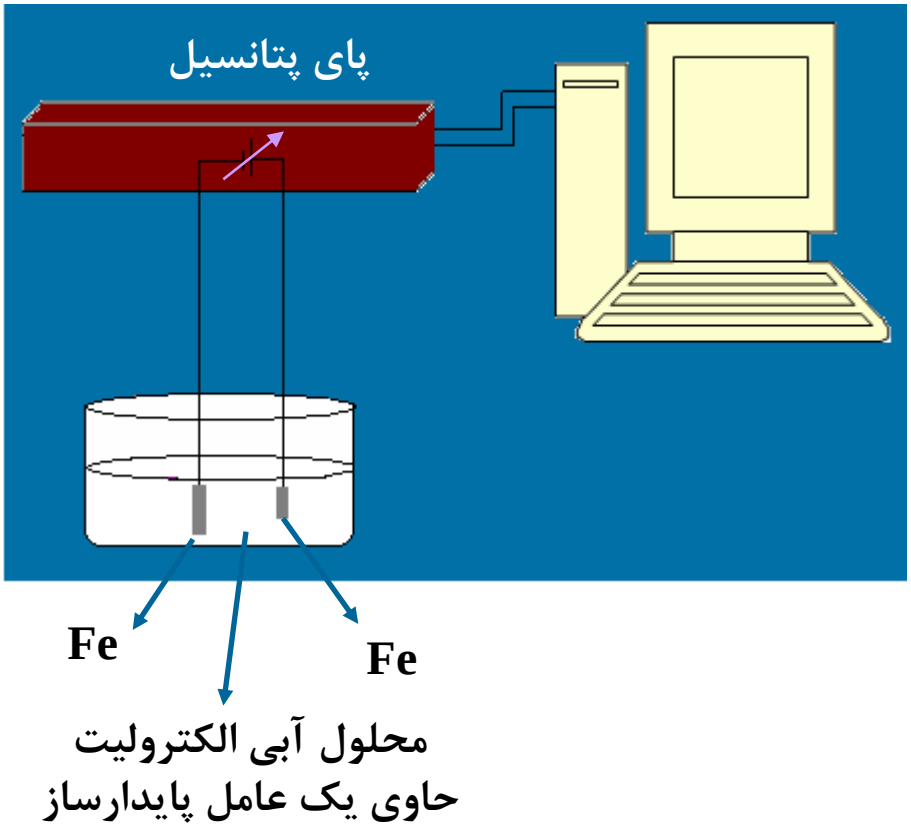


۱- پایدارسازی الکتروستاتیکی: با استفاده از ترکیبات یونی مانند آمین ها لایه ی دوگانه ی الکتریکی با بارهای مخالف اطراف ذره ایجاد شده و با نزدیک شدن دو ذره و همپوشانی لایه های دوگانه ی الکتریکی نیروی دافعه کولنی بین ذرات آشکار گردیده و ذرات از یکدیگر رانده می شوند.



۲- پایدارسازی فضایی: سطح ذرات با مولکول های درشت مانند ترکیبات پلیمری با زنجیره های طویل پوشش داده می شود. با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر، پیچیدگی و درهم تنیدگی شاخه ها و زنجیره های طویل مولکولی بستری مناسب برای ممانعت از به هم پیوستن ذرات را فراهم می آورد.

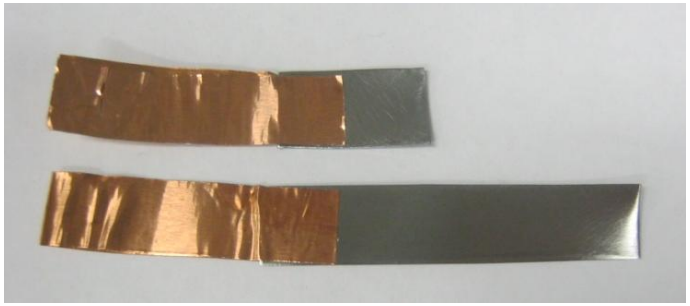
فرآیند الکترواکسیداسیون آهن



۱- فرآیند اکسایش آهن در سطح آند

۲- فرآیند احیاء آب در سطح کاتد

۳- تشکیل رسوب نانوذرات اکسید آهن



الکترودهای آهنی آماده سازی شده با چسب مس

مکانیزم تشکیل نانوذرات Fe_3O_4

$$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$

واکنش های آندی

$$H_2O \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$$

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$$

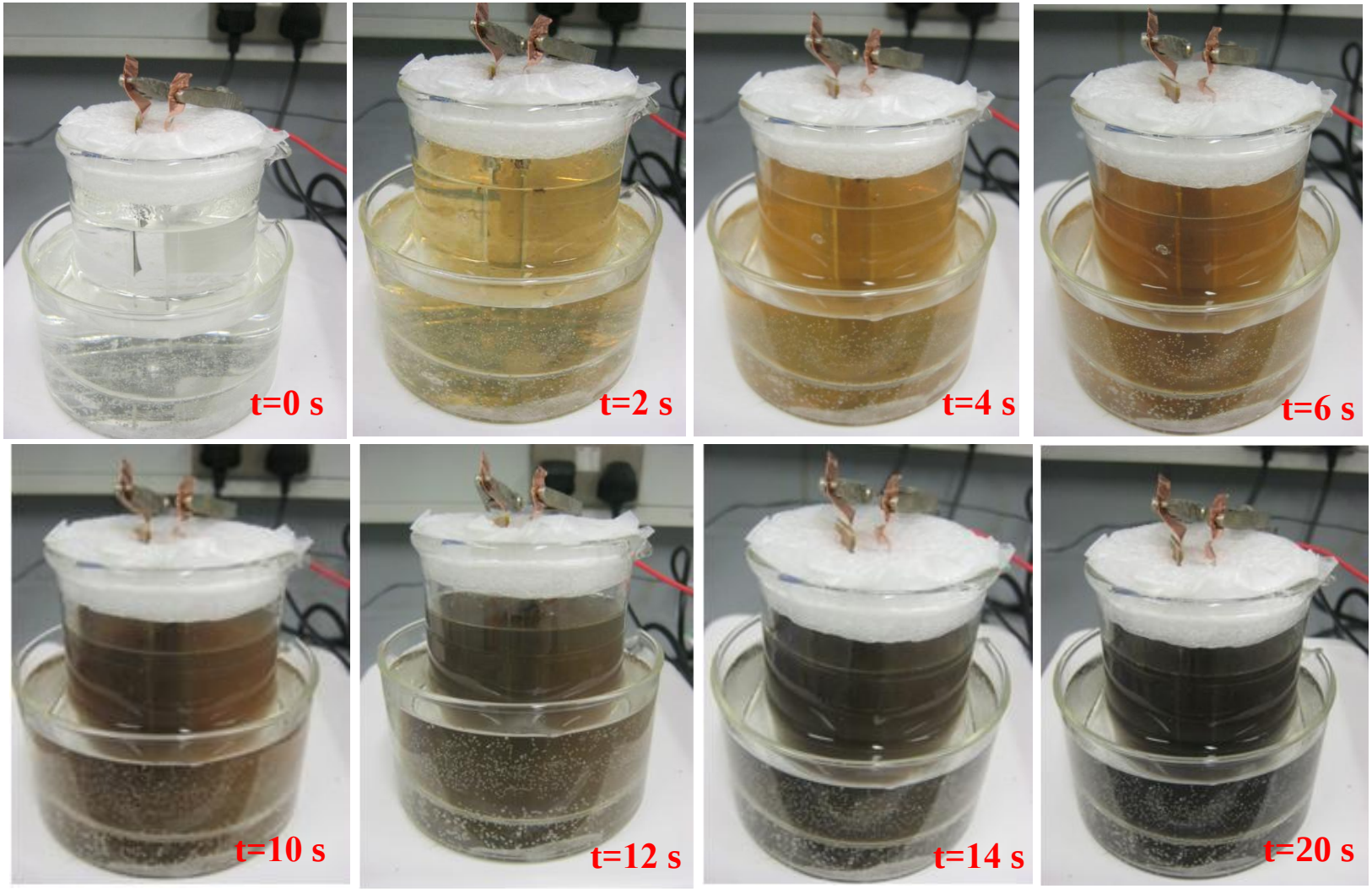
واکنش های کاتدی

(افزایش خاصیت بازی)

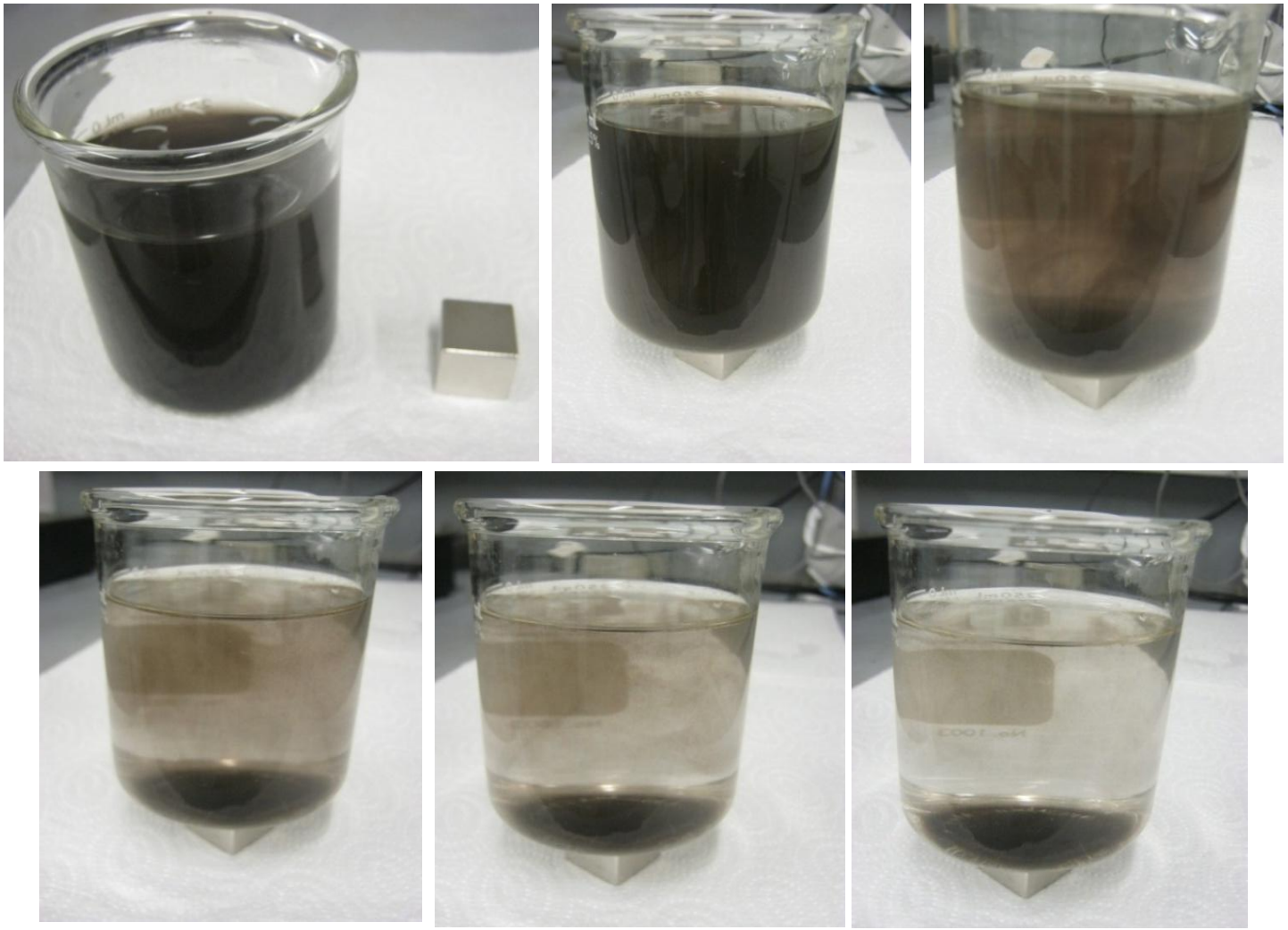
$$Fe^{3+} + OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_3(s)$$

$$3Fe(OH)_3(s) + H^+ + e^- \leftrightarrow \underline{\underline{Fe_3O_4}}(s) + 5H_2O$$

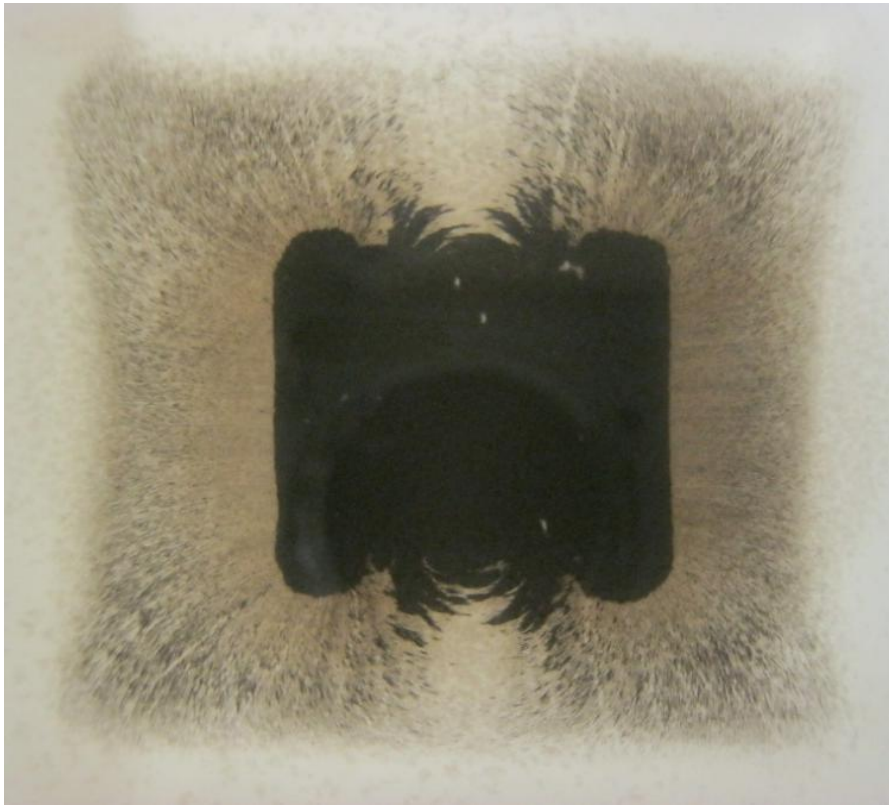
تغییر رنگ الکترولیت حین ساخت نمونه‌ای نوعی از نانوذرات اکسید آهن



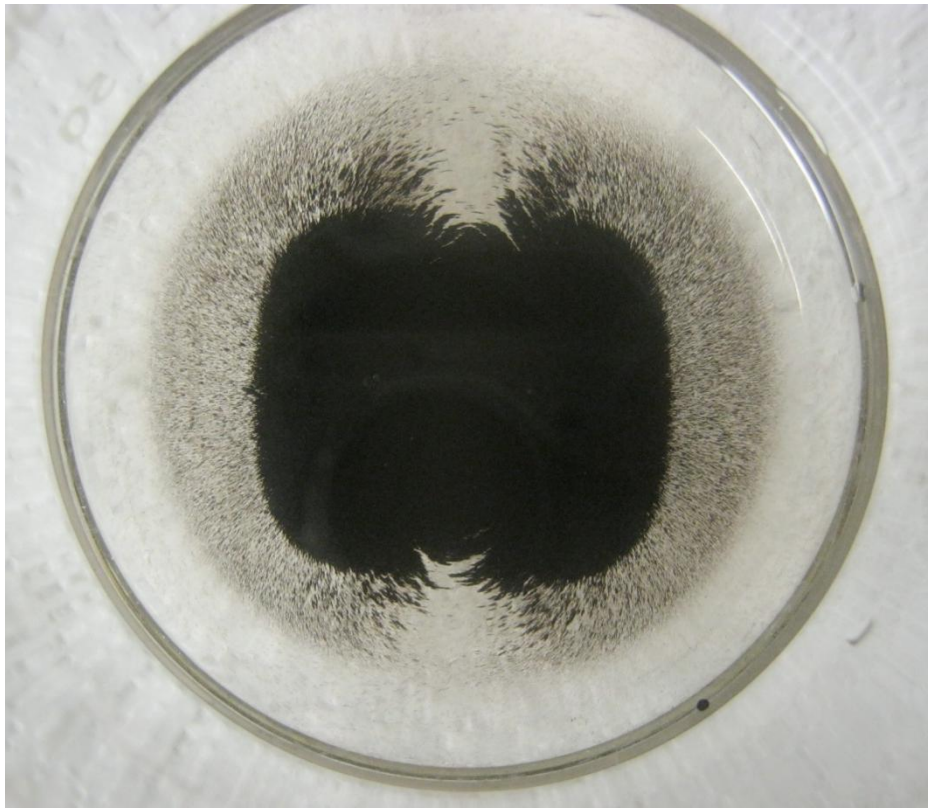
جمع آوری رسوب نانوذرات اکسید آهن با استفاده از آهنربا



طرحی از خطوط میدان مغناطیسی آهنربا با کمک رسوب نانوذرات اکسید آهن



طرح خطوط میدان مغناطیسی آهنربا در ظرف مربعی شکل



طرح خطوط میدان مغناطیسی آهنربا در ظرف دایره ای شکل

مزایای روش الکترواکسیداسیون

- کوتاه بودن زمان تولید
- انعطاف پذیربودن
- قابل انجام در شرایط متعارفی
- مقرون به صرفه بودن به لحاظ اقتصادی
- سادگی و تکرارپذیری آن
- ساخت نانوساختارهای با شکل و اندازه های مورد نظر

عوامل موثر بر فرآیند الکترواکسیداسیون

- ولتاژ اعمال شده
- جریان مدار
- دمای رشد
- غلظت پایدارساز
- عوامل متعدد دیگر مانند شرایط محیطی

"Effect of Growth Parameters on Structure of Electrooxidized Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles", I. Kazeminezhad, S. Mosivand, and M. Farbod, *Current Nanoscienc*e, **7**, 819-824, 2011.

"Effect of Surfactant Concentration on Size and Morphology of Sonoelectrooxidized Fe_3O_4 Nanoparticles", I. Kazeminezhad and S. Mosivand, *Current Nanoscienc*e, **8**, 623-627, 2012.

"Effect of growth parameters on photocatalytic properties of CuO nanowires fabricated by direct oxidation" M. Farbod, N. M. Ghafari, and I. Kazeminezhad, Material Letters, **81**, 258-260, 2012.

"Synthesis of ZnO nanoparticles and flower-like nanostructures using nonsono- and sono-electrooxidation methods" I. Kazeminezhad, A. Sadollahkhani, M. Farbod, Material Letters, **92**, 29-32, 2013.

"Electrooxidized ZnO Nanoparticles", Iraj Kazeminezhad, Azar Sadollahkhani, *Current Nanoscienc*e, **9**, 35-38, 2013.