

سنتر و شناسایی نانو ذرات مس پایدار از لحاظ شیمیایی در محیط‌های آبی با کنترل شکل و اندازه ذرات با روش احیاء شیمیایی در حضور مالئیک اسید و پلی وینیل

پیرولیدون

فرزانه ابراهیم زاده*

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۲، ش.ص ۱۲۱-۱۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۲۷)

چکیده

در این مقاله، روشی جدید، ساده، کارا و منطبق بر اصول زیستی برای تهیه نانو ذرات بسیار پایدار مس از لحاظ شیمیایی در محیط آبی ارائه شده است. تهیه نانو ذرات هم اندازه مس از طریق واکنش‌های کنترل شده احیاء شیمیایی با کاربرد عامل احاطه‌کننده و سورفاکتانت مناسب و جدید صورت می‌پذیرد. این سنتز با راندمان بالا در محلول آبی و با استفاده از هیدرازین به عنوان یک عامل کاهنده، مالئیک اسید به عنوان سورفاکتانت و پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به عنوان یک عامل احاطه‌کننده انجام می‌گیرد. برخی از پارامترهای واکنش، مانند مقدار و نوع واکنش‌دهنده و سورفاکتانت، pH، زمان واکنش و یا میزان حرارت‌دهی در تولید نانو ذرات پایدار مس و کنترل اندازه و شکل نانو ذرات مؤثر هستند. در این مقاله از روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، اشعه ایکس طیف سنجی فوتوالکترونی (XPS)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف سنجی جذبی فرابنفش و مرئی (UV-VIS) برای شناسایی نانو ذرات مس، استفاده شد. براساس تجزیه و تحلیل داده‌های فوق، مشخص شد که نانو ذرات مس شبکه کریستالی مکعب (FCC) را دارا می‌باشند. نانوساختار مس به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نیز تأیید شدند.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات مس، مالئیک اسید، هیدرازین، احیاء شیمیایی، محیط آبی.

^۱ - استادیار، گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: polychemfar@miau.ac.ir

پیشگفتار

می‌شود. علاوه بر این، CuNPs جزء ذرات نسبتاً ناپایدار است و تمایل زیادی به ملحق شدن به یکدیگر و خارج شدن از حالت نانو دارد، لذا برای رفع این موانع از انواع روش‌ها شامل افزایش مواد کنترل‌کننده مانند استفاده از انواع پلیمرها [۱۷]، سورفاکتانت‌ها [۱۸] و لیگاندها به عنوان تثبیت‌کننده در محیط‌های آبی به منظور جلوگیری از تراکم ذرات نانو استفاده می‌شود و نانو ذرات فلزی پراکنده شده بسیار با ثبات‌تر و پایدارتری حاصل می‌گردد [۱۹].

در این مقاله، روش سنتزی بسیار ساده کارا و منطبق با محیط زیست برای تهیه نانو ذرات مس پایدار در محیط آبی ارائه می‌شود. بهبود تکنیک ساخت نانو ذرات مس در زمینه‌های مختلف قابلیت کاربردی دارد. در این روش ما تلاش می‌کنیم بدون نیاز به استفاده از گازهای حفاظت‌کننده و در حضور مواد کنترل‌کننده ساخت نانو ذرات فلزی مس در حالت نانو و در محیط آبی در مجاورت هوا امکان‌پذیر باشد. حتی با استفاده از این تکنیک و با استفاده از مواد کنترل‌کننده، فرم نانو ذرات، اندازه و شکل آن‌ها قابل پیش بینی و تحت کنترل قرار خواهند گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

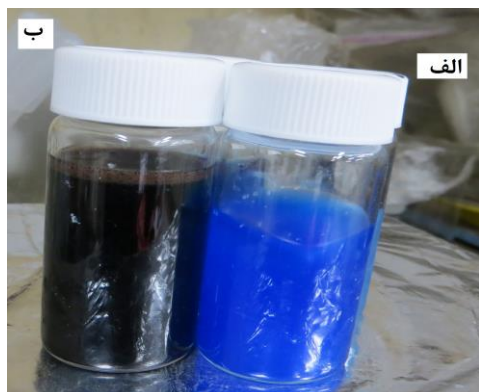
برای تهیه نانو ذرات مس از استات مس تک آبه (با فرمول مولکولی $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و وزن مولکولی ۱۹۹/۶۵) پلی وینیل پیرولیدون با متوسط وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ (با مارک تجاری Sigma Aldrich) و محلول هیدرازین (با فرمول مولکولی NH_2NH_2 با وزن مولکولی ۳۲/۰۵) و نمک سدیم مالئیک اسید (با فرمول مولکولی $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{Na}$ و وزن مولکولی ۱۳۸) و سدیم هیدروکسید با مارک تجاری Merck استفاده شده است. ساختار محصول با استفاده از ابزار شناسایی و دستگاهی شامل دستگاه پراش اشعه X (XRD)، طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف‌سنجی جذبی فرابنفش و مرئی (UV-Vis)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) بررسی شده است و ارزیابی و تحلیل داده‌های حاصل از طیف‌سنجی صورت می‌پذیرد.

در سال‌های اخیر، چندین روش، مانند روش هیدروترمال [۱]، روش میکروامولسیون [۲]، احیاء شیمیایی [۳، ۴]، فرایند پلی‌ال [۵]، تکنیک‌های فوق بحرانی [۶، ۷]، تابش مایکروفر (مایکروویو) [۸]، احیاء به طریق سونوشیمیایی [۹]، فرآیندهایی مکانیکی-شیمیایی [۱۰] و ... در سنتز تهیه ذرات مس در حالت نانو (CuNPs) گزارش شده است. تهیه CuNPs محلول‌های آبی جزء سخت‌ترین و یکی از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین اهداف در زمینه کارهای نانو می‌باشد. از نانو ذرات مس پایدار تهیه شده در محلول‌های آبی در حوزه‌های مختلف همچون تهیه جوهرهای هادی [۱۱] کاربردهای کاتالیستی در فرایند الکتروشیمیایی [۱۲]، کاربردهای بیولوژیکی [۱۳] و آنتی‌باکتریال [۱۴] و... در سطح گسترده استفاده شده است [۱۵]. تهیه فرم‌های مختلف نانو ذرات مس به علت دارا بودن خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد همانند قیمت بسیار پایین، هدایت الکتریکی فوق العاده بالا، قابلیت شکل‌دهی، فرم‌گیری و خواص پردازش عالی در سال‌های اخیر به شدت مورد توجه محققین و پژوهشگران قرار گرفته است [۱۶]. در مقایسه با روش‌های مختلف، روش آماده سازی CuNPs از طریق روش کاهش شیمیایی به سبب سهولت انجام کار و کنترل دقیق اندازه ذرات، از جذابیت بیشتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است. این روش علاوه بر سادگی و سهولت انجام کار و هزینه پایین، قابلیت کنترل در اندازه و شکل CuNPs با متغیرهایی همچون نوع حلال، عوامل احاطه‌کننده، عوامل احیاءکننده، یکنواخت‌کننده و/یا اضافه‌کننده‌ها را نیز داراست؛ اما سنتز نانو ذرات مس یک اندازه، متحدالشکل و تک توزیعی^۱ و پایدار، به دلیل تمایل بالای مس برای اکسید شدن بسیار دشوار است و اکسید شدن مس بر قابلیت‌ها و کاربردهای آن تأثیر نامناسبی دارد. برای به حداقل رساندن اکسیداسیون مس، در روش‌های سنتزی از روش‌های مانند کنترل غلظت‌های مواد آغازگر در سنتز یا انجام واکنش در شرایط خلاء و یا در حضور گازهای بی اثر و سایر تکنیک‌ها استفاده

^۱ capping agents

^۲ CuNPs monodisperse

از نانو ذرات مس به دست آمده از ماده اولیه استات مس را نشان می‌دهد.



شکل ۱- محلول حاوی (الف) محلول آبی رنگ استات مس (ب) محلول حاوی نانو ذرات مس

طیف جذبی ثبت شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر فرابنفش و مرئی (UV-Vis) برای CuNPs در شکل ۲ نشان داده شده است، در طیف مربوطه حداکثر جذب در $573/4$ نانومتر و در ناحیه مرئی مشاهده می‌شود. به طور کلی، طیف مربوط به نانو ذرات مس به طور معمول در حدود $580-556$ نانومتر مشاهده می‌شوند. نمایش پیک در $573/4$ نانومتر حضور CuNPs را تأیید می‌کند. همچنین، هیچ باند جذب مشخصه برای اکسید مس در حدود 800 نانومتر مشاهده نمی‌شود. با این مشاهدات می‌توانیم اثبات کنیم که CuNPs فلزی را می‌توان از استات مس در محیط آبی با کاهنده هیدرازین و در حضور مالئیک اسید به عنوان سورفاکتانت و مقادیر مشخصی از پلی وینیل پیرولیدون در دمای اتاق بعد از سپری شدن زمان 30 دقیقه تشکیل می‌شود.

برای به دست آوردن شواهد مبنی بر تشکیل نانو ذرات مس، پراش اشعه ایکس بلافاصله پس از آماده سازی نمونه انجام شد و در شکل ۳ نشان داده شده است. نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) سازگار با نانو ذرات مس فلزی است و همه پیک‌های مرتبط با ذرات مس نانو مشاهده می‌شود. پیک‌هایی در $43/43^\circ$ ، $50/54^\circ$ ، و $74/06^\circ$ مربوط به شاخص میلر (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به ترتیب نشان دهنده ساختار FCC مس است [۲۰]. از

روش کار

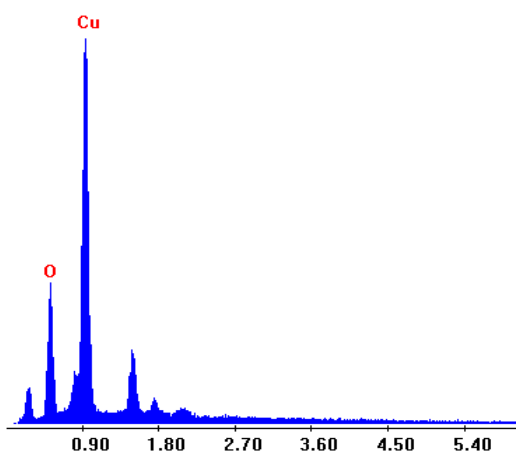
۱۰ سی‌سی محلول آبی استات مس (II) ($0/1$ مولار) با استفاده از هیدرازین ($0/2$ مولار) و در دمای 60 درجه سانتی‌گراد نانو ذرات مس احیاء می‌شوند. برای این منظور ابتدا به محلول استات مس (II)، مالئیک اسید (2 میلی مول) و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با (وزن مولکولی 10000) ($0/3$ گرم) به عنوان عامل احاطه‌کننده افزوده می‌شود. مخلوط به مدت 2 ساعت در دمای اتاق به شدت هم‌زده می‌شود. سپس به محلول فوق مخلوطی از 6 میلی‌لیتر از محلول هیدرازین ($0/2$ مولار) آرام آرام و طی زمان 10 دقیقه افزوده شده، محلول آبی رنگ استات مس بعد از گذشت زمان مناسب شروع به تغییر رنگ می‌نماید. پس از افزودن عامل احیاء‌کننده محلول بی‌رنگ می‌شود و پس از آن به رنگ قرمز شرابی تغییر رنگ می‌دهد.

نتایج و بحث

همان‌گونه که در مقدمه ذکر شد، در میان روش‌های مختلف، آماده‌سازی CuNPs از طریق روش کاهش شیمیایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این روش علاوه بر سادگی و سهولت انجام کار و هزینه پایین، قابلیت کنترل در اندازه و شکل CuNPs با متغیرهایی همچون تغییرات در حلال، عوامل احاطه‌کننده، عوامل احیاء‌کننده، یکنواخت‌کننده‌ها و یا اضافه‌کننده‌ها را داراست.

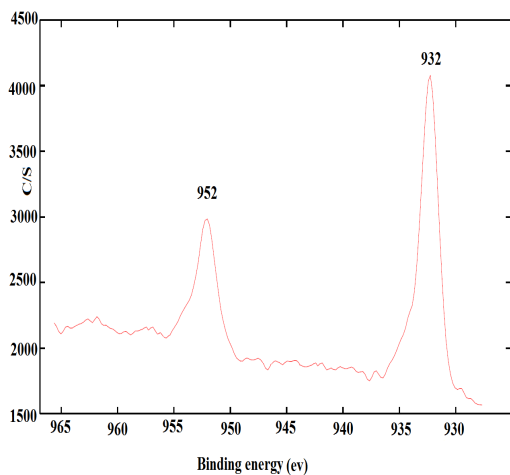
در این مقاله CuNPs توسط کاهش شیمیایی محلول آبی استات مس (II) با هیدرازین در دمای اتاق تهیه شده است. CuNPs پایدار را می‌توان در محیط‌های آبی در زمان کوتاه سنتز نمود. همان‌گونه که پیشتر ذکر شد؛ سنتز نانو ذرات پایدار مس به دلیل تمایل به اکسید شدن در محیط آبی بسیار سخت می‌باشد. سیس- بوتن دی اویپیک اسید یا همان مالئیک اسید به عنوان یک تثبیت‌کننده و سورفاکتانت همراه با پلی وینیل پیرولیدون (PVP) برای محدود کردن رشد ذرات و جلوگیری از تراکم ذرات در این روش استفاده می‌شود. پس از افزایش هیدرازین به عنوان عامل کاهنده به محلول شفاف استات مس آبی رنگ حاوی تثبیت‌کننده و سورفاکتانت، محلول به رنگ قرمز قهوه ای تغییر رنگ می‌دهد. شکل ۱ تصویر

علاوه بر این، تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه نتایج مشابهی را در مورد حضور ذرات مس را نشان می‌دهد. در این طیف‌سنجی سیگنال‌های ضعیف از اتم C و O به همراه سیگنال‌های قوی از اتم مس ثبت شده است. (شکل ۴)



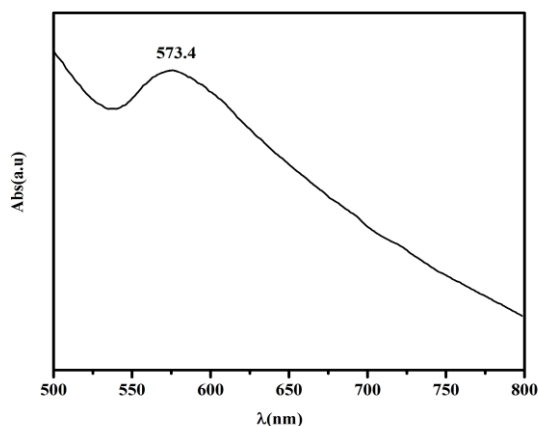
شکل ۴- تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه حاوی نانو ذرات مس و باقیمانده سورفکتانت

طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS) از CuNPs. پیک‌های $Cu(2p_{3/2})$ و $Cu(2p_{1/2})$ با انرژی اتصال ۹۳۲ و ۹۵۲ الکترون ولت، به ترتیب مرتبط با مس هستند، را نشان می‌دهد و این پیک‌ها بیانگر حضور نانو ذرات مس در حالت اکسیداسیون صفر می‌باشد [۲۱]. این مشاهده تأیید بیشتری است که ذرات حاصل نانو ذرات مس فلزی هستند و اکسید نشده‌اند.

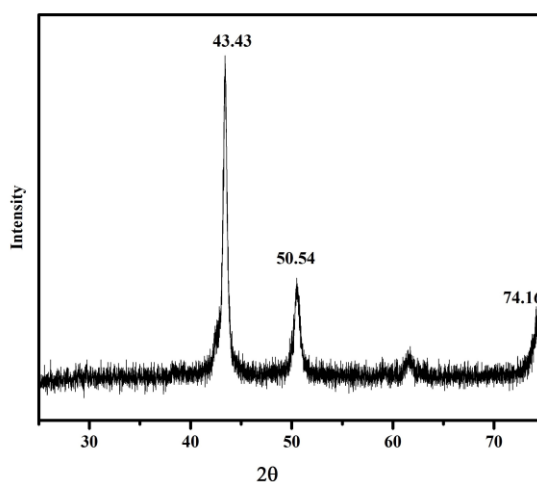


شکل ۵- طیف XPS حاصل از CuNPs

معادله شرر^۱ ($D = k\lambda/\beta\cos\theta$) نیز برای اندازه‌گیری اندازه ذرات و با استفاده از اشعه ایکس به کار می‌رود و در آن D اندازه ذره است، $k=0.94$ (فرض می‌کنیم که ذرات کروی هستند) است، λ طول موج تابش اشعه ایکس، β عرض در نصف ارتفاع پیک و θ زاویه پراش می‌باشد. اندازه ذرات از معادله شرر حدود ۱۷ نانومتر تخمین زده می‌شود.



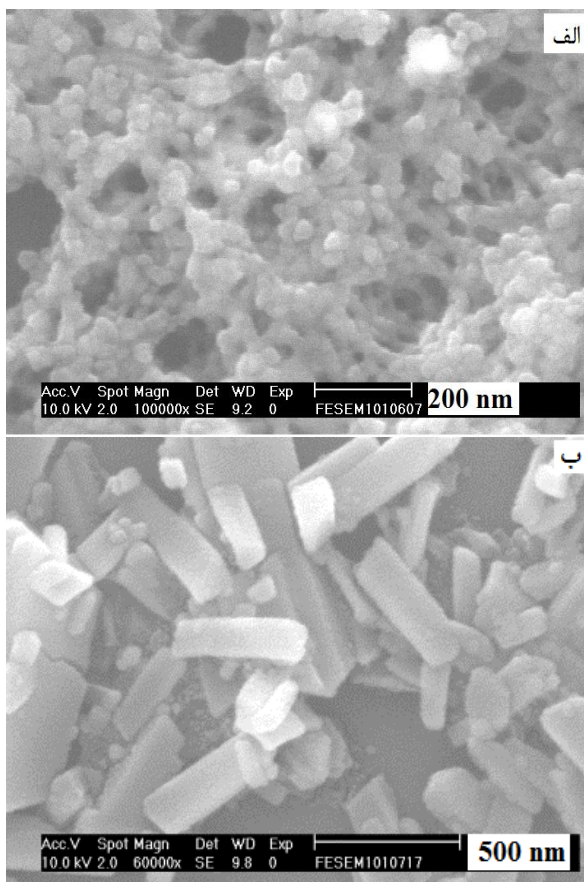
شکل ۲- طیف جذبی حاصل از اسپکتروفتومتر فرابنفش و مرئی (UV-Vis) مربوط به نانو ذرات مس تشکیل شده بعد از زمان ۳۰ دقیقه از شروع واکنش و نمایش پیک مربوطه در ناحیه مرئی



شکل ۳- پراش اشعه ایکس (XRD) از CuNPs

^۱ Scherrer equation

محیط زیست برای سنتز CuNPs است. این روش همچنین به دلیل ارزان بودن و تکرار پذیری بالا، قابلیت استفاده در سنتز CuNPs در مقیاس زیاد و کاربردهای صنعتی و تجاری را دارا می‌باشد.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) حاصل از نانو ذرات مس در محلول آبی در (الف) ذرات کروی در دمای ۶۰ و pH برابر با ۶ همراه با عوامل احاطه کننده و پایدار کننده (ب) ذرات با اندازه بزرگتر با ساختار هندسی چند ضلعی در محیط اسیدی و pH برابر با ۳ و دمای ۶۰ درجه

سپاسگزاری

از جناب آقای پروفسور کوان زونگ فانگ دانشگاه NCKU تایوان بخش مهندسی مواد، بابت همکاری و در اختیار قرار دادن امکانات و تجهیزات شناسایی تشکر می‌نمایم. همچنین از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت سپاسگزارم.

^۱ -Kuan Zong Fung

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) (شکل ۶) و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (شکل ۷) نانو ذرات حاصله نیز نشان می‌دهد که اندازه و شکل به برخی از پارامترها همچون pH، زمان واکنش، مقدار و نوع عامل سورفکتانت و پایدارکننده، غلظت نمک مس در محلول، غلظت و میزان عامل کاهنده بستگی دارد.

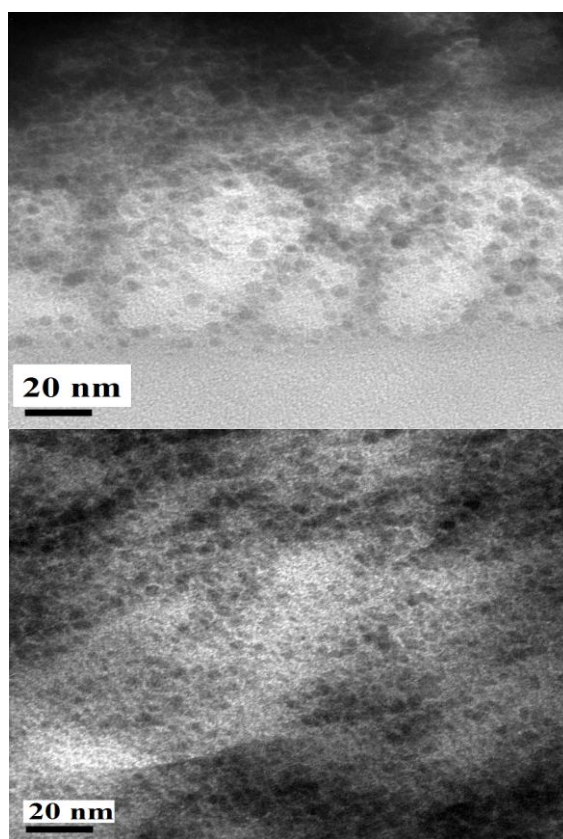
با افزایش pH اندازه ذرات نانو کاهش می‌یابد؛ اما در شرایط قلیایی و pH بالاتر از ۹ نمونه در محلول آبی و در حین تشکیل به سرعت اکسید می‌شود و اکسید مس تولید می‌کند، در نتیجه اندازه ذرات در pH بالاتر از ۹ روند رو به رشدی را نشان می‌دهند.

دمای واکنش بین ۵۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد برای تهیه نانو ذرات مس مناسب است و دمای مناسب در ۶۰ درجه سانتی‌گراد بهینه شد. با افزایش حرارت بالاتر تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نمونه اکسید می‌شود.

با افزایش عامل سورفکتانت (مالثیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون) اندازه نانو ذرات کاهش می‌یابد و با حذف یکی از عامل‌های سورفکتانت نانو ذره پایدار ایجاد نمی‌گردد. غلظت آغازگر مس و غلظت عامل کاهنده تعیین کننده هسته‌های اولیه برای تشکیل نانو ذرات مس می‌باشد. مسلماً با افزایش غلظت آغازگر و یا غلظت عامل کاهنده اندازه نانو ذرات کاهش را نشان می‌دهد. اندازه متوسط ذرات نانو در نمونه ذکر شده در روش آزمایشگاهی بعد از بهینه سازی ۱۷-۲۰ نانومتر هستند که با اندازه حاصل شده در معادله شرر و مطالعات الگوهای پراش XRD (شکل ۵) همخوانی دارد.

نتیجه گیری

به طور خلاصه، CuNPs از طریق کاهش نمک مس با هیدرازین بدون استفاده از گاز بی اثر در محیط آبی دست آمده است. آزمایش‌ها نشان دادند که نسبت مولی واکنش دهنده و مقدار پلیمر محافظت کننده و سورفکتانت، pH واکنش، زمان انجام واکنش و دمای واکنش نقش مهمی در شکل گیری، ابعاد و ترکیب نانو ذرات دارد. این روش، درجه حرارت پایین و ساده، و مسیر تهیه سازگار با



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نانوذرات مس حاصل از واکنش استات مس (۰/۱ مولار) با عامل کاهنده هیدرازین (۰/۲ مولار) در مجاورت مالئیک اسید (۲ میلی مول) و پلی وینیل پیرولیدون (۰/۳ گرم)

References:

- ۱- M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir, "Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition" *Polyhedron Vol 27*, pp ۳۵۱۴-۳۵۱۸, ۲۰۰۸.
- ۲- J. N. Solanki, R. Sengupta, Z.V.P. Murthy "Synthesis of copper sulphide and copper nanoparticles with microemulsion method" *Solid State Sci. Vol 12*, pp 1560-۱۵۶۶, ۲۰۱۰.
- ۳- T. M. D. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-Blanc, M.C. Dang " Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method " *Adv. Nat. Sci., Nanosci. Nanotechnol. Vol 2*, pp 015009-۰۱۵۰۱۵, ۲۰۱۱.
- ۴- F. Ebrahimzadeh, K. Z. Fung, " One-pot synthesis of size and shape controlled copper nanostructures in aqueous media and their application for fast catalytic degradation of organic dyes" *J. Chem. Res., Vol 40*, pp 552-557, 2017.
- ۵- Y. Lee, J. Choi, K. J. Lee, N. E. Stott, D. Kim, "Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for application of inkjet-printed electronics " *Nanotechnology J. Vol 19*, pp ۴۱۵-۶۰۴, ۲۰۰۸.
- ۶- K.J. Ziegler, R.C. Doty, K.P. Johnston, B.A. Korgel, " Synthesis of organic

- monolayer-stabilized copper nanocrystals in supercritical water" *J. Am. Chem. Soc.* Vol 123 ,pp 7797-7803. 2001.
۷. H. Ohde, F. Hunt, C. M. Wai," Synthesis of silver and copper nanoparticles in a water-in-supercritical-carbon dioxide microemulsion" *Chem. Mater.* Vol 13, pp 4130-4135, 2001.
- ۸- Y. Zhao, J. J Zhu, J. M Hong, N. Bian, H. Y. Chen " Microwave-induced polyol-process synthesis of copper and copper oxide nanocrystals with ccontrollable morphology " *Eur. J. Inorg. Chem* Vol 20, ۴۰۷۲-۴۰۸۰, ۲۰۰۴.
- ۹- H. Zhu, C. Zhang, Y. Yin," "Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size," *Nanotechnology* Vol 16, pp 3079-3083, 2005.
- ۱۰- S. Sheibani, A. Ataie, S. Heshmati-Manesh " Role of process control agent on synthesis and consolidation behavior of nano-crystalline copper produced by mechano-chemical route" *J. Alloys Compd.* Vol 465,pp 78-82, 2008.
- ۱۱- S. Magdassi, M. Grouchko , A. Kamyshny " Review copper nanoparticles for printed electronics: routes towards achieving oxidation" *Stability Materials* Vol 3, pp 4626-4638; 2010.
- ۱۲- K. B. Male, S. Hrapovic, Y. Liu, D. Wang, J. H.T Luong "Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes" Vol ۵۱۶ , pp ۳۵-۴۱, ۲۰۰۴ .
- ۱۳- N. Cioffi , L. Torsi , N. Ditaranto , G. Tantillo , L. Ghibelli , L. Sabbatini , T. Bleve-Zacheo , M. D'Alessio , P. G. Zambonin, E. Traversa "Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties" *Chem. Mater.*, Vol 17, pp 5255-5262, ۲۰۰۵.
- ۱۴- L. Songa, M. G. Vijver, W. J.G.M. Peijnenburga, T. S. Galloway, C.R. Tyler" A comparative analysis on the in vivo toxicity of copper nanoparticles in three species of freshwater fish" Vol 139, pp ۱۸۱-۱۸۹, ۲۰۱۵.
- ۱۵- P. Falcaro, R. Ricco, A. Yazdi, I. Imaz, S. Furukawa, D. MasPOCH, R. Ameloot, J. D. Evans, C. J. Doonan. Application of metal and metal oxide nanoparticles @ MOFs pp 237-254, 2016.
- ۱۶ - A. Umer, S. Naveed, N, Ramazan "Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles "NANO: Brief Reports and Reviews Vol. 7,pp ۱۲۳۰۰۰۵ +۲۳۰۰۲۳ ,۲۰۱۲ .
- ۱۷- Y. H. Wang, P. L. Chen and M. H. Liu, "Synthesis of well-dened copper nanocubes by a one-pot solution process" *Nanotechnology* Vol 17,pp 6000-6006, ۲۰۰۶.
- ۱۸- S. Takayama, G. Link, M. Sato , M. Thumm,"Microwave sintering of metal powder compacts, in Proc. Fourth World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications," eds. R. L. Schulz and D. C. Folz (The Microwave Working Group Ltd., Arnold, Maryland, pp. 311-۳۱۸,۲۰۰۴.
- ۱۹- L. Y. Chu, Y. Zhuo, L. Dong, L. Li , M. Li, " Controlled synthesis of various hollow Cu nano/micro structures via a novel reduction route " *Adv. Funct. Mater.* Vol 17 pp 933-938, 2007.
- ۲۰- L.D. Partain, R.A. Schneider, L.F. Donaghey, P.S. Mcleod, " Surface chemistry of CuxS and CuxS/CdS determined from x- ray photoelectron spectroscopy" *J. Appl. Phys.* Vol 57, pp ۵۰۵۶, ۱۹۸۵.

۲۱- N.A. Dhas, C.P. Raj, A. Gedanken,"
Synthesis, characterization, and properties.