

سنتز و مشخصه‌یابی نانومیله‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ و بررسی خواص مغناطیسی آنها

محمد جزیره پور^{۱*}، محمد حسین شمس^۲

۱- استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده الکتروسرام، شاهین شهر، اصفهان، ایران

۲- پژوهشگر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده الکتروسرام، شاهین شهر، اصفهان، ایران

*Jazirehpour@Nano-ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۰۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۲۰)

چکیده

در این مقاله نانومیله‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ با استفاده از یک فرآیند هیدروترمال ساده و ارزان با قابلیت تولید انبوه سنتز شده است. ویژگی‌های مورفولوژیک نانومیله‌ها نظیر طول، قطر و نسبت ابعادی در این فرآیند قابل کنترل است. EDTA در این فرآیند به‌عنوان عامل کنترل‌کننده رشد استفاده شده است. در این پژوهش تأثیر عوامل مختلفی نظیر دمای فرآوری هیدروترمال (۱۱۵، ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه سانتیگراد)، زمان فرآوری هیدروترمال (۵، ۱۰ و ۴۰ ساعت)، نوع عامل کنترل‌کننده رشد (EDTA، PEG400، PEG6000، CA) و نوع عامل قلیایی (NaOH و NH_3) بررسی گردید. در شرایط مختلف اشکال گوناگون نظیر کره‌هایی با ابعاد ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر، نانومیله‌هایی با قطرهای ۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر و طول‌های ۱ تا ۱۰ میکرون سنتز شد. مشخصات مورفولوژی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطش سنج با گرادیان نیروی متناوب (AGFM) مورد مطالعه قرار گرفت. نانومیله‌های مورد بررسی در این تحقیق در موضوعاتی نظیر حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها، کاتالیست‌ها، سلول‌های خورشیدی و مواد جاذب امواج مایکروویو قابل کاربرد هستند.

واژه‌های کلیدی:

نانومیله، هیدروترمال، اکسید آهن، هماتیت، خواص مغناطیسی.

۱- مقدمه

فتوکاتالیست‌ها [۱۰] و سنسورها [۱۱] در رابطه با نانو مواد تک‌بعدی بررسی شده است. ترکیبات آهن یکی از مهم‌ترین موادی هستند که ذرات تک‌بعدی آن‌ها برای کاربردهای مختلف مورد توجه هستند. ساختارهای تک‌بعدی ترکیبات آهن نظیر نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها و نانوسوزن‌ها به روش‌های مختلفی نظیر سل ژل [۲]، میکرومولسیون [۱۲]، سولو/هیدروترمال

ساختارهای تک بعدی نظیر نانوسیم‌ها [۱]، نانومیله‌ها [۲]، نانولوله‌ها [۳] و نانو الیاف [۴] در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب نموده است و این به سبب ویژگی‌های ابعادی این اشکال خاص است [۵]. طیف وسیعی از کاربردها نظیر گسیل‌کننده‌های میدان [۶]، نانو ژنراتورهای پیزوالکتریک [۷]، سلول‌های خورشیدی [۸]، سیستم‌های آبکافت [۹]،

Fe₂O₃/BaFe₁₂O₁₉ سابقه نداشته و در این مقاله برای نخستین بار گزارش می شود. روش ارائه شده در این پژوهش برای سنتز این نانومیلها فرآیندی هیدروترمال و بسیار ارزان قیمت است که قابلیت تولید این ساختارها را در مقیاس انبوه (در حد کیلوگرم) دارا می باشد. این در حالی است که اکثر روش های گزارش شده برای تولید ترکیبات تک بعدی صرفاً قابلیت تولید این ترکیبات را در مقیاس آزمایشگاهی (در حد گرم) دارند [۲۵-۲۶]. روش هیدروترمال ذکر شده در مقاله حاضر امکان کنترل مؤثر شکل و اندازه ذرات را به نحوی مؤثر فراهم می کند. نانومیلها مورد بررسی در این تحقیق در موضوعاتی نظیر حذف یون های فلزات سنگین از پساب ها، کاتالیست ها، سلول های خورشیدی و مواد جاذب امواج مایکروویو قابل کاربرد هستند.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

برای تولید نانومیلها به شیوه هیدروترمال در بررسی حاضر نیترات باریم و نیترات آهن مطابق نسبت مولی Fe/Ba در مقادیر ۸ و ۱۰ و ۱۲ استفاده گردید. ۰/۱ مول نیترات باریم به همراه ۱/۲ مول نیترات آهن به ۳ لیتر آب مقطر اضافه شده و سپس تا زمانی که انحلال نیترات های اضافه شده در آب کامل شود هم زدن ادامه می یابد. در ادامه ۰/۱۶ مول EDTA به آن اضافه شده و تا همگن شدن کامل محلول هم زدن ادامه می یابد. سپس این محلول به درون اتوکلاو منتقل گردیده و محلول سود ۲ مولار به صورت تدریجی به آن اضافه می شود تا اینکه pH محلول به ۱۱ برسد، سپس اتوکلاو به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد نگهداری می گردد. پس از سرد شدن رسوب به دست آمده به همراه محلول درون اتوکلاو خارج گردیده و پس از ته نشین سازی چندین مرتبه با آب مقطر و یک مرتبه با اتانول شستشو داده می شود. پودر حاصل به منظور حذف رطوبت در آون قرار گرفته و در ادامه ماده خشک در کوره قرار داده می شود. نمونه در کوره با نرخ ۴/۵ درجه سانتی گراد در دقیقه تا دمای ۹۵۰ درجه حرارت داده می شود و نهایتاً ۵ ساعت در همین دما به منظور تشکیل فاز نگهداری می گردد.

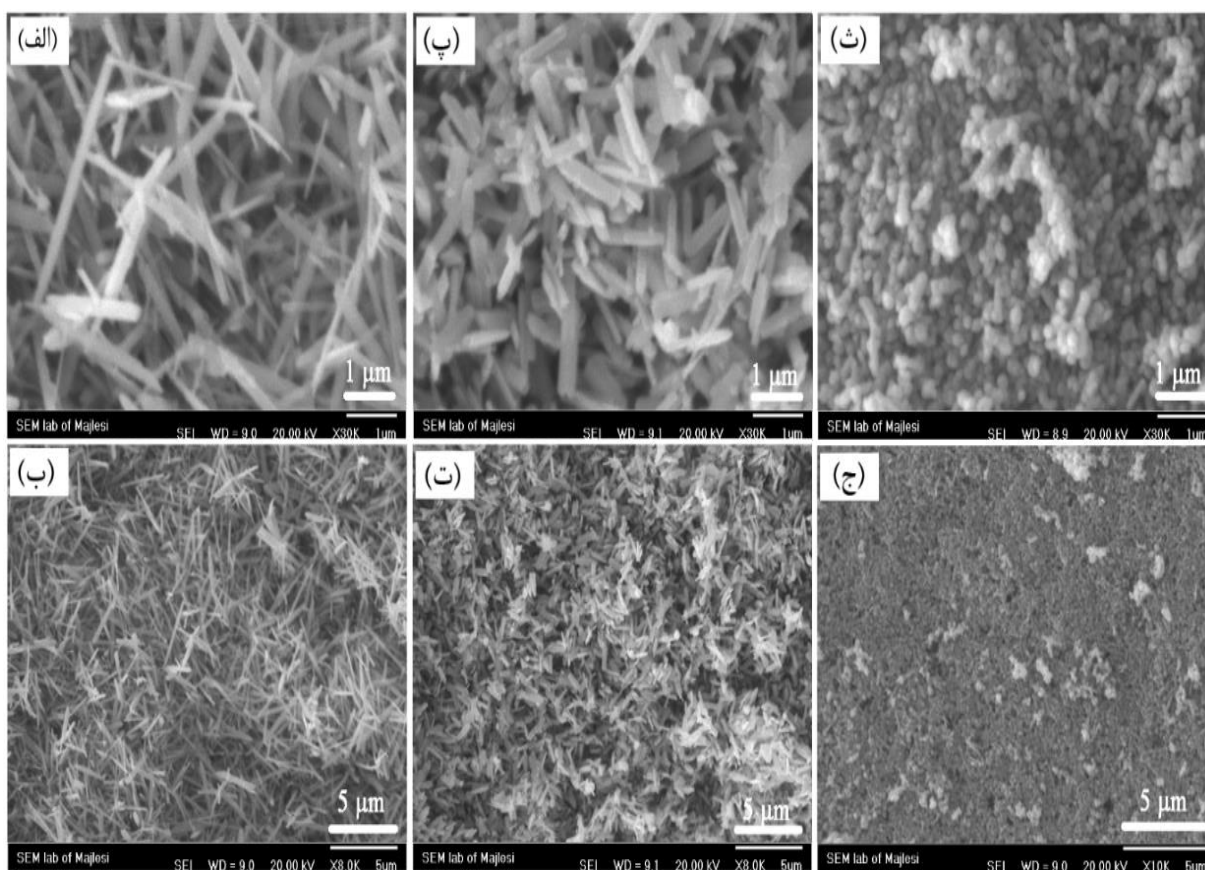
[۱۳] و رسوبدهی شیمیایی [۱۴] تولید شده اند. ترکیبات آهن با ذرات دارای مورفولوژی تک بعدی در حوزه های مختلفی حایز اهمیت هستند که از آن جمله می توان به دارورسانی [۱۵]، تصویربرداری [۱۶]، ادوات ذخیره اطلاعات [۱۷]، ابرخازن ها [۱۸]، فتوکاتالیست ها [۱۹] و حذف آلاینده های [۲۰] اشاره کرد. هماتیت با فرمول Fe₂O₃ به دلیل قیمت ارزان و سازگاری با محیط زیست و پایداری از لحاظ ترمودینامیکی یکی از جذاب ترین ترکیبات آهن به حساب می آید [۲۱]. از کاربردهای شاخص نانوذرات هماتیت می توان به کاربرد آن به عنوان یک جاذب یون های فلزی از پساب ها، کاربردهای کاتالیستی و فتوکاتالیستی اشاره نمود [۲۰].

خواص مختلف نانو ذرات اکسید آهن به شدت به مشخصات شکلی و اندازه آن ها وابسته است [۲۲-۲۳] در میان اشکال مختلف ذرات تک بعدی هماتیت به سبب سطح ویژه بسیار بالا قابلیت های عملکردی بسیار بالاتری دارند [۲۳]. هماتیت از لحاظ مغناطیسی یک ماده آنتی فرومغناطیس است و لذا جذب آهن را نمی شود [۲۳]. در این میان افزودن قابلیت مغناطیسی به این مواد می تواند ویژگی های عملکردی و سهولت کاربردی آن ها را با ایجاد قابلیت جداسازی مغناطیسی افزایش دهد. همگرافیت باریم با فرمول BaFe₁₂O₁₉ یک ماده مغناطیسی سخت است که در ساخت آهنرباهای دائمی بسیار پر کاربرد است [۲۴]. لذا نانومیلها های Fe₂O₃/BaFe₁₂O₁₉ می تواند در کاربردهای کاتالیستی، تصفیه پساب و بازیافت بسیار مفید باشند. با توجه به ویژگی های مغناطیسی نانومیلها مورد اشاره این مواد همچنین در مباحث جاذب های امواج الکترومغناطیسی نیز می توانند کاربرد داشته باشند. با توجه به اطلاعات نگارنده تولید نانومیلها های Fe₂O₃/BaFe₁₂O₁₉ تاکنون در منابع گزارش نشده است. در این مقاله به سنتز و مشخصه یابی نانومیلها های Fe₂O₃/BaFe₁₂O₁₉ پرداخته می شود. در این بررسی علاوه بر سنتز نانومیلها های Fe₂O₃/BaFe₁₂O₁₉ به عوامل مؤثر در کنترل پارامترهای مورفولوژیک و خواص مغناطیسی این ذرات نیز پرداخته خواهد شد. با توجه به اطلاعات نگارنده سنتز نانومیلها های

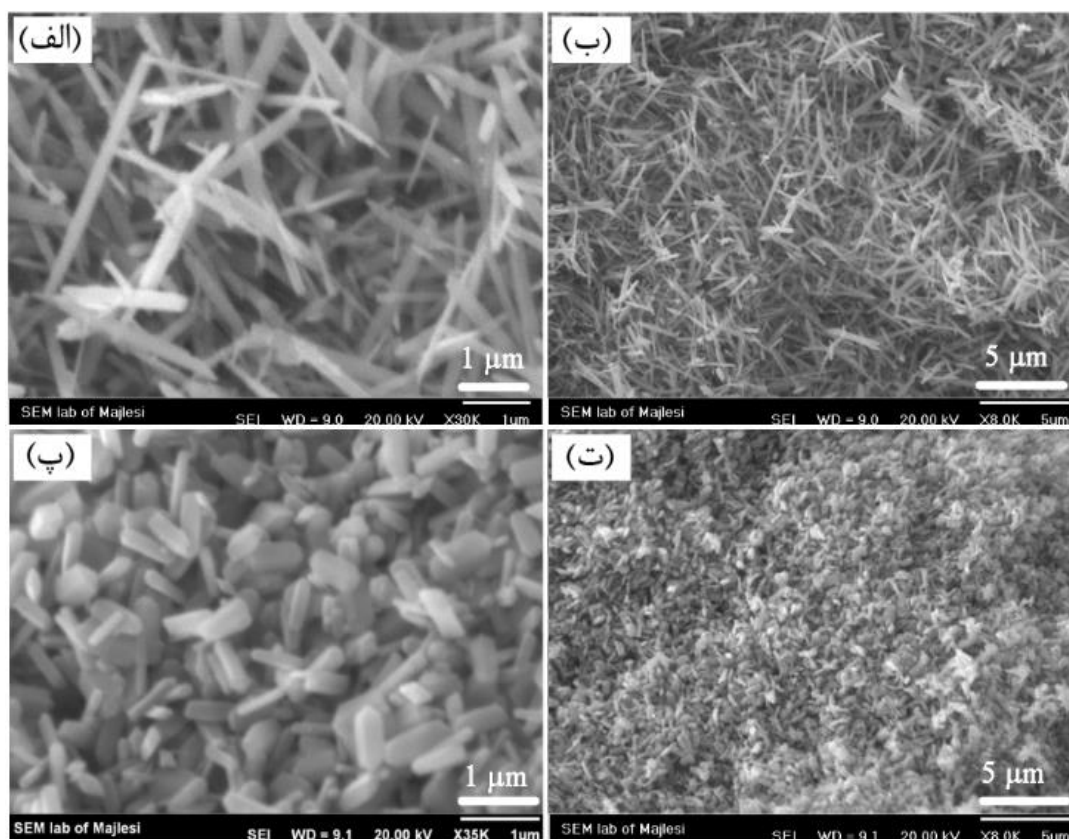
۳- نتایج و بحث

سازوکار دیگری که ممکن است مورفولوژی ذرات را در شرایط هیدروترمال از pH متأثر کند، تغییر شدت جوانه‌زایی است. با تغییر pH نرخ جوانه‌زایی افزایش می‌یابد و در چنین وضعیتی جوانه‌های اولیه فرصت چندانی برای رشد نخواهند داشت چراکه مواد اولیه در همان مراحل اولیه صرف تشکیل جوانه‌های جدید شده است [۲۳]. از طرفی جوانه‌ها هنوز به حدی رشد نکرده‌اند که امکان بروز یک جهت‌گیری مورفولوژیک در رشد آنها فراهم شود لذا ذراتی با سائز یکنواخت و مورفولوژی کروی به دست خواهد آمد.

شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های نانومیله‌ای تولیدشده با مقادیر pH مختلف می‌باشد. pH یکی از پارامترهای بسیار تأثیرگذار در فرآیند هیدروترمال به حساب می‌آید. تغییر pH، تغییر پتانسیل الکتریکی را در سطح ذرات و جوانه‌های اولیه به دنبال دارد و می‌تواند جهات ترجیحی برای رشد صفحات بلوری خاص را تحت تأثیر قرار دهد. چنانچه در شکل ۱ مشاهده می‌شود با کاهش pH از ۱۳/۵ به ۷ نسبت L/D کاهش می‌یابد تا جایی که در $\text{pH}=7$ مورفولوژی ذرات از حالت میله به کره تبدیل می‌شود. به نظر می‌رسد در این pH هیچ‌گونه جهت‌گیری مرجحی برای رشد ذرات وجود ندارد [۲۳].



شکل (۱): تأثیر pH بر نسبت L/D نانومیله‌ها: (الف و ب) $\text{pH}=13.5$ ، (پ و ت): $\text{pH}=9.5$ و (ث و ج): $\text{pH}=7$

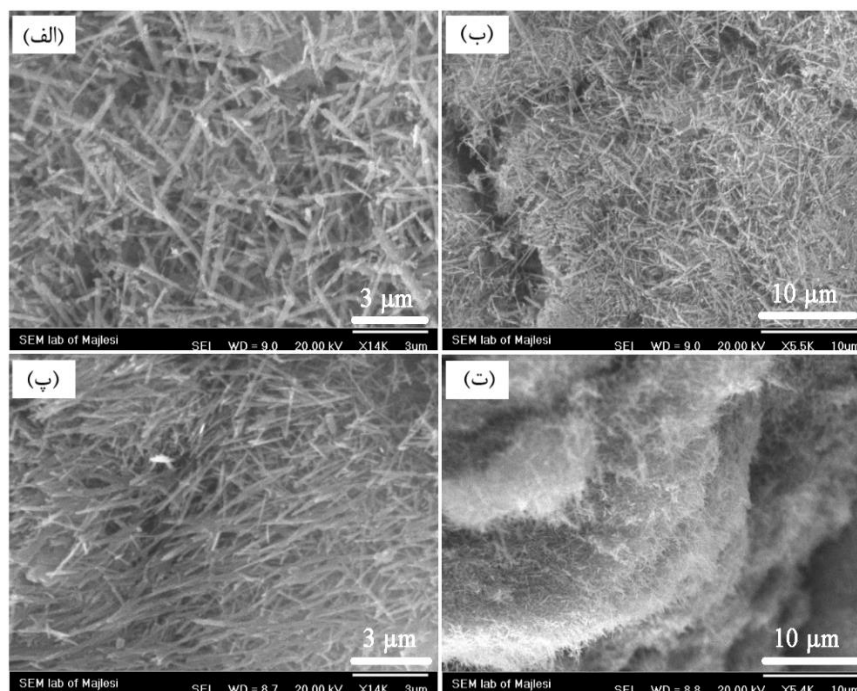


شکل (۲): تأثیر عامل قلیایی بر مورفولوژی: (الف و ب): NaOH و (پ و ت): NH_3

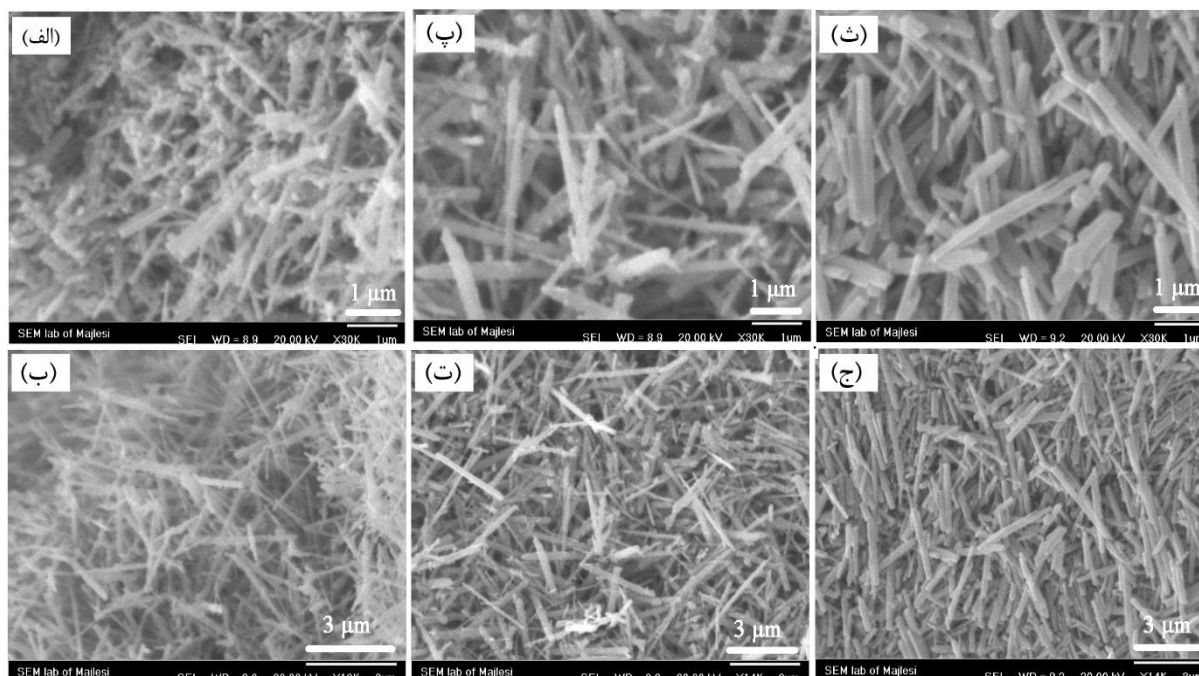
کمتر گردد. شکل ۳ تأثیر غلظت محلول هیدروترمال را بر قطر نانومیله نشان می‌دهد. با کاهش ۷۰ درصدی غلظت محلول هیدروترمال قطر نانومیله‌ها به وضوح کاهش می‌یابد و فرضیه مطرح شده را تقویت می‌کند. در واقع غلظت یون‌های باریم و آهن در محلول درون اتوکلاو به ترتیب از ۰/۳۳ و ۰/۴ مول در لیتر به ۰/۱۱ و ۰/۱۳۲ مول در لیتر کاهش یافته است. دمای مورداستفاده در فرآیند هیدروترمال یکی از پارامترهای بسیار اساسی است. دما از یک سو نرخ نفوذ اجزا سازنده را تعیین می‌کند از طرف دیگر تعیین‌کننده میزان فشار درون محفظه اتوکلاو و نیز تعیین‌کننده وضعیت محلول درون اتوکلاو از لحاظ بحرانی بودن، فوق بحرانی بودن و یا زیر بحرانی بودن است. در واقع میزان فشار محفظه میزان قطبیت مولکول‌های آب و ضریب دی‌الکتریک آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل ۴ تأثیر دمای به کاررفته در فرآیند هیدروترمال را بر قطر نانومیله‌ها

شکل ۲ تأثیر نوع عامل قلیایی را بر مورفولوژی ذرات مشخص می‌کند. در شکل ۲ (الف و ب) عامل قلیایی NaOH و در شکل ۲ (پ و ت) NH_3 است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در یک pH یکسان در نمونه‌ای که از آمونیاک به عنوان عامل قلیایی استفاده شده، میله‌هایی با اشکال منشوری شکل و با نسبت L/D کوچک ایجاد می‌شود، در حالی که در نمونه دیگر که از NaOH استفاده شده میله‌هایی با نسبت L/D بسیار بزرگ‌تر ایجاد شده است. این نتایج نشان‌دهنده این موضوع است که نوع عامل قلیایی نیز در کنترل صفحات در حال رشد بلور تأثیرگذار است. غلظت مواد اولیه در محلول هیدروترمال نیز می‌تواند پارامتر تأثیرگذاری در فرآیند باشد. به نظر می‌رسد با کاهش غلظت مواد اولیه، میزان ماده لازم برای رشد جوانه‌های اولیه محدود شود و این منجر به ایجاد یکسری جوانه‌های اولیه ریزتر شود که در ادامه جوانه‌های ریزتر موجب تشکیل نانومیله‌هایی با قطر

نشان می‌دهد، سایر پارامترهای فرآیند با آنچه در بخش فرآیند تولید گزارش شده یکسان است. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش دمای فرآیند در قطر نانومیله‌ها افزایش آشکاری اتفاق می‌افتد.



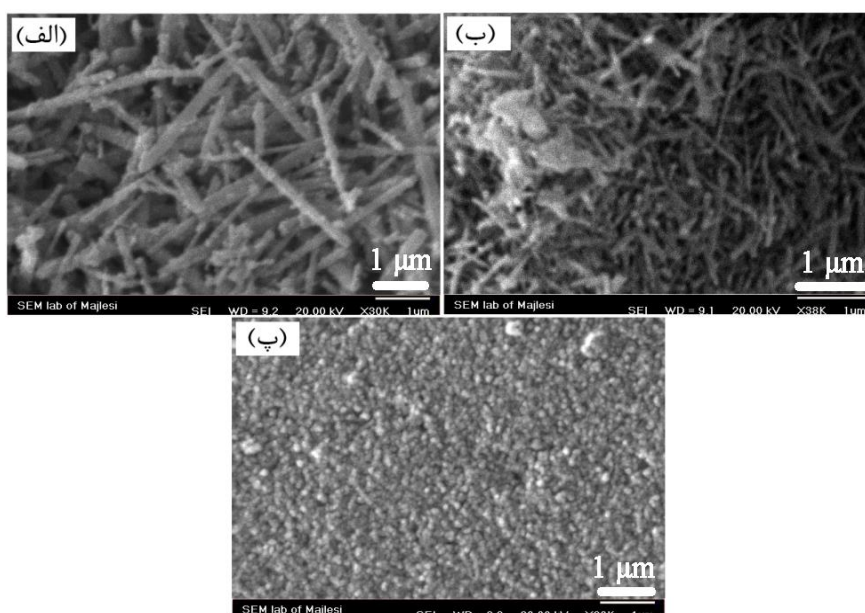
شکل (۳): تأثیر کاهش غلظت مواد اولیه در محلول درون اتوکلاو: (الف و ب): غلظت باریم و آهن 0.11 و 0.33 مول در لیتر و 0.132 مول در لیتر



شکل (۴): تأثیر دمای فرآیند هیدروترمال در سایز و مورفولوژی نانومیله‌ها: (الف و ب): دمای 115 درجه سانتی‌گراد، (پ و ت): دمای 150 درجه سانتی‌گراد و (ث و ج): دمای 180 درجه سانتی‌گراد

نحوی تغییر می‌دهد که سایز بحرانی جوانه‌های اولیه افزایش یابد به این ترتیب با افزایش سایز بحرانی جوانه‌ها، جوانه‌های با سایز کوچک‌تر از سایز بحرانی ناپایدار شده و از بین می‌روند. جوانه‌های اولیه درشت‌تر منجر به نانومیله‌هایی با قطرهای بیشتر می‌شود.

با افزایش دما که توأم با افزایش شدت نفوذ مواد اولیه در محلول هیدروترمال است شرایط مساعدی برای انتقال جرم فراهم می‌شود و لذا مواد اولیه برای رشد نانو ذرات راحت‌تر در دسترس قرار می‌گیرند و شرایط رشد و قطورتر شدن نانومیله‌ها فراهم می‌شود و از سوی دیگر افزایش دما شرایط ترمودینامیکی جوانه‌زنی اولیه را به



شکل (۵): فرآیند هیدروترمال با استفاده از: (الف): PEG400، (ب): PEG6000 و (ج): CA

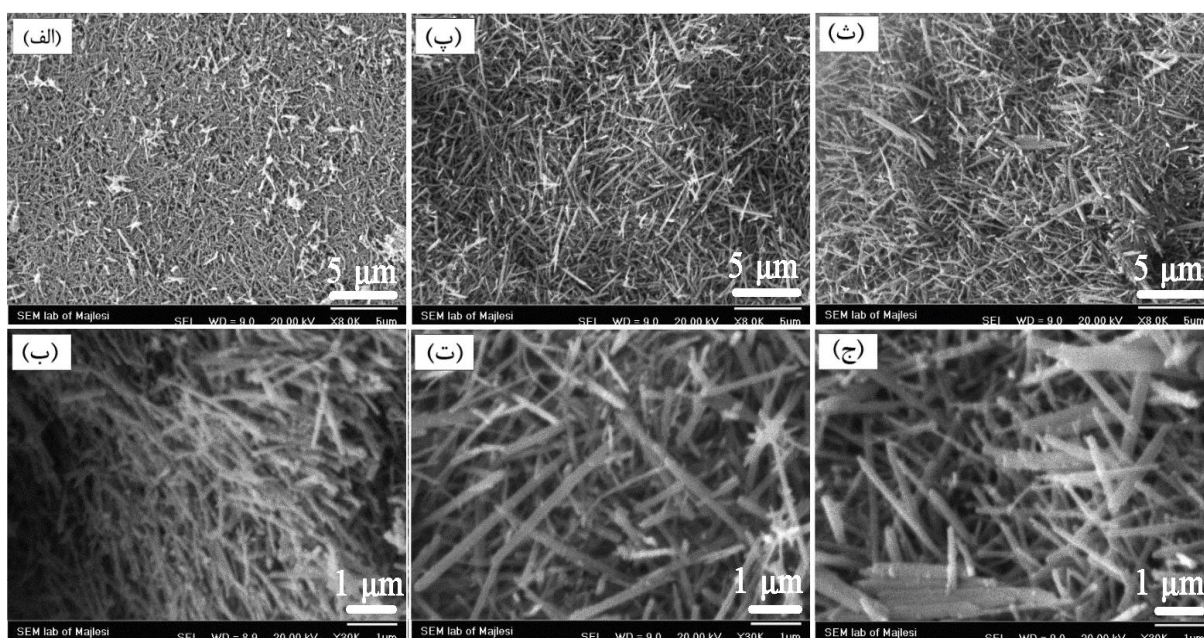
به‌عنوان یکسری موانع عمل می‌کنند و این باعث می‌شود جوانه‌های اولیه کوچک‌تری در محلول هیدروترمال ایجاد شود که در ادامه منجر به تشکیل نانومیله‌هایی با قطرهای کمتر می‌گردد. در حقیقت زنجیره‌های بلند PEG6000 یکسری موانع سینتیکی ایجاد می‌کنند. سازوکار اثر CA مقداری متفاوت است، احتمالاً CA برخلاف EDTA که در رشد صفحات بلوری نوعی ترجیح ایجاد می‌کرد هیچ‌گونه جهت ترجیحی را برای رشد ترغیب نمی‌کند و لذا ذرات تشکیل‌شده در حضور CA دارای مورفولوژی غیر میله‌ای هستند.

در بررسی دیگری تأثیر استفاده از عوامل افزودنی دیگری غیر از EDTA مورد بررسی قرار گرفت، سایر پارامترهای فرآیند با آنچه در بخش فرآیند تولید گزارش شده یکسان است. شکل ۵ نتایج این بررسی را نشان می‌دهد. با استفاده از پلی‌اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۶۰۰۰ (PEG6000) نسبت به نمونه‌هایی که از EDTA و یا پلی‌اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰ (PEG400) استفاده شده بود قطر نانومیله‌ها به شدت کاهش یافت ولی در حضور اسیدسیتریک (CA) اصولاً نانومیله‌ای تشکیل نشده و ذرات به صورت کروی درمی‌آیند. احتمالاً زنجیره‌های پلیمری بسیار بلند PEG6000 برای نفوذ و انتقال اجزاء و مواد اولیه سازنده نانومیله‌ها

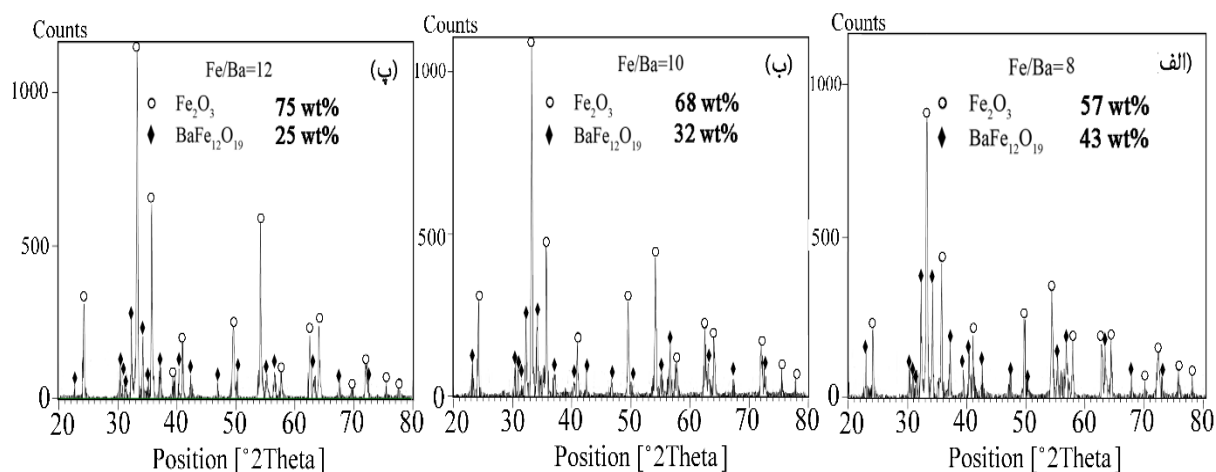
مواد اولیه تغذیه‌کننده نانومیله‌ها علت توقف رشد بیشتر نانومیله‌ها باشد.

شکل ۷ مربوط به الگوی XRD نمونه‌ها در نسبت‌های مختلف Fe/Ba می‌باشد همان‌طور که در الگوهای XRD مشاهده می‌شود، در شرایط مختلف مورد مطالعه نمونه‌ها حاوی دو فاز هماتیت Fe₂O₃ و هگزافریت باریم BaFe₁₂O₁₉ هستند که با کاهش نسبت Fe/Ba درصد فاز هگزافریت باریم افزایش می‌یابد.

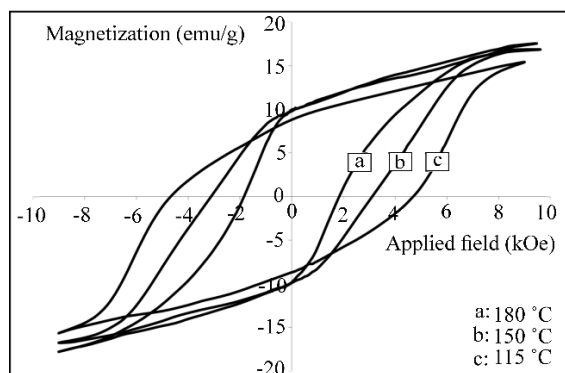
زمان نگهداری در فرآیند هیدروترمال می‌تواند به‌عنوان یکی از پارامترهای مؤثر در کیفیت تشکیل محصولات فرآیند باشد. در این بررسی نمونه‌ها به مدت ۵، ۱۰ و ۴۰ ساعت تحت محیط هیدروترمال نگهداری گردید. چنانچه در شکل ۶ مشاهده می‌شود با افزایش زمان از ۵ به ۱۰ ساعت طول و قطر نانومیله‌ها افزایش می‌یابد، اما با افزایش زمان از ۱۰ به ۴۰ ساعت طول و قطر نانومیله‌ها تغییر چندانی نمی‌کند. به نظر می‌رسد تمام شدن



شکل (۶): تأثیر زمان نگهداری: (الف و ب): ۵h، (پ و ت): ۱۰h و (ث و ج): ۴۰h



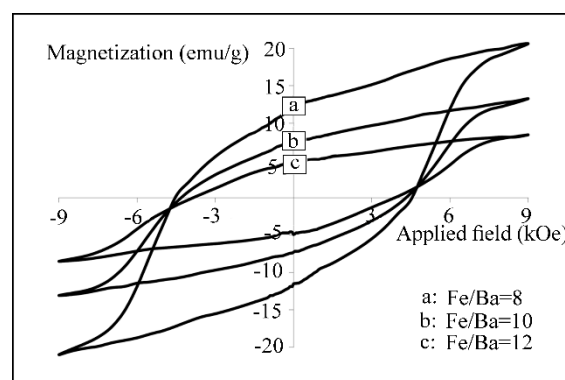
شکل (۷): تأثیر نسبت‌های مولی مختلف Fe/Ba در کیفیت تشکیل فاز



شکل (۹): تأثیر دمای فرآیند هیدروترمال بر خواص مغناطیسی نانومیلها

چنانچه در قسمت‌های پیشین ذکر گردید pH محیط هیدروترمال می‌تواند در نسبت L/D نانومیلها تأثیرگذار باشد. شکل ۱۰ تأثیرات pH بر خواص مغناطیسی نانومیلها را به نمایش می‌گذارد. با افزایش pH از ۷ به ۹/۵ شکل ذرات از کره به نانومیله تغییر می‌کند و پس از آن با افزایش pH به ۱۳/۵ طول نانومیلها افزایش می‌یابد و این افزایش طول منجر به افزایش نسبت L/D نانومیلها می‌گردد. با توجه به اینکه قطر میانگین غالب نانومیلها و نیز قطر ذرات کروی در حد تک حوزگی می‌باشد. لذا اختلاف H_c در این نمونه‌ها را بیشتر می‌توان با وابستگی H_c به ناهمسانگردی شکلی و سطحی مرتبط دانست [۲۳]. با کاهش نسبت L/D ناهمسانگردی سطحی افزایش یافته و ناهمسانگردی شکلی کاهش می‌یابد. در مورد کره با $L/D=1$ حداقل ناهمسانگردی شکلی و حداکثر ناهمسانگردی سطحی مشاهده می‌گردد. در حالی که در مورد نانومیلها بیشتر ناهمسانگردی شکلی غالب است به هر حال با توجه به اینکه نسبت L/D نانومیلها در $pH=9/5$ و $pH=13/5$ اختلاف شدیدی ندارد اختلاف H_c در این دو نمونه شدید نیست ولی با این وجود H_c در نمونه با $pH=13/5$ به دلیل L/D بزرگ‌تر بیشتر از نمونه با $pH=9/5$ و دارای L/D کمتر است، هرچند این اختلاف H_c بسیار جزئی است، اما این مسئله مشخص می‌کند تأثیر تک‌حوزه بودن ذرات بر H_c در قیاس با تأثیرات ناهمسانگردی شکلی و سطحی بسیار چشمگیرتر است [۲۳].

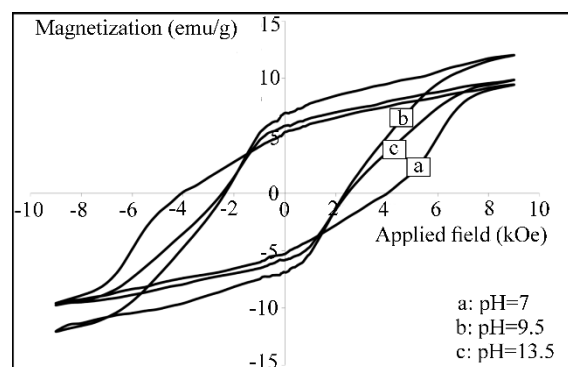
رفتار پسماند مغناطیسی نانومیل‌های تولیدشده به روش هیدروترمال توسط دستگاه AGFM مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۸ تأثیر نسبت Fe/Ba را بر خواص مغناطیسی نانومیلها مشخص می‌کند. چنانچه مشاهده می‌شود با کاهش نسبت Fe/Ba، میزان پیشینه مغناطش نمونه‌ها در بازه‌ی مطالعه افزایش می‌یابد که این رفتار به خوبی مؤید یافته‌های حاصل از الگوهای XRD مبنی بر افزایش میزان فاز مغناطیسی هگزافریت باریم با کاهش نسبت Fe/Ba در نمونه‌ها است.



شکل (۸): تأثیر نسبت مولی Fe/Ba بر خواص مغناطیسی نانومیلها

شکل ۹ نشان‌دهنده تغییر الگوهای پسماند نمونه‌های تولیدشده در دماهای مختلف مورد استفاده برای انجام فرآیند هیدروترمال را نشان می‌دهد. با افزایش دما از ۱۱۵ به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، میزان H_c کاهش می‌یابد. این مطلب را می‌توان ناشی از افزایش قطر نانومیلها دانست که منجر به کاهش نسبت L/D و کاهش ناهمسانگردی شکلی می‌گردد [۲۳]. همچنین در این ارتباط می‌توان به افزایش قطر متوسط میلها به بیش از حد تک حوزگی نیز اشاره کرد که به نوبه خود عامل بسیار مؤثری در راستای کاهش H_c می‌باشد. چنانچه در الگوهای پسماند مشاهده می‌شود با افزایش دمای فرآیند هیدروترمال مقادیر پیشینه مشاهده شده برای مغناطش در بازه مورد مطالعه افزایش می‌یابد که نشانه‌ای از افزایش نظم بلوری فاز مغناطیسی در نانومیلها می‌باشد [۲۲].

- [2] R. Liu, Z. Jiang, Q. Liu, X. Zhu, L. Liu, L. Ni & C. Shen, "Novel red blood cell shaped [small alpha]- Fe_2O_3 microstructures and $\text{FeO}(\text{OH})$ nanorods as high capacity supercapacitors", RSC Advances, Vol. 5, pp. 91127-91133, 2015.
- [3] W. Wu, X. Xiao, S. Zhang, J. Zhou, L. Fan, F. Ren & C. Jiang, "Large-Scale and Controlled Synthesis of Iron Oxide Magnetic Short Nanotubes: Shape Evolution, Growth Mechanism, and Magnetic Properties", The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, pp. 16092-1610, 2010.
- [4] K. V. Manukyan, Y. S. Chen, S. Rouvimov, P. Li, X. Li, S. Dong, X. Liu, J. K. Furdyna, A. Orlov, G. H. Bernstein, W. Porod, S. Roslyakov & A. S. Mukasyan, "Ultrasmall $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Superparamagnetic Nanoparticles with High Magnetization Prepared by Template-Assisted Combustion Process", The Journal of Physical Chemistry, Vol. 118C, pp. 16264-16271, 2014.
- [5] T. Wang, S. Zhou, C. Zhang, J. Lian, Y. Liang & W. Yuan, "Facile synthesis of hematite nanoparticles and nanocubes and their shape-dependent optical properties", New Journal of Chemistry, Vol. 38, pp. 46-49, 2014.
- [6] T. Yang, Z. Huang, Y. Liu, M. Fang, X. Ouyang & M. Hu, "Controlled synthesis of porous FeCO_3 microspheres and the conversion to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with unconventional morphology", Ceramics International, Vol. 40, pp. 11975-11983, 2014.
- [7] A. A. Ayachi, H. Mechakra, M. M. Silvan, S. Boudjaadar & S. Achour, "Monodisperse $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoplatelets: Synthesis and characterization", Ceramics International, Vol. 41, pp. 2228-2233, 2015.
- [8] J. Hua & Z. Kang, "Hydrothermal Synthesis and Magnetic Property of Monodisperse Plate-Like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles", Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, Vol. pp, 20150
- [9] J. Jayashainy & P. Sagayaraj, "Investigation on the shape evolution of 1D mesoporous hematite nanoparticles prepared via anion-assisted hydrothermal approach", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 626, pp. 323-329, 2015.



شکل (۱۰): تأثیر pH محیط هیدروترمال بر خواص مغناطیسی نانومیله‌ها

۴- نتیجه گیری

روش هیدروترمال با کمک عامل EDTA به طور موفقیت آمیزی برای ساخت نانومیله های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ به کار گرفته شد. در pH=7 ذرات به صورت کروی با قطر متوسط ۱۰۰ نانومتر تشکیل شد و با تغییر pH به حالت قلیایی ذرات کروی به شکل میله تغییر شکل یافته و طول نانومیله‌ها با افزایش pH افزایش یافت. بررسی نوع عامل قلیایی نشان داد که با استفاده از آمونیاک به جای سود به عنوان عامل قلیایی ضمن کاسته شدن از نسبت ابعادی نانومیله‌ها به شکل منشوری تغییر حالت دادند. کاهش غلظت اجزای سازنده محلول هیدروترمال منجر به کاهش قطر نانومیله‌ها گردید. همچنین با افزایش دمای فرآیند هیدروترمال از ۱۱۵ به ۱۸۰ درجه سانتی گراد قطر نانومیله‌ها به وضوح افزایش یافت. جایگزینی EDTA با اسیدسیتریک به جای نانومیله منجر به تشکیل ذرات کروی گردید. درحالی که استفاده از PEG منجر به تشکیل نانومیله گردید با این حال شایان ذکر است که PEG400 در مقایسه با PEG6000 نانومیله‌های ضخیم تری ایجاد کرد. بررسی تأثیر نسبت اجزا سازنده نشان داد که نمونه حاوی $\text{Fe}/\text{Ba}=8$ بیشترین مغناطش بیشینه را در شرایط اندازه گیری نمونه‌ها داشت.

۵- مراجع

- [1] T. Guo, M. S. Yao, Y. H. Lin & C. W. Nan, "A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures", CrystEngComm, Vol. 17, pp. 3551-3585, 2015.

- [19] J. Zhao, H. S. Chen, K. Matras Postolek & P. Yang, "Morphology evolution of α -Fe₂O₃ controlled via incorporation of alkaline earth metal ions", *CrystEngComm*, Vol. 17, pp. 7175-7181, 2015.
- [20] L. Y. Novoselova, "Hematite nanopowder obtained from waste: Iron-removal sludge", *Powder Technology*, Vol. 287, pp. 364-372, 2016.
- [21] H. Hao, D. Sun, Y. Xu, P. Liu, G. Zhang, Y. Sun & D. Gao, "Hematite nanoplates: Controllable synthesis, gas sensing, photocatalytic and magnetic properties", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 462, pp. 315-324, 2016.
- [22] M. Jazirehpour & S. A. Seyyed Ebrahimi, "Carbothermally synthesized core-shell carbon-magnetite porous nanorods for high-performance electromagnetic wave absorption and the effect of the heterointerface", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 639, pp. 280-288, 2015.
- [23] M. Jazirehpour & S. A. Seyyed Ebrahimi, "Effect of aspect ratio on dielectric, magnetic, percolative and microwave absorption properties of magnetite nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 638, pp. 188-196, 2015.
- [24] M. Jazirehpour, M. H. Shams & O. Khani, "Modified sol-gel synthesis of nanosized magnesium titanium substituted barium hexaferrite and investigation of the effect of high substitution levels on the magnetic properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 545, pp. 32-40, 2012.
- [۲۵] ص. منافی و ع. سلطانمرادی، "بررسی تغییرات کریستالی نانو پودرهای هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش هیدروترمال"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۶، صفحه ۲۹-۳۶، ۱۳۹۱.
- [۲۶] ص. منافی و م. جعفریان، "سنتز نانوذرات باریم تیتانات با درجه بلورینگی بالا به روش هیدروترمال"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۷، صفحه ۱۳-۲۰، ۱۳۹۳.
- [10] D. Kumar, H. Singh, S. Jouen, B. Hannoyer & S. Banerjee, "Effect of precursor on the formation of different phases of iron oxide nanoparticles", *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 7138-7150, 2015.
- [11] H. Liang, W. Chen, R. Wang, Z. Qi, J. Mi & Z. Wang, "X-shaped hollow α -FeOOH penetration twins and their conversion to α -Fe₂O₃ nanocrystals bound by high-index facets with enhanced photocatalytic activity", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 27, pp. 224-230, 2015.
- [12] D. Maiti & P. Sujatha Devi, "Selective formation of iron oxide and oxyhydroxide nanoparticles at room temperature: Critical role of concentration of ferric nitrate", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 154, pp. 144-151, 2015.
- [13] B. P. Singh, N. Sharma, R. Kumar & A. Kumar, "Simple Hydrolysis Synthesis of Uniform Rice-Shaped α -FeOOH Nanocrystals and Their Transformation to α -Fe₂O₃ Microspheres", *Indian Journal of Materials Science*, Vol. 2015, pp. 7, 2015.
- [14] S. Okada, K. Takagi & K. Ozaki, "Synthesis of submicron plate-like hematite without organic additives and reduction to plate-like α -Fe", *Materials Letters*, Vol. 140, pp. 135-139, 2015.
- [15] S. Rehman, W. Yang, F. Liu, Y. Hong, T. Wang, Y. Hou, "Facile synthesis of anisotropic single crystalline α -Fe₂O₃ nanoplates and their facet-dependent catalytic performance", *Inorganic Chemistry Frontiers*, Vol. 2, pp. 576-583, 2015.
- [16] M. Tadic, I. Milosevic, S. Kralj, M. L. Saboungi & L. Motte, "Ferromagnetic behavior and exchange bias effect in akaganeite nanorods", *Applied Physics Letters*, Vol. 106, pp. 183706, 2015.
- [17] X. Xu, Y. Wan, Y. Sha, W. Deng, G. Xue & D. Zhou, "Nanoporous iron oxide@carbon composites with low carbon content as high-performance anodes for lithium-ion batteries", *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 89092-89098, 2015.
- [18] S. Yang, B. Zhou, Z. Ding, H. Zheng, L. Huang, J. Pan, W. Wu & H. Zhang, "Tetragonal hematite single crystals as anode materials for high performance lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 286, pp. 124-129, 2015.