

## سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش هم‌رسوبی و بررسی تاثیر نسبت غلظت مواد واکنش دهنده بر اندازه و خواص مغناطیسی ذرات

حسین اثنا عشری ایوری<sup>۱</sup>، هادی عربی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، دانشگاه زابل، <sup>۲</sup> گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد

asnaashari@uoz.ac.ir

**چکیده:** در این مقاله نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی و با استفاده از NaOH به عنوان عامل رسوب‌دهنده سنتز شده است. خواص مغناطیسی ذرات توسط VSM اندازه‌گیری و تاثیر غلظت مواد واکنش دهنده بر خواص مغناطیسی و اندازه نانوذرات بررسی شده است. اندازه ذرات با استفاده از الگوهای اشعه X به کمک فرمول شرر و همچنین با استفاده از داده‌های مغناطیسی محاسبه و با اندازه TEM مقایسه شده است. اندازه ذرات بدست آمده بین ۸ الی ۱۲ نانومتر و مغناطش اشباع آنها بین ۶۵ emu/gr الی ۸۴ emu/gr می‌باشد. مشخص گردید که کاهش نسبت غلظت NaOH به غلظت مجموع یون‌های آهن باعث افزایش چشمگیر مغناطش اشباع ذرات می‌شود ولی اندازه آنها را به مقدار اندکی افزایش می‌دهد.

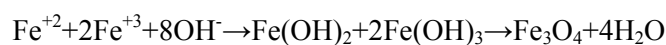
**کلید واژه:** روش هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی، مگنتیت، نانوذرات مغناطیسی.

### ۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی، مخصوصاً مگنتیت این روزها هم از لحاظ علمی و هم از لحاظ تکنولوژیکی از اهمیت اساسی برخوردار هستند. کاربرد این نانوذرات در جاهایی مثل ذخیره‌سازی اطلاعات، سنسورها، کاتالیست‌ها و مخصوصاً در بیوپزشکی محرکی قوی برای تحقیقات بر روی سنتز نانوذرات مگنتیت با خواص مناسب می‌باشد [۱،۲].

دو روش مهم ساخت نانوذرات مغناطیسی، روش مایسل معکوس و روش هم‌رسوبی است. در روش مایسل معکوس نانوذرات درون حوضچه‌هایی با ابعاد چند نانومتر رسوبدهی می‌شوند و بنابراین می‌توان کنترل خوبی روی ابعاد نانوذرات داشته و توزیع اندازه ذرات تیزتر است. اما معایب آن پرهزینه بودن و وقت‌گیر بودن آن است و همچنین ذرات سنتز شده از نظر مغناطش اشباع ضعیف هستند.

روش هم‌رسوبی یکی از قدیمی‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات است که اولین بار توسط خالافالا جهت سنتز نانوذرات مگنتیت استفاده شد. مزیت این روش ارزان بودن و وقت‌گیر نبودن آن است و همچنین می‌توان در حجم کم واکنش مقدار زیادی نانوذره ساخت. در این روش یون‌های  $Fe^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  در حضور  $OH^-$  تحت واکنش زیر رسوب داده می‌شوند [۳].



برای بدست آوردن محصولی بدون ناخالصی باید نسبت یون‌های  $Fe^{+2}$  به  $Fe^{+3}$  به صورت ۱ به ۲ باشد. مهمترین عاملی که

نسبت ایده‌آل ذکر شده را بهم می‌زند اکسیژن است که  $Fe^{+2}$  را اکسید کرده و به  $Fe^{+3}$  تبدیل می‌کند و ناخالصی‌هایی مثل ماگمیت و ژئوتایت به وجود می‌آورد. ماگمیت از نظر خواص مغناطیسی به مگنتیت نزدیک است و بنابراین خواص مغناطیسی محصول را زیاد تغییر نمی‌دهد اما ژئوتایت یک ماده غیر مغناطیسی است و باعث تضعیف خواص مغناطیسی محصول نهایی می‌شود [۱]. بنابراین برای بدست آوردن محصولی نسبتاً خالص، باید در تمام مراحل سنتز عامل اکسیژن را حذف کرد. یکی از راه‌های جلوگیری از رسیدن اکسیژن به یون‌های  $Fe^{+2}$  انجام عمل سنتز تحت گاز بی‌اثر نیتروژن است [۳،۴].

در تهیه نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی عوامل بسیاری بر خواص فیزیکی و مغناطیسی نانوذرات تاثیر می‌گذارد. از جمله مهمترین این عوامل دمای واکنش، غلظت محلول نمک‌های آهن و غلظت ماده رسوب دهنده، در اینجا هیدروکسید سدیم، می‌باشد. تاثیر عوامل ذکر شده، هرکدام بطور جداگانه در بسیاری از مقالات بررسی شده است. اگر بخواهیم اثر غلظت ماده رسوب دهنده و غلظت نمک‌های آهن را بطور هم‌زمان مطالعه کنیم، انتخاب نسبت غلظت‌ها به عنوان پارامتر متغیر روش مناسبی به نظر می‌رسد، بنابراین هدف از انجام این تحقیق بررسی تاثیر نسبت غلظت عامل رسوب دهنده به غلظت نمک‌های آهن می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد لازم

در این پژوهش نانوذرات اکسید آهن با روش هم‌رسوبی تهیه شده‌اند. برای تهیه نانوذرات از کلرید آهن (II) چهارآبه ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) با خلوص ۹۹٪ کلرید آهن (III) شش‌آبه ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) با خلوص ۹۹٪ و هیدروکسید سدیم (NaOH) با خلوص ۹۷٪ و از آب مقطر استفاده شده است.

### ۲-۲- وسایل و دستگاه‌ها

الگوی پراش نمونه‌ها توسط دستگاه تفرق اشعه ایکس Philips X'PERT MPD با تیوب مس اندازه‌گیری شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی، VSM، اندازه‌گیری شدند. تصویر میکروسکوپی ذرات توسط دستگاه TEM مدل Leo912 AB تهیه گردید.

### ۲-۳- روش تهیه نانوذرات

پس از اکسیژن‌زدایی آب مقطر توسط دستگاه ماورای صوت و عبور گاز نیتروژن از آن ابتدا مقدار مناسبی از نمک‌های آهن (III) و (I) را به آن افزوده تا غلظتی طبق جدول (۱) بدست آید. سپس محلول هیدروکسید سدیم نیز با غلظتی طبق جدول (۱) تهیه و توسط دستگاه ماورای صوت اکسیژن‌زدایی شد. ۱۲ میلی‌لیتر از محلول نمک‌ها را بصورت قطره‌قطره به ۱۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم تحت اتمسفر نیتروژن و در دمای مشخص، طبق جدول (۱)، اضافه شده و محلول بوسیله هم‌زنایزر به مدت نیم ساعت با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. سپس ذرات سه بار با آب مقطر و یک بار با استون شسته شده و تحت خلا خشک شدند. نمونه‌ها در دو دمای ۹۰ درجه و ۶۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند که در هر دما اثر غلظت مواد واکنش دهنده

بررسی شد. شرایط سنتز نمونه‌ها در جدول (۱) ارائه شده است.

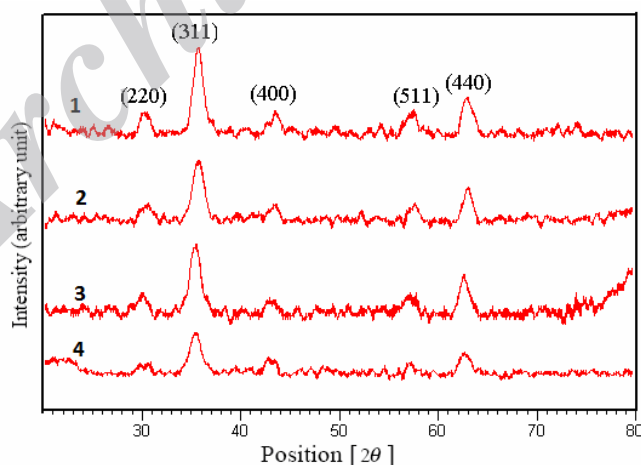
جدول ۱- شرایط سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در این تحقیق

| نام نمونه | دمای واکنش<br>(درجه سانتیگراد) | [OH <sup>-</sup> ]<br>(مول بر لیتر) | [Fe <sup>2+</sup> +Fe <sup>3+</sup> ]<br>(مول بر لیتر) |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------------|--|
| ۱         | ۹۰                             | ۰/۳                                 | ۰/۹  |
| ۲         | ۹۰                             | ۰/۵                                 | ۰/۹  |
| ۳         | ۹۰                             | ۳                                   | ۱/۸  |
| ۴         | ۹۰                             | ۳                                   | ۰/۹  |
| ۵         | ۶۰                             | ۰/۳                                 | ۰/۹  |
| ۶         | ۶۰                             | ۰/۵                                 | ۰/۹  |
| ۷         | ۶۰                             | ۳                                   | ۱/۸  |
| ۸         | ۶۰                             | ۳                                   | ۰/۹  |

### ۳- بحث و نتایج

برای بررسی تاثیر غلظت مواد واکنش دهنده یک فاکتور  $R = \frac{[OH^-]}{[Fe^{2+}+Fe^{3+}]}$  تعریف شد و تاثیر تغییر این فاکتور روی خواص نمونه‌ها بررسی گردید.

الگوی پراش اشعه ایکس چند تا از نمونه‌های تهیه شده طبق جدول (۱)، بعنوان نمونه در شکل (۱) نشان داده شده است. بقیه نمونه‌های سنتز شده نیز الگو و تغییرات مشابهی داشتند که در اینجا نشان داده نشده است.



شکل ۱- تاثیر فاکتور R بر الگوی پراش نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴.

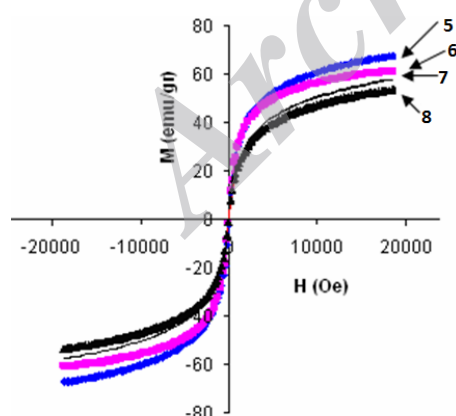
همانطور که از شکل (۱) دیده می‌شود پیک‌های الگوی پراش مربوط به پیک‌های شاخص مگنتیت می‌باشند و پیک ناخالصی‌های دیگر مثل ژئوتایت در آن مشاهده نمی‌شود [۵]. از آنجا که الگوی پراش فازهای مگنتیت و ماگمیت بسیار نزدیک

بهم هستند بنابراین نمونه‌های سنتز شده ممکن است بصورت مخلوطی از فازهای مگنتیت و ماگمیت باشند [۶]. با توجه به مغناطش اشباع بالای نمونه‌ها، که در ادامه می‌آید، و رنگ کاملاً سیاه آنها بعد از انجام عمل واکنش می‌توان گفت که فازهای غیر مغناطیسی درون نمونه‌ها بسیار ناچیز است. بنابراین انجام آزمایشات تحت اتمسفر نیتروژن باعث شده که ذرات بدست آمده ناخالصی‌های غیرمغناطیسی نداشته باشند. اندازه بلورک‌ها به کمک فرمول شرر محاسبه شده‌اند که بطور خلاصه در جدول (۲) ارائه شده است.

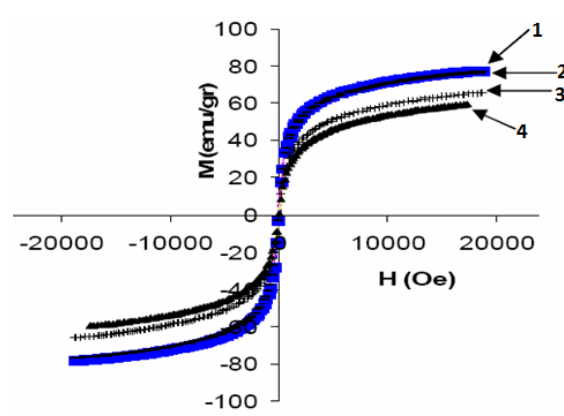
جدول ۲- اندازه نانوذرات با استفاده از فرمول شرر.

| نام نمونه | $D_{XRD}$ (نانومتر) | دمای واکنش | R     |
|-----------|---------------------|------------|-------|
| ۱         | ۱۱/۸۱               | ۹۰         | ۳/۳۳  |
| ۲         | ۱۰/۳                | ۹۰         | ۵/۵۵  |
| ۳         | ۹/۴۵                | ۹۰         | ۱۶/۶۶ |
| ۴         | ۹/۲۶                | ۹۰         | ۳۳/۳۳ |
| ۷         | ۹/۳۴                | ۶۰         | ۱۶/۶۶ |
| ۸         | ۷/۶۹                | ۶۰         | ۳۳/۳۳ |

با توجه به جدول (۲) می‌توان گفت که بطور کلی با افزایش فاکتور R اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان اینگونه ذکر کرد که با افزایش فاکتور R سرعت هسته‌زایی نسبت به سرعت رشد افزایش یافته و بنابراین اندازه ذرات کاهش می‌یابد [۷]. همانطور که ملاحظه می‌گردد برای نمونه‌هایی که در آنها دمای واکنش کمتر است، افزایش R تاثیر بیشتری روی اندازه ذرات گذاشته است بعبارتی آزمایشاتی که در دماهای کمتر انجام می‌شوند به تغییرات R حساس‌تر هستند. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات نیز به شرایط سنتز آنها بستگی دارد. شکل‌های (۲) و (۳) منحنی هیستریزس نمونه‌ها را در دمای اتاق و در میدان‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ اورستد نشان می‌دهند.



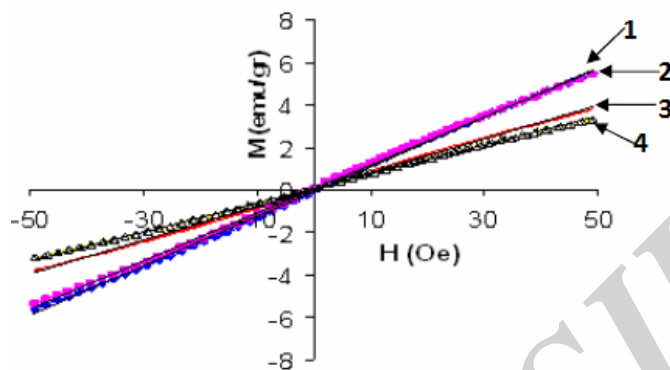
شکل ۳- منحنی هیستریزس نمونه‌های ۵، ۶، ۷ و ۸.



شکل ۲- منحنی هیستریزس نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴.

همانطور که مشاهده می‌شود منحنی مغناطش ذرات از مبدا عبور می‌کند و در آنها میدان وادارندگی و مغناطش پسمانده مشاهده

نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت که ذرات سنتز شده همگی در دمای اتاق سوپرپارامغناطیس می‌باشند [۸ و ۴]. همچنین نمونه‌هایی که در آنها فاکتور R کم‌تر است دارای مغناطش بیشتری هستند. برای بررسی دقیق‌تر خواص مغناطیسی ذرات و مشاهده خاصیت سوپرپارامغناطیسی دوباره منحنی هیستریزس ذرات در میدان‌های حوالی صفر اورستد (۵۰- الی ۵۰+ اورستد) توسط VSM اندازه‌گیری گردید که در شکل (۴) نمایش داده شده است.



شکل ۴- منحنی هیستریزس در میدان‌های نزدیک به صفر برای نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴.

همانطور که ملاحظه می‌گردد این نمودارها به صورت خط راست بوده و از مبدأ عبور می‌کنند بنابراین در اینجا نیز میدان وادارندگی و مغناطش پسمانده مشاهده نمی‌شود، که دوباره تاییدی بر خاصیت سوپرپارامغناطیسی ذرات می‌باشد. به کمک این نمودارها پذیرفتاری اولیه نمونه‌ها،  $x_i$ ، محاسبه گردید. با استفاده از مقادیر  $x_i$ ، اندازه مغناطیسی نانوذرات به کمک فرمول لانگوین که به صورت زیر است، محاسبه گردید.

$$D_m = \left( \frac{18K_B T x_m}{\pi \rho \sigma_0^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

این معادله در دستگاه CGS می‌باشد و کمیت‌های بکار رفته در آن بدین شرح است:  $x_i$  بر حسب emu/grOe و  $K_B T$  (دمای مطلق و  $K_B$  ثابت بولتزمن) بر حسب erg است.  $\rho$  چگالی ماده و بر حسب  $\text{gr/cm}^3$  و  $\sigma_0$  مغناطش اشباع در واحد جرم برای ماده کپهای و بر حسب emu/gr می‌باشد. چگالی مگنتیت  $\rho = 5.26 \text{ gr/cm}^3$  و مغناطش اشباع آن  $\sigma_0 = 93 \text{ emu/gr}$  است [۹]. مغناطش اشباع نانوذرات با استفاده از داده‌های تجربی محاسبه گردید. جدول (۳) مغناطش اشباع،  $\sigma_s$ ، و اندازه مغناطیسی،  $D_m$ ، نانوذرات را نشان می‌دهد.

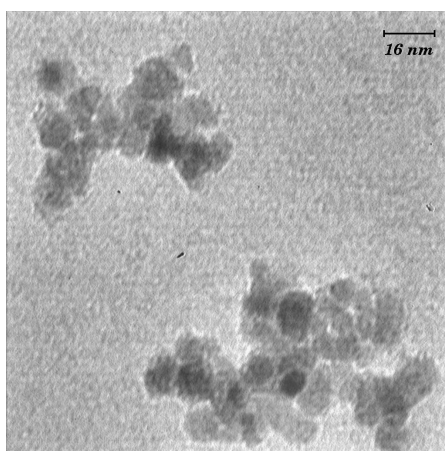
با توجه به ارقام این جدول می‌توان گفت که در یک دمای مشخص با کاهش فاکتور R اندازه مغناطیسی ذرات کمی افزایش پیدا می‌کند اما افزایش چشمگیری در مغناطش اشباع آنها مشاهده می‌شود. همچنین تاثیر غلظت بر روی افزایش مغناطش اشباع برای نمونه‌هایی که در دمای پایین سنتز شده‌اند کمتر می‌باشد. سه دلیل مهم را می‌توان برای افزایش مغناطش اشباع نانوذرات مغناطیسی ذکر کرد؛ دلیل اول افزایش اندازه ذرات و اندازه بلورک‌ها و دلیل دوم بهبود نظم کریستالی نانوذرات [۱۰] می‌باشد. از آنجا که نمونه‌های سنتز شده می‌توانند مخلوطی از مگنتیت با مغناطش اشباع نسبتاً بالا، ماگمیت با مغناطش اشباع کمتر و

همچنین به مقدار اندک مواد غیرمغناطیسی دیگر باشند [۷] بنابراین افزایش میزان مگنتیت نسبت به فازهای دیگر درون پودر نانوذرات می تواند دلیل سوم افزایش مغناطش اشباع باشد. از آنجا که طبق جدول (۲) و (۳) افزایش مغناطش اشباع چشمگیرتر از افزایش اندازه نانوذرات است بنابراین در اینجا مهمترین عامل افزایش مغناطش اشباع را می توان دلیل دوم [۱۰] و سوم نام برد. مغناطش اشباع نانوذرات سنتز شده در اینجا بطور محسوسی بیشتر از نتایج سایرین است [۴ و ۱۰ و ۱۱].

جدول ۳- تغییرات پذیرفتاری اولیه، اندازه مغناطیسی و مغناطش اشباع نانوذرات.

| نام نمونه | R     | T<br>(درجه سانتیگراد) | $x_i$<br>emu/grOe | $D_m$<br>(nm) | $\sigma_s$<br>emu/gr |
|-----------|-------|-----------------------|-------------------|---------------|----------------------|
| ۱         | ۳/۳۳  | ۹۰                    | ۰/۱۱۶۳            | ۸/۴۶          | ۸۴/۲۴                |
| ۲         | ۵/۵۵  | ۹۰                    | ۰/۱۱۳۱            | ۸/۳۹          | ۸۲/۹۱                |
| ۳         | ۱۶/۶۶ | ۹۰                    | ۰/۰۷۹۶            | ۷/۴۶          | ۷۳/۲۹                |
| ۴         | ۳۳/۳۳ | ۹۰                    | ۰/۰۶۸             | ۷/۰۸          | ۶۷/۱۶                |
| ۵         | ۳/۳۳  | ۶۰                    | ۰/۰۷۵۵            | ۷/۳۳          | ۷۵/۱                 |
| ۶         | ۵/۵۵  | ۶۰                    | ۰/۰۶۸۹            | ۷/۱۱          | ۶۶/۹۲                |
| ۷         | ۱۶/۶۶ | ۶۰                    | ۰/۰۵۰۱            | ۶/۳۹          | ۶۵/۶۶                |
| ۸         | ۳۳/۳۳ | ۶۰                    | ۰/۰۴۹۳            | ۶/۳۵          | ۶۰/۸۹                |

با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی نیز می توان اندازه دقیق تر ذرات را مشخص کرد. به عنوان مثال تصویر TEM نمونه (۴) در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه این شکل می توان دید که اندازه تقریبی نانوذرات در حد ۱۰ نانومتر است که با اندازه های مغناطیسی و XRD در توافق می باشد. از اینکه اندازه تخمینی نانوذرات با استفاده از TEM با اندازه محاسبه شده با فرمول شرر تقریباً یکسان است می توان نتیجه گرفت که نانوذرات تک بلور هستند و از آنجا که ذرات اکسید آهن در اندازه های کمتر از ۵۰ نانومتر تک حوزه می شوند [۱۲] می توان نتیجه گرفت که نانوذرات سنتز شده در اینجا تک حوزه نیز هستند. همچنین ملاحظه می شود که نانوذرات سنتز شده دارای شکل کروی می باشند.



شکل ۵- تصویر TEM نمونه ۴.

## ۴- نتیجه گیری

نانوذرات سوپرپارامغناطیسی مگنتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی و استفاده از NaOH به عنوان عامل رسوب‌دهنده سنتز شدند. اندازه نانوذرات در حد ۸ الی ۱۲ نانومتر و مغناطش اشباع آنها در حد ۶۵emu/gr الی ۸۴emu/gr اندازه گیری شدند. با کاهش فاکتور R بطور کلی اندازه ذرات و مغناطش اشباع آنها هردو افزایش پیدا می‌کند اما افزایش مغناطش اشباع بیشتر از افزایش اندازه نانوذرات می‌باشد که دو دلیل مهم برای این موضوع را می‌توان بهبود نظم کریستالی نانوذرات و همچنین افزایش فاز مگنتیت نسبت به سایر فازهای درون پودر نانوذرات در اثر افزایش R نام برد.

## مراجع

1. Sellmyer, "Advanced Magnetic Nanostructures", Springer, 2005.
2. P. Tartaj, M. P. Morales, "Synthesis, Properties and Biomedical Applications of nanoparticles", Handbook of Magnetic Materials. Vol.16, Elsevier, 2006.
3. G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip "Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles" Materials Chemistry and Physics 103 ,pp 168–175, 2007.
4. D. Maity, D. C. Agrawal, "Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 308, pp 46–55, 2007.
5. Y. Zhai, F. Liu, Q. Zhang, G. Gao, "Synthesis of magnetite nanoparticle aqueous dispersions in an ionic liquid containing acrylic acid anion", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 332, pp 98–102, 2009.
6. K. Hayashi, W. Sakamoto, T. Yogo, "Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle/organic hybrid", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321, pp 450–457, 2009.
7. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", Chem. Rev. 104, pp 3893-3946, 2004.
8. B. D. Cullit, C. D. Graham, "Introduction to magnetic materials", Addison-Wesley (972), 2008.
9. R. M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides", Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 199.
10. J. Wang, K. Zhang, Z. Peng, Q. Chen, "Magnetic properties improvement in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles grown under magnetic fields", Journal of Crystal Growth 266, pp 500–504, 2004.

11. K. Tao, H. Dou, K. Sun, "Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles, Concentration and temperature dependence", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 320, pp 115–122, 2008.
12. H. Morrish, S. P. Yu, "*Magnetic Measurements on Individual Microscopic Ferrite Particles Near the Single-Domain,*" *Physical Review* 102, pp 670-673, 1956.

Archive of SID