

## بررسی خواص مغناطیسی و توانایی تولید گرما توسط نانوذرات

### $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ تهیه شده به روش همرسوبی

لیلا رخشا، سید مرتضی مسعودپناه<sup>\*</sup>، مرتضی تمیزی فر

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* masoodpanah@iust.ac.ir

#### چکیده:

در این پژوهش، نانوذرات فریت منگنز-کبالت  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) با روش همرسوبی تهیه شدند. تاثیر افزودنی  $Co^{2+}$  بر توزیع کاتیونی در مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی در ساختار اسپینل، خواص مغناطیسی و مشخصات تولید گرما در میدان مغناطیسی متناوب مورد ارزیابی قرار گرفتند. ساختار و توزیع کاتیونی بدست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس و طیف‌های رaman نشان دادند که کاتیون  $Co^{2+}$  عمده‌تاً وارد مکان‌های هشت وجهی می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان دادند که اندازه ذرات با افزودن کاتیون‌های کبالت  $Co^{2+}$  کاهش می‌یابد. خواص مغناطیسی نانوذرات  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  بدست آمده از روش مغناطیس سنج نمونه مرتضی نشان دادند که بیشترین میدان پسمانندزدای مغناطیسی (۷۹۰ Oe) و مغناطیس اشباع (۳۲/۸ emu/g) برای نانوذرات  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  حاصل شده است. نانوذرات  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  منجر به افزایش دما تا  $1^{\circ}\text{C}$  با نرخ اتلاف گرمای  $W/g$   $1/4$  می‌شوند، در حالی که این مقادیر برای پودرهای همرسوبی شده  $MnFe_2O_4$  به ترتیب برابر با  $0.25 W/g$  و  $4^{\circ}\text{C}$  هستند.

#### اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۳ دی ۱۳۹۶

پذیرش: ۲۳ بهمن ۱۳۹۶

#### کلید واژه:

فریت منگنز-کبالت، همرسوبی، خواص مغناطیسی، توان اتصال و پیزه

مغناطیسی متناوب خارجی فرآیند معکوس شدن مغناطیش در ذرات مغناطیسی رخ می‌دهد که با برگشت به حالت اولیه، گرما بطور پیوسته تولید می‌شود. به دلیل استفاده از امواج الکترومغناطیسی رادیو فرکانسی، نفوذ میدان مغناطیسی متناوب به داخل بافت به راحتی صورت می‌گیرد. بازده تبدیل انرژی مغناطیسی به گرما توسط نانوذرات نسبتاً کم است که یا استفاده از این روش درمانی را محدود می‌کند و

#### ۱- مقدمه

انرژی گرمایی وسیله‌ای مهم برای کاربردهای متفاوت در سیستم‌های پزشکی مانند دارو رسانی، گرما درمانی، شناسایی سلولی و غیره است. در میان روش‌های گرما درمانی، روش گرما درمانی مغناطیسی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی توجه قابل ملاحظه‌ای برای گرمایش انتخابی سلول‌های سرطانی یافته است [۱]. با اعمال یک میدان



ممکن است مغناطش اشیاع برحسب مقدار کیالت و توزیع کاتیونی، افزایش یا کاهش یابد [۷].

چندین روش شیمیایی مانند همروسوی، سنتز احتراق محلولی، هیدروترمال و تجزیه حرارتی برای تهیه نانوذرات فریت‌های اسپینل توسعه یافته‌اند [۸-۱۰]. در میان آنها، روش همروسوی روشی ساده، ارزان، تکرار پذیر و دسترس برای تولید انبوه نانوذرات مغناطیسی است. در این روش، هیدروکسیدهای فلزی بطور همزمان توسط عواملی چون  $\text{NH}_4\text{OH}$  و غیره رسوب داده می‌شوند. به دلیل اختلاط همگن اجزاء، محصولات نهایی بلا فاصله پس از همروسوی و یا با کلسانیاسیون بعدی در دماهای پایین بدست می‌آیند [۱۱].

در این پژوهش، ساختار، خواص مغناطیسی و توانایی تولید گرما توسط نانو ذرات  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  تهییه شده توسط همروسوی به عنوان تابعی از افزودنی کیالت بررسی شده‌اند. کیالت افزوده شده عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی شده و منجر به عدم توازن کاتیون‌های مغناطیسی در مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی و در نتیجه منجر به افزایش مغناطش اشیاع می‌شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

مواد  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NaOH}$  به عنوان پیش سازه برای سنتز همروسوی  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  بکار برده شدند. در این روش محلول آبی از مواد  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{NaOH}$  به ترتیب برابر با ۲ به  $x$  و  $1-x$  در ۱۰۰ سی سی آب م قطر حل شدند. ۵۰ سی سی

یا نیازمند استفاده از مقادیر زیادتر نانو ذرات بوده که منجر به اثرات مضر جانبی می‌شود. بنابراین، تلاش‌های زیادی برای توسعه نانو ذرات مغناطیسی جدید یا بهبود عملکرد نانوذرات مغناطیسی موجود انجام گرفته است [۲]. معیار ارزیابی نانوذرات مغناطیسی توان اتلاف ویژه است که به اندازه و شکل ذرات، مغناطش اشیاع و ناهمسانگردی مغناطیسی ذرات بستگی دارد. این ویژگی‌ها توسط کنترل ترکیب و روش سنتز قابل تنظیم هستند. لی و همکارانش [۳] با استفاده از تزویج تبادلی بین هسته سخت مغناطیسی و پوسته نرم مغناطیسی توانستند خواص مغناطیسی را کنترل و در نتیجه توان اتلاف ویژه را بهبود دهند.

فریت‌های اسپینل مغناطیسی ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) همچون  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و غیره به دلیل زیست سازگاری، پایداری شیمیایی و خواص مغناطیسی مناسب بطور وسیعی به عنوان تولید کننده گرما در گرما درمانی مغناطیسی استفاده شده‌اند [۴]. در میان فریت‌های اسپینل مغناطیسی، توجه خاصی به نانوذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  به عنوان جایگزینی برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در کاربردهای پزشکی صورت گرفته است که ناشی از پایداری شیمیایی و خواص مغناطیسی بیشتر آنها است [۵]. نانو ذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  با مغناطش اشیاع زیاد و ناهمسانگردی مغناطیسی متوسط گزینه مناسبی برای استفاده در کاربردهای پزشکی هستند [۵]. توزیع کاتیونی روشن مناسبی برای تنظیم خواص مغناطیسی است که در فریت‌های مغناطیسی چون  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  و غیره اثبات شده است [۶]. افزودن  $\text{Co}^{2+}$ ، ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری و لذا میدان پسماندزدای مغناطیسی را افزایش می‌دهد، اگرچه



به قطر ۵ سانتی‌متر بود انجام شد. میدان مغناطیسی متناوب خارجی با فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز و دامنه میدان ۱۰۰ اورستد اعمال شد. افزایش دما با استفاده از ترمومتر الکلی با دقت  $^{\circ}\text{C} \pm 1$  اندازه گیری شد. نرخ اتلاف گرما تحت میدان مغناطیسی متناوب بر اساس رابطه ذیل محاسبه می‌شود [۱۲]:

$$\text{SLP} = C \left( \frac{dT}{dt} \right) \left( \frac{m_s}{m_m} \right) \quad (1)$$

که در آن  $C$  ظرفیت گرمایی ویژه سوسپانسیون ( $\text{J/g}^{\circ}\text{C}$ )،  $(dT/dt)$  شیب اولیه منحنی دما بر حسب زمان و  $m_s$  جرم سوسپانسیون و  $m_m$  جرم ماده مغناطیسی موجود در سوسپانسیون است.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الف الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  را بر حسب مقدار کاتیون کیالت افزوده شده نشان می‌دهد. همه پیک‌های اندیس گذاری شده (۴۰۰)، (۳۱۱)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی  $\text{Fd}3\text{m}$  است. به علاوه، الگوهای XRD نشان می‌دهند که پودرهای هم‌رسوبی شده تک فاز و بدون فاز ناخالصی هستند. با افزایش مقدار کیالت، پیک‌های پراشی پهنتر می‌شوند که مربوط به کاهش اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای ناشی از جایگزینی کیالت است. نتایج اصلاح رایتلود الگوی XRD پودرهای  $\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  در شکل ۲ نشان داده شده‌اند که پارامترهای تطبیقی مناسبی چون  $R_{wp}$  برابر با ۱۲ درصد و  $\chi^2$  برابر با  $1/2$  دارند. توزیع کاتیونی، پارامتر

محلول ۸ مولار سود به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. محلول سود بصورت قطره قطره به  $100 \text{ mL}$  دمای  $80^{\circ}\text{C}$  مخلوط حاوی کلریدهای فلزی که تا دمای  $100^{\circ}\text{C}$  شده است افزوده شد. رسوبات سیاه رنگ حاصل جمع آوری و با آب مقطر چندین مرتبه شستشو شدند و در نهایت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت در اتمسفر هوا خشک شدند.

نانوذرات حاصل در محلول حاوی  $4 \text{ g/L}$  اسید اولئیک با استفاده از امواج فرماصوت با توان  $300 \text{ W}$  به مدت  $30 \text{ s}$  دقیقه پراکنده شدند.  $100 \text{ mL}$  محلول اسید استیک درصد وزنی که حاوی  $10\%$  گرم چیتوسان بود در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به محلول فوق افزوده شد. سوسپانسیون حاصل مجدداً به مدت یک ساعت تحت امواج فرماصوت قرار گرفته و سپس  $3 \text{ mL}$  محلول گلوتارآلدهید  $25 \text{ mL}$  درصد وزنی

جهت برقراری پیوند جانبی چیتوسان‌ها افزوده شد.

آنالیز فازی توسط پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PANalytical X'pert CuK $\alpha$  با استفاده از تابش تکفام مورد بررسی قرار گرفت. به علاوه، الگوهای پراش پرتو ایکس تحت آنالیز رایتلود با استفاده از برنامه MAUD برای

تعیین پارامتر شبکه‌ای و توزیع کاتیونی قرار گرفته‌اند. مرفلولوژی و ریزساختار نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روشنی نشر میدانی TESCAN Vega II مشاهده شدند. خواص مغناطیسی نمونه‌ها در دمای محیط توسط مغناطومتر نمونه مرتعش ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر مورد ارزیابی قرار گرفتند.

گرمايش القایی سوسپانسیون حاوی نانوذرات پوشش داده شده با چیتوسان با استفاده از مبدل القایی که حاوی کویلی



می‌تواند با استفاده از رابطه ذیل براساس توزیع کاتیونی محاسبه شود [۱۷]:

$$\alpha_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \left[ (r_A + R_O) + \sqrt{3(r_B + R_O)} \right] \quad (2)$$

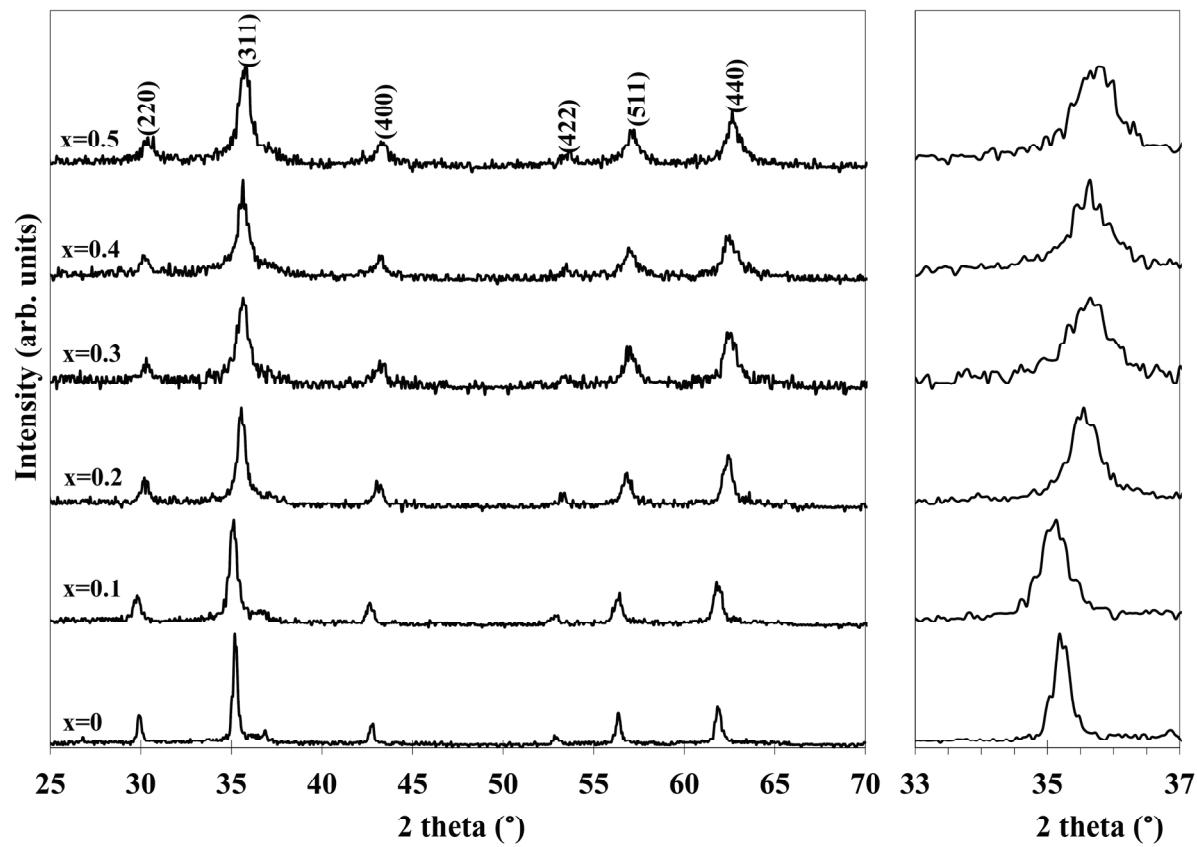
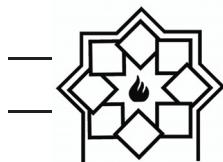
که در آن  $r_A$  و  $r_B$  اندازه متوسط مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی هستند که براساس توزیع کاتیونی بدست می‌آیند و  $R_O$  شاع آبیون اکسیژن است. توافق بین پارامتر شبکه‌ای تئوری و تجربی ارائه شده در جدول ۱ بطور غیر مستقیم توزیع کاتیونی را اثبات می‌کند [۱۷].

طیف‌های رامان نانو ذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  در محدوده  $200\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۳ ارائه شده‌اند. فرکانس مدهای فونونی فعال رامان شامل  $\text{A}1g$ ,  $(1, \text{T}2g(1), \text{T}2g(2), \text{E}g)$  با استفاده از برازش خط لورنتز تعیین شده و در شکل ۳ ارائه شده‌اند. پیک‌های رامان بیش از  $600 \text{ cm}^{-1}$  عمدها مربوط به حرکت اکسیژن در گروه چهار وجهی  $\text{AO}_4$  (مکان‌های A) هستند، در حالی که پیک‌های رامان کمتر از  $600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هشت وجهی  $\text{BO}_4$  (مکان‌های B) هستند [۱۸]. در اثر افزودن کبالت، مدهای  $\text{A}1g$  به دلیل غلبه ارتعاش پیوند  $\text{Co-O}$  به سمت عدد موجی بالاتر جا به جا می‌شود. مساحت کمتر مدهای  $\text{A}1g$  نسبت به مدهای  $\text{T}2g$  نشان دهنده سهم بیشتر ارتعاشات هشت وجهی است که این امر توسط زینین و همکارانش [۱۹] در مطالعه سیستماتیک طیف‌های رامان  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  به ازای مقادیر متفاوت تیتانیم دوپه شده نشان داده شده است.

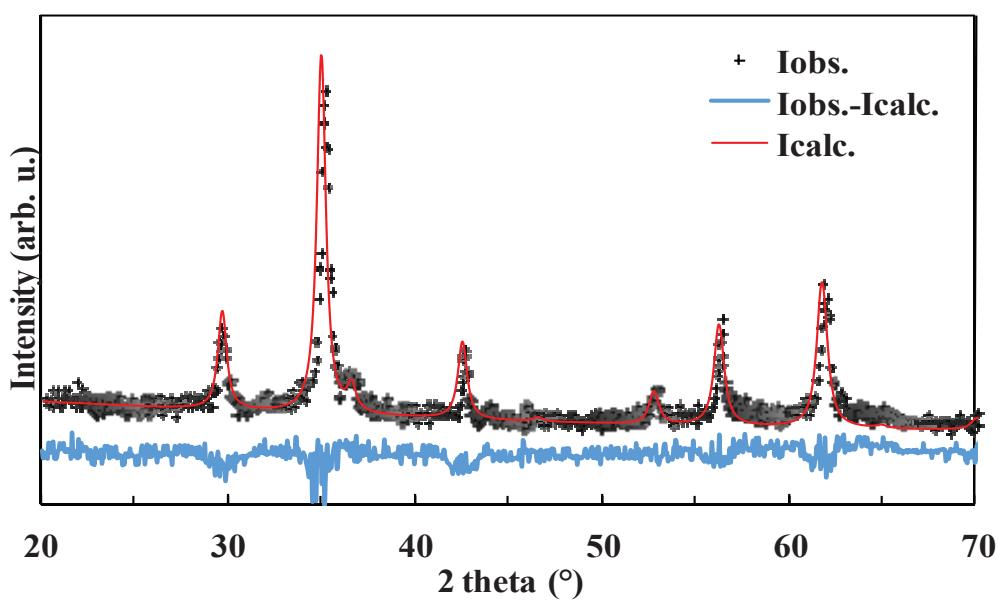
شبکه‌ای تجربی و پارامتر شبکه‌ای تئوری در جدول ۱ ارائه شده‌اند. پارامتر شبکه‌ای نیز از  $8/3645$  به  $8/2454$  آنگستروم کاهش می‌یابد که مربوط به شاعهای متفاوت کاتیون‌های کبالت و منگنز و بر اساس قانون و گارد<sup>۱</sup> است. شاع آبیونی ( $\text{Co}^{2+}$ ) ( $0.78 \text{ \AA}$ ) کوچکتر از کاتیون  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.83 \text{ \AA}$ ) است [۱۳]. تغییرات پارامتر شبکه‌ای باعث جایی پیک‌های الگوی پراش به زاویایی پراشی بزرگتر براساس قانون براگ می‌شود، که در شکل ۱ بوضوح قابل مشاهده است.

فریتهای اسپینل  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  دارای سیستم بلوری مکعبی هستند که از ۳۲ اتم اکسیژن با چیدمان فشرده تشکیل شده‌اند. در این ساختار ۶۴ مکان بین نشین چهار وجهی و ۳۲ مکان بین نشین هشت وجهی وجود دارد که از آنها ۸ مکان چهار وجهی (A) و ۱۶ مکان هشت وجهی بصورت تصادفی توسط کاتیون‌های  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  اشغال شده‌اند [۱۴]. اشغال مکان‌های بین نشین توسط کاتیون‌ها از طریق عواملی چون شاع آبیونی، میدان بلوری، آرایش الکترونی و قطبش آبیونی به نوع کاتیون وابسته است [۱۵]. براین اساس، کاتیون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  ترجیح خاصی برای مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی ندارند. اما کاتیون‌های  $\text{Co}^{2+}$  مکان‌های هشت وجهی را ترجیح می‌دهند [۱۶]. توزیع‌های کاتیونی که با استفاده از روش رایتلود بدست آمده‌اند، در جدول ۱ ارائه شده‌اند. این جدول نشان می‌دهد که کاتیون‌های کبالت عمدها وارد مکان‌های هشت وجهی شده و کاتیون‌های منگنز را به مکان‌های چهار وجهی جا به جا کرده‌اند. پارامتر شبکه‌ای تئوری

<sup>1</sup> Vegard's law



شکل ۱ - (الف) الگوهای XRD فریت‌های نانوذرات  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  و (ب) جای پیک پراشی (۳۱۱) بر حسب مقدار  $x$

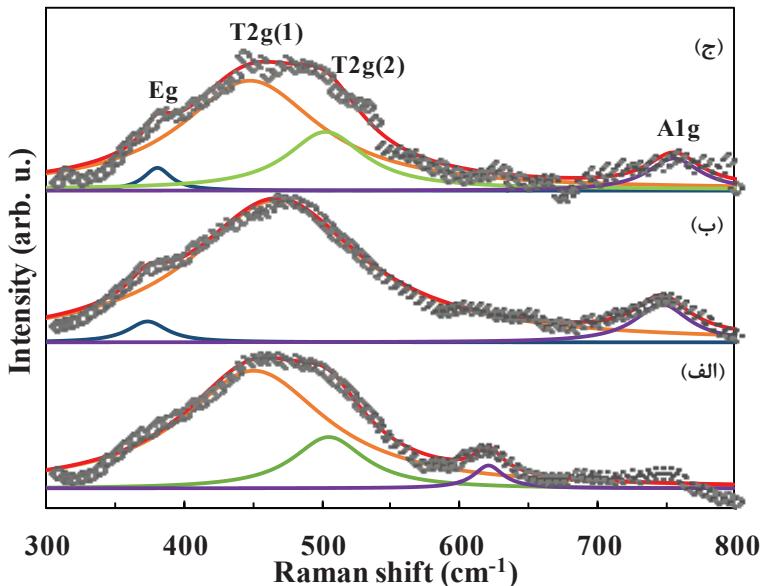


شکل ۲ - الگوی XRD و نتایج رایتلود پودرهای همرسوی شده  $Mn_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$



جدول ۱- توزیع کاتیونی، پارامتر شبکه‌ای تجربی  $a_{\text{exp}}$ ، پارامتر شبکه‌ای تئوری  $a_{\text{th}}$   
و بر حسب مقدار کبالت افزوده شده

$a_{\text{exp}} (\text{\AA})$	$a_{\text{th.}} (\text{\AA})$	توزیع کاتیونی	ترکیب
۸/۳۶۴۵	۸/۴۹۴۶	$(\text{Mn}_{0.66}\text{Fe}_{0.44})_{\text{A}}[\text{Mn}_{0.44}\text{Fe}_{1.66}]_{\text{B}}\text{O}_4$	•
۸/۳۲۲۵	۸/۲۷۶۲	$(\text{Mn}_{0.60}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{0.38})_{\text{A}}[\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_{1.62}]_{\text{B}}\text{O}_4$	•/۱
۸/۲۷۶۵	۸/۲۷۱۷	$(\text{Mn}_{0.62}\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_{0.31})_{\text{A}}[\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{1.69}]_{\text{B}}\text{O}_4$	•/۲
۸/۲۶۹۸	۸/۲۶۶۸	$(\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.09}\text{Fe}_{0.26})_{\text{A}}[\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.21}\text{Fe}_{1.74}]_{\text{B}}\text{O}_4$	•/۳
۸/۲۶۰۵	۸/۲۵۹۷	$(\text{Mn}_{0.60}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.27})_{\text{A}}[\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{1.73}]_{\text{B}}\text{O}_4$	•/۴
۸/۲۴۵۴	۸/۲۳۱۴	$(\text{Mn}_{0.50}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.35})_{\text{A}}[\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}]_{\text{B}}\text{O}_4$	•/۵

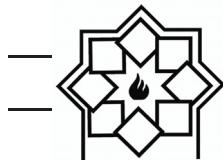


شکل ۳- طیف‌های رامان نانوذرات (الف) (ب) و (ج)  $\text{Mn}_0.7\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{Mn}_0.8\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  و  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

منگنز-اکسیژن نسبت داد که انرژی اکتیواسیون ورود کبالت به شبکه اسپینل فربت منگنز را دشوار و درنتیجه تشکیل و رشد فربت را به تاخیر می‌اندازد.

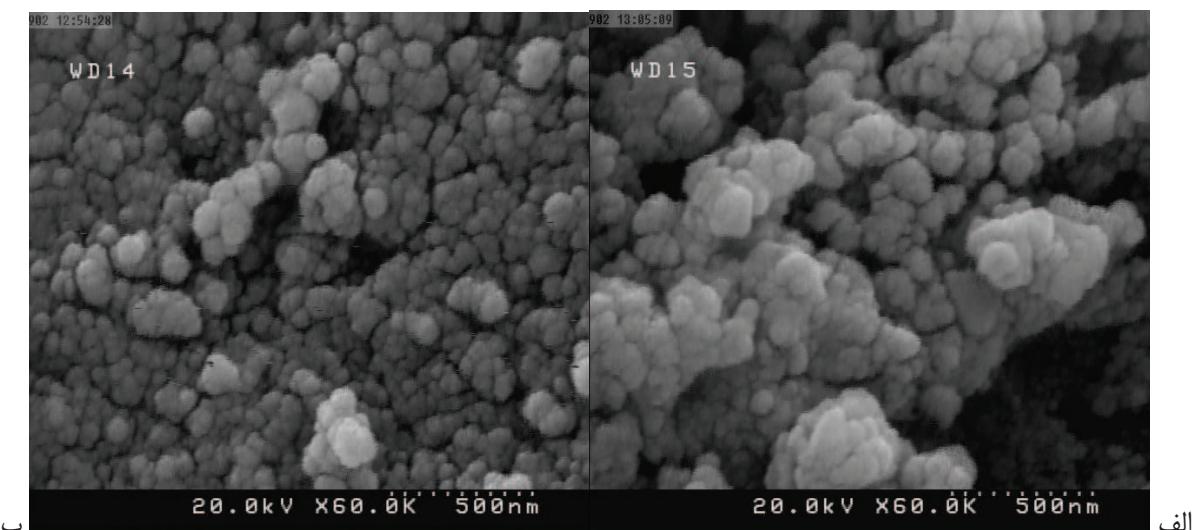
منحنی‌های هیسترزیس نانوذرات  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  در شکل ۵ ارائه شده‌اند. مقادیر مغناطیش اشباع و میدان پسمانندزدای مغناطیسی به عنوان تابعی از افزودنی کبالت در شکل ۶ ارائه شده‌اند. نانوذرات تولید شده رفتار فری

شکل ۴ تصاویر ریزساختاری نانوذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{Mn}_0.7\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  کروی شکل با اندازه متوسط ۱۱۰ نانومتر و توزیع اندازه نسبتاً پهن هستند. اما با افزودن کبالت، اندازه ذرات به ۶۵ نانومتر کاهش یافته و توزیع اندازه ذره‌ای پهن تر می‌شود. دلیل کوچکتر شدن اندازه ذرات با افزودن کبالت را می‌توان به بیشتر بودن انرژی پیوندی کبالت-اکسیژن نسبت به

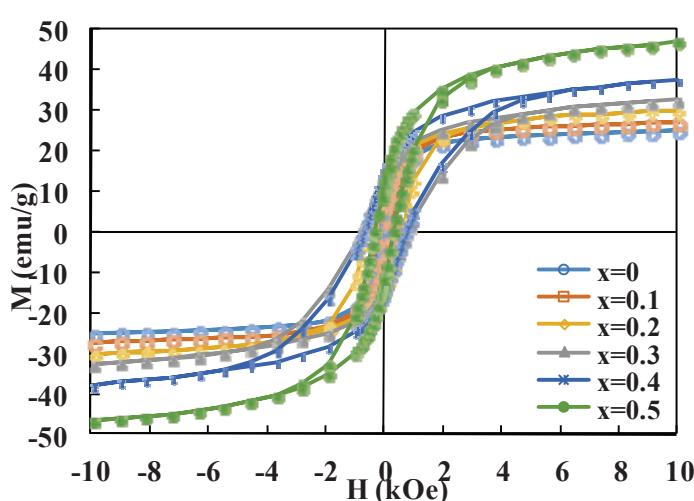


اشباع برابر با جمع برداری ممان‌های مغناطیسی در زیرشبکه‌های (A) و [B] است [۲۰]. وجود مقادیر بیشتر کاتیون‌های  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  با ممان‌های مغناطیسی به ترتیب ۳ و ۵ مگنتون بوهر در مکان‌های هشت وجهی در مقادیر زیادتر افزودنی کجالت ممان مغناطیسی مکان‌های [B] را افزایش و در نهایت ممان مغناطیسی کل افزایش می‌یابد.

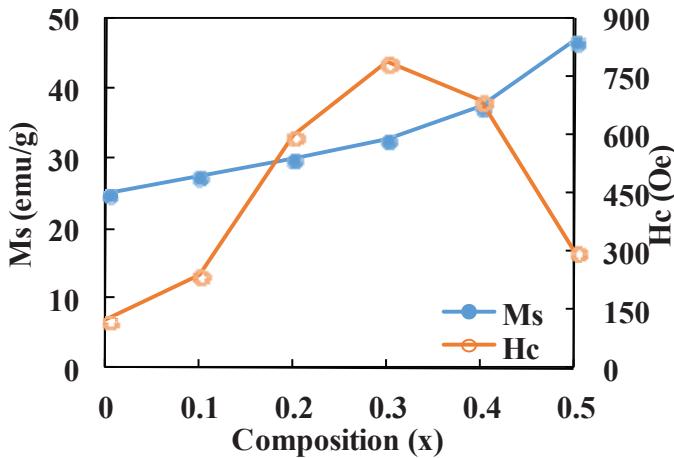
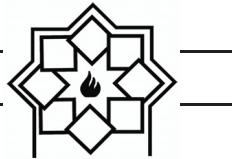
مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. با افزودن کجالت، مغناطش اشباع بطور پیوسته از ۲۵ به ۴۷ emu/g به افزایش می‌یابد. فریت‌های اسپینل دارای دو زیر شبکه چون (A) و [B] برای کاتیون‌های مغناطیسی هستند که اندرکنش ابرتبدالی کاتیون‌ها در این زیرشبکه‌ها از طریق آنیون‌های اکسیژن نظم مغناطیسی در فریت‌های اسپینل مغناطیسی را کنترل می‌کند. براساس مدل نیل، مغناطش



شکل ۴- تصاویر ریزساختاری نانوذرات (الف) و (ب)  $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  و  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$



شکل ۵- حلقه هیسترزیس پودرهای همرسوبی شده  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

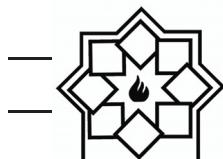


شکل ۶- تغییرات مغناطیش اشباع و میدان پسماندزدای مغناطیسی بر حسب مقدار افزودنی کبالت

افزایش دما تا  $4^{\circ}\text{C}$  با نرخ اتلاف گرمای  $W/\text{g} \cdot 35/0$  در مقایسه با  $8^{\circ}\text{C}$  و  $W/\text{g} \cdot 1/4$  برای پودرهای  $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  همروسوی شده می‌شود. مکانیسم‌های اصلی تولید گرما توسط نانوذرات مغناطیسی تحت میدان مغناطیسی متناوب شامل جریان‌های گردابی، افت‌های هیسترزیس و افت‌های آسایشی (براونی و نیل) است. تغییر سریع شار مغناطیسی در ذرات بزرگ (در حدود سانتی‌متر) منجر به گرمایش مقاومتی توسط جریان‌های گردابی می‌شود [۲]. افت هیسترزیس بدلیل فرآیندهای مغناطیش برگشت ناپذیر تحت میدان مغناطیسی متناوب در نانوذرات فرومغناطیسی است. اما نانوذرات سوپر پارامغناطیس گرما را توسط آسایش براونی (یعنی چرخش ذرات برای قرار گرفتن در راستای میدان مغناطیسی) و آسایش نیل (یعنی چرخش ممان مغناطیسی اتم‌های داخل ساختار بلوری در راستای میدان مغناطیسی) تولید می‌کنند. اندازه ذره بحرانی برای گذر از رفتار فری مغناطیس به رفتار سوپر پارامغناطیس برای  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  برابر  $42$  نانومتر است [۲۲]. بر این اساس، افت هیسترزیس مکانیسم اصلی تولید گرما برای پودرهای

میدان پسماندزدای مغناطیسی نانوذرات  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  با افزایش افزودنی کبالت از  $x=0$  تا  $x=0.3$  از  $125$  تا  $790$  و سپس به مقدار  $300$  Oe برای  $x=0.5$  کاهش می‌یابد. افزایش میدان پسماندزدای مغناطیسی مربوط به ناهمسانگردی قوی کاتیون‌های کبالت در مکان‌های هشت‌وجهی است. اما کاهش میدان پسماندزدای مغناطیسی برای مقدادر  $x \geq 0.3$  احتمالاً مربوط به کاهش اندازه ذرات و کاهش بلورینگی نانوذرات است [۲۱]. با کاهش اندازه ذرات، میدان پسماندزدای مغناطیسی بدلیل تبدیل شدن ذرات چند سامانه به تک سامانه افزایش می‌یابد، اما اگر اندازه ذرات از حد بحرانی مربوط به ذرات تک سامانه کمتر شود، به دلیل کاهش انرژی ناهمسانگردی در مقایسه با انرژی حرارتی، مکوس شدن ممان‌های مغناطیسی آسان‌تر رخ داده و باعث کاهش میدان پسماندزدای مغناطیسی می‌شود [۲۰].

منحنی‌های دما بر حسب زمان برای نانوذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  همروسوی شده در اثر اعمال میدان مغناطیسی متناوب با دامنه  $100$  Oe و فرکانس  $100$  kHz در شکل ۷ ارائه شده‌اند. نانوذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  منجر به

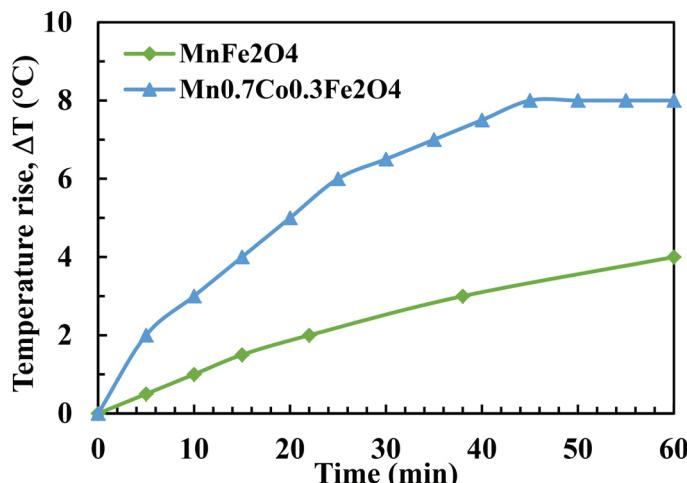


پسماندزدای مغناطیسی مساحت داخل حلقه هیسترزیس و توان اتلاف انرژی را تعیین می‌کند. بدین ترتیب، توان اتلاف انرژی زیاد برای نانوذرات همروسوی شده  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  می‌تواند مربوط به ترکیب مناسب مغناطش اشباع و میدان پسماندزدای مغناطیسی باشد.

همروسوی شده  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  است. مقدار گرمای تولید شده بر واحد حجم عبارتست از حاصلضرب فرکانس و مساحت حلقه هیسترزیس [۲۳]:

$$SLP = \mu_0 f \phi M dH \quad (3)$$

که در آن  $f$  فرکانس میدان مغناطیسی متناظر،  $M$  مغناطش و  $H$  میدان مغناطیسی اعمالی است. مغناطش اشباع و میدان



شکل ۷- منحنی دما بر حسب زمان نano ذرات  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  و  $MnFe_2O_4$  در دامنه میدان اعمالی ۱۰۰ Oe و فرکانس ۱۰۰ kHz

کاتیونی و اندازه ذرات مرتبط شدند. نانوذرات  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  دارای توان اتلاف ویژه برابر با  $1/4 W/g$  است که به مکانیسم هیسترزیس ارتباط داده شد.

#### مراجع

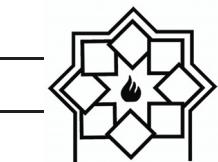
- [1] T.-Y. Liu, S.-H. Hu, D.-M. Liu, S.-Y. Chen, I.W. Chen, Biomedical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses, Nano Today, Vol 4, pp. 52-65, 2009.

#### ۴- نتیجه‌گیری

روش همروسوی برای تهیه نانوذرات تکفاز  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  بکاربرده شد. توزیع کاتیون‌ها بین مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی به مقدار کبالت افزوده شده بستگی داشت. کبالت افزوده شده عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی شدند. با افزودن کبالت، مغناطش اشباع بطور پیوسته از ۲۵ به ۴۷ emu/g افزایش یافت در حالی که میدان پسماندزدای مغناطیسی ابتدائاً از ۱۲۵ به ۷۹.۰ Oe برای  $x=0$  به  $x=0.3$  افزایش یافته و سپس به ۳۰۰ Oe برای  $x=0.5$  کاهش یافت که به تغییرات توزیع

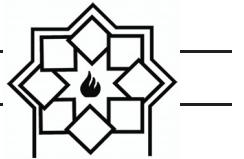


- Optimization, ACS Nano, Vol 7, pp.8990-9000, 2013.
- [7] C. Fernandes, C. Pereira, M. P. Fernandez-Garcia, A. M. Pereira, A. Guedes, R. Fernandez-Pacheco, A. Ibarra, M. R. Ibarra, J. P. Araujo, C. Freire, Tailored design of  $\text{CoxMn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoferrites: a new route for dual control of size and magnetic properties, Journal of Materials Chemistry C, Vol 2, pp.5818-5828, 2014.
- فرهود حیدری، مهرداد منطقیان، سید سلمان سید افچه‌ی، سنتر نانوذرات کامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی-پلی آنیلین-فریت نیکل و بررسی خواص ساختاری آن، مجله علم و مهندسی سرامیک، دوره ۵ شماره ۲ - (۱۳۹۵-۶)
- [8]
- [9] S. A. Seyyed Ebrahimi, S. M. Masoudpanah, H. Amiri, M. Yousefzadeh, Magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles obtained by SHS and sol-gel autocombustion techniques, Ceramics International, Vol 40, pp.6713-6718, 2014.
- [10] J. Kwon, J.-H. Kim, S.-H. Kang, C.-J. Choi, J.A. Rajesh, K.-S. Ahn, Facile hydrothermal synthesis of cubic spinel  $\text{AB}_2\text{O}_4$  type  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystallites [2] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 324, pp. 903-915, 2012.
- [3] J.-H. Lee, J.-t. Jang, J.-s. Choi, S.H. Moon, S.-h. Noh, J.-w. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K.I. Park, J. Cheon, Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction, Nat Nano, Vol 6, pp. 418-422, 2011.
- [4] N. Venkatesha, S. M. Pudakalakatti, Y. Qurishi, H. S. Atreya, C. Srivastava,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  core-shell nanoparticles as a potential contrast agent for magnetic resonance imaging, RSC Advances, Vol 5, pp.97807-97815, 2015.
- [5] M. M. Cruz, L.P. Ferreira, J. Ramos, S. G. Mendo, A. F. Alves, M. Godinho, M. D. Carvalho, Enhanced magnetic hyperthermia of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, Vol 703, pp.370-380, 2017.
- [6] R. Chen, M. G. Christiansen, P. Anikeeva, Maximizing Hysteretic Losses in Magnetic Ferrite Nanoparticles via Model-Driven Synthesis and Materials



Cambridge University Press, Cambridge, 1994.

- [16] N. A. Spaldin, Magnetic materials: fundamentals and applications, Cambridge University Press 2010.
- [17] H. M. Zaki, S. Al-Heniti, N. Al Shehri, New scheme for cation distribution and electrical characterization of nanocrystalline aluminum doped magnesium ferrite  $MgAl_xFe_{2-x}O_4$ , *Physica B: Condensed Matter*, Vol 436, pp.157-163, 2014.
- [18] S. M. Masoudpanah, M. Hasheminisari, A. Ghasemi, Magnetic properties and photocatalytic activity of  $ZnFe_{2-x}La_xO_4$  nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol 80, pp.487-494, 2016.
- [19] P. Zinin, L. Tatsumi-Petrochilos, L. Bonal, T. Acosta, J. Hammer, S. Gilder, M. Fuller, Raman spectroscopy of titanomagnetites: Calibration of the intensity of Raman peaks as a sensitive indicator for their Ti content, *American Mineralogist*, Vol 96, pp.1537-1546, 2011.
- [20] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction and their electrochemical performance, *Applied Surface Science*, Vol 413, pp.83-91, 2017.
- [11] N. Aliyan, S. M. Mirkazemi, S. M. Masoudpanah, S. Akbari, The effect of post-calcination on cation distributions and magnetic properties of the coprecipitated  $MgFe_2O_4$  nanoparticles, *Applied Physics A*, Vol 123, pp.446, 2017.
- [12] V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, M. R. Phadatare, S. H. Pawar, Induction heating studies of combustion synthesized  $MgFe_2O_4$  nanoparticles for hyperthermia applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 332, pp.48-51, 2013.
- [13] R. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, Vol 32, pp.751-767, 1976.
- [14] K. E. Sickafus, J.M. Wills, N. W. Grimes, Structure of Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 82, pp.3279-3292, 1999.
- [15] R. Valenzuela, Magnetic Ceramics,



to magnetic materials, John Wiley & Sons, New Jersay, 2011.

- [21] S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, S. G. Stepin, H. Szymczak, C. E. Botez, Effect of the size factor on the magnetic properties of manganite  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , Physics of the Solid State, Vol 50, pp.886-893, 2008.
- [22] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran, Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, Applied Physics Reviews, Vol 2, pp.041302, 2015.
- [23] S.-h. Noh, W. Na, J.-t. Jang, J.-H. Lee, E.J. Lee, S.H. Moon, Y. Lim, J.-S. Shin, J. Cheon, Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis, Nano Letters, Vol 12, pp.3716-3721, 2012.