

سنتر و بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت-روی به روش

هم‌رسوبی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

بهرروز شاه‌بهرامی^۱، سید محمود ربیعی^{۱*}، رضا شنیدپور^۱، حامد سلیمی کناری^۲^۱ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل^۲ دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران

* rabiee@nit.ac.ir

چکیده:

نانوذرات فریت کبالت-روی به روش هم‌رسوبی سنتز شدند. در فرآیند حاضر، نانو ذرات در pHهای مختلف رسوب داده شده، سپس در دمای 750°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تشکیل ترکیبات تک‌فازی از فریت-کبالت - روی را در همه نمونه‌ها تأیید نمود. محاسبات ویلیامسون-هال نشان داد که مقدار کرنش در نمونه تهیه شده در $\text{pH} = 8$ معادل 7×10^{-4} می‌باشد. این مقدار برای pH های ۱۱ و ۱۴ به ترتیب به 1×10^{-4} و 1×10^{-3} افزایش یافت. بر همین اساس بالاترین مقدار قطر کریستالیت در $\text{pH} = 14$ برابر $51/35 \text{ nm}$ بدست آمد. تصاویر میکروسکپ الکترونی نشر میدانی (FESEM)، توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات با میانگین اندازه‌ی برابر $38/9$ ، $50/1$ و $30/7$ نانومتر را به ترتیب برای نمونه‌های رسوب شده در pH های ۸، ۱۱ و ۱۴ نشان داد. با بررسی خواص مغناطیسی به کمک آنالیز مگنتومتر نمونه ارتعاشی (VSM)، مشخص شد که پارامترهای مغناطش اشباع (Ms)، ثابت انیزوتروپی (K) و گشتاور مغناطیسی (NB) نمونه‌ها در pH های مختلف، متفاوت است. این ویژگی‌ها برای نمونه تهیه شده در $\text{pH} = 8$ به ترتیب برابر $95/48 \text{ emu/g}$ ، 10^3 erg/Oe 14×10^3 و $4/06$ به دست آمدند، در حالی که در $\text{pH} = 11$ به 10^3 erg/Oe $11/712 \times 10^3$ و $15/358 \times 10^3 \text{ erg/Oe}$ افزایش یافته و در $\text{pH} = 14$ به $11/98 \text{ emu/g}$ ، 10^3 erg/Oe $11/712 \times 10^3$ و $3/49$ تغییر یافتند. نتایج نشان داد که تغییر در پارامترهای ریزساختاری ناشی از تفاوت pH، تأثیر چشمگیری بر خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۰ مرداد ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۷ شهریور ۱۴۰۰

صفحه ۹۱ تا صفحه ۱۰۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

فریت کبالت، فریت روی،

هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.8.1

:DOR

مکعبی به هم فشرده، با ۸ فضای تتراهدرال (A) و ۱۶ موقعیت اکتاهدرال (B) اشغال شده تشکیل شده‌اند. این فریت‌ها به دو گروه نرمال و معکوس تقسیم می‌شوند. در اسپینل نرمال، تمام ۸ عنصر ۲ ظرفیتی در موقعیت‌های تتراهدرال و همه ۱۶ عنصر ۳ ظرفیتی در فضاهای

۱- مقدمه

فریت‌های اسپینلی با فرمول عمومی MFe_2O_4 یا $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (M: Fe, Co, Ni, Zn) و یا ترکیبی از این عناصر (است) از یک سلول شبکه با ۳۲ اتم اکسیژن در موقعیت‌های



اکتاهدراال قرار می‌گیرند. در صورتی که در اسپینل معکوس نیمی از عناصر ۳ ظرفیتی در فضاهای تتراهدراال و نصف دیگر در موقعیت کتاهدراال می‌نشینند و عناصر ۲ ظرفیتی نیز در فضای اکتاهدراال قرار می‌گیرند [۱-۳]. اشغال و جانشینی کاتیونی می‌تواند به‌طور موثری بر جهش الکترونی و اصلاح خواص مغناطیسی و در نتیجه کاربرد فریت‌ها اثر بگذارد [۴-۷]. با توجه به این ویژگی و دستیابی به خواص متنوعی چون نفوذپذیری مغناطیسی، نیروی وادارندگی، ثابت ناهمسانگردی، مغناطش اشباع (M_s)، سختی مکانیکی و پایداری فیزیکی و شیمیایی حوزه استفاده از این مواد متنوع است. بر این اساس تحقیقات بسیار زیادی در مورد سنتز و تأثیر تزریق عناصر مختلف ۲ و یا ۳ ظرفیتی به درون ساختار فریت کبالت و خواص مغناطیسی فریت‌ها صورت پذیرفته است [۵-۱۳]. در این میان، فریت کبالت به دلیل خواصی چون نفوذپذیری مغناطیسی بالا^۱، نیروی وادارندگی بالا^۲، بزرگ‌تر از ۵۰ KOe؛ مغناطش اشباع (M_s) خوب^۳، ۸۰ emu/g؛ سختی مکانیکی و پایداری فیزیکی و شیمیایی عالی مورد توجه بوده و کاندید مناسبی برای ذخیره‌سازهای مغناطیسی دانسیته بالا^۴، فناوری سیال مغناطیسی^۵، رهایش دارو^۶، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)^۷، هایپرترمیای مغناطیسی (MH)^۸ جهت بافت‌های سرطانی و

^۱ high permeability

^۲ High coercive force

^۳ good saturation magnetization

^۴ high-density magnetic recording

^۵ ferrofluid technology

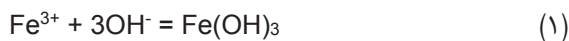
^۶ drug delivery

^۷ magnetic resonance imaging

^۸ Magnetic hyperthermia

مواد جاذب رادار^۹ (RAM) است [۱۳]. فریت کبالت ($CoFe_2O_4$) ساختار اسپینل معکوس دارد. لذا، یون‌های کبالت ۲ ظرفیتی در موقعیت B و نیمی از یون‌های آهن ۳ ظرفیتی در فضای A و نصف دیگر آن در فضای B قرار دارند [۴، ۱۴ و ۱۵]. از طرفی عنصر روی ماده‌ای است کم‌هزینه و تزریق آن به درون فریت کبالت برای رسیدن به خواص مغناطیسی مطلوب به ویژه برای کاربردهای هایپرترمیایی مورد توجه بسیاری از دانشمندان است. فریت روی یک اسپینل نرم است که یون‌های روی ۲ ظرفیتی در موقعیت تتراهدراال قرار دارند و همه یون‌های آهن ۳ ظرفیتی در فضای اکتاهدراال می‌نشینند [۲]. در نتیجه فریت کبالت جانشین شده با روی ساختار اسپینلی تغییر یافته‌ای مانند $(Zn^{2+}_xFe^{3+}_{1-x})A[Co^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{1+x}]BO_4$ خواهد داشت [۱۶].

بدیهی است که خواص فریت‌های سنتزی به اندازه، شکل، توزیع ذرات و ترکیب شیمیایی بستگی دارد [۱۷]. شماری از روش‌های تهیه نانو ذرات مغناطیسی (سنتز فاز گازی، سنتز فاز جامد و سنتز فاز مایع) مطرح هستند. اگرچه، نانوذرات یکنواختی با بهره‌گیری از برخی از این روش‌ها سنتز شده‌اند، کنترل دقیق اندازه، شکل و سطح آن‌ها عموماً مورد چالش است [۸، ۱۸، ۱۹]. در میان روش‌های سنتز، هم‌رسوبی روشی آسان و مرسوم برای سنتز نانوذرات مغناطیسی (فریت‌ها و اکسیدهای فلزی) از محلول‌های نمک‌آبی است. فریت‌ها معمولاً در یک محیط آبی با واکنش شیمیایی طبق معادلات ۱ تا ۴ سنتز می‌شوند [۱۷، ۱۹].



^۹ Radar absorption materials

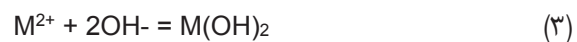
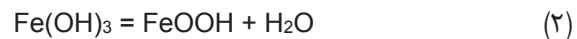


اثر مقدار pH مورد استفاده در رسوب گذاری بر خواص ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات سنتزی پرداخته می شود.

۲- فعالیت های تجربی

به منظور سنتز فریت کبالت روی به روش هم رسوبی، نیترات آهن (III) ۹ آبه $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ (مرک)، نیترات کبالت (II) ۶ آبه $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (مرک)، نیترات روی ۴ آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (مرک)، و هیدروکسید سدیم (NaOH) (مرک) به عنوان مواد استفاده شدند.

جهت تعیین اثر pH بر روند سنتز فریت کبالت - روی، در شرایط نسبت مولی ثابت عنصر روی به میزان ۰/۴ مول $(\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ ، ابتدا محلول های ۰/۵ مولار از هر کدام از مواد اولیه بر روی همزن مغناطیسی با دور ۴۰۰ rpm و دمای 50°C به مدت ۱۰ دقیقه تهیه گردید. محلول های ساخته شده با یکدیگر مخلوط شدند. pH مخلوط حاصل به کمک محلول NaOH در مقادیر ۸، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۴ تنظیم شد. پس از رساندن محلول به pH مورد نظر، محلول حاصل تحت دمای 80°C به مدت ۵ ساعت با سرعت ۷۰۰ rpm هم زده شد. رسوبات حاصل چندین مرتبه با آب مقطر شسته شدند. رسوبات تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در 110°C خشک شدند. شایان ذکر است که با افزایش اولین قطرات سود به محلول، رسوبات برگه ای شکل در محلول تشکیل گردید و با افزایش مقدار سود حجم رسوبات بیش تر و رنگ محلول نیز از قهوه ای - آلبالویی به سمت قهوه ای تغییر یافت، به گونه ای که رسوبات نهایی به رنگ قهوه ای تیره درآمد. به منظور تعیین دمای کلسیناسیون از یک نمونه آنالیز

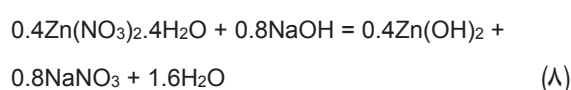
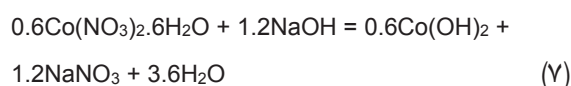
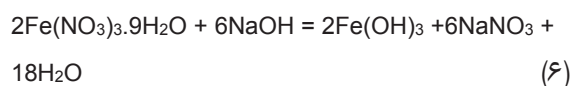
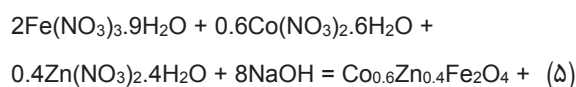
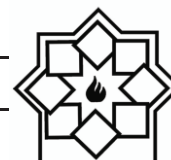


در نتیجه:

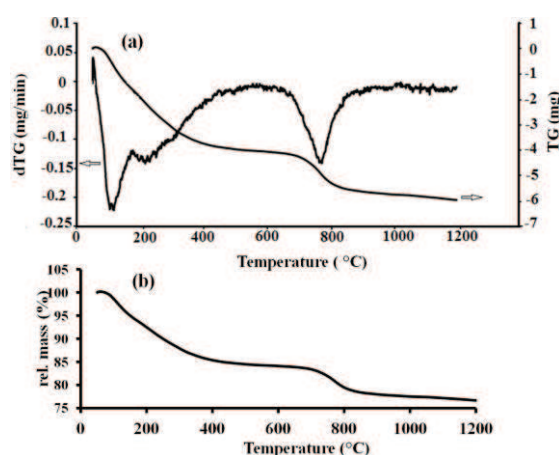


که M می تواند Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} باشد. در سنتز پودر به روش هم رسوبی، ابتدا لازم است که عناصر مختلف موجود در سیستم واکنشی به صورت یون های هیدروکسید در کنار یکدیگر رسوب نمایند. پس از کلسیناسیون این رسوبات هیدروکسیدی با یکدیگر واکنش داده و تشکیل فاز محصول مورد نظر را می دهند [۱۷]. در حالت کلی، رسوب گذاری کامل در pH بین ۸ و ۱۴ مورد انتظار است [۷ و ۱۹]. اندازه، شکل و ترکیب نانوذرات مغناطیسی به میزان زیادی به به پارامترهای موثر بر فرآیند سنتز مانند نوع نمک مورد استفاده (به عنوان مثال کلریدها، سولفات ها، نیترات ها)، نسبت $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ، دمای واکنش، مقدار pH، سرعت مخلوط کردن، ترتیب افزایش و حتی نوع اتمسفر محیط بستگی دارد [۱۹]. لذا برای رسیدن به خواص بهینه، بررسی پارامترهای موثر بر تشکیل ذرات سنتزی و مکانیزم تأثیر گذاری آنها از اهمیت خاصی برخوردار است.

در سنتز پودر به روش هم رسوبی، اغلب فرآیندها در pH های معادل ۱۱ و ۱۲ انجام شده اند و نحوه اثر گذاری این پارامتر در تغییرات ساختاری از نقطه نظر تشکیل فاز، قطر کریستالیت ها، ثابت شبکه، میزان کرنش موجود درون صفحات کریستالی، دانه بندی، مورفولوژی و در نتیجه خواص فیزیکی و شیمیایی پودرهای سنتزی و خواص مغناطیسی نانوذرات بررسی نشده است، علیرغم اینکه یکی از عوامل بسیار مهم می باشد. بنابراین، در تحقیق حاضر به



همچنین کاهش وزن %۲۰/۹۴ برای نمونه‌های کلسینه شده در دمای °C ۷۵۰ به مدت ۲ ساعت، انطباق خوبی با نتیجه حاصل از آنالیز گرما وزن‌سنجی (% ۱۸/۲۸) نشان داد.



شکل ۱- (a) تصویر آنالیز difTG/TG و (b) آنالیز کاهش وزن نسبی از نمونه S11

۳-۲- آنالیز XRD

نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های شده در دمای °C ۷۵۰ به مدت ۲ ساعت در شکل ۲ آورده شده است. ظهور صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۳) و (۶۲۲) بر اساس کارت JCPDS 00-022-1086 تشکیل ساختار نانوکریستالی

گرما وزن‌سنجی^۱ (TA Instruments, D-32609 Hullhorst,) در دمای ثابت °C ۷۵۰ به مدت ۲ ساعت خشک شده در دمای ثابت °C ۷۵۰ گرفته شد. پودرهای کلسینه شدند. ترکیبات فازی، کرنش و پارمترهای شبکه‌ای نمونه‌ها با آنالیز XRD (D8 ADVANCE, BRUKER, Germany) انجام شد. آنالیز FESEM (Mira 3-XMU) برای بررسی تغییرات ریزساختاری، اندازه و شکل نانوذرات صورت پذیرفت. همچنین آنالیز VSM (ساخت شرکت دانش پژوه ایران) برای ارزیابی خواص مغناطیسی نمونه‌ها به کار گرفته شد. برای سهولت در نگارش از این به بعد نمونه‌ها با نام‌های (S۸-۱۴) معرفی می‌شوند. اعداد ۸ الی ۱۴ بعد از حرف S بیانگر عدد pH محلول آماده شده می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

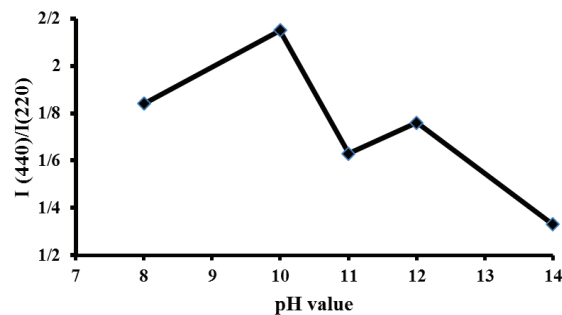
۳-۱- آنالیز گرما وزن‌سنجی

برای تعیین دمای کلسیناسیون، از نمونه S11 آنالیز گرما وزن‌سنجی انجام شد (شکل ۱). با بررسی نمودار مشاهده می‌گردد که در دمای °C ۷۵۰ یک پیک اندوترمیک ظاهر شده (شکل ۱- a) و مقدار % ۱۸/۲۸ کاهش وزن نیز داشته است (شکل ۱- b). لذا دمای °C ۷۵۰ به عنوان دمای کلسیناسیون برای نمونه‌های رسوبی انتخاب گردید. ظهور پیک‌های اندوترمیک در حوالی °C ۱۰۰ و نیز محدوده ۲۲۰-۴۶۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به خروج آب موجود در سیستم و نیز ترکیبات نیتراتی و سود موجود نسبت داده می‌شود [۱۳]. سیستم واکنشی مواد اولیه می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

¹ Thermogravimetric Analysis



$I(440)/I(220)$ با افزایش pH از ۸ به ۱۰ زیاد شده ($1/84$) در مقایسه با $2/15$) و سپس در pH برابر ۱۱ به $1/63$ کاهش می‌یابد. این مقدار با تغییر pH به ۱۲ دوباره کمی افزایش ($1/76$) و بعد در pH برابر ۱۴ به $1/33$ می‌رسد.



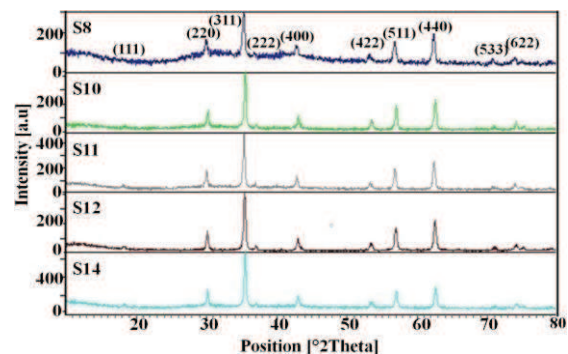
شکل ۳- تغییر نسبت شدت پیک (440) به شدت پیک (220)؛ $I(440)/I(220)$ ، در هر طیف نسبت به مقدار pH

با توجه به اینکه ترکیب و شرایط کلسیناسیون (دما و زمان) در همه نمونه‌ها ثابت است، لذا چنین نتیجه می‌شود که تغییرات pH در روند آماده‌سازی نمونه‌ها باعث تغییر در جابجایی و توزیع کاتیونی در ساختار گردیده است. هر چند که یون‌های روی دارای شعاع بزرگی هستند (0.74 \AA) و به شکل طبیعی ترجیح می‌دهند که در فضای بزرگ‌تر B قرار بگیرند ولی به دلیل پیوندهای قوی‌تر Zn-O در موقعیت A می‌نشینند [۵، ۲۰]. این نوع قرارگیری یون‌ها به معنی اعمال نیرو به یون‌های آهن ۳ ظرفیتی در فضای تتراهدرد برای حرکت به سمت موقعیت اکتاهدرد می‌باشد. با این فرض می‌توان ترکیب فریت کبالت روی درون ساختار را به صورت $[Co_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]^B (Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})^A$ در نظر گرفت [۳، ۱۴، ۲۱ و ۲۲].

همچنین جهت تعیین قطر دقیق کریستالیت‌ها و نیز کرنش موجود درون ذرات کریستالی از رابطه ویلیامسون-

مکعبی اسپینلی با گروه فضایی Fd3m را در همه نمونه‌های سنتزی تأیید می‌نماید.

این نتیجه با نتیجه کار ژیاوگو و همکاران [۸] که گزارش نمودند در pH معادل ۸، مقداری ناخالصی Fe_2O_3 و در pH‌های بالاتر از ۱۱، $Zn(OH)_2$ در محصول حضور دارند، متفاوت است. هرچند پس زمینه بالاتر در pH‌های ۸ و ۱۴ نسبت به دیگر نمونه‌ها ممکن است به حضور فازهای شیشه‌ای یا کریستالینی نسبت داده شود که توسط آنالیز XRD مشاهده نگردیده است.



شکل ۲- تصویر XRD پودرهای سنتزی در شرایط pH مختلف در دمای $750^\circ C$ به مدت ۲ ساعت

این موضوع که شدت اشعه ایکس پراش یافته از صفحات به دانسیته اتمی آن‌ها ارتباط دارد کاملاً شناخته شده و بدیهی است. علاوه بر این در محلول‌های جامد و از جمله فریت‌های اسپینلی با عناصر جانشینی یا دوپ شونده، گزارش گردیده که شدت صفحات به توزیع کاتیونی عناصر در این موقعیت‌ها بستگی دارد [۳]. لذا نسبت شدت پیک (440) به شدت پیک (220)؛ $I(440)/I(220)$ ، مربوط به نمونه‌های تهیه شده در pH‌های مختلف، محاسبه و نمودار آن در شکل ۳ ارائه شده است.

در شکل ۳ مشاهده می‌شود که نسبت شدت پیک‌ها



هال^۱ (رابطه ۹) استفاده گردید:

$$B \cdot \cos(\theta) = (0.9 \cdot \lambda / D) + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (9)$$

در این رابطه D اندازه دانه در مقیاس آنگستروم (Å)، λ طول موج اشعه ایکس CuKα برابر با ۰/۵۴۰۵۶ Å، B پهنای پیک در نیمه حداکثر شدت برحسب رادیان، ε کرنش شبکه و θ زاویه براگ می‌باشد. با هدف محاسبه متوسط اندازه دانه با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال و استفاده از مقدار زوایا و عرض پیک‌ها در نصف شدت میزان شیب خط مقدار کرنش شبکه‌ای و مقدار عرض از مبدأ آن برابر با عبارت $0.9 \lambda / D$ است که با توجه به ثابت بودن مقدار طول موج اشعه ایکس، مقدار متوسط اندازه دانه محاسبه می‌گردد [۲۳]. نتایج حاصل از معادله ویلیامسون-هال برای نمونه‌های تهیه شده در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به محاسبات انجام شده برای تعیین قطر کریستالیت‌ها در نمونه‌های سنتزی، نمودار تغییر قطر کریستالیت بر حسب pH نیز در شکل ۵ آورده شده است.

نکته جالب توجه از محاسبات و نتایج معادلات ویلیامسون-هال در نحوه تغییرات شیب خط است که معرف نوع کرنش می‌باشد (شکل ۴). به گونه‌ای که در pH های ۸ و ۱۰ شیب نمودار منفی است و بیانگر نوع کرنش کششی در سیستم است و کرنش از $10^{-4} \times 7$ به $10^{-4} \times 3/5$ کم شده است. قطر کریستالیت در این بازه با تغییر از ۱۹/۲۶ nm به ۳۰/۱۴ nm روند افزایشی نشان داده است. با افزایش pH به ۱۱ و بالاتر شیب خط تغییر می‌نماید و کرنش موجود در سیستم به فشاری تغییر یافته است (شکل ۴). لازم به

توضیح است که در این حالت مقدار کرنش فشاری ایجاد شده در سیستم با افزایش pH از ۱۱ به ۱۲ کاهش و سپس با افزایش بیش‌تر pH به ۱۴ دوباره زیاد شده است. این روند تغییر کرنش در مقدار قطر کریستالیت‌ها نیز مشاهده می‌گردد. به این صورت که در pH برابر ۱۱ قطر کریستالیت از ۴۷/۸۱ nm ابتدا به ۲۷/۱۹ nm رسیده و سپس به ۵۱/۳۵ nm تغییر یافته است (شکل ۵). به عبارت ساده با تغییر نوع کرنش از کششی به فشاری مقدار قطر کریستالیت‌ها افزایش می‌یابد و هر چه مقدار این نوع کرنش بیش‌تر شود قطر کریستالیت نیز بزرگ‌تر می‌شود. نکته قابل تأمل دیگر این است که برای یک نمونه، مقدار کرنش در صفحات مختلف کریستالی فرق می‌کند. این پدیده به اثر pH بر جابجایی یون‌ها در فضاهای موجود در شبکه کریستالی نسبت داده می‌شود. برای محاسبه پارامتر شبکه از ترسیم منحنی تغییرات پارامتر شبکه برحسب تابع برون‌یاب $\cos^2\theta/\sin\theta$ استفاده شد [۲۴] که نمودار آن در شکل ۶ آورده شده است. دانسیته تئوری (اشعه ایکس) و سطح ویژه پودر نیز با توجه به تعیین پارامتر شبکه و قطر کریستالیت‌ها به ترتیب به کمک روابط ۱۰ و ۱۱ محاسبه شدند [۲۵]:

$$\rho_x = 8M/Na^3 \quad (10)$$

ρ_x دانسیته اشعه x (برحسب gr/cm^3)، M وزن مولکولی نمونه، N عدد آووگادرو، a ثابت شبکه و ۸ بیانگر تعداد سلول واحد است.

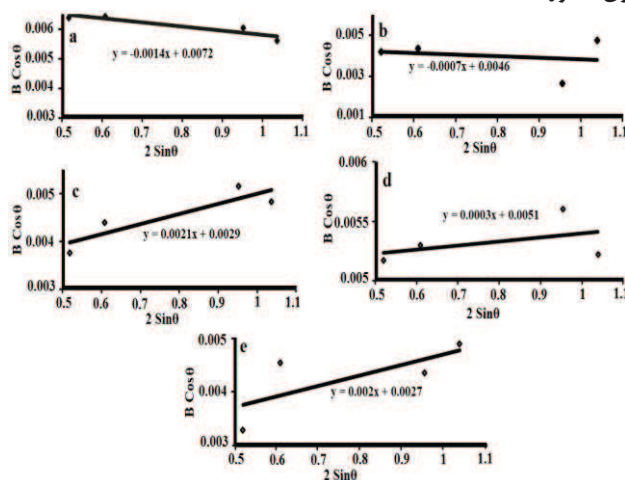
$$S = 6000 / D \cdot \rho_x \quad (11)$$

که D قطر کریستالیت (برحسب نانومتر) و ρ_x دانسیته اشعه x (برحسب gr/cm^3) و S (بر حسب m^2/gr) است. نتایج حاصل از تابع برون‌یاب برای پارامتر شبکه، و نیز دانسیته

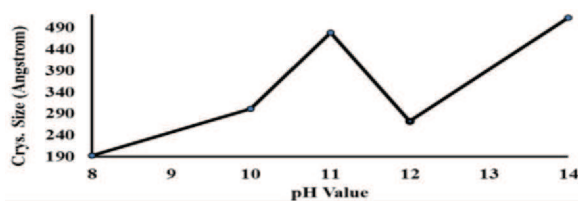
^۱ Williamson-Hall



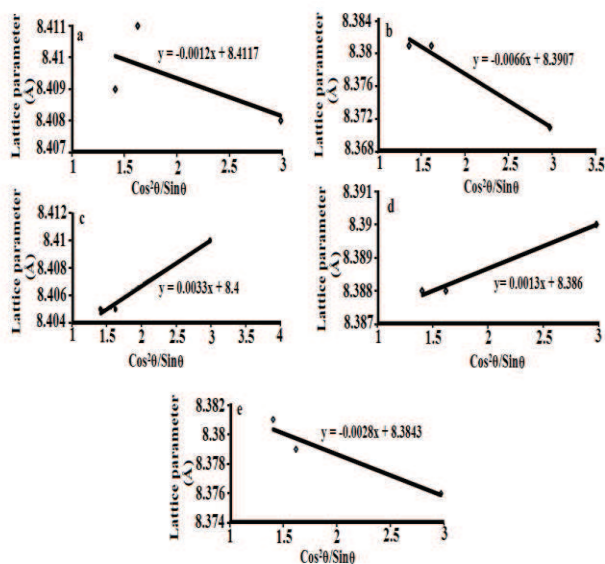
تئوری و سطح ویژه پودر در جدول ۱ آورده شده است.



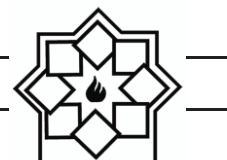
شکل ۴- نمودار ویلیامسون- هال نمونه‌های سنتز شده در دمای 75°C به مدت ۲ ساعت؛ S11 (c), S10 (b), S8 (a)؛ S14 (e), S12 (d)



شکل ۵- نمودار قطر کریستالیت‌های نمونه‌های سنتز شده در دمای 75°C به مدت ۲ ساعت



شکل ۶- نمودار توابع برون‌یابی برای نمونه‌های سنتز شده در دمای 75°C به مدت ۲ ساعت؛ S11 (c), S10 (b), S8 (a)؛ S14 (e), S12 (d)



جدول ۱- ثابت شبکه، سطح ویژه و دانسیته نمونه‌های سنتز شده در دمای 750°C به مدت ۲ ساعت

نمونه	S8	S10	S11	S12	S14
a (Å)	۸/۴۱۲	۸/۳۹۱	۸/۴۰۰	۸/۳۸۶	۸/۳۸۴
ρ_x (gr/cm ³)	۵/۳۰۳	۵/۳۴۲	۵/۳۲۵	۵/۳۵۲	۵/۳۵۶
S (m ² /gr)	۵۸/۷۶	۳۷/۲۶	۲۳/۵۷	۴۱/۲۴	۲۱/۸۲

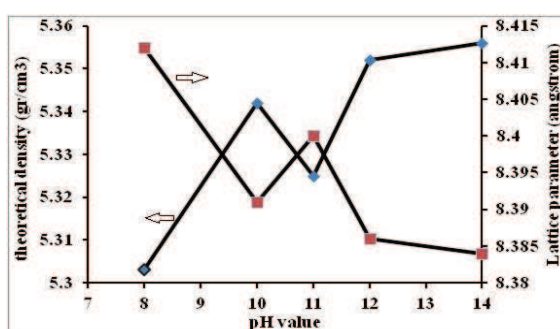
نمونه‌های تهیه شده تحت pH برابر ۸، ۱۱ و ۱۴ آنالیز FESEM انجام شد (شکل ۸).

همانطور که مشاهده می‌شود در همه نمونه‌ها توزیع نسبتاً یکنواختی از نانوذرات با اندازه‌ای کم‌تر از ۷۰ نانومتر وجود دارد. این یکنواختی در نمونه‌های سنتزی تحت pH=۱۱ بیشتر مشهود است (شکل ۸-b). در نمونه‌های تهیه شده با pH برابر ۸ و به ویژه ۱۱، شکل مکعبی ذرات تشکیل شده کاملاً مشهود بوده و میانگین اندازه ذرات به ترتیب برابر ۳۸/۹ nm و ۵۰/۱ nm است. با افزایش pH به ۱۴ (شکل ۸-c) میانگین اندازه ذرات ریزتر شده (۳۰/۷ nm) و با اینکه توزیع اندازه ذرات یکنواخت است ولی شکل ذرات کمی از حالت مکعبی خارج شده و تا حدی کروی به نظر می‌رسد، ضمن اینکه ذرات هم محور شده و آگلومراسیون ذرات در این نمونه اتفاق افتاده است. آگلومراسیون نانوذرات به واسطه نسبت بالاتر سطح به حجم است که موجب ایجاد تنش‌های بین سطحی و چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود. علاوه بر این، نانوذرات مغناطیسی به دلیل بر همکنش دو قطبی‌های مغناطیسی تمایل به کلوخه‌ای شدن و به هم چسبیدن دارند [۲۷].

به نظر می‌رسد که با افزایش pH تا مقدار ۱۱ و بالاترین غلظت یون‌های OH⁻ در سیستم، یک شبکه فوق اشباع در

نحوه تأثیرگذاری مقدار pH بر پارامتر شبکه نمونه‌های سنتزی در شکل ۷ به خوبی نمایان است.

با اینکه در همه نمونه‌ها نوع ترکیب و سایر شرایط سنتز به غیر از مقدار pH ثابت بوده است، لیکن پارامتر شبکه با تغییر pH تغییر یافته است. این مسأله به تغییرات توزیع عناصر درون ساختار به واسطه مقدار pH نسبت داده می‌شود، همانگونه که میزان کرنش موجود در درون ساختار نیز تغییر می‌نمود (شکل ۴). دانسیته تئوری (اشعه یکس) نمونه‌ها نیز طبق رابطه ۱۰ به طور معکوس با پارامتر شبکه تغییر یافته است به این معنی که با زیاد شدن پارامتر شبکه دانسیته کاهش و بالعکس با کاهش پارامتر شبکه افزایش یافته است.



شکل ۷- نمودار دانسیته اشعه x و ثابت شبکه نمونه‌های

سنتز شده در دمای 750°C به مدت ۲ ساعت

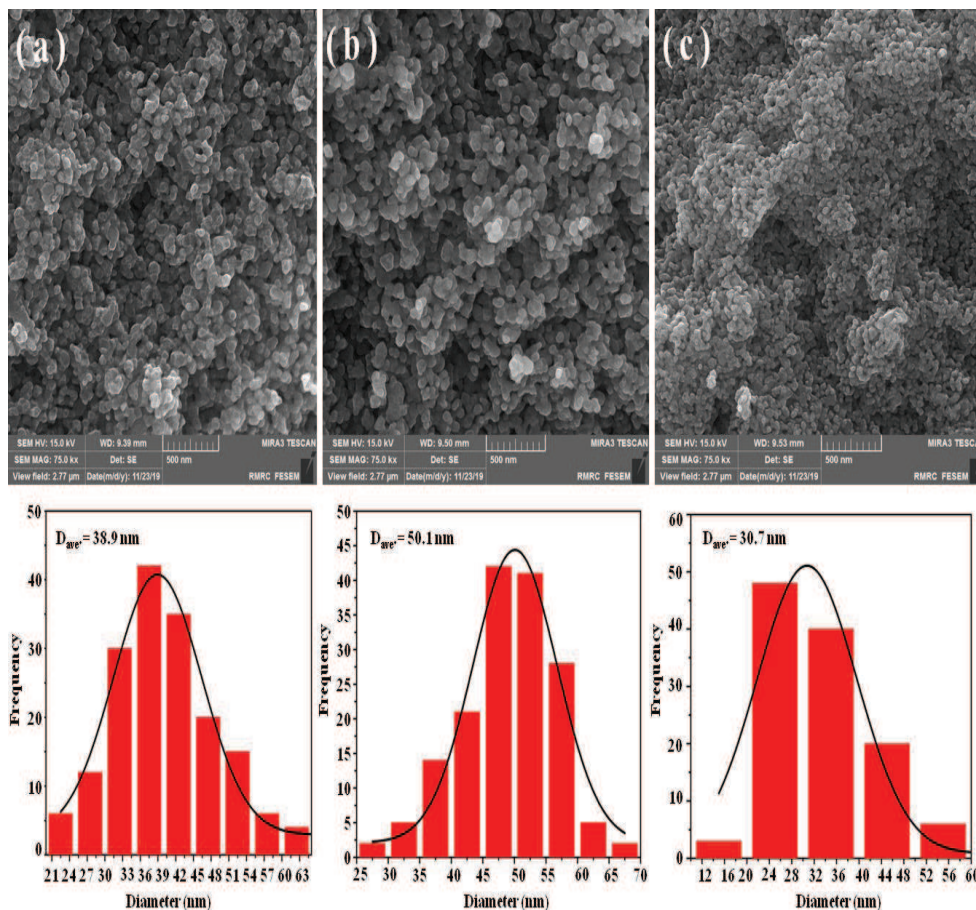
به منظور مقایسه و بررسی ریزساختار پودرهای سنتزی از



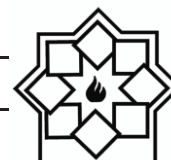
۳-۳- خواص مغناطیسی

آنالیز خواص مغناطیسی نمونه‌های سنتزی (VSM) در شکل ۹ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که تغییر pH تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقدار مغناطش اشباع داشته است. با افزایش pH از ۸ به ۱۱ مقدار Ms از ۹۵/۴۸ emu/g به ۱۰۰/۳۴ emu/g افزایش یافته و بعد از آن در pH های ۱۲ و ۱۴ به ترتیب به ۸۵/۶۸ و ۸۱/۹۸ emu/g کاهش یافته است. از آنجایی که ترکیب نمونه‌ها یکسان است، تغییرات در مغناطش اشباع به دو عامل قطر کریستالیت‌ها و اندازه ذرات و نیز به حضور متفاوت عناصر در موقعیت‌های تتراهدرال/اکتاهدرال بر می‌گردد.

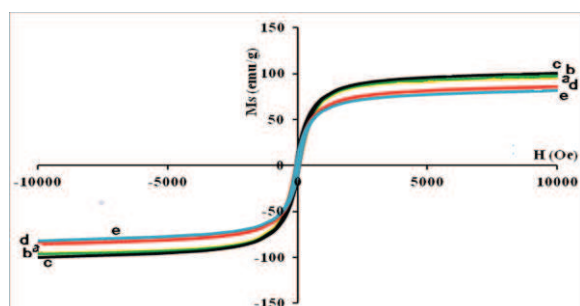
محیط ایجاد گردیده و سرعت جوانه‌زنی را پایین آورده است. در نتیجه سرعت رشد ذرات نسبت به جوانه‌زنی در این محدوده زیاد می‌گردد که منجر به بزرگ‌شدن دانه‌ها و ذرات می‌شود مطابق آنچه ژیاوگو هوآنگ و همکاران گزارش نمودند [۷]. با افزایش بیش‌تر pH به ویژه در $pH = 14$ ذرات کوچک‌تر شده‌اند (شکل C-۸). این موضوع به معنی بالاتر بودن سرعت جوانه‌زنی نسبت به سرعت رشد و روند معکوس اثرگذاری غلظت هیدروکسید در سیستم می‌باشد، در نتیجه رشد کم‌تری اتفاق افتاده، سطح ذرات افزایش یافته و آگلومراسیون صورت پذیرفته است.



شکل ۸- میکروگراف نمونه‌های سنتز شده در دمای $75^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت؛ S8 (a)، S11 (b) و S14 (c).



ملاحظه‌ای در مقایسه با مقدار $726/13$ Oe برای نیروی پسماندزدای نانوذرات فریت کبالت-روی سنتز شده توسط حسین سجاد و همکاران [۱۶] نشان داد. این کاهش به مهاجرت یون‌های Co^{2+} به موقعیت تتراهدرال نسبت داده می‌شود [۳].



شکل ۹- تصویر نمودار VSM برای نمونه‌های سنتز شده در دمای $75^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت؛ S10 (b), S8 (a), S11 (c), S12 (d), S14 (e).

علاوه بر این، بر اساس تئوری ولفارث^۳ نیروی پسماندزدا با ثابت انیزوتروپی و ممان مغناطیسی طبق روابط ۱۲ و ۱۳ به دست می‌آیند [۳۱، ۱۶]:

$$H_c = 0.98 \cdot K/M_s \quad (12)$$

$$n_B = (M_w \cdot M_s) / 5585 \quad (13)$$

که K ثابت انیزوتروپی، M_s مغناطش اشباع و M_w وزن مولکولی است. بنابراین مقدار K و n_B در جدول ۲ آورده شده است.

اساساً مقدار میدان پسماندزدا در فریت کبالت ناشی از ناهمسانگردی یون‌های کبالت در محل‌های اکتاهدرال به سبب کوپل اسپین-اوربیتال می‌باشد. با ورود یون‌های روی به ساختار اسپینلی فریت کبالت و قرارگیری در فضای تتراهدرال، یون‌های آهن به موقعیت اکتاهدرال مهاجرت نموده در نتیجه

دانه‌های بزرگ‌تر تمایل به داشتن سامانه‌های مغناطیسی بزرگ‌تر دارند. برای حرکت دیواره سامانه، مغناطش شدن یا حذف آن با دانه‌های بزرگ‌تر راحت‌تر است [۱۵، ۲۸]. به این طریق، نمونه‌های با دانه‌های بزرگ‌تر نیروی وادارندگی کم‌تر و مغناطش اشباع بالاتری دارند. همچنین، نسبت پسماند ($R = M_r/M_s$) در نانوذرات سنتز شده حدود $0/1$ است که به معنای تغییر آسان مسیر مغناطش بعد از حذف میدان خارجی است. از طرفی در آنالیز FESEM (شکل ۸) و نمودار ویلیامسون-هال (شکل ۴) ملاحظه شد که با تغییر pH به ۱۱، اندازه ذرات و نیز قطر کریستالیت‌ها افزایش یافت. از آنجایی که اسپین‌های موجود در سطح ذرات دارای آشفستگی زیادی هستند، لذا با افزایش اندازه ذرات آشفستگی‌ها کاهش یافته است [۲۸-۲۹]. در نتیجه مقدار مغناطش اشباع در نمونه S11 زیاد شده است (شکل ۹-۱). این افزایش در مغناطش اشباع به مهاجرت یون‌های Co^{2+} ظرفیتی آهن از فضای A به B و تغییر برهمکنش بوسیله یون‌های اکسیژنی محیطی^۱ معروف به برهمکنش‌های ابر تغییرات^۲ بین زیر شبکه‌های A و B نیز نسبت داده می‌شود [۳، ۲۷، ۳۰]. با بررسی تصویر میکروگراف نانوذرات سنتز شده در $pH = 14$ (شکل ۸-۱) ملاحظه شد که نانوذرات به دلیل ریز بودن آگلومره شده‌اند. بنابراین انتظار بر این است که مقدار مغناطش حاصل از این نمونه نیز به همان نسبت کاهش یابد که نمودار شکل ۹-۱۰ نیز این مورد را تأیید می‌نماید. مقدار نیروی پسماند زدا برای همه نمونه‌ها در محدوده $140-150$ Oe به دست آمد. این مقادیر کاهش قابل

^۱ intermediating oxygen ions

^۲ superexchange interactions

^۳ Wulffarth theory



یون‌های کبالت به سایت‌های تتراهدرال مجاور می‌روند

جدول ۲- اطلاعات ممان مغناطیسی و ثابت انیزوتروپی نمونه‌های تهیه شده در pHهای مختلف

خواص مغناطیسی	S8	S10	S11	S12	S14
K (erg/oe)	۱۴۶۱۴/۳۳	۹۳۰۵/۶۳	۱۵۳۵۷/۷۰	۱۲۲۳۹/۳۴	۱۱۷۱۱/۹۸
n_B ($\mu_B/f.u$)	۴/۰۶	۲/۷۷	۴/۲۷	۳/۶۴	۳/۴۹

ممان مغناطیسی و ثابت انیزوتروپی نمونه‌ها نسبت به pH، رفتار مشابهی تقریباً مشابه اندازه کریستالیت‌ها در مقادیر مختلف pH نشان دادند. مقدار نیروی پسماندزدا برای همه نمونه‌ها در محدوده ۱۴۰-۱۵۰ Oe به دست آمد. مشخص شد که خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده تحت تأثیر مقدار pH مورد استفاده برای تهیه ذرات رسوبی است. این پدیده به دلیل تأثیری است که مقدار pH سیستم بر ریزساختار نانو ذرات تهیه شده می‌گذارد.

مراجع

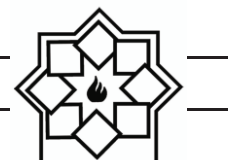
- [1] W.D. Callister, J. David, G. Rethwisch, Materials Science and Engineerin -An introduction, Eight Edition, John Wiley & Sons (2013).
- [2] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, The Science and Engineering of Materials, Sixth Edition, Cengage Learning, Inc (2010).
- [3] H. Ghayour, M. Abdellahi, N. Ozada, S. Jabbrzare, A. Khandan, Hyperthermia application of zinc doped nickel ferrite nanoparticles, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 111 (2017) 464-472.
- [4] A.B. Salunkhe, V.M. Khot, J.M. Ruso, S.I. Patil, Water dispersible superparamagnetic Cobalt iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia. J. Magnetism and Magnetic Materials 419 (2016) 533-542.
- [5] A. Manohar, C. Krishnamoorthi, Synthesis

و غلظت یون‌های کبالت به عنوان منبع ناهمسانگردی فریت‌ها در محل‌های اکتاهدرال کاهش می‌یابد، شبیه آنچه که دمیچی و همکاران با تزریق La^{3+} درون ساختار فریت کبالت گزارش نمودند [۳۰].

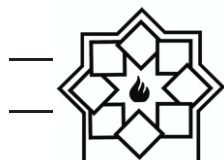
بنابراین ناهمسانگردی مغناطیسی بلورین فریت با این اتفاق کم می‌شود. لذا در جدول ۲ دیده می‌شود که ثابت انیزوتروپی به واسطه جانشینی یون روی از ۱۱۷۱۱/۹۸ erg/Oe (نمونه S8) به ۱۴۶۱۴/۳۳ erg/Oe (نمونه S14) کاهش یافته است. این رفتار کاهشی همانگونه که اشاره شد به اسپین ضعیف در فضای B نسبت داده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات تک فاز فریت کبالت دوپ شده با عنصر روی به روش هم‌رسوبی در pHهای مختلف سنتز شدند. مقدار pH اثر قابل ملاحظه‌ای بر خواص ریزساختاری و مغناطیسی فریت‌های سنتز شده داشت. تصاویر FESEM توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات کروی شکل با اندازه‌های کمتر از ۷۰ nm را نشان داد. اندازه کریستالیت‌های نانوذرات در pHهای مختلف متفاوت بود. تغییر در خواص ساختاری به غلظت یون‌های OH^- در سیستم واکنشی و اثر آن بر سرعت جوانه زنی و رشد ارتباط داده می‌شود. تغییرات مغناطش اشباع،



- DOI:10.1021/acs.jpcc.7b11014
- [12] S. Sunil, S.B. Shelke, A.A. Birajdar, W. Santosh, K.S. Lohar, D.R. Mane, R.H. Kadam, Hopping mechanism and cation distribution studies in Y^{3+} doped cobalt ferrite nanoparticles, *International Research journal of Science and Engineering A5* (2018) 57-60.
- [13] N. Sanpo, C.C. Berndt, C. Wen, J. Wang, Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications, *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 5830–5837.
- [14] S.E. Shirsath, M.L. Mane, Y. Yasukawa, X. Liu, A. Morisako, Self-ignited high temperature synthesis and enhanced superexchange interactions of Ho^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} - O^{2-} ferromagnetic nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 2347–2357.
- [15] P. Motavallian, B. Abasht, O. Mirzaee, H. Abdollah-Pour, Correlation between structural and magnetic properties of substituted (Cd, Zr) Cobalt ferrite nanoparticles, *Chinese Journal of Physics* (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.12.018>
- [16] M.S. Hossain, M.B. Alamy, M. Shahjahan, M. Hosney, M. Hossain, S. Islam, N. Khatun, M. Hossainz, M.S. Alamy, M. Al-Mamun, Synthesis, structural investigation, dielectric and magnetic properties of Zn^{2+} -doped cobalt ferrite by the sol-gel technique, *Journal of Advanced Dielectrics* 8 [4] (2018) 1850030.
- [17] W.M. Daoush, Co-Precipitation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles for Potential Biomedical Applications, *Journal of Nanomedicine Research* 5 [3] (2017) 00118.
- [18] D.S. Mathew, R.S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal* 129 (2007) 51-65.
- [19] T. Sodaee, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, Microstructural Characteristics and Magnetic Properties of Gadolinium- and magnetic hyperthermia studies on high susceptible $Fe_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ superparamagnetic nanospheres, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 443 (2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.065>
- [6] P.H. Linh, N.T.N. Anh, P.H. Nam, T.N. Bach, V.D. Lam, D.H. Manh, A Facile Ultrasound Assisted Synthesis of Dextran-Stabilized $Co_{0.2}Fe_{0.8}Fe_2O_4$ Nanoparticles for Hyperthermia Application, *IEEE Transactions on Magnetics*, 54 [6] (2018). DOI: 10.1109/TMAG.2018.2815080
- [7] X. Huang, J. Zhang, W. Wang, T. Sang, B. Song, H. Zhu, W. Rao, C. Wong, Effect of pH value on electromagnetic loss properties of Co-Zn ferrite prepared via coprecipitation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 405 (2016) 36–41.
- [8] S.G.C. Fonseca, L.S. Neiva, M.A.R. Bonifácio, P.R.C.D. Santos, U.C. Silva, J.B.L.D. Oliveira, Tunable magnetic and electrical properties of cobalt and zinc ferrites $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized by combustion route, *Materials Research* 21 (2018) e2017086.
- [9] C. Vinuthna, K.C. Naidu, C. Sekhar, R. Dachepalli, Magnetic and antimicrobial properties of cobalt-zinc ferrite nanoparticles synthesized by citrate-gel method, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 16 (2019) 1944-1953.
- [10] Q. Lin, J. Xu, F. Yang, J. Lin, H. Yang and Y. He, Magnetic and Mössbauer spectroscopy studies of zinc-substituted cobalt ferrites prepared by the Sol-Gel method, *Materials* 11 (2018) 1799.
- [11] V. Pilati, R. C. Gomes, G. Gomide, P. Coppola, F.G. Silva, F.L.O. Paula, R. Perzynski, G.F. Goya, R. Aquino, J. Depeyrot, Core/Shell Nanoparticles of Non-Stoichiometric Zn-Mn and Zn-Co Ferrites as Thermosensitive Heat Sources for Magnetic Fluid Hyperthermia, *Journal of Physical Chemistry C* (2018)



- (2018). DOI: 10.1016/j.pbiomolbio.2017.10.001.
- [28] L. Kafrouni, O. Savadogo, Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic Hyperthermia, *Prog Biomater*, 5 (2016)147–160 .
- [29] J.T. Jang, S. Bae, Mg shallow doping effects on the ac magnetic self-heating characteristics of γ -Fe₂O₃ superparamagnetic nanoparticles for highly efficient hyperthermia, *Applied Physics Letters* 111 [18] (2017). DOI: 10.1063/1.5000841
- [30] C.E.Demirci, P.K. Manna, Y. Wroczynskij, S. Aktürk, J. Van-Lierop, Lanthanum ion substituted cobalt ferrite nanoparticles and their hyperthermia efficiency, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 458(2018) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.024>.
- [31] T. Zeeshan, S. Anjum, H. Iqbal, R. Zia, Substitutional effect of copper on the cation distribution in cobalt chromium ferrites and their structural and magnetic property, *Materials Science-Poland* 36 (2018) 255-263.
- Substituted Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Hydrothermal Processing, *Journal of Cluster Science* (2015). DOI: DOI 10.1007/s10876-015-0925-3
- [20] A.Najafi-Birgani, M. Niyafar, A.Hasanpour, Study of cation distribution of spinel zinc nano-ferrite by X-ray, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374 (2015)179–181.
- [21] S. Raghuvanshi, F. Mazaleyrat, S.N. Kane, Time evolution of structural and magnetic properties of Ni-Zn nano ferrite: an opinion, *JOJ Material Science* 1 (2017) 1–2.
- [22] J. Mao, X. Hou, F. Huang, K. Shen, K.H. Lam, Q. Ru, S. Hu, Zn substitution NiFe₂O₄ nanoparticles with enhanced conductivity as high-performances electrodes for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 676 (2016) 265–274.
- [23] L. Kumar, P. Kumar, A. Narayan, M. Kar, Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite, *International Nano Letters* 3 [8] (2013). DOI: <http://www.inl-journal.com/content/3/1/8>
- [24] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1978.
- [25] H. Kumar, R.C. Srivastava, P. Negi, H.M. Agrawal, K.Asokan, dielectric behaviour of cobalt ferrite nanoparticles, *International Journal of Electrical and Electronics Engineering (IJEEE)* 2, [1] (2013) 59-66.
- [26] Y. Zhang, D. Wen, Influence of RE/Mn (RE= La, Nd and Gd) ratios on the Infrared Absorption and Emission Properties of Co-Zn Ferrites, *Journal of Advanced Material Researchs*, 217 (2011) 311-316.
- [27] Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani, Physics responsible for heating efficiency and self-controlled temperature rise of magnetic nanoparticles in magnetic hyperthermia therapy, *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 133

Synthesis and Magnetic Properties of ZnCo-Ferrite Nanoparticles Prepared Using Co-Precipitation Method

B. Shahbahrami¹, S. M. Rabiee^{1*}, R. Shidpoor¹, H. Salimi-Kenari²

¹ Department of Materials Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

² Faculty of Engineering & Technology, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

* rabiee@nit.ac.ir

Abstract: Zinc-cobalt ferrite nanoparticles (NPs) were synthesized using co-precipitation method. In the present process, NPs precipitated at various pHs, then calcined at 750°C for 2 h. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed single phase of ZnCo ferrite phase in all of the samples. Williamson-Hall calculations showed that the strain value in the microstructure of specimen prepared at pH= 8 is equal to -7×10^{-4} . This content for pHs of 11 and 14 increased to 10^{-4} and 10^{-3} , respectively. Therefore, the highest crystallite diameter was obtained as 51.35 nm for prepared NPs at pH= 14. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) showed a relatively uniform distribution of particles with average size of 9.38, 50.1 and 30.7 nm for prepared powders at pHs equal to 8, 11 and 14, respectively. Vibrating sample magnetometer (VSM) measurements revealed that saturation magnetization (M_s), anisotropic constant (K) and Bohr magneton (n_B) characteristics are different at various pHs. So that, these parameters were obtained as 95.48 emu/g, 14.614×10^3 and 4.06, respectively for prepared powders at pH= 8, while at pH= 11 increased to 100.34 emu/g, 15.358×10^3 and 4.27, then changed to 81.98 emu/g, 11.712×10^3 and 3.49 at pH= 14. It was found different conditions of particles precipitation have a remarkable role on the properties of produced NPs.

Keywords: Cobalt ferrite, Zinc ferrite, Co-precipitation, Magnetic properties.