

## سنتز نانوذرات مغناطیسی $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ به روش هم‌رسوبی شیمیایی به منظور ساخت فروسیال و بررسی خواص ساختاری آن

رستگارمقدم گوهری، زهرا<sup>۱</sup>؛ بهدانی، محمد<sup>۱</sup>؛ رضایی رکن آبادی، محمود<sup>۱</sup>؛ میرزائی شهرابی، مسعود<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

### چکیده

در این تحقیق خواص ساختاری نانوذرات مغناطیسی  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $X=0.3, 0.5, 0.7$ ) بررسی شده است. نمونه‌ها به روش هم‌رسوبی شیمیایی از نمک‌های محلول در آب در یک محیط قلیایی تهیه شدند. ذرات رسوبی به منظور ساخت فروسیال مورد استفاده قرار خواهند گرفت. ساختار فازی و اندازه ذرات با پراش پرتو  $X$  تعیین گردید. با توجه به طرح پراش پرتو  $X$  تمامی نمونه‌ها تک فاز و دارای ساختار اسپینلی مکعبی می‌باشند و در گروه فضایی  $Fd3m$  قرار می‌گیرند. مشاهده شد با افزایش جانشانی روی ( $Zn$ ) با شعاع اتمی بزرگتر، ثابت شبکه افزایش و میانگین اندازه ذرات کاهش می‌یابد. به منظور شناسایی ساختار، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز ( $FTIR$ ) از نمونه خشک گرفته شد.

## Synthesis of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles by chemical co-precipitation method in order to preparation ferrofluid and study on structural properties

Rastegar Moghadam Gohari, Zahra<sup>1</sup>; Behdani, Mohammad<sup>1</sup>; Rezaei Roknabadi, Mahmood<sup>1</sup>; Mirzaei Shahrabi, Masoud<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of sciences, Ferdowsi University of Mashhad

<sup>2</sup>Department of chemistry, Faculty of sciences, Ferdowsi University of Mashhad

### Abstract

*In this research, we study the structural properties of  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  with  $x=0.3, 0.5, 0.7$ . Samples were prepared from salt aqueous solutions with respective stoichiometry in an alkaline medium by co-precipitation method. The precipitated particles will be used for the preparation of ferrofluid. The powder samples were characterized by XRD and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The precipitated particles showed single-phase and cubic spinel structure and were in the  $Fd3m$  space group. With the increase in zinc substitution, particle size and lattice constant were found to decrease and increase, respectively.*

PACS No.75

می‌دهند. این امر سبب می‌گردد که محل قرار گرفتن این محلول را از طریق به کارگیری یک میدان مغناطیسی بتوان کنترل کرد. از جمله خواص منحصر بفرد یک فروسیال ترکیب رفتار یک مایع معمولی با خواص ابرپارامغناطیس است. برای تهیه این محلول ضروری است که ذرات، اندازه کوچک خود را حفظ کرده و به یکدیگر نپیوندند تا مخلوط به صورت سوسپانسیون باقی بماند.

### مقدمه

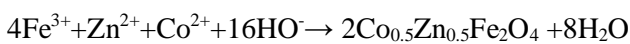
خاصیت مغناطیسی از جمله خواصی است که به مقدار بسیار زیاد به اندازه ذرات وابسته است. فروسیالات، سوسپانسیون‌های کلوئیدی از نانوذرات مغناطیسی تک حوزه (با قطر میانگینی در حدود 10 نانومتر) هستند که در مایعی که معمولاً نوعی روغن است شناورند و نسبت به میدان مغناطیسی خارجی واکنش نشان

نانوذرات  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  به روش هم‌رسوبی شیمیایی از نمک های محلول در آب  $\text{FeCl}_3$ ،  $\text{CoCl}_2$  و  $\text{ZnSO}_4$  در یک محیط قلیایی بدست می آیند. به منظور پایدار سازی و جلوگیری از توده شدن نانوذرات مغناطیسی بدست آمده از سورفکتانت (اسید اولیک) استفاده می شود که پوسته ای ضد آب را در اطراف نانوذرات تشکیل می دهد. اندازه و خواص فیزیکی نانوذرات به پارامترهایی از قبیل دمای واکنش، PH محلول، غلظت مولار و غیره وابسته است.

مواد مورد استفاده در این سنتز شامل کلرید آهن  $\text{FeCl}_3$ ، کلرید کبالت  $\text{CoCl}_2$ ، سولفات روی  $\text{ZnSO}_4$  و هیدروکسید سدیم  $\text{NaOH}$  تهیه شده از شرکت مرک آلمان می باشد.

در این روش ابتدا محلول های آبی کلرید آهن، کلرید کبالت و سولفات روی تهیه شده و سپس به محلول هیدروکسید سدیم در دمای  $80^\circ\text{C}$  اضافه شدند که سریعاً رنگ محلول را به رنگ قهوه ای تیره (که از مشخصه این فریت است) تغییر داد. محلول رسوبی به مدت 1 ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  نگهداری شد.

واکنش شیمیایی برای نانوذرات رسوبی  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Co}^{2+}$  در حالت  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  به صورت زیر بیان می شود:



اولیک اسید هنگامی که PH محلول بین 10 تا 11 است اضافه می شود زیرا در این حالت محلول به طور کامل یونیزه می باشد و اجازه اتصال گروه های کربوکسیل را به سطح فریت می دهد که در این حالت دافعه فضایی ایجاد شده مانع از توده شدن ذرات و پیوستن آنها به یکدیگر می شود. رسوبات را چندین مرتبه با آب مقطر و آب دوبار یونیده به عنوان حلال و سپس با استون برای حذف سورفکتانت اضافی شستشو دادیم. در انتها به مدت 15 دقیقه در 4000 rpm سانتریفیوژ شد.

ساختار بلوری و اندازه ذرات نمونه ها با استفاده از پرتو

$\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) انجام شد.

طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از قرص های KBr در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  با استفاده از دستگاه FTIR BOMEM انجام شد.

بدین منظور از دسته دیگری از مواد به نام سورفکتانت استفاده می شود [1].

فریت های اسپینلی با فرمول عمومی  $\text{AB}_2\text{O}_4$  توصیف می شوند که یون های اکسیژن یک شبکه fcc را تشکیل می دهند و کاتیون ها، مکان های درون شبکه ای را اشغال می کنند. دو مکان درون شبکه ای وجود دارد، یکی از آن ها تتراهدرال یا مکان A می باشد که با 4 یون اکسیژن احاطه شده و دیگری اوکتاهدرال یا مکان B است که با 6 یون اکسیژن احاطه شده است. برهم کنشی که در فریت های اسپینلی ناشی از سمت گیری پادموازی گشتاورهای مغناطیسی مکان های A و B (بواسطه یون های اکسیژن ایجاد می شود) می باشد، برهم کنش ابرتبادلی نامیده می شود. قدرت برهم کنش ابرتبادلی بین کاتیون ها بستگی به زاویه زنجیره A-O-B دارد [2]. نانوذرات  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  به خاطر کاربردهای وسیعی که در زمینه های مختلف مانند فروسیال، وسایل الکترونیکی، وسایل آینده زیست-پزشکی برای تشخیص و درمان سرطان و تومور، دارو رسانی مغناطیسی و سیستم های ذخیره اطلاعاتی دارند، مورد توجه قرار گرفته اند [3].

روش های متعددی برای سنتز نانوذرات فریت کبالت - روی وجود دارد که شامل روش هم‌رسوبی، واکنش حالت جامد دما بالا، روش تجزیه هیدروترمال، آسیاب مکانیکی، سل ژل و ... می باشد. در این میان روش هم‌رسوبی شیمیایی از اقتصادی ترین و بهینه ترین روش های تهیه فروسیال های بر پایه نانوذرات مغناطیسی می باشد. در این پژوهش نانوذرات مغناطیسی  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  با  $x=0.3, 0.5, 0.7$  از محلول های آبی در یک محیط قلیایی به روش هم‌رسوبی شیمیایی به منظور ساخت فروسیال بر پایه این نانوذرات تهیه شدند. خواص ساختاری نیز با پراش پرتو X تعیین گردید. آنالیز FTIR برای نمونه  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  پس از اضافه کردن سورفکتانت به ذرات، انجام شد.

## روش آزمایش

سنتز نانوذرات مغناطیسی  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  دارای دو مرحله می باشد: آماده سازی نانوذرات مغناطیسی و سپس پراکنده سازی و پایدارسازی این نانوذرات در یک مایع می باشد.

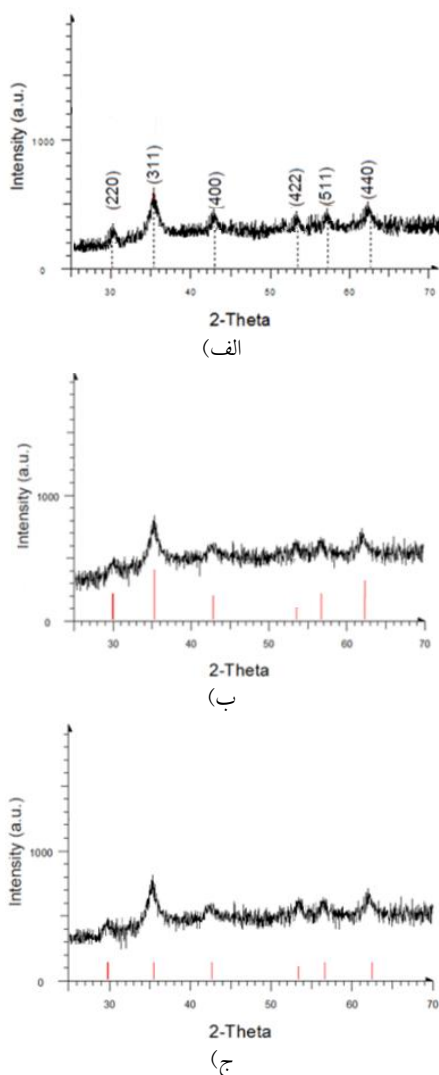
## نتایج و بحث

شکل 1 طرح پراش پرتو X نانوذرات  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  با مقادیر  $x=0.3, 0.5, 0.7$  را نشان می دهد که تشکیل ساختار اسپینلی fcc تک فاز را تایید می کند. اندازه میانگین کریستالی ذرات با رابطه دبای شرر محاسبه شد:

$$D_{XRD} = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

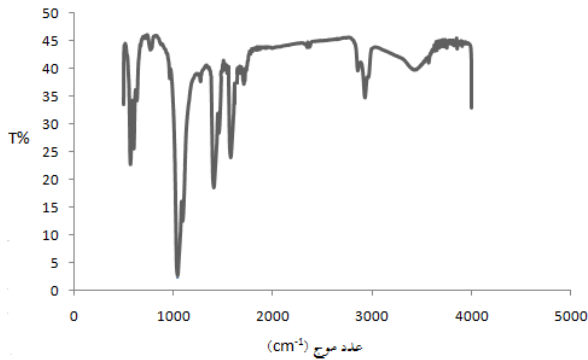
که  $\lambda$  طول موج پرتو X در مقیاس آنگستروم،  $\beta$  پهنای کل در نیم ماکزیمم شدت (FWHM) برحسب رادیان در مقیاس  $2\theta$ ،  $\theta$  زاویه براگ و  $D_{XRD}$  اندازه میانگین کریستالی در مقیاس نانومتر می باشد [4]. ثابت شبکه با محاسبه مقدار  $d$  و پارامترهای  $(h,k,l)$  مربوطه بدست آمد. پیک اصلی مربوط به صفحه (311) می باشد که نشان دهنده فاز اسپینل مکعبی است [5]. یون های آهن (Fe) ابتدا در مکان های تتراهدرال قرار دارند. جانشانی روی (Zn) بجای کبالت (Co) اشغال مکان های تتراهدرال را در پی دارد که این باعث حرکت یون های آهن به سمت مکان های اکتاهدرال (که قبلاً توسط یون های کبالت پر شده است) می شود در نتیجه تعداد یون های آهن در مکان های اکتاهدرال افزایش می یابد. در این حالت ساختار سیستم از حالت اسپینل معکوس به اسپینل نرمال تغییر می کند [6-7]. این فرایند جابجایی بسیار ناچیزی را در پیک ها ایجاد می کند که در شکل 1 قابل مشاهده است. بنابراین می توان گفت که ساختار بلوری نانوذرات  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  با افزایش جانشانی روی (Zn) به ساختار اسپینل نرمال تغییر می یابد. نتایج حاصل در جدول 1 داده شده است. مشاهده می شود با افزایش نشانند روی در فریت کبالت ثابت شبکه از مقدار  $8/377(\text{\AA})$  تا  $8/432(\text{\AA})$  افزایش می یابد و میانگین اندازه ذرات کاهش می یابد که این را می توان به علت بزرگ تر بودن شعاع اتمی روی نسبت به شعاع اتمی کبالت دانست. (شکل 3)

شکل 2 منحنی توزیع اندازه ذرات را در ترکیب  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  نشان می دهد که با دستگاه Particl size analyzer مدل Cordouan Vasco 3 اندازه گیری و سپس با استفاده از نرم افزار SPSS پردازش شده است.

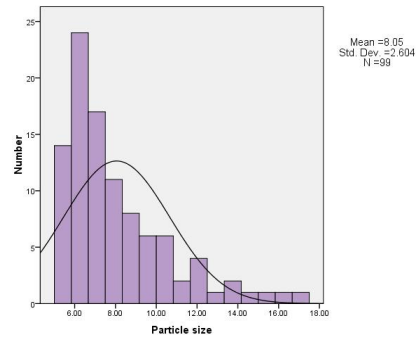


شکل 1: طرح پراش پرتو X نمونه (الف)  $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ب) نمونه  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ج) نمونه  $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

شکل 4 طیف مادون قرمز نانوذرات فریت کبالت- روی در حالت  $x=0.5$  را نشان می دهد. باندهای جذبی مشاهده شده در محدوده  $(635-560\text{cm}^{-1})$  پیوندهای فلز-اکسیژن را نشان می دهد که این باندها تشکیل فاز اسپینلی را آشکار می کند. پهن شدگی در ناحیه  $(3219-3442\text{cm}^{-1})$  مربوط به گروه های هیدروکسیل می باشد که با پیوندهای هیدروژنی به سطح اکسید آهن متصل شده اند. پیک های در ناحیه  $(1706-1720\text{cm}^{-1})$  از حضور گروه های کربونیل ناشی می شود؛ هم چنین باند جذبی در ناحیه  $(1540-1562\text{cm}^{-1})$  و  $(1406-1440\text{cm}^{-1})$  حضور یون های اولیت را نشان می دهد که به طور شیمیایی به اتم های فلز متصل شده اند.



شکل 4: طیف سنجی مادون قرمز برای نانوذرات  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  پس از اضافه کردن سورفکتانت به ذرات



شکل 2: نمودار توزیع اندازه ذرات در حالت  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  پردازش شده با نرم افزار SPSS

جدول 1: نتایج حاصل از آنالیز XRD

ا <sub>۰</sub> (Å)	D <sub>ave</sub> XRD(nm)	d(Å)	(hkl)	نمونه
8/377	8/3	2/9647	220	$\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$
		2/5285	311	
		2/0988	400	
		1/7094	422	
		1/6113	511	
		1/4765	440	
8/420	7/5	2/9786	220	$\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
		2/5404	311	
		2/1093	400	
		1/7177	422	
		1/6190	511	
		1/4865	440	
8/432	7/2	2/9813	220	$\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$
		2/5431	311	
		2/1124	400	
		1/7204	422	
		1/6218	511	
		1/4883	440	

### نتیجه گیری

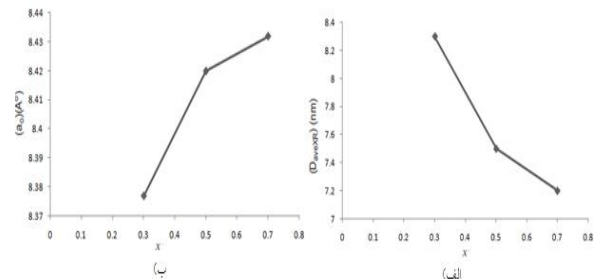
در این تحقیق نانوذرات فریت کبالت- روی به روش همرسوبی شیمیایی به منظور ساخت فروسیال تهیه شدند. ساختار فازی و اندازه ذرات با پراش پرتو X تعیین گردید. مشاهده شد تمامی نمونه ها تک فاز بوده و دارای ساختار اسپینل مکعبی می باشند. با افزایش جانشانی روی در فریت کبالت میانگین اندازه ذرات کاهش و ثابت شبکه افزایش یافت که این را می توان به علت بزرگتر بودن شعاع اتمی روی دانست. همچنین آنالیز FTIR تشکیل تک فاز اسپینلی فریت کبالت- روی را تایید نمود.

### سپاسگزاری

از همکاری جناب آقای دکتر خرسند در آزمایشگاه الکتروسرامیک صمیمانه تشکر می کنم.

### مرجع ها

- [1] K. Raj; "Ferrofluids: Applications/ Encyclopedia of Materials" *Science and Technology*; 3083-3087, (2001).
- [2] M. Mozaffari, S.Manouchehri, M.H.Yousefi, J.Amighian;"The effect of solution temperature on crystallite size and magnetic properties of Zn substituted Co ferrite nanoparticles"; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*322 (2010) 383–388.
- [3] C. Scherer, A.M. Figueire do Neto;"Ferrofluids: properties and applications"; *Brazilian Journal of Physics* 35 (3A) (2005) 718–727.
- [4] B.D. Cullity;"Elements of X-ray diffraction"; second ed, Addison-Wesley Publishing Company, London, USA, 1978.
- [5] W.L. Bragg;"The Structure of Magnetite and the Spinels"; *Nature* 95 (1915) 561.
- [6] G.F.Goya,E.R.Leite;"Ferrimagnetism and spin canting of  $\text{Zn}_{57}\text{Fe}_{2}\text{O}_4$  nano particles embedded in ZnO matrix"; *Journal of Physics: Condensed Matter*15 (2003) 641–651.
- [7] W.F.J. Fontijn, P.J. van der Zaag, L.F. Feiner, R. Metselaar, M.A.C.J. Devillers;"A consistent interpretation of the magneto–optical spectra of spinel type ferrites"; *Journal of Applied Physics*85 (8) (1999) 5100–5105.



شکل 3: تغییرات الف) میانگین اندازه کریستالی ذرات ب) ثابت شبکه با افزایش جانشانی روی در فریت کبالت