

مطالعه‌ی اثر ولتاژ بر خواص مغناطیسی نانوذرات مگنتایت تهیه شده در حضور بتاسایکلودکستترین

صبا موسیوند^{۱*}، ایرج کاظمی نژاد^۲^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران*Corresponding author E-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

نانوذرات مغناطیسی مگنتایت در سلول الکتروکریستالیزاسیون حاوی دو ورقه آهن به‌عنوان الکترودهای آند و کاتد و نیز محلول آبی الکترولیت محتوی سولفات سدیم و بتاسایکلودکستترین با اعمال ولتاژهای مختلف ساخته شدند. اثر ولتاژ بر خواص مغناطیسی نانوذرات تولید شده بررسی شد. مشخصه‌یابی مغناطیسی نانوذرات حاصل با روش مغناطیس‌سنجی و طیف‌سنجی موسباتر صورت گرفت. نتایج مغناطیس‌سنجی نشان داد که نمونه‌ها از نظر مغناطیسی نرم و مغناطش آن‌ها به اندازه میانگین ذرات وابسته است. طیف‌های موسباتر عمدتاً به دو زیرطیف تشش‌تایی مطابق با مشارکت یون‌های Fe^{3+} در جایگاه چهاروجهی و حالت آمیخته $Fe^{2.5+}$ در جایگاه هشت‌وجهی در ساختار مگنتایت برازش گردیدند.

The Effect of Voltage on Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Prepared in the Presence of β -cyclodextrinSaba Mosivand^{1*}, Iraj Kazeminezhad²¹Physics Department, Faculty of Science, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran²Physics Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran*Corresponding author E-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

Magnetic magnetite nanoparticles were synthesized in an electrocrystallization cell containing two iron electrodes as anode and cathode with an aqueous electrolyte solution of β -cyclodextrin and sodium sulfate as electrolyte. The effects of voltage on magnetic properties of the particles were investigated. The magnetic properties of magnetite nanoparticles were characterized by magnetometry and Mössbauer spectroscopy. The magnetometry results showed that all of the samples are magnetically soft and their specific magnetization depends on the mean particle size. Mössbauer spectra are well fitted with two magnetic sextets sub-spectra corresponding to Fe^{3+} ions at tetrahedral coordination and $Fe^{2.5+}$ ions at octahedral coordination associated with magnetite structure.

PACS No. 61

مقدمه

بررسی قرار گرفته است. چندین نمونه‌ی متفاوت با اعمال ولتاژهای مختلف در شرایط مشابه آزمایشگاهی رشد داده شده و مورد مطالعه واقع شدند. ۳۰ دقیقه پس از آغاز فرآیند ساخت جریان الکتریکی قطع و رسوب نانوذرات تشکیل شده با استفاده از یک آهنربای دائمی جمع‌آوری شد. رسوب تولید شده با آب مقطر شستشو داده شد و برای بررسی‌های بعدی آماده گردید. مطالعه خواص مغناطیسی نانوذرات توسط مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش VSM^۱ و طیف‌سنج موسباتر^۲ انجام گرفت.

نتایج و بحث

نتایج XRD

ماهیت و ساختار بلوری نانوذرات تولید شده با استفاده از دستگاه XRD مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۱ الگوهای پراش چند نمونه‌ی مختلف تهیه شده با اعمال ولتاژهای گوناگون آورده شده است. الگوهای XRD نشان می‌دهند که بجز نمونه‌های رشد داده شده تحت ۵ ولت، دیگر نمونه‌ها دارای ساختار اسپینل معکوس مکعبی Fe_3O_4 با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ می‌باشند. در الگوی نمونه‌ی ساخته شده تحت ۵ ولت چندین قله‌ی اضافه مشاهده می‌شود که با علامت * نشان داده شده‌اند و به تشکیل نمک‌های پارامغناطیس در نمونه اشاره دارند. طیف موسباتر این نمونه وجود درصد بالای ترکیبات پارامغناطیس را نشان می‌دهد که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

نتایج VSM

به منظور بررسی منحنی‌های مغناطش نمونه‌ها در دمای اتاق، دستگاه VSM به کار گرفته شد. در شکل ۲ حلقه‌های پسماند نمونه‌های ساخته شده در دمای $60^\circ C$ در سلول محتوی 0.03 مولار بتاسایکلودکسترین بر روی یک نمودار ارائه شده است.

با پیشرفت و توسعه‌ی کاربرد نانوذرات مغناطیسی در عرصه‌های مختلف علمی و فنی تحقیق بر روش‌های تولید این نانوذرات به منظور ساخت ذراتی با خواص قابل کنترل و مناسب از موضوعات جالب توجه بسیاری از پژوهشگران عصر حاضر محسوب می‌شود. تاکنون ساخت نانوذرات اکسید آهن به روش‌های مختلفی انجام شده است [۱-۵]. روش بکار رفته در تحقیق حاضر بر اساس الکترواکسایش آهن در یک محیط آبی-آلی، به عنوان یک روش مناسب محسوب می‌باشد. از جمله برتری‌های این روش در مقایسه با سایر روش‌ها می‌توان مقرون به صرفه بودن، تمیزی سازوکار و کنترل مناسب اندازه‌ی ذرات با تنظیم عوامل مؤثر بر سیستم آزمایشگاهی و نیز انعطاف‌پذیری بالا در شرایط متعارفی اشاره کرد. نویسندگان مقاله حاضر تاکنون تحقیقات گسترده‌ای را بر روی تولید نانوذرات اکسید فلزی به روش الکترواکسیداسیون انجام داده‌اند [۶-۹] و اخیراً نیز نقش و اثر ولتاژ را بر اندازه، شکل و ساختار نانوذرات مگنتایت تهیه شده در حضور بتاسایکلودکسترین مورد مطالعه قرار داده‌اند. تحقیق حاضر به بررسی خواص مغناطیسی این نانوذرات اختصاص یافته است.

بخش تجربی

در این تحقیق نانوذرات اکسید آهن به روش الکتروکریستالیزاسیون رشد داده شدند. برای این منظور الکترودهای آهنی با خلوص بالای ۹۹/۵٪ و محلول الکترولیت محتوی سولفات سدیم با غلظت ۰/۲۵ مولار و بتاسایکلودکسترین تهیه شدند. بتاسایکلودکسترین به عنوان پایدارساز در نقش عامل کنترل‌کننده‌ی اندازه‌ی ذرات ایفای نقش می‌کند. دو ورقه‌ی آهنی به ابعاد 4 cm^2 و 1 cm^2 ، به ترتیب به عنوان کاتد و آند انتخاب شدند. با اعمال ولتاژ مناسب فرآیند خوردگی و اکسایش آهن در سطح آند و فرآیند احیاء آب و تولید یون‌های هیدروکسید در سطح کاتد روی می‌دهند. با واکنش گونه‌های یونی تولید شده در سطوح دو الکتروود نانوذرات اکسید آهن شکل می‌گیرند. در این تحقیق اثر ولتاژ بر خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن مورد

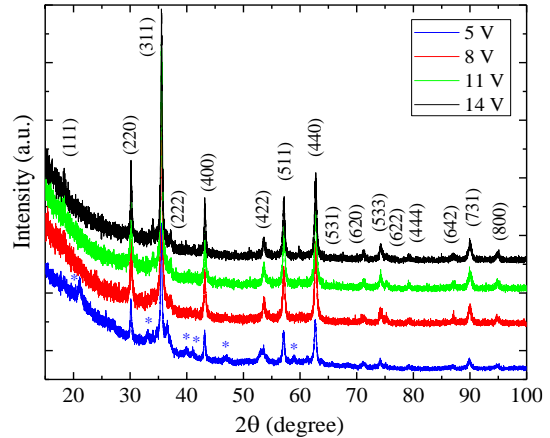
^۱ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

^۲ Mössbauer spectrometry

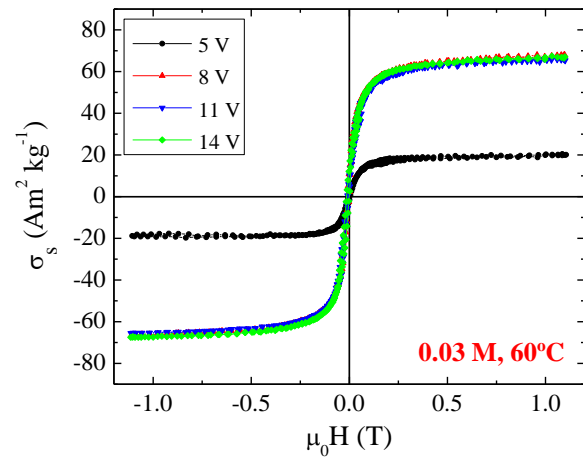
دیگر موثر بر کاهش مغناطش ذرات رشد یافته در ولتاژ پایین تر می توان به افزایش درصد بخش پارامغناطیسی موجود در ساختار نمونه ها نیز اشاره کرد که در طیف موسبائر آن ها دیده شده است و در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.

نتایج طیف سنجی موسبائر

نمونه های ساخته شده در سلول های الکتروکریستالیزاسیون حاوی بتاسایکلودکسترین تحت ولتاژ مختلف با استفاده از یک دستگاه طیف سنج موسبائر مورد مشخصه یابی مغناطیسی قرار گرفتند. مگنتایت در دماهای بالای دمای گذار و روی، دارای ساختار اسپینل مکعبی است که در آن جایگاه های چهاروجهی A با یون های Fe^{3+} اشغال شده اند و تعداد مساوی از یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} به صورت تصادفی در جایگاه های B توزیع شده اند. با وجود کمبود آهن و تهی جاها در جایگاه B توازن بار به وسیله نسبت بیشتر یون های Fe^{3+} حفظ شده و در این حالت مگنتایت، غیراستوکیومتری خواهد شد پس از برازش طیف موسبائر مگنتایت، تعیین مقدار تهی جاها در جایگاه B ممکن می گردد. شدت نسبی زیرطیف های متعلق به یون های Fe^{3+} در جایگاه A و یون های $Fe^{2.5+}$ در جایگاه B بسیار حساس و وابسته به استوکیومتری بودن مگنتایت است [۱۱ و ۱۲]. در شکل ۳ طیف های تجربی و برازش شده ی موسبائر نمونه های ساخته شده در این تحقیق در دمای اتاق نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود طیف های حاصل به دو زیرطیف شش گانه مطابق با ساختار مگنتایت و یک دوتایی پارامغناطیسی برازش شده اند (بجز نمونه ی ساخته شده تحت ۵ ولت). همان طور که دیده می شود در طیف موسبائر این نمونه یون های Fe^{2+} حضور ندارند و طیف تنها با یون های Fe^{3+} و بخش پارامغناطیس برازش می گردد. پس از برازش طیف موسبائر مگنتایت، تعیین مقدار تهی جاها در جایگاه B ممکن می گردد و از آنجا نیز می توان به فرمول غیراستوکیومتری مگنتایت دست یافت [۶]. با توجه به نتایج حاصل از برازش طیف های موسبائر نمونه ها ملاحظه می شود که با افزایش ولتاژ درصد سهم پارامغناطیسی نمونه ها کاهش نشان می دهد.



شکل ۱: الگوهای پراش نمونه های مختلف تهیه شده تحت ولتاژهای گوناگون.



شکل ۲: حلقه های پسماند اندازه گیری شده با VSM در دمای اتاق.

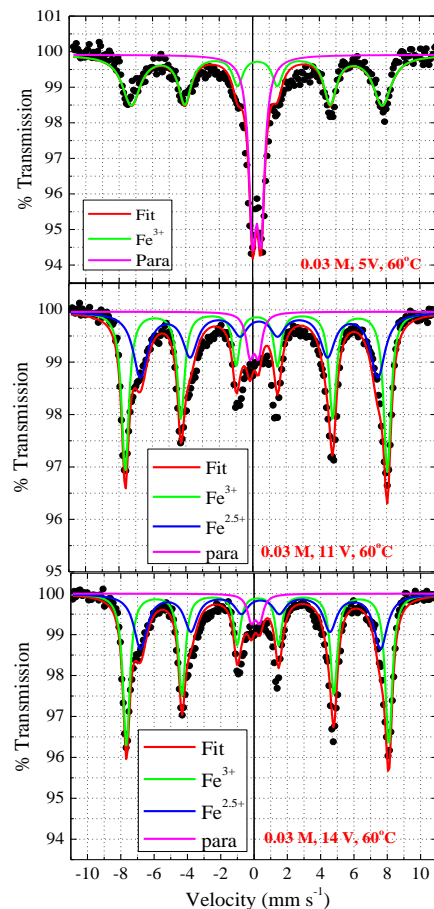
میدان وادارنده تمام نمونه ها بسیار ناچیز و در نتیجه همه ی آن ها از نظر مغناطیسی نرم می باشند و مقدار مغناطش ویژه ی آن ها (σ_s) از مقدار حدود $20 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ تا $70 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ متغیر است و به عوامل مختلفی از جمله اندازه ذرات و جرم غیرمغناطیسی ماده آلی پایدارساز وابسته است [۹ و ۱۰]. برخی مطالعات نشان داده اند که افزایش نسبت سطح به حجم و بروز اثرات سطحی قابل توجه در نانوذرات در مقایسه با ساختارهای درشت و توده ای، منجر به کاهش مقدار مغناطش نانوذرات می شود. این کاهش مغناطش از فرآیندها و عوامل متعددی مانند وجود لایه های مرده مغناطیسی (مانند لایه های اکسیدی) و وجود اسپین های مورب بر سطح ذرات و نیز از افزایش اختلاف بین انرژی ناهمسانگردی سطحی و انرژی ماندگاری حجمی ناشی می شود [۱۰ و ۱۱]. از جمله عوامل

تشکر و قدردانی

این تحقیق شامل بخشی از نتایج حاصل از طرح پژوهشی مصوب صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور به شماره ۴۶۶۳۰/ص/۹۵ می‌باشد. نویسندگان مراتب قدردانی خود را از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور اعلام می‌دارند. همچنین نویسندگان از پروفیسور John Michael David Coey در گروه مغناطیس و اسپینترونیک بخش فیزیک تریپلیت کالج دانشگاه دوبلین در کشور ایرلند جنوبی که با مساعدت در این تحقیق همکاری داشته‌اند، صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مرجع‌ها

- [1] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, "Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization", *Electrochim Acta* **53** (2008) 3436-3441.
- [2] J. Toniolo, A.S. Takimi, M.J. Andrade, R. Bonadiman, C.P. Bergmann, "Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe_3O_4 and $\alpha-Fe_2O_3$) particles", *J Mater Sci* **42** (2007) 4785-4791.
- [3] J. Liu, B. Sun, J. Hu, Y. Pei, H. Li, M. Qiao, "Aqueous-phase reforming of ethylene glycol to hydrogen on Pd/ Fe_3O_4 catalyst prepared by co-precipitation: Metal-support interaction and excellent intrinsic activity", *J Catalysis* **274** (2010) 287-295.
- [4] D. Amara, I. Felner, I. Nowik, S. Margel, "Synthesis and characterization of Fe and Fe_3O_4 nanoparticles by thermal decomposition of tri-iron dodeca-carbonyl", *Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects* **339** (2009) 106-110.
- [5] G. Gao, P. Huang, Y. Zhang, K. Wang, W. Qin, D. Cui, "Gram scale synthesis of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles and fluid via a facile solvothermal route", *Cryst Eng Comm* **13** (2011) 1782-1785.
- [6] S. Mosivand, L.M.A. Monzon, K. Ackland, I. Kazeminezhad, J.M.D. Coey, "The effect of organics on the structure and magnetization of electro-synthesized magnetite nanoparticles", *J Nanopart Res* **15** (2013) 1795.
- [7] S. Mosivand, L.M.A. Monzon, K. Ackland, I. Kazeminezhad, J.M.D. Coey, "Structural and magnetic properties of sonoelectrocrystallized magnetite nanoparticles", *J Phys D: Appl Phys* **47** (2014) 055001.
- [8] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, "Synthesis of Electrocrystallized Cobalt Ferrite Nanopowders by Tuning the Cobalt Salt Concentration", *RSC Advances* **5** (2015) 14796-14803.
- [9] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, "Functionalization and Characterization of Electrocrystallized Iron Oxide Nanoparticles in the Presence of β -cyclodextrine", *CrystEngComm* **18** (2016) 417-426.
- [10] K. Abdulwahab, C.A. Muryn, M.A. Malik, G.A. Timco, P.O'Brien, F. Tuna, K. Govender, R.E.P. Winpenny, "Synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles from iron pivalate clusters", *Dalton Transactions* **42** (2013) 196-206.
- [11] موسیوند، صبا؛ کاظمی‌نژاد، ایرج؛ «بررسی اثر جریان بر مشخصات ساختاری و مغناطیسی نانوذرات الکتروبولوری مگنتایت در حضور امواج فراصوت»؛ مجله پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای، شماره ۹، جلد ۵، ۱۳۹۴، صفحه ۴۱ تا ۵۱.
- [12] J.M.D. Coey, A.H. Morrish, G.A. Sawatzky, "A mössbauer study of conduction in magnetite", *Journal de Physique Colloques* **32** (1971) C1-271-C1-273.



شکل ۳: طیف‌های تجربی و برازش شده‌ی موسبائر نانوذرات ساخته شده با ولتاژهای گوناگون در حضور بتاسایکلودکسترین.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات مغناطیسی مگنتایت با اعمال ولتاژهای گوناگون در حضور بتاسایکلودکسترین به روش الکتروکریستالیزاسیون ساخته شدند. بررسی منحنی‌های مغناطش نمونه‌ها در دمای اتاق نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها از نظر مغناطیسی نرم می‌باشند و مقدار مغناطش ویژه آن‌ها از حدود $20 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ تا $70 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ متغیر است و به عوامل مختلفی از جمله اندازه ذرات و جرم غیرمغناطیسی ماده آلی پایدارساز وابسته است. طیف‌های موسبائر نمونه‌ها در دمای اتاق به دو زیرطیف شش‌گانه مطابق با ساختار مگنتایت و یک دوتایی پارامغناطیسی برازش شدند و فرمول غیراستوکیومتری مگنتایت تعیین گردید. همچنین طیف‌های موسبائر نمونه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش ولتاژ درصد سهم پارامغناطیسی نمونه‌ها کاهش نشان می‌دهد.