

بررسی تاثیر زمان واکنش بر خواص ساختاری، مورفولوژیکی و مغناطیسی فروسیال مغناطیسی بر پایه نانوذرات فریت کبالت

امیرآبادی زاده، احمد^۱؛ سلیقه، زهره^۱؛ سرحدی، رضا^۱

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند

چکیده

در این پژوهش، فروسیال بر پایه نانوذرات فریت کبالت، CoFe_2O_4 ، در زمان‌های واکنش مختلف، (ساعت ۰/۵، ۲، ۳/۵، ۵ و ۶/۵)، به روش هم‌رسوبی تهیه شد. تاثیر پارامتر زمان واکنش، بر ساختار بلوری، مورفولوژی و خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت در فروفلوئید بر پایه این نانوذرات، مورد بررسی قرار گرفت. از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM)، به ترتیب جهت شناسایی فاز و تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات استفاده گردید. برای بررسی رفتار مغناطیسی نمونه‌ها در دمای اتاق، منحنی پسماند نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس سنج نمونه نوسانی، VSM، به دست آمد. نتایج بیانگر تشکیل فریت کبالت در زمان‌های مختلف می باشد. مطالعات میکروسکوپی نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها، از نانوذراتی با مورفولوژی تقریباً یکنواخت و کروی شکل برخوردارند و میانگین اندازه ذرات برای تمامی نمونه‌ها، کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد. بررسی نتایج حاصل از VSM نیز نشان می‌دهد که هم برای نانوذرات فریت کبالت و هم برای فروفلوئید فریت کبالت، مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی، با افزایش زمان واکنش تا ۳/۵ ساعت افزایش و سپس کاهش می‌یابند.

The effect of reaction time on structural, morphological and magnetic properties of cobalt ferrite based ferrofluid

Amirabadizadeh, Ahmad¹; Salighe, Zohre¹; Sarhaddi, Reza¹

¹Department of Physics, Faculty of science, University of Birjand

Abstract

In this research, the ferrofluid based on the cobalt ferrite nanoparticles, CoFe_2O_4 was prepared by the co-precipitation methodology at different reaction times (0.5, 2, 3.5, 5, and 6.5 hours). The effect of reaction time parameter on the crystal structure, morphology and magnetic properties of the cobalt ferrite nanoparticles in the ferrofluids based on the nanoparticles was studied. In order to identify the phases and determine the morphology and the particles size, the X-ray diffraction (XRD) and the field emission scanning electron microscope (FESEM) methodologies have been used respectively. To study the magnetic behavior of the samples at room temperature, the hysteresis loops of samples with oscillating magnetometer (VSM) were obtained. The results indicate the formation of cobalt ferrite is at different times. The microscopic studies indicated the formation of nanosized particles with nearly spherical in shape, whereas the average particle size for all samples is found to be less than 50 nm. The results of VSM also showed that by increasing the reaction time to 3.5 hours, the saturation magnetization and coercivity force in the cobalt ferrite nanoparticles and the cobalt ferrite ferrofluid increased and then decreased.

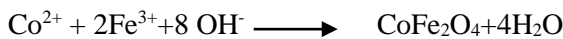
PACS No. 61

مقدمه

تاسیسات و پزشکی از جمله سلول‌های خورشیدی، حسگرها، ذخیره اطلاعات، جداسازی مواد، سرد کردن بلندگوها، انتقال حرارت، دارورسانی مغناطیسی و هایپرترمی برای درمان سرطان و غیره داشته باشند [۲]. از آنجا که در سوسپانسیون‌های حاوی نانوذرات، با کاهش اندازه ذرات، حرکت براونی افزایش می‌یابد، از این رو ذرات شانس زیادی برای نزدیک شدن به یکدیگر و تشکیل

فروسیال‌ها مخلوطی کلوییدی می‌باشند که در آن‌ها نانوذرات مغناطیسی مانند Fe_3O_4 (مگنتیت)، Fe_2O_3 (مگهمیت)، CoFe_2O_4 و غیره، در داخل یک سیال آلی یا آبی به طور پایدار پراکنده شده‌اند [۱]. فروسیال‌ها پتانسیل‌های بسیار زیادی در محیط‌ها و شرایط متفاوت دارند که باعث شده اهمیت بسزایی در صنعت،

آبی سدیم هیدروکسید می‌باشد تا نانوذرات فریت کبالت طبق واکنش زیر تولید شود [۴].



برای سنتز فروسیال کبالت، ابتدا محلول‌های $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ و $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ با حل کردن نمک‌های کبالت و آهن در آب مقطر تهیه شدند. ۵۰ میلی لیتر از محلول نترات کبالت و ۵۰ میلی لیتر از محلول نترات آهن با نسبت مولی ۱ به ۲ با هم مخلوط و به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم زده شدند. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول NaOH (۳ مولار) به آهستگی و قطره قطره به مخلوط در حین هم خوردن سریع، اضافه شد و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۰/۵ ساعت (نمونه اول)، ۲ ساعت (نمونه دوم)، ۳/۵ ساعت (نمونه سوم)، ۵ ساعت (نمونه چهارم) و ۶/۵ ساعت (نمونه پنجم)، هم زده شدند. سپس با استفاده از یک آهنربای قوی رسوبات ته‌نشین شده جدا شد و با آب مقطر چندین بار شسته شد. سپس ۲۰۰ میلی لیتر HNO_3 (۲ مولار) به رسوبات فوق اضافه شد و به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم زده شد و توسط یک آهنربای قوی رسوبات مغناطیسی مجدداً جدا و توسط استون شستشو داده شدند. در پایان ۴ میلی لیتر تترامیل آمونیوم هیدروکساید به عنوان پخش کننده، به رسوبات فوق اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. طرح پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه پرتو X مدل (Xpert PW 304/60 With Cu-K α) به دست آمد. اندازه گیری FESEMS توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل Mira 3- XMU انجام شد و منحنی پسماند مغناطیسی فروسیال در دمای اتاق با مغناطیس سنج نمونه نوسانی (VSM, Lake shore 7404) اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف در شکل (۱)، نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس در تمام زمان‌های واکنش، بیانگر تشکیل فریت کبالت (CoFe_2O_4) با شماره کارت JCPDS: ۰۱-۱۱۲۱ می‌باشد. همچنین در زمان‌های واکنش ۰/۵ و ۵ ساعت، علاوه بر پیک‌های مربوط به فریت کبالت، پیک‌های دیگری به تدریج ظاهر

اگلومره دارند. بنابراین برای ایجاد پایداری در فروسیال، و جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات، سطح ذرات را از موادی به نام سورفکتانت، می‌پوشانند که جنس آن‌ها از مواد آلی می‌باشد [۳]. از میان فروسیال‌ها، فروسیال‌های بر پایه فریت کبالت (CoFe_2O_4)، به دلیل ناهمسانگردی مغناطیبلوری بالا، مغناطش اشباع متوسط، سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی خوب، برای بسیاری از برنامه‌های کاربردی در لوازم الکترونیکی تجاری از جمله ویدئو، نوارهای صوتی دیجیتالی با چگالی بالا، ضبط رسانه، یخچال‌های مغناطیسی و جاذب‌های میکروویو و به خصوص درمان هایپرترمی و دارورسانی مورد توجه ویژه قرار گرفته است [۴]. کسر حجمی نانوذرات مغناطیسی در فروسیال از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\phi_v = \frac{M_{fs}}{M_{ps}} \quad (1)$$

که در آن ϕ_v کسر حجمی نانوذرات کبالت، M_{fs} مغناطش اشباع فروسیال و M_{ps} مغناطش اشباع نانوذرات می‌باشد [۵]. تغییرات زمان واکنش بر میزان رشد و در نتیجه اندازه نهایی ماده اثر می‌گذارد [۶]. هدف از انجام پژوهش حاضر، بهینه سازی پارامتر زمان بر خواص ساختاری و مغناطیسی فروسیال بر پایه نانوذرات فریت کبالت (CoFe_2O_4) می‌باشد. بدین منظور نانوذرات فریت کبالت به روش شیمیایی هم رسوبی در زمان‌های واکنش مختلف، سنتز شد و سپس خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات به دست آمده، با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) و مغناطیس سنج نوسانی (VSM)، مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این کار عبارتند از: کبالت (II) نترات شش آبه $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ، آهن (III) نترات نه آبه $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ، سدیم هیدروکسید $[\text{NaOH}]$ ، اسید نیتریک $[\text{HNO}_3]$ ، استون $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ ، تترامیل آمونیوم هیدروکساید $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ و آب مقطر. فروسیال پایه-آب با روش هم رسوبی سنتز شد. سنتز بر اساس واکنش یون‌های آهن و کبالت در محلول

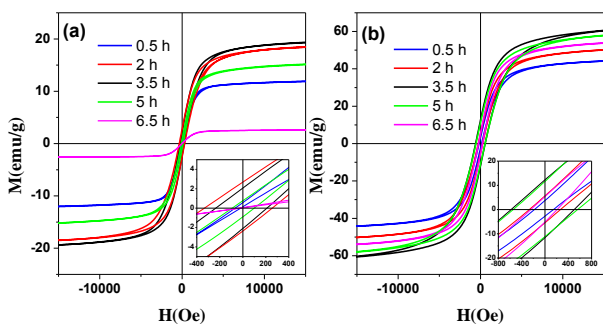
تبادل در اثر حرکت‌های همرفت آزاد در مراحل اولیه و پس از رسیدن به حالت تعادل به دلیل گرادیان دمایی و حرکات براونی، دائما در حال حرکتند [۷]. در صورت برخورد ذرات به یکدیگر، به علت ایجاد نیروی جاذبه بین آن‌ها، به هم می‌چسبند و در اثر تمایل به کاهش انرژی سطحی، به تدریج فصل مشترک آن‌ها بیشتر می‌شود. پس از اتصال ذرات کوچک به یکدیگر، به دلیل بالا بودن عدد همسایگی در نقاط و فصول مشترک کلوخه‌ها، جوانه زنی و تبلور ذرات در این مناطق که از لحاظ انرژی پایدارترند، انجام می‌شود. در نتیجه نقاط برخوردی و مرزهای ذرات به مرور زمان پر شده و ذرات رشد می‌کنند، اما این رشد ذرات تا یک جایی ادامه دارد و پس از آن کاهش می‌یابد. در واقع تشدید حرکت براونی ذرات، تحت انرژی گرمایی از تشکیل یا رشد طولی زنجیره‌ها یا آگلومرها پیشگیری کرده و رشد ذرات را با محدودیت مواجه می‌کند.

جدول (۱): متوسط اندازه بلورک‌ها و متوسط اندازه ذرات نمونه‌های

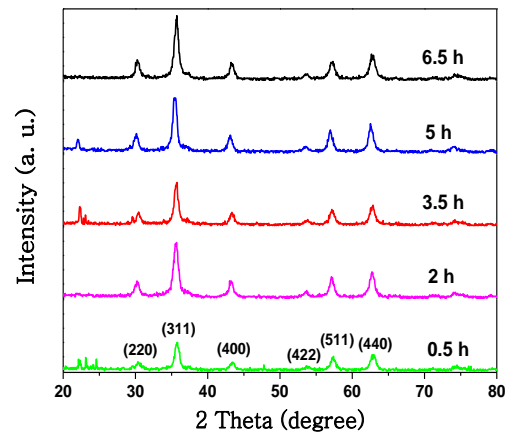
CoFe_2O_4 سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف.

زمان واکنش (ساعت)	۰/۵	۲	۳/۵	۵	۶/۵
متوسط اندازه بلورک شرر (nm)	۹/۲	۱۱/۱	۱۶/۴	۱۲/۹	۱۰/۳
متوسط اندازه ذرات (nm)	۱۷/۵	۳۰	۴۰/۵	۳۷/۵	۲۲

شکل (۲)، منحنی‌های پسماند نمونه‌های نانوذرات فریت کبالت و فروسیال فریت کبالت مربوط به زمان‌های واکنش مختلف، که در دمای اتاق اندازه‌گیری شده‌اند را نشان می‌دهد. همچنین نتایج مربوط به اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نمونه‌ها، در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. نتایج مربوط به نانوذرات فریت کبالت، برای پودر خشک شده فروسیال فریت کبالت به دست آمده است.



می‌شود که می‌توان این پیک‌ها را به فاز اکسید آهن نسبت داد. تشکیل اکسید آهن در کنار فاز اصلی فریت کبالت را می‌توان به بیشتر بودن مقدار آهن در مقایسه با مقدار استوکیومتری آن در فریت کبالت (Co/Fe:1/3.5) نسبت داد. به طور کلی با افزایش زمان واکنش تا ۳/۵ ساعت، پیک‌ها تیزتر و باریک‌تر شده که نشان دهنده‌ی افزایش درجه بلورینگی با افزایش زمان می‌باشد و بعد از آن تا ۶/۵ ساعت کاهش می‌یابد، که می‌توان دلیل آن را به افزایش برهکنش تبدیلی تا زمان واکنش ۳/۵ ساعت و سپس کاهش آن، نسبت داد [۷]. برای تحلیل کمی نتایج آزمون XRD، میانگین اندازه بلورک‌ها، توسط رابطه دبی شرر محاسبه شد [۷] و نتایج آن در جدول (۱)، ارائه شده است.



شکل (۱): طرح پراش اشعه‌ی ایکس نانوذرات CoFe_2O_4 سنتز شده در

زمان‌های واکنش مختلف.

جهت بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان بهره گرفته شد. مطالعات میکروسکوپی نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها، از نانوذراتی با مورفولوژی تقریبا یکنواخت و کروی شکل برخوردارند و میانگین اندازه ذرات برای تمامی نمونه‌ها کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد. میانگین اندازه ذرات برای نمونه‌ها، با توجه به آنالیز FESEM، در جدول (۱) ارائه شده است. با افزایش زمان واکنش، اندازه متوسط ذرات به یک مقدار بیشینه در زمان واکنش ۳/۵ ساعت، افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. در ذرات کوچک مغناطیسی که برای چرخش آزاد هستند، به عنوان مثال ذرات سوسپانسیون شده در یک شاره ذرات قبل از رسیدن به حالت

می‌باشد، علت این کاهش، حضور آب در فروسیال می‌باشد. ذرات کوچک مغناطیسی برای چرخش آزاد هستند. برای ذرات کلوییدی موجود در یک سیال، علاوه بر چرخش نیل که چرخش مغناطش است، چرخش براونی نیز دیده می‌شود. علت کاهش نیروی وادارندگی فروسیال نسبت به نانوذرات فریت کبالت، حضور آب به عنوان مایع حامل این نانوذرات و موثر بودن آن بر چرخش براونی می‌باشد.

نتیجه گیری

ساختار بلوری، مورفولوژی و خواص مغناطیسی نمونه‌های فروسیال فریت کبالت، که در زمان‌های واکنش مختلف به روش هم رسوبی سنتز شدند، توسط پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان و مغناطیس سنج نمونه نوسانی، مورد بررسی قرار گرفت. از تترامیل آمونیوم هیدروکساید به عنوان سورفاکتانت برای بهتر معلق ماندن نانوذرات در آب استفاده گردید. نتایج نشان داد که میانگین اندازه بلورکها و همچنین میانگین اندازه ذرات، با افزایش زمان واکنش تا ۳/۵ ساعت، افزایش و پس از آن کاهش می‌یابند، که این با توجه به حرکت براونی بین ذرات توجیه شد. مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی نیز با افزایش زمان واکنش تا ۳/۵ ساعت افزایش و سپس کاهش می‌یابند.

مرجع‌ها

[1] S. Odenbach, "Basics, Development and Application of Ferrofluids", Springer Berlin Heidelberg, (2009).
 [2] F. Tourinho, R. Franck, R. Massart and R. Perzynski; "Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids"; *Trends in Colloid and Interface Science* **III**, (1989) 128-134.
 [3] I. Kazeminezhad and S. Mosivand; "Effect of surfactant concentration on size and morphology of sono-electrooxidized Fe₃O₄ nanoparticles" *Current Nanoscience* **8**, (2012) 623-627.
 [4] M. Nabeel Rashin and J. Hemalatha, "Magnetic and ultrasonic studies on stable cobalt ferrite magnetic nanofluid", *Ultrasonics* **54**, 834-840, (2014).
 [5] J. Li, X. Gong, Y. Lin, X. Liu, L. Chen, J. Li, H. Mao and D. Li; "Investigation into loss in ferrofluid magnetization"; *AIP Advances* **4**, (2014) 077123.
 [6] K. Byrappa and M. Yoshimura; "Handbook of Hydrothermal Technology", Noyes Publication, U.S.A. (2001).
 [7] A. K. Gupta and M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Biomaterials* **26**, 3995-4021, (2005).
 [8] O. Bretcanu, E. Verne, M. Coisson, P. Tiberto and P. Allia, "Temperature Effect on the Magnetic Properties of the Coprecipitation Derived Ferrimagnetic Glass Ceramics", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **300**, 412-417, (2006).
 [9] E.K.G. Abareshi, S.M. Zebarjad, K. Fadafan and A. Youssefi; "Characterization and measurement of thermal conductivity of Fe₃O₄ nanofluids"; *Journal of magnetism and Magnetic Materials* **322**, (2010) 3895-9.

شکل (۵): حلقه‌ی پسماند نمونه‌های تولید شده در زمان‌های، ۰/۵ ساعت (آبی)، ۲ ساعت (قرمز)، ۳/۵ ساعت (مشکی)، ۵ ساعت (سبز) و ۶/۵ ساعت (صورتی).
 a) (فروسیال فریت کبالت) و b) (نانوذرات فریت کبالت).

طبق این نتایج با افزایش زمان واکنش تا ۳/۵ ساعت، مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی؛ هم برای نانوذرات فریت کبالت و هم برای فروسیال فریت کبالت افزایش یافته و پس از آن با افزایش زمان، کاهش می‌یابد. عوامل بسیاری روی این دو پارامتر تاثیر می‌گذارند و این مشخصه‌های مغناطیسی به طور شدید تحت تاثیر ریز ساختار ماده هستند. به طور کلی در نمونه‌های تک فاز، ناهمسانگردی مغناطیسی، شکل و ابعاد بلورها، تنش‌های باقی مانده و عیوب بلوری به مقدار زیادی بر این پارامترها اثر گذارند. مشخصا تنش‌های باقی مانده و عیوب بلوری به عنوان عوامل ممانعت کننده بر سر راه حرکت دیواره سامان‌ها قرار می‌گیرند، در نتیجه مانع چرخش آسان ممان‌ها به حالت دلخواه می‌شوند [۸]. وجود ذرات بزرگتر با تعداد اسپین‌های منظم بیشتر سبب افزایش مانع انرژی ناهمسانگردی شده که باعث می‌شود انرژی حرارتی نتواند بر مانع انرژی ناهمسانگردی غلبه کند و منجر به میخ کوب شدن اسپین‌ها می‌گردد، بنابراین نیروی وادارندگی افزایش می‌یابد. همچنین مغناطش اشباع نیز با کاهش ابعاد ذرات کاهش می‌یابد که علت آن را می‌توان به بی نظمی اسپینی یا کج شدگی اسپینی نسبت داد [۹].

جدول (۲): مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی نمونه‌های فروسیال CoFe₂O₄ سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف (ساعت ۰/۵، ۲، ۳/۵، ۵ و ۶/۵).

زمان واکنش (ساعت)	۰/۵	۲	۳/۵	۵	۶/۵
Ms (emu/g)	۱۲/۱	۱۸/۶	۱۹/۵	۱۵/۳	۲/۷
H _c (Oe)	۶/۴	۲۰/۸	۲۷/۴	۱۰۳/۵	۲۵/۱

جدول (۳): مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی نمونه‌های نانوذرات CoFe₂O₄ سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف (ساعت ۰/۵، ۲، ۳/۵، ۵ و ۶/۵).

زمان واکنش (ساعت)	۰/۵	۲	۳/۵	۵	۶/۵
Ms (emu/g)	۴۴/۶	۵۰/۸	۶۱/۶	۵۸/۸	۵۴/۵
H _c (Oe)	۱۲۳/۹	۲۲۹/۴	۵۱۱/۷	۴۹۱/۶	۲۱۱/۹

مغناطش اشباع فروسیال فریت کبالت کمتر از مغناطش اشباع نانوذرات فریت کبالت می‌باشد که با توجه به این که کسر حجمی نانوذرات مغناطیسی در فروسیال طبق رابطه (۱) برابر ۰/۳۸