



Mortezaadibi.98@gmail.com

مهندس مرتضی ادیبی،
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه
علم و صنعت ایران

بررسی اثر زمان فرآیند هیدروترمال بر مشخصات فازی، ریزساختار و خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت سنتز شده به روش سل-ژل هیدروترمال

مرتضی ادیبی^۱، سید محمد میر کاظمی^۲، سمیه اعلم الهدی^۳

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده: نانوذرات فریت کبالت با استفاده از روش سل-ژل هیدروترمال سنتز شدند. در این پژوهش از اسید سیتریک به عنوان عامل کیلیت ساز با نسبت مولی اسید سیتریک به یون فلزی ۱/۵، استفاده شده است و اثر زمان‌های مختلف فرآیند هیدروترمال (۹، ۱۲ و ۱۸ ساعت) بر خواص نانوذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی مشخصات فازی با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) نشان می‌دهد نانوذرات فریت کبالت به صورت فریت کبالت تک فاز هستند. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) نشان می‌دهند نانوذرات سنتز شده به صورت کلوخه و با شکل نامنظم و توزیع اندازه ذرات باریک هستند. بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از روش مغناطومتر نمونه لرزشی (VSM) نشان می‌دهد با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال از ۹ به ۱۲ و ۱۸ ساعت به ترتیب، مغناطش اشباع نانوذرات ابتدا از ۴۸/۲ emu/g به ۴۵ emu/g کاهش و سپس به ۴۷ emu/g افزایش می‌یابد همچنین وادارندگی ذرات به ترتیب، از مقدار ۲۶۱ Oe به ۱۸۲ Oe و سپس ۸۰ Oe کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: فریت کبالت، سنتز نانوذرات، سل-ژل هیدروترمال.

۱- مقدمه

فریت‌های اسپینل ترکیبات اکسیدی مشتق شده از مگنتیت (Fe_3O_4) هستند که در این مواد کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند منیزیم، منگنز، نیکل، مس، کبالت، روی و کادمیم جایگزین یون دو ظرفیتی آهن می‌شوند. فریت کبالت یکی از اعضای این خانواده با ساختار اسپینل معکوس جزئی بوده و با مقدار وادارندگی ۵۴۰۰ Oe جزء دسته مواد نیمه سخت مغناطیس است. فرمول ساختاری این ماده به صورت $Co_8Fe_{1-8}[Co_{1-8}Fe_{1+8}]O_4$ نوشته می‌شود که δ دارای مقادیر $0.24 < \delta < 0.7$ است و از لحاظ مغناطیسی فریت کبالت دارای مغناطش متوسط است. نانوذرات فریت کبالت در کاربردهایی مانند سیال‌های مغناطیسی، کاتالیست‌ها، حسگرهای زیستی و تشخیص بیماری مورد استفاده قرار می‌گیرند. سل-ژل، میکرومولسیون، هم رسوبی، هیدروترمال و سل-ژل هیدروترمال از جمله روش‌های متداول برای سنتز نانوذرات فریت کبالت است [۱-۶].

سل-ژل روشی برای تهیه پلیمرهای غیرآلی یا مواد سرامیکی با استفاده از محلول‌ها است. در این روش ابتدا پیش ماده‌های مایع به سل و سپس به ساختاری شبکه‌ای به نام ژل، تبدیل می‌شوند. به طور مرسوم سل در اثر هیدرولیز و تراکم آکوکسیدهای فلزی ایجاد می‌شود. اما سل-ژل بر پایه آکوکسیدها دارای یک محدودیت بزرگ است، بسیاری از فلزات ترکیب آکوکسیدهای نداشته یا بسیار ناپایدارند. به این علت روش‌های جایگزین زیادی برپایه استفاده از محلول‌های آبی نمک‌های فلزی، گسترش داده شده‌اند. شیمی این روش‌ها بسیار متفاوت بوده اما هدف آن‌ها که تشکیل کنترل شده اکسیدهای فلزی یا ساختارهای سرامیکی از فاز محلول است، مشترک است.

یکی از روش‌های اصلی، استفاده از مولکول‌های کوچک که اغلب با عنوان عامل کی‌لیت ساز شناخته می‌شود، با هدف کنترل هیدرولیز آبی یون‌های فلزی، است. این مولکول‌های کوچک با تغییر در ثابت تعادل هیدرولیز یون‌های فلزی حل شده واکنش هیدرولیز را کنترل می‌کنند. در اثر عملیات حرارتی رسوب ایجاد شده از محلول نمک فلزی و عدم حضور عامل کی‌لیت ساز، اکسید فلزی (یا دیگر سرامیک‌ها) تشکیل می‌شوند اما نتیجه این کار بلورهای بزرگ یا آگریگیت بوده و مشخصاً شبیه به ذرات منظم و یا متخلخل به تشکیل شده از روش سل-ژل نیستند. برای جلوگیری از این موضوع، از مولکول‌های کوچک برای تشکیل کمپلکس‌های فلزی آبی پایدار (ژل) استفاده می‌شود [۷].

یکی از رایج‌ترین مولکول‌های کوچک آلی که در روش سل-ژل مورد استفاده قرار می‌گیرد، اسید سیتریک است. اسید سیتریک با نام علمی ۲-هیدروکسی-۳،۲،۱-تری کربوکسیلیک اسید، دارای ۳ بخش کربوکسیلیک اسید بوده و یک اسید ۳ پروتونی ضعیف است. محصول به دست آمده از فرآیند سل-ژل دارای ساختاری آمورف بوده و با استفاده از فرآیند کلسیناسیون از حالت آمورف به بلوری منتقل می‌شود. در طی فرآیند کلسیناسیون با افزایش دما و در اثر مکانیزم جوانه‌زنی و رشد فاز بلوری ایجاد می‌شود. فرآیند کلسیناسیون دارای معایبی مانند کلوخه‌ای شدن شدید، رشد افراطی دانه، کاهش سطح ویژه پودر و تغییر فاز در ماده است. در روش سل-ژل هیدروترمال فرآیند هیدروترمال به عنوان جایگزین فرآیند کلسیناسیون برای بلوری کردن مواد حاصل از فرآیند سل-ژل مورد استفاده قرار می‌گیرد. سنتز سل-ژل هیدروترمال دارای مزیت‌های هر دو روش سل-ژل و هیدروترمال است [۱۰-۷].

Guoxi Xi و همکارانش [۱۱] در پژوهشی به بررسی اثر زمان فرآیند هیدروترمال سنتز نانوذرات فریت کبالت با استفاده از باتری‌های لیتیومی مصرف شده به روش سل-ژل هیدروترمال پرداخته‌اند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال از ۲ به ۶ و ۱۲ ساعت، به ترتیب مقدار مغناطش اشباع ذرات ابتدا از $22/6 \text{ emu/g}$ به $76/5 \text{ emu/g}$ و $81/7 \text{ emu/g}$ افزایش یافته و سپس با افزایش زمان فرآیند به 24 ساعت مغناطش اشباع ذرات به $77/3 \text{ emu/g}$ کاهش می‌یابد. افزایش زمان فرآیند از ۲ به ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت اما به ترتیب باعث افزایش متوسط اندازه بلورک از $38/21$ ، $39/26$ ، $40/35$ و $42/43$ نانومتر می‌شود. همچنین در پژوهشی که توسط Mohamed Mokhtar Mohamed و همکارانش [۱۲] انجام شده نانوذرات فریت کبالت با استفاده از روش سل-ژل هیدروترمال سنتز شدند. نانوذرات سنتز شده در این پژوهش دارای متوسط اندازه بلورک، مغناطش اشباع و وادارندگی $5/88 \text{ nm}$ ، 37 emu/g و $49/9 \text{ Oe}$ بودند. بررسی‌ها نشان می‌دهند تا به حال پژوهشی به بررسی اثر زمان فرآیند هیدروترمال در سنتز فریت کبالت به روش سل-ژل هیدروترمال در نسبت اسید سیتریک به یون فلزی $1/5$ نپرداخته است و در این پژوهش اثر مدت زمان فرآیند هیدروترمال بر سنتز نانوذرات فریت کبالت با استفاده از روش سل-ژل هیدروترمال در نسبت اسید سیتریک به یون فلزی $1/5$ مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش نیترات آهن ۹ آبه ($(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Merck 103883)، نیترات کبالت ۶ آبه ($(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Merck 102536)، اسید سیتریک یک آبه ($(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Merck 100242) و هیدروکسید سدیم (NaOH - Merck 106482) هستند. برای سنتز نانو ذرات فریت کبالت ابتدا $0/873$ گرم نیترات کبالت ۶ آبه ($0/003$ مول) و $2/423$ گرم نیترات آهن ۹ آبه ($0/006$ مول) به صورت جداگانه در ۷ میلی لیتر آب دیونیزه حل می‌شوند. سپس $0/946$ گرم و $1/891$ گرم اسید سیتریک به صورت جداگانه در آب دیونیزه حل شده و به ترتیب به محلول‌های نیترات کبالت و نیترات آهن اضافه شده و به مدت ۲ ساعت هم زده می‌شوند. سپس دو محلول باهم مخلوط شده و برای ۳ ساعت هم زده می‌شوند. در ادامه با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم pH به ۱۲ رسانده شده و در مرحله بعد پیش ماده به دست آمده در ظرف از جنس استیل با جداره تفلون در دمای 180°C به مدت ۹، ۱۲ و ۱۸ ساعت تحت عملیات هیدروترمال قرار می‌گیرد. پودر سنتز شده سپس با استفاده از آب یون زدایی شده شست و شو داده می‌شود تا به pH به مقدار خنثی برسد و در انتها پودر سنتز شده در دمای 110°C به مدت ۳ ساعت خشک می‌شود.

۳- مشخصه‌یابی

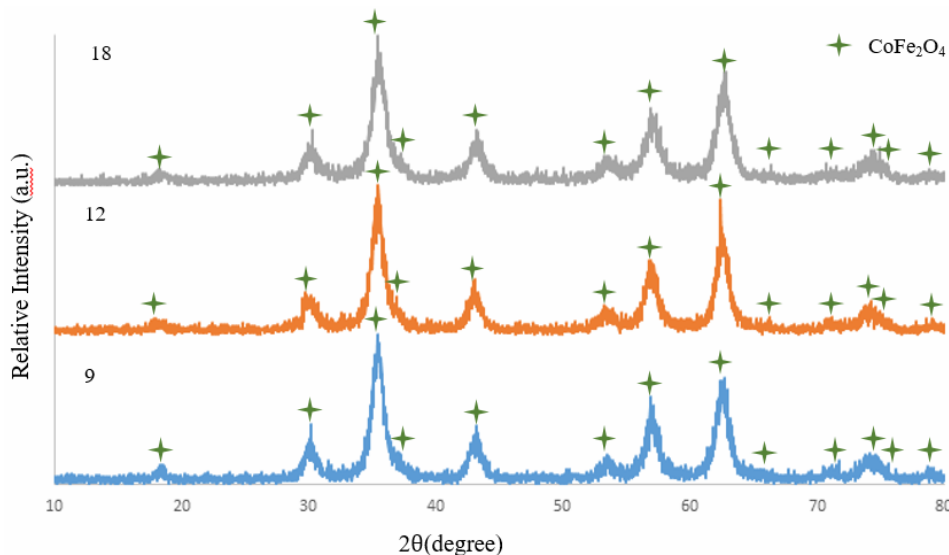
بررسی و مطالعات فازی پودرهای سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت Rigaku مدل Ultima IV مجهز به تولید کننده پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم، ولتاژ 40 کیلوولت و جریان 40 میلی‌آمپر با فاصله زاویه $0/02$ درجه و زمان 1 ثانیه در هر $0/06$ درجه انجام شده است. متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر محاسبه می‌شود.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

که در این رابطه D متوسط اندازه بلورک و θ ، β ، K و λ به ترتیب زاویه پراش، عرض پیک در نصف ارتفاع، ثابت و طول موج پرتو ایکس هستند. مطالعات ریزساختاری و بررسی مورفولوژی ذرات سنتز شده نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان ساخت شرکت Tescan و مدل Mirall با ولتاژ اعمالی 15 کیلوولت استفاده شده است. خواص مغناطیسی نانو ذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه مغناطومتر نمونه لرزشی (VSM) ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر مدل MDK6 در دمای اتاق و تحت میدان 1 تسلا انجام شد.

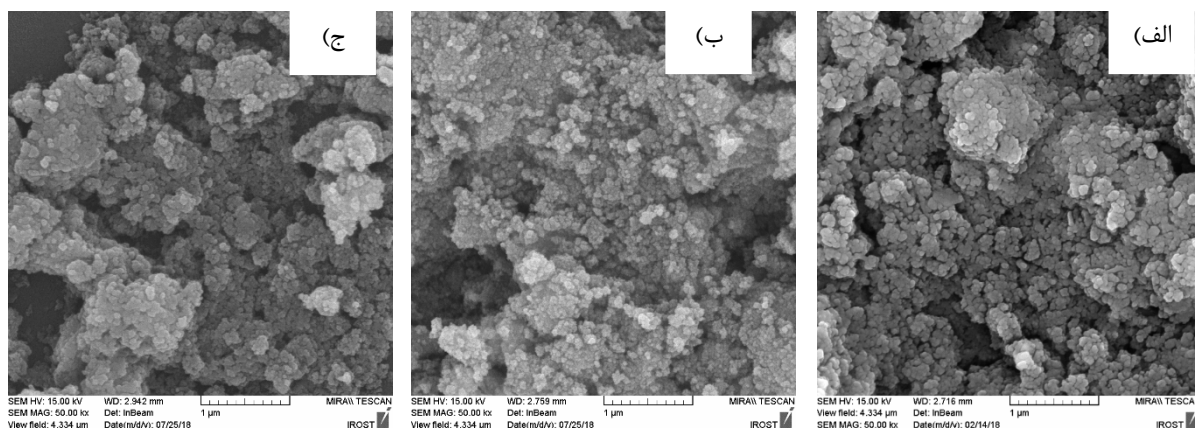
۴- نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در مدت زمان 9 ، 12 و 18 ساعت نشان داده شده است. نتیجه به دست آمده نشان می‌دهد همه نمونه‌ها به صورت تک فاز از فریت کبالت با ساختار مکعبی (Cobalt Iron Oxide 00-022-1086) هستند. با استفاده از رابطه شرر متوسط اندازه بلورک‌های نانوذرات فریت کبالت محاسبه شدند. متوسط اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های 9 ، 12 و 18 ساعت به ترتیب $7/3$ ، $7/1$ و $7/3$ nm هستند. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان فرآیند متوسط اندازه بلورک‌ها تقریباً ثابت باقی مانده‌اند.



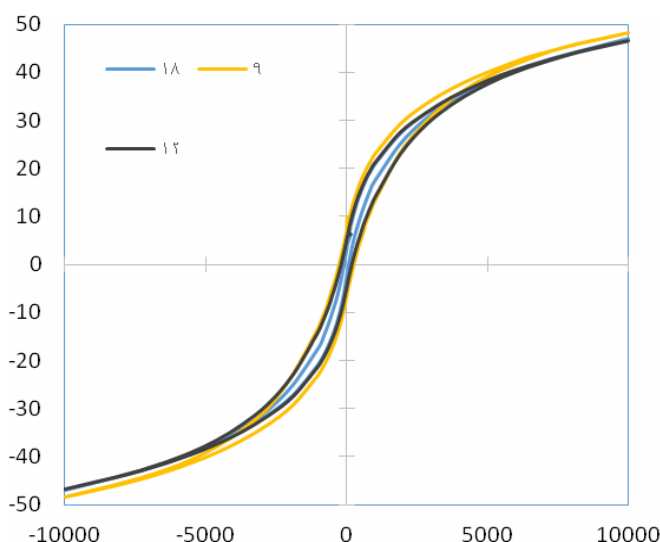
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های 9 ، 12 و 18 ساعت

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوذرات سنتز شده نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات سنتز شده به صورت کلوخه‌ای و با شکل نامنظم هستند. نانوذرات سنتز شده همچنین دارای ابعاد نزدیک به هم و توزیع اندازه ذرات باریک هستند.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوذرات فریت کبالت سنتز شده به روش سل-ژل هیدروترمال به مدت (الف) ۹ (ب) ۱۲ (ج) ۱۸ ساعت فرآیند هیدروترمال

در شکل ۳ نتایج آزمون مغناطومتري نمونه لرزشی نانوذرات سنتز شده نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند نانوذرات سنتز شده در مدت زمان ۹ ساعت دارای مقداری مغناطش اشباع و وادارندگی نسبت به نمونه‌های سنتز شده در ۱۲ و ۱۸ ساعت هستند.



شکل ۳- نتایج آزمون مغناطومتري نانوذرات فریت کبالت سنتز شده به روش سل-ژل هیدروترمال در زمان‌های ۹، ۱۲ و ۱۸ ساعت

در جدول ۱ خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده نشان داده شده است. مقادیر وادارندگی مغناطیسی مشاهده شده برای نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های ۹، ۱۲ و ۱۸ ساعت به ترتیب برابر ۲۶۱ Oe، ۱۸۲ Oe و ۸۰ Oe است. حداکثر مقدار وادارندگی مغناطیسی فریت کبالت در ذرات این ماده با اندازه ۲۵nm گزارش شده که حدود ۱۲۱۵ Oe بوده است [۱۳]. مقادیر پایین وادارندگی مغناطیسی مشاهده شده در این نمونه‌ها می‌تواند ناشی از تفاوت اندازه ذرات سنتز شده با اندازه بحرانی ذره جهت داشتن حداکثر وادارندگی باشد. یکی دیگر از عواملی که بر مقدار وادارندگی تاثیر گذار است، کرنش آزاد شده در ساختمان بلوری است. منبع این کرنش می‌تواند تغییرات توزیع کاتیون‌ها در مکان‌های تتراهدرال و اکتاهدرال در ساختمان فریت کبالت باشد. این تغییرات توزیع به شرایط سنتز و اندازه ذرات مرتبط است [۱۴]. همچنین مقدار مغناطش اشباع گزارش شده برای بالک فریت کبالت ۸۰-۹۰ emu/g [۱۵]، [۱۶] و این کمیّت برای نانو ذرات با اندازه ۱۵-۱۲، ۵۹-۵۵ emu/g گزارش شده است [۱۳]. مقادیر مغناطش اشباع مشاهده شده در نمونه‌های سنتز شده در ۹، ۱۲ و ۱۸ به ترتیب برابر ۴۸، ۴۵ و ۴۷ emu/g بوده است. مقدار کم مغناطش اشباع مشاهده شده در این نمونه‌ها می‌تواند ناشی از تبلور کم نمونه‌ها باشد.

به علاوه نتایج به دست آمده نشان می‌دهند افزایش زمان فرآیند هیدروترمال از ۹ به ۱۲ ساعت، منجر به کاهش مغناطش اشباع و وادارندگی ذرات و افزایش زمان از ۱۲ به ۱۸ ساعت باعث افزایش مغناطش اشباع و کاهش وادارندگی می‌شود. در پژوهشی که توسط S. Jovanic و همکارانش [۱۷] انجام شد مشاهده گردید با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال اندازه ذرات و همچنین مقدار مغناطش اشباع کاهش پیدا می‌کند. آن‌ها دلیلی برای این پدیده پیدا نکرده‌اند. اما اساساً ذرات مغناطیسی در سطح خود دارای لایه‌ای غیرمغناطیسی با اسپین‌های غیر هم‌جهت نسبت به اتم‌های مرکزی و همچنین عیوبی مانند جای خالی اتمی، پیوندهای گسسته و بینظمی در شبکه هستند. بررسی‌ها نشان می‌دهند این گونه اثرات سطحی منجر به ایجاد نوعی ناهمسانگردی مغناطیسی به نام ناهمسانگردی سطحی و در نتیجه افزایش ناهمسانگردی مغناطیسی کل می‌شوند [۱۸]. بنابراین می‌توان این گونه فرض کرد که افزایش زمان فرآیند هیدروترمال باعث انحلال سطحی ذرات و در نتیجه از بین رفتن عیوب سطحی و در نتیجه کاهش ناهمسانگردی سطحی ذرات و کاهش وادارندگی می‌شود. همچنین از بین رفتن این عیوب می‌تواند باعث افزایش مغناطش ذرات نیز شود، موضوعی که در افزایش زمان از ۱۲ به ۱۸ ساعت دیده می‌شود. از طرفی این موضوع می‌تواند همچنین به علت عواملی مانند تغییرات توزیع کاتیون‌ها در ساختمان فریت کبالت و همچنین به دلیل تشکیل فازهای ثانویه با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال، مانند مگنتیت باشد.

جدول ۱- تغییرات خواص مغناطیسی با زمان در نمونه‌های سنتز شده در ۹، ۱۲ و ۱۸ ساعت

مغناطش باقی مانده (emu/g)	وادارندگی (Oe)	مغناطش اشباع (emu/g)	زمان فرآیند (ساعت)
۶/۶	۲۶۱	۴۸/۲	۹
۵	۱۸۲	۴۵	۱۲
۲/۸	۸۰	۴۷	۱۸

۵- نتیجه گیری

نانوذرات تک فاز فریت کبالت با استفاده از روش سل-ژل هیدروترمال در نسبت اسید سیتریک به یون فلزی ۱/۵ در مدت زمان های فرآیند هیدروترمال ۹، ۱۲ و ۱۸ ساعت سنتز شدند. نانو ذرات سنتز شده به صورت تکفاز فریت کبالت، مورفولوژی نامنظم و کلوخای بودند. نتایج آزمون VSM نشان می‌دهند نانوذرات سنتز شده در زمان ۹ ساعت با مغناطش اشباع ۴۸/۲ emu/g و وادارندگی ۲۶۱ Oe دارای میزان مغناطش اشباع و وادارندگی بیشتری نسبت به نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های ۱۲ و ۱۸ هستند. همچنین نتایج به دست آمده نشان می‌دهند افزایش زمان فرآیند هیدروترمال از ۱۲ به ۱۸ ساعت منجر به افزایش مغناطش اشباع از ۴۵ emu/g به ۴۷ و کاهش وادارندگی از ۱۸۲ Oe به ۸۰ می‌شود. که این موضوع می‌تواند ناشی از عواملی مانند انحلال سطحی ذرات، تغییر در توزیع کاتیونی یا تشکیل فازهای ثانویه باشد.

مراجع

- [1] M. S. Sodha and N. C. Srivastava, *Microwave propagation in ferrimagnetics*. New York: Springer, 1981.
- [2] D. S. Mathew and R.-S. Juang, "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions," *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1, pp. 51–65, 2007.
- [3] Q. Song, "Size and Shape Controlled Synthesis and Superparamagnetic Properties of Spinel Ferrites Nanocrystals," *Georgia Institute of Technology*, 2005.
- [4] S. Jauhar, J. Kaur, A. Goyal, and S. Singhal, "Tuning the properties of cobalt ferrite: a road towards diverse applications," *Rsc Adv.*, vol. 6, no. 100, pp. 97694–97719, 2016.
- [5] L. Ajroudi, S. Villain, V. Madigou, N. Mliki, and C. Leroux, "Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles," *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 16–17, pp. 2465–2471, 2010.
- [6] J.-G. Lee, J. Y. Park, and C. S. Kim, "Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 15, pp. 3965–3968, 1998.
- [7] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepp, "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016.
- [8] A. Apelblat, *Citric Acid*. Springer, 2014.
- [9] L. M. Fang et al., "Synthesis and characteristics of Fe 3+-doped SnO 2 nanoparticles via sol-gel-calcination or sol-gel-hydrothermal route," *J. Alloys Compd.*, vol. 454, no. 1, pp. 261–267, 2008.

- [10] L. Hou, Y.-D. Hou, X.-M. Song, M.-K. Zhu, H. Wang, and H. Yan, "Sol-gel-hydrothermal synthesis and sintering of $K0.5Bi0.5TiO3$ nanowires," *Mater. Res. Bull.* 41, vol. 41, pp. 1330–1336, 2006.
- [11] L. Yao, Y. Xi, G. Xi, and Y. Feng, "Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol-gel-hydrothermal route using spent Li-ion battery," *J. Alloys Compd.*, vol. 680, pp. 73–79, 2016.
- [12] I. Ibrahim, I. O. Ali, T. M. Salama, A. A. Bahgat, and M. M. Mohamed, "Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , $M=Zn, Co, Mn$) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, no. Supplement C, pp. 389–402, 2016.
- [13] B. G. Toksha, S. E. Shirsath, S. M. Patange, and K. M. Jadhav, "Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method," *Solid State Commun.*, vol. 147, no. 11–12, pp. 479–483, 2008.
- [14] M. Jalalian, S. M. Mirkazemi, and S. Alamolhoda, "The effect of poly vinyl alcohol (PVA) surfactant on phase formation and magnetic properties of hydrothermally synthesized $CoFe_2O_4$ nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 419, pp. 363–367, 2016.
- [15] V. Mamedi et al., "Studying the effect of Zn-substitution on the magnetic and hyperthermic properties of cobalt ferrite nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 8, no. 19, pp. 10124–10137, 2016.
- [16] U. Kurtan, R. Topkaya, A. Baykal, and M. S. Toprak, "Temperature dependent magnetic properties of $CoFe_2O_4/CTAB$ nanocomposite synthesized by sol-gel auto-combustion technique," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 6551–6558, 2013.
- [17] S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Otoničar, J.-H. Jeon, and D. Suvorov, "pH control of magnetic properties in precipitation-hydrothermal-derived $CoFe_2O_4$," *J. Alloys Compd.*, vol. 589, pp. 271–277, 2014.
- [18] B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, and Y. Haik, "Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 11, pp. 21266–21305, 2013.