

# اثر دما و زمان بر خواص مغناطیسی نانو ذرات فریت کبالت سنتز شده به روش هیدروترمال

پرویز رزمجویی، سید محمد میر کاظمی، محمد جلالیان

دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،

mirkazemi@iust.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش ابتدا فریت کبالت با روش هیدروترمال در دمای  $190^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۱/۵، ۳، ۴/۵ و ۶ ساعت و سپس در دماهای ۱۱۰، ۱۳۰، ۱۵۰، ۱۷۰ و  $190^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد و زمان ۳ ساعت سنتز گردید. نمونه‌ها توسط پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و مغناطومتر نمونه لرزشی (VSM) آنالیز و شناسایی شد. نتایج بیانگر تشکیل فریت کبالت در دماها و زمان‌های مختلف می‌باشد. آهنربایش و میدان پسماندزادی مغناطیسی به ترتیب تا مقدار  $57 \text{ emu/g}$  در زمان ۳ ساعت و  $485$  اورستد در زمان ۴/۵ ساعت افزایش و سپس کاهش می‌یابد، همچنین با افزایش دما از  $110^{\circ}\text{C}$  تا  $190^{\circ}\text{C}$  آهنربایش از  $40 \text{ emu/g}$  تا  $57 \text{ emu/g}$  افزایش یافته و میدان پسماندزادی مغناطیسی در محدوده ۲۹ تا ۱۸۷ اورستد تغییر می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین مقدار آهنربایش در زمان ۳ ساعت و دمای  $190^{\circ}\text{C}$  قابل دستیابی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** فریت کبالت، نانوذرات، خاصیت مغناطیسی، هیدروترمال.

## ۱- مقدمه

نانوذرات (NPS) مواد با توجه به اندازه و خواص فیزیکی منحصر به فرد خود دارای مزایای بسیاری هستند. به دلیل کاربردهای گسترده‌ی نانوذرات مغناطیسی (MNPs)، در زیست پزشکی، زیست فناوری، مهندسی، علم مواد و مناطق زیست محیطی، توجه زیادی به تهیه انواع MNPs، معطوف شده است [1 "Chu041" \ HYPERLINK]. فریت کبالت به عنوان یک ماده فری مغناطیسی به دلیل خصوصیات مثل ناهمسانگردی مغناطوبلوری بالا (یک ثابت ناهمسانگردی مثبت) و بنابراین میدان پسماندزادی مغناطیسی بالا در دمای اتاق، آهنربایش اشباع متوسط، سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی خوب، مقاومت الکتریکی خیلی بالا و مغناطوکنش بالا [32] یک کاندید مناسب برای بسیاری از کاربردها از جمله فتوکاتالیست‌های مغناطیسی، آهنرباهای فرکانس بالا، سیستم‌های ذخیره کننده اطلاعات، هسته‌های بالک مغناطیسی، جاذب‌های ماکروویو و کاربردهای زیست پزشکی مثل تحویل دارو<sup>۱</sup>، تصویربرداری تشدید مغناطیسی و زیست سنسورها می‌باشد [HYPERLINK \ "FuW05" 4, HYPERLINK \ "Zha09" 2, HYPERLINK \ "Chi03" 5, HYPERLINK \ "LiC11" 6, HYPERLINK \ "Xia07" 7, HYPERLINK \ "AJL10" 8, HYPERLINK \ "Cab10" 9, HYPERLINK \ "Stu07" 10, HYPERLINK \ "LiX10" 11, HYPERLINK \ "Hyd09" 12].

برای سنتز نانوذرات فریت کبالت روش‌های مختلفی از جمله روش سل-ژل، هم رسوبی شیمیایی، هم رسوبی پاششی<sup>۲</sup>، هیدرولیز اجباری در یک سیستم پلیول<sup>۳</sup>، سنتز در مایسل‌های روغن در آب، سنتز در مایسل معکوس، تجزیه حرارتی ماده مرکب اولئات  $\text{Co}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  یا روش هیدروترمال پیشنهاد شده است [HYPERLINK \ "Cab10" 9, HYPERLINK \ "Stu07" 10, HYPERLINK \ "LiX10" 11, HYPERLINK \ "Hyd09" 12].

روش هیدروترمال دارای مزایایی از جمله استفاده از ظرف واکنش بزرگتر، کنترل هسته زایی بهتر، پخش

<sup>1</sup> drug delivery

<sup>2</sup> spraying coprecipitation

<sup>3</sup> forced hydrolysis in a polyol medium

شدن بهتر ذرات، تقریباً بدون آلودگی، سرعت بالاتر واکنش، دمای واکنش پایین‌تر، عدم نیاز به تجهیزات خیلی گران و پیشرفته است. [1413]. پودرهای تولید شده به وسیله‌ی فرآیند هیدروترمال آگلومره نبوده، با این حال دانه ریز، با خلوص بالا، مورفولوژی کنترل شده، دارای توزیع اندازه ذرات باریک و شامل تک بلورها می‌باشد [14 "Byr01" \ HYPERLINK].

در گزارشی ژائو و همکارانش اثر شرایط مختلف فرایند هیدروترمال از جمله افزودن CTAB (به عنوان سورفکتانت)، زمان واکنش، غلظت محلول بازی، نوع محلول بازی و غیره را بر رفتار مغناطیسی نانوبلورهای فریت کبالت مورد بررسی قرار دادند.

در این پژوهش اثر زمان و دمای واکنش هیدروترمال به ترتیب در محدوده‌ی ۱/۵ تا ۶ ساعت و ۱۱۰ تا ۱۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حضور افزودنی پلی‌وینیل‌پیرولیدین (PVP) بر خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت به منظور دست‌یابی به نانوذرات فریت کبالتی با آهنربایش بالا مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- آزمایشات تجربی

### ۲-۱- مواد

آهن (III) نیترات نه آبه  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ، کبالت (II) نیترات شش آبه  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  و محلول آمونیا ۲۵٪ از شرکت مرک خریداری شد و از پلی‌وینیل‌پیرولیدین K-30 (PVP) صنعتی و آب مقطر استفاده گردید.

### ۲-۲- تهیه‌ی نانوذرات فریت کبالت

۰/۲ مول آهن (III) نیترات نه آبه و ۰/۰۱۳ مول کبالت (II) نیترات شش آبه به صورت جداگانه در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید. بعد از انحلال کامل این دو نمک در آب، محلول‌های حاوی این دو نمک مخلوط شده و در حین هم‌زدن شدید محلول، ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیا (شامل ۱۰ میلی‌لیتر محلول آمونیا ۲۵٪ و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر) و سپس PVP با مقدار ۰/۲ درصد حجمی را به آن اضافه می‌کنیم. بعد از ۲۰ دقیقه هم‌خوردن، مخلوط در ظرف آتوکلاو زنگ نزن با آستر تفلونی با حجم ۱۲۵ میلی‌لیتر ریخته و در آن حرارت داده می‌شود. برای بررسی اثر زمان و دمای واکنش هیدروترمال، ابتدا ظرف در آن با دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد و زمان‌های ۱/۵، ۳، ۴/۵ و ۶ ساعت و بعد در دماهای ۱۱۰، ۱۳۰، ۱۵۰، ۱۷۰ و ۱۹۰ درجه سانتیگراد و زمان ۳ ساعت حرارت دهی شد. بعد از سرد شدن طبیعی ظرف آتوکلاو در آن، محصول بدست آمده با مگنت جدا شده و بعد از شست و شو با آب مقطر و اتانول، در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و مدت ۵ ساعت خشک گردید. نحوه‌ی کدگذاری نمونه‌ها به صورت C-0.2PVPtime,temp. انجام شد.

### ۲-۳- آنالیز و شناسایی

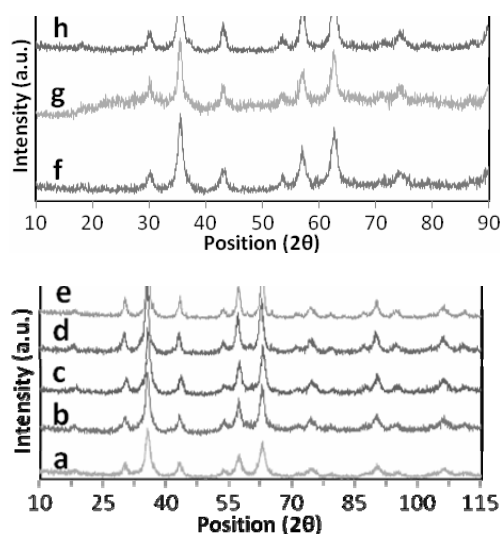
پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ها توسط دستگاه پراش‌سنج اشعه‌ی ایکس (مدل Philips PW1800) با مشخصات ۴۰ KV، ۳۰ mA، تابش  $\text{Cu K}\alpha$  انجام شد. برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN VEGA/XXMU استفاده گردید. همچنین خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطومتر نمونه لرزشی (VSM) مدل MDK 6 اندازه‌گیری شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ساختار

نتایج مربوط به پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماها و زمان‌های مختلف در شکل (۱) نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس در تمام دماها بیانگر تشکیل فریت کبالت ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) با شماره

کارت JCPDS 01-1121 است همپنین در دمای  $130^{\circ}\text{C}$  و بالاتر علاوه بر پیک‌های مربوط به فریت کبالت پیک‌های دیگری به تدریج ظاهر می‌شود که می‌توان این پیک‌ها را به اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) با شماره کارت JCPDS 73-1701 نسبت داد، که شدت پیک‌های مربوط به این فاز با افزایش دما به تدریج افزایش می‌یابد. تشکیل اکسید کبالت در کنار فاز اصلی فریت کبالت را می‌توان به بیشتر بودن مقدار کبالت در مقایسه با مقدار استوکیومتری آن در فریت کبالت ( $\text{Fe}/\text{Co}=1/35$ ) نسبت داد. به طور کلی با افزایش دما پیک‌ها تیزتر و باریک‌تر شده که نشان دهنده‌ی افزایش درجه‌ی بلورینگی هر دو فاز تشکیل شده است. اندازه‌ی متوسط کریستالیت نمونه‌ها که طبق معادله شرر  $D=0.89/(\beta\cos\theta)$  محاسبه گردیده، در جدول (۱) بیان شده است. با افزایش دما و زمان واکنش هیدروترمال اندازه کریستالیت فاز فریت کبالت به ترتیب به یک مقدار بیشینه در دما و زمان  $150^{\circ}\text{C}$  و  $4/5$  h افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد.



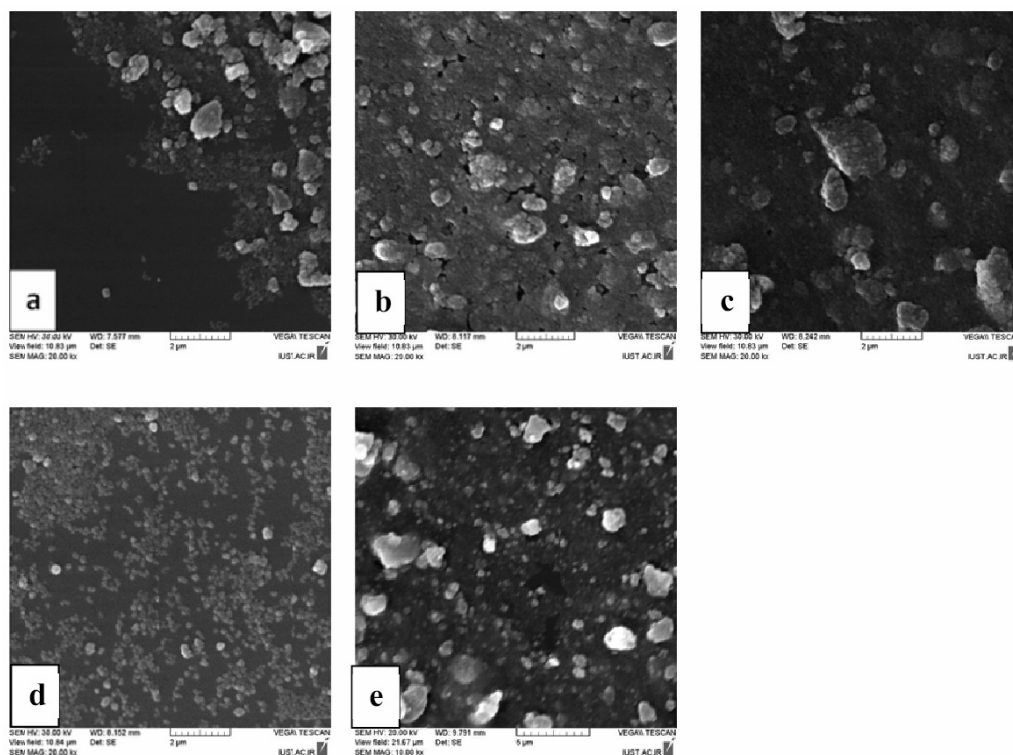
شکل ۱- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌های (a) C-0.2PVP3,110، (b) C-0.2PVP3,130، (c) C-0.2PVP3,150، (d) C-0.2PVP3,170، (e) C-0.2PVP3,190، (f) C-0.2PVP1.5,190، (g) C-0.2PVP4.5,190 و (h) C-0.2PVP6,190.

جدول ۱- اندازه متوسط کریستالیت نمونه‌ها در دماها و زمان‌های مختلف واکنش هیدروترمال.

sample	Reaction Time (h)	Reaction Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Mean Crystallite Size (nm)
C-0.2PVP1.5,190	1.5	190	12.1
C-0.2PVP3,190	3	190	15.8
C-0.2PVP4.5,190	4.5	190	18.5
C-0.2PVP6,190	6	190	10.9
C-0.2PVP3,110	3	110	8.3
C-0.2PVP3,130	3	130	14.7
C-0.2PVP3,150	3	150	28.4
C-0.2PVP3,170	3	170	15.7

### ۳-۲- مورفولوژی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های مختلف در شکل (۲) نشان داده شده است. تصاویر بیانگر آگلومراسیون شدید نانوذرات می‌باشد، که این آگلومره شدن تا حد زیادی ناشی از سطح زیاد و میانکنش مغناطیسی بین آن‌ها می‌باشد. همچنین تصاویر بیانگر تشکیل نانوذراتی با ابعاد کوچکتر از  $100$  نانومتر می‌باشد.



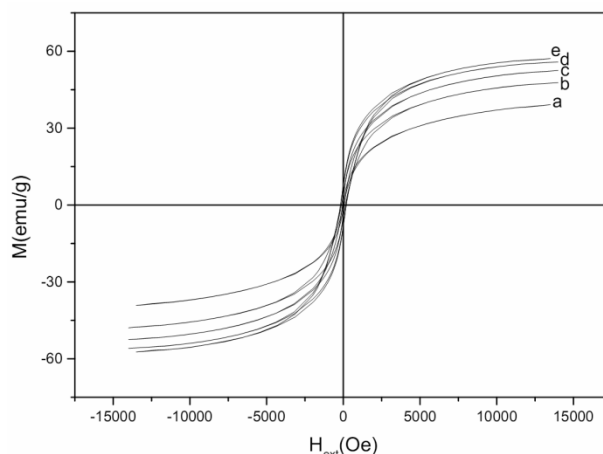
شکل ۲- تصاویر SEM نمونه‌های (a) C-0.2PVP3,110 ، (b) C-0.2PVP3,130 ، (c) C-0.2PVP3,150 ، (d) C-0.2PVP3,170 ، (e) C-0.2PVP3,190

### ۳-۳- خواص مغناطیسی

نتایج مربوط به اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نمونه‌ها و همچنین حلقه‌های پسماند مغناطیسی مربوط به دماهای مختلف به ترتیب در جدول (۲) و شکل (۳) نشان داده شده است. طبق این نتایج با افزایش زمان واکنش هیدروترمال،  $M_s$  و  $H_c$  به ترتیب تا مقادیر  $57/16 \text{ emu/g}$  و  $485 \text{ Oe}$  افزایش و سپس کاهش می‌یابد، اما با افزایش دمای واکنش هیدروترمال هر دو خاصیت مغناطیسی افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج XRD، افزایش  $M_s$  را می‌توان به افزایش درجه‌ی بلورینگی با افزایش دما و زمان نسبت داد. چون نمی‌توان اندازه‌ی واقعی نانوذرات را از تصاویر SEM بدست آورد، بنابراین نمی‌توان اثر اندازه نانوذرات، که یک عامل مهم می‌باشد، را روی خواص مغناطیسی بررسی کرد.

جدول ۲- اثر زمان و دمای فرآیند هیدروترمال بر خواص مغناطیسی فریت کبالت.

sample	Reaction time (h)	Reaction temperature (°C)	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/g)
C-0.2PVP1.5,190	1.5	190	1	25
C-0.2PVP3,190	3	190	187	57.2
C-0.2PVP4.5,190	4.5	190	485	47.8
C-0.2PVP6,190	6	190	93	48.0
C-0.2PVP3,110	3	110	29	40.0
C-0.2PVP3,130	3	130	125	47.7
C-0.2PVP3,150	3	150	55	55.5
C-0.2PVP3,170	3	170	186	55.9



شکل ۳- منحنی هیستریزس نمونه‌های (a) C-0.2PVP3,110، (b) C-0.2PVP3,130، (c) C-0.2PVP3,150، (d) C-0.2PVP3,170 و (e) C-0.2PVP3,190

#### ۴- نتیجه گیری

نانوذرات فریت کبالت در زمان‌ها و دماهای مختلف توسط فرآیند هیدروترمال سنتز گردید. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس بیانگر تشکیل اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) در کنار فریت کبالت به عنوان فاز اصلی از دماهای  $130^\circ\text{C}$  و بالاتر است. با توجه به تصاویر SEM نانوذرات تشکیل شده به شدت آگلومره شده است. با توجه به نتایج، نمونه‌ی C-0.2PVP3,190 دارای بیشترین آهنربایی است، بنابراین شرایط واکنش هیدروترمال با دما و زمان به ترتیب  $190^\circ\text{C}$  و ۳ ساعت شرایط مناسبی برای سنتز نانوذرات فریت کبالت توسط فرآیند هیدروترمال می‌باشد.

#### مراجع

1. Yun Seup Chung, Seung Bin Park, and Duk-Won Kang, "Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 86, no. 2-3, pp. 375-381, August 2004.
2. C. N. Chinnasamy et al., "Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio," *Colloid and Interface Science*, vol. 263, pp. 80-83, March 2003.
3. M. Sajjiaa, M. Oubahab, T. Prescottta, and A. G. Olabi, "Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization," *Alloys and Compounds*, pp. 400-406, July 2010.
4. Hui Zhang, Rong Hou, Zhong-Li Lu, and Xue Du, "A novel magnetic nanocomposite involving anatase titania coating on silica-modified cobalt ferrite via lower temperature hydrolysis of a water-soluble titania precursor," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 10, pp. 2000-2008, October 2009.
5. Wuyou Fu et al., "Anatase  $\text{TiO}_2$  nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst," *Materials Letters*, vol. 59, no. 27, pp. 3530 - 3534, June 2005.
6. Henrique A.J.L. Mourãoa, Andréa R. Malagutti, and Caue Ribeiro, "Synthesis of  $\text{TiO}_2$ -coated  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water," *Applied Catalysis A: General*, pp. 284-292, May 2010.
7. TIAN XiaoXia, QU ShaoBo, PEI ZhiBin, and WANG BinKe, "Preparation and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  magnetic composite films," *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 842-847, November 2007.
8. Cong-Ju Li, Jiao-Na Wang, Bin Wang, Jian Ru Gong, and Zhang Lin, "A novel magnetically separable  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanofiber with high photocatalytic activity under UV-vis light," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, pp. 333-337, November 2011.
9. Vale ´rie Cabuil, Vincent Dupuis, Delphine Talbot, and Sophie Neveu, "Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size," *Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 1238-1241, 2010.
10. Lijun Zhaoa et al., "Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, pp. 245-252, October

- 2007.
11. Xing-Hua Li et al., "Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Through a Simple Hydrothermal Condition," *Nanoscale Res Lett*, vol. 5, pp. 1039–1044, March 2010.
  12. S. C. Goha et al., "Hydrothermal preparation of high saturation magnetization and coercivity cobalt ferrite nanocrystals without subsequent calcination," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 120, pp. 31–35, October 2009.
۱۳. مسعود صلواتی نیاسری و زینب فرشته، "نانوشیمی روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها"، ربابه زمانی، تهران، ایران: سخنوران، ۱۳۹۰.
14. K. Byrappa and Masahiro Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. New Jersey: Noyes, 2001.

