



سنتر و بررسی خواص نانوذرات Fe_3O_4 جایگزین شده با Zn به روش هیدروترمال

فصلنامه
سرامیک ایران

ساناز البرزی کیا^۱، ابراهیم شریفی^{۲*}، مریم احمدی خوئی^۳

^۱ دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، گروه مهندسی

مواد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهرکرد

^۲ استادیار مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهرکرد

^۳ دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، گروه مهندسی

مواد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهرکرد



نویسنده اول:

خانم مهندس ساناز البرزی کیا

دانشگاه شهرکرد

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۵۱ تا ۵۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۴/۲۵

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۷/۳۰

DOR: 20:1001.1.17353351.1401.18.0.19:5

چکیده: اخیراً نانوذرات اکسید آهن به دلیل خاصیت مغناطیسی منحصر به فرد و زیست سازگاری بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش به بررسی خواص و سنتر نانوذرات اکسید آهن جانشین شده با روی ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) (۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶) با استفاده از روش هیدروترمال پرداخته می‌شود. بر اساس آنالیز پراش پرتو ایکس مشخص شد که نمونه‌های سنتر شده دارای گروه فضایی $f\bar{d}3m$ بوده و اندازه بلورک برای نمونه‌ها کوچک‌تر از ۲۰ نانومتر می‌باشد. رفتار مغناطیسی نانوذرات با استفاده از آنالیز مغناطیسی نمونه ارتعاشی (VSM) به صورت ابر پارامغناطیس برآورد شد. همچنین، مقدار مغناطیس اشباع نانوذرات برای نمونه‌های ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰ به ترتیب برابر $49/09$ (emu/g)، $10/44$ (emu/g)، $48/07$ (emu/g) و $43/51$ (emu/g) شد. بررسی ریزساختار و اندازه دانه نانوذرات مغناطیسی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) صورت گرفت. نتایج حاصل از تصاویر FESEM نشان داد که بیش‌تر دانه‌ها کروی با توزیع یکنواخت هستند و اندازه دانه برای نمونه را بین ۱۰ تا ۳۰ نانومتر است. با توجه به نتایج حاصل این ذرات می‌توانند قابلیت استفاده در کاربردهای پزشکی و کاتالیستی را داشته باشند.

کلمات کلیدی: نانوذرات، Fe_3O_4 ، جایگزینی Zn، خواص مغناطیسی، هیدروترمال.

۱- مقدمه

نانوتکنولوژی در طول زمان توجه زیادی را به خود جلب کرده است. جزء اساسی نانوتکنولوژی، نانوذرات است. نانوذرات، ذراتی با اندازه بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند و می‌توانند محدوده وسیعی از ترکیبات شامل ترکیبات کربنی، فلزی، اکسیدهای فلزی یا مواد آلی باشند [۱]. در میان نانومواد شناخته شده، نانوذرات مغناطیسی با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود در زمینه‌های زیست پزشکی، از تشخیصی تا درمانی، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲]. در میان تمام نانوذرات مواد مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن (IONPs) به دلیل زیست سازگاری، خواص مغناطیسی بالا، حساسیت مغناطیسی بالا، پایداری شیمیایی و بی‌ضرر بودن در اکثر مطالعات مورد استفاده قرار گرفتند [۳]. نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) تا حد زیادی پرکاربردترین نانوذرات اکسید آهن در زمینه زیست پزشکی هستند [۴]. نانوذرات Fe_3O_4 یکی از مهم‌ترین مواد مغناطیسی نانو ساختار است و در دهه گذشته به دلیل خواص الکتریکی و مغناطیسی منحصر به فرد خود مانند ابر پارامغناطیس، توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده است [۵]. مگنتیت Fe_3O_4 یک اسپینل معکوس با کاتیون‌های $(O_h) Fe^{2+}$ و $(O_t) Fe^{3+}$ ، که در آن (O_h) و (O_t) به ترتیب مکان‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی



را نشان می‌دهند [۶]. یکی از مزایای قابل توجه برای ذرات مغناطیسی زمانی که اندازه ذرات Fe_3O_4 از قطر بحرانی (Dc) کوچک تر شده و مقدار مغناطیس باقی‌مانده (M_r) و میدان پسماندزدا (Hc) هر دو نزدیک به صفر شوند در این صورت نانوذرات با ماهیت ابر پارامغناطیس ایجاد می‌شوند [۷]. آرایش کاتیونی بر نانوذرات Fe_3O_4 به طور گسترده باعث تنظیم خواص فیزیکی و شیمیایی مانند استحکام پیوند بین فلز و اکسیژن، نقص توده‌ای، ساختار شبکه می‌شود و در نتیجه عملکرد کاتالیزوری و ذخیره انرژی را افزایش می‌دهد [۸]. همچنین مقدار مغناطش را می‌توان طریق آرایش عنصر فلزی دو ظرفیتی مختلف از جمله روی، کبالت، نیکل، مس و منگنز بهبود بخشید. ماده روی یکی از رایج‌ترین عناصری است که در جهت آرایش Fe_3O_4 استفاده می‌شود [۹]. بهبود خواص فیزیکی و مغناطیسی فریت‌ها، می‌تواند توسط کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند Zn^{2+} انجام شود. این یون سبب تغییر خواص الکتروشیمیایی مواد فریتی، به دلیل پیکربندی الکترونیکی می‌شود ضمن اینکه دارای ماهیت کم‌تر سمی در مقایسه با سایر اتم‌های دو ظرفیتی است [۱۰]. اکسید روی از مقاومت تابشی، شیمیایی و حرارتی بالایی برخوردار است [۱۱]. جایگزینی کنترل‌شده یون‌های روی می‌تواند خواص مغناطیسی نانوذرات فریت و همچنین عملکرد آن‌ها را به عنوان عامل کنتراست در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)، به عنوان واسطه‌های حرارتی در روش‌های پیرترمیا و حامل‌های دارویی عمل کند [۱۲]. روش‌های سنتز مختلفی برای تهیه نانوذرات Fe_3O_4 آلاینده شده با Zn^{2+} وجود دارد که شامل: هم‌رسوبی [۱۳]، سل-ژل [۱۴]، میکروامولسیون [۱۵]، تجزیه حرارتی [۱۶]، هیدروترمال [۱۷]، محلول احتراقی [۱۸] و فرآیند میسل معکوس می‌باشند [۱۹]. در میان این روش‌ها، سنتز هیدروترمال توجه زیادی را به خود جلب کرده است، زیرا یک مسیر ساده برای تولید پودرهای بسیار متبلور و کم تجمع‌یافته با توزیع اندازه باریک است. علاوه بر این، مورفولوژی و اندازه فریت‌ها را می‌توان به راحتی با روش هیدروترمال کنترل کرد [۲۰]. هدف از این پژوهش بررسی خواص نانوذرات Fe_3O_4 آلاینده شده با روی است که به روش هیدروترمال سنتز شدند. نانوذرات تهیه شده به وسیله آنالیزهای ساختاری و مغناطیسی مانند: پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، خواص مغناطیسی (VSM) و میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- مواد و روش

۲-۱- مواد

آمونیم آهن سولفات $(NH_4Fe(SO_4)_2)$ ، سولفات روی $(ZnSO_4)$ ، سدیم هیدروکسید $(NaOH)$ ، اولئیک اسید $(C_{18}H_{34}O_2)$ ، اتانول (C_2H_6O) ، تولوئن (C_7H_8) ، متانول (CH_3OH) . تمامی مواد از برند مرک استفاده شده است.

۲-۲- روش

نانوذرات Fe_3O_4 جایگزین شده با مقادیر مختلف روی $(x, 0/2, 0/4, 0/6)$ با استفاده از روش هیدروترمال شیمیایی سنتز شدند [۱۷]. به منظور سنتز نانوذرات $(x, 0/2, 0/4, 0/6)$ در ابتدا ۱ گرم سدیم هیدروکسید در ۲ میلی‌لیتر آب حل کرده و سپس ۱۰ میلی‌لیتر اتانول و ۱۰ میلی‌لیتر اولئیک اسید را به آن افزوده و به مدت ۰/۵ ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد تا محلول یکنواخت ایجاد شود. سپس بر اساس ترکیب استوکیومتری مورد نظر، مقادیر مناسبی از کلیه نمک‌ها شامل آمونیم آهن سولفات و سولفات روی تهیه شده و به محلول سود اضافه می‌شود. این محلول را به اتو کلاو منتقل کرده و به مدت ۱۰ ساعت تحت دمای ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده می‌شود. در نهایت رسوب‌های ایجاد شده را با متانول، تولوئن، استون و آب شستشو داده شد تا پودر نانوذرات ایجاد شود.

۳- تعیین مشخصات

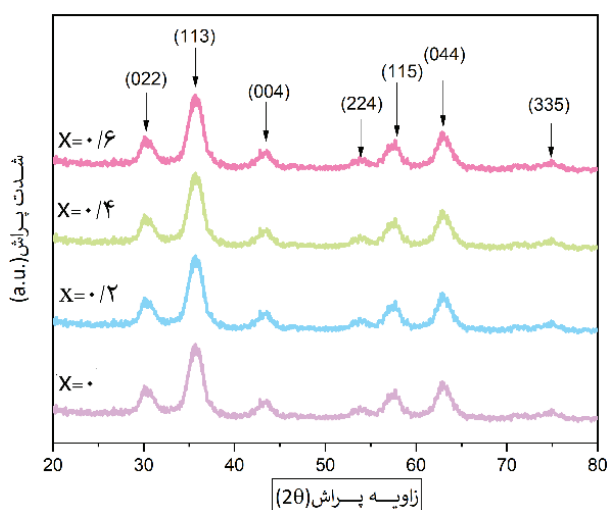
برای بررسی ساختار کریستالی نانوذرات پودر اشعه ایکس، از دستگاه PHILIPS-PW1730 با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم $Cu-K\alpha$ در محدوده 2θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) در محدوده $400-4000\text{cm}^{-1}$ با استفاده از اسپکتروفتومتر مدل Thermo-Avatar انجام شد. مورفولوژی سطح و اندازه دانه توسط میکروسکوپ‌های الکترونی

رویشی میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3TESCANXM مشاهده شده است. خواص مغناطیسی نانوذرات توسط آنالیز خواص مغناطیسی (VSM) مدل LBKFB ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان تعیین شد.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- آنالیز ساختاری

شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) تهیه شده به روش سنتز هیدروترمال را نشان می دهد. در تحلیل نتایج و بررسی قله های پراش، مشخص گردید که ماده دارای گروه فضایی fd3m با کد مرجع ۹۶-۱۰۱-۰۱۳۱ بدون هیچ گونه اثری از پیک ناخالصی است. در الگوهای XRD، صفحات (۰۲۲)، (۱۱۳)، (۰۰۴)، (۲۲۴)، (۱۱۵) و (۰۴۴) و (۳۳۵) مشخص شده است. اندازه بلورک نمونه ها با استفاده از رابطه دبی شرر محاسبه شد [۲۱] که در جدول ۱ بیان شده اند.



شکل ۱: الگوهای XRD $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$)

جدول ۱: اندازه بلورک، نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$)

نمونه	اندازه بلورک (nm)
$x=0$	۵/۶
$x=0.2$	۴/۵
$x=0.4$	۸/۳
$x=0.6$	۱۶/۹

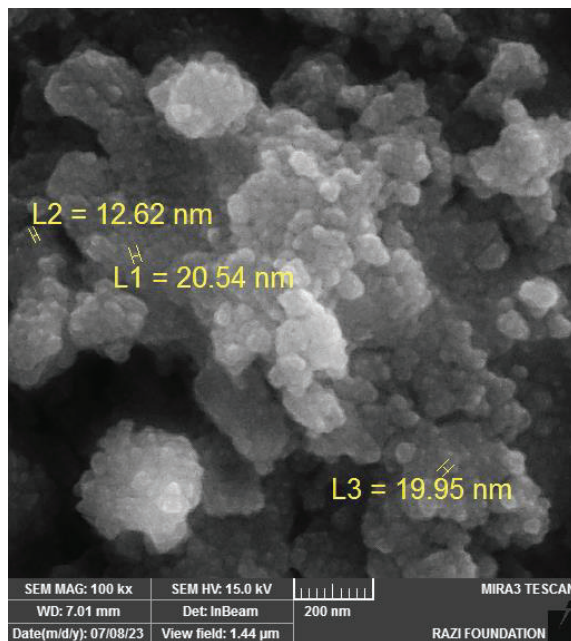
در شکل ۲ مورفولوژی، اندازه و ریزساختار $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) نشان داده شده است. با توجه به تصویر می توان مشاهده کرد که نمونه دارای ساختار کروی تقریباً همگن با توزیع اندازه باریک است. اندازه دانه در نمونه تهیه شده در محدوده ۳۰-۱۰ نانومتر توزیع شده است.

۴-۲- طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

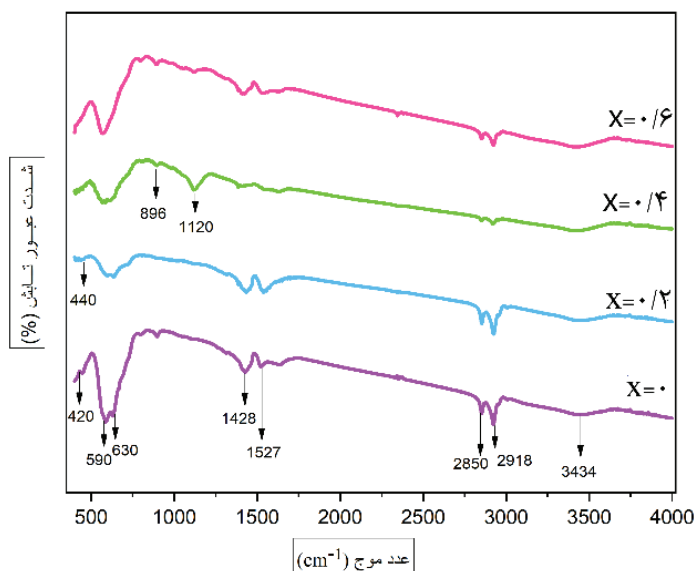
شکل ۳ طیف FT-IR نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) را نشان می دهد. در نتیجه افزودن روی، علی رغم وجود تمام باندهای جذبی مربوط به Fe_3O_4 ، به دلیل جابجایی یون های آهن در مکان های هشت وجهی و تغییر در خواص پیوندهای ایجاد شده بین یون های Fe^{3+} و یون های اکسیژن، اوج جذب این پیوند در طیف FTIR تغییر می کند [۲۲]. در طیف نمونه خالص ($x=0$)، وجود



نوارهای جذبی در اعداد موج 420 cm^{-1} ، 590 cm^{-1} و 630 cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات کششی Fe-O مربوط به یونهای Fe^{3+} و Fe^{2+} در مکانهای هشتوجهی و یونهای Fe^{3+} در مکانهای چهاروجهی، تشکیل ساختار Fe_3O_4 را تأیید می‌کند [۲۳]. همچنین، باند در محدوده 3434 cm^{-1} ، برای تمامی نمونه‌ها، متعلق به ارتعاشات کششی O-H مولکول‌های آب جذب شده است [۱۷]. باندهای در محدوده 1120 cm^{-1} و 1527 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-O و C-C می‌باشد [۲۴]. نوارهای تیز در 2850 cm^{-1} و 2926 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی متقارن و ارتعاش کششی نامتقارن گروه‌های متیلن C-H نسبت داده می‌شود [۲۵]. باند جذبی در 1428 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات خمشی CH_3^- است [۲۶]. طیف‌ها نوارهای جذبی ارتعاشات پیوند Zn-O ناشی از حضور یونهای Zn^{2+} در شبکه کریستالی Fe_3O_4 به دلیل همپوشانی با پیک‌های جذب ارتعاشات Fe-O در ناحیه 440 cm^{-1} هستند و تا حدی به علت حضور یون روی در ساختار نسبت به مگنتیت جابجا شده‌اند [۲۷].



شکل ۱: FESEM نانوذرات $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0-0.6$)

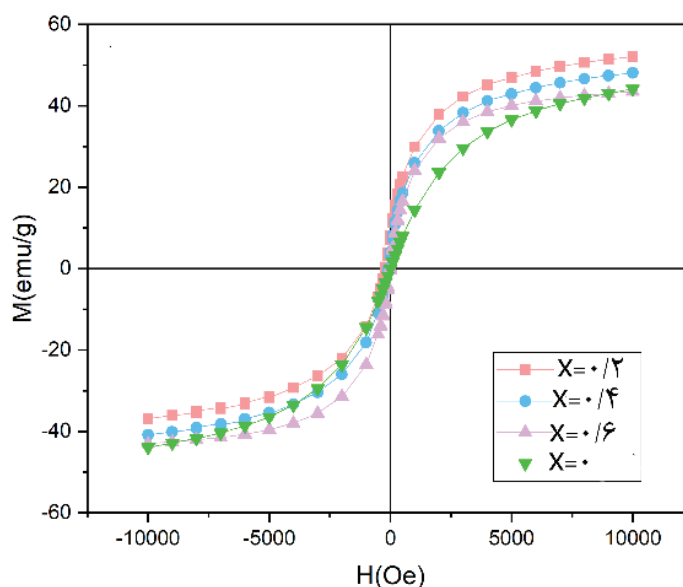


شکل ۲: طیف FT-IR نانوذرات $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0-0.6$)



۳-۴- خواص مغناطیسی (VSM)

دستگاه مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بیشترین کاربرد را برای تحلیل مواد مغناطیسی دارد. اساس کار دستگاه VSM قانون القای فارادی می‌باشد که با ارتعاش نمونه و اعمال میدان مغناطیسی به آن، باعث به وجود آمدن یک جریان القایی در سیم پیچ‌های تعبیه شده در دستگاه می‌شود که با مغناطش نمونه متناسب است. حلقه پسماند اطلاعات در مورد نوع رفتار مغناطیسی، میدان پسماندزدا (H_c)، مغناطش پسماند (M_r) و مغناطش اشباع (M_s) را فراهم می‌کند [۲۸]. رفتار سوپر پارامغناطیس به شدت تحت تاثیر ناهمسانگردی مگنتو کریستالین می‌باشد. با تغییر مقدار ناهمسانگردی مگنتو کریستالین میزان کاهش ذرات لازم برای رسیدن به رفتار سوپر پارامغناطیس تغییر می‌یابد. در اثر جانشین شدن یک یون با میزان ناهمسانگردی بالاتر در ساختار فریت رفتار ناهمسانگردی مغناطیس ماده افزایش می‌یابد و در نتیجه برای رسیدن به رفتار سوپر پارامغناطیس کاهش اندازه بیش‌تر مورد نیاز است [۲۹]. شکل ۴ منحنی‌های مغناطیسی نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان می‌دهد.



شکل ۳: منحنی‌های M-H نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$)

جدول ۱: مقایسه خواص نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) سنتز شده به روش‌های مختلف

نمونه	روش سنتز	مغناطش اشباع	اندازه بلورک	منابع
$X=0$		۵۱/۳۴	۱۵/۳۰	
$X=0.2$	همرسوبی	۸۰/۹۳	۱۲/۸۹	[۷]
$X=0.4$		۴۳/۱۴	۸/۸۸	
$X=0$		۷۴	۲۷	
$X=0.2$	هیدروترومال	۷۸	۲۴	[۳۱]
$X=0.4$		-	۱۷	
$X=0$		۴۴/۱۰	۵/۶	
$X=0.2$	هیدروترومال	۴۹/۰۹	۴/۵	
$X=0.4$		۴۸/۰۷	۸/۳	

براساس نمودار مشخص است که مقدار مغناطش اشباع برای نمونه $x=0.2$ نسبت به نمونه‌های $x=0.4$ و $x=0.6$ بیش‌تر است که علت آن ممکن به این خاطر باشد که در نتیجه توزیع کاتیونی، مقدار کمی از ذرات Fe^{3+} جایگزین ذرات Zn^{2+} در ساختار شده‌اند



[۷]. یون‌های دیامغناطیسی Zn^{2+} در شبکه مگنتیت می‌تواند افزایش قابل توجهی در گشتاور مغناطیسی ذره در مقایسه با مگنتیت خالص ایجاد کند. دلیل آن به این خاطر است که یون‌های Zn^{2+} تمایل دارند که جایگزین یون‌های Fe^{3+} در مکان A شوند و عدم تعادل موجود بین زیرشبکه‌های A و B جفت شده آنتی فرومغناطیسی را تقویت می‌کنند. این مکانیسم فقط تا زمانی که مقدار Zn برابر $x \approx 0.4$ ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) باشد باقی می‌ماند، اما برای مقادیر بیش از آن گشتاورهای مغناطیسی واقع در مکان‌های A، تعامل تبادل بین هر دو زیرشاخه را به شدت مختل می‌کند و باعث کاهش مقدار خواص مغناطیسی کل می‌شود [۳۰]. براساس شکل نمونه‌ها دارای ماهیت پارامغناطیس خواهند بود.

۵- نتیجه‌گیری

تهیه نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) به روش رسوب هیدروترمال صورت گرفت. مشخصه‌یابی ساختاری و مغناطیسی نانوذرات سنتز شده $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) توسط آنالیزهای FTIR، VSM، FE-SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفتند. آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داده شد که نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) (تک فاز و بدون ناخالصی و دارای گروه‌های فضایی fd3m اند. اندازه بلورک برای نمونه‌ها $x=0$ ، 0.2 ، 0.4 ، 0.6 به ترتیب برابر 5.6 ، 4.5 ، 3.8 و $1.6/9$ نانومتر بیان شد. طیف‌سنجی FTIR پیوند مؤثر بین نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) نشان داد. براساس نتایج به دست آمده از خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از منحنی M-H مشخص شد که یون‌های دیامغناطیسی Zn^{2+} در شبکه مگنتیت می‌تواند افزایش قابل توجهی در گشتاور مغناطیسی ذره در مقایسه با مگنتیت خالص ایجاد کند. دلیل آن به این خاطر است که یون‌های Zn^{2+} تمایل دارند که جایگزین یون‌های Fe^{3+} در مکان A شوند. نمودار خواص مغناطیسی همچنین نشان داد که نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) دارای ماهیت ابرپارا مغناطیس هستند. بررسی مورفولوژی، اندازه و ریزساختار نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) صورت گرفت. که مطابق تصویر مشخص شد که نانوذرات $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.6$) دارای ساختار کروی تقریباً همگن با توزیع اندازه باریک هستند و اندازه دانه نانوذرات در محدوده $30-100$ نانومتر است.

منابع

- [1]. A.M. Ealias, M.P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 263 (2017). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>.
- [2]. N.D. Thorat, R.M. Patil, V.M. Khot, A.B. Salunkhe, A.I. Prasad, K.C. Barick, R.S. Ningthoujam, S.H. Pawar, Highly water-dispersible surface-functionalized LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application, New Journal of Chemistry. 37 (2013) 2733–2742. <https://doi.org/10.1039/c3nj00007a>.
- [3]. L.S. Ganapathe, M.A. Mohamed, R.M. Yunus, D.D. Berhanuddin, Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation, Magnetochemistry. 6 (2020) 1–35. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>.
- [4]. Z. Zhao, M. Li, J. Zeng, L. Huo, K. Liu, R. Wei, K. Ni, J. Gao, Recent advances in engineering iron oxide nanoparticles for effective magnetic resonance imaging, Bioactive Materials. 12 (2022) 214–245. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.10.014>.
- [5]. N. Joseph Singh, L. Herojit Singh, V.K. Garg, Optimization of the Precipitated Magnetite, Stoichiometry and Composites for Enhanced Stabilization, Springer Singapore, 2021. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8307-0_14.
- [6]. Y. Ma, J. Xia, C. Yao, F. Yang, S.G. Stanciu, P. Li, Y. Jin, T. Chen, J. Zheng, G. Chen, H. Yang, L. Luo, A. Wu, Precisely Tuning the Contrast Properties of $Zn_xFe_{3-x}O_4$ Nanoparticles in Magnetic Resonance Imaging by Controlling Their Doping Content and Size, Chemistry of Materials. 31 (2019) 7255–7264. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01582>.
- [7]. J. Liu, Y. Bin, M. Matsuo, Magnetic behavior of Zn-doped Fe_3O_4 nanoparticles estimated in terms of crystal domain size, Journal of Physical Chemistry C. 116 (2012) 134–143. <https://doi.org/10.1021/jp207354s>.
- [8]. P.M. Anjana, J.F. Joe Sherin, C. Vijayakumar, S.R. Sarath Kumar, M.R. Bindhu, R.B. Rakhi, Role of reduced graphene oxide-co-double-doped Fe_3O_4 nanocomposites for photocatalytic and supercapacitor applications, Materials Science and Engineering: B. 290 (2023) 116313. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116313>.
- [9]. N. Dogan, O.M. Dogan, M. Irfan, F. Ozel, A.S. Kamzin, V.G. Semenov, I. V Buryanenko, Manganese doped-iron oxide nanoparticles and their potential as tracer agents for magnetic particle imaging (MPI), Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 561 (2022) 169654.
- [10]. P. Kumar, M.C. Mathpal, G.K. Inwati, S. Kumar, M.M. Duvenhage, W.D. Roos, H.C. Swart, Study of Defect-



- Induced Chemical Modifications in Spinel Zinc-Ferrites Nanostructures by In-Depth XPS Investigation, *Magnetochemistry*. 9 (2023). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010020>.
- [11]. P.A. Rodnyi, I. V Khodyuk, Optical and luminescence properties of zinc oxide, *Optics and Spectroscopy*. 111 (2011) 776–785.
 - [12]. P. Das, L. Salvioni, M. Malatesta, F. Vurro, S. Mannucci, M. Gerosa, M. Antonietta Rizzuto, C. Tullio, A. Degrassi, M. Colombo, A.M. Ferretti, A. Ponti, L. Calderan, D. Prospero, Colloidal polymer-coated Zn-doped iron oxide nanoparticles with high relaxivity and specific absorption rate for efficient magnetic resonance imaging and magnetic hyperthermia, *Journal of Colloid and Interface Science*. 579 (2020) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.119>.
 - [13]. L. Shen, Y. Qiao, Y. Guo, S. Meng, G. Yang, M. Wu, J. Zhao, Facile co-precipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles, *Ceramics International*. 40 (2014) 1519–1524.
 - [14]. O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mir, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina, Sol–gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties, *Superlattices and Microstructures*. 52 (2012) 793–799.
 - [15]. A. Das, K. Natarajan, S. Tiwari, A.K. Ganguli, Nanostructures synthesized by the reverse microemulsion method and their magnetic properties, *Materials Research Express*. 7 (2020) 104001.
 - [16]. V. Patsula, L. Kosinová, M. Lovrić, L. Ferhatovic Hamzić, M. Rabyk, R. Konefal, A. Paruzel, M. Šlouf, V. Herynek, S. Gajović, Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles: synthesis by thermal decomposition of iron (III) glucuronate and application in magnetic resonance imaging, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 8 (2016) 7238–7247.
 - [17]. X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Y. Chen, D. Wang, Y. Li, Synthesis of nearly monodisperse iron oxide and oxyhydroxide nanocrystals, *Advanced Functional Materials*. 16 (2006) 1805–1813. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500884>.
 - [18]. I. Rahinov, J. Sellmann, M.R. Lalanne, M. Nanjaiah, T. Dreier, S. Cheskis, I. Wlokas, Insights into the mechanism of combustion synthesis of iron oxide nanoparticles gained by laser diagnostics, mass spectrometry, and numerical simulations: a mini-review, *Energy & Fuels*. 35 (2020) 137–160.
 - [19]. M. Aghazadeh, Zn-doped magnetite nanoparticles: development of novel preparation method and evaluation of magnetic and electrochemical capacitance performances, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28 (2017) 18755–18764.
 - [20]. Y. Pu, X. Tao, X. Zeng, Y. Le, J.-F. Chen, Synthesis of Co–Cu–Zn doped Fe_3O_4 nanoparticles with tunable morphology and magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 322 (2010) 1985–1990. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.018>.
 - [21]. A. Karimova, Preparation and Characterization of Magnetic Iron Oxide (Fe_3O_4) Nanoparticles with Different Polymer Coating Agents, (2023) 1–11.
 - [22]. Z.R. Marand, M. Helmi, R. Farimani, N. Shahtahmasebi, Study of magnetic and structural and optical properties of Zn doped Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method for biomedical application Properties of Zn doped Fe_3O_4 nanoparticles, *Nanomed J*. 1 (2014) 238–247.
 - [23]. M. Publishers, Synthesis and Characterization of Agar Coated Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Prepared from Sand as Natural Iron Source for Removal of Ni ion from Aqueous Solution, 4 (2021) 1–5.
 - [24]. V. Georgiadou, C. Kokotidou, B. Le Droumaguet, B. Carbonnier, T. Choli-Papadopoulou, C. Dendrinou-Samara, Oleylamine as a beneficial agent for the synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles with potential biomedical uses, *Dalton Transactions*. 43 (2014) 6377–6388.
 - [25]. F.J. Boerio, S.L. Chen, Infrared spectra of adsorbed films on metal mirrors, *Journal of Colloid and Interface Science*. 73 (1980) 176–185. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90134-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90134-4).
 - [26]. A.H. Monfared, A. Zamanian, M. Beygzadeh, I. Sharifi, M. Mozafari, A rapid and efficient thermal decomposition approach for the synthesis of manganese-zinc/oleylamine core/shell ferrite nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*. 693 (2017) 1090–1095. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.253>.
 - [27]. A. Elbrolesy, F.A.E.Y. Abdou, R. Morsy, Facile Synthesis and Biophysical Characterization of Novel Zinc Oxide / Fe_3O_4 Hybrid Nanocomposite as a Potentially Active Agent in Sunscreens, *Arabian Journal for Science and Engineering*. (2023). <https://doi.org/10.1007/s13369-023-08082-3>.
 - [28]. D. Gherca, A. Pui, N. Cornei, A. Cojocariu, V. Nica, O. Caltun, Synthesis, characterization and magnetic properties of MFe_2O_4 (M= Co, Mg, Mn, Ni) nanoparticles using ricin oil as capping agent, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 3906–3911. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.06.027>.
 - [29]. D. Maity, D.C. Agrawal, Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 308 (2007) 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.001>.
 - [30]. I. Castellanos-Rubio, O. Arriortua, L. Marcano, I. Rodrigo, D. Iglesias-Rojas, A. Barón, A. Olazagoitia-Garmendia, L. Olivi, F. Plazaola, M.L. Fdez-Gubieda, A. Castellanos-Rubio, J.S. Garitaonandia, I. Orue, M. Insausti, Shaping up Zn-Doped Magnetite Nanoparticles from Mono- And Bimetallic Oleates- And Impact of Zn Content, Fe Vacancies, and Morphology on Magnetic Hyperthermia Performance, *Chemistry of Materials*. 33 (2021) 3139–3154. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04794>.
 - [31]. X. Liu, J. Liu, S. Zhang, Z. Nan, Q. Shi, Structural, Magnetic, and Thermodynamic Evolutions of Zn-Doped Fe_3O_4 Nanoparticles Synthesized Using a One-Step Solvothermal Method, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10618>.



Synthesis and Investigation of Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles Substituted with Zn by Hydrothermal Method

Sanaz Al Borzi Kia¹, Ibrahim Sharifi^{2*}, Maryam Ahmadi³

¹ Master student in materials engineering, Identification and selection of materials, Department of Materials Engineering, Shahrekord University

² Assistant Professor, Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord

³ Master student in materials engineering, Identification and selection of materials, Department of Materials Engineering, Shahrekord University

* i.sharifi@sku.ac.ir

Abstract: Iron oxide nanoparticles have been gaining much attention lately due to their magnetic properties and biocompatibility. This research focused on investigating the properties and synthesis of iron oxide nanoparticles that have been substituted with zinc $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$) using the hydrothermal method. The synthesized samples were analyzed using X-ray diffraction and found that they have a space group of $fd3m$. The crystal size of the samples was found to be smaller than 20 nm. Vibrating sample magnetic analysis (VSM) was used to determine the magnetic behavior of the nanoparticles. The analysis showed that the nanoparticles exhibited superparamagnetism. In addition, the saturation magnetization values of the nanoparticles for samples with $x=0, 0.2, 0.4,$ and 0.6 were 44.10, 49.09, 43.51, and 48.07 emu/g, respectively. The microstructure and grain size of magnetic nanoparticles were analyzed using a field emission electron microscope (FESEM). The FESEM images revealed that the majority of the grains are spherical and have uniform distribution. The average grain size for the sample ranges between 10 and 30 nm. Based on these results, it can be concluded that these particles are suitable for use in medical and catalytic applications.

Keywords: Nanoparticles, Fe_3O_4 , Zn-substituted, Magnetic properties, Hydrothermal.