

بررسی اثر جریان بر مشخصات ساختاری و مغناطیسی نانوذرات الکتروبلوری مگنتایت در حضور امواج فراصوت

صبا موسیوند^{۱*}، ایرج کاظمی‌نژاد^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده

نانوذرات مغناطیسی مگنتایت از طریق فرآیند سونوالکترواکسیداسیون ورقه آهن در محلول آبی الکترولیت محتوی تیوره به‌عنوان پایدارساز آلی، رشد داده شدند. اثر تغییرات جریان اعمال شده، بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصه‌یابی ساختاری ذرات توسط دستگاه‌های XRD و SEM صورت پذیرفت. مغناطش نمونه‌ها توسط مغناطیس‌سنج VSM در دمای اتاق بررسی شد. به‌منظور مطالعه استوکیومتری و میزان تهی‌جاها، طیف‌های موسبائر آن‌ها بررسی شدند. الگوی XRD نمونه‌ها، تشکیل ساختار اسپینل مکعبی Fe_3O_4 با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ را تأیید کرد. تصاویر SEM نشان دادند که نانوذرات اکسید آهن با اندازه میانگین در محدوده ۲۵ تا ۵۰ نانومتر، وابسته به جریان اعمال شده به سیستم الکترواکسیداسیون رشد یافته‌اند. نتایج مغناطیس‌سنجی VSM نشان داد که نمونه‌ها در دمای اتاق از نظر مغناطیسی نرم و مغناطش آن‌ها به اندازه میانگین ذرات وابسته است. طیف‌های موسبائر عمدتاً به دو زیرطیف شش تایی مطابق با مشارکت یون‌های Fe^{3+} در جایگاه چهاروجهی A و حالت آمیخته $Fe^{2.5+}$ در جایگاه هشت‌وجهی B در ساختار مگنتایت برازش گردیدند. با کمک اطلاعات حاصل از برازش طیف‌ها، فرمول شیمیایی نمونه‌ها با لحاظ کردن مقدار نقص آهن در ساختار آن‌ها محاسبه گردید.

کلیدواژه‌گان: نانوذرات مگنتایت، تیوره، جریان، سونوالکترواکسیداسیون، خواص ساختاری، مغناطش

مقدمه

دانش و صنعت مغناطیس از شاخه‌های بسیار مهم و کاربردی در عرصه‌های مختلف علمی و صنعتی است که با نفوذ فناوری نانو دستخوش تغییراتی بسیار شگرف گردیده است. با وجود پژوهش‌های فراوان و حصول پیشرفت‌های بسیار بزرگ در زمینه نانومغناطیس، این شاخه از علم هنوز دارای قابلیت بسیار برای توسعه بیشتر می‌باشد. اهمیت و توان کاربرد نانوذرات مغناطیسی در عرصه‌های متنوع علمی و صنعتی، بستری مناسب جهت تحقیقات وسیع در مورد آن‌ها فراهم کرده است. از جمله کاربردهای گسترده این نانوذرات

می‌توان به‌عنوان نانوحامل دارو [۱]، در ابزارهای الکترونیکی [۲]، ذخیره‌سازی اطلاعات در حافظه‌های مغناطیسی [۳ و ۴]، حسگرهای زیستی و به‌عنوان کاتالیزگر در محیط‌های شیمیایی [۵-۷]، به‌عنوان جاذب فلزات سنگین و آلاینده‌های محیط زیست [۸-۱۲]، در تولید سیالات مغناطیسی [۱۳ و ۱۴] و جوهرهای چاپ [۱۵] اشاره کرد.

با توجه به اهمیت و قابلیت کاربرد بسیار بالای نانوساختارهای مغناطیسی بر پایه اکسید آهن در عرصه‌های علمی و صنعتی، در سال‌های اخیر شمار زیادی از پژوهشگران تحقیقات خود را بر روی

کارهای آزمایشگاهی

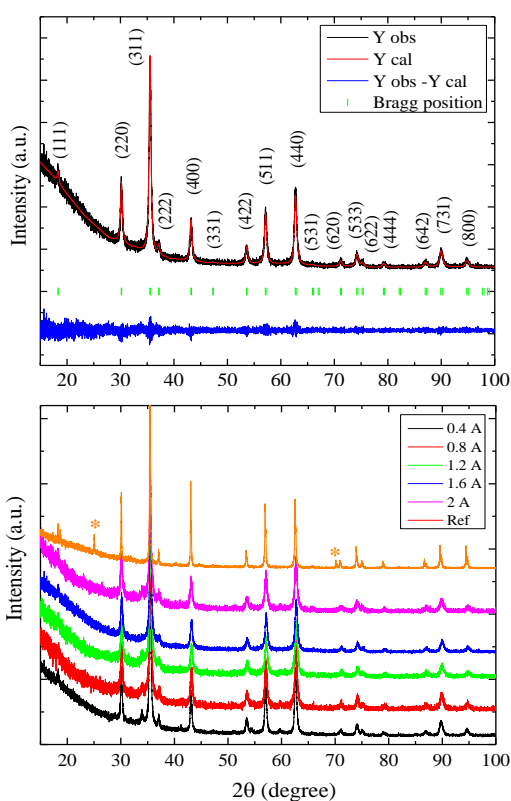
فرآیند الکترواکسیداسیون نوعی خوردگی و تبلور الکتروشیمیایی است که در آن الکترولیت محلولی آبی و الکترودها غالباً از جنس فلز می‌باشند. با اعمال پتانسیل مورد نیاز به سلول، فرآیند کاهش آب در سطح کاتد و اکسایش فلز در سطح آند انجام می‌شود. سپس گونه‌های یونی تولید شده با یکدیگر وارد واکنش شده و رسوب اکسید فلزی را تولید می‌نمایند.

به منظور ساخت نانوذرات مگنتایت (Fe_3O_4) به روش سونوالکترواکسیداسیون، دو الکتروود از جنس آهن (ساخت Advent Research Materials Ltd) با خلوص بالای ۹۹٫۵٪ و محلول الکترولیت محتوی نمک سولفات سدیم (ساخت BDH limited Poole England) با غلظت ۰٫۲۵ مولار و تیوره (ساخت Sigma-Aldrich) با غلظت ۰٫۰۳۵ مولار تهیه شدند. تیوره به عنوان ماده پایدارساز موجود در محلول الکترولیت در نقش عامل ممانعت‌کننده از کلوخه‌ای شدن و تجمع ذرات و کنترل‌کننده اندازه آن‌ها عمل می‌کند. الکترودها با مساحت سطحی ۴ و ۱ سانتی‌مترمربع، به ترتیب به عنوان کاتد و آند خورده‌شونده انتخاب شدند. سطوح الکترودها ابتدا به روش مکانیکی، با سنباده با دانه‌های ریز و سپس با امواج فراصوت سونش و اتانول شستشو داده شدند و در سلول قرار گرفتند. فرآیند الکترواکسیداسیون با یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل سولارترون SI 1280B صورت پذیرفت. به منظور بررسی اثر امواج فراصوت بر خواص ذرات، از یک دستگاه اولتراسونیک پروبی استفاده گردید. پروب دستگاه درون سلول الکترواکسیداسیون قرار گرفت و امواج فراصوت حین آزمایش به صورت پیوسته به سلول اعمال گردیدند. به منظور مطالعه اثر جریان بر خواص نانوذرات، چند نمونه متفاوت تحت جریان‌های ۰٫۴، ۰٫۸، ۱٫۲، ۱٫۶ و ۲ آمپر در دمای $30^{\circ}C$ با اعمال امواج فراصوت رشد

روش‌های مختلف ساخت و مشخصه‌یابی این نانوذرات متمرکز نموده‌اند. از جمله روش‌های مورد استفاده در ساخت نانوذرات اکسید آهن می‌توان به آسیاکردن مکانیکی [۱۶]، روش تجزیه حرارتی [۱۷]، هم‌رسوبی [۱۸-۲۰]، احتراق محلول [۲۱]، روش حلالی-حرارتی [۲۲]، روش الکتروشیمیایی [۲۳-۲۴] و روش سونوشیمیایی [۲۵] اشاره کرد.

با وجود تحقیقات گسترده فراوان در این زمینه، محققین همچنان به دنبال یافتن روش‌هایی هستند که چالش‌های موجود بر سر راه تولید آن‌ها کمتر، و فرآیند ساخت این نانو ساختارها ساده‌تر و کارآمدتر باشد [۲۶-۳۰]. از بین روش‌های مختلف ارائه شده برای ساخت نانوذرات اکسید آهن، روش الکتروشیمیایی مبتنی بر فرآیند الکترواکسیداسیون آهن، به عنوان روشی توانمند و کارآمد مطرح می‌باشد که تاکنون گزارشات معدودی در مورد آن ارائه شده است [۲۳ و ۲۴، ۳۱-۳۴]. روش الکترواکسیداسیون با سازگاری و انعطاف‌پذیری در شرایط متعارفی محیط، سرعت بالای فرآیند ساخت طی چند دقیقه، تمیز بودن سازوکار، بدون نیاز به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت، روشی ساده، ارزان و مقرون به صرفه است که امکان تولید انبوه این نانو ساختارها را فراهم آورده و خواص ساختاری و مغناطیسی محصولات را با تنظیم شرایط اثرگذار بر فرآیند الکترواکسیداسیون به گونه‌ای مطلوب تحت کنترل قرار می‌دهد و از این رو می‌توان آن را به روشی مناسب جهت تولیدات صنعتی بدل کرد. تحقیق حاضر به مطالعه اثرات جالب تغییرات جریان، بر ماهیت ساختار و خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن رشد یافته در حضور امواج فراصوت به روش سونوالکترواکسیداسیون می‌پردازد.

فول‌پروف^۶ برازش گردیده است، به همراه اندیس‌های میلر مطابق با قله‌های موجود مشاهده می‌شود. همچنین الگوهای XRD همه نمونه‌های ساخته شده تحت جریان‌های مختلف و نیز نمونه شاهد بر روی یک نمودار در شکل ۱ (پایین) آورده شده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهند که نمونه‌ها بس‌بلوری و دارای ساختار اسپینل مکعبی Fe_3O_4 با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ می‌باشند.



شکل ۱. الگوی برازش شده XRD نمونه رشد یافته تحت جریان ۱٫۶ آمپر (بالا)، الگوهای XRD نمونه‌های ساخته شده تحت جریان‌های گوناگون و نمونه شاهد (پایین).

در الگوی XRD نمونه شاهد که پودر معدنی Fe_3O_4 می‌باشد، دو قله اضافه (نشان داده شده با علامت *) در حدود زوایای $25/1^\circ$ و 70° به ترتیب با اندیس‌های میلر (۱۱۱) و (۲۲۳)، در مقایسه با کارت استاندارد مرجع ۱۸۰۵-۷۶، به وجود ساختار بلوری دی‌اکسید

داده شدند. گفتنی است که دما و غلظت‌های ذکر شده، بر اساس چندین آزمایش اولیه صورت گرفته به عنوان مقادیر مناسب انتخاب گردید. پس از نیم ساعت از آغاز واکنش‌ها، جریان الکتریکی قطع گردید. به منظور جمع‌آوری رسوب تشکیل شده یک آهنربای دائمی از جنس نئوبوم-آهن-بورو (Nd-Fe-B) در زیر سلول قرار داده شد و رسوب نانوذرات به تدریج ته‌نشین گردید. رسوب حاصل چندین بار با آب مقطر یون‌زدایی شده شستشو داده شد و برای مطالعات بعدی آماده گردید.

به منظور مقایسه خواص نمونه‌های مگنتایت ساخته شده در این پژوهش با نمونه طبیعی مگنتایت، یک نمونه نوعی پودر معدنی مگنتایت به عنوان نمونه شاهد^۱ مورد استفاده قرار گرفت.

تشخیص نوع ساختار و شناسایی ماهیت محصولات تولید شده به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips X'Pert PRO انجام شد. بررسی ریز ساختار و تصویربرداری از نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Carl zeiss ultra plus صورت پذیرفت. مطالعه و بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات ساخته شده توسط مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش^۴ VSM و طیف‌سنج موسبائر^۵ انجام گرفت. دو دستگاه ذکر شده ساخته پروفیسور J. Michael D. Coey و همکاران در دانشگاه دوبلین در کشور ایرلند جنوبی می‌باشند.

نتایج و بحث

به منظور مطالعه ماهیت و نوع ساختار بلوری نانوذرات تولید شده از دستگاه XRD استفاده شد. در شکل ۱ (بالا) الگوی XRD یک نمونه نوعی رشد یافته تحت جریان ۱٫۶ آمپر که با استفاده از نرم‌افزار

^۴ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

^۵ Mössbauer spectrometry

^۶ Fullprof program

^۱ Reference sample (Ref.)

^۲ X-ray diffractometer (XRD)

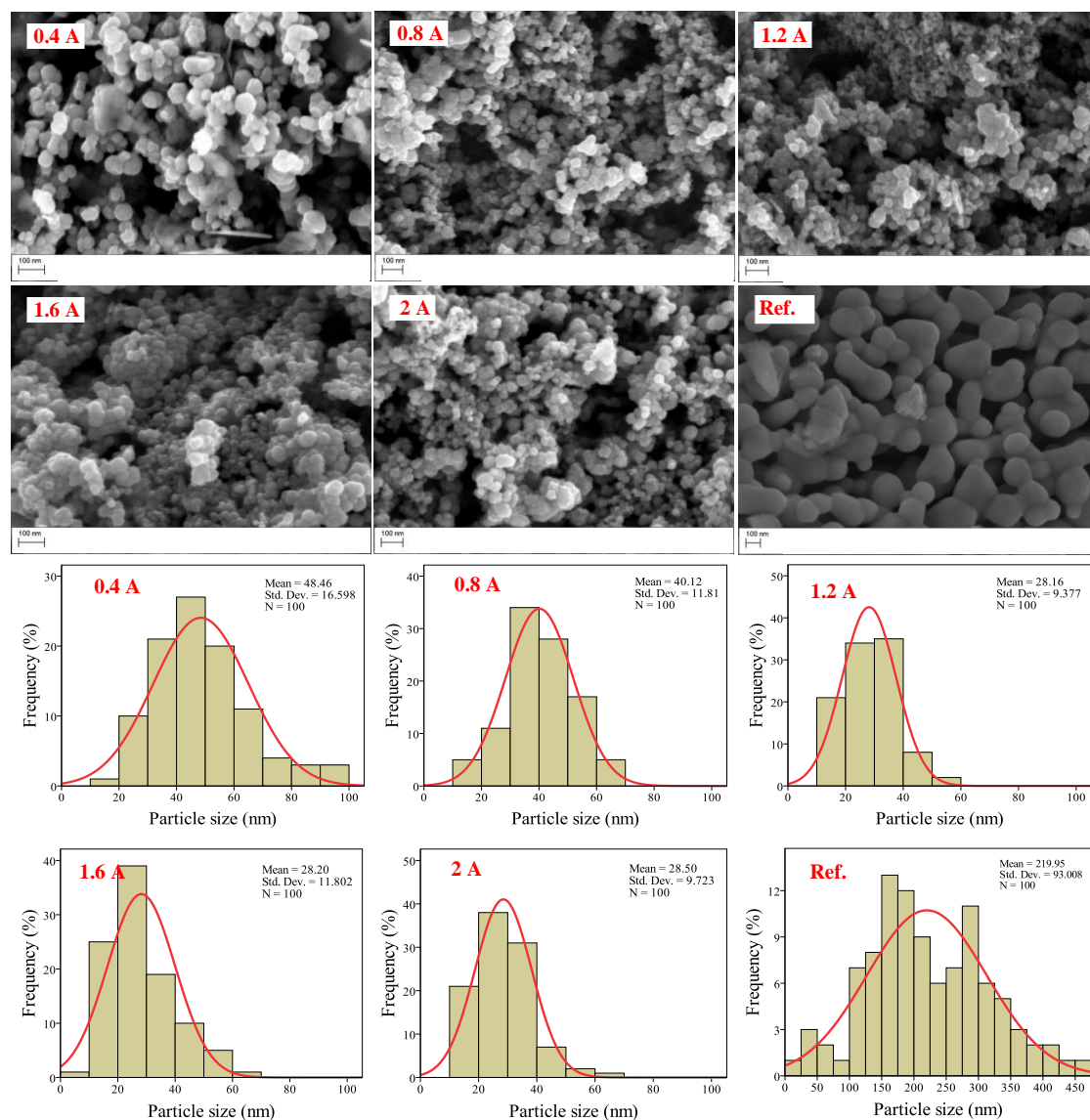
^۳ Scanning Electron Microscope (SEM)

سونوالکترواکسیدسیون و تحت جریان‌های مختلف، دارای اندازه بسیار کوچک و شکل یکنواخت‌تر می‌باشند. نتایج حاصل از تصویربرداری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش جریان از ۰/۴ به ۱/۲ آمپر اندازه میانگین ذرات از حدود ۴۸ نانومتر به ۲۸ نانومتر و پراکندگی توزیع ذرات نیز از حدود ۱۶ نانومتر به حدود ۹ نانومتر کاهش قابل توجه را نشان می‌دهد و با افزایش بیشتر جریان تا ۲ آمپر در اندازه ذرات تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. این در حالی است که نتایج تحقیقات قبلی صورت گرفته توسط نویسندگان مقاله حاضر [۳۵] نشان می‌دهد که روند تغییرات اندازه ذرات رشد یافته به‌روش الکترواکسیداسیون در غیاب امواج فراصوت برعکس بوده و با افزایش جریان تا ۱/۶ آمپر اندازه و نیز پراکندگی توزیع ذرات سیری صعودی را طی می‌نماید. به این ترتیب می‌توان اذعان داشت که اعمال امواج فراصوت به‌عنوان عاملی خارجی نقشی مؤثر در تغییرات ساختاری ذرات رشد یافته در جریان‌های مختلف ایفا می‌نماید. اثرات شیمیایی امواج فراصوت در فرآیندهای سونوالکتروشیمیایی عمدتاً به حباب‌های آکوستیکی و نقاط داغ موضعی ناپایدار ناشی از اعمال این امواج مرتبط است که فرآیند انتقال جرم، آمیخته کردن مولکول‌ها و یون‌ها با یکدیگر و افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی را به‌طرز قابل توجهی بهبود می‌بخشد [۳۶ و ۳۷]. علاوه بر این مولکول‌های آلی و گونه‌های حل شده موجود در محلول نیز ممکن است تحت تأثیر حباب‌های آکوستیکی تجزیه شده و منجر به تولید رادیکال‌هایی با واکنش‌پذیری بالا گردند [۳۸-۴۰].

سیلیکون یا سیلیکا، SiO_2 در این نمونه دلالت دارند (سیلیکا یک ترکیب رایج معدنی موجود در ساختار زمین می‌باشد). بقیه قله‌های نمونه شاهد، با قله‌های موجود در الگوهای نانوذرات الکتروبلوری ساخته شده در این پژوهش مطابقت دارند. قله‌های نمونه شاهد، در مقایسه با دیگر نمونه‌ها تیزتر می‌باشند که بروز این پدیده به بزرگتر بودن اندازه ذرات این نمونه مرتبط است.

به‌منظور بررسی و مطالعه اندازه، شکل و ریخت نانوذرات ساخته شده از دستگاه SEM استفاده گردید. در شکل ۲ تصاویر نوعی SEM نمونه شاهد و نیز نانوذرات ساخته شده تحت جریان‌های گوناگون به‌همراه نمودارهای توزیع فراوانی ذرات برحسب اندازه آن‌ها آورده شده است. در این پژوهش، به‌منظور تعیین انحراف معیار و اندازه میانگین ذرات ساخته شده، تعداد حداقل ۱۰۰ ذره از هر نمونه به‌صورت تصادفی و کاتوره‌ای انتخاب و اندازه آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار اندازه‌گیری^۷ تعیین گردید. سپس به‌کمک نرم‌افزار آماری SPSS نمودارهای توزیع فراوانی ذرات برحسب اندازه آن‌ها ترسیم و اطلاعات آماری نمونه شامل انحراف معیار و اندازه میانگین ذرات برآورد شد. با توجه به تصاویر و نمودارهای توزیع فراوانی ذرات ارائه شده در شکل ۲ مشخص می‌گردد که اندازه ذرات نمونه شاهد که پودر معدنی مگنتایت می‌باشد، در مقایسه با نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق به‌طرز قابل توجهی بزرگ می‌باشند. علاوه بر این، در این نمونه شکل ذرات نیز نامنظم و غیریکنواخت مشاهده می‌گردد. درحالی‌که نمونه‌های مگنتایت ساخته شده در این تحقیق به‌روش

⁷ Microstructure distance measurement

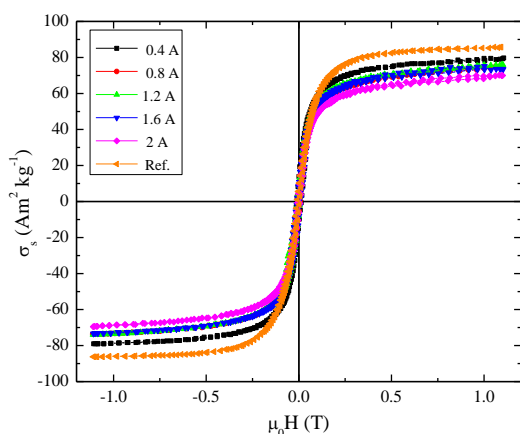


شکل ۲. تصاویر نوعی SEM نمونه شاهد و نانوذرات ساخته شده در این تحقیق، تحت جریان‌های گوناگون (مقیاس تصاویر ۱۰۰ نانومتر است) به همراه نمودارهای توزیع فراوانی ذرات برحسب اندازه آن‌ها.

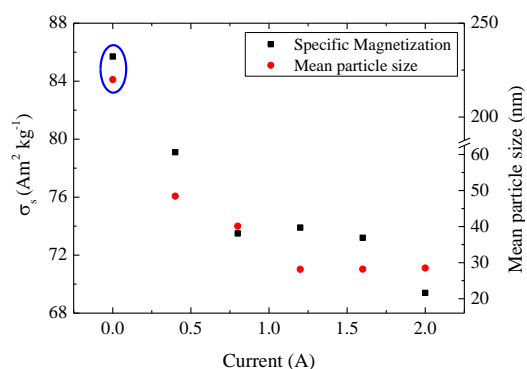
تغییرات اندازه میانگین ذرات به دنبال افزایش جریان، می‌تواند معلول عوامل متعددی باشد. از جمله این عوامل افزایش سرعت واکنش‌های الکترواکسیداسیون به دنبال افزایش جریان برقرار در الکترولیت می‌باشد. پر واضح است که با افزایش جریان، تحرک ذرات و گونه‌های یونی موجود در محلول افزایش یافته و در نتیجه نانوذرات در مدت زمان کمتری شکل گرفته و احتمال بیشتری برای وقوع برخورد بین آن‌ها وجود دارد که این عامل زمینه‌ای مساعد برای به هم پیوستن

چگونگی اثرگذاری جریان در حضور امواج فراصوت، بر ریزساختار و اندازه میانگین ذرات نیز واقعیتی غیرقابل پیش‌بینی است. دو عامل سرعت هسته‌زایی و سرعت رشد ذرات، نقشی مهم و تعیین‌کننده در تغییر اندازه ذرات با تغییرات جریان دارا می‌باشند. اندازه میانگین ذرات با افزایش سرعت هسته‌زایی، کاهش و با افزایش سرعت رشد ذرات افزایش می‌یابد. تعادل بین این دو اثر بسیار ظریف و حساس است و برآیند نهایی آن‌ها به شرایط سیستم آزمایشگاهی وابسته است. روند

اختلاف بین انرژی ناهمسانگردی سطحی و انرژی ماندگاری حجمی ناشی می‌شود.



شکل ۳. حلقه‌های پسماند نانوذرات تهیه شده تحت جریان‌های گوناگون و نمونه شاهد، بررسی شده با VSM در دمای اتاق.



شکل ۴. نمودار تغییرات مغناطش ویژه و اندازه میانگین ذرات برحسب جریان (دو نقطه نشان داده شده با بیضی آبی‌رنگ به مغناطش و اندازه میانگین نمونه شاهد دلالت دارند).

شکل ۳ نشان می‌دهد که مقدار مغناطش نمونه‌های ساخته شده با اعمال جریان‌های گوناگون، به‌عنوان نتیجه‌ای از کاهش اندازه ذرات با افزایش جریان، روندی رو به کاهش را طی می‌کند. دو نقطه نشان داده شده با خط آبی‌رنگ به مغناطش و اندازه میانگین نمونه شاهد دلالت دارند.

مگنتایت در دماهای بالای دمای گذار و روی^{۱۰}، دارای ساختار اسپینل مکعبی است که در آن جایگاه‌های

ذرات و بزرگ‌تر شدن اندازه آن‌ها فراهم می‌آورد. البته به این نکته نیز باید توجه داشت که افزایش جریان منجر به افزایش جنب‌وجوش مولکول‌های پایدارساز موجود در محلول نیز می‌گردد و انتظار می‌رود که با وقوع این پدیده احتمال برخورد آن‌ها با سطح ذرات افزایش یافته و ذرات به‌گونه‌ای مطلوب‌تر توسط مولکول‌های پایدارساز پوشش داده شوند. این‌گونه به‌نظر می‌رسد که در حضور امواج فراصوت، اثر افزایش تحرک مولکول‌های پایدارساز و احتمال برخورد آن‌ها با ذرات، بر افزایش سرعت برخورد ذرات پیش از پوشش‌دهی سطح آن‌ها با مولکول‌های پایدارساز غلبه نموده و با پایدارسازی مناسب‌تر ذرات، اندازه آن‌ها به‌نحو مطلوب‌تر کنترل می‌گردد، در حالی‌که در غیاب امواج فراصوت رفتاری متفاوت بروز می‌یابد.

به‌منظور بررسی منحنی‌های مغناطش نمونه‌ها در دمای اتاق، دستگاه VSM به‌کار گرفته شد. در شکل ۳ نتایج حاصل از مغناطیس‌سنجی نمونه‌ها و حلقه‌های پسماند آن‌ها بر روی یک نمودار ارائه شده است. تمام نمونه‌ها از نظر مغناطیسی نرم می‌باشند و مقدار مغناطش ویژه آن‌ها (σ_s)، از حدود $69 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ تا $80 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ متغیر است و به عوامل مختلفی از جمله اندازه ذرات و جرم غیرمغناطیسی ماده آلی پایدارساز، وابسته است. در شکل ۴ نمودار تغییرات مغناطش ویژه و اندازه میانگین ذرات برحسب جریان آورده شده است.

برخی مطالعات نشان داده‌اند که افزایش نسبت سطح به حجم و بروز اثرات سطحی قابل توجه در نانوذرات در مقایسه با ساختارهای درشت و توده‌ای، منجر به کاهش مقدار مغناطش نانوذرات می‌شود. این کاهش مغناطش از فرآیندها و عوامل متعددی مانند وجود لایه‌های مرده مغناطیسی^۸ (مانند لایه‌های اکسیدی) و وجود اسپین‌های مورب^۹ بر سطح ذرات [۴۱] و نیز از افزایش

¹⁰ Verwey transition

⁸ Magnetically dead layer

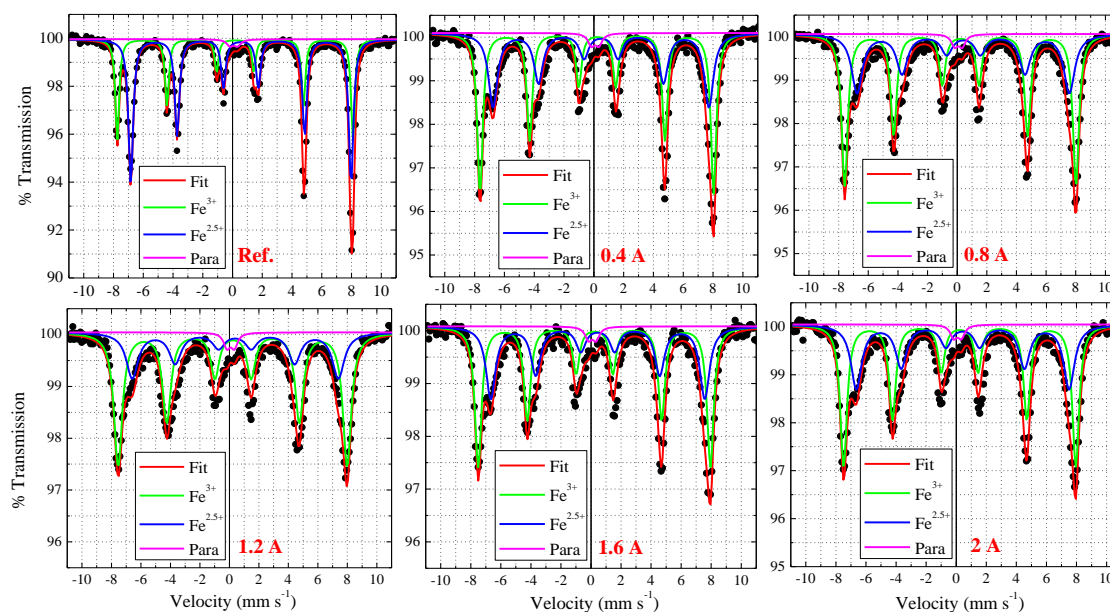
⁹ Canted spines

موجود در جایگاه B دیده نمی‌شود، زیرا زمان مشخصه τ برای تبادل الکترون کمتر از زمان تقدم لارمور هسته‌ای τ_L (تقریباً 10^{-8} ثانیه) است و بنابراین هسته یک میدان میانگین از پیکربندی الکترون $3d^5$ مربوط به Fe^{3+} و $3d^6$ مربوط به $Fe^{2.5+}$ را تجربه می‌کند [۴۲ و ۴۳].

پس از برازش طیف موسبائر مگنتایت، تعیین مقدار تهی‌جاها در جایگاه B ممکن می‌گردد. شدت نسبی زیرطیف‌های متعلق به یون‌های Fe^{3+} در جایگاه A و یون‌های $Fe^{2.5+}$ در جایگاه B بسیار حساس و وابسته به استوکیومتری بودن مگنتایت است. از آنجا که شدت نسبی طیف‌ها مستقیماً با نسبت تعداد اتم‌های آهن مشارکت‌کننده در طیف موسبائر متناسب است، نسبت شدت یا درصد دو زیرطیف معادل با نسبت استوکیومتری $Fe^{2.5+}$ به Fe^{3+} است که در نمونه استوکیومتری مگنتایت این نسبت معادل ۲ به ۱ می‌باشد. بخش کوچکی از غیراستوکیومتری بودن مگنتایت به اکسایش جزئی آن مرتبط است که بر گذار و روی اثرگذار بوده و طیف موسبائر را تغییر می‌دهد. نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق و نیز نمونه شاهد با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج موسبائر مورد بررسی قرار گرفتند. طیف‌های موسبائر به دست آمده در دمای اتاق در شکل ۵ ارائه شده‌اند.

چهاروجهی A با یون‌های Fe^{3+} اشغال شده‌اند و تعداد مساوی از یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} به صورت تصادفی در جایگاه‌های B توزیع شده‌اند. با وجود کمبود آهن و تهی‌جاها در جایگاه B توازن بار به وسیله نسبت بیشتر یون‌های Fe^{3+} حفظ شده و در این حالت مگنتایت، غیراستوکیومتری خواهد شد و فرمول شیمیایی دقیق غیراستوکیومتری آن $Fe_{3-\delta}O_4$ است که در آن پارامتر δ به تعداد تهی‌جاها در جایگاه B اشاره دارد [۴۲]. پذیرفتاری مغناطیسی مگنتایت که عاملی کلیدی در برخی کاربردهای مگنتایت می‌باشد با افزایش تهی‌جاها کاهش می‌یابد. بنابراین تعیین مقدار تهی‌جاها در ساختار مگنتایت پر اهمیت می‌باشد. حساسیت بسیار بالای طیف موسبائر به حالات اکسیدی آهن و اشغال جایگاه‌ها توسط یون‌های آهن در ساختار اسپینل مکعبی مگنتایت، طیف‌سنجی موسبائر را به روشی بسیار توانمند و ارزشمند برای شناسایی این ترکیب و نیز تشخیص وجود تهی‌جاها در آن مبدل ساخته است. با توجه به این‌که در ساختار مگنتایت یون‌های Fe^{3+} جایگاه A و دو گونه Fe^{2+} و Fe^{3+} جایگاه B را اشغال نموده‌اند، ممکن است این انتظار وجود داشته باشد که طیف موسبائر مگنتایت ترکیبی از سه زیر طیف متفاوت باشد، ولی واقعیت این است که با توجه به مطالعات تجربی فراوان صورت گرفته در طیف موسبائر این ترکیب فقط دو الگو مشاهده می‌شود که یکی به یون‌های Fe^{3+} و دیگری به حالت آمیخته $Fe^{2+/3+}$ و یا به عبارتی دیگر به $Fe^{2.5+}$ نسبت داده می‌شود. عدم استقرار الکترون^{۱۱} و بروز پدیده جابه‌جایی سریع الکترون بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} موجود در جایگاه B موجب می‌گردد که هسته یک ظرفیت میانگین در جایگاه B احساس کند و در نتیجه پیکربندی الکترونی میانگین با ظرفیت آمیخته $Fe^{2.5+}$ را می‌توان به آن نسبت داد. در طیف موسبائر مگنتایت الگوهای جداگانه‌ای برای Fe^{2+} و Fe^{3+}

¹¹ Delocalization of electron



شکل ۵. طیف‌های تجربی و برازش شده موسبائر نمونه شاهد و نانوذرات ساخته شده در این تحقیق، در دمای اتاق.

چشم‌پوشی است، اما فرمول شیمیایی تمام نمونه‌ها نشان دهنده حالت غیراستوکیومتری نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۱. برخی اطلاعات حاصل از برازش طیف‌های موسبائر.

پارا (%)	فرمول	$A(Fe^{2.5+})/A(Fe^{3+})$	جریان (آمپر)
۱٫۹	$Fe_{2.9840}O_4$	۱٫۷۶۳۴	۰
۲٫۴	$Fe_{2.8732}O_4$	۰٫۷۵۸۵	۰٫۴
۲٫۴	$Fe_{2.8606}O_4$	۰٫۶۸۵۷	۰٫۸
۲٫۷	$Fe_{2.8194}O_4$	۰٫۴۸۱۷	۱٫۲
۲٫۵	$Fe_{2.8698}O_4$	۰٫۷۳۸	۱٫۶
۲٫۴	$Fe_{2.8669}O_4$	۰٫۷۲۱۳	۲

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات مغناطیسی مگنتایت در شرایط آزمایشگاهی متفاوت با اعمال جریان‌های مختلف و در حضور امواج فراصوت به روش الکترواکسیداسیون ساخته شدند. مشخصه‌یابی ساختاری و مغناطیسی نانوذرات با به‌کارگیری دستگاه‌های XRD، SEM، VSM و طیف‌سنج موسبائر انجام شد. بررسی نوع و ماهیت ساختار ذرات

با توجه به شکل ۵ ملاحظه می‌شود که طیف‌های موسبائر نمونه‌ها به‌خوبی با دو زیرطیف شش‌تایی مطابق با $Fe^{2.5+}$ و Fe^{3+} برازش شده‌اند. در برازش طیف‌های موسبائر نمونه‌ها، علاوه بر دو جایگاه A و جایگاه B، که به‌ترتیب متناظر با مشارکت یون‌های $Fe^{2.5+}$ و Fe^{3+} می‌باشند، جایگاه دیگری به‌عنوان سهم پارامغناطیسی احتمالی موجود در نمونه‌ها اختصاص یافت و طیف‌ها با سه جایگاه متفاوت برازش گردیدند. وجود زیرطیف دوتایی پارامغناطیسی بسیار ضعیف با جابه‌جایی ایزومری ۰٫۰۹ میلی‌متر بر ثانیه و شکافتگی چهارقطبی ۰٫۳۵ میلی‌متر بر ثانیه در طیف‌های موسبائر این تحقیق، از آهن موجود در پنجره بریلیوم شمارشگر دستگاه ناشی شده است. در جدول ۱ برخی اطلاعات به‌دست آمده از برازش طیف‌های موسبائر شامل نسبت $Fe^{2.5+}$ به Fe^{3+} ، مقدار تهی‌جاها (پارامتر استوکیومتری δ)، میزان سهم پارامغناطیسی، فرمول شیمیایی دقیق نمونه‌ها با لحاظ کردن وضعیت استوکیومتری آن‌ها و نیز سهم پارامغناطیسی موجود در هر نمونه ارائه شده است. گرچه سهم پارامغناطیسی موجود در طیف‌ها قابل

مراجع

- [1] C.S.S.R. Kumar, F. Mohammad, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews* 63 (2011) 789-808.
- [2] S.S. Kulkarni, C.D. Lokhande, Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films, *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 151-156.
- [3] J.H. Wu, S.P. Ko, H.L. Liu, S. Kim, J.S. Ju, Y.K. Kim, Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties, *Materials Letters* 61 (2007) 3124-3129.
- [4] K.H. Choi, S.H. Lee, Y.R. Kim, L. Malkinski, A. Vovk, Y. Barnakov, J.H. Park, Y.K. Jung, J.S. Jung, Magnetic behavior of Fe_3O_4 nanostructure fabricated by template method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) e861-e863.
- [5] G.L. Luque, N.F. Ferreyra, G. Leyva, G.A. Rivas, Characterization of carbon paste electrodes modified with manganese based perovskites-type oxides from the amperometric determination of hydrogen peroxide, *Sensors and Actuators B* 142 (2009) 331-336.
- [6] F.N. Comba, F. Gutierrez, P. Herrasti, M.D. Rubianes, G.A. Rivas, Effect of the incorporation of proteins on the performance of carbon paste electrodes modified with electrogenerated magnetite nanoparticles towards the reduction of hydrogen peroxide, *Electroanalysis* 24 (2012) 1541-1546.
- [7] A.J. Haes, D.A. Stuart, S.M. Nie, R.P. Van Duyne, Using solution-phase nanoparticles, surface-confined nanoparticle arrays and single nanoparticles as biological sensing platforms, *Journal of Fluorescence* 14 (2004) 355-367.
- [8] P. Xu, G.M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G.X. Xie, Z.F. Liu, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Science of the Total Environment* 424 (2012) 1-10.
- [9] M. Bhaumik, T.Y. Leswif, A. Maity, V.V. Srinivasu, Maurice, S. Onyango, Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/ Fe_3O_4 magnetic nanocomposite,

نشان داد که نمونه‌ها بس‌بلوری و دارای ساختار اسپینل مکعبی Fe_3O_4 ، با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ می‌باشند. نتایج حاصل از تصویربرداری نمونه‌ها با SEM نشان می‌دهد که با افزایش جریان از ۰/۴ به ۱/۲ آمپر اندازه میانگین ذرات از حدود ۴۸ نانومتر به ۲۸ نانومتر کاهش یافته و توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر می‌گردد، درحالی‌که با افزایش جریان تا ۲ آمپر در اندازه میانگین ذرات تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. نتایج حاصل از مغناطیس‌سنجی نمونه‌ها حاکی از این واقعیت است که تمام نمونه‌ها از نظر مغناطیسی نرم می‌باشند و مقدار مغناطش ویژه آن‌ها تابع عوامل مختلفی مانند اندازه ذرات و جرم غیرمغناطیسی ماده پایدارساز، است. طیف‌های موسباتر نمونه‌های ساخته شده به‌خوبی با دو زیرطیف شش‌تایی مطابق با سهم $Fe^{2.5+}$ و Fe^{3+} در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی مطابق با ساختار مگنتایت برازش شدند.

سپاس‌گزاری

این مقاله حاصل یک طرح پژوهشی مصوب دانشگاه لرستان به شماره ۹۲۵۸/پ می‌باشد و معاونت پژوهش و فناوری این دانشگاه از آن پشتیبانی مالی و حمایت به عمل آورده است. نویسندگان این مقاله از دانشگاه لرستان به‌خاطر همکاری صمیمانه و تأمین بودجه مالی این پژوهش تشکر می‌کنند. همچنین نویسندگان مراتب سپاس خود را به پروفیسور J.M.D. Coey در گروه مغناطیس و اسپینترونیک بخش فیزیک ترینیتی کالج دانشگاه دوبلین در کشور ایرلند جنوبی که با مساعدت بسیار صمیمانه و بی‌دریغ خود در این تحقیق همکاری داشته‌اند، تقدیم می‌دارند.

- precipitation: Metal-support interaction and excellent intrinsic activity, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 287-295.
- [20] N.D. Kandpal, N. Sah, R. Loshali, R. Joshi, J. Prasad, Co-precipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles, *Journal of Scientific and Industrial Research* 73 (2014) 87-90.
- [21] 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 4785-4791.
- [22] 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, *CrystEngComm* 13 (2011) 1782-1785.
- [23] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3436-3441.
- [24] I. Kazeminezhad, S. Mosivand, M. Farbod, Effect of growth parameters on structure of electrooxidized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, *Current Nanoscience* 7 (2011) 819-824.
- [25] S. Wu, A. Sun, F. Zhai, J. Wang, W. Xu, Q. Zhang, A.A. Volinsky, Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation, *Materials Letters* 65 (2011) 1882-1884.
- [26] M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent, T. Sen, Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy, *Advanced Drug Delivery Reviews* 63 (2011) 24-46.
- [27] S. Laurent, S. Dutz, U.O. Häfeli, M. Mahmoudi, Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 8-23.
- [28] T.K. Jain, S.P. Foy, B. Erokwu, S. Dimitrijevic, C.A. Flask, V. Labhasetwar, Magnetic resonance imaging of multifunctional pluronic stabilized iron-oxide nanoparticles in tumor-bearing mice, *Biomaterials* 30 (2009) 6748-6756.
- Journal of Hazardous Materials* 186 (2011)150-159.
- [10] P. Panneerselvam, N. Morad, K.A. Tan, Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 160-168.
- [11] Q. Liu, L. Wang, A. Xiao, J. Gao, W. Ding, H. Yu, J. Huo, M. Ericson, Templated preparation of porous magnetic microspheres and their application in removal of cationic dyes from wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 586-592.
- [12] K. Simeonidis, Th. Gkinis, S. Tresintsi, C. Martinez-Boubeta, G. Vourlias, I. Tsiaoussis, G. Stavropoulos, M. Mitrakas, M. Angelakeris, Magnetic separation of hematite-coated Fe_3O_4 particles used as arsenic adsorbents, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 1008-1015.
- [13] Y. Li, X. Quia, Y. Lina, X. Liua, R. Gaoa, A. Wang, A study of modified Fe_3O_4 nanoparticles for the synthesis of ionic ferrofluid, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6977-6981.
- [14] S. Nayar, A. Mir, A. Ashok, A. Guha and V. Sharma, Bovine Serum Albumin Binding and Drug Delivery Studies with PVA-Ferrofluid, *Journal of Bionic Engineering* 7 (2010) 29-34.
- [15] M. Mohapatra, S. Anand, Synthesis and applications of nano structured iron oxides/hydroxides – a review, *International Journal of Environmental Science and Technology* 2(8) (2010) 127-146.
- [16] D. Chen, S. Ni, Z. Chen, Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill, *China Particuol* 5 (2007) 357-358.
- [17] 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, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 339 (2009) 106-110.
- [18] Y. Liu, P. Liu, Z. Su, F. Li, F. Wen, Attapulgitic $\text{-Fe}_3\text{O}_4$ magnetic nanoparticles via co-precipitation technique, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2020-2025.
- [19] 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-

materials, *Advanced Materials* 22 (2010) 1039–1059.

[39] K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20673–20675.

[40] V. Zin, B.G. Pollet, M. Dabalà, Sonoelectrochemical (20 kHz) production of platinum nanoparticles from aqueous solutions, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7201–7206.

[41] 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.

[42] 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.

[43] A.D. Rowan, C.H. Patterson, Hybrid density functional theory applied to magnetite: Crystal structure, charge order, and phonons, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 79 (2009) 205103.

[29] H.V. Quang, M.K. Yoo, H.J. Jeong, H.J. Lee, M. Muthiah, J. H. Rhee, J.H. Lee, C.S. Cho, Y. Y. Jeong, I.K. Park, Targeted delivery of mannan-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles to antigen-presenting cells for magnetic resonance-based diagnosis of metastatic lymph nodes in vivo, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 3935–3945.

[30] J. Chomoucka, J. Drbohlavova, D. Huska, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek, Review-Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering, *Pharmacological Research* 62 (2010)144–149.

[31] I. Kazeminezhad, S. Mosivand, Effect of surfactant concentration size and morphology of sonoelectrooxidized Fe₃O₄ nanoparticles, *Current Nanoscience* 8 (2012) 623–627.

[32] 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-synthesised magnetite nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1795.

[33] S. Mosivand, L.M.A. Monzon, I. Kazeminezhad, J.M.D. Coey, Influence of growth conditions on magnetite nanoparticles electro-crystallized in the presence of organic molecules, *International Journal of Molecular Sciences* 14 (2013) 10383–10396.

[34] S. Mosivand, L.M.A. Monzon, K. Ackland, I. Kazeminezhad, J.M.D. Coey, Structural and magnetic properties of sonoelectrocrystallized magnetite nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (2014) 055001.

[35] S. Mosivand, I. Kazeminezhad, Structural and magnetic characterization of electro-crystallized magnetite nanoparticles under constant current, *Materials Research Bulletin* 70 (2015) 328–335.

[36] L. Cabrera, S. Gutiérrez, P. Herrasti, D. Reyman, Sonoelectrochemical synthesis of magnetite, *Physics Procedia* 3 (2010) 89–94.

[37] W. Wu, Q. He, H. Chen, J. Tang, L. Nie, Sonochemical synthesis, structure and magnetic properties of air-stable Fe₃O₄/Au nanoparticles, *Nanotechnology* 18 (2007) 145609.

[38] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured

The Effect of Current on Structural and Magnetic Properties of Electrocrystalized Magnetite Nanoparticles in The Presence of Ultrasound Waves

Saba Mosivand^{1,*}, Iraj Kazeminezhad²

¹Physics Department, Faculty of Science, Lorestan University, Lorestan, Iran

²Physics Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract

Magnetite nanoparticles have been synthesized using sonoelectrooxidation of iron plate in an aqueous solution of electrolyte containing thiourea as the organic stabilizer. The effect of applied current on structural and magnetic properties of nanoparticles was investigated. The particles structure was characterized using XRD, and SEM. Room-temperature magnetization curves of the samples were obtained using a VSM. In order to study the stoichiometric property of the magnetite nanoparticles, Mössbauer spectra in transmission geometry were recorded for all samples. The X-ray patterns showed that the products have cubic spinel structure with $Fd\bar{3}m$ space group. The SEM images showed that the particles with the average size of 25 to 50 nm grow depending on the applied current. The room-temperature VSM 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 A sites (tetrahedral coordination) and $Fe^{2.5+}$ ions at B sites (octahedral coordination) associated with the magnetite structure. The chemical formula of the samples was obtained by taking into account the deficit of iron in their structure.

Keywords: Magnetite nanoparticles, Thiourea, Current, Sonoelectrooxidation, Structural properties, Magnetization