

مقاله پژوهشی

مطالعه آماری جهت بهینه‌سازی خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) اصلاح شده در روش سنتز هم‌رسوبی

محمد رحیم طالب‌تاش^۱، ابوالفضل خدادادی^{۲*}، محمدرضا نیازیان^۳، معصومه فیروزی^۴ و عیسی کریم‌زاده^۵

۱- گروه مهندسی، واحد شهریار، دانشگاه آزاد اسلامی، شهریار، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- گروه فیزیک، واحد آیت‌الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

۴- گروه فیزیک، واحد کاشان، دانشگاه آزاد اسلامی، کاشان، ایران

۵- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۹/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۱۱/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۱۱/۲۷

چکیده

در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده، با روش هم‌رسوبی (درجا) سنتز شدند. فرآیند آزمایش‌ها بر پایه یک طرح نوین متقارن آماری تحت عنوان two-level factorial design انجام گرفت تا بطور همزمان تاثیر عامل پلیمری، قدرت محلول قلیایی و دما بر روی ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی، مورد مطالعه قرار گیرد. جهت اصلاح سطح نانوذرات، دو عامل پلیمری PEG و PVA بکار گرفته شد. همچنین برای بررسی تاثیر قدرت محلول قلیایی، از دو محلول آمونیاک و سود استفاده شد و جهت بررسی عامل دما، فرآیند در دو دمای ۲۰ و ۸۰ °C تکرار گردید. ساختار، مورفولوژی، اندازه، شکل ظاهری و رفتار مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده، بوسیله آنالیزهای FTIR، TEM، DLS، XRD و VSM بررسی شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که ساختار کریستالی نانوذرات پوشش داده شده توسط PEG همانند نانوذرات خالص به صورت مکعب مرکز سطحی است. همچنین ساختار کریستالی نانوذرات پوشش داده شده توسط PVA به صورت اسپینل مکعبی تعیین شد. پیک اضافی در $19/1^\circ = 2\theta$ ، نشان‌دهنده وجود فاز آمورف در اثر حضور PVA در نمونه است. آنالیز VSM نشان داد که نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده از رفتار سوپرپارامغناطیسی با مقدار اشباع مغناطیسی (M_s) بالا و نیروی وادارندگی (H_c) کم برخوردار هستند. همچنین واکنش‌های شیمیایی در دمای بالا کامل‌تر انجام می‌شود و فرآیند همسو شدن ممان‌های مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی بهتر انجام می‌پذیرد. بهترین مقدار اشباع مغناطیسی و نیروی مغناطیسی به ترتیب $60/98 \text{ emu/g}$ و $26/8 \text{ G}$ بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: اکسید آهن، پسماند مغناطیسی، سوپرپارامغناطیس، نانوذرات مغناطیسی پوشش‌دار.

۱- مقدمه

فیزیکی و شیمیایی بالایی برخوردار هستند، از این رو ظرفیت قابل توجهی در جهت کاربرد در حوزه‌های مختلف فراهم می‌آورد. این ویژگی‌ها به مورفولوژی، اندازه ذرات و اشباع مغناطیسی آن‌ها وابسته می‌باشد. نانوذرات مغناطیسی به سبب

نانوذرات آهن اکسید (Fe_3O_4) یکی از مهمترین دسته نانوذرات مغناطیسی است. این نانوذرات از ویژگی‌های

* **عهده‌دار مکاتبات:** ابوالفضل خدادادی

نشانی: گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تلفن: ۰۲۱-۷۷۳۱۷۹۹۸، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۳۱۷۹۹۸، پست الکترونیکی: A.Khodadadi@iau-tnb.ac.ir

نانوذرات مغناطیسی بر پایه این روش مورد توجه واقع شده است.

نانوذرات مغناطیسی (ذرات نانو ساختاری) از نسبت سطح به حجم بالایی برخوردار بوده و به سبب سطح ویژه بالا، نیروی جاذبه واندروالس و تمایل سیستم به کمینه کردن انرژی سطحی، تمایل زیادی به آگلومره (کلوخه) شدن در طی فرآیند سنتز و یا حین خشک کردن دارند. بنابراین نانوذرات مغناطیسی بعد از ساخت (سنتز) ناپایدار هستند. همچنین با توجه به عوامل اکسیدکننده موجود در محیط، در دمای اتاق یون‌های موجود در ساختار مگنتیت می‌توانند از Fe^{2+} به Fe^{3+} تبدیل شوند و باعث ایجاد نقص و تضعیف خواص مغناطیسی محصول نهایی شوند [۳۲، ۳۳]. جهت جلوگیری از آگلومره شدن نانوذرات، ایجاد یک پوشش (آلی یا معدنی) ضروری است. علاوه بر این پوشش می‌تواند به عنوان بستری مناسب جهت نشان دادن لیگاندها و یا سایر ذرات جاذب عمل نماید. همچنین نوع و نحوه استفاده از پوشش در طی سنتز می‌تواند بر نحوه کنترل و تنظیم اندازه ذرات نیز اثرگذار باشد [۳۴].

در پژوهشی که Ali Maleki و همکاران در سال ۲۰۱۹ انجام دادند، با استفاده از روش هم رسوبی عامل پلیمری پلی و نیل الکل (PVA) در جهت اصلاح سطح نانوذرات مگنتیت، بکار گرفته شد. آن‌ها مواد فروز کلراید تتراهیدرات و فریک کلراید هگزاهیدرات و محلول آمونیوم در سنتز نانوذرات پوشش دار به کار بردند و مقدار مغناطش اشباع را تقریباً برابر با 40 emu/g و اندازه نانوذرات را با 47 nm گزارش نمودند. نتایج بدست آمده چندان رضایت بخش نبود و نانوذرات اصلاح شده تا حدودی به صورت آگلومره مشاهده شدند [۳۵].

در سال ۲۰۲۰، Ganisha Antarnusa و همکاران، نانوذرات مغناطیسی را در جهت استفاده در حسگرهای زیستی مورد استفاده قرار دادند و سطح نانوذرات مغناطیسی را با غلظت‌های مختلف پلی اتیلن گلیکول پوشش دادند. آن‌ها از مواد فریک کلراید هگزاهیدرات ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، فروزهپتا

خواص منحصربفرد در مقیاس نانو هم چون نسبت سطح به حجم بالا، سطح ویژه بالا، سمیت پایین، قابلیت پراکنندگی مناسب، قدرت جذب بالا و ویژگی‌های سوپرمغناطیسی چشم گیر، مورد توجه پژوهشگران واقع شدند [۵-۱]. از سوی دیگر به دلیل جداسازی آسان توسط یک میدان مغناطیسی خارجی، از ظرفیت مغناطیسی قابل توجهی برخوردار می‌باشند. از آن‌ها در زمینه‌های گوناگونی همچون تولید مواد پیشرفته پزشکی، شیوه‌های تشخیص، انرژی و مواد تولید غشاءها، تولید برق، ساخت اجزاء و وسایل ذخیره سازی اطلاعات، مهندسی پزشکی، تصویربرداری با رزونانس مغناطیسی (MRI)، روش‌های جداسازی هیدرومتالورژی جذب و تخلیص فلزات، دستگاه‌های مغناطیس نوری و مایکروویو استفاده واقع شود [۶-۱۲]. همچنین با توجه به ویژگی‌های سوپراپارامغناطیسی این ذرات (مغناطش بالا) و قابلیت انحلال در آب، امکان استفاده هدفمند در زمینه‌های زیستی نیز وجود دارد [۱۴-۱۲].

مگنتیت (Fe_3O_4) و مگمیت ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) دو ساختار اصلی نانوذرات مغناطیسی را تشکیل می‌دهند. از میان این، مگنتیت از خاصیت اشباع مغناطیسی بالاتری برخوردار است. مگنتیت سیاه رنگ و ساختار آن متشکل از آهن II و III است و خاصیت فری مغناطیس نسبتاً شدیدی دارد [۱۶، ۱۵]. جهت سنتز نانوذرات مغناطیسی روش‌های گوناگونی وجود دارد. روش مکانیکی خردایش و روش‌های شیمیایی مانند هم رسوبی، سل-ژل، هیدروترمال، سونوشیمی، سونوترمال، الکتروشیمیایی و میکروامولسیون از جمله روش‌های پر کاربرد هستند [۱۷-۲۵]. در این میان روش هم رسوبی، به دلیل سادگی، بهره‌وری بالا، هزینه کم در تولید محصولات، کوتاهی زمان واکنش، انجام فرآیند در دمای پایین، تولید ذرات با خلوص بالا و استفاده از یک محیط آبی، روش مناسب‌تری می‌باشد [۳۱-۲۶]. بنابراین، این روش نسبت به سایر روش‌ها بسیار رایج‌تر و سودمندتر بوده و بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق، سنتز و بهینه‌سازی

بررسی قرار گیرد. بعلاوه استفاده از این روش به کاهش تعداد آزمایشات، کاهش زمان صرف شده، صرفه‌جویی در هزینه و بررسی احتمال برهمکنش عوامل می‌انجامد [۳۹،۴۰]. در زمینه مطالعات آماری در نانوذرات مغناطیسی، در سال ۲۰۱۶، Susan Sadeghi و همکاران، با اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به کمک سیلیکون، از این نانوذرات به عنوان جاذب در فرآیند استخراج یون اورانیوم در محیط آبی استفاده نمودند. آن‌ها آزمایشات خود را در قالب یک طرح آماری انجام دادند که منجر به کاهش تعداد آزمایش‌های لازم جهت بررسی و رسیدن به هدف مطلوب گردید. در نهایت، استفاده از محاسبات آماری، منجر به ارائه گزارش نهایی مطلوب و مورد قبول گردید [۴۱].

در سال ۲۰۲۰، نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با PEG توسط Saba و همکاران جهت جذب زیرکونیوم در چارچوب two-level factorial design مورد استفاده قرار گرفت. آن‌ها از این نوع نانوذرات برای جذب و جداسازی یون‌های Zr(IV) در محلول آبی استفاده کردند. اما بهینه‌سازی این نوع نانوذرات پوشش داده شده به عنوان بستری در مطالعات آن‌ها مشاهده نشد [۴۲].

همان‌طور که در پیشینه تحقیق به آن اشاره شد در کارهای مشابه در اصلاح ذرات با عامل‌های پوششی PEG و PVA به طور معمول فقط یک عامل موثر در روند ستر بررسی شده و تحلیل‌های آماری ممکن مورد استفاده قرار نگرفته است. در این تحقیق جهت بررسی دقیق رفتار مغناطیسی نانوذرات اصلاح شده، در طرحی نوین برپایه روش هم‌رسوبی (درجا)، فرآیند سنتز نانوذرات مغناطیس پوشش داده شده، انجام شد. یکی از جنبه‌های نوآورانه این مطالعه، استفاده از فرآیند بهینه‌سازی نانوذرات در طرح two-level factorial design می‌باشد که بطور هم‌زمان سه متغیر موثر عامل پلیمری (PEG و PVA)، قدرت محلول‌قلیایی (NH_4OH , NaOH) و دما (دمای پایین $20^\circ C$ و دمای بالا $80^\circ C$) در این طرح جدید در نظر گرفته شد. بر طبق مطالعات انجام شده، تاکنون طرح

هیدرات ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) و محلول آمونیوم (NH_4OH) جهت سنتز نانوذرات مغناطیسی به روش هم‌رسوبی استفاده کردند. در بهترین حالت ماکزیم مقدار اشباع را در حدود 60 emu/g گزارش کردند [۳۶]. این فرآیند تحت شرایط اتمسفر انجام شد که باعث اکسیداسیون نانوذرات، ایجاد سایر فازهای مگنتیت و کاهش کیفیت محصول نهایی شد.

در سال ۲۰۲۱، Nining S. Asri و همکاران نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) را که با سه سیال پایه مختلف پوشانده شده بودند، سنتز کردند: پلی اتیلن گلیکول (PEG)، اسید سیتریک (CA) و آب. هر یک از سیالات به عنوان مایع کار در یک لوله حرارتی استوانه‌ای عمل می‌کردند. با استفاده از روش دو مرحله‌ای با غلظت‌های مختلف سنتز شدند. از 0.04 g/ml و 0.06 g/ml برای PEG و در صد وزنی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ درصد برای CA در بهینه‌ترین شرایط به عنوان مایع کار در لوله حرارتی استوانه‌ای استفاده شد. نانوذرات با استفاده از روش دو مرحله‌ای با غلظت‌های مختلف سنتز شدند. خواص مغناطیسی اندازه‌گیری شده توسط VSM نشان می‌دهد که با افزودن PEG، مقدار مغناطیسی اشباع حداکثر $53/24 \text{ emu/g}$ بدست آمد [۳۷].

در سال ۲۰۲۲ Oznur Karaagac و همکاران، در یک روش دو مرحله‌ای تحت شرایط اتمسفر نیتروژن، ابتدا نانوذرات مغناطیسی را سنتز کردند و سپس بوسیله عامل پلیمری PEG پوشش دادند. در مرحله پوشش‌دهی از مقادیر مختلف PEG (5 g تا 25 g) استفاده کردند و مقدار اشباع مغناطیسی در ناحیه 50 emu/g تا 60 emu/g بدست آوردند. البته انجام فرآیند دو مرحله‌ای می‌تواند سبب افزایش اندازه نانوذرات شود [۳۸].

گزارش‌ها نشان می‌دهد، بیشتر محققین، بهینه‌سازی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده را با تمرکز بر یک عامل (one factor on a time) در آزمایشات مورد توجه قرار داده‌اند. در حالی که روش (two-level factorial design) این اجازه را می‌دهد که دو یا چند فاکتور متغیر بطور هم‌زمان مورد

(فروز کلراید تتراهیدرات $(\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ هر یک با خلوص ۹۹٪ و محلول آمونیوم (NH_4OH) با خلوص ۲۵٪ و کلراید اسید (HCl) با خلوص ۳۷٪ استفاده شد. همچنین از پلی اتیلن گلیکول (PEG-1000) و پلی وینیل الکل (PVA) به عنوان عوامل پوشش دهنده استفاده گردید. این مواد از نمایندگی شرکت مرک آلمان خریداری شده است.

تجهیزات شامل: دستگاه ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 g با مدل KF300، دستگاه همزن مغناطیسی Heidolph با مدل HEI-TEC0145، دستگاه الکتروترمال با مدل EM1000CE، دستگاه pH متر دیجیتال HANNA با مدل Hi2211، دماسنج دیجیتال با مدل STC-100A دستگاه آون با مدل BM120E مورد استفاده قرار گرفت.

تجزیه و تحلیل ساختاری بوسیله پراش اشعه X (XRD) انجام شد و داده‌ها با 2θ در محدوده زاویه $(70^\circ - 10^\circ)$ با نوع X-Pert ProMPD, Cu-K α ثبت شد. اندازه‌گیری طیف عبور نوری در ناحیه طیف مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل Spectrum RXI ساخت شرکت Perkin Elmer انجام شد. جهت تعیین اندازه دقیق نانوذرات از آنالیز (Dynamic Light Scattering) DLS با مدل Nanotrack Wave FLEX با دامنه اندازه‌گیری 8 nm تا 6500 nm و از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) با مدل Zeiss EM-900, 80 kV برای تعیین شکل ظاهری و اندازه متوسط نانوذرات استفاده شد. رفتار مغناطیسی نمونه‌ها توسط مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی، VSM با مدل Lake Shore ۷۴۰۰ در دمای اتاق مورد ارزیابی قرار گرفت.

نانوذرات مغناطیسی خالص و نانوذرات پکیده شده با روش هم‌رسوبی با پیش‌ماده‌های $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ساخته شدند. ابتدا برای ساخت نمونه خالص، نمک‌های آهن فریک کلراید هگزاهیدرات و فروز کلراید تتراهیدرات را به نسبت مولی ۲ به ۱ $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \ 2/V \text{ g}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 g) با 15 cc اسید کلریدریک 0.5 M در یک بالون سه دهانه، تحت همزن مغناطیسی با 350 rpm مخلوط شدند، و در دمای 80°C ، به مدت ۲۰ دقیقه تحت گاز

بهینه‌سازی نانوذرات مغناطیسی در قالب چنین طرحی انجام نشده است. از این رو اصلاح و بهینه‌سازی نانوذرات مغناطیسی بر پایه چنین طرحی کاملاً جدید و بدیع می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

آزمایشات در قالب طرح two-level factorial design طراحی و انجام شد و اثرات عوامل موثر و برهم کنش بین عوامل بر روی پاسخ (اشباع مغناطیس) مورد مطالعه قرار گرفت. با استفاده از این روش، می‌توان میزان تاثیر هر عامل بر رفتار مغناطیسی نانوذرات را برآورد نمود. سه عامل قدرت محلول قلیایی، عامل پلیمری و دما به عنوان عوامل اصلی انتخاب شدند. لذا انجام ۸ آزمایش (2^3) جهت تحلیل عامل‌ها و اثرات برهمکنشی آن‌ها مورد نیاز بود.

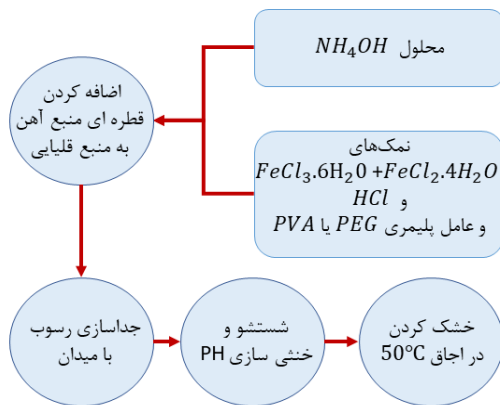
در این طرح، مینیمم، نقطه مرکزی و ماکزیمم مقدار هر فاکتور به ترتیب -۱، ۰ و +۱ کدگذاری شدند. دو مجموعه آزمایش، تحت شرایط تعریف شده به منظور تعیین نقطه مرکزی انجام شد. لذا نتایج حاصل از دو بار تکرار آزمایش، جهت تعیین انحراف معیار اثرها استفاده شد. نتایج بدست آمده، تاثیر هر اثر در محدوده انتخاب شده را مشخص می‌سازند [۴۳]. فاکتورها و ترازهای انتخاب شده، مطابق جدول ۱ می‌باشند.

جدول ۱: ترازهای انتخاب شده برای سه فاکتور اصلی مورد بررسی.

فاکتور	نماد	تراز		
		-۱	۰	+۱
نوع محلول قلیایی	A	NaOH	NaOH, %۵۰ NH ₃ /۵۰	NH ₃
نوع پلیمر	B	PEG	PEG, %۹۰ PVA/۱۰	PVA
میزان دما	C	۲۰ °C	۵۰ °C	۸۰ °C

در این پژوهش برای سنتز نانوذرات خالص و نانوذرات اصلاح شده، از آب مقطر و کلرید آهن شش آبه (فریک کلراید هگزاهیدرات $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و کلرید آهن چهارآبه

در بالون دیگری تهیه شد و هر دو بالون به مدت ۲۰ دقیقه تحت جو گاز ازت قرار داده شدند. سپس مخلوط نمک آهن به صورت قطره قطره به محلول قلیایی اضافه شد. بتدریج قطرات رسوب سیاه ایجاد و یک سوسپانسیون از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده، تشکیل گردید. پس از اتمام این فرایند، مقدار $\text{pH} = 11$ اندازه گیری شد. محصول بدست آمده، چند بار توسط آب مقطر شستشو داده شد و در pH خنثی، در داخل آون با دمای 50°C خشک و برای انجام طیف‌های مختلف آماده گردید.

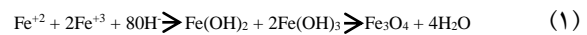


شکل ۱: نمودار سنتز نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲، آنالیز پراش اشعه X نانوذرات خالص و پوشش داده شده را نشان می‌دهد. ساختار بلوری، اندازه ذره و فازهای موجود در آنالیز XRD نمونه در دمای اتاق مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. همان‌گونه که در تصویر XRD مشخص است؛ ساختار کریستالی نانوذرات پوشش داده شده توسط PEG همانند نانوذرات خالص به صورت مکعب مرکز سطحی است. ساختار ملکولی به صورت اسپینل معکوس، با ثابت شبکه $396/8$ آنگستروم و سلول واحد متشکل از 24 اتم آهن (Fe) و 32 اتم اکسیژن (O) است. هیچ فاز دیگری که نشان‌دهنده ناخالصی باشد، در طیف مشاهده نگردید. عامل پلیمری PEG بر روی سطح نانوذرات قرار گرفته و با جلوگیری از فرآیند رشد بلور، منجر به کوچک شدن اندازه

نیترژن قرار گرفتند. در بالون دیگری 20 cc محلول 2 M هیدروکسید سدیم به مدت 20 دقیقه تحت گاز نیترژن اکسیژن‌زدایی گردید. آن‌گاه به تدریج محلول نمک آهن تهیه شده به محلول قلیایی اضافه شد. شکل کلی معادله شیمیایی تولید نانوذرات خالص مگنتیت بر اساس معادله (۱) می‌باشد.



با اضافه شدن محلول نمک آهن به محلول هیروکسید سدیم، ذرات رسوب سیاه رنگ ایجاد و یک سوسپانسیون از رسوب تشکیل گردید. مقدار pH برابر با 10 اندازه گیری شد، که پس از چند بار شستشو با آب مقطر محصول در $\text{pH} = 7$ در دمای 50°C خشک گردید (شکل ۱). پودر حاصل جهت بررسی، تحت طیف‌های مختلف قرار گرفت.

برای تهیه نانوذرات پوشش داده شده یا پکیده (Core-Shell)؛ با استفاده از روش هم‌رسوبی، در ابتدا در یک بالون مخلوطی از فریک کلارایدهگرا هیدرات $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ و فروز کلارایدهترهیدرات $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ (به نسبت ۲ به ۱) قرار داده شد و مقدار 3 g پلی اتیلن گلیکول 15 ML اسید کلریدریک 0.5 M به آن اضافه شد و تحت همزن مغناطیسی با 350 rpm قرار گرفتند. بر اساس اطلاعات حاصل از گزارش‌های قبلی، بهترین مقدار برای سنتز نانوذرات با کوچکترین اندازه ممکن، استفاده از 3 g پلی اتیلن گلیکول است [۴۴].

پلیمر، عامل محدودکننده رشد ذرات است، با افزایش مقدار پلیمر موجود در فصل مشترک ذرات و محلول، رشد ذرات سریع‌تر محدود می‌شود. همچنین افزایش مقدار غلظت پلیمر، گرانشی محلول افزایش می‌یابد که باعث کاهش سرعت انتقال جرم نمک‌ها از محلول به سمت فصل مشترک جوانه تشکیل شده می‌شود. در این حالت سرعت تشکیل جوانه بیشتر از سرعت رشد خواهد بود، بنابراین ذرات ریزتری حاصل می‌شود. بطور هم‌زمان محلول هیدروکسید سدیم 2 M

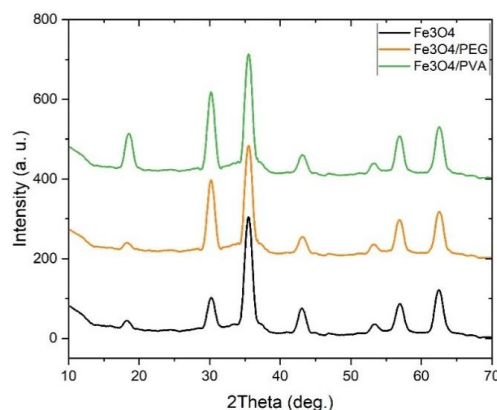
نشان می‌دهد که، پیک‌های تولید شده در طیف، وجود دو فاز مغناطیسی و آمورف را نشان می‌دهد. در این مطالعه، ساختار کریستالی نانوذرات مغناطیسی به صورت اسپینل مکعبی تعیین شد. در ساختار نمونه، کاتیون‌های Fe^{3+} تمام سایت‌های چهار وجهی و کاتیون‌های Fe^{2+} نیمی از سایت‌های هشت وجهی در ساختار بلوری Fe_3O_4 را اشغال می‌کنند. توزیع این کاتیون‌های فلزی نقش مهمی در گشتاور مغناطیسی Fe_3O_4 برعهده دارد، در این نمونه گشتاور مغناطیسی یون‌ها در سایت‌های چهار وجهی و هشت وجهی مخالف هم ظاهر می‌شود. پیک‌های شدید در زوایای 2θ برابر با 31/17, 35/5, 43/5, 52/5, 57/4, 63/16 (200), (311), (400), (422), (440) مشخص کننده صفحات میلر (422), (511), (440) مربوط به مگنتیت و پیک ظاهر شده در زاویه $2\theta = 19/1^\circ$ نشان‌دهنده فاز آمورف و بیان‌گر وجود PVA در نمونه است (مطابق با کارت ۳۱۰۷-۶۵). اندازه نانوذرات طبق رابطه شرر (۲) برابر با ۱۹ nm تعیین شد.

به منظور تعیین گروه عاملی و پیوندهای ارتعاشی در نمونه خالص و نمونه‌های پوشش داده شده با دو پلیمر متفاوت PEG و PVA، از آنالیز FTIR استفاده شد. طیف عبوری نمونه‌ها در بازه عدد موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳، آنالیز FTIR مربوط به نانوذرات مگنتیت، عامل پلیمری PEG و نانوذرات مغناطیسی روکش شده با PEG (PEG/ Fe_3O_4) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، باند جذب در ناحیه $874/21\text{ cm}^{-1}$ تا $1384/4\text{ cm}^{-1}$ در طیف نانوذرات مغناطیس خالص Fe_3O_4 حضور ندارند، در حالی که در طیف عامل پلیمری PEG قرار دارند. حضور این باندها در نمونه نانوذرات مغناطیسی روکش دار شده، بیان‌گر قرار گرفتن عامل پلیمری بر روی سطح نانوذرات مگنتیت می‌باشد.

کریستال شده است. در این حالت، موقعیت‌ها و شدت نسبی قله‌ها پراش شدید، به ترتیب در زاویه‌های 2θ برابر با (۲۲۰)/۳۰، (۳۱۱)/۳۵، (۴۰۰)/۴۳، (۴۲۲)/۵۳، (۵۱۱)/۵۷، (۴۴۰)/۶۲ قرار گرفته‌اند، که به خوبی با مقادیر مربوط به مگنتیت بر طبق کارت JCPS(19629) مطابقت دارد. نوع و توزیع کاتیون‌ها در سایت‌های تراهدرال و اکتاهدرال از ساختار اسپینل، تاثیر قابل توجهی در ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی دارد. بدیهی است که ساختار خوب و خلوص بالای نمونه، حاکی از روش سنتز مناسب استفاده شده دارد. اندازه نانوذرات با استفاده از رابطه شرر (۲) محاسبه گردید [۴۵].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

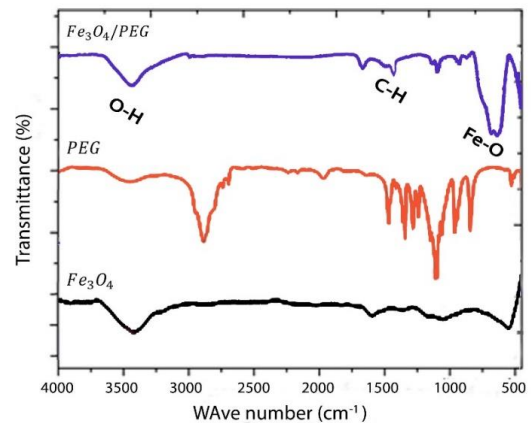
با استفاده از مشخصات پیک مرجع (۳۱۱)، اندازه کریستال Fe_3O_4/PEG تقریباً ۱۱ nm تعیین گردید. بدین ترتیب قرار گرفتن عامل پلیمری PEG بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی، با جلوگیری از رشد آن‌ها، سبب کاهش اندازه ذرات شده است.



شکل ۲: طیف XRD نانوذرات خالص و پوشش داده شده.

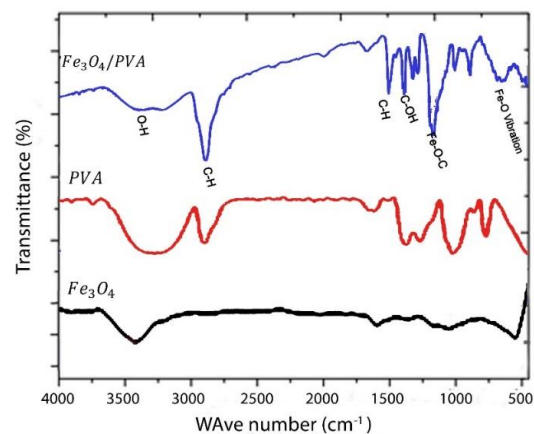
طیف XRD مربوط به نانوذرات Fe_3O_4/PVA در دمای اتاق

XRD نمونه‌ها در توافق است. با مقایسه اندازه نانوذرات اصلاح شده با یکدیگر، بدیهی است که عامل پلیمری PEG به سبب جایگزینی بهتر در سایت‌های تتراهدرال و اکتاهدرال ساختار اسپینل معکوس نانوذرات مغناطیسی، مانع از رشد نانوذرات در مرحله رشد آن‌ها می‌شود و در نتیجه تاثیر بیشتری در جلوگیری از رشد و کاهش اندازه نانوذرات مغناطیسی دارد (شکل ۶). از آن‌جا که اندازه متوسط نانوذرات در مقیاس ۲۰ nm قرار دارند، بیشتر نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به صورت آگلومره نیستند.



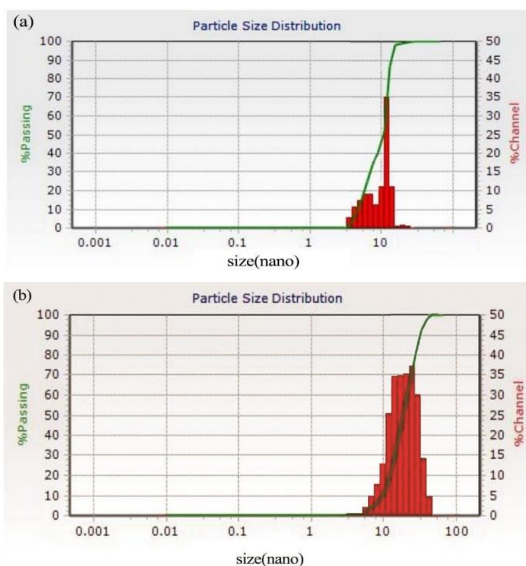
شکل ۳: آنالیز FTIR مربوط به نانوذرات PEG، Fe_3O_4 و Fe_3O_4/PEG .

بطور مشابه شکل ۴، طیف FTIR مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 ، PVA و نانوذرات مغناطیسی سنتز شده Fe_3O_4/PVA را نشان می‌دهد. مقایسه طیف‌ها با یکدیگر نشان‌دهنده قرار گرفتن عامل پلیمری PVA بر روی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت می‌باشد. قله جذب قوی در موج $1111/81\text{ cm}^{-1}$ مربوط به باند ارتعاشی Fe-O-C است که در واقع قرارگیری عامل پلیمری PVA را روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 نشان می‌دهد.

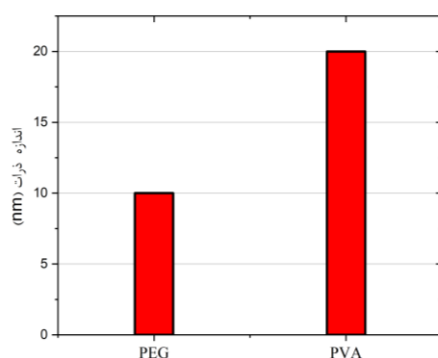


شکل ۴: آنالیز FTIR مربوط به PVA، Fe_3O_4 و Fe_3O_4/PVA .

جهت تعیین اندازه نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با دو عامل پلیمری PEG و PVA آنالیز DLS انجام شد. با توجه به شکل‌های ۵a و ۵b، اندازه متوسط نانوذرات پوشش داده شده با دو عامل پلیمری ذکر شده، به ترتیب برابر با ۱۰ nm و ۲۰ nm گزارش گردید. این مقادیر با نتایج حاصل از طیف

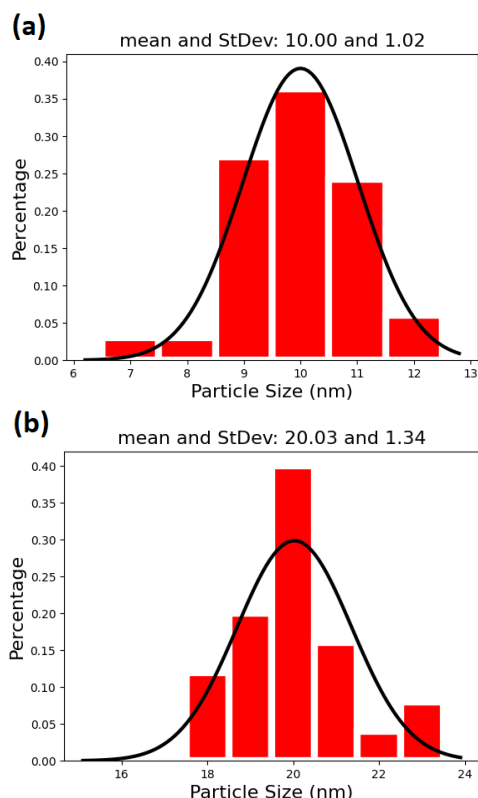


شکل ۵: طیف DLS مربوط به نانوذرات مگنتیت اصلاح شده، (a) با PEG و (b) با PVA.



شکل ۶: بررسی اثر عامل پوششی بر اندازه نانوذرات مغناطیسی.

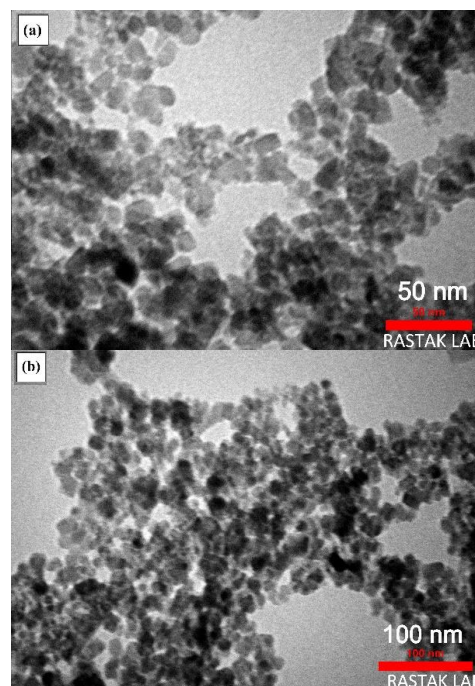
برای تعیین اندازه دقیق و شکل ظاهری نانوذرات مغناطیسی سنتز شده، از آنالیز TEM استفاده شد. بدین منظور پودر



شکل ۸: نمودار هیستوگرام توزیع اندازه نانوذرات پوشش داده شده به ترتیب، (a) PEG و (b) PVA.

جهت بررسی نقش عامل پوششی، محلول قلیایی و دما بر روی ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات روکش‌دار شده از آنالیز VSM استفاده شد. مقدار اشباع مغناطیسی، پسماند مغناطیسی و نیروی وادارندگی هر یک از نمونه‌ها تحت شرایط مختلف بررسی و مقایسه شد. نتایج آنالیز در دماهای 20°C (شکل ۹(a)) و 80°C (شکل ۹(b)) نشان می‌دهد که نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده، رفتار سوپرپارامغناطیسی دارند و مقدار مغناطش اشباع نانوذرات مغناطیسی در حالتی که از عامل پوششی PEG جهت اصلاح استفاده شده است، به مراتب بیشتر است. تاثیر دما، عامل پلیمری و قدرت محیط قلیایی بر ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده (طبق طیف VSM) مورد مطالعه قرار گرفت.

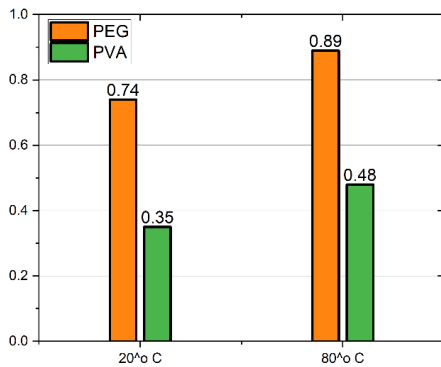
نانوذرات در حلال مورد نظر حل و سپس روی گریدهای مسی قرار داده شد. شکل‌های ۷a و ۷b، آنالیز TEM می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شکل اکثر نانوذرات تقریباً کروی و اندازه آن‌ها تقریباً منطبق با مقادیر بدست آمده از رابطه دبای-شرر است. به سبب نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین نانوذرات و انرژی سطحی بالای ذرات، آن‌ها در بعضی از نواحی تا اندازه‌ای به هم چسبیده‌اند. با توجه به نمودار هیستوگرام‌های توزیع اندازه ذرات (a) و (b)، میانگین اندازه نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با دو عامل پلیمری PEG و PVA به ترتیب 10 nm و 20 nm تعیین می‌شود. اندازه ذرات در مقیاس کمتر از 20 nm می‌باشد، لذا از خواص سوپرپارامغناطیس برخوردار هستند [۴۶، ۴۷]. با افزایش سطح ویژه که به معنی کوچک‌تر شدن اندازه نانوذرات است، مغناطیس‌پذیری افزایش می‌یابد.



شکل ۷: آنالیز TEM نانوذرات پوشش داده شده به ترتیب، (a) PEG و (b) PVA.

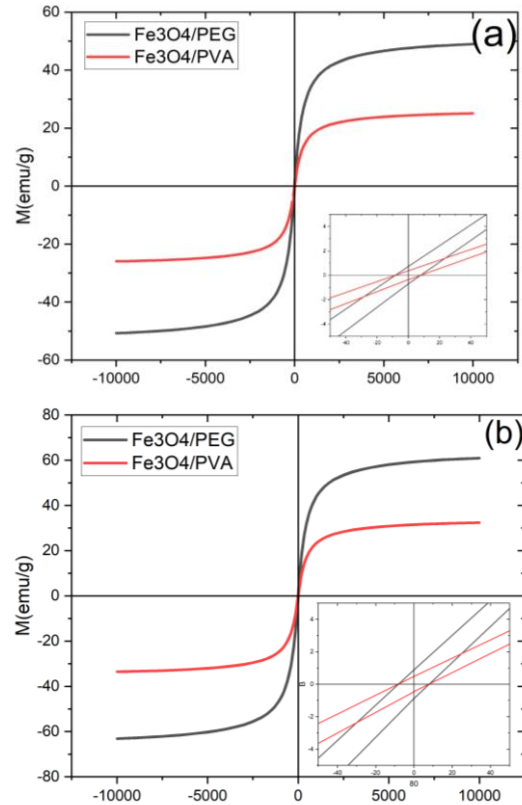
به سبب استفاده از روکش دیامغناطیس که نانوذرات مغناطیسی را کپسوله نموده‌اند، مقدار اشباع مغناطیسی نانوذرات اصلاح شده کمتر از نانوذرات مغناطیسی خالص می‌باشد [۴۷-۵۲].

همچنین با توجه به درصد وزنی متفاوت عامل پلیمری استفاده شده در فرآیند سنتز (تحت شرایط یکسان) ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات پوشش داده شده با عامل پلیمری PEG از افزایش قابل توجهی نسبت به مورد دیگر برخوردار است (شکل ۱۱). نانوذرات پوشش داده شده با عامل پلیمری PEG پایداری بالاتری را ایجاد می‌نماید. زیرا با متوقف نمودن فرآیند رشد، اندازه نانوذرات مگنتیت سنتز شده را در حد نانومتر حفظ می‌کنند. این عامل پلیمری به سبب وجود نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده، باعث می‌شود تا عامل پلیمری به سطح نانوذرات چسبیده و به آسانی از سطح جدا نشوند. در مورد عامل پلیمری PVA نیز موارد بیان شده، با شدت کمتر برقرار می‌باشد.



شکل ۱۱: بررسی اثر عامل پوششی و دما بر پسماند مغناطیسی.

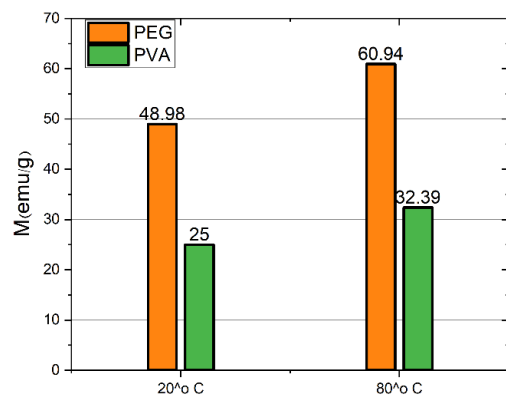
نتایج مجموعه‌ای از آنالیزهای VSM انجام شده جهت بررسی میزان اشباع مغناطیسی و پسماند مغناطیسی و نیروی اجباری در چارچوب طرح two-level factorial design در جدول ۲ ثبت شده است.



شکل ۹: آنالیز VSM مربوط به نانوذرات Fe_3O_4/PEG

و Fe_3O_4/PVA در دمای (a) $20^\circ C$ و (b) $80^\circ C$.

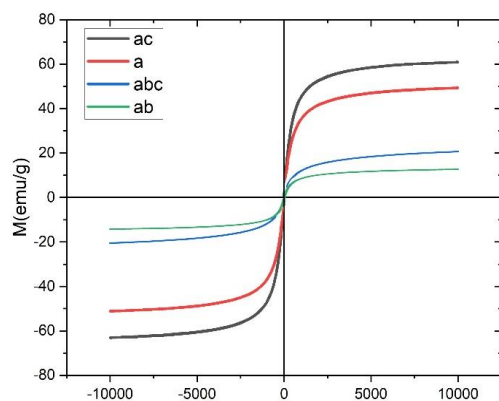
نتایج نشان می‌دهد، که افزایش دما (برای دماهای پایین‌تر از دمای کوری) بر میزان اشباع مغناطیسی نانوذرات بطور مستقیم تاثیر گذاشته و سبب افزایش آن می‌شود (شکل ۱۰).



شکل ۱۰: بررسی اثر عامل پوششی و دما بر مغناطش اشباع.

جدول ۲: محاسبه H_c ، M_r و M_s از نتایج آزمایش‌های طراحی شده کدگذاری شده.

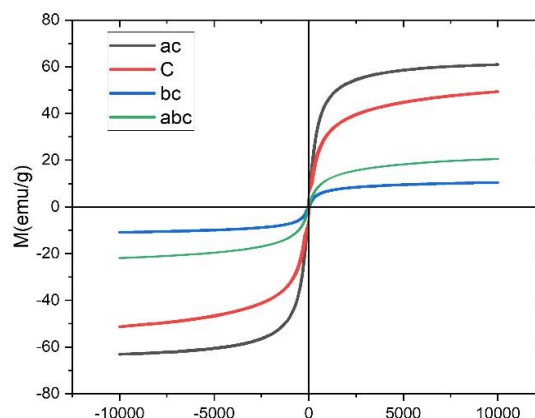
کد آزمایش	a	b	c	ab	ac	bc	abc	پاسخ		
								M_s	M_r	H_c
Y_1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	32/39	0/41	6/95
Y_a	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	49/36	0/72	0/72
Y_b	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	9/59	0/41	5/95
Y_c	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	49/39	1/80	37/90
Y_{ab}	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	15/00	0/29	7/83
Y_{ac}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	60/94	1/63	16/6
Y_{bc}	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	10/46	0/64	29/6
Y_{abc}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	20/45	0/04	16/30
مقدار متوسط نقطه مرکزی	0	0	0	0	0	0	0	28/86	1/68	28/80



شکل ۱۳: تاثیر دما و عامل پوششی بر رفتار مغناطیسی نانوذرات در محیط قلیایی آمونیاک.

به عنوان مثال طبق مقادیر جدول ۳، با ارتقاء دما از 20°C به 80°C ، مقدار اشباع مغناطیسی به میزان $6/22 \text{ emu/g}$ افزایش می‌یابد. همچنین با استفاده از محلول قلیایی آمونیوم به جای محلول هیدروکسید سدیم، میزان اشباع مغناطیسی به میزان $13/48 \text{ (emu/g)}$ افزایش می‌یابد.

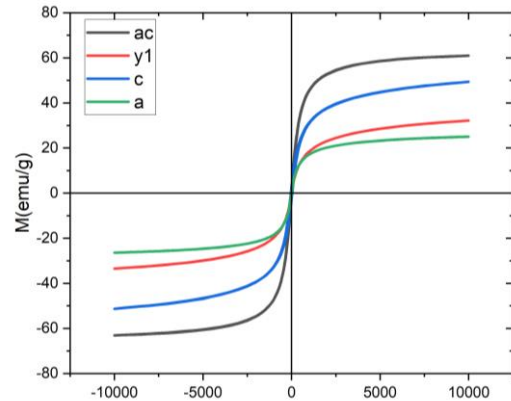
شکل‌های ۱۲ تا ۱۴ تاثیر رفتار مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده تحت تاثیر هر یک از سه فاکتور (محیط قلیایی، عامل پلیمری و دما) را براساس کدهای آزمایش جدول ۲ نشان می‌دهد.

شکل ۱۲: تاثیر محیط قلیایی و عامل پوششی بر رفتار مغناطیسی نانوذرات در دمای 80°C .

با مقایسه نمودار هیستریزیس نمونه‌ها، بیشترین تاثیر بر مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی در حالت دما بالا (۸۰ °C) و محیط قلیایی قوی (آمونیاک) و عامل پلیمری PEG دیده می‌شود.

با توجه به نتایج آزمایشات انجام شده (جدول ۲)، مقدار متوسط اثر (effect) عامل‌ها و برهم کنش اثرات در قالب طرح two-level factorial design از رابطه ۳ بدست می‌آید.

$$\text{Effect} = (\sum \text{positive level} - \sum \text{negative level})/4 \quad (3)$$



شکل ۱۴: تاثیر دما و محیط قلیایی بر رفتار مغناطیسی نانوذرات با پوشش PEG.

جدول ۳: نتایج حاصل از محاسبه اثرات عوامل انتخاب شده و تعامل بین آن‌ها.

Factors	a	b	c	ab	ac	bc	abc
Effect Ms (emu/g)	13/48	-31/64	6/22	-0/78	-2/71	-8/065	$7/1 \times 10^{-15}$
Effect Mr (emu/g)	-0/145	-0.80	0/57	-0/215	-0/24	-0/58	$1/1 \times 10^{-15}$
Effect Hr(G)	-9/74	-0/61	19/79	4/055	-7/56	-3/66	$1/2 \times 10^{-15}$

$$\text{Confidence interval} = \text{effect} \pm t_{\alpha/2n} S_{\text{effect}}$$

برای طرح با $N = 8$ ، مقدار $\alpha = 0.05$ ، و $df = 8$ داریم $t_{0.05/2} = 2.3$ بنابراین

$$\text{Confidence interval} = \text{effect} \pm 2.3 \times 0.534 = \text{effect} \pm 1.23$$

فاصله اطمینان برای اثرهای a، b، c و bc در برگیرنده صفر نمی‌باشد، زیرا اندازه مغناطش اشباع هر کدام بزرگتر از مقدار ۲/۳ می‌باشد. این اثرها باید به عنوان اثرات قابل توجهی بر میزان مغناطش اشباع نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده در نظر گرفته شوند.

شکل ۱۵، نمودار احتمال نرمال برای داده‌های مربوط به مغناطش اشباع را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است،

البته هر یک از مقادیر محاسبه شده، باید جهت ارزیابی با مقدار واریانس آن‌ها مقایسه شود. همچنین انحراف معیار هر اثر با محاسبه انحراف معیار مقدار اندازه‌گیری شده در آزمایش، تعیین می‌شود [۴۳، ۵۳، ۵۴].

با مقایسه نتایج دو بار تکرار اندازه‌گیری مربوط به نقطه مرکزی با اندازه‌گیری‌های دیگر، می‌توان انحراف معیار هر اثر را محاسبه کرد. مقدار این کمیت برای مغناطش اشباع برابر با ۰/۳۷ است ($S^2 = 0.37$). این کمیت به واریانس هر اثر با توجه به معادله ۴ وابسته است:

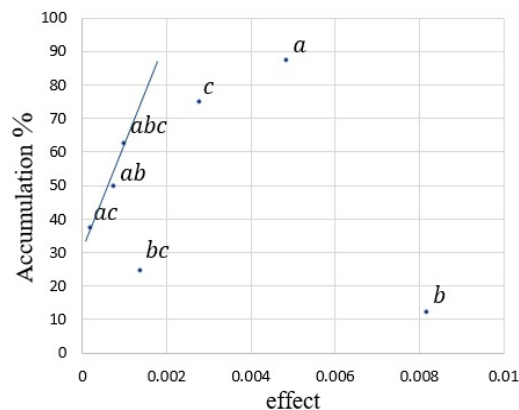
$$S_{\text{effect}}^2 = \frac{4S^2}{N}$$

N تعداد اندازه‌گیری‌های تکراری است.

فاصله اطمینان برای هر اثر از رابطه ۵ تعیین می‌شود.

مطلوب تری برای نانوذرات سنتز شده بدست آمده است. یکی از موارد استفاده نانوذرات مغناطیسی در صنعت جذب فلزات می باشد، که صرفه جویی در هزینه و زمان را به همراه دارد. نانوذرات، کاتیون های مورد نظر را از محلول جذب می کند و سپس این نانوذرات توسط میدان جمع آوری می شود، آب دور ریز (residual) به خارج هدایت می شود، در مرحله بعد به آن ها محلول واکنش برهنه ساز (Spiriting agent) اضافه می شود. با حذف میدان و انجام پراکنده سازی (disperse)، نانوذرات پراکنده می شوند (در این حالت عامل برهنه ساز بهتر عمل می کنند). در ادامه با اعمال مجدد میدان مغناطیسی، نانوذرات جمع آوری شده و محلول باقی مانده که حاوی یون های فلزی مورد نظر است، به صورت خالص تر بدست می آیند. پس هر چه نانوذرات مغناطیسی نرم تر باشند و از مغناطش اشباع بالاتری برخوردار باشند، می توان فرآیند جذب را با مصرف انرژی کمتر در زمان کوتاه تر و در نتیجه با سرعت بالاتر اجرا نمود.

فاکتورهای a ، b و c و برهم کنش bc ، بر نتایج مغناطش اشباع نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده تاثیر می گذارند و سایر برهم کنش ها ناچیز بوده و می توان از آن ها چشم پوشی نمود.



شکل ۱۵: نمودار احتمال نرمال (%). اثرات.

در نهایت می توان نتایج حاصل از این مطالعه را با نتایج سایر کارهای مشابه مقایسه کرد. همان طور که در جدول ۴ قابل مشاهده است، در این مطالعه ویژگی های مغناطیسی

جدول ۴: مقایسه نتایج بدست آمده در این مطالعه با مطالعات مشابه.

مرجع	اتمسفر	Ms (emu/g)	اندازه (nm)	عامل پوششی	مواد مورد استفاده	روش سنتز
[۲۸]	تحت گاز نیتروژن	۵۰-۶۰	۷	PEG	FeCl ₃ .4H ₂ O FeCl ₂ .6H ₂ O	سنتز دو مرحله ای
[۳۷]	هوا	۵۳/۲۴	۲۹	PEG	FeSO ₄ FeCl ₃ Citric Acid	سنتز دو مرحله ای
[۳۶]	هوا	۶۰	۱۲,۵	PEG	FeCl ₃ .6H ₂ O FeSO ₄ .7H ₂ O	هم رسوبی
[۳۵]	تحت گاز نیتروژن	۴۰	۴۷	PVA	FeCl ₃ .4H ₂ O FeCl ₂ .6H ₂ O	هم رسوبی
این مطالعه	تحت گاز نیتروژن	۶۰/۹۴ ۳۲/۳۹	۱۱ ۱۹	PEG PVA	FeCl ₃ .6H ₂ O FeCl ₂ .4H ₂ O	هم رسوبی

۴- نتیجه گیری

رفتار و خواص مغناطیسی اثر گذار می باشد. عوامل پلیمری بکار رفته در تثبیت نانوذرات مغناطیسی در شرایط سخت و کاهش اندازه آن ها تاثیر قابل توجهی دارند. در این مطالعه، به سبب استفاده از روش هم رسوبی (درجا)، عامل پلیمری

با بکارگیری روش هم رسوبی، جهت سنتز و بهینه سازی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده از چارچوب طراحی متقارن two-level factorial design استفاده شد که سه عامل دما و قدرت محلول قلیایی و عامل پوشش دهنده، بطور موثر بر

کمتر)، از طریق پیوند هیدروژنی به سطح ذرات چسبیده و مانع از رشد بیشتر آن‌ها می‌شود و تنها فاصله در بین جوانه‌زنی و اتصال پلیمر به سطح، ذرات فرصت دارند به رشد خود ادامه دهند.

همچنین زمانی که دمای رسوب کمتر از 60°C باشد، و یا مقدار هیدروکسید آمونیوم اضافه شده ناکافی باشد، رنگ محلول قهوه ای خواهد شد که نشانه وجود Fe_3O_4 است. چرا که در زمان سنتز Fe_3O_4 ، هنگامی که رسوب در دمای کمتر از 60°C انجام شود، یک اکسی هیدروکسید هیدراته آمورف تولید می‌گردد که به سادگی به Fe_2O_3 تبدیل می‌شود، لذا اگر درجه حرارت واکنش، بیشتر از 60°C باشد به تشکیل Fe_3O_4 کمک می‌کند.

با بکارگیری نتایج حاصل از این تحقیق در مقیاس بزرگتر در بهینه‌ترین حالت، می‌توان زمینه را برای توسعه کاربردهای صنعتی ایجاد نمود. همچنین برای توسعه اطلاعات بهینه‌سازی می‌توان به موارد تاثیر تغییرات جزئی دما، توالی اختلاط و ضخامت لایه پوششی بر خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی پرداخت.

مراجع

- [1] P. Arosio, *Nanomaterials*, **11**, 2020, 1297.
- [2] P.L. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian Journal of Chemistry*, **12**, 2019, 908.
- [3] M.R. Talebtash, I. Karimzadeh, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, **14**, 2022, 837.
- [4] R. Bansal, B. Gronkiewicz, G. Storm, J. Prakash, *J. Hepatol*, **66**, 2017, 654.
- [5] G. Antarnusa, P.D. Jayanti, Y. R. Denny, A. Suherman, *Materialia*, **25**, 2022, 101525.
- [6] L. Mohammed, H. G. Gomma, D. Ragab, J. Zhu, *Particuology*, **30**, 2017, 537.
- [7] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh, A. Ahmadi, M. R. Ganjali, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 2018, 14567.
- [8] A. Khodadadi, Y. Mohammadmoradi, M.R. Talebtash, *Journal of Applied Dynamic Systems and Control*, **5**, 2022, 50.
- [9] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, A. Dalvand, T. Doroudi, P. H. Koliwand, M.R. Ganjali, P. Norouzi, *Materials Research Innovations*, **23**, 2019, 1.
- [10] S. Karimi, H. Namazi, *Journal of Alloys and Compounds*, **879**, 2021, 160426.

[۱۱] رضا احمدی، محمدحسین شاعری "تولید و کاربرد نانوذرات اکسید آهن با پوشش پددار برای تصویربرداری پزشکی دوگانه CT-MRI"، مجله نانومواد، شماره ۳۰، ۱۳۹۲، ۱۱۱.

PEG در سایت‌های اکتاهدرال و تراهدرال ساختار اسپینل معکوس بطور مناسب‌تر جایگزین شده و بدون ایجاد فاز ناخالصی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت را روکش می‌کنند و در نتیجه خواص مغناطیسی بهتر حفظ می‌شود. در مقایسه دو محیط قلیایی با یکدیگر، انجام فرآیند در حضور محلول آمونیوم علاوه بر کاهش محسوس تر اندازه ذرات، اثرات مطلوب‌تری روی ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات اصلاح شده بهمراه دارد. در دمای بالا استفاده شده (80°C) واکنش‌های شیمیایی بطور کامل‌تر انجام شده و فرآیند هم‌سو شدن ممان‌های مغناطیسی بهتر انجام می‌پذیرد. از آن‌جا که دمای کوری برای اکسید آهن حدود 1000 K است و دمای بالای بکارگرفته شده (80°C)، بسیار پایین‌تر از دمای کوری اکسید آهن است، این دما علاوه بر آن‌که سبب کاهش ویژگی‌های مغناطیسی نشده، هم‌سو شدن ممان‌ها را سبب می‌شود. از این‌رو انجام این فرآیند در دمای بالا نقش موثری در انجام کامل فرآیندهای شیمیایی و بهبود خواص نانوذرات مغناطیسی دارد.

در تایید نتایج آماری بدست آمده، می‌توان اشاره نمود که اندازه متوسط نانوذرات به شدت وابسته به قدرت یونی محیطی است که رسوب در آن انجام می‌شود. میزان pH و قدرت یونی بالاتر باعث می‌شود که اندازه ذرات کوچکتر شود. زیرا این عامل، متغیر تعیین‌کننده ترکیب شیمیایی سطح بلوری و در نتیجه بار سطحی الکترواستاتیک ذرات می‌گردد. در حقیقت، در اثر وجود هیدروکسید آمونیوم (یا سود با غلظت مناسب)، یون‌های OH^- وارد محلول می‌شود و در حضور اسید، بخشی از این یون‌ها با یون‌های H^+ حاصل از تفکیک اسید واکنش می‌دهد و خنثی می‌شود. در نتیجه آهنگ افزایش pH در محیط اسیدی، کندتر می‌شود و در اثر آن، سرعت جوانه‌زنی و رشد کاهش می‌یابد. کاهش سرعت رشد جوانه‌زنی نیز باعث افزایش بلورینگی ذرات می‌گردد. همچنین پیش از فراهم شدن شرایط رشد بیشتر ذرات، پلیمر موجود در محلول فرصت خواهد داشت تا رشد ذرات را متوقف سازد. پلیمر PEG موجود در محلول (PVA با شدت

- [33] C.D. Ahrberg, J.W. Choi, B.G. Chung, *Scientific Report*, **10**, 2020, 1737.
- [34] P. Crespo, P. de la Presa, P. Marin, M. Multigene, J.M. Alonso, G. Rivero, F. Yndurain, J.M. Gonzalez-Calbet, A. Hernando, *J. Phys.: Condense. Matter*, **25**, 2013, 484006.
- [35] A. Maleki, M. Niksefat, J. Rahimi, Z. Hajizadeh, *BMC Chemistry*, **13**, 2019, 19.
- [36] A. Ganesha, S. Edi, *Mater. Res. Express*, **7**, 2020, 056103.
- [37] N.S. Asri, A.P. Tetuko, A. Esmawan, M. Addin, E.A. Setiadi, W.B.K. Putri, M. Ginting, P. Sebayang, *Nano-Structures & Nano-Objects*, **25**, 2021, 100654.
- [38] O. Karaagac, H. Köçkar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **551**, 2022, 169140.
- [39] Y.L. Grize, *Journal of Chemometrics*, **9**, 1995, 239.
- [40] R. Gheshlagi, J.M. Scharer, M. Moo-young, P.L. Douglas, *Anal Biochem.*, **383**, 2008, 93.
- [41] S. Sadeghi, H. Azhdari, A.S. Moghaddam, *Journal of Hazardous Materials*, **215**, 2016, 208.
- [42] A.R. Behnam-Saba, K. Saberyan, A. Nezhadali, H. Adelkhani, *Radiochemistry*, **62**, 2020, 62.
- [43] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J.Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Quasimetrics*, Oxford: Elsevier, 1997, part A.
- [۴۴] نعمت منصوری، کمال صابریان، محمد نوع پرست "ساخت و بهینه‌سازی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول به عنوان بستری برای استخراج کننده تری اکتیل آمین جهت جذب اورانیم"، اولین همایش ملی فناوری‌های نوین در شیمی و مهندسی شیمی، تهران، ۱۳۹۲.
- [45] P. Scherrer, Gottingen Nacrite Gesell, *Mathematisch-Physikalische Klasse*, **2**, 1918; 98.
- [46] I. Karimzadeh, H.R. Dizaji, M. Aghazadeh, *Materials Research Express*, **3**, 2016, 95022.
- [47] A. Ganesha, *Recent Innovations in Chemical Engineering*, **14**, 2021, 335.
- [48] L.I.U. Bing, W. De-Ping, H. Wen-Hai, Y. Ai-Hua, I. Koji, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **115**, 2007, 877.
- [49] P. Businova, J. Chomoucka, *Journal of Neocon*, **21**, 2011, 23.
- [50] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, T. Davoudi, M.R. Ganjali, P.H. Kolivand, *Hinda Wi Advances in Physical Chemistry*, **1**, 2017, 9437487.
- [51] A.C. Anil, K. Govindan, M. Rangarajan, *Materials Science and Engineering*, **577**, 2019, 012153.
- [52] M.J. Eskandari, I. Hasanazadeh, *Materials Science and Engineering: B*, **266**, 2021, 115050.
- [53] P.J. Schoenmakers, A. Barth, H. Billiet, *Journal of Chromatography A*, **550**, 1991, 425.
- [54] S. Mahadevan, G. Gnanaprakash, J. Philip, B.P.C. Rao, T. Jayakumar, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **39**, 2007, 1.
- [12] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh, M.R. Ganjali, *Bentham Science Publishers*, **15**, 2019, 169.
- [13] M.H. Ehsani, S. Esmaili, M. Aghazadeh, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **37**, 2019, 7.
- [14] A. Ali, S. Rehmat, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, *Frontiers in Chemistry*, **9**, 2021, 9.
- [15] I.P. Suzdalev, Yu. V. Maksimov, V.K. Imshennik, S.V. Novichikhin, V.V. Matveev, Yu. D. Tret'yakov, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev, N.V. Avramenko, A.A. Malygin, E.A. Sosnov, *Russian Chemical Bulletin*, **55**, 2006, 1755.
- [16] S. Schwinger, C. Suhr, S.B. Meier, *Crystals*, **10**, 2020, 85747.
- [17] E. Katz, *Magnetic nanoparticles, Magnetochemistry*, **6**, 2020, 6.
- [۱۸] عیسی کریم‌زاده "سنتر الکتروشیمیایی نانوذرات اکسید آهن دویه شده با کبالت (Co-Fe₃O₄) و دارای پوشش سطحی پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و بررسی خواص مغناطیسی آن‌ها"، مجله نانومواد، شماره ۴۵، ۱۴۰۰، ۱۵.
- [19] K. Percheron, A. Siri, *Materials Science and Engineering: B*, **177**, 2012, 4217.
- [۲۰] اسماعیل کوهستانیان، علی اصغر روحانی، ایمان فرح بخش، "سنتر نانوساختارهای اکسید آهن هماتیت (α-Fe₂O₃) به روش آسیاکاری مکانیکی و مقایسه آن با روش سل-ژل"، مجله نانومواد، شماره ۱۲، ۱۳۹۲، ۲۴۸.
- [21] F.B. Effenberger, R.A. Couto, P.K. Kiyohara, G.Machado, S. Masunaga, R. Jardim, *Nanotechnology*, **28**, 2017, 15603.
- [22] F. Chen, S. Xie, J. Zhang, R. Liu, *Journal of Materials Letters*, **112**, 2013, 177.
- [۲۳] ابوالفضل خدادادی، مجید فرهنگدجو، مجتبی یعقوبی، "سنتر نانوذرات آلفا آلومینای آلانئیده شده با ناخالصی Fe³⁺ با روش سل-ژل و مطالعه ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی آن‌ها"، مجله نانومواد، شماره ۳۶، ۱۳۹۷، ۲۲۱.
- [24] E.L. Albert, C.A. Abdullah, Y. Shirataki, *Results Phys.*, **11**, 2018, 944.
- [25] A. Ali, T. Shah, *Front. Chem.*, **9**, 2021, 629054.
- [26] S.F. Hasany, N.H. Abdurahman, A.R. Sunarti, R. Jose, *Curry. Nanoscience*, **9**, 2013, 561.
- [27] N.S. Bajaj, R.A. Joshi, *Handbook of Nanotechnology Application, in Energy Materials*, **1**, 2021, 27.
- [28] K.N. Koo, A.F. Ismail, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, **15**, 2019, 23.
- [29] Y. Hou, D.J. Sellmyer, *Magnetic Nanomaterials: Fundamentals, synthesis and applications*, Wiley, 2017. ISBN: 978-3-527-80326-2.
- [30] C. Fu, N.M. Ravindra, *Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and applications*, **1**, 2012, 229.
- [31] A. Khodadadi, M.R. Talebtash, M. Farahmandjou, *Phys. Chem. Res.*, **10**, 2022, 4.
- [32] M. Salehipour, S. Rezaei, J. safer, Z. Pakdin-Parizi, *Journal of Nanoparticle Research*, **23**, 2021, 1.