

# مقایسه روش‌های مختلف ساخت و پوشش دهی نانوذرات مغناطیسی

## اکسید آهن با روش هم رسوبی

محمد رحیم طالب تاش<sup>۱</sup>، ابوالفضل خدادادی<sup>۲\*</sup>، محمدرضا نیازیان<sup>۳</sup>

تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۱۰/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۵

**چکیده:** در این مطالعه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با روش‌های مختلف سنتز و پوشش‌دار شدند. در بین روش‌های مختلف، روش هم‌رسوبی بهینه‌سازی مورد توجه قرار گرفت. نتایج روش هم‌رسوبی با نتایج روش‌هایی همچون سل‌ژل، هیدرو ترمال، الکتروشیمیایی، امولسیون مورد مقایسه قرار گرفت. برای مقایسه بین روش‌های مختلف، از آنالیزهایی همچون XRD, FTIR, TEM, VSM استفاده شد. نتایج مطلوب حاصل از طیف‌های انجام شده در روش هم رسوبی بهینه سازی، گویای برتری روش بکار گرفته شده در مقایسه با سایر روش‌ها بود.

بدین ترتیب که در این روش می‌توان با صرف کمترین هزینه، بهترین مغناطیس اشباع را با کوچک‌ترین اندازه، همراه با بازدارندگی ناچیز بدست آورد. به طوری که در این تحقیق مقدار اندازه نانوذرات پوشش دار شده برابر با ۱۰ نانومتر و مغناطش اشباع برابر با  $60,98 \text{ (emu/gr)}$  و مقدار نیروی بازدارندگی  $8,26 \text{ G}$  تعیین گردید. همچنین عامل پوششی PEG در مقایسه با عامل پلیمری PVA به واسطه ی پیوند هیدروژنی قوی‌تر، برهمکنش بهتری با سطح نانو ذرات مغناطیسی ایجاد کرده و پوشش مناسب‌تری را به وجود می‌آورد. در ضمن انجام فرآیند سنتز در دمای بالا به سبب انجام کامل واکنش‌ها نتایج مطلوب‌تری به همراه دارد.

**کلید واژه:** نانوذرات مغناطیسی، روش هم رسوبی، مغناطیس اشباع، پسماند مغناطیسی، نیروی بازدارندگی

### ۱. مقدمه:

تولید برق، این ذرات به دلیل قابلیت جداسازی آسان توسط یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای مغناطیسی، در ساخت مواد وسایل ذخیره سازی اطلاعات، مهندسی پزشکی، تصویربرداری با رزونانس مغناطیسی (MRI)، دستگاه‌های مغناطیس نوری و میکروویو بکار می‌روند [۶-۱۰]. همچنین با ویژگی‌های سوپر پارامغناطیسی (مغناطش بالا) و قابلیت پخش در آب، امکان استفاده هدفمند از آن‌ها در زمینه‌های زیستی را فراهم می‌سازد [۱۴-۱۱].

مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) و مگمیت ( $\gamma-Fe_2O_3$ )، دو گونه اصلی سازنده نانوذرات مغناطیسی می‌باشند، که مگنتیت به دلیل خواص مغناطیسی بهتر از قابلیت‌های بالاتری برخوردار است. مگنتیت، سیاه رنگ و از معروف‌ترین

نانوذرات آهن اکسید ( $Fe_3O_4$ ) مهم‌ترین گروه ذرات مغناطیسی است که از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی قابل توجهی جهت کاربردهای فراوان برخوردار است.

این ویژگی‌ها به ریخت‌شناسی، اندازه و خواص مغناطیسی آن‌ها وابسته می‌باشند. نانوذرات مغناطیسی به سبب سازگاری قابل توجه، خواص سوپر پارامغناطیسی و سطح ویژه بالا مورد توجه پژوهشگران واقع هستند [۵-۱]. زمینه‌های گوناگونی همچون تولید مواد پیشرفته پزشکی، شیوه‌های تشخیص انرژی و مواد تولید غشاءها،

۱- دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهریار

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال،

ایمیل: a.khodadadi@iau-tnb.ac.ir

۳- دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آیت الله املی

مطالعه قرار دادند. در این حالت مقدار مغناطش نانوذرات روکش داده شده کمتر از  $20 \text{ emu/gr}$  تعیین گردید. که این پوشش به سبب سنگین بودن به هنگام فرایند پراکندگی، استفاده از آن‌ها را با مشکل همراه می‌سازد [۳۸].

پترا بوسیناوا و همکاران، در سال ۲۰۱۱، نانوذرات اکسید آهن را با استفاده از روش امولسیون<sup>۷</sup> به کمک مواد فرور کلراید تترا هیدرات و فریک کلرایدهگزا هیدرات و اسید سولفوریک و عامل مونومر متیل متاکریلات<sup>۸</sup> و محلول سود سنتز نمودند. اندازه نانوذرات را زیر  $20$  نانومتر اندازه گیری کردند و روی ریخت‌شناسی و ویژگی‌های ساختاری و بلوری و خواص مغناطیسی آن‌ها مطالعه کردند. فرآیند سنتز با اکسیداسیون آهن II و III همراه بود، و نانوذرات سنتز شده از خواص مغناطیسی قابل توجهی برخوردار نبودند [۳۹].

عیسی کریم زاده و همکاران، در سال ۲۰۱۷، نانوذرات مغناطیسی را به روش رسوب‌گذاری الکتروشیمیایی و استفاده از  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  سنتز و به طور درجا به کمک مواد پلیمری پلی اتیلن آمین و پلی اتیلن گلیکول (PEG)، جهت اصلاح سطح، آن را روکش‌دار نمودند. فازهای دیگری در نمونه سنتز شده بدست نیاموردند، و مقدار مغناطش اشباع را برابر با  $32 \text{ emu/gr}$  گزارش کردند. این روش با مصرف انرژی برق بالایی همراه بود، بنابراین استفاده از آن در کاربردهای صنعتی قابل توجیح نبود [۴۰].

آبیرام سی. آنی. و همکاران، در سال ۲۰۱۹، نانوذرات مگنتیت را با استفاده از مواد استات سدیم و  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  به کمک روش هیدروترمال با عامل پوششی PEG سنتز نمودند. در این مطالعه، علاوه بر وجود فاز مگمیت ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )، اندازه نانوذرات نیز بالاتر از  $20$  نانومتر تعیین شد و مطالعه بیشتری روی سایر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی انجام نگردید [۴۱].

اکسیدهای آهن و متشکل از آهن II و III است و از خاصیت فری مغناطیس نسبتاً شدیدی برخوردار است [۱۸-۱۵]. جهت سنتز نانوذرات مغناطیسی روش‌های گوناگونی وجود دارد. روش‌های مکانیکی مانند خردآیش و تنزیل بوسیله لیزر و همچنین روش‌های شیمیایی مانند هم‌رسوبی<sup>۱</sup>، سل ژل<sup>۲</sup>، هیدروترمال<sup>۳</sup>، سونوشیمی<sup>۴</sup>، سونوترمال<sup>۵</sup>، میکرو امولسیون<sup>۶</sup> را می‌توان نام برد [۲۶-۱۹]. در این میان روش هم‌رسوبی، 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، متداول و مناسب‌تر می‌باشد [۳۰-۲۷]. از این رو، در این تحقیق، آزمایش‌ها برپایه روش هم‌رسوبی، انجام گرفته است.

نانوذرات دارای سطح بزرگی می‌باشند و به دلیل نیروی جاذبه الکترواستاتیکی و تمایل سیستم به کمینه کردن سطح انرژی، در آن‌ها تمایل به کلوخه‌ای شدن بیشتر بروز می‌کند. کلوخه شدن در طی فرآیند سنتز و یا خشک کردن ایجاد می‌شود. همچنین کاتیون‌های  $Fe^{+2}$  موجود در ساختار مگنتیت در دمای اتاق به  $Fe^{+3}$  تبدیل و باعث ایجاد ناخالصی و تضعیف خواص مغناطیسی محصول نهایی می‌شود. لذا نانوذرات مغناطیسی بعد از سنتز ناپایدار هستند [۳۱ و ۳۲]. از این رو به منظور پایدار ساختن نانوذرات بلوری، جلوگیری از کلوخه‌ای شدن نانوذرات، ایجاد بستر مناسب جهت قراردادن عوامل جذب کننده و کنترل اندازه ذرات در محدوده‌ی نانو، ضروری است که نانوذرات با عوامل عالی یا معدنی پوشش داده شود. همچنین نوع و نحوه پوشش در طی سنتز می‌تواند بر کنترل و تنظیم اندازه آن‌ها مؤثر باشد [۳۷-۳۳].

بینگ و همکاران، نانوذرات مغناطیسی را با استفاده از سیلیکا به روش سل ژل سنتز نمودند و تاثیرات اتانول و محلول آمونیوم و تترا اتیل اورتو سیلیکا مورد استفاده را بر روی ریخت‌شناسی و توزیع و ویژگی‌های مغناطیسی مورد

<sup>5</sup> sonothermal

<sup>6</sup> microemulsion

<sup>7</sup> emulsion polymerization

<sup>8</sup> monomer methyl methacrylate

<sup>1</sup> co-precipitation

<sup>2</sup> Sol-gel

<sup>3</sup> Hydrothermal

<sup>4</sup> sonochemical

نانوذرات در این بررسی برابر با  $47\text{ nm}$  بدست آمد [۴۴]. نتایج بدست آمده در این تحقیق چندان رضایت بخش نبود و نانوذرات به صورت آگلومره مشاهده شدند.

باتوجه به گزارش‌های فوق، واضح است که روش هم رسوبی عملکرد و نتایج مطلوب‌تری را به همراه داشته است. بنابراین توجه محققین زیادی را به خود جلب نموده است. به طوری که بیشتر تحقیقات بر پایه این روش طراحی و هدف گذاری شده است.

در این تحقیق نانوذرات مگنتیت با دو عامل پوششی متفاوت PEG و PVA به کمک عامل بازی  $NH_4OH$  در دو دمای پایین و بالا سنتز شدند. ریخت‌شناسی، ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات (میزان اشباع مغناطیسی و میزان پسماند و سختی و نرمی) و سایر مشخصات، مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از تحقیقات قبلی مقایسه شدند تا بهترین روش اصلاح نانوذرات مغناطیسی بطور دقیق مشخص گردد.

## ۲. تجهیزات و مواد:

در این پژوهش برای سنتز نانوذرات خالص و نانوذرات اصلاح شده، از آب مقطر و کلرید آهن شش آبه (فریک کلراید هگزا هیدرات  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) و کلرید آهن چهار آبه (فروز کلراید تتراهیدرات  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) هریک 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-۱۰۰۰) و پلی ونیل الکل (PVA) به عنوان عوامل پوشش دهنده استفاده گردید.

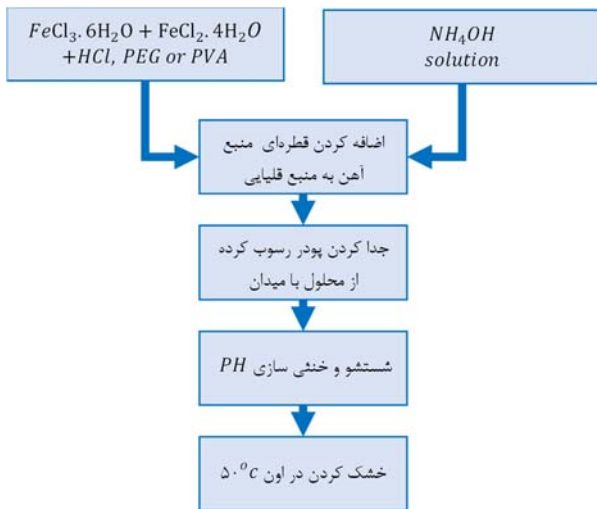
تجهیزات شامل: دستگاه ترازوی دیجیتال با دقت  $0.0001$  گرم با مدل، KF300، دستگاه همزن مغناطیسی Heidolph مدل HEI-TEC 0145، دستگاه الکتروترمال مدل EM1000CE، دستگاه PH متر دیجیتال HANNA مدل Hi2211، دماسنج دیجیتال مدل STC-100AT، دستگاه اجاق<sup>۱</sup> مدل BM120E مورد استفاده قرار گرفت.

حسن‌زاده و همکاران، در سال ۲۰۱۶، نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده به وسیله سیلیکون را با استفاده از فروز کلراید-تتراهیدرات و فریک کلراید هگزا هیدرات و عامل رسوبی آمونیاک و عامل پوششی تترا اتواکسی سیلان TEOS به کمک اتانول به روش هم رسوبی سنتز نمودند [۴۲]. اگر چه جهت جلوگیری از اکسیداسیون، فرآیند تحت گاز نیتروژن انجام پذیرفت، اما چون در دمای اتاق انجام گرفت، پوشش بکار رفته، با نانوذرات برهم کنش انجام نداده و پوشش استفاده شده جهت پایدار سازی نانو دزات مگنتیت مناسب نبود. همچنین بخوبی روی سطح نانوذرات جایگزین نمی شد. پوشش سیلیکون سنگین بوده و در فرآیند پراکنده سازی دچار مشکل می‌گردید. نانوذرات دارای اندازه  $40$  نانومتری هستند و مغناطش اشباع نمونه نیز برابر  $58\text{ emu/gr}$  بدست آمد.

گانشا آنتارنوسا و همکاران، در سال ۲۰۲۰، نانوذرات مغناطیسی را 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 هگزا هیدرات ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )، فروزهپتا هیدرات ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) و محلول آمونیوم ( $NH_4OH$ ) جهت سنتز تانو ذرات مغناطیسی در روش هم رسوبی استفاده کردند. ماکزیمم مقدار اشباع را در حدود  $60\text{ emu/gr}$  گزارش کردند [۴۳]. (با بکاربردن  $3\text{ gr}$  از عامل پلیمری PEG مقدار مغناطش اشباع را در حدود  $40\text{ emu/gr}$  تعیین کردند). این فرآیند تحت شرایط اتمسفر انجام شد که با اکسیداسیون نانوذرات، ایجاد سایر فازهای مگنتیت و کاهش کیفیت محصول نهایی همراه بود. در پژوهشی که علی مالکی و همکاران در سال ۲۰۱۹ انجام دادند، عامل پلیمری PVA را جهت اصلاح سطح نانوذرات آهن، با استفاده از روش هم رسوبی به کمک مواد فروز کلراید تتراهیدرات و فریک کلراید هگزا هیدرات و محلول آمونیاک، بر روی آن قرار داده و مقدار مغناطش اشباع را تقریباً برابر با  $30\text{ emu/gr}$  تعیین نمودند. اندازه

<sup>1</sup> Oven

در مرحله بعد، برای تهیه نانوذرات پکیده با پلی و نیل الکل، مقدار نیم گرم از عامل پلیمری PVA به جای PEG مورد استفاده قرار گرفت و سایر مراحل سنتز به طور مشابه با مرحله قبل انجام شد. بدین ترتیب، نانوذرات پوشش دار با دو عامل پلیمری مختلف تهیه شد. پودرهای حاصل جهت انجام طیف‌های مختلف آماده سازی شدند. شکل ۱، نمودار سنتز نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱. نمودار سنتز نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده

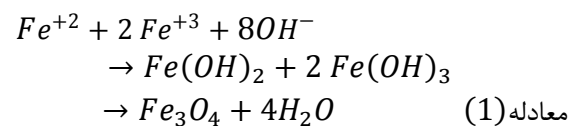
#### ۴. نتایج و بحث

شکل ۲، آنالیز پراش اشعه X نانوذرات مغناطیسی پکیده شده  $Fe_3O_4/PEG$  را نشان می‌دهد. ساختار بلوری، اندازه ذره و فازهای موجود در نمونه با آنالیز XRD در دمای اتاق مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. همان گونه که از تصاویر XRD مشخص است، ساختار کریستالی نانوذرات پوشش داده شده توسط PEG همانند نانوذرات خالص به صورت مکعب مرکز سطحی و ساختار مولکولی به صورت اسپینل معکوس است، هیچ فاز دیگری که نشان دهنده ناخالصی باشد، مشاهده نگردید. عامل پلیمری PEG بر روی سطح نانوذرات قرار گرفته و با جلوگیری از فرآیند رشد بلور، به کوچک شدن اندازه کریستال منجر شد. در این حالت، موقعیت‌ها و شدت نسبی قله‌های پراش شدید به ترتیب در زاویه‌های  $2\theta$  برابر با  $(22.0)^\circ$ ،  $(30.1)^\circ$ ،  $(31.1)^\circ$ ،  $(35.5)^\circ$ .

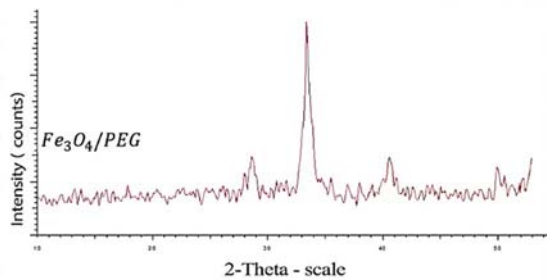
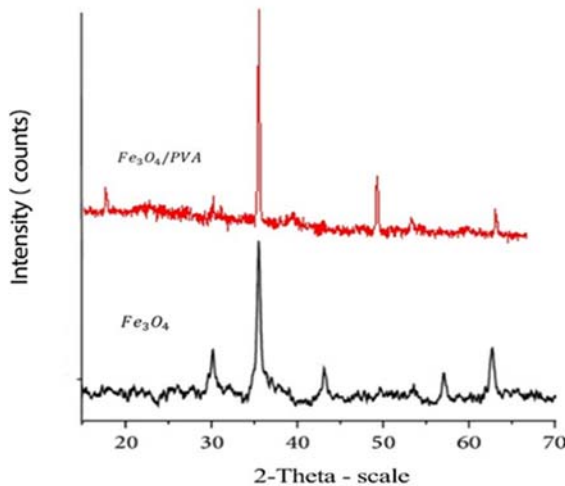
تجزیه و تحلیل ساختاری بوسیله پراش اشعه X (XRD) انجام و داده‌ها با  $2\theta$  در محدوده زاویه  $(10^\circ-70^\circ)$  با نوع انجام  $X\text{-Pert Pro MPD}$ ,  $Cu\text{-K}\alpha(\lambda=1.54060 \text{ \AA})$  ثبت شد. اندازه‌گیری طیف عبور نوری در ناحیه طیف مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل Spectrum RXI ساخت شرکت Perkin Elmer انجام گردید. از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مدل Zeiss EM-900, 80 kv برای تعیین شکل ظاهری و اندازه متوسط نانوذرات استفاده شد. رفتار مغناطیسی نمونه‌ها توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی، VSM مدل Lake Shore 7400 در دمای اتاق مورد ارزیابی قرار گرفت.

#### ۳. سنتز نانوذرات مغناطیسی

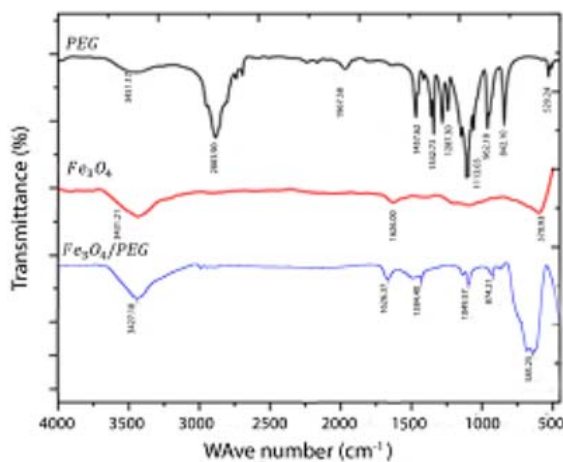
نانوذرات مغناطیسی خالص و نانوذرات پوشش داده شده به روش هم رسوبی با پیش ماده‌های  $FeCl_3.6H_2O$  و  $FeCl_2.4H_2O$  ساخته شد. ابتدا برای ساخت نمونه خالص، نمک‌های آهن فریک کلراید هگزاهیدرات و فروز کلراید تتراهیدرات را به نسبت ۲ به ۱ (۳ گرم  $FeCl_3.6H_2O$  و ۱ گرم  $FeCl_2.4H_2O$ ) را با ۱۵ میلی لیتر اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در یک بالون سه دهانه، تحت هم‌زن مغناطیسی با ۲۵۰ دور بر دقیقه مخلوط شدند و در دمای  $70^\circ$  به مدت ۲۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن قرار گرفتند. در بالون دیگر محلول آمونیوم ۲ مولار به مدت ۲۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی گردید. سپس به تدریج محلول باز تهیه شده به محلول نمک‌های آهن اضافه شد و محلول سیاه رنگ حاصل گردید. (معادله ۱)



با استفاده از یک آهنربا، رسوب ایجاد شده از بقیه محلول جدا گردید. PH محلول برابر با ۱۱ اندازه گیری شد، که پس از چند بار شستشو با آب مقطر، PH محلول به ۷ رسید. محصول در دمای  $50^\circ$  توسط اجاق خشک و پودر حاصل جهت بررسی تحت طیف‌های مختلف قرار گرفت.

شکل ۲. طیف XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$  /PEG

شکل ۳. آنالیز XRD مربوط به نانوذرات خالص و پکیده با PVA

شکل ۴. آنالیز FTIR مربوط به نانوذرات خالص  $Fe_3O_4$ ، PEG و  $(Fe_3O_4/PEG)$ 

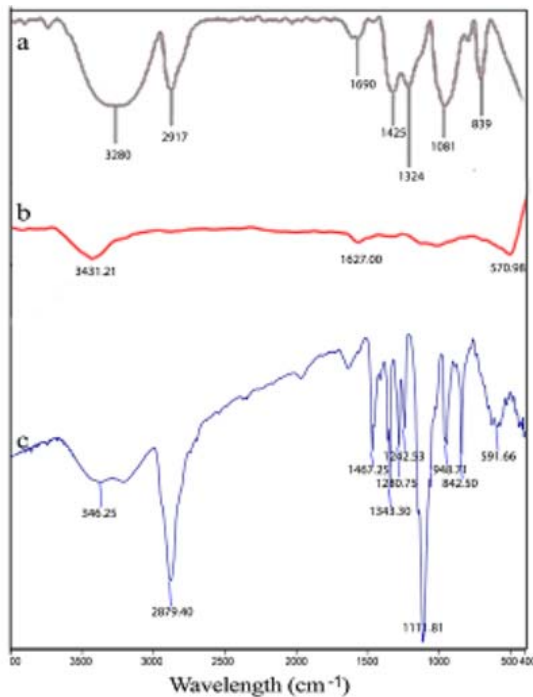
شکل ۴، آنالیز FTIR مربوط به نانوذرات مگنتیت، عامل پلیمری PEG و نانوذرات مغناطیسی روکش شده با PEG،  $(Fe_3O_4/PEG)$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، باند جذب در ناحیه  $874/21\text{ cm}^{-1}$  تا  $1384/4\text{ cm}^{-1}$  در طیف نانوذرات مغناطیسی خالص  $Fe_3O_4$

$(400)$ ،  $43,5^\circ$ ،  $52,5^\circ$ ،  $57,4^\circ$ ،  $63,1^\circ$  قرار گرفته اند، که به خوبی با مقادیر مربوط به مگنتیت برطبق کارت JCPDS(19629) مطابقت دارد. اندازه ذرات طبق رابطه شرر رابطه (۲)، در حالت پکیده با PEG،  $10,5$  محاسبه گردید [۴۵].

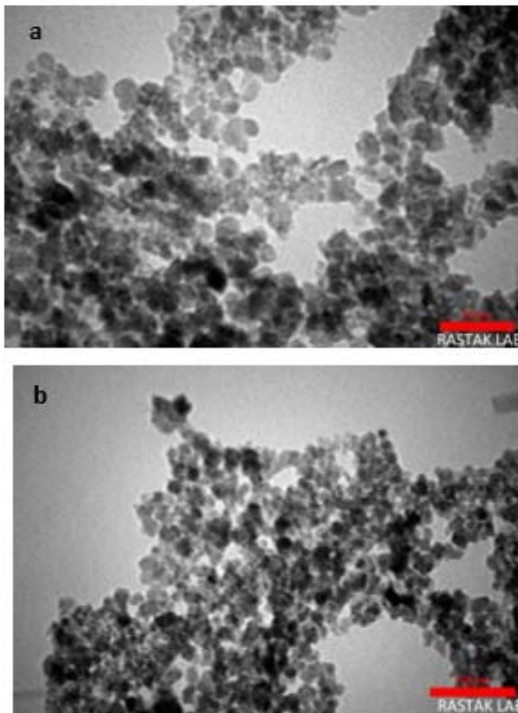
$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{معادله (2)}$$

شکل ۳، طیف XRD مربوط به نانوذرات خالص و نانوذرات اصلاح شده  $Fe_3O_4/PVA$  را در دمای اتاق نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های تولید شده در طیف نانوذرات اصلاح شده، وجود دو فاز مغناطیسی و آمورف را نشان می‌دهد. در این مطالعه، ساختار کریستالی MNPs 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 مربوط به مگنتیت در زوایای  $2\theta$  برابر با  $(200)$ ،  $31,1^\circ$ ،  $(310)$ ،  $35,5^\circ$ ،  $(400)$  گرفتند و پیک در زاویه  $2\theta$  برابر با  $19/11^\circ$  نشان دهنده فاز آمورف و بیانگر وجود PVA در نمونه است (طبق کارت JCPDS (۶۵-۳۱۰۷)). اندازه نانوذرات طبق رابطه شرر (۲) برابر با  $19$  نانومتر 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 عبور نمونه‌ها در بازه عدد موج  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۵. آنالیز FTIR مربوط به نانوذرات خالص  $Fe_3O_4$ ، PVA و  $(Fe_3O_4/PVA)$



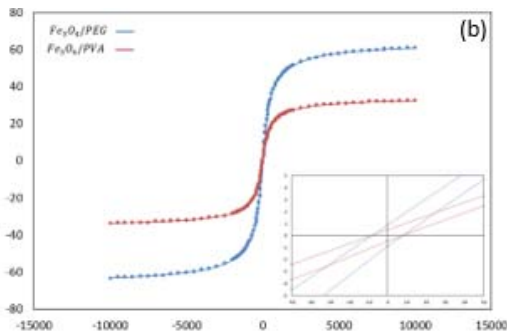
شکل ۶. آنالیز TEM مربوط به نانوذرات پوشش داده شده (الف) با PEG، (ب) با PVA

مقدار مغناطش اشباع در حالتی که از عامل پوششی PEG استفاده شده است، در مقایسه با حالتی که از عامل

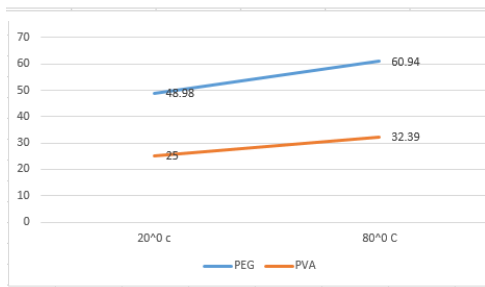
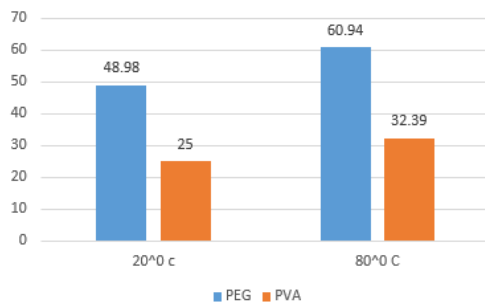
حضور ندارند، در حالی که در طیف عامل پلیمری PEG قرار دارند. حضور این باندها در نمونه نانوذرات مغناطیسی روکش دار شده، بیانگر قرار گرفتن عامل پلیمری بر روی سطح نانوذرات مگنتیت می‌باشد. به طور مشابه شکل ۵، طیف FTIR مربوط به نانوذرات PVA،  $Fe_3O_4$  و نانوذرات مغناطیسی سنتز شده  $Fe_3O_4/PVA$  را نشان می‌دهد. مقایسه طیف‌ها با یکدیگر نشان دهنده قرار گرفتن عامل پلیمری PVA بر روی نانوذرات مغناطیس مگنتیت می‌باشد. قله جذب قوی در موج  $1111/81\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند ارتعاشی  $Fe-O-C$  است که در واقع نشان دهنده قرارگیری عامل پلیمری PVA روی سطح نانوذرات  $Fe_3O_4$

جهت تعیین اندازه دقیق و شکل ظاهری نانوذرات، آنالیز TEM انجام گرفت. برای این منظور پودر نانوذرات در حلال مورد نظر حل و سپس روی گریدهای مسی قرار داده شد. شکل ۶، آنالیز TEM نانوذرات پوشش داده شده با دو پلیمر مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، شکل نانوذرات تقریباً کروی است. به سبب نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین نانوذرات، در بعضی از نواحی ذرات تا اندازه‌ای به هم چسبیده‌اند. اندازه متوسط نانوذرات پوشش داده شده با دو عامل پلیمری PEG و PVA به ترتیب ۱۰ و ۲۰ نانومتر تعیین شد. بر پایه مستندات موجود، چون اندازه MNPs در مقیاس کمتر از ۲۰ نانومتر قرار دارد، ذرات از خواص سوپر پارامغناطیس برخوردار هستند [۴۶ و ۴۷].

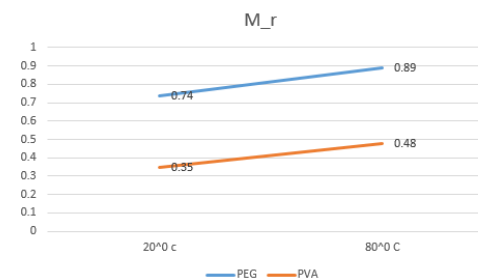
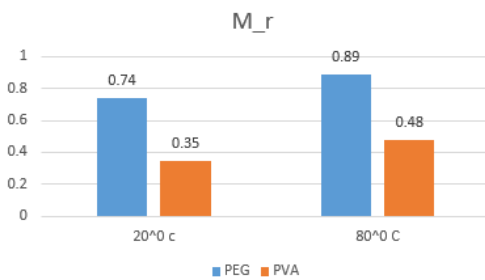
جهت بررسی و مطالعه دقیق‌تر ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی، رفتار و خواص مغناطیسی نانوذرات پوشش داده شده در وضعیت‌های متفاوت با آنالیز VSM مورد تحلیل قرار گرفت (شکل ۷). میزان مغناطش اشباع، پسماند مغناطیسی، نیروی وادارندگی و میزان سختی و نرمی هر یک از نمونه‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نانوذرات پوشش‌دار رفتار مواد سوپر پارامغناطیس را به نمایش گذاشتند. به دلیل استفاده از روکش دیامغناطیس که نانوذرات مغناطیسی را کپسوله نموده‌اند، مقدار اشباع مغناطیسی نانوذرات اصلاح شده کمتر از نانوذرات مغناطیسی خالص می‌باشند [۴۰ و ۴۱].



ادامه شکل ۷. آنالیز VSM مربوط به نانوذرات  $Fe_3O_4/PEG$  و  $Fe_3O_4/PVA$  در دمای (الف) ۲۰ درجه (ب) ۸۰ درجه



شکل ۸. بررسی اثر عامل پوششی و دما بر مغناطش اشباع



شکل ۹. بررسی اثر عامل پوششی و دما بر پسماند مغناطیسی

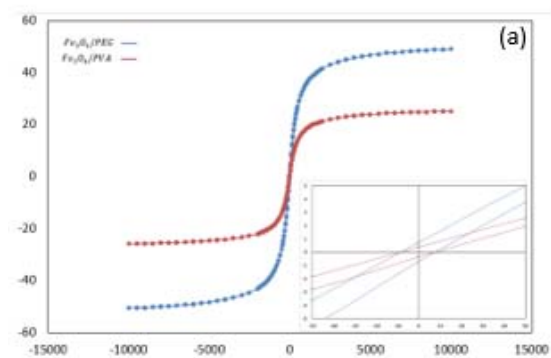
PVA استفاده شده است، به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر گزارش شد و همچنین مغناطیس نرمتری را نشان می‌دهد، در صورتی که نانوذرات پوشش داده شده با PVA مقدار پسماند کمتری را نسبت به نانوذرات پکیده با PEG نشان می‌دهد.

شکل ۸، مقایسه میان مقادیر مغناطش اشباع و شکل ۹، مقایسه میان پسماند مغناطیسی بر اساس دو نوع پوشش بکارگرفته شده و دما، جهت اصلاح نانوذرات مغناطیسی نشان می‌دهد.

نانوذرات پوشش داده شده با عامل پلیمری PEG پایداری بالاتری را ایجاد می‌نماید، زیرا با متوقف نمودن فرآیند رشد، نانوذرات مگنتیت سنتز شده را در حد نانو 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. همچنین با مقایسه روش سنتز هم رسوبی با سایر روش‌ها، طبق جدول ۱، ویژگی‌های مغناطیسی مطلوب‌تری برای نانو ذرات سنتز شده در این روش ارائه می‌شود.



شکل ۷. آنالیز VSM مربوط به نانوذرات  $Fe_3O_4/PEG$  و  $Fe_3O_4/PVA$  در دمای (الف) ۲۰ درجه (ب) ۸۰ درجه

جدول ۱. مقایسه روش سنتز هم رسوبی با سایر روشها

روش سنتز	مواد مورد استفاده	عامل پوششی	اندازه (nm)	$M_s$ ( $\frac{emu}{gr}$ )	$H_c$	اتم‌سفر	پیچیدگی‌ها و زمان فرآیند
سل ژل	$FeCl_3 6H_2O, NH_3, TEOS, FeCl_2 4H_2O$ آب مقطر	تترا اتیل اورتو سیلیکا	۱۲	۲۵	----	جو اتاق، فرایند اکسیداسیون	انجام فرایند در چند مرحله زمان بر بودن
الکتروشیمیایی	$FeCl_3 6H_2O, FeCl_2 4H_2O$	پلی اتیلن آمین و PEG	۱۰	۳۲,۵	۱,۲۵ oe	جو اتاق، فرایند اکسیداسیون	انجام فرایند در چند مرحله زمان بر بودن
هیدروترمال	$FeCl_3 6H_2O, FeCl_2 4H_2O,$ استات سدیم	پلی اتیلن گلیکول	۱۰۰	---	---	جو اتاق، فرایند اکسیداسیون	انجام فرایند در چند مرحله
هم رسوبی	$FeSO_4 7H_2O, FeCl_3 6H_2O, NH_4OH$	پلی اتیلن گلیکول (3gr)	$\approx 10$	38	50 oe	تحت گاز $N_2$	استفاده از محیط آبی انجام در سه مرحله زمان بر بودن
امولسیون	$FeCl_3 6H_2O, FeCl_2 4H_2O, H_2SO_4 TMAOH$	متیل متاکسیلات	$\approx 20$	---	----	جو اتاق، فرایند کسیداسیون	انجام فرایند در چند مرحله
هم رسوبی	$FeCl_2 4H_2O, NH_4OH$	پلی ونیل الکل	۴۷	۳۲	-----	تحت گاز $N_2$	انجام فرایند در دو مرحله زمان بر بودن
هم رسوبی درجا	$FeCl_3 6H_2O, FeCl_2 4H_2O, HCL, NH_4OH,$ آب مقطر	PEG (3gr)  PVA	۱۰  ۲۰	۳۲,۳۹	۸,۲۸ G ۸,۳۸ G	تحت گاز $N_2$	انجام فرایند پوشش دهی به طور هم‌زمان صرف زمان کم بازدهی بیشتر

## ۵. نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده از سنتز نانوذرات مغناطیسی و مقایسه آن با نتایج حاصل از روش‌های دیگر، مشخص می‌شود که نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده از مقدار مغناطش اشباع بالاتر و مقدار پسماند مغناطیسی پایین‌تر برخوردار است و اندازه نانو ذرات نسبت به سایر روش‌ها مناسب‌تر می‌باشد و خواص مغناطیسی مطلوب‌تری

را ارائه می‌دهد. دو عامل دما و عامل پوشش دهنده، به طور موثر بر رفتار و خواص مغناطیسی اثر گذار می‌باشد. عوامل پلیمری به کار رفته در تثبیت MNP ها در شرایط سخت و کاهش اندازه آن‌ها تأثیر قابل توجهی دارند. در این مطالعه، به دلیل استفاده از روش هم رسوبی (درجا)، عامل پلیمری PEG در سایت‌های اکتاهدرال و تتراهدرال ساختار اسپینل معکوس به طور مناسب‌تر جایگزین شده و بدون



- [7] Zhu K, Ju Y, Xu J, Yang Z, Gao S, Hou Y. Magnetic nanomaterials: chemical design, synthesis and potential applications. *Acc Chem Res.* 2018; 51:404–13
- [8] Litovsk SE. *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology- ogy.* 3rd ed. Boca Raton: CRC Press; 2014. p. 7
- [9] Harivardhan Reddy L, Arias JL, Nicolas J, Couvreur P. Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chem Rev.* 2012; 112:5818–78
- [10] Laurent S, Vander Elst L, Muller RN. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for MRI. In: *The chemistry of contrast agents in medical magnetic resonance imaging*, Chapter 10. 2013. p. 427–47
- [11] Aledealat, K.; Mihajlovic, G.; Chen, K.; Field, M.; Sullivan, G. J.; Xiong, P.; Chase, P. B.; von Molnár, S. Dynamic Micro-Hall Detection of Superparamagnetic Beads in a Microfluidic Channel. *J. Magn. Mater.* 2010, 322, L69–L72.
- [12] Deanna D. Stueber Jake Villanova, Itzel Aponte, Zhen Xiao and Vicki L. Colvin. *Magnetic Nanoparticles in Biology and Medicine: Past, Present, and Future Trends.* *Pharmaceutics* 2021, 13(7), 943; <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13070943>.
- [13] BORIS I. Kharsiy, Rasika Dias. Oxana V. Kharissov Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-Aqueous solvents: Recent trends. *Rsc Advances* (85). 2014. DOI:10.1039/C4RA06902A
- [14] Suzdalev, I.P.; Maksimov, Y.V.; Buravtsev, V.N.; Imshennik, V.K.; Kazakevich, A.G.; Novichikhin, S.V. The formation and properties of a system of iron oxide nanoclusters. *Colloid J.* 2000, 62, 224–233
- [15]. Dutz, S. Are Magnetic Multicore Nanoparticles Promising Candidates for Biomedical Applications? *IEEE Trans. Magn.* 2016, 52.
- [16] Sebastian Schwinger, Christopher Suhr and Sonja Berens Meier. Controlled Synthesis of Magnetic iron Oxide Nanoparticles: Magnetite or Maghemite.85747. (2020).
- [17] Evgeny Katz. *Magnetic Nanoparticles.* *Journal of Magnetochemistry* (2020). Department of Chemistry and Biomolecular Science, Clarkson University, Potsdam, NY 13699-5810, USA;ekatz@clarkson.edu.

ایجاد فاز ناخالصی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت را روکش می کنند و در نتیجه خواص مغناطیسی بهتر حفظ می شود. در دمای بالا ( $80^{\circ}$ ) واکنش های شیمیایی به طور کامل تر انجام شده و فرآیند هم سو شدن گشتاورهای مغناطیسی بهتر انجام می پذیرد. از آن جا که دمای کوری برای اکسید آهن حدود ۱۰۰۰ درجه کلوین است و دمای بالای بکار گرفته شده ( $80^{\circ}$ ) بسیار پایین تر از دمای کوری اکسید آهن است، این دما علاوه بر آن که سبب کاهش ویژگی های مغناطیسی نشده، هم سو شدن گشتاورها را سبب می شود. روش هم رسوبی بیان شده با توجه به صرف هزینه و زمان کمتر بازدهی بالاتری را نشان می دهد که می توان از آن جهت مصارف و کاربردهای مختلف، به ویژه صنعتی و پزشکی بهره برد.

### مراجع

- [1] Paolo Arosio. Applications and Properties of Magnetic Nanoparticles. *Nanomaterials* 2021, 11, 1297. <https://doi.org/10.3390/nano11051297>
- [2] panel Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idrees Khan. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Chemistry.* Volume, November 2019, Pages 908-931
- [3] Monsalve, A., Vicente, J., Grippin, A., and Dobson, J. (2017). Poly (lactic acid) magnetic microparticle synthesis and surface functionalization. *IEEE Magn. Lett.* 8,1–5. doi: 10.1109/LMAG.2017.2726505
- [4] Ali, A., Zafar, H., Zia, M., Ul Haq, I., Phil, A. R., Ali, J. S., Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9, 49-67.
- [5] Bansal, R., Gronkiewicz, B., Storm, G., and Prakash, J. (2017). Relax in-coated superparamagnetic iron-oxide nanoparticles as a novel theragnostic approach for the diagnosis and treatment of liver fibrosis. *J. Hepatol.* 66:S43. Doi: 10.1016/S0168-8278(17)30348-3
- [6] Mohammed, L., Gomaa, H. G., Ragab, D., and Zhu, J. (2017). Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: a review. *Protistology* 30, 1–14. Doi: 10.1016/j.partic.2016.06.001

- of Nanotechnology Application, 2021., in *Energy Materials*, 2021.
- [28] Khong Nee Koo, Ahmad Fauzi Ismail at El. Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: A short review. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*. Koo et al. / *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences* Vol. 15, No. 1 (2019) 23-31.
- [29] Chu, X., Hou, Y. L. (2017). Magnetic nanomaterials: Fundamentals, synthesis and applications. In Y. L. Hou, D. J. Selmer (Eds.), *Overview of Synthesis of Magnetic Nanomaterials*, 83-120. United States: Wiley.
- [30] u, C., Ravindra, N. M. (2012). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and applications. *Bioinspired, Biomimetic and Nano biomaterials*, 1, 229- 24.
- [31] Yu, S. M., LA romaine, A., and Roig, A. (2014). Enhanced stability of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in biological media using a pH adjusted-BSA adsorption protocol. *J. Nanoart. Res.* 16:2484. Doi: 10.1007/s11051-014-2484-1
- [32] Swee Pine Yeap, Lit Kang Lim, Boon Seng Ooi, Abdul Latif Ahmad. Agglomeration, colloidal stability, and magnetic separation of magnetic nanoparticles: collective influences on environmental engineering applications. *Journal of Nanoparticle Research* 19(11) 2017 .19: 368. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4065-6>
- [33] Crespo, P.; de la Presa, P.; Marin, P.; Multigene, M.; Alonso, J. M.; Rivero, G.; Yndurain, F.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Hernando, A. Magnetism in Nanoparticles: Tuning Properties with Coatings. *J. Phys.: Condense. Matter* 2013, 25, 484006
- [34] Ahrberg, C.D., Choi, J.W., and Chung, B.G. (2020). Automated droplet reactor for the synthesis of iron oxide/gold core-shell nanoparticles. *Sci. Rep.* 10: 1737. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58580-9>. Search in Google Scholar
- [35] Chen, Y.; Ai, K.; Liu, J.; Sun, G.; Yin, Q.; Lu, L. Multifunctional Envelope-Type Mesoporous Silica Nanoparticles for PH-Responsive Drug Delivery and Magnetic Resonance Imaging. *Biomaterials* 2015, 60, 111–120
- [36] Masoud Salehi pour, Shahla Rezaei, Jafar MO safer, Zahra Pakdin-Parizi, Ali Motahari an & Mehdi Moghrabi-Manzari Recent advances in polymer-coated iron oxide
- [18] Stötzel, C.; Kurland, H.-D.; Grabow, J.; Dutz, S.; Müller, E.; Sierka, M.; Müller, F.A. Control of the Crystal Phase Composition of Fe ox Nano powders Prepared by CO<sub>2</sub> Laser Vaporization. *Crystals. Growth Des.* 2013, 13, 4868–4876.
- [19] K. Percheron and A. Siri vat, “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 177, no. 5, pp. 421–427, 2012. View at: Publisher Site | Google Scholar
- [20] R. Valenzuela, M. C. Fuentes, C. Parra et al., “Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) by the co-precipitation method,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 488, no. 1, pp. 227–231, 2009.
- [21] Effenberger, F. B., Couto, R. A., Kiyohara, P. K., Machado, G., Masunaga, S. H., Jardim, R. F., et al. (2017). Economically Attractive Route for the Preparation of High-Quality Magnetic Nanoparticles by the thermal Decomposition of Iron (III) Acetylacetonate. *Nanotechnology* 28, 115603. doi:10.1088/1361- 6528/aa5ab0.
- [22] F. Chen, S. Xie, J. Zhang, R. Liu, *J. Mater Lett* 112(2013). 177-179
- [23] Patselas, V., Kosinová, L., Lovri, c, M., Ferhatovic Hamzic, L., Rabyk, M., Konefal, R., et al. (2016). Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: synthesis by thermal decomposition of iron (III) glucuronate and application in magnetic resonance imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 7238–7247. Doi: 0.1021/acsami.5b12720
- [24] Albert, E. L.; Che Abdullah, C. A.; Shirataki, Y. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Functionalized with Magnetic Nanoparticle via Simple Emulsion Method. *Results Phys.* 2018, 11, 944–950
- [25] Arbab Ali, Shah Rehmat Pingfan Zhou, Manklin, Muhammad Ovais, Zhiqiang Tan,, and Yuki , Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications .*Front Chem.* 2021; 9: 629054 Doi: 10.3389/fchem.2021.629054
- [26] Hasany, S., Abdurahman, N., Sunarti, A., and Jose, R. (2013). Magnetic iron oxide nanoparticles: chemical synthesis and applications review. *Curry. Nanoscience.* 9, 561–575. Doi: 10.2174/15734137113099990085
- [27] N.S. Bajaj, R.A. Joshi. the coprecipitation is the simplest way to prepare iron oxide nanoparticles of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *Handbook*

- [41] Abhiram C Anil, Kalamkari Govindan, Murali Rangarajan, Synthesis of poly (ethylene glycol) (PEG)-capped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoclusters by hydrothermal method. Series: Materials Science and Engineering 577 (2019) 012153. doi:10.1088/1757-899X/577/1/012153.
- [42] Z. Husbanded et al. Journal of Biotechnology. 2016
- [43] Ganesha Antarnusa and Edi Suharyadi. A synthesis of polyethylene glycol (PEG)-coated magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their characteristics for enhancement of biosensor. Mater. Res. Express 7 (2020) 056103.
- [44] Ali Maleki, Maryam Niksefat, Jamal Rahimi and Zoleikha Hajizadeh. Design and preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PVA polymeric magnetic nanocomposite film and surface coating by sulfonic acid via in situ methods and evaluation of its catalytic performance in the synthesis of dihydropyridines. Maleki et al. BMC Chemistry (2019)
- [45] Scherrer P. Göttingen Nacrite Gesell. Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918; 2:98–100
- [46] F. Assay, H. Jafarizadeh-Malamiri, H. Ajman et al., "A biotechnological perspective on the application of iron oxide nanoparticles" Nano Research Vol9, no8, pp.2203-2225, 2016.
- [47] H. Shokrollahi, "A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite" Journal of Magnetism and Materials, vol.426, pp.74-81, 2017
- nanoparticles as magnetic resonance imaging contrast agents. Journal of Nanoparticle Research volume 23, Article number: 48 (2021).
- [37] Iqbal, M. Z.; Ma, X.; Chen, T.; Zhang, L. e.; Ren, W.; Xiang, L.; Wu, A. Silica-Coated Super-Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONPs): A New Type Contrast Agent of T 1 Magnetic Resonance Imaging (MRI). J. Mater. Chem. B 2015, 3, 5172–5181
- [38] Bing LIU, Deping WANG, Wenham HUANG, Aihua YAO, Masanobu Kamitakahara And Koji Ioku. Preparation of magnetite Nanoparticles coated with silica via a sol-gel Approach. Journal of the Ceramic Society of Japan 115 [12] 877–881 (2007).
- [39] Petra Businova, Jana Chomoucka Jan Prasek, Radim Hrdy, Jana Drbohlavova, Petr Sedlacek B And Jaromir Hubalek. Polymer-Coated Iron Oxide Magnetic Nanoparticles – Preparation And Characterization. Journal of Neocon. 21. – 23. 9. 2011, Brno, Czech Republic, EU
- [40] Isa Karimzadeh, Mustafa Aghazadeh, Taher Davoudi, Mohammad Reza Ganjali, 4,5 and Peir Hossein Koliva Nd. Superparamagnetic Iron Oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles Coated with PEG/PEI for Biomedical Applications: A Facile and Scalable Preparation Route Based on the Cathodic Electrochemical Deposition Method. Hinda Wi Advances in Physical Chemistry. Volume 2017, Article ID 9437487, 7 pages. <https://doi.org/10.1155/2017/9437487>

## Comparison of different approaches of manufacturing and coating magnetic nanoparticles with co-precipitation method

Mohammad Rahim Talebtash, Abolfazl Khodadadi, Mohammad Reza Niazian

### Abstract

In this study, magnetic iron oxide nanoparticles were synthesized and coated by different methods. Among the different methods, the co-precipitation optimization method was considered. The results of co-precipitation method were compared with the results of methods such as sol-gel, hydrothermal, electrochemical, emulsion. To compare different methods, analyzes such as XRD, FTIR TEM and VSM were used. The favorable results obtained from the spectra performed in the co-precipitation optimization method were indicative of the superiority of the used method compared to other methods.

Thus, in this method, the best saturated magnetism can be obtained with the smallest size, along with negligible resistance, by spending the lowest cost. So that in this research, the size of the coated nanoparticles was equal to 10 nm, the saturation magnetization was equal to 60.98 (emu/gr), and the value of the inhibition force was determined to be 8.26G. Also, compared to the PVA polymer agent, the PEG coating agent creates a better interaction with the surface of the magnetic nanoparticles due to stronger hydrogen bonding and creates a more suitable coating. At the same time, carrying out the synthesis process at a high temperature brings more favorable results due to the complete completion of the reactions.

**Keywords:** magnetic nanoparticles, co-precipitation method, saturation magnetism, magnetic hysteresis, repulsion force