اثر تغییر نسبت مولی آب به سورفکتانت بر اندازه‌ی نانوذرات آلیاژی آهن- نیکل در روش میکروامولسیون

علی شکوه‌فر[۱]، فریبا تشکری[۲*]، سید سلمان سیدافقهی[۳]

۱- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری، دانشکده و پژوهشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

*fariba_tashakori@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۸/۲۵، تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۰۴)

چکیده

نانوذرات آلیاژی آهن- نیکل با درصدهای متفاوت نیکل، به دلیل خواص مغناطیسی برجسته بسیار مورد توجه هستند. اما برای استفاده‌ی بهینه از این نانوذرات در کاربردهای موجود، کنترل شکل و اندازه این نانوذرات بسیار مهم است. در این پژوهش، نانوذرات آهن- نیکل در سیستم میکروامولسیون آب/ هگزانول/ CTAB و در نسبت‌های مولی متفاوت آب به سورفکتانت، سنتز شد. نتایج XRD نشان داد که فاز تشکیل‌شده مربوط به شبکه‌ی (γ- fcc) آهن- نیکل است. با توجه به تصاویر TEM، تمامی نانوذرات کروی بودند و تقریباً در محدوده‌ی کوچکی از اندازه قرار داشتند. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه‌های سنتزی، افزایش قطر ذرات را با افزایش نسبت مولی آب به سورفکتانت نشان داد.

واژه‌های کلیدی:

نانوذرات آلیاژی، آهن- نیکل، میکروامولسیون، نسبت مولی آب به سورفکتانت.

۱- مقدمه

در دو دهه‌ی اخیر مطالعه و تحقیق در زمینه‌ی فناوری نانو پیشرفت چشمگیری داشته است. فناوری نانو مطالعه‌ی ذرات در مقیاس اتمی برای کنترل ساختار و خواص آن‌هاست. موادی که دارای یک بعد کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشند در حوزه‌ی نانو جای می‌گیرند. این مواد نانومقیاس اثرات فیزیکی جدیدی را که عمدتاً متأثر از غلبه‌ی خواص کوانتومی بر خواص کلاسیک است، از خود نشان می‌دهند. به طور کلی، نانوتکنولوژی درک و به‌کارگیری خواص جدید این مواد و سیستم‌هایی است که در این ابعاد قرار دارند [۱]. نانوذرات مغناطیسی مانند نانوذرات آلیاژی آهن- نیکل به دلیل خواص جالب و منحصربه‌فرد، شایان توجه هستند و در زمینه‌های متفاوتی از جمله جاذب‌های امواج الکترومغناطیس [۲]، حسگرهای شیمیایی [۳]، دارورسانی، درمان سرطان و آشکارسازهای MRI [۴] کاربرد دارند.

در میان آلیاژهای آهن- نیکل، سه محدوده‌ی ترکیبی نیکل به

عنوان آلیاژهای مغناطیسی نرم استفاده می‌شود: ۳۶٪ نیکل به دلیل مقاومت الکتریکی ماکزیمم، ۵۰٪ نیکل به دلیل مغناطش اشباع ماکزیمم و ۸۰٪ نیکل به دلیل نفوذپذیری مغناطیسی ماکزیمم (آلیاژ پرم‌الوی[۱]) [۵]. تکنیک شیمیایی میکروامولسیون برای سنتز نانوذرات آلیاژی پرم‌الوی استفاده شده است [۶-۷]. سنتز نانوذرات آهن- نیکل به این روش منجر به تولید نانوذراتی تک‌پخش و با گستره‌ی اندازه محدود می‌شود. در واقع، استفاده از میکروامولسیون‌ها و خصوصاً میسل‌های معکوس یکی از راه‌های سنتز کنترل شده‌ی نانوذرات است. امکان کنترل اندازه و شکل نانوذرات مغناطیسی، به دلیل تأثیر مستقیم آن‌ها بر خواص مغناطیسی این ذرات و متعاقباً عملکرد این نانوذرات در تمامی کاربردهای مذکور، بسیار مهم است.

میکروامولسیون‌ها محلول‌های همسانگرد، به طور ماکروسکوپی شفاف و همگن و به لحاظ ترمودینامیکی پایدار هستند و حداقل شامل سه جزء هستند؛ یک فاز قطبی (معمولاً آب)، یک فاز غیرقطبی (معمولاً روغن) و یک سورفکتانت. گاهی از یک ماده کمکی سورفکتانت[۲] نیز استفاده می‌شود. در مقیاس میکروسکوپی مولکول‌های سورفکتانت لایه‌ی فصل مشترک بین مناطق قطبی و غیرقطبی را تشکیل می‌دهند. این لایه‌ی فصل مشترک میکروساختارهای مختلفی را از قبیل قطره‌های پراکنده روغن در فاز پیوسته آب (میکروامولسیون O/W)[۳] و قطره‌های پراکنده آب در فاز پیوسته روغن (میکروامولسیون W/O)[۴] شکل می‌دهد. میکروامولسیون آب در روغن یا همان میسل معکوس می‌تواند به عنوان نانورآکتور برای سنتز نانوذرات تک‌پخش استفاده شود. آب در حضور حلال‌های آلی به راحتی درون هسته‌ی قطبی مولکول‌های سورفکتانت حل می‌شود و "استخر آب[۵]" را تشکیل می‌دهد. اندازه‌ی این استخرهای آبی به وسیله‌ی w (نسبت مولی آب به سورفکتانت) مشخص می‌شود [۸].

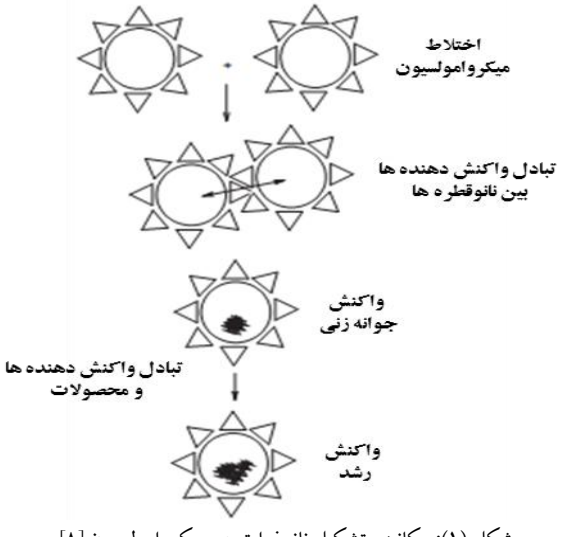
مراحل مختلف فرآیند شکل‌گیری نانوذرات درون قطره‌های آب به این صورت است: واکنش شیمیایی، جوانه زنی و رشد ذره. روش میکروامولسیونی که اغلب برای آماده‌سازی نانوذرات استفاده می‌شود، به صورت افزودن دو میکروامولسیون است. دو واکنش‌دهنده‌ی A و B، که در نانوقطره‌های آبی دو میکروامولسیون جدا حل شده‌اند، با هم مخلوط می‌شوند و واکنش می‌دهند، همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است. فرآیندهای آمیزش- جدایش[۶] بین میسل‌ها اساس این روش است. این میکروامولسیون‌ها با هم زدن مداوم مخلوط می‌شوند. میسل‌ها به طور پیوسته به هم برخورد می‌کنند و از این طریق واکنشگرها مبادله می‌شوند [۸].

در سیستم میکروامولسیون آب در روغن، پارامتر w از عوامل موثر بر اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده است. در تحقیق حاضر نانوذرات آهن- نیکل (با نسبت مولی ۱:۱) در میکروامولسیون آب/ هگزانول/ CTAB سنتز و اثر نسبت مولی آب به سورفکتانت بر اندازه‌ی آن‌ها بررسی می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

فریک کلرید هگزاهیدرات ($FeCl_3.6H_2O$) و نیکل (II) کلرید هگزاهیدرات ($NiCl_2.6H_2O$) از شرکت ام‌پی بیومدیکالز و سدیم بوروهیدرید ($NaBH_4$)، هگزانول و ستیل‌تری‌متیل-آمونیوم‌برمید (CTAB) از شرکت مرک تهیه شد و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده گردید.



شکل (۱): مکانیزم تشکیل نانوذرات در میکروامولسیون [۸]

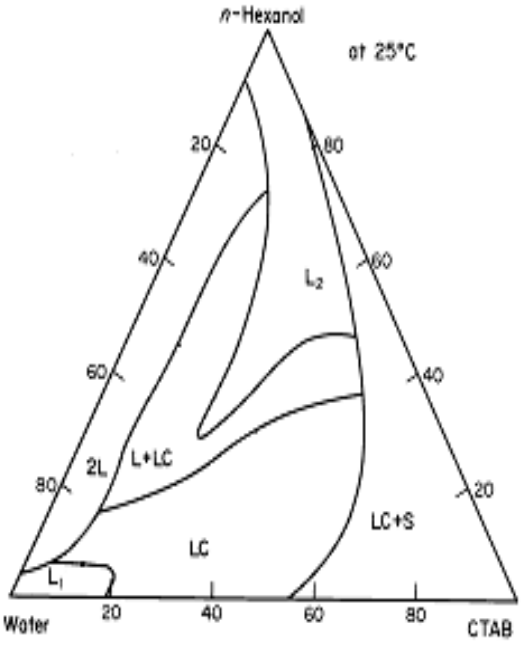
۲-۲- روش سنتز نانوذرات آهن- نیکل

به منظور سنتز نانوذرات به روش میکروامولسیون از سیستم آب/ هگزانول/ CTAB استفاده شد. شکل ۲ دیاگرام فازی را برای این سیستم در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان می‌دهد. منطقه-ی L_2 بر روی این دیاگرام بیانگر منطقه‌ی تشکیل محلول میسلی معکوس پایدار است. بنابراین برای بررسی تأثیر نسبت مولی آب به سورفکتانت بر روی اندازه‌ی ذرات، سه نقطه با w متفاوت انتخاب شد؛ به نحوی که در حالی که این نقاط بر روی منطقه‌ی L_2 در دیاگرام سه‌تایی شکل ۲ قرار می‌گیرند، حتی‌الامکان بازه-ی مناسبی از پارامتر w را برای بررسی آن بر اندازه‌ی ذرات، پوشش دهند. درصدهای وزنی و پارامتر w محاسبه‌شده در جدول ۱ آورده شده است.

سنتز نانوذرات آلیاژی آهن- نیکل توسط اختلاط حجم‌های مساوی از دو محلول میکروامولسیون انجام می‌شود، میکروامولسیون اول (ME1) شامل پیش‌سازهای فلزی است: ۱- محلول آبی نمک‌های آهن و ۲- نیکل/ هگزانول/ CTAB، و میکروامولسیون دوم (ME2) هم شامل کاهنده است: محلول آبی سدیم بوروهیدرید/ هگزانول/ CTAB. واکنش کاهش یون‌های Fe^{3+} و Ni^{2+} به وسیله‌ی یون BH_4^- به صورت زیر است:

$$FeCl_3+NiCl_2+5NaBH_4+5H_2O \rightarrow FeNi+5NaCl+5B(OH)+\frac{25}{2}H_2 \quad (۱)$$

نسبت مولی آهن به نیکل برای سنتز به صورت ۱:۱ در نظر گرفته شد. با توجه به نسبت‌های استوکیومتری واکنش (۱)، نسبت مولی سدیم بوروهیدرید به مجموع مول‌های پیش‌سازهای آهن و نیکل، ۲/۵ برابر انتخاب شد. از این طریق می‌توان اطمینان حاصل کرد که احیای پیش‌سازها به صورت کامل انجام می‌گیرد و ترکیب پودرهای نهایی نانوذارت سنتز شده به صورت ۱ به ۱ خواهد بود. از این رو، سنتز نانوذرات در هر کدام از نسبت‌های مولی آب به سورفکتانت، با غلظت‌های (۰/۲۵ M) Fe^{3+}، (۰/۲۵ M) Ni^{2+} و (۱/۲۵ M) BH_4^- در مجموع دو میسل، انجام شد.



شکل (۲): دیاگرام سه‌تایی آب/ هگزانول/ CTAB [۹]

جدول (۱): نمونه‌های سنتز شده در نسبت‌های مولی مختلف آب به سورفکتانت

نمونه	w	آب (wt%)	هگزانول (wt%)	CTAB (wt%)
W1	۱۴	۲۰	۵۰	۳۰
W2	۲۰	۲۱/۵	۵۳	۲۵/۵
W3	۲۷/۶۷	۳۰	۴۵	۲۵

برای جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات، مراحل سنتز در اتمسفر آرگون صورت گرفت. پس از اتمام سنتز، نانوذرات با یک آهنربای قوی از محلول جدا شدند و چندین بار با اتانول و استون شسته و در نهایت در اتانول نگه‌داری شدند.

۲-۳- مشخصه‌یابی نانوذرات آهن- نیکل سنتز شده

برای تعیین فازها از آزمون پراش اشعه‌ی ایکس (INEL, France) با تابش CuKα استفاده شد. برای گرفتن الگوی پراش نانوذرات، آماده سازی نمونه به دو روش صورت گرفت:

۱-خشک کردن نانوذرات در اتمسفر آرگون و دمای ۵۰ درجه-

ی سانتی‌گراد به مدت یک ساعت

۲-آنیل کردن نانوذرات در اتمسفر هیدروژن و دمای ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه

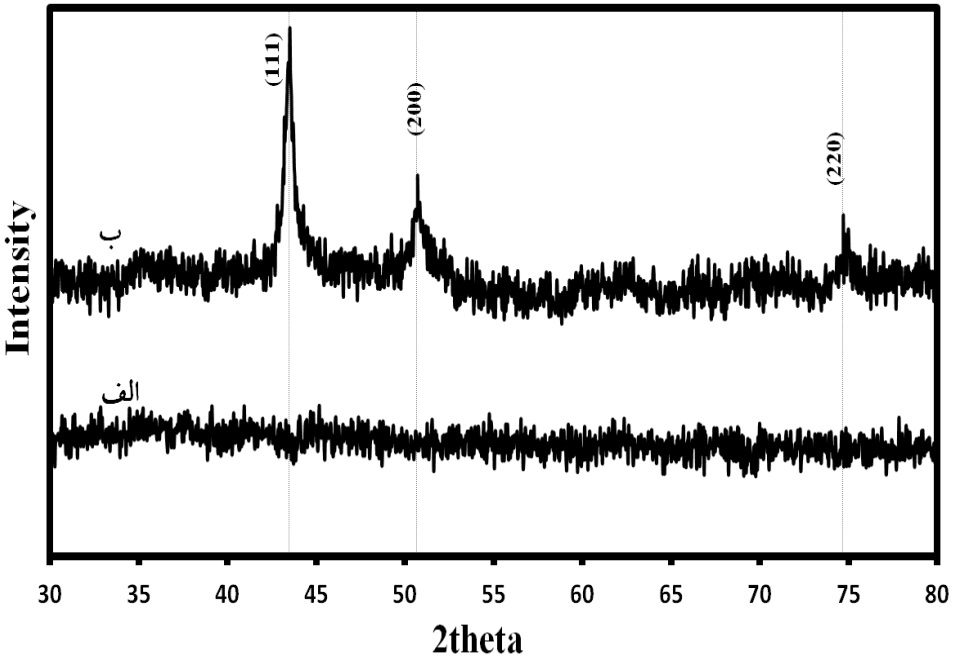
افزایش دمای کوره تا دمای مورد نظر برای آنیل کردن بایستی تدریجی باشد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری ساخت شرکت Zeiss با ولتاژ شتاب‌دهی ۸۰kV برای تعیین اندازه و مورفولوژی نانوذرات به کار برده شد. به منظور استفاده از میکروسکوپ، مقدار کمی از نانوذرات سنتز شده با استفاده از سونیکیتور به مدت ۲۰ دقیقه در اتانول پخش شد و سپس یک قطره از محلول حاصل بر روی یک گرید پوشش داده شده با کربن چکانده شد و در دمای محیط خشک شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج الگوی پراش اشعه ایکس

الگوی تفرق نمونه‌ی آهن- نیکل سنتز شده قبل و بعد از آنیل کردن در شکل ۳ مشاهده می‌شود. همان‌طور که از این شکل برمی‌آید، در نمونه‌ی نانوذرات سنتزی قبل از آنیل کردن، هیچ‌گونه پیک مشخصه‌ای که مربوط به شبکه کریستالی نانوذرات باشد، مشاهده نمی‌شود. وجود پیک‌های پهن در الگوی پراش ناشی از اندازه‌ی بسیار کوچک ذرات است. الگوی پراش بسیاری از ترکیباتی که با روش میکروامولسیون حاصل می‌شوند، به دلیل اندازه‌ی بسیار کوچک ذرات، حالت آمورف را نشان می‌دهند. به همین دلیل برای به دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه مانند آنیل کردن ضروری است.



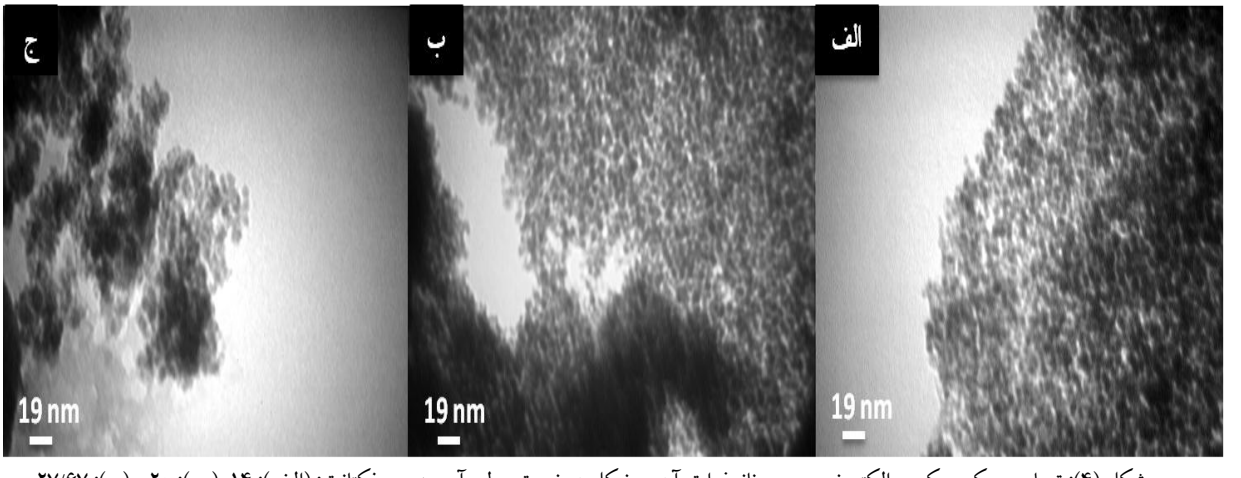
شکل (۳): الگوی XRD نانوذرات آهن- نیکل: (الف): قبل و (ب): بعد از آنیل

در الگوی پراش نمونه‌ی آنیل شده، پیک‌های مشخصه در زاویه‌های ۴۳/۵، ۵۰/۷ و ۷۴/۷ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) آهن- نیکل با شبکه‌ی γ-fcc هستند. پیک‌های Ni خالص (۷۶/۴، ۵۱/۹ و ۴۴/۵ =۲θ) کمی به سمت زاویه‌های کوچک‌تر جابجا شده‌اند. در واقع با نفوذ آهن درون شبکه کریستالی نیکل، زوایای مربوط به پیک‌های مشخصه‌ی γ-Ni

کمی به سمت زوایای کوچک‌تر جابجا می‌شوند. این پدیده اثبات می‌کند که اتم‌های آهن در شبکه‌ی نیکل حل می‌شوند که منجر به تشکیل محلول جامد (Fe-Ni) γ (که تاینایت نامیده می‌شود) می‌گردد [۱۰]. جابجایی پیک‌ها به سمت زوایای کوچک‌تر به دلیل انبساط شبکه Fe-Ni است [۱۱]. لازم به ذکر است که در شکل ۳ هیچ پیک قابل تعیینی برای فلزات خالص α-Fe (برای مثال ۶۵/۲ =۲θ) و γ-Ni وجود ندارد. علاوه بر این، پیکی مربوط به اکسیدهای آهن و اکسیدهای نیکل نیز یافت نشد.

۳-۲- نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری

تصاویر TEM نانوذرات مغناطیسی FeNi به همان صورت سنتز شده (آنیل نشده)، در شکل ۴ ارائه شده است. تصاویر نشان می-دهند که اندازه‌ی تمام نانوذرات سنتز شده کمتر ۱۰ نانومتر است و همین مسئله دلیل وجود پیک‌های پهن در الگوی پراش نمونه-ی آنیل نشده‌ی نانوذرات در شکل ۳ است. مورفولوژی نانوذرات کروی است. علاوه بر این، نانوذرات سنتز شده در هر یک از نسبت‌های مولی، تقریباً در گستره‌ی کوچکی از اندازه قرار دارند. دلیل این امر روش سنتز میکروامولسیون است. در میکروامولسیون شکل‌گرفته، میسل‌های معکوس حاوی قطره‌های کروی و نانومتری هستند. در حین اختلاط، این میسل‌ها با هم برخورد می‌کنند و واکنش سنتز از طریق نفوذ واکنش‌دهنده‌ها، درون میسل‌ها انجام می‌گیرد. این نانوقطره‌ها که به عنوان نانورآکتور برای انجام واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شوند، محیط مناسبی را برای کنترل جوانه‌زنی و رشد فراهم می‌کنند و اندازه و شکل هسته آبی را تعیین می‌نمایند. در واقع جذب سطحی سورفکتانت بر سطح فاز آبی از رشد بیش از حد نانوذره‌ی درون میسل جلوگیری می‌کند [۸]. از این روست که اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده به این روش یکنواخت است. همچنین، ساختار میسل‌های معکوس شکل ذرات سنتز شده را کنترل می‌کند. لذا کروی شدن شکل نانوذرات آهن- نیکل سنتز شده به دلیل کروی بودن میسل‌ها است.

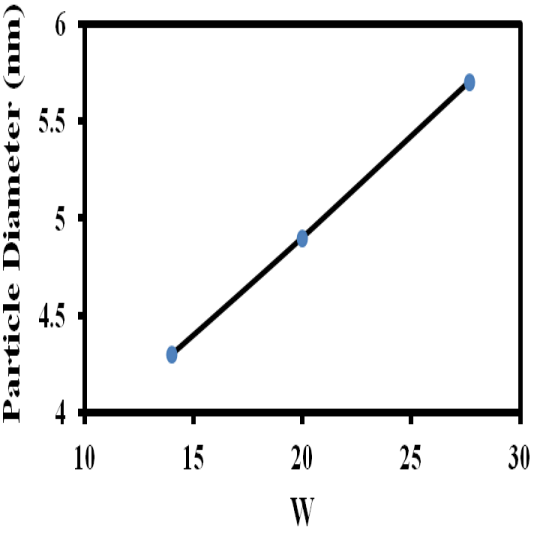


شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات آهن- نیکل در نسبت مولی آب به سورفکتانت: (الف): ۱۴، (ب): ۲۰ و (ج): ۲۷/۶۷.

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری کاملاً مشخص است که نانوذرات سنتز شده‌ی آهن- نیکل به صورت توده‌ای و مجتمع هستند. دلیل این امر این است که پس از سنتز، با شسته شدن نانوذرات و حذف سورفکتانت CTAB از سیستم، پایداری نانوذرات در محلول کاهش می‌یابد و به خاطر سطح زیاد نانوذرات و وجود جاذبه‌ی دوقطبی- دوقطبی بین آن‌ها، نانوذرات تمایل زیادی برای تجمع کنار یکدیگر خواهند داشت. بحث دیگری که در اینجا مطرح است، تغییر اندازه‌ی نانوذرات آهن- نیکل با تغییر پارامتر w (نسبت مولی آب به سورفکتانت) است. اندازه میانگین نانوذرات مغناطیسی FeNi برای نسبت‌های

مولی آب به سورفکتانت ۱۴، ۲۰ و ۲۷/۶۷ به ترتیب حدود ۴/۳، ۴/۹ و ۵/۷ نانومتر است. نمودار وابستگی اندازه ذرات به مقدار w در شکل ۵ نشان داده شده است. روند تغییرات در این شکل بیانگر این است که با افزایش مقدار مولی آب به سورفکتانت، اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده نیز افزایش می‌یابد.

مطالعات زیادی در مورد پارامترهای موثر بر اندازه و شکل میسل‌های معکوس و نقش آن‌ها در کنترل اندازه و شکل محصولات سنتز شده انجام شده است. هسته آبی میسل‌های معکوس نقش بسیار مهمی در تعیین اندازه محصول نهایی دارند.



شکل (۵): نمودار وابستگی اندازه‌ی ذرات به نسبت مولی آب به سورفکتانت

استخر آبی قابلیت حل کردن واکنش‌گرها را دارد و مرحله‌ای را که در آن واکنش رخ می‌دهد، فراهم می‌کند. رابطه هسته آبی با غلظت سورفکتانت توسط رابطه‌ی $w=[H_2O]/[surfactant]$ داده می‌شود. با افزایش w، مقدار نسبی آب به سورفکتانت و اندازه‌ی هسته‌های میسل‌ها بزرگ‌تر می‌شود و در نتیجه اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده نیز افزایش می‌یابد. یکی از روابط پیشنهادشده برای شعاع میسل‌ها به صورت رابطه‌ی زیر است [۱۲]:

$$\rho=\frac{(4.98\times10^{3})\varphi}{A_{\sigma}\Sigma} \qquad (۲)$$

در این رابطه، r شعاع میسل معکوس، S غلظت سورفکتانت، φ کسر حجمی فاز پراکنده و A_S سطح اشغال‌شده‌ی قطره با سورفکتانت است. می‌توان حدس زد که با فرض ثابت بودن پارامترهای دیگر، با کاهش مقدار سورفکتانت که باعث افزایش مقدار w می‌شود، شعاع میسل بیشتر می‌شود. برای همین اندازه‌ی نانوذرات بزرگ‌تر می‌گردد.

٤- نتیجه‌گیری

نانوذرات آلیاژی آهن- نیکل در سیستم آب/ هگزانول/ CTAB توسط کاهش پیش‌سازهای آهن و نیکل با سدیم بوروهیدرید به دست آمد. بررسی تغییر نسبت مولی آب به سورفکتانت بر اندازه‌ی نانوذرات در این روش نشان داد که با افزایش نسبت مولی آب به سورفکتانت، اندازه‌ی ذرات سنتز شده بزرگ‌تر می‌شود.

٥- مراجع

[1] S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov & G. Yu. Yurkov, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties", Russian Chemical Reviews, Vol. 74, pp. 489-520, 2005.

[2] X.G. Liu, B. Li, D.Y. Geng, W.B. Cui, F. Yang, Z.G. Xie, D.J. Kang & Z.D. Zhang, "(Fe,Ni)/C nanocapsules for electromagnetic-wave-absorber in the whole Ku-band", Carbon, Vol. 47, pp. 470-474, 2009.

[3] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu & D. Zhu, "Amino-functionalized Fe_3O_4@SiO_2 core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal", Colloid and Interface Science, Vol. 349, pp. 293-299, 2010.

[4] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones & J. Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", Phys. D: Appl. Phys., Vol. 36, pp. 167-181, 2003.

[5] K. Gupta, K.K. Raina & S.K. Sinha, "Influence of process parameters and alloy composition on structural, magnetic and electrical characteristics of Ni–Fe permalloys", Alloys and Compounds, Vol. 429, pp. 357–364, 2007.

[6] I. Ban, M. Drofenik & D .Makove, "The synthesis

of iron–nickel alloy nanoparticles using a reverse micelle technique", Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 307, pp. 250–256, 2006.

[7] B. L. Cushing, V. Golub & J. O.Charles'Connor, "Synthesis and magnetic properties of Au-coated amorphous $Fe_{20}Ni_{80}$ nanoparticles", Physics and Chemistry of Solids, Vol. 65, pp. 825–829, 2004.

[8] M. Malik, M. Wani & M. Hashim, "Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials", Arabian Journal of Chemistry, Vol. 5, pp. 397–417, 2012.

[9] B. Tamamushi, "Colloid and Surface Chemical Aspects of Mesophase (Liquid Crystals)", Pure & Appl. Chem., Vol. 48, pp. 441-447, 1976.

[10] A. Guittoum, A. Layadi, A. Bourzami, H. Tafat, N. Souami, S. Boutarfaia & D. Lacour, "X-ray diffraction, microstructure, Mossbauer and magnetization studies of nanostructured $Fe_{50}Ni_{50}$ alloy prepared by mechanical alloying", Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 320, pp. 1385-1392, 2008.

[11] N. Boudinar, A. Djekoun, A. Chebli, A. Otmani. B. Bouzabata & J. M. Greneche, "X-ray diffraction and mossbauer spectrometry investigations of invar nanoparticles produced by mechanical alloying", Nanoeletronics and Materials, Vol. 3, pp. 143-153, 2010.

[12] A. K. Ganguli, A. Ganguly & S. Vaidya, "Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials", Chemical Society Reviews, Vol. 39, pp. 474-485, 2010.

٦- پی‌نوشت

[1] Permalloy
[2] Co-surfactant
[3] Oil in Water Microemulsion
[4] Water in Oil Microemulsion
[5] Water pool
[6] Fusion-fission