

## سنتر و بررسی خواص نانوساختار آلفا اکسید آهن/منگنز

حسن فتحی نژاد\* و بهنام بیات خانی

گروه شیمی، واحد فراهان، دانشگاه آزاد اسلامی، فراهان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۹/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۱۱/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۱۱/۲۵

### چکیده

در این تحقیق ابتدا نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش هم‌رسوبی از طریق واکنش مخلوطی از کلرید آهن شش آبه، تری سدیم نیترات دی هیدرات و هیدرازین در داخل یک اتوکلاو تفلونی و در دمای و pH مختلف بدست آمد برای شناسایی ذرات سنتر شده از طیف بینی IR، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM)، EDX و BET استفاده شد. آلفا اکسید آهن در pH برابر ۹ و دمای ۸۰۰ °C دارای توزیع یکنواخت ذرات با اندازه ۲۰۰ nm و شکل کروی و ماکزیمم سطح برابر ۴۴/۴ m<sup>2</sup>/g می‌باشد. در مرحله بعدی سنتر نانوذرات با حساسیت مغناطیسی هسته پوسته آلفا اکسید آهن/منگنز با استفاده از مخلوطی از آلفا اکسید آهن، آب دیونیزه، اتانول، اسید سولفوریک و اکسید منگنز به روش هیدروترمال و با استفاده از اتوکلاو و در دمای کوره طبق برنامه حرارتی انجام شد. تحلیل‌های XRD، TEM، SEM و EDAX نشان می‌دهد که نانوذرات کروی شکل آلفا اکسید آهن/منگنز در اندازه ۲۰۰ nm تشکیل شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، آلفا اکسید آهن، منگنز، هیدروترمال.

### ۱- مقدمه

اکسیداسیون HgO از سطح آهن مطلوب تر است [۱]. سال ۲۰۱۰ سنتر نانوکامپوزیت Zn<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت که در آنجا دریافتند خاصیت جذب نانوکامپوزیت زیر نور مرئی افزایش یافته و عملکرد فتوالکتروشیمیایی نانولوله به نور مرئی پاسخ می‌دهد و خاصیت فتوالکتروکاتالیست افزایش می‌یابد [۲]. در سال ۲۰۱۲ مطالعه نقش سورفکتانت [HTAB] و مقدار pH در سنتر نانوذرات CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با روش سل-ژل نشان داد که با توجه به تجزیه و تحلیل از روش‌های SEM/XRD/EDX

نانوذرات اکسید آهن به دلیل کاربردی که در صنایع، کاتالیست و زمینه‌های زیست دارویی از قبیل داروسازی، سنجش پادتن و گرمادرمانی توسط مگنتیت دارند در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. جذب مکانیکی جیوه و اکسیداسیون بوسیله ترکیب MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با توجه به تابع چگالی DFT می‌توان گفت که منگنز دارای سطح باثبات تری نسبت به سطح آهن دارد و سطح منگنز برای

\* عهده‌دار مکاتبات: حسن فتحی نژاد

نشانی: گروه شیمی، واحد فراهان، دانشگاه آزاد اسلامی، فراهان، ایران

تلفن: ۰۸۶-۳۳۷۲۲۵۱۸، دورنگار: ۰۸۶-۳۳۷۲۳۰۱۰، پست الکترونیکی: hfathinejad@iau-farahan.ac.ir

گزارش شده است [۱۲]. در سال‌های اخیر تمرکز خاصی برای تحقیق و توسعه ترکیبات منگنز/اکسید آهن شده است از جمله می‌توان به بررسی ساختار و خواص مغناطیسی منگنز دوپه شده در آلفا اکسید آهن [۱۳] و تاثیر منگنز بر روی عملکرد اکسید آهن برای تبدیل گاز سنتز به الفین سبک [۱۴] اشاره کرد. عواملی مانند نوع شکل هندسی (کروی یا مکعبی) و توزیع یکنواخت ذرات تاثیر بسیار مهمی در عملکرد این مواد در بکارگیری آن‌ها در مواردی مانند کاتالیست و غیره دارد. در این تحقیق با هدف سنتز و ارزیابی نوع شکل و توزیع یکنواخت ذرات نانو ساختارهای سه بعدی هسته-پوسته آلفا اکسید آهن / منگنز، بصورت سنتز دو مرحله ای در ابتدا نانو ذرات مغناطیسی آلفا اکسید آهن به روش هم‌رسوبی تهیه و سپس نانو ذره اکسید آهن بوسیله اکسید منگنز از طریق روش هیدروترمال پوشش داده شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

برای تهیه نانو ذرات هسته-پوسته مغناطیسی از کلرید آهن چهار آبه  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  با خلوص ۹۹٪، کلرید آهن III (شش آبه)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با خلوص ۹۹٪، آب مقطر دو بار تقطیر شده، هیدرازین، اکسید منگنز، اسید سولفوریک، تری سدیم نیترات دی هیدرات استفاده گردید. تمام مواد استفاده شده ساخت کمپانی مرک می‌باشند.

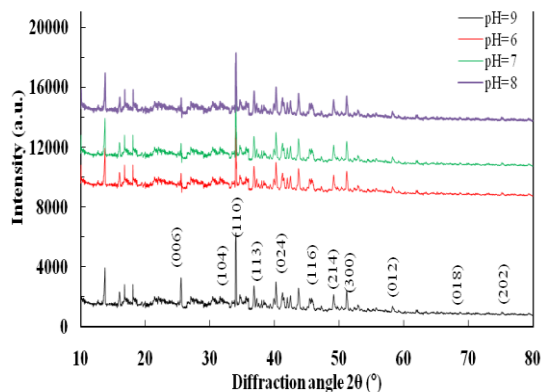
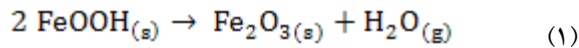
ابتدا مقدار ۴ میلی‌مول کلرید آهن شش آبه  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  را با ۲ میلی‌مول تری سدیم نیترات دی هیدرات  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  در ۶ میلی‌لیتر آب در دمای  $70^\circ\text{C}$  مخلوط شده و سپس آن‌ها را توسط هیتر استیرر با ۱۰۰۰ دور بر دقیقه هم زده می‌شود. مقدار ۰/۴۳ میلی‌مول هیدرازین هیدرات  $\text{N}_2\text{H}_4$  با خلوص ۸۰٪ اضافه گردیده و به مدت ۲ دقیقه محلول را حل می‌گردد. محلول حاصل شده از فرآیند را در اتوکلاو که جنس دیواره خارجی آن استیل و سطح داخلی آن از تفلون نسوز می‌باشد ریخته و به مدت ۵ ساعت در کوره که قابل برنامه‌ریزی باشد گذاشته شده و طبق الگوی حرارتی زیر تا دمای  $160^\circ\text{C}$  پخت می‌شود [۷].

متوسط اندازه ذره از ۲۰ تا ۳۸ نانومتر و کریستالی آن بیش از ۷۰٪ می‌باشد [۳]. در سال ۲۰۱۳ تاثیرات فاز  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و خواص ساختاری، مغناطیسی و دی الکتریک بر نانو ذره فریت منگنز-روی [۴] و سنتز و خواص نانو ذره اسپینل مغناطیس  $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$  و همچنین افزایش اندازه ذرات با افزایش درجه حرارت مورد بررسی و تایید گرفته است [۵].

سنتز نانو کامپوزیت اکسید آهن-زنولیت با دارا بودن خواص سوپر پارامغناطیس بودن ذرات با کاربرد جداسازی گازها [۶] و سنتز نانو ساختارهای سه بعدی (3D) هسته-پوسته  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{TiO}_2$  و فعالیت فتوکاتالیستی نانو بلورهای  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفته است و دریافتند نانوبلورهای مذکور دارای سطح زیری می‌باشند که این خود باعث افزایش عملکرد فتوکاتالیستی می‌شود [۷].

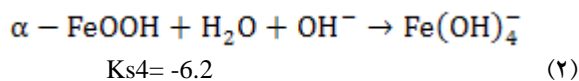
اثرات ساختاری هایپر ترمی نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن در سال ۲۰۱۶ مورد مطالعه قرار گرفت که با تحریک جریان گرما میدان مغناطیسی به عنوان درمانگر سلول‌های بیمار و میکروبی زدایی با استفاده از فرآیند هایپر ترمی عمل می‌کند [۸]. گرافن سه بعدی نانو ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C}$  به عنوان ابرخازن در سال ۲۰۱۷ مورد بررسی قرار گرفت که در ساختار سه بعدی  $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C} - \text{RGO}$  کرن بصورت همگن توزیع شده و نانو ذرات بین صفحات RGO باعث تشکیل کرن بسیار رسانا می‌شود.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C} - \text{RGO}$  دارای ظرفیت بالای خازن می‌باشد و این خواص نشان می‌دهد که پتانسیل بالایی برای الکترو شیمیایی بودن دارد [۹].

در سال ۲۰۱۹ با TEM سه بعدی مطالعه سنتز کنترل شده و خواص کاتالیستی و الکتروشیمیایی نانو ساختارها و نانو حلقه‌های توخالی مربوط به آلفا اکسید آهن انجام شد [۱۰]. در سال ۲۰۲۱ نانو ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  با پراکنندگی بالا که در کرن گرافیکی N-doped شبیه لانه زنبوری سه بعدی به عنوان سنسور  $\text{NO}_2$  در دمای اتاق با عملکرد بالا مورد مطالعه قرار گرفت [۱۱]. در سال ۲۰۲۱ سنتز آسان ساختارهای گل مانند  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  با نانومیله‌های پوسته هسته‌ای خود جمع شده برای تشخیص بهتر TEA



شکل ۱: الگوی پراش XRD شش ضلعی نانوذرات آلفا اکسید آهن در pH های مختلف.

در pH برابر ۹، اکسید آهن هنگام واکنش تبدیل، دوباره ممکن است حل شود. FeOOH به  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  تبدیل می‌شود.  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  گونه غالب است که در محلول‌های آبی بسیار قلیایی حل می‌شود. واکنش (۲) ثابت پایدار تعادلی کمپلکس هیدروکسید آهن به صورت زیر است:



شکل ۲ سنتز نانوذرات آلفا اکسید آهن را در pH های ۶، ۷، ۸ و ۹ نشان می‌دهد.

شدت XRD در pH برابر ۸ بالاتر است که این هم توسط رنگ قابل تشخیص است. تغییر رنگ توسط  $a^*$  (میزان قرمزی) و  $b^*$  (درجه زردی) نشان داده شده است. رنگ نانوذره‌های آلفا اکسید آهنی از لحاظ درجه زرد، که کمترین مقدار و درجه قرمزی که بالاترین است مقایسه می‌شوند. در pH برابر ۸، درجه زردی نسبت به بقیه کم است که تفاوت در خطوط  $a^*$  و  $b^*$  قابل مشاهده است. شکل ۲، نانوذره آلفا اکسید آهن سنتز شده در pH های مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۱: روش پخت نانوذرات سنتزی.

ردیف	زمان (دقیقه)	دما (°C)
۱	۱۰	۷۰ تا ۲۵
۲	۱۰	۱۲۰ تا ۷۰
۳	۱۰	۱۶۰ تا ۱۲۰
۴	۳۰۰	۱۶۰

برای انجام این فرآیند ابتدا ۸۰ میلی لیتر آب دیونیزه شده و ۸۰ میلی لیتر اتانول و مقداری  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  را مخلوط می‌شود سپس مقدار ۱ میلی لیتر اسید سولفوریک به آن اضافه شد تا زمانی که pH محلول به ۲ برسد. سپس  $\text{MnO}_2$  به مقدار ۰/۹۴۸ گرم به آن اضافه می‌گردد. پودر فوق به آرامی مخلوط می‌شود این مخلوط به مدت ۳۰ ثانیه هم زده می‌شود. سپس آن را در اتوکلاو ضدزنگ تفلون قرار داده و مهر و موم و نگهداری می‌گردد. سپس دمای آن را به ترتیب ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۸۰ °C و در ۱۲ ساعت افزایش می‌یابد. محصول جامد حاصل را در دمای اتاق ۱۲۰ °C و به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌گردد [۷].

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نشان می‌دهد که تمام قله‌ها در تمام pH های مختلف، دارای پیک‌های قوی و تیز هستند که نشان می‌دهد محصول دارای بلورینگی خوبی است. سطح کریستالی در تمام pH ها در ۰/۱۲، ۰/۱۴، ۰/۱۰، ۰/۰۶، ۰/۱۱۳، ۰/۲۰۲، ۰/۲۴، ۰/۱۱۶، ۰/۱۸، ۰/۲۱۴، ۰/۳۰۰ یافت می‌شود. به غیر از جهت کریستال ۰/۰۶ در pH=۹ که دیده نمی‌شود. همانطور که در شکل ۱ نیز مشاهده شد پیک‌هایی در محدوده ۲۰ تا ۸۰ درجه (بر حسب 2θ) داده است که با استاندارد JCPDS:No.1272-21 در موافقت با حضور فاز  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در ساختار کاتالیزت مطابقت دارد. محصول حاصل از کلسینه شدن در pH های ۶، ۷ و ۸،  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  است. واکنش (۱) تبدیل FeOOH به  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  از طریق دی‌هیدراسیون اتفاق می‌افتد:

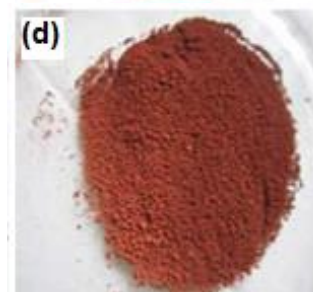
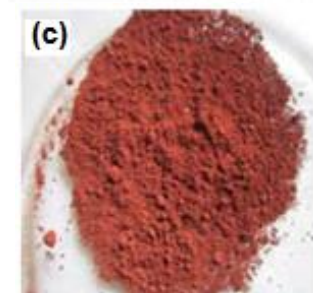
متوسط اندازه دانه های نانوذره در pH برابر ۶ و ۷ به ترتیب حدود ۱۲۴ و ۱۱۶ nm بود، در حالیکه برای pH برابر ۸ حدود ۱۰۴ nm و pH برابر ۹ حدود ۹۲ nm بود. میانگین اندازه دانه ها، رنگ آن را تحت تاثیر قرار می دهد (جدول ۱).

جدول ۲: نتایج مشخصات نانوذره در pH های مختلف.

pH	مقدار رنگ					میانگین اندازه دانه (nm)	محصول
	L*	C*	H°	a*	b*		
۶	۳۵/۲	۲۳/۹	۲۶/۳	۲۰/۸	۱۱/۸	± ۱/۷ ۱۲۴/۲۴	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۷	۳۴/۲	۲۲/۹	۳۱/۶	۱۹/۵	۱۲/۰	± ۱/۵ ۱۱۶/۶۷	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۸	۳۴/۱	۲۲/۶	۳۰/۵	۱۹/۵	۱۱/۵	± ۱/۶ ۱۰۴/۱۷	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۹	۳۴/۳	۲۳/۲	۳۷/۸	۱۸/۳	۱۴/۲	± ۱/۵ ۹۲/۱۵	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

شکل ۳ تصاویر SEM نانوذره آلفا اکسید آهن سنتز شده را در pH های مختلف نشان می دهد. همه نانوذره ها کروی شکل هستند. ریخت شناسی نانوذره آلفا اکسید آهن در pH برابر ۹ کروی است و اندازه ذرات یکنواخت تر نسبت به مقادیر pH برابر ۶ است. ذرات آلفا اکسید آهن در pH برابر ۶ دارای شکل کروی و مکعبی هستند و توزیع اندازه ذرات یکنواخت نیست که مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات بر رنگ نانوذره آلفا اکسید آهن تاثیر می گذارند.

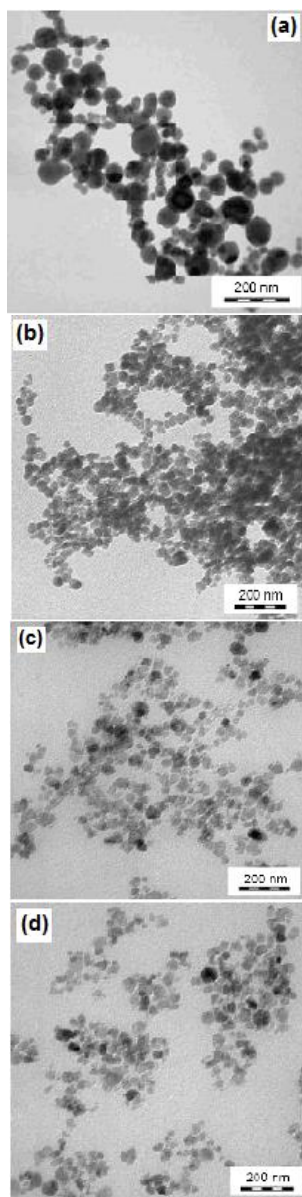
توزیع اندازه ذرات در pH برابر ۹ بهتر از pH برابر ۶ است، بنابراین درجه روشنی، درجه قرمزی و رنگ در pH ۹ بهتر از سایر pH ها است. درجه روشنی، درجه قرمزی، درجه زردی، و رنگ (جدول ۲) نتیجه خوبی را نشان داد، زیرا این مقدار در محدوده استاندارد قرار گرفت. مقدار استاندارد نانوذره آلفا اکسید آهن به صورت  $L^*=25-45$ ،  $C^*=9-42$  و  $H^\circ=21-$  است [۱۲]. شکل ۴ تصاویر TEM مربوط به نانوذرات آلفا اکسید آهن را در pH های مختلف را نشان می دهد.



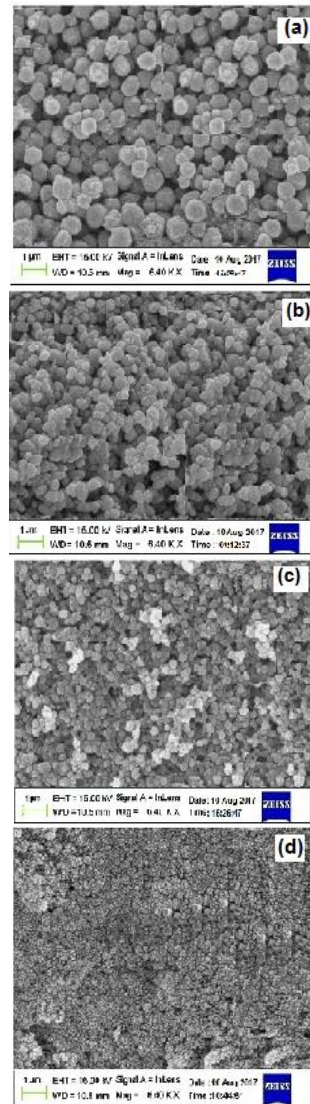
شکل ۲: سنتز نانوذرات آلفا اکسید آهن در pH های مختلف.

درجه روشنی نانوذره حاصل از سنتز در pH برابر ۸ پایین تر از pH های دیگر است، در عین حال بالاترین میزان قرمزی، بالاترین درجه روشنی در pH برابر ۶ بدست آمد. درجه روشنی تحت تاثیر انرژی بالا در طول سنتز جذب می شود. رنگ های مختلف نیز تحت تاثیر اندازه دانه، شکل و توزیع اندازه ذرات قرار گرفتند. اندازه دانه نانوذره آلفا اکسید آهن با استفاده از روش شرر (Scherrer) با XRD تعیین می شود.

نمونه‌ها را در درجه حرارت‌های مختلف کلسینه نشان می‌دهد و موقعیت پیک مشابهی را با استاندارد  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  نشان می‌دهد. سطح کریستالی آلفا اکسید آهنی ۰۱۲، ۰۱۰۴، ۰۱۱۰، ۰۰۶، ۰۱۱۳، ۰۲۰۲، ۰۲۴، ۰۱۱۶، ۰۱۸، ۰۲۱۴ و ۰۳۰۰ است که نشان می‌دهد که نمونه‌هایی که در هر درجه کلسینه سنتز شده‌اند، آلفا اکسید آهن بوده و در دمای  $800^\circ\text{C}$  هیچ جهت کریستال ۰۰۶ و موقعیت زاویه ( $63/99^\circ$ ) به عنوان نقص کریستال و ناخالصی مشاهده نشد.



شکل ۴: تصاویر TEM نانوذرات آلفا اکسید آهن سنتزی pH مختلف (a) ۶، (b) ۷، (c) ۸ و (d) ۹.



شکل ۳: تصاویر SEM نانوذرات آلفا اکسید آهن سنتزی pH مختلف (a) ۶، (b) ۷، (c) ۸ و (d) ۹.

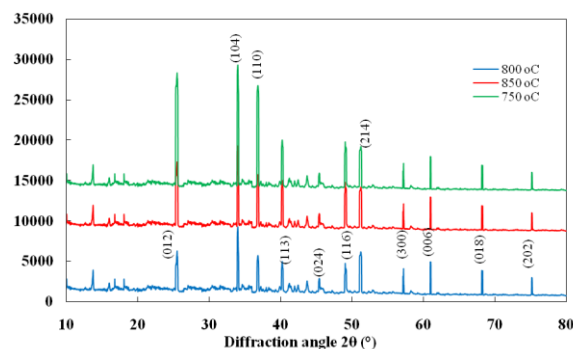
مطابق شکل ۴، سطح آلفا اکسید آهن در مقیاس  $200\text{ nm}$  نشان دهنده سنتز این کاتالیست در مقیاس نانو در همه pHها می‌باشد. همچنین در سطح آلفا اکسید آهن، سطح یکنواخت و همگن تری از نانوذرات در pH برابر ۹ مشاهده می‌شود. البته در شکل ۴ ذراتی با سایز کمتر از  $50\text{ nm}$  دیده می‌شوند که در شکل مشخص شده‌اند.

در این تحقیق، دمای کلسیناسیون و اثر آن بر تشکیل نانوذره آلفا اکسید آهن نیز مورد بررسی قرار گرفت. فاز محصولات در درجه حرارت‌های مختلف کالسیناسیون نیز توسط XRD مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. شکل ۵ الگوی پراش

نانو ذره آلفا اکسید آهن تمایل به رسیدن به سطح بالاتری از رنگ قرمز مارون با افزایش درجه حرارت کلسیناسیون دارد، همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶: سنتز نانوذرات آلفا اکسید آهن در دماهای کلسینه الف (۷۵۰، ب) ۸۰۰ و ج) ۸۵۰.



شکل ۵: الگوی پراش XRD شش ضلعی نانوذرات آلفا اکسید آهن در دماهای مختلف.

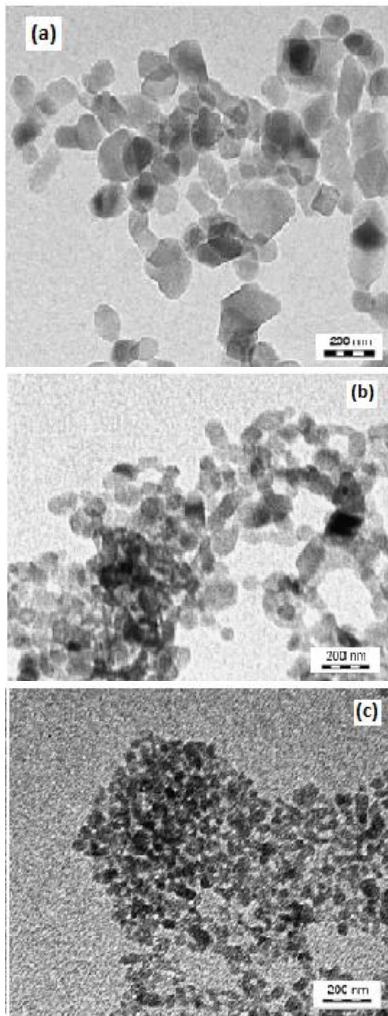
بالاترین شدت XRD محصول در دمای ۷۵۰ °C بدست آمد. این نتیجه نیز در مورد رنگ نیز قابل مشاهده است. تغییر رنگ توسط  $a^*$  (میزان قرمزی) و  $b^*$  (درجه زردی) نشان داده شده است. رنگ‌های نانوذره آلفا اکسید آهن از لحاظ درجه، زردی، کمترین میزان و قرمزی بالاترین مقدار را دارد. در دمای ۷۵۰ °C، میزان زردی پایین‌ترین مقدار را نسبت به دیگر دماها دارد، تفاوت در خطوط  $a^*$  و  $b^*$  بطور قابل توجهی مشاهده می‌شود. شکل ۶ نانوذرات سنتز شده آلفا اکسید آهن را در دماهای ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ °C نشان می‌دهد.

جدول ۳: نتایج مشخصات نانوذرات در دماهای کلسینه مختلف ۱.

T(°C)	مقدار رنگ					میانگین اندازه دانه (nm)	محصول
	L*	C*	H <sup>0</sup>	a*	b*		
۷۵۰	۳۴/۱	۲۲/۶	۳۰/۵	۱۹/۵	۱۱/۵	± ۱/۲ ۱۰۲/۵۸	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۸۰۰	۳۴/۶	۲۴/۱	۳۲/۶	۲۰/۳	۱۳/۰	± ۱/۲ ۹۶/۲۱	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۸۵۰	۳۴/۵	۲۳/۴	۳۲/۸	۱۹/۷	۱۲/۷	± ۱/۳ ۸۷/۳۷	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

بر اساس این اطلاعات، درجه روشنی در دمای ۷۵۰ °C کمتر از بقیه دماها دیده می‌شود و تفاوت در رنگ بر روی اندازه نانوذرات نیز تاثیر می‌گذارد. جدول ۳ نتایج مشخصات نانوذره آلفا اکسید آهن را نشان می‌دهد.

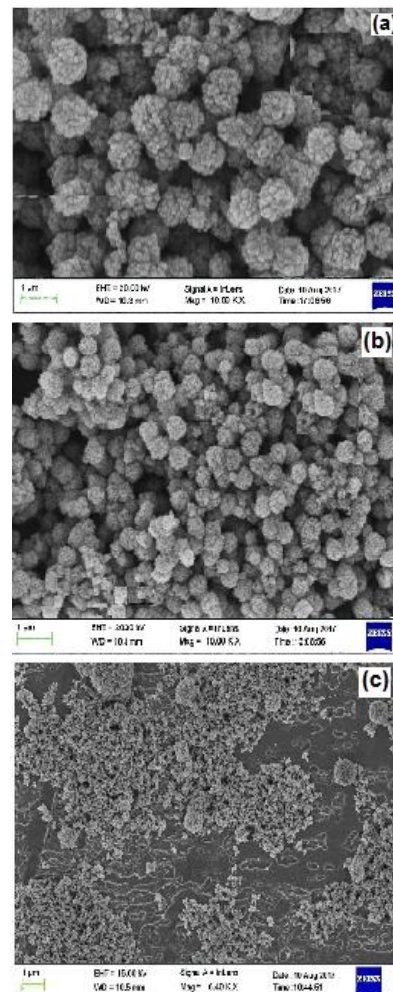
آلفا اکسید آهن در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  دارای شکل کروی و مکعبی و توزیع اندازه ذرات غیریکنواخت است. البته نوع شکل و توزیع اندازه ذرات بر رنگ نانو ذره آلفا اکسید آهن تأثیر می گذارند. شکل های ۸ تصاویر TEM مربوط به نانو ذرات اکسید آهن را در دماهای مختلف نشان می دهد.



شکل ۸: تصاویر TEM نانو ذرات آلفا اکسید آهن سنتزی در دماهای مختلف (a)  $750^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $800^{\circ}\text{C}$  و (c)  $850^{\circ}\text{C}$ .

مطابق شکل های (۸)، سطح آلفا اکسید آهن در مقیاس  $200\text{ nm}$  نشان دهنده سنتز این ترکیب در مقیاس نانو در همه دماها می باشد. همچنین در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  (شکل b) آلفا اکسید آهن سطح یکنواخت و همگن تری را دارا می باشد. البته ذراتی با سایز کمتر از  $50\text{ nm}$  دیده می شوند که در شکل مشخص شده اند.

بالاترین درجه روشنی، قرمزی و رنگ در  $850^{\circ}\text{C}$  بدست می آید، که این احتمالاً به علت ناخالصی ها و نقص کریستالی است. حرکت الکترون بین این حالت به رنگ و فلورسنت تأثیر می گذارد. لذا بالاترین درجه زردی در  $850^{\circ}\text{C}$  به دلیل کوچک بودن متوسط اندازه دانه بود، بر خلاف کمترین میزان زردی که در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  بود که بزرگتر بودن متوسط اندازه ذرات نسبت به دماهای دیگر اتفاق افتاد.



شکل ۷: تصاویر SEM نانو ذره آلفا اکسید آهن سنتزی در دماهای مختلف (a)  $750^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $800^{\circ}\text{C}$  و (c)  $850^{\circ}\text{C}$ .

همانطور که در شکل (۷) نیز مشاهده می شود نانو ساختارها کروی و مکعبی شکل هستند. در شکل b مورفولوژی نانو ذره آلفا اکسید آهن در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  کروی شکل و توزیع اندازه ذرات یکنواخت تر نسبت به سایر دماها است. ذرات

برای بررسی مساحت سطح پودر نانو ذره آلفا اکسید آهن، از آن آنالیز BET به عمل آمد.

جدول ۴: مساحت سطح نانوذره  $\alpha$  اکسید آهن در pHهای مختلف.

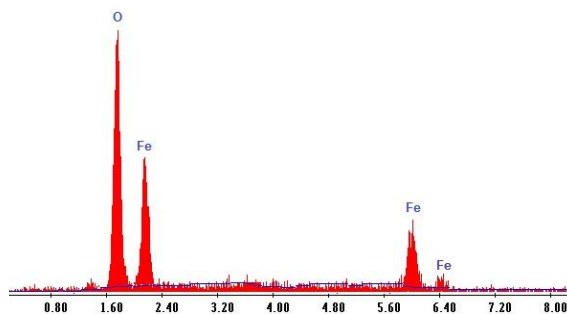
pH	مساحت (m <sup>2</sup> /g)	مورفولوژی	حجم (cm <sup>3</sup> /g)
۶	۱۵/۹	پودری	۰/۱۵
۷	۳۰/۹	پودری	۰/۱۶
۸	۴۲/۶	پودری	۰/۱۸
۹	۴۴/۴	پودری	۰/۲۲

مطابق جدول ۴، مساحت سطح آلفا اکسید آهن، ماکزیمم سطح در حدود ۴۴/۴m<sup>2</sup>/g در pH برابر ۹ بدست آمد. بنابراین می توان نتیجه گرفت نانوذره آلفا اکسید آهن در pH برابر ۹ مساحت بیشتری در مقایسه سایر pHها دارد.

با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس از نمونه نانوذره آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز در دمای ۸۰۰ °C آنالیز شد. شکل ۱۱ مقایسه الگوی پراش نانو ذره آلفا اکسید آهن و نانوذره آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز را نشان می دهد که موقعیت پیک ها مشابه با استاندارد  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO<sub>2</sub> می باشد. سطح کریستالی آلفا اکسید آهن ۰۱۲، ۰۱۰۴، ۰۱۱۰، ۰۰۶، ۰۱۱۳، ۰۲۰۲، ۰۲۴، ۰۱۱۶، ۰۱۸، ۰۲۱۴ و ۳۰۰ است که نشان می دهد که نمونه سنتز شده، آلفا اکسید آهن بوده و در دمای ۸۰۰ °C هیچ جهت کریستال ۰۰۶ و موقعیت زاویه (۶۳/۹۹°) به عنوان نقص کریستال و ناخالصی مشاهده نشد. همچنین سطح کریستالی آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز ۰۱۰۱، ۰۱۰۳، ۰۱۱۱، ۰۲۰۰، ۰۲۲ و ۳۱۱ است که نشان می دهد که نمونه سنتز شده، آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز می باشد و به عنوان نقص کریستال و یا ناخالصی در نمونه مشاهده نشد.

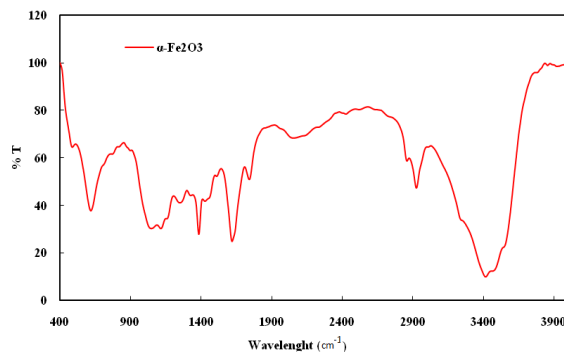
همانطور که در شکل ۱۱ نیز مشاهده شد پیک هایی در محدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه (بر حسب 2 $\theta$ ) داده است که با استاندارد JCPDS:No.1272-21 در موافقت با حضور فاز اکسید منگنز در ساختار کاتالیست نانوذره آلفا اکسید آهن مطابقت دارد.

شکل ۹ تصویر EDX نانوذرات آلفا اکسید آهن را نشان می دهد که در آن وجود عناصر آهن و اکسیژن قابل مشاهده است.



شکل ۹: نمودار EDX نانوذرات آلفا اکسید آهن.

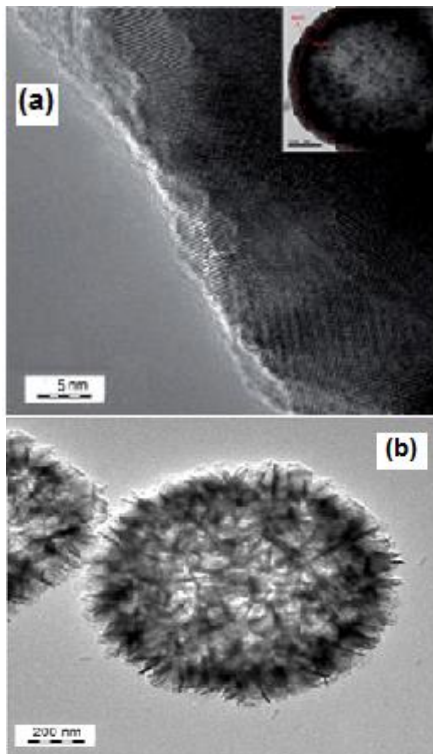
شکل ۱۰ آنالیز FTIR نانوذره آلفا اکسید آهن را نشان می دهد.



شکل ۱۰: آنالیز FT-IR نانوذره آلفا اکسید آهن.

با طیف FTIR مربوط به نانوذره آلفا اکسید آهن در شکل ۱۰ آورده شده است. طیف دیده شده در ۴۶۶ cm<sup>-1</sup> و ۵۷۲ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی باندهای Fe<sup>3+</sup>-O<sub>2</sub><sup>-</sup> و تتراهدرال (FeO<sub>4</sub>) و اکتاهدرال (FeO<sub>6</sub>) است که مطابقت دارد. سه موج شدید در ۲۹۲۳، ۳۴۴۵ و ۱۶۳۴ cm<sup>-1</sup> مشاهده شده که مربوط به ارتعاشات نامتقارن و تغییر شکل مولکول آب جذب شده فیزیکی بر روی نمونه های آماده شده می باشد. مشخصات باندهای کششی OH<sup>-</sup> در ۳۵۷۴ و ۶۳۲ cm<sup>-1</sup> اندازه گیری می شود.

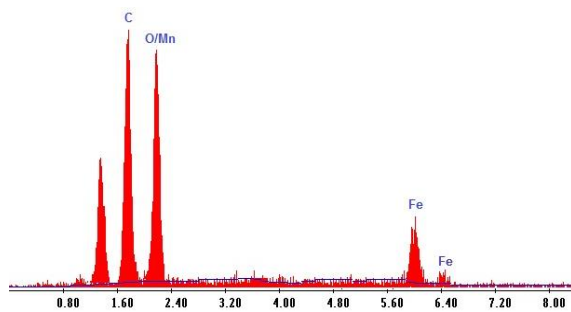




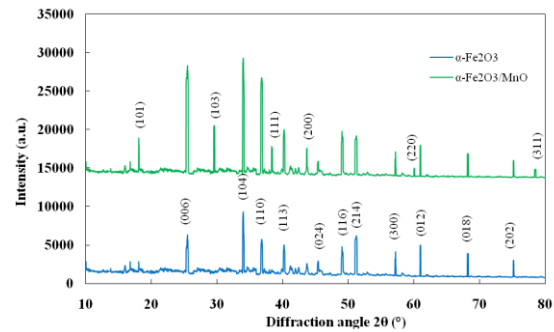
شکل ۱۳: تصاویر TEM (a, b) نانوذرات اکسید آهن/اکسید منگنز.

مطابق شکل‌های ۱۳ (a و b)، نانو ساختار کروی مشاهده شده نشان از قرار گرفتن پوششی از اکسید منگنز بر روی نانوذرات آلفا اکسید آهن است که اندازه این نانوساختار در مقیاس ۵۰ nm و ۲۰۰ nm می‌باشد. همچنین توزیع یکنواخت و همگنی از ذرات اکسید منگنز در سطح آلفا اکسید آهن سطح مشاهده می‌شود. البته ذراتی با سایز کمتر از ۵۰ nm دیده می‌شوند که در شکل مشخص شده‌اند.

تصویر EDX نانوذرات آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز در شکل ۱۴ نشان دهنده حضور عناصر آهن و اکسیژن و منگنز در ترکیب سنتز شده است.

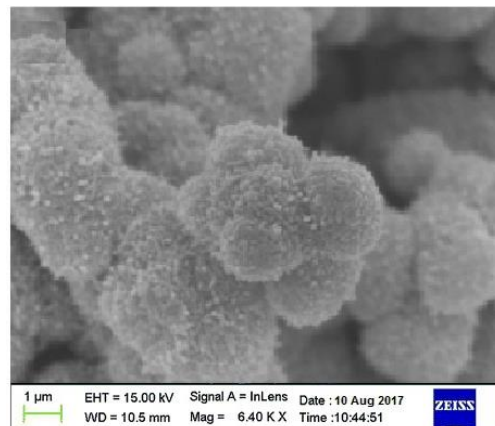


شکل ۱۴: نمودار EDX نانوذرات آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز.



شکل ۱۱: مقایسه الگوی پراش XRD نانوذرات آلفا اکسید آهن و آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز.

اما مقدار پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک برای پیک‌های آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز بیشتر از خود آلفا اکسید آهن می‌باشد. الگوی XRD دقیقاً با فاز آلفا اکسید آهن منطبق است که نشان می‌دهد، وارد کردن اکسید منگنز در ساختار اکسید آهن، فاز بلوری آن را تغییر چندانی نمی‌دهد. شکل ۱۲ تصویر SEM نانوذره آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲: تصویر SEM نانو ذره آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز.

شکل ۱۲ تصویر SEM نانوساختار را در مقیاس ۱ μm را نشان می‌دهد که در آن همه نانوساختارها کروی شکل و اندازه ذرات یکنواخت‌تر است. همچنین مطابق شکل، پوشش یکنواخت ذرات اکسید منگنز بر نانوذرات آلفا اکسید آهن قابل مشاهده است. شکل ۱۳ تصاویر TEM مربوط به نانوذرات آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز را نشان می‌دهد.

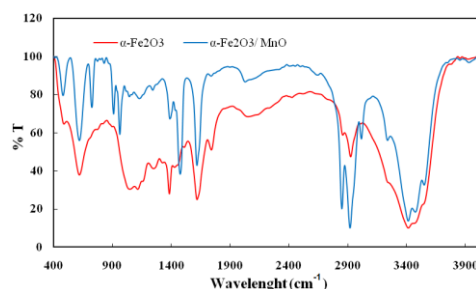
بر رنگ نانوذره آلفا اکسید آهن تأثیر می‌گذارند. توزیع اندازه ذرات در pH برابر ۹ بهتر از pH برابر ۶ است، بنابراین درجه روشنی، درجه قرمزی و رنگ در pH برابر ۹ بهتر از سایر pHها است.

در آنالیز EDX به خوبی مشاهده می‌شود که عناصر آهن و اکسیژن در نمونه‌ها وجود دارند و این بدان معنا است که در فرآیند ساخت نمونه‌ها، از این عناصر استفاده شده است. مورفولوژی نانوذره آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز کروی است و اندازه ذرات یکنواخت‌تر است. همچنین مطابق تصاویر SEM و TEM، وجود نانوذرات اکسید منگنز در ساختار نانوذرات آلفا اکسید آهن قابل مشاهده است. سطح اکسید منگنز بر روی نانوذرات آلفا اکسید آهن در مقیاس ۲۰۰ nm و ۵ نشان‌دهنده سنتز اکسید منگنز همراه با نانوذره آلفا کسید آهن در مقیاس نانو می‌باشد.

## مراجع

- [1] S. Sun, H. Zeng, *Journal of American Chemical Society*, **124**, 2002, 8204.
- [2] Y. Hou, X. Li, Q. Zhao, X. Quan, G. Chen, *Environmental Science and Technology*, **44**, 2010, 5098.
- [3] S. Abedini Khorrami, A.A. Mehrdad. Sharif, M. Abdizadeh, *Middle-East Journal of Scientific Research*, **11**, 2012, 1202.
- [4] R. Jayaprakash, M.S. Seehra, T. Prakash, S. Kumar, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **74**, 2013, 943.
- [5] S.J. Azhagushanmugama, N. Suriyanarayananb, R. Jayaprakash, *Physics Procedia*, **49**, 2013, 44.
- [6] G. Nabyouni, A. Shabani, S. Karimzadeh, J. Ghasemi, H. Ramazan, *Journal of Materials Science Electronics*, **26**, 2015, 5677.
- [7] J. Liu, S. Yang, W. Wu, Q. Tian, S. Cui, Z. Dai, F. Ren, X. Xiao, C. Jiang, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **3**, 2015, 2975.
- [8] E.C. Abenojar, S. Wickramasinghe, S. Samia, *Progress in Natural Science: Materials International*, **26**, 2016, 440.
- [9] M. Zhang, J. Sha, M., Xiaoying L. Enzo; S. Chunsheng; Li, Jiajun; He, Chunnian; Li, Qingfeng, Z. Naiqin, *Journal of Alloys and Compounds*, **696**, 2017, 956.
- [10] M. Lin, E. Ye, J. Zhang, *Progress in Natural Science: Materials International*, **29**, 2019, 685.
- [11] L. He, H. Wu, W. Zhang, X. Bai, J. Chen, M. Ikram, R. Wang, K. Shi, *Journal of Hazardous Materials*, **405**, 2021, 124252.
- [12] Q. Ma, H. Li, Y. Liu, M. Liu, X. Fu, S. Chu, H. Li, J. Guo, *Current Applied Physics*, **21**, 2021, 161.
- [13] R. Nikama, S. Rayaprolb, S. Mukherjeeb, S.D. Kaushikb, P.S. Goyal, P.D. Babub, S. Radhac, V. Siruguri, *Physica B: Condensed Matter*, **574**, 2019, 1.
- [14] Y. Liu, F. Lu, Y. Tang, M. Liu, F. Feng Tao, Y. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **261**, 2020, 118219.

شکل ۱۵ آنالیز FTIR نانوذره آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز را نشان می‌دهد.



شکل ۱۵: مقایسه آنالیز FT-IR نانوذره آلفا اکسید آهن/اکسید منگنز.

طیف FTIR مربوط به نانوذره آلفا اکسید آهن در شکل ۱۵ آورده شده است. طیف دیده شده در  $466 \text{ cm}^{-1}$  و  $572 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی باندهای  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}_2^-$  در تتراهدرال ( $\text{FeO}_4$ ) و اوکتاهدرال ( $\text{FeO}_6$ ) است که مطابقت دارد. سه موج شدید در  $3445$ ،  $2923$  و  $1634 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده که مربوط به ارتعاشات نامتقارن و تغییر شکل مولکول آب جذب شده فیزیکی بر روی نمونه‌های آماده شده می‌باشد. مشخصات باندهای جذب کششی  $\text{OH}^-$  در  $3574$  و  $632 \text{ cm}^{-1}$  اندازه‌گیری می‌شود همچنین پیک دیده شده در  $700$  و  $713 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به باندهای کششی Mn-O می‌باشد و طیف دیده شده در  $1583$  و  $1640 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به باندهای کششی C=C و C-O می‌باشد.

## ۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با روش استراتژی آسان و راحت و بر اساس روش هیدروترمال برای آماده‌سازی نانوذرات مغناطیسی منگنز دار شده با حساسیت مغناطیسی بالا هسته-پوسته صورت پذیرفت. مورفولوژی نانوذره آلفا اکسید آهن در pH برابر ۹ کروی است و اندازه ذرات یکنواخت‌تر نسبت به مقادیر pH برابر ۶ است. ذرات آلفا اکسید آهن در pH برابر ۶ دارای شکل کروی و شکل مکعبی هستند و توزیع اندازه ذرات یکنواخت نیست که مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات