

سنتر تک مرحله‌ای نانوذرات فریت کبالت به روش رسوب‌دهی شیمیایی

موسی نظری^۱، روح‌الله جعفرآزاد^۲ و صاحبعلی منافی^{۳*}

۱- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران

۲- دانشگاه جامع امام حسین (ع)، گروه شیمی

۳- گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۱/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۲/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۳/۱۵

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت با استفاده از روش تک مرحله‌ای رسوب‌دهی شیمیایی در دمای اتاق و زمان کمتر از یک ساعت تهیه شد. نانوذرات فریت کبالت با استفاده از نمک‌های کلرید آهن (III)، سولفات کبالت و عامل رسوب دهنده آمونیوم تهیه شدند. ساختار و توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی سطح این نانوذرات با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و همچنین اثرات خاصیت مغناطیسی (VSM) مورد مطالعه قرار گرفت. طیف XRD به وضوح تشکیل فاز ذرات فریت کبالت و عدم هر گونه فاز دیگری از اکسید آهن را مورد تایید قرار داد. تصاویر TEM توزیع منسجمی از اندازه ذرات تشکیل شده را نمایش داد. میانگین اندازه این ذرات ۲۰ nm گزارش شد. VSM نانوذرات فریت کبالت نشان دهنده خاصیت فرومغناطیسی ذرات بود که بیانگر تشکیل نانوذرات فریت کبالت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات فرومغناطیسی، رسوب‌دهی شیمیایی، اکسید آهن، فریت کبالت.

۱- مقدمه

مغناطیسی در جهت موازی و عکس یکدیگر قرار گرفته‌اند، ولی با یکدیگر برابر نیستند و به صورت کامل یکدیگر را حذف نمی‌کنند.

در مقیاس ماکروسکوپی، مواد فری مغناطیس دارای مغناطیس شوندگی خودبخودی در زیر دمای کوری بوده و دارای منحنی پسماند می‌باشند. فریت‌های نرم با فرمول شیمیایی $MO \cdot Fe_2O_3$ (M) عنصر انتقالی است و فریت‌های سخت با فرمول شیمیایی $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (M=Mg, Ni, Cu, $MO \cdot 6Fe_2O_3$) مثال‌هایی از مواد فری مغناطیس هستند. در شکل ۱ نمودار گشتاورهای فری مغناطیسی نشان داده شده است [۱].

در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو و توانایی این فناوری در ابداع ابزار و سیستم‌های نوین، محققان دریافته‌اند که خواص فیزیکی و شیمیایی مواد در حالت توده‌ای متفاوت از خصوصیات آن‌ها در مقیاس کوچک است. نانوذرات مغناطیسی نظیر فریت‌های اسپینلی با ترکیب شیمیایی MFe_2O_4 نیز به دلیل بروز خواص ویژه‌ای که متفاوت با نمونه‌های توده‌ای می‌باشد، تاکنون بطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. منظور از مواد فری مغناطیس، موادی هستند که در آن گشتاورهای

* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

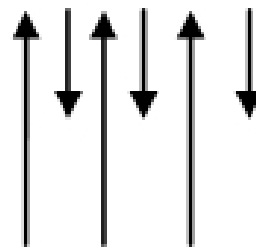
تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: manafi@iaiu-shahrood.ac.ir

مزایایی از جمله تولید در مرحله، استفاده از راکتورهای بزرگتر، کنترل هسته‌زایی بهتر، پخش شدن بهتر ذرات، تقریباً بدون آلودگی، سرعت بالاتر واکنش، دمای واکنش پایین‌تر، عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت و پیشرفته است [۳۰]. پودرهای تولید شده بوسیله فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی آگلومره نبوده، با این حال دانه ریز، با خلوص بالا، مورفولوژی کنترل شده، دارای توزیع اندازه ذرات باریک و شامل تک بلورها می‌باشد. هدف از انجام این پژوهش تولید تک مرحله‌ای نانوذرات فریت کبالت با روش رسوب‌دهی شیمیایی می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد استفاده شده برای سنتز این ترکیب عبارتند از: آمونیاک ۲۵٪، (NH₄OH)، سولفات کبالت ۷ آب آمونیاک (CoSO₄.7H₂O)، کلرید آهن (III) (FeCl₃)، اسید کلریدریک با خلوص ۲۵٪، (HCl)، اتانول، آب مقطر دی‌یونیزه که همگی از شرکت مرک، با خلوص بالا خریداری شد.

ابتدا محلول اسید کلریدریک را با غلظت ۲ مولار توسط آب مقطر دی‌یونیزه به حجم رسانیده و سولفات کبالت با غلظت‌های ۱ و ۲ مولار و همچنین کلرید آهن ۳ را با غلظت‌های متفاوت ۱ و ۲ مولار بوسیله اسید کلریدریک ۲ مولار به حجم رسانده و سپس محلول تهیه شده کلرید آهن و سولفات کبالت را با نسبت‌های حجمی متفاوت (۰/۲، ۰/۵ و ۱) باهم مخلوط کرده و حدود ۱۵ min این مخلوط را بوسیله همزن مغناطیسی بهم زده و آمونیاک با غلظت‌های متفاوت (۰/۵، ۰/۷ و ۱) توسط آب مقطر دی‌یونیزه به حجم رسانیده و بعد از مدت ۱۵ min همزدن محلول آمونیاک را به صورت قطره قطره در حالیکه مخلوط همزده شده به آن اضافه شده تا اینکه pH مخلوط از حالت اسیدی خارج شده و به حالت بازی برسد و با یک آهنربای مغناطیسی در بالای مخلوط قرار داده و زمانیکه در مخلوط حالت موجی ایجاد شد نشان از اثر وجود میدان مغناطیسی است و در آن هنگام همزمان، همزدن مخلوط و آمونیاک را قطع کرده و رسوب قهوه‌ای رنگی تولید شده و حدود ۲ لیتر آب مقطر اضافه کرده و ظرف حاوی مخلوط را به مدت ۱ ساعت بر روی یک آهنربای قوی و

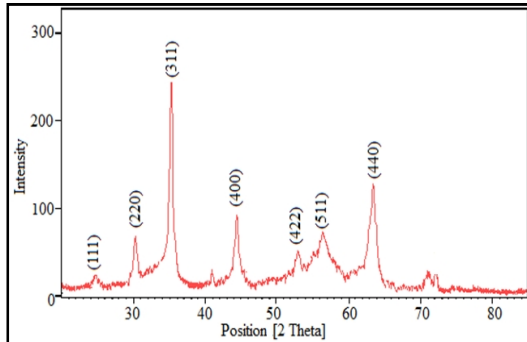


شکل ۱: نمودار گشتاورهای مغناطیسی [۱].

فریت کبالت به عنوان یک ماده فری مغناطیسی به دلیل خصوصیتی مثل ناهمسانگردی مغناطوبلوری بالا و میدان پسماندزدای مغناطیسی بالا در دمای اتاق، آهنربایش اشباع متوسط، سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی خوب، مقاومت الکتریکی خیلی بالا و مغناطوکنش بالا یک کاندید مناسب برای بسیاری از کاربردها از جمله فتوکاتالیست‌های مغناطیسی، آهنرباهای فرکانس بالا، سیستم‌های ذخیره کننده اطلاعات، هسته‌های بالک مغناطیسی، جاذب‌های ماکروویو و کاربردهای زیست پزشکی مثل تحویل دارو، تصویربرداری تشدید مغناطیسی و زیست سنسورها می‌باشد. همچنین به دلیل پایداری حرارتی بالا و فعالیت کاتالیزوری موثر، به عنوان کاتالیزور در تجزیه گازهای آلاینده و در احیای گاز هیدروژن و به عنوان حسگر در تشخیص گازهای مختلف بکار می‌رود [۲،۳].

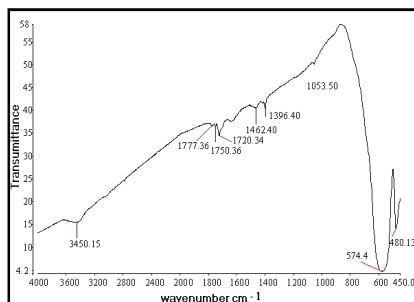
این ماده دارای ساختار اسپینلی جزئی معکوس است و توزیع کاتیون‌ها در آن را می‌توان با رابطه $[Co_{1-x}Fe_x]A[Co_xFe_{2-x}]BO_4$ نمایش داد. که A جایگاه زیر ساختار چهار وجهی و B جایگاه زیرساختار هشت وجهی در ساختار اسپینلی است. پارامتر x پارامتر توزیع نام دارد و مقادیر مختلفی بین صفر و یک را می‌پذیرد. مقدار صفر مربوط به ساختار اسپینل مستقیم و مقدار یک مربوط به ساختار اسپینل معکوس است. بسته به شرایط ساخت، این ماده دو ساختار مکعبی و تتراگونال خواهد داشت. اندازه ریخت‌شناسی و توزیع مناسب نانوذرات فریت کبالت به روش تولید آنها بسیار وابسته است [۲،۳]، از این‌رو روش‌های مختلفی جهت سنتز این نانوذرات وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌های سل-ژل [۷-۴]، روش هیدروترومال [۱۰-۸] آلیاژسازی مکانیکی [۱۵-۱۱]، روش احتراقی [۲۱-۱۶] و رسوب‌دهی شیمیایی [۲۹-۲۲]، که در میان روش‌های فوق روش رسوب‌دهی شیمیایی دارای

بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه تفریق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشند. طبق رابطه ۱ میانگین ابعاد کریستالی پودر فریت کبالت سنتز شده در حدود ۳۵ nm بدست آمد.



شکل ۲: نتایج آنالیز XRD نانوذرات فریت کبالت.

شکل ۳ طیف FT-IR نانوذرات فریت کبالت را نشان می‌دهد. که پیک جذب شده در 574 cm^{-1} مربوط به گروه ارتعاشی (FeO) و پیک‌های جذب شده در 480 cm^{-1} ، مربوط به فریت کبالت خالص می‌باشد. پیک جذب بسیار قوی در $3600-3170 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد که مربوط به گروه هیدروکسید (O-H) می‌باشد. همچنین پیک 1629 cm^{-1} مربوط به گروه (O-H) آب (H_2O) می‌باشد. وجود پیک‌های بسیار ریز در محدوده $1873-1676 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به $\text{C}=\text{O}$ ، پیک‌های 1550 cm^{-1} ، 1331 cm^{-1} ، 1196 cm^{-1} مربوط به C-O و پیک 1440 cm^{-1} مربوط به CH_3 می‌باشند [۳۳-۳۶]. هیچ گونه پیکی که نشان دهنده ناخالصی اعم از گروه‌های کلریدی و آمونیوم در نمونه باشد در طیف FT-IR مشاهده نشد. که نشان از سنتز خوب نانوذرات فریت کبالت است.



شکل ۳: طیف FTIR نانوذرات فریت کبالت آماده‌سازی شده با 200 mg KBr.

بزرگ قرار داده تا ذرات حاوی اکسید آهن به کف ظرف چسبیده و سپس آب بالای این رسوبات را بوسیله یک لوله خارج کرده و این عمل شستشو را ۳ مرتبه انجام داده و سپس رسوب ته ظرف را بوسیله دستگاه فیلتر خلاء جداسازی کرده و سپس رسوب بوسیله اتانول شستشو داده شد تا مواد آلی ناخالص موجود در رسوب از بین برود و سپس رسوب نهایی در آون به مدت ۸ ساعت در دمای 70°C خشک شد. سپس ماده خشک شده به داخل هاون منتقل داده شد و کاملاً پودر گردید.

پراش اشعه ایکس نمونه‌ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (مدل Philips, X, Pert-MPD) با طول موج اشعه ایکس $\text{CuK}\alpha$ برابر با 1.54 \AA با سرعت زاویه‌ای دو درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. تغییرات ساختاری پودر با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) و در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ و با به کارگیری KBr به عنوان استاندارد بررسی گردیدند. جهت بررسی ریزساختار پودرها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Oxford, S-360) و به منظور تعیین اندازه ذرات پودر آنالیز TEM توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (CM-120 PW6031/10) و به منظور تعیین بررسی رفتار مغناطیسی پودر سنتز شده از دستگاه VSM (Vibrating Sample Magnetometer) استفاده شد.

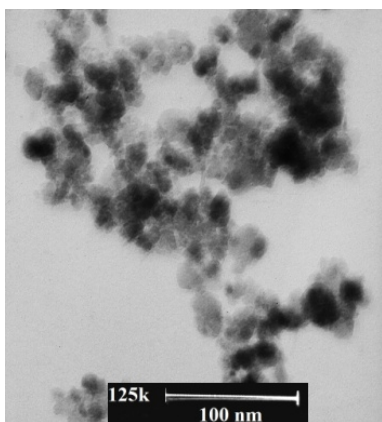
۳- نتایج و بحث

برای تعیین فاز و اندازه کریستالی پودر نانوذرات فریت کبالت سنتز شده، طیف XRD گرفته شد. شکل ۲ طیف XRD نمونه را نشان می‌دهد. پیک‌های حاصل با پیک‌های استاندارد (JCPDS 22-1086) فریت کبالت مطابقت خوبی دارد [۱۵،۳۱]. میانگین اندازه دانه پودر، بر اساس الگوی پراش اشعه X بوسیله فرمول شرر طبق معادله ۱ تخمین زده می‌شود [۳۲]:

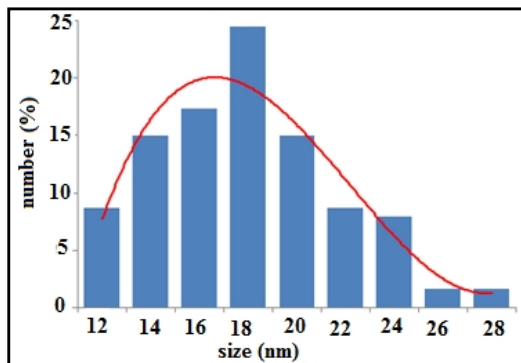
$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که D اندازه کریستالیت‌ها بر حسب nm، λ طول موج اشعه ایکس بر حسب nm و مقدار آن 0.154 ، β پهنای

حاصل از بررسی میکروسکوپ الکترونی عبوری و همچنین نمودار توزیع دانه بندی نانوذرات نشان می‌دهد که میانگین اندازه ذرات ۲۰ nm بدست آمده و ذرات به شکل کروی می‌باشند. دلیل اختلاف شکل ذرات در میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری، این است که در بررسی میکروسکوپ الکترونی عبوری آماده‌سازی توسط دستگاه آلتراسونیک انجام شده و ذرات از همدیگر جدا شده در نتیجه شکل نامنظمی که در میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده بر اثر دستگاه آلتراسونیک از بین رفته و شکل ذرات بهتر گزارش شده است.



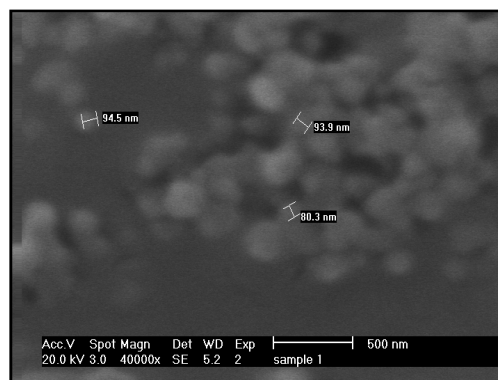
شکل ۵: تصویر TEM نانوذرات فریت کبالت.



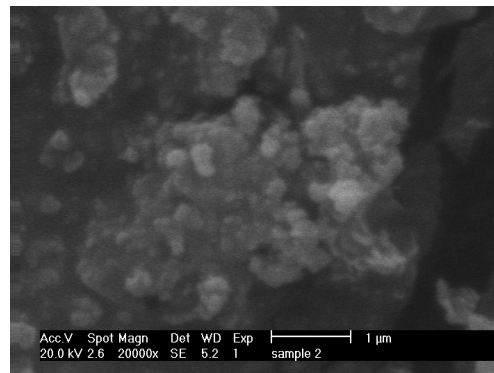
شکل ۶: نمودار توزیع دانه‌بندی نانوذرات فریت کبالت.

شکل ۷ نمودار مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت را نشان می‌دهد. که اشباع مغناطیسی در میدان خارجی پایینی برابر $48/5 \text{ emu/g}$ اتفاق افتاده و پسماند مغناطیسی 85 Oe که در مقابل میدان 8000 Oe که به آن اعمال شده قابل چشم‌پوشی است. نتایج نشان داد نانوذرات فریت کبالت دارای خاصیت فرومغناطیسی می‌باشند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است تصاویر بیانگر آگلومراسیون شدید نانوذرات می‌باشد که این آگلومره شدن تا حد زیادی ناشی از سطح زیاد و میانکنش مغناطیسی بین آنها می‌باشد. همچنین تصاویر بیانگر تشکیل نانوذراتی با ابعاد کوچکتر از 100 nm می‌باشد همانطوری که در شکل مشاهده می‌شود کریستال‌ها به شکل کروی بوده که در بعضی نقاط به صورت آگلومره در آمده‌اند.



(a)



(b)

شکل ۴: تصاویر SEM از فریت کبالت با بزرگنمایی (a) $4000\times$ و (b) $20000\times$.

شکل ۵ تصویر TEM نانوذرات فریت کبالت را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص است نانوذرات فریت کبالت دارای مورفولوژی کروی است. شکل ۶ نمودار نرمال توزیع دانه‌بندی نانوذرات فریت کبالت را نشان می‌دهد. میانگین نانوذرات فریت کبالت 20 nm بدست آمد که توافق مناسب با نتایج بدست آمده با آنالیز XRD را دارد. همانطوری که از نمودار توزیع دانه‌بندی مشاهده می‌شود نمودار توزیع به صورت همگن است که نشان دهنده توزیع خوب و یکنواخت نانوذرات سنتز شده می‌باشد. نتایج

حرارتی، حلال آلی، دمای بسیار بالا، فرآیند شیمیایی پیچیده امکان تولید این نانوذرات را در مقیاس‌های بالا فراهم می‌سازد. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی نشان می‌دهند که فریت کبالت متعلق به مواد فری مغناطیس نرم می‌باشد و مغناطیس اشباع نمونه پودر سنتز شده $48/5$ (emu/g) و پسماند مغناطیسی 85 (emu/g) می‌باشد. یافته‌های این تحقیق می‌تواند در سطح تجاری برای دستیابی به پودرهایی در ابعاد نانومتری مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

وظیفه خود می‌دانیم که از کارشناسان محترم آزمایشگاه دانشگاه جامع امام حسین (ع) که ما را در انجام این پروژه یاری نمودند تشکر و قدردانی نمائیم.

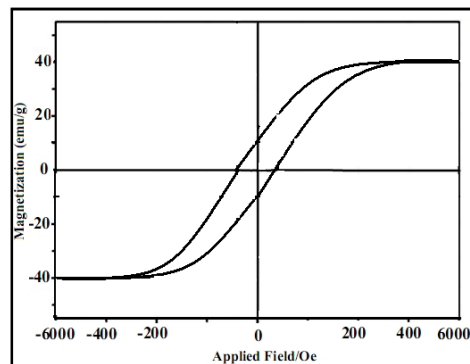
مراجع

- [1] A.S. Teja, P.Y. Koh, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **55**, 2009, 22.
- [2] S. Tao, F. Gao, X. Liu, O. Toft, *Materials Science and Engineering B*, **77**, 2000, 172.
- [3] I. Nedkov, R.E. Vandenberghe, T. Marinova, P. Thaidades, T. Merodiiska, I. Avramova; *Applied Surface Science*, **253**, 2006, 2589.
- [4] T. Meron, Y. Rosenberg, Y. Lereah, G. Markovich, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **292**, 2005, 11.
- [5] C. Cannas, A. Falqui, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, *Journal of Nanoparticle Research*, **267**, 2006, 255.
- [6] P. Lavela, J.L. Tirado, *Journal of Power Sources*, **172**, 2007, 379.
- [7] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, *Materials Letters*, **60**, 2006, 3548.
- [8] G.B. Ji, S.L. Tang, S.K. Ren, F.M. Zhang, B.X. Gu, Y.W. Du, *Journal of Crystal Growth*, **270**, 2004, 156.
- [9] S. Teja, P. Wilkinson, J. Zhang, *Fluid Phase Equilibria*, **210**, 2003, 307.
- [10] D. Zhao, X. Wu, H. Guan, E. Han, *J. of Supercritical Fluids*, **42**, 2007, 226.
- [11] M. Grigorova, H.J. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, L.I.M. Martinez, J.S. Munoz, M. Mikhov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **183**, 1998, 163.
- [12] Y. Shi, J. Ding, H. Yin, *Journal of Alloys and Compounds*, **308**, 2000, 290.
- [13] J. Ding, P.G. McCormick R. Street, *Solid State Communications*, **95**, 1995, 31.
- [14] J. Ding, X.Y. Liu, J. Wang, Y. Shi, *Materials Letters*, **44**, 2000, 19.
- [15] S. Zhao, D. Ma, Hindawi Publishing Corporation, *J. Nanomater.*, **8**, 2010, 28.
- [16] A. Junior, E. Lima, M.A. Novak, P.R. Wells, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308**, 2007, 198.
- [17] S.H. Xiao, W.F. Jiang, L.Y. Li, X.J. Li, *Materials Chemistry and Physics*, **106**, 2007, 82.
- [18] S.D. Bham, P.A. Joy, *Sensors and Actuators A*, **137**, 2007, 256.
- [19] R.S. Biasi, A.B. Figueiredo, C. Larica, *Waves Solid State Communications*, **144**, 2007, 15.

مقدار ممان مغناطیسی تجربی از رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۳۷].

$$\eta_B = \frac{wt. \times M_s}{5585 \times ds} \quad (2)$$

که در رابطه بالا η_B ممان مغناطیسی تجربی، wt. جرم مولی نمونه، ds دانسیته بالک نمونه و M_s مغناطیس اشباع می‌باشند.



شکل ۷: نمودار مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت.

جانمایی یون‌های غیرمغناطیس Co^{2+} به جای یون‌های مغناطیس آهن (Fe^{3+}) در هر دو جایگاه A و B ممکن است باعث تغییر برهمکنش‌های تبدیلی بین جایگاه‌های A و B و در نهایت کاهش ممان مغناطیسی شود. از طرفی با بزرگ شدن سطح نسبت به حجم ممان‌های مغناطیسی بر روی سطح بر روی خط مستقیم واقع نشده و باعث بی‌نظمی اسپینی می‌شود. این امر سبب کاهش ممان مغناطیسی خواهد شد. جدول شماره ۱ ممان مغناطیسی تجربی (η_B) نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱: ممان مغناطیسی تجربی نانوذرات فریت کبالت.

۲۰-۲۷	دمای اتاق ($^{\circ}C$)
۴۸/۵	M_s (emu/g)
۸۵	H_c (Oe)
۵/۴۱	ds (g/cm^3)
۲۳۴/۶۲۰۸	Mw (g/mol)
۰/۳۷۶۶۰۶۵	$(\mu_B) \eta_B$

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات فریت کبالت با اندازه متوسط 20 nm به روش رسوب‌دهی شیمیایی تک مرحله‌ای بدون نیاز به عملیات

- [30] K. Byrappa, Masahiro Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. New Jersey: Noyes, 2001.
- [31] L. Ajroudi, S. Villain, V. Madigou, N. Mliki, C. Leroux, *J. Cryst. Growth*, **312**, 2010, 2465.
- [32] J. H. Wu, S.P. Ko, H.L. Liu, M.H. Jung, J.H. Lee, J.S. Ju, Y.K. Kim, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, **313**, 2008, 268.
- [33] C. Hua, S. Zakaria, R. Farahiyan, L.T. Khong, K.L. Nguyen, M. Abdullah, S. Ahmad, *Sains Malays.*, **37**, 2008, 389.
- [34] C. He, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2008, 2196.
- [35] S. Asuha, H.Y. Zhao, L. Song, O. Tegus, *J. Alloys Compd.*, **472**, 2009, 23.
- [36] C.N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company UK Limited, (1983).
- [37] G.K. Joshi, A.Y. Khot, S.R. Sawant, *Indian J. Phys.*, **62A** 1988, 348.
- [20] Z. Xu, F. Cheng, B. Zhou, C. Liao, C. Yan, *Chinese Science Bulletin*, **46**, 2001, 384.
- [21] S. Amiri, H. Shokrollahi, *Mater. Sci. Eng. C*, **33**, 2013, 1.
- [22] P.P. Hankare, K.R. Sanadi, K.M. Garadkar, D.R. Patil, I.S. Mulla, *Journal of Alloys and Compounds*, **553**, 2013, 383.
- [23] Q. Yuqiu, Y. Haibin, Y. Nan, F. Yuzun, Z. Hongyang *Materials Letters*, **60**, 2007, 3548.
- [24] M.H. Habibi, H.J. Parhizkar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **127**, 2014, 102.
- [25] Y. Cedeno-Mattei, O. Perales-Perez, R. Singhal, M.S. Tomar, F. Roman, *Technical Proceedings*, **4**, 2007, 281.
- [26] Y. Kim, D. Kim, C.S. Lee, *Physica B*, **337**, 2003, 42.
- [27] G.B. Ji, S.L. Tang, S.K. Ren, F.M. Zhang, B.X. Gu Y.W. Du, *Journal of Crystal Growth*, **270**, 2004, 156.
- [28] L.J. Cote, A.S. Teja, A.P. Wilkinson, Z.J. Zhang, *Fluid Phase Equilibria*, **210**, 2003, 307.
- [29] D. Zhao, X. Wu, H. Guan, E. Han, *J. of Supercritical Fluids*, **42**, 2007, 226.