

## سنتز سبز و مشخصه‌یابی نانوذرات فریت کروم-نیکل-کبالت: بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی

حسن خندان فدافان<sup>۱</sup>، امیررضا حاجی محمدی<sup>۱\*</sup>، مریم ابارشی<sup>۲</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

\*Email: [Hajimohammadi49@gmail.com](mailto:Hajimohammadi49@gmail.com)

### چکیده

در این پژوهش، نانوذرات فریت اسپینلی کروم-نیکل-کبالت با فرمول شیمیایی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  به روش هم‌رسوبی شیمیایی با رویکرد سنتز سبز و با استفاده از عصاره اکالیپتوس سنتز شدند. نتایج XRD تشکیل فاز اسپینلی مکعبی تک‌فاز با گروه فضایی Fd-3m و اندازه بلورک حدود ۱۹/۹ nm را تأیید کرد. تصاویر FESEM مورفولوژی تقریباً کروی و توزیع اندازه یکنواخت ذرات با اندازه متوسط ۱۷/۳ nm را نشان دادند. بررسی خواص نوری به کمک UV-Vis و نمودار تائوک، گاف انرژی اپتیکی حدود ۱/۸ eV را نشان داد. اندازه‌گیری حلقه پسماند مغناطیسی به کمک VSM در دمای اتاق، مقادیر  $M_s = 34.9 \text{ emu/g}$ ،  $M_r = 16.24 \text{ emu/g}$  و  $H_c = 2892 \text{ kOe}$  را نتیجه داد. این نتایج نشان می‌دهد که سنتز سبز با عصاره اکالیپتوس روشی کارآمد برای تهیه فریت‌های اسپینلی چندکاتیونی با خواص فیزیکی قابل تنظیم است.

**کلیدواژه‌ها:** نانوذرات فریت اسپینلی، کروم-نیکل-کبالت، سنتز سبز، هم‌رسوبی شیمیایی، خواص مغناطیسی

## Green synthesis and characterization of Cr-Ni-Co ferrite nanoparticles: a study of their structural, optical, and magnetic properties

Hasan, Khandan Fadafan<sup>1</sup>; Amirreza, Hajimohammadi<sup>1,\*</sup>; Maryam, Abareschi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran, Iran

\* Email: [Hajimohammadi49@gmail.com](mailto:Hajimohammadi49@gmail.com)

### Abstract

In this study, chromium-nickel-cobalt spinel ferrite nanoparticles with the chemical formula  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  were synthesized using a chemical co-precipitation method with a green synthesis approach, utilizing eucalyptus extract. XRD results confirmed the formation of a single-phase cubic spinel structure with the Fd-3m space group and a crystallite size of approximately 19.9 nm. FESEM images revealed a nearly spherical morphology and a uniform particle size distribution, with an average particle size of about 17.3 nm. The optical properties, investigated using UV-Vis spectroscopy and the Tauc plot method, showed an optical band gap of approximately 1.8 eV. Magnetic hysteresis loop measurements using VSM at room temperature yielded values of  $M_s = 34.9 \text{ emu/g}$ ,  $M_r = 16.24 \text{ emu/g}$ , and  $H_c = 2892 \text{ Oe}$ . These results indicate that green synthesis using eucalyptus extract is an efficient method for producing multi-cationic spinel ferrites with tunable physical properties.

**Keywords:** Spinel ferrite nanoparticles, Chromium-nickel-cobalt, Green synthesis, Chemical co-precipitation, Magnetic properties

## ۱- مقدمه

در چند دهه اخیر، نانوذرات فریت اسپینلی به دلیل ساختار بلوری انعطاف‌پذیر و برخورداری از مجموعه‌ای از خواص مکانیکی، نوری، شیمیایی، مغناطیسی و الکتریکی قابل تنظیم، مورد توجه گسترده پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱]. خواص این نانوذرات به عواملی نظیر ترکیب شیمیایی، مورفولوژی ذرات و روش سنتز وابسته بوده و این عوامل از طریق تأثیرگذاری بر ساختار بلوری و توزیع کاتیونی، نقش تعیین‌کننده‌ای در رفتار فیزیکی مواد ایفا می‌کنند [۲]. نانوذرات فریت اسپینلی را می‌توان با استفاده از روش‌های متنوعی از جمله احتراق، سل-ژل، هم‌رسوبی شیمیایی، هیدروترمال و میکرومولسیون سنتز نمود که انتخاب روش سنتز نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات، مورفولوژی و ویژگی‌های بلورشناختی این مواد دارد [۳]. این مجموعه خواص بیانگر آن است که فریت‌های اسپینلی به‌عنوان موادی با اهمیت بالا در کاربردهای پیشرفته فناوریانه مطرح هستند. از جمله این کاربردها می‌توان به وسایل ضبط مغناطیسی، فیلترهای با کیفیت بالا، بهبود تضاد در تصویربرداری تشدید مغناطیسی، سامانه‌های ذخیره‌سازی اطلاعات، تجهیزات ریزموج، ترانسفورماتورهای قدرت و ژنراتورهای الکتریکی اشاره کرد [۴].

اگرچه نانوذرات سنتز شده به روش‌های متداول شیمیایی اغلب دارای ویژگی‌های مطلوب هستند، اما این روش‌ها معمولاً فرآیندهایی زمان‌بر و پرهزینه بوده و شامل مراحل پیچیده‌ای نظیر تفجوشی، کنترل دقیق pH، استفاده از سورفکتانت‌ها، حلال‌ها و نمک‌های آلی می‌باشند. علاوه بر این، چنین روش‌هایی می‌توانند منجر به آلودگی محیط‌زیست شده، هزینه‌بر بوده و برای سنتز در مقیاس وسیع مناسب نباشند. در راستای غلبه بر این محدودیت‌ها، استفاده از روش‌های نوین سنتز سبز برای تولید نانوذرات در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته و به‌عنوان رویکردی پایدار و کارآمد در حوزه‌های مختلف پژوهشی مطرح شده است [۳].

اکالیپتوس گیاهی همیشه‌سبز و سریع‌الرشد با بیش از ۷۰۰ گونه شناخته‌شده است که منشأ آن به استرالیا بازمی‌گردد. امروزه این گیاه در بسیاری از نقاط جهان کشت می‌شود و به دلیل دارا بودن ترکیبات زیست‌فعال متعدد، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. عصاره اکالیپتوس سرشار از آنتی‌اکسیدان‌ها و فلاونوئیدها بوده که می‌توانند به‌عنوان عوامل کاهنده و پایدارکننده در فرآیند سنتز سبز نانوذرات عمل کنند. علاوه بر این، خواص ضد میکروبی، ضد التهابی و آنتی‌اکسیدانی این گیاه، آن را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در روش‌های پایدار سنتز نانومواد تبدیل کرده است [۲].

در این پژوهش، سنتز سبز نانوذرات فریت اسپینلی با ترکیب شیمیایی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  به روش هم‌رسوبی شیمیایی و با استفاده از عصاره اکالیپتوس به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده انجام شده است. خواص ساختاری نمونه‌ها با تأکید بر ویژگی‌های بلورشناختی مورد بررسی قرار گرفت و به‌منظور درک ارتباط بین ساختار و خواص فیزیکی، رفتار اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات سنتز شده به‌صورت سیستماتیک مطالعه شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

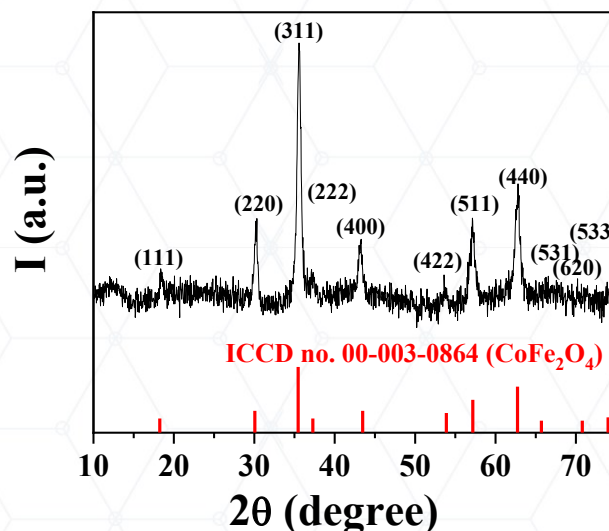
برای سنتز نانوذرات فریت اسپینلی با ترکیب شیمیایی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  از نیترات آهن نه‌آبه  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، کلرید نیکل شش‌آبه  $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، کلرید کبالت شش‌آبه  $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  و کلرید کروم شش‌آبه  $(\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  با خلوص بهتر از ۹۹ درصد استفاده شد. روش سنتز مشابه روش گزارش شده برای نانوفریت منگنز-نیکل-کبالت بود [۲]. در مرحله نهایی، پودر حاصل به‌منظور تکمیل تشکیل فاز اسپینلی، در دمای  $1000^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت در هوا کلسینه شد و سپس به‌صورت طبیعی تا دمای محیط سرد گردید.

ساختار بلوری و فاز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (مدل PHILIPS PW1730) با تابش  $\text{CuK}\alpha$ ، طول موج  $(\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$  در بازه  $(2\theta = 10 - 80^\circ)$  بررسی شد. مورفولوژی و اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM)، مدل MIRA III، ساخت شرکت TESCAN، جمهوری چک) مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌منظور تعیین توزیع اندازه ذرات، بیش از ۵۰ نانوذره به‌صورت تصادفی از نواحی مختلف تصاویر FESEM انتخاب شدند تا اثر

تجمع موضعی به حداقل برسد. اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار Microstructure Measurement استخراج شده و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات تهیه گردید. برای تحلیل آماری داده‌ها، برازش گاوسی بر روی هیستوگرام اعمال شد. خواص اپتیکی نمونه‌ها با طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دوپرتویی مدل Shimadzu UV-2550 بررسی گردید. همچنین خواص مغناطیسی نانوذرات در دمای اتاق با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM، مدل LBKFB) تحت میدان مغناطیسی تا  $\pm 15 \text{ kOe}$  اندازه گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

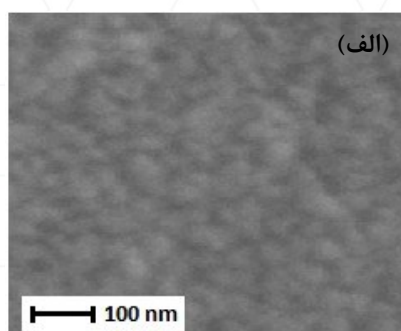
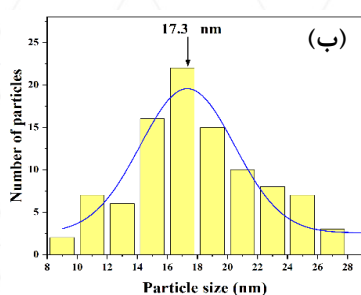
الگوی XRD نمونه فریت اسپینلی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  در شکل ۱ نشان داده شده است. قله‌های پراش مشاهده شده با الگوی استاندارد فریت اسپینلی مکعبی با گروه فضایی Fd-3m و کارت استاندارد (ICDD no. 00-003-0864) تطابق خوبی دارند. پیک‌های شاخص متناظر با صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) به‌وضوح قابل مشاهده بوده و نشان‌دهنده تشکیل فاز اسپینلی تک‌فاز بدون حضور فازهای ثانویه می‌باشند. بیشترین شدت پیک مربوط به صفحه (۳۱۱) است که به‌عنوان پیک شاخص فریت‌های اسپینلی شناخته می‌شود. پهن‌شدگی نسبی پیک‌ها بیانگر تشکیل ساختار نانوبلوری نمونه سنتز شده است. اندازه بلورک از پیک بیشینه (۳۱۱) و با استفاده از رابطه شرر  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$  تخمین زده شد که در آن D اندازه بلورک، K ثابت (برابر ۰/۹)،  $\lambda$  طول موج تابش  $\text{CuK}\alpha$ ،  $\beta$  پهنای نیمه بیشینه پیک (بر حسب رادیان) و  $\theta$  زاویه براگ می‌باشد [۵]. بر اساس این رابطه، اندازه بلورک محاسبه شده برابر با  $19/9 \text{ nm}$  به دست آمد. برای محاسبه فاصله بین صفحه‌های  $d_{hkl}$ ، از قانون براگ  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$  استفاده شد [۶]. سپس با استفاده از آن، پارامتر شبکه ساختار مکعبی اسپینلی از رابطه  $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  که در آن (hkl) اندیس‌های میلر صفحه بلوری مورد نظر می‌باشند، محاسبه شد [۷]. مقدار پارامتر شبکه محاسبه شده برای نمونه برابر با  $a = 0.83 \text{ nm}$  است. در مجموع، نتایج XRD نشان می‌دهد که روش هم‌رسوبی شیمیایی با رویکرد سبز و استفاده از عصاره اکالیپتوس، منجر به تشکیل فریت اسپینلی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  با ساختار بلوری منظم شده است.



شکل ۱: الگوهای XRD نانوذرات فریت  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . شاخص‌های میلر متناظر با فاز اسپینل (مطابق با کارت ICDD شماره ۰۰-۰۰۳-۰۸۶۴) در شکل نشان داده شده است.



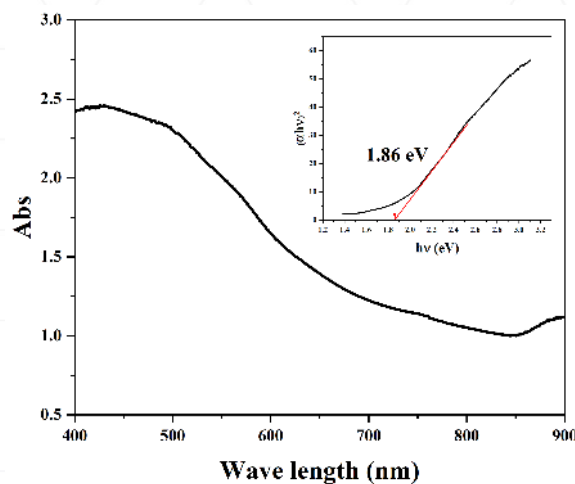
شکل ۲-الف، تصویر FESEM نانوذرات فریت اسپینلی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  را نشان می‌دهد. ذرات سنتز شده عمدتاً دارای شکل تقریباً کروی بوده و توزیع اندازه نسبتاً یکنواختی دارند. به منظور بررسی کمی توزیع اندازه ذرات، هیستوگرام اندازه ذرات از روی تصویر FESEM استخراج شده و با تابع گاوسی برازش گردید (شکل ۲-ب). بر اساس نتایج حاصل از برازش گاوسی، اندازه متوسط ذرات برابر با  $17.3 \text{ nm}$  به دست آمد که بیانگر تشکیل نانوذرات ریزدانه در فرآیند سنتز سبز می‌باشد. اختلاف مشاهده شده بین اندازه ذرات به دست آمده از FESEM و اندازه بلورک محاسبه شده از XRD می‌تواند به تفاوت ماهیت این دو روش نسبت داده شود؛ به طوری که XRD اندازه بلورهای همدوس را ارائه می‌دهد، در حالی که FESEM اندازه واقعی ذرات را شامل اثر تجمع و مرزهای بلوری نشان می‌دهد [۸]. نتایج FESEM تایید می‌کند که استفاده از عصاره اکالیپتوس در روش هم‌رسوبی شیمیایی نقش مؤثری در کنترل رشد ذرات و دستیابی به نانوذرات با اندازه یکنواخت داشته است.



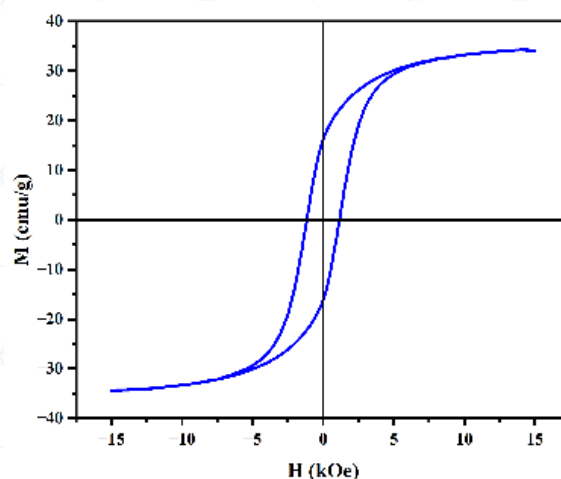
شکل ۲: الف) تصویر FESEM نانوذرات فریت  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . ب) نمودار میله‌ای توزیع اندازه نانوذرات استخراج شده از شکل الف به همراه منحنی گاوسی برازش شده.

طیف جذبی UV-Vis نانوذرات فریت اسپینلی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه جذب نوری قابل توجه در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهد و لبه جذب در طول موج حدود  $667 \text{ nm}$  ظاهر می‌شود که بیانگر گذارهای الکترونی مرتبط با ساختار نوار انرژی این ماده می‌باشد. برای تعیین گاف انرژی اپتیکی، از رابطه تائوک  $ahv = A(hv - E_g)^n$  که در آن  $\alpha$  ضریب جذب،  $h\nu$  انرژی فوتون،  $A$  ثابت وابسته به ماده،  $E_g$  گاف انرژی اپتیکی و  $n$  نمای مربوط به نوع گذار الکترونی است [۹]. برای گذار مستقیم مجاز مقدار  $n = \frac{1}{2}$ ، در نظر گرفته شده است. بر این اساس، نمودار  $(ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  رسم شده و با برون‌یابی بخش خطی منحنی به محور انرژی مقدار گاف انرژی اپتیکی نمونه برابر با  $E_g = 1.86 \text{ eV}$  تعیین شد.

منحنی مغناطش بر حسب میدان (M-H) نانوذرات فریت اسپینلی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  در دمای اتاق در شکل ۴ نشان داده شده است. نمونه رفتار فری‌مغناطیسی را با یک حلقه پسماند نسبتاً باریک از خود نشان می‌دهد که مشخصه فریت‌های اسپینلی نانوساختار می‌باشد. مقادیر اشباع مغناطش، مغناطش مانده و میدان پسماند به ترتیب برابر با  $M_s = 34.9 \text{ emu/g}$ ،  $M_r = 16.24 \text{ emu/g}$  و  $H_c = 2892 \text{ kOe}$  به دست آمدند. نسبت  $\frac{M_r}{M_s} \approx 0.47$  است که کمتر از  $0.5$  می‌باشد، بیانگر رفتار فری‌مغناطیسی نرم و غلبه برهم‌کنش‌های تبدالی در نمونه است. مقدار نسبتاً بالای میدان پسماند می‌تواند به عواملی نظیر ناهمسانگردی مغناطیسی یون  $\text{Co}^{2+}$ ، کرنش شبکه‌ای، اندازه نانومتری ذرات و برهم‌کنش‌های سطحی نسبت داده شود که با نتایج XRD و FESEM هم‌خوانی مناسبی دارد. کاهش مقدار اشباع مغناطش نسبت به مقادیر بالک فریت‌ها می‌تواند ناشی از بی‌نظمی اسپین‌های سطحی، افزایش نسبت سطح به حجم و توزیع کاتیونی یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cr}^{2+}$  و  $\text{Co}^{2+}$  در سایت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی ساختار اسپینلی باشد. ممان مغناطیسی مؤثر محاسبه شده برای نمونه برابر با  $\mu_B = 1.46 \mu_B$  است که رفتار فری‌مغناطیسی نانوذرات سنتز شده را تأیید می‌کند.



شکل ۳: طیف UV-Vis نانوذرات فریت  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . شکل داخل: ترسیم تائوک برای تعیین گاف انرژی اپتیکی.



شکل ۴: منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات فریت اسپینلی  $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  به روش سنتز سبز هم‌رسوبی شیمیایی و با استفاده از عصاره اکالیپتوس با موفقیت تهیه شدند. ساختار اسپینلی تک‌فاز با اندازه نانومتری، مورفولوژی نسبتاً یکنواخت و خواص اپتیکی و مغناطیسی قابل تنظیم نشان می‌دهد که این نانوذرات از پتانسیل بالایی برای کاربردهای عملی برخوردارند. گاف انرژی اپتیکی حدود  $1.86 \text{ eV}$  در کنار جذب نوری در ناحیه مرئی، این مواد را برای کاربردهایی نظیر حسگرهای نوری، فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی و ادوات اپتوالکترونیکی مناسب می‌سازد. از سوی دیگر، رفتار فری مغناطیسی نرم همراه با اشباع مغناطش  $34/9 \text{ emu/g}$  و میدان پسماند نسبتاً بالا، امکان استفاده از این نانوذرات را در ادوات مغناطیسی، هسته‌های فرکانس بالا، جاذب‌های میکروویو و سامانه‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی فراهم می‌کند.

علاوه بر این، استفاده از یک روش سنتز سبز، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست مبتنی بر عصاره اکالیپتوس، قابلیت تولید این نانومواد را در مقیاس‌های بزرگ‌تر و با مصرف انرژی کمتر افزایش می‌دهد. بنابراین، نانوذرات فریت اسپینلی سنتز شده می‌توانند به‌عنوان گزینه‌ای امیدوارکننده برای توسعه مواد عملکردی در حوزه‌های مغناطیسی، الکترونیکی و انرژی مورد توجه قرار گیرند.

#### ۵- مراجع

1. Feng, J., et al., Effect of Chromium Substitution on Structural and Magnetic Properties of Nickel-Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017. 30(12): p. 3513-3521.
2. Aghalli, B., H. Khandan Fadafan, and M.B. Bagherieh-Najjar, Eucalyptus extract-assisted green synthesis of Mn-Ni-Co nanoferrites: enhanced magnetic and optical properties for advanced applications. *Materials Science and Engineering: B*, 2026. 323: p. 118687.
3. Kombaiah, K., et al., Okra extract-assisted green synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their optical, magnetic, and antimicrobial properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2018. 204: p. 410-419.
4. Hassan, A., et al., Nanocrystalline Zn<sub>1-x</sub> Co<sub>0.5x</sub>Ni<sub>0.5x</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites: Fabrication via co-precipitation route with enhanced magnetic and electrical properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. 393: p. 56-61.
5. Kumari, C., et al., Structural and optical properties of nanosized Co substituted Ni ferrites by coprecipitation method. *Phase Transitions*, 2020. 93(2): p. 207-216.
6. Joshi, S., et al., Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular Structure*, 2014. 1076: p. 55-62.
7. Kena Etana, S. and E. Sampandam, Effects of Chromium(III) Ion Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of Nickel-Cobalt Ferrite Nanoparticle. *Journal of Nanomaterials*, 2023. 2023: p. 1-9.
8. Aghalli, B., H. Khandan Fadafan, and M.B. Bagherieh Najjar, Characterization of Co-doped Ni-Mn spinel nanoferrites: A Multi-faceted evaluation of structural, optical, elastic, and magnetic properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2025. 165: p. 116112.
9. Gayathri Manju, B. and P. Raji, Green Synthesis of Nickel-Copper Mixed Ferrite Nanoparticles: Structural, Optical, Magnetic, Electrochemical and Antibacterial Studies. *Journal of Electronic Materials*, 2019. 48(12): p. 7710-7720.