تهیه نانو ذرات فریت منیزیم به روش سل ژل و بررسی اثر PH بر روی خواص فیزیکی و مغناطیسی آنها

عربی،هادی[1] شیرین‌زاده،حاجی[2] خلیلی مقدم ،نرجس [1]

[1] آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس و ابررسانایی،گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند

[2] پژوهشگاه مواد و انرژی،کرج

چکیده

در این پژوهش نانوذرات فریت منیزیم به روش سل ژل خوداحتراقی تهیه شد.اثر pH محلول پیش ماده روی سایز بلورکهای حاصل شده با روش پراش سنجی پرتو X (XRD) بررسی شدند.اندازه بلورکهای نانوذرات به ازای PH های متفاوت تغییر می کند.حلقه M-H نانوذرات فریت منیزیم توسط مغناطیس سنج با نمونه نوسانی(VSM) ترسیم شد.خصوصیات مغناطیسی از قبیل:مغناطش اشباع(Ms) ، مغناطش پسماند (Mr) و وادارندگی (Hc) بررسی شدند که برای نانوذرات تهیه شده در PH های متفاوت،متغییر است که ممکن است به علت تغییر سایز،مورفولوژی سطح و ناهمسانگردی شکلی نانو ذرات باشد

Preparation of Mg-ferrite nanoparticles by sol–gel method and investigation of the Influence of pH on their physical and magnetic properties

Arabi, hadi[1]; shirinzadeh, haji[2]; khalili moghadam, narjes[1]

[1] Department of Physics,magnetic and superconductivity Research lab , University of birjand , birjand
[2] Materials and Energy Research Center (MERC),karaj

Abstract

In this research, magnesium ferrite nanoparticles were synthesized by sol–gel/combustion method. The influences of pH value of the precursor solution on crystallite size of synthesized powders were investigated with X-ray diffraction technique. Their mean crystalline size vary for the nanoparticles synthesized at different pH. The M–H loop of $MgFe_2O_4$ has been traced using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) . The magnetic properties such as; saturation magnetization (Ms), remnant magnetization (Mr) and coercivety (Hc) have been also investigated and found to be changed for different values of pH, which may be attributed to the different size,shape anistropy and surface morphology of the nanoparticles.

مقدمه

نانو ذرات فریتهای مغناطیسی به دلیل کاربرد های فراوان در زمینه‌های مختلف مانند حسگرهای گازی[2و1] ، هدایت مغناطیسی دارو[3] ، ذخیره اطلاعات با چگالی زیاد[4] ، نیمه-رساناها[5و6] ، کاتالیزورها[7]، فروشاره‌ها[8] ، هسته‌های سیم پیچ های مغناطیسی و ... همواره مورد توجه محققان بوده اند. از این میان فریت منیزیم با ساختار اسپینلی دارای خواص سوپرپارا مغناطیسی منحصر به فردی است که با توجه به امکان ساخت نانوذرات آن در اندازه های بسیار کوچک برای بسیاری از کاربردها مانند حسگر گازی، ذخیره اطلاعات با چگالی زیاد نسبت به دیگر فریت ها بسیار مناسب ترند. از میان روش های مختلف برای تولید نانوذرات فریت منیزیم،روش سل ژل به دلیل تولید محصولی همگن با درجه خلوص بالا و دما و زمان تکلیس نسبتاً پایین روش مناسب‌تری است[9و10] . PH محیط واکنش یکی از عوامل

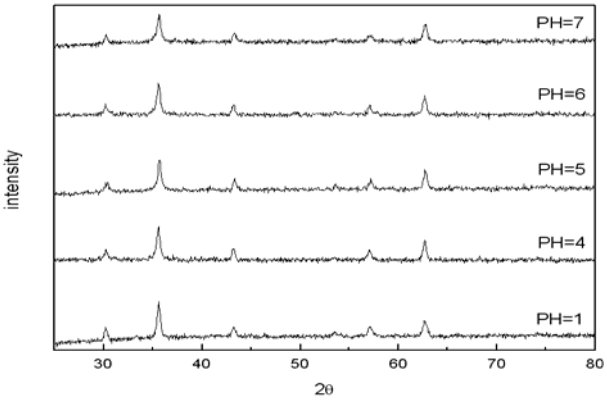
اصلی در تعیین اندازه نانوذرات می‌باشد.از آنجاییکه این نانوذرات جهت استفاده در حسگر گازی تهیه می شوند و اندازه ذرات در این کاربرد از اهمیت بالایی برخوردار است بنظر می‌میرسد نقش عامل PH بسیار پررنگ می باشد.با توجه به عدم گزارشی مبنی بر اثر PH بر روی خواص نانو ذرات فریت منیزیم ،در این تحقیق به بررسی اثر PH محیط بر ساختار وخواص مغناطیسی آنها پرداخته شده است.

فرآیندهای آزمایشی و روشهای سنجش

نانوذرات فریت منیزیم به روش سل ژل خوداحتراقی تهیه شدند. در این کار از نیترات‌های آهن ومنیزیم به عنوان واکنش-دهنده‌های معدنی، از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز و از آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد. نیترات‌های آهن و منیزیم با نسبت مولی 2 به 1 در آب حل شدند و سپس به محلول بدست آمده، اسید سیتریک با نسبت مولی مساوی با نیترات‌ها اضافه شد.برای تنظیم PH ، NH_4OH ده مولار قطره قطره اضافه گردید تا PH محلول به مقادیر 4و5و6و7 برسد. محلول نهایی در دمای 50°C به مدت 30 دقیقه گرمادهی گردید که منجر به تشکیل سل شد. سپس این محلول در دمای 95°C به مدت 3 ساعت رفلاکس شد. این عمل باعث می‌شود تا فرآیند یونیزاسیون به طور کامل انجام و محلول همگنی حاصل گردد. در ادامه به منظور تبخیر حلال، سل در حمام روغن در دمای 80 °C به آرامی حرارت داده شد و ژل حاصل شد. ژل حاصل شده در آون در دمای 200°C به مدت 3 ساعت حرارت دید تا کاملاً خشک شود. در این مرحله چون حجم افزایش می‌یابد ، باید ظرف مناسبی انتخاب شود. پیش ماده‌ی حاصل شده در دمای 700°C به مدت 2 ساعت تکلیس شد. نهایتاً نانوذرات فریت منیزیم حاصل شد. فاز و ساختار بلورین نمونه های تکلیس شده ، توسط دیفرکتومتر اشعه X با تیوپ مس و طول موج 0.154056 nm بررسی شد و اندازه گیری خواص مغناطیسی توسط مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM) مورد مطالعه قرار گرفت.

بحث و نتیجه گیری

الگوی پراش اشعه X نانوذرات $MgFe_2O_4$ تکلیس شده در PH های مختلف در دمای 700°C در شکل 1 نشان داده شده است.مقدار PH اثر واضحی روی ساختار کریستالی ماده ندارد.



شکل1. طیف پراش اشعه X پودر نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده درPH های متفاوت

میانگین اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر و از روی پهنای پیک پراش صفحه (3 1 1) ،که ماکزیمم شدت را داراست،محاسبه شد:

$$D=k\lambda/\beta \cos\theta \quad (1)$$

که در آن D قطر بلورک‌ها، β پهنای پیک در نصف ماکزیم ارتفاع، λطول موج اشعه X و K عدد ثابتی(0.89) است .با توجه به اینکه ساختار این فریت اسپینلی مکعبی است،می توان پارامتر شبکه را با استفاده از فرمول زیر و از روی پیک پراش صفحه (3 1 1) بدست آورد:

$$a=d_{hkl}(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad (2)$$

چگالی اشعه ایکس بااستفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$R=8M/Na^3 \quad (3)$$

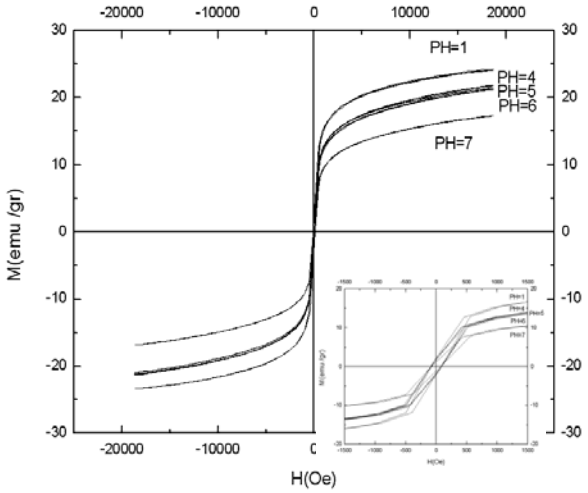
M جرم مولی نمونه،N عدد آووگادرو وa پارامتر شبکه بلور می باشد[11]. میانگین اندازه بلورک‌ها ، پارامتر شبکه و چگالی اشعه ایکس نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در PH های متفاوت، در جدول 1 ارائه شده است.

خصوصیات مغناطیسی نمونه ها با مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM) در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند.در شکل 2 منحنی‌های پسماند نانوذرات تکلیس شده در دمای 700°C ، به ازای PH های متفاوت نشان داده شده است.مساحت ناچیز حلقه-

های پسماند نشان دهنده نرم بودن فریت منیزیم ورفتن به فاز سوپرپارامغناطیس می‌باشد.

جدول 1 :پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده های XRD، متناظر با پیک پراش صفحه (3 1 1) نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده درPH های متفاوت

PH	پارامتر شبکه (A^o)	میانگین اندازه بلورکها(nm)	حجم سلول (A^3)	چگالی اشعه ایکس(gr/cm^3)
1	8.36	20.13	583.37	4.56
4	8.38	20.47	587.72	4.52
5	8.34	22.80	579.20	4.59
6	8.37	20.73	586.82	4.53
7	8.36	19.74	583.94	4.55



شکل2. منحنی‌های پسماند نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در PH های متفاوت

برای محاسبه‌ی مغناطش اشباع در شکل3 نمودارهای مغناطش بر حسب عکس میدان برای میدانهای بسیار بزرگ رسم گردید وبا برونیابی آنها مغناطش اشباع نمونه‌ها محاسبه شد.

مغناطش اشباع نانوذرات از مواد کپه‌ای کمتر است[12] .دلیل این امر، توزیع کاتیون‌ها و بی‌نظمی سطحی است[13]. مغناطش اشباع در نانوذرات به سایز ذرات و توزیع کاتیون‌ها وابسته است. مقدار ممان مغناطیسی(η_B) تجربی از رابطه زیر محاسبه می شود:

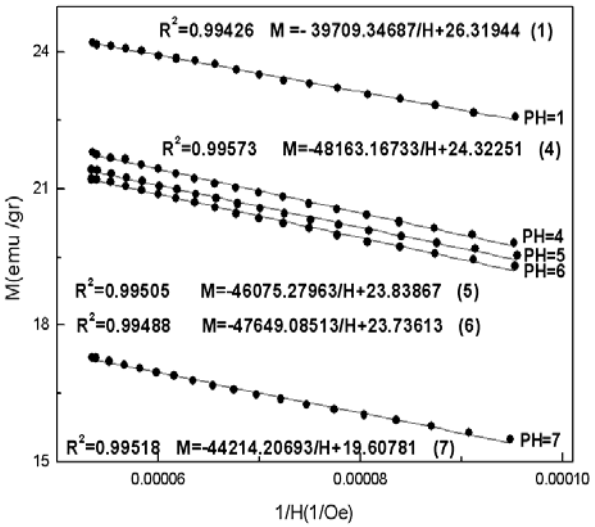
$$\eta_B = MW \times M_S / 5585 \quad (4)$$

MW جرم مولی نمونه می‌باشد[14] . مقادیر ممان مغناطیسیη_B برای ذرات کپه‌ای از مقادیر به دست آمده برای نانو ذرات بیشتر است[15و16].جانشانی یونهای غیرمغناطیسی منیزیم(Mg^{2+}) به جای یونهای مغناطیسی آهن (Fe^{3+}) در هر دو جایگاه A وB ممکن است باعث تغییر برهم کنش‌های تبادلی بین جایگاه‌های AوB و درنهایت تغییر ممان مغناطیسی شود[17].

مقدار ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی توسط رابطه زیر محاسبه گردید[18].

$$H_c = 0.96K / M_S \quad (5)$$

که در آن K ثابت ناهمسانگردی می باشد.



شکل3. نمودارهای مغناطش بر حسب عکس میدان برای میدانهای بسیار بزرگ برای نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده درPH های متفاوت

خصوصیات مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم به ازای PH های متفاوت در جدول 2 آمده است.

جدول2: خصوصیات مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در PH های متفاوت

PH	M_S (emu/gr)	M_r (emu/gr)	Hc (Oe)	η_B (μ_B)	K (erg/gm)
1	26.32	2.11	81.76	0.94	2241.51
4	24.32	1.69	81.01	0.87	2052.54
5	23.84	2.07	89.47	0.85	2221.71
6	23.74	1.99	88.21	0.85	2181.02
7	19.61	1.16	74.06	0.70	1512.69

همانطور که از داده های جدول 2 پیداست مقادیر M_S ، M_r ، H_c ودیگر پارامترهای مغناطیسی با افزایش PH تغییر می کند.دلیل این این امر می تواند تغییر سایز نانوذرات ومورفولوژیشان باشد[19].این تغییرات در مقالات دیگری نیز گزارش شده است[20]. PH یک فاکتور مهم در طول فرآیند تولید نانوذرات میباشد.درجه کی لیت شدن یون های فلزی بوسیله تنظیم PH

کنترل می شود[19].افزایش یا کاهشPH می تواند درجه کی لیت شدن یونهای فلزی موجود در محلول را کم یا زیاد کند و بر روی واکنشهای شیمیایی،که نقش اساسی ای در رشد نانوذرات دارند، تأثیر گذارد.اثر PH محلول اولیه روی ساختار ژل های خشک شده در مقالات دیگری بررسی شده است[21].در این تحیقات مشاهده شد پیش ماده های متخلخلی باساختار شبکه ای درPH های بالا شکل میگیرند. ساختار شبکه ای متخلخل باعث سوختن سریع وشدید ماده می شود.مشاهدات در مقالات فوق نشان می‌دهند که با افزایش PH سرعت سوختن به طور چشمگیری زیاد می شود وسایز نانو ذرات از(nm) 26به (nm)48 باتغییر PH از مقدار 2 تا 7،افزایش می یابد.بنابراین تغییرPH در طول فرآیند تولید ممکن است روی رشد نانوذرات و در نتیجه روی خواص مغناطیسی آنها تأثیر گذارد.زیرا خواص مغناطیسی نتیجه‌ی رقابت بین ناهمسانگردی شکلی وسایز نانوذرات می باشد[22و23].

نتیجه‌گیری

نانوذرات فریت منیزیم با اندازه های متفاوت در PH های مختلف به روش سل ژل خوداحتراقی از نیترات‌های فلزی ، اسیدسیتریک NH_4OH به عنوان مواد اولیه تهیه شدند.مقدار دمای تکلیس در این روش در مقایسه با روش‌های دیگر کمتر بود.اندازه-گیری‌های مغناطیسی نشان می‌دهند که فریت منیزیم متعلق به مواد مغناطیسی نرم می‌باشد.مغناطش اشباع نمونه‌های تکلیس شده در دما 700^oC درPH های1و7به ترتیب (emu/gr) 26.31944و (emu/gr) 19.60781می‌باشد.با افزایشPH ، M_S نمونه‌ها افزایش و η_BوHc تغییر می‌کند.رفتار مغناطیسی نانوذرات وابسته به ناهمسانگردی شکلی ،سایز نانوذرات ،اثرات کج‌شدگی، برهمکنش‌های ابر تبادل و درجه بلورینگی می‌باشد.

مرجع‌ها

1. Gusmano G, Montesperelli G, Nunziante P, Traversa E (1993) *J Mater Sci* **28**:6195.
2. Liu Y-L, Liu Z-M, Yang Y, Yang H-F, Shen G-L, Yu R-Q (2005) *Sens Actuators B* **107**:600**.**
3. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, *J. Dobson, J. Phys. D: Appl. Phys*. **36** (2003) 167.
4. Q. Song, Z.J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc*. **126** (2004) 6164.
5. Reddy PV, Satyanarayana R, Rao TS (1984) *J Mater Sci Lett* **3**:847**.**
6. Benko FA, Koffyberg EP (1986) *Mater Res Bull* **21**:1183
7. Lee YH, Lee GD, Park SS, Hong SS (2005*) React Kinet Catal Lett* **84**:311.
8. M.-P. Pileni, *Adv. Funct. Mater*. **5** (2001) 323.
9. Y. Huang, Y. Tang, J. Wang, Q. Chen, *Mater. Chem. Phys*. **97** (2006) 394.
10. Z. Yue, L. Li, J. Zhou, H. Zhang, Z. Gui, *Mater. Sci. Eng. B* **64** (1999) 68.
11. M. Srivastava, A.K. Ojha, S. Chaubey, P.K. Sharma, A.C. Pandey, *Mater. Chem. Phys***. 120** (2010) 493–500.
12. R.G. Kulkarni, H.H. Joshi, J. *Solid State. Chem*. **64** (1986) 141.
13. A.C.F.M. Costa, E. Tortella, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, *J. Magn. Magn. Mater*. **256** (2003) 174.
14. S. Singhal, K. Chandra, *J. Solid State Chem*. **180** (2007) 296–300.
15. S.A. Masti, A.K. Sharma, P.N. Vasambekar, A.S. Vaingankar, *J. Magn. Magn. Mater*. **305** (2006) 436.
16. S.H. Patil, S.I. Patil, S.M. Kadam, B.K. Chougule, J. Magn. Magn. *Mater*. **110** (1992) 147.
17.A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran,*J.Magn.Magn.Mater*. **320** (2008) 2774– 2779.
18. R.C. Kambale, P.A. Shaikh, S.S. Kamble, Y.D. Kolekar, *J. Alloy Compd*. **478** (2009) 599–603.
19.Manish Srivastava, Animesh K. Ojha, S. Chaubey, Prashant K. Sharma, Avinash C. Pandey. *Mater. Sci. Eng. B* **175** (2010) 14–21.
20. H.F. Yu, P.C. Liu, *J. Alloy Compd*. **416** (2006) 222–227.
21. Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, *J. Magn. Magn. Mater*. **270** (2004) 216–223.
22. G. Xu, H. Ma, M. Zhong, J. Zhou, Y. Yue, Z. He, *J. Magn. Magn. Mater*. **301** (2006) 383–388.
23. A.P.A. Faiyas, E.M. Vinod, J. Joseph, R. Ganesan, R.K. Pandey, *J. Magn. Magn. Mater*. **322** (2010) 400–404.