

بررسی نقش سورفکتانت به عنوان کنترل کننده اندازه ذرات پودر مغناطیسی هگزاریت استرانسیم سنتز شده به روش سل - ژل خود احتراقی

مهدی قبیتهی حسبا^۱، علیرضا بدیعی^{۲*} و سیدعلی سید ابراهیمی^۱

^۱ دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس فنی، دانشگاه تهران

^۲ دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران

* مسئول مکاتبات - آدرس الکترونیکی: abadiei@khayam.ut.ac.ir

(دریافت: ۸۵/۳/۲۵؛ پذیرش: ۸۶/۱۰/۳)

چکیده

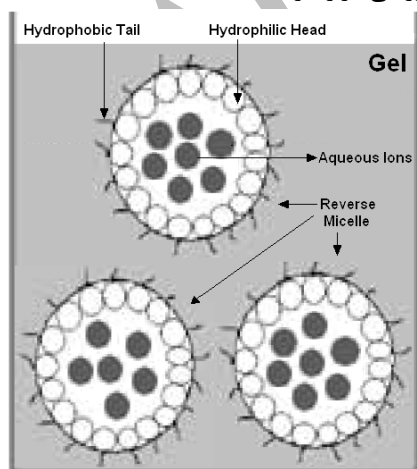
در این تحقیق با مواد اولیه نیترات آهن، نیترات استرانسیم، اسیدسیتریک و تری متیل آمین و استفاده از روش سل ژل خود احتراقی پودر هگزاریت استرانسیم تهیه گردید. تاثیر افزودن هیدروکربن تترابوتیل آمونیوم برماید و سورفکتانت ان دسیل تری متیل آمونیوم برماید بر دمای تشکیل و اندازه دانه و ذرات پودر حاصل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج FTIR وقوع واکنش احتراقی کاملتر در نمونه های حاوی هیدروکربن و سورفکتانت را نشان داد. براساس نتایج XRD، پودر هگزاریت استرانسیم تک فاز در نمونه بدون افزودنی با تکلیس در 900°C ، در نمونه حاوی هیدروکربن با تکلیس در 850°C و در نمونه حاوی سورفکتانت با تکلیس در 800°C حاصل می شود. همچنین با افزودن سورفکتانت اندازه ذرات (با توجه به تصاویر SEM) و اندازه دانه پودرها (محاسبه شده به روش دبی شرر) کاهش می یابند.

واژه های کلیدی: هگزاریت استرانسیم، سل ژل خود احتراقی، سورفکتانت

مقدمه

میسسل تشکیل می دهند (شکل ۱) (Mittal 1978). از خاصیت تشکیل میسل معکوس در محلولهای آلی می توان جهت کنترل رشد ذرات هگزاریت استرانسیم در سنتز به روش سل ژل خود احتراقی استفاده نمود (Alamolhoda et al. 2006).

در این تحقیق ضمن تهیه پودر هگزاریت استرانسیم به روش سل ژل خود احتراقی تاثیر افزودن هیدروکربن تترابوتیل آمونیوم برماید و سورفکتانت ان دسیل تری متیل آمونیوم برماید بر خصوصیات پودر حاصل مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۱- تشکیل میسل معکوس در ژل حاوی سورفکتانت

هگزاریت استرانسیم از سرامیکهای مغناطیسی پر کاربرد در مغناطیسهای دائم و محیطهای ذخیره اطلاعات است (Coey 2002). تهیه پودر این سرامیک در دماهای تکلیس پایین تر همواره مورد توجه محققان بوده است تا کنترل دقیقی روی اندازه دانه که تعیین کننده خواص مغناطیسی است وجود داشته باشد (Cullity 1972).

فرایند سل ژل خود احتراقی از مطلوبترین روشهای تهیه آزمایشگاهی این ماده است که بدون نیاز به تکلیس در دماهای بالا و آسیاب طولانی مدت، طی یک واکنش گرمازا و خود احتراقی صورت گرفته در ژل متشکل از محلول نمکهای فلزی و سوخت آلی، در زمانی اندک پودری بسیار ریز تولید کرده که جهت دستیابی به فاز مطلوب نهایی به دمای تکلیس نسبتا پایینی نیاز دارد (Mali & Ataie 2005, Guoqing et al. 2005, Qingqing et al. 2005, Fang et al. 2004, Thompson et al. 2005, Alamolhoda et al. 2004). دمای تکلیس و اندازه دانه پودر حاصل به روش سل ژل خود احتراقی به شدت تابع نحوه احتراق ژل است بگونه ای که هر چه احتراق کاملتر رخ دهد تشکیل فازهای نهایی در دمایی پایین تر صورت می گیرد (Ghobeiti et al. 2005).

سورفکتانتها موادی با مولکولهایی متشکل از سرآبدوست و دم هیدروکربنی آبریز هستند که در محلولها تجمعاتی کروی شکل به نام

روش کار تجربی

نتایج و بحث

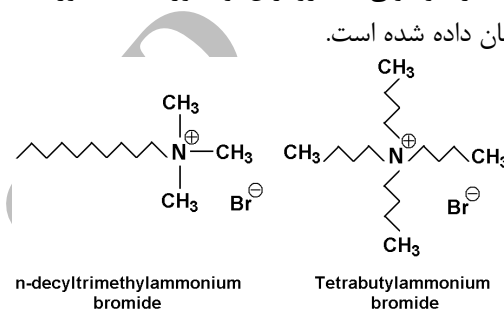
طیف FTIR خاکستر پس از احتراق نمونه های بدون افزودنی، حاوی هیدروکربن و حاوی سورفکتانت در شکل ۴ آورده شده است. پیک موجود در محدوده عدد موجی $1620-1600\text{cm}^{-1}$ به پیوند کربوکسیل اسیدسیتریک، پیک های متوالی در محدوده $3700-2700\text{cm}^{-1}$ به پیوند هیدروکسیل اسیدسیتریک و پیک های موجود در $1000-900\text{cm}^{-1}$ و $1400-1380\text{cm}^{-1}$ به نیترات های فلزی تعلق دارند. پیک های قرار گرفته در اعداد موجی 690 ، 860 و 1460cm^{-1} به کربنات استرانسیم و پیک های پیوندهای فلز-اکسیژن که در عدد موجی کمتر از 650cm^{-1} قابل مشاهده هستند، به مگهمایت مربوط می باشند. بر اساس داده های FTIR مشخص است که میزان نیترات و سیترات باقیمانده یا به عبارتی شرکت نکرده در واکنش در نمونه بدون افزودنی نسبت به نمونه های حاوی هیدروکربن و سورفکتانت بیشتر است. یعنی اینکه در این نمونه واکنش اکسایش-کاهش که در آن یونهای سیترات کاهنده و یون های نیترات اکسیدکننده هستند، بطور کامل انجام نشده است. هیدروکربن و سورفکتانت دلیل دارا بودن نقش سوخت در ترکیب، موجب تشدید و تکمیل واکنش احتراق می گردند که می تواند به کاهش دمای تشکیل فاز نهایی کمک کند.

شکل ۵ الگوی XRD پودرهای تکلیس شده در دماهای مختلف به مدت یک ساعت برای نمونه های بدون افزودنی، حاوی هیدروکربن و حاوی سورفکتانت را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود هگزافریت استرانسیم تک فاز در نمونه بدون افزودنی با تکلیس در 900°C ، در نمونه حاوی هیدروکربن با تکلیس در 850°C و در نمونه حاوی سورفکتانت با تکلیس در 800°C تشکیل می شود، اگر چه هیدروکربن و سورفکتانت دارای گروه های آلکیل (سوخت) تقریباً یکسانی هستند.

اندازه دانه و دمای تشکیل پودر هگزافریت استرانسیم تک فاز بر اساس رابطه شرر برای نمونه های تهیه شده در شرایط مختلف در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که مشخص است با تشکیل هگزافریت استرانسیم در دمای تکلیس پایین تر در مورد نمونه های حاوی هیدروکربن و سورفکتانت، اندازه دانه پودر حاصل ریزتر می شود هر چند که کاهش اندازه دانه در نمونه حاوی سورفکتانت بیش از حد انتظار است.

افزودن سورفکتانت کاتیونی به محلول اولیه با تشکیل میسل کروی معکوس در ژل موجب می شود که یونهای فلزی پراکنده در ژل، درون حفره نانومتری میسلها که سرکاتیونی آبدوست دارند، محاط شده و بصورت منظم در کنار یکدیگر قرار گیرند. قرارگرفتن دم هیدروکربنی میسلها بین یون ها نیز موجب کنترل رشد و فاصله بین ذرات می گردد (به شکل ۱ توجه شود).

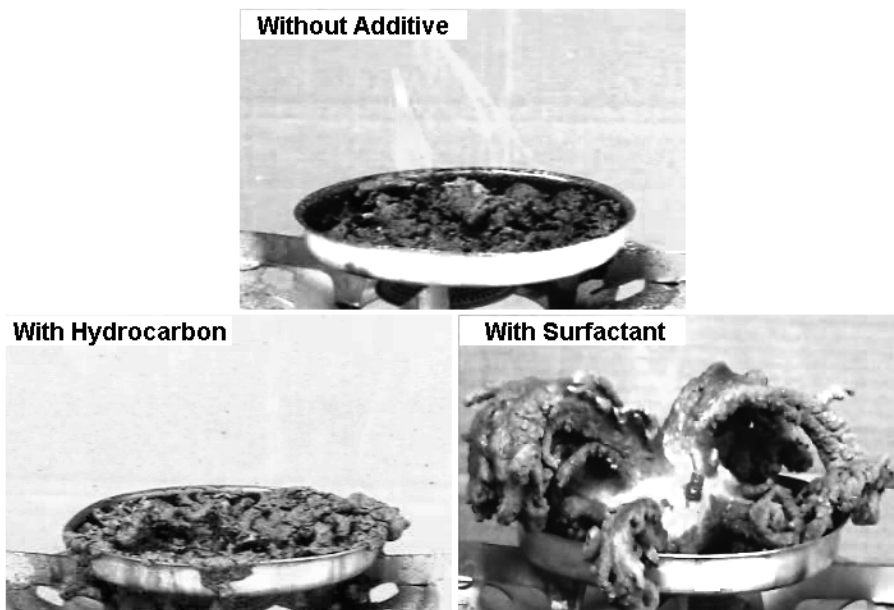
ابتدا پودرهای نیترات آهن و نیترات استرانسیم در آب مقطر حل و محلول شفاف نارنجی رنگی با $\text{pH} \sim 2$ تشکیل شد. سپس پودر اسیدسیتریک به این محلول افزوده و محلول قهوه ای رنگی با $\text{pH} < 1$ تشکیل گردید که با افزودن قطره ای تری متیل آمین، pH آن به هفت رسانده شد. در نمونه های دیگر، پودرهای هیدروکربن تترابوتیل آمونیوم برماید ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$) و سورفکتانت آن دسیل تری متیل آمونیوم برماید ($\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BrN}$) با نسبت مولی هیدروکربن یا سورفکتانت به استرانسیم برابر با $0/4$ ، پس از خنثی شدن محلول در آن حل شدند. ساختار مولکولی هیدروکربن و سورفکتانت مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است.



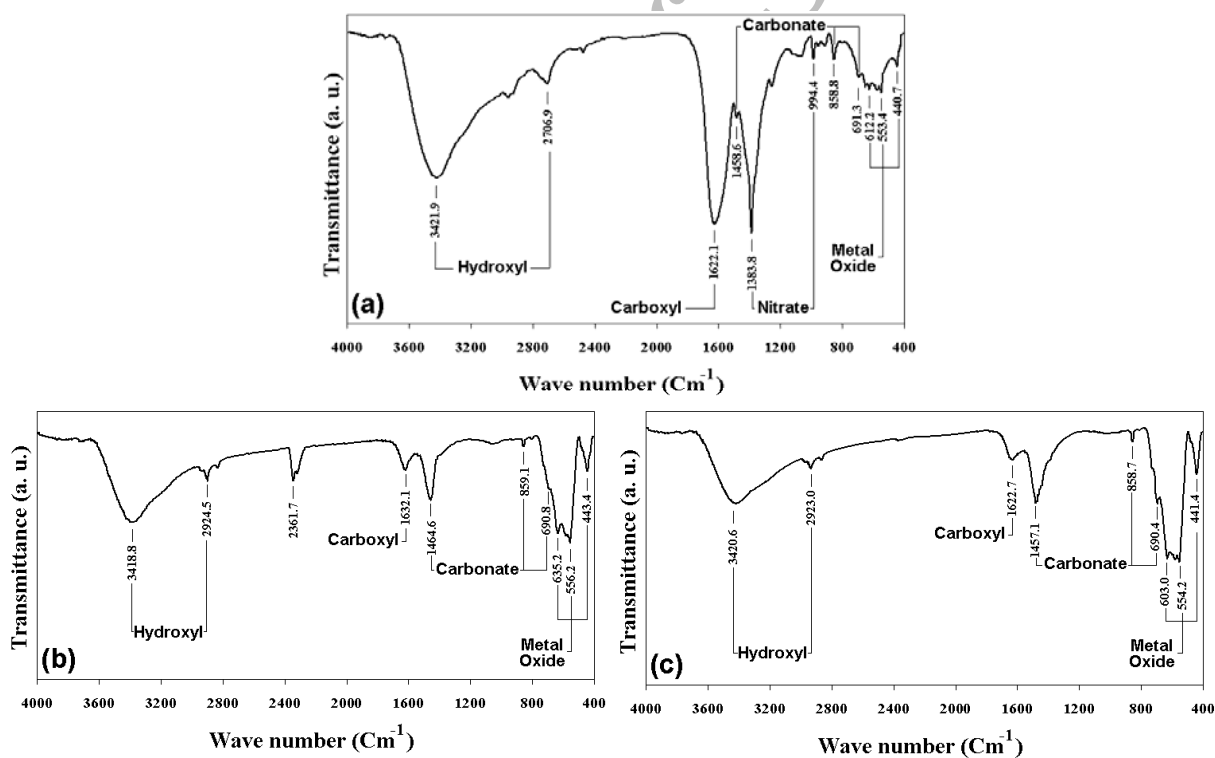
شکل ۲- فرمول ساختاری هیدروکربن (سمت راست) و سورفکتانت (سمت چپ) مورد استفاده در تحقیق

محلول حاصل در دمای کمتر از 100°C ضمن هم زدن حرارت داده شد. پس از تبخیر آب محلول و غلیظ شدن آن، ژل حاصل درون ظرفی فلزی ریخته شد و بر روی اجاق حرارت دهی گردید. پس از تبخیر کامل آب ژل و رسیدن دمای آن تا حد شروع واکنش اکسایش-کاهش بین نیتراتهای فلزی و اسیدسیتریک، احتراقی بصورت خودپیشرونده صورت گرفت. احتراق با خروج گازهای مشتعل و حرارت بالایی توأم بود. نحوه احتراق نمونه های بدون افزودنی، حاوی هیدروکربن و حاوی سورفکتانت در شکل ۳ نشان داده است. پس از یکنواخت کردن خاکستر حاصل در هاون، پودری بسیار ریز بدست آمد که جهت تشکیل هگزافریت استرانسیم، در دماهای مناسب تکلیس گردید.

آنالیز XRD برای شناسایی فازهای موجود بکار گرفته شد. با قراردادی داده های پیک اصلی الگوی XRD فاز هگزافریت استرانسیم در فرمول شرر، $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ ، اندازه دانه متوسط آن محاسبه گردید. در این رابطه D میانگین اندازه دانه پودر (برحسب نانومتر)، λ طول موج تابش اشعه $\text{Cu-K}\alpha$ (برابر با $0/154$ نانومتر)، β عرض پیک اصلی در نصف شدتش (برحسب رادیان) و θ موقعیت پیک اصلی (برحسب درجه) می باشد (Cullity 1978). از طیف سنج مادون قرمز (FTIR) جهت تعیین ترکیبات آلی باقیمانده در خاکستر پس از احتراق و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مشاهده مورفولوژی ذرات استفاده شد.



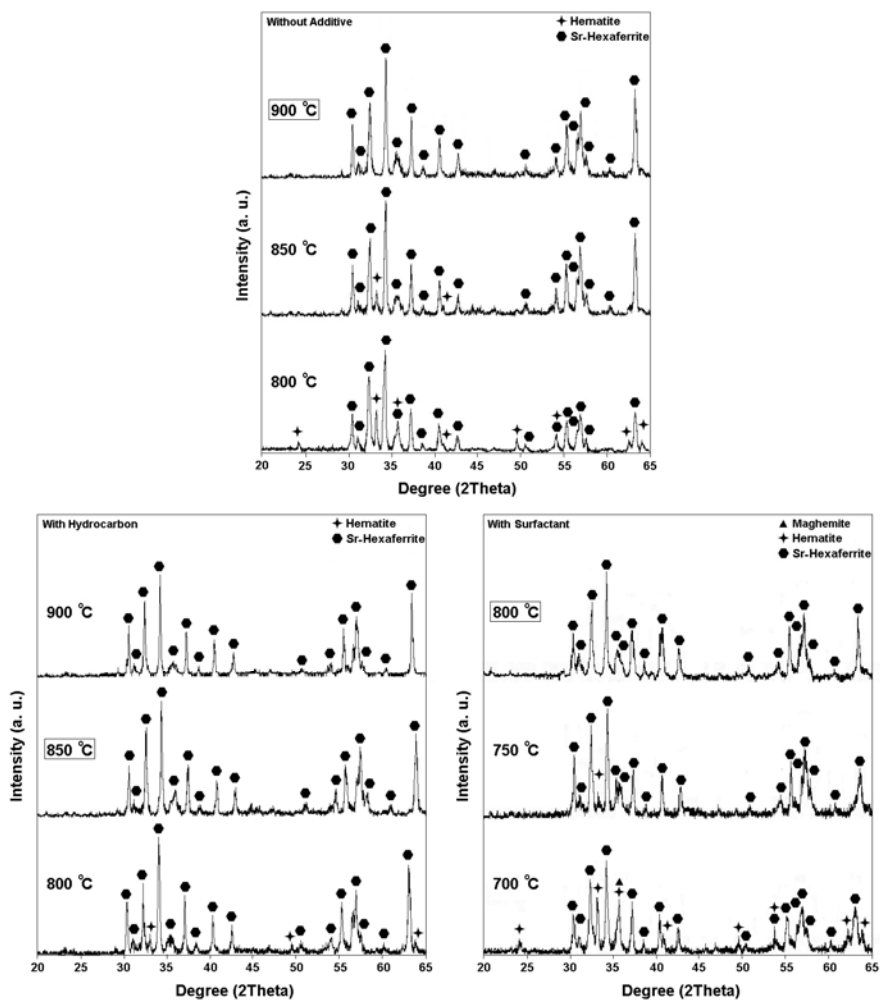
شکل ۳- نحوه احتراق نمونه‌های بدون افزودنی، حاوی هیدروکربن و حاوی سورفکتانت.



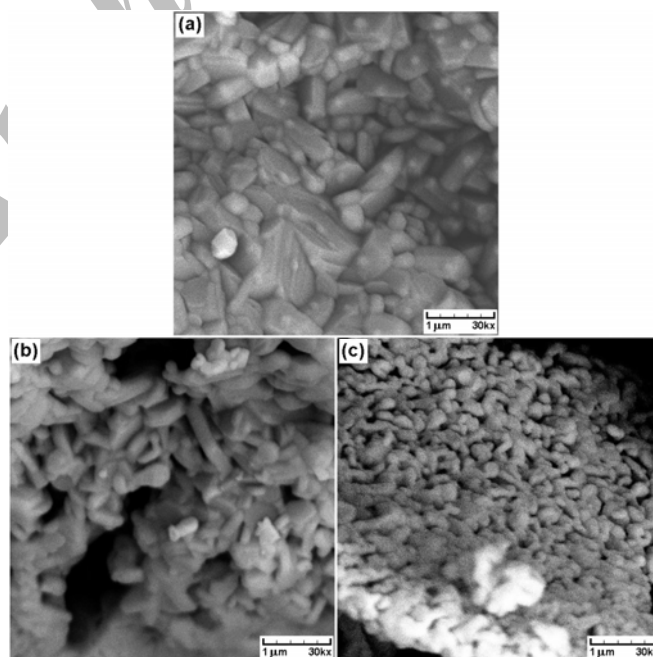
شکل ۴- طیف FTIR خاکستر نمونه‌های (a) بدون افزودنی، (b) حاوی هیدروکربن و (c) حاوی سورفکتانت.

جدول ۱- نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف.

نمونه	دمای تشکیل هگزاferit تک فاز (°C)	متوسط اندازه دانه (nm)
بدون افزودنی	۹۰۰	۴۶
حاوی هیدروکربن	۸۵۰	۴۰
حاوی سورفکتانت	۸۰۰	۲۷



شکل ۵- الگوی XRD پودرهای کلسینه شده نمونه های بدون افزودنی، حاوی هیدروکربن و حاوی سورفکتانت.



شکل ۶- تصاویر SEM پودر کلسینه شده در ۹۰۰ °C (a) بدون افزودنی، (b) حاوی هیدروکربن و (c) حاوی سورفکتانت.

pH محلول) بدون افزودنی و همچنین با افزودن هیدروکربن تتراپوتیل آمونیوم برماید و سورفکتانت آن دسیل تری متیل آمونیوم برماید با واکنشی خود احتراقی توام است.

با تکلیس خاکستر حاصل از احتراق ژل نمونه بدون افزودنی در دمای 900°C به مدت یک ساعت پودر تک فاز هگزافریت استرانسیم با اندازه دانه متوسط 46 نانومتر تشکیل می‌شود.

با افزودن هیدروکربن تتراپوتیل آمونیوم برماید با نسبت مولی هیدروکربن به استرانسیم برابر با $0/4$ به ترکیب اولیه، می‌توان پودر تک فاز هگزافریت استرانسیم را با تکلیس در دمای 850°C به مدت یک ساعت و با اندازه دانه متوسط 40 نانومتر سنتز کرد.

با افزودن سورفکتانت کاتیونی آن دسیل تری متیل آمونیوم برماید با نسبت مولی سورفکتانت به استرانسیم برابر با $0/4$ به ترکیب اولیه، می‌توان پودر تک فاز هگزافریت استرانسیم را با تکلیس در دمای 800°C به مدت یک ساعت و با اندازه دانه متوسط 27 نانومتر سنتز کرد.

تشکیل میسل کروی معکوس در ژل و افزایش میزان تخلخل موجود در پودر حاصل پس از احتراق در حضور سورفکتانت، موجب کنترل رشد ذرات می‌شود.

افزایش قابل توجه حجم خاکستر پس از احتراق نمونه حاوی سورفکتانت (شکل ۳) موجب تشکیل پودری متخلخل تر با آگلومراسیون کمتر می‌گردد. با افزایش تخلخل موجود در پودر حاصل پس از احتراق، گرمای حاصل از احتراق سریعتر از سیستم خارج می‌شود و موجب کاهش نرخ رشد ذرات ضمن احتراق می‌گردد. هر چه پودر حاصل ریزتر باشد، نسبت سطح مقطع به حجم بالاتری دارد، به عبارتی تعداد اتم‌های بیشتری در سطح دارد. هر چه تعداد اتم‌های فعال در سطح بیشتر باشند نفوذ اتم‌ها آسانتر صورت می‌گیرد، در نتیجه دمای تکلیس پایین‌تری جهت وقوع واکنش‌های نفوذی نیاز است. همین مطلب موجب شده است تا دمای تکلیس نمونه حاوی سورفکتانت تا 800°C کاهش یابد.

تصاویر SEM شکل ۶ مورفولوژی پودرهای تکلیس شده در 900°C به مدت یک ساعت در نمونه‌های بدون افزودنی، حاوی هیدروکربن و حاوی سورفکتانت را نشان می‌دهد. ذرات ریزتر و همگن‌تر نمونه حاوی سورفکتانت نسبت به دو نمونه دیگر قابل توجه است.

نتیجه گیری

حرارت دهی ژل حاصل از محلول حاوی نیترات آهن، نیترات استرانسیم، اسید سیتریک (سوخت) و تری متیل آمین (عامل تنظیم

منابع:

- Alamolhoda S., Seyyed Ebrahimi S.A., Badiel A. 2004: Optimization of the Fe/Sr ratio in processing of Ultra-fine Strontium hexaferrite powders by a sol-gel auto-combustion method in the presence of trimethylamine, *Iranian International Journal of Science*, **5(1)**: 31-42.
- Alamolhoda S., Seyyed Ebrahimi S.A., Badiel A. 2006: A study on the formation of strontium hexaferrite nanopowder by a sol-gel auto-combustion method in the presence of surfactant, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **303**: 69-72.
- Coe J.M.D. 2002: Permanent magnet applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **248**: 441-456.
- Cullity B.D. 1972: Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Company.
- Cullity B.D. 1978: Elements of X-ray Diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, USA, pp. 284.
- Fang Q.Q., Bao H.W., Fang D.M., Wang J.Z., Li X.G. 2004 The effect of Zn-Nb substitution on magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **278**: 122-126.
- Ghobeiti Hasab M., Seyyed Ebrahimi S.A., Badiel A. 2005: Study of the optimum calcination temperature for the synthesis of strontium hexaferrite magnetic ceramic nanopowder by a sol-gel auto-combustion method in the presence of cationic surfactant, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, **2**: 19-22.
- Guoqing Xu, Hongliang Ma, Minjian Zhong, Jiong Zhou, Yuezhong Yue and Zhengming He, 2005: Influence of pH on characteristics of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol-gel auto-combustion, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **301**: 383-388.
- Mali A., Ataie A. 2005: "Structural characterization of nano-crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders synthesized by sol-gel combustion route, *Scripta Materialia*, **53**: 1065-1070.
- Mittal K.L. 1978: Solution Chemistry of Surfactants, Plenum Press, New York.
- Qingqing Fang, Hui Cheng, Kai Huang, Jinzhi Wang, Rui Li and Yongfang Jiao 2005: Doping effect on crystal structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **294**: 281-286.
- Thompson S., Neil J., Shirtcliffe, O'Keefe E.S., Appleton S., Perry C.C. 2005: Synthesis of $\text{SrCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ through sol-gel auto-ignition and its characterization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **292**: 100-107.