

## سنتز پودر فریت نیکل با ابعاد نانومتر به روش سل - ژل خود احتراقی

جلال آزادمنجیری، سید علی سید ابراهیمی\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، صندوق پستی ۱۴۳۹۵-۵۵۳

**چکیده:** در تحقیق حاضر، ژل سیترات-نیترات به منظور تهیه فریت نیکل ( $NiFe_2O_4$ ) از آهن (III) نیترات، نیکل نیترات و سیتریک اسید به وسیله فرایند سل - ژل خود احتراقی آماده شده است. تجزیه حرارتی فرایند، به وسیله روش های DTA/TGA و XRD مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه های حاصل نشان می دهد که ژل نیترات - سیترات رفتار خود احتراقی از خود نشان می دهد. همچنین بعد از احتراق و کلسینه شدن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت، فریت نیکل ( $NiFe_2O_4$ ) با ابعاد نانومتر با ساختار بلوری مکعبی تولید می شود. میانگین اندازه دانه ها با استفاده از XRD و همچنین تصاویر SEM حدود زیر ۱۰۰ نانومتر را نشان می دهد.

**واژه های کلیدی:** خود احتراقی، سل - ژل، ژل نیترات سیترات.

**KEY WORDS:** Auto combustion, Sol-gel, Nitrate-citrate gel.

### مقدمه

نباشد. در این کار روش جدید سل - ژل خود احتراقی که یک واکنش بی نظیر از سل - ژل و احتراق می باشد برای تهیه ذره های با ابعاد نانومتر استفاده شده است. این روش مزایایی از قبیل ارزان بودن، آماده سازی ساده و تولید ذره های همگن با ابعاد نانومتر را دارا است [۷ و ۸]. همچنین در این تحقیق روش ساخت و تاثیر آن بر ساختار و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفته است. لازم به ذکر است که تاکنون تولید فریت نیکل با استفاده از مواد اولیه نیکل (II) نیترات، آهن نیترات و سیتریک اسید با به کارگیری این روش گزارش نشده است.

### بخش تجربی

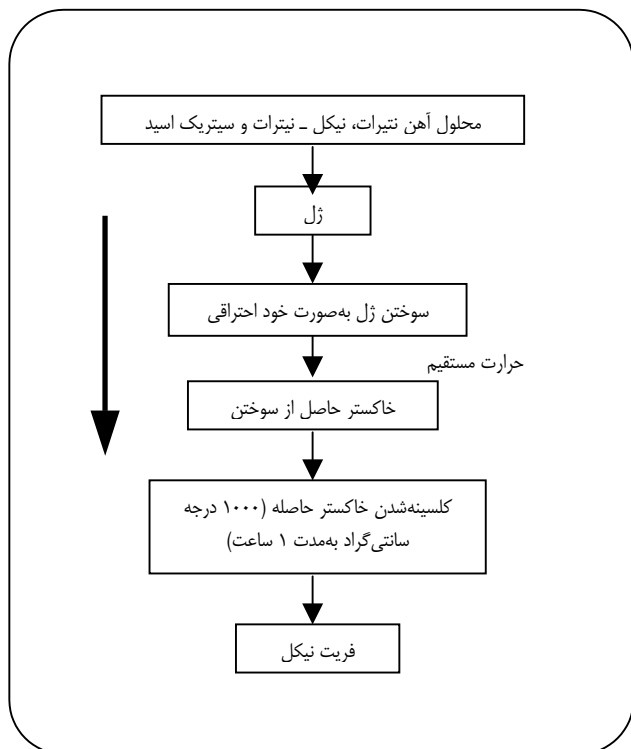
ابتدا مقدار ۱۸/۶۱ گرم نیکل (II) نیترات  $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ، ۵۱/۷۲ گرم آهن - نیترات  $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ ، ۴۰/۳۵ گرم سیتریک اسید  $[C_6H_8O_7 \cdot H_2O]$  برای تهیه ۵ گرم فریت نیکل در

فریت نیکل ( $NiFe_2O_4$ ) جزء دسته فریت های نرم مغناطیسی است که به دلیل مقاومت الکتریکی بالا و وادارندگی مغناطیسی<sup>(۱)</sup> پایین در هسته های ترانسفورماتورها، وسایل ارتباطی، چیپ های الکترونیکی و ژنراتورها مورد استفاده قرار می گیرد [۱ و ۲]. فریت نیکل ( $NiFe_2O_4$ ) دارای شبکه مکعبی است [۳]. تکنیک های ساخت زیادی از قبیل، روش سل - ژل [۴]، هم رسوبی، شیمیایی [۵] واکنش هیدروترمال [۶]، برای به دست آوردن ذره های بلوری خالص  $NiFe_2O_4$  به کار برده شده است. در روش هم رسوبی اضافه کردن یک رسوب ساز به محلولی از ترکیبات آهن و نیکل موجب رسوب هم زمان آهن هیدروکسید و نیکل می شود که با گرم کردن (کلسینه کردن) این رسوبات، فریت تشکیل می شود. در روش هیدروترمال نیز همین فرایند تحت فشار انجام می شود و این باعث می گردد که تشکیل فاز فریت بلافاصله پس از تشکیل رسوب ها انجام پذیرد و نیازی به مرحله کلسینه شدن جداگانه

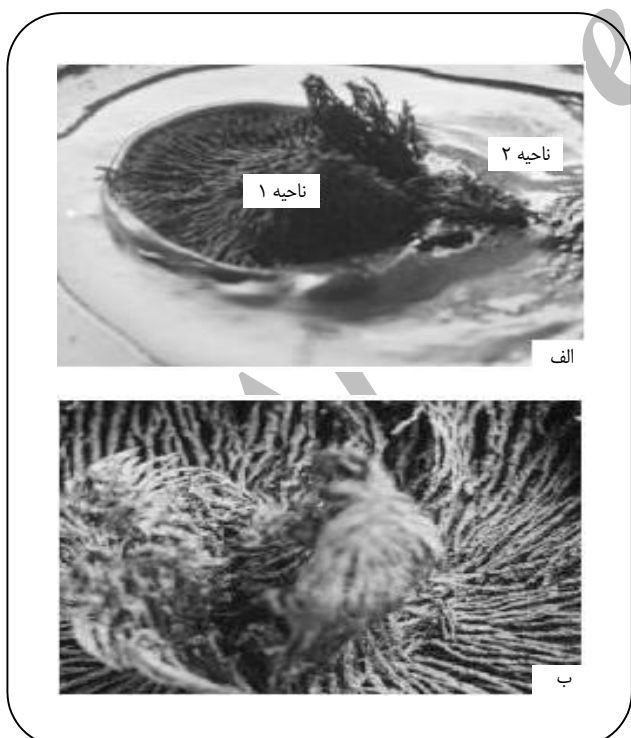
\*عاهده دار مکاتبات

+E-mail: saeyyed@ut.ac.ir

(۱) Coercivity



شکل ۱- مراحل تشکیل پودر فریت نیکل به روش خود احتراقی سل - ژل.

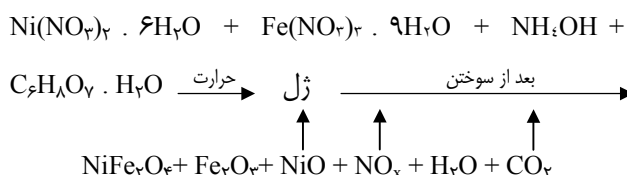


شکل ۲- الف - شروع احتراق، ب - پودر حاصل بعد از احتراق.

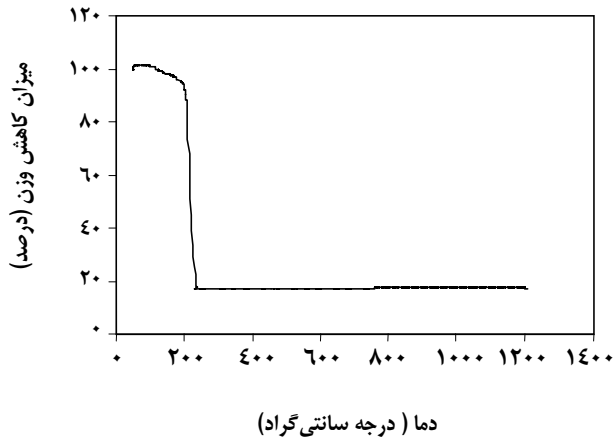
آب مقطر حل می‌شود به طوری که نسبت مجموع مولاریته نیترات‌های نیکل (II) و آهن (III) به اسید سیتریک ۱:۱ باشد. برای اینکه pH این محلول (Sol) خنثی بماند ( $\approx 7$ ) مقداری آمونیم هیدروکسید  $[NH_4OH]$  به سیستم اضافه می‌کنیم. هم‌زمان به کمک یک هم‌زن مغناطیسی درحالی که دمای محلول حدود  $5 \pm 70$  درجه سانتی‌گراد است، محلول هم زده می‌شود سپس محلول را در یک ظرف مسطح ریخته و روی گرم‌کن برقی آن را حرارت می‌دهیم تا محلول به صورت ژل در آید. با ادامه حرارت دادن ژل به تدریج خشک شده و ناگهان نقاط روشنی روی آن پدیدار می‌شود. در این هنگام است که ژل خشک شده، از درون شروع به سوختن می‌کند و ذره‌های پودر از سطح به خارج فوران می‌کنند. با قطع کردن حرارت گرم‌کن برقی، این فرایند تا زمانی که تمام ژل‌ها به خاکستر تبدیل شوند خود به خود ادامه می‌یابد. نحوه تشکیل این پودر در شکل ۱ خلاصه شده است. شکل ۲ نیز شروع احتراق ژل و خاکستر حاصل بعد از احتراق را نشان می‌دهد (ناحیه ۱ خاکستر و ناحیه ۲ ژل در حال خشک شدن را نشان می‌دهد، مرز بین ناحیه ۱ و ۲ جبهه احتراق است).

تجزیه حرارتی ژل خشک شده با دستگاه DTA/TGA (Differential thermal analysis and Thermogravimetric) مدل SAT 1640 با نرخ گرم کردن  $10^\circ C/min$  در هوا که واکنش‌های اتفاق افتاده (گرمازا یا گرماگیر) در حین فرایند را نشان می‌دهد. تشخیص فازهای متشکل ژل، خاکستر حاصل از احتراق و پودر کلسینه شده با دستگاه (X-ray Diffraction) مدل Xpert-Philips با تابش  $CuK\alpha$  اندازه‌گیری شده‌اند. همچنین ریز ساختار پودر فریت کلسینه شده به وسیله دستگاه SEM (Scanning Electron Microscope) مدل Philips-XL 30 نیز مورد بررسی شده است.

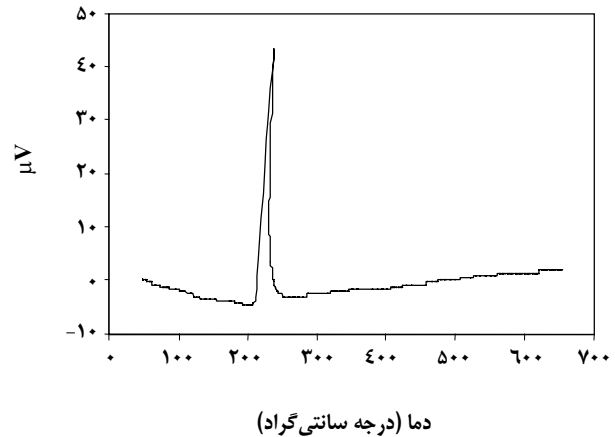
واکنش انجام گرفته بین مواد اولیه برای تشکیل ژل و همچنین پودر حاصل بعد از احتراق به صورت زیر است:



چون فاز  $NiO$  مقداری ناچیز است، در پیک‌های پرتو ایکس مشخص نیست.  $Fe_2O_3$  و  $NiO$  بعد از کلسینه شدن در دمای  $1000$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت به فریت نیکل تبدیل می‌شود.



شکل ۴- منحنی TG پودر ژل خشک شده نیترات- سیترات.



شکل ۳- منحنی DTA پودر ژل خشک شده نیترات- سیترات.

## نتایج و بحث

الف) رفتار خود احتراقی ژل خشک شده

آزمایش‌های انجام گرفته در این تحقیق نشان می‌دهد که ژل خشک شده، تشکیل شده از نیترات‌های فلزی و سیتریک اسید با نسبت مولی ۱:۱، رفتار خود احتراقی دارد. در حین حرارت‌دادن هنگامی که در ژل خشک شده نقاط روشنی آشکار می‌شود، به سرعت نقاط احتراق تمام ژل را در بر گرفته و ژل می‌سوزد. این فرایند خود احتراقی ژل نیترات- سیترات به وسیله‌ی تجزیه حرارتی DTA/TGA مطالعه شده است. شکل ۳ نمودار DTA (دما بر حسب سیگنال حاصل از واکنش  $\mu\text{V}$ ) و شکل ۴ نمودار TGA (دما بر حسب کاهش وزن حاصل از احتراق) مربوط به پودر ژل خشک شده نیترات - سیترات را نشان می‌دهد. به طوری که در نمودار مربوط به DTA می‌توان ملاحظه کرد، واکنش حرارت‌زایی در دمای حدود ۲۳۷ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. این پیک حرارت‌زا به خاطر واکنش اکسایش - کاهش بین سیستم نیترات و سیترات است. این نشان می‌دهد که تجزیه ژل به طور ناگهانی و در یک مرحله اتفاق می‌افتد. در این دماست که ژل شروع به سوختن می‌کند. کاهش وزن پودر ژل در این دما حدود ۸۰ درصد است که در نمودار مربوط به TGA مشخص شده است. این کاهش وزن پودر به دلیل خروج  $\text{NO}_x$  ( $x=1$  و  $2$ )، بخار آب و  $\text{CO}_2$  می‌باشد. جالب این است که در آزمایش‌های انجام شده روی ژل سیترات بدون یون  $\text{NO}_3^-$  رفتار خود احتراقی مشاهده نشد.

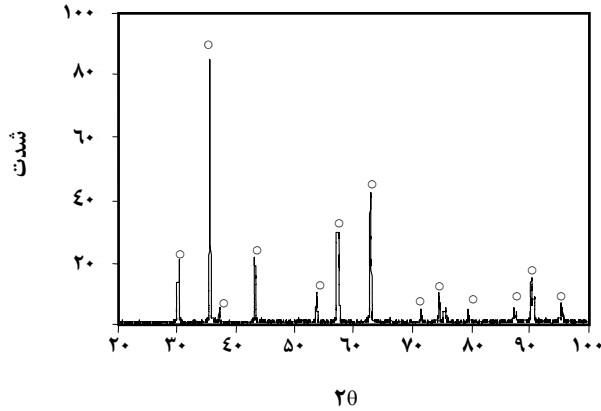
ب) تجزیه فاز و اندازه ذره‌های پودر

الگوهای XRD پودر ژل خشک شده، خاکستر حاصل از احتراق و پودر کلسینه شده در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه

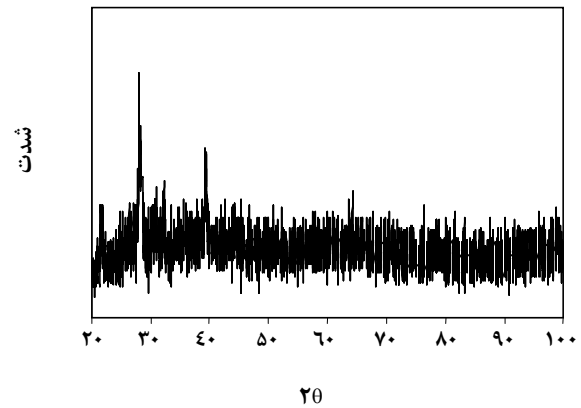
سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت به ترتیب در شکل‌های ۵- الف و ۵- ج نشان داده شده است. در شکل ۵- الف مشاهده می‌شود که پودر ژل خشک شده در حالت طبیعی ساختار بلوری ندارد و به صورت آمورف است. خاکستر حاصل از احتراق (شکل ۵- ب) دارای فازهای  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  می‌باشد درحالی که پودر کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۵- ج) فقط دارای فاز  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  خالص با ساختار مکعبی است. ترکیب خاکستر حاصل از احتراق نشان می‌دهد که بخشی از  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  می‌تواند بعد از احتراق و قبل از کلسینه شدن تشکیل شود. اندازه بلور خاکستر حاصل بعد از سوختن و همچنین پودر حاصل از کلسینه کردن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با اعمال فرمول شرر [۹]  $D_{hkl} = K\lambda / B \cos\theta$ ،  $k \approx 0.9$ ،  $B = \text{نصف پهناي شدت پیک ماکسیمم}$ ،  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  و  $\theta = \text{زاویه مربوط به شدت ماکسیمم}$  (است) بر پیک (۳۱۱) به ترتیب حدود ۳۰nm و ۴۰nm می‌باشد. شکل ۶ تصویر SEM پودر  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  حاصل، پس از کلسینه شدن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت را نشان می‌دهد که اندازه دانه‌ها به تقریب زیر ۱۰۰nm هستند.

## نتیجه گیری نهایی

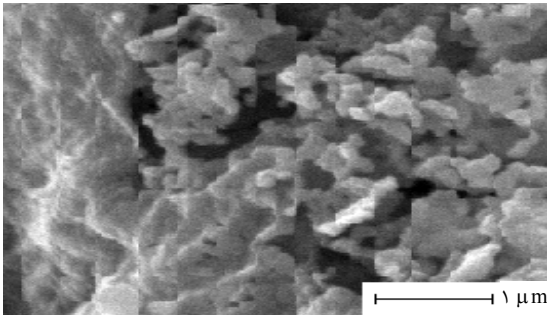
فرایند تجزیه گرمایی ژل سیترات - نیترات نیکل به وسیله تکنیک‌های DTA و TGA مطالعه شده است. ژل سیترات - نیترات از نیترات‌های فلزی و سیتریک اسید با نسبت مولی ۱:۱ تشکیل شده است که رفتار خود احتراقی از خود نشان می‌دهد. یون‌های نیترات نقش مهمی در فرایند خود احتراقی ژل سیترات - نیترات نیکل بازی می‌کنند. فرآورده احتراق حاصل از واکنش



شکل ۵ - ج - الگوهای پراش پرتو X پودر کلسینه شده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت ( $\circ = \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

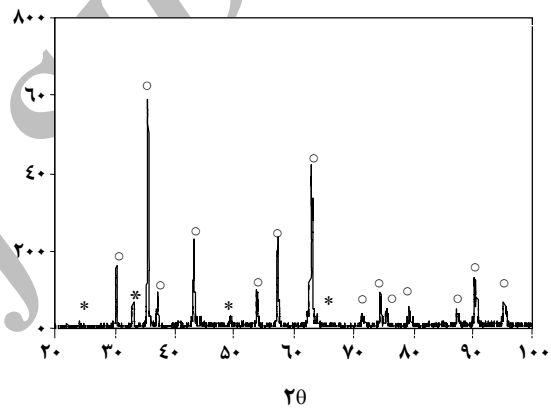


شکل ۵ - الف - الگوهای پراش پرتو X ژل خشک شده.



شکل ۶ - تصویر SEM پودر فریت نیکل، کلسینه شده در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت.

خود احتراقی یک روش سنتز جدید است که مزایایی از جمله هزینه پایین، فرایند ساده و اندازه ذره‌های پودر حاصل با ابعاد نانومتر را در بر دارد.



شکل ۵ - ب - الگوهای پراش پرتو X خاکستر حاصل از احتراق ( $\circ = \text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $* = \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

اکسایش - کاهش بین سیستم نیترات و سیترات است. یون‌های نیترات باعث افزایش سرعت واکنش و پایین آوردن دمای احتراق می‌شوند. بعد از احتراق، خاکستر حاصل شامل فازهای  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به اندازه نانومتر است و بعد از کلسینه شدن در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت فقط فاز  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  پایدار خواهد بود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که روش سل-ژل

تاریخ دریافت: ۱۳۸۱/۰۲/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۱/۰۸/۱۸

## مراجع

- [1] Slick, P. I., "Ferromagnetic materials", Ed. Wohlfarth, North- Holland, Amsterdam, 2, pp. 96 (1980).
- [2] Abraham, T., "Economics of ceramic magnets", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, pp. 62 (1994).
- [3] Zhong, W., Ding, W. P., Zhang, N., Hong, J. M., Yan, Q. J. and Du, Y. W., Key step in synthesis of ultrafine  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  by sol-gel technique, *J. Magn. Mater.* **168**, pp. 196-199 (1997).

- [4] Haneda, K., Miyakawa, C. and Kojima, H., Preparation of High-Coercivity BaFe//1//2O//1//9, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, p. 354 (1974).
- [5] Wang, M. L. and Shiha, Z. W., Electronic structures of dimeric diboroxane and aldiminoborane, *J. Crystal Growth*, **114**, p. 435 (1991).
- [6] Kinemuchi, Y., Ishizaka, K., Suematsu, H., Jiang, W. and Yatsui, K., Magnetic properties of nanosize NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles synthesized by pulsed wire discharge, *J. Thin solid films*, **401**, p. 109 (2002).
- [7] Yue, Z., Zhou, J., Wang, X., Gui, Z. and Li, L., Preparation and magnetic properties of titanium-substituted LiZn ferrites via a sol-gel auto-combustion process, *J. European Ceramic Society*, **23**, p. 189 (2003).
- [8] Huang, J., Zhuang, H. and Li, W., Optimization of the microstructure of low-temperature combustion-synthesized barium ferrite powder, *J. Magn. Mater.*, **256**, p. 390 (2003).
- [9] Kluge, H. P., and Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley, New York, pp. 673 (1997).

Archive of SID