

# بررسی تأثیر عامل کمپلکس کننده بر خواص مغناطیسی پودر نانو ذرات هگزافریت باریم سنتز شده با روش سل - ژل احتراقی

علی شانی (دانشجوی دکتری)

علیرضا صبور روح اقدم (دانشیار)

گروه مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

کاظم بشارتی گیوی (دانشیار)

دانشکده فنی، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران

نوع مواد اولیه‌ی مورد استفاده در تهیه‌ی نانوذرات مغناطیسی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. در بین مواد اولیه، عامل کمپلکس‌کننده یکی از مواد مؤثر بر اندازه‌ی ذرات، دمای زینترکردن و خواص مغناطیسی پودر هگزافریت باریم تهیه شده به روش سل - ژل احتراقی است. در این نوشتار با توجه به اهمیت نوع و میزان عامل کمپلکس‌کننده در اثرگذاری بر خواص ذرات مغناطیسی تهیه شده به روش سل - ژل احتراقی، دو نوع عامل کمپلکس‌کننده - اسید سیتریک و گلايسين - در تهیه‌ی پودر نانو ذرات هگزافریت باریم مورد استفاده قرار گرفته، و سپس با استفاده از مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD) تأثیر این عامل‌ها بر خواص مغناطیسی، ساختاری و فازی پودر هگزافریت باریم مورد بررسی قرار گرفت. بهترین خواص مغناطیسی سخت در دمای ۹۰° درجه‌ی سانتی‌گراد و اندازه ذرات ۳۱ نانومتر به‌وسیله‌ی عامل کمپلکس‌کننده‌ی گلايسين به دست آمده است.

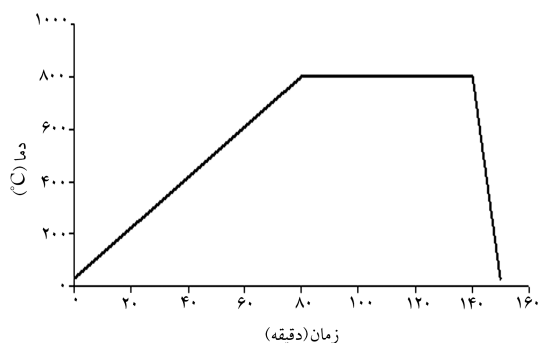
واژگان کلیدی: نانو ذرات، سل - ژل احتراقی، عامل کمپلکس‌کننده، خواص مغناطیسی، هگزافریت باریم.

## مقدمه

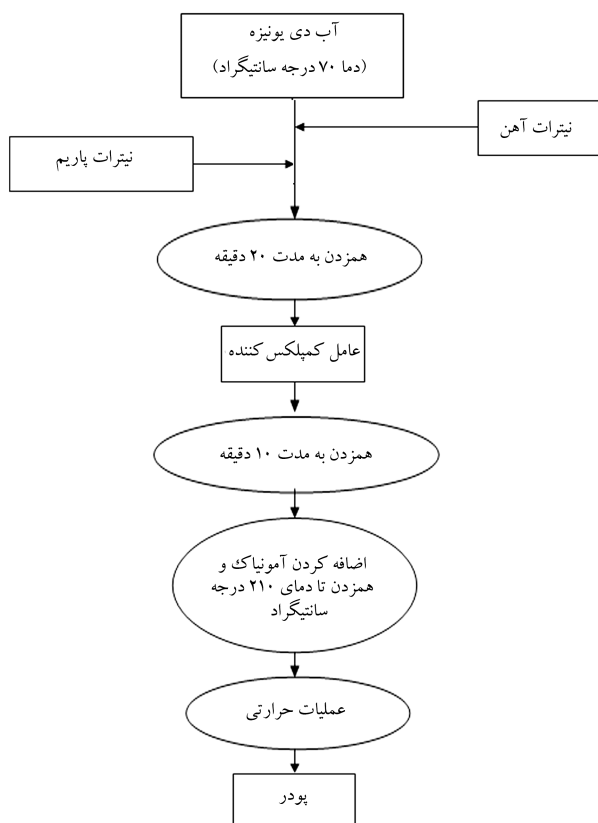
فریت‌های سخت کاربردهای بسیار زیادی به‌عنوان مغناطیس دائم، وسایل ماکروویو و محیط‌های ذخیره اطلاعات با ظرفیت بالا دارند. هگزافریت‌ها به‌علت برخوردارگی از خواص مطلوب مغناطیسی، پایداری شیمیایی عالی، قیمت پایین، خواص حرارتی مطلوب، آنیزوتروپی تک‌محوره‌ی بالا و سختی مکانیکی خوب‌شان چنین کاربردی دارند.<sup>[۱-۵]</sup> در این میان هگزافریت باریم به‌دلیل آنیزوتروپی تک‌محوره‌ی ذاتی و وادارندگی بالا مورد توجه است. در تهیه‌ی نانو ذرات هگزافریت باریم از روش‌های مختلف - روش هم‌رسوبی، هیدروترمال، سل-ژل، تبلور شیشه‌یی، روش مکانیکی - شیمیایی، سنتز به‌روش حمام نمک و سل - ژل احتراقی - بهره می‌گیرند. در این میان روش سل - ژل احتراقی به‌لحاظ برخوردارگی از همگنی و یکنواختی بالا، دمای زینتر پایین، درصد خلوص بالا، کنترل آسان فرایند تهیه‌ی پودر، دوپ‌کردن<sup>۱</sup> عناصر مختلف، مواد اولیه‌ی نسبتاً ارزان و در دسترس بودن، در صنایع مورد توجه قرار گرفته است.<sup>[۸-۱۰]</sup> پارامترهای مؤثر بر فرایند سل - ژل احتراقی عبارت‌اند از: نوع مواد اولیه، درصد مواد اولیه، میزان pH، عامل کمپلکس‌کننده و عامل فعال سطحی (سورفکتانت).<sup>[۹-۱۲]</sup> مقدار مواد اولیه و نسبت آن‌ها در فرایند سل - ژل احتراقی در خواص نهایی محصول تأثیر به‌سزایی دارند؛ عامل کمپلکس‌کننده نیز یکی از مواد اولیه است که تأثیر مهمی بر اندازه‌ی ذرات، دمای تکلیس (کلسینه‌کردن) و خواص مغناطیسی پودر هگزافریت باریم دارد. عوامل کمپلکس‌کننده (اسید سیتریک و گلايسين) از طریق شرکت در واکنش‌ها و یونیزه شدن به گروه‌های آب‌دوست، آب‌گریز و هیدروکربن‌دوست، یون‌های فلزی را احاطه کرده و منجر به یکنواختی و همگنی پخش ذرات فازی در فرایند سل - ژل احتراقی می‌شوند. درصد اهمیت مواد کمپلکس‌کننده با توجه به میزان شرکت آن‌ها در واکنش‌ها و انجام کامل واکنش‌های تهیه‌ی مواد مغناطیسی متفاوت است، به‌طوری که استفاده از کمپلکس‌کننده‌های مناسب، با کاهش اندازه‌دانه‌ی ذرات، کاهش دمای تکلیس، کاهش هزینه‌های اقتصادی و در نهایت ایجاد خواص مغناطیسی مطلوب از اهمیت به‌سزایی برخوردار است.<sup>[۱۳، ۱۴]</sup> اندازه‌ی دانه و دمای تکلیس پودر نانو ذرات هگزافریت باریم معمولاً با استفاده از اضافه‌کردن فعال‌های سطحی آنیونی یا کاتیونی کاهش یافته است.<sup>[۱۵، ۱۶]</sup> از طرفی یک ماده هرچه حوزه‌های کم‌تعدادتری داشته باشد، نیروی کم‌تری برای هم‌جهت‌کردن حوزه‌های آن لازم است. حال اگر ماده‌ی تنها دارای یک حوزه باشد،

فریت‌های سخت کاربردهای بسیار زیادی به‌عنوان مغناطیس دائم، وسایل ماکروویو و محیط‌های ذخیره اطلاعات با ظرفیت بالا دارند. هگزافریت‌ها به‌علت برخوردارگی از خواص مطلوب مغناطیسی، پایداری شیمیایی عالی، قیمت پایین، خواص حرارتی مطلوب، آنیزوتروپی تک‌محوره‌ی بالا و سختی مکانیکی خوب‌شان چنین کاربردی دارند.<sup>[۱-۵]</sup> در این میان هگزافریت باریم به‌دلیل آنیزوتروپی تک‌محوره‌ی ذاتی و وادارندگی بالا مورد توجه است. در تهیه‌ی نانو ذرات هگزافریت باریم از روش‌های مختلف - روش هم‌رسوبی، هیدروترمال، سل-ژل، تبلور شیشه‌یی، روش مکانیکی - شیمیایی، سنتز به‌روش حمام نمک و سل - ژل احتراقی - بهره می‌گیرند. در این میان روش سل - ژل احتراقی به‌لحاظ برخوردارگی از همگنی و یکنواختی بالا، دمای زینتر پایین، درصد خلوص بالا، کنترل آسان فرایند تهیه‌ی پودر، دوپ‌کردن<sup>۱</sup> عناصر مختلف، مواد اولیه‌ی نسبتاً ارزان و در دسترس بودن، در صنایع مورد توجه قرار گرفته است.<sup>[۸-۱۰]</sup> پارامترهای مؤثر بر فرایند سل - ژل احتراقی عبارت‌اند از: نوع مواد اولیه، درصد مواد اولیه، میزان pH، عامل کمپلکس‌کننده و عامل فعال سطحی

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۶/۳۰، داوری: ۱۳۸۸/۵/۱۳، پذیرش: ۱۳۸۸/۱۰/۱.



شکل ۱. شماتیک چرخه‌ی عملیات حرارتی.



شکل ۲. شماتیک سنتز نانو ذرات هگزا فريت باریم.

تا ۸۰ درجه، خواص ساختاری به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و خواص مغناطیسی به وسیله‌ی دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## نتایج و بحث

### بررسی خواص فازی و ساختاری

میزان عامل کمپلکس‌کننده، تأثیر به‌سزایی در درجه‌ی یونیزاسیون، همگنی، pH، محلول، دمای تکلیس، اندازه ذرات، نوع فازهای موجود و در نهایت خواص مغناطیسی پودر هگزا فريت باریم دارد. در جدول ۱ تأثیر pH (میزان اسیدسیتریک) به‌طور خلاصه بر نوع فاز موجود در دماهای تکلیس ۸۰، ۸۵، ۹۰، ۹۵ و

نیازی به هم‌جهت‌کردن آن با حوزه‌های دیگر نیست. همچنین از آنجا که قطر این حوزه‌ها در محدوده‌ی یک تا چند هزار نانومتر قرار دارد، ذره‌ی راکه فقط دارای یک حوزه باشد، می‌توان نانوپودر به شمار آورد. بنابراین نانوذرات نسبت به مواد ماکرو - به دلیل نسبت حوزه‌های دارای خواص مغناطیسی - بهتر و پایدارترند، به طوری که در فریت‌های مغناطیسی (سخت و نرم) پودرهای با ابعاد ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر، می‌توانند مغناطیس‌هایی با کیفیت بسیار بالا تولید کنند. [۹۵، ۱۰۱] در واقع فتاوری نانو از چندین جنبه منجر به بهبود مواد مغناطیسی می‌شود: ۱. ساخت مواد و ابزارهای مغناطیسی کوچک و در ابعاد چند صد نانومتر؛ ۲. تغییر و بهبود ساختار ذرات منجر به بهبود خاصیت مغناطیسی مواد شده است. [۱۰۱، ۱۱۷]

در این نوشتار سعی بر آن است که بدون استفاده از فعال‌های سطحی آنیونی و کاتیونی اندازه‌ی دانه و دمای تکلیس پودر نانو ذرات هگزا فريت باریم کاهش یابد. بنابراین ضمن به‌کارگیری دو نوع عامل کمپلکس‌کننده - اسید سیتریک و گلايسين - در تهیه‌ی پودر نانو ذرات هگزا فريت باریم به روش سل - ژل احتراقی، تأثیر این دو نوع عامل کمپلکس‌کننده بر خواص مغناطیسی، ساختاری و فازی پودر هگزا فريت باریم با استفاده از مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD) بررسی شده است.

## روش تحقیق

مواد اولیه‌ی نترات آهن  $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، نترات باریم  $(Ba(NO_3)_2)$ ، آب دی‌یونیزه، اسیدسیتریک  $(C_6H_8O_7 \cdot H_2O)$ ، گلايسين  $(C_2H_5NO_2)$  و آمونیاک به صورت خالص خریداری، و از آن‌ها در تهیه‌ی محلول استفاده شد. براین اساس در تهیه‌ی پودر هگزا فريت باریم، ترکیبات آهن و نترات باریم به‌عنوان مواد اولیه، آب دی‌یونیزه به‌عنوان حلال، اسید سیتریک و گلايسين به‌عنوان عامل کمپلکس‌کننده و آمونیاک به‌عنوان تنظیم‌کننده‌ی pH مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در واقع نقش اسیدسیتریک و گلايسين، آزاد کردن یون‌های  $Ba^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  است و از آن‌ها به‌عنوان عامل شروع‌کننده‌ی انجام واکنش گرمازا و سوخت در محلول استفاده شده است. [۹-۱۲]

پس از مخلوط‌کردن ۴٫۸ گرم نترات آهن و ۰٫۲۳ گرم نترات باریم با ۱۲ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، و هم‌زدن این محلول به مدت ۲۰ دقیقه، عامل کمپلکس‌کننده به محلول اضافه شد و عمل هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ادامه یافت. در ادامه ۰٫۲ میلی‌لیتر آمونیاک به محلول اضافه شد و سپس در مدت ۳۰ دقیقه درجه‌ی حرارت به صورت پله‌ی و به تدریج تا ۲۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد اضافه شد. در این میان ۰٫۲ میلی‌لیتر آمونیاک به محلول اضافه شد و هم‌زدن ادامه یافت تا گازهای حاصل و حلال تبخیر شده و در نهایت پودر قهوه‌ی رنگی تهیه شد. پودر حاصل به مدت ۱ ساعت در دماهای ۸۰، ۸۵، ۹۰، ۹۵ و ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت چرخه‌ی عملیات حرارتی (شکل ۱) قرار گرفت. شماتیک فرایند سنتز پودر نانو ذرات مغناطیسی هگزا فريت باریم با روش سل - ژل احتراقی به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است.

در این چرخه‌ی عملیات حرارتی سرعت گرم‌کردن با توجه به توان کوره انتخاب شده و در مرحله‌ی سردکردن، پودر قهوه‌ی رنگ به سرعت در هوا سرد شده است. خواص فازی پودر نانو ذرات هگزا فريت باریم به وسیله‌ی تفرق اشعه‌ی ایکس (XRD) با اشعه‌ی  $Cu\ K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) از زاویه‌ی ۱۰

جدول ۱. تأثیر میزان اسید سیتریک بر نوع فازهای موجود در دماهای مختلف تکلیس.

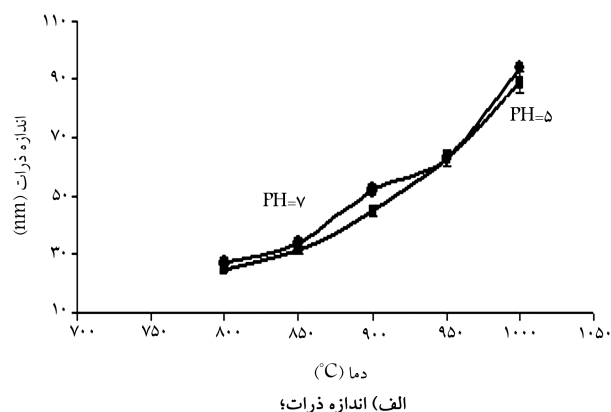
دما (°C)	pH=۷	pH=۵	pH=۳	pH=۱
۸۰°	$BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$
۸۵°	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$
۹۰°	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$
۹۵°	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$
۱۰۰°	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$\alpha - Fe_2O_3$ , $BaFe_{12}O_{19}$

کاهش اندازه ذرات هگرافریت باریم شده است. اندازه ذرات به صورت تقریبی از طریق روش دبای شرر<sup>۲</sup> به دست آمده است. یادآور می‌شود که در منحنی‌های XRD نانو ذرات هگرافریت باریم، پیک‌های مربوط به نانو ذرات پهن‌اند، اما در شکل ۳ با توجه به کوچک شدن مقیاس منحنی و گسترده‌گی زاویه‌ی مورد بررسی (از ۱۰ درجه تا ۸۰ درجه)، پهنای پیک‌های مربوطه در ظاهر قابل ملاحظه نیستند، در حالی که منحنی XRD ارائه شده در این تحقیق کاملاً مشابه منحنی موجود در مقالات ارائه شده در این زمینه است.<sup>[۲۱]</sup>

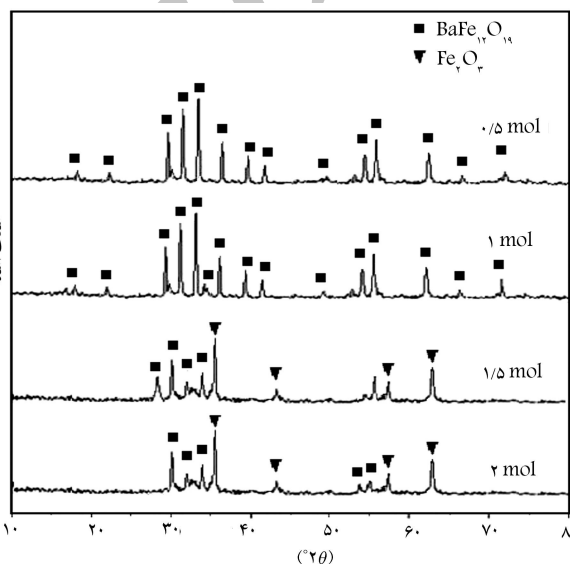
با این حال شکل ۴ نشان می‌دهد که افزایش غلظت اسید سیتریک به بیش از ۱/۵ مول در محلول با کاهش pH به مقادیر ۳ یا کم‌تر، خاصیت ضدکاتالیستی دارد و منجر به افزایش انرژی فعال‌سازی لازم برای تشکیل هگرافریت باریم و در نتیجه افزایش دمای تکلیس پودر شده است.

علاوه بر اسید سیتریک، گلیسین نیز به عنوان عامل کمپلکس‌کننده بر پارامترهایی همانند دمای تکلیس، اندازه ذرات، نوع فازهای موجود و خواص مغناطیسی پودر هگرافریت باریم تأثیرگذار است.<sup>[۲۱]</sup> در جدول ۲ تأثیر درصد مولی گلیسین بر نوع فاز موجود در دماهای تکلیس ۸۰°، ۸۵°، ۹۰°، ۹۵° و ۱۰۰° درجه‌ی سانتی‌گراد، به صورت خلاصه ارائه شده است.

افزایش درصد مولی گلیسین همانند اسید سیتریک منجر به افزایش درصد گروه‌های هیدروکربونیل (COOH) و نهایتاً همگنی و یکنواختی پخش یون‌های فلزی  $Ba^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  در محلول و کاهش اندازه دانه ذرات شده است. اما گلیسین، برخلاف اسید سیتریک، نقش کاتالیست افزایش دانه دارد و با کاهش انرژی فعال‌سازی،



الف) اندازه ذرات (nm) در دما (°C)؛  
ب) دمای تکلیس نانوذرات هگرافریت باریم.  
شکل ۴. تأثیر اسید سیتریک.



شکل ۳. منحنی XRD پودر هگرافریت باریم تهیه شده در درصدهای مختلف اسید سیتریک.

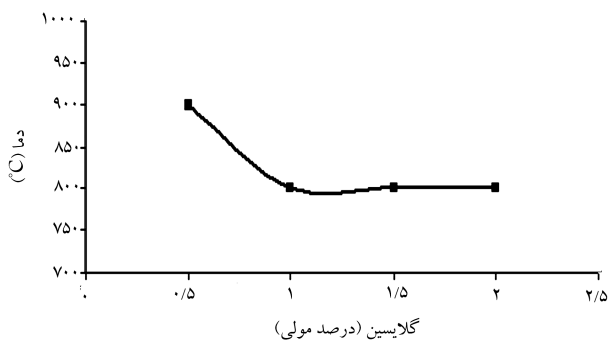
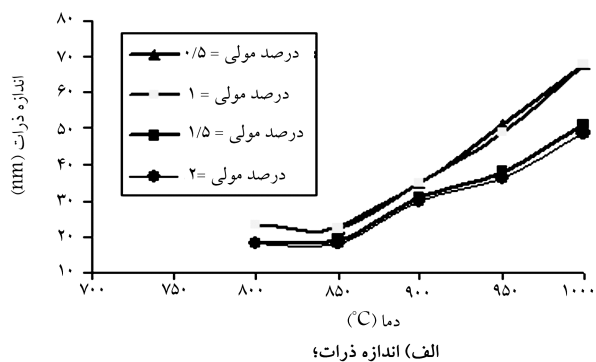
۱۰۰° درجه‌ی سانتی‌گراد ارائه شده، که کاملاً مطابق با نتایج ارائه شده در مقالات است.<sup>[۱۹،۱۸]</sup>

افزایش میزان اسید سیتریک منجر به کاهش pH و افزایش گروه‌های هیدروکربونیل (COOH) در محلول شده است. اگرچه حضور گروه هیدروکربونیل در محلول موجب همگنی و یکنواختی پخش یون‌های فلزی  $Ba^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  در محلول و در نهایت کاهش اندازه دانه‌ی ذرات شده، کاهش pH به مقادیر کم‌تر از ۵ مانع از انجام واکنش‌های لازم به منظور تولید هگرافریت باریم خالص به صورت تک‌فاز می‌شود (شکل ۳).

اما در حالت pH=۳، در دماهای تکلیس ۹۵° و ۱۰۰° درجه‌ی سانتی‌گراد فاز هگرافریت باریم به صورت تک‌فاز مشاهده می‌شود. همچنین مطابق شکل ۴ الف و نیز براساس نتایج حاصل از پژوهش محققین<sup>[۲۱]</sup>، افزایش میزان اسید سیتریک به عنوان عامل پایدارکننده، از طریق احاطه‌ی یون‌های فلزی  $Ba^{+2}$  و  $Fe^{+3}$  موجب

جدول ۲. تأثیر درصد مولی گلايسين بر نوع فازهای موجود در دماهای مختلف تکلیس.

درصد مولی دما (C°)	۰٫۵	۱	۱٫۵	۲
۸۰°	$\alpha - Fe_2O_3$ $BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$
۸۵°	$\alpha - Fe_2O_3$ $BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$
۹۰°	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$
۹۵°	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$
۱۰۰°	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$



شکل ۶. تأثیر گلايسين بر دمای تکلیس نانو ذرات هگزا فريت باريم.

یکنواختی پخش یونهای فلزی  $Fe^{+2}$  و  $Ba^{+2}$  در محلول و در نهایت کاهش دمای زینت کردن از  $85^\circ$  درجه سانتیگراد<sup>[۲۱]</sup> به  $80^\circ$  درجه سانتیگراد شده است.

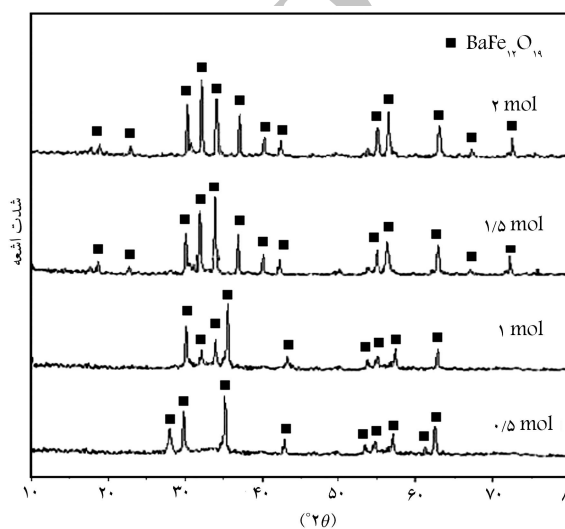
### بررسی خواص مغناطیسی

نیروی پسماندزداي مغناطیسی ( $H_c$ ) از خواص ذاتی ماده نیست، بلکه یک خاصیت مغناطیسی است. این پارامتر وابستگی شدیدی به ریزساختار ماده دارد، به طوری که می توان با کنترل ریزساختار آن را بهبود بخشید. پسماندزداي مغناطیسی و مغناطش<sup>۲</sup> اشباع توسط رابطه ۱ با یکدیگر مربوط اند.

$$H_c = 2K/M_s \quad (1)$$

که در آن  $H_c$  پسماندزداي مغناطیسی،  $K$  ثابت ناهمسانگردی و  $M_s$  اشباع سازی مغناطیسی است. در جدول ۳ تغییرات  $H_c$  و  $M_s$  بر حسب تغییرات دمای تکلیس برای اسید سیتریک و گلايسين ارائه شده است. با افزایش دمای تکلیس تا  $90^\circ$  درجه سانتیگراد، نیروی پسماندزداي مغناطیسی ( $H_c$ ) ابتدا افزایش، و سپس کاهش یافته است. این رفتار برای هر دو عامل پایدارکننده مشاهده شده است.

با افزایش دمای تکلیس تا  $90^\circ$  درجه سانتیگراد، در هر دو عامل پایدارکننده میزان ناهمسانگردی ( $K$ ) افزایش یافته است، بنابراین نیروی بیشتری برای هم جهت کردن حوزه های مغناطیسی، و در نتیجه نیروی پسماندزداي مغناطیسی بیشتری برای پسماندزداي از نانو ذرات هگزا فريت باريم نیاز است، اما از دمای  $90^\circ$  درجه سانتیگراد به بالا میزان ناهمسانگردی حوزه های مغناطیسی کم تر می شود و نتیجتاً نیروی پسماندزداي مغناطیسی کم تری لازم است.

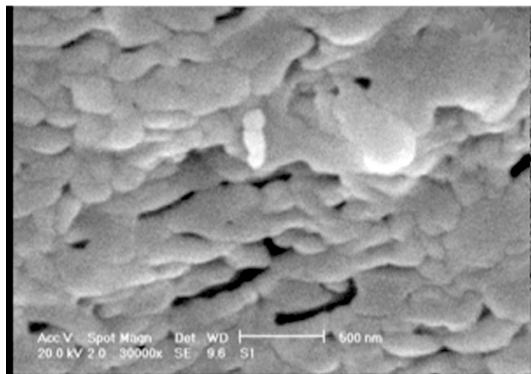


شکل ۵. منحنی XRD نانو ذرات هگزا فريت باريم در درصدهای مختلف گلايسين.

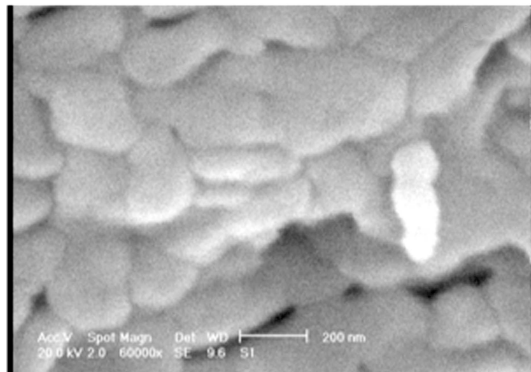
تشکیل فاز خالص نانو ذرات هگزا فريت باريم به صورت تک فاز و در دمای  $80^\circ$  درجه سانتیگراد را ممکن ساخته است (شکل ۵).

گلايسين از طریق: الف) احاطه یونهای فلزی و ب) کاهش دمای تکلیس، موجب کاهش اندازه دانه ی ذرات فاز هگزا فريت باريم می شود. رابطه ی بین درصدهای مختلف گلايسين و اندازه ی نانو ذرات هگزا فريت باريم در شکل ۶ الف نشان داده شده است.

حضور گلايسين در محلول و شرکت آن در واکنش تشکیل نانو ذرات هگزا فريت باريم تابعی از غلظت گلايسين است، به طوری که در غلظت  $0.5$  درصد گلايسين، در دماهای  $80^\circ$  و  $85^\circ$  درجه سانتیگراد ترکیبات ناخالصی آهن به همراه فاز هگزا فريت باريم وجود دارد و برای تشکیل هگزا فريت باريم به صورت تک فاز، نیازمند دمای تکلیس بالاتری است. چنان که در شکل ۶ ب مشاهده می شود، با افزایش درصد مولی گلايسين، هگزا فريت باريم به صورت تک فاز در دمای  $80^\circ$  درجه سانتیگراد تشکیل شده است. این نتایج کاملاً مطابق با نتایج ارائه شده توسط دیگر محققین<sup>[۲۱]</sup> است با این تفاوت که در این نوشتار اضافه کردن مرحله به مرحله ی گلايسين، و نیز افزایش درصد گلايسين موجب افزایش همگنی و

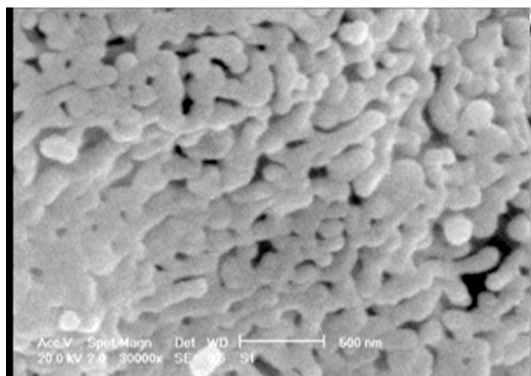


الف) مقیاس ۵۰۰ نانومتر؛

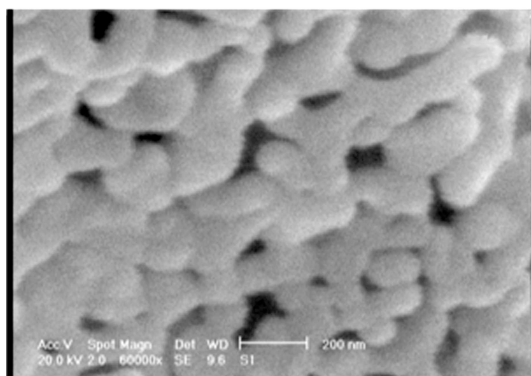


ب) مقیاس ۲۰۰ نانومتر.

شکل ۸. تصویر SEM پودر نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده با اسید سیتریک.



الف) مقیاس ۵۰۰ نانومتر؛

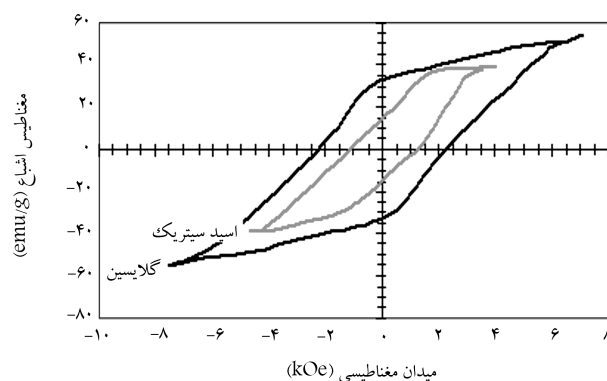


ب) مقیاس ۲۰۰ نانومتر.

شکل ۹. تصویر SEM پودر نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده با گلايسين.

جدول ۳. تغییرات  $H_c$  و  $M_s$  بر حسب تغییرات دمای نکلیس برای اسید سیتریک و گلايسين.

گلايسين		اسيد سیتريک		دما (°C)
مغناطيس اشباع (emu/g)	ميدان مغناطيسي (Oe)	مغناطيس اشباع (emu/g)	ميدان مغناطيسي (Oe)	
۳۴	۶۴۸۱	۳۹	۱۸۹۲	۸۰۰
۴۶	۶۴۲۵	۴۳	۲۰۴۵	۸۵۰
۵۴	۶۸۱۱	۴۴	۲۸۷۲	۹۰۰
۵۵	۶۰۷۳	۵۱	۲۲۶۵	۹۵۰
۵۹	۵۹۱۶	۵۲	۲۴۱۸	۱۰۰۰



شکل ۷. حلقه‌ی پسماند مغناطیسی برای نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۱ درصد مولی گلايسين و ۱/۵ درصد مولی اسید سیتریک.

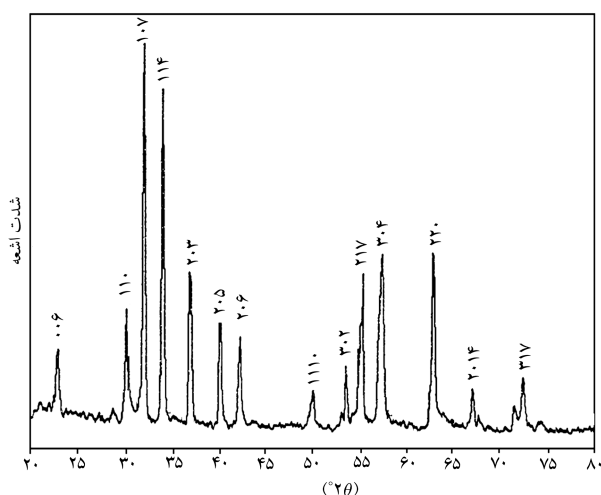
در شکل ۷ حلقه‌ی پسماند مغناطیسی برای نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۱/۵ درصد مولی گلايسين و ۱ درصد مولی اسید سیتریک نشان داده شده است. چنان که مشاهده می‌شود، پودر نانو ذرات سنتز شده با عامل پایدارکننده‌ی گلايسين به لحاظ مغناطیسی، دارای خاصیت مغناطیسی سخت‌تری نسبت به پودر سنتز شده با اسید سیتریک است. در حقیقت استفاده از عامل گلايسين منجر به بهبود خواص مغناطیسی پودر نانو ذرات هگزا فریت باریم در مقایسه با نتایج به دست آمده‌ی پیشین توسط محققین است [۲۲،۲۳] که در آن از عوامل کمکی نظیر تری‌متیل آمین و EDTA استفاده شده. البته قابل ذکر است که درصد گلايسين تأثیر به‌سزایی در کاهش دمای سنتز و اندازه دانه‌ی ذرات و در نهایت خواص مغناطیسی پودر نانو ذرات هگزا فریت باریم دارد، به طوری که استفاده از درصد بهینه‌ی گلايسين در این نوشتار منجر به افزایش پسماندزای مغناطیسی از  $3980 \text{ (Oe)}$  [۲۱] به  $6425 \text{ (Oe)}$  و نیز کاهش اندازه ذرات از ۱۰۰ نانومتر [۲۳] به ۳۱ نانومتر شده است.

در شکل‌های ۸ و ۹ تصاویر SEM پودر نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان‌دهنده‌ی یکپارختی و همگنی بیشتر نانو ذرات سنتز شده با عامل پایدارکننده‌ی گلايسين نسبت به اسید سیتریک در مقیاس ۵۰۰ و ۲۰۰ نانومتر است. کوچک و همگن‌تر بودن نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده با گلايسين نسبت به اسید سیتریک احتمالاً عامل بسیار مهمی در تغییرات نیروی پسماندزای مغناطیسی است.

درجه‌ی سانتی‌گراد با عامل کمپلکس‌کننده‌ی گلابسین مؤید حضور فاز خالص نانو ذرات هگزا فریت باریم به صورت تک‌فاز است.

### نتیجه‌گیری

بهترین پودر هگزا فریت باریم با اندازه دانه‌ی ۳۱ نانومتر به‌وسیله‌ی سنتز نیترات‌های فلزی با عامل کمپلکس‌کننده‌ی گلابسین با درصد مولی ۱ و دمای تکلیس ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آمده است. همگنی و یکمواختی بالای پودرهای سنتز شده با گلابسین نسبت به پودرهای سنتز شده با اسید سیتریک منجر به بهبود خواص مغناطیسی سخت پودر نانو ذرات هگزا فریت باریم شده است. با افزایش درصد مولی گلابسین، دمای تکلیس و اندازه ذرات کاهش می‌یابد، درحالی‌که افزایش درصد مولی اسید سیتریک موجب افزایش دمای تکلیس و اندازه ذرات شده است. در واقع افزایش بیش از ۱ درصد مولی اسیدسیتریک در سنتز هگزا فریت باریم همانند کاتالیست کاهنده در واکنش تشکیل هگزا فریت باریم عمل کرده و از تشکیل آن در دماهای پایین جلوگیری می‌کند، درحالی‌که گلابسین برخلاف اسیدسیتریک به‌عنوان کاتالیست افزایش‌دهنده، شدت انجام واکنش هگزا فریت باریم حتی در دماهای پایین را بهبود بخشیده است. بهترین خاصیت مغناطیسی مربوط به فریت‌های سخت در پودر سنتز شده با گلابسین و دمای تکلیس ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آمده که دارای خاصیت اشباع‌سازی مغناطیسی ۵۴emu/g و پسماندزاد مغناطیسی ۶/۸۱۱kOe است. رفتار پسماندزاد مغناطیسی برای پودرهای به دست آمده از هر دو عامل کمپلکس‌کننده کاملاً مشابه‌اند، به‌طوری‌که پسماندزاد مغناطیسی با افزایش دمای تکلیس تا حد ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و افزایش ناهمسانگردی  $k$ ، افزایش یافته اما در ادامه، پسماندزاد مغناطیسی با افزایش دمای تکلیس و کاهش ناهمسانگردی  $k$  کاهش یافته است.



شکل ۱۰. منحنی XRD پودر نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۱ درصد مولی گلابسین.

تصاویر SEM نشان‌دهنده‌ی این است که پودر حاصل از گلابسین متخلخل است، و با افزایش تخلخل موجود در پودر گرمای حاصل از احتراق سریع‌تر از سیستم خارج می‌شود؛ در نتیجه نرخ رشد ذرات در حین احتراق کاهش می‌یابد. هرچه پودر حاصل ریزتر باشد، نسبت سطح مقطع به حجم بالاتر خواهد بود و در نتیجه نفوذ اتم‌ها آسان‌تر صورت می‌گیرد و موجب کاهش دمای تکلیس، کاهش اندازه و همگنی بیشتر نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده با عامل کمپلکس‌کننده‌ی گلابسین نسبت به نانو ذرات هگزا فریت باریم سنتز شده با عامل کمپلکس‌کننده‌ی اسید سیتریک می‌شود. در شکل ۱۰ منحنی XRD مربوط به پودر سنتز شده در دمای ۹۰۰

### پانویس

1. doping
2. debye scherrer
3. magnetization

### منابع

1. Rashad, M.M.; Radwan, M. and Hessian, M.M. "Effect of Fe/Ba mole ratios and surface-active agents on the formation and magnetic properties of co-precipitated barium hexaferrite", *Journal of Alloys and Compounds*, **453**, pp. 304-308 (2008).
2. Fu, Y.P.; Lin, C.H. and Pan, K.Y. "Barium ferrite powders prepared by microwave-induced combustion process and some of their properties", *Journal of Alloys and Compounds*, **364**, pp. 221-224 (2004).
3. Topal, U.; Ozkan, H. and Dorosinskii, L. "Finding optimal Fe/Ba ratio to obtain single phase BaFe12O19 prepared by ammonium nitrate melt technique", *Journal of Alloys and Compounds*, **428**, pp. 17-21 (2007).
4. Duong, G.V. and Groessinger, R. "Effect of preparation conditions on magnetolectric properties of CoFe2O4-BaTiO3 magnetolectric composites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **316**, pp. 624-627 (2007).
5. Limin, D. and Zhidong, H. "Synthesis of hexagonal barium ferrite nanoparticle by sol-gel method", *Rare Metals*, **25**, Spec. Issue, p. 605 (Oct. 2006).
6. Shirtcliffe, N.J.; Thompson, S.; O'Keefe, E.S.; Appleton, S. and Perry, C.C. "Highly aluminum doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis", *Materials Research Bulletin*, **42**, pp. 281-287 (2007).
7. Mendoza-Suárez, G. "Influence of stoichiometry and heat treatment conditions on the magnetic properties and phase constitution of Ba-ferrite powders prepared by sol-gel", *Materials Chemistry and Physics*, **77**, pp. 796-801 (2002).

8. Haijun, Z. and Zhichao, L. "Preparation and microwave properties of Co- and Ti-doped barium ferrite by citrate sol-gel process", *Materials Chemistry and Physics*, **80**, pp. 129-134 (2003).
9. Ogasawara, T. and Oliveira, M.A.S. "Microstructure and hysteresis curves of the barium hexaferrite from coprecipitation by organic agent", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **217**, pp. 147-154 (2000).
10. Liu, X.; Wang, J.; Gan, L.M. and Ng, S.C. "Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **195**, pp. 452-459 (1999).
11. Yu, H.F. and Huang, K.C. "Effects of pH and citric acid contents on characteristics of ester-derived BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **260**, pp. 455-461 (2003).
12. Feng, Y.B.; Qiu, T. and Shen, C.Y. "Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on carbonyl iron and barium ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **318**, pp. 8-13 (2007).
13. Wang, L. and Zhang, Q. "The effect of pH values on the phase formation and properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> prepared by citrate-EDTA complexing method", *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, pp. 410-414 (2008).
14. Patil, K.C.; Aruna, S.T. and Mimani, T. "Combustion synthesis: an update", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, pp. 507-512 (2002).
15. Ogasawara, T. and Oliveira, M.A.S. "Microstructure and hysteresis curves of the barium hexaferrite from coprecipitation by organic agent", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **217**, pp. 147-154 (2000).
16. Meshram, M.R. and Agrawal, N.K. "Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **271**, pp. 207-214 (2004).
17. Feng, Y.B. and Qiu, T. "Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on carbonyl iron and barium ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **318**, pp. 8-13 (2007).
18. Hsuan-Fu Yu and Pei-Chi Liu. "Effects of pH and calcination temperatures on the formation of citrate-derived hexagonal barium ferrite particles", *Journal of Alloys and Compounds*, **416**, pp. 222-227 (2006).
19. Guoqing Xu; Hongliang Ma; Minjian Zhong; Jiong Zhou; Yuezhong Yue and Zhengming He, "Influence of pH on characteristics of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder prepared by sol-gel auto-combustion", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **301**, pp. 383-388 (2006).
20. Mali, A. and Ataie, A. "Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method", *Ceramics International*, **30**, pp. 1979-1983 (2004).
21. Qiu, J.; Liang, L. and Gu, M. "Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel", *Materials Science and Engineering*, **A393**, pp. 361-365 (2005).
22. Salemizadeh, S. and Seyyed Ebrahimi, S.A. "Influence of Fe/Ba ratio, basic agent and calcination temperature on the physical properties of nanocrystalline barium hexaferrite thin films prepared by a sol-gel method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**, pp. 982-985 (2009).
23. Xu, G.; Ma, H.; Zhong, M.; Zhou, J.; Yue, Y. and He, Z. "Influence of pH on characteristics of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder prepared by sol-gel auto-combustion", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **301**, pp. 383-388 (2006).