

مطالعه تأثیر مقدار pH بر روی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم

هادی عربی*^۱، نرجس خلیلی مقدم^۲ و حاجی شیرین زاده^۳
^۱آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند
^۲دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد
^۳پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

چکیده

در این پژوهش نانوذرات فریت منیزیم ($MgFe_2O_4$) به روش سل ژل خوداحتراقی با استفاده از پیش ماده‌هایی با مقادیر pH متفاوت تهیه شد. خواص ساختاری نمونه‌های تکلیس شده با روش پراش پرتو X (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. در تمامی نمونه‌ها فاز فریت مورد نظر کاملاً شکل گرفته است. میانگین اندازه بلورک‌ها که توسط فرمول شرر محاسبه شد، با افزایش pH تغییر چشمگیری ندارد و حدود ۲۰ nm است. این تغییرات به علت تغییر توزیع یون‌ها در جایگاه‌های شبکه می‌باشد. اندازه دقیق و توزیع اندازه نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان دادند که با افزایش pH رشد نانوذرات و توزیع آن‌ها تغییر می‌کنند. در $pH=7$ توزیع ذرات یکنواخت بوده و ذرات به هم چسبیده نیستند و اندازه آن‌ها حدود ۳۰ nm است. خصوصیات مغناطیسی نانوذرات توسط مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM) اندازه‌گیری شدند. با افزایش pH مقدار Ms از ۲۶/۳۲ به ۱۹/۶۱ emu/gr کاهش می‌یابد و مقدار H_c بین دو مقدار ۸۹/۷۴ و ۷۴/۰۶ Oe تغییر می‌کند. این تغییرات ممکن است به علت تغییر اندازه، توزیع یون‌ها، اثرات کج‌شدگی و ناهمسانگردی شکلی و مغناطوبلوری نانوذرات باشند.

کلمات کلیدی: نانوذرات، فریت منیزیم، سل ژل خوداحتراقی، اثر pH، خواص مغناطیسی

مقدمه و هدف

تاکنون فریت‌های مغناطیسی با روش‌های مختلفی ساخته شده‌اند. مطالعه روش‌های مختلف برای تهیه نانوذرات فریت منیزیم نشان داد که روش سل ژل خوداحتراقی به علت تولید محصولی همگن با درجه خلوص بالا و پایین بودن نسبی دما و زمان تکلیس آن، یکی از بهترین روش‌های سنتز این نانوذرات می‌باشد [۱]. نانو ذرات فریت‌های مغناطیسی در زمینه‌های مختلف از چگالی زیاد [۳]، نیمه‌رساناها [۴ و ۵]، کاتالیزورها [۶]، جمله هدایت مغناطیسی دارو [۲]، ذخیره اطلاعات با فروشاره‌ها [۷] و

هسته‌های سیم‌پیچ‌های مغناطیسی کاربرد دارند. امروزه در بین حسگرهای گازی نیمه‌رسانای اکسید فلزی، حسگرهای گازی نیمه‌رسانای اکسید فلزی مغناطیسی از نوع فریتی به دلیل خواص مغناطیسی منحصر بفردشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸ و ۹]. از این میان فریت منیزیم با ساختار اسپینلی مکعبی، با توجه به امکان ساخت نانوذرات آن در اندازه‌های بسیار کوچک برای بسیاری از کاربردها مانند حسگر گازی و ذخیره اطلاعات با چگالی زیاد نسبت به دیگر فریت‌ها بسیار مناسب‌تر است.

با توجه به اهمیت زیاد شکل و اندازه ذرات در این کاربردها، نقش عامل pH بسیار پررنگ می‌باشد زیرا مقدار pH پیش ماده یکی از عوامل اصلی در تعیین روند رشد

* نویسنده مسئول arabi_h@birjand.ac.ir

۱- دانشیار

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد

۳- استادیار

سل، از آلبالویی در pH یک به سبز در pH هفت تغییر می‌یابد. سپس این محلول در دمای 95°C به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد. هدف از رفلاکس کردن محلول نهایی، افزایش حلالیت و تشکیل یک کمپلکس همگن و یکنواخت از کاتیون‌های فلزی است. در مرحله‌ی رفلاکس، محلول نهایی به دفعات زیاد تبخیر شده و در یک لوله مبرد سرد می‌شود و دوباره به مخزن اصلی که یک بالن می‌باشد برمی‌گردد. با تکرار این فرآیند محلول همگنی تهیه شده و حلالیت محلول نیز افزایش می‌یابد. باید به این نکته توجه داشت که در این مرحله هیچ کاهش حجمی نباید صورت گیرد. در حقیقت در این مرحله اسید سیتریک نقش عامل کمپلکس‌ساز را بازی می‌کند و با اوربیتال‌های خالی کاتیون‌های فلزی که در این جا Mg^{2+} و Fe^{3+} می‌باشند، تشکیل پیوند (اصطلاحاً کی‌لیت^۱) می‌دهد. این کی‌لیت‌ها در مرحله گرمادهی غیرمستقیم کامل می‌شوند. شاخه‌های COO^- اسیدسیتریک با کاتیون‌های Mg^{2+} (Fe^{3+}) اتصال برقرار کرده و با بستن پیوندهای باز کاتیون‌های فلزی، از رشد و تجمع ذرات کنار یکدیگر و بزرگ شدن ذرات جلوگیری می‌کند. در ادامه به منظور تبخیر حلال، سل در حمام روغن در دمای 80°C به آرامی حرارت داده شد تا ژل حاصل شود. در طول حرارت‌دهی غیرمستقیم، کی‌لیت شدن بین یون‌های فلزی و اسیدسیتریک، به عنوان عامل کمپلکس‌ساز، افزایش می‌یابد. این مرحله کمک می‌کند تا بدون نیاز به یک اتمسفر خاص، اندازه ذرات کنترل شوند و استوکیومتری مناسبی حاصل شود. به علاوه این مرحله یکنواختی توزیع کاتیون‌ها را بهبود می‌بخشد. ژل حاصل شده در آن به مدت ۳ ساعت در دمای 200°C حرارت دید تا کاملاً خشک شود. در این مرحله به علت احتراق خودبه‌خودی که در ماده روی می‌دهد، حجم افزایش می‌یابد. پیش‌ماده‌ی قهوه‌ای رنگ و نرم حاصل شده آسیاب شده و به منظور حذف مواد آلی و بعضی از ناخالصی‌ها و شکل‌گیری فاز بلوری مورد نظر، در درون کوره در دمای 700°C کلسینه

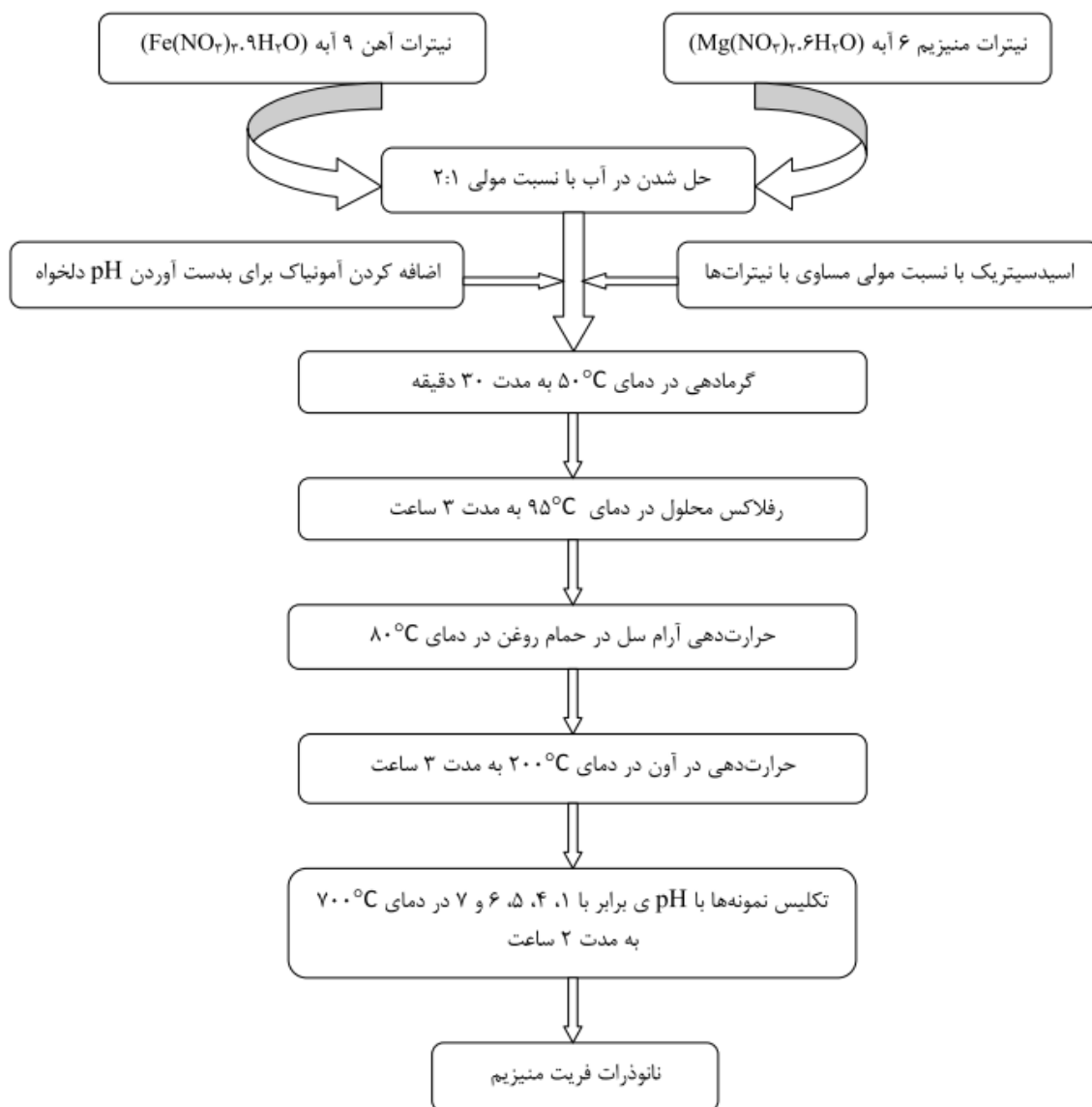
نانوذرات و در نتیجه اندازه و شکل آن می‌باشد. با توجه به نبود گزارشی کامل مبنی بر اثر pH بر روی خواص نانوذرات فریت‌منیزیم، در این مقاله به بررسی اثر pH محیط پرداخته شده است و تأثیر آن بر روی خواص فیزیکی و مغناطیسی این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است. می‌توان برای کاربردهای مختلف فریت منیزیم با استفاده از نتایجی که از این تحقیق حاصل می‌شود، انتخاب صحیحی در مورد pH محیط داشت.

روش‌های تجربی

نانوذرات فریت منیزیم به روش سل ژل خوداحتراقی تهیه شد. برای تهیه این نانوذرات، مواد اولیه و حلال‌های مورد استفاده عبارتند از: نیترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (۹۹٪)، نیترات منیزیم ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (۹۸٪)، اسیدسیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Merk)، آمونیاک (۲۵٪ NH_3) و آب مقطر (H_2O). در این کار از نیترات‌های آهن و منیزیم به عنوان واکنش‌دهنده‌های معدنی، از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز و از آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد. نیترات‌های آهن و منیزیم با استوکیومتری مناسب در ترکیب نهایی مورد نظر، توزین و در آب مقطر حل شدند. به محلول به دست آمده، اسید سیتریک با نسبت مولی مساوی با نیترات‌ها اضافه شد زیرا در این حالت بهترین بازدهی مشاهده شده است [۱۰]. در محلول حاصل، مولار نیترات آهن، نیترات منیزیم و اسیدسیتریک به ترتیب ۰/۵، ۰/۲۵ و ۰/۷۵ مولار بوده است. محلول اولیه که بدون اضافه کردن آمونیاک حاصل می‌شود دارای pH یک می‌باشد. برای تهیه محلول‌هایی با pHهای مختلف، از محلول (۱۰M) NH_4OH استفاده شد. این محلول از حل کردن آمونیاک در مقدار معینی آب مقطر تهیه می‌شود. محلول NH_4OH قطره قطره به محلول نهایی اضافه می‌گردد تا pH آن به مقادیر مورد نظر (۴، ۵، ۶ و ۷) برسد. در تمام این مدت مگنت در داخل محلول اولیه بوده و دائماً آن را به هم می‌زند. سپس محلول به دست آمده در دمای 50°C به مدت ۳۰ دقیقه گرمادهی گردید. مشاهده می‌شود رنگ

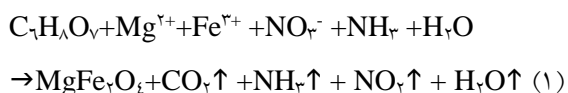
توزیع اندازه و شکل نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی توسط مغناطیس‌سنج با نمونه نوسانی (VSM) مورد مطالعه قرار گرفت.

شد. کل فرآیند تهیه نمونه‌ها را می‌توان در شکل ۱ مشاهده کرد. فاز و ساختار بلورین نمونه‌های تکلیس شده در دماهای مختلف، توسط دیفرکتومتر اشعه X با آند مسی (با طول موج ۰/۱۵۴۰۵۶ nm) بررسی گردید و



شکل ۱- خلاصه‌ای از مراحل تهیه نانوذرات فریت منیزیم با pHهای مختلف

در تهیه نانوذرات فریت منیزیم به روش سل-ژل از نیترات‌های فلزی، آب و اسیدسیتریک استفاده و برای تنظیم pH از آمونیاک کمک گرفته‌شد. واکنش کلی صورت گرفته در فرآیند تولید نانوذرات را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱۱]:



بحث و تفسیر نتایج

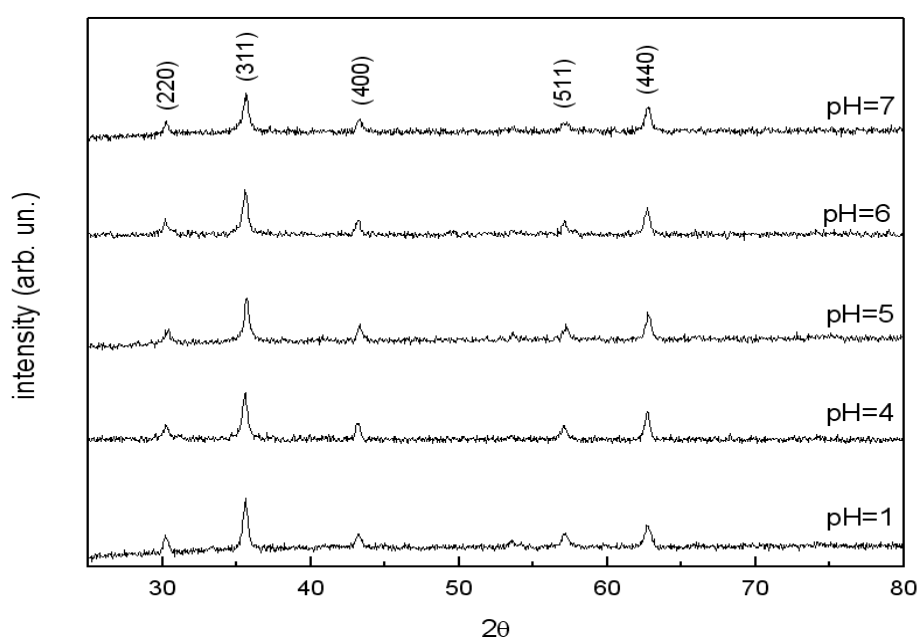
بررسی فرآیندهای صورت گرفته در واکنش‌های شیمیایی، برای درک بهتر اثرات ناشی از افزایش pH بر روی خواص فیزیکی نانوذرات، امری ضروری به نظر می‌رسد. در راستای همین هدف، توضیحاتی در ارتباط با فرآیندهای صورت گرفته در زیر آمده است.

نداشته باشد تا آمونیاک بتواند با آن واکنش دهد. بعد از اتمام اسید، آمونیاک با یون‌های فلزی Fe^{3+} و Mg^{2+} وارد واکنش می‌شود و چون در این حالت مواد اولیه مصرف می‌شوند، سرعت واکنش کم‌تر خواهد شد. این بدان علت است که ابتدا باید مقداری انرژی صرف آزاد کردن یون‌های فلزی شود، که این کار به نوبه خود زمان واکنش را افزایش می‌دهد. کاهش و یا افزایش سرعت واکنش با تأثیر بر روی روند تهیه و رشد نانوذرات باعث تغییر اندازه و شکل آن‌ها می‌شود.

ابتدا برای بهینه کردن دمای تکلیس پودر به دست آمده از مرحله خوداحتراقی در دماهای مختلف کلسینه شد تا دمای مناسب برای این مرحله به دست آید. در نهایت دمای $700^{\circ}C$ برای فرآیند ساخت و تکلیس نانوذرات فریت منیزیم با pH های مختلف انتخاب گردید. الگوهای پراش نمونه‌هایی که با pH های متفاوت در دمای $700^{\circ}C$ کلسینه شده‌اند، در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همان طور که مشاهده می‌شود همه نمونه‌ها دارای ساختار اسپینلی می‌باشد که با کارت استاندارد JCPDS 88-1942 در تطابق است. تغییر pH اثر واضحی روی فازهای کریستالی ندارد. این مطلب در فریت‌های مشابه نیز مشاهده شده است [۱۲].

البته قابل ذکر است که واکنش بالا یک واکنش کامل نمی‌باشد به عبارتی ترکیبات دیگری نیز در واکنش شکل می‌گیرند که از نوع آلی بوده و عموماً از محیط واکنش خارج می‌شوند.

هنگامی که نیترات‌های فلزی در آب حل می‌شوند، یون‌های فلزی و NO_3^- از هم تفکیک شده و توسط مولکول‌های آب احاطه می‌گردند. با اضافه کردن اسید سیتریک به محلول، اسیدسیتریک با یون‌های NO_3^- وارد واکنش شده و گازهایی را که در سمت راست واکنش بالا وجود دارند، تولید می‌کند. این گازها در مرحله حرارت‌دهی از محلول خارج شده و فریت مورد نظر حاصل می‌شود. با اضافه کردن آمونیاک به محلول آبی، آمونیاک به هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH) تبدیل شده و در ادامه با اسید سیتریک (HA) واکنش داده و تولید نمک می‌کند ($NH_4OH + HA \rightarrow H_2O + NH_4^+$). این فرآیند باعث خنثی شدن بیش‌تر محلول می‌شود. در ادامه با زیاد کردن NH_3 در محلول به منظور افزایش pH، میزان یون‌های NO_3^- افزایش می‌یابد (زیرا اسیدسیتریک کم‌تری در محلول وجود دارد تا با یون‌های NO_3^- واکنش دهد) و در نتیجه سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد. این فرآیند تا جایی ادامه پیدا می‌کند که دیگر در محلول، اسیدی وجود



شکل ۲- طیف پراش اشعه X پودر نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در pH های متفاوت

M جرم مولی نمونه (199/99 gr/mol)، N عدد آووگادرو ($10^{23} \times 6/023$) و a^3 حجم سلول اولیه می‌باشد. ضریب ۸ در صورت کسر به علت این است که در هر سلول واحد اولیه ساختار اسپینلی مکعبی شامل هشت مولکول می‌باشد و حجم این سلول به خاطر شکل مکعبی اش برابر a^3 می‌باشد. این پارامتر به علت وابستگی به پارامتر شبکه به نوعی بیانگر طرز قرار گیری یون‌ها در جایگاه‌های شبکه می‌باشد.

اندازه بلورک‌ها، پارامتر شبکه، حجم سلول و چگالی نمونه با استفاده از داده‌های اشعه X مربوط به نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در pHهای متفاوت، در جدول ۱ آمده است.

میانگین اندازه تقریبی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر و از روی پهنای قله پراش صفحه (۳۱۱)، در نصف بیشینه شدت، محاسبه شد:

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

که در آن D اندازه‌ی بلورک‌ها، β پهنای قله در نصف ماکزیمم ارتفاع، λ طول موج اشعه X و K عدد ثابتی (۰/۸۹) است.

با توجه به این که ساختار این فریت اسپینلی مکعبی است، می‌توان پارامتر شبکه را با استفاده از فرمول زیر و استفاده از قله پراش صفحه (۳۱۱) به دست آورد [۱۳]:

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3)$$

d_{hkl} فاصله بین دسته صفحات (hkl) می‌باشد.

چگالی نمونه با استفاده از داده‌های اشعه X (R_{hkl}) از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۱۴]:

$$R_{hkl} = \frac{M}{Na^3} \quad (4)$$

جدول ۱- پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده‌های XRD نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در pHهای متفاوت

pH	پارامتر شبکه (Å)	میانگین اندازه بلورک‌ها (nm)	حجم سلول (Å ³)	چگالی نمونه با استفاده از داده‌های اشعه X (gr/cm ³)
۱	۸/۳۶	۲۰	۵۸۳/۳۷	۴/۵۶
۴	۸/۳۸	۲۰	۵۸۷/۷۲	۴/۵۲
۵	۸/۳۴	۲۲	۵۷۹/۲۰	۴/۵۹
۶	۸/۳۷	۲۰	۵۸۶/۸۲	۴/۵۳
۷	۸/۳۶	۱۹	۵۸۳/۹۴	۴/۵۵

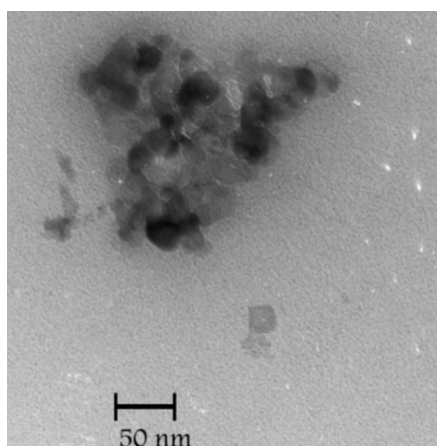
شبکه بزرگ می‌شود، تا جایی که اندازه ذره آنقدر بزرگ می‌شود که می‌توان از تأثیر آن روی پارامتر شبکه صرف نظر کرد [۱۶]. البته در مواردی نیز کوچک شدن پارامتر شبکه در اثر بزرگ شدن اندازه نانوذرات گزارش شده است [۱۷ و ۱۸]. در این جا تغییر اندک پارامتر شبکه و به دنبال آن تغییر حجم سلول و چگالی نمونه با استفاده از داده‌های اشعه X، ممکن است به علت تغییر در توزیع یون‌ها و یا تغییر در تهی‌جایگاه‌های اکسیژنی باشد. به عبارتی با تغییر pH توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های شبکه دستخوش تغییر شده و از آن جایی که شعاع یونی کاتیون‌های فلزی

با تغییر pH اندازه بلورک‌ها (با در نظر گرفتن خطای رابطه شرر) تقریباً بدون تغییر است. نانوذرات فریت منیزیم در دیگر مقالات نیز به روش سل ژل تهیه شده‌اند. اندازه بلورک‌ها در این مقالات حدود ۲۵nm گزارش شده‌اند که با اعداد به دست آمده در این مقاله هم‌خوانی دارند [۱ و ۱۵]. در همه موارد بزرگ شدن اندازه بلورک‌ها به معنای بزرگ شدن پارامتر شبکه نمی‌باشد. از داده‌های جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که پارامتر شبکه با افزایش pH تغییر می‌کند هر چند که مقدار این تغییرات کم است. در اغلب موارد با بزرگ شدن اندازه نانوذرات، پارامتر

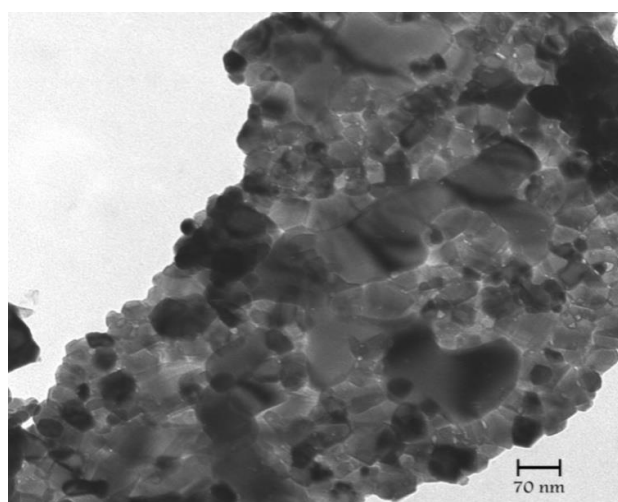
است. قابل ذکر است که ذرات با ساختار اسپینلی مکعبی تمایل به کروی بودن دارند زیرا در این حالت تنش سطحی مینیمم مقدار خود را داراست [۲۰]. در $\text{pH}=1$ ذرات کروی بوده و دارای توزیع تقریباً یکنواخت می‌باشد بهم چسبیدگی نسبت به حالت قبل کم‌تر است. اندازه ذرات در این pH حدود ۲۵-۳۰ نانومتر می‌باشد. در $\text{pH}=7$ یکنواختی توزیع ذرات بیشینه حالت خود را داراست و میزان بهم چسبیدگی ذرات کم و اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر است. به عبارتی افزایش pH باعث تغییر در توزیع، اندازه و شکل نانوذرات می‌شود. هر چند که تغییر معنی‌داری در اندازه بلورک‌ها، که با استفاده از داده‌های XRD محاسبه شدند، وجود ندارد ولی روند تغییرات اندازه ذرات با نتایج XRD در تطابق است.

Mg^{2+} و Fe^{3+} با یکدیگر متفاوت هستند، پارامتر شبکه دچار تغییر می‌شود. تغییر پارامترهای XRD نمونه‌ها که با افزایش pH از یک روند خاص پیروی نمی‌کنند در دیگر مقالات نیز گزارش شده است [۱۹].

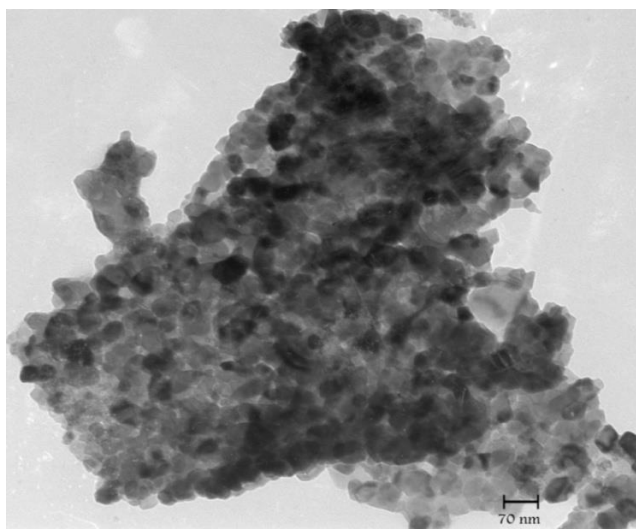
برای بررسی دقیق توزیع اندازه نانوذرات از نمونه‌ها با pH های برابر با ۱ و ۵ و ۷ تصاویر TEM گرفته شد. این تصاویر را می‌توان در شکل‌های ۳ تا ۵ مشاهده نمود. با مقایسه بین تصاویر با pH های ۱ و ۵ و ۷ می‌توان دریافت که میزان بهم چسبیدگی ذرات در $\text{pH}=5$ ، بیشینه مقدار خود را داراست. هم‌چنین در این pH توزیع ذرات غیریکنواخت بوده و اندازه ذرات بین ۱۰۰-۳۰ نانومتر می‌باشد. در این حالت نسبت به دو حالت دیگر شکل ذرات از حالت کروی نسبتاً خارج شده



شکل ۳- تصویر TEM مربوط به نانوذرات فریت منیزیم با $\text{pH}=1$



شکل ۴- تصویر TEM مربوط به نانوذرات فریت منیزیم با $\text{pH}=5$



شکل ۵- تصویر TEM مربوط به نانوذرات فریت منیزیم با $\text{pH}=7$.

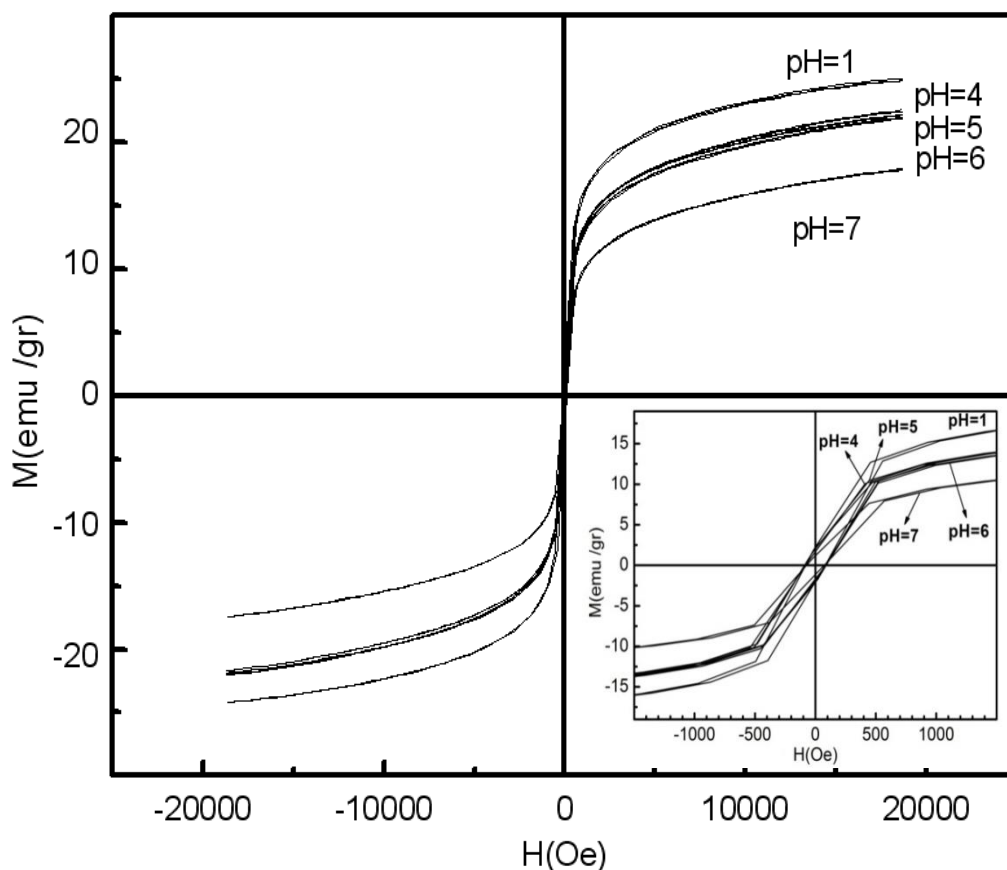
پسماند نانوذرات تکلیس شده در دمای 700°C ، به ازای pHهای متفاوت نشان داده شده است. هم‌چنین در این شکل می‌توان منحنی‌های هیستریزس را در میدان‌های بسیار کوچک و به ازای pHهای مختلف مشاهده نمود. از آن جایی‌که مغناطش نمونه‌ها در بیشینه میدان اعمالی به حالت اشباع نمی‌رسند، برای محاسبه‌ی مغناطش اشباع هر نمونه، نمودار مغناطش بر حسب عکس میدان در میدان‌های بسیار بزرگ رسم گردید و با برون‌یابی آن مغناطش اشباع ماکزیمم محاسبه شد. نمودارهای به دست آمده برای تمامی نمونه‌ها در شکل ۷ آورده شده است.

مشاهده می‌شود با افزایش pH مغناطش اشباع کاهش می‌یابد. مغناطش اشباع تنها تابعی از اندازه نانوذرات نمی‌باشد و به عوامل زیادی وابسته است. تغییر روند بلورینگی بر اثر تغییر pH می‌تواند روی توزیع یون‌ها تأثیر گذارد. با تغییر توزیع یون‌ها در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی، نیروی ابرتبادل بین یون‌ها تغییر می‌کند و سبب تغییر مغناطش اشباع می‌شود. تغییر روند رشد نانوذرات و به‌دنبال آن تغییر شکل آن‌ها با افزایش pH نیز دلیل دیگری برای تغییر Ms است. در دیگر مقالات مقدار مغناطش اشباع در دمای 700°C و $\text{pH}=7$ در حدود 12 emu/gr گزارش شده است [۱۵] که از مقدار به دست آمده در این تحقیق ($19/61 \text{ emu/gr}$) کم‌تر است.

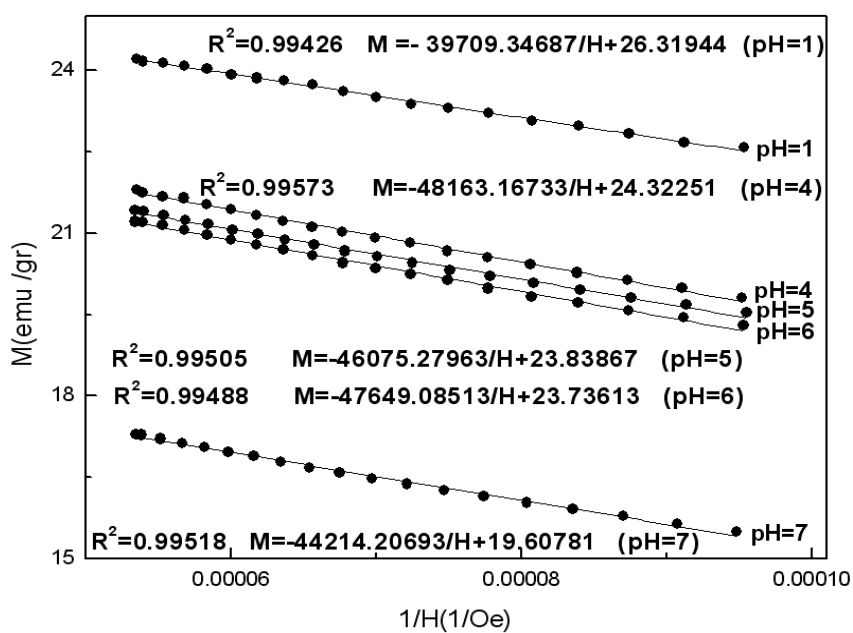
در تحقیقی که آقای لیو و همکارانش انجام دادند روش‌های هم‌رسوبی و سل ژل با یکدیگر مقایسه شدند [۱۵]. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در روش سل ژل نسبت به روش هم‌رسوبی، توزیع ذرات بسیار یکنواخت‌تر و به هم‌چسبیدگی آن‌ها کم‌تر است. ما نیز در تحقیق خود این یکنواختی و عدم بهم‌چسبیدگی را در $\text{pH}=7$ مشاهده نمودیم.

نوع عامل کی‌لیت‌کننده و pH محلول از عوامل مؤثر در فرآیند سل-ژل می‌باشد. pH یک فاکتور مهم در طول فرآیند تولید نانوذرات می‌باشد. درجه کی‌لیت شدن یون‌های فلزی به‌وسیله تنظیم pH کنترل می‌شود [۱۹]. افزایش یا کاهش pH می‌تواند درجه کی‌لیت شدن یون‌های فلزی موجود در محلول را زیاد یا کم کند و بر روی واکنش‌های شیمیایی، که نقش اساسی‌ای در رشد نانوذرات دارند، تأثیر گذارد. بنابراین تغییر pH در طول فرآیند تولید، روی رشد نانوذرات، در نتیجه شکل و اندازه آن‌ها تأثیر می‌گذارد و در نتیجه باعث تغییر خواص فیزیکی و مغناطیسی آن‌ها می‌شود. از طرفی سرعت واکنش نیز با تغییر pH، تغییر می‌کند و به دنبال آن رشد نانوذرات دچار تغییر می‌شود.

خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه VSM در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند. در شکل ۶ منحنی‌های



شکل ۶- حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در pH های متفاوت و هم‌چنین نمایشی از این حلقه‌ها در میدان‌های کوچک در گوشه سمت راست شکل



شکل ۷- نمودارهای مغناطش بر حسب عکس میدان برای میدان‌های بسیار بزرگ برای نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در pH های متفاوت

$$H_c = 0.96 K / M_s \quad (6)$$

که در آن K ثابت ناهمسانگردی می باشد.

مقادیر کم H_c و مساحت ناچیز حلقه های پسماند نشان دهنده نرم بودن فریت منیزیم و رفتن به سمت فاز سوپرپارامغناطیس می باشد. این نتایج در چندین مقاله دیگر نیز گزارش شده است [۲۵ و ۲۶].

مقادیر M_r ، M_s و H_c به دست آمده از منحنی های پسماند و هم چنین مقادیر η_B و K که بر ترتیب توسط فرمول های (۵) و (۶) محاسبه شده اند در جدول (۲) آمده است. دلایل تغییر M_s را در بالا بیان کردیم. این دلایل را می توان برای دیگر کمیت های مغناطیسی نیز ذکر نمود. البته باید توجه داشت که رفتار این کمیت ها نسبت به تغییرات به وجود آمده به دلیل افزایش pH، یکسان نیست. به طور مثال با تغییر اندازه نانوذرات رفتار H_c با رفتار M_s متفاوت است. در چندین مقاله تغییر خواص مغناطیسی برای سایر نانوذرات با افزایش pH گزارش شده اند. در برخی از این مقالات مشاهده شد که افزایش pH، با تغییر شکل و اندازه نانوذرات، خواص مغناطیسی آنها را تغییر می دهد [۲۷ و ۲۸]. آقای یو و همکارانش در بررسی هایی که انجام دادند به این نتیجه رسیدند که افزایش pH، فرآیند سوختن ژل را سریع تر می کند. با افزایش فرآیند سوختن ژل، یکنواختی توزیع نانوذرات و سایز بلورکها افزایش می یابد و خواص مغناطیسی آنها تغییر می کند [۱۲].

مقدار مغناطش اشباع نانوذرات فریت منیزیم، از مقدار به دست آمده آن برای ذرات کپه ای (۲۷ emu/g) کم تر است [۲۱]. جانشانی یون های غیرمغناطیسی منیزیم (Mg^{2+}) به جای یون های مغناطیسی آهن (Fe^{3+}) در هر دو جایگاه A و B ممکن است باعث تغییر برهم کنش های تبدیلی بین این دو جایگاه ها گردد. این تغییر می تواند سبب کاهش مغناطش اشباع شود. از طرفی با بزرگ شدن نسبت سطح به حجم، ممان های مغناطیسی بر روی سطح روی خط مستقیم واقع نشده و باعث بی نظمی اسپینی می شود. لایه های بی نظم سطحی باعث کاهش مغناطش اشباع می شوند زیرا عموماً به صورت لایه های غیر مغناطیسی در نظر گرفته می شوند [۲۲].

مقدار ممان مغناطیسی (η_B) تجربی از رابطه ی زیر به دست می آید [۲۳]:

$$\eta_B = M \times M_s / 5585 \quad (5)$$

که در آن M جرم مولی نمونه می باشد.

مقادیر گزارش شده ممان مغناطیسی η_B برای ذرات کپه ای ($1/0.2 \mu_B$) از مقادیر به دست آمده برای بعضی از نانوذرات فریت منیزیم بیش تر است [۲۴]. دلایل بالا بودن مغناطش اشباع مواد کپه ای نسبت به نانو ذرات برای η_B نیز برقرار است زیرا با توجه به فرمول (۵)، η_B با M_s رابطه مستقیم دارد.

مقدار ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی توسط رابطه زیر محاسبه گردید [۱۴].

جدول ۲- خواص مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم تهیه شده در pH های متفاوت.

K(erg/gm)	$\eta_B(\mu_B)$	$H_c(Oe)$	$M_r(emu/gr)$	$M_s(emu/gr)$	pH
۲۲۴۱/۵۱	۰/۹۴	۸۱/۷۶	۲/۱۱	۲۶/۳۲	۱
۲۰۵۲/۵۴	۰/۸۷	۸۱/۰۱	۱/۶۹	۲۴/۳۲	۴
۲۲۲۱/۷۱	۰/۸۵	۸۹/۴۷	۲/۰۷	۲۳/۸۴	۵
۲۱۸۱/۰۲	۰/۸۵	۸۸/۲۱	۱/۹۹	۲۳/۷۴	۶
۱۵۱۲/۶۹	۰/۷۰	۷۴/۰۶	۱/۱۶	۱۹/۶۱	۷

- [4] Reddy, P.; Satyanarayana, R.; Rao, T.S.; "Electrical conduction in magnesium ferrite", *Materials Science Letter* 3 (1984) 847-849.
- [5] Benko, F.A.; Koffyberg, E.P.; "The Effect Of Defects On Some Photoelectrochemical Properties Of Semiconducting $MgFe_2O_4$ ", *Material Research Bulletin* 21 (1986) 1183-1188.
- [6] Yang, B.L.; Cheng, D.S.; Lee, S.B.; "Effect of steam on the oxidative dehydrogenation of butene over magnesium ferrites with and without chromium substitution", *Applied Catalysis* 70 (1991) 161-173.
- [7] Pileni, M.P.; "Magnetic Fluids: Fabrication, Magnetic Properties, and Organization of Nanocrystals", *Advanced Functional Materials* 11 (2001) 323-336.
- [8] Mukherjee, K.; Majumder, S.B.; "Reducing gas sensing behavior of nano-crystalline magnesium-zinc ferrite powders", *Talanta* 81 (2010) 1826-1832.
- [9] Bharti, D.C.; Mukherjee, K.; Majumder, S.B.; "Wet chemical synthesis and gas sensing properties of magnesium zinc ferrite nano-particles", *Materials Chemistry and physics* 120 (2009) 509-517.
- [10] Azadmanjiri, J.; Seyed Ebrahimi, S.A.; "The Effects of pH and Citric Acid Concentration on the Characteristics of Nanocrystalline $NiFe_2O_4$ Powder Synthesized by a Sol-Gel Autocombustion Method", *The Physics of Metals and Metallography* 102 (2006) S21-S23.
- [11] Xi, G.; Yang, L.; Lu, M.; "Study on preparation of nanocrystalline ferrites

نتیجه‌گیری

نانوذرات فریت‌مینزیم در pHهای مختلف به روش سل ژل خوداحتراقی از نیترات‌های فلزی، اسیدسیتریک و آمونیاک به عنوان مواد اولیه تهیه شدند. در این روش مقدار دما و زمان تکلیس در مقایسه با روش‌های دیگر کم‌تر بوده و نانوذراتی با درجه خلوص بالا حاصل می‌شود. همه‌ی نمونه‌ها دارای ساختار اسپینلی مکعبی می‌باشند و تغییر pH اثر واضحی روی فازهای کریستالی ندارد. به عبارتی تغییر pH باعث تغییر فاز نمی‌شود و تنها بر روی توزیع یون‌ها داخل شبکه تأثیر می‌گذارد. نتایج حاصل از TEM نشان دادند که توزیع ذرات با افزایش pH دستخوش تغییر خواهند شد. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی نرم بودن فریت‌مینزیم را به‌عنوان یک ماده مغناطیسی تأیید کردند. مغناطش اشباع نمونه‌های تکلیس شده در دمای $700^\circ C$ با افزایش pH از مقدار ۱ تا ۷، از $26/32$ به $19/61$ (emu/gr) کاهش می‌یابد. با افزایش pH، مقادیر η_B نمونه‌ها نیز همانند M_s کاهش و H_c و K تغییر می‌کنند. خواص مغناطیسی نتیجه‌ی رقابتی بین ناهمسانگردی مغناطوبلوری و شکلی، اثرات کج‌شدگی، توزیع کاتیون‌ها، درجه بلورینگی و اندازه نانوذرات است.

منابع

- [1] Huang, Y.; Tang, Y.; Wang, J.; Chen, Q.; "Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions", *Materials Chemistry and physics* 97 (2006) 394-397.
- [2] Pankhurst, Q.A.; Connolly, J.; Jones, S.K.; Dobson, J.; "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", *Applied Physics* 36 (2003) 167-181.
- [3] Song, Q.; Zhang, Z.J.; "Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals", *American Chemical Society* 126 (2004) 6164-6168.

- [19] Pathak, T.K.; Vasoya, N.H.; Lakhani, V.K.; Modi, K.B.; "Structural and magnetic phase evolution study on needle-shaped nanoparticles of magnesium ferrite", *Ceramics International* 36 (2010) 275-281.
- [20] Srivastava, M.; Ojhab, A.K.; Chaubey, S.; Sharma, P.K.; Pandey, A.C.; "Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol-gel method", *Materials Science and Engineering B* 175 (2010) 14-21.
- [21] Kulkarni, R.G.; Joshi, H.H.; "Comparison of Magnetic Properties of $MgFe_2O_4$ Prepared by Wet-Chemical and Ceramic Methods", *Solid State Chemistry* 64 (1986) 141-147.
- [22] Masti, S.A.; Sharma, A.K.; Vasambekar, P.N.; Vaingankar, A.S.; "Influence of Cd^{2+} and Cr^{3+} substitutions on the magnetization and permeability of magnesium ferrites", *Magnetism and Magnetic Materials* 305 (2006) 436.
- [23] Singhal, S.; Chandra, K.; "Cation distribution and magnetic properties in chromium-substituted nickel ferrites prepared using aerosol route", *Solid State Chemistry* 180 (2007) 296-300.
- [24] Patil, S.H.; Patil, S.I.; Kadam, S.M.; Chougule, B.K.; "Magnetization and structural studies of $Cu_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ferrite system", *Magnetism and Magnetic Materials* 110 (1992) 147-150.
- [25] Oliver, S.A.; Willey, R.J.; Hamdeh, H.H.; Oliveri, G.; Busca, G.; "Structure and magnetic properties of magnesium ferrite using spent alkaline Zn-Mn batteries", *Materials Letter* 60 (2006) 3582-3585.
- [12] Yue, Z.; Guo, W.; Zhou, J.; Gui, Z.; Li, L.; "Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution", *Magnetism and Magnetic Materials* 270 (2004) 216-223.
- [13] Darshane, S.; Mulla, I.S.; "Influence of palladium on gas-sensing performance of magnesium ferrite nanoparticles", *Materials Chemistry and physics* 119 (2010) 319-323.
- [14] Kambale, R.C.; Shaikh, P.A.; Kamble, S.S.; Kolekar, Y.D.; "Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite", *Alloye Compounds* 478 (2009) 599-603.
- [15] Liu, C.P.; Li, M.W.; Cui, Z.; Huang, J.R.; Tian, Y.L.; Lin, T.; Mi, W.B.; "Comparative study of magnesium ferrite nanocrystallites prepared by sol-gel and coprecipitation methods", *Materials Science* 42 (2007) 6133-6138.
- [16] Qi, W.H.; Wang, M.P.; Su, Y.C.; "Size effect on the lattice parameters of nanoparticles", *Materials Science* 21 (2002) 877-878.
- [17] Giorgio, S.; Henry, C.R.; Chapon, C.; "Structure And Morphology Of Small Palladium Particles (2-6 nm) Supported On MgO Micro-Cubes", *Crystal Growth* 100 (1990) 254-260.
- [18] Heinemann, K.; Poppa, H.; "In-situ TEM Evidence Of Lattice Expansion Of Very Small Supported Palladium Particles", *Surface Science* 156 (1985) 265-274.

- [28] Wu, K.H.; Huang, W.C.; Wang, G.P.; Wu, T.R.; "Effect of pH on the magnetic and dielectric properties of SiO₂/NiZn ferrite nanocomposites", *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1822-1831.
- fine powder", *Scripta Metallurgica et materialia* 33 (1995) 1695-1701.
- [26] Pradeep, A.; Priyadharsini, P.; Chandrasekaran, G.; "Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe₂O₄ and XRD, FTIR and VSM", *Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 2774-2779.
- [27] Wu, K.H.; Yu, C.H.; Chang, Y.C.; Horng, D.N.; "Effect of pH on the formation and combustion process of sol-gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO₂ composites", *Solid State Chemistry* 177 (2004) 4119-4125.