



## دومین کنفرانس بین المللی و ششمین کنفرانس ملی

مهندسی مواد، متالورژی و معدن  
26 بهمن ماه 1401 - دانشگاه شهید چمران اهواز  
2nd International Conference & 6th National Conference on  
Materials, Metallurgy, Mining  
Feb 15, 2023



# تأثیر نسبت مولی اسید سیتریک بر روی خواص ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات اکسید مغناطیسی آهن-نیکل-سرب (Fe-Ni-Pb) تهیه شده به روش سل-ژل

معصومه غریب پور ، دانشجوی کارشناسی ارشد گروه فیزیک، دانشکده علوم،  
دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران<sup>1</sup>  
سید ابراهیم موسوی قهفرخی، دانشیار گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه  
شهید چمران اهواز، اهواز، ایران<sup>2</sup>

## چکیده

در این پژوهش، نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل-آهن-سرب در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  با نسبت مولی اسید سیتریک مختلف به روش شیمیایی سل-ژل تهیه گردید. خواص ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی این نانو ذرات با استفاده از آنالیزهای XRD، FESEM و VSM مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند. نتایج آنالیز XRD نشان داد که ساختار این نانوذرات به صورت مکعبی میباشد. تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی تشکیل شکل کروی نانو ذرات اکسید مغناطیسی نیکل-آهن-سرب را تأیید میکند. هم چنین مغناطش اشباع در دمای اتاق و با استفاده از مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی اندازه گیری شد. مغناطش اشباع و میدان وادارندگی مغناطیسی این نانوذرات برای نسبت اسید سیتریک  $444/0$  به ترتیب  $46/28$  emu/g و  $13/146$  Oe، برای اسیدسیتریک  $666/0$  به ترتیب  $12/65$  emu/g و  $39/46$  Oe و نیز برای نسبت اسید سیتریک  $888/0$  به ترتیب  $04/84$  emu/g و  $99/4$  Oe بدست آمد.

واژه های کلیدی: نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل-آهن-سرب، خواص ساختاری، خواص مغناطیسی، سل-ژل.

## 1-مقدمه

اکسیدهای فلزی از نظر ساختاری با توجه به الگوهای مختلف بلوری مرتب شده اند و اتصال عناصر به صورت یونی و فلزی میباشد. خواص فیزیکی و شیمیایی آنها به طور عمده توسط نقص در لبها، گوشه ها، جاهای خالی و دیگر عیوب سطحی تعیین میشود. به این ترتیب نقایص عمدتاً به اتمهای سطحی برمی-

<sup>1</sup> massoumeh1gharibpoor@gmail.com

<sup>2</sup> musavi\_ebrahim@yahoo.co.uk



## دومین کنفرانس بین المللی و ششمین کنفرانس ملی

مهندسی مواد، متالورژی و معدن  
26 بهمن ماه 1401 - دانشگاه شهید چمران اهواز  
2nd International Conference & 6th National Conference on  
Materials, Metallurgy, Mining  
Feb 15, 2023



گردند؛ در نتیجه با کاهش اندازه ذرات اکسیدی تا حد نانومتر نسبت این نقصها افزایش مییابد. نانوذرات اکسیدی که اغلب نانوذرات اکسیدی سرامیکی میباشند شامل محدوده وسیعی از نانوذرات هستند. نانو اکسیدها کاربردهای زیادی در زمینههایی گوناگونی از جمله، الکترونیک، مغناطیس، اپتیک، محصولات آرایشی، پزشکی، انرژی و محیط زیست دارند [1]. امروزه تولید نانوذرات مغناطیسی بیشترین سهم را در فناوری مغناطیسی به خود اختصاص داده است. از جمله دستاوردهای فناوری نانو در صنعت مغناطیس، میتوان به امکان تولید قطعات مغناطیس با کیفیتتر و بسیار کوچکتر اشاره نمود. فریتها دسته-ای از مواد مغناطیسی اکسیدی هستند که با رشد روز افزون فناوریهای ارتباطی، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [2]. ویژگی هر فرآورده رابطه مستقیمی با فرآیند تولید آن دارد [3]. پودرهای فریت ایدهآل دارای شاخصهایی از جمله اندازه کوچک دانه، خلوص بالا و ترکیب همگن است. به منظور دستیابی به موادی در اندازههای نانو، روشهای زیادی ارائه شده است. با توجه به نیاز، کاربرد، زمان، هزینه و حجم تولید میتوان روش مناسب تولید را انتخاب نمود. در میان این روشها، روش همرسوبی [4]، سل-ژل خود احتراقی [5]، آلیاژسازی مکانیکی [6]، خوداحتراقی [7] و سل-ژل [8] مورد استفاده بیشتری قرار گرفتهاند؛ که در این مقاله از روش سل-ژل برای ساخت نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل- آهن- سرب استفاده شده است. عواملی مختلفی بر کیفیت محصول تولیدی در این روش تأثیرگذار است. یکی از این عوامل نسبت مولی سوخت آلی به نیتراهای فلزی میباشد. نوع سوخت آلی نیز حائز اهمیت است. معمولاً از اسید سیتریک بیشتر استفاده میشود، زیرا این ماده نه تنها بهعنوان عامل احیاءکننده (سوخت) عمل میکند بلکه نقش کیلیتکننده نیز دارد [9]. لذا در این پژوهش سعی شده که با تغییر نسبت مولی اسید سیتریک به نیتراهای فلزی، تأثیر این پارامتر بر اندازه و شکل نانوذرات، خواص ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی نمونهها مورد بررسی قرار گیرد.

## 2- کارهای آزمایشگاهی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل نیترات آهن 9 آبه، نیترات سرب، کلرید نیکل 6 آبه، اسید سیتریک و آمونیاک است؛ که همگی ساخت شرکت مرک آلمان و دارای درجه خلوص 99/9 درصد می-باشند. برای ساخت نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل- آهن- سرب به روش سل-ژل، ابتدا کلرید نیکل، نیترات آهن و نیترات سرب در 90 میلی لیتر آب دیونیزه با همزن مغناطیسی بهمدت زمان 15 دقیقه به-طور کامل حل شدند تا محلول شفافی بهدست آید. سپس اسید سیتریک با نسبت مولی 0/666، 444/0 و 888/0 برابر مجموع مولهای نیتراهای فلزی به محلول اضافه گردید با اضافه کردن تدریجی آمونیاک، pH محلول به 7 رسانیده شد. در ادامه برای تبخیر محلول، سل در حمام آب به آرامی در دمای 80°C گرما داده شد تا زمانی که ژل حاصل شود. در طول گرمادهی غیرمستقیم، کیلیت شدن میان یونهای فلزی و اسید سیتریک، بهعنوان عامل کمپلکس ساز، افزایش مییابد و این مرحله کمک میکند تا بینایز به یک اتمسفر خاص، اندازه ذرات کنترل شده و استوکیومتری مناسبی حاصل شود. افزون بر آن، این مرحله یکنواختی توزیع کاتیونها را بهبود میبخشد پس از انحلال کامل اسید سیتریک و تنظیم pH بر 7، محلول آمونیاک بهصورت قطره قطره اضافه شد تا pH مورد نظر حاصل شود. با تنظیم دما در 80°C و یکنواختسازی محلول، پس از 60 دقیقه محلول شفاف تغییر رنگ داد و ژل قهوهای رنگی حاصل شد. سپس ژل تر حاصله در آون دمای 80°C بهمدت 48 ساعت خشک گردید. ژل خشک بهدست آمده بهمدت 2 ساعت در دمای 700°C در درون کوره و تحت گاز آرگون پخت شد. از آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) با لامپ Cu- $\alpha$  بهمنظور شناسایی فاز استفاده گردید. بررسی ریزساختار، ریختشناسی و اندازه متوسط نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل- آهن- سرب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) انجام گرفت. منحنی پسماند مغناطیسی نمونهها با استفاده از مغناطیس-



## دومین کنفرانس بین المللی و ششمین کنفرانس ملی

مهندسی مواد، متالورژی و معدن  
26 بهمن ماه 1401 - دانشگاه شهید چمران اهواز  
2nd International Conference & 6th National Conference on  
Materials, Metallurgy, Mining  
Feb 15, 2023

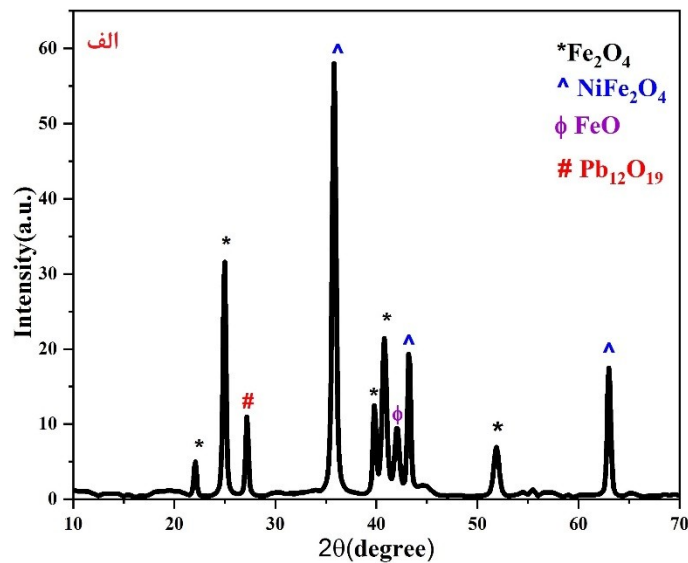


سنج نمونه ارتعاشی (VSM) تهیه و خواص مغناطیسی از قبیل مغناطش اشباع ( $M_s$ )، پسماند مغناطیسی ( $M_r$ ) و وادارندگی مغناطیسی ( $H_c$ ) با استفاده از منحنی پسماند مغناطیسی محاسبه گردید.

### 3- نتایج و بحث

#### نتایج حاصل از الگوی پراش پرتوی ایکس -3-1

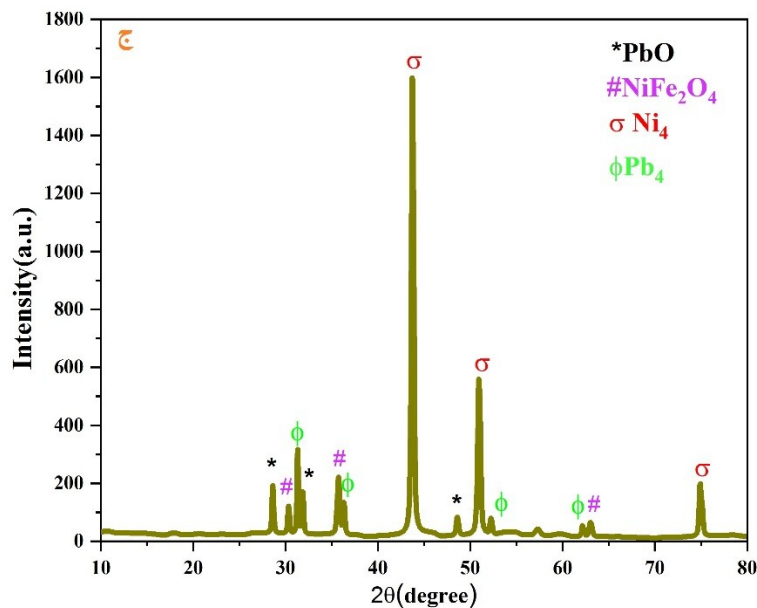
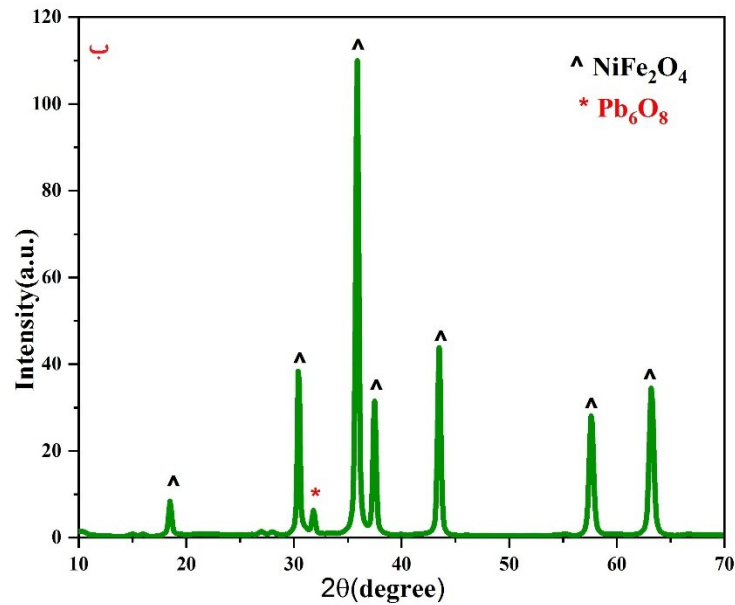
شکل (1) طیف (XRD) نمونه پختشده در دمای  $700^\circ\text{C}$  با نسبتهای مولی اسیدسیتریک مختلف را نشان می-دهد. وجود قلههای تیز در این طیفها ساختار بلوری نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل-آهن-سرب را تأیید میکند. الگوهای بدست آمده از پراش پرتوی ایکس با اطلاعات کارتهای استاندارد، قلهها اندیسگذاری شدند. برای شناسایی فاز نمونهها از آنالیز پرتوی ایکس و نرم افزار «xpert high score» استفاده گردید. همه نمونهها با کارتهای JCPDS به شماره 01-076-1821 مربوط به کارت دی اکسید آهن، 086-2267-01 مربوط به فریت اسپینلی اکسید نیکل، 01-075-1550 مربوط به اکسید آهن، 00-019-0697 ، 96-900-4044 و 00-005-0561 مربوط به کارتهای اکسید سرب، 96-101-1120 مربوط به کارت استاندارد سرب و 96-901-3032 مربوط به کارت استاندارد نیکل مورد آنالیز قرار گرفتند.





## دومین کنفرانس بین المللی و ششمین کنفرانس ملی

مهندسی مواد، متالورژی و معدن  
26 بهمن ماه 1401 - دانشگاه شهید چمران اهواز  
2nd International Conference & 6th National Conference on  
Materials, Metallurgy, Mining  
Feb 15, 2023



شکل-1- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه پخت شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  با نسبتهای مولی اسیدسیتریک الف) (ب) 444/0 و ج) 888/0.

### 2-3- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

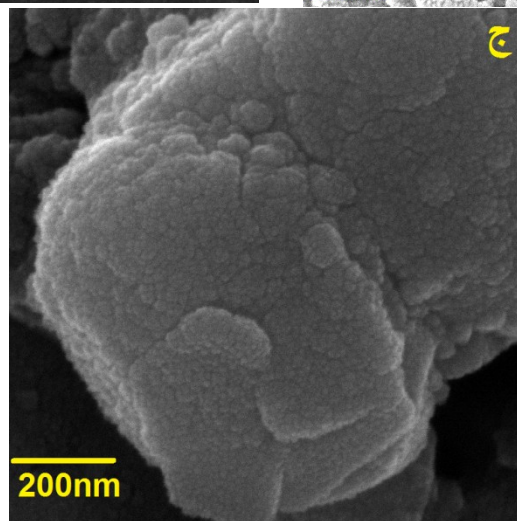
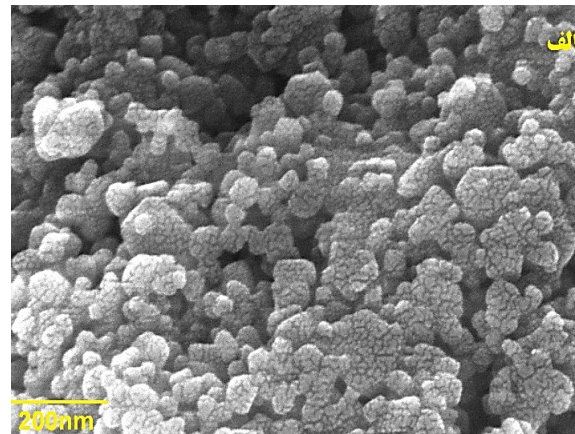
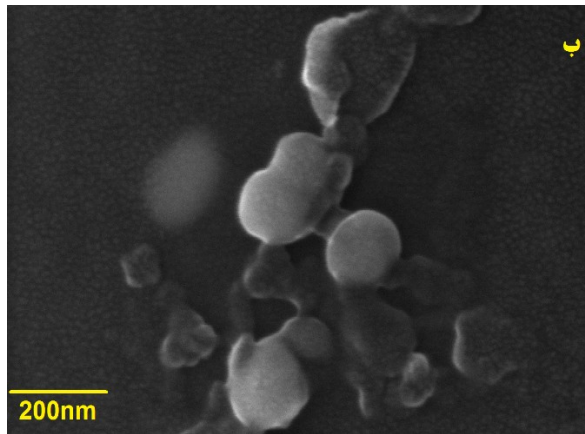


## دومین کنفرانس بین المللی و ششمین کنفرانس ملی

مهندسی مواد، متالورژی و معدن  
26 بهمن ماه 1401 - دانشگاه شهید چمران اهواز  
2nd International Conference & 6th National Conference on  
Materials, Metallurgy, Mining  
Feb 15, 2023



به منظور بررسی سطح نانوذرات، ریختشناسی نمونهها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی استفاده گردید. شکل (2) تصاویر FESEM نمونه پخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  با نسبتهای مولی اسیدسیتریک مختلف و با مقیاس 500 نانومتر را نشان میدهد.



شکل 2- تصاویر FESEM نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل-آهن-سرب پخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  با نسبتهای مولی اسیدسیتریک الف) 444,0 ب) 666,0 و ج) 888,0.

همان طور که مشخص است در شکل 2-الف که مربوط به نمونه با مقدار 444,0 مول اسید سیتریک می باشد ذرات به شکل کروی و آگلومره شده و میانگین اندازه آن حدود 57 nm میباشد. در تصویر 2-ب که مربوط به نمونه حاوی 666,0 مول اسید سیتریک میباشد ذرات به شکل کروی و آگلومره شده و میانگین اندازه آن حدود 65 nm میباشد. در تصویر 2-ج که مربوط به نمونه حاوی 888,0 مول اسیدسیتریک می باشد، با حفظ ریختشناسی کروی ذرات رشد بیشتری داشتهاند با میانگین ذره حدود 79 nm درشتتر شدهاند. علت آگلومره شدن این نانوذرات به دلیل خواص مغناطیسی بالای آنها می باشد. علاوه بر این، مشاهده میشود که هر چه خواص مغناطیسی این نانوذرات بیشتر شده این آگلومره



## دومین کنفرانس بین المللی و ششمین کنفرانس ملی

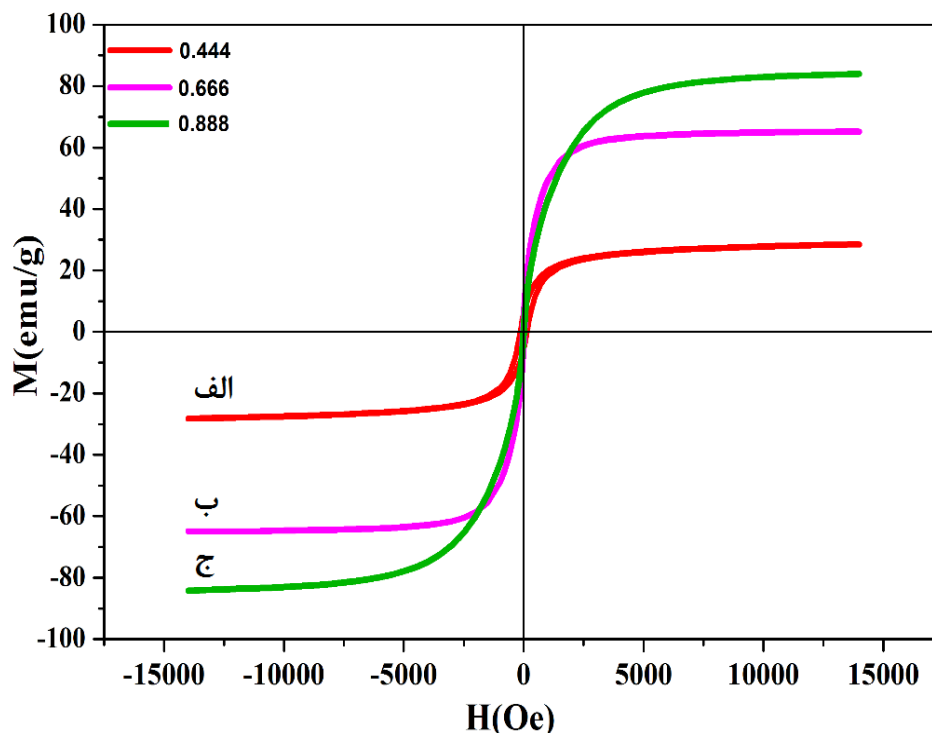
مهندسی مواد، متالورژی و معدن  
26 بهمن ماه 1401 - دانشگاه شهید چمران اهواز  
2nd International Conference & 6th National Conference on  
Materials, Metallurgy, Mining  
Feb 15, 2023



شدن هم بیشتر شده است. همچنین میتوان نتیجه گرفت که با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک به نیتراهای فلزی، اندازه نانوذرات افزایش مییابد که در دیگر مقالات نیز گزارش شده است [10].

### 3-3- نتایج حاصل از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی

شکل (3) منحنی مغناطیس بر حسب شدت میدان برای نمونههای با درصد اسیدسیتریک مختلف را نشان میدهد. برای ترسیم منحنی پسماند نانوذرات ساخته شده، میدان مغناطیسی را در محدوده 15000- تا 15000 اورستد تغییر داده و در طول این تغییرات، میزان مغناطیس نمونه اندازهگیری و منحنی مربوطه توسط نرم افزار اورجین<sup>3</sup> رسم شده است. بیشینه مغناطیس اشباع و بیشینه مغناطیس پسماند و هم-چنین بیشینه میدان برای نمونه پختشده در دمای 700°C با نسبتهای مولی اسیدسیتریک مختلف از روی منحنی M-H بدست آمده که نتایج حاصل از آن در جدول (1) نشان داده شده است.



شکل 3- منحنیهای پسماند مغناطیسی نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل-آهن-سرب پخت شده در دمای 700°C با نسبتهای مولی اسیدسیتریک الف (0.444، ب (0.666، ج (0.888.

جدول 1- خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید مغناطیسی نیکل-آهن-سرب پخت شده در دمای 700°C با نسبت-های مولی اسیدسیتریک مختلف.

H <sub>c</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>r</sub>	نسبت اسید سیتریک	دما (°C)
13,146	46,28	94,5	444,0	700

<sup>3</sup> Origin



## دومین کنفرانس بین المللی و ششمین کنفرانس ملی

مهندسی مواد، متالورژی و معدن  
26 بهمن ماه 1401 - دانشگاه شهید چمران اهواز  
2nd International Conference & 6th National Conference on  
Materials, Metallurgy, Mining  
Feb 15, 2023



31,46	12,65	65,6	666,0	
99,4	04,84	08,3	888,0	

مطابق جدول 1، بیشینه مغناطش اشباع برای نانو ذرات اکسید مغناطیسی نیکل- آهن- سرب با نسبت اسیدسیتریک 444/0، 666/0 و 888/0 به ترتیب برابر با 12,65 emu/g، 46,28 emu/g و 04,84 emu/g میباشد؛ که این نتایج نشان میدهد که با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک مغناطش اشباع افزایش ولی میدان وادارندگی کاهش مییابد. این افزایش مغناطش اشباع در مقالات نیز گزارش شده است [11]. یکی از عوامل تأثیرگذار بر خواص مغناطیسی اندازه ذرات میباشد. روند رشد نانوذرات با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک دلیلی برای تغییر مغناطش اشباع است [12].

### 4- نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی تأثیر نسبت مولی اسید سیتریک بر روی خواص ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات اکسید مغناطیسی آهن- نیکل-سرب (Fe-Ni-Pb) تهیه شده به روش سل-ژل پرداخته شد. بررسی طیف (XRD) نمونهها با نسبت مولی اسیدسیتریک مختلف نشان میدهد که نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن- نیکل-سرب دارای ساختار بلوری مکعبی هستند. از لحاظ ریختشناسی و بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، هر سه نسبت مولی اسید سیتریک در این نانوذرات سنتز شده به صورت کروی بودند. با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک مغناطش اشباع افزایش ولی وادارندگی مغناطیسی کاهش یافته است که این به علت افزایش اندازه نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن- نیکل-سرب میباشد.

### مراجع

- [1] Mallakpour, S., Madani, M., "A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles", *Progress in Organic Coatings*, 86, 194-207, (2015).
- [2] Fang, Q. Q., Bao, H. W., Fang, D. M., Wang, J. Z., and Li, X. C., "The Effect of Zn-Nb Substitution on Magnetic Properties of Strontium Hexaferrite Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 278, pp. 122-126, (2004).
- [3] Singh Singh N., Agarwal, Sanghi, A. S., "Dielectric relaxation, conductivity behavior and magnetic properties of Mg substituted Zn-Li ferrites," *Current applied physics*, 11(3), 783-789, (2011).
- [4] Sharma, R., Thakur Kumar, P., Thakur, M. N. N., Negi Sharma, N. S. P., Sharma, V., "Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route," *Journal of alloys and compounds*, 684, 569-581, (2016).
- [5] Durrani, S.K., Naz Mehmood, S. M., Nadeem, M., Siddique, M., "Structural, impedance and Mössbauer studies of magnesium ferrite synthesized via sol-gel auto-combustion process." *Journal of saudi chemical society*, 21, 899-910, (2017).
- [6] Hajalilou, A., Mazlan, S.A., Shamel, K., "A comparative study of different concentrations of pure Zn powder effects on synthesis, structure, magnetic and microwave-absorbing properties in mechanically alloyed Ni-Zn ferrite," *Journal of physics and chemistry of solids*, 96, 49-59, (2016).
- [7] Roy, P.K., Bera, J., "Effect of Mg substitution on electromagnetic properties of (Ni<sub>0.25</sub> Cu<sub>0.20</sub> Zn<sub>0.55</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ferrite prepared by auto combustion method," *Journal of magnetism and magnetic materials*, 298(1), 38-42, (2006).



## دومین کنفرانس بین المللی و ششمین کنفرانس ملی

مهندسی مواد، متالورژی و معدن  
26 بهمن ماه 1401 - دانشگاه شهید چمران اهواز  
2nd International Conference & 6th National Conference on  
Materials, Metallurgy, Mining  
Feb 15, 2023



- [8] Ghahfarokhi, S. M., Shobegar, E. M., "Influence of pH on the structural, magnetic and optical properties of  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles", *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 12177-12186, (2020).
- [9] Dumitrescu, A. M., Samoila, P. M., Nica, V., Doroftei, F., Iordan, A. R., & Palamaru, M. N., "Study of the chelating/fuel agents influence on  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  samples with potential catalytic properties", *Powder technology*, 243, 9-17, (2013).
- [10] Li, Y., Xue, L., Fan, L., Yan, Y., "The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline  $\text{LaMnO}_3$  powders", *Journal of Alloys and Compounds* 478, 493-497, (2009).
- Junliang, L., Wei, Z., Cuijing, G., Yanwei, Z., "Synthesis and magnetic properties of quasi single domain M- [11] type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M)", *Journal of Alloys and Compounds*, 479, 863-869, (2009)
- Rajendran M., Deka S., Joy P. A., Bhattacharya A. K., "Size-dependent magnetic properties of [12] .nanocrystalline yttrium iron garnet powders", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301, 212-219, (2006)