

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



Comparison of magnetic properties of Manganese Ferrite and Zinc Ferrite nanoparticles prepared by a thermal treatment method

Abstract

In this study, properties of MnFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles which were prepared by thermal treatment method have been compared. The characterization studies were conducted by transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) that TEM results showed morphology and particle size and FT-IR confirmed the presence of metal oxide bands and the absence of organic bands. The magnetic properties were demonstrated by a vibrating sample magnetometer (VSM), which displayed super paramagnetic and almost paramagnetic behaviors for the MnFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles respectively. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy confirmed the existence of unpaired electrons.

Keywords: Ferrite nanoparticles, Electron paramagnetic resonance (EPR), Thermal Treatment

مقایسه خواص نانو ذرات فریت منگنز و نانو ذرات فریت روی تهیه شده با روش عملیات گرمایی

چکیده

مقایسه خواص نانو ذرات فریت منگنز (MnFe_2O_4) و فریت روی (ZnFe_2O_4) تولید شده با استفاده از روش جدید عملیات گرمایی در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت. بوسیله طیف سنج مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) به ترتیب مدهای ارتعاشی و اندازه و شکل ذرات بررسی شد. مطالعات خواص مغناطیسی بوسیله مغناطیس سنج نمونه لرزان (VSM) و طیف نمای تشدید پارامغناطیس الکترون (EPR) بر روی هر دو فریت انجام شد که نتایج (VSM) نشان داد فریت منگنز دارای خاصیت سوپر پارا مغناطیسی و فریت روی دارای خاصیت تقریباً پارامغناطیسی می باشد. نتایج حاصل از (EPR) حضور الکترونهای جفت نشده را در هر دو نمونه ثابت نمود.

واژه های کلیدی: نانو فریتها، تشدید پارامغناطیسی الکترون، عملیات گرمایی

مقدمه

در دو دهه اخیر رشد چشمگیری در مطالعه نانوموادى همچون نانوکریستال های فریت صورت گرفته است. آنها توجهات زیادی را به علت اثرات سطحی (نسبت بالای سطح به حجم) و اثرات محدودیت کوانتومی (خواص وابسته به اندازه)، به خود جلب کرده اند. این عوامل بر خواص فیزیکی و شیمیایی آنها تاثیر می گذارد. نانوبلورهای مگنتیت و اسپینل به عنوان دو نانو مواد مهم معدنی به خاطر خواص الکترونیکی، نوری، الکتریکی، مغناطیسی، و کاتالیزوری آنها در نظر گرفته می شود، که بسیار متفاوت از خواص غیر نانویی همتای خود می باشند. فریت های اسپینل دارای ساختار (AB_2O_4) می باشند که در آن A و B به ترتیب محل های کاتیون چهار وجهی و هشت وجهی را نشان می دهد و O محل آنیون اکسیژن را بیان می کند. نانوذرات فلزی اسپینلی فرمول مولکولی کلی MFe_2O_4 ($M=Zn, Ni, Co, Mn, Mg$) داشته و یک ساختار مکعبی¹ (fcc) دارند (Goodarz Naseri, Saion, Hashim, Shaari, Abasstabar Ahangar, 2011).

نانو ذرات فریت روی ($ZnFe_2O_4$) به طور گسترده ای به علت عملکرد بالای الکترومغناطیسی خود، پایداری شیمیایی عالی، سختی مکانیکی و اشباع متوسط مغناطیسی مورد مطالعه قرار گرفته است، که آن را به یک رقیب خوب برای کاربردهایی همچون آهن ربا های نرم و مواد مورد استفاده در فرکانس های بالا تبدیل کرده است، اما نانوذرات فریت منگنز ($MnFe_2O_4$) در بسیاری از کاربردهای مغناطیسی، مانند دستگاه های ضبط، دارو رسانی، فروفلوئید، حسگرهای زیستی و عوامل افزایش تقابل برای تکنولوژی MRI مورد استفاده قرار می گیرند (Goodarz Naseri, Saion, Hashim, Shaari, Abasstabar Ahangar, 2011).

پیشینه پژوهش

پژوهش های اخیر در زمینه نانو فریت ها ثابت کرده است که خواص نانو ذرات فریت ها وابسته به ویژگی های میکرو ساختاری آنها بوده و ویژگیهای فیزیکی نانوذرات از طریق مراحل ساخت تحت تأثیر قرار می گیرند. از آنجاییکه اندازه و توزیع ذرات و فضای بین ذرات بیشترین تأثیر را روی خواص مغناطیسی مواد دارد، بنابراین باید روش ساخت مناسبی استفاده نمود که کنترل فوق العاده ای بر روی این پارامترها داشته باشد (عربی و صادقی، 1386). از این رو روش های گوناگونی، برای تهیه نانوبلور فریت اسپینل، صورت گرفته که می توان به روش هایی چون روش میکروامولسیون (Hocheplied, Bonville, Pileni, 2000)، روش سل ژل (Atif, Hasanain, Nadeem, 2006)، روش هم رسوبی (Shenoy, Joy, Anantharaman, 2004)، روش هیدروترمال (Yu, Fujino, Yoshimura, 2003) و روش مایسل معکوس (Morrison, Cahill, Carpenter, Calvin, Swaminathan, McHenry, Harris, 2004) اشاره کرد. مواد ته نشینی متعددی برای تولید نانوکریستال های فریت با اندازه

¹ Face-Centered-Cubic

و شکل یکسان مورد استفاده قرار گرفته اند. به عنوان مثال، به هیدروکسید فلز در روش هم رسوبی، سورفاکتانت و آمونیاک در مایسل معکوس و روش میکرو امولسیون، ماتریس آلی در روش سل ژل، دما و فشار بالا در روش هیدروترمال می توان اشاره کرد. بسیاری از این روش ها ذرات با اندازه و شکل مورد نیاز را بدست می دهند، اما به دلیل نیاز برای برنامه های کاربردی در مقیاس بزرگ غیر عملی می باشند، زیرا این روش ها بسیار دشوار و پر هزینه بوده و به علت پیچیدگی روش، دمای واکنش بالا، زمان واکنش بالا و در بعضی موارد با تولید محصولات سمی و احتمال آسیب رسانی به محیط زیست قابل استفاده نمی باشند. در مطالعه حاضر، نانوبلورهای فریت ها با استفاده از روش عملیات گرمایی در محلول آبی حاوی نیترات فلزات، پلیمر پلی وینیل پیرولیدین و آب مقطر، پس از سایش و پالایش تهیه شد و مواد شیمیایی دیگری به محلول اضافه نشده است. از مزایای این روش می توان به: سادگی، کم هزینه، سریع بودن و داشتن دمای واکنش پایین تری نسبت به دیگر روش ها اشاره کرد. همچنین این روش هیچ گونه ماده سمی تولید نمی کند که بسیار سازگار با محیط زیست می باشد (Goodarz Naseri, et al, 2011).

روش پژوهش

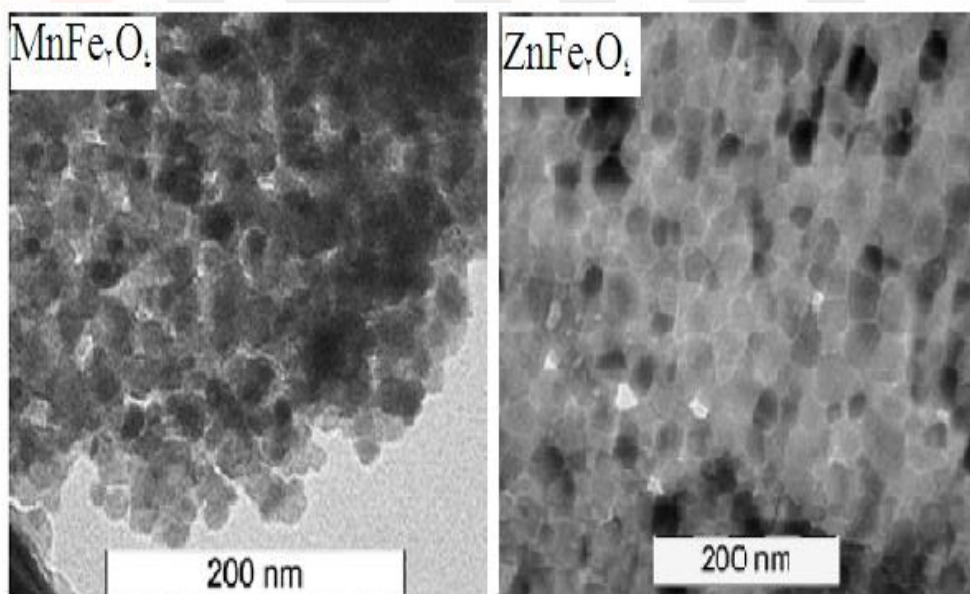
برای تهیه نانوذرات فریت از معرف های نیترات فلزات به عنوان پیش ماده، پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به عنوان عامل محافظ برای کنترل از تراکم نانوذرات استفاده شد و آب مقطر به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و نیترات منگنز، $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، با خلوص بیش از 99٪ خریداری شد و مورد استفاده قرار گرفت. PVP^1 (MW=29,000) بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت (Goodarz Naseri, et al, 2011). محلول آبی با حل کردن 4 گرم از پلیمر در 100 میلی لیتر آب مقطر در دمای 550 درجه سانتیگراد تهیه شد پس از آن، 0/2 میلی مول نیترات آهن و 0/1 میلی مول نیترات منگنز (آهن: منگنز = 2:1) در محلول پلیمری ریخته شد که به مدت 2 ساعت با استفاده از هم زن مغناطیسی هم زده شده بود. در پایان 2 ساعت، محلول نارنجی رنگ و شفافی به دست آمد. با استفاده از یک الکترود شیشه ای، pH محلول در محدوده 1-2 تعیین شد و هیچ رسوبی قبل از عملیات حرارتی مشاهده نشد. محلول به داخل یک ظرف شیشه ای ریخته شده و در آون در دمای 80 درجه سانتیگراد به مدت 24 ساعت برای تبخیر آب حرارت داده شد. فریت منگنز خشک، تولید شده توسط هاون دستی خرد شده و به صورت پودر در آمد و در پایان پالایش پودر در دمای 550 درجه سانتیگراد به مدت 9 ساعت طی یک فرایند 3 مرحله ای برای تجزیه ترکیبات آلی و تولید نانوبلورها انجام گرفت (Goodarz Naseri, Saion, Hashim, Shaari, Abasstabar Ahangar, 2011). فریت های این دو ماده (روی و منگنز) با استفاده از روش عملیات گرمایی تولید شد و حضور اکسیدهای فلزی نانو ذرات توسط طیف سنج مادون قرمز (مدل

¹ Polyvinylpyrrolidone

BRUKER TENSOR 27 شناسایی گردید. میکرو ساختارها و اندازه ذرات نانوکریستال ها توسط تصویرهای میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM¹) نسخه JEOL2010FUHR در یک ولتاژ 200 کیلو ولت به دست آمد. توصیف مغناطیسی نانو ذرات فریت منگنز و نانو ذرات فریت روی توسط مغناطیس سنج نمونه لرزان (مدل Lake Shore 4700) (VSM²) با یک میدان مغناطیسی حداکثر 15kOe و طیف سنج تشدید پارامغناطیسی الکترون (EPR³) با یک طیف سنج مدل JEOL JES-FA200 EPR(JEOL,Tokyo,Japan) در دمای اتاق انجام گرفت.

تجزیه و تحلیل داده ها

اشکال (TEM) در شکل (1) نشان دهنده اندازه، شکل و توزیع نمونه های نانو ذرات فریت منگنز و نانو ذرات فریت روی در دمای ۵۵۰°C می باشند. با توجه به اینکه شعاع یون Zn^{2+} از Mn^{2+} بزرگتر است بنابراین اندازه ی نانو ذرات $ZnFe_2O_4$ بزرگتر از $MnFe_2O_4$ می باشد. هر دو شکل دارای توزیع یکنواخت بوده و ذرات در هر دو فریت کروی و یا بیضوی می باشند (Goodarz Naseri, Saion,) (2012).



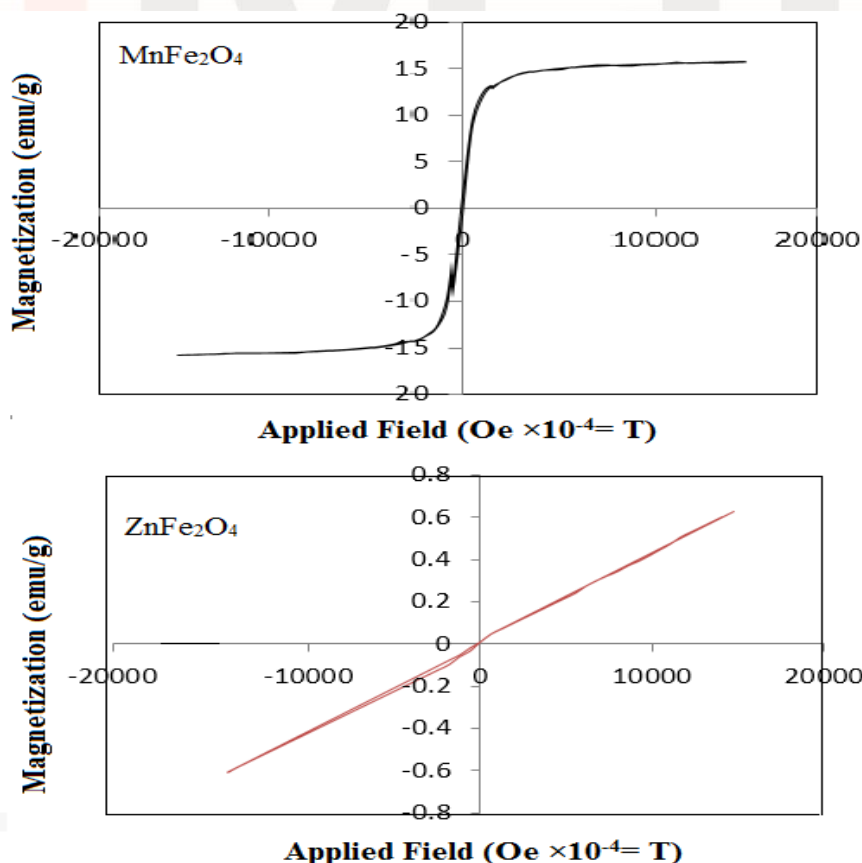
¹ Transmission electron microscopy

² Vibrating Sample Magnetometer

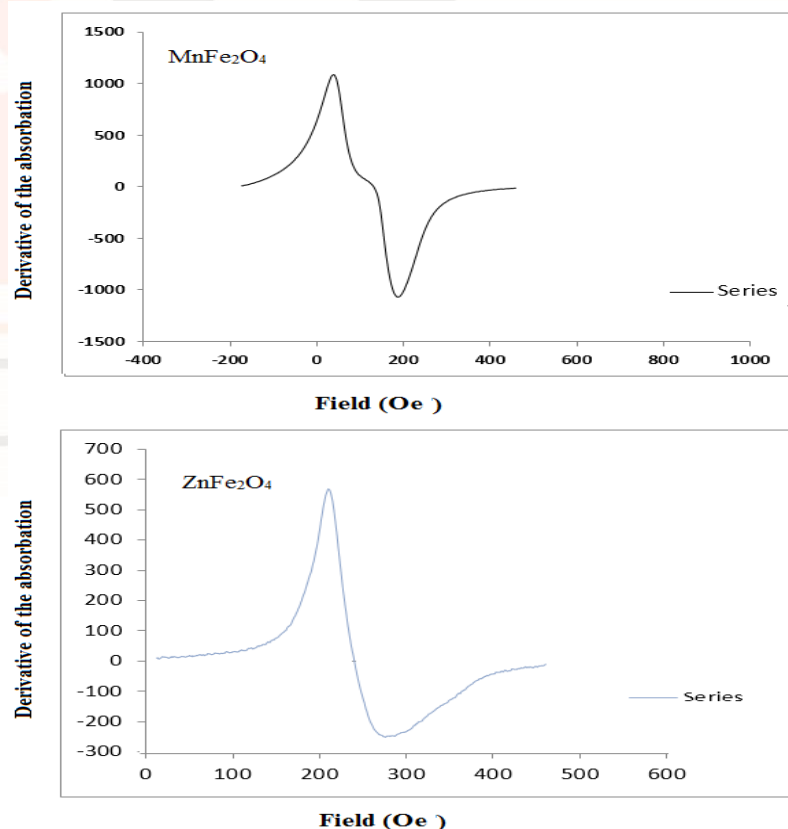
³ Electron paramagnetic resonance

شکل (1) تصاویر TEM نانوذرات فریت روی و فریت منگنز.

شکل (2) منحنی‌های مغناطش نانوذرات فریت روی و نانوذرات فریت منگنز را که در دمای اتاق در محدوده تقریبی -15 kOe تا $+15\text{ kOe}$ اندازه‌گیری شده بودند را نشان می‌دهد. فریت روی رفتار پارا مغناطیسی و فریت منگنز رفتار سوپر پارا مغناطیسی از خود نشان دادند. جدول (1) مقادیر مغناطش اشباع (M_s) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. آنچنان که میدانیم فریت روی در حالت ایده‌آل دارای ساختار نرمال می‌باشد و در این نوع ساختار هنگامی که اندازه ذرات بزرگتر می‌شود مغناطش اشباع کاهش می‌یابد به طوری که این مقدار در دمای 550 درجه سانتیگراد برابر با $15/74\text{ Oe}$ می‌باشد (Goodarz Naseri, et al, 2011). اما در فریت منگنز موضوع متفاوت است چرا که این نوع فریت دارای ساختار ترکیبی می‌باشد که با افزایش دما مغناطش اشباع زیاد شده و در دمای 550 درجه سانتیگراد $15/78\text{ Oe}$ خواهد رسید (Goodarz Naseri, et al, 2011).



شکل (3) نشان می دهد طیف سنجی EPR فریت منگنز و فریت روی در ۵۵۰ درجه سانتیگراد نمودار های متقارن و پهن شده ای را دارد. عرض خط قله به قله (ΔH_{pp}) ، میدان مغناطیسی تشدید (H_r) و g -factor (ثابت ژیرو مغناطیس) سه پارامترهایی هستند که خواص مغناطیسی نانو فریت های تولید شده را مشخص می کنند در نانو فریت ها، تغییرات ΔH_{pp} و g -factor می تواند به علت برهمکنش های دوقطبی-دوقطبی و برهمکنش های فوق تبادلی باشند (Goodarz Naseri, Saion, Hashim, Shaari, Abasstabar Ahangar, 2010).



ش

بر اساس معادله

(1)

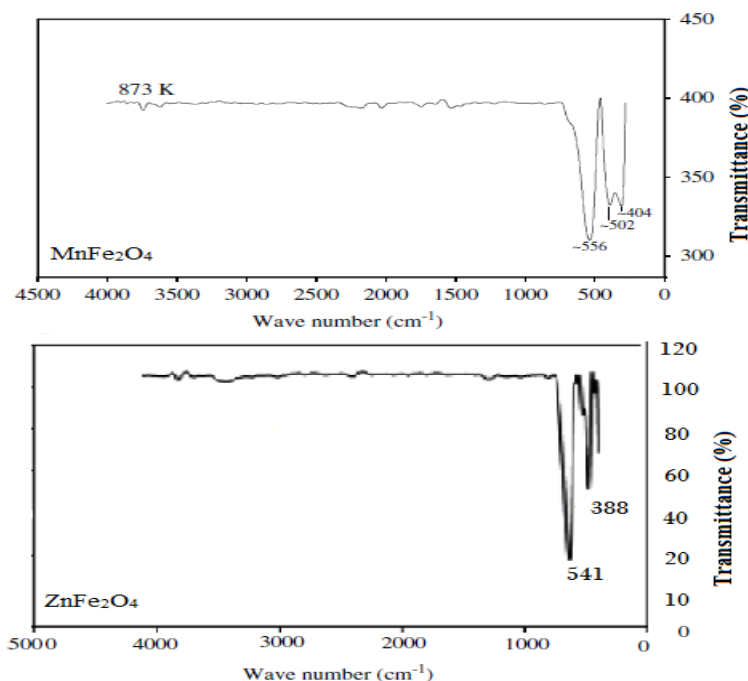
$$g = h\nu / \beta H_r$$

که در آن h ثابت Planck، u فرکانس میکروویو، β مگنتون بوهر و H_r میدان مغناطیسی تشدید می باشد، میدان مغناطیسی تشدید بایستی زمانی که g -

factor افزایش می‌یابد، کاهش یابد، در حالی که U در طیف سنجی EPR ثابت است. تجمع یون های Fe^{+3} به محلهای A، موجب یک افزایش در برهمکنش های فوق تبادل شده که این سبب افزایش در میدان داخلی و کاهش میدان مغناطیسی تشدید می گردد افزایش در g-factor و کاهش در H_r در منگنز در مقایسه با نانوذرات روی در جدول (1) گزارش داده شده است. همانطور که مشاهده می شود. به دلیل اینکه فریت منگنز، مغناطش اشباع بالاتری نسبت به فریت روی دارد لذا میدان مغناطیسی تشدید در $MnFe_2O_4$ کمتر از $ZnFe_2O_4$ خواهد بود (Goodarz).

Naseri, et al, 2010

شکل (4) نشان دهنده حضور اکسید های فلزی نانو ذرات می باشد، نانو ذرات فریت منگنز دارای مدهای ارتعاشی ($Mn-O$ و $Fe-O$) با طول موج (556 cm^{-1}) و فریت روی دارای مدهای ارتعاشی ($Zn-O$ و $Fe-O$) در طول موج (541 cm^{-1}) و (404 و 388) می باشند. به دلیل مغناطش پذیر تر بودن نانوذرات فریت منگنز نسبت به نانوذرات فریت روی، که همین امر سبب جذب انرژی بیشتر، در نتیجه بزرگتر بودن طول موج (cm^{-1}) نانوذرات فریت منگنز نسبت به نانوذرات فریت



شکل 4 (تصاویر

¹FTIR نانوذرات فریت روی و منگنز.

جدول 1- اندازه و خواص مغناطیسی مشاهده شده از، نانوذرات فریت روی و فریت منگنز.

¹ Fourier transform infrared spectroscopy

Specimens	Magnetic Resonance Field H_r (Oe)	Gromagnetic ratio (g-values)	Linewidth ΔH_{pp} (Oe)	Saturation magnetization (emu/g) Ms	Average Particle size TEM(nm)
MnFe ₂ O ₄	2976	2.1601	1470	15.78	22±4
ZnFe ₂ O ₄	3122	2.1204	728	0.74	31±11

نتیجه گیری

در این تحقیق، خواص نانو ذرات فریت منگنز و فریت روی تهیه شده با استفاده از روش جدید عملیات گرمایی مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل از TEM نشان داد که اندازه ی نانو ذرات MnFe₂O₄ کوچکتر از ZnFe₂O₄ می باشد. طیف سنج مادون قرمز نشان داد که نانو ذرات منگنز به مراتب طول موج (cm^{-1}) بزرگتری نسبت به نانو ذرات فریت روی دارد. طیف سنج تشدید پارامغناطیسی الکترون (ERP) وجود الکترون های جفت نشده در هر دو فریت و کمتر بودن میدان مغناطیسی تشدید MnFe₂O₄ از ZnFe₂O₄ را نشان داد. مطالعات مغناطیسی توسط نتایج VSM با در نظر گرفتن ساختار این نانو ذرات نشان داد که مغناطش اشباع MnFe₂O₄ بیشتر از ZnFe₂O₄ بوده و نانو ذرات منگنز خاصیت سوپرپارا مغناطیسی و نانو ذرات روی خاصیت تفریباً پارامغناطیسی دارند.

Conference 2014

مراجع

عربی، هادی؛ صادقی، سوسن. (1386). استفاده از روش مایسل معکوس برای ساخت نانو ذرات مگنتیت. دومین همایش دانشجویی فناوری نانو، دانشگاه کاشان.

Atif, M., Hasanain, S.K., Nadeem, M. (2006). "Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: effects of inversion and particle size". **Journal of Solid State Communications**, vol. 138, No. 8, pp. 416-421.

Goodarz Naseri, M., Saion, E. B., Hashim, M., Shaari, A. H., Abasstabar Ahangar, H. (2013). "Fabrication, characterization, and magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by a simple, thermal-treatment method". **Journal of Materials Research Bulletin**, Vol. 48, No. 4, Pp. 1439-1446.

Goodarz Naseri, M., Saion, E. B., Hashim, M., Shaari, A. H., Abasstabar Ahangar, H. (2011). "Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method". **Journal of Solid State Communications**, Vol. 151, No.14, Pp. 1031-1035.

Goodarz Naseri, M., Saion, E. B., Hashim, M., Shaari, A. H., Abasstabar Ahangar, H. (2011). "Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles by thermal treatment method treatment method". **Journal of Powder Technology**, Vol. 212, No.1, Pp. 80-88.

Goodarz Naseri, M., Saion, E. B., (2012) "Crystalization in spinel ferrite nanoparticles". **Journal of inAdvances in Crystallization Processes**, Pp. 349-380.

Goodarz Naseri, M., Saion, E. B., Hashim, M., Shaari, A. H., Abasstabar Ahangar, H. (2011). "Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method treatment method". **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Vol. 323, No.13, Pp. 1745-1749.

Goodarz Naseri, M., Saion, E. B., Hashim, M., Shaari, A. H., Abasstabar Ahangar, H. (2010). "Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method". **Journal of Nanomaterials**, Vol. 2010, Pp. 75.

Hocheplied, J.F., Bonville, P., Pileni, M.P. (2000). "Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals Syntheses and Unusual Magnetic Properties". **Journal of Physical chemistry B**, Vol. 104, No. 5, Pp. 905-912.

Morrison, S.A., Cahill, C.L., Carpenter, E.E., Calvin, S., Swaminathan, R., McHenry, M.E., Harris, V.G. (2004). "Magnetic and structural properties of nickel zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature". **Journal of Applied Physics**, Vol. 95, No. 11, Pp. 6392-6395.

Shenoy, S.D., Joy, P.A., Anantharaman, M.R. (2004). "Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite". **Journal of Magnetism and Magnetic**, Vol. 269, No. 2, Pp. 217-266.

Yu, S.H., Fujino, T., Yoshimura, M. (2003). "Hydrothermal synthesis of ZnFe₂O₄ ultrafine particles with high magnetization". **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Vol. 256, No. 1, Pp. 420-424.

8th Congress & 3rd International
Engineering Materials & Metallurgy
Conference

Iranian Metallurgical Engineering Society & Iranian Foundrymen's Soci-
18-19 Nov., 2014 - Shahid Beheshti Conference Center, Tehran, Iran

iMat
Conference 2014

هشتمین همایش مشترک و
سومین کنفرانس بین المللی
مواد مهندسی و متالورژی

(انجمن مهندسين متالورژی ايران و انجمن علمی ريخته‌گری ايران)
۲۷ و ۲۸ آبان ۱۳۹۳ - مرکز همایش‌های بین المللی شهید بهشتی، تهران

iMat
Conference 2014