

# سنتر و مشخصه یابی نانوساختارهای فریت نیکل با استفاده از روش سونوشیمیایی و بررسی خواص مغناطیسی آن

شهرزاد محسنی<sup>۱</sup>، فاطمه میر جلیلی<sup>۱</sup> و صاحبعلی منافی<sup>۲\*</sup>

۱- گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

۲- گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۲/۰۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۲/۱۲

## چکیده

در این تحقیق، ابتدا نانواکسید نیکل به روش سونوشیمیایی با میانگین اندازه ذرات حدود ۲۰ nm تهیه گردید که در آن اعمال امواج التراسونیک در مرحله رسوب گیری زمان رسوب گیری را کاهش داده و میزان رسوب را افزایش می دهد. در نهایت پس از سنتز نمونه ها، روی آنها تست های XRD و FTIR انجام گرفت. سپس قطعات فریت نیکل با استفاده از نانوپودرهای اکسید نیکل بدست آمده و پودرهای اکسید آهن با نسبت یکسان تهیه گردیدند. این پودر پس از خشک کردن ژل حاصل از فرآیند سونوشیمی در دمای ۳۲۰ °C نکلیس گردیده است و با استفاده از مغناطیس سنج ارتعاشی، SEM و XRD، خواص مغناطیسی و خواص ساختاری فریت نیکل مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که محصولات آماده شده مغناطیسی اشباع بالایی در حدود ۵۴/۵۱ emu/g (Ms) را دارند که به علت درجه بالای بلوری شدن و مورفولوژی های یکنواخت تر می باشد. در این روش فریت نیکل به عنوان یک محصول مغناطیسی با کیفیت بالاتر و هزینه پایین تر تولید گردید.

**واژه های کلیدی:** امواج آلتراسونیک، سونو شیمیایی، مغناطیس سنج ارتعاشی، فریت نیکل.

## ۱- مقدمه

کوپل می شوند [۱،۲]. با ورود فناوری نانو به علم و صنعت مغناطیس، بهبود زیادی در کیفیت مغناطیس ها ایجاد شده است و مغناطیس هایی با ابعاد کوچک و نیروی مغناطیسی بزرگ ساخته شده اند [۳]. یکی از کاربردهای اصلی نانومغناطیس ها استفاده در محیط های ذخیره سازی اطلاعات است. صفحه های ذخیره سازی اطلاعات مثالی از این محیط ها هستند که سطح این صفحات از جنس ذره های

یکی از زمینه های نانوفناوری، نانومغناطیس است. مسئله مغناطیس از زمان کشف پدیده مقاومت فوق العاده مغناطیس تحت میدان مغناطیسی (GMR) در سال ۱۹۹۸ بسیار مورد توجه قرار گرفته است و در این ساختارهای چندلایه، لایه فرومغناطیس با یک مغناطیس فلزی به ضخامت ۱ تا ۳ nm

\* عهده دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: a\_manafi@iau-shahrood.ac.ir

مصرف کننده محسوب می شود [۱۱]. روش های متفاوتی از جمله سل-ژل، رسوب دهی شیمیایی، قوس پلاسمایی آندی برای تولید نانوذرات اکسید نیکل استفاده می شود که روش های شیمیایی نسبت به سایر روش ها آسان تر، ارزان تر و در دسترس تر هستند [۷،۱۲،۱۳].

یکی از این روش ها، روش سونوشیمی است که یک روش نوین برای تولید نانوذرات مختلف است. در میان محققین، تولید نانوذرات به کمک امواج آلتراسونیک اخیراً مورد توجه قرار گرفته است [۱۴،۱۵].

با توجه به محدودیت ها در روش های ذکر شده برای تولید نانوذرات اکسید نیکل، استفاده از روش سونوشیمی می تواند راه حلی برای غلبه بر مشکلات باشد. در روش سونوشیمی امواج فراصوت استفاده می شود که شامل سیکل های متناوب فشرده سازی و رقیق سازی هستند [۱۶].

در حین اعمال امواج آلتراسونیک پدیده ای به نام کویتاسیون رخ می دهد که در هنگام اعمال فشار اکوستیک فشار به قدری خواهد بود تا یک سری میکرو حباب هایی به وجود آید و در نهایت این میکرو حباب ها به طور ناگهانی خواهند ترکید. پس از این انفجار دما و فشار موضعی گاهی تا بالاتر از ۵۰۰ K و چند صد اتمسفر خواهند رسید [۱۷]. چنین تغییرات شدیدی موجب تغییرات میکروساختار و مورفولوژی نانوذرات خواهد شد. البته مکانیزم دقیق کویتاسیون دقیقاً مشخص نیست اما انفجار و افزایش موضعی و شدید دما موجب ریز شدن ساختار خواهد شد [۱۸،۱۹].

تولید نانوذرات به روش سونوشیمی یک روش آسان، ارزان و با بازدهی انرژی بالا و در دسترس است. همچنین در این روش زمان انجام فرآیند کوتاه تر است. متغیرهای مهم این روش توان امواج آلتراسونیک، زمان اعمال امواج و متغیرهای مرتبط به سل هستند [۷،۲۰،۲۱].

پژوهشگران نانوذرات نیکل را از تجزیه حرارتی کلراید نیکل با هیدروژن در دمای محیط تهیه کردند و مشاهده نمودند که این نانوذرات دارای خواص نوری فوق العاده خوبی می باشند [۱۰،۲۲]. نورال و همکارانش در سال ۲۰۱۶ نیز نانوذرات

مغناطیسی است و این ذره ها باید بسیار ریز و دارای دانه بندی یکنواخت باشند. کاربرد دیگر آنها در ساخت موتورهای الکتریکی کوچک و تولید مایعات و سیالات مغناطیسی است [۴،۵].

امروزه بیشترین استفاده از نانومغناطیس ها به تولید نانوذرات مغناطیسی مربوط است. البته در کنار این پودرها قطعات مغناطیسی هم مورد استفاده هستند، اما چون با کاهش ابعاد ذره های پودر، کیفیت قطعات مغناطیسی هم بهبود می یابد بیشتر روی پودرها تاکید می شود [۶،۷].

با روند صنعتی شدن هر چه بیشتر کشورها که استخراج فلزات سنگین خطرناک مثل سرب، جیوه و آرسنیک افزایش یافته است. بر همین اساس دانشمندان موسسه مواد جدید (INM) به منظور تولید ذرات فوق مغناطیس فلزی نانوذرات اکسید آهن را در یک محفظه شیشه ای قرار دادند. با استفاده از خاصیت مغناطیسی این ذرات میکرونی و نانومتری، به راحتی می توانند فلزات سنگین را جذب نمایند. این ذرات که دارای خاصیت فوق مغناطیسی هستند به درون آب فرستاده می شوند و فلزات سنگین را جذب می کند [۵،۸]. خواص بهینه مغناطیس های نانو ساختار عبارتند:

استحکام مکانیکی بالا، نفوذپذیری بالا، اتلاف هسته بسیار کم (تا حدود ۲۵٪ مقادیر معمولی)، تغییر نکردن خواص در اثر اعمال عملیات مکانیکی، ارتعاشات و ...، اتلاف انرژی کمی بسیار کم در فرکانس های حدود ۶۰ Hz، نفوذپذیری بالا به همراه مغناطش اشباع بالا، تغییر شکل کمتر مغناطیسی، پایداری دمایی بسیار عالی و اثر پیری بسیار کم، خواص فرکانسی بسیار خوب، کنترل حلقه هیستریزس در حین آنیل کردن، محدوده نفوذپذیری متفاوت، کاهش نفوذپذیری با افزایش فرکانس، دمای کارکرد بالاتر، تغییر دمایی کم نفوذپذیری و مغناطش اشباع و تغییر ابعادی در اثر مغناطیس [۹،۱۰].

اکسید نیکل نانو ساختار یک گزینه مناسب برای استفاده در کاربردهای نوری، الکترونیکی، کاتالستی، مغناطیسی و ... است که تولید صنعتی این محصول از نیازهای صنایع

کوچکترین اندازه ذرات حدود ۴ nm بدست آمدند و بیشترین خاصیت مغناطیسی در pH=۷ بدست آمدند [۲۸]. در این پژوهش ابتدا نانوذرات اکسید نیکل با استفاده از روش سونوشیمیایی سنتز می‌شود و سپس فریت نیکل با استفاده از نانوذرات نیکل بدست آمده با اکسید آهن مخلوط شده و با استفاده از روش مکانیکی تهیه می‌گردد و در نهایت خواص ریزساختاری و آنالیز فازی و خواص مغناطیسی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- سنتز نانوپودر اکسید نیکل

پودر نانوبلوری اکسید نیکل به روش سونوشیمیایی سنتز شد. در این روش به صورت تدریجی و قطره‌قطره محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار به محلول ۰/۱ مولار نیترات نیکل افزوده می‌گردد و محلول به سرعت هم زده می‌شود تا pH برابر ۷/۲ شود. در این شرایط رنگ محلول سبز شفاف خواهد بود. سپس جهت تهیج رسوب‌دهی امواج سونوشیمیایی با فرکانس ۲۰ kHz توسط دستگاه سونوشیمیایی (شرکت MISONIX مدل S-۴۰۰، ساخت آمریکا) برای مدت ۶۰ min به نمونه‌ها اعمال گردید و محصول بدست آمده به صورت ژل خواهد بود. ژل حاصل سپس برای خشک شدن به مدت ۱۲ h در ۸۰ °C در خشک کن قرار داده شد. محصول خشک شده، هیدروکسید نیکل است که پس از آسیاب در هاون عقیق قابل بررسی و شناسایی است. برای تبدیل هیدروکسید نیکل به اکسید نیکل باید محصول تحت عملیات حرارتی قرار گیرد. درجه حرارت تبدیل هیدروکسید نیکل به اکسید نیکل توسط آزمون STA تعیین شد. محصول پودری سبز رنگ در ۳۲۰ °C برای ۱ h حرارت داده شده تا به ذرات نانوساختار اکسید نیکل تبدیل شود. پودر بدست آمده به منظور حذف محصولات جانبی سه بار با آب مقطر و در نهایت با اتانول شسته و فیلتر شد.

اکسید نیکل با اندازه ذرات ۳۹ nm با پراکندگی مناسب تهیه نمودند [۱۱].

فریت نیکل دارای شبکه مکعبی است. نانوبلورهای فریت دارای ساختار اسپینل با فرمول عمومی  $AF_e_2O_4$  هستند که A می‌تواند فلزات دو ظرفیتی مانند Cu، Ni، Zn، Mn و Co باشد. مواد مغناطیسی به خاطر خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی جالب و پایداری حرارتی و شیمیایی که دارند خیلی مهم هستند [۲۴، ۲۳، ۱۲].

فریت نیکل جزء دسته فریت‌های نرم مغناطیسی ( $NiFe_2O_4$ ) است که بدلیل مقاومت الکتریکی بالا و وادارندگی مغناطیسی پایین در هسته‌های ترانسفورماتورها، وسایل ارتباطی، چیپ‌های الکتریکی و ژنراتورها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۵]. این مواد کاربردهای دیگری از قبیل استفاده در محیط‌های ذخیره اطلاعات و سیالات مغناطیسی برای ذخیره و یا بازیابی اطلاعات، تصویربرداری شدید مغناطیسی (MRI)، کاتالیست، دارورسانی به صورت هدایت شده مغناطیسی، سنسورها و رنگ‌دانه‌ها، کاتالیست‌ها، فروسیالات، دستگاه‌های ماکروویو، مواد مغناطیسی و ... دارند [۲۶، ۲۲، ۱۳].

روش‌های مختلفی برای تهیه نانوبلور فریت نیکل وجود دارد، که مشتمل بر روش سونوشیمیایی (استفاده از امواج التراسونیک)، روش استفاده از سیترات به عنوان ماده اولیه، هم‌رسوبی، آلیاژسازی مکانیکی، سل-ژل، هیدروترمال و روش‌هایی مانند هیدروترمال به همراه آلتراسونیک هستند [۲۷، ۱۴].

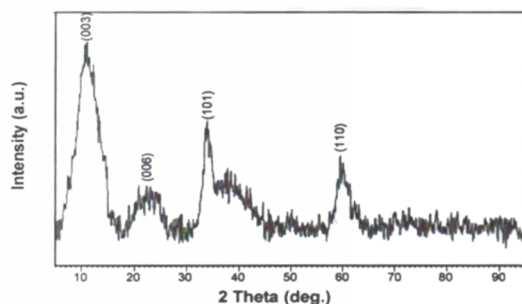
سی واکومارو همکارانش نانوبلور فریت نیکل را با روش کم هزینه سل-ژل به کمک پلی وینل پیرولیدان سنتز کردند. ذرات بدست آمده کاملاً کروی شکل با اندازه ذرات ۸ nm می‌باشند که این ذرات دارای خاصیت سوپر مگنتیت می‌باشند [۱۲].

همچنین در سال ۲۰۱۷ پژوهشگران اثر pH و خاصیت مغناطیسی نانوبلور فریت نیکل تهیه شده از روش هیدروترمال را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که در pH=۴

استحاله معرفی شده است. زمان عملیات آسیاب نیز برابر ۵۰ h انتخاب شد. این پودر پس از خشک کردن ژل حاصل از فرآیند سونوشیمی در خشک کن خشک شده و در دمای  $320^{\circ}\text{C}$  تکلیس گردیده است.

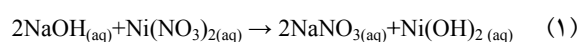
### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه X پودر اکسید نیکل را نشان می‌دهد.



شکل ۱: منحنی XRD نمونه هیدروکسید نیکل قبل از پخت حاصل از روش سونوشیمی.

مطابق با کارت JCPDS شماره ۰۷۱۵-۳۸ ساختار این پودر به عنوان هیدروکسید نیکل  $\alpha$  شناسایی شد که به طور معمول این پودر دو آبه می‌باشد. الگوی "اره دندان" مانند می‌باشند و همه قله‌ها پهن هستند که این را به خاصیت فازهای توربوستراتیک نسبت می‌دهند، اما اختلالاتی در لایه‌های آنها مشهود است [۲۸]. عریض شدن پیک XRD را می‌توان منسوب به کاهش اندازه دانه یا اعوجاج میکروساختاری دانست. از آنجائیکه کائیتاسیون مکانیسم غالب سنتز سونوشیمیایی است. شوک شدید مکانیکی به مواد فرآیند ترکیدن حباب می‌باشد. با توجه به مواد شروع واکنش سونوشیمیایی، محصول بر اساس واکنش زیر هیدروکسید نیکل خواهد بود:



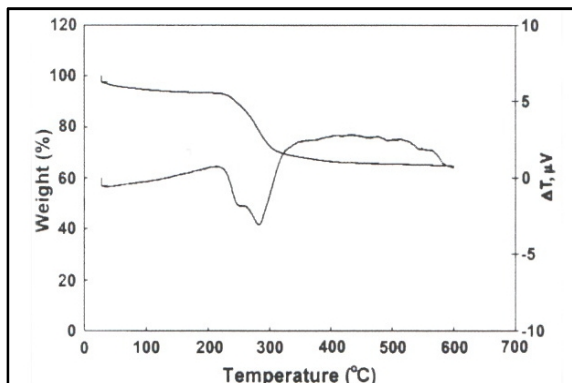
نترات سدیم یک محصول جانبی فرآیند است که در آب

آزمون آنالیز حرارتی همزمان (STA)، (DTA/TG)، (GER، 409 STA Netzsch) به منظور تعیین عملیات حرارتی مناسب انجام شد. این آزمون بدلیل هم‌زمانی دو آزمون حرارتی، یک آزمون بسیار مهم برای تعیین دمای استحاله محسوب می‌شود. سیکل عملیات حرارتی زیر بر نمونه هیدروکسید نیکل اعمال شد: ۱- ابتدا نمونه به مدت ۱ min در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد، ۲- سپس از دمای  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در محیط هوا تحت گرمایش قرار گرفت تا استحاله‌های موجود در محدوده شناسایی شود، ۳- سپس در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ min قرار گرفت.

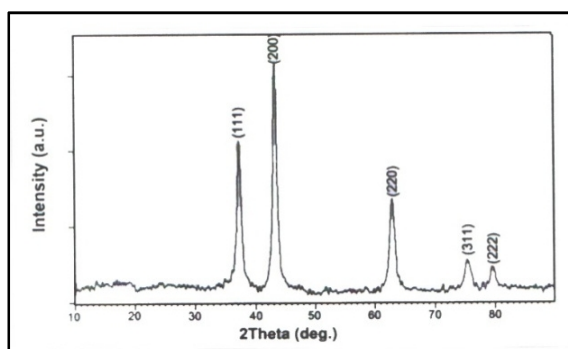
تغییرات فازی پودر توسط پراش اشعه X (XRD300 Unisantic-XRD) قبل و بعد از فرآیند تکلیس مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه هدف از جنس مس و طول موج مورد استفاده  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) بود. پراش در محدوده  $2\theta$  برابر  $5-95^{\circ}$  درجه برای پودر تازه سنتز شده و در محدوده  $90-10^{\circ}$  درجه برای پودر کلسینه شده انجام گرفت. هر دو با اندازه گام  $0.2^{\circ}$  درجه و مدت زمان هر گام ۶ s انتخاب شد. ساختار پودر توسط روش تجزیه و تحلیل Rietveld آنالیز شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (AB912 LEO) تشکیل و توزیع پودر نانوساختار NiO را تصدیق کرد. محصول توسط تبدیل فوریه نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مادون قرمز (FTIR) (Perkin Elmer) و اسپکتروسکوپی لومینسانس نوری (PL) (Perkin Elmer) جهت ارائه اطلاعات در مورد پیوندهای شیمیایی، ساختار الکترونی و نقص ساختاری پودر استفاده شد.

### ۲-۲- سنتز فریت نیکل

پودر اکسید نیکل تولید شده در روش قبل به همراه پودر اکسید آهن (خریداری شده از شرکت Merck) در آسیاب سیاره‌ای ریخته شد. نسبت وزنی این دو پودر یکسان انتخاب شد و نسبت گلوله به پودر برای هفت به یک (بر اساس مراجع) انتخاب شد. این نسبت، نسبت بهینه برای انجام



شکل ۲: منحنی STA نمونه هیدروکسید نیکل حاصل از روش سونوشیمی.



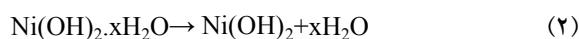
شکل ۳: الگوی XRD نمونه اکسید نیکل حاصل از روش سونوشیمی بعد از عملیات حرارتی.

آنالیز Rietveld محاسبه شد. داده‌های بدست آمده در جدول ۱ ارائه شده است. مقایسه بین اندازه دانه متوسط نانوذرات اکسید نیکل آماده شده توسط روش سونوشیمی (۱۸ nm) و روش رسوب‌دهی (۶۵-۲۵ nm) بر این نکته دلالت دارد که سونوشیمی می‌تواند به عنوان یک روش مناسب و راحت برای رسیدن به پودر نانو ساختار اکسید نیکل لحاظ شود.

جدول ۱: پارامترهای میکروساختاری اکسید نیکل حاصل از روش سونوشیمی.

پارامتر	مقدار
طول سلول (a)	۴/۱۷۵ Å
اندازه بلور	۱۸ nm
میکرو کرنش	٪۰/۲۰

نامحلول است. بنابراین پودر نهایی به کمک آب مقطر در پایان فرآیند شستشو می‌شود و این محصول حذف می‌شود [۲۹]. شکل ۲ منحنی STA (DTA/TG) هیدروکسید نیکل را نشان می‌دهد. همانطور که در منحنی مشاهده می‌شود، دو واکنش گرماگیر در منحنی DTA از دمای اتاق تا ۶۰۰ °C وجود دارد. گراف TG دو کاهش وزن مربوط به دو واکنش تفکیک H<sub>2</sub>O از هیدروکسید نیکل را نشان می‌دهد [۳۰]. این تغییرات در اطراف ۲۶۵ °C با تغییر شیب منحنی TG مشخص می‌شود:



همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، شروع واکنش در حدود ۲۲۰ °C و پایان آن در حدود ۳۱۰ °C است. بنابراین حداقل درجه حرارت لازم برای تکمیل عملیات حرارتی پودر سنتز شده برای فرآیند تکلیس ۳۲۰ °C انتخاب شد. این درجه حرارت به منظور جلوگیری از رشد دانه در دماهای بالا انتخاب شد. در نتیجه ماده خشک شده در کوره در دمای ۳۲۰ °C برای مدت یک ساعت قرار داده شد تا به شکل ذرات NiO نانوبلوری تبدیل شود.

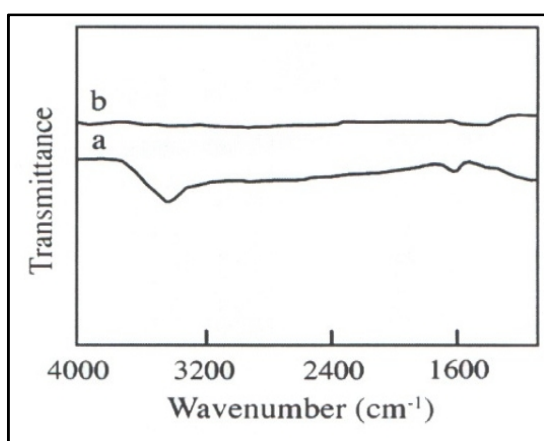
پودر سبز پس از عملیات حرارتی به پودر سیاه تبدیل می‌گردد. الگوی XRD از این پودر (شکل ۳) تشکیل اکسید نیکل مکعبی (JCPDS شماره ۷۸-۶۴۳) را نشان می‌دهد. بر اساس پژوهش‌ها NiO استوکیومتری سبز رنگ گزارش شده است اما تغییر رنگ پودر به سیاه به غیر استوکیومتری بودن آن مربوط می‌شود [۱۳، ۲۶، ۲۸]. با مقایسه الگوی XRD نمونه خشک و نمونه پس از عملیات حرارتی، می‌توان نتیجه گرفت که NiO دارای درجه‌ی کریستالیتی بالاتری است.

### ۳-۱- متغیرهای میکروساختاری پودر NiO

پارامترهای میکروساختاری پودر اکسید نیکل از طریق روش

آنالیزهای ICP همچنین نشان می‌دهند که این فریت نیکل‌ها یون سدیم ندارند.

با استفاده از آشکارساز  $\text{AgNO}_3$  نیز مشخص شد هیچ اثری از حضور یون کلر در محصولات نهایی وجود ندارد. از تکنیک IR برای آنالیز سطوح محصولات آماده شده استفاده شده است. طیف IR پودرهای فریت نیکل اولیه (شکل ۵a) دو باند جذب سطحی را در  $1626$  و  $3443 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که ممکن است مرتبط به مولکول‌های  $\text{H}_2\text{O}$  جذب شده به گروه‌های هیدروکسیل سطحی روی محصولات باشد [۱۵]. زمانی که نمونه تا دمای  $120^\circ\text{C}$  گرم می‌شود این پیک‌ها ناپدید می‌شوند (شکل ۵b). این نشان می‌دهد که باندهای جذب مربوطه منسوب به مولکول‌های  $\text{H}_2\text{O}$  جذب شده است چرا که گروه‌های هیدروکسیل سطحی تا دمای بالاتر از  $120^\circ\text{C}$  در بسیاری از اکسیدها حذف نشده‌اند [۱۳، ۱۴، ۲۰].

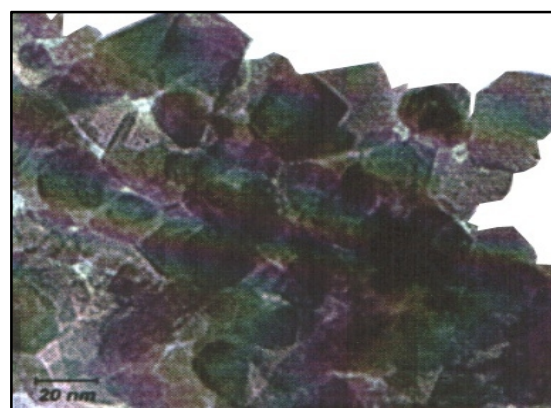


شکل ۵: طیف IR پودرهای فریت نیکل as-prepared (a) محصول اصلی در دمای اتاق و (b) گرم شده تا  $120^\circ\text{C}$ .

حلقه پسماند مغناطیسی پودرهای فریت نیکل که در دمای اتاق تهیه شده‌اند در شکل ۶ نشان داده شده است. در مقایسه با پودرهای فریت نیکل سنتز شده به روش‌های دیگر، نشان می‌دهد که محصولات آماده شده (as-prepared) مغناطیسی اشباع بالاتری (Ms) دارد ( $54/51 \text{ emu/g}$ ) که ممکن است به علت درجه بالاتر بلوری شدن و مورفولوژی‌های یکپارچه‌تر باشد [۱۹، ۳۱].

خصوصیات مغناطیسی پودرهای سنتز شده در دمای اتاق با

تصویر TEM پودر اکسید نیکل در شکل ۴ مبین تشکیل پودر نانو ساختار با قطر متوسط حدود  $20 \text{ nm}$  است. با توجه به تصویر این پودرها ساختار آنها مکعبی می‌باشد که می‌تواند به ساختار مکعبی نمک طعام نسبت داده شود. با توجه به شکل ۴، آشکار است که پودرها مقداری آگلومره شده‌اند که می‌تواند مرتبط به برخورد شدید ذرات توسط امواج مکانیکی مافوق صوت و همچنین اثرات مغناطیسی و الکترومغناطیسی ذرات باشد.



شکل ۴: TEM پودر اکسید نیکل حاصل از روش سونوشیمی.

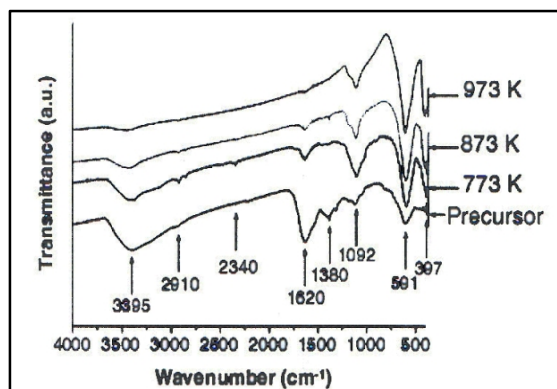
### ۳-۲- خواص مغناطیسی فریت نیکل سنتز شده

فریت‌های نیکل یکی از انواع مواد مغناطیسی نرم هستند که به دلیل مقاومت الکتریکی بالا، استفاده‌های فراوانی در کاربردهای فرکانس بالا و امواج مایکروویو به خود اختصاص داده‌اند. اخیراً نیز استفاده از این مواد برای استفاده در سیالات مغناطیسی (فروفلویدها) و سنسورهای گازی مورد توجه قرار گرفته است. از این جهت سنتز این مواد با خواص بالای مغناطیسی با استفاده از روش‌های کم هزینه و استفاده از مواد با قیمت مناسب و خلوص بالا مورد توجه قرار گرفته است [۱۲، ۲۳، ۳۰].

نتایج آنالیزهای ICP نشان می‌دهد که فریت نیکل آماده شده دارای کمبود Ni و ساختار غیراستوکیومتری با نسبت مولی  $\text{Fe/Ni}=2/75$  می‌باشد که این ساختار را می‌توان به محلول‌های جامد شکل گرفته بین یک فریت نیکل استوکیومتری و یک  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Spinel در نظر گرفت.

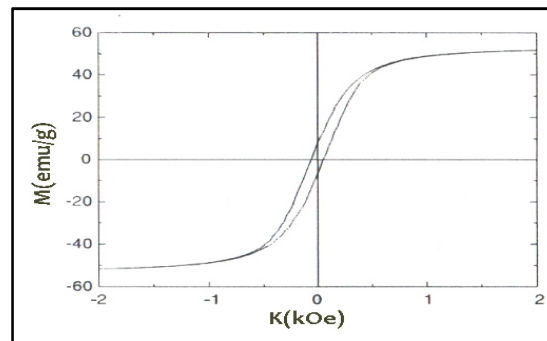
می‌شوند که نشان دهنده بلوری شدن می‌باشد. سایز میانگین کریستال  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  با استفاده از پیک‌های پراش صفحات (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) محاسبه گردیدند.

برای محاسبه از روش شرر  $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$  که در آن  $\lambda$  طول موج اشعه X،  $\theta$  زاویه پراش و  $\beta$  عرض کامل در نیمه ماکزیم (FWHM) است و مقدار آن  $68\pm 32$  و  $54\pm 29$  nm برای  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در دماهای ۷۷۳ K، ۸۷۳ K و  $973\pm 107$  K می‌باشد. پارامتر شبکه a که از طیف XRD محاسبه شده برابر  $0.83274\pm 0.00013$  و  $0.83283\pm 0.00008$  برای نمونه‌های آنیل شده  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  به ترتیب در دماهای ۷۷۳ K و ۸۷۳ K می‌باشد. مقدار پارامتر شبکه نزدیک به (۰/۰۰۱ nm) که برای  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در استاندارد (JSPDS:10-0325) گزارش گردید.



شکل ۸: طیف FT-IR مواد اولیه و نمونه‌های سوخته شده و نانوکریستال  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در هوا در دماهای ۷۷۳ K، ۸۷۳ K و ۹۷۳ K به مدت ۳ ساعت.

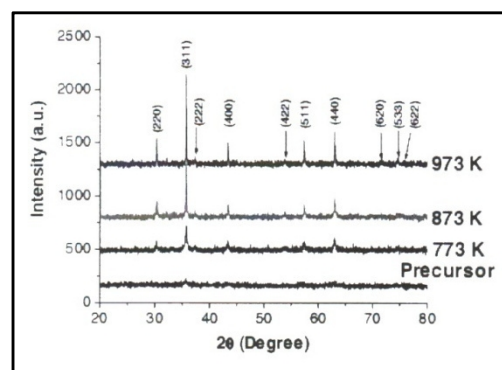
در اینجا دو محدوده باند جذب در محدوده  $4000-1000\text{ cm}^{-1}$  و  $1000-370\text{ cm}^{-1}$  پیشنهاد شده است. در محدوده  $4000-1000\text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{Ne}^{3-}$  و  $160\text{ cm}^{-1}$  به علت رطوبت مشاهده می‌گردند [۱۵، ۱۶، ۲۳]. باند پهن شدید در  $3450\text{ cm}^{-1}$  و باند با شدت کمتری در  $160\text{ cm}^{-1}$  به علت ارتعاش مربوط به انبساط متقابل در باندهای H می‌باشد. نشانه‌هایی از  $\text{CO}_2$  جذب شده با پیک‌های جذبی خیلی کوچک حدود  $2370\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شدند و ارتعاش انبساطی  $\nu(\text{C}=\text{O})$  برای گروه کربوکسیلات ( $\text{CO}_2^-$ ) حدود  $1380\text{ cm}^{-1}$



شکل ۶: حلقه‌های هیستریز فریت نیکل بر حسب نمونه.

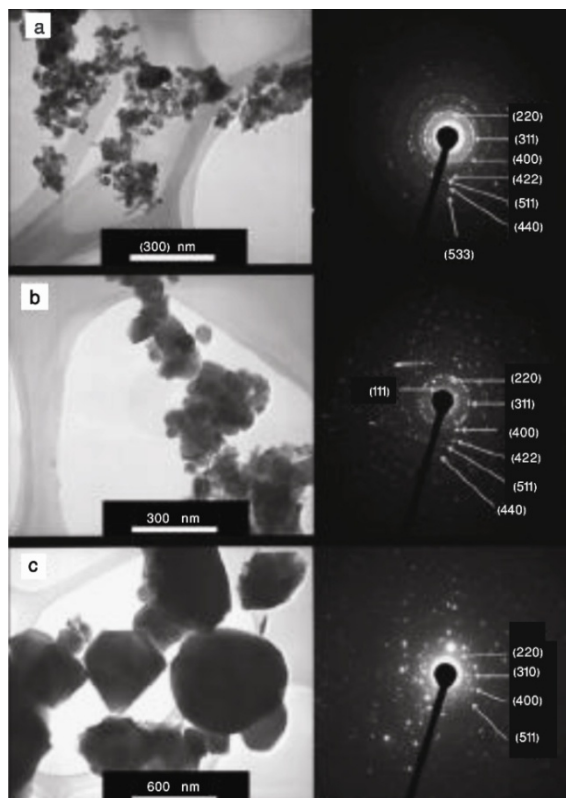
استفاده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM7403, USA) مورد بررسی قرار گرفت. خط ثابتی بین دمای ۸۰۰ تا  $1273\text{ K}$  روی منحنی TG شکل گرفته که تشکیل نانوکریستال  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  هنگام تجزیه محصولات را نشان می‌دهد که توسط XRD و FT-IR نیز تایید شده است و به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده است.

الگوی XRD مربوط به نمونه  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  عملیات حرارتی شده در شکل ۷ نشان داده شده است. تمام پیک‌های قابل بررسی به عنوان  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ساختار اسپینل معکوس اشاره شده‌اند که مطابق با داده‌های استاندارد (JSPDS: 10-0325) می‌باشد [۲۲].



شکل ۷: الگوی XRD و مواد اولیه نمونه‌های نانوکریستال  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در هوا و در دماهای ۷۷۳ K، ۸۷۳ K و ۹۷۳ K به مدت ۳ ساعت.

همچنین هیچ پیک پراش ناشی از ناخالصی مانند  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  یا NiO مشاهده نگردید و به وضوح مشاهده می‌گردد که پیک‌های پراش با افزایش دمای زینتر تیزتر و باریک‌تر



شکل ۹: تصاویر TEM منطبق با الگوهای SAED نمونه‌های سوخته شده و نانوکریستال  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در هوا و در دماهای ۷۳۷، ۸۳۷ و ۹۳۷ K.

مقادیر استاندارد (JSPDS:10-0325) مطابقت خوبی دارد. منحنی مشخصه مغناطیسی مواد اولیه و نمونه‌های سوخته شده  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  که در دمای اتاق توسط اندازه‌گیری‌های VSM بدست آمده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این منحنی‌ها نوعاً برای یک ماده مغناطیسی نرم هستند و فرومغناطیس هیستریز در محدوده زمینه  $\pm 1000 \text{ Oe}$  را نشان می‌دهد در حالی که بیرون این محدوده مغناطیس مشخصه با افزایش زمینه و اشباع در محدوده زمینه نشان داده شده است ( $\pm 10 \text{ kOe}$ ) [۲۱، ۲۷]. مقادیر مشخصه مغناطیس اشباع ( $M_s$ ) ۳۴/۵ و ۴۲/۵ و ۲۶/۴ هستند که برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در دماهای ۷۷۳، ۸۷۳ و ۹۷۳ K مشاهده شدند. مشاهده گردید که تمایل  $M_s$  برای افزایش متناسب است با دستیابی به کریستاله شدن و مقادیر  $M_s$  برای  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  با افزایش سایز ذرات افزایش می‌یابد.

مشاهده گردید. باند  $1090 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به یون‌های نیترات می‌باشد بنابراین ارتعاشات  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{CO}_2^-$  زمانی که دمای عملیات حرارتی بالا می‌رود ناپدید می‌شوند [۱۶، ۳۲]. در رنج  $1000-100 \text{ cm}^{-1}$  دو باند مهم اکسیژن و فلز در  $590 \text{ cm}^{-1}$  و  $397 \text{ cm}^{-1}$  در طیف FT-IR همه نمونه‌های  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  مشاهده شد که این دو باند معمولاً مربوط به ارتعاش یون‌های شبکه‌ای کریستال می‌باشند [۲۵]. باند  $390 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات انبساطی ذاتی فلز در سایت تتراهدرال ( $\text{Fe} \leftrightarrow \text{O}$ ) است در حالی که باند  $379 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به انبساط فلز متاهدرال ( $\text{O} \leftrightarrow \text{Ni}$ ) می‌باشد [۱۹، ۲۶].

مورفولوژی و ساختار پودرها با TEM بررسی گردید. از تصاویر زمینه روشن به وضوح دیده شد که مورفولوژی و سایز مواد به‌طور مشخصی متأثر از دمای آنیل می‌باشد. نمونه  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  آنیل شده در دمای ۷۷۳ K به صورت نانوذرات خوب پراکنده شده با سایز کمتر از ۶۰ nm می‌باشند در حالی که نمونه  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  سوخته در دمای ۸۷۳ K شامل ذرات بزرگتر با قطر ۶۰۰-۱۰۰ nm و ذرات اکتاهدرال شکل بزرگ با سایز ۲۰۰-۱۰۰ nm می‌باشند. نمونه آنیل شده در دمای ۹۷۳ K ذرات دارای قطر ۱۰۹ nm و ذرات اکتاهدرال شکل با سایز ۶۰۰-۱۰۰ nm می‌باشند.

الگوی پراش الکترونی منطقه انتخاب شده مربوط (SAED) در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود همه نمونه‌های  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  الگوهای حلقه‌ای پر از لکه را بدون هیچ لکه پراش اضافه نشان می‌داد و حلقه‌های فاز دوم، ساختار اسپینل کریستالی خود را آشکار کردند. یک افزایش در دمای سوختن منتج به یک الگو با لکه‌های بیشتر می‌شود و نمونه آنیل شده  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در ۹۷۳ K یک ساختار اسپینل کریستال شده را با ذرات با سایز بزرگ نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش در شکل ۹ ثابت شبکه اندازه‌گیری شده با نتایج XRD و داده‌های استاندارد (JSPDS:10-0325) مطابقت دارد. فواصل بین صفحه‌ای اندازه‌گیری شده از ( $d_{hkl}$ ) الگوی پراش الکترونی منطقه انتخاب شده در شکل ۹ با



کنورسیویتهی ( $H_c$ ) برای نمونه‌های آئیل شده  $NiFe_2O_4$  به ترتیب در دماهای ۷۷۳، ۸۷۳ و ۹۷۳ K برابر ۱۲۰، ۳۲۸۵ و ۳۲ اورستد است. مشاهده می‌شود که مقدار کنورسیویته با افزایش سایز ذرات کاهش می‌یابد. این تغییر  $H_c$  با سایز ذرات را می‌توان به ساختار حوزه، قطر بحرانی و ناهمسان‌گردی کریستال نسبت داد [۲۴، ۳۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

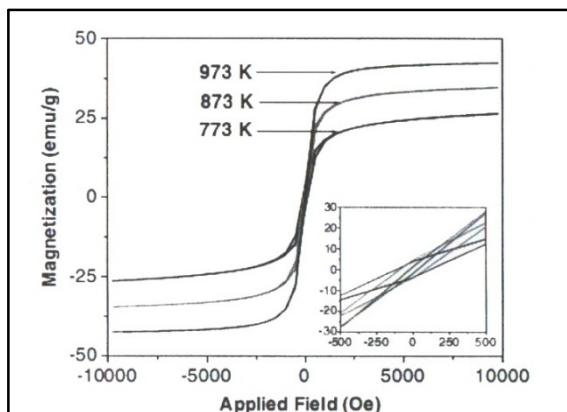
- پودرهای اکسید نیکل سنتز شده به روش سونوشیمی اندازه دانه‌ای در حدود ۲۰ nm دارا می‌باشند.
- پودرهای اکسید نیکل سنتز شده به روش سونوشیمی دارای خلوص بالا هستند.
- پودرهای فریت نیکل سنتز شده اندازه دانه زیر ۱۰۰ nm است.
- مورفولوژی و سایز پودرهای فریت نیکل سنتز شده به‌طور مشخصی متأثر از دمای آئیل است.
- تمایل  $M_s$  برای پودرهای فریت نیکل سنتز شده با مقدار کریستاله شدن ذرات متناسب است.
- مقادیر  $M_s$  برای پودرهای فریت نیکل سنتز شده با افزایش سایز ذرات افزایش می‌یابد.
- مشاهده می‌شود که مقدار کنورسیویته با افزایش سایز ذرات کاهش می‌یابد. این تغییر  $H_c$  با سایز ذرات را می‌توان به ساختار حوزه، قطر بحرانی و ناهمسان‌گردی کریستال نسبت داد.

#### مراجع

- [1] Y. Mollamahaleh, D. Hosseini, M. Mazaheri, S. Sadrezaad, *Chemistry and Materials science*, **2**, 2011, 444.
- [2] H.T. Rahal, R. Awad, A.M. Abdel-Gaber, D. E-Said Baker, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**, 2017, 10115.
- [3] T. Navaei Diva, K. Zare, F. Taleshi, M. Yousefi, *J. Nanostruct. Chem.*, **7**, 2017, 273.
- [4] Y. Bahari, S.K. Sadrezaad, D.Hosseini, *J. Nanomat.*, **13**, 2009, 2256.
- [5] C. Luyo, R. Lonesscu, L.F. Rayes, Z. Topaline, *B: Chemical*, **138**, 2009, 14.
- [6] S. Son, M. Taheri, E. Carpenter, V.G. Harris, M.E. McHenry, *Journal of Applied Physics*, **91**, 2002, 7589.

قابل مقایسه بودن مقدار اشباع ۴۲/۵ emu/g بدست آمده از نمونه‌های عملیات حرارتی شده  $NiFe_2O_4$  با مغناطیس اشباع شده تئوری ۵۰ emu/g که با تئوری تحت شبکه نیز محاسبه شده و مقدار گزارش شده ۵۶ emu/g برای نمونه ارزش خاصی ندارد.

در مقام مقایسه، مغناطیس اشباع ۴۲/۵ emu/g برای  $NiFe_2O_4$  بین مقادیر مغناطیس اشباع نانوذرات نیکل پوشیده شده با کربن (۳۴/۹ emu/g) و نانوذرات آهن پوشیده شده با کربن (۵۶/۲۱ emu/g) می‌باشد. برای نانوذرات فرو مغناطیس جالب است توجه شود که مغناطیس شدیداً به سایز ذرات بستگی دارد [۲۸، ۳۳]. همانطور که با هولوگرافی الکترونی در مطالعه نانوذرات نیکل و کبالت پوشیده شده با کربن نشان داده شد.



شکل ۱۰: مغناطیس مشخصه نمونه‌های عملیات حرارتی شده نانوکریستال  $NiFe_2O_4$  در هوا و در دماهای ۷۷۳، ۸۷۳ و ۹۷۳ K به مدت ۳ ساعت.

مشاهده شد که نسبت مغناطیس باقیمانده به مغناطیس اشباع  $M_r/M_s$  برای کبالت از ۵۳٪ به ۱۶٪ کاهش می‌یابد و برای Ni با افزایش قطر ذرات از ۲۵ nm به ۹۰ nm از ۷۰٪ به ۳۰٪ کاهش می‌یابد. ذرات کوچکتر مغناطیس باقیمانده بیشتر نشان دهنده تمایل ذرات کوچک برای تبدیل شدن به یک حوزه مغناطیسی تنها است در حالی که ذرات بزرگ‌تر معمولاً در حوزه‌های چندگانه باقی می‌مانند. بنابراین، این می‌تواند یک انگیزه برای تولید نانوذرات کوچک‌تر باشد که پایدار بوده و کمترین نقص را دارد [۲۳، ۲۹].

- [21] N.B. Velhal, N.D. Patil, A.R. Shelke, N.G. Deshpande, *Journal of applied physics.*, **5**, 2015, 1.
- [22] G. Aravind, M. Raghasudha, *Journal of Materiomics*, **1**, 2015, 348.
- [23] L. Kumari, W.Z. Li, C. Vannoy, *Cryst. Res. Technol.*, **44**, 2009, 495.
- [24] Z.Y. Wu, C.M. Liu, L. Guo, R. Hu, *J. Phy. Chem. B*, **109**, 2005, 2512.
- [25] G. Nabyouni, M. Jafari-Fesharaki, M. Mozafari, J. Amighian, *Chinese Physics Letters*, **27**, 2010, 1088.
- [26] S. Mochizuki, T. Satio, *Physica B*, **404**, 2009, 4850.
- [27] T. Shanmugavel, S. GokulRaj, G. Rajarajan, G. RameshKumar, *Procedia Materials Science*, **6**, 2014, 1725.
- [28] R. Kesavamoorth, C. Ramachandra, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **14**, 2017, 1.
- [29] A. Sangeetha, K. Vijaya Kumar, G. Nanda Kumar, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **7**, 2017, 19.
- [30] S. Kumar, A. Sharma, M. Singh, S. Sharma, *Arch. Appl. Sci. Res.*, **5**, 2013, 145.
- [31] S. Bakhshayesh, H. Dehghani, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **11**, 2014, 26.
- [32] E. Kumar, *Advanced Performance Materials*, **32**, 2017, 638.
- [33] N. Nadia, M. Zorkipli, N. Haida, A. Mohamad, *Procedia Chemistry*, **19**, 2016, 626.
- [34] M. Kurian, D. Nair, *Journal of Saudi Chemical Society*, **20**, 2016, 517.
- [7] D.H. Chen, X.R. He, *Materials research Bulletin*, **36**, 2001, 1369.
- [8] D. Chen, D. Chen, X. Jiao, Y. Zhao, M. He, *Powder Technology*, **133**, 2003, 247.
- [9] C.V. Gopal Reddy, S.V. Manorama, V.J. Rao, *Sensors and Actuators B*, **55**, 1999, 90.
- [10] M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **16**, 2013, 1747.
- [11] N.N. Mohd-Zorkipli, N. MohdKaus, A. Azmin Mohamad, *Procedia Chemistry*, **19**, 2016, 626.
- [12] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, *Materials Research Bulletin*, **46**, 2011, 2204.
- [13] A. Kale, S. Gubbala, R.D.K. Misra, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **277**, 2004, 350.
- [14] S. Prasad, N.S. Gajbhiya, *Journal of alloyes and compounds*, **265**, 1998, 87.
- [15] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, S. Seraphin, *Scripta Materialia*, **56**, 2007, 797.
- [16] J. Liu, H. He, X. Jin, Z. Hao, Z. Hu, *Materials Research Bulletin*, **36**, 2001, 2357.
- [17] G. Fu, Z. Hu, L. Xie, X. Jin, Y. Wang, Z. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4**, 2009, 1052.
- [18] Y. Molla-Mahaleh, S.K. Sadrnezhad, D.Hossini, *Journal of nanomaterials*, **1**, 2008, 1.
- [19] A. Arifkhani, *Materials Science-Poland*, **35**, 2017, 58.
- [20] X. Lasheras, M. Insausti, I. Muro, E. Garaio, F. Plazaola, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2016, 3492.