چهارمین همایش ملی و کارگاه های تخصصی علوم و فناوری نانو
۳۱ مردادماه و ۱ شهریور ماه ۱۳۹۸
دانشگاه یزد

بررسی امکان جانشینی عنصر وانادیوم در موقعیت‌های کبالت و آهن در فریت کبالت

پروین ایمانی‌پور، سعید حسنی، امیر سیف الدینی
دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد
p.imanipour@stu.yazd.ac.ir

مقدمه

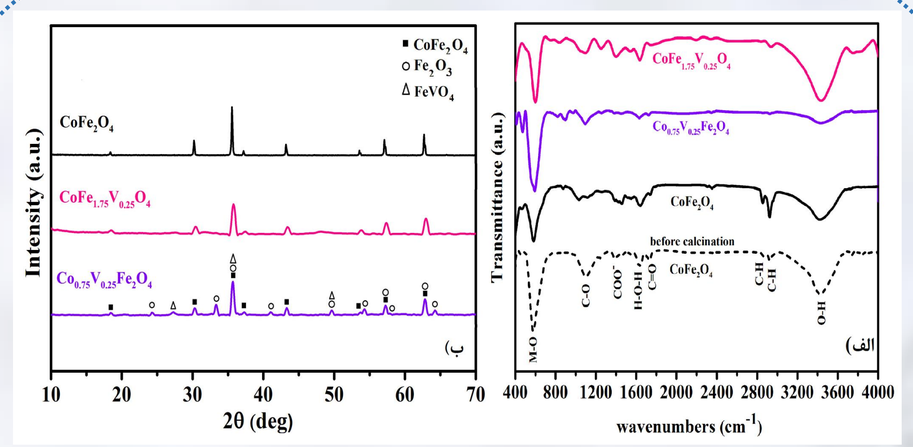
نانو ذرات فریت‌های اسپینل بویژه فریت کبالت، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها از جمله مغناطش اشباع متوسط (۸۰ emu/g)، پسماندزدایی مغناطیسی بالا (۵۴۰۰ Oe)، دمای کوری بالا (۵۲۰ °C)، پایداری شیمیایی بالا و سختی مکانیکی توجه پژوهشگران متعددی را به خود جلب کرده است. از فریت کبالت برای کاربردهای پزشکی همچون انتقال هدفمند دارو، هایپرترمیا جهت درمان سرطان، حسگرهای مغناطیسی و روش‌های تشخیصی پزشکی استفاده می‌شود. از دیدگاه بلورشناسی در این فریت مکان‌های A توسط یون‌های Fe^{3+} اشغال می‌شوند، درحالی‌که مکان‌های B که نشان‌دهنده موقعیت اکتاهدرال هستند با تعداد برابری از یون‌های Co^{2+} و Fe^{3+} پر می‌شوند [۱]. خواص شیمیایی فریت‌ها بطورمستقیم به ترکیب شیمیایی و توزیع کاتیون‌ها در موقعیت تتراهدرال و اکتاهدرال بستگی دارد و از این رو حضور یک عنصر سوم به شدت می‌تواند بر خواص این دسته از نانو ذرات تاثیرگذار باشد [۲]. در این پژوهش امکان جانشینی اتم‌های وانادیم به جای اتم‌های کبالت و آهن و همچنین نحوه تاثیرگذاری آن بر روی خواص مغناطیسی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

مواد و روش ها

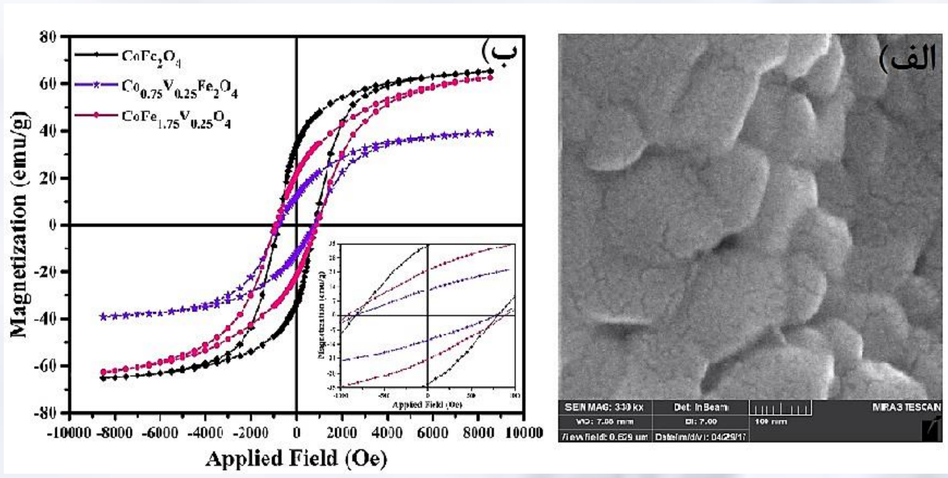
در این مطالعه با هدف بررسی امکان جانشینی اتم‌های وانادیم به جای اتم‌های کبالت و آهن نانو ذرات فریت کبالت با دو ترکیب $CoFe_{2-0.25}V_{0.25}O_4$ و $Co_{1-0.25}V_{0.25}Fe_2O_4$ با استفاده از روش سل-ژل تولید شدند. به این منظور از نیترات کبالت آبدار، نیترات آهن آبدار، آمونیوم مونو وانادات، اسید سیتریک و آمونیاک (ساخت شرکت Merck) مورد استفاده قرار گرفتند. نسبت مولی بین نیترات‌ها و اسید سیتریک ۱:۲ (نسبت نیترات:اسید سیتریک) در نظر گرفته شد که در آب دو بار یونیزه شده در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی، محلول اولیه (سل) تهیه شد و با افزودن آمونیاک به محلول به صورت قطره قطره pH برای مقدار ۶ تنظیم شد. محلول در دمای ۸۰ °C به مدت ۳ ساعت به ژل قهوه‌ای رنگ تبدیل شده و به منظور خشک کردن ژل، در دمای ۳۰۰ °C به مدت ۲ ساعت حرارت‌دهی شد و در نهایت پودر حاصل در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت فرآیند بازپخت انجام شد. بررسی فازهای شکل گرفته نمونه‌های بازپخت شده با آنالیز XRD (توسط دستگاه کمپانی فیلیپس مدل PW1730) با استفاده از لامپ Cu با طول موج ۱/۵۴۰۵۹۸ Å در بازه ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. همچنین تمامی نانو ذرات تولید شده تحت بررسی FTIR (ساخت شرکت Thermoمدل AVATAR) قرار گرفتند. به منظور بررسی شکل ظاهری و توزیع ذرات آنها از میکروسکوپ FE-SEM (ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA III) و برای بررسی خواص مغناطیسی با استفاده از دستگاه VSM(ساخت شرکت مغناطش کویر) استفاده شده است.

نتایج و بحث

در شکل ۱-الف نتایج مربوط به آنالیز FTIR نمونه‌های فریت کبالت قبل از فرایند پخت و بعد از آن به همراه طیف‌های مربوط به دو نمونه $CoFe_{2-0.25}V_{0.25}O_4$ و $Co_{1-0.25}V_{0.25}Fe_2O_4$ ارائه شده‌اند. پیک‌های در محدوده ($^{-1}$cm ۴۰۰۰-۴۰۰) نشان می‌دهد که هر سه نمونه دارای ساختار مولکولی مشابه هستند و پیک $^{-1}$cm ۵۹۳-۴۸۹ مربوط به اکسیدهای فلزات برای تشکیل مکان‌های تتراهدرال و اکتاهدرال می‌باشد [۲]. همانگونه که مشاهده می‌شود افزودن وانادیوم بر توزیع کاتیونی اثر می‌گذارد. همچنین الگوی پراش هر سه نمونه در شکل ۱-ب ارائه شده است؛ تشکیل نانو ذرات فریت کبالت (با شماره کارت 022-1086) به خوبی مشاهده می‌شود. از طرفی با جایگزینی وانادیوم در کبالت، حضور فازهای ثانویه Fe_2O_3 و $FeVO_4$ (به ترتیب با شماره کارت‌های 96-591-0083 و 00-030-0667) به خوبی تایید می‌شود که می‌تواند تاثیرگذاری شعاع یونی وانادیوم در تغییر توزیع کاتیونی را نشان دهد. با استفاده از رابطه دبای- شرر اندازه بلورک‌ها محاسبه شد که مقادیر آن برای نانو ذرات $CoFe_2O_4$، $Co_{0.75}V_{0.25}Fe_2O_4$ و $CoFe_{1.75}V_{0.25}O_4$ به ترتیب ۵۱، ۲۷ و ۱۸ نانومتر به دست آمد که پهن‌شدگی پیک‌ها در الگوهای پراش نمونه‌های وانادیم‌دار موید کوچک‌تر شدن اندازه بلورک‌ها می‌باشد. شکل ۲-الف تصویر FE-SEM مربوط به نانو ذرات فریت کبالت را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود اندازه این نانو ذرات بین ۱۶۰-۵۶ نانومتر تغییر می‌کند. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، توزیع ذرات به صورت یکنواخت است و چنانچه بزرگنمایی بیشتری بر روی این ذرات انجام گیرد، نشان می‌دهد که این ذرات متشکل از ذرات کروی هستند که حاکی از آگلومره شدن آن‌ها می‌باشد. به منظور بررسی خواص مغناطیسی نانو ذرات تولید شده، نمودارهای هیسترزیس مربوط به آنالیز VSM در شکل ۲-ب نشان داده شده‌اند که مشخصه‌های مهم مغناطیسی این نانوذرات شامل نیروی پسماندزدای مغناطیسی، مغناطش اشباع و مغناطش باقیمانده آنها در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود با جایگزینی وانادیوم در آهن، خواص مغناطیسی شامل نیروی پسماندزدای مغناطیسی افزایش می‌یابد و تغییر اندکی در مغناطش اشباع صورت می‌گیرد. این در حالی است که کاهش شدید مغناطش اشباع با جایگذاری وانادیوم در کبالت را می‌توان به دلیل وابستگی مغناطش به عوامل بیرونی از جمله شکل‌گیری فازهای پارامغناطیسی و عوامل ذاتی دیگری مانند توزیع کاتیونی دانست.



شکل ۱: الف) طیف‌های حاصل از آنالیز FTIR . ب) الگوهای XRD مربوط به هر سه نمونه سنتز شده.



شکل ۲:الف) تصویر FESEM نمونه $CoFe_2O_4$. ب) حلقه‌های هیسترزیس هر سه نمونه سنتز شده

جدول ۱: خواص مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده

نمونه	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
$CoFe_2O_4$	۶۵/۵	۸۲۱/۳	۳۳/۹
$Co_{0.75}V_{0.25}Fe_2O_4$	۳۹/۴	۸۰۹/۷	۱۲/۳
$CoFe_{1.75}V_{0.25}O_4$	۶۲/۷	۹۱۳/۶	۲۱/۸

نتیجه گیری

در این پژوهش از روش سل-ژل برای سنتز نمونه‌های فریت کبالت جایگزینی شده با وانادیوم به جای موقعیت‌های کبالت و آهن استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان دادند که هر سه نمونه دارای ساختار مکعبی اسپینلی می‌باشند. نتایج حاصل از XRD نشان داد که با جانشینی وانادیم به جای آهن اندازه ذرات از ۵۱ به ۱۸ نانومتر کاهش می‌یابد در حالیکه با جانشینی به جای کبالت فازهای پارامغناطیسی تشکیل شد که افت خواص مغناطیسی را به همراه داشتند.

منابع

[1] Afshari, M., Rohani Isfahani, A.-R., Hasani, S., Davar, F., jahanbini Ardakani, K., "Effect of apple cider vinegar agent on the microstructure , phase evolution , and magnetic properties of $CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles", Applied ceramic technology, 2019.

[۲] ایمانی پور، پ.، حسنی، س.، سیف الدینی، امیر.، مشرقی، علیرضا. بررسی تأثیر همزمان روی و وانادیوم بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانو ذرات فریت کبالت، هفتمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی، ایران، تهران، ۱۳۹۷.