

sol prepared before hydrothermal process and C-0.1PVP3, 190 obtained by FTIR spectroscopy indicated the formation of bond between PVP and surface of metallic hydroxide and cobalt ferrite particles, which prevented them from growing and coarsening. Scanning electron microscope (SEM) was used to study the morphology of samples. According to vibration sample magnetometer (VSM) results, as PVP amount increases from 0.1 to 0.3 volume percent, coercive field increases from 298 to 684 Oe and saturation magnetization decreases from 58 to 51 emu/g.

Keywords: Cobalt Ferrite, Nano particles, Magnetic properties, Hydrothermal, PVP additive

۱- مقدمه

[۱۰-۱۴]. با این وجود، مشکل اساسی در روش‌های متداول، کلوخه‌ای شدن شدید نانو ذرات پس از تولید است که کنترل اندازه و شکل و در نتیجه کاربردشان را به شدت محدود می‌کند. از کارهای انجام شده برای گشودن این مشکل، تجزیه گرمایی پیش سازه‌های اُرگانوفلزی^۱ در یک محلول آلی با دمای جوش بالا برای تهیه‌ی نانو ذرات فریت کبالت تک اندازه با اندازه و شکل کنترل شده است. کاستی اساسی این روش نیاز به عملگرهای سمی و گران و کارکرد پیچیده آن‌ها است. زینگ-هو و همکارانش^۲ [۱۲] نانو ذرات فریت کبالت تقریباً تک‌اندازه‌ای را تولید کرده‌اند که دارای M_s بالا و رفتار سوپرپارامغناطیس است. ناصری و همکارانش [۱۴] نانو ذرات فریت کبالت را با گرما دادن به محلول آبی شامل نیترا ت فلزی، پلی‌وینیل پیرولیدون و آب دی یونیزه و سپس بازپخت فرآورده به دست آمده در دماهای گوناگون تهیه کردند. این روش دارای برتری‌هایی از جمله سادگی، هزینه کم، عدم آلودگی‌های فرعی و کارکرد سازگار با محیط زیست است. با این وجود نانو ذرات فریت کبالت تولید شده با این روش اساساً دارای مغناطش اشباع پایین و میدان پسماندزدای مغناطیسی بالایی بودند. روش هیدروترمال به دلیل داشتن برتری‌هایی همانند کنترل هسته‌زایی بهتر، پخش شدن بهتر ذرات، سرعت بالاتر واکنش، پایین تر بودن دمای واکنش، بی‌نیازی از تجهیزات خیلی گران و پیشرفته، یک روش مناسب برای تولید نانو ذرات فریت کبالت است. پودرهای تولید شده با این فرایند کلوخه‌ای نبوده و دارای آلودگی کم، ریخت شناسی کنترل شده، توزیع اندازه ذرات باریک و اندازه‌ی ریز و شامل تک بلورک‌ها است [۱۵ و ۱۶]. در این پژوهش فریت کبالت به روش هیدروترمال تهیه و اثر مقدار افزودنی PVP بر ساختار، ریخت شناسی و

نانو ذرات مغناطیسی، پدیده‌های مغناطیسی یکتایی را از خود بروز می‌دهند که بسیار متفاوت از رفتار توده ماده است و به همین دلیل در کاربردهای مختلفی از سامانه‌های ذخیره‌سازی برای دستگاه‌های حافظه مغناطیسی تا کمانه‌ها و بردارها در علوم پزشکی مفید هستند. ویژگی‌های مغناطیسی اساسی نانوذرات مغناطیسی مانند دمای بستن^۲ (T_b)، میدان پسماندزدای مغناطیسی (H_c) و پذیرفتاری مغناطیسی (χ) به شدت وابسته به اندازه است [۱].

فریت کبالت به عنوان یک ماده فری مغناطیسی با داشتن ویژگی‌هایی مانند میدان پسماندزدای مغناطیسی بالا در دمای اتاق، مغناطش اشباع متوسط، سختی مکانیکی و پایداری شیمیایی خوب، مقاومت الکتریکی خیلی بالا و مغناط و کرنش^۳ بالا [۲ و ۳] یک انتخاب مناسب برای بسیاری از کاربردها از جمله آهنرباهای فرکانس بالا، سامانه‌های ذخیره کننده اطلاعات، هسته‌های حجیم مغناطیسی، فتوکاتالیست‌های مغناطیسی، جاذب‌های ماکروویو و کاربردهای زیست پزشکی مثل دارو رسانی^۴، تصویربرداری تشدید مغناطیسی است. هم‌چنین به تازگی نانو ذرات فریت کبالت به عنوان یک ماده فوتومغناطیسی شناخته شده است که میدان پسماندزدای مغناطیسی آن در اثر نور دگرگون می‌شود [۴-۹].

نانو ذرات فریت کبالت با روش‌های گوناگونی شامل روش سل-ژل، هم رسوبی شیمیایی، هم رسوبی پاششی^۵، هیدرولیز اجباری در یک سیستم پلیول^۶، تولید در مایسل‌های روغن در آب، تولید در مایسل وارون، تجزیه گرمایی ماده مرکب اولئات $Co^{2+}-Fe^{3+}$ ، روش عملیات دمایی^۷ و هیدروترمال تولید شده‌اند

۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳ ساعت انجام شد. پس از سرد شدن طبیعی ظرف آتوکلاو در آون، ذرات تولید شده با آهن ربا جداسازی و پس از شست و شو با آب مقطر و اتانول، در آون خشک شدند. نام‌گذاری نمونه‌ها به صورت PVP3,190 vol% C- انجام شد که PVP، ۳ و ۱۹۰ به ترتیب بیان‌کننده درصد افزودنی، نوع افزودنی، زمان و دمای فرایند هیدروترمال است.

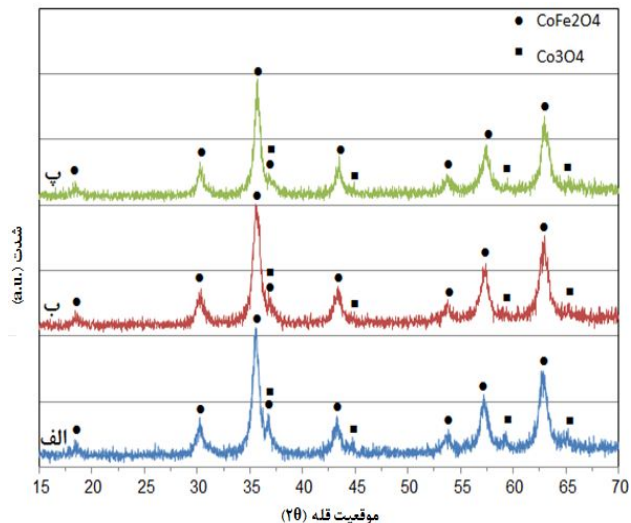
۲-۳- تحلیل و شناسایی

در بررسی فازی نمونه‌ها، پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش سنجی پرتو ایکس مدل X-Pert TW-340/60 ساخت شرکت Philips با تابش لامپ Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) در دامنه‌ی ۱۵ تا ۱۱۵ درجه تهیه شد. برای پی بردن به تشکیل پیوند میان PVP و سطح ذرات هیدروکسید فلزی و فریت کبالت از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (مدل‌های Bruker Tensor 27 و SHIMADZU 8400S) و برای بررسی ریخت شناسی نمونه‌ها، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN VEGA به کار گرفته شد. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های در دمای اتاق با دستگاه مغناطومتر نمونه لرزشی مدل MDK 6 شرکت دقیق کویر کاشان اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های فازی

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده با مقدارهای گوناگون PVP در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج XRD بیانگر تشکیل فریت کبالت (CoFe_2O_4) با شماره کارت JCPDS 022-1086 است. افزون بر قله‌های مربوط به فریت کبالت به‌عنوان فاز اصلی، قله‌های دیگری وجود دارد که می‌توان آن‌ها را به اکسید کبالت (Co_3O_4) با شماره کارت JCPDS 042-1467 نسبت داد. با توجه به داده‌های مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، هر دو فاز فریت کبالت و اکسید کبالت تشکیل شده دارای ساختار بلوری اسپینلی با گروه



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده با مقادیر: الف) ۰/۱، ب) ۰/۲ و پ) ۰/۳ درصد حجمی PVP

ویژگی‌های مغناطیسی فریت کبالت بررسی شد.

۲- شرح آزمایش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش برای ساخت نمونه‌ها آهن(III) نیترات $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ، کبالت(II) نیترات $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ، محلول آمونیاک ۲۵٪ ساخت شرکت مرک، پلی وینیل پیرولیدین K-30 و آب مقطر به کار رفت.

۲-۲- تهیه‌ی نانو ذرات فریت کبالت

۰/۲ مول آهن(III) نیترات و ۰/۳ مول کبالت(II) نیترات به صورت جداگانه در ۲۵ ml آب مقطر حل شد. پس از انحلال کامل این دو نمک در آب، محلول‌های این دو نمک مخلوط شده، به‌هنگام هم‌خوردن شدید محلول، ۲۰ ml محلول آمونیاک (شامل ۱۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۲۵٪ و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر) و سپس افزودنی PVP با مقادیر گوناگون ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ درصد حجمی به آن افزوده شد. پس از ۲۰ دقیقه هم‌خوردن، مخلوط در ظرف آتوکلاو زنگ نزن با آستر تفلونی با حجم ۱۳۵ ml ریخته و در آون قرار داده شد. تولید در دمای

جدول ۱- شدت قله‌های نمونه‌های با مقدار گوناگون PVP

شدت قله (counts)			موقعیت قله (2)	شماره قله
C -۰/۳PVP۳,۱۹۰	C -۰/۲PVP۳,۱۹۰	C -۰/۱PVP۳,۱۹۰		
۸	۱۰	۱۴	۱۸/۵	۱
۳۷	۳۷	۴۰	۳۰/۳	۲
۱۵۳	۱۷۱	۱۹۰	۳۵/۶	۳
۳۹	۵۳	۴۴	۳۶/۸	۴
۴۱	۴۲	۴۰	۴۳/۳	۵
۱۸	۱۱	۱۶	۴۴/۸	۶
۱۹	۷۳	۱۶	۵۳/۷	۷
۵۸	۷۳	۶۱	۵۷/۱	۸
۱۱	۱۲	۲۱	۵۹/۲	۹
۸۹	۹۶	۹۵	۶۲/۶	۱۰
۱۸	۲۴	۳۱	۶۵/۱	۱۱

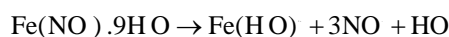
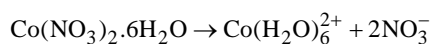
شوند [۱۹,۱۸].

همان‌گونه که گفته شد سازوکار تشکیل ذرات در دماهای زیر بحرانی جوانه زنی و رشد بوده و در نتیجه سرعت واکنش وابسته به نفوذ است.

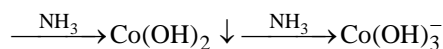
با توجه به نتایج XRD در جدول ۱، قله‌های مربوط به اکسید کبالت فقط در نمونه‌ی با مقدار ۰/۱ درصد حجمی PVP به‌طور روشن دیده می‌شود و با افزایش مقدار PVP شدت قله‌ها کاهش یافته است.

واکنش‌های انجام گرفته به‌هنگام تولید در شرایط مختلف فرآیند هیدروترمال به‌صورت زیر است [۱۸]:

الف) انحلال نمک‌های $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در آب.

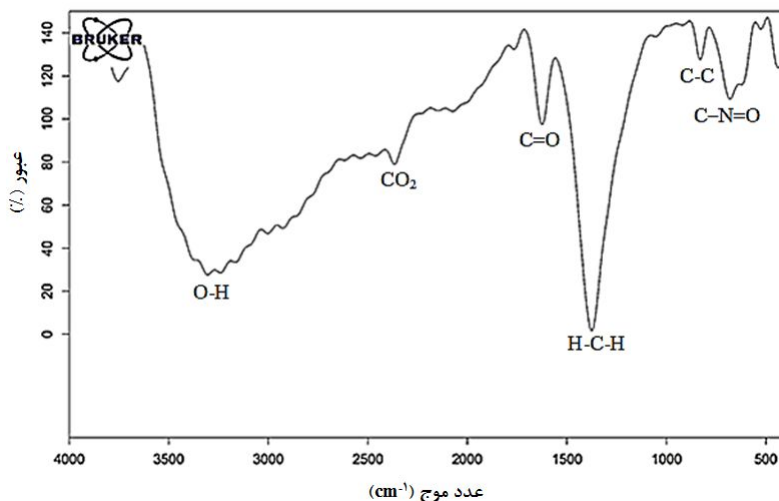


ب) واکنش یون‌های موجود در محلول با محلول آمونیاک



فضایی Fd3m هستند. در فریت کبالت تمام یون‌های دو ظرفیتی Co^{2+} و Fe^{3+} در مکان‌های اکتاهدرال و بقیه‌ی یوهای Fe^{3+} مکان‌های تتراهدرال را اشغال می‌کنند در حالی که در اکسید کبالت مکان‌های تتراهدرال و اکتاهدرال به‌ترتیب به‌وسیله‌ی یون‌های Co^{2+} و Co^{3+} اشغال می‌شود [۱۷].

در شرایط زیر بحرانی واکنش به‌هنگام گرما دهی در جهت تشکیل مونومرها رخ می‌دهد. به‌تدریج با پیشرفت واکنش غلظت مونومرها در راکتور افزایش می‌یابد و وقتی غلظت مونومرها از نقطه‌ی اشباع فراتر می‌رود، جوانه زنی رخ می‌دهد. در نتیجه بلورها با افزایش دما رشد کرده، انحلال‌پذیری اکسیدهای فلزی به‌تدریج کاهش یافته و در دمای بحرانی به یک سطح به‌شدت کم کاهش می‌یابد [۱۸]. بنابراین به‌طور خلاصه سازوکار تشکیل ذره شامل رسوب هیدروکسیدهای فلزی در شرایط محیطی، انحلال هیدروکسیدها با افزایش دما و رسوب سریع اکسیدهای فلزی در دماهای بالا است. ذراتی که در دماهای پایین تشکیل شده‌اند می‌توانند برای تبلور مجدد در دماهای بالاتر به‌هنگام گرمادهی یا در دمای ثابت دوباره حل



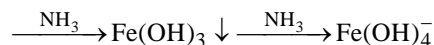
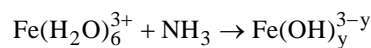
شکل ۲- طیف فروسرخ نمونه‌ی آماده سازی شده پیش از فرآیند هیدروترمال

براساس نتایج XRD آشکار شد که انجام واکنش از مسیر واکنش ۲ غیرممکن است. در واقع در این آزمایش CoFe_2O_4 تشکیل نشد اما در آزمایش ۲ فقط بخشی از Fe_2O_3 توانست با $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ واکنش دهد. بنابراین واکنش ۱ امکان‌پذیرترین واکنش برای تشکیل فریت کبالت است. برپایه‌ی این واکنش یون‌های $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ و $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ به صورت مستقیم واکنش داده و فریت کبالت تشکیل می‌شود [۱۸].

مقدار کبالت استفاده شده بیش از مقدار استوکیومتری است. بنابراین گمان می‌رود که پس از واکنش کامل یون‌های $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ و $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ و تشکیل فریت کبالت، مقداری یون $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ در سیستم باقی مانده، بر مبنای واکنش ۲ به صورت Co_3O_4 رسوب می‌کند. همان‌گونه که بیان شد چون تشکیل فریت کبالت از راه واکنش ۲ غیرممکن است، Co_3O_4 تشکیل شده به صورت پایدار باقی می‌ماند.

۲-۱-۱- مشخصه‌یابی سطح

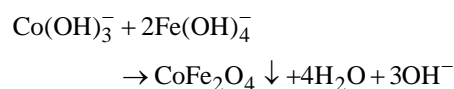
برای درک سازوکار جذب PVP بر روی سطح یون‌های هیدروکسید فلزی و نانو ذرات فریت کبالت، طیف فروسرخ نمونه‌ی آماده‌سازی شده (این نمونه با کد PHY نام‌گذاری شد) و تولید شده به ترتیب پیش و پس از فرایند هیدروترمال تهیه شد و با طیف فروسرخ PVP خالص مقایسه



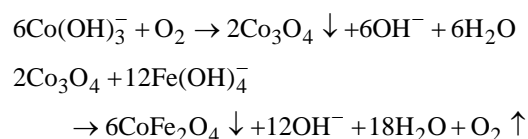
(پ) تشکیل اکسیدهای فلزی در فرایند هیدروترمال

واکنش نمک‌های $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با محلول آمونیاک در $\text{pH}=9$ ممکن است به سه راه انجام شود:

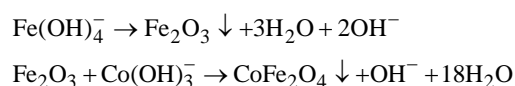
واکنش (۱) واکنش مستقیم یون‌های $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ و $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ و تشکیل فریت کبالت



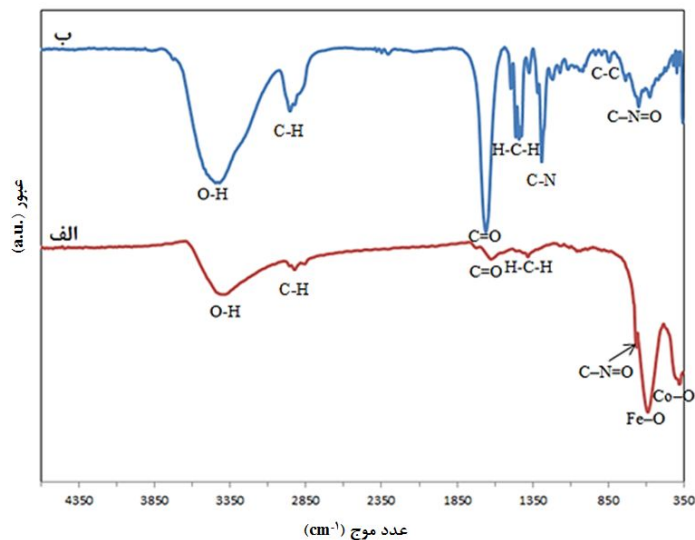
واکنش (۲) تشکیل Co_3O_4 و سپس تشکیل فریت کبالت از واکنش Co_3O_4 و یون‌های $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$



واکنش (۳) تشکیل Fe_2O_3 و سپس تشکیل فریت کبالت از واکنش Fe_2O_3 و یون‌های $\text{Co}(\text{OH})_3^-$



برای شناسایی مسیر واکنش دو آزمایش انجام شد. در آزمایش ۱ به جای نمک $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ از Co_3O_4 و در آزمایش ۲ به جای $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ از Fe_2O_3 استفاده شد.



شکل ۳- طیف‌های فرسرخ: الف) نمونه‌ی تولید شده در دمای 190°C و زمان ۳ ساعت با مقدار افزودنی ۱/۰ درصد حجمی و ب) پلیمر PVP

شد. 190°C PVP/PHY، قله جذب C-N=O را نشان می‌دهد [۲۱، ۲۰، ۴].

مقایسه‌ی طیف‌های فرسرخ PVP، PHY و نانو ذرات فریت کبالت، نشان می‌دهد که قله جذب از 1661 cm^{-1} که پیوند C=O موجود در PVP را بیان می‌کند به 1625 cm^{-1} در نمونه‌ی PHY و در طیف‌های فرسرخ PVP، PHY و 190°C PVP/PHY انتقال یافته است. این کاهش در عدد موج پیوند C=O می‌تواند به دلیل سست شدن پیوند زنجیره‌های PVP در نتیجه‌ی تشکیل پیوند جزئی با سطح هیدروکسیدهای فلزی یا نانو ذرات فریت کبالت باشد [۲۲، ۲۰].

قله‌های مشخصه‌ی PVP که در طیف فرسرخ نانو ذرات فریت کبالت نیز دیده می‌شود از وجود مانده‌ی PVP بر روی سطح نانو ذرات است که پس از شست و شوی نمونه‌ها کاملاً زدوده نشده‌اند. این بیانگر وجود پیوند بین زنجیره‌های PVP و سطح نانو ذرات فریت کبالت است. با توجه به طیف فرسرخ سه نمونه، می‌توان پی برد که پلیمر PVP هم پیش و هم پس از فرآیند هیدروترمال روی سطح یون‌های هیدروکسید فلزی و نانو ذرات تولید شده جذب شده و بر فرایند تولید آن‌ها تاثیر می‌گذارد. نتایج روش‌های مشخصه‌یابی دیگر نیز این نکته را

طیف فرسرخ نمونه‌ی PVP، PHY و نانو ذرات فریت کبالت در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است. قله‌های پهن در 3304 ، 3444 و 3398 cm^{-1} به ترتیب در طیف فرسرخ نمونه‌ی PVP، PHY و 190°C PVP/PHY، به حالت ارتعاشی کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) سطحی مربوط می‌شود. قله 2926 cm^{-1} در طیف فرسرخ نمونه‌ی 190°C PVP/PHY بیانگر حالت ارتعاشی کششی متقارن C-H گروه‌های $-\text{CH}_2-$ است.

قله کوچک پیرامون 2377 – 2307 cm^{-1} از دی‌اکسید کربن (CO_2) هوا است که به‌هنگام آماده‌سازی قرص روی سطح نمونه جذب شده است. قله‌های جذب در طیف‌های فرسرخ PVP، PHY و 190°C PVP/PHY در حدود 1625 و 1375 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به پیوندهای C=O و H-C-H (حالت ارتعاش خمشی قیچی وار^{۱۲}) نسبت داد. قله‌های در نزدیکی 1290 و 1072 cm^{-1} ناشی از پیوند C-N در PVP است. قله‌های 830 و 845 cm^{-1} در طیف‌های نمونه PVP و PHY بیانگر پیوند C-C و قله‌های 681 ، 650 و 665 cm^{-1} به ترتیب در طیف‌های فرسرخ PVP، PHY و

گروه آمید در یک زنجیره‌ی پلیمری یا بین زنجیره‌های پلیمری دوره می‌شود [۱۴] که نتایج FTIR هم آن را تایید می‌کند.

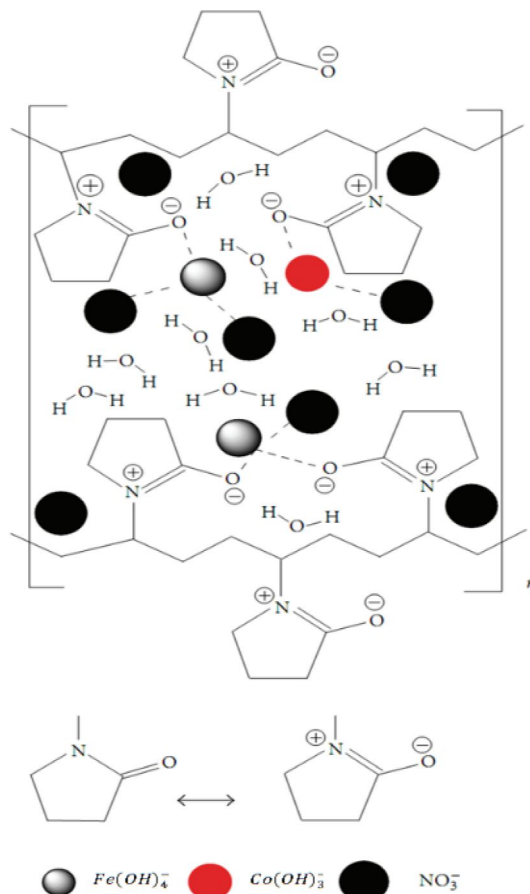
ذراتی که با پلیمر PVP دوره شده‌اند به دلیل کاهش بزرگی در انرژی سطحی‌شان نسبت به ذراتی که این لایه‌ی پلیمری را ندارند، به گونه‌ی چشم‌گیری نسبت به کلوخه‌ای شدن پایدار می‌شوند. این پلیمر با ایجاد پوسته‌ای پیرامون ذرات در نتیجه‌ی اثر فضایی^{۱۲} از کلوخه‌ای شدن آن‌ها و رشد نانو ذرات و تشکیل ذرات درشت جلوگیری می‌کند [۲۵,۲۴,۲۲].

با توجه به بحث بالا کاهش شدت قله الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را می‌توان به اثر PVP در جلوگیری از رشد نانو ذرات در فرایند تولید نسبت داد و در نتیجه می‌توان پیش‌بینی کرد که با افزایش مقدار PVP، اندازه‌ی نانو ذرات تولید شده نیز کاهش یابد.

۳-۲- ریخت‌شناسی

بر پایه‌ی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های تولید شده در شکل ۵، نانو ذرات مغناطیسی به دلیل داشتن مساحت سطح ویژه بالا و واکنش‌پذیری بالا و هم‌چنین میان‌کنش‌های دوقطبی مغناطیسی گرایش بسیاری به کلوخه‌ای شدن دارند [۲۶]؛ که تصاویر نیز بیانگر کلوخه شدن بسیار نانو ذرات است. شکل نانو ذرات تقریباً به صورت کروی است که اندازه آن‌ها حدوداً کمتر از ۵۰ نانومتر است.

همان‌گونه که نتایج FTIR تایید می‌کند زنجیره‌های PVP روی سطح یون‌های هیدروکسید فلزی و ذرات فریت کبالت جذب شده که این با ایجاد موانع فضایی، از چسبیدن و کلوخه شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. این راه قرارگیری یون‌های هیدروکسید فلزی در حفره‌های زنجیره‌های پلیمری منجر به تشکیل محلول جامدی از اکسیدهای فلزی باپراکندگی یکنواخت در فرایند هیدروترمال می‌شود [۱۴] که تصاویر SEM هم این یکنواختی در پراکندگی نانو ذرات تولید شده را تایید می‌کند.

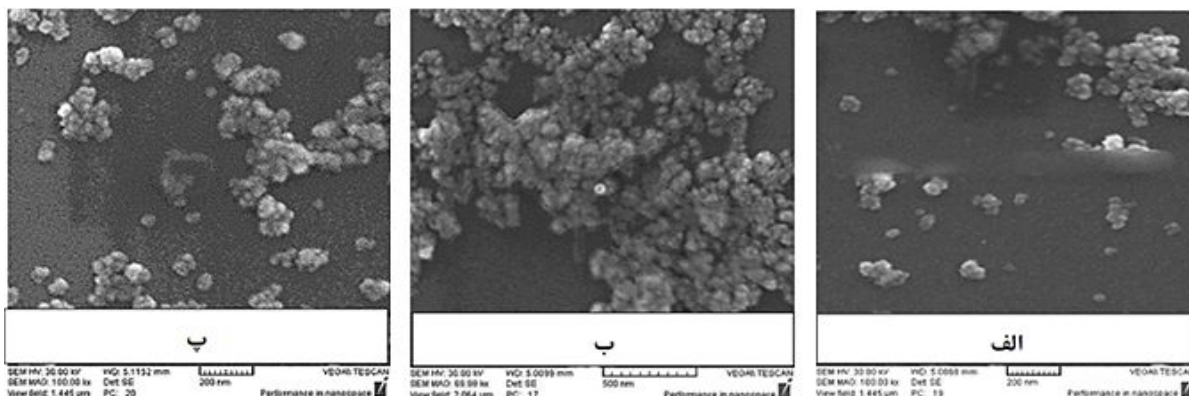


شکل ۴- سازوکار پیشنهاد شده چگونگی میان‌کنش PVP و یون‌های هیدروکسید

تایید می‌کند.

پلیمر PVP یونی نبوده و یک سر قطبی حل‌شدنی در آب متصل به یک سر غیرقطبی حل‌نشده در آب دارد. بنابراین پلیمر PVP در آب و بسیاری از حلال‌های ناقطبی قابل حل است. این رفتار ناشی از حضور یک گروه آمید بسیار قطبی درون حلقه‌ی پیرولیدون و گروه‌های متیلن و متین در این حلقه و در طول زنجیره اصلی اتمیش^{۱۱} است و به دلیل داشتن این ویژگی می‌تواند بر روی بسیاری از سطوح گوناگون جذب شود [۲۳].

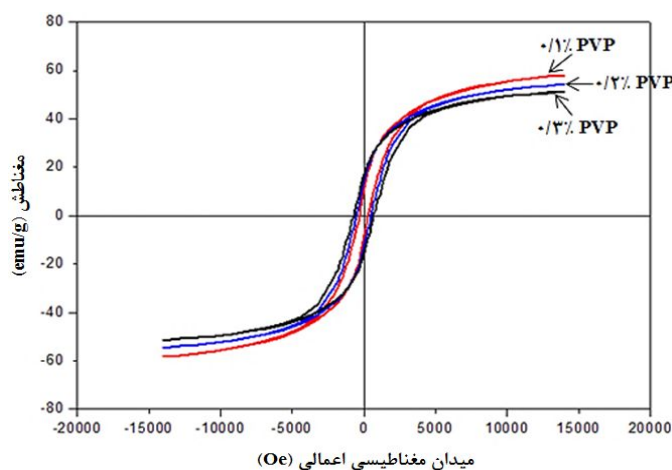
میان‌کنش بین PVP و یون‌های هیدروکسید فلزی به گونه‌ی نموداری در شکل ۴ نشان داده شده است. یون‌های هیدروکسید فلزی با پیوندهای قوی یونی میان یون‌های هیدروکسید فلزی و



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه با مقدار افزودنی PVP: الف) ۰/۱ درصد حجمی، ب) ۰/۲ درصد حجمی و پ) ۰/۳ درصد حجمی

جدول ۲- مغناطش اشباع و نیروی پسماندزاد مغناطیسی نمونه‌ها با مقادیرهای گوناگون PVP

نمونه	درصد حجمی PVP	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
C-۰/۱ PVP۳,۱۹۰	۰/۱	۵۸	۲۹۸
C-۰/۲ PVP۳,۱۹۰	۰/۲	۵۴	۴۹۴
C-۰/۳ PVP۳,۱۹۰	۰/۳	۵۲	۶۸۴



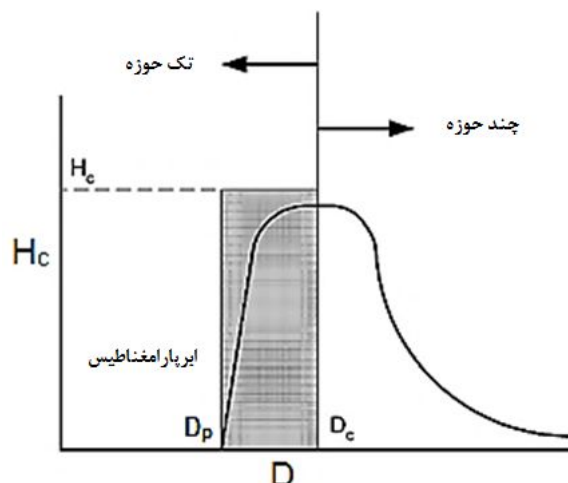
شکل ۶- حلقه‌ی پسماند مغناطیسی نمونه‌های تولید شده در دمای 190°C و زمان ۳ ساعت با مقدار افزودنی ۰/۱ (قرمز)،

۰/۲ (آبی) و ۰/۳ (سیاه) درصد حجمی PVP

۱-۲- بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

نتایج مربوط به اندازه‌گیری ویژگی‌های مغناطیسی و حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها با مقادیرهای گوناگون افزودنی PVP به ترتیب در جدول ۲ و شکل ۶ آورده شده است. با افزایش مقدار افزودنی PVP، M_s و H_c نانوذرات فریت کبالت به ترتیب کاهش و افزایش یافته است. با توجه به

نکات بالا، کاهش M_s با افزایش مقدار PVP را می‌توان به کاهش اندازه نانو ذرات و کاهش فاز بلوری نسبت داد [۱]. با کاهش اندازه‌ی نانو ذرات اثرات کج شدگی اسپین سطحی افزایش یافته، سرانجام باعث کاهش مغناطش می‌شود. از سوی دیگر با کاهش فاز بلوری، میانگین مقدار فاز مغناطیسی در یکای حجم کاهش یافته، در نتیجه چگالی گشتاورهای



شکل ۷- رفتار کیفی میدان پسماندزدای مغناطیسی H_c بر حسب اندازه ذره [۲۶]

نمی‌دهد [۲۷]. بنابراین گمان می‌رود که افزایش H_c برآمده از کاهش اندازه‌ی ذرات در محدوده‌ی چند حوزه‌ی ناشی از افزایش PVP است.

۳- نتیجه‌گیری

نانو ذرات فریت کبالت با مقادیر گوناگون افزودنی PVP به‌طور موفقیت‌آمیز با فرایند هیدروترمال با مقادیرهای گوناگون افزودنی PVP، تولید شد. در هر سه نمونه افزون بر فریت کبالت به‌عنوان فاز پایه، اکسید کبالت (Co_3O_4) نیز شناسایی شد. افزودنی PVP با دوره کردن یون‌های هیدروکسید فلزی و ذرات فریت کبالت به‌هنگام فرایند تولید، از رشد نانو ذرات تولید شده جلوگیری کرده، در نتیجه می‌توان انتظار داشت که با افزایش مقدار PVP، اندازه‌ی نانو ذرات تولید شده نیز کاهش یابد. کاهش M_s و افزایش H_c با افزایش PVP را می‌توان به این اثر نسبت داد.

مغناطیسی در واحد حجم یعنی M_s کاهش می‌یابد.

رفتار کیفی میدان پسماندزدای مغناطیسی با اندازه‌ی ذره به گونه‌ی نموداری در شکل ۷ نشان داده شده است. میدان پسماندزدای مغناطیسی با کاهش اندازه ذرات D به مقادیری کوچک‌تر از نزدیک به ۴۰ نانومتر (مستقل از نوع ماده) افزایش می‌یابد [۲۶]. نیروی پسماندزدای مغناطیسی با $1/D$ متناسب است. دلیل این مساله آن است که در ذرات کوچک تشکیل یک شار مغناطیسی بسته از نظر انرژی کمتر مطلوب بوده به گونه‌ای که اندازه حوزه‌ی مغناطیسی با یک مغناطش یکنواخت، برابر با اندازه ذره می‌شود. این اندازه ذره به‌عنوان اولین اندازه بحرانی تعریف می‌شود (D_c)، که مشخصه هر ماده‌ی مغناطیسی است) که در آن مواد چند حوزه‌ای به یک ماده تک حوزه تغییر می‌کند. این منجر به افزایش شدید میدان پسماندزدای مغناطیسی می‌شود زیرا در این مورد دگرگونی در مغناطش تنها با جابه‌جایی دیوارهای حوزه که به‌طور معمول تنها به یک میدان مغناطیسی ضعیف نیاز دارد، رخ

واژه نامه

- | | | |
|-----------------------------|---|----------------------------------|
| 1. morphology | 6. forced hydrolysis in a polyol medium | 10. scissoring bending vibration |
| 2. blocking temperature | 7. thermal treatment | 11. backbone |
| 3. magnetostriction | 8. organometallic precursors | 12. steric effect |
| 4. drug delivery | 9. Xing-Hua | |
| 5. spraying coprecipitation | | |

- Young-Wook, J., Jung-Wook, S. and Jinwoo, C., "Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 41, pp. 179-189, 2008.
 - Chinnasamy, C.N., Senoue, M., Jeyadevan, B., Perales-Perez, O., Shinoda, K. and Tohji, K., "Synthesis of Size-Controlled Cobalt Ferrite Particles with High Coercivity and Squareness Ratio", *Colloid and Interface Science*, Vol. 263, pp. 80-83, 2003.
 - Sajjiaa, M., Oubahab, M., Prescottta, T. and Olabi, A. G., "Development of Cobalt Ferrite Powder Preparation Employing the Sol-Gel Technique and its Structural Characterization", *Alloys and Compounds*, Vol. 506, pp. 400-406, 2010.
 - Zhang, H., Hou, R., Lu, Z.L. and Du, X., "A Novel Magnetic Nanocomposite Involving Anatase Titania Coating Onsilica-Modified Cobalt Ferrite via Lower Temperature Hydrolysis of a Water-Soluble Titania Precursor", *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, pp. 2000-2008, 2009.
 - Fu, W., Yang, H., Li, M., Yang, N. and Zou, G., "Anatase TiO₂ Nanolayer Coating on Cobalt Ferrite Nanoparticles for Magnetic Photocatalyst", *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 3530-3534, 2005.
 - Mourāoa, H.A J.L., Malagutti, A.R. and Ribeiro, C., "Synthesis of TiO₂-Coated CoFe₂O₄ Photocatalysts Applied to the Photodegradation of Atrazine and Rhodamine B in Water", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 382, pp. 284-292, 2010.
 - Li, C.J., Wang, J.N., Wang, B., Gong, J.R. and Lin, Z., "A Novel Magnetically Separable TiO₂/CoFe₂O₄ Nanofiber with High Photocatalytic Activity Under UV-Vis Light", *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 333-337, 2011.
 - Tian, X., Qu S.B., Pei Z.B. and Wang B.K., "Preparation and Characterization of CoFe₂O₄/TiO₂ Magnetic Composite Films", *Science in China Series B: Chemistry*, Vol. 51, pp. 842-847, 2007.
 - Kim, Y., Kim, D. and Lee, C.S. "Synthesis and Characterization of CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles Prepared by Temperature-Controlled Coprecipitation Method", *Physica B*, Vol. 337, pp. 42-51, 2003.
 - Cabuil, V., Dupuis, V., Talbot, D. and Neveu, S., "Ionic Magnetic Fluid Based on Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Hydrothermal Treatment on the Nanoparticle Size", *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 1238-1241, 2010.
 - Zhao, L., Zhang, H., Xing, Y., Song, S., Yu, S., Shi, W., Guo, X., Yang, J., Lei, Y. and Cao, F., "Studies on the Magnetism of Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Hydrothermal Method", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 181, pp. 245-252, 2007.
 - Tian, X., Qu S.B., Pei Z.B. and Wang B.K., "Synthesis and Magnetic Properties of Nearly Monodisperse CoFe₂O₄ Nanoparticles through a Simple Hydrothermal Condition", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 5, pp. 1039-1044, 2010.
 - Goha, S.C., Chiaa, C.H., Zakariaa, S., Yusoff, M., Hawa, C.Y., Ahmadi, S., Huangb, N.M. and Lim, H.N., "Hydrothermal Preparation of High Saturation Magnetization and Coercivity Cobalt Ferrite Nanocrystals without Subsequent Calcination," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 120, pp. 31-35, 2009.
 - Goodarz Naseri, M., Abbastabar Ahangar, H., Saion, E.B., Shaari, A.H. and Hashim, M., "Simple Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method," *Nanomaterials*, Vol. 2010, pp. 1-8, 2010.
۱۵. صلواتی نیاسری، م.، فرشته، ز. و زمانی، ر.، *نانوشیمی: روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها*، سخنوران، تهران، ۱۳۹۰.
- Byrappa, K. and Yoshimura, M., *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, New Jersey, Noyes, 2001.
 - Zhao, D., Wu, X., Guan, H. and Han, E., "Study on Supercritical Hydrothermal Synthesis of CoFe₂O₄ Nanoparticles", *Supercritical Fluids*, Vol. 42, pp. 226-233, 2007.
 - Cote, L.J., Teja, A.S., Wilkinson, A.P. and Zhang, Z.J., "Continuous Hydrothermal Synthesis of CoFe₂O₄ Nanoparticles", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 210, pp. 307-317, 2003.
 - Covaliu, C.I., Jitaru, I., Paraschiv, G., Vasile, E., Biri, S.S., Diamandescu, L., Ionita, V. and Iovu, H., "Core-Shell Hybrid Nanomaterials Based on CoFe₂O₄ Particles Coated with PVP or PEG Biopolymers for Applications in Biomedicine", *Powder Technology*, Vol. 237, pp. 415-426, 2012.
 - Sangmanee, M. and Maensiri, S., "Nanostructures and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Fabricated by Electrospinning", *Applied Physics A*, Vol. 97, pp. 167-177, 2009.
 - Soltani, N., Saion, E., Husse, M.Z., Erfani, M., Rezaee, K. and Bahmanrokh, G., "Phase Controlled Monodispersed CdS Nanocrystals Synthesized in Polymer Solution Using Microwave Irradiation", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 22, pp. 830-836, 2012.
 - Graf, C., Vossen, D.L.J., Imhof, A. and Blaaderen, A.V., "A General Method to Coat Colloidal Particles with Silica", *Langmuir*, Vol. 19, pp. 6693-6700, 2003.
 - Bai, F., He, P., Jia, Z., Huang, X. and He, Y., "Size-Controlled Preparation of Monodispersed ZnO Nanorods", *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 1687-

- 1690, 2005.
24. Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Wang, X. and Ding, S., "Mechanisms of PVP in the Preparation of Silver Nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 94, pp. 449–453, 2005.
25. Dai, Q., Lam, M., Swanson, S., Yu, R.H.R., Milliron, D.J., Topuria, T., Jubert, P.O. and Nelson, A., "Monodisperse Cobalt Ferrite Nanomagnets with Uniform Silica Coatings", *Langmuir*, Vol. 26, pp. 17546-17551, 2010.
26. Mathew, D.S. and Juang, R.S., "An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and their Synthesis in Microemulsions", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 129, pp. 51–65, 2007.