

اثر پلیمرهای مختلف بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت کبالت (CoFe₂O₄) تهیه شده به روش سل-ژل

زهرا مصلح¹، مهین اشراقی^{2*}، پرویز کاملی¹

¹ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

² گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، ایران

دریافت: 1396/08/21 ویرایش نهائی: 1397/04/20 پذیرش: 1397/07/28

چکیده

تحقیق حاضر به‌ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت کبالت (CoFe₂O₄) در حضور پلیمرهای پلی‌وینیل الکل (Polyvinyl alcohol)، پلی‌وینیل پیرولیدون (Polyvinyl pyrrolidone)، پلی‌اتیلن گلیکول (Polyethylene glycol) و اتیلن گلیکول (Ethylene glycol) پرداخته است. نمونه‌ها با استفاده از روش سل-ژل در شرایط یکسان تهیه شدند. به‌منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده، مشخصه‌یابی‌های مختلفی از جمله پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج مادون قرمز (FT-IR) و مغناطش‌سنج ارتعاشی (VSM) انجام شد. طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌های تهیه شده تقریباً تک‌فاز و گروه فضایی Fd-3m دارند. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها نیز نشان داد که میزان مغناطش اشباع در نمونه تهیه شده با پلی‌وینیل پیرولیدون کمترین مقدار ($50 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$) و در نمونه تهیه شده با اتیلن گلیکول بیشترین مقدار ($71 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$) است. همچنین میدان وادارندگی برای نمونه تهیه شده با پلی‌اتیلن گلیکول کمترین مقدار (904Oe) و برای نمونه تهیه شده با پلی‌وینیل الکل بیشترین مقدار (1200Oe) است. این نتایج نشان می‌دهند که با استفاده از پلیمرهای مختلف در فرایند ساخت، تا حدودی می‌توان ویژگی‌های مغناطیسی فریت‌ها را کنترل کرد.

کلیدواژگان: فریت کبالت، پلی‌وینیل الکل، پلی‌وینیل پیرولیدون، پلی‌اتیلن گلیکول، اتیلن گلیکول، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی

مقدمه

(Inorganic) و یا آلی-فلزی (Organometallic)

باشند. همچنین با توجه به نحوه به‌وجود آمدن، پلیمرها می‌توانند طبیعی یا مصنوعی باشند. پلیمرها بنا بر واکنش‌هایشان می‌توانند به‌صورت خطی یا به‌صورت شاخه‌دار به‌هم متصل شوند. بسیاری از پلیمرها هم دارای نام معمولی و هم دارای نام بر پایه ساختارشان هستند و غالباً برای نشان دادن آنها از علامت‌های

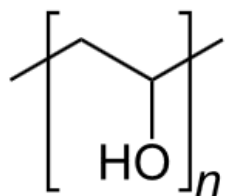
در زندگی روزمره همواره با پلیمرها سروکار داریم. پلیمرها از جمله مواد ضروری برای بسیاری از ترکیبات از جمله چسب، الیاف، پلاستیک، الیاف نوری، دارو و ... هستند. پلیمرها زنجیره‌های بسیار طولانی با وزن مولکولی بسیار بالا هستند که از واحدهای تکرار شونده تشکیل شده‌اند و می‌توانند آلی (Organic)، غیر آلی

* نویسنده مسئول: mahin_eshraghi@yahoo.com

ژل، بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت کبالت پرداخته شده است. برای آشنایی با ساختار هر کدام از پلیمرهای مورد استفاده در این تحقیق، در ادامه در مورد ویژگی‌های هر یک از پلیمرها مختصری توضیح داده شده است.

پلی‌وینیل الکل (PVA)

پلی‌وینیل الکل از جمله پلیمرهای مصنوعی است. این پلیمر به صورت پودر سفید رنگ و قابل حل در آب است و هر چه وزن مولکولی آن کمتر باشد، حلالیت آن بیشتر است. سمیت این پلیمر کم و قابل احتراق است. این پلیمر از هیدرولیز پلی‌وینیل استات به دست می‌آید. مقدار جذب آب در این پلیمر را می‌توان با درصد هیدرولیز و وزن مولکولی کنترل کرد. پلی‌وینیل الکل همچنین در برابر گازها نفوذناپذیر است. این پلیمر به عنوان کلویید محافظ در پلیمراسیون امولسینی و تعلیقی، در چسب‌ها، صنایع نساجی، صنایع کاغذ، پودرهای قالب‌ریزی، مواد آرایشی و به عنوان اتصال دهنده در سرامیک‌ها، چرم، پارچه، لیاف به هم بافته نشده، کاغذ ضد گریس، فیلم‌های حساس در برابر نور، بتن‌های پلیمری و جوهر چاپ کاربرد دارد [11]. ساختار شیمیایی این پلیمر در شکل 1 نشان داده شده است.



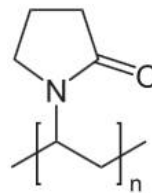
شکل 1. ساختار شیمیایی پلیمر پلی‌وینیل الکل.

اختصاری استفاده می‌شود. به عنوان مثال پلی‌وینیل الکل با علامت اختصاری (PVA)، پلی‌وینیل پیرولیدون با علامت اختصاری (PVP)، و پلی‌اتیلن گلیکول و اتیلن گلیکول نیز به ترتیب با علامت اختصاری (PEG) و (EG) مشخص می‌شوند [2و1].

در سال‌های اخیر توجه زیادی به نانوذرات مغناطیسی به ویژه نانوذرات فریت‌های اسپینلی (به دلیل کاربردهای فراوان آنها در حوزه‌های مختلف مانند دارورسانی هدفمند، گرما درمانی، فروسیال‌ها و ...) شده است [3-5]. برای ساخت نانوذرات فریت‌های اسپینلی روش‌های مختلفی مانند سل-ژل، هیدروترمال، آسیاب‌کاری مکانیکی و ... به کار گرفته می‌شود [6 و 7]. در برخی از تحقیقات انجام شده، برای بهبود ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت‌ها از پلیمرهای مختلف به عنوان سورفکتانت جهت کنترل توزیع کاتیون‌ها، اندازه، شکل و توزیع اندازه ذرات در هنگام ساخت نمونه‌های فریت استفاده شده است [8 و 10]. به عنوان مثال برای تهیه نانوذرات فریت منگنز به روش سل-ژل خود احتراقی از پلیمر PVP استفاده شد. نتایج حاکی از آن بود که در حد دقت دستگاه اندازه‌گیری نمونه‌ها تک فاز بودند. همچنین بررسی ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها در دماهای مختلف نشان داد که در دمای اتاق، تمامی نمونه‌ها ابرپارامغناطیس بودند و مغناطش نمونه‌ها حتی تا میدان‌های بیشتر از 60 کیلو اورستد نیز به مقدار اشباع نرسید که این مطلب نشان دهنده رفتار ابرپارامغناطیس در نمونه‌های تهیه شده است [8]. لذا در این تحقیق به تأثیر پلیمرهای مختلف به عنوان سورفکتانت در هنگام ساخت به روش سل-

پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)

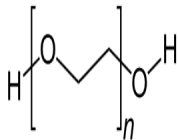
پلی‌وینیل پیرولیدون نخستین بار در سال 1939 از پلیمرآزیسیون رادیکالی مونومر N-وینیل پیرولیدون تولید شد و از آن زمان تا امروز در کاربردهای پزشکی متنوعی مورد استفاده قرار گرفته است. پلی‌وینیل پیرولیدون یک پلیمر آبدوست است که انحلال‌پذیری، زیست‌سازگاری و قابلیت ریسندگی بسیار بالایی دارد. پژوهشگران بسیاری تاکنون موفق شده‌اند طی فرایندهای الکترورسی از این پلیمر، الیاف و کامپوزیت‌های لیفی تهیه کنند. قابلیت بسیار خوب این پلیمر در الکترورسی باعث شده است که از آن به‌عنوان پلیمر کمکی برای الکترورسی اجزایی که الکترورسی آنها به‌سادگی امکان‌پذیر نیست، استفاده شود. این پلیمر به‌صورت پودر سفید رنگ است و در آب و دیگر حلال‌های قطبی به‌سادگی حل می‌شود. این پلیمر در pHهای مختلف پایدار است و در برابر حرارت نیز پایداری خوبی از خود نشان می‌دهد و به‌سادگی از بین نمی‌رود. به‌دلیل زیست‌سازگار بودن، این پلیمر در صنایع پزشکی نیز کاربرد دارد. همچنین این پلیمر به‌دلیل ساختار شیمیایی، بسیار فعال است و واکنش‌پذیری بالایی دارد [2]. ساختار شیمیایی این پلیمر در شکل 2 نشان داده شده است.



شکل 2 ساختار شیمیایی پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون.

گلیکول (PEG)

پلی‌اتیلن گلیکول پلیمری است که بسته به طول زنجیره مولکولی، حالت جامد یا مایع دارد. از نظر شیمیایی راکد، غیرفعال و غیرسمی است [2]. ساختار شیمیایی این پلیمر در شکل 3 نشان داده شده است.



شکل 3 ساختار شیمیایی پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول.

اتیلن گلیکول (EG)

این پلیمر از اتیلن و به‌وسیله اتیلن اکساید تهیه می‌شود و در حال حاضر بیشترین استفاده از آن به‌منظور تولید سیال خنک کننده موتور است [2]. ساختار شیمیایی این پلیمر در شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 4 ساختار شیمیایی پلیمر اتیلن گلیکول.

کارهای آزمایشگاهی

در این تحقیق از روش سل-ژل برای ساخت فریت کبات استفاده شد [7]. برای این منظور نترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، نترات کبات $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، اتیلن گلیکول (EG) و آب یون‌زدایی شده به‌عنوان مواد اولیه انتخاب شدند. آماده‌سازی محلول در دو مرحله صورت گرفت. مرحله اول آماده‌سازی محلول پلیمر است. به این منظور ابتدا میزان گرم مورد نیاز پلیمر (3 درصد وزنی-

بحث و نتیجه‌گیری

شکل 5 طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. در طیف پراش پرتو ایکس نمونه تهیه شده با PVA، در حد دقت دستگاه اندازه‌گیری، ناخالصی مشاهده نمی‌شود. در این طیف پراش، صفحات کریستالی (220)، (311)، (222)، (400)، (422)، (511)، (440)، (620)، (533) و (622) مشاهده شد که موقعیت این قله‌ها نشان دهنده تک فاز بودن نمونه و تأیید کننده تشکیل ساختار مکعبی با گروه فضایی fd-3m در این نمونه است که با کارت استاندارد به شماره 00-22-1086 در تطابق است. شیواکامار و همکاران به مطالعه فریت کبالت تهیه شده با PVA به روش سل-ژل پرداختند. آن‌ها نمونه‌هایی با درصد‌های مختلف PVA ساختند. نتایج تحقیق آن‌ها نیز حاکی از آن بود که تمام نمونه‌های تهیه شده در حد دقت دستگاه اندازه‌گیری بدون فاز ناخالصی بودند. با افزایش درصد PVA شدت قله‌های طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها افزایش یافت که نشان از بهبود ساختار کریستالی نمونه‌های تهیه شده بود. بررسی ویژگی مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده حاکی از آن بود که مغناطش اشباع برای تمام نمونه‌ها، با افزایش درصد PVA کاهش یافت [12].

نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس نمونه تهیه شده با PVP نشان داد که قله‌های مشخصه فریت کبالت در آن مشاهده می‌شوند و جابه‌جایی برخی قله‌ها به سمت زوایای بیشتر و نیز افزایش پهنای قله‌ها در این نمونه نسبت به نمونه تهیه شده با PVA مشهود است. از این رو انتظار می‌رود اندازه بلورکها در این نمونه نسبت به نمونه قبلی کمتر باشد. همچنین مشاهده شد که این

حجمی) وزن شد و طی مدت 4 ساعت به آرامی به بشر محتوی آب یون‌زدایی شده که بر روی همزن مغناطیسی و تحت دمای 70 تا 80 درجه سانتی‌گراد قرار داشت، افزوده شد تا محلول شفاف حاصل شود. در مرحله دوم برای تهیه 3 گرم محصول نهایی، میزان 10/331 گرم نیترات آهن و 3/721 گرم نیترات کبالت وزن شد و پودرهای توزین شده در میزان مشخص آب یون‌زدایی بر روی همزن مغناطیسی حل شدند. سپس محلول پلیمری با استفاده از دکانتور به محلول نیترات‌های فلزی افزوده شد. محلول نهایی تحت دمای 80 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا به ژل تبدیل شود. ژل حاصل به مدت 10 ساعت تحت دمای 90 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا آب آن تبخیر شود. در نهایت دمای ژل حاصل طی 2 ساعت به 140 درجه سانتی‌گراد رسانده شد تا ژل خشک و به پودر تبدیل شود. پودر حاصل درون هاون دستی آسیاب شد و سپس درون کوره تحت دمای 800 درجه سانتی‌گراد به مدت 4 ساعت پخت شد. به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده، مشخصه‌یابی‌های مختلفی روی نمونه‌ها انجام شد. طیف XRD نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت ASEWARE مدل AW-XDM300 با اشعه Cu- α و با طول موج $\lambda=1/5405$ تهیه شد. برای اندازه‌گیری طیف FTIR نمونه‌ها از دستگاه شرکت Jasco مدل 680plus با قابلیت اندازه‌گیری در گستره فرکانسی 400 تا 4000cm^{-1} استفاده شد. در ضمن مغناطش نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطش‌سنج ارتعاشی (ساخت مغناطیس دقیق کاشان)، که قابلیت اعمال حداکثر میدان 15000Oe را دارد، اندازه‌گیری شد.

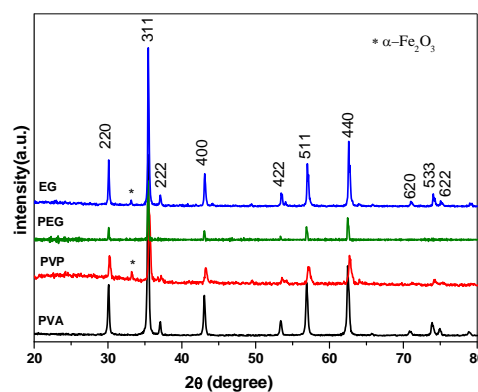
نمونه ناخالصی جزئی دارد. به نظر می‌رسد که ناخالصی مشاهده شده در ساختار مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ باشد. ناصری و همکاران نیز در بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت کبالت تهیه شده با درصد‌های مختلف PVP در نمونه‌های خود ناخالصی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را مشاهده کردند. آنها بیان کردند که با افزایش میزان PVP از شدت ناخالصی موجود در نمونه‌ها کاسته می‌شود [13].

نمونه تهیه شده با PEG همان‌طور که در شکل 5 نشان داده شده است در حد دقت دستگاه اندازه‌گیری خالص است. در نهایت، با توجه به طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که نمونه تهیه شده با EG نیز ناخالصی جزئی دارد اما شدت ناخالصی در این نمونه در مقایسه با نمونه تهیه شده با PVP کمتر است. در این نمونه نیز برخی قله‌ها به سمت زوایای بیشتر جابه‌جا شده است. همچنین پهنای قله‌ها در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است.

رابطه $\beta \cos \theta = 2\varepsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{D}$ به دست آمد. در این رابطه β پهنای قله در نصف ماکزیمم برحسب رادیان، θ زاویه پراش، k مقدار ثابت که برای ذرات کروی شکل برابر 0/9 و ε معرف تنش است. برای این منظور قله‌های عمده در طیف پراش انتخاب شدند و مورد برازش گوسی قرار گرفتند و مقادیر β و θ مربوط به هر قله به دست آمد. سپس نمودار $\beta \cos \theta$ برحسب $2 \sin \theta$ رسم و از عرض از مبدأ نمودار رسم شده اندازه بلورک مربوط به قله انتخابی به دست آمد. با انجام این کار برای سایر قله‌ها و میانگین‌گیری از نتایج به دست آمده، اندازه بلورک‌ها برای نمونه مورد بررسی تعیین شد. اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های تهیه شده با PVA، PVP، PEG و EG به ترتیب برابر 113، 154، 184 و 133 نانومتر به دست آمد. نتایج حاکی از آن است که نوع پلیمر بر اندازه بلورک‌ها تأثیر گذار است. نتایج نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌ها در نمونه تهیه شده با PVP از سایر نمونه‌ها کمتر است. این امر می‌تواند ناشی از ساختار شیمیایی این پلیمر باشد. ساختار شیمیایی PVP کربن‌های اشباع شده دارد که به یک حلقه هتروسیکل متصل شده‌اند. در حقیقت این ترکیب یک حلقه هتروسیکلی با گروه کتونی دارد. این دسته از ترکیبات بسیار واکنش‌پذیرند و تشکیل زنجیره‌های طولانی می‌دهند [14]. واکنش‌پذیری بالای این پلیمر میزان حلالیت نمک‌های فلزی در محلول را افزایش می‌دهد. سرعت سریع واکنش مانع از تجمع ذرات می‌شود و از این رو اندازه ذرات کوچک می‌ماند. مطالعات دیگران نیز نشان می‌دهد که با بزرگ شدن زنجیره پلیمری، اندازه ذرات تولید شده کاهش می‌یابد [15].

نمونه ناخالصی جزئی دارد. به نظر می‌رسد که ناخالصی مشاهده شده در ساختار مربوط به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ باشد. ناصری و همکاران نیز در بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت کبالت تهیه شده با درصد‌های مختلف PVP در نمونه‌های خود ناخالصی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را مشاهده کردند. آنها بیان کردند که با افزایش میزان PVP از شدت ناخالصی موجود در نمونه‌ها کاسته می‌شود [13].

نمونه تهیه شده با PEG همان‌طور که در شکل 5 نشان داده شده است در حد دقت دستگاه اندازه‌گیری خالص است. در نهایت، با توجه به طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که نمونه تهیه شده با EG نیز ناخالصی جزئی دارد اما شدت ناخالصی در این نمونه در مقایسه با نمونه تهیه شده با PVP کمتر است. در این نمونه نیز برخی قله‌ها به سمت زوایای بیشتر جابه‌جا شده است. همچنین پهنای قله‌ها در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است.



شکل 5. طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده با پلیمرهای مختلف.

با توجه به نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، متوسط اندازه بلورک‌ها بر طبق رابطه ویلیامسون-هال

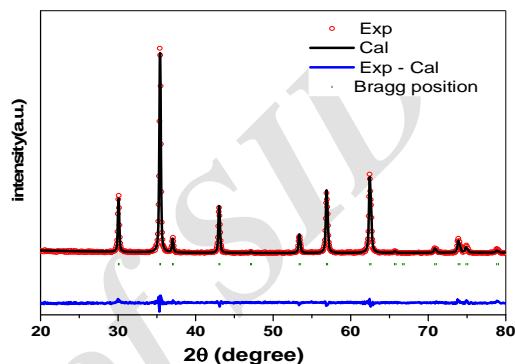
Fe^{2+} و Fe^{3+} در جایگاه B به ترتیب برابر 0,75، 0,61، 0,645 و 0,78 آنگستروم است. لذا توزیع متفاوت آن‌ها در این جایگاه‌ها که معمولاً به شرایط ساخت بستگی دارد، می‌تواند باعث تغییر در پارامتر شبکه و حجم سلول واحد شود.

جدول 1. نتایج حاصل از تحلیل ریتولد نمونه‌های تهیه شده با پلیمرهای مختلف.

نمونه	PVA	PVP	PEG	EG
a(Å)	8,406	8,383	8,414	8,379
V(Å ³)	594,00	589,11	595,70	588,40

به منظور بررسی مورفولوژی نمونه‌های تهیه شده، آنالیز SEM روی نمونه‌ها انجام شد. نتایج این آنالیز در شکل 7 نشان داده شده است. تصاویر به دست آمده نشان می‌دهد که نمونه فریت کبالت تهیه شده با PVA ذرات ریز کروی شکل دارد که به دلیل خاصیت چسبناک بودن این پلیمر ذرات حتی بعد از بازپخت نیز به هم چسبیده‌اند. در نمونه تهیه شده با PVP این ذرات ریز کروی شکل به هم متصل شده و تشکیل زنجیره به هم پیوسته داده‌اند. این ویژگی منحصر به فرد پلیمر PVP با زنجیره‌های طویل است که آن را به گزینه‌ای مناسب برای الکتروریسی نیز تبدیل کرده است. جینگ و همکاران از این پلیمر برای تولید نانوالیاف‌های فریت کبالت استفاده کرده‌اند [16]. در نمونه‌های فریت کبالت تهیه شده با PEG و EG ذرات به صورت شش‌گوشی هستند. همچنین مشاهده می‌شود که متوسط اندازه ذرات در نمونه‌های تهیه شده با EG کوچکتر از نمونه‌های تهیه شده با PEG است. علت این رفتار

با کمک گرفتن از طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها و استفاده از نرم افزار Fullprof و تحلیل ریتولد، پارامترهای شبکه و حجم یاخته واحد نمونه‌های تهیه شده محاسبه شد. شکل 6 به طور نوعی تحلیل ریتولد نمونه تهیه شده با PVA را نشان می‌دهد.

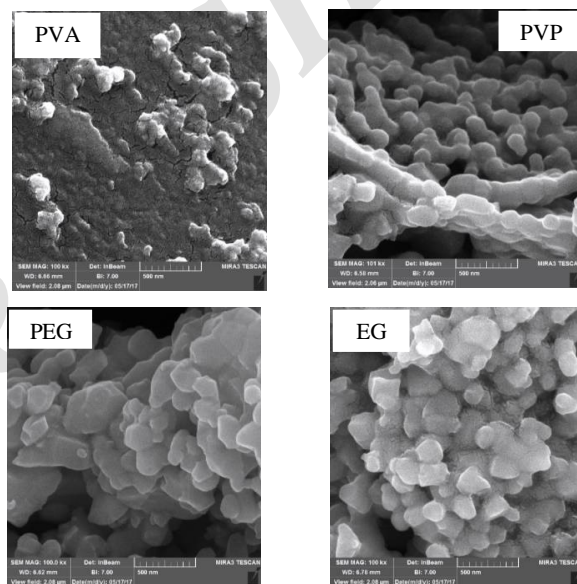


شکل 6. تحلیل ریتولد نمونه فریت کبالت تهیه شده با PVA.

نتایج حاصل از این تحلیل به ازای نمونه‌های مختلف در جدول 1 آورده شده است. نتایج نشان داد که پارامتر شبکه برای دو نمونه تهیه شده با PVA و PEG بسیار به هم نزدیک است. پارامترهای شبکه برای دو نمونه تهیه شده با PVP و EG نیز به یکدیگر نزدیک است. همان‌طور که در تحلیل طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها بیان شد، در نمونه‌های تهیه شده با PVP و EG جابه‌جایی قله‌ها به سمت زوایای بیشتر مشاهده می‌شود که این عامل نشان دهنده تغییر در پارامترهای شبکه است. به نظر می‌رسد علت این تغییرات ناشی از تغییر در توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی در ساختار اسپینلی فریت کبالت باشد. شعاع یونی کاتیون‌های کبالت و آهن در جایگاه‌های چهار و هشت‌وجهی متفاوت است. شعاع یون‌های Co^{2+} و Fe^{3+} در جایگاه A به ترتیب برابر 0,75 و 0,49 آنگستروم است. همچنین شعاع یون‌های Co^{2+} ، Co^{3+}

محدوده، مدهای مشاهده شده در محدوده 590cm^{-1} - 578 به برهم‌کنش میان اکسیژن با یون فلزی موجود در جایگاه چهاروجهی ($M_{\text{tetra}} \leftrightarrow O$) مربوط می‌شوند. همچنین مدهای موجود در محدوده 399cm^{-1} - 397 که به دلیل محدودیت اندازه‌گیری دستگاه به کار برده شده در این تحقیق در طیف‌ها دیده نمی‌شوند، به برهم‌کنش میان اکسیژن با یون فلزی موجود در جایگاه هشت‌وجهی ($M_{\text{octa}} \leftrightarrow O$) مربوط می‌شوند [18]. بر این اساس مد مشاهده شده در فواصل 600cm^{-1} - 550 که در هر چهار نمونه دیده می‌شود به ارتعاش یون فلزی موجود در مکان چهاروجهی با اکسیژن ($M_{\text{tetra}} \leftrightarrow O$) مربوط می‌شود. مد مشاهده شده در مکان 1632cm^{-1} نیز به پیوندهای $C=O$ مربوط می‌شود. همچنین مد مشاهده شده در مکان 3442cm^{-1} به گروه عاملی $O-H$ مربوط است. با توجه به اینکه نمونه‌ها در دمای 800 درجه سانتی‌گراد بازپخت شده‌اند، علت مشاهده این مد ارتعاشی می‌تواند ناشی از پودر KBr استفاده شده در حین آماده‌سازی نمونه‌ها جهت انجام آنالیز باشد. با توجه به اینکه KBr موجود در نمونه‌ها به شدت جاذب آب است بنابراین در طیف به دست آمده شاهد مدهای گروه هیدروکسیل هستیم [19].

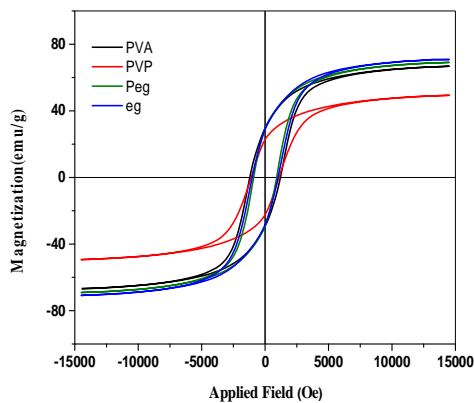
ممکن است به این دلیل باشد که اتیلن گلیکول مونومر اما پلی‌اتیلن گلیکول پلیمر است. به همین دلیل پلی‌اتیلن گلیکول طول زنجیره‌هایش بلندتر است و امکان تبلور بیشتری دارد از این رو افزایش آن در فرایند ساخت اندازه ذرات را افزایش می‌دهد. همچنین می‌توان گفت پلیمر EG در ساختار خود کربن‌های اشباع شده دارد. این کربن‌های اشباع شده تمایلی به انجام واکنش ندارند [17].



شکل 7. تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با پلیمرهای مختلف.

با توجه به این که طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) روشی مناسب برای تعیین ساختار و شناسایی ترکیبات آلی موجود در نمونه است، بنابراین برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نمونه‌های تهیه شده، آنالیز FTIR بر روی پودرهای حاصل انجام شد. شکل 8 طیف FTIR نمونه‌ها را نشان می‌دهد. به‌طور معمول مدهای واقع در فواصل 385cm^{-1} - 600 به پیوندهای مشخصه فریت کبالت مربوط می‌شوند. از این

به منظور بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده، آنالیز VSM بر روی نمونه‌ها انجام شد. نمودار این آنالیز در شکل 9 آورده شده است.

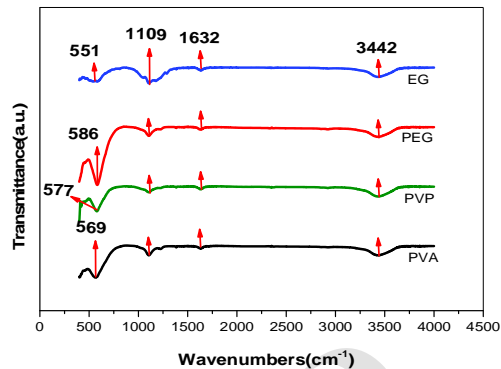


شکل 9. نمودار VSM نمونه‌های تهیه شده با پلیمرهای مختلف.

نتایج حاصل از این آنالیز در جدول 2 خلاصه شده است. نتایج حاکی از آن است که مغناطش اشباع نمونه‌ها (M_s) به نوع پلیمر به کار رفته در ساخت نمونه‌ها بستگی دارد، به طوری که کمترین مقدار خود را به ازای نمونه تهیه شده با PVP ($50 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$) دارد و بیشترین مقدار به ازای نمونه تهیه شده با EG ($71 \frac{\text{emu}}{\text{g}}$) به دست آمد. میدان وادارندگی نمونه‌ها (H_c) نیز وابسته به پلیمر استفاده شده در ساخت است. به نحوی که نمونه تهیه شده با PEG کمترین مقدار و وادارندگی را دارند. بنابراین با استفاده از پلیمرهای مختلف می‌توان نمونه‌های مغناطیسی سخت و نرم را تهیه کرد.

جدول 2. نتایج حاصل از آنالیز VSM انجام شده روی نمونه‌های تهیه شده با پلیمرهای مختلف.

	PVA	PVP	PEG	EG
$M_s(\text{emu/g})$	67	50	69	71
$H_c(\text{Oe})$	1200	1098	904	1015



شکل 8. طیف FTIR نمونه‌های تهیه شده با پلیمرهای مختلف.

همان‌طور که مشاهده می‌شود مد مربوط به جایگاه چهاروجهی عدد موج متفاوتی را برای چهار نمونه نشان می‌دهد که علت آن می‌تواند مربوط به تغییر توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهار وجهی باشد. این رفتار در توافق با نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌ها است.

فریت کبالت ساختار اسپینل معکوس دارد. در این ساختار تمامی هشت یون M^{2+} که در یاخته واحد وجود دارند جای خود را با هشت یون از شانزده یون Fe^{3+} عوض می‌کنند. گشتاور مغناطیسی یون‌های سه ظرفیتی موجود در شبکه‌های فرعی A و B یکدیگر را خنثی کرده و گشتاور مغناطیسی کل فقط ناشی از یون‌های دو ظرفیتی موجود در شبکه B می‌باشد. نشان داده شده است که روش و پارامترهای ساخت در نحوه توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهار و هشت وجهی اثر دارد [20]. بنابراین به نظر می‌رسد که استفاده از پلیمرهای مختلف در ساخت نمونه‌ها به روش سل-ژل علاوه بر مورفولوژی، شکل و اندازه ذرات در نحوه توزیع کاتیون‌ها نیز مؤثر باشد. از این رو پیش‌بینی می‌شود که رفتار مغناطیسی نمونه‌ها نیز تحت تأثیر قرار بگیرد.

اندازه را دارند. بنابراین علاوه بر نحوه توزیع کاتیون، کوچکتر بودن اندازه ذرات و به تبع آن اثرات سطحی نیز علت دیگر پایین بودن مغناطش در این نمونه نسبت به بقیه نمونه‌ها است.

اسیر و همکاران نشان دادند که با بزرگ شدن زنجیره پلیمری در پلیمر PEG اندازه ذرات فریت کبالت کاهش یافته و مغناطش نمونه نیز کم می‌شود [15].

وابستگی میان مغناطش اشباع و میدان وادارندگی با رابطه $H_C = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}$ بیان می‌شود. در این رابطه K_1 اولین ثابت ناهمسانگردی، M_s مغناطش اشباع و μ_0 ثابت تراوایی است. برای تعیین ثابت ناهمسانگردی از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$K_1 = \mu_0 M_s \sqrt{\frac{105b}{8}} \quad 1$$

در این رابطه b ثابت است و با رابطه $M = M_s(1 - \frac{b}{H^2})$ به مغناطش در دمای اتاق مربوط می‌شود [23]. در این رابطه مقادیر M_s و b از برازش کردن منحنی مغناطش بر حسب میدان اعمالی به دست می‌آیند. از این رو به منظور تعیین اولین ثابت ناهمسانگردی نمونه‌های تهیه شده، نمودار M بر حسب H تمامی نمونه‌ها با معادلات بیان شده برازش و با اطلاعات به دست آمده از برازش، ثابت ناهمسانگردی تعیین شد. مقادیر مربوط به پارامترهای برازش برای تمامی نمونه‌ها و نیز ثابت ناهمسانگردی آن‌ها در جدول 3 آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نوع پلیمر به کار رفته در ساخت فریت کبالت بر مقدار ثابت ناهمسانگردی مؤثر بوده است. این تغییرات باعث تغییر در انرژی ناهمسانگردی مغناطوبلوری می‌شود. با توجه به رابطه میان انرژی ناهمسانگردی مغناطوبلوری و میدان

مغناطش اشباع نمونه‌های فریت کبالت ناشی از اختلاف مغناطش جایگاه‌های چهار وجهی و هشت وجهی است. همان‌طور که پیش از این نیز اشاره شد به نظر می‌رسد که استفاده از پلیمرهای مختلف در مرحله ساخت بر اندازه ذرات و نحوه توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهار و هشت وجهی اثر دارد. این تغییر توزیع کاتیون‌ها باعث تغییر مغناطش اشباع و همین‌طور میدان وادارندگی نمونه‌ها شده است. البته میدان وادارندگی تابع اندازه ذرات نیز است و با بزرگ شدن اندازه ذرات، برای ذرات در محدوده چند حوزه‌ای مقدار آن کم می‌شود. جلالیان و همکاران به بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت تهیه شده با PVA به روش هیدروترمال پرداختند. آن‌ها در بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده مشاهده کردند که میدان وادارندگی نمونه‌های تهیه شده با PVA افزایش یافت. آن‌ها این افزایش را به رشد اندازه ذرات در اثر افزودن PVA مربوط دانستند. آنها همچنین تغییر در ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها را به توزیع کاتیون‌ها در مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی نسبت دادند [21]. توپکایا و همکاران نیز به ساخت نانوذرات فریت منگنز با PVP پرداختند. بررسی ویژگی مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده نشان داد که مغناطش اشباع نمونه در مقایسه با نمونه بدون PVP کاهش یافت. آنها علت این کاهش را به اثرات پوششی PVP نسبت دادند و بیان کردند که حضور PVP باعث کاهش برهم‌کنش دوقطبی مغناطیسی میان همسایگان می‌شود و به تبع آن مغناطش کاهش می‌یابد [22].

به نظر می‌رسد علاوه بر تغییر نحوه توزیع کاتیون‌ها، در نمونه تهیه شده در حضور PVP ذرات کوچکترین

[2] ر. رسولی، س. ف. موسوی، تولید پوشش متخلخل از الیاف پلی وینیل پیرولیدون به روش الکترورسی با اثر القای فارادی، *مجله پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای*، **5**، 10، (1394)، 37-42.

[2] R. Rasuli, S.F. Mousavi, Helical fiber synthesis using Faraday induction effect by electro-spinning, *Journal of Research on Many-body Systems* 5(2016) 37-42.

[3] B. Aslibeiki, M. Ehsani, F. Nasirzadeh, M. Mohammadi, The effect of interparticle interactions on spin glass and hyperthermia properties of Fe_3O_4 nanoparticles, *Materials Research Express*, **4** (2017) 1-34.

[4] S. Dürr, C. Janko, S. Lyer, P. Tripal, M. Schwarz, J. Zaloga, R. Tietze, C. Alexiou, Magnetic nanoparticles for cancer therapy, *Nanotechnol. Rev* **2** (2013) 395-409.

[5] A. Meidanchi, O. Akhavan, Superparamagnetic zinc ferrite spinel-graphene nanostructures for fast wastewater purification, *Carbon*, **69** (2014) 230-238.

[6] M. Eshraghi, P. Kameli, Magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by thermal treatment of ball-milled precursors, *Current Applied Physics*, **11** (2011) 476-481.

[7] M. Rahimi, M. Eshraghi, P. Kameli, Structural and magnetic characterizations of Cd substituted nickel ferrite nanoparticles, *Ceramics International*, **40** (2014) 15569-15575.

[8] S. Shafiu, R. Topkaya, A. Baykal, M.S. Toprak, Facile synthesis of PVA- MnFe_2O_4 nanocomposite: its magnetic investigation, *Materials Research Bulletin*, **48** (2013) 4066-4071.

[9] Ruhollah Talebi, Mahdi Nasiri, Saman Rahnamaeiyan, Synthesis, characterization and optical properties of lanthanum doped zinc ferrite nanoparticles prepared by sol-gel method, *J. Mater Sci: Mater Electron*

و ادارندگی، می‌توان دریافت که نوع پلیمر به‌کار رفته در فرایند ساخت و تأثیر آن در توزیع کاتیون‌ها، اندازه و شکل ذرات فریت کبالت بر میدان و ادارندگی تأثیر دارد.

جدول 3. نتایج حاصل از برازش نمونه‌های تهیه شده با پلیمرهای مختلف.

	PVA	PVP	PEG	EG
s	67,40	49,93	69,40	71,72
b	$3,6 \times 10^6$	$4,4 \times 10^6$	$3,0 \times 10^6$	$3,5 \times 10^6$
K_1	$4,1 \times 10^6$	$3,4 \times 10^6$	$3,9 \times 10^6$	$4,3 \times 10^6$

نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت کبالت تهیه شده در حضور پلیمرهای مختلف پرداخته شد. مشخصه‌یابی XRD نشان داد که به‌جز نمونه تهیه شده با PVP و EG بقیه نمونه‌ها در حد دقت دستگاه اندازه‌گیری خالص بودند. مشخصه‌یابی FTIR نیز حاکی از آن بود که عدد موج مربوط به جایگاه‌های چهاروجهی با نوع پلیمر به‌کار رفته در فرایند ساخت تغییر می‌کند. همچنین نتایج حاکی از آن است که برای فریت کبالت تهیه شده در حضور پلیمرهای مختلف، مغناطش اشباع به‌نوع پلیمر به‌کار رفته بستگی دارد و به‌کمترین مقدار خود به‌ازای نمونه تهیه شده با PVP می‌رسد. میدان و ادارندگی نمونه‌های تهیه شده نیز با نوع پلیمر تغییر می‌کند به‌طوری‌که کمترین مقدار آن به‌ازای نمونه تهیه شده با EG حاصل می‌شود.

مرجع‌ها

[1] J.H. Koo, Polymer nanocomposites, Mc Graw-Hill Professional Pub., 2006.

- synthesized by electrospinning, *Journal of materials science*, **51** (2016) 885-892.
- [17] F. Gözüak, Y. Köseoğlu, A. Baykal, H. Kavas, Synthesis and characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **321** (2009) 2170-2177.
- [18] E. Jaberolansar, P. Kameli, H. Ahmadvand, H. Salamati, Synthesis and characterization of PVP-coated $\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **404** (2016) 21-28.
- [19] Z. Mosleh, P. Kameli, A. Poorbaferani, M. Ranjbar, H. Salamati, Structural, magnetic and microwave absorption properties of Ce-doped barium hexaferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **397** (2016) 101-107.
- [20] M. Rahimi, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Hajihashemi, H. Salamati, The effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Journal of Materials Science*, **48** (2013) 2969-2976.
- [21] M. Jalalian, S. Mirkazemi, S. Alamolhoda, The effect of poly vinyl alcohol (PVA) surfactant on phase formation and magnetic properties of hydrothermally synthesized CoFe_2O_4 nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **419** (2016) 363-367.
- [22] R. Topkaya, U. Kurtan, A. Baykal, M.S. Toprak, Polyvinylpyrrolidone (PVP)/ MnFe_2O_4 nanocomposite: sol-gel autocombustion synthesis and its magnetic characterization, *Ceramics International*, **39** (2013) 5651-5658.
- [23] S. Karimi, P. Kameli, H. Ahmadvand, H. Salamati, Effects of Zn-Cr-substitution on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ferrites, *Ceramics International*, **42** (2016) 16948- 16955.
- 27 (2016) 1500–1506.
- [10] Antonino Rizzuti, Michele Dassisti, Piero Mastroilli, Maria C. Sportelli, Nicola Cioffi, Rosaria A. Picca, Elisabetta Agostinelli, Gaspare Varvaro, Rocco Caliendo, Shape-control by microwave-assisted hydrothermal method for the synthesis of magnetite nanoparticles using organic additives, *J Nanopart Res* (2015) 17:408.
- [11] و. حدادی اصل، ن. مکرم دری، ر. ایمانی، کاربرد پلیمرها در پزشکی: زیست سازگاری پلیمرها و پلیمرهای زیست سازگار، انتشارات شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، 1387.
- [12] M. Sivakumar, S. Kanagesan, R.S. Babu, S. Jesurani, R. Velmurugan, C. Thirupathi, T. Kalaivani, Synthesis of CoFe_2O_4 powder via PVA assisted sol-gel process, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **23** (۲۰۱۲) 1045-1049.
- [13] M.G. Naseri, E.B. Saion, S. Setayeshi, The effects and roles of PVP on the phase composition, morphology and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by thermal treatment method, *Fibers and Polymers*, **۱۳** (۲۰۱۲) 831-836.
- [14] C.I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.-Ş. Biriş, L. Diamandescu, V. Ionita, H. Iovu, Core-shell hybrid nanomaterials based on CoFe_2O_4 particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine, *Powder technology*, **237** (2013) 415-426. .
- [15] S. Esir, A. Baykal, H. Sözeri, Size Controlled Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles with Polyethylene Glycol *J Supercond Nov Magn* 27 (2014) 1309–1313
- [16] P. Jing, J. Du, C. Jin, J. Wang, L. Pan, J. Li, Q. Liu, Improved coercivity and considerable saturation magnetization of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoribbons