



Effect of Calcination Temperature on the Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by the Auto-Combustion Sol-Gel Method in the Presence of Albumin

Farnoush Aghaie, Shima Soltani-Nezhad* and Saeed Hasani

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

* Corresponding author, Email: msc.eng.soltani@gmail.com

(Received: 26 December 2024; Revised: 27 January 2025; Accepted: 11 February 2025; Available online: 16 April 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Cobalt ferrite nanoparticles have garnered significant attention from researchers owing to their desirable properties and unique performance. Consequently, efforts have been made in recent years to optimize the parameters influencing the properties of the nanoparticles. Accordingly, the aim of the present study is to investigate the effect of calcination temperature on the structural, microstructural, and magnetic properties.

Materials and Methods: To this end, cobalt ferrite nanoparticles were synthesized with the self-combustion sol-gel method in the presence of the natural additive albumin, and were calcined at four temperatures of 700, 800, 900, and 1000 °C and characterized with X-ray diffraction analysis, field emission scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and vibrating sample magnetometer analysis.

Results: The obtained results showed that at lower temperatures, the Co_3O_4 as impurity was formed, whereas with increasing calcination temperature to 900 °C, a single-phase spinel crystal structure with an average crystallite size in the range of 21 to 105 nm was obtained. In addition, images revealed that the calcination temperature had a significant influence on the morphology of the synthesized nanoparticles. Furthermore, the spectra clearly confirmed the formation of metal-oxygen bonds. The results also revealed that with changing the calcination temperature, the saturation magnetization and coercivity varied in the ranges of 25.26-45.14 emu/g and 170-743.28 Oe, respectively.

Conclusion: The results show that the optimization of the calcination temperature is greatly effective in enhancing the final properties.

Keywords: Cobalt ferrite; Calcination process; Sol-gel; Rietveld refinement analysis; Albumin.

How to Cite: Aghaie F, Soltani-Nezhad Sh, Hasani S. Effect of calcination temperature on the properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by the auto-combustion sol-gel method in the presence of albumin. J Adv Mater Eng. 2025;44(3):21-40. <https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1099>

Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



بررسی تأثیر دمای کلسینه‌شدن بر خواص نانوذرات فریت کبالت تولیدشده به روش سل-ژل خوداحتراقی در حضور عصاره آلومین

فرنوش آقایی، شیما سلطانی‌نژاد*^{ID} و سعید حسینی^{ID}

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: msc.eng.soltani@gmail.com

(دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۰۶، بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۰۸، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۲۳، انتشار: ۱۴۰۴/۱/۲۷)

چکیده

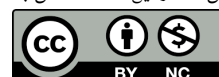
مقدمه و اهداف: نانوذرات فریت کبالت به علت خواص مطلوب و عملکرد ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهند، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند. از این‌رو در سال‌های اخیر سعی شده تا عوامل مؤثر بر خواص این نانوذرات بهینه‌سازی شوند. بر این اساس هدف از پژوهش حاضر بررسی تأثیر دمای فرایند کلسینه‌کردن بر خواص ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی است.

مواد و روش‌ها: به این منظور، نانوذرات فریت کبالت در حضور افزودنی طبیعی آلومین با روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شدند و در ادامه در چهار دمای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C کلسینه شدند و مورد مشخصه‌یابی با آنالیز پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و آزمون مغناطش‌سنج نمونه نوسانی قرار گرفتند.

یافته‌ها: نتایج به‌دست آمده نشان داد که در دماهای پایین ناخالصی Co_3O_4 تشکیل شد و این در حالی است که با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن به ۹۰۰ °C، ساختار بلوری اسپینلی تک‌فازی با میانگین اندازه بلورک‌هایی در محدوده ۲۱ تا ۱۰۵ nm به‌دست می‌آید. علاوه بر این دمای کلسینه‌کردن بر شکل ظاهری نانوذرات تولیدشده بسیار مؤثر بوده است. همچنین طیف‌های به‌دست آمده به‌خوبی مؤید تشکیل پیوندهای فلز-اکسیژن بودند. نتایج همچنین نشان داد که با تغییر دمای کلسینه‌کردن مغناطش اشباع و نیروی پسماند به‌ترتیب در محدوده ۴۵/۱۴-۲۵/۲۶ emu/g و Oe و ۷۴۳/۲۸-۱۷۰ تغییر می‌کنند.

نتیجه‌گیری: نتایج بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که بهینه‌سازی دمای فرایند کلسینه‌کردن در ارتقاء خواص نهایی بسیار مؤثر است.

واژه‌های کلیدی: فریت کبالت؛ کلسینه‌کردن؛ سل-ژل؛ آنالیز ریتولد؛ عصاره آلومین.



۱- مقدمه

فریت‌ها، مواد سرامیکی و مغناطیسی هستند که به دلیل خواص منحصر به فرد خود در کاربردهایی نظیر کاتالیست‌ها^۱، جاذب‌های امواج الکترومغناطیسی^۲، حافظه‌های مغناطیسی با چگالی بالا^۳ (۳ و ۴) و همچنین در زمینه زیست پزشکی شامل فرایندهای تشخیصی و درمانی نظیر تصویربرداری رزونانس مغناطیسی^۴ (۵)، دارورسانی هدفمند^۵ (۶ و ۷) و گرمادرمانی^۶ (۸ و ۹) مورد توجه قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر، نانوذرات فریت کبالت (CoFe_2O_4)، به علت دارا بودن خواصی مانند پایداری شیمیایی و فیزیکی مطلوب مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. فریت کبالت به عنوان یک ماده مغناطیسی نیمه سخت دارای مغناطش اشباع^۷ متوسط، نیروی پسماند^۸ بالا و همچنین ناهمسانگردی مغناطیبلوری^۹ بالا است (۱۳-۱). این خواص سبب می‌شود تا نانوذرات فریت کبالت به عنوان یک گزینه مناسب در فناوری‌های مدرن شناخته شوند.

فریت کبالت دارای یک ساختار اسپینلی به صورت جزئی معکوس است. این ساختار به صورت $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_A[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x]_B$ نمایش داده می‌شود که در آن مقدار x به تاریخچه حرارتی و شرایط تولید نانوذرات بستگی دارد (۱۴ و ۱۵). در ساختار فریت کبالت، کاتیون‌ها در هر دو موقعیت چهار-وجهی^۱ (A) و هشت-وجهی^{۱۱} (B) در شبکه بلوری قرار می‌گیرند (۱۶). ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که خواص نانوذرات و همچنین نحوه توزیع کاتیون‌ها در شبکه فریت کبالت، به شدت تحت تأثیر روش و متغیرهای فرایندی تولید هستند (۱۷ و ۱۸). بر این اساس، نتایج پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که فرایند تولید بر بهینه‌سازی خواص نانوذرات تأثیر قابل ملاحظه‌ای دارد (۱۹).

نانوذرات را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلفی شامل روش هم‌رسوبی^{۱۲} (۲۰ و ۲۱)، هیدروترمال^{۱۳} (۲۲)، تجزیه حرارتی^{۱۴} (۲۳)، میکروامولسیون^{۱۵} (۲۴) و سل-ژل^{۱۶} (۱۱ و ۲۵) تولید نمود. در بین این روش‌ها، روش سل-ژل خوداحتراقی، از ظرفیت مناسبی برای تولید طیف وسیعی از

نانوذرات همگن و خالص برخوردار است و همچنین به علت سهولت اجرا، بی‌نیاز از تجهیزات و پیش‌ماده‌های گران قیمت است (۱۸).

انتخاب مناسب نوع سوخت، نسبت سوخت به نمک فلزی (۲۶)، pH محیط (۲۷)، دمای واکنش (۲۸)، دما و زمان فرایند کلسینه‌کردن (۲۹ و ۳۰)، استفاده از عناصر آلاینده^{۱۷} (۳۱) و همچنین حضور افزودنی‌ها^{۱۸} (۳۲ و ۳۳) از جمله عوامل تأثیرگذار بر خواص ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی در فرایند تولید نانوذرات به روش سل-ژل است. به عنوان مثال افزودنی‌ها، نقش مهمی در بهبود ویژگی‌های نانوذرات دارند. افزودنی‌ها به عنوان عامل کیلیت^{۱۹}، تسریع‌کننده احتراق و عامل پوشش‌دهی عمل می‌کنند و موجب تسهیل فرایند تولید می‌شوند (۳۴ و ۳۵). این درحالی است که کاربرد افزودنی‌های آلی یکی از نگرانی‌های اصلی در تولید نانوذرات مغناطیسی، به‌ویژه برای کاربردهای زیست پزشکی است. با این وجود افزودنی‌های طبیعی با استفاده از ریز-ارگانیزم‌ها، آنزیم‌ها و عصاره‌های گیاهی، جایگزین ایمنی در روش‌های مختلف تولید نانوذرات هستند (۳۶). در این بین آلومین^{۲۰}، به عنوان یک افزودنی طبیعی در فرایند تولید نانوذرات فریت کبالت به روش سل-ژل خوداحتراقی توسط هاشمی و همکاران (۳۷)، بررسی شد و نتایج این پژوهش نشان داد که حضور این افزودنی می‌تواند خواص نانوذرات را ارتقاء دهد.

از دیگر متغیرهای تأثیرگذار در راستای ارتقاء خواص نهایی نانوذرات فرایند کلسینه‌کردن است (۳۸). با توجه به ماهیت نفوذی فرایند، انتخاب دقیق دما و زمان مناسب برای کلسینه‌کردن بسیار حائز اهمیت است. به گونه‌ای که عملیات حرارتی کلسینه‌کردن یکی بهترین راهکارها برای دستیابی به نانوذرات تک‌فاز است. توزیع مجدد کاتیون‌های آهن و کبالت در شبکه فریت کبالت، در کنار حذف احتمالی فازهای ثانویه، کنترل میانگین اندازه ذرات و افزایش چگالی نانوذرات از جمله مزایای فرایند کلسینه‌کردن است (۳۸ و ۳۹). بدیهی است که با کنترل عملیات حرارتی می‌توان توزیع و میانگین اندازه ذرات را

۳۰ °C قرار گرفت. در ادامه و براساس ترکیب استوکیومتری، مقادیر مناسبی از پیش‌ماده‌های اولیه در آب مقطر حل شدند. همان‌گونه که در شکل (۱) ملاحظه می‌شود، به‌ازای یک مول فریت کبالت تولیدشده، نسبت تعداد مول یون‌های آهن به کبالت به‌صورت ۲:۱ است. به محلول همگن شفاف حاصل، اسید سیتریک با نسبت ۱:۶ اضافه شد و سپس تحت همزدن به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت تا محلول یکنواختی حاصل شود. سپس به این محلول، آلومین اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴۰ °C همزده شد تا یک سل پایدار تولید شود. در این مرحله با افزودن آمونیاک (۲۵ درصد وزنی) به‌صورت قطره به قطره، pH در حدود ۶ تنظیم شد. در ادامه محلول در دمای ۸۰ °C به مدت دو ساعت با کمک همزن مغناطیسی همزده شد و پس از طی این مدت‌زمان، یک ژل متراکم قهوه‌ای‌رنگ تولید شد. ژل حاصل در دمای ۳۰۰ °C به مدت یک ساعت تحت حرارت‌دهی قرار گرفت. در انتها پودر خشک سیاه‌رنگ تولیدشده تحت عملیات کلسینه‌کردن در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ °C به مدت سه ساعت قرار گرفت. ذکر این نکته حائز اهمیت است که محدوده مقادیر مربوط به دمای فرایند کلسینه‌کردن، با توجه به پژوهش‌های دیگران انتخاب شد (۲۹ و ۳۰). نانوذرات تولیدشده که در دمای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C کلسینه شدند، به‌ترتیب با کدهای A₁، A₂، A₃ و A₄ نام‌گذاری شدند.

۲-۳- مشخصه‌یابی

رفتار حرارتی نانوذرات فریت کبالت تولیدشده قبل از فرایند کلسینه‌کردن، با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی گرمایی/حرارتی تفاضلی^{۲۱} (TG-DTA; Bahr-STA504) مورد بررسی قرار گرفت. این آنالیز در حضور اتمسفر هوا و در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۲۵ °C با نرخ گرمایش ۲۰ °C/min انجام شد. خواص ساختاری نانوذرات فریت کبالت تولیدشده با استفاده از آزمون پراش پرتوی ایکس^{۲۲} (XRD; Bruker S4) و تابش اشعه لامپ Cu (Cu K_α, λ=۰/۱۵۴۰۶ nm) در جریان ۴۰ mA و ولتاژ

کنترل کرد (۴۰). اگرچه تأثیرگذاری دما و زمان فرایند کلسینه‌کردن بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است، اما ارزیابی دقیق میانگین اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه ایجاد شده بر خواص نهایی و ارائه یک محصول با کیفیت نیاز به توجه ویژه‌ای دارد.

با توجه به خواص منحصر به فردی که در حضور آلومین حاصل می‌شود، در این پژوهش سعی شد تا با کنترل دمای فرایند کلسینه‌کردن خواص به مراتب مطلوب‌تری حاصل شود. در نتیجه در پژوهش حاضر سعی می‌شود با هدف ارتقاء خواص، تأثیر دمای کلسینه‌کردن بر توزیع مجدد کاتیون‌ها، میانگین اندازه ذرات، شکل ظاهری و خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت تولیدشده در حضور آلومین به روش سل-ژل خوداحتراقی مورد بررسی قرار گیرد.

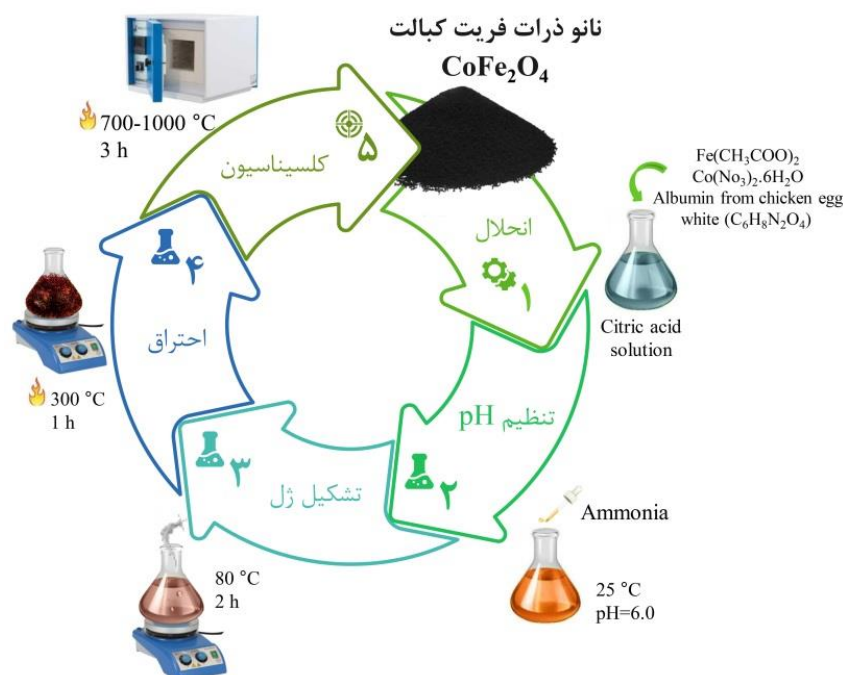
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

برای تولید نانوذرات فریت کبالت با روش سل-ژل خوداحتراقی، از نمک استات آهن II (Fe(CH₃COO)₂) و هگزامیدرات نترات کبالت II (Co(NO₃)₂.6H₂O) استفاده شد. از سوی دیگر از اسید سیتریک (C₆H₈O₇.H₂O) نیز به‌عنوان سوخت و عامل کلیت‌کننده بهره گرفته شد. به‌منظور به‌کارگیری از افزودنی طبیعی، آلومین (C₆H₈N₂O₄) استخراج شده از سفیده تخم مرغ استفاده شد و همچنین pH محیط با استفاده از آمونیاک تنظیم شد. این نکته شایان ذکر است که تمامی پیش‌ماده‌های مورد استفاده با کیفیت عالی و درجه خلوص بالا (≥99/99) از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

۲-۲- فرایند تولید

در شکل (۱)، طرحواره‌ای از فرایند تولید نانوذرات فریت کبالت که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، ارائه شده است. به‌منظور تولید نانوذرات در ابتدا ۵/۰ g آلومین در ۲۵ ml آب مقطر حل شد و به مدت دو ساعت، تحت همزدن در دمای



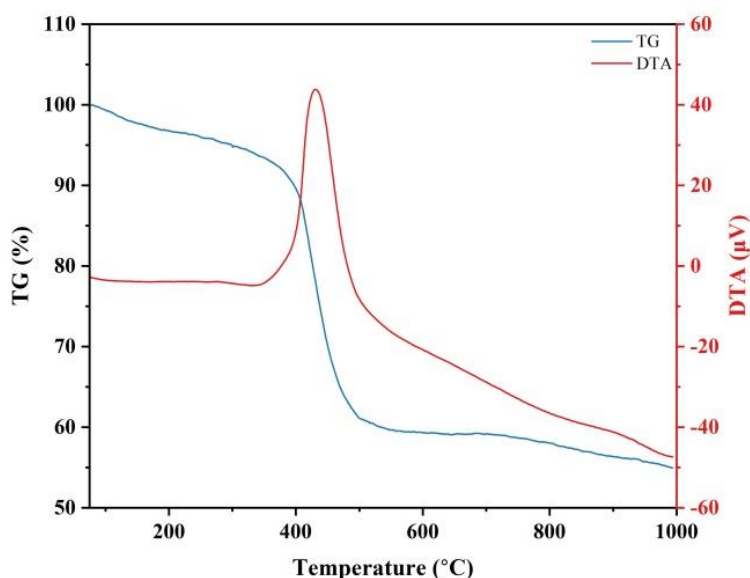
شکل ۱- طرحواره‌ای از مراحل تولید نانوذرات فریت کبالت به روش سل-ژل خوداحتراقی مورد استفاده در پژوهش حاضر.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی

شکل (۲)، نتایج آنالیز حرارتی DTA-TG مربوط به حرارت‌دهی نانوذرات تولیدشده قبل از فرایند کلسینه‌کردن در حضور آلبومین را در محدوده دمای $25-1000^{\circ}\text{C}$ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ارائه شده، کاهش جرم در طی دو مرحله روی می‌دهد. مرحله اول، کاهش جرم در محدوده دمای 350 تا 100°C قابل مشاهده است. این در حالی است که کاهش جرم مرحله دوم، در محدوده دمای $350-500^{\circ}\text{C}$ مشاهده می‌شود و نسبت به مرحله اول بیشتر است. به گونه‌ای که در این محدوده دمایی یک قله گرمازا نسبتاً شدید مربوط به این کاهش جرم قابل مشاهده است. کاهش جرم مرحله اول، به علت تبخیر آب جذب سطحی شده و همچنین آب ساختاری، تجزیه ترکیبات نیترات‌ها و خروج مواد فرار است. از سوی دیگر اگرچه تبخیر آب یک فرایند گرماگیر است، اما همزمانی این واکنش با واکنش‌های دیگر سبب می‌شود در این محدوده دمایی قله گرماگیری مشاهده نشود. شایان ذکر است که در این

40 kV انجام شد. الگوهای XRD حاصل، به کمک آنالیز ریتولد^{۲۳} با استفاده از نرم افزارهای MAUD-2.79 و PANalytical X'Pert HighScore Plus-3.1.1 مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس نتایج به دست آمده درصد فازهای تشکیل شده، میانگین اندازه بلورک‌ها، پارامتر شبکه و دیگر متغیرهای ساختاری تعیین شدند. ارزیابی دقیق ریزساختار و شکل ظاهری نانوذرات فریت کبالت تولیدشده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^{۲۴} (FESEM; Mira3 Tescan) انجام گرفت و همچنین میانگین اندازه نانوذرات نیز با استفاده از نرم‌افزار Digimizer (نسخه ۴.۹.۵) تعیین شد. علاوه بر این با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری^{۲۵} (FTIR; Avatar-Thermo)، در محدوده طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ، پیوندهای تشکیل شده بررسی شدند. خواص مغناطیسی نانوذرات تولیدشده با استفاده از آزمون مغناطش‌سنج نمونه نوسانی^{۲۶} (VSM; Meghnatis Kavir Kashan) در دمای محیط و حداکثر میدان 1 T مورد بررسی قرار گرفت.



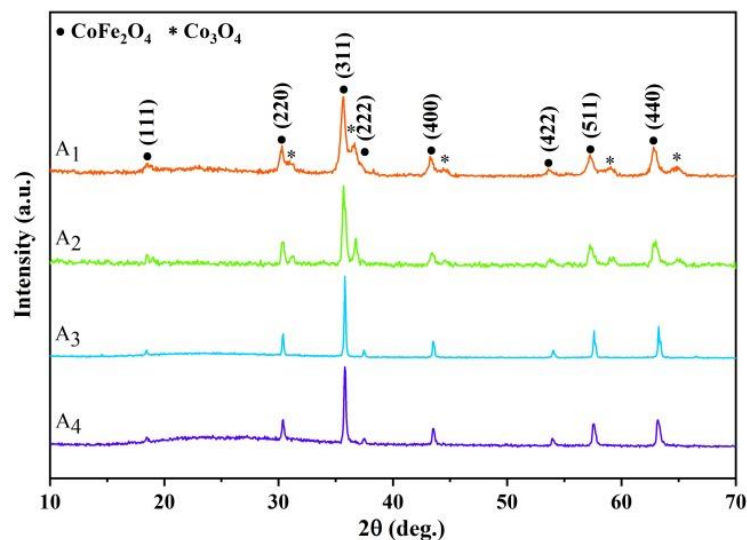
شکل ۲- منحنی‌های TG-DTA مربوط به نانوذرات تولیدشده در شرایط قبل از کلسینه‌کردن.

در منحنی TG مشاهده نمی‌شود. ذکر این نکته حائز اهمیت است که یکی از اهداف آنالیز حرارتی، تعیین محدوده دمایی انجام فرایند کلسینه‌کردن است. در نتیجه با توجه به نتایج ارائه شده، به نظر می‌رسد که محدوده دمایی $1000-700^{\circ}\text{C}$ بهترین محدوده برای کلسینه‌کردن نانوذرات تولیدشده است.

۲-۳- بررسی‌های فازی و ساختاری

الگوهای XRD مربوط به نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده با روش سل-ژل خوداحتراقی در شکل (۳) ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، این الگوها انطباق خوبی با الگوی کارت استاندارد فریت کبالت تک‌فاز ($064-00$ ؛ $591-96$ ؛ CoFe_2O_4) دارند. قله‌های تفرقی مشاهده شده در زوایای 2θ برابر با $18/44$ ، $30/35$ ، $35/61$ ، $37/4$ ، $43/35$ ، $53/87$ ، $57/26$ و $62/91$ درجه به‌ترتیب به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) در شبکه فریت کبالت اختصاص دارند. بر این اساس نتایج به‌خوبی تشکیل فریت کبالت با یک ساختار بلوری اسپینلی با گروه فضایی $\text{Fd}3m$ را تأیید می‌کند. با این وجود مطابق نتایج ارائه شده (شکل ۳)، مقدار جزئی از فاز ناخالصی اکسید کبالت

مرحله کاهش جرم تقریباً برابر با ۷ درصد جرم اولیه است. علاوه بر این با افزایش دما و انجام فرایند تشکیل فریت کبالت، کاهش جرم محسوس‌تر است. به‌گونه‌ای که در این محدوده دمایی تقریباً ۳۳ درصد کاهش جرم مشاهده می‌شود. با توجه به شکل (۲)، در منحنی DTA یک قله گرمازا متناظر با کاهش جرم مرحله دوم در منحنی TG قابل رؤیت است. نتایج به‌دست آمده با نتایج حاصل از پژوهش‌های گذشته (۳۷ و ۴۱) انطباق خوبی دارند. ذکر این نکته حائز اهمیت است که این قله گرمازا به دلیل واکنش بین گروه‌های عاملی نیترا‌ها، اسید سیتریک و آلومین است و نشان‌دهنده شروع فرایند احتراق و تشکیل نانوذرات است. به بیان دیگر، یون‌های نیترا‌های فلزی به‌منظور تجزیه اجزای آلی، یک محیط اکسیدکننده را ایجاد می‌کنند و یون‌های سیترا‌ها، به‌عنوان احیاکننده نقش ایفا می‌کنند (۴۲). درنهایت این واکنش‌ها منجر به فرایند خوداحتراقی و تشکیل نانوذرات فریت کبالت می‌شود. از سوی دیگر در طی فرایند احتراق و تشکیل پیش‌ماده اولیه (نانوذرات کلسینه‌نشده) مقداری عوامل گازی مانند CO_2 ، CO و NO در نانوذرات آزاد می‌شود که این امر نیز کاهش جرم شدیدتری را در مرحله دوم منجر می‌شود (۴۳). همچنین با افزایش بیشتر دما، کاهش جرم



شکل ۳- الگوهای XRD مربوط به نانوذرات فریت کبالت تولیدشده.

هستند. در این روش و با توجه به رابطه (۲)، در ابتدا نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ رسم می‌شود و در ادامه با استفاده از عرض از مبدا خط برازش شده مقدار D محاسبه می‌شود. در شکل (۴)، نمودار محاسبه شده از نتایج رابطه ویلیامسون-هال برای نانوذرات A_2 و A_3 مشاهده می‌شود. همچنین در جدول (۱) نتایج حاصل از این محاسبات ارائه شده است.

از سوی دیگر پارامتر شبکه نیز با استفاده از الگوهای XRD و رابطه (۳) محاسبه شد (۴۹):

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

در این رابطه d فاصله بین صفحات بلوری، (hkl) اندیس میلر صفحه متناظر با قله دارای شدت بیشینه در الگوی پراش و a پارامتر شبکه است. به منظور بررسی دقیق متغیرهای ساختاری و همچنین تأیید نتایج حاصل از رابطه‌های (۱-۳)، الگوهای XRD مورد ارزیابی با آنالیز ریتولد قرار گرفتند. شکل (۵)، تحلیل ریتولد مربوط به نانوذرات تولیدشده را نشان می‌دهد. علاوه بر این با کمک گرفتن از طیف پراش پرتوی ایکس نانوذرات و تحلیل ریتولد، مقادیر پارامتر شبکه، میانگین اندازه بلورک‌ها، حجم سلول واحد نمونه‌های تولیدشده محاسبه شد که نتایج حاصل از آن در جدول (۱) گزارش شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مقادیر به دست آمده با استفاده از رابطه‌های (۱-۳)

(Co_3O_4 ; ۱۹۶۹-۰۷۸-۰۱) در زوایای θ برابر با $31/2^\circ$ ، $44/5^\circ$ ، $59/2^\circ$ و 65° در نمونه‌های A_1 و A_2 به عنوان فاز ثانویه مشاهده می‌شود. به طور کلی می‌توان این نتیجه‌گیری را داشت که در نمونه‌های کلسینه‌شده در دماهای پایین احتمال تشکیل فاز ناخالصی وجود خواهد داشت. نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج پژوهش‌های مشابه تطابق دارد (۴۶-۴۴).

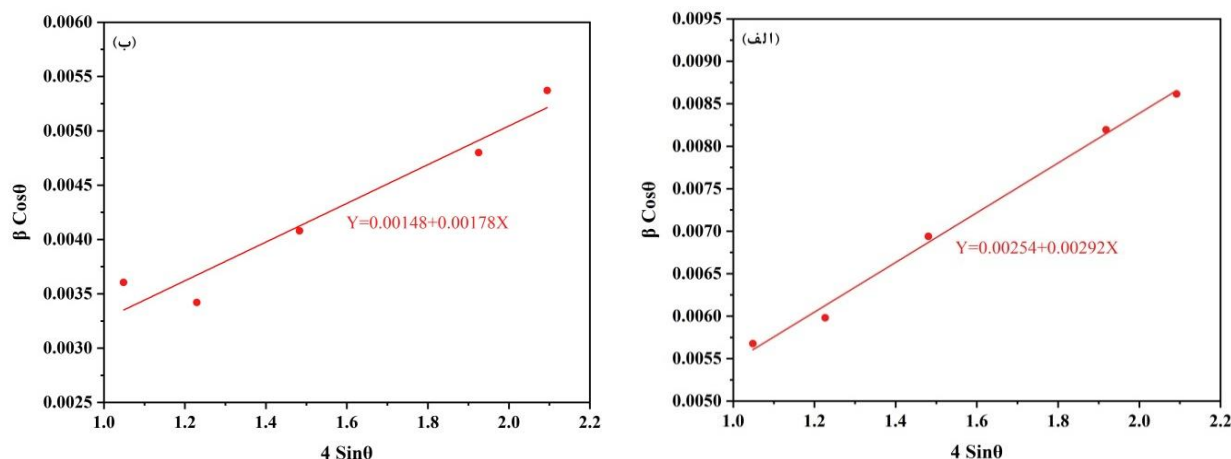
با استفاده از نتایج الگوهای XRD و رابطه دبای-شرر^{۲۷} (رابطه ۱)، میانگین اندازه بلورک‌های نانوذرات تولیدشده را می‌توان به دست آورد (۴۷).

$$D = \left(\frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (1)$$

در این رابطه k مقداری ثابت ($0/89$)، λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع آن بر حسب رادیان، θ زاویه براگ مربوط به صفحه (۳۱۱) و D متوسط اندازه بلورک‌ها است. همچنین به منظور بررسی دقیق‌تر میانگین اندازه بلورک‌ها را با توجه به رابطه ویلیامسون-هال^{۲۸} (رابطه ۲) می‌توان به دست آورد (۴۸).

$$\beta \cos \theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + 4\epsilon \sin \theta \quad (2)$$

در این رابطه ϵ کرنش موجود در شبکه فریت کبالت است و متغیرهای دیگر متغیرهای معرفی شده در رابطه دبای-شرر



شکل ۴- نمودار تغییرات $\beta \cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ مربوط به نمونه‌های (الف) A2 و (ب) A3.

جدول ۱- خواص ریزساختاری و ساختاری نانوذرات/نانوساختارهای فریت کبالت تولیدشده

کد نمونه‌ها	میانگین اندازه بلورک‌ها (nm)			پارامتر شبکه (Å)		میانگین اندازه ذرات (nm)	حجم سلول واحد (Å ³)	چگالی نظری (g/cm ³)	درصد ناخالصی
	رابطه ۱	رابطه ۲	رابطه ۳	ریتولد	ریتولد				
A ₁	۱۶	۲۰	۲۱	۸/۳۴۰۵	۸/۳۶۱۳	۵۶	۵۸۴/۵۵	۵/۲۴	۲۹
A ₂	۲۳	۵۴	۸۲	۸/۳۳۲۱	۸/۳۶۵۵	۲۰۰۰	۵۸۵/۴۳	۵/۲۳	۲۴
A ₃	۵۰	۹۳	۱۰۵	۸/۳۱۱۹	۸/۳۰۴۸	۱۵۷	۵۷۲/۷۸	۵/۳۵	-
A ₄	۳۸	۴۹	۷۸	۸/۳۱۱۷	۸/۳۱۷۶	۵۳۸	۵۷۵/۴۳	۵/۳۲	-

با نتایج حاصل از آنالیز ریتولد به‌خوبی تطابق دارد. نتایج به‌خوبی نشان می‌دهد که با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن، متغیرهای ساختاری تغییر می‌کنند.

از سوی دیگر حجم سلول واحد نانوذرات تولیدشده نیز با استفاده از رابطه (۴) بیان می‌شود.

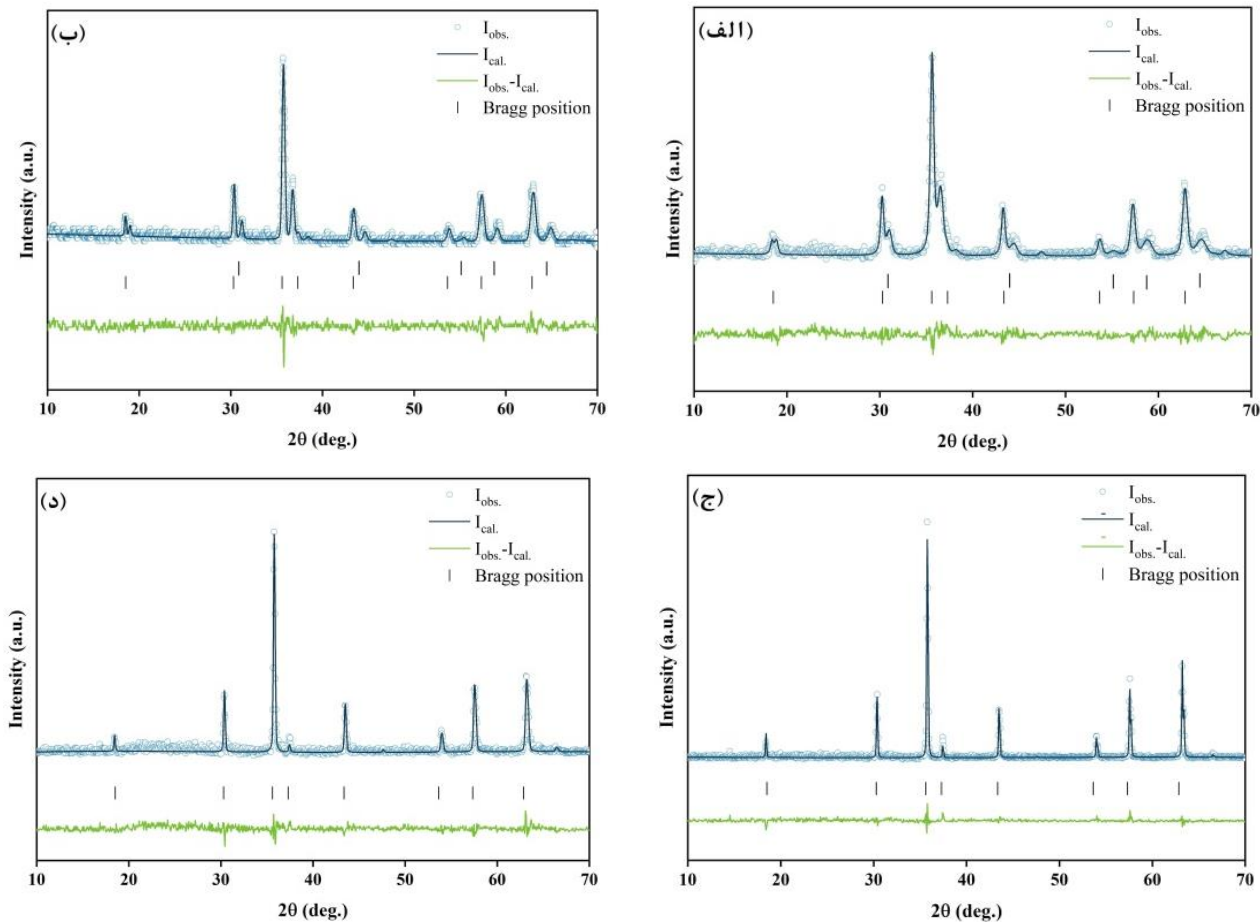
$$V = a^3 \quad (4)$$

در این رابطه a پارامتر شبکه است که از مقادیر به‌دست آمده از نتایج حاصل از آنالیز ریتولد استفاده شد. علاوه بر این چگالی نانوذرات با توجه به الگوهای XRD نیز با توجه به رابطه (۵) و به‌صورت زیر بیان می‌شود (۴۹):

$$\rho_{th} = \left(\frac{8M}{N_a a^3} \right) \quad (5)$$

در این رابطه M ، N_a و a به‌ترتیب عدد آووگادرو، وزن مولکولی نانوذرات و پارامتر شبکه است.

شکل (۶-الف)، تغییرات میانگین اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده (جدول ۱)، به‌خوبی مشاهده می‌شود که روند تغییرات میانگین اندازه بلورک‌ها در هر سه روش مورد بررسی یکسان است. این در حالی است که در روش ویلیامسون-هال و آنالیز ریتولد، میانگین اندازه بلورک‌ها تقریباً بزرگ‌تر به‌دست آمده است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که کرنش موجود در شبکه فریت کبالت موجب انبساط و انقباض شده و در نتیجه با در نظر گرفتن این عامل، میانگین اندازه بلورک‌ها در مقایسه با روش دبای-شرر افزایش می‌یابد (۵۰). از سوی دیگر و با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۱)، میانگین اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن افزایش می‌یابد. این نتیجه به‌خوبی با نتایج به‌دست آمده در سایر پژوهش‌ها تطابق دارد (۳۹ و ۵۱). به‌طور کلی میانگین اندازه بلورک‌ها با افزایش دما و



شکل ۵- نتایج حاصل از آنالیز ریتولد مربوط به نمونه‌های (الف) A1، (ب) A2، (ج) A3 و (د) A4.

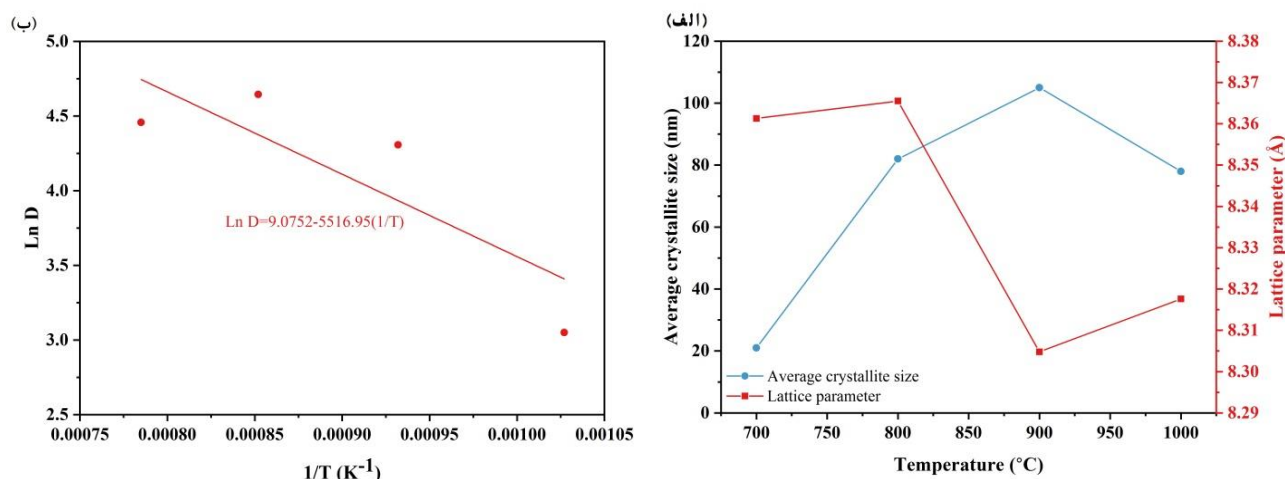
$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (۶)$$

در این رابطه D ، D_0 ، R ، T و E_a به ترتیب میانگین اندازه بلورک‌های نهایی و اولیه، ثابت جهانی گازها، دمای فرایند کلسینه‌کردن و انرژی فعالسازی است. شکل (۶-ب) نمودار تغییرات $\ln D$ بر حسب T را برحسب برای نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده نشان می‌دهد. با توجه به شیب خط برازش شده انرژی فعالسازی رشد بلورک‌ها در نانوذرات فریت کبالت تولیدشده 45 kJ/mol به دست آمده است.

با توجه به جدول (۱) و شکل (۶-الف)، به خوبی مشاهده می‌شود که پارامتر شبکه در نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن از دمای 700°C به دمای 800°C افزایش یافته است. سپس با افزایش دمای کلسینه

زمان فرایند کلسینه‌کردن، به علت تمایل نانوذرات تولیدشده به کاهش انرژی سطحی، افزایش می‌یابد (۵۲). از سوی دیگر کلسینه‌کردن، عیوب و کرنش شبکه را کاهش می‌دهد و همچنین موجب ادغام بلورک‌ها با اندازه کمتر از حد بحرانی می‌شود (۵۳). در نتیجه، عوامل ذکر شده بر رشد بلورک‌ها بسیار تأثیرگذار هستند. با این حال، همان‌طور که در نتایج ارائه شده در جدول (۱) مشاهده می‌شود، میانگین اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای کلسینه‌کردن تا دمای 900°C افزایش و سپس کمی کاهش می‌یابد که می‌تواند به تغییر مقدار کرنش در شبکه مرتبط باشد.

همچنین می‌توان انرژی فعالسازی رشد بلورک‌های نانوذرات فریت کبالت تولیدشده را با استفاده از رابطه (۶) محاسبه نمود (۵۴):



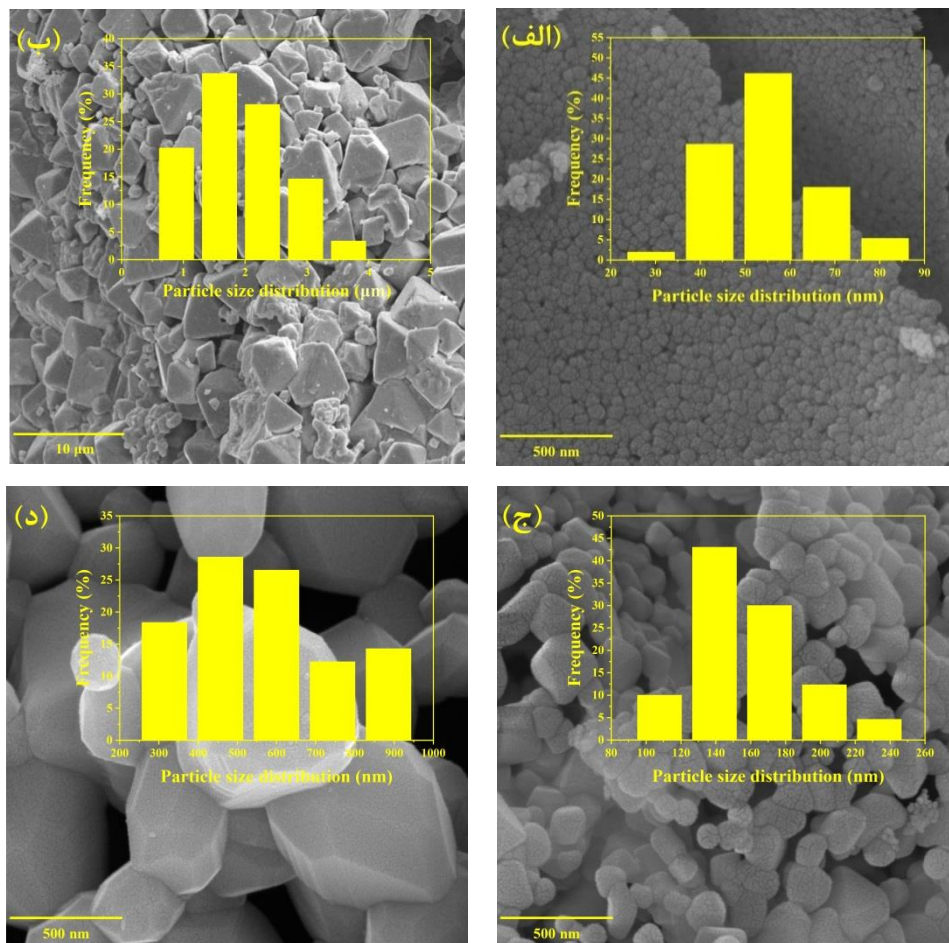
شکل ۶- (الف) نمودار تغییرات میانگین اندازه بلورکها و پارامتر شبکه و (ب) تغییرات رشد میانگین اندازه بلورکها بر حسب دمای کلسینه‌کردن.

۳-۳- بررسی ریزساختاری

شکل ظاهری به همراه نمودار توزیع اندازه نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده در شکل (۷) ارائه شده است. علاوه بر این میانگین اندازه ذرات با توجه به تصاویر FESEM محاسبه شد و نتایج حاصل در جدول (۱) گزارش شده است. به‌طورکلی نتایج بیانگر آن است که دمای فرایند کلسینه‌کردن، بر شکل ظاهری و میانگین اندازه ذرات بسیار مؤثر است. با توجه به شکل (۷-الف)، نمونه A₁ دارای شکل ظاهری یکنواخت است که در آن نانوذرات به‌صورت شبه‌کروی هستند. همچنین توزیع اندازه ذرات نسبتاً باریک در این نمونه مشاهده می‌شود. از سوی دیگر با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن به ۸۰۰ °C (شکل ۷-ب)، نمونه A₂ نسبت به نمونه A₁ دارای میانگین اندازه ذرات بیش‌تری است. همچنین در این نمونه شکل ظاهری نانوساختارها تقریباً به‌صورت غیریکنواخت و مکعبی هستند. همان‌طور که در بخش ۳-۲ بیان شد، این افزایش میانگین اندازه ذرات می‌تواند به علت افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن و کاهش انرژی سطحی باشد. همچنین ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که احتمالاً به علت واکنش گروه‌های عاملی آلومین در این دما میانگین اندازه نانوذرات افزایش چشمگیری دارد.

شکل (۷-ج)، شکل ظاهری نانوذرات مربوط به نمونه A₃

کردن در نمونه A₃ روند کاهشی را دارا است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که نحوه توزیع کاتیونی در شبکه فریت کبالت، به‌شدت بر متغیرهای ساختاری تأثیرگذار هستند (۳۲ و ۵۵). همان‌طور که در بخش مقدمه ذکر شد، فریت کبالت دارای ساختاری به‌صورت نیمه جزئی معکوس است. در این ساختار کاتیون‌های آهن و کبالت در هر دو موقعیت شبکه قرار می‌گیرند. با تغییر هر یک از متغیرهای فرایند تولید (دما و زمان فرایند کلسینه‌کردن، حضور افزودنی و غیره)، به علت تغییر نحوه چیدمان کاتیون‌ها در موقعیت‌های شبکه طول پیوندها افزایش و یا کاهش می‌یابند، به‌گونه‌ای که افزایش طول پیوندها منجر به کرنش شبکه، انبساط ساختاری و افزایش پارامتر شبکه می‌شود (۵۵). از سوی دیگر، حضور فاز ناخالصی نیز در نانوذرات می‌تواند موجب اعوجاج و تغییر در پارامتر شبکه شود (۱۶). به‌طورکلی پارامتر شبکه به‌دست‌آمده در این پژوهش با دیگر پژوهش‌ها مطابقت دارد (۳۷ و ۴۹). روند تغییرات چگالی و حجم سلول واحد برای نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده، در جدول (۱)، قابل مقایسه است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، روند تغییرات حجم سلول واحد و چگالی نانوذرات، روندی معکوس با یکدیگر دارند و نمونه کلسینه‌شده در دمای ۸۰۰ °C دارای بیش‌ترین پارامتر شبکه و کم‌ترین چگالی است.



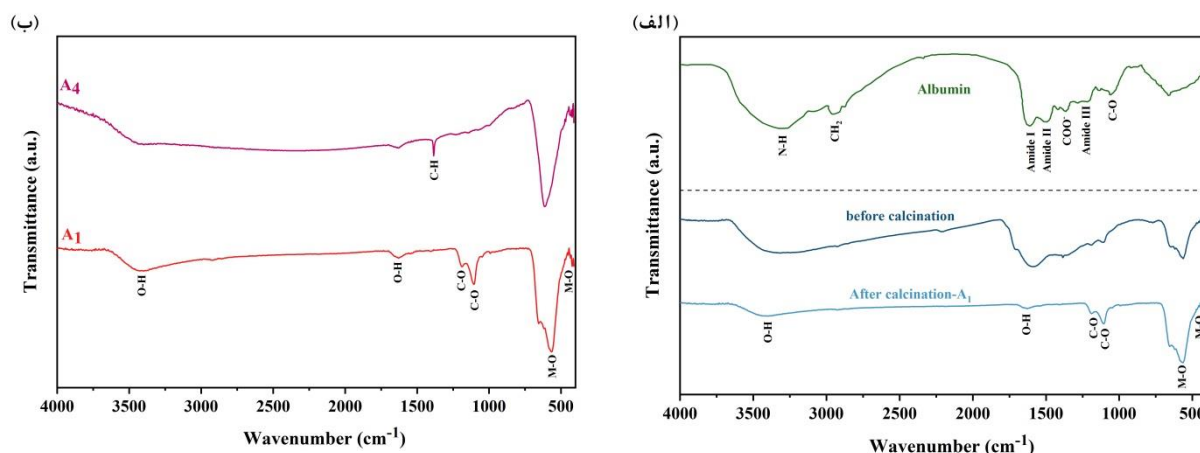
شکل ۷- تصاویر FESEM به همراه نمودار توزیع اندازه ذرات مربوط به نمونه‌های (الف) A1، (ب) A2، (ج) A3 و (د) A4.

نتایج ارائه شده در جدول (۱)، به‌خوبی مشاهده می‌شود که میانگین اندازه بلورک‌ها در مقایسه با میانگین اندازه ذرات کمتر است. به‌طورکلی هر یک از نانوذرات/نانوساختارها از چندین بلورک تشکیل شده‌اند و بنابراین انتظار می‌رود که میانگین اندازه بلورک‌ها و ذرات متفاوت باشد (۳۲ و ۳۷).

۴-۳- آنالیز FTIR

در شکل (۸-الف)، طیف‌های FTIR مربوط به نانوذرات فریت کبات تولیدشده در شرایط قبل و بعد از فرایند کلسینه‌کردن، به همراه پیوندهای مولکولی بین گروه‌های عاملی آلومین ارائه شده است. با توجه به شکل (۸-الف)، قله‌های متعددی در طیف آلومین به‌دست آمده از سفیده تخم مرغ، در محدوده

را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود این نانوذرات دارای شکل ظاهری شبه‌کروی هستند و در مقایسه با دو نمونه A1 و A2، به‌مراتب دارای توزیع اندازه ذرات پهن است. این در حالی است که میزان تجمع‌یافتگی در این نمونه (A3)، در مقایسه با نمونه A1 (شکل ۷-الف)، نسبتاً کمتر است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۷) و جدول (۱)، به‌نظر می‌رسد که این تفاوت به علت میانگین اندازه کمتر و سطح ویژه مؤثر بالاتر در نمونه A1 است. به‌طور کلی تجمع نانوذرات در نتیجه افزایش برهمکنش‌های سطحی، امری دور از انتظار نیست (۳۷). این در حالی است که با توجه به شکل (۷-د)، با افزایش دما به ۱۰۰۰ °C، نمونه A4 دارای شکل ظاهری یکنواخت و گوشه‌دار با میانگین اندازه ذرات ۵۸۳ nm است. علاوه‌براین، با توجه به



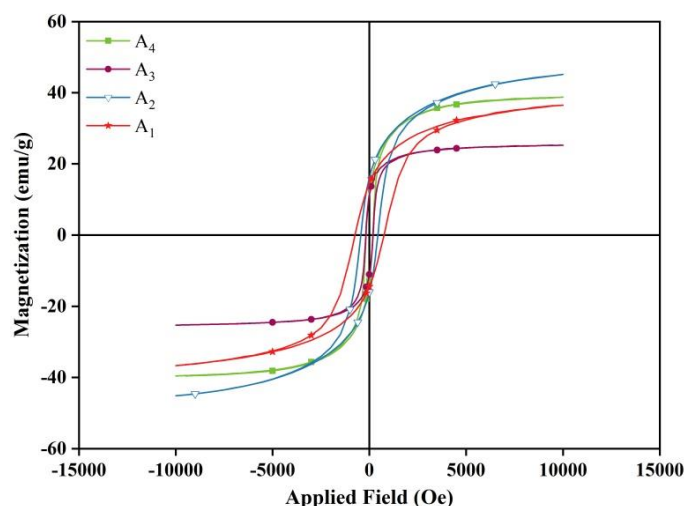
شکل ۸- طیف‌های FTIR مربوط به نانوذرات تولیدشده در (الف) نمونه A4 قبل و بعد فرایند کلسینه‌کردن به همراه طیف مربوط به آلبومین و (ب) نمونه‌های A1 و A4 پس از کلسینه‌کردن.

تأثیر حضور این افزودنی طبیعی در تشکیل پیوندهای مطرح است. با توجه به طیف‌های ارائه شده در شکل (۸-الف)، شدت قله‌های مربوط به پیوندهای C-H، C-O و O-H بعد از فرایند کلسینه‌کردن کاهش یافته که نشان‌دهنده حذف ترکیبات آلی از نانوذرات تولیدشده است. از سوی دیگر قله‌های ارتعاشی مشاهده شده در عدد موج ۲۹۰۰، ۲۸۵۰، ۱۶۳۰، ۱۳۸۰، ۱۱۰۰ و ۳۴۰۰ cm^{-1} به ترتیب به پیوندهای C-H، C-O، O-H، COO⁻ و C-H مربوط هستند و این در حالی است که قله‌های مربوط به مولکول‌های آب در عدد موج‌های ۱۶۳۰ و ۳۴۰۰ مشاهده می‌شوند (۵۵).

با توجه به شکل (۸) در طیف‌های ارائه شده، دو قله شدید کششی در محدوده عدد موج ۴۵۰-۴۲۰ cm^{-1} و ۶۱۲-۵۶۵ cm^{-1} مشاهده می‌شود که این قله‌ها به ارتعاشات کششی پیوندهای فلز-اکسیژن در دو موقعیت چهار- و هشت-وجهی در شبکه فریت کبالت مربوط است. به‌طور کلی قله مشاهده شده در عدد موج بالاتر مربوط به پیوندهای فلز-اکسیژن در موقعیت چهار-وجهی در شبکه فریت کبالت است. این در حالی است که پیوندهای فلز-اکسیژن در موقعیت هشت-وجهی در عدد موج‌های پایین‌تر مشاهده می‌شود. حضور این دو قله جذبی در طیف‌های ارائه شده، تشکیل ساختار اسپینلی فریت کبالت در

عدد موج ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیوندهای جذبی مشاهده شده در عدد موج ۱۶۳۰ و ۳۴۰۰ cm^{-1} به مولکول‌های آب جذبی مربوط است. از سوی دیگر پیوند مشاهده شده در عدد موجی ۱۲۳۸ cm^{-1} ، گروه آمید III را نشان می‌دهد. این در حالی است که پیوندهای مشاهده شده در عدد موج ۱۵۳۲ cm^{-1} ، مربوط به ارتعاشات کششی C-N و خمشی N-H (گروه آمید II) است و همچنین قله موجود در عدد موج ۱۶۵۲ cm^{-1} به پیوند کششی C=O (گروه آمید I) مربوط است که حضور این پیوندها نشان‌دهنده وجود پروتئین در آلبومین است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که پیوندهای آمیدی مربوط به ارتعاشات کششی C-N و خمشی N-H هستند. علاوه بر این پیوند گروه‌های هیدروکسیل با پیوند آمید I (ارتعاشات کششی C=O) در عدد موج ۱۶۳۰ cm^{-1} با یکدیگر همپوشانی دارند. پیوند جذبی ایجاد شده در عدد موج ۱۰۷۰ cm^{-1} از ارتعاشات کششی پیوند C-O حاصل شده است. پیوندهای مشاهده شده در عدد موج‌های ۱۳۹۳، ۲۹۲۰، ۲۹۶۰ و ۳۳۰۰ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات پیوند های COO⁻، CH₂ و N-H مربوط هستند (۵۶ و ۵۷).

ذکر این نکته حائز اهمیت است که حضور پیوندهای مربوط به آلبومین در طیف نانوذرات فریت کبالت، نشان‌دهنده



شکل ۹- منحنی‌های پسماند مربوط به نانوذرات تولیدشده.

جدول ۲- خواص مغناطیسی نانوذرات/نانوساختارهای فریت کبالت تولیدشده

کد نمونه	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_r/M_s	$K \times 10^4$ (erg/cm ³)
A ₁	۳۶/۵۱	۱۴/۵۶	۷۴۳/۲۸	۰/۳۹	۷/۱۱
A ₂	۴۵/۱۴	۱۶/۱۴	۴۴۲/۹	۰/۳۶	۵/۲۳
A ₃	۲۵/۲۶	۱۱/۱۸	۱۸۲/۵۶	۰/۴۴	۱/۲۳
A ₄	۳۸/۷۴	۱۲/۰۳	۱۷۰	۰/۳۱	۱/۷۵

نانوذرات تولیدشده را تأیید می‌کند. از سوی دیگر شدت این قله‌ها بعد از فرایند کلسینه‌کردن افزایش یافته است که بلورینگی بهتر در نانوذرات را نشان می‌دهد (۳۲، ۵۸ و ۵۹).

طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های A₁ و A₄ در شرایط بعد از فرایند کلسینه‌کردن در شکل (۸-ب) ارائه شده است. این نتایج به‌خوبی بیانگر این مطلب است که نانوذرات تولیدشده دارای ساختاری مشابه هم هستند. با توجه به طیف‌های ارائه شده در شکل (۸-ب)، قله‌های مربوط به پیوند فلز-اکسیژن در نمونه A₄ نسبت به نمونه A₁، به‌سمت عدد موج‌های بالاتر جابه‌جا شده‌اند. تغییر موقعیت این قله‌ها در الگوی طیف FTIR، به عوامل متعددی بستگی دارد. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، ارتعاش پیوندهای جذبی با کاهش طول پیوندها و قرارگیری اتم‌های سبک‌تر، به علت تغییر در نحوه توزیع کاتیون‌ها، موجب جابه‌جایی این پیوندها به عدد موج‌های بالاتر

می‌شود (۲۲ و ۶۰). با توجه به نتایج ارائه شده، تغییر در نحوه توزیع کاتیون‌های آهن و کبالت در شبکه فریت کبالت باعث تغییر موقعیت این قله‌ها شده است.

۳-۵- خواص مغناطیسی

در شکل (۹)، منحنی‌های پسماند مربوط به نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نتیجه تغییر دمای فرایند کلسینه‌کردن، خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت تغییر می‌کند. مقادیر مربوط به متغیرهای مغناطیسی استخراج شده از منحنی‌های پسماند در جدول (۲) گزارش شده است. به‌طور کلی خواص مغناطیسی نانوذرات به عوامل متعددی بستگی دارد. نتایج پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که میانگین اندازه بلورک‌ها/ذرات، توزیع کاتیون‌ها در موقعیت‌های شبکه، کرنش، شکل ظاهری و

مغناطش شود که این موضوع در پژوهش‌های انجام شده قبلی نشان داده شده است (۶۱). علاوه بر این مشاهده می‌شود که مغناطش اشباع نمونه A_4 با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن به 1000°C افزایش می‌یابد. همان‌طور که بیان شد تغییر در برهمکنش بین نانوذرات و توزیع مجدد کاتیون‌ها در موقعیت‌های شبکه از جمله موارد مطرح است.

بر اساس تئوری نیل^{۲۹}، تغییر در گشتاور مغناطیسی هر یک از موقعیت‌های شبکه بر مغناطش کل نانوذرات بسیار تأثیرگذار هستند (۶۲). به‌طور کلی با در نظر گرفتن گشتاور مغناطیسی آهن ($5 \mu_B$) در مقایسه با کبالت ($3 \mu_B$) و با توجه به رابطه (۷)، انتظار می‌رود که مهاجرت کاتیون‌های آهن و کبالت در موقعیت‌های چهار- و هشت-وجهی در شبکه فریت کبالت تأثیر بسزایی بر روند تغییرات مغناطش ایفا کند (۱۵). در این رابطه M مغناطش کل نانوذرات است.

$$M = M_{\text{octahedral}} - M_{\text{tetrahedral}} \quad (۷)$$

از سوی دیگر نتایج به‌دست آمده در جدول (۲) نشان می‌دهد که نیروی پسماند نیز با افزایش میانگین اندازه ذرات، تقریباً روند کاهشی را دارد. به‌گونه‌ای که با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن در محدوده 170°C تا $743/21^\circ\text{C}$ تغییر می‌کند و نمونه‌های A_1 و A_4 به‌ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار نیروی پسماند را دارند. علاوه بر این، ناهمسانگردی مغناطیسی یکی دیگر از متغیرهای مؤثر بر نیروی پسماند است. ارتباط بین ناهمسانگردی بلوری و نیروی پسماند با توجه به رابطه (۸) بیان می‌شود (۳۲).

$$K = \frac{H_c M_s \mu_0}{2} \quad (۸)$$

در این رابطه μ_0 ضریب نفوذپذیری خلأ است. این متغیر برای نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده بررسی شد و نتایج حاصل در جدول (۲) گزارش شده است. با توجه به نتایج، مشاهده می‌شود که نیروی پسماند و ناهمسانگردی روند تغییرات تقریباً یکسانی دارند. علاوه‌براین نسبت مغناطش باقیمانده به مغناطش اشباع (M_r/M_s)، از دیگر متغیرهای مغناطیسی است که

ناهمسانگردی از جمله عوامل بسیار مؤثر بر خواص مغناطیسی هستند (۲۷).

به‌طور کلی به علت اهمیت اثرات سطحی با افزایش میانگین اندازه بلورک‌ها/ذرات مغناطش اشباع، ابتدا افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به میانگین اندازه بحرانی تقریباً ثابت می‌شود (۳۲ و ۵۵). این نکته نیز شایان ذکر است که حضور ناخالصی در ترکیب نانوذرات، از دیگر متغیرهای تأثیرگذار بر خواص مغناطیسی است، به‌گونه‌ای که با کاهش احتمال تشکیل ناخالصی در نانوذرات، مغناطش اشباع نیز افزایش می‌یابد (۵۵). از سوی دیگر نیروی پسماند نیز با افزایش میانگین بلورک‌ها/ذرات، ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این امر در تغییر رفتار نیروی پسماند، به تغییر در ساختار حوزه‌های مغناطیسی مرتبط است (۱۸ و ۳۲). با توجه به نتایج ارائه شده در جدول‌های (۱) و (۲)، مشاهده می‌شود که مغناطش اشباع با کاهش درصد ناخالصی و همچنین افزایش میانگین اندازه بلورک/ذرات در نمونه A_2 نسبت به نمونه A_1 افزایش یافته است. در ادامه با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن، هر چند که انتظار می‌رود که مغناطش افزایش یابد اما مشاهده می‌شود که این متغیر کاهش یافته است. از آنجائی که مجموعه‌ای از عوامل بر خواص مغناطیسی تأثیرگذار هستند، می‌توان چند نتیجه‌گیری را داشت. نخست اینکه برهمکنش بین اسپین‌های سطحی نانوذرات در کاهش مغناطش بسیار مؤثر بوده است؛ به‌گونه‌ای که حضور اسپین‌های نامنظم بر سطح نانوذرات فریت کبالت از هم‌جهتی گشتاور مغناطیسی با میدان اعمالی ممانعت می‌کند و در نتیجه منجر به کاهش مغناطش اشباع می‌شود (۱۳ و ۳۲). نکته حائز اهمیت دیگر این است که تغییر در نحوه توزیع کاتیونی در مکان‌های شبکه و ناهمسانگردی (بلوری و شکلی) نانوذرات در روند کاهش مغناطش اشباع، به‌عنوان دلایل دیگر مطرح می‌شوند (۳۲). از سوی دیگر همان‌طور که در شکل (۸) نیز مشاهده می‌شود، حضور آلبومین به‌عنوان یک افزودنی غیربلوری با گروه‌های عاملی متعدد بر سطح نانوذرات، به‌شدت می‌تواند بر خواص مغناطیسی تأثیرگذار باشد و منجر به کاهش

جدول ۳- مقایسه میانگین اندازه بلورک‌ها و خواص مغناطیسی نانوذرات/نانوساختارهای فریت کبالت تولیدشده در این پژوهش با نتایج ارائه شده در سایر پژوهش‌ها (۶۸-۳۹,۳۷,۳۲,۳۰,۲۹)

منبع	خواص ساختاری و مغناطیسی			دمای فرایند	افزودنی	روش تولید
	D (nm)	H _c (Oe)	M _s (emu/g)			
سل-ژل	۲۱-۱۰۵	۱۷۰-۷۴۳/۲۸	۲۵/۲۶-۴۵/۱۴	۷۰۰-۱۰۰۰ °C	آلبومین	این پژوهش
سل-ژل	-	۹۰۰-۱۲۰۰	۴۹-۶۴	۶۰۰-۹۰۰ °C	-	(۲۹)
سل-ژل	-	۴۹۸/۱-۷۱۵	۴۹/۲۳-۷۵/۲۲	۷۵۰-۹۰۰ °C	-	(۳۰)
سل-ژل	۱۷/۴-۳۶/۸	۸۲۶/۷-۱۱۸۲/۶	۴۶/۷-۷۵/۸	۸۰۰ °C	سرکه سیب و آگارز	(۳۲)
سل-ژل	۲۷/۳-۶۹/۹	۲۸۸/۶-۴۷۹/۸	۴۱/۴۳-۵۱/۱۴	۸۰۰ °C	آلبومین	(۳۷)
همرسوبی	۱۵/۲-۲۹/۲	۶۳۳-۱۱۹۵	۴۱/۸-۶۰/۵	۵۰۰-۸۰۰ °C	-	(۳۹)
همرسوبی	۱۲-۱۲۳	۱۸۰-۵۰۰	۳۱-۱۶۸	۳۰۰-۱۰۰۰ °C	-	(۶۶)
همرسوبی	۱۴-۴۲	-	-	۴۰۰-۸۰۰ °C	اسید سیتریک	(۶۷)
هیدروترمال	۴۳/۴-۵۳/۸	۸۷۰/۵-۱۵۳۳/۱	۳۹-۴۶/۲	۷۰۰-۸۰۰ °C	-	(۶۸)

دارای خواص قابل توجهی هستند. از سوی دیگر هرچند که انتظار می‌رود میانگین اندازه ذرات با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن روند یکسانی را دارا باشند، اما در برخی از موارد مانند پژوهش انجام‌شده، افزایش ناگهانی اندازه ذرات مشاهده می‌شود. دلایل متعددی برای این موضوع می‌تواند بیان شود، به‌عنوان مثال احتمالاً گروه‌های عاملی آلبومین به‌عنوان افزودنی یکی از گزینه‌های مطرح است. نکته حائز اهمیت دیگر آن است که با تعیین دمای بهینه فرایند کلسینه‌کردن، امکان کنترل اندازه ذرات و توزیع آن‌ها به‌دست خواهد آمد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر دمای فرایند کلسینه‌کردن بر خواص نانوذرات فریت کبالت تولیدشده با روش سل-ژل خوداحتراقی در حضور عصاره آلبومین بررسی شد. برای این منظور نمونه‌های تولیدشده در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ °C کلسینه شدند. نتایج به‌دست آمده در این پژوهش به شرح ذیل است:

۱. نتایج بررسی‌های فازشناسی نشان می‌دهد که با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن به ۹۰۰ °C، نانوذرات فریت کبالت اسپینلی

در ارزیابی رفتار مغناطیسی مورد بررسی قرار می‌گیرد. این نکته قابل ذکر است که نسبت مربعی به ناهمسانگردی در نانوذرات بستگی دارد و با توجه به برهمکنش بین آن‌ها دارای مقادیر در محدوده صفر تا ۱ است (۶۳). این نسبت با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۲)، برای نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده در محدوده ۰/۴۳-۰/۳۱ است. این نتیجه بیانگر اینست که بین نانوذرات تعاملات مغناطیسی استاتیکی برقرار است (۶۴ و ۶۵). همچنین نانوذرات نمونه A₄، کم‌ترین مقدار نسبت مربعی را دارا هستند. به‌منظور مقایسه خواص نانوذرات تولیدشده در این پژوهش با نتایج به‌دست آمده در سایر پژوهش‌ها (۲۹، ۳۰، ۳۲، ۳۷، ۳۹ و ۶۶-۶۸)، جدول (۳) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این جدول میانگین اندازه بلورک‌ها و خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت که با روش‌های متعددی تولید شدند، با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. با توجه به نتایج ارائه شده در این جدول چند نتیجه‌گیری می‌توان داشت. نخست اینکه روش تولید نانوذرات و متغیرهای فرایند تولید از جمله دمای فرایند کلسینه‌کردن و افزودنی به شدت بر خواص نهایی تأثیرگذار هستند. این نتایج حاکی از آن است که نانوذرات/نانوساختارهای تولیدشده در مقایسه با سایر نانوذرات

خود نشان می‌دهند و متغیرهای مغناطیسی M_s و H_c به ترتیب در محدوده ۲۵/۲۶-۴۵/۱۴ emu/g و ۷۴۳/۲۸-۱۷۰ Oe تغییر می‌کنند.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت و همکاری مسئولین دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد به خصوص آزمایشگاه سنتز مواد پیشرفته قدردانی می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

فرنوش آقایی: جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، نوشتن مقاله. شیمیا سلطانی‌نژاد: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله. سعید حسینی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، راهنمایی پروژه، مدیریت منابع، نوشتن مقاله.

تک‌فاز تولید می‌شوند. این در حالی است که در دماهای کمتر از این، ناخالصی Co_3O_4 به علت پایداری در این دماها در ساختار مشاهده شد. این نتیجه به‌خوبی نشان می‌دهد که دمای فرایند کلسینه‌کردن بر تشکیل فریت کبالت تک‌فاز تأثیرگذار است.

۲. با توجه به الگوهای XRD ارائه شده، میانگین اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای فرایند کلسینه‌کردن، به علت تمایل نانوذرات تولیدشده به کاهش انرژی سطحی، تقریباً روند افزایشی دارند. همچنین نتایج نشان داد که میانگین اندازه بلورک‌ها در محدوده ۲۱-۱۰۵ nm هستند. علاوه بر این انرژی فعالسازی رشد نانوذرات فریت کبالت تولیدشده تقریباً برابر با ۴۵ kJ/mol است.

۳. تصاویر FESEM نشان داد که شکل ظاهری و توزیع اندازه ذرات به دمای فرایند کلسینه‌کردن بستگی دارد. بر این اساس نانوذرات کلسینه‌شده در دمای ۹۰۰ °C، شکل ظاهری یکنواخت شبه‌کروی دارند؛ درحالی‌که با افزایش دمای کلسینه‌کردن به ۱۰۰۰ °C، نانوذرات تولیدشده گوشه‌دار با میانگین اندازه ذرات ۵۸۳ nm تولید شدند.

۴. نتایج بررسی‌های مغناطیسی نشان داد که خواص مغناطیسی به درصد فاز ناخالصی، میانگین اندازه بلورک‌ها/ذرات، شکل ظاهری و نحوه توزیع کاتیونی در موقعیت‌های شبکه بستگی دارد. در این پژوهش نمونه‌های تولیدشده رفتار فرومغناطیس از

واژه‌نامه

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. catalysts | 16. sol-gel |
| 2. electromagnetic wave absorption | 17. dopants |
| 3. high-density recording media | 18. additives |
| 4. magnetic resonance imaging (MRI) | 19. chelate |
| 5. targeted drug delivery | 20. albumin |
| 6. hyperthermia | 21. thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) |
| 7. saturation magnetization | 22. X-ray diffraction (XRD) |
| 8. coercivity | 23. Rietveld analysis |
| 9. magnetocrystalline anisotropy | 24. field emission scanning electron microscope (FESEM) |
| 10. tetrahedral sites | 25. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) |
| 11. octahedral sites | 26. vibrating sample magnetometry (VSM) |
| 12. co-precipitation | 27. Debye-Scherrer |
| 13. hydrothermal | 28. Williamson-Hall |
| 14. thermal decomposition | 29. Neel's model |
| 15. micro-emulsion | |

مراجع

1. Dumitrescu AM, Samoila PM, Nica V, Doroftei F, Iordan AR, Palamaru MN. Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe_2O_4 samples with potential catalytic properties. *Powder Technol.* 2013;243:9–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.033>
2. Jafarpour M, Rostami M, Khalkhali SMH, Nikmanesh H, Majles Ara MH. The effect of lanthanum substitution on the structural, magnetic, and dielectric properties of nanocrystalline Mn-Ni spinel ferrite for radio frequency (RF) applications. *Phys Lett Sect A Gen At Solid State Phys.* 2022;446: 128285. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2022.128285>
3. Datt G, Sen Bishwas M, Manivel Raja M, Abhyankar AC. Observation of magnetic anomalies in one-step solvothermally synthesized nickel-cobalt ferrite nanoparticles. *Nanoscale.* 2016; 8(9): 5200–13. <https://doi.org/10.1039/C5NR06791J>
4. Nikmanesh H, Kameli P, Asgarian SM, Karimi S, Moradi M, Kargar Z, et al. Positron annihilation lifetime, cation distribution and magnetic features of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. *RSC Adv.* 2017;7(36):22320–8. <https://doi.org/10.1039/C7RA01975K>
5. Comanescu C. Magnetic Nanoparticles: Current Advances in Nanomedicine, Drug Delivery and MRI. *Chem.* 2022;4(3):872–930. <https://doi.org/10.3390/chemistry4030063>
6. Esmaceli A, Ghobadianpour S. Vancomycin loaded superparamagnetic MnFe_2O_4 nanoparticles coated with PEGylated chitosan to enhance antibacterial activity. *Int J Pharm.* 2016;501(1–2):326–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.02.013>
7. Esmaceli A, Alizadeh Hadad N. Preparation of ZnFe_2O_4 -chitosan-doxorubicin hydrochloride nanoparticles and investigation of their hyperthermic heat-generating characteristics. *Ceram Int.* 2015;41(6):7529–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.075>
8. Aslibeiki B, Eskandarzadeh N, Jalili H, Ghotbi Varzaneh A, Kameli P, Orue I, et al. Magnetic hyperthermia properties of CoFe_2O_4 nanoparticles: Effect of polymer coating and interparticle interactions. *Ceram Int.* 2022;48(19):27995–8005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.104>
9. Pereira LG, Lucas de Sousa e Silva R, Banerjee P, Franco A. Role of Gd^{3+} ions on the magnetic hyperthermic behavior of anisotropic CoFe_2O_4 nanoparticles. *Phys B Condens Matter.* 2020;587:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412140>
10. Mathew DS, Juang RS. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem Eng J.* 2007;129(1–3):51–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>
11. Zhang R, Sun L, Wang Z, Hao W, Cao E, Zhang Y. Dielectric and magnetic properties of CoFe_2O_4 prepared by sol-gel auto-combustion method. *Mater Res Bull.* 2018;98:133–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.006>
12. Sumalatha M, Shravan kumar Reddy S, Reddy MS, Sripada S, Raja MM, Reddy CG, et al. Raman and in-field ^{57}Fe Mössbauer study of cation distribution in Ga substituted cobalt ferrite ($\text{CoFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$). *J Alloys Compd.* 2020;837:155478. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155478>
13. Soltani-Nezhad S, Hasani S, Mashreghi A. Synthesis and Characterization of Ca^{2+} and Gd^{3+} Doped Cobalt Ferrite Nanoparticles Coated with Chitosan and Polyethylene Glycol. *J Adv Mater Eng.* 2023;42:1–16. (In persian). <https://doi.org/10.47176/jame.42.1.1014>
14. Chae KP, Kim WK, Lee JG, Lee YB. Magnetic Properties of Ti-Doped Ultrafine CoFe_2O_4 Powder Grown by the Sol Gel Method. *Hyperfine Interact.* 2001;136–137(1–2):65–72. <https://doi.org/10.1023/A:1015545106444>
15. Hunpratub S, Phokha S, Kidkhunthod P, Chanlek N, Chindaprasirt P. The effect of cation distribution on the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Results Phys.* 2021;24:104112. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104112>
16. Nikmanesh H, Jaberolansar E, Kameli P, Ghotbi Varzaneh A, Mehrabi M, Shamsodini M, et al. Structural features and temperature-dependent magnetic response of cobalt ferrite nanoparticle substituted with rare earth sm^{3+} . *J Magn Magn Mater.* 2022;543: 168664. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168664>
17. Horikoshi S, Serpone N. Introduction to Nanoparticles. In: *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications.* 2013. p. 1–24. <https://doi.org/10.1002/9783527648112.ch1>
18. Sharifi I, Shokrollahi H, Amiri S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *J Magn Magn Mater.* 2012;324(6):903–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.017>
19. Jeyadevan B, Tohji K, Nakatsuka K, Narayanasamy A. Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-ray absorption fine structure. *J Magn Magn Mater.* 2000;217(1):99–105. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00108-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00108-6)
20. Karaagac O, Yildiz BB, Köçkar H. The Influence of Synthesis Parameters on One-Step Synthesized Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanoparticles with High Saturation Magnetization. *J Magn Magn Mater.* 2019;473:262–7. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.063>
21. Rui H, Xing R, Xu Z, Hou Y, Goo S, Sun S. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. *Adv Mater.* 2010;22(25):2729–42. <https://doi.org/10.1002/adma.201000260>
22. Köseoğlu Y, Alan F, Tan M, Yilgin R, Öztürk M. Low temperature hydrothermal synthesis and

- characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. *Ceram Int.* 2012;38(5):3625–34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.001>
23. Gao RR, Zhang Y, Yu W, Xiong R, Shi J. Superparamagnetism and spin-glass like state for the MnFe_2O_4 nano-particles synthesized by the thermal decomposition method. *J Magn Magn Mater.* 2012;324(16):2534–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.035>
 24. Huang HY, Chiu CW, Chen YC, Yeh JM. Comparison of microemulsion electrokinetic chromatography and micellar electrokinetic chromatography as methods for the analysis of ten benzophenones. *Electrophoresis.* 2005; 26(4–5):895–902. <http://doi.org/10.1002/elps.200410117>
 25. Shi M, Zuo R, Xu Y, Jiang Y, Yu G, Su H, et al. Preparation and characterization of CoFe_2O_4 powders and films via the sol-gel method. *J Alloys Compd.* 2012;512(1):165–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.057>
 26. Salunkhe AB, Khot VM, Phadatare MR, Pawar SH. Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles - Influence of fuel to oxidizer ratio. *J Alloys Compd.* 2012; 514:91–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.094>
 27. Safi R, Ghasemi A, Shojra-razavi R, Tavousi M. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. *J Magn Magn Mater.* 2015;396:288–94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.022>
 28. Tomar D, Jeevanandam P. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles with different morphologies via thermal decomposition approach and studies on their magnetic properties. *J Alloys Compd.* 2020;843:155815. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155815>
 29. Ai L, Jiang J. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites. *Curr Appl Phys.* 2010; 10(1):284–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2009.06.007>
 30. Caldeira LE, Guaglianoni WC, Venturini J, Arcaro S, Bergmann CP, Bragança SR. Sintering-dependent mechanical and magnetic properties of spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) ceramics prepared via sol-gel synthesis. *Ceram Int.* 2020;46(2):2465–72. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.240>
 31. Sharifianjazi F, Moradi M, Parvin N, Nemati A, Jafari Rad A, Sheysi N, et al. Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with metal ions: A review. *Ceram Int.* 2020;46(11):18391–412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
 32. Darvishi M, Hasani S, Mashreghi A, Taghi Rezvan M, Ziarati A. Application of the full factorial design to improving the properties of CoFe_2O_4 nanoparticles by simultaneously adding apple cider vinegar and agarose. *Mater Sci Eng B.* 2023;297:116754. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116754>
 33. Ahmadi R, Siefoddini A, Hasany M, Hasani S. Cobalt ferrite nanoparticles synthesis by sol-gel auto-combustion method in the presence of agarose: a non-isothermal kinetic analysis. *J Therm Anal Calorim.* 2022;147(21):12217–30. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11391-8>
 34. Venturini J, Zampiva RYS, Arcaro S, Bergmann CP. Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe_2O_4) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties. *Ceram Int.* 2018; 44(11):12381–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.026>
 35. Erhardt CS, Caldeira LE, Venturini J, Bragança SR, Bergmann CP. Sucrose as a sol-gel synthesis additive for tuning spinel inversion and improving the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Ceram Int.* 2020; 46(8):12759–66. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.044>
 36. Routray KL, Saha S, Behera D. Green synthesis approach for nano sized CoFe_2O_4 through aloe vera mediated sol-gel auto combustion method for high frequency devices. *Mater Chem Phys.* 2019;224:29–35. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.073>
 37. Hashemi SM, Ataollahi Z, Hasani S, Seifoddini A. Synthesis of the cobalt ferrite magnetic nanoparticles by sol-gel auto-combustion method in the presence of egg white (albumin). *J Sol-Gel Sci Technol.* 2023;106(1): 23–36. <https://link.springer.com/10.1007/s10971-023-06073-2>
 38. Purnama B, Wijayanta AT, Suharyana. Effect of calcination temperature on structural and magnetic properties in cobalt ferrite nano particles. *J King Saud Univ - Sci.* 2019;31(4):956–60. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.07.019>
 39. Prabhakaran T, Mangalaraja RV, Denardin JC, Jiménez JA. The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. *J Alloys Compd.* 2017;716:171–83. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817316316>
 40. Haghoghifard S, Moradi M. Influence of annealing temperature on structural, magnetic, and dielectric properties of NiFe_2O_4 nanorods synthesized by simple hydrothermal method. *Ceram Int.* 2022;48(12):17768–75. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.047>
 41. Afshari M, Rouhani Isfahani AR, Hasani S, Davar F, Jahanbani Ardakani K. Effect of apple cider vinegar agent on the microstructure, phase evolution, and magnetic properties of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles. *Int J Appl Ceram Technol.* 2019;16(4):1612–21. <https://doi.org/10.1111/ijac.13224>
 42. Ataie A, Mali A. Characteristics of barium hexaferrite nanocrystalline powders prepared by a sol-gel combustion method using inorganic agent. *J Electroceramics.* 2008;21(1-4 SPEC. ISS.):357–60. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9206-3>
 43. Khabazzadeh F, Hasani S, Soltani-Nezhad S, Seifoddini A, Mashreghi A. Enhancing the properties of barium hexaferrite nanoparticles synthesized via

- the sol-gel method using apple cider vinegar. *Mater Sci Eng B*. 2024;308:117570. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117570>
44. Srinivasa Rao K, Ranga Nayakulu S V., Chaitanya Varma M, Choudary GSVRK, Rao KH. Controlled phase evolution and the occurrence of single domain CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method. *J Magn Magn Mater*. 2018;451:602–8. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>
 45. Senthil VP, Gajendiran J, Raj SG, Shanmugavel T, Ramesh Kumar G, Parthasaradhi Reddy C. Study of structural and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanostructures. *Chem Phys Lett*. 2018;695: 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.01.057>
 46. Wang Z, Fei W, Qian H, Jin M, Shen H, Jin M, et al. Structure and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrites synthesized by sol-gel and microwave calcination. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2012;61(2):289–95. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2626-1>
 47. Shahedi S, Hasani S, Daneshfar Z, Mashreghi A, Zoghaghi Z. Investigating the Photocatalytic Behavior of Manganese-Zinc Ferrite and the Effect of Its Concentration on the Degradation of Methylene Blue in the Presence of Visible Light. *J Adv Mater Eng*. 2024;43:35–46. (In persian). <https://doi.org/10.47176/jame.43.3.1072>
 48. Verma KC, Goyal N, Singh M, Singh M, Kotnala RK. Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ induced magnetic and electrical behavior of NiFe_2O_4 and CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles. *Results Phys*. 2019;13:102212. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221137971833362X>
 49. Hashemi SM, Hasani S, Jahanbani Ardakani K, Davar F. The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method. *J Magn Magn Mater*. 2019;492:165714. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165714>
 50. Amirabadizadeh A, Salighe Z, Sarhaddi R, Lotfollahi Z. Synthesis of ferrofluids based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of reaction time on structural, morphological and magnetic properties. *J Magn Magn Mater*. 2017;434:78–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.023>
 51. Xavier S, Jiji MK, Thankachan S, Mohammed EM. Effect of sintering temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite nanoparticles. In: *AIP Conference Proceedings*. 2014. p. 98–101. <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/1576/1/98-101/830139>
 52. Fernandes de Medeiros IA, Lopes-Moriyama AL, de Souza CP. Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite. *Ceram Int*. 2017;43(5): 3962–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.105>
 53. Maaz K, Mumtaz A, Hasanain SK, Ceylan A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater*. 2007;308(2):289–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.003>
 54. Shukla S, Seal S, Vij R, Bandyopadhyay S. Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Nano Lett*. 2003;3(3):397–401. <https://doi.org/10.1021/nl0259380>
 55. Soltani-Nezhad S, Mashreghi A, Hasani S, Rezvan MT, Ziarati A. Application of Taguchi method to optimize the properties of cobalt ferrite nanoparticles doped by Ca^{2+} and Gd^{3+} . *Inorg Chem Commun*. 2024;159:111759. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387700323013710>
 56. Tian X, Lian S, Wen J, Chen Z, Wang S, Hu J, et al. Egg albumin-assisted sol-gel synthesis and photocatalytic activity of SnO_2 micro/nano-structured biscuits. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2018;85(2):402–12. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-017-4547-0>
 57. Vahur S, Teearu A, Peets P, Joosu L, Leito I. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of $4000\text{--}80\text{ cm}^{-1}$. *Anal Bioanal Chem*. 2016;408(13):3373–9. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-016-9411-5>
 58. Yadav RS, Kuřitka I, Vilcakova J, Havlica J, Kalina L, Urbánek P, et al. Sonochemical synthesis of Gd^{3+} doped CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles and its physical properties. *Ultrason Sonochem*. 2018;40: 773–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jultsonch.2017.08.024>
 59. Imanipour P, Hasani S, Seifoddini A, Farnia A, Karimabadi F, Jahanbani-Ardakani K, et al. The possibility of vanadium substitution on Co lattice sites in CoFe_2O_4 synthesized by sol-gel autocombustion method. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2020;95(1):157–67. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-020-05316-w>
 60. Murugesan C, Chandrasekaran G. Impact of Gd^{3+} substitution on the structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrite nanoparticles. *RSC Adv*. 2015; 5(90):73714–25. <https://doi.org/10.1039/C5RA14351A>
 61. Moslemi S, Mohebbi E, Hasani S. The effect of apple pectin agent on the structural, magnetic, and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by the auto-combustion sol-gel method. *Mater Chem Phys*. 2024;315:129015. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07229-w>
 62. Masti SA, Sharma AK, Vasambekar PN, Vaingankar AS. Influence of Cd^{2+} and Cr^{3+} substitutions on the magnetization and permeability of magnesium ferrites. *J Magn Magn Mater*. 2006;305(2):436–9. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.229>
 63. Mohebbi E, Hasani S, Nouri-Khezrabad M, Ziarati A. The effect of agarose agent on the structural, magnetic and optical properties of barium hexaferrite nano-particles synthesized by sol-gel auto-combustion method. *Ceram Int*. 2023;49(6):9757–70. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884222041724>
 64. Chakrabarty S, Dutta A, Pal M. Effect of yttrium doping on structure, magnetic and electrical properties of

- nanocrystalline cobalt ferrite. *J Magn Magn Mater*. 2018; 461:69–75. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.051>
65. Soltani-Nezhad S, Mashregi A, Hasani S, Daneshfar Z, Rezvan MT, Emami A. Optimization of the coating process in the PEGylated chitosan-based doped cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia applications using the Taguchi method. *Mater Chem Phys*. 2024;323: 129625. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129625>
66. Basak M, Rahman L, Ahmed F, Biswas B, Sharmin N. Calcination effect on structural , morphological and magnetic properties of nano-sized CoFe_2O_4 developed by a simple co-precipitation technique. *Mater Chem Phys*. 2021;264:124442. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124442>
67. Sivagurunathan P, Gibin SR. Preparation and characterization of nanosized cobalt ferrite particles by co-precipitation method with citrate as chelating agent. *J Mater Sci Mater Electron*. 2016;27(9):8891–8. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4915-5>
68. Shyamaldas, Bououdina M, Manoharan C. Dependence of structure/morphology on electrical/magnetic properties of hydrothermally synthesised cobalt ferrite nanoparticles. *J Magn Magn Mater*. 2020;493:165703. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165703>