

# اثر دما بر مورفولوژی، اندازه ذرات و خواص مغناطیسی نانو ذرات $\text{Co}_3\text{O}_4$ سنتز شده به

## روش احتراقی

معصومه گلینی و مهدی صالحی\*

سمنان - دانشگاه سمنان - دانشکده علوم - گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۸/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۱۷

### چکیده

کبات اکسید در ابعاد نانو به روش سنتز احتراقی با استفاده از کمپلکس  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  به عنوان پیش ماده در دمای ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. نانو ذرات سنتز شده در این دو دما توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، FTIR و VSM شناسایی و آنالیز شد. اثر دما بر روی اندازه ذرات، مورفولوژی و خاصیت مغناطیسی این نانو ذرات مورد بحث قرار گرفت. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که افزایش دما بر روی مورفولوژی نانو ذرات تأثیری نداشته و فقط اندازه آنها را افزایش داده است. علاوه بر این روی سطح هر دو نمونه نانوذرات، ساختارهای متخلخل مشاهده شده است. مطالعات XRD نشان داد که همه نانو ساختارهای بدست آمده از هر دو نمونه، دارای ساختار بلوری مکعبی و گروه فضایی  $Fd3m$  می‌باشند. خواص مغناطیسی نانو ساختار کبات اکسید به وسیله مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM) اندازه‌گیری شد و نشان داد که این نانوذرات در دمای ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب دارای خاصیت سوپر پارا مغناطیس و فرو مغناطیس ضعیف می‌باشند.

### ۱. مقدمه

در سال‌های اخیر آماده‌سازی اکسیدهای فلزات واسطه علاقه‌ی بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی را به دلیل خواص منحصر بفرد و کاربردهایی در زمینه الکترونیک، اپتیک و مغناطیس به خود جلب کرده است [۱-۵]. در میان اکسیدهای فلزی مختلف، اسپینل کبات یک نیمه هادی نوع-p است که به دلیل کاربردهای گسترده مانند کاتالیزور ناهمگن، حسگرهای حالت جامد، مواد آند در یون لیتیم باتری‌های قابل شارژ، رنگدانه‌های سرامیکی، سنسور الکتروکرومیک، ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی و مواد مغناطیسی [۶-۲۱] از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. در کبات اکسید اسپینل ( $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  یا  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) کاتیون‌های  $\text{Co}^{2+}$  مکان‌های چهاروجهی و کاتیون‌های  $\text{Co}^{3+}$  مکان‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند [۲۲].

$\text{Co}_3\text{O}_4$  توده‌ای، یک رفتار آنتی‌فرومغناطیس با دمای نیل حدود ۴۰K را نشان می‌دهد، در حالی که نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  یک

رفتار سوپرپارامغناطیسی یا فرومغناطیسی ضعیف را از خود نشان داده‌اند [۵]. مقاله [۲۱] مغناطیس و آسایش مغناطیسی اندازه‌گیری شده در  $\text{Co}_3\text{O}_4$  را گزارش کرد. کاهش اندازه ذرات باعث رفتار مغناطیسی غیرعادی می‌شود که کاربردهای زیادی را در حوزه‌های مختلف ایجاد کرده است. در سنتز نانوساختارها علاوه بر کنترل اندازه‌ی آن‌ها، شکل و مورفولوژی<sup>۱</sup> نیز دارای اهمیت خاصی است، از این رو نانوساختار  $\text{Co}_3\text{O}_4$  با انواع مورفولوژی مانند نانوالیاف، کره‌های توخالی، نانولوله، نانوسیم، نانودیسک، مکعبی، گل مانند، مزوپروس، نانومیله و غیره با روش‌های مختلف تهیه شده‌اند [۲۳-۳۳]. بنابراین کبالت اکسید با استفاده از روش‌های متعددی از قبیل هیدروترمال [۳۴-۳۵]، حرارت مایکروویو [۳۶-۳۸]، سونوشیمی [۳۹]، سل-ژل [۴۰]، میکرومولسیون [۴۱] و روش اولتراسونیک [۳۹، ۴۲] تهیه شده‌اند. با این حال، بسیاری از این روش‌ها نیازمند ابزار پیچیده‌ی گران قیمت، هزینه بالا، بازده پایین، معرف‌های گران و یا سمی هستند در نتیجه یکی از تکنیک‌های امیدوارکننده، استفاده از یک پیش‌ساز مولکولی و بدون نیاز به سوخت در روش سنتز احتراقی می‌باشد که دارای مزیت‌های قابل توجه از جمله تهیه‌ی آسان، غیر سمی بودن و تولید نانومواد معدنی با درجه خلوص بالا می‌باشد [۴۳-۴۷]. در ابتدا ترینداد<sup>۲</sup> و اوبرین<sup>۳</sup> در سال ۱۹۹۶ روش سنتز نانوذرات با استفاده از پیش ماده تک منبع<sup>۴</sup>، را گزارش کردند، آن‌ها با استفاده از پیش ماده‌های مولکولی تک منبعی، شامل کمپلکس‌های دی تیو و دی سلنو کربامات فلزی نانوساختارهای  $\text{CdS}$ ،  $\text{ZnS}$ ،  $\text{ZnSe}$  و  $\text{CdSe}$  را با موفقیت سنتز کردند [۴۸-۴۹]. در حقیقت پیش ماده مولکولی تک منبعی، مولکولی مجزا می‌باشد که در آن تمامی عناصر مورد نیاز در محصول نهایی با استوکیومتری مناسب موجود می‌باشند. در این مقاله نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  اسپینل با استفاده از کمپلکس کلاسیک  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  به عنوان پیش ماده با روش سنتز احتراقی در دماهای ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد و خواص مغناطیسی و اندازه‌ی نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲. بخش تجربی

### ۲-۱ سنتز کمپلکس $[\text{Co}(\text{acac})_3]$

۱/۵۲ میلی‌مول (۰/۳۸ g) کبالت (II) استات چهار آبه در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. در حالی که حرارت محلول حاصل با استفاده از حمام آب گرم همراه با هم‌زدن پیوسته حدود ۹۰ درجه سانتی‌گراد حفظ شد (با دماسنج بر روی دما نظارت دقیق صورت می‌گرفت)، ۳ میلی‌لیتر استیل استون به آرامی به آن اضافه گردید. سپس ۴/۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۳۵٪ که با ۵ میلی‌لیتر اتانول رقیق سازی شده به صورت قطره قطره طی ۱۵ دقیقه با پیپت به مخلوط فوق اضافه شد. روی ظرف واکنش در طی اضافه

<sup>1</sup> Morphology

<sup>2</sup> Trindade

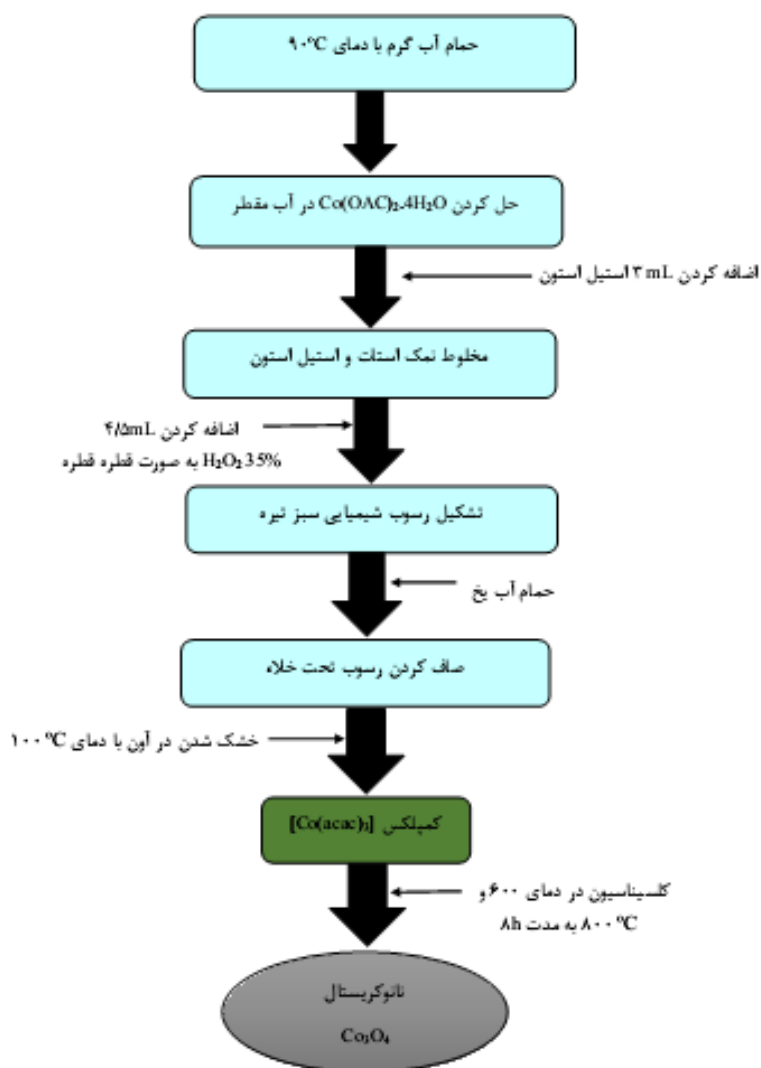
<sup>3</sup> O'Brien

<sup>4</sup> Single Source Precursor

شدن  $H_2O_2$  با یک شیشه ساعت پوشانده شد. پس از اتمام افزودن پراکسید هیدروژن، ظرف واکنش برای ۳۰ دقیقه در حمام آب یخ گذاشته شد. پودر سبز تیره به دست آمده پس از صاف کردن تحت خلاء با آب مقطر شستشو داده شده و سپس در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

## ۲-۲ سنتز نانوساختار $Co_3O_4$

۲ گرم از پودر کمپلکس  $[Co(acac)_3]$  توزین شد و به بوته‌چینی منتقل گردید و حداقل مقدار آب مقطر اضافه گردید تا به صورت ژله‌ای و یکنواخت دربیاید. سپس این بوته چینی حاوی کمپلکس در دماهای ۶۰۰ ( $S_1$ ) و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ( $S_2$ ) به مدت ۸ ساعت در کوره قرار گرفت [۵۰]. در نهایت نانوساختار اسپینل  $Co_3O_4$  به روش سنتز احتراقی و بدون استفاده از مواد کمک‌کننده به عنوان سوخت تهیه گردید.



شکل ۲- خلاصه‌ای از مراحل تهیه نانوذرات  $Co_3O_4$ .

## ۳-۲ روش‌های شناسایی

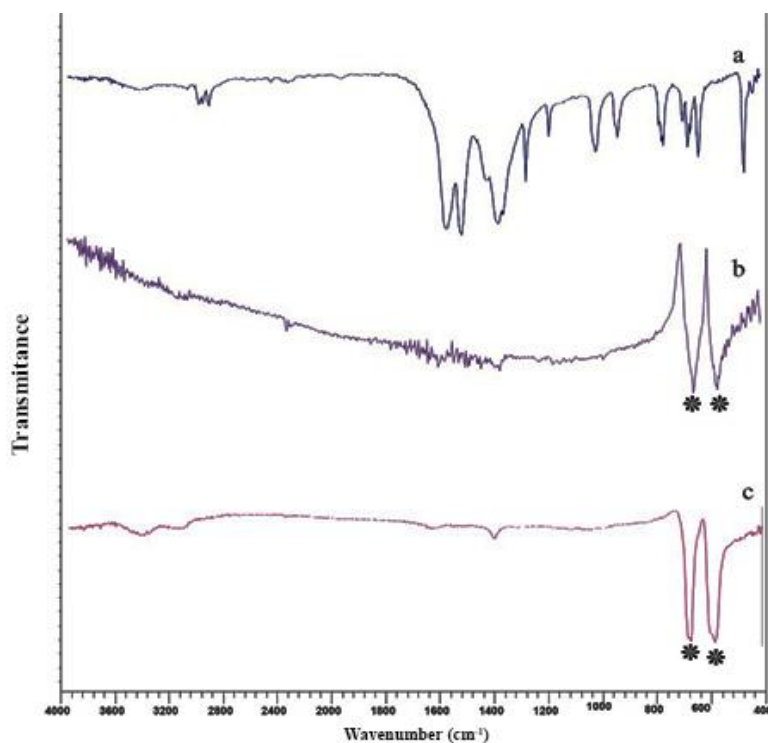
مورفولوژی و اندازه دانه با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi FESEM model S-4160) تعیین شد. اطلاعات کریستالوگرافی نمونه  $\text{Co}_3\text{O}_4$  با روش PXRD و با تابش  $\text{Cu K}\alpha$  و با طول موج  $1/\lambda 406$  آنکسترم انجام شد. زوایای پراش اسکن شده برای بررسی کبالت اکسید سنتز شده در محدوده  $10^\circ$  تا  $90^\circ$  درجه انتخاب شد. اندازه متوسط نانوذرات با استفاده از رابطه شرر و پارامترهای سلولی با نرم‌افزار Celref version 3 محاسبه شدند. طیف‌های FTIR در ناحیه  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از قرص KBr و دستگاه طیف‌سنجی FT-IR SHIMADZU انجام شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج با نمونه نوسانی (Vibration Sampling Magnetometer) Model 7400 VSM اندازه‌گیری شد.

## ۳. بحث و نتایج

### ۳-۱ طیف‌های FT-IR

شکل ۳(a-c)، به ترتیب طیف FTIR از کمپلکس  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  و کبالت اکسید در دماهای  $600^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد را

نشان می‌دهد.



شکل ۳- تصویر FT-IR کبالت اکسیدهای سنتز شده به همراه کمپلکس اولیه  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  ، a =  $600^\circ\text{C}$  و b =  $800^\circ\text{C}$  ، c =

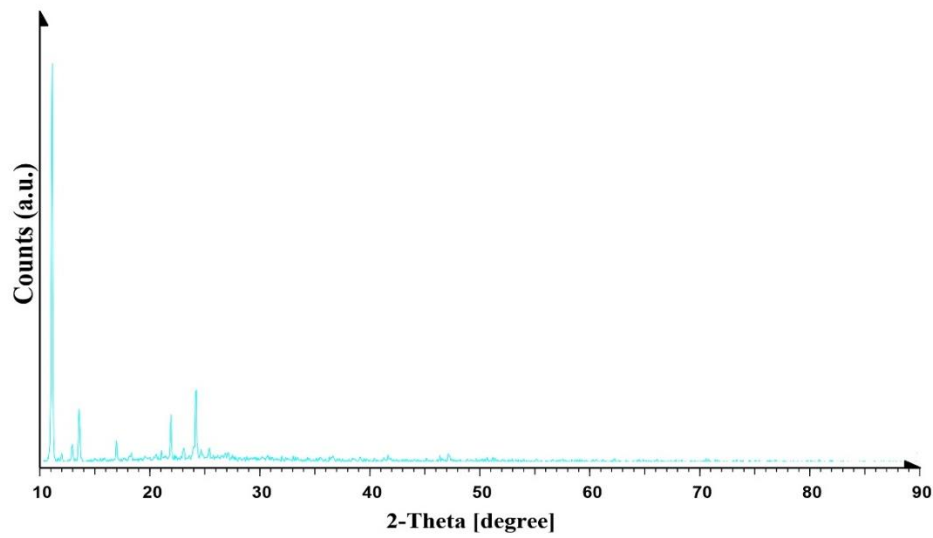
در طیف زیرقرمز کمپلکس  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  (شکل ۳(a)) نوار مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{O}$  در ناحیه  $1573 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که عامل رزونانس در کاهش جذب گروه کربونیل در مقایسه با کتون معمولی ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) موثر می‌باشد. همانطور که در شکل ۳(b-c) به ترتیب مربوط به  $600$  ( $S_1$ ) و  $800$  ( $S_2$ ) درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود دو نوار قوی در ناحیه  $574$  و  $665 \text{ cm}^{-1}$  که با علامت ستاره مشخص شده است مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $\text{M}-\text{O}$  (فلز-اکسیژن) می‌باشند و تشکیل کبالت اکسید اسپینل را تایید می‌کند. همچنین نوار مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{O}$  در هر دو دما حذف شده است. نوارهای ظاهر شده در  $574$  و  $665 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مشخصه ارتعاش  $\text{Co}^{3+}$  در حفره‌های هشت‌وجهی و  $\text{Co}^{2+}$  در حفره‌های چهاروجهی در شبکه‌ی اسپینل می‌باشند [۵، ۵۱].

### ۲-۳ الگوی XRD

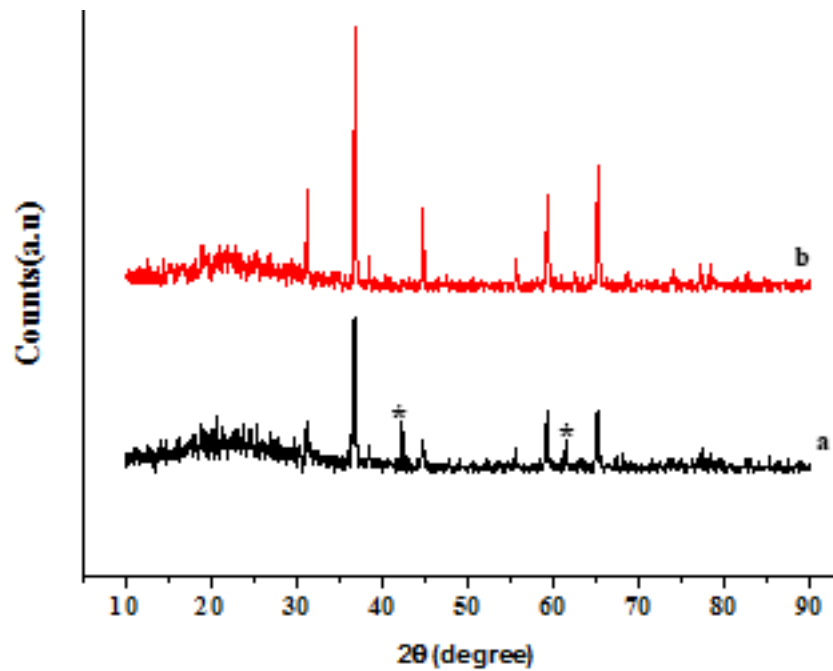
شکل ۴ الگوی XRD از کمپلکس  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  به عنوان پیش ماده مولکولی را نشان می‌دهد که همه‌ی قله‌های پراش در این الگو، مطابق با موارد گزارش شده برای  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  خالص با JCPDS card no. 24-1627 ظاهر شده‌اند.

شکل ۵(a-b) الگوهای XRD از کبالت اکسید تهیه شده به روش سنتز احتراقی در دمای  $600$  و  $800$  درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. بررسی ما نشان می‌دهد همه‌ی قله‌های پراش بلند و باریک هستند که به معنی درجه عالی بلوری شدن می‌باشد. در شکل ۵(a) علاوه بر پیک‌های متعلق به  $\text{Co}_3\text{O}_4$  دو پیک مربوط به فاز  $\text{CoO}$  با JCPDS card 43-1004 و گروه فضایی  $\text{Fm}3\text{m}$  ظاهر شده است که با علامت ستاره مشخص شده‌اند. اما با این حال الگوهای XRD هر دو نمونه (a-b) شامل قله‌های پراش  $18/97$ ،  $31/26$ ،  $36/83$ ،  $38/54$ ،  $44/80$ ،  $55/60$ ،  $59/34$  و  $65/24$  مربوط به  $S_1$  و  $19/02$ ،  $31/31$ ،  $36/88$ ،  $38/53$ ،  $44/85$ ،  $55/67$  و  $59/40$  مربوط به  $S_2$  با  $hkl$  (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) از ساختار مکعبی (FCC) کبالت اکسید اسپینل با JCPDS card no. 43-1003 با گروه فضایی  $\text{Fd}3\text{m}$  می‌باشند. در الگوی XRD دمای  $800^\circ\text{C}$  با افزایش دما هیچ پیک ثانویه از  $\text{CoO}$  بعد از کلاسینه شدن در این دما مشاهده نمی‌شود و تبدیل کامل کمپلکس  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  به کبالت اکسید اسپینل را تایید می‌کند.

با مقایسه‌ی شکل ۴ و ۵ کاملاً مشهود است که همه‌ی قله‌های پراش مربوط به کمپلکس  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  ناپدید و قله‌های جدید ظاهر شدند.



شکل ۴- الگوی XRD کمپلکس  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  به عنوان پیش ماده.



شکل ۵- الگوی PXRD کبات اکسیدهای سنتز شده  $a = 600^\circ \text{C}$  ( $S_1$ ),  $b = 800^\circ \text{C}$  ( $S_2$ )

متوسط اندازه نانوکریستال‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر<sup>۱</sup> و از روی پهنای قله اصلی پراش صفحه (۳۱۱) در نصف بیشینه شدت محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده است:

<sup>1</sup> Scherrer

$$D = 0.9\lambda/\beta \cos\theta \quad (1)$$

که در آن  $D$  اندازه قطر نانو ذرات،  $\lambda$  طول موج اشعه- ایکس،  $\beta$  پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان<sup>۱</sup> (FWHM) و  $\theta$  زاویه براگ است.

جدول ۱. محاسبه اندازه بلورک کبالت اکسید براساس FWHM قله پراش (۳۱۱)

No.	Position [ $2\theta^\circ$ ]	(hkl)	$B_{1/2} [^\circ]$	$B_{1/2} (\text{rad})$	D (nm)
S <sub>1</sub>	۳۶/۸۳	(۳۱۱)	۰/۲۱۲	۰/۰۰۳۶۹	۳۹
S <sub>2</sub>	۳۶/۸۸	(۳۱۱)	۰/۱۹۵	۰/۰۰۳۴۰	۴۳

طبق جدول ۱ مشاهده می‌شود که با افزایش دمای تکلیس، اندازه نانوذرات نیز افزایش یافته است، چرا که با افزایش دمای تکلیس امکان چسبندگی نانوذرات و در نتیجه افزایش اندازه‌ی آن‌ها بیشتر می‌شود.

برای محاسبه فاصله بین صفحه‌ای (dhkl) نمونه‌های سنتز شده در قله پراش متناظر اصلی (۳۱۱)، از رابطه براگ  $n\lambda = 2dhkl \sin\theta$  استفاده شد که در آن،  $\lambda$  طول موج پراش اشعه ایکس ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) و  $n$  مرتبه پراش اصلی است که برابر با ۱ در نظر گرفته می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود فاصله‌ی بین صفحه‌ای ثابت مانده و  $\Delta d = 0$  است یعنی تغییری در سلول واحد ایجاد نشده است. همچنین پارامترهای سلولی با نرم‌افزار Celref version 3 محاسبه شده و به همراه انحراف استاندارد نمونه‌های سنتز شده در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.

جدول ۲. فاصله بین صفحه‌ای و پارامترهای شبکه نانو ذرات کبالت اکسید سنتز شده.

Sample	a (SD)	b (SD)	c (SD)	Volume (SD)	Interplanar spacing (d)
Standard sample (JCPDS 43-1003)	۸/۰۸۴۰	۸/۰۸۴۰	۸/۰۸۴۰	۵۲۸/۳۰	-
S <sub>1</sub>	۸/۰۷۷۴	۸/۰۷۷۴	۸/۰۷۷۴	۵۲۷/۰۰	۲/۴۳
	(۰/۰۰۴۸)			(۰/۳۱۶)	
S <sub>2</sub>	۸/۰۸۲۸	۸/۰۸۲۸	۸/۰۸۲۸	۵۲۸/۰۷	۲/۴۳
	(۰/۰۰۵۱)			(۰/۳۳۲)	

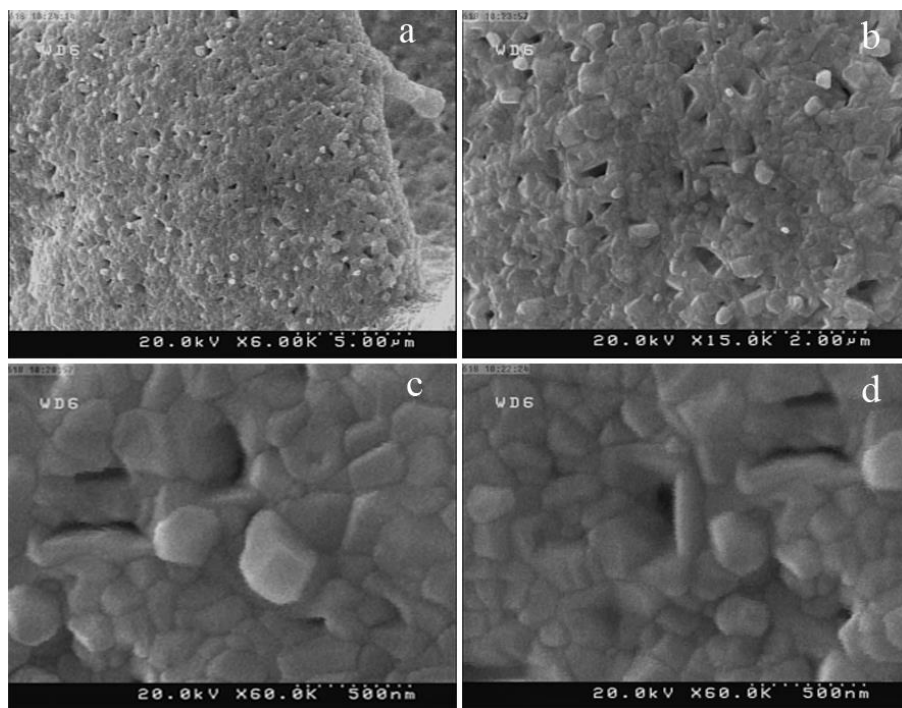
<sup>1</sup> Full Width at Half Maximum

### ۳-۳ بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب، تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های  $S_1$  و  $S_2$  می‌باشند. هدف از تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی، بررسی ریخت شناسی سطوح نمونه‌ها، اطلاعات ساختاری، اندازه دانه‌ها، همچنین نحوه دانه‌بندی آنها می‌باشد. برای بررسی مورفولوژی نمونه‌های تهیه شده از FESEM از بزرگ‌نمایی‌های مختلف استفاده گردید.

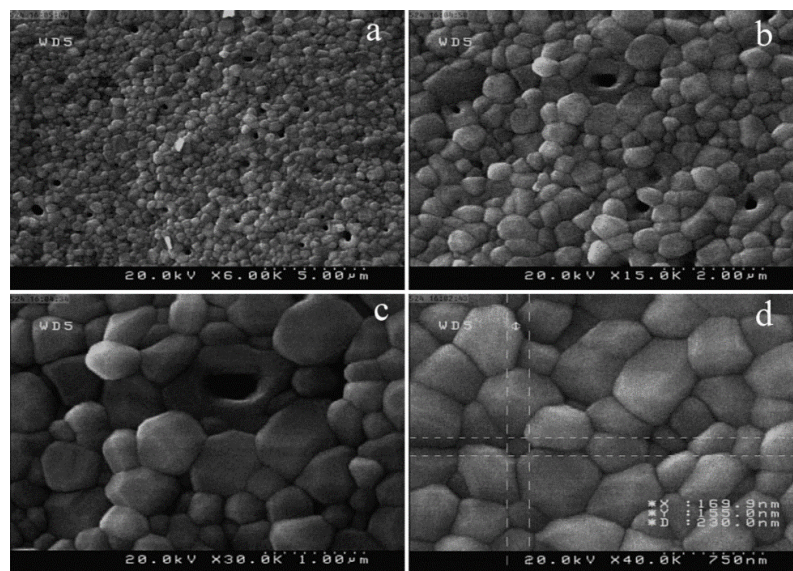
همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها دارای مورفولوژی کروی چندوجهی بوده و با افزایش دمای کلسینه تغییری در مورفولوژی حاصل نشده است اما امکان چسبندگی نانوذرات بیشتر گردیده و در نتیجه اندازه‌ی آنها افزایش یافته و دارای نظم و پراکندگی بهتری می‌باشند.

در هر دو دمای سنتزی، روی سطح کبالت اکسید سنتز شده ساختارهای متخلخل با ضخامت حفره‌ی حدود ۵۰-۱۰۰ نانومتر دیده می‌شود که تعداد این حفره‌ها با افزایش دما بیشتر می‌گردد. همچنین، اندازه‌ی ذره‌ها در شکل (d) حدود ۵۰-۸۰ نانومتر و برای شکل ۷ نیز حدود ۱۰۰-۱۲۰ نانومتر مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی افزایش اندازه‌ی ذرات با افزایش دما می‌باشد.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی  $S_1$ .





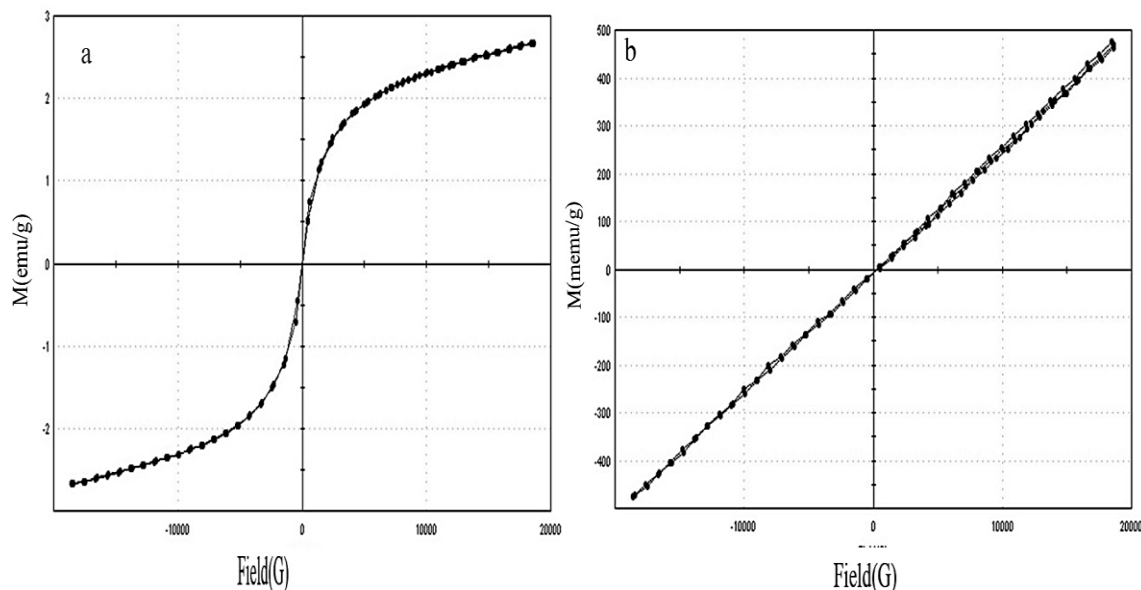
شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی S2.

### ۳-۴ اندازه‌گیری خاصیت مغناطیسی

برای بررسی و تحلیل کمی خواص مغناطیسی کبالت اکسید از مغناطیس سنج با نمونه نوسانی (VSM) استفاده شد. شکل ۸(a-b) منحنی‌های مغناطش نمونه‌ها در گستره‌ی میدان‌هایی از ۲۰۰۰۰- تا ۲۰۰۰۰۰ گوس را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی مغناطش a نمونه‌ی تهیه شده در دمای ۶۰۰°C دارای خاصیت سوپر پارامغناطیسی می‌باشد چرا که در این دما با توجه به مقدار کم میدان مغناطیس‌زدا ( $H_c$ ) و مغناطش اشباع بالای آن ( $M_s = 2/6754 \text{ emu/g}$ ) نمونه تا بیشینه‌ی میدان اندازه‌گیری شده به اشباع نرسیده است و هیچ حلقه‌ی پسماندی دیده نشده است که نشان دهنده‌ی نرم بودن کبالت اکسید تهیه شده در این دما و رفتن به فاز سوپر پارامغناطیس می‌باشد. در این شرایط اندازه‌ی ذرات کوچک و هر حوزه مغناطیسی در داخل یک ذره قرار دارد و در نتیجه چرخش آن‌ها در داخل میدان به راحتی و بدون اتلاف انرژی انجام می‌شود. در منحنی مغناطش نمونه (b) که  $\text{Co}_3\text{O}_4$  در دمای ۸۰۰°C می‌باشد رفتار فرومغناطیسی ضعیف مشاهده می‌شود. می‌توان آن را به این صورت بیان کرد که به طور کلی کبالت اکسید اسپینل توده‌ای شامل  $\text{Co}^{2+}$  پر- اسپین در حفره‌های چهاروجهی و یون‌های  $\text{Co}^{3+}$  کم- اسپین در حفره‌های هشت‌وجهی است. یون‌های مغناطیسی در زیر شبکه به چهار یون مجاور خود غیرموازی<sup>۱</sup> هستند که نتیجه‌ی رفتار آنتی‌فرومغناطیسی از مواد می‌باشد در صورتی که نانوذرات کبالت اکسید رفتار سوپر پارامغناطیس یا فرومغناطیس ضعیف از خود نشان داده‌اند [۵]. از این رو تغییر از یک حالت آنتی‌فرومغناطیسی برای کبالت اکسید توده‌ای به یک حالت فرومغناطیس ضعیف برای نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  می‌تواند به دلیل اسپین‌های سطحی جبران نشده و یا اثر اندازه‌ی ذرات با شد [۵۲-۵۴]، مدل‌های مختلفی مانند  $\text{Co}_3\text{O}_4$  مزوپروس [۵۵]،

<sup>1</sup> Antiparallel

CoO لایه نازک [۵۶]، نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [۲۱، ۵۷-۶۱] و رفتار فرومغناطیس در نانوذرات کبالت اکسید براساس اثر اندازه‌ی ذرات [۶۲] برای رفتار فرومغناطیس ضعیف از مواد نانو ساختار آنتی فرومغناطیس پیشنهاد شده است.



شکل ۸- منحنی‌های پسماند کبالت اکسید ( $a = 600$ ،  $b = 800$  درجه سانتی‌گراد).

مقادیر  $H_c$ ،  $M_s$  و  $M_r$  به دست آمده از منحنی‌های پسماند در جدول ۳ آورده شده است. با افزایش دما مغناطش اشباع و پسماند مغناطیسی کاهش می‌یابد. این دو پارامتر تنها تابعی از اندازه ذرات نمی‌باشد و به عوامل زیادی وابسته است. تغییر روند بلورینگی بر اثر افزایش دما می‌تواند روی توزیع یون‌ها تاثیر گذارد. با تغییر توزیع یون‌ها در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی نیروی ابرتبادل بین یون‌ها تغییر می‌کند و سبب تغییر مغناطش اشباع می‌شود. این دلایل را می‌توان برای دیگر کمیت‌های مغناطیسی نیز ذکر نمود. البته باید توجه داشت که رفتار این کمیت‌ها نسبت به تغییرات به وجود آمده یکسان نیست. به طور مثال با تغییر اندازه نانوذرات رفتار  $H_c$  با رفتار  $M_s$  متفاوت است.

جدول ۳- مقادیر  $H_c$ ،  $M_s$  و  $M_r$  کبالت اکسید ( $a = 600 = b = 800$  درجه سانتی‌گراد)

Sample	Temperature(°C)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (G)
a	۶۰۰	۲/۶۷۵۳	۵۰/۷۶۲E -۳	۳۹/۶۲۰
b	۸۰۰	۰/۴۷۶۸۸	۱/۴۳۴۵E -۳	۶۲/۷۷۲

#### ۴. نتیجه‌گیری:

نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  با متوسط ذرات ۴۱ nm با موفقیت از طریق سنتز احتراقی کمپلکس  $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  در دمای ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد. الگوی پراش اشعه ایکس بیانگر تشکیل کبالت اکسید اسپینل خالص به عنوان فاز اصلی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به تصاویر FESEM نانو ذرات تشکیل شده دارای مورفولوژی کروی چندوجهی می باشد. خاصیت سوپرپارامغناطیسی دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و فرومغناطیسی ضعیف دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  از طریق VSM شناسایی شد. این رفتارها احتمالاً با توجه به اسپین‌های سطحی جبران نشده در ذرات، بسیار کوچک می‌باشند.

#### ۵. مراجع:

- [1] Z. Zheng, L. Huang, Y. Zhou, X. Hu, X. Ni, *Solid State Sci.* **11** (2009) 1439.
- [2] J. W. Lee, T. Ahn, J. H. Kim, J. M. Ko, J.-D. Kim, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 4849.
- [3] H. Chen, P. K. Chu, J. He, T. Hu, M. Yang, *J. Colloid. Interface Sci.* **359** (2011) 68.
- [4] R. Al-Gaashani, S. Radiman, N. Tabet, A. Razak Daud, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 8761.
- [5] T. Ozkaya, A. Baykal, M. S. Toprak, Y. Koseoglu, and Z. Durmus, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 2145.
- [6] X.W. Lou, D. Deng, J.Y. Lee, J. Feng, L.A. Archer, *Adv. Mater.* **20** (2008) 258.
- [7] R.N. Singh, J.F. Koenig, G. Poillerat, P. Chartier, *J. Electroanal. Chem.* **314** (1991) 241.
- [8] S. Weichel, P. Moller, *J. Surf. Sci.* **399** (1998) 219.
- [9] M. Casas-Cabanas, G. Binotto, D. Larcher, A. Lecup, V. Giordani, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* **21** (2009) 1939.
- [10] H. Kim, D.W. Park, H.C. Woo, J.S. Chung, *Appl. Catal. B: Environ.* **19** (1998) 233.
- [11] W.-Y. Li, L.-N. Xu, J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 851.
- [12] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *J. Power Sources*, **182** (2008) 359.
- [13] A. Askarinejad, M. Bagherzadeh, A. Morsali, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 6678.
- [14] T. Maruyama, S. Arai, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1383.
- [15] E. Antolini, *Mater. Res. Bull.* **32** (1997) 9.
- [16] Y.G. Li, B. Tan, Y.Y. Wu, *Nano Lett.* **8** (2008) 265.
- [17] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, *J.M. Tarascon, Nature*, **407** (2000) 496.
- [18] K. Ramachandram, C.O. Oriakhi, M.M. Lerner, V.R. Koch, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 767.
- [19] S. Noguchi, M. Mizuhashi, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 99.
- [20] T. Sugimoto, E. Matijevic, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41** (1979) 165.
- [21] S.A. Makhlof, *J. Magn. Mater.* **246** (2002) 184.
- [22] R. Xu, H. Zeng, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 926.
- [23] T. Li, S.G. Yang, L.S. Huang, B.X. Gu, Y.W. Du, *Nanotechnology*, **15** (2004) 1479.
- [24] B.B. Lakshmi, C.J. Patrissi, C.R. Martin, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2544.
- [25] G.X. Wang, X.P. Shen, J. Horvat, B. Wang, H. Liu, D. Wexler, J. Yao, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 4357.
- [26] N. Du, H. Zhang, B.D. Chen, J.B. Wu, X.Y. Ma, Z.H. Liu, Y.Q. Zhang, D.R. Yang, X.H. Huang, J.P. Tu, *Adv. Mater.* **19** (2007) 4505.
- [27] L.H. Zhuo, J.C. Ge, L.H. Cao, B. Tang, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1.

- [28] T. He, D.R. Chen, X.L. Jiao, Y.L. Wang, *Adv. Mater.* **18** (2006) 1078.
- [29] A. Ruplecker, F. Kleitz, E.L. Salabas, F. Schuth, *Chem. Mater.* **19** (2007) 485.
- [30] J.S. Chen, T. Zhu, Q.H. Hu, J. Gao, F. Su, S.Z. Qiao, X.W. Lou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 3628.
- [31] Y. Teng, S. Yamamoto, Y. Kusano, M. Azuma, Y. Shimakawa, *Mater. Lett.* **64** (2010) 239.
- [32] A. Askarinejad, A. Morsali, *Ultrason. Sonochem.* **16** (2009) 124.
- [33] J. Jiang, L. Li, *Mater. Lett.* **61** (2007) 4894.
- [34] Y. Chen, Y. Zhang, S. Fu, *Mater. Lett.* **61** (2007) 701.
- [35] L. Li, Y. Chu, Y. Liu, J.L. Song, D. Wang, X.W. Du, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1507.
- [36] L.-H. Ai, J. Jiang, *Powder Tech.* **195** (2009) 11–14.
- [37] L. Li, J. Ren, *Mater. Res. Bull.* **41** (2006) 2286.
- [38] A.S. Bhatt, D.K. Bhat, C.-W. Tai, M.S. Santosh, *Mater. Chem. Phys.* **125** (2011) 347.
- [39] R.V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2301.
- [40] M.E. Baydi, G. Poillerat, J.L. Rehspringer, J.L. Gautier, J.F. Koenig, P. Chartier, *J. Solid State Chem.* **109** (1994) 281.
- [41] R.M. Wang, C.M. Liu, H.Z. Zhang, C.P. Chen, L. Guo, H.B. Xu, S.H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2080.
- [42] S.W. Oh, H.J. Bang, Y.C. Bae, Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, **173** (2007) 502.
- [43] E. Traversa, M. Sakamoto, Y. Sadaoka, *Part. Sci. Technol.* **16** (1998) 185.
- [44] S. Farhadi, N. Rashidi, *Polyhedron*, **29** (2010) 2959.
- [45] S. Farhadi, Z. Roostaei-Zaniyani, *Polyhedron*, **30** (2011) 1244.
- [46] M.Y. Masoomi, A. Morsali, *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 2921.
- [47] L. Ren, P. Wang, Y. Han, C. Hu, B. Wei, *Mater. Phys. Lett.* **476** (2009) 78.
- [48] T. Trindade, P. O'Brien, *Adv. Mater.* **8** (1996) 161.
- [49] P. O'Brien, J.R. Walsh, I.M. Watson, M. Motevalli, L. Henriksen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 2491.
- [50] P. M. Kouotou, Z.-Y. Tian, U. Mundloch, N. Bahlawane, K. Kohse-Hoinghaus, *RSC Adv.* **2** (2012) 10809.
- [51] M. Salavati-Niasari, A. Khansari, F. Davar, *Inorg Chim Acta*, **362** (2009) 4937.
- [52] L. Neel, in: C. Dewitt, B. Dreyfus, P.D. de Gennes (Eds.), *Low Temperature Physics*, Gordon and Beach, New York, 1962, 413.
- [53] T. Ambrose, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1743.
- [54] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1393.
- [55] Y. Wang, C.M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schuth, *Adv. Mater.* **17** (2005) 53.
- [56] T. Ambrose, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1743.
- [57] E.L. Salabas, A. Ruplecker, F. Kleitz, F. Radu, F. Schuth, *Nano Lett.* **6** (2006) 2977.
- [58] D.A. Resnick, K. Gilmore, Y.U. Idzerda, M.T. Klem, M. Allen, T. Douglas, E. Arenholz, M. Young, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08Q501.
- [59] C. Nethravathi, S. Sen, N. Ravishankar, M. Rajamathi, C. Pietzonka, Bernd Harbrecht, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 11468.
- [60] Y. Ichiyanagi, S. Yamada, *Polyhedron*, **24** (2005) 2813.
- [61] S. Li, H. Bi, B. Cui, F. Zhang, Y. Du, Z. Jiang, C. Yang, Q. Yu, Y. Zhu, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 7420.
- [62] S. Farhadi, A. Sepahdar, K. Jahanara, *JNS*, **3** (2013) 199.