



## Original Research Article - Extended Abstract

# The Effect of Honey Addition on the Properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles Synthesized by the Sol-Gel Auto-Combustion Method

Bahareh Fallah <sup>1</sup>, Saeed Hasani <sup>2\*</sup>, Alireza Mashreghi <sup>2</sup><sup>1</sup> M. Sc., Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Yazd, Iran<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Yazd, Iran\*Corresponding Author's Email: [hasani@yazd.ac.ir](mailto:hasani@yazd.ac.ir) (S. Hasani)**Paper History:**

Received: 2022-10-19

Revised in revised form: 2022-12-04

Scientific Accepted: 2023-03-11

**Keywords:**Cobalt Ferrite,  
Sol-Gel,  
Coercivity,  
Saturation Magnetization,  
Honey

**Abstract** In recent years, cobalt ferrite nanoparticles have attracted the attention of many researchers due to their vast industrial applications. In this regard, the current study aimed to synthesize  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles in the presence of different amounts of honey (0, 0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5 g) through the sol-gel auto-combustion method. In order to investigate the microstructure as well as the structural and magnetic properties of the synthesized samples, XRD, DTA/TG, FTIR, FESEM, and VSM analyses were carried out. The phase analysis confirmed that the high-purity cobalt ferrite nanoparticles were formed after the calcination process. The FTIR results showed that the intensity of the organic bands was significantly reduced by adding honey. However, the presence of this agent caused severe changes in the morphology of nanoparticles and also their magnetic properties. Reducing the particle and average grain sizes of the nanoparticles by the addition of honey caused an increase in their coercivity and consequently, their magnetic parameters were enhanced to about 1580 Oe in the sample containing 1.5 g of honey. In addition, the saturation magnetization increased in the presence of honey, compared to the raw sample.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.365599.1254>URL: [https://www.jamt.ir/article\\_168524.html](https://www.jamt.ir/article_168524.html)

## 1. INTRODUCTION

The spinel cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) is characterized by an inverse spinel structure where the tetrahedral sites (A-sites), as well as half of the octahedral sites (B-sites), are occupied with  $\text{Fe}^{3+}$  ions. In contrast,  $\text{Co}^{2+}$  ions are distributed over the octahedral B-sites [1]. This ferrite is characterized by a high coercivity ( $H_c$ ), large magnetocrystalline anisotropy, moderate saturation magnetization ( $M_s$ ), high chemical stability, and good mechanical hardness [2]. Hence, these magnetic nanoparticles are used in different applications such as the magnetic data storage [3], ferrofluids [4], sensors [5], catalysts [5], and biomedical applications (i.e., hyperthermia [6]). Among the synthesis methods, the sol-gel auto-combustion method is one of the suitable methods for the ferrite synthesis due to its simpler procedure, lower annealing temperature and time, feasibility of the synthesis of nanoparticles with high purity, and lower cost than those of other methods. It should be noted that different parameters (i.e., pH [7], calcination temperature [8], dopants [10], solvent [9], and agents [11]) can affect these properties. It has been already acknowledged that the presence of additional agents would improve the properties of this ferrite. In this regard, the effects of the presence of agarose [12], apple cider vinegar [13], urea [14], glucose [15], and starch [16] as the additional agents were investigated. However, the effect of honey addition on the properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  has not been investigated yet. In this regard,

this study primarily aimed to synthesize  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles through the auto-combustion sol-gel method in the presence of honey.

## 2. MATERIALS AND METHODS

In the present study, the initial solutions were prepared by dissolving  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (in a stoichiometric ratio of 2:1) and citric acid in deionized water at the room temperature. Different amounts of honey (0 (A), 0.5 (B), 1 (C), 1.5 (D), 2 (E), and 2.5 (F) g) were added to study the effect of its presence. To adjust the pH value at 6,  $\text{NH}_3$  solution was added. The obtained sol was then heated at 80 °C to convert it into a viscous brown gel. Then, to start a self-propagating combustion process, the prepared gels were heated at 120 °C for three hours. A DTA/TG analysis (STA504, Bahr) was used to characterize the thermal behavior of the flaky loose powder. In the next stage, the precursors were heated at 800 °C for three hours to calcination and to get the pure cobalt ferrite nanoparticles. For the structural and microstructural investigations, the XRD, FTIR, and FESEM analyses were carried out using a Philips diffractometer (MPD-XPET model), FE-SEM (Mira3, TESCAN), and FT-IR spectroscopy (Thermo, Avatar), respectively. The magnetic properties were investigated using a VSM (Meghnatis Kavir Kashaan) test.

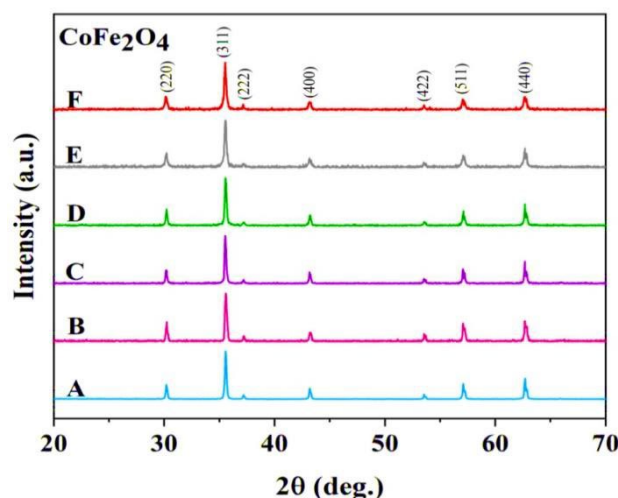
## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Please cite this article as: Fallah, B., Hasani, S., Mashreghi, A. R., "The effect of honey addition on the properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by the sol-gel auto-combustion method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 1-18. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.365599.1254>).



The XRD patterns related to the synthesized samples are presented in Figure 1. As observed, assigned to (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), and (4 4 0) planes, the prominent peaks are observed at  $2\theta$  values of 30, 35, 37, 43, 53, 57, and 63°, respectively. The close match of the observations with the standard XRD

pattern (JCPDS Card No. 96-591-0064) confirms the formation of a cubic spinel-type lattice of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . In addition, no additional peaks were observed in these patterns, indicating the high phase purity of the specimens.



**Figure 1.** XRD patterns related to the samples (synthesized in the presence of various amounts of honey)

The magnetic parameters of the samples were extracted from the M–H hysteresis curves and values of  $M_s$ ,  $M_r$ , and  $H_c$  and then summarized in Table 1. According to this table, the  $H_c$  and  $M_s$  vary in the range of 820-1580 Oe and 65.5-75.8 emu/g, respectively, confirming the hard-magnetic character of the particles. The  $M_s$  changes from 65.5 emu/g in the honey-free sample to 75.8 emu/g in sample C. However, this magnetic parameter decreases significantly with further

addition of honey. The change in  $M_s$  results from the weakening of AB-exchange interactions (cation distribution), where A and B correspond to the  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  cations, respectively.

On the contrary, the coercivity increases from 820.5 Oe (in the honey-free sample) to 1579.4 Oe (for sample D). However, this magnetic parameter decreases with further addition of honey due to the alteration in the average crystallite/grain size.

**Table 1.** Magnetic properties of the synthesized samples

| Sample code | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------------|---------------|---------------|------------|
| A           | 65.54         | 33.97         | 820.47     |
| B           | 69.46         | 24.44         | 609.35     |
| C           | 75.80         | 37.69         | 1156.42    |
| D           | 68.42         | 36.97         | 1579.41    |
| E           | 72.78         | 38.00         | 1410.87    |
| F           | 70.10         | 42.12         | 1310.98    |

#### 4. CONCLUSION

In this study, the effect of the addition of honey on the structural and magnetic properties of the cobalt ferrite nanoparticles synthesized through the sol-gel auto-combustion methods was investigated. The phase analysis confirmed the synthesis of these nanoparticles without any impurities. The microstructural observations revealed that the average particle size decreased followed by adding this agent. The results indicated that the natural honey acted as the fuel and/or reducing agent. The initial molecular matrix for  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions can be provided by the hydroxyl and amines groups present in the honey. In addition, the presence of honey contributes to an increase in  $M_s$  and  $H_c$  from 65.54 emu/g and 820.47 Oe (in the honey-free

sample) up to 68.42 emu/g and 1579.41 Oe (in the sample containing 1.5 g honey), respectively.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Yazd University, especially the Advanced Materials Synthesis Laboratory, for their support throughout this research.

#### REFERENCES

- Amaliya, A. P., Anand, S., Pauline, S., "Investigation on structural, electrical, and magnetic properties of titanium substituted cobalt ferrite nanocrystallites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 467, (2018), 14-28. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.058>
- Hossain, A., Sarker, M. S. I., Khan, M. K. R., Khan, F. A., Kamruzzaman, M., Rahman, M. M., "Structural, magnetic, and

- electrical properties of sol-gel derived cobalt ferrite nanoparticles", *Applied Physics A*, Vol. 124, (2018), 608. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2042-2>
3. Dippong, T., Cadar, O., Levei, E. A., Leostean, C., Barbu Tudoran, L., "Effect of annealing on the structure and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{SiO}_2$  nanocomposites", *Ceramics International*, Vol. 43, (2017), 9145-9152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.063>
  4. 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", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 434, (2017), 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.023>
  5. Falsafi, F., Hashemi, B., Mirzaei, A., Fazio, E., Neri, F., Donato, N., Leonardi, S. G., Neri, G., "Sm-doped cobalt ferrite nanoparticles: A novel sensing material for conductometric hydrogen leak sensor", *Ceramics International*, Vol. 43, (2017), 1029-1037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.035>
  6. Dey, C., Baishya, K., Ghosh, A., Goswami, M. M., Ghosh, A., Mandal, K., "Improvement of drug delivery by hyperthermia treatment using magnetic cubic cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 427, (2017), 168-174. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.024>
  7. Safi, R., Ghasemi, A., Shoja-Razavi, R., Tavousi, M., "The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 396, (2015), 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.022>
  8. Nikmanesh, H., Eshraghi, M., Karimi, S., "Cation distribution, magnetic and structural properties of  $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ : Effect of calcination temperature and chromium substitution", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 471, (2019), 294-303. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.102>
  9. Sajjia, M., Oubaha, M., Prescott, T., Olabi, A. G., "Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 506, (2010), 400-406. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.015>
  10. Imanipour, P., Hasani, S., Afshari, M., Sheykh, S., Seifoddini, A., Jahanbani-Ardakani, K., "The effect of divalent ions of zinc and strontium substitution on the structural and magnetic properties on the cobalt site in cobalt ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 510, (2020), 166941. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166941>
  11. Hashemi, S. M., Hasani, S., Jahanbani Ardakani, K., Davar, F., "The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 492, (2019), 165714. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165714>
  12. Rouhani, A. R., Esmail-Khanian, A. H., Davar, F., Hasani, S., "The effect of agarose content on the morphology, phase evolution, and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by sol-gel autocombustion method", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 15, (2018), 758-765. <https://doi.org/10.1111/ijac.12832>
  13. Afshari, M., Rouhani Isfahani, A. R., Hasani, S., Davar, F., Jahanbani Ardakani, K., "Effect of apple cider vinegar agent on the microstructure, phase evolution, and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 16, No. 4, (2019), 1612-1621. <https://doi.org/10.1111/ijac.13224>
  14. Pourgolmohammad, B., Masoudpanah, S. M., Aboutalebi, M. R., "Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 43, (2017), 8262-8268. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.158>
  15. Ansari, F., Sobhani, A., Salavati-Niasari, M., "Simple sol-gel synthesis and characterization of new  $\text{CoTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 514, (2018), 723-732. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.083>
  16. Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., Bartoničková, E., Boháč, M., Frajkorová, F., Masilko, J., Zmrzlý, M., Kalina, L., Hajdúchová, M., Enev, V., "Magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 378, (2015), 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027>



مقاله کامل پژوهشی

## تأثیر افزودن عسل بر خواص نانوذرات $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ تولیدشده به روش سل - ژل خوداحتراقی

بهاره فلاح<sup>۱</sup>، سعید حسنی<sup>۲\*</sup>، علیرضا مشرقی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

<sup>۲</sup>دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

### تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۷/۲۷

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۹/۱۳

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۰

### کلیدواژه‌ها:

فریت کبالت،

سل - ژل،

نیروی وادارندگی مغناطیسی،

مغناطش اشباع،

عسل

**چکیده** در طی سال‌های اخیر، توجه بسیاری از پژوهشگران به نانوذرات فریت کبالت به‌منزله یک ماده مغناطیسی پرکاربرد در ساخت تجهیزات الکترونیکی، مغناطیسی و پزشکی جلب شده است. بر این اساس، در پژوهش حاضر نیز، فرایند تولید این نانوذرات با استفاده از روش سل - ژل در حضور عسل بررسی شد. به این منظور، نمونه‌هایی در حضور ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم عسل تولید شدند. به‌منظور ارزیابی خواص ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات تولیدشده، آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و وزن‌سنجی حرارتی (TG)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و آزمون مغناطش سنج نمونه نوسانی (VSM) بر روی نمونه‌ها انجام شد. بررسی‌های فازشناسی نشان داد که یک ساختار بلوری و تک‌فاز از فریت کبالت در حضور عسل تشکیل می‌شود. همچنین، نتایج آزمون FTIR نشان داد که در حضور عسل به میزان چشمگیری از شدت باندهای آلی کاسته می‌شود. از سوی دیگر، حضور این عامل به‌واسطه افزایش پایداری ژل و همچنین افزایش حرارت تولیدی در مرحله پخت سبب ایجاد تغییرات شدیدی در اندازه، شکل ظاهری و همچنین خواص مغناطیسی نانوذرات تولیدی شد. افزودن عسل، با کاهش اندازه ذرات نانوبلورک‌ها و نانوذرات تولیدشده، افزایش نیروی وادارندگی مغناطیسی را به همراه داشت، به‌گونه‌ای که در نمونه حاوی ۱/۵ گرم عسل، این پارامتر مغناطیسی تا حدود ۱۵۸۰ اورستد افزایش یافت. همچنین، مغناطش اشباع نیز در حضور عسل بیشتر از نمونه خام بود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.365599.1254> URL: [https://www.jamt.ir/article\\_168524.html](https://www.jamt.ir/article_168524.html)

### ۱- مقدمه

اسپینلی در عرصه پزشکی نیز کاربرد دارد که ازجمله این کاربردها می‌توان به دارورسانی هدفمند، جداسازی مغناطیسی، حامل‌های داروی حساس به دما، تصویربرداری تشدید مغناطیسی و نیز گرمادرمانی اشاره کرد [۴].

در بین فریت‌ها، فریت کبالت ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) ماده‌ای مغناطیسی با ساختار مکعبی و با ویژگی‌های منحصربه‌فردتر از سایر فریت‌ها است که از آن جمله می‌توان به مغناطش اشباع مناسب، نیروی وادارندگی مغناطیسی بالا، سختی مکانیکی، پایداری شیمیایی بالا و دمای کوری کنترل‌پذیر اشاره کرد [۵]. نانوذرات فریت کبالت به‌دلیل پایداری شیمیایی مناسب در کنار ویژگی‌های مغناطیسی مطلوب دارای کاربردهای ویژه‌ای در

با توجه به نقش نانوذرات و به‌ویژه نانوذرات مغناطیسی در بهبود کیفیت زندگی انسان، توجه بسیاری از پژوهشگران در طی سال‌های اخیر به این دسته از مواد جلب شده است [۱ و ۲]. در این بین، فریت‌ها دسته مهمی از نانوذرات مغناطیسی هستند که کاربردهای متعددی در صنایع مهندسی، نانوفناوری، داروسازی و پزشکی دارند. جزء اصلی تشکیل‌دهنده فریت‌ها اکسید آهن است که خاصیت فری مغناطیس دارد [۳]. از کاربردهای نانوفریت‌ها می‌توان به آهن‌رباهای دائمی، دستگاه ذخیره‌ساز اطلاعات و فروسیال‌ها اشاره کرد. نانوذرات فریت

\*عهده دار مکاتبات: سعید حسنی

نشانی: ایران، یزد، دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، تلفن: ۰۳۵-۳۱۲۳۳۱۱۷، دورنگار: -

پیام‌نگار: [hasani@yazd.ac.ir](mailto:hasani@yazd.ac.ir)

## ۲- روش تحقیق

در این پژوهش، به منظور بررسی تأثیر حضور عسل در ریزساختار و خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت، نمونه هایی در حضور مقادیر ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم عسل (حاوی ۱۲ درصد ساکارز) با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی تولید شدند و به ترتیب با نام های A، B، C، D، E و F نام گذاری شدند. به این منظور، از مواد با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ استفاده شد. همان گونه که مشاهده می شود از پودرهای نیترات آهن  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  و نیترات کبالت  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  به ترتیب با نسبت ۲ به ۱ به منزله پیش ماده های آهن و کبالت استفاده شد. همچنین، سیتریک اسید  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$  به دلیل قدرت ژل سازی بالا و دمای احتراق پایین، به ترتیب به منزله عاملی ژل ساز و سوخت استفاده شد. مقدار مولی سیتریک اسید استفاده شده در هر نمونه دو برابر مجموع مولی نیترات های فلزی موجود در محلول بود. همچنین، عسل مورد استفاده در این پژوهش نیز عسلی کاملاً طبیعی بود و از بازار تهیه شد. به منظور تنظیم pH محلول اولیه (در مقدار ۶) از آمونیاک استفاده شد. گفتنی است انحلال مواد اولیه در حجم کل ۱۰۰ میلی لیتر از آب دو بار تقطیر انجام شد. طرح واره ای از فرایند تولید در شکل ۱ ارائه شده است.

همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می شود، در ابتدا پیش ماده های اولیه شامل نیترات آهن نه آبه و نیترات کبالت شش آبه در آب مقطر در دمای حدود ۳۰ درجه سلسیوس و به کمک هم زن مغناطیسی با دور مناسب حل شدند و در نتیجه محلولی همگن حاصل شد. در مرحله بعد، سیتریک اسید و مقادیر گوناگونی از افزودنی عسل در دمای حدود ۴۰ درجه سلسیوس به محلول اضافه شدند و فرایند هم زدن تا انحلال کامل ادامه یافت. سپس، با افزودن آمونیاک، pH محلول در حدود ۶ تنظیم شد. این مرحله برای تثبیت محلول حاصل به منظور عدم ته نشینی و جدایش عوامل بسیار مهم است. با کنترل و نگهداری دما در حدود ۸۰ درجه سلسیوس، به مرور آب اضافی محلول تبخیر شد و سل تشکیل شده به ژل چسبناکی با رنگی نزدیک به قهوه ای تیره تبدیل شد. در ادامه، با افزایش درجه

تولید سیال های مغناطیسی [۶]، قطعات ماکروویو، نانوکاتالیزورها [۷ و ۸]، حسگر گازها [۹ و ۱۰]، ذخیره سازهای مغناطیسی [۱۱] و همچنین برای تمام کاربردهای پزشکی مخصوصاً در گرمادرمانی [۱۲ و ۱۳] هستند.

با توجه به اهمیت نانوذرات فریت کبالت در طی سال های اخیر، پژوهشگران متعددی سعی کرده اند، با بررسی پارامترهای مؤثر در خواص این دسته از مواد، امکان استفاده از آن ها را برای کاربردهای جدید در زمینه مهندسی، نانوفناوری، پزشکی و غیره فراهم کنند. از این رو، به تأثیر عوامل گوناگونی مانند pH [۱۴ و ۱۵]، دما و زمان پخت [۱۶ و ۱۷]، آلیاژ با عناصر آلیاژی [۱۸-۲۰] و حضور عوامل افزودنی [۲۱ و ۲۲] در خواص نانوذرات فریت کبالت توجه شده است. در این بین، حضور عوامل افزودنی، نتایج بسیار چشمگیری در پی داشته است، به گونه ای که در بیشتر موارد حضور این عوامل با تغییر خواص مغناطیسی و ریزساختاری شدیدی همراه بوده است. در بین عوامل افزودنی، دسته ای از آن ها عوامل طبیعی هستند که با توجه به ماهیت طبیعی شان برای موارد پزشکی نیز خطرآفرین نیستند. ذکر این نکته مهم است که استفاده از روش های سنتز سبز بدون استفاده از مواد شیمیایی، به منظور تولید نانوذرات زیست سازگار، با خواص ویژه، اهمیت بسیاری دارد. ژل آلونه ورا [۱]، اوره [۲۳]، گلوکز [۲۴]، سرکه سیب [۲۵]، آگارز [۲۶ و ۲۷] و نشاسته [۲۸] از جمله این موارد هستند. از آنجاکه تاکنون به تأثیر افزودن عسل توجه کافی نشده است، هدف از این پژوهش بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت در حضور عامل افزودنی عسل است. بدین منظور، در این پژوهش، نانوذرات فریت کبالت در حضور مقادیر گوناگونی از عسل تولید شدند و به منظور مشخصه یابی ساختاری و مغناطیسی نانوذرات تولید شده و بررسی نحوه تأثیرگذاری عسل در آن ها از آزمون های پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD)، آنالیز حرارتی افتراقی و وزن سنجی حرارتی<sup>۲</sup> (DTA/TG)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۳</sup> (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۴</sup> (FESEM) و آزمون مغناطش سنج نمونه نوسانی<sup>۵</sup> (VSM) استفاده شد.

<sup>۴</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

<sup>۵</sup> Vibrating Sample Magnetometry

<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction

<sup>۲</sup> Differential Thermal Analysis/Thermogravimetry

<sup>۳</sup> Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

۱/۵۴۰۶ Å استفاده شد. همچنین، ولتاژ و آمپر مورد استفاده به ترتیب برابر ۴۰ کیلوولت و ۴۰ میلی آمپر و طول هر گام ۰/۰۵ درجه و زمان هر گام یک ثانیه تنظیم شد. اندازه متوسط بلورکها از مهم ترین پارامترهای قابل اندازه گیری برای نانوذرات است که با استفاده از نتایج XRD محاسبه می شود. یکی از معروف ترین روابط ارائه شده به این منظور معادله دبای - شرر است.

$$D_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه،  $D_{XRD}$  متوسط اندازه بلورکها و واحد آن معمولاً آنگسترم یا نانومتر است. همچنین،  $K$  فاکتور ثابتی برابر با ۰/۸۹،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (۰/۱۵۴۰۵۶ نانومتر)،  $\beta$  پهنای قله در نصف ارتفاع (FWHM) برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه تفرق برحسب درجه است. همچنین، با هدف تعیین پارامتر شبکه نمونه های تولید شده از معادله ۲ استفاده شد. در این رابطه،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $h$ ،  $k$  و  $l$  اندیس های میلر صفحات تفرق و  $\theta$  زاویه تفرق مربوط به صفحه (hkl) است. همچنین، در ادامه، با استفاده از پارامتر شبکه به دست آمده از معادله ۲، چگالی پودرهای تولیدی نیز از معادله ۳ محاسبه شدند. در این رابطه عدد ۸ تعداد واحد مولکولها در سلول واحد اسپینل،  $M$  وزن مولکولی فریت کبالت،  $a$  پارامتر شبکه و  $N_a$  عدد آووگادرو است.

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta} \quad (2)$$

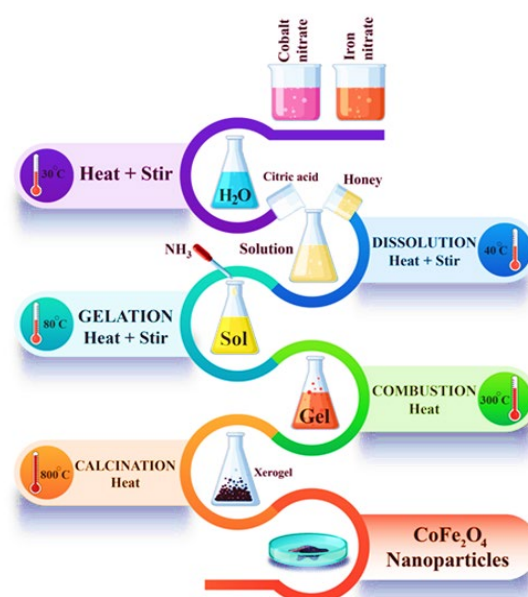
$$\rho_{th} = \frac{8M}{N_a \cdot a^3} \quad (3)$$

همچنین، با هدف تعیین مشخصه های ساختاری محصولات، آزمون ریتولد<sup>۱</sup> نیز با استفاده از نرم افزار Xpert نسخه ۳/۰/۵ انجام شد. به منظور بررسی ریزساختار و تعیین اندازه آنها، از تجهیز FESEM مدل MIRA III ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک بود استفاده شد. همچنین، برای شناسایی پیوندهای بین مولکولی و به خصوص گروه های عاملی

حرارت تا دمای حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس در ژل خشک شده فرایند احتراق رخ داد و، در طی آن، توده ای متخلخل (پفکی) به رنگ سیاه حاصل شد. به منظور تکمیل فرایند و تولید نانوذرات با ساختار کاملاً متبلور، به فرایند کلسینه کردن نیاز است. بدین منظور، پودرهای تشکیل شده در مرحله قبل، در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، به مدت سه ساعت در کوره الکتریکی حرارت دهی شدند و، در طی آن، نانوذرات پودری  $CoFe_2O_4$  تشکیل شد.

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش

| ترکیب شیمیایی              | مقدار (g) | درصد خلوص | شرکت تولیدکننده |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------------|
| $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$   | ۰/۱۸      | ۹۹        | Merck           |
| $(Co(NO_3)_2) \cdot 6H_2O$ | ۰/۸۷      | ۹۹        | Merck           |
| $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$     | ۳/۴۵      | ۹۹/۵      | Merck           |
| $NH_3$                     | —         | ۲۵        | Merck           |

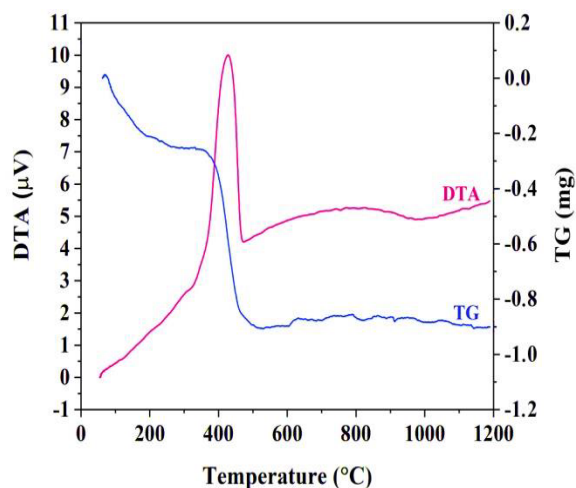


شکل ۱. طرح واره ای از فرایند تولید نانوذرات فریت کبالت در حضور غسل در این پژوهش

نانوذرات تولید شده در ابتدا با استفاده از آزمون XRD از نظر فازشناسی بررسی شد. به این منظور، از دستگاه XRD مدل Bruker S4 با استفاده از لامپ  $CuK\alpha$  و طول موج ( $\lambda$ ) معادل

<sup>1</sup> Rietveld Refinement Analysis





شکل ۲. منحنی های DTA-TG مربوط به نمونه C

درواقع، در کاهش وزن مرحله اول، همزمان آب محبوس شده در تخلخل های بسته و همچنین آب ساختمانی موجود در ساختار حذف می شوند و به علاوه سایر مواد فرار نیز تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس حذف می شوند که تمام این مراحل واکنش های گرماگیر در نظر گرفته می شوند. افزون بر این، سوختن برخی از این عوامل فرار نیز ممکن است واکنش های گرمازا در نظر گرفته شوند، درحالی که کاهش وزن مرحله دوم به انجام فرایند احتراق و شکل گیری فاز اسپینل مرتبط است. کاهش وزن شدید این مرحله و قله گرمازای متناظر با آن نیز به همین دلیل رخ می دهد. از سوی دیگر، همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می شود، فرایند احتراق در دمای حدود ۴۸۰ درجه سلسیوس کامل می شود. لذا انجام فرایند پخت در دماهای بالاتر از این دما به خوبی می تواند به تشکیل فاز فریت اسپینل بینجامد.

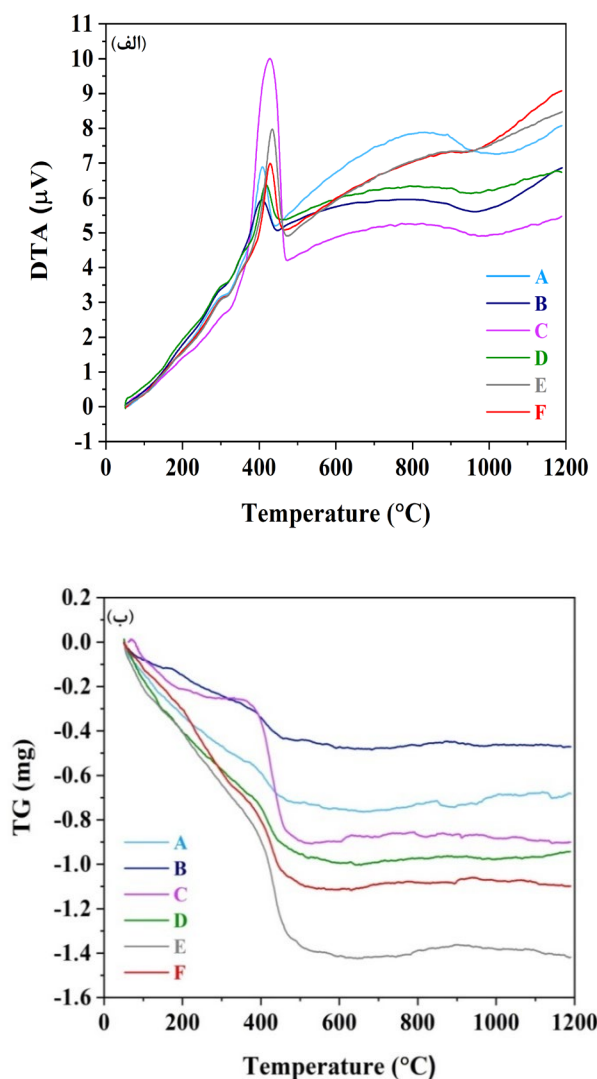
به منظور بررسی تأثیر حضور عسل در سازوکار انجام این فرایند، پیش ماده حاصل از سوختن ژل برای تمامی نمونه های حاوی مقادیر گوناگون عسل نیز تحت آزمون حرارتی DTA-TG قرار گرفتند که منحنی های مربوط به آنها در شکل ۳ ارائه شده است. در این شکل، منحنی های DTA و TG مربوط به نمونه های A، B، C، D، E و F مشاهده می شود. همان طور که در شکل ۳ (الف) نشان داده می شود، دو قله اصلی گرمازا به ترتیب در محدوده های دمایی ۴۸۰-۳۵۰ و ۱۰۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس وجود دارد. با توجه به شکل ۳ (ب)، مشاهده می شود که اولین قله گرمازا با کاهش وزن زیادی همراه است که همان گونه که ذکر شد به دلیل تجزیه هیدروکسیدهای فلزی و تشکیل فاز فریت اسپینل در طی فرایند احتراق می باشد. قله دوم گرمازا در منحنی های DTA، که به صورت

موجود در آنها، از دستگاه FTIR ساخت شرکت Thermo امریکا (مدل AVATAR) استفاده شد. این آزمون برای تمام نمونه ها در محدوده طول موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. به منظور آنالیز حرارتی افتراقی/وزن سنجی، از دستگاه DTA/TG (مدل Bahr, STA504)، تحت اتمسفر هوا و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در محدوده دمایی ۵۰-۱۲۰۰ درجه سلسیوس استفاده شد. وزن نمونه های مورد آزمایش نیز در محدوده ۳/۶۵ تا ۳/۸۵ گرم لحاظ شد. در نهایت، نیز با هدف تعیین خواص مغناطیسی محصولات، آزمون VSM برای تمامی نمونه های تولید شده با استفاده دستگاه VSM ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان با حداکثر شدت میدان ۱ T در دمای اتاق انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمون آنالیز حرارتی

یکی از بهترین روش ها برای بررسی رفتار حرارتی مواد و همچنین مطالعه سیستیک و سازوکار تحولات گوناگون آنالیزهای حرارتی مختلفی مانند DTA و TG است [۲۹]. شکل ۲ منحنی های DTA-TG مربوط به نمونه C را نشان می دهد. همان گونه که در این شکل مشاهده می شود، منحنی TG، کاهش وزن را در طی دو مرحله نشان می دهد. کاهش وزن اول از محدوده دمای محیط تا دمای حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس و کاهش وزن دوم نیز بلافاصله پس از آن و تا حدود ۴۸۰ درجه سلسیوس امتداد دارد. براساس منحنی TG ارائه شده در شکل ۲، به خوبی مشاهده می شود که کاهش وزن مرحله دوم در مقایسه با کاهش وزن مرحله نخست به مراتب شدت بیشتری دارد. همچنین، در منحنی DTA نیز یک قله گرمازا در محدوده دمایی منطبق بر کاهش وزن مرحله دوم مشاهده می شود. البته، در این منحنی، یک قله گرمازای خفیف تر و پهن نیز در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می شود، درحالی که برای کاهش وزن مرحله اول قله خاصی در منحنی DTA مشاهده نمی شود. نکته مهم این است که کاهش وزن مرحله اول می تواند ناشی از وقوع همزمان فرایندهای گوناگونی باشد که ممکن است برخی از آنها گرمازا یا گرماگیر باشند و از این رو وقوع همزمان آنها می تواند باعث عدم مشاهده قله گرمازا یا گرماگیر مشخصی در منحنی DTA شود. در خصوص کاهش وزن مرحله اول نتایج مشابهی در سایر مقالات [۳۰] مشاهده می شود و از این رو انطباق خوبی با آنها برقرار است.



شکل ۳. منحنی های (الف) DTA و (ب) TG مربوط به حرارت دهی پیش ماده های اولیه

### ۳-۲- بررسی فازشناسی

یکی از مهم ترین مراحل در فرایند سل - ژل مرحله کلسینه کردن یا پخت است. در این مرحله، فریت اسپینل با ساختار بلوری تشکیل می شود. به منظور بررسی تأثیر این مرحله در تشکیل محصول نهایی، دو نمونه C و F، که به ترتیب حاوی ۱ و ۲/۵ گرم عسل بودند، انتخاب شدند. شکل ۴ الگوهای XRD مربوط به این دو نمونه را قبل و بعد از انجام مرحله پخت نشان می دهد.

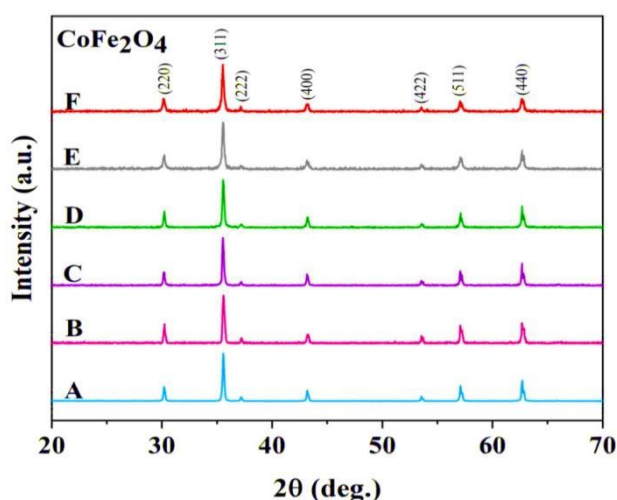
همان گونه که در این الگوها مشاهده می شود، قبل از فرایند پخت، در هر دو نمونه فاز اسپینل به طور ناقص تشکیل می شوند. در واقع، انجام مرحله پخت باعث حذف مواد آلی باقی مانده و همچنین متبلور شدن فاز اسپینل تشکیل شده می شود. شدت الگوهای مربوط به نمونه های کلسینه شده (پخته شده)

برجستگی نسبتاً پهنی در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۰۰۰ درجه سلسیوس ظاهر می شود، به تراکم و تبلور پودر نسبت داده می شود. در واقع، بر اثر وقوع واکنش احتراق در قله گرمای مرحله اول، نانوذرات با اندازه های بسیار ریز تولید می شوند. با افزایش دما، به دلیل انرژی سطحی نسبتاً زیاد این نانوذرات، پدیده تراکم (کلوخه ای شدن) در آن ها رخ می دهد. همچنین، به دلیل کاهش سطح آزاد این نانوذرات تولید شده، مقداری انرژی آزاد می شود که این انرژی به صورت قله ای گرمازا خود را نشان می دهد. همانند منحنی TG مربوط به نمونه C، که در شکل ۲ نشان داده شد، در شکل ۳ نیز مشاهده می شود که کاهش وزن در طی دو مرحله رخ می دهد. مرحله اول کاهش وزن با تبخیر آب باقی مانده در پیش ماده و همچنین حذف آب به دام افتاده و سایر گازهای محبوس آغاز می شود و تا دمای حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس ادامه می یابد. در این مرحله، بیشترین کاهش وزن در بین نمونه ها مربوط به نمونه E است. با توجه به منحنی های TG، مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمایی ۴۶۰-۳۷۰ درجه سلسیوس رخ می دهد که مربوط به تجزیه نیترا تها و سایر ترکیبات آلی و همچنین تشکیل فریت اسپینل است. همان طور که مشاهده می شود، این مرحله از کاهش وزن با یک قله گرمای شدید در منحنی های DTA برای همه نمونه ها همراه است که تأیید می کند این واکنش ها با تجزیه مولکول های آلی باقی مانده همراه هستند.

همان گونه که مشاهده می شود، با افزودن عسل، اولین قله گرمازا در منحنی DTA بلندتر و گسترده تر می شود. در این مرحله، یک واکنش حالت جامد بین اکسیدهای آهن و کبالت با افزایش دما اتفاق می افتد که به تشکیل اسپینل های نانوذرات فریت کبالت منجر می شود. عسل به منزله عامل سوخت می تواند به افزایش مساحت قله گرمای احتراق در منحنی DTA بینجامد. بنابراین، در حضور عسل، شدت واکنش احتراق افزایش می یابد که این موضوع نشان می دهد عسل به منزله سوخت باعث تشدید حرارت آزاد شده در مرحله احتراق می شود. البته، گفتنی است که افزایش سطح زیر قله اول در منحنی های DTA با افزودن عسل تا نمونه C افزایش می یابد و پس از آن مجدداً کاهش می یابد. برای بررسی دلیل این موضوع به آزمون های تکمیلی نیاز است که در بخش های بعدی به آن پرداخته خواهد شد. از سوی دیگر، همان طور که در منحنی های TG نشان داده شده است، هیچ گونه کاهش وزنی در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس مشاهده نمی شود که نشان می دهد نانوذرات خالص می توانند در دماهای بالاتر از این دما تشکیل شوند.



الگوهای پراش به دست آمده با الگوی استاندارد JCPDS مربوط به شبکه اسپینل مکعبی فریت کبالت، با شماره کارت ۰۶۴-۹۶-۵۹۱، تشکیل این شبکه در ذرات فریت کبالت تولید شده را به خوبی تأیید می کند. قله های شاخص به ترتیب در زوایای ۳۰، ۳۵، ۳۷، ۴۳، ۵۳، ۵۷ و ۶۳ درجه مشاهده می شوند که به ترتیب به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط هستند. علاوه بر این، هیچ قله اضافی در این الگوها مشاهده نمی شود که این موضوع نشان می دهد نمونه های تولید شده خلوص فازی بالایی دارند. بنابراین، فاز خالص فریت کبالت می تواند در این دما تشکیل شود که مطابقت خوبی با نتایج به دست آمده از آزمون DTA-TG دارد.

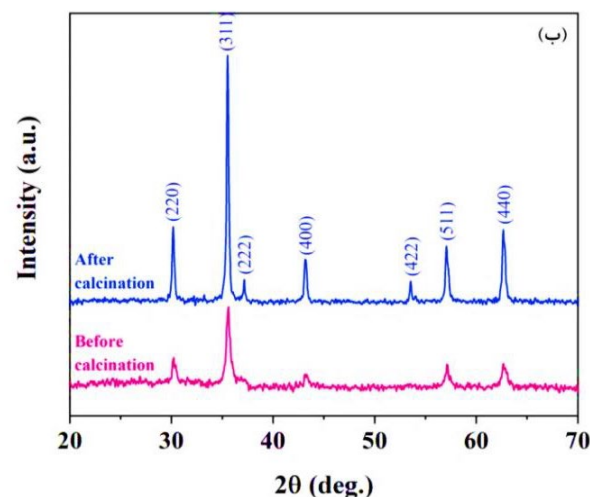
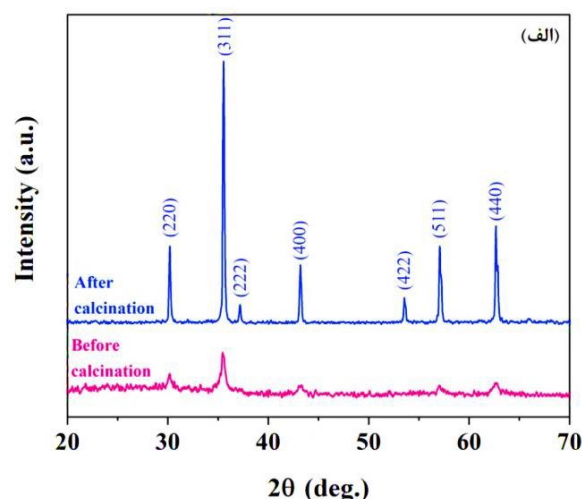


شکل ۵. الگوهای XRD نمونه های  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  تولید شده در حضور مقادیر گوناگون عسل

با استفاده از موقعیت و پهنای قله پراش حداکثری که در این نمونه ها مربوط به صفحه (۳۱۱) است، میانگین اندازه بلورک های نانوذرات فریت کبالت تولید شده با استفاده از رابطه دبای شرر (رابطه ۱) قابل محاسبه هستند. همچنین، پارامتر شبکه و چگالی تئوری برای نانوذرات تولید شده به ترتیب با استفاده از روابط ۲ و ۳ محاسبه شدند. میانگین اندازه بلورک ها، چگالی تئوری و پارامتر شبکه برای کلیه نانوذرات تولید شده در جدول ۲ ارائه شده است.

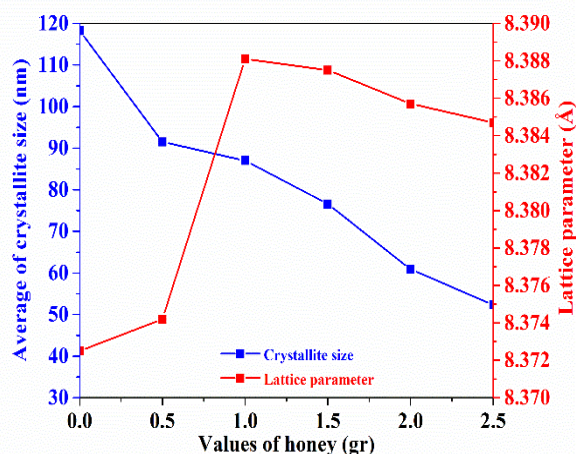
همان گونه که در نتایج ارائه شده در این جدول مشاهده می شود، با افزودن میزان عسل، اندازه بلورک ها به طور محسوسی کاهش می یابد، در حالی که چگالی نمونه ها، با افزودن عسل، تغییر محسوسی نمی کند. از سوی دیگر، پارامتر شبکه با افزودن عسل

به خوبی گویای این مطلب است. نکته مهم دیگر در خصوص این نمونه ها آن است که، در حضور مقادیر بالاتر عسل، شدت قله های مربوط به فاز فریت اسپینل تشکیل شده حتی قبل از مرحله پخت نیز افزایش می یابد که این موضوع نشان می دهد، در مرحله احتراق، عسل موجود مانند سوخت عمل می کند، به گونه ای که افزایش دمای احتراق کسر فاز فریت اسپینل متبلور شده را افزایش می دهد.



شکل ۴. بررسی تأثیر فرایند پخت در الگوهای XRD در حضور (الف) ۱ و (ب) ۲/۵ گرم عسل

به منظور بررسی تأثیر میزان عسل در مشخصه های ساختاری فاز فریت اسپینل تشکیل شده نمونه های تولید شده، در حضور مقادیر گوناگون عسل، توسط XRD آنالیز شدند که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، در تمام نمونه ها، فاز فریت اسپینل به خوبی و با خلوص بالا تشکیل شده است. به عبارت دیگر، مطابقت خوب



شکل ۶. تغییرات میانگین اندازه بلورک‌ها و پارامتر شبکه برحسب میزان عسل افزودنی

### ۳-۳-۳- مشاهدات ریزساختاری

به‌منظور بررسی تأثیر حضور عسل در شکل ظاهری و اندازه نانوذرات تشکیل‌شده، در شکل ۷، تصاویر FESEM نمونه‌های A، B، D و F ارائه شده است. در این شکل، توزیع اندازه ذرات و همچنین شکل هندسی آن‌ها به‌خوبی مشاهده می‌شود. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، یکی از مهم‌ترین مزایای روش سل-ژل تولید نانوذرات با اندازه ذرات همگن است که این موضوع در نتایج ارائه‌شده در شکل ۷ به‌خوبی نشان داده می‌شود. همچنین، در تصاویر ارائه‌شده در شکل ۷، مشاهده می‌شود که افزودن عسل به‌شدت در شکل نانوذرات تولیدی تأثیرگذار است، به‌گونه‌ای که شکل نانوذرات از حالت چندوجهی در حضور ۰/۵ گرم عسل (شکل ۷-الف) به حالت نیمه‌کروی در حضور ۱/۵ گرم عسل (شکل ۷-ب) تبدیل می‌شوند و در نهایت با افزایش مقدار عسل به ۲/۵ گرم شکل نانوذرات تولیدشده به حالت کروی (شکل ۷-ج) تغییر می‌کند. این تغییر می‌تواند ناشی از تغییر انرژی سطحی نانوذرات در حضور عسل باشد، به‌گونه‌ای که انرژی سطحی نانوذرات با افزودن عسل افزایش می‌یابد و در نتیجه شکل ذرات به شکلی هندسی با کمترین نسبت سطح به حجم (کروی شکل) انتقال می‌یابد.

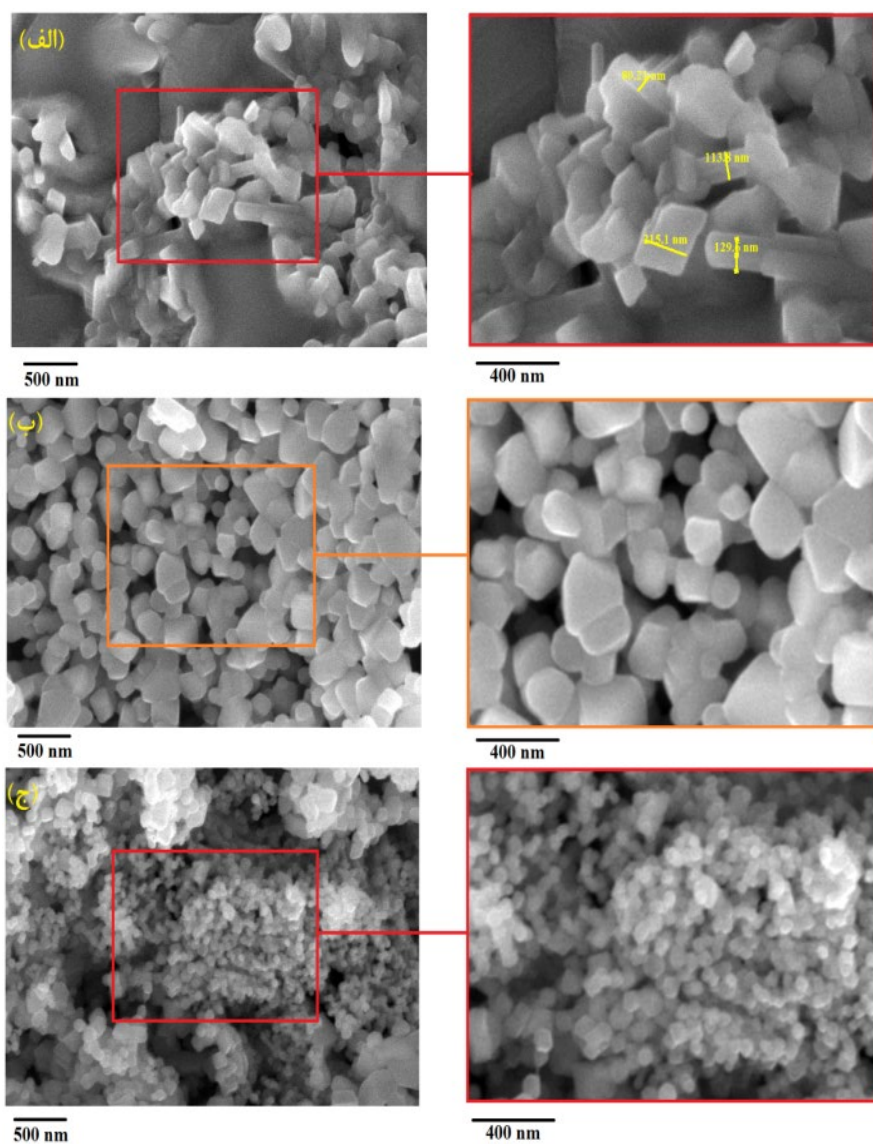
به‌منظور بررسی دقیق‌تر چگونگی توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های گوناگون به‌طور میانگین ۵ تصویر از هر نمونه انتخاب و با استفاده از نرم‌افزار MIP بررسی شدند و نتایج حاصل از آن در شکل ۸ ارائه شد.

در ابتدا افزایش می‌یابد، ولی در ادامه با افزودن مقادیر بیشتر عسل این پارامتر مجدداً کاهش می‌یابد. به‌منظور تأیید اندازه بلورک‌ها و پارامتر شبکه نانوذرات تولیدشده، الگوهای XRD به‌دست‌آمده تحت آنالیز ریتولد نیز قرار گرفتند که جهت مقایسه نتایج آن نیز در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، انطباق خوبی بین نتایج محاسبه‌شده با استفاده از روابط و آنالیز ریتولد برقرار است.

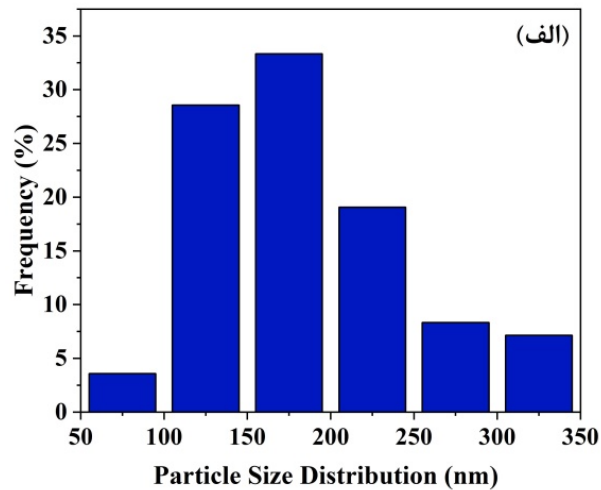
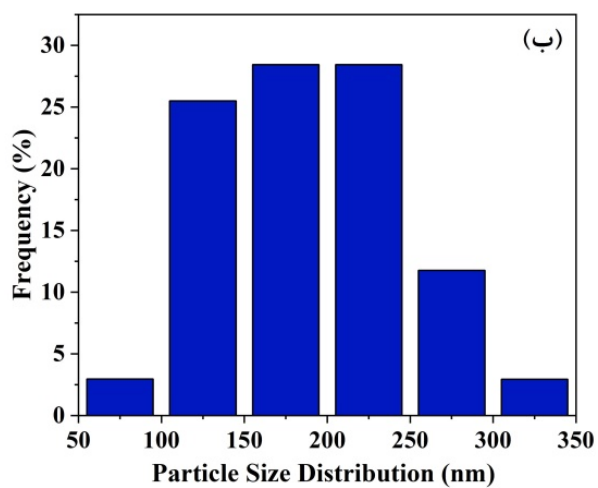
جدول ۲. پارامترهای ساختاری نانوذرات فریت کبالت تولیدشده

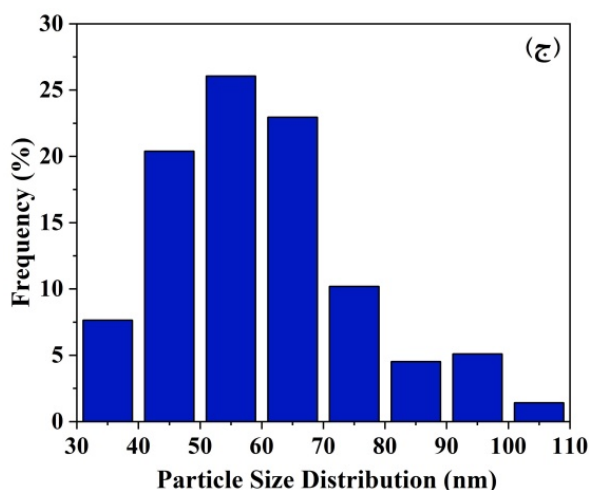
| کد نمونه | اندازه بلورک (nm) |        | پارامتر شبکه |        | چگالی (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|-------------------|--------|--------------|--------|----------------------------|
|          | رابطه ۱           | ریتولد | رابطه ۲      | ریتولد |                            |
| A        | ۹۰/۱              | ۱۱۸/۲  | ۸/۳۶۶        | ۸/۳۷۲  | ۵/۳۱                       |
| B        | ۸۵/۶              | ۹۱/۵   | ۸/۳۷۰        | ۸/۳۸۴  | ۵/۲۹                       |
| C        | ۸۱/۷              | ۸۷/۰   | ۸/۳۷۸        | ۸/۳۸۸  | ۵/۲۸                       |
| D        | ۶۵/۸              | ۷۶/۶   | ۸/۳۷۷        | ۸/۳۸۷  | ۵/۲۸                       |
| E        | ۶۰/۹              | ۵۶/۲   | ۸/۳۷۴        | ۸/۳۸۵  | ۵/۲۸                       |
| F        | ۵۲/۳              | ۴۱/۸   | ۸/۳۷۲        | ۸/۳۸۴  | ۵/۲۹                       |

در شکل ۶، تغییرات پارامتر شبکه و میانگین اندازه بلورک‌ها ارائه شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، افزودن عسل میانگین اندازه بلورک‌ها را به‌شدت کاهش می‌دهد، به‌گونه‌ای که از حدود ۱۱۸ (در نمونه بدون عسل) به حدود ۴۲ نانومتر (برای نمونه حاوی ۲/۵ گرم عسل) تغییر می‌کند. وجود عسل به‌منزله عاملی تثبیت‌کننده و ژل‌ساز با ساختاری سه‌بعدی می‌تواند رشد نانوذرات را محدود کند. از سوی دیگر، با افزودن عسل، پارامتر شبکه تحت تأثیر تغییر توزیع کاتیون‌ها در ابتدا افزایش و پس از آن مجدداً کاهش می‌یابد. تغییر پارامتر شبکه و حجم سلول واحد با افزایش مقدار عسل می‌تواند به‌دلیل جایگزینی کاتیون‌های  $\text{Co}^{2+}$  با شعاع یونی بزرگ‌تر ( $0.87 \text{ \AA}$ ) با کاتیون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  با شعاع یونی کوچک‌تر ( $0.64 \text{ \AA}$ ) باشد. به عبارت دیگر، جابه‌جایی جزئی یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  از سایت A به B همراه با انتقال متقابل تعداد معادل یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  از سایت B به A می‌تواند در تغییر پارامتر شبکه تأثیرگذار باشد [۳۱].



شکل ۷. تصاویر FESEM از نانوذرات تولیدشده در نمونه‌های (الف) B، (ب) D و (ج) F نشان‌دهنده نحوه توزیع اندازه نانوذرات و شکل ظاهری آن‌ها است

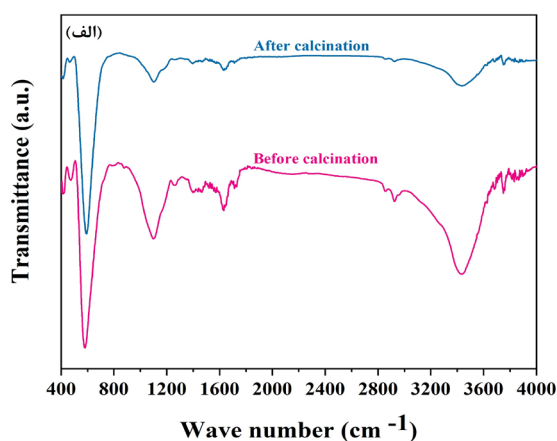




شکل ۸. نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات برای نمونه‌های (الف) B، (ب) D و (ج) F

### ۳-۴- بررسی‌های FTIR

با هدف بررسی تغییر ساختار مولکولی در مرحله پخت و همچنین تأثیر حضور عسل در ساختار مولکولی محصولات، از آنالیز FTIR استفاده شد. شکل ۹ طیف‌های FTIR مربوط به دو نمونه C و F را که به ترتیب حاوی ۱ و ۲/۵ گرم عسل بودند، نشان می‌دهد. ارتعاشات باند جذبی اکسیژن-فلز در طول موج‌های پایین در هر دو نمونه به خوبی مشاهده می‌شود. درواقع، دو قله در محدوده طول موج‌های پایین  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  و  $\sim 410-460 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی باندهای فلز-اکسیژن بازمی‌گردد. کاتیون‌های فلزی در داخل شبکه فاز فریت اسپینل در دو موقعیت هشت‌وجهی و چهاروجهی قرار می‌گیرند که مشاهده این دو قله نیز به این موضوع ارتباط می‌یابد. درواقع، ارتعاش کششی در موقعیت‌های چهاروجهی از باندهای موجود در موقعیت‌های هشت‌وجهی بیشتر است و لذا طول موج جذب‌های متفاوتی را از خود نشان می‌دهند. در ادامه این بخش، ماهیت این دو باند بیشتر بررسی می‌شوند.



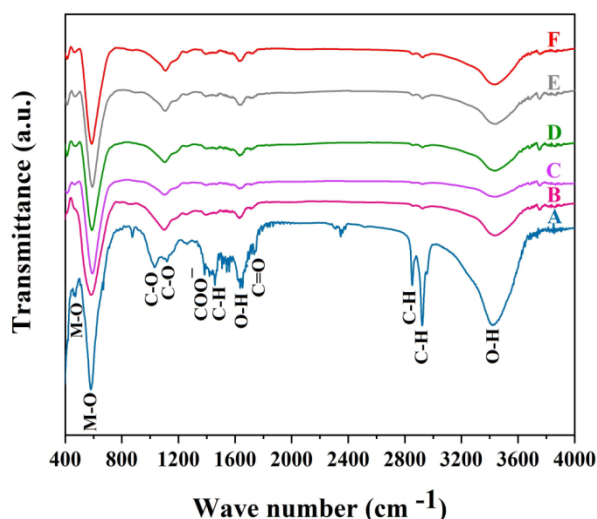
همچنین، نتایج حاصل از محاسبه میانگین اندازه ذرات برای این نمونه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. گفتنی است، به‌منظور مقایسه با نتایج حاصل از آنالیز ریتولد، میانگین اندازه نانوبلورک‌های محاسبه‌شده برای این نمونه‌ها توسط آنالیز ریتولد نیز در این جدول ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه‌شده در این جدول، به‌خوبی مشاهده می‌شود که اندازه نانوذرات و همچنین نانوبلورک‌ها با افزودن عسل هم‌زمان کاهش می‌یابند که این موضوع احتمال نظریه قفس توسط عوامل آلی موجود در عسل در طی مرحله ژل‌سازی را تقویت می‌کند.

علاوه بر این، همان‌طور که در نتایج ارائه‌شده در جدول ۳ مشاهده می‌شود، میانگین اندازه نانوذرات اندازه‌گیری‌شده توسط تصاویر FESEM از میانگین نانوبلورک‌های محاسبه‌شده با استفاده از الگوهای XRD به‌مراتب بزرگ‌تر است. ذکر این نکته مهم است که هر ذره با تجمع تعداد زیادی بلورک تشکیل می‌شود. لذا بدیهی است که مقادیر محاسبه‌شده برای نانوذرات با مقادیر به‌دست‌آمده برای نانوبلورک‌ها تفاوت داشته باشد.

جدول ۳. مقایسه متوسط اندازه نانوذرات به‌دست‌آمده با استفاده از تصاویر FESEM با اندازه نانوبلورک‌های محاسبه‌شده توسط آنالیز ریتولد

| کد نمونه | میانگین اندازه نانوذرات (nm) | میانگین اندازه نانوبلورک‌ها (nm) |
|----------|------------------------------|----------------------------------|
| B        | ۱۸۸/۹                        | ۹۱/۵                             |
| D        | ۱۸۴/۶                        | ۷۶/۶                             |
| F        | ۶۱/۷                         | ۴۱/۸                             |

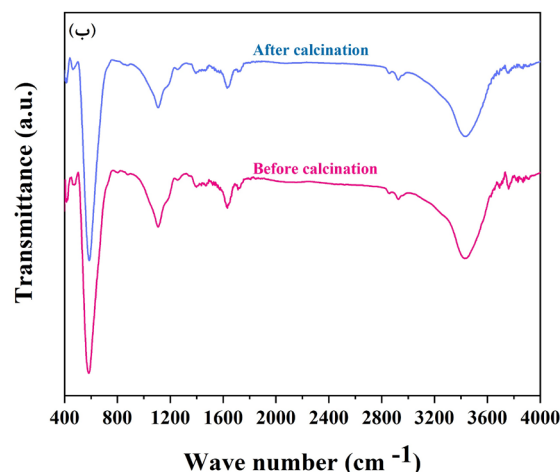
به پیوند بین یون‌های اکسیژن و کاتیون‌های آهن در موقعیت‌های چهاروجهی (Mtetra-O) در عدد موج  $600\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند، درحالی‌که تأثیر ارتعاش پیوندها بین یون‌های اکسیژن و کاتیون‌های آهن در موقعیت‌های هشت‌وجهی (Mocta-O) در عدد موج  $460\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. همچنین، در محدوده عدد موج  $410\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  قله مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای بین یون‌های اکسیژن و کاتیون‌های کبالت در فضاهای هشت‌وجهی مشاهده می‌شود [۳۳ و ۳۴]. ازاین‌رو، تشکیل پیوندهای بین فلز و اکسیژن (M-O) و در نتیجه تشکیل فاز فریت در تمام نمونه‌ها توسط این طیف‌ها تأیید می‌شود که با نتایج به‌دست آمده در بخش‌های قبلی همخوانی خوبی دارد.



شکل ۱۰. طیف FTIR از نانوذرات فریت کبالت تولیدشده در حضور مقادیر گوناگون عسل

ذکر این نکته مهم است که موقعیت دو قله مربوط به باندهای فلز - اکسیژن به‌نوعی بیانگر توزیع کاتیونی در فاز فریت اسپینل است و به‌واسطه بررسی تغییرات موقعیت آن‌ها می‌توان اطلاعات خوبی درخصوص نحوه تغییرات توزیع کاتیونی با افزودن عسل به دست آورد و در مقالات متعددی نیز این موضوع بررسی شده است [۳۵ و ۳۶]. ازاین‌رو، در جدول ۴، موقعیت مربوط به این دو قله در نمونه‌های گوناگون ارائه شده است.

در شکل ۱۱ نیز، منحنی تغییرات مربوط به موقعیت‌های پیوندهای فلز - اکسیژن در فضاهای چهاروجهی و هشت‌وجهی برحسب مقادیر مختلف عسل رسم شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزودن عسل، شدت موقعیت این



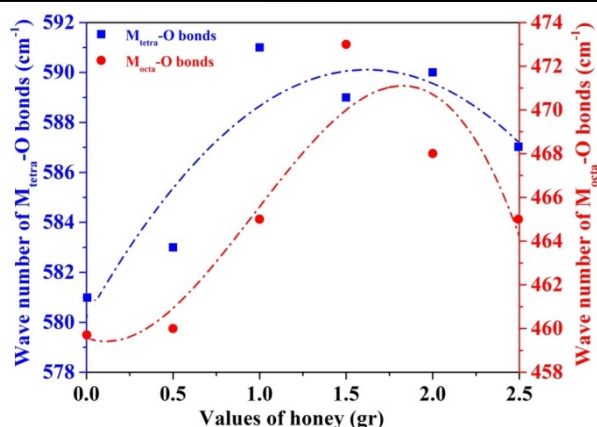
شکل ۹. مقایسه طیف FTIR نمونه‌های حاوی (الف) ۱ و (ب) ۲/۵ گرم عسل قبل و بعد از عملیات کلسینه‌کردن

نکته مهم دیگری که در شکل ۹ مشاهده می‌شود حضور باندهای مولکولی متعدد در نمونه‌های قبل از فرایند پخت است، درحالی‌که بیشتر آن‌ها بعد از انجام این فرایند حذف می‌شوند. درواقع، این باندها به پیوندهای آلی موجود در مواد مانند پیوندهای موجود در نیترات‌ها و اسید سیتریک بازمی‌گردند که بیشتر آن‌ها در حین فرایند پخت حذف می‌شوند، درحالی‌که شدت قله‌های مربوط به فلز - اکسیژن در هنگام فرایند پخت تغییر چندانی نمی‌کنند. این موضوع نشان می‌دهد که این باندها در پیش‌ماده‌ای که در نتیجه سوختن ژل حاصل شده است تشکیل شده‌اند. همچنین، مقایسه دو شکل ۹- (الف) و (ب) به‌خوبی نشان می‌دهد که با افزودن مقدار عسل، به میزان ۲/۵ گرم، حضور باندهای مربوط به پیوندهای آلی باقی‌مانده در محصولات پس از فرایند پخت افزایش می‌یابد. این موضوع اثبات می‌کند که افزودن بیش از حد عسل می‌تواند باعث افت کیفیت محصول نهایی شود.

به‌منظور بررسی تأثیر میزان عسل در محصولات تولیدشده، تمام نمونه‌ها بعد از مرحله پخت تحت آنالیز FTIR قرار گرفتند که در شکل ۱۰ نتایج حاصل از آن نشان داده شده است.

همان‌گونه که اشاره شد، طیف FTIR فریت‌های اسپینل از دو باند جذبی خاص در محدوده  $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  تشکیل می‌شود که به لرزش باند ترکیبات بین‌فلزی از جمله پیوند بین یون‌های اکسیژن و کاتیون‌های فلزی در موقعیت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی مربوط است [۳۲]. ارتعاش‌های کششی مربوط





شکل ۱۱. منحنی تغییرات مربوط به موقعیت‌های پیوندهای فلز - اکسیژن در فضاهای چهاروجهی و هشت‌وجهی برحسب مقادیر گوناگون عسل

### ۳-۵- خواص مغناطیسی

خواص مغناطیسی یک ماده مغناطیسی، علاوه بر ماهیت ذاتی آن ماده، تحت تأثیر عوامل دیگری مانند اندازه ذرات، چگالی عیوب ساختاری، نوع فرایند تولید و عوامل افزودنی است. در پژوهش حاضر، برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها و مشاهده رفتار مغناطیسی آن‌ها در حضور مقادیر گوناگونی از عسل، از آزمون VSM استفاده شد. در شکل ۱۲، منحنی‌های پسماند نمونه‌های تولیدشده در حضور مقادیر گوناگونی از عسل ارائه شده است. همچنین، مقادیر پارامترهای مغناطیسی شامل نیروی پسماندزاد مغناطیسی، مغناطش اشباع و مغناطش باقی‌مانده نیز، که از این منحنی‌ها استخراج شدند، در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که در منحنی‌های پسماند ارائه‌شده در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، تمام نمونه‌ها رفتار فرومغناطیس از خود نشان می‌دهند و تنها تفاوت آن‌ها در مقادیر مشخصه‌های مغناطیسی است، به‌طوری که میزان  $M_s$  و  $H_c$  در آن‌ها به ترتیب در محدوده ۱۵۷۹-۶۰۹ اورستد و ۷۵/۸۰ emu/g-۶۵/۵۴ تغییر می‌کنند. مقدار  $M_s$  از ۶۵/۵۴ emu/g در نمونه فاقد عسل به ۷۵/۸۰ emu/g در نمونه حاوی یک گرم افزایش می‌یابد، درحالی‌که این پارامتر با افزودن مقادیر بیشتری از عسل کاهش چشمگیری می‌یابد. این افزایش در  $M_s$  با افزودن عسل را می‌توان به قراردادن یون‌هایی با گشتاور مغناطیسی بزرگ به جای یون‌هایی با گشتاور مغناطیسی کوچک در موقعیت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی نسبت داد. به عبارت دیگر، ترجیح توزیع کاتیون‌های فلزی در نمونه‌ها می‌تواند عامل اصلی تغییر

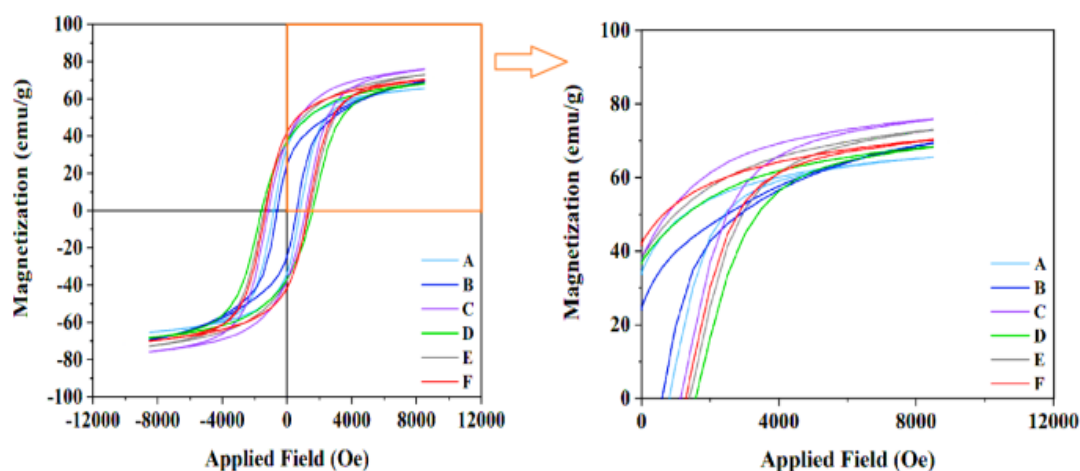
دو قله تغییر می‌کند، به‌گونه‌ای که در ابتدا، با افزودن عسل، هر دو موقعیت به سمت عدد موج‌های بالاتر منتقل می‌شوند و سپس، با افزودن مقادیر بیشتر این عامل افزودنی، مجدداً عدد موج مربوط به قله‌ها کاهش می‌یابد. در طیف FTIR ارائه‌شده در شکل ۱۰، علاوه بر قله‌های مربوط به پیوندهای فلز - اکسیژن، قله‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود. برای مثال، دو قله پهن در عدد موج  $3400 \sim$  و  $1630 \sim \text{cm}^{-1}$  به ترتیب به حالت‌های کششی و خمشی مولکول‌های آب اختصاص داده می‌شود [۳۷]. قله‌های واقع‌شده در عدد موج‌های ۱۴۵۰، ۲۸۵۰ و  $2900 \sim \text{cm}^{-1}$  به ترتیب نشان‌دهنده خمش، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های  $\text{CH}_2$  هستند [۳۸]. همان‌طور که نشان داده شده است، با افزودن عسل، شدت قله‌های مربوط به این گروه‌های عاملی به شدت کاهش یافته است. همچنین، حالت‌های ارتعاش گروه کربوکسیلات ( $\text{COO}^-$ ) در محدوده طول موج‌های ۱۱۰۰، ۱۲۵۰ و  $1730 \sim \text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که به ترتیب به خمش و کشش ارتعاشی C-O و کشش پیوند C=O ارتباط دارد [۳۹ و ۴۰]. از سوی دیگر، قله‌های مشاهده شده در عدد موج‌های ۱۳۸۰ و  $1730 \sim \text{cm}^{-1}$  ممکن است به ترتیب نشان‌دهنده گروه‌های  $\text{COO}^-$  متقارن و نامتقارن سیتریک اسید باشند. علاوه بر این، یک باند منفرد در نمونه A در  $1020 \sim \text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی C-O از گروه‌های کربوکسیلات یا استر باشد.

جدول ۴. موقعیت‌های مربوط به پیوندهای فلز - اکسیژن در فضاهای چهاروجهی و هشت‌وجهی در حضور مقادیر گوناگون عسل

| کد نمونه | عدد موج مربوط به فضای قرارگیری کاتیون‌های آهن ( $\text{cm}^{-1}$ ) |          |
|----------|--------------------------------------------------------------------|----------|
|          | چهاروجهی                                                           | هشت‌وجهی |
| A        | ۵۸۱                                                                | ۴۶۰      |
| B        | ۵۸۳                                                                | ۴۶۰      |
| C        | ۵۹۱                                                                | ۴۶۵      |
| D        | ۵۸۹                                                                | ۴۷۳      |
| E        | ۵۹۰                                                                | ۴۶۸      |
| F        | ۵۸۷                                                                | ۴۶۵      |



مغناطیسی تأثیرگذار است. گفتنی است که در نانوذرات مغناطیسی در مقایسه با نمونه حجیم مغناطش اشباع کمتر است که دلیل اصلی آن افزایش نسبت تعداد اتم‌های سطحی به حجمی است. مغناطش اشباع به دست آمده در این مطالعه مطلوب‌تر از سایر مطالعه‌های قبلی است و این موضوع نشان می‌دهد که حضور عسل نقش مثبتی در این زمینه ایفا می‌کند.



شکل ۱۲. منحنی‌های پسماند نمونه‌های تولید شده در حضور مقادیر گوناگونی از عسل

جدول ۵. پارامترهای مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت استخراج شده

از منحنی‌های پسماند

| کد نمونه | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|----------|---------------|---------------|------------|
| A        | ۶۵/۵۴         | ۳۳/۹۷         | ۸۲۰/۴۷     |
| B        | ۶۹/۴۶         | ۲۴/۴۴         | ۶۰۹/۳۵     |
| C        | ۷۵/۸۰         | ۳۷/۶۹         | ۱۱۵۶/۴۲    |
| D        | ۶۸/۴۲         | ۳۶/۹۷         | ۱۵۷۹/۴۱    |
| E        | ۷۲/۸۷         | ۳۸/۰۰         | ۱۴۱۰/۸۷    |
| F        | ۷۰/۱۰         | ۴۲/۱۲         | ۱۳۱۰/۹۸    |

جدول ۶. مقایسه نتایج به دست آمده در این پژوهش با سایر

پژوهش‌های قبلی

| عامل/عوامل افزودنی     | $M_s$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) | مرجع       |
|------------------------|---------------|------------|------------|
| آگارز                  | ۷۱-۶۷         | ۹۹۸-۱۰۷۶   | [۲۶]       |
| سرکه سیب               | ۵۹-۴۶         | ۸۲۶-۱۰۳۸   | [۲۵]       |
| نشاسته سیب‌زمینی       | ۶۵            | ۴۷         | [۴۱]       |
| پلی‌وینیل الکل         | ۹۶-۷۸         | ۹۶۱-۱۱۱۴   | [۴۲]       |
| پلی‌اتیلن گلیکول، اوره | ۵۸-۵۱         | ۳۱۱-۲۱۱    | [۴۳]       |
| اتیلن گلیکول و آگارز   | ۷۲-۶۱         | ۱۱۳۳-۱۲۸۸  | [۳۴]       |
| عسل                    | ۷۲-۶۵         | ۱۵۸۰-۶۰۹   | پژوهش حاضر |

این پارامتر در نظر گرفته شود. البته، باید در نظر داشت که کرنش شبکه و هرگونه بی‌نظمی ساختاری دیگر نیز می‌تواند باعث کاهش این پارامتر مغناطیسی شود. همچنین، کاهش اندازه دانه‌ها و در نتیجه افزایش نسبت تعداد اتم‌های سطحی به حجمی نیز می‌تواند به کاهش این پارامتر مغناطیسی منجر شود. آنچه مسلم است این است که مجموعه‌ای از عوامل گوناگون در این پارامتر

از سوی دیگر،  $H_c$  به منزله یک خاصیت مغناطیسی مهم، از خواص ساختاری متنوعی از قبیل اندازه بلورک‌ها، ساختار حوزه‌های مغناطیسی، کرنش شبکه و ناهمسانگردی بلوری تأثیر می‌پذیرد. افزون بر این، اندازه بلورک‌ها/دانه‌ها یکی از مؤثرترین پارامترهای تأثیرگذار در  $H_c$  شناخته می‌شود. به طور کلی، با کاهش اندازه بلورک‌ها/دانه‌ها،  $H_c$  افزایش می‌یابد. نتایج بررسی‌های ساختاری و ریزساختاری به خوبی نشان داد که با افزایش میزان عسل، به ترتیب، اندازه نانوبلورک‌ها و دانه‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه انتظار می‌رود نیروی پسماندزاد مغناطیسی نیز افزایش یابد. همان‌گونه که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، با افزودن عسل و کاهش اندازه دانه‌ها/بلورک‌ها، نیروی پسماندزاد مغناطیسی به طور کلی افزایش می‌یابد، هرچند این پارامتر در دو نمونه E و F کاهش جزئی پیدا می‌کند.

همچنین، خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت تولید شده در این پژوهش با سایر پژوهش‌ها در جدول ۶ مقایسه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، خواص به دست آمده در این پژوهش در مقایسه با سایر پژوهش‌های قبلی به مراتب شرایط مطلوب‌تری دارد.

## ۴- نتیجه‌گیری

## مراجع

1. Routray, K. L., Saha, S., Behera, D., "Green synthesis approach for nano sized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  through aloe vera mediated sol-gel auto combustion method for high frequency devices", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 224, (2018), 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.11.073>
2. Mammo, T. W., Kumari, C. V., Margarette, S. J., Ramakrishna, A., Vemuri, R., Shankar Rao, Y. B., Vijaya Prasad, K. L., Ramakrishna, Y., Murali, N., "Synthesis, structural, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite nanomaterial prepared by sol-gel autocombustion technique", *Physics B Condensed Matter*, Vol. 581, (2020), 411769. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411769>
3. Yáñez-Vilar, S., Sánchez-Andújar, M., Gómez-Aguirre, C., Mira, J., Señaris-Rodríguez, M. A., Castro-García, S., "A simple solvothermal synthesis of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Mn, Co and Ni) nanoparticles", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, No. 10, (2009), 2685-2690. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.028>
4. Vinosha, P. A., Manikandan, A., Preetha, A. C., Dinesh, A., Slimani, Y., Almessiere, M. A., Baykal, A., Xavier, B., Nirmala, G. F., "Review on recent advances of synthesis, magnetic properties, and water treatment applications of cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 34, No. 4, (2021), 995-1018. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05854-6>
5. Amiri, S., Shokrollahi, H., "The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 33, No. 1, (2013) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>
6. 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", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 434, (2017), 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.023>
7. Al-Anazi, A., Abdelraheem, W. H., Han, C., Nadagouda, M. N., Sygellou, L., Arfanis, M. K., Falaras, P., Sharma, V. K., Dionysiou, D. D., "Cobalt ferrite nanoparticles with controlled composition- peroxymonosulfate mediated degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 221, (2018), 266-279. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.054>
8. Ghosh, B. K., Moitra, D., Chandel, M., Lulla, H., Ghosh, N. N., "Ag nanoparticle immobilized mesoporous  $\text{TiO}_2$ -cobalt ferrite nanocatalyst: A highly active, versatile, magnetically separable and reusable catalyst", *Materials Research Bulletin*, Vol. 94, (2017), 361-370. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.06.015>
9. Falsafi, F., Hashemi, B., Mirzaei, A., Fazio, E., Neri, F., Donato, N., Leonardi, S. G., Neri, G., "Sm-doped cobalt ferrite nanoparticles: A novel sensing material for conductometric hydrogen leak sensor", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 1, (2017), 1029-1037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.035>
10. Joshi, S., Kamble, V. B., Kumar, M., Umarji, A. M., Srivastava, G., "Nickel substitution induced effects on gas sensing properties of cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 654, (2016), 460-466. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.119>
11. Jassal, V., Shanker, U., Shankar, S., "Synthesis, characterization and applications of nano-structured metal hexacyanoferrates: A review", *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 2, No. 128, (2015), 2. <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000128>
12. Vamvakidis, K., Mourdikoudis, S., Makridis, A., Paulidou, E., Angelakeris, M., Dendrinos-Samara, C., "Magnetic hyperthermia efficiency and MRI contrast sensitivity of colloidal soft/hard ferrite nanoclusters", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 511, (2018), 101-109. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.001>
13. Shahbahrani, B., Rabiee, S. M., Shidpoor, R., "An overview of cobalt ferrite core-shell nanoparticles for magnetic hyperthermia applications", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 1, (2020), 1-15. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.105923>
14. Safi, R., Ghasemi, A., Shoja-Razavi, R., Tavousi, M., "The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite",

در این پژوهش، تأثیر حضور عسل در نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت تولیدشده به روش سل - ژل احتراقی بررسی شد که از مهم‌ترین نتایج این پژوهش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- در حضور عسل، فاز فریت اسپینل با خلوص بالا و بدون حضور هیچ‌گونه ناخالصی تولید شد و عسل به‌منزله یک عامل پایدارکننده ژلی نقش‌آفرینی کرد، به‌گونه‌ای که ساختار سه‌بعدی مولکول‌های آلی موجود در این ماده طبیعی با ایجاد قفس‌هایی مانع از رشد هسته‌های اولیه شد و از این رو، با افزودن این عامل، اندازه نانوذرات تولیدشده کاهش چشمگیری یافت.
- بررسی‌های ریزساختاری انجام‌شده نشان داد که انرژی سطحی نانوذرات تولیدشده با افزودن عسل تغییر می‌کند و، متناسب با آن، نانوذراتی با شکل ظاهری متفاوت نیز تولید می‌شود. حضور این عامل، با افزایش انرژی سطحی، نانوذرات را افزایش داد و لذا شکل ظاهری آن‌ها به حالت کروی متمایل شد.
- همچنین، عسل نقش سوخت را نیز در هنگام فرایند پخت ایفا کرد. در حضور این عامل، حرارت تولیدشده در حین فرایند پخت افزایش یافت. این موضوع باعث کاهش شدت قله‌های FTIR مربوط به گروه‌های عاملی آلی باقی‌مانده پس از فرایند پخت شد.
- کاهش اندازه نانوذرات فریت کبالت تولیدشده در نتیجه افزودن عسل باعث افزایش نیروی پسماندزدای مغناطیسی شد، به‌گونه‌ای که در حضور تنها ۱/۵ گرم عسل این پارامتر مغناطیسی به حدود ۱۵۸۰ اورستد افزایش یافت.
- همچنین، کاهش شدت حضور گروه‌های عاملی آلی در نتیجه حضور عسل باعث افزایش نسبی مغناطش اشباع در فریت کبالت شد. در حضور یک گرم عسل، این پارامتر مغناطیسی به حدود ۷۵/۸۰ emu/g افزایش پیدا کرد.

## ۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه یزد و به‌طور خاص آزمایشگاه سنتز مواد پیشرفته این دانشگاه به‌دلیل فراهم‌آوردن امکانات لازم برای انجام این پروژه تشکر به عمل می‌آورند.

- Science*, Vol. 514, (2018), 723-732. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.083>
29. Jaafari, Z., Seifoddini, A., Hasani, S., Rezaei-Shahreza, P., "Kinetic analysis of crystallization process in  $[(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}]_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0.1$  at.%) BMG", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 134, No. 3, (2018), 1565-1574. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7372-y>
  30. Imanipour, P., Hasani, S., Seifoddini, A., Farnia, A., Karimabadi, F., Jahanbani-Ardakani, K., Davar, F., "The possibility of vanadium substitution on Co lattice sites in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by sol-gel autocombustion method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 95, No. 1, (2020), 157-167. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05316-w>
  31. Yadav, R. S., Havlica, J., Kuřitka, I., Kozakova, Z., Palou, M., Bartoničková, E., Boháč, M., Frajkorová, F., Masilko, J., Kalina, L., Hajdúchová, M., Enev, V., Wasserbauer, J., "Magnetic properties of dysprosium-doped cobalt ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel auto-combustion method", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 28, No. 7, (2015), 2097-2107. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3009-6>
  32. Samoilă, P., Cojocaru, C., Sacarescu, L., Dorneanu, P. P., Domocos, A. A., Rotaru, A., "Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel autocombustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 202, (2017), 21-32. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.012>
  33. Dippong, T., Levei, E. A., Cadar, O., Deac, I. G., Diamandescu, L., Barbu-Tudoran, L., "Effect of nickel content on structural, morphological and magnetic properties of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 786, (2019), 330-340. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.363>
  34. Hashemi, S. M., Hasani, S., Ardakani, K. J., Davar, F., "The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 492, (2019), 165714. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165714>
  35. Amaliya, A. P., Anand, S., Pauline, S., "Investigation on structural, electrical and magnetic properties of titanium substituted cobalt ferrite nanocrystallites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 467, (2018), 14-28. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.058>
  36. Ali, M. B., El Maalam, K., El Moussaoui, H., Mounkachi, O., Hamedoun, M., Masrour, R., Hlil, E. K., Benyoussef, A., "Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co-Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 398, (2016), 20-25. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.097>
  37. Lynda, I., Durka, M., Dinesh, A., Manikandan, A., Jaganathan, S. K., Baykal, A., Antony, S. A., "Enhanced magneto-optical and photocatalytic properties of ferromagnetic  $\text{Mg}_{1-y}\text{Ni}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) spinel nano-ferrites", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 31, No. 11, (2018), 3637-3647. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4623-x>
  38. Mirzaee, S., Shayesteh, S. F., Mahdavi, S., "Anisotropy investigation of cobalt ferrite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol matrix: A Monte Carlo study", *Polymer*, Vol. 55, No. 16, (2014), 3713-3719. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.039>
  39. Saravanakumar, B., Rani, B. J., Ravi, G., Thambidurai, M., Yuvakkumar, R., Yuvakkumar, "Reducing agent ( $\text{NaBH}_4$ ) dependent structure, morphology and magnetic properties of nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanorods", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 428, (2016), 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.017>
  40. Gharagozlou, M., "Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 486, No. 1-2, (2009), 660-665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.025>
  41. Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., Bartoničková, E., Boháč, M., Frajkorová, F., Masilko, J., Zmrzlý, M., Kalina, L., Hajdúchová, M., Enev, V., "Magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 396, (2015), 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.022>
  15. Avazpour, L., Toroghinejad, M. R., Shokrollahi, H., "Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG precursor-based route and their magnetic properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 637, (2015), 497-503. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.041>
  16. Ngo, T. P. H., Le, T. K., "Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powder as photo-fenton catalysts in the presence of oxalic acid", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 88, No. 1, (2018), 211-219. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>
  17. Nikmanesh, H., Eshraghi, M., "Cation distribution, magnetic and structural properties of  $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ : Effect of calcination temperature and chromium substitution", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 471, (2019), 294-303. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.102>
  18. Imanipour, P., Hasani, S., Seifoddini, A., Farnia, A., Karimabadi, F., Jahanbani-Ardakani, K., Davar, F., "The possibility of vanadium substitution on Co lattice sites in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by sol-gel auto combustion method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 95, No. 1, (2020), 157-167. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05316-w>
  19. Shobana, M. K., Kwon, H., Choe, H., "Structural studies on the yttrium-doped cobalt ferrite powders synthesized by sol-gel combustion method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, No. 14, (2012), 2245-2248. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.110>
  20. Imanipour, P., Hasani, S., Seifoddini, A., Nabielek, M., "Synthesis and characterization of zinc and vanadium co-substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by using the sol-gel auto-combustion method", *Nanomaterials*, Vol. 12, No. 5, (2022), 752. <https://doi.org/10.3390/nano12050752>
  21. Topkaya, R., Kurtan, U., Junejo, Y., Baykal, A., "Sol-gel auto combustion synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /1-methyl-2-pyrrolidone nanocomposite with ethylene glycol: Its magnetic characterization", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 9, (2013), 3247-3253. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.071>
  22. Sivakumar, M., Kanagesan, S., Suresh Babu, R., Jesurani, S., Velmurugan, R., Thirupathi, C., Kalaivani, T., "Synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powder via PVA assisted sol-gel process", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 23, No. 5, (2012), 1045-1049. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0545-0>
  23. Sumathi, S., Nehru, M., "Synthesis, characterization, and influence of fuel on dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 29, No. 9, (2016), 1317-1323. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3416-3>
  24. Sun, J., Wang, Z., Wang, Y., Zhu, Y., Shen, T., Pang, L., Wei, K., Li, F., "Synthesis of the nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite thin films by a novel sol-gel method using glucose as an additional agent", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 177, No. 2, (2012), 269-273. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.12.017>
  25. Afshari, M., Rouhani Isfahani, A. R., Hasani, S., Davar, F., Jahanbani Ardakani, K., "Effect of apple cider vinegar agent on the microstructure, phase evolution, and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 16, No. 4, (2019) 1612-1621. <https://doi.org/10.1111/ijac.13224>
  26. Rouhani, A. R., Esmaeil-Khanian, A. H., Davar, F., Hasani, S., "The effect of agarose content on the morphology, phase evolution, and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by sol-gel autocombustion method", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 15, No. 3, (2018), 758-765. <https://doi.org/10.1111/ijac.12832>
  27. 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", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2022), 1-4. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11391-8>
  28. Ansari, F., Sobhani, A., Salavati-Niasari, M., "Simple sol-gel synthesis and characterization of new  $\text{CoTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents", *Journal of Colloid and Interface*

- 
43. Prabhakaran, T., Mangalaraja, R. V., Denardin, J. C., Varaprasad, K., "The effect of capping agents on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, No. 14, (2018), 11774-11782. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9276-9>
- Vol. 378, (2015), 190-199.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027>
42. Sivakumar, M., Kanagesan, S., Chinnaraj, K., Suresh Babu, R., Nithiyanantham, S., "Synthesis, characterization and effects of citric acid and PVA on magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 23, (2013), 439-445. <https://doi.org/10.1007/s10904-012-9801-x>