

مروری بر فرایند سنتز پلی ال نانوذرات مغناطیسی کاربرد کبالت

مهدی کبریایی نوش آبادی^{*}، علی قاسمی^۱، محمدرضا لقمان استرکی^۱، شهاب ترکیان^۱^۱ گروه مهندسی مواد، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران**An overview of the polyol synthesis process of cobalt carbide magnetic nanoparticles**Mahdi Kebriyai nosh abadi^{*1}, Ali Ghasemi¹,
Mohammad Reza Loghman -Estarki¹, Shahab
Torkian¹¹ Materials Engineering Department, Materials
Science and Advanced Materials of
Electromagnetics University Complex, Malek Ashtar
University of Technology, Shahin Shahr, Iran**Abstract**

This review explores the synthesis of cobalt carbide nanoparticles through a polyol reduction method, highlighting their acicular morphology, cluster assembly, and magnetic properties. The study reveals room temperature coercivities exceeding 3.4 kOe and maximum energy products surpassing 20 kJ m⁻³. The composition of Co₃C and Co₂C phases, along with factors such as particle size and morphology, crucially influences permanent magnet characteristics. The acicular shape enhances coercivity and offers potential for particle alignment in nanocomposite cores. However, limitations arise at elevated temperatures due to irreversible dissociation. Further investigation into optimizing particle size, chemistry, and morphology is warranted. Additionally, the polyol process with PVP is shown to induce the formation of Co₃C-structured Co carbide particles with enhanced coercivity. The use of hydroxide and chloride anions in the polyol process yields exchange-coupled cobalt-carbide nanocomposites and single-phase Co₂C nanoparticles, each exhibiting distinct magnetic properties. Synthesis under a high external magnetic field results in cobalt-cobalt carbide microwires with controlled morphology and composition. The study also demonstrates the successful synthesis of cobalt carbide magnetic nanoparticles via a modified polyol process without rare-earth catalysts, showcasing promising magnetization and coercivity values at room temperature. The influence of reaction parameters, such as temperature, hydroxyl ion concentrations, and duration, on the crystallographic structure and magnetic properties is elucidated.

Keywords: Synthesis of polyol, cobalt carbide, permanent magnets, Magnetic nanoparticles**Received:** 08/07/2023**Accepted:** 12/09/2023**چکیده**

این مقاله سنتز نانوذرات کاربرد کبالت را از طریق روش احیا پلی ال بررسی می‌کند و مورفولوژی سوزنی و خواص مغناطیسی آنها را مورد بررسی قرار می‌دهد. این مطالعه وادارندگی در دمای اتاق بیش از 3.4 kOe و مغناطش اشباع بیش از 20 kJm⁻³ را نشان می‌دهد. ترکیب فازهای Co₃C و Co₂C، همراه با عواملی مانند اندازه ذرات و مورفولوژی، بر ویژگی‌های آهنربایی دائمی تأثیر می‌گذارند. با این حال، محدودیت‌هایی در دماهای بالا به دلیل تجزیه غیرقابل برگشت ایجاد می‌شوند. علاوه بر این در فرآیند پلیول با PVP نشان داده شده است که باعث ایجاد ذرات کاربرد کبالت با ساختار Co₃C با وادارندگی بیشتر می‌شود استفاده از آنیون‌های هیدروکسید و کلرید در فرآیند پلی ال، نانوکامپوزیت‌های کبالت-کاربید و نانوذرات تک فاز Co₂C را به همراه دارد که هر کدام خواص مغناطیسی متمایزی از خود نشان می‌دهند. سنتز تحت یک میدان مغناطیسی خارجی بالا منجر به تولید میکروسیم‌های کاربرد کبالت-کبالت با مورفولوژی و ترکیب کنترل شده می‌شود این مطالعه همچنین سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات مغناطیسی کاربرد کبالت را از طریق یک فرآیند پلی ال اصلاح شده بدون کاتالیزورهای حاکی کمیاب نشان می‌دهد که مقادیر مغناطش و وادارندگی مناسبی را در دمای اتاق به نشان می‌دهد. همچنین تأثیر پارامترهای واکنش، مانند دما، غلظت یون هیدروکسید، و مدت زمان، بر ساختار کریستالوگرافی و خواص مغناطیسی نیز بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: سنتز پلی ال، کاربرد کبالت، آهنرباهای دائمی، نانو ذرات مغناطیسی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۲۱

^{*} نویسنده مسئول: مهدی کبریایی نوش آبادی

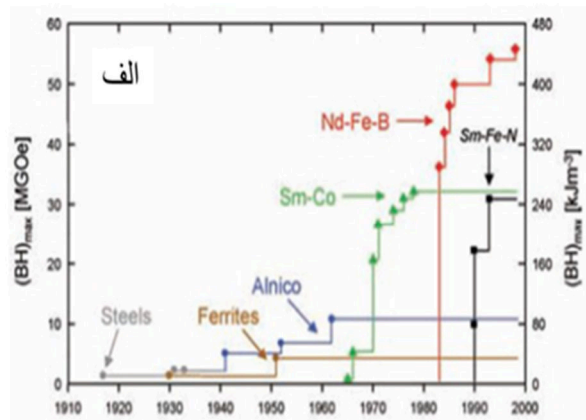
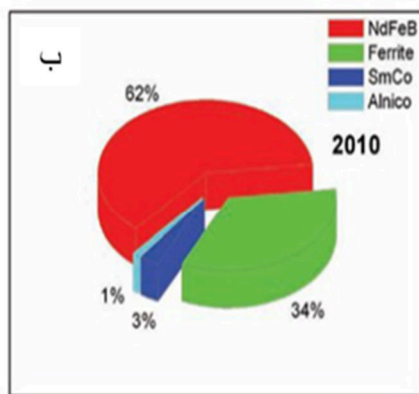
نشانی: اصفهان، شاهین شهر، مجتمع علم مواد و مواد پیشرفته الکترومغناطیس، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

پست الکترونیکی: mahdikebriyai@gmail.com

۱. مقدمه

آهنرباهای $Nd_2Fe_{14}B$ آن را به پرمصرف‌ترین ماده مغناطیسی دائمی در جهان تبدیل کرده است. یکی از مشکلات اصلی استفاده از آهنرباهای با عناصر خاکی کمیاب قیمت بسیار بالای آنها است. در چند سال گذشته، قیمت عناصر خاکی کمیاب نزدیک به ۱۰ برابر افزایش یافته است [۲]. این مشکل بهانه‌ای شد تا جستجو و تحقیق پیرامون موادی که بیش از این به علت کارایی بیشتر مغناطیس‌های عناصر نادر خاکی رها شده بودند از سرگرفته شود تا جایی که موتورهای از جنس مغناطیس دائمی توانستند کارآمدتر از موتورهای القایی در به‌کارگیری در موادی که هم وزن یکدیگر بودند، باشند. رایج‌ترین آهنرباهای دائمی عاری از عناصر خاکی کمیاب، اکسیدهای آهن دوپ شده (فریت‌ها) و آلیاژهای Al-Ni-Co (AlNiCo) هستند [۵،۶] همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، آهنرباهای مبتنی بر فریت از پرکاربردترین آهنرباهای دائمی هستند که علت آن قیمت پایین‌تر نسبت به آهنرباهای با عناصر خاکی کمیاب است. باین‌حال، خواص مغناطیسی دائمی آهنرباهای مبتنی بر فریت ۹ برابر کمتر از آهنرباهای $Nd_2Fe_{14}B$ کارآمد است. آهنرباهای AlNiCo در مقایسه با آهنرباهای فریتی دارای خواص مغناطیسی بهتری هستند، باین‌حال رفتار مغناطیس-زدایی آهنرباهای AlNiCo آنها را برای استفاده در موتورهای الکتریکی نامطلوب می‌کند [۱]. از این رو، مواد مغناطیسی دائمی بدون عناصر خاکی کمیاب باید کشف شوند که دارای خواص مغناطیسی دائمی و هزینه تولید پایین باشند.

آهنربای دائمی قطعه‌ای از فولاد سخت و یا دیگر مواد مغناطیسی که تحت اثر میدان‌های شدید، مغناطیس شده و این اثر را برای مدت طولانی در خود حفظ می‌کنند. درحالی که توانایی تأمین شار مغناطیسی، آهنرباهای دائمی را در طیف وسیعی از کاربردها مفید می‌سازد، جذاب‌ترین و نوظهورترین کاربرد آنها در موتورهای الکتریکی است. موتورهای الکتریکی مبتنی بر آهنربای دائمی با چگالی بالا (موتورهای PM) رایج‌ترین نوع این موتورهاست که در خودروهای الکتریکی هیبریدی و توربین‌های بادی استفاده می‌شود. این موتور دارای مزایای زیادی نسبت به موتورهای القایی از جمله: اندازه کوچک‌تر و وزن کمتر، سروصدای کمتر و نیازهای تعمیر و نگهداری کمتر هستند [۱،۲]. استفاده از موتورهای PM در محصولات تجاری با کشف مواد مغناطیسی دائمی مبتنی بر عناصر خاکی کمیاب در دهه‌های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ آغاز شد [۱،۳،۴]. دو آهنربا با عناصر خاکی کمیاب که به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند، آلیاژهای ساماریوم کبالت (Sm_xCo_y) و آلیاژ سه‌تایی از Nd-Fe-B، با استوکیومتری $Nd_2Fe_{14}B$ است. آلیاژهای مبتنی بر Sm_xCo_y دارای خواص مغناطیسی حرارتی عالی و خواص مغناطیسی دائمی قابل توجهی هستند. درحالی‌که آلیاژهای $Nd_2Fe_{14}B$ با دارا بودن خواص مغناطیسی بسیار خوب، حتی در مقایسه با آهنرباهای Sm_xCo_y ، ولی دارای خواص مغناطیسی حرارتی ضعیفی هستند. خواص مغناطیسی عالی



شکل ۱- (الف) پیشرفت محصولات انرژی برای مواد مغناطیسی دائمی مختلف در طول دهه ۱۹۰۰. (ب) نمودار دایره‌ای که سهم بازار آهنرباهای دائمی را نشان می‌دهد. [اصلاح شده از مرجع ۱]

بطور کلی ابتدا در سال ۲۰۱۲ زاخاری و همکاران [۱۵] موفق به سنتز کاربرد کبالت با تغییر در نسبت غلظت‌های مختلف $[OH^-]:[Cl^-]$ شدند. پس از آن در همان سال فرغالی و همکاران [۲۲] به بررسی تاثیر اعمال میدان مغناطیسی در حین سنتز پرداختند و کاربردهای کبالت و میکرو سیم‌های کاربرد کبالت را با مقدار مغناطیس اشباع $74/32$ emu/g، مغناطش پسماند $15/11$ emu/g و مقدار نیروی وادارندگی 393 Oe سنتز کردند. پس از آن در سال ۲۰۱۵ زمانی‌پور و همکاران [۱۶] به بررسی تاثیر دما، زمان و نسبت غلظت $[OH^-]:[Co]$ پرداختند. در ادامه ۲۰۱۶ فوجیدا و همکاران [۳۰] به بررسی تاثیر افزودن پلی وینیل پیرولیدون پرداختند. با توجه به اهمیت سنتز خالص Co_2C بعنوان ماده‌ای با خاصیت مغناطیس سخت شن و همکاران [۳۴] در سال ۲۰۲۰ موفق به سنتز نانوذرات فرومغناطیسی تک فاز Co_2C بدون استفاده از مواد سطحی و معرف‌های پوششی شدند و در ادامه تحقیقات آنها در سال ۲۰۲۲ یاکین و همکاران [۳۲] از طریق فرآیندی مشابه نیز موفق به سنتز Co_2C خالص شدند.

۲. فرایند سنتز پلی‌ال

هریس^۲ و همکاران برای سنتز نانوذرات فلزی کاربرد کبالت از روش شیمیایی پلی‌ال مایع استفاده کردند که در آن پلی‌ال هم به‌عنوان حلال و هم به‌عنوان عامل کاهنده یا احیاکننده عمل می‌کند. سنتز شیمیایی شامل افزودن $0/1-0/2$ مول کبالت (II) استات $(Co(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O)$ به تترایاتیلن گلیکول^۳ در حضور پلی‌وینیل پیرولیدون^۴ (PVP) به‌عنوان یک عامل پوشش همراه با سدیم هیدروکسید (NaOH) و ساماریوم (III) استات به‌عنوان کاتالیزور صورت پذیرفت. محلول قبل از شروع واکنش به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه در گاز N_2 (یا در برخی موارد گاز آرگون) گاززدایی شد. سپس محلول تا نقطه‌جوش تترایاتیلن گلیکول (573 K) به مدت ۱-۲ ساعت با استفاده از دستگاه تقطیر با هم زن مغناطیسی حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش محلول تا دمای اتاق

از این رو سنتز محلول ذرات Co_xC با استفاده از تکنیک معروف به فرایند پلی‌ال به‌منظور دستیابی به آهنرباهای دائمی با هزینه تولید پایین صورت گرفت. این تکنیک اولین بار توسط فیت^۱ و همکاران در سال ۱۹۸۸ گزارش شد. در این گزارش، نشان داده شد که Co^{2+} ، Ni^{2+} و Cu^{2+} در فرم‌های اتیلن گلیکول احیا شوند. پس از هسته‌زایی و رشد ریز ذرات از زمان این کشف اولیه، فرایند پلی‌ال به سنتز سایر فلزات واسطه مانند Ag ، Pt ، Pd ، Ru ، Fe گسترش یافته است [۸،۹]. در ادامه به بررسی ذرات کبالت سنتز شده پلی‌ال و عوامل مؤثر بر آنها خواهیم پرداخت. تا کنون بسیاری از دانشمندان، سنتز یک ماده نانوکامپوزیت متشکل از مخلوطی از نانوذرات Co_2C و Co_3C با اندازه‌های مختلف را با استفاده از روش احیا پلی‌ال گزارش کرده‌اند. این ماده دارای خواص مغناطیسی مناسب با $(BH)_{max}$ بیش از 20 KJm⁻³ و نیروی وادارندگی بیشتر از $3/4$ kOe است، و این خواص با اندازه و نسبت اختلاط نانوذرات دستخوش تغییر می‌گردد [۱۰]. کبالت فلزی از این نظر منحصربه‌فرد است که دارای دو آلوتروپ پایدار در دمای پایین است، (فازهای α (HCP) و β (FCC)). در پلی‌ال‌های با نقطه‌جوش پایین‌تر، سنتز فازهای کبالت α و β را می‌توان با تغییر $[OH^-]$ کنترل کرد [۱۱-۱۴]. با مقایسه کنترل فازیه که در نانوذرات کبالت فلزی مشاهده می‌شود، با کنترل فازیه که در نانوذرات Co_xC حاصل می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که نوع کبالت اولیه روی فاز تولیدی نهایی تأثیر می‌گذارند. طبق نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس با دمای بالا (ETXRD) می‌توان دریافت که Co_3C به $Co-\alpha$ تجزیه می‌شود. درحالی‌که Co_2C در دمای 325 درجه سانتی‌گراد به کبالت α و در 275 درجه سانتی‌گراد به فاز $Co-\beta$ تبدیل می‌شود. ساختار کریستالی Co_3C با ساختار Fe_3C (سمتیت) هم شکل است. هسته‌زایی ذرات $Co-\alpha$ برای تشکیل Co_3C ضروری است درحالی‌که تشکیل Co_2C نسبتاً دشوارتر است، زیرا به هر دو فاز کبالت α و β تجزیه می‌شود [۱۵].

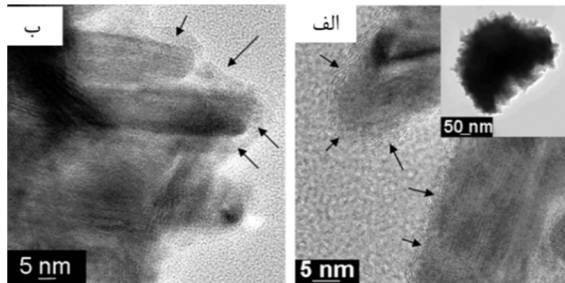
³ Tetraethylene glycol

⁴ Poly-vinyl pyrrolidone

¹ Fievet

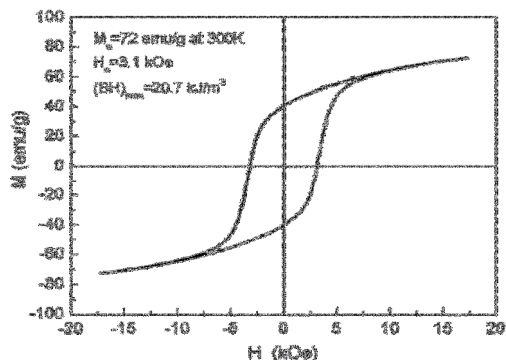
² Harris

توسط یک لایه نازک گرافیت مانند با طول ۱:۴ نانومتر احاطه شده‌اند. لایه گرافیتی در این نمونه‌ها به‌عنوان یک ساختار لایه‌ای ظاهر می‌شود که قبلاً به‌عنوان یک ساختار «پیاز مانند» در نانوذرات کاربرد گزارش شده است [۱۰].



شکل ۳- تصاویر (الف) و (ب) تصاویر TEM از کریستال‌های میله مانند کاربرد کبالت هستند که توسط یک لایه نازک ۱ تا ۴ نانومتری گرافیت مانند (که با فلش مشخص می‌شود) احاطه شده‌اند. [۱۰].

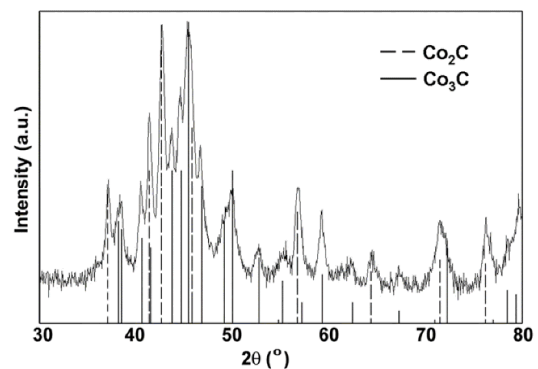
نمودار هیستریزس حاصل از تست VSM در دمای اتاق نمونه در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس شکل ۵ می‌توان نتیجه گرفت که هرچه مغناطش اشباع ماده بیشتر باشد، مقدار نیروی وادارندگی کمتر خواهد بود. طبق شکل ۵ با افزایش نسبت $\text{Co}_2\text{C}:\text{Co}_3\text{C}$ مقدار مغناطش اشباع کمتر و وادارندگی افزایش می‌یابد در نتیجه می‌توان اینطور گفت که Co_3C مسئول مغناطش اشباع و Co_2C مسئول نیروی وادارندگی در مخلوط حاصل هستند. از جمله عوامل دیگری که می‌تواند بر میزان نیروی وادارندگی اثرگذار باشد، سوزنی بودن مورفولوژی است که در نتیجه آن باعث خواص ناهمسانگرد و ایجاد نیروی وادارندگی بیشتر می‌شود. در نهایت می‌توان این‌گونه گفت که Co_2C از نوع مغناطیس سخت و Co_3C از نوع مغناطیس نرم خواهد بود [۳].



شکل ۴- حلقه هیستریزس در دمای اتاق نمونه [۱۰].

خنک و رسوب سیاه‌رنگ چندین بار با استفاده از آهنربای خاکی کمیاب به‌صورت مغناطیسی از محلول جدا و در متانول شستشو داده شد تا کاتالیزورهای واکنش داده نشده حذف شود [۱۰]. مهدی زمانی پور و همکاران [۱۶] نیز روشی را بیان کردند که در آن نیازی به استفاده از عناصر خاکی کمیاب به‌عنوان کاتالیزور نمی‌باشد و به‌جای آن از پتاسیم هیدروکسید (KOH) استفاده گردید و به خواص یکسانی با هریس و همکاران دست یافتند. در ادامه برای بررسی نتایج از سه تحلیل XRD به‌منظور بررسی فازها، TEM به‌منظور بررسی مورفولوژی و VSM به‌منظور بررسی خواص مغناطیسی استفاده کردند که در ادامه به بیان آنها می‌پردازیم. بر اساس تحقیقات کارول^۱ و همکاران [۱۵] مکانیسم واکنش فرضی تشکیل CoxC در تترا اتیلن گلیکول، TEG، شامل ۴ مرحله فرض گردید: ۱- تفکیک نمک کبالت برای تشکیل یون کبالت، ۲- هسته و رشد ذرات Co، ۳- تجزیه TEG در سطح کبالت و ۴- انتشار کربن به شبکه کبالت.

شکل ۲ نتایج آنالیز XRD را نشان می‌دهد. طبق این تصویر و مقایسه آن با الگوهای پراش Co_2C و Co_3C خالص می‌توان نتیجه گرفت فازهای غالب تشکیل شده در این روش ترکیبی از فازهای Co_2C و Co_3C می‌باشد.

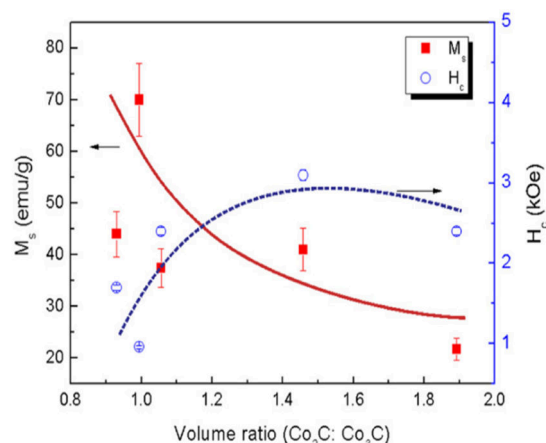


شکل ۲- آنالیز XRD به‌دست آمده از پودرهای تولید شده با استفاده از واکنش احیا پلی‌ال [۱۰].

بر اساس مشاهدات TEM (شکل ۳)، کلاسترهای ذرات متراکم شده با قطر حدود ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر به‌دست آمده، متشکل از ذرات کاربرد کبالت نانوکریستالی با مورفولوژی سوزنی یا میله‌ای با نسبت ابعاد تقریبی ۲:۱ است. کریستال‌ها

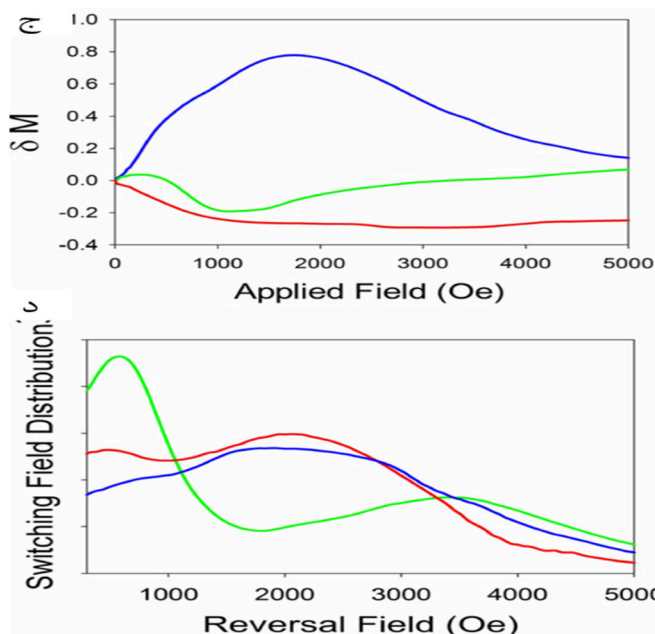
¹ Carroll

تک‌محوری ساختار Co_3C باعث می‌شود که برهمکنش‌های مغناطیسی استاتیکی مغناطیسی‌زدایی بین دانه‌های Co_3C همسایه منجر به نیروی وادارندگی کمتر از بهینه شود. با دوپ کردن در فاز Co_2C ، این برهم‌کنش‌های مغناطیسی بین دانه‌های Co_3C را می‌توان به حداقل رساند و جفت تبادلی به تعامل مغناطیسی بین دانه‌ای غالب تبدیل می‌شود. این جفت تبادلی قابل توجه در ذرات کامپوزیت Co_2C و Co_3C منجر به بالاترین نیروی وادارندگی مشاهده شده (1 kOe) به $3/0 - 3/2$ می‌شود. اگرچه، افزایش ترکیب Co_2C به غلظت‌های بالاتر (بیش از 80%) باعث جدایش بین فازهای Co_2C و Co_3C و توزیع نیروی وادارندگی دووجهی می‌شود. اندازه دانه همچنین بر مقادیر نیروی وادارندگی ذرات Co_xC تأثیر دارد، با اندازه دانه‌های پایین‌تر، جفت تبادلی را افزایش داد و در نتیجه نیروی وادارندگی را افزایش داد (شکل ۶) [۱۵].

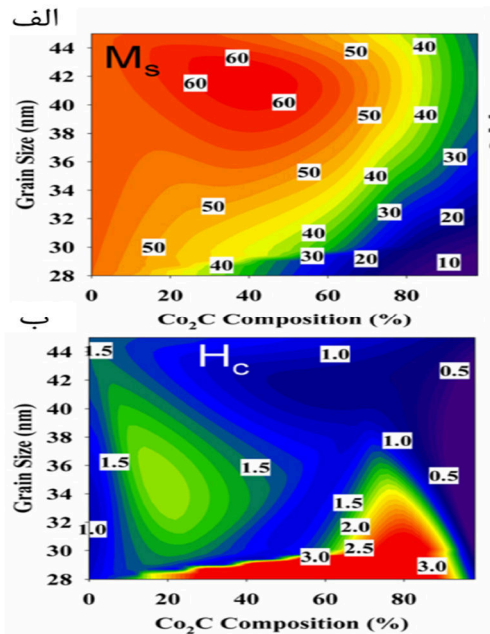


شکل ۵- نموداری از خواص مغناطیسی در مقابل نسبت حجم فاز که رابطه متقابل بین مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی را با کسر حجمی Co_2C و Co_3C اندازه‌گیری شده توسط XRD نشان می‌دهد [۱۰].

Co_2C تک‌فاز دارای نیروی وادارندگی کمتر (450 Oe) - و مغناطیس کم (13 emu/g) است، درحالی‌که Co_3C تک‌فاز دارای اجبار بالاتر ($1/6 - 2/1 \text{ kOe}$) و مغناطیس اشباع بالا (55 emu/g) است. باین‌حال، ماهیت ذرات تصادفی ذرات Co_3C همراه با ناهمسانگردی مغناطیسی



شکل ۶- نمودارهای کانتوری که اثر ترکیب فاز و اندازه دانه در (الف) مغناطش اشباع برحسب emu/g و (ب) نیروی وادارندگی برحسب kOe نشان می‌دهند. (ج) نمودارهای هنکل و (د) توزیع میدان معکوس برای فاز خالص Co_3C (قرمز)، Co_3C کامپوزیت‌های غنی (آبی) و کامپوزیت‌های غنی از Co_2C (سبز). نمودارهای هنکل از مقادیر مغناطیسی پسماند هم‌دم (IRM) و مغناطیس زدایی جریان مستقیم (DCD) [۱۷]

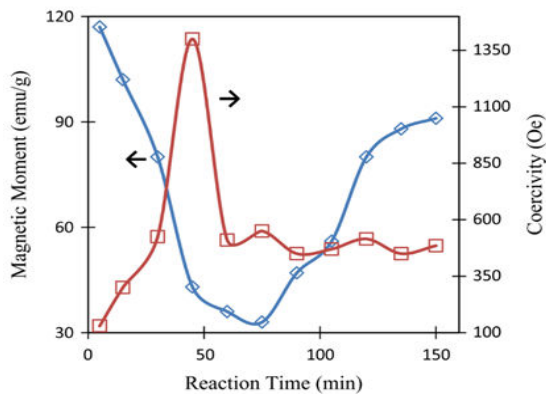


۱.۱.۲. عامل احیاکننده

پتانسیل احیا پلی‌ال‌ها به شدت به وزن مولکولی یا طول زنجیره بستگی دارد، فلذا هرچه زنجیره پلی‌ال طولانی‌تر

۱.۲. تأثیر عوامل مختلف بر سنتز کاربرد کبالت

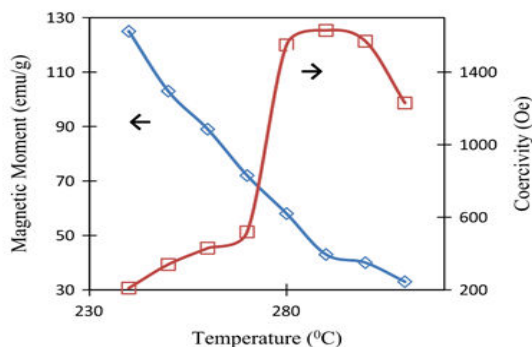
در ادامه به بررسی عوامل مختلف تأثیرگذار بر کاربرد کبالت خواهیم پرداخت:



شکل ۷- تغییر در مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی کاربردهای کبالت باتوجه به زمان واکنش. منحنی آبی مغناطش اشباع و منحنی قرمز نشان‌دهنده شدت میدان بازدارندگی نانوذرات کاربرد کبالت است [۱۶].

۲.۱.۳. دمای واکنش

پس از انتخاب حلال مناسب و تعیین زمان واکنش ایده‌آل برای سنتز کاربرد کبالت، نوبت به بررسی تأثیر دمای واکنش است. مشخص شده است که دما نقش بسیار مهمی در تشکیل ذرات فلزی در محلول‌ها دارد [۸]. به منظور بررسی تأثیر دما بر فرایند سنتز، تغییرات محصول در دمای بین ۲۴۰ تا ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد توسط زمانی‌پور و همکاران [۱۶] اندازه‌گیری گردید. مطالعات مغناطیسی و ساختاری نشان داده است که تشکیل کاربرد کبالت ناپایدار در دمای ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود و در دمای بالای واکنش، نیروی وادارندگی از ۱/۶ kOe به ۱/۲ kOe کاهش می‌یابد که به تجزیه جزئی کاربردهای کبالت به هسته کبالت - کربن نسبت داده می‌شود. ساختارهای پوسته که با مطالعات قبلی مطابقت دارد [۱۹،۲۰]. رفتار سیستم با تغییر دمای واکنش در شکل ۸ نشان‌دهنده شده است.



شکل ۸- مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی نانوذرات کاربرد کبالت باتوجه به دمای واکنش. منحنی آبی نشان‌دهنده گشتاور مغناطیسی و خط قرمز نشان‌دهنده نیروی وادارندگی نمونه‌ها است [۱۶].

باشد پلی‌ال کارایی بیشتری در احیا نمک‌های فلزی خواهد داشت. پرکاربردترین پلی‌ال‌ها در این روش‌ها اتیلن گلیکول و تترا اتیلن گلیکول است که در شرایط عملیاتی یکسان، پس از انجام واکنش، ذره تشکیل شده توسط اتیلن گلیکول رفتار نرم مغناطیسی نشان خواهد داد. بر اساس نتایج XRD کبالت فلزی توسط اتیلن گلیکول تشکیل خواهد شد. درحالی‌که تترا اتیلن گلیکول نانوذرات کاربرد کبالت را تولید می‌کند [۱۶].

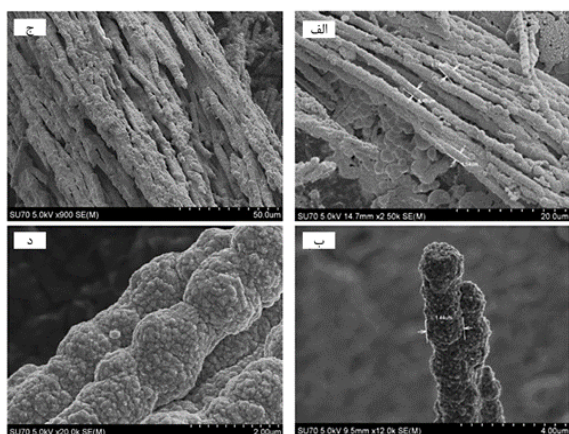
۲.۱.۲. زمان واکنش

همان‌طور که در جای دیگر [۱۸] بحث شد، سرعت احیا ذرات، و بنابراین شکل، اندازه و خواص آنها تابعی از سینتیک واکنش است. یکی از مهم‌ترین پارامترها زمان واکنش است. با انجام دادن واکنش برای زمان‌های مختلف، کسر حجمی هر فاز کاربرد و تشکیل فاز ثانویه را می‌توان از آخرین مرحله واکنش کنترل کرد. میزان نفوذ کربن در شبکه کبالت، می‌تواند کسر هر فاز کبالت - کاربرد را تعیین کند. از یک طرف، واکنش‌های طولانی کبالت و کاربرد تولید می‌کنند، درحالی‌که واکنش‌های کوتاه از نفوذ کامل کربن در شبکه کبالت جلوگیری می‌کند و منجر به تشکیل نانو ساختارهای کبالت - کاربرد - کربن می‌شود.

طبق تحقیقات زمانی‌پور و همکاران [۱۶] برای بررسی تأثیر زمان واکنش، واکنش‌ها را در بازه‌های زمانی بین ۵ تا ۱۵۰ دقیقه انجام دادند. شکل ۷ مقدار نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع را به ازای زمان‌های مختلف واکنش نشان می‌دهد. در بازه زمانی کوتاه گشتاور مغناطیسی بالا مشاهده گردید، این در حالی است که نیروی وادارندگی به دلیل تشکیل ذرات کبالت فلزی مقدار کمی را داراست. با افزایش زمان واکنش و رو رشد ذرات، نیروی وادارندگی افزایش پیدا می‌کند و در زمان واکنش ۴۵ دقیقه میزان نیروی وادارندگی به ۱/۴ K Oe و به حداکثر خود می‌رسد. با افزایش زمان واکنش به بیش از ۹۰ دقیقه بخشی از کاربرد کبالت به کبالت فلزی تجزیه می‌شود و در نتیجه گشتاور افزایش یافته و نیروی وادارندگی به طور چشمگیری کاهش پیدا خواهد کرد.

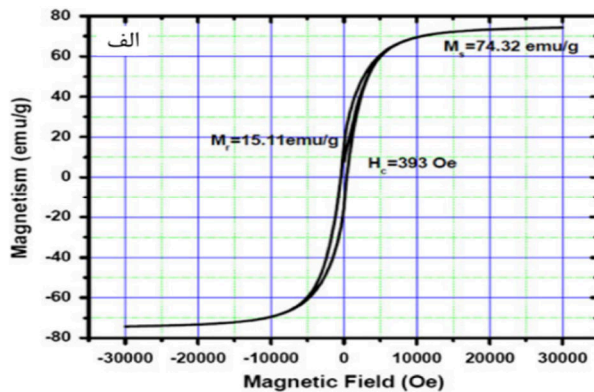
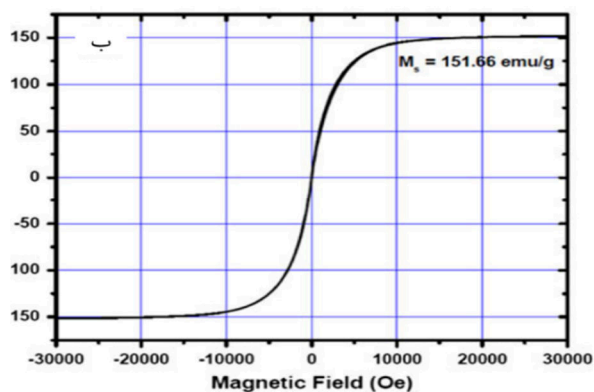
۲. ۱. ۴. تأثیر اعمال میدان مغناطیسی در حین سنتز

می‌رسید. عدم الگوهای پراش ناهمسانگرد نشان‌دهنده این است که پس از جوانه‌زنی ذرات در کنار هم تجمع شده و دانه‌های بزرگ‌تر را تشکیل داده‌اند، پس از آن دانه‌ها به دلیل اعمال میدان به صورت زنجیره‌ای درآمده‌اند. شکل ۱۰-منحنی حلقه هیستریزس کاربرد کبالت سنتز شده (شکل ۱۰-الف) و سیم‌های کبالت (شکل ۱۰-ب) را در دمای اتاق نشان می‌دهد. باتوجه به حلقه هیستریزس در دمای اتاق، می‌توان مقدار مغناطیس اشباع را $74/32 \text{ emu/g}$ با مغناطش پسماند $15/11 \text{ emu/g}$ و مقدار نیروی وادارندگی 393 Oe را در آن استخراج نمود.



شکل ۹- تصاویر SEM از زنجیره‌های کاربرد کبالت سنتز شده (الف) و کبالت (ب) و کبالت (ج و د) [۲۲].

در تحقیق دیگری فرغالی و همکاران [۲۱] با استفاده از روش پلی‌ال در حضور میدان مغناطیسی خارجی بالای $4/3 \text{ KOe}$ کاربرد کبالت و میکرو سیم‌های کاربرد کبالت را سنتز کردند. در این روش ترا اتیلن گلیکول به همراه مقداری تترا هیدرات استات کبالت به صورت مکانیکی هم زده شده و تا دمای 275 درجه سانتیگراد با 2 مول پتاسیم هیدروکسید تحت شرایط تقطیر حرارت داده شده است. در همین دما یک میدان مغناطیسی یکنواخت به اندازه 4 KOe به محلول اعمال گردید و محلول قبل از حذف گرما و میدان مغناطیسی در دمای 275 درجه سانتیگراد به مدت 20 دقیقه باقی ماند. پس از آن محلول به مدت 4 دقیقه درون سانتریفیوژ قرار داد شد تا حلال آن خارج شود. سپس رسوب به صورت مغناطیسی جدا گردید و چندین بار با متانول شسته شد و در دمای اتاق در اجاق خلأ خشک گردید. طبق نتایج XRD اندازه بلورهای متوسط تولیدی 18 نانومتر به دست آمد. از تصاویر به دست آمده از آنالیز SEM (شکل ۹)، یک زنجیره را نشان می‌دهد که از به هم پیوستن کره‌های مختلف تشکیل شده است. طول زنجیره‌ها بین 18 تا 30 میکرومتر و عرض آن‌ها $1/6$ میکرومتر اندازه‌گیری شد. درصد چگالی دانه‌ها بر روی سطح کم و اندازه ذرات به 150 نانومتر نیز



شکل ۱۰- حلقه هیستریزس (الف) کاربرد کبالت سنتز شده و (ب) سیم‌های کبالت [۲۱].

گردید. اعمال میدان مغناطیسی خارجی در طول سنتز نانوذرات مغناطیسی منجر به متبلور شدن نانو میله‌های Co در ساختار HCP می‌شود. تغییر قدرت میدان مغناطیسی

پس از فرغالی، بوسنینا^۱ و همکاران [۲۲] به منظور بهبود خواص نانو میله‌های کاربرد کبالت آزمایشی را طراحی کردند که باعث بهبود خواص مغناطیسی نانو میله‌های کبالت

¹ Bousnina

کریستالی معمولاً مشاهده می‌شود. به دلیل اختلاف انرژی کم بین دو شکل کبالت در اندازه دانه ۲۰-۴۰ نانومتر ذرات دارای ساختار FCC و HCP دو قلو هستند. ذرات با قطر کمتر از ۲۰ nm با ساختار fcc تشکیل می‌شوند [۲۶]. هنگام استفاده از فرایند پلی‌ال معمولاً مشاهده می‌شود که افزودن یک باز قوی می‌تواند برای کنترل نسبت ساختارهای FCC و HCP تشکیل شده استفاده شود. با افزایش مقدار سدیم هیدروکسید مقدار فاز FCC افزایش می‌یابد. هینوتسو^۲ و همکاران نشان دادند که افزودن یک باز قوی می‌تواند برای محدود کردن رشد استفاده شود. به این ترتیب ذرات به اندازه میکرون در غیاب یک باز قوی تشکیل می‌شوند، اما نانوذراتی که در حضور سدیم هیدروکسید تشکیل می‌شوند دارای ابعاد در مقیاس نانو هستند [۲۶]. در نهایت می‌توان گفت که هم غلظت باز و هم پیش ساز کبالت می‌تواند اثرات قابل توجهی روی فاز و شکل ذرات کبالت تولید شده داشته باشد [۲۷]. به منظور بررسی تأثیر باز قوی لازم است که دو مورد ذیل مورد بررسی قرار گیرد:

الف- نسبت OH:Co

طبق تحقیقات زاخاری اگر نسبت OH:Co بین ۰ تا ۰/۲ در نظر گرفته شود، محصول حاصل کبالت فلزی، اگر این نسبت تا ۲/۵ افزایش پیدا کند فاز Co_3C خالص تشکیل خواهد شد. با بیشتر شدن نسبت فوق ترکیب حاصل مخلوطی از Co_2C و Co_3C را در بر خواهد داشت. در صورتی که نسبت گفته شده به میزان ۱۰ برسد فاز خالص Co_2C تشکیل خواهد شد. در نسبت‌های بالاتر کبالت FCC و HCP به دست خواهد آمد. بر اساس نتایج ETXRD، Co_3C پایدار خود را تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و Co_2C تا دمای ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد حفظ می‌کند. حضور کربن در ساختار کوارتز اگرچه مغناطیس را کاهش می‌دهد؛ ولی ناهمسانگردی مغناطیسی تک محوری قابل توجهی به خصوص در Co_3C که باعث نیروی وادارندگی بالایی می‌شود را ایجاد می‌کند. بیشترین نیروی وادارندگی برای

اعمالی در طول سنتز منجر به تغییر طول متوسط و نسبت ابعاد میله‌ها می‌شود. با اعمال میدان مغناطیسی، ذرات ناهمسانگرد بسیار خوب متبلور شده و با طول متوسط ۵۷۰ نانومتر و قطری در محدوده نانومتر (۱۵ نانومتر) با استفاده از فرایند پلی‌ال حاصل می‌گردد. خواص مغناطیسی مجموعه‌های نانو میله‌های کبالت با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی در طول سنتز بسیار بهبود یافته است. بهبود اجباری (۵/۸kOe در ۳۰۰ K) در این فرایند حاصل می‌گردد. بهبود در MS (نزدیک به ۹۲ درصد حجم) و نسبت ماندگاری به اشباع ($M_R/M_S = 0/8$) به این علت است که میله‌های بلندتر به دست آمده در میدان بالاتر تمایل به اتخاذ یک تراز موازی در طول دارد. سنتز چنین میله‌های بلندی، امکان به دست آوردن خطوط جدیدی از تحقیقات را در مورد مطالعه رسانش الکتریکی در نانوسیم‌های فرومغناطیسی فلزی باز می‌کند.

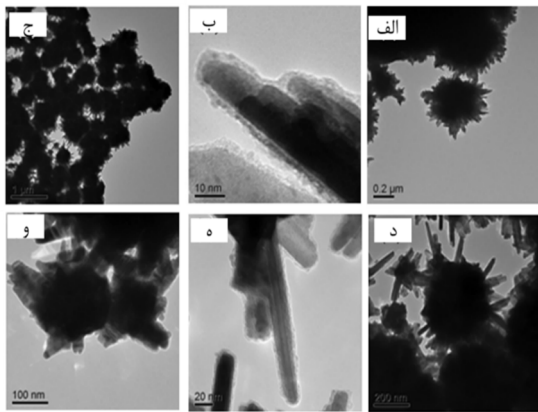
۲. ۱. ۵. تأثیر باز قوی (OH)

زاخاری^۱ [۲۷] در سال ۲۰۱۴ به بررسی حضور باز قوی در فرایند پلی‌ال پرداخت که در ادامه پس از بررسی علل افزودن باز قوی به شرح نتایج آزمایش ایشان خواهیم پرداخت. علت استفاده از باز به منظور پروتون زدایی قوی پلی‌ال و در نتیجه آن افزایش الکترون دهی توسط گلیکول و تثبیت بهتر ذرات فلزی در حال رشد است. هدف دیگر اضافه کردن باز قوی تغییر در پایداری اکسیداتیو گلیکول است. طبق آزمایش‌ها، نشان داده شده است که پتانسیل اکسیداسیون اتیلن گلیکول در غیاب یک باز قوی مقدار ۰/۴۰۳ V- است که این مقدار با اضافه کردن یک باز قوی به مقدار ۰/۴۴۲ V- می‌رسد [۲۳] که توانایی احیا کبالت از Co^{2+} به Co^0 را که نیاز به پتانسیل ۰/۲۹۷ V- دارد را فراهم می‌سازد [۲۴]. با این حال افزودن باز می‌تواند تفاوت قابل توجهی در اندازه و فاز ذرات کاربرد کبالت سنتز شده از طریق پلی‌ال ایجاد کند. کبالت با دو ساختار متبلور می‌شود نوع اول آن از نوع HCP و نوع دیگر آن ساختار FCC است [۲۷]. در مقیاس نانو هر دو فاز

² Hinotsu

¹ Zachary

۱۶ emu/g خواهد رسید. لازم به ذکر است که ناهمسانگردی شکل هر چه بیشتر باشد آهنربای تشکیل شده دارای بیشترین انرژی تولیدی بالاتری خواهد بود و از طرفی هم میله‌های با لبه‌های گرد ناهمسانگردی بیشتری نسبت به میله‌های با لبه‌های سوزنی خواهند داشت و در نهایت می‌توان گفت میله‌های با لبه‌های گرد به دلیل ناهمسانگردی بیشتر و در نتیجه بیشترین انرژی تولیدی بالاتری را به دنبال خواهند داشت [۲۷].



شکل ۱۱- تصاویر TEM از (الف) نانوکامپوزیت‌های Co_xC گل مانند، و (ب) نانو میله‌هایی که سطح ذرات را تشکیل می‌دهند، (ج، د) محل‌های نانوکامپوزیت Co_xC شبیه خارپشت دریایی، (ه) برآمدگی‌های سوزنی مانند آنها، و (و) ذرات Co_2C [۱۱].

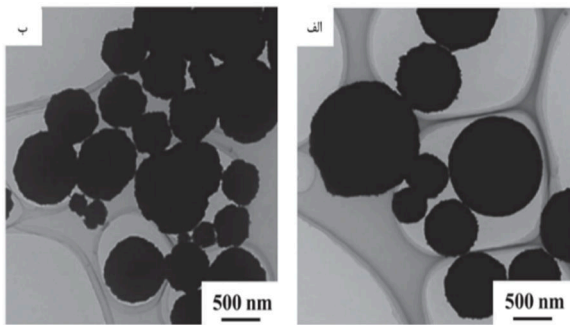
زمانی‌پور و همکاران نیز تحقیقاتی را در مورد غلظت یون هیدروکسید انجام دادند که طبق آن یون‌های OH^- مکان‌های جوانه‌زنی برای تشکیل نانوذرات فلزی در محلول در نظر گرفته شدند؛ بنابراین میزان OH^- نقش مهمی در ساختار و خواص ترکیبی محصولات داراست. شکل ۱۲ تأثیر یون‌های هیدروکسیل و محتوای کربن بر مغناطش اشباع ذرات و شکل ۱۳ تأثیر یون‌های هیدروکسیل و محتوای کربن بر نیروی وادارندگی ذرات برای مقادیر مختلف کبالت را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۲ و ۱۳ برای مثال در کبالت ۰/۳ گرم باتوجه‌به نیروی وادارندگی بسیار کم و حلقه هیستریزس، مغناطیس نرم تولید خواهد شد. با بررسی ساختار آن می‌توان دریافت که کربن فرصت نفوذ نداشته و دانه‌های درشت با پوشش کربن غیر مغناطیسی ایجاد شده‌اند. در صورتی که غلظت OH^- از یک حدی بیشتر باشد تعداد

نانوکامپوزیت‌های متشکل از Co_2C و Co_3C با اندازه دانه‌های کریستالی کوچک است. حضور Co_2C باعث کاهش مغناطیس می‌شود. بالاترین مغناطش اشباع برای Co_3C خالص و نانو کامپوزیت‌های حاوی ۴۰ تا ۸۰ درصد Co_2C است. [۲۷].

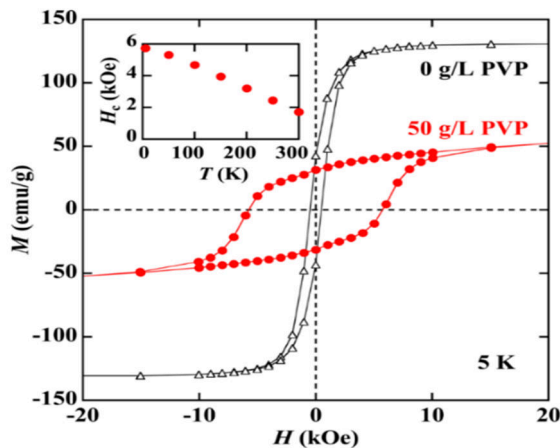
ب- غلظت $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$

باتوجه‌به تحقیقات زاخاری و همکاران [۲۷] نسبت $\text{Co}_2\text{C}:\text{Co}_3\text{C}$ در غلظت‌های متفاوت Cl^- و OH^- متفاوت است. ایشان بیان کردند که اگر از غلظت 0.25 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ استفاده شود نسبت $\text{Co}_2\text{C}:\text{Co}_3\text{C}$ برابر ۶۰:۴۰، در صورتی که از غلظت 0.37 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ استفاده گردد نسبت $\text{Co}_2\text{C}:\text{Co}_3\text{C}$ برابر ۷۰:۳۰ و در صورتی که از 0.71 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ استفاده شود محصول تک‌فاز Co_2C تشکیل خواهد شد [۱۱، ۱۳، ۲۸، ۲۹]. طبق تصاویر TEM به دست آمده از واکنش، در صورتی که از 0.25 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ استفاده شود، ذرات سنتز شده قطر حدود ۳۰۰ nm و ساختار نانو گل را تشکیل خواهند داد (شکل ۱۱-الف)) که روی لبه‌های سطحی آن لوله‌هایی با طول بین ۳۰ تا ۸۰ nm و قطر ۷ nm تشکیل خواهد شد (شکل ۱۱-ب)). در صورت استفاده از 0.37 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ برآمدگی‌های سوزنی شکل بلندتر و مورفولوژی بیشتر شبیه خارپشت دریایی تشکیل خواهد شد که برآمدگی‌های میله مانند تا ۱۵۰ nm افزایش پیدا خواهد کرد (شکل ۱۱-ج) و (د))، و در حالتی که از 0.71 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ استفاده شود بیضی‌های نامنظم Co_2C با قطر تا ۳۰ نانومتر تشکیل خواهد شد (شکل ۱۱-و)) [۱۱]. خواص مغناطیسی به دست آمده برای حالات ذکر شده در صورتی که از 0.25 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ استفاده کنیم دارای مغناطش اشتباه برابر ۳۸ emu/g و مقدار نیروی وادارندگی برابر ۲/۴ KOe خواهد بود، در صورتی که از 0.37 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ استفاده کنیم مغناطش اشتباه تغییری نمی‌کند؛ ولی مقدار نیروی وادارندگی کاهش و به ۱/۳ KOe می‌رسد و در نهایت اگر از 0.71 M $[\text{Cl}^-]$ و $[\text{OH}^-]$ استفاده شود با ثابت بودن مقدار نیروی وادارندگی نسبت به ترکیب 0.37 M ، مقدار مغناطش اشباع تقریباً نصف شده و به

پلی‌وینیل پیرولیدون (شکل ۱۴-الف)) مشابه ذرات به‌دست‌آمده بدون پلی‌وینیل پیرولیدون (شکل ۱۴-ب)) در شرایط آزمایشی حاضر بود. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز XRD (شکل ۱۵) در محلولی که بدون پلی‌وینیل پیرولیدون سنتز شده بود تنها فاز کبالت فلزی FCC و HCP مشاهده گردید، و در محلول با ۵۰ گرم پلی‌وینیل پیرولیدون فاز Co_3C مشاهده شد. از نظر مغناطیسی در دمای ۵ K منحنی هسترتزیس (شکل ۱۶) ذرات بدون پلی‌وینیل پیرولیدون دارای اشباع مغناطیسی بالاتر و اجبار کمتری در برابر ذرات حاصل با ۵۰ گرم پلی‌وینیل پیرولیدون بودند. لازم به ذکر است که با افزایش دما، نیروی وادارندگی مواد کاهش پیدا کرده و در ۳۰۰ درجه کلون مقدار نیروی وادارندگی ذرات به‌دست‌آمده با ۵۰ گرم پلی‌وینیل پیرولیدون به $1/7 KOe$ کاهش پیدا خواهد کرد.

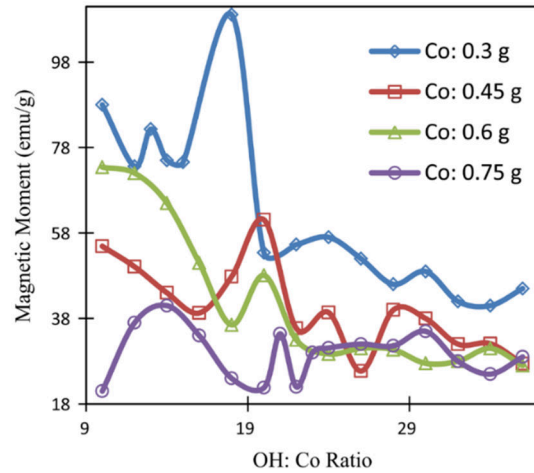


شکل ۱۴- تصاویر TEM از ذرات سنتز شده (الف) با ۵۰ گرم در لیتر PVP و (ب) بدون PVP، [۳۰].

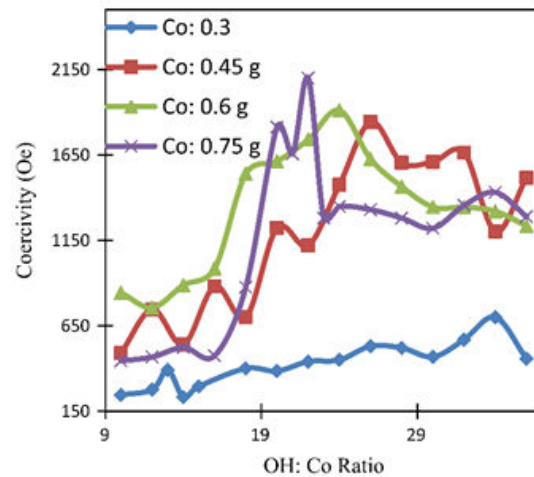


شکل ۱۵- منحنی مغناطیسی در دمای ۵ K از ذرات سنتز شده با ۵۰ گرم در لیتر PVP، همراه با ذرات سنتز شده بدون PVP، [۳۰].

جوانه‌های کبالت زیاد شده و محلول با کمبود کربن مواجه می‌شود و در نتیجه منجر به تولید ذرات کوچک با پوشش کربن با خواص مغناطیسی نرم خواهد گردید. نسبت OH:Co بهینه بین 1:26-1:20 در نظر گرفته شده است [۱۶].



شکل ۱۲- تأثیر یون‌های هیدروکسیل و محتوای کربن بر مغناطش اشباع ذرات برای مقادیر مختلف کبالت [۱۶].

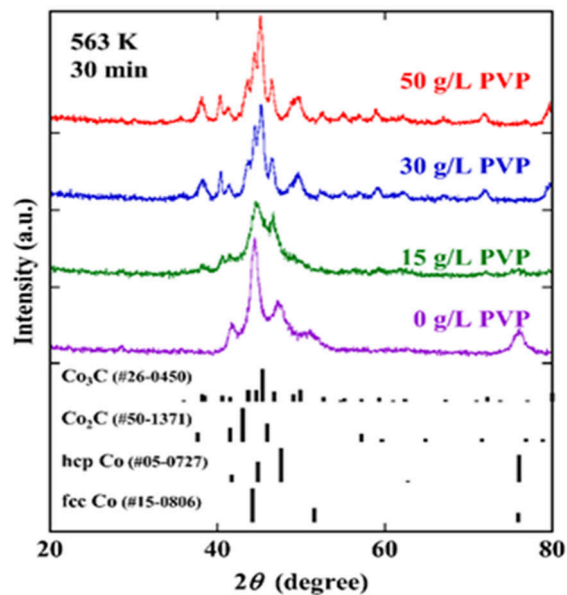


شکل ۱۳- تأثیر یون‌های هیدروکسیل و محتوای کربن بر نیروی وادارندگی ذرات برای مقادیر مختلف کبالت [۱۶].

۲.۱.۶. تأثیر پلی‌وینیل پیرولیدون

طبق تحقیقات فوجیدا و همکاران [۳۰] نتایج حاصل از تصاویر TEM ذرات سنتز شده بدون پلی‌وینیل پیرولیدون شکل کروی و با اندازه‌های زیر میکرون حاصل می‌گردد که این مورد با مطالعات قبلی که در آن اندازه ذرات کاربرد کبالت با افزودن پلی‌وینیل پیرولیدون به محلول اندازه ذرات به زیر ۲۰ نانومتر کاهش می‌یابد، در تناقض است [۳۱]. با این حال مورفولوژی و اندازه ذرات ثبت شده با ۵۰ گرم

به‌عنوان پیش ساز ارائه کردند و Co_2C با مغناطیس اشباع $10/9 \text{ emug}^{-1}$ و وادارندگی $2/0 \text{ kOe}$ را به دست آوردند. آنها دریافتند که اندازه ذرات بزرگ ممکن است منجر به وادارندگی کمتر شود. همه گزارش‌های قبلی نشان می‌دهد که خواص مغناطیسی توسط روش‌های آماده‌سازی و خواص مواد از جمله ساختار بلوری، مورفولوژی و ترکیب تعیین می‌شود. توسعه یک روش آسان برای تهیه کاربرد کبالت فاز خالص برای مطالعه خواص مغناطیسی آن بسیار مهم است. یاکین^۲ و همکاران [۳۲] نیز در یک فرایند دومرحله‌ای موفق به تولید نانوذرات Co_2C شدند. در این فرایند ۶ میلی مول تترا هیدرات استات کبالت به همراه ۱۰ میلی مول پلی‌وینیل پیرولیدون در ۷۵ میلی‌لیتر ۱،۱ بوتانیدول^۳ حل می‌شود. سدیم هیدروکسید به‌منظور بهبود قابلیت و ۰/۱۵ میلی مول هیدرات کلرید روتنیم^۴ به‌عنوان جوانه‌زا به محلول اضافه می‌شود. مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در دمای نزدیک به جوش همراه با هم زدن مکانیکی حرارت داده می‌شود. سپس در دمای اتاق خنک و به‌وسیله جداسازی مکانیکی ذرات Co-HCP حاصل جدا می‌شود. ذرات Co_2C طی فرایند کربونیزاسیون حاصل می‌گردند. بدین منظور ۵۲ میلی مول اکتادیسلامین^۵ (ODA) به همراه ۳ میلی مول هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید^۶ (CTAB) در یک فلاکس سه گردنی حل می‌شوند. حرارت‌دهی به مدت ۱ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد به‌منظور حذف هوا و رطوبت صورت می‌گیرد. سپس ۲ میلی مول پودر کبالت تهیه شده در مرحله قبل به‌سرعت در محلول حل می‌شود. سوسپانسیون در دمای ۳۵۰-۳۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه همراه هم‌زدن مکانیکی صورت می‌گیرد که در صورت استفاده از اولی آمین^۷ (OAM) به‌جای اکتادیسلامین، دما بین ۲۹۰-۳۵۰ تغییر می‌کند. نمونه‌های حاصل به‌وسیله جداسازی مغناطیسی جدا شده توسط اتانول و هگزان شسته می‌شود. خواص مغناطیسی نانوذرات کبالت



شکل ۱۶- الگوهای پراش اشعه ایکس ذرات سنتز شده با ۳۰، ۵۰ و ۱۵ گرم در لیتر PVP، همراه با ذرات سنتز شده بدون PVP. دما و مدت‌زمان واکنش به ترتیب ۵۶۳ کلین و ۳۰ دقیقه بود. الگوهای پراش مرجع Co_3C ، Co_2C ، Co-HCP و Co-FCC در پایگاه‌داده مرکز بین‌المللی داده‌های پراش (ICDD) نیز آورده شده است [۳۰].

۳. سنتز Co_2C خالص

نانوذرات کاربرد کبالت از جمله Co_2C و Co_3C به دلیل وادارندگی زیاد و مغناطیس اشباع بالا، به‌عنوان مواد مغناطیسی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. امروزه باتوجه به اهمیت تشکیل کامپوزیت‌های سخت - نرم؛ مانند کامپوزیت‌های کاربرد کبالت - نیکل [۳۰] که به‌منظور بهبود بیشترین انرژی تولیدی $(BH)_{\text{max}}$ با استفاده از نانوذرات کاربرد کبالت با وادارندگی بالا به‌عنوان الکترو کاتالیست‌های بادوام بالا [۳۲] و الکترو کاتالیست‌های مورد استفاده برای واکنش احیا هیدروژن [۳۲] نیاز به سنتز خالص فاز Co_2C است. با این حال، به‌دست آوردن فاز خالص Co_2C با خواص مغناطیسی خوب دشوار است. در بالا روش زاخاری و همکاران [۱۵] به‌منظور سنتز و خواص مغناطیسی فاز خالص Co_2C را از طریق تنظیم نسبت $[\text{OH}]$ و $[\text{Co}]$ شرح داده شد. ژانگ^۱ و همکاران [۳۳] یک رویکرد چندمرحله‌ای برای به‌دست آوردن Co_2C تک‌فاز با استفاده از لورات کبالت

⁵ Octadecylamine

⁶ hexadecyl trimethyl ammonium bromide

⁷ oleylamine

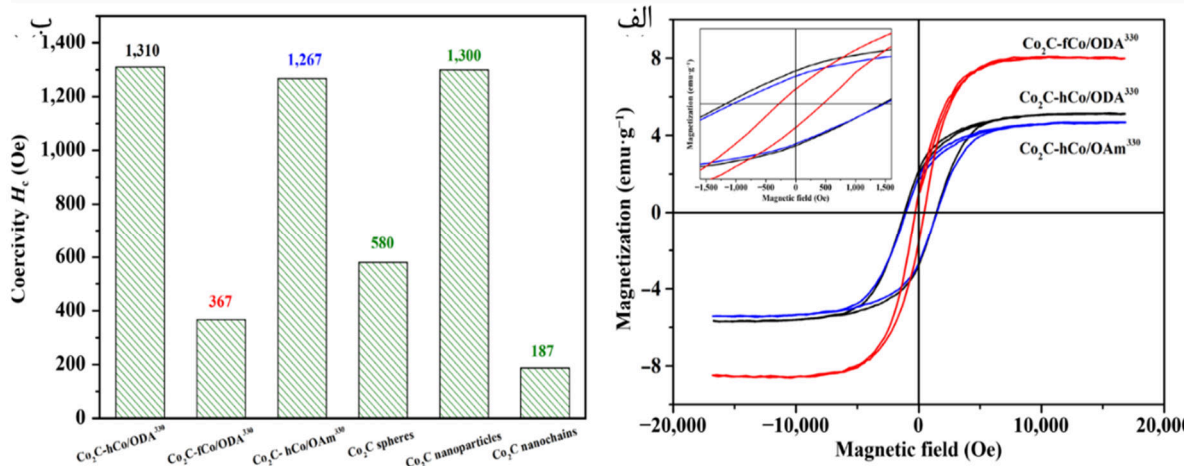
¹ Zhang

² Yaqin

³ 1,4-butanediol

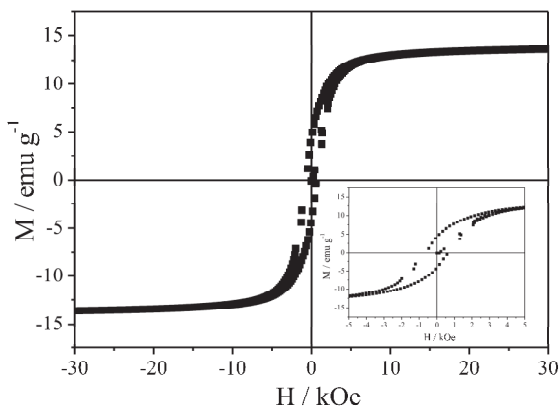
⁴ ruthenium chloride hydrate

تولید شده از این روش در شکل ۱۷ آورده شده است. کم بودن میزان مغناطش اشباع به دلیل وجود یک لایه کربن روی سطح نانوذرات است.



شکل ۱۷- (الف) حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات Co_2C که در دمای اتاق اندازه‌گیری شده‌اند و قسمت داخلی نمای بزرگ‌تری از حلقه‌های پسماند را نشان می‌دهد. (ب) مقایسه H_c از مواد Co_2C تک‌فاز گزارش شده، منابع ذکر شده: کره‌های Co_2C [۳۴]، نانوذرات Co_2C [۱۵] و نانو زنجیره‌های Co [۳۳].

جمع‌آوری و با آب مقطر و استون شسته می‌شود. در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت در خلأ خشک می‌شود.



شکل ۱۸- حلقه‌های پسماند مغناطیسی Co_2C در ۳۰۰ کلوین اندازه‌گیری شده و قسمت داخلی نمای بزرگ‌تری از حلقه‌های پسماند را نشان می‌دهد [۳۴].

۴. نتیجه‌گیری

در مقاله مروری بالا، از روش پلی‌ال برای سنتز نانوذرات کاربید کبالت (Co_2C) استفاده گردید. پلی‌ال علاوه بر نقش حلال، به عنوان عامل احیاکننده نیز عمل می‌کند. سنتز شیمیایی با افزودن کبالت (II) استات و ساماریوم (III)

در جدیدترین دستاوردها به منظور سنتز فاز خالص Co_2C شن^۱ و همکاران [۳۴] توانستند نانوذرات فرومغناطیسی تک‌فاز Co_2C را با یک روش آسان یک مرحله‌ای بدون افزودن مواد سطحی و معرف‌های پوششی سنتز کنند. نانوذرات Co_2C تولیدی دارای مورفولوژی کره‌ای نامنظم با اندازه دانه حدود ۲۳ نانومتر، مغناطش اشباع بزرگ $13/6 \text{ emu g}^{-1}$ و وادارندگی بالا $0/58 \text{ kOe}$ بودند. در شکل ۱۸ منحنی هیستریزس ذران کاربید کبالت سنتز از روش شن و همکاران شده نشان داده شده است. روش سنتز شن برای سنتز نانوذرات Co_2C به شرح ذیل است:

تراهیدرات استات کبالت، پلی‌اتیلن گلیکول، ساکارز، هیدروکسید پتاسیم مخلوطی از ۱ میلی مول ترا هیدرات استات کبالت و ۱ میلی مول هیدروکسید پتاسیم (KOH) به یک فلاسک ۱۰۰ میلی‌لیتری چهار گردنی شامل ۶۰ میلی‌لیتر پلی‌اتیلن گلیکول اضافه می‌شود، سپس محلول تحت همزدن با فراصوت تشکیل می‌شود. پس از آن، مخلوط در دمای ۲۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸۰ دقیقه در اتمسفر نیتروژن قرار گرفته و سپس در دمای اتاق خنک می‌شود. رسوب سیاه به‌دست‌آمده توسط یک آهنربای دائمی خاکی کمیاب

¹ Shen

- stronger, lighter, and more energy efficient." *Advanced materials*, **7** (2011) 821-842.
- [2] M.J. Kramer, R.W. McCallum, I.A. Anderson, S. Constantinides. "Prospects for non-rare earth permanent magnets for traction motors and generators," *7*(2012)752-763.
- [3] J. M. D. Coey, "Advances in Magnetics." *IEEE Transactions on Magnetics*, **12** (2011) 4671.
- [4] R. A. McCurrie, *Ferromagnetic materials: structure and properties*. Academic Press, 1994.
- [5] S. Sugimoto, "Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets." *Journal of Physics D: Applied Physics*, **6** (2011) 064001.
- [6] H. R. Kirchmayr, "Permanent magnets and hard magnetic materials." *Journal of Physics D: Applied Physics*, **11** (1996) 2763.
- [7] F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz. "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles." *Solid State Ionics*, **32**(1989) 198-205.
- [8] M.A. Willard, LK Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris. "Chemically prepared magnetic nanoparticles." *International materials reviews*, **3-4** (2004) 125-170.
- [9] N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M.M. Chehimi, C. Mangeny, F. Villain, and F. Fiévet. "Acetate-and thiol-capped monodisperse ruthenium nanoparticles: XPS, XAS, and HRTEM studies." *Langmuir*, **15** (2005) 6788-6796.
- [10] V.G. Harris, Y. Chen, A. Yang, S. Yoon, Z. Chen, A.L. Geiler, J. Gao, C.N. Chinnasamy, L.H. Lewis. "High coercivity cobalt carbide nanoparticles processed via polyol reaction: a new permanent magnet material." *Journal of Physics D: Applied Physics*, **16** (2010) 165003.
- [11] N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet. "Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process." *Journal of materials chemistry*, **2** (2003) 312-318.
- [12] C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, K. Tohji, A. Narayanasamy, K. Sato, S. Hisano. "Synthesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process." *Journal of applied physics*, **10** (2005) 10J309.
- [13] G. Viau, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, Y. Soumare, J.Y. Piquemal. "Highly crystalline cobalt nanowires with high coercivity prepared by soft chemistry." *physica status solidi (a)*, **4**(2009) 663-666.
- [14] Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J.Y. Piquemal, G. Viau. "Kinetically controlled synthesis of hexagonally close-packed cobalt nanorods with high magnetic coercivity." *Advanced Functional Materials*, **12** (2009) 1971-1977.
- [15] K. J. Carroll, Z. J. Huba, R.S. Spurgeon, M. Qian, Sh. N. Khanna, D. M. Hudgins, M. L. Taheri, E. E. Carpenter. "Magnetic properties of Co₂C and Co₃C nanoparticles and their assemblies." *Applied physics letters*, **1** (2012) 012409.
- [16] M. Zamanpour, S.P. Bennett, L. Majidi, Y. Chen, V.G. Harris. "Process optimization and properties of magnetically hard cobalt carbide nanoparticles via modified polyol method." *Journal of Alloys and Compounds*, **625** (2015) 138-143.
- [17] E.P. Wohlfarth. "Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles." *Journal of Applied Physics*, **3** (1958) 595-596.
- [18] D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R. J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji, B. Jeyadevan. "Chemical synthesis of sub-micrometer-to nanometer-sized magnetic FeCo dice." *Advanced Materials*, **23** (2006) 3154-3159.
- [19] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu. Surfactants and interfacial phenomena. *John Wiley & Sons*, (2012)1-98
- [20] W.S. Seo, J.H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P.C. Yang, M.V. McConnell et al. "FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and nearinfrared agents." *Nature materials*, **12** (2006) 971-976.

استات به تترائیلن گلیکول در حضور پلی‌وینیل پیرولیدون و سدیم هیدروکسید صورت گرفته و پس از واکنش، جامد سیاه‌رنگی رسوب می‌کند که از محلول جدا و شسته شده می‌شود. تحلیل‌های XRD، TEM و VSM برای بررسی فازها، مورفولوژی و خواص مغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین در مورد عوامل مختلفی همچون عامل احیاکننده، زمان واکنش، دما و اعمال میدان مغناطیسی در سنتز کاربرد کبالت بررسی شدند و نتایج نشان داده‌اند که با بهینه‌سازی این عوامل، خواص مطلوب‌تری در نانوذرات کاربرد کبالت به دست می‌آید. افزودن باز قوی و پلی‌وینیل پیرولیدون نیز تأثیرات مهمی بر فاز و شکل ذرات داشته و باعث بهبود خواص مغناطیسی محصولات شده است. نتایج نشان می‌دهند که افزایش نسبت Co₂C به Co₃C باعث جدایش بین فازهای Co₂C و Co₃C می‌شود و افزایش ترکیب Co₂C به غلظت‌های بالاتر، نیروی وادارندگی دو وجهی را افزایش می‌دهد.

بطور کلی مطابق موارد ذکر شده در بالا بهینه‌ترین حالت از نظر مغناطش اشباع و وادارندگی بصورت ذیل حاصل خواهد گردید:

ابتدا تترائیلن گلیکول بعنوان حلال، کبالت (II) استات بعنوان نمک کبالت، هیدروکسید و کلرید با نسبت غلظت برابر یک و نسبت [OH]:[Co] برابر ۲/۵ در یک بالن ته‌گرد ریخته شود. پس از آن با همزدن مکانیکی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه حرارت داده شود. در نهایت با استفاده از سانتریفیوژ شستشو داده شود.

۵. پیشنهادت

با توجه به اینکه کاربرد کبالت سنتز شده از نظر مقدار وادارندگی و مغناطش اشباع مقدار قابل قبولی را دارا هستند ولی قابل مقایسه با آهن‌رباهای حاکی یا فریتی نیستند. از این رو پیشنهاد می‌شود تا با کامپوزیت کردن کاربرد کبالت با سایر مواد خواص مغناطیسی مطلوب‌تری را بدست آوریم.

مرجع‌ها

- [1] O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu. "Magnetic materials and devices for the 21st century:

- [29] B. Wiley, T. Herricks, Y. G. Sun, and Y. N. Xia, *Nano Lett.* **4** (2004).2057
- [30] S. Fujieda, A. Yomogida, K. Shinoda, S. Suzuki. "Magnetic properties of cobalt-based carbide particles synthesized by the polyol process." *IEEE Magnetics Letters*, **7** (2016) 1-4.
- [31] M. Yabushita, A. Neya, K. Endo, M. Nakaya, K. Kanie, A. Muramatsu. "Simple Liquid-Phase Synthesis of Cobalt Carbide (Co₂C) Nanoparticles and Their Use as Durable Electrocatalysts." *Materials transactions* (2021) MT-M2021147.
- [32] Y. Qie, Y. Liu, F. Kong, Z. Yang, H. Yang. "High coercivity cobalt carbide nanoparticles as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction." *Nano Research*, **5** (2022) 3901-3906.
- [33] Y. Zhang, Y. Zhu, K. Wang, D. Li, D. Wang, F. Ding, D. Meng, X. Wang, C. Choi, Z. Zhang. "Controlled synthesis of Co₂C nanochains using cobalt laurate as precursor: Structure, growth mechanism and magnetic properties." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **456** (2018) 71-77.
- [34] X. Shen, T. Zhang, H.Y. Suo, L. Yan, L. Huang, C. Ma, L. Li, X. Wen, Y. Li, Y. Yang. "A facile one-pot method for synthesis of single phase Co₂C with magnetic properties." *Materials Letters*, **271** (2020) 127783.
- [21] A.A. Farghaly, Z.J. Huba, E.E. Carpenter "Magnetic field assisted polyol synthesis of cobalt carbide and cobalt microwires." *Journal of Nanoparticle Research* , **10** (2012) 1-5.
- [22] M.A. Bousnina, A. Dakhlaoui-Omrani, F. Schoenstein, Y. Soumare, A.H. Barry, J.Y. Piquemal, J.Yves. Piquemal, G. Viau, S. Mercone, and N. Jouini. "Enhanced magnetic behavior of Cobalt nano-rods elaborated by the polyol process assisted with an external magnetic field." *Nanomaterials* , **2** (2020) 334.
- [23] R.J. Joseyphus, T. Matsumoto, H. Takahashi, D. Kodama, K. Tohji, B. Jeyadevan. "Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process." *Journal of Solid State Chemistry*, **11** (2007) 3008-3018.
- [24] C.T. Lynch, R. Summitt, A. Sliker. CRC handbook of materials science. Vol. 1. Boca Raton: CRC press, 1974.
- [25] S. Ram, "Allotropic phase transformations in HCP, FCC and BCC metastable structures in Conanoparticles." *Materials Science and Engineering: A*, **304** (2001) 923-927.
- [26] T. Hinotsu, B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, "Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process." *Journal of applied physics*, **11**(2004) 7477-7479.
- [27] Z.J. Huba. Synthesis and characterization of cobalt carbide based nanomaterials. *Virginia Commonwealth University*, 2014.
- [28] C. Osorio-Cantillo, O. Perales-Perez. "Synthesis and characterization of metastable nanocrystalline cobalt." *Journal of Applied Physics*, **7** (2009) 07A332.