

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



گروه فیزیک گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

## ساخت و مشخصه یابی نانو ترکیبات بر پایه مگنتایت

از

رقیه رهبر چوکامی

استاد راهنما

دکتر مجید سیفی

آذر ۱۳۹۳

## سپاس خدای را که سخنوران، درستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمتهای او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

از راهنمایی های ارزشمند و حمایت های استاد بزرگووارم، جناب آقای دکتر مجید سیفی بسیار سپاسگزارم.

از پدر و مادر عزیز و مهربانم که در سختی ها و دشواری های زندگی همواره یآوری دلسوز و فداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده اند بسیار سپاسگزارم.

از مساعدت و همکاری صمیمانه مدیر محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر روحی و همچنین پرسنل زحمتکش این گروه، سرکار خانم پور کریم و خانم مرادی نهایت تشکر را دارم.

از راهنمایی ها و همدلی های ارزنده ی سرکار خانم دکتر حکمت آرا و سرکار خانم دکتر میرزائی بسیار سپاسگزارم.

از دوستان خوب و مهربانم، خانم آتیه علی اکبری و آسیه سخن شنوی حقی که همیشه کمک حال من بودند صمیمانه تشکر می نمایم.

تقدیم به

مادر عزیزم؛

آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همیشه پا برجاست و هرگز غروب نخواهد کرد

## چکیده

ساخت و مشخصه یابی نانو ترکیبات بر پایه مگنتایت

رقیه رهبر چوکامی

صنعت نانو تکنولوژی سریعا در حال رشد است و نوید دهنده ی تغییرات اساسی است و تاثیرات علمی و اقتصادی قابل توجه خواهد داشت که قابل اعمال به گستره وسیعی از زمینه ها مانند نانو الکترونیک، بازسازی محیطی و مراقبت های پزشکی می باشند. در این میان نانو ذرات اکسید آهن به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی همچون اندازه بسیار کوچک، خواص پارامغناطیسی و ثبات شیمیایی بالا و... بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

از آنجا که کسر بزرگی از اتم ها روی سطح نانو ذرات جای گرفته اند، خاصیت نانو ذرات به طور گسترده تحت تاثیر سطح آن ها می باشد که با افزودن پوشش پلیمری می توان روی خاصیت الکتریکی و مغناطیسی و نوری نانو ذرات تاثیر گذاشت.

هدف ما سنتز و بهینه سازی نانو ذرات مغناطیسی با مغناطش اشباع بالا است که با پوشش های زیست سازگار نظیر پلی اتیلن گلایکول و پلی وینیل الکل پوشیده شده اند که قابل کاربرد در زمینه پزشکی و درمان موضعی سرطان است. در این رساله برای مشخصه یابی و بررسی خواص فیزیکی نانو ذرات از آنالیزهای XRD، FTIR و VSM استفاده شد و نتایج جالب و مورد توجهی بدست آمده است. از بررسی رفتار دو نمونه ی پوشش داده شده با پلی اتیلن گلایکول و پلی وینیل الکل مشاهده شد، که پلیمر های مذکور در توزیع اندازه و رفتار مغناطیسی نانو ذرات مگنتایت اثر متفاوتی دارند. همچنین مشاهده شد، پوشش پلی وینیل الکل باعث کاهش اندازه کریستالی نانو ذرات مگنتایت و پوشش پلی اتیلن گلایکول باعث افزایش اندازه این نانو ذرات می شوند. در این رساله دریافتیم که نانو ذرات با پوشش پلی اتیلن گلایکول دارای مغناطش اشباع بالاتری نسبت به نانو ذرات با پوشش پلی وینیل الکل هستند. با توجه بهاثرات اندازه و توزیع اندازه نانو ذرات روی خواص مغناطیسی، تغییر و کنترل آنها و دیگر پارامتر هادر حین سنتز می توانند جهت بهینه سازی محصولات نهایی مورد بررسی قرار گیرند.

## کلید واژه

روش هم رسوبی شیمیایی، مغناطش اشباع، پلی اتیلن گلایکول، پلی وینیل الکل، نانو ذرات مگنتایت

## فهرست مطالب

صفحه	فصل اول: مقدمه
۲	۱ فناوری نانو و آشنایی با آن .....
۲	۱ ۴ نانوذرات .....
۳	۱ ۳ نانوذرات مغناطیسی .....
۴	۱ ۴ خصوصیات نانوذرات مغناطیسی .....
۵	۱-۴-۱ مواد دیامغناطیس .....
۶	۱-۴-۲ مواد پارامغناطیس .....
۸	۱-۴-۳ مواد فرومغناطیس .....
۱۱	۱-۴-۳-۱ هیستریسیس در مواد فرومغناطیس .....
۱۳	۱-۴-۳-۲ تشکیل حوزه ها در مواد فرومغناطیس .....
۱۴	۱-۴-۳-۳-۱ انرژی تبادل .....
۱۵	۱-۴-۳-۳-۲ انرژی مغناطیس ساکن .....
۱۵	۱-۴-۳-۳-۳ انرژی ناهمسانگردی .....
۱۶	۱-۴-۳-۳-۴ انرژی مغناطوتنگش .....
۱۷	۱-۴-۴-۱ آنتی فرومغناطیس ها .....
۱۷	۱-۴-۵ فری مغناطیس .....
۱۸	1-4-6 ابرپارامغناطیس .....
۲۱	فصل دوم: روش های ساخت و مشخصه یابی نانو ذرات مغناطیسی .....

۲۲	..... روش های تهیه ی نانوذرات
۲۳	..... ۱-۱-۲ روش هم رسوبی
۲۴	..... ۱-۱-۱-۲ هسته زایی
۲۴	..... ۲-۱-۱-۲ فرایند رشد
۲۵	..... ۳-۱-۱-۲ فرایند استوالد
۲۵	..... ۴-۱-۱-۲ رشد پایانی و تشکیل نانوذرات پایدار
۲۵	..... ۲-۲ روش های تولید نانوذرات هسته- پوسته
۲۶	..... ۱-۲-۲ روش هیدروترمال
۲۸	..... ۳-۲ روش های آنالیز و مشخصه یابی نانوذرات
۲۸	..... ۱-۳-۲ طیف سنجی XRD پراش پرتو ایکس
۳۱	..... ۲-۳-۲ طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ
۳۲	..... ۳-۳-۲ آنالیز مغناطیس سنجی
۳۵	..... فصل سوم: مروری بر مقالات
۳۶	..... ۱-۳ مقدمه
۳۶	..... ۲-۳ اکسیدهای آهن
۴۰	..... ۳-۳ انواع پوشش های موجود
۴۰	..... ۴-۳ پوشش های پلیمری
۴۱	..... ۱-۴-۳ پلیمر پلی اتیلن گلیکول (polyethylene glycol)
۴۱	..... ۲-۴-۳ پلیمر پلی وینیل الکل (polyvinyl alcohol)

۴۲	..... ۵-۳ مروری بر مقالات
۶۱	..... فصل چهارم: کارهای تجربی
۶۲	..... ۱-۴ مقدمه
۶۲	..... ۲-۴ وسایل و ابزار مورد نیاز برای تولید نانوذرات مغناطیسی
۶۳	..... ۳-۴ روش انجام آزمایش
۶۳	..... ۱-۳-۴ تهیه نانوذرات $Fe_3O_4$ به روش هم رسوبی در دماهای مختلف
۶۶	..... ۲-۳-۴ تهیه نانوذرات $Fe_3O_4$ با سورفکتانت ها و پوشش های پلیمری مختلف
۶۶	..... ۱-۲-۳-۴ تهیه نانوذرات $Fe_3O_4$ پوشیده شده با پلی وینیل الکل (PVA) در شرایط (الف)
۶۸	..... ۲-۲-۳-۴ پوشیده شده با پلیوینیل الکل (PVA) در شرایط (ب)
۶۸	..... ۳-۲-۳-۴ تهیه نانوذرات $Fe_3O_4$ پوشیده شده با پلی اتیلن گلیکول (PEG-۴۰۰) با غلظت های مختلف
۷۰	..... ۴-۴ مشخصه یابی نانوذرات سنتز شده
۷۰	..... ۱-۴-۴ بررسی طیف XRD نانوذرات تولید شده
۷۰	..... ۱-۱-۴-۴ بررسی طیف XRD نانوذرات تولید شده در دماهای مختلف
۷۳	..... ۲-۱-۴-۴ بررسی طیف XRD نانوذرات $Fe_3O_4$ تولید شده با پوشش پلی وینیل الکل در شرایط (الف)
۷۴	..... ۳-۱-۴-۴ بررسی طیف XRD نانوذرات $Fe_3O_4$ تولید شده با پوشش پلی وینیل الکل در شرایط (ب)
۷۶	..... ۴-۱-۴-۴ بررسی طیف XRD نانوذرات $Fe_3O_4$ تولید شده با پوشش پلی اتیلن گلیکول با غلظت های مختلف
۸۲	..... ۲-۴-۴ بررسی طیف FT-IR نانوذرات مغناطیسی تولید شده
۸۲	..... ۱-۲-۴-۴ بررسی طیف FT-IR نانوذرات اکسید آهن خالص
۸۲	..... ۲-۲-۴-۴ بررسی طیف FT-IR نانوذرات اکسید آهن با پوشش پلی وینیل الکل (PVA)



۸۵	..... بررسی طیف FT-IR نانوذرات اکسید آهن با پوشش پلی اتیلن گلیکول (PEG)
۸۸	..... بررسی طیف VSM نانوذرات تولید شده
۸۸	..... بررسی طیف VSM نانوذرات مگنتیت تولید شده در دماهای مختلف
۹۱	..... بررسی طیف VSM نانوذرات تولید شده با پوشش پلی وینیل الکل (PVA)
۹۲	..... بررسی طیف VSM نانوذرات تولید شده با پوشش پلی اتیلن گلیکول (PEG)
۹۵	..... نتیجه گیری
۹۶	..... تاثیر دمای پخت نانوذرات مگنتیت
۹۶	..... تاثیر پوشش پلیمر PVA و شرایط خشک کردن این نانوذرات
۹۶	..... تاثیر پوشش پلیمر PEG و غلظت های مختلف آن
۹۷	..... پیشنهادات
۹۸	..... مراجع

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) نمایش اسپینی الکترونها در یک ماده دیامغناطیس ..... ۵
- شکل (۲-۱) نمودار پذیرفتاری در مواد دیامغناطیس ..... ۶
- شکل (۳-۱) نمایش اسپینی الکترونها در یک ماده پارامغناطیس ..... ۷
- شکل (۴-۱) نمودار پذیرفتاری در مواد پارامغناطیس ..... ۸
- شکل (۵-۱) نمایش اسپینی الکترونها در یک ماده ی فرومغناطیس ..... ۸
- شکل (۶-۱) نمایش حوزه های مغناطیسی در مواد فرومغناطیس ..... ۹
- شکل (۷-۱) وابستگی نیروی وادارندگی به اندازه در مواد فرومغناطیس ..... ۱۰
- شکل (۸-۱) منحنی هیسترسیس یک ماده فرومغناطیس ..... ۱۲
- شکل (۹-۱) منحنی هیسترسیس یک ماده ابرپارامغناطیس ..... ۱۳
- شکل (۱۰-۱) دیاگرام چرخش اسپینی در دیواره حوزه ها در یک ماده فرومغناطیس ..... ۱۵
- شکل (۱۱-۱) ماده فرومغناطیس با شبکه مکعبی وجه مرکزی ..... ۱۶
- شکل (۱۲-۱) نمایش اسپینی الکترونها در یک ماده آنتی فرومغناطیس ..... ۱۷
- شکل (۱۳-۱) نمایش اسپینی الکترونها در یک ماده فری مغناطیس ..... ۱۸
- شکل (۱۴-۱) جهت گیری نسبی بردار مغناطش و میدان اعمالی با راستای آسان بلور ..... ۱۹
- شکل (۱-۲) نمونه هایی از اتوکلاو های موجود ..... ۲۷
- شکل (۲-۲) پراش پرتو ایکس توسط یک بلور ..... ۲۹
- شکل (۳-۲) پهنای قله در نصف ارتفاع ..... ۳۰
- شکل (۴-۲) شماتیک اساس طیف سنجی تبدیل فوریه فرسوخ ..... ۳۲

- شکل (۵-۲) دستگاه مغناطیس سنج (VSM) ..... ۳۴
- شکل (۱-۳) ساختار بلوری هماتیت ..... ۳۷
- شکل (۲-۳) ساختار بلوری اکسید آهن  $Fe_3O_4$  ..... ۳۸
- شکل (۳-۳) نظم اسپینی در ساختار مگنتیت ..... ۳۸
- شکل (۵-۳) ساختار مولکولی پلیمر پلی اتیلن گلاکول ..... ۴۱
- شکل (۶-۳) ساختار مولکولی پلیمر پلی وینیل الکل ..... ۴۲
- شکل (۷-۳) نمودار طیف XRD نانوذرات تولید شده در حضور اتمسفر هوا و نیتروژن توسط بیاز و همکارانش ..... ۴۳
- شکل (۸-۳) نمودار توزیع اندازه نانوذرات تولید شده با سرعت هم زدن  $2000\text{rpm}$  در اتمسفر هوا توسط بیاز و همکارانش ..... ۴۳
- شکل (۹-۳) حلقه ی هیستریسیس نمونه های نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده توسط بیاز و همکارانش ..... ۴۴
- شکل (۱۰-۳) تأثیر  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  بر روی اندازه و مغناطش نمونه های سنتز شده توسط منگ و همکاران ..... ۴۵
- شکل (۱۱-۳) تأثیر دمای تبلور بر روی اندازه و مغناطش نانوذرات تولید شده توسط منگ و همکاران ..... ۴۵
- شکل (۱۲-۳) تأثیر دمای تبلور بر روی اندازه و مغناطش نمونه های سنتز شده توسط منگ و همکاران ..... ۴۶
- شکل (۱۳-۳) تأثیر PH بر روی اندازه و مغناطش نمونه های سنتز شده توسط منگ و همکاران ..... ۴۶
- شکل (۱۴-۳) طیف XRD نانوذرات فریت کبالت تولید شده در دماهای مختلف واکنش توسط یانگ و همکاران ..... ۴۷
- شکل (۱۵-۳) تصویر SEM نانوذرات فریت کبالت تولید شده توسط یانگ و همکاران ..... ۴۸
- شکل (۱۶-۳) تصویر TEM نانوذرات فریت کبالت تولید شده توسط یانگ و همکاران ..... ۴۸
- شکل (۱۷-۳) طیف رامان نانوذرات کبالت فریت تولید شده در دماهای مختلف توسط یانگ و همکاران ..... ۴۹

- شکل (۳-۱۸) حلقه هیستریسیس و مغناطش نانوذرات فریت کبالت تولید شده در دماهای مختلف توسط یانگ و همکاران..... ۴۹
- شکل (۳-۱۹) تصویر TEM نانوذرات تولید شده توسط لین ژئو و همکاران ..... ۵۱
- شکل (۳-۲۰) طیف XRD نانو ذرات تولید شده توسط لین ژئو و همکاران ..... ۵۱
- شکل (۳-۲۱) طیف FT-IR نانوذرات تولید شده توسط لین و همکاران ..... ۵۲
- شکل (۳-۲۲) طیف VSM نانوذرات تولید شده توسط لین و همکاران ..... ۵۲
- شکل (۳-۲۳) نمودار وابستگی دما به مدت زمان برای نانوذرات  $Fe_3O_4/PEG$  و خالص تولید شده در میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس  $80\text{ kHz}$  و  $30\text{ kAm}^{-1}$  توسط لین و همکاران ..... ۵۳
- شکل (۳-۲۴) طیف XRD نانوذرات تولید شده توسط کایال و همکاران ..... ۵۴
- شکل (۳-۲۵) تصویر TEM نانوذرات تولید شده توسط کایال و همکاران ..... ۵۵
- شکل (۳-۲۶) طیف FT-IR نانوذرات مگنتیت تولید شده توسط کایال و همکاران ..... ۵۵
- شکل (۳-۲۷) طیف VSM نانوذرات تولید شده توسط کایال و همکاران ..... ۵۶
- شکل (۳-۲۸) طرحواره ی تولید نانوذرات کبالت فریت پوشیده شده با PVA توسط پاور و همکاران ..... ۵۷
- شکل (۳-۲۹) طیف XRD نانوذرات فریت کبالت تولید شده توسط پاور و همکاران ..... ۵۸
- شکل (۳-۳۰) طیف FTIR نانوذرات تولید شده توسط پاور و همکاران ..... ۵۸
- شکل (۳-۳۱) تصویر TEM نانوذرات فریت کبالت تولید شده توسط پاور و همکاران ..... ۵۹
- شکل (۳-۳۲) طیف VSM نانوذرات تولید شده توسط پاور و همکاران ..... ۵۹
- شکل (۴-۱) تصویر محلولیونهای نمک در حین هم خوردن و به هم زدن مغناطیسی در آزمایشگاه نانو ..... ۶۴
- شکل (۴-۲) تصویر نانوذرات مگنتیت (نمونه های ۱، ۲ و ۳) تولید شده به ترتیب در سهدمای  $70^\circ\text{C}$  و  $80^\circ\text{C}$  ..... ۶۵
- شکل (۴-۳) نمودار مراحل تولید نانوذرات  $Fe_3O_4$  در سه دمای مختلف ..... ۶۵

- شکل (۴-۴) نانوذرات پوشش داده شده با پلیمر PVA با شرایط (الف) ..... ۶۷
- شکل (۵-۴) نمودار مراحل تولید نانوذرات  $Fe_3O_4/PVA$  با شرایط الف ..... ۶۷
- شکل (۶-۴) نانوذرات پوشش داده شده با پلیمر PVA با شرایط (ب) ..... ۶۸
- شکل (۷-۴) نانوذرات  $Fe_3O_4/PEG$  تولید شده به ترتیب با غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۴۰ گرم از PEG ..... ۶۹
- شکل (۸-۴) نمودار مراحل تولید نانوذرات  $Fe_3O_4/PEG$  ..... ۶۹
- شکل (۹-۴) الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده در دمای  $60^\circ C$  ..... ۷۱
- شکل (۱۰-۴) الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات  $Fe_3O_4$  در دمای  $70^\circ C$  ..... ۷۱
- شکل (۱۱-۴) الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات  $Fe_3O_4$  در دمای  $80^\circ C$  ..... ۷۲
- شکل (۱۲-۴) طیف XRD نمونه های a، b و c به ترتیب نانوذرات تولید شده در دماهای  $60^\circ C$ ،  $70^\circ C$  و  $80^\circ C$  ..... ۷۳
- شکل (۱۳-۴) طیف XRD نمونه A مربوط به نانوذرات  $Fe_3O_4$  پوشیده شده با پلیمر PVA با شرایط (الف) ..... ۷۴
- شکل (۱۴-۴) طیف XRD نمونه B مربوط به نانوذرات  $Fe_3O_4$  پوشیده شده با پلیمر PVA با شرایط (ب) ..... ۷۵
- شکل (۱۵-۴) طیف XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$  خالص (A) پوششدار با پلیمر PVA در شرایط (الف) (B) شرایط (ب) ..... ۷۶
- شکل (۱۶-۴) طیف XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده با غلظت ۱۶wt% پلیمر PEG ..... ۷۷
- شکل (۱۷-۴) طیف XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده با غلظت ۸wt% پلیمر PEG ..... ۷۷
- شکل (۱۸-۴) طیف XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده با غلظت ۴wt% پلیمر PEG ..... ۷۸
- شکل (۱۹-۴) طیف XRD نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده خالص (a) و پوشش داده شده ( $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$ ) به ترتیب با غلظت های ۴wt%، ۸wt% و ۱۶wt% پلیمر PEG ..... ۷۸
- شکل (۲۰-۴) رسم ویلیامسون- هال برای نانوذرات مگنتیت خالص ..... ۸۰
- شکل (۲۱-۴) رسم ویلیامسون- هال برای نانوذرات مگنتیت با پوشش PEG، ۴wt% ..... ۸۰

- شکل (۲۲-۴) رسم ویلیامسون- هال برای نانوذرات مگنتیت با پوشش PEG ، ۸wt% ..... ۸۱
- شکل (۲۳-۴) رسم ویلیامسون- هال برای نانوذرات مگنتیت با پوشش PEG ، ۱۶wt% ..... ۸۱
- شکل (۲۴-۴) طیف FT-IR نانوذرات مگنتیت خالص ..... ۸۲
- شکل (۲۵-۴) طیف FT-IR نانوذرات تولید شده (a) مگنتیت خالص (A) مگنتیت با پوشش PVA در شرایط الف (B) مگنتیت با پوشش PVA در شرایط ب (C) پلی وینیل الکل خالص ..... ۸۳
- شکل (۲۶-۴) طیف FT-IR نانوذرات تولید شده، نمونه (a) مگنتیت خالص، نمونه (C) مگنتیت با پوشش PEG با غلظت ۱۶wt% (و نمونه E) پلی اتیلن گلاکول خالص ..... ۸۵
- شکل (۲۷-۴) طیف FT-IR نانوذرات مگنتیت با پوشش PEG با غلظت ۴wt% ..... ۸۷
- شکل (۲۸-۴) طیف FT-IR نانوذرات مگنتیت با پوشش PEG با غلظت ۸wt% ..... ۸۷
- شکل (۲۹-۴) طیف VSM نانوذرات مگنتیت تولید شده در دمای ۶۰°C ..... ۸۹
- شکل (۳۰-۴) طیف VSM نانوذرات مگنتیت تولید شده در دمای 70°C ..... ۸۹
- شکل (۳۱-۴) طیف VSM نانوذرات مگنتیت تولید شده در دمای ۸۰°C ..... ۹۰
- شکل (۳۲-۴) منحنی هیستریسیس نانوذرات تولید شده در دماهای مختلف ..... ۹۰
- شکل (۳۳-۴) طیف VSM نانوذرات تولید شده با پوشش PVA در شرایط الف ..... ۹۱
- شکل (۳۴-۴) طیف VSM نانوذرات مگنتیت تولید شده با پوشش PVA در شرایط ب ..... ۹۱
- شکل (۳۵-۴) طیف VSM نانوذرات (a) خالص (A) با پوشش PVA (الف) (B) با پوشش PVA (ب) ..... ۹۲
- شکل (۳۶-۴) طیف VSM نانوذرات مگنتیت تولید شده با پوشش PEG با غلظت ۱۶wt% ..... ۹۳
- شکل (۳۷-۴) طیف VSM نانوذرات تولید شده با پوشش PEG با غلظت ۸wt% ..... ۹۳
- شکل (۳۸-۴) طیف VSM نانوذرات تولید شده با پوشش PEG با غلظت ۴wt% ..... ۹۴
- شکل (۳۹-۴) منحنی هیستریسیس نانوذرات مگنتیت با غلظت های مختلف PEG ..... ۹۵

## فهرست جداول

- جدول (۱-۳) خواص فیزیکی و مغناطیسی اکسیدهای آهن ..... ۳۹
- جدول (۲-۳) شرایط سنتز و خواص نانوذرات تولید شده توسط بیاز و همکارانش ..... ۴۴
- جدول (۳-۳) بررسی تأثیر دمای واکنش روی اندازه و خواص مغناطیسی نانوذرات تولید شده توسط یانگ و همکاران ..... ۵۰
- جدول (۴-۳) تشریح طیف FTIR و پیوند های مولکولی نانوذرات تولید شده توسط کایال و همکاران ..... ۵۶
- جدول (۵-۳) مقادیر مغناطش اشباع نانوذرات تولید شده توسط کایال و همکاران ..... ۵۷
- جدول (۱-۴) اندازه متوسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده در سه دمای مختلف ..... ۷۳
- جدول (۲-۴) اندازه متوسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده با پلیمر PVA در شرایط (الف) و (ب) ..... ۷۵
- جدول (۳-۴) اندازه متوسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  تولید شده با غلظت های مختلف پلیمر PEG ..... ۷۹
- جدول (۴-۴) نتایج محاسبات رابطه ویلیامسون- هال برای اندازه نانوذرات و کرنش شبکه ..... ۸۰
- جدول (۵-۴) فرکانس های جذب FT-IR نانوذرات مگنتیت، نانوذرات مگنتیت با پوشش پلی وینیل الکل (PVA) و پلی ونیل الکل خالص ..... ۸۴
- جدول (۶-۴) فرکانس های جذب FT-IR نانوذرات مگنتیت با پوشش PEG ..... ۸۶
- جدول (۷-۴) مقایسه مغناطش اشباع نمونه های سنتز شده ..... ۹

# فصل اول :

## مقدمه



## ۱-۱) فناوری نانو و آشنایی با آن

فناوری نانو یکی از مهم ترین و اصلی ترین فناوری های قرن بیست و یکم است. پیشوند نانو از کلمه یونانی nanos، به معنی کوتوله گرفته شده است. این فناوری با مقیاسی سروکار دارد که ده ها هزار بار کوچکتر از یک میلیمتر است. نسبت یک نانومتر به یک متر، مانند نسبت یک فندق به کره زمین است. یک نانومتر یک میلیاردیم متر است.

فناوری نانو در سطح اتم ها، مولکول ها و یا خوشه های اتمی کار می کند. واژه خوشه<sup>۱</sup> بیشتر برای ذراتی که شامل تعداد کمی از اتم ها هستند استفاده می شود که می توانند از قواعد آماری نیز پیروی کنند. اجسام نانو مقیاس معمولاً اغلب، ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاصی از خود نشان می دهند که در اجسام بزرگتر (ماکروسکوپی) قابل مشاهده نیست. هدف فناوری نانو، درک خواص جدید مواد در مقیاس نانومتر، یافتن چرایی تغییر خواص و استفاده از این دانش برای پیشرفت های فناورانه است. [۱]

## ۱-۲) نانو ذرات

نانو ذرات، قطعات بسیار ریز جامدی هستند که از ده ها و هزاران اتم تشکیل شده و حداقل در یک بعد اندازه ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. مطالعه بر روی اتم ها، نانو ذرات و نانو خوشه های عناصر جدول تناوبی، نشان می دهد که اندازه ذرات در محدوده کمتر از ۱۰۰ نانومتر بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات تاثیر بسزایی دارد که میزان تاثیر آن وابسته به تعداد اتم ها و یا مولکول های موجود در ذره است. [۲]

خواص نانو ذرات از اهمیت بسیاری برخوردار است. با توسعه ابزارهای تحلیلی بسیار پیچیده، ویژگی های ذاتی نانو ذرات مانند خواص نوری، الکترونیکی و مغناطیسی نانو ذرات قابل مشاهده است. [۳]

---

<sup>۱</sup> cluster

## ۱- ۳) نانوذرات مغناطیسی و کاربردهای آن

می دانیم که همه مواد در مقیاس نانو، خواصی متفاوت از خود بروز می دهند. مواد مغناطیسی از این قاعده مستثنی نیستند. در واقع؛ خاصیت مغناطیسی از جمله خواصی است که به مقدار بسیار زیادی به اندازه ذره وابسته است. به عنوان مثال، در مورد مواد فرومغناطیس وقتی اندازه ی ذره از یک حوزه مغناطیسی منفرد کوچکتر گردد، پدیده سوپرپارامغناطیس به وقوع می پیوندد. نانو ذرات سوپرپارامغناطیس می توانند کاربرد های بالقوه زیادی در فروسیال ها، تصویر سازی های رنگی، سردسازی مغناطیسی، سم زدایی از سیال های بیولوژیکی، انتقال کنترل شده داروهای ضد سرطان، MRI و جداسازی های سلولی مغناطیسی داشته باشند. هر ماده ی مغناطیسی در حالت توده، از حوزه های مغناطیسی تشکیل شده است. هر حوزه حاوی هزاران اتم است که در آن جهت چرخش الکترون ها یکسان است و ممان های مغناطیسی به صورت موازی جهت یافته اند. اما جهت چرخش الکترون هر حوزه با حوزه های دیگر متفاوت است. هر گاه، یک میدان مغناطیسی بزرگ، تمام حوزه های مغناطیسی را هم جهت کند، تغییر فاز مغناطیسی رخ داده و مغناطش به حد اشباع می رسد. هر چه تعداد حوزه ها کمتر باشد، نیرو و میدان کمتری نیز برای هم جهت ساختن حوزه ها مورد نیاز است، و چنانچه ماده ای تنها دارای یک حوزه باشد، بنابراین نیازی به هم جهت کردن آن با دیگر حوزه ها نخواهد بود. از آنجا که قطر این حوزه ها در محدوده یک تا چند هزار نانومتر است، هر ذره ای که تنها شامل یک حوزه باشد، می تواند نانو ذره به شمار رود.

نانو ذرات مغناطیسی دارای تعداد حوزه های کمی هستند و مغناطش آنها ساده تر می باشد. از طرف دیگر، بر اساس قانون دوم ترمودینامیک "بی نظمی در یک سیستم منزوی، در یک فرآیند خود به خودی، افزایش می یابد" بنابراین، موادی که از حالت طبیعی خارج می شوند، تمایل شدیدی برای برگشت به وضعیت طبیعی خود دارند و مغناطش مثالی در این مورد است. اما چون نانو ذرات مغناطیسی نیاز به نیروی زیادی برای مغناطش ندارند، خیلی از حالت طبیعی فاصله نمی گیرند و پس از مغناطیس شدن تمایل چندانی برای از دست دادن خاصیت مغناطیسی و بازگشت به وضعیت اولیه ندارند. [۴]

علاقه مندی به مواد نانو در دهه های اخیر به دلیل کاربردهای زیادی که در زمینه های گوناگون از قبیل ذخیره مغناطیسی اطلاعات، حسگرها، کاتالیست ها و بیو داروها، افزایش یافته است. [۵-۸] نانو ذرات مغناطیسی می توانند از طریق کنترل میدان مغناطیسی آهنربای الکترومغناطیسی یا دائمی، به مولکول های هدف خاصیت مغناطیسی بدهند. خواص مغناطیسی مواد نانو، نه فقط به اندازه ذرات بستگی دارد، بلکه همچنین به یکنواختی اندازه، تبلور و لیگاند پوششی بستگی دارد. [۹] در نتیجه طراحی روش های سنتز برای کنترل اندازه، یکنواختی و تبلور از اهمیت زیادی در کاربرد این ذرات مغناطیسی برخوردار است. [۱۰-۱۳]

به وسیله پوشش می توان از خوشه ای شدن نانو ذرات مغناطیسی جلوگیری کرد، لایه ای از پایدار کننده می تواند برهم کنش بین نانوذرات را از طریق تغییر قدرت برهم کنش دوقطبی کاهش دهد. جنبه دیگری که به کاهش اندازه این دانه های ریز مغناطیسی بستگی دارد، کاهش مغناطش اشباع است که نانو ذرات، کوچکتر از مقدار توده ای هم ارز آنها می باشد. [۱۴] معمولاً با افزایش نسبت سطح به حجم، مغناطش اشباع کمترین مقدار را دارد. [۱۵]

هر چه مقدار مغناطش اشباع بیشتر باشد، ماده برای کاربردهای عملی مناسبتر بوده و اهمیت بیشتری دارد. از این رو، مهم است بدانیم که مغناطش اشباع چگونه با سیستم نانوذرات افزایش می یابد تا آن را برای کاربردهای عملی ارزشمند کند. در مواد مغناطیسی، مولکول ها و اتم های سازنده ی آن خاصیت مغناطیسی دارند. به بیان ساده تر عناصری مانند آهن، کبالت، نیکل و آلیاژهای آنها که توسط آهن ربا جذب می گردد، مواد مغناطیسی نامیده می شوند. طبقه بندی مواد مغناطیسی بر اساس پذیرفتاری مغناطیسی ( $X$ ) (قابلیت مغناطیسی شدن مواد) انجام می شود. بر این اساس مواد را به سه گروه فرومغناطیس، پارامغناطیس و دیامغناطیس دسته بندی می کنند. [۱۶]

#### ۱-۴) خصوصیات نانوذرات مغناطیسی

بیشتر عناصر شیمیایی خالص پایدار ( ۷۹ عنصر از عناصر جدول تناوبی) در حالت پایه خود دارای گشتاور اتمی هستند. اما از میان عناصر خالص در حالت چند اتمی فقط اکسیژن، کروم، آهن، منیزیم، کبالت، نیکل و بعضی از عناصر کمیاب خاکی، رفتار و نظم مغناطیسی از خود نشان می دهند. مغناطش ( $M$ ) در مواد مغناطیسی از چند منبع ناشی می شوند:

۱. حرکت مداری الکترونها به دور هسته
۲. اسپین الکترون ها
۳. تغییر در حرکت الکترون ها که توسط میدان مغناطیسی خارجی ایجاد می شود
۴. اسپین هسته ( نقش چندانی ندارد )

بر اساس غلبه ی هر یک از این عوامل، مواد به دو دسته مغناطیسی ضعیف ( دیامغناطیس و پارامغناطیس ) و مغناطیسی قوی ( فرومغناطیس، فری مغناطیس و آنتی فرو مغناطیس ) تقسیم می شوند. [۱۷]

## ۱-۴-۱) مواد دیامغناطیس

در این مواد، مغناطش ناشی از حرکت مداری الکترونهاست. در لایه آخر این مواد دو الکترون وجود دارد که خلاف هم می چرخند و دو قطبی خالص صفر می شود ( شکل (۱-۱)). به همین علت در غیاب میدان خارجی، اتمها اثر مغناطیسی ندارند. با اعمال میدان مغناطیسی خارجی ( $H$ )، تزویج مداری دو الکترون نا متعادل می شود. هر الکترون معادل یک حلقه جریان عمل می کند که در آن جریانی القا می شود و با تغییر میدان مغناطیسی موجود مخالفت می کند. یعنی میدان مغناطیسی جریان القایی، خلاف میدان اعمالی خواهد بود. اگر میدان اعمالی با میدان مغناطیسی الکترون هم جهت باشد، الکترون با کاهش

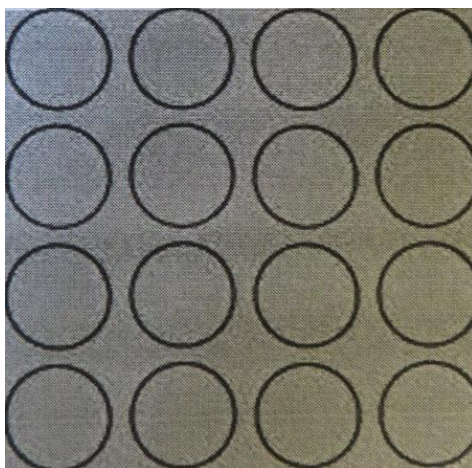
سرعت با آن مخالفت می کند. در این صورت میدان مغناطیسی آن کم می شود، زیرا  $I = \frac{-ew}{2\pi}$ . به این ترتیب تغییر میدان

مغناطیسی اتم کم می شود. از طرف دیگر اگر میدان اعمالی در خلاف جهت میدان الکترون باشد، الکترون با افزایش سرعت میدان مغناطیسی خود را زیاد می کند که این پدیده قانون لنز در مقیاس اتمی است. این مواد مغناطش دائم ندارند و با حذف

$H$  خواص مغناطیسی خود را از دست می دهند. دیامغناطیس ها موادی با پذیرفتاری منفی  $\chi_m = -N \frac{e^2 r^2}{4m_e} \mu_0$  و

ضعیف نسبت به میدان مغناطیسی هستند (شکل (۱-۲)). خاصیت دیامغناطیس در همه مواد مانند مس، طلا و نقره وجود

دارد. [۱۷]



شکل (۱-۱) نمایش اسپینی الکترونها در یک ماده دیامغناطیس [۱۷]