بسم الله الرحمن الرحيم

پایان نامه کارشناسی ارشد

(شیمی معدنی)

عنوان:

ساخت نانوکامپوزیت های متشکل از هسته نانوفریت مغناطیسی و پوسته های با قابلیت جذب فلزات سنگین

استاد راهنما:

دکتر محمد کوتی

استاد مشاور:

دکتر عباس ترسلی

نگارنده:

فرزانه عباسی

بهمن ماه ۱۳۹

تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که هرچه دارم از اوست. خدایی که توفیق را رفیق راهم ساخت تا این پایان نامه را به اتمام برسانم. به امید آنکه توانایی ام دهد جز خدمت به خلق او نکوشم.

هرچند امکان ادای تشکر در چند جمله وجود ندارد اما به مصداق آیهی "من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق" و بر حسب وظیفه بر خود لازم میدانم تا مراتب تشکر و قدردانی خود را از تمام عزیزانی که مراد انجام این پایاننامه و در تمام مراحل زندگی یاری نمودهاند، ابراز نمایم:

از استاد فرهیخته و اندیشمندم جناب آقای دکتر محمد کوثی که در تمام مراحل انجام این پایان نامه با صبر و حوصله و بدون هیچ چشمداشتی، از هرگونه دریغ ننموده و یاریم کردند. قطعاً بدون مساعدت ایشان این پروژه به نتیجه مطلوب نمیرسید.

از استاد مهربان و دلسوزم جناب آقای دکتر ترسلی که زحمت مشاورهی این پایاننامه را متقبل شدند،

از اساتید فرزانه و بزرگوارم جناب دکتر بهشتی، جناب دکتر ولیاله نوبخت، سرکار خانم دکتر طاهره صداقت، سرکار خانم دکتر نرجس جوادی، سرکار خانم دکتر سپیده سمیعی که با نکتهها و راهنماییهایشان راهگشای اینجانب در اتمام این پایاننامه بودهاند.

از مدیریت محترم گروه شیمی سرکار خانم دکتر سعادت رستگار زاده و سایر اساتید گروه که به نحوی در ارتقای علمی اینجانب سهیم بودند.

از آموزگاران و اساتیدی که در راه کسب دانش راهنمایم بودند و برایم زندگی و انسان بودن را معنا کردند.

از عزیزان و دوستانی که نفس خیر و دعای روحپرورشان بدرقه راهم بود.

الهابه من کمک کن تا بتوانم ادای دین کنم و به خواسته آنان جامهی عمل بپوشانم. پروردگارا حسن عاقبت، سلامت و سعادت را برای آنان مقدر نما.

فرزانه عباسی

بهمن ۹۳

اکنون که بر گذری دیگر از زندگی ایستاده ام حاصل تلاش و اشتیاق روزهای متمادی ام را تقدیم می دارم به:

آنان که مهر آسمانیشان آرام بخش آلام زمینی ام است.

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم و سبزترین نگاه زندگی ام، چشمان مادرم.

به خواهر و برادرانم که محبت بی مثالشان پشتوانه زندگی و مشوق راهم بوده است.

در جواب عشق بی دریغ، فداکاری بی منت و حمایت ثانیه به ثانیه در هر قدم از زندگیم، این کمترین هیچ نیست...

باشد که در هر چشم گشودن بتوانم بهترین را برایشان معنا بخشم.

چکیده پایان‌نامه

نام خانوادگی: عباسی	**نام:** فرزانه
عنوان پایان‌نامه: ساخت نانوکامپوزیت های متشکل از هسته نانوفریت مغناطیسی و پوسته های با قابلیت جذب فلزات سنگین	
استاد راهنما: دکتر محمد کوتی	**استاد مشاور:** دکتر عباس ترسلی
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	**رشته:** شیمی **گرایش:** معدنی
محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز	**دانشکده:** علوم
تاریخ فارغ‌التحصیلی: بهمن ۱۳۹۳	**تعداد صفحات:** ۱۴۸
کلیدواژه‌ها:فریت، نانوذرات مغناطیسی، نانوکامپوزیت، جاذب، آلاینده، فلزات سنگین	

فریت‌های اسپینل مغناطیسی با فرمول کلی MFe_2O_4 (M یک فلز دو ظرفیتی است) کاربردهای متعدد و گسترده‌ای دارند. در پژوهش فعلی دو دسته از فریت‌های شناخته شده از جمله $CoFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$ با مواد بی‌اثر از جمله مثل گوگرد عنصری، سیلیکا، پلی وینیل پیرولیدون، گلایسین، آلومینا و هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه پوشش داده شدند. در تمام موارد پس از سنتز فریت‌های نام‌برده و پوشش‌دهی سطحی با تکنیک‌های مختلف مانند FT-IR، XRD، SEM، TEMوVSMمورد شناسایی قرار گرفتند. پس از شناسایی کامل نانوکامپوزیت‌های تهیه شده خواص جذبی آنها برای برخی یون‌های فلزات سنگین مثل سرب، کادمیوم، روی، مس و رنگ-های آلی مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت نانوکامپوزیت‌ها برای جذب کرومات (VI) و تیوسیانات آهن (III) مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه جذب فلزات سنگین قابلیت جذب فلزات سنگین با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله و قابلیت جذب رنگ‌های آلی، کرومات و کمپلکس آهن (III) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به

اینکه این‌گونه کامپوزیت‌ها خواص مغناطیسی دارند، آنها را می‌توان به آسانی با به‌کارگیری آهن‌ربای دائمی از محلول جداسازی نمود و نیازی به روش‌های سخت مانند فیلتراسیون یا سانتریفوژ برای جداسازی آن‌ها نیست. همچنین مواد بکار رفته در این کتر تحقیقاتی ارزان قیمت هستند و برای محیط زیست خطرساز نیستند.

فهرست مطالب

فصل اول: مباحث تئوری

۱-۱) کامپوزیت ها ۲

۱-۲)نانوذرات مغناطیسی ۵

۱-۳)ساختار فریت های اسپینل ٦

۱-۳-۱)کبالت فریت ۱۱

۱-۳-۲) منگنزفریت ۱۵

۱-٤) روش های تهیه نانوذرات مغناطیسی ۱۸

۱-٤-۱)روش همرسوبی ۱۹

۱-٤-۲) روش تجزیه حرارتی ۲۲

۱-۵)پوشش دهی نانوذرات مغناطیسی ۲٤

۱-۵-۱)سیلیکا ۲٤

۱-۵-۲)پلی وینیل پیرولیدون(PVP) ۲۷

۱-۵-۳) گلایسین ۲۷

۱-۵-٤) گوگرد ۳۰

۱-۵-۵) هیدروکسید لایه ای دوگانه ۳۱

۱-۵-۵-۱) سنتز هیدروکسید لایه ای دوگانه، خصوصیات و کاربرد آنها ۳۳

۱-٦) کامپوزیت ها و کاربرد در محیط زیست ۳۷

۱-٦-۱) رنگ ۳۸

۱-٦-۲) فلزات سنگین ٤۱

۱-٦-۳) کروم ٤٤

فصل دوم: مباحث عملی

۲-۱) مواد و دستگاه های به کاربرده شده ٤٦

۲-۲) سنتز نانوذرات فریت ٤۷

۲-۲-۱) سنتز نانوذرات کبالت فریت به روش احتراقی ٤۷

۲-۲-۲) سنتز نانوذرات کبالت فریت به روش همرسوبی ٤٨
۲-۲-۳) سنتز نانوذرات منگنزفریت به روش احتراقی ٤٨
۲-۳) تهیه کامپوزیت های چند جزئی ٤٩
۲-۳-۱) پوشش کبالت فریت احتراقی با گوگرد ٤٩
۲-۳-۲) پوشش کبالت فریت احتراقی با آلومینا ٥٠
۲-۳-۳) پوشش کبالت فریت همرسوبی با هیدروکسید لایه ای دوگانه روی-آلومینیوم ٥١
۲-۳-٤) پوشش منگنز فریت احتراقی با گوگرد ٥١
۲-۳-٥) پوشش کبالت فریت احتراقی با سیلیکا به روش سل-ژل و سپس گوگرد ٥٢
۲-۳-٦) پوشش کبالت فریت هم رسوبی با پلی وینیل پیرولیدون ٥٣
۲-۳-۷) پوشش کبالت فریت همرسوبی با گلایسین ٥٤
۲-۳-۸) پوشش نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@SiO_2$ با گلایسین ٥٤
۲-٤) جذب چند کاتیون فلزی توسط نانوکامپوزیت های چند جزئی ٥٥
۲-٤-۱) بررسی حذف فلز سرب توسط نانوکامپوزیت های مختلف ٥٥
۲-٤-۲) بررسی حذف فلز کادمیوم توسط نانوکامپوزیت های مختلف ٥٦
۲-٤-۳) بررسی حذف فلز مس توسط نانوکامپوزیت های مختلف ٥٦
۲-٤-٤) بررسی حذف فلز روی توسط نانوکامپوزیت های مختلف ٥٧
۲-٥) بررسی ظرفیت جذب کاتیونها توسط نانوکامپوزیتهای سنتز شده ٥٧
۲-٦) بررسی تبادل یون در نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@S$ ٥٨
۲-۷) بررسی جذب همزمان Pb^{2+} و Cu^{2+} توسط نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@S$ ٥٨
۲-۸) بررسی امکان جدا شدن گوگرد پوشش داده شده روی کبالت فریت ٥٩
۲-۹) بررسی اثر درشت شدن ذرات گوگرد بر روی میزان جذب نانوکامپوزیت ٥٩
۲-۱۰) بررسی حذف برخی از آلاینده ها توسط $CoFe_2O_4@ZnAl\text{-}CO_3$ LDH ٥٩
۲-۱۰-۱) بررسی حذف کرومات و ظرفیت جذب $CoFe_2O_4@ZnAl\text{-}CO_3$ LDH ٦٠
۲-۱۰-۲) اندازه‌گیری زمان رسیدن به حداکثر جذب کرومات توسط $CoFe_2O_4@ZnAl\text{-}CO_3$ LDH ٦٠
۲-۱۰-۳) بررسی تبادل یون در نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@ZnAl\text{-}CO_3$ LDH ٦١
۲-۱۰-٤) بررسی حذف کمپلکس Fe^{3+} با تیوسیانات توسط $CoFe_2O_4@ZnAl\text{-}CO_3$ LDH ٦١

۲-۱۱) بررسی حذف رنگ های آلی توسط $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٦٢
۲-۱۱-۱) بررسی حذف رنگ متیل اورانژ ٦٢
۲-۱۱-۱-۱) آزمایش جهت رسم منحنی کالیبراسیون متیل اورانژ ٦٢
۲-۱۱-۱-۲) حذف رنگ متیل اورانژ با استفاده از $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٦٢
۲-۱۱-۲) بررسی حذف رنگ متیلن بلو ٦٣
۲-۱۱-۲-۱) آزمایش جهت رسم منحنی کالیبراسیون متیلن بلو ٦٣
۲-۱۱-۲-۲) حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٦٣
۲-۱۱-۳) حذف رنگ متیل اورانژ در حضور متیلنبلو با استفاده از $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٦٣

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳-۱) مقدمه ای بر نانوذرات فریت اسپینل ٦٥
۳-۲) شیوه ی محاسبه ی اندازه ریزبلورها ٦٦
۳-۳) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت های سنتز شده با هسته مغناطیسی فریت ٦٧
۳-۳-۱) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@S ٦٧
۳-۳-۱-۱) بررسی طیف زیر قرمز نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@S ٦٨
۳-۳-۱-۲) بررسی الگوی XRD نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@S ٦٩
۳-۳-۱-۳) انجام تست ICP ٧٠
۳-۳-۲) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@Al_2O_3 ..... ٧١
۳-۳-۲-۱) بررسی طیف زیر قرمزنانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@Al_2O_3 ..... ٧١
۳-۳-۲-۲) بررسی الگوی XRD نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@Al_2O_3 ..... ٧٢
۳-۳-۳) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٧٣
۳-۳-۳-۱) بررسی طیف FT-IR نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٧٣
۳-۳-۳-۲) بررسی الگوی XRD نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٧٤
۳-۳-۳-۳) بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٧٥
۳-۳-۳-٤) بررسی خواص مغناظیسی نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ٧٦
۳-۳-٤) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4$@S ٧٨
۳-۳-٤-۱) بررسی طیف زیر قرمز نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4$@S ٧٨

۳-۳-٤-۲) بررسی الگوی XRD نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4@S$ ۷۸
۳-۳-٤-۳) بررسی مورفولوژی $MnFe_2O_4@S$ ۷۹
۳-۳-٤-٤) انجام تست ICP ۸۰
۳-۳-۵) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@SiO_2@S$ ۸۰
۳-۳-۵-۱) بررسی طیف زیر قرمز نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@SiO_2@S$ ۸۱
۳-۳-۵-۲) بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@SiO_2@S$ ۸۲
۳-۳-٦) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@PVP$ ۸۳
۳-۳-٦-۱) بررسی طیف زیر قرمزنانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@PVP$ ۸٤
۳-۳-٦-۲) بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@PVP$ ۸٤
۳-۳-۷) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@Gly$ ۸٦
۳-۳-۷-۱) بررسی طیف زیر قرمز نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@Gly$ ۸٦
۳-۳-۷-۲) بررسی الگوی XRD نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@Gly$ ۸۷
۳-۳-۸) بررسی مشخصات نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@SiO_2@Gly$ ۸۸
۳-۳-۸-۱) بررسی طیف زیر قرمز نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@SiO_2@Gly$ ۸۸
۳-۳-۸-۲) بررسی الگوی XRD نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@SiO_2@Gly$ ۸۹
۳-۳-۸-۳) بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@SiO_2@Gly$ ۹۰
۳-٤) بررسی نتایج حذف کاتیون های فلزی ۹۱
۳-٤-۱)بررسی نتایج حذف کاتیون Pb^{2+} ۹۲
۳-٤-۲) بررسی نتایج حذف کاتیون Cd^{2+} ۹٦
۳-٤-۳) بررسی نتایج حذف کاتیون Cu^{2+} ۹۹
۳-٤-٤) بررسی نتایج حذف کاتیون Zn^{2+} ۱۰۲
۳-۵) بررسی ظرفیت جذب کاتیون های فلزی برای برخی از نانوکامپوزیت ها ۱۰۵
۳-٦) بررسی تبادل یون در نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4@S$ ۱۰٦
۳-۷) بررسی جذب همزمان کاتیون های Pb^{2+} و Cu^{2+} توسط $CoFe_2O_4@S$ ۱۰۷
۳-۸) بررسی امکان جدا شدن گوگرد پوشش داده شده روی کبالت فریت ۱۰۷
۳-۹) بررسی اثر درشت شدن ذرات گوگرد بر روی میزان جذب $CoFe_2O_4@S$ ۱۰۸

۳-۱۰) بررسی حذف کرومات و ظرفیت جذب $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ۱۰۸
۳-۱۱) اندازه‌گیری زمان رسیدن به حداکثر جذب کرومات توسط $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ۱۱۰
۳-۱۲) بررسی حذف کمپلکس Fe^{3+} با تیوسیانات توسط نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ۱۱۲
۳-۱۳) بررسی حذف رنگ های آلی توسط $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ۱۱۳
۳-۱۳-۱) بررسی حذف رنگ متیل اورانژ ۱۱۴
۳-۱۳-۲) بررسی حذف متیلن بلو با استفاده از $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ۱۱۷
۳-۱۳-۳) بررسی حذف رنگ متیل اورانژ در حضور متیلن بلو با استفاده از نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$@ZnAl-CO_3 LDH ۱۲۰
منابع و مآخذ ۱۲۲
واژه نامه ۱۲۹

فصل اول

مباحث نظری

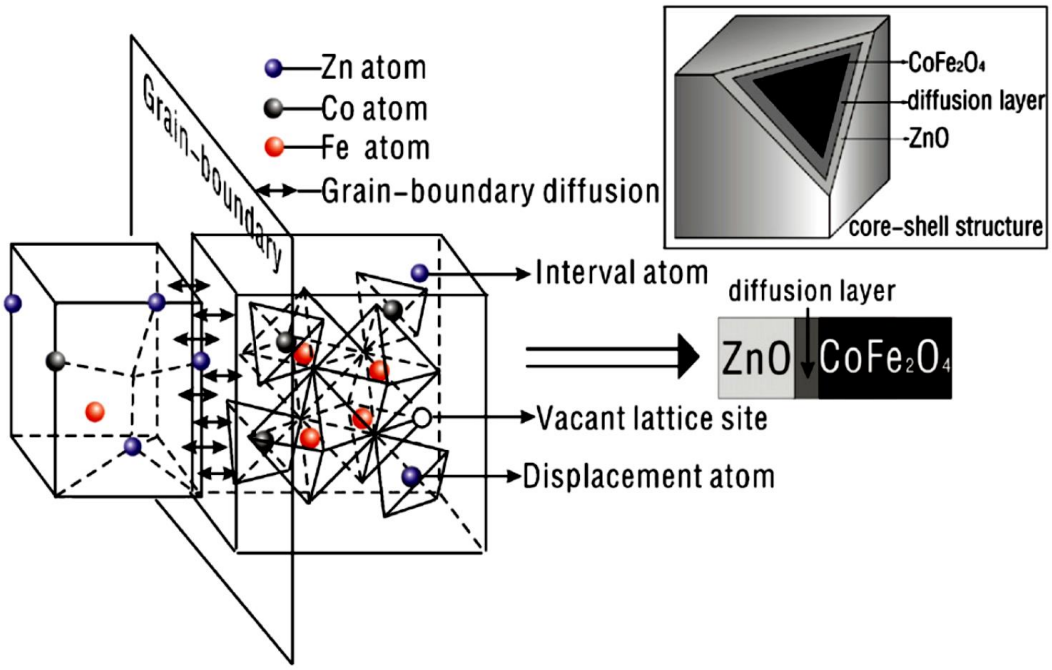
۱-۱) کامپوزیت‌ها

کامپوزیت[1] را می‌توان به عنوان ترکیبی از دو یا چند ماده که خواص آن بهتر از هر ماده به تنهایی می‌باشد، تعریف کرد. برخلاف آلیاژها هر ماده در کامپوزیت خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی خود را به طور جداگانه حفظ می‌کند. از مزایای اصلی کامپوزیت‌ها، سفتی و استحکام بالا، همراه با چگالی پایین می‌باشد. کامپوزیت از ترکیب چند ماده، گاهی با اختلاط فیزیکی دو یا چند ماده و یا بر اثر برهم کنش شیمیایی تولید می‌شود [۲،۱]. گاهی در مطالعات مربوط به مواد دو یا چند خاصیت مهم مورد نیاز است که برای این هدف محققان کامپوزیت‌های چند منظوره تهیه می‌کنند. از معروف‌ترین این کامپوزیت‌ها، نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی هستند.

در سال‌های اخیر نانوکامپوزیت‌ها به عنوان موادی متشکل از ترکیبات مجزا که حداقل یکی از اجزای آن‌ها نانو باشد، مورد توجه قرار گرفته اند. در این ترکیبات زمانی که یکی از مواد به ابعاد نانو می‌رسد، خواص آن نسبت به کامپوزیت‌های غیر نانو تغییر می‌کند. شایان ذکر است برای رسیدن به خواص بهتر در نانوکامپوزیت‌ها باید توزیع اندازه نانوذرات و پراکندگی آن‌ها در فاز ماتریس کامپوزیت کنترل شود. این مواد نسبت به کامپوزیت‌های متداول خواص ویژه و مطلوب‌تری را از خود نشان می‌دهند. نانوکامپوزیت‌ها دسته‌ی مهمی از نانومواد هستند که در دهه گذشته تحولات جالبی را به وجود آورده‌اند. یکی از چالش‌های مهم در سنتز نانوکامپوزیت‌ها، چگونگی طراحی و تهیه ساختار مورد نظر با عملکردهای مختلف مانند: خصوصیات کاتالیستی، مغناطیسی، الکترونیکی، نوری و همچنین عامل‌دار کردن سطح با قابلیت زیستی، سمیت پایین و پایداری بالا می‌باشد [٤،٣].

[1] composite

به عنوان مثالی از نانوکامپوزیت‌های چند منظوره در سال ۲۰۰۹ وانگ[1] و همکارانش نانوکامپوزیت چند عاملی $CoFe_2O_4$–ZnO را تهیه و شناسایی کردند. این نانوکامپوزیت چند عاملی مغناطیسی، فوتولومینسانس و فوتوکاتالیست دارای مغناطیس پذیری اشباع emu/g ۸/۹۹ است. مکانیسم پیشنهادی سنتز نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$–ZnO در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۵].



شکل ۱-۱: مکانیسم پیشنهادی سنتز نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4$–ZnO

نانوکامپوزیت‌ها به دلیل تنوع زیادی که دارند می‌توانند کاربردهای فراوانی داشته باشند. نانوکامپوزیت‌ها از دو قسمت اصلی زمینه و تقویت کننده تشکیل شده اند که زمینه از لحاظ جنس، پلیمری، فلزی و یا سرامیکی می‌باشد. هر یک از این نوع کامپوزیت‌ها بر اساس خواصی که دارند، کاربردهای متفاوتی نیز خواهند داشت. کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، از یک رزین پلیمری از جنس

[1] Wang

پلاستیکی تقویت شده مولکول درشت به عنوان زمینه با رشته‌هایی به عنوان عامل تقویت کننده تشکیل شده است. از ویژگی‌های این دسته از کامپوزیت‌ها، کاربرد متنوع و گسترده، سهولت ساخت و هزینه کم است [٦]. در کامپوزیت‌های زمینه فلزی، زمینه دارای یک فلز انعطاف پذیر می‌باشد. برتری‌های این نوع کامپوزیت نسبت به کامپوزیت‌های زمینه پلیمری دمای عملکرد بالاتر، عدم اشتعال و مقاومت بیشتر در برابر تهاجم سیالات آلی است. البته لازم به ذکر است این نوع کامپوزیت-ها نسبت به کامپوزیت‌های زمینه پلیمری هزینه تولید بیشتری داشته و در نتیجه استفاده از آن‌ها نیز محدودتر است. دسته سوم کامپوزیت‌ها، کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی می‌باشد. این دسته از کامپوزیت‌ها به دلیل مقاومت عالی در برابر اکسایش در دمای بالا، بهترین گزینه برای استفاده در دماهای زیاد و تنش‌های شدید هستند. کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی تنها کامپوزیت‌هایی هستند که تا بالای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد استحکام خود را حفظ می‌کنند. فاز نانوساختار به کار رفته در نانوکامپوزیت می‌تواند از نانومواد (صفر بعدی) مانند نقاط کوانتومی، (یک بعدی) مانند نانو تیوب‌ها و نانو سیم‌ها، (دوبعدی) مانند نانو پوشش‌ها، (سه بعدی) مانند نانوساختارها تشکیل شود [۹-۷].

نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی به عنوان یک گروه از نانوکامپوزیت‌ها با هسته‌های مغناطیسی و پوسته‌های عامل‌دار شده با قابلیت و جداسازی بی‌نظیرشان توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. برای بحث بهتر در مورد این مواد لازم است که ابتدا به توضیح نانوذراتی که به عنوان هسته مغناطیسی در این کامپوزیت‌ها به کار می‌روند پرداخته شود و سپس به بررسی مفصل‌تر این نانو-کامپوزیت‌ها، خواص، تهیه و کاربردهای آن‌ها پرداخته خواهد شد.

۱-۲)نانوذرات مغناطیسی

در چند دهه گذشته، اصطلاحات جدیدی با پیشوند «نانو» همچون نانوذرات، نانوساختارها، نانوتکنولوژی، نانومواد، نانوکلاستر، نانوشیمی، نانوکلوئیدها، نانوواکنشگاه‌ها و غیره به دایره لغات علمی وارد شده است. یک سری از مجلات جدید نیز به این موضوع اختصاص داده شده است. افزایش علاقه محققان به موضوعات نانو دلیلی برای کشف خصوصیات فیزیکی و شیمیایی غیر معمول این مواد بوده است. دلیل اصلی تغییر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد در حالت نانو افزایش تعداد اتم‌ها در سطح در مقایسه با حالت توده ای آنها می باشد. کاهش اندازه ذرات، منجر به افزایش انرژی پتانسیل شیمیایی در اتم‌های سطح می‌شود. جایگاه ویژه‌ای به خواص مغناطیسی متفاوت بین مواد توده‌ای و نانومواد تعلق دارد. به طور خاص، نشان داده شده است که خاصیت مغناطیسی در هر اتم و ناهمسانگردی مغناطیسی نانوذرات می‌تواند خیلی بیشتر از نمونه های توده‌ای باشد [۱۱،۱۰]. خصوصیات مغناطیسی نانومواد توسط فاکتورهای زیادی تعیین می‌شود، مهم‌ترین آن‌ها ترکیب شیمیایی نانومواد، نوع نقص در شبکه بلوری، شکل و اندازه نانوذرات و مورفولوژی، برهم کنش ذرات با محیط و ذرات مجاور می‌باشد. در سال‌های اخیر تغییراتی در توسعه نانومواد مغناطیسی مشاهده شده که پیشرفت روش‌های مؤثر برای تهیه و پایدارسازی نانوذرات مغناطیسی و بررسی روش‌های فیزیکی برای چنین ذراتی را آشکار کرد. فرومغناطیس‌ها در میان مواد مغناطیسی که کاربردهای ویژه در تکنولوژی دارند و به دلیل همین ویژگی‌های متعدد لایق چنین توجهی شده‌اند [۱۵-۱۲]. دسته وسیعی از مواد مغناطیسی عبارتند از اکسیدهای مختلط یا فریت‌ها که در بخش زیر به بحث آن‌ها پرداخته می‌شود.

۱-۳)ساختار فریت‌های اسپینل[1]

ساختار فریت اسپینل MFe_2O_4 که M به یک فلز دو ظرفیتی اشاره دارد، به عنوان یک شبکه بسته مکعبی متشکل از یون‌های اکسیژن با M و Fe^{3+} در دو محل کریستالوگرافی متفاوت را توصیف می‌کند. این محل‌ها به کوئوردیناسیون اکسیژن چهاروجهی و هشت‌وجهی تعلق دارد (در اصطلاح به ترتیب، سایت A و B) بنابراین ساختار اسپینل دو محل متفاوت اشغال شده را شامل می‌شود. هشت سایت A که در آن کاتیون‌های فلز به صورت چهاروجهی به اکسیژن و ۱۶ سایت B به صورت هشت‌وجهی کوئوردینه شده‌اند. وقتی محل A با کاتیون‌های Fe^{3+} و محل B با کاتیون‌های M اشغال می‌شود اسپینل نرمال[2] می‌باشد. اگر محل A به طور کامل با کاتیون‌های Fe^{3+} و محل B به طور اتفاقی با کاتیون‌های M و Fe^{3+} اشغال شود، ساختار به یک اسپینل معکوس[3] اشاره دارد. در بیشتر اسپینل‌ها توزیع کاتیون درجه حد واسطی از وارونگی را دارا می‌باشد که هر دو محل کاتیون کسری از کاتیون‌های M و Fe^{3+} را شامل می‌شود. فریت‌های اسپینل خاصیت فری مغناطیسی[4] دارند. ممان‌های مغناطیسی کاتیون‌ها در محل‌های A و B به طور موازی با یکدیگر قرار می‌گیرند. انتخابی از کاتیون فلز و توزیع از یون‌ها بین محل‌های A و B یک سیستم مغناطیسی منظم را ارائه می‌دهد [۱۶،۱۷].

انواع مختلفی از فریت‌ها با توجه به توزیع کاتیون‌ها وجود دارد:

[1] Spinel

[2] Normal spinel

[3] Inverse spinel

[4] Ferrimagnetism

۱- در ساختار اسپینل نرمال، همه یون‌های M محل‌های A را اشغال می‌کند، فرمول ساختاری چنین فریت‌هایی $M[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$ است. این نوع از توزیع در فریت‌های روی رخ می‌دهد.

۲- ساختار اسپینل معکوس، کلیه M ها در موقعیت‌های B و یون‌های Fe^{3+} به طور مساوی بین محل‌های A و B هستند: فرمول ساختاری این فریت‌ها $Fe^{3+}[MFe^{3+}]O_4^{2-}$ است. Fe_3O_4، فریت‌های $NiFe_2O_4$ و $CoFe_2O_4$ دارای ساختار اسپینل معکوس هستند.

۳- ساختار اسپینل مختلط[1]، وقتی کاتیون‌های M و Fe^{3+} هم موقعیت‌های A و هم B را اشغال می‌کنند. فرمول ساختاری این فریت‌ها $M_{1-\delta}{}^{2+}Fe_\delta^{3+}[M_\delta^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}$ می‌باشد که δ درجه وارونگی می‌باشد.

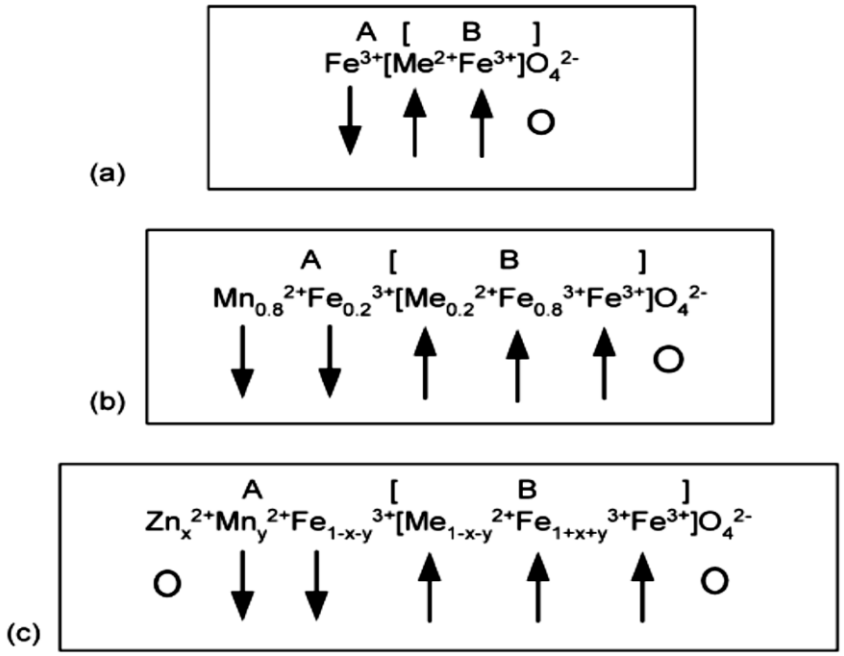
خواص مغناطیسی فریت‌ها توسط نیل[2] توضیح داده شده است، ممان‌های مغناطیسی فریت‌ها مجموع ممان‌های مغناطیسی شبکه‌های منفرد هستند. در فرو اسپینل‌ها شبکه A شامل کاتیون‌های در موقعیت چهاروجهی و کاتیون‌های با شبکه B در موقعیت‌های هشت‌وجهی وجود دارند. برهم کنش تبادلی بین الکترون‌های یون‌های مغناطیسی در این شبکه‌ها مقدار متفاوت دارد. معمولاً برهم کنش بین یون‌های مغناطیسی از شبکه‌های A و B (برهم کنش A-B) قوی است. برهم کنش A-A تقریباً ده برابر کمتر و برهم کنش B-B ضعیف‌تر است. دامنه برهم کنش A-B منجر به مقداری خاصیت آنتی فرو مغناطیس[3] می‌شود. در فریت‌های معکوس نیمی از Fe^{3+} در محل‌های A و نیمی دیگر در محل‌های B قرار گرفته است. ممان مغناطیسی آن‌ها با یکدیگر خنثی می‌شود و در نهایت ممان

[1] Mixed spinel

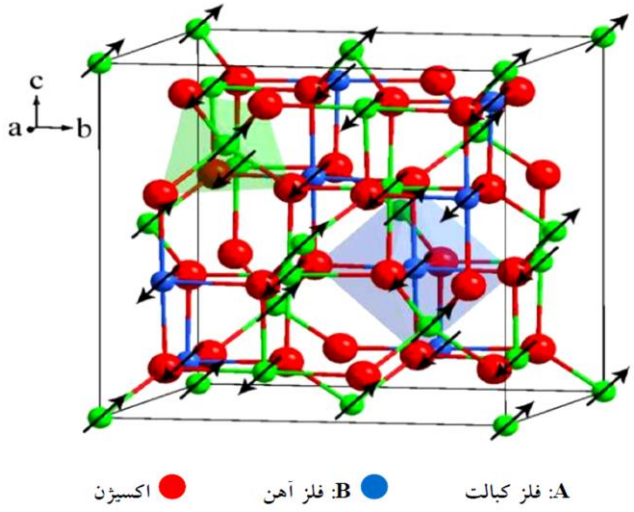
[2] Neel

[3] Anti Ferromagnetism

مغناطیسی کاتیون‌های دو ظرفیتی M در موقعیت‌های B ممان مغناطیسی فریت را تشکیل می‌دهد. در شکل ۱-۲ توزیع کاتیون در فریت‌های اسپینل معکوس، فریت‌های منگنز و فریت‌های روی و در شکل۱-۳ نظم ممان مغناطیس فریت‌ها در دو موقعیت چهاروجهی و هشت‌وجهی نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ : توزیع کاتیون در فریت‌های اسپینل a : فریت‌های معکوس b : فریت‌های منگنز c : فریت‌های روی



شکل ۱-۳ : نظم ممان مغناطیسی فریت‌ها در دو موقعیت چهاروجهی و هشت‌وجهی

مواد مغناطیسی به دو گروه سخت و نرم دسته بندی می‌شوند. این دسته بندی بر پایه توانایی آن‌ها برای مغناطیس شدن و غیرمغناطیس شدن و همچنین بر اساس قدرت میدان است. مواد نرم به آسانی مغناطیس و غیرمغناطیس می‌شوند در حالی که مواد سخت این‌چنین نیستند. لپ‌های نمودار هیستریزیس برای مواد نرم کوچک (قدرت میدان کم، وابسته به دامنه میدان) و برای مواد سخت لپ‌های نمودار بزرگ (قدرت میدان بالا) می‌باشد [۱۹،۱۸].

مغناطیس نرم $H_c < 10$ A/Cm:l8

مغناطیس سخت: $H_c > 300$ A/Cm

در نانومواد مغناطیسی، پارامترهای مغناطیسی نظیر سختی و نرمی، میزان مغناطش و غیره به طور کمی از اندازه‌گیری حلقه‌ی پسماند[1] هیستریزیس آن‌ها به دست می آید. شکل ۳ نشان دهنده منحنی مغناطیس‌پذیری یا حلقه‌ی پسماند یک نمونه‌ی مغناطیسی می‌باشد که با قرار دادن نمونه در دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی VSM[2] و پاسخ ماده به میدان می‌توان این حلقه را اندازه‌گیری کرد. اگر یک ماده فرومغناطیس با قدرت مغناطیس پذیری M در یک میدان مغناطیسی خارجی بزرگ با قدرت (H) قرار داده شود، اسپین‌های ماده‌ی مغناطیسی در جهت میدان به‌کار برده شده جهت‌گیری می‌کنند. با افزایش شدت میدان اعمالی مقدار مغناطیس پذیری (M) به حداکثر مقدار خود می‌رسد که مغناطیس اشباع (M_s)[3] نامیده می‌شود. با کاهش بزرگی میدان مغناطیسی خارجی یا مقدار H،

[1] Hysteresis loop

[2] Vibrating Sample Magnetometer

[3] Saturation Magnetization