

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اراک

دانشکده علوم

کارشناسی ارشد شیمی (گرایش تجزیه)

استخراج نقره بر روی فاز جامد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

پژوهشگر

طیبه بهشت رویان

استاد راهنما

دکتر غلامحسن عظیمی

استاد مشاور

دکتر اسماعیل شمس

زمستان ۹۰

با خالصانه ترین محبت و ارادت تقدیم به

مادر صبور و مهربانم و پدر استوارم

کوهرهای تکرار نشدنی، الگوهای صبر و تلاش زندگیم

و با ایمان و عشقی ابدی تقدیم به همسر

پایم بر هدایت و آرامش قلمم

و با احترام، سپاس و مهر فراوان

تقدیم به

دکتر فلا محسن عظیمی

استاد و کراتقدر و بزرگوارم

چکیده

در این تحقیق سنتز و بکارگیری یک جاذب جدید ارائه شده است. این جاذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن سیلیکاپوش شده است که سطح آن بوسیله پیوند شیمیایی رودانین اصلاح گردیده و به عنوان فاز جامد در استخراج نقره بکار گرفته شده است. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، یون‌های نقره کمپلکس شده با رودانین را حمل می‌کنند و به راحتی با بکارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول نمونه بدون نیاز به فیلتر کردن و یا سانترفیوژ جدا می‌شوند. شرایط بهینه آزمایش، شامل pH، حجم نمونه، غلظت و حجم شوینده و اثر حضور یون‌های دیگر در استخراج نقره بررسی شده است. پایداری و امکان استفاده مجدد این جاذب با جاذب تهیه شده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن سیلیکاپوش شده که سطح آن با قرار دادن رودانین به روش فیزیکی اصلاح شده، مورد مقایسه قرار گرفته است. در شرایط بهینه، فاکتور پیش تغلیظ، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی نقره به ترتیب ۰/۴۷، ۵۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۱/۰۵ (برای محلول نقره با غلظت ۰/۸۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و $n=10$) بدست آمده است. در نهایت توانایی این جاذب برای جداسازی نمونه‌هایی حقیقی قابل دسترس و نمونه‌های دارویی بکار گرفته شده که بازده استخراج نقره در این آزمایشات در دامنه ۹۵ تا ۱۰۵ درصد قرار دارد.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
چکیده فارسی	
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- فناوری نانو.....	۱.....
۲-۱- پیشینه فناوری نانو.....	۱.....
۳-۱- نانوذرات مغناطیسی.....	۲.....
۴-۱- رفنار مغناطیسی.....	۳.....
۵-۱- سوپر پارامغناطیسی.....	۵.....
۶-۱- مواد مغناطیسی.....	۵.....
۷-۱- آهن.....	۶.....
۸-۱- مگنتیت.....	۶.....
۹-۱- مغنتیت.....	۷.....
۱۰-۱- نانوذرات اکسید آهن.....	۷.....
۱۱-۱- فروسیال ها.....	۸.....
۱۲-۱- نانو کامپوزیت های مغناطیسی.....	۸.....
۱۳-۱- روش های سنتز نانوذرات مغناطیسی.....	۹.....
۱۴-۱- روش های حفاظت نانوذرات مغناطیسی.....	۱۰.....
۱-۱۴-۱- پوشش های آلی.....	۱۱.....
۱-۱-۱۴-۱- سورفکتانت.....	۱۱.....
۲-۱-۱۴-۱- پلیمرها.....	۱۱.....
۲-۱۴-۱- پوشش های معدنی.....	۱۲.....
۱-۲-۱۴-۱- اکسیدهای فلزی.....	۱۲.....
۲-۲-۱۴-۱- طلا.....	۱۲.....

- ۱۳-۱-۱۴-۲-۳-کربن..... ۱۳
- ۱۳-۱-۱۴-۲-۴-سیلیکا..... ۱۳
- ۱۴-۱-۱۵-روش‌های سیلیکاپوش کردن نانوذرات مغناطیسی..... ۱۴
- ۱۶-۱-۱۶-نقره..... ۱۶
- ۱۷-۱-۱۷-بیولوژی و تأثیرات زیست محیطی نقره..... ۱۷
- ۱۸-۱-۱۸-استخراج فاز جامد..... ۱۸
- ۲۰-۱-۱۹-رودانین..... ۲۰

فصل دوم : مروری بر تحقیقات انجام شده

- ۲۲-۱-۲- مروری بر تحقیقات انجام شده بر روی اندازه‌گیری و استخراج نقره..... ۲۲
- ۲-۲- مروری بر تحقیقات انجام گرفته بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در زمینه جداسازی و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی..... ۲۳

فصل سوم : آزمایشات

- ۲۸-۱-۳- مقدمه..... ۲۸
- ۲۸-۲-۳- مواد و وسایل مورد استفاده..... ۲۸
- ۲۸-۱-۲-۳- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده..... ۲۸
- ۲۹-۲-۳- مواد مورد استفاده..... ۲۹
- ۲۹-۳-۲- تهیه محلول‌ها و استانداردها..... ۲۹
- ۳۰-۳-۳- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و اصلاح سطح آن با روش شیمیایی..... ۳۰
- ۳۰-۱-۳-۳- تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به منظور اصلاح شیمیایی سطح..... ۳۰
- ۳۰-۲-۳- سیلیکا پوش کردن نانوذرات..... ۳۰
- ۳۱-۳-۳- اصلاح سطح نانوذرات به وسیله آلکوکسی سیلان APTES..... ۳۱
- ۳۱-۴-۳- پیوند گروه دی تیوکربامات با سطح اصلاح شده نانوذرات..... ۳۱
- ۳۱-۵-۳-۳- سنتز حلقه رودانین در سطح نانوذرات مغناطیسی..... ۳۱
- ۳۳-۵-۳- طرح کلی روش استخراج نقره توسط نانوذرات مغناطیسی..... ۳۳

- ۳۳-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در جداسازی و اندازه‌گیری نقره.....
- ۳۴-۱-۶-۳- بررسی اثر pH.....
- ۳۴-۲-۶-۳- ماهیت محلول شوینده.....
- ۳۵-۳-۶-۳- بررسی اثر حجم محلول تیوسولفات سدیم.....
- ۳۵-۴-۶-۳- بررسی اثر غلظت محلول شوینده.....
- ۳۵-۵-۶-۳- بررسی اثر pH محلول شوینده.....
- ۳۵-۶-۶-۳- بررسی اثر مقدار جاذب.....
- ۳۵-۷-۶-۳- بررسی اثر زمان جداسازی.....
- ۳۶-۸-۶-۳- بررسی اثر زمان جداسازی مغناطیسی.....
- ۳۶-۹-۶-۳- بررسی اثر حجم محلول نمونه جهت تعیین فاکتور پیش تغلیظ.....
- ۳۶-۱۰-۶-۳- بررسی اثر غلظت محلول نمونه.....

فصل چهارم : نتایج

- ۳۷-۱-۴- سنتز جاذب.....
- ۳۷-۱-۱-۴- سنتز نانوذرات مغناطیسی.....
- ۴۱-۲-۱-۴- سنتز نانوذرات سیلیکا پوش شده.....
- ۴۲-۳-۱-۴- سنتز حلقه رودانین در سطح و اصلاح سطح نانوذرات.....
- ۴۳-۴-۱-۴- اصلاح سطح نانوذرات به روش فیزیکی.....
- ۴۴-۲-۴- روش‌های تشخیص نانوذرات.....
- ۴۵-۱-۲-۴- میکروسکوپ الکترونی SEM.....
- ۴۵-۲-۲-۴- طیف IR.....
- ۴۷-۳-۲-۴- آنالیز عنصری.....
- ۴۸-۳-۴- استخراج نقره توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.....
- ۴۸-۴-۴- بررسی شرایط بهینه.....
- ۵۱-۱-۴-۴- بررسی اثر pH در جداسازی و اندازه‌گیری نقره.....

۵۱	۲-۴-۴- بررسی ماهیت محلول شوینده.....
۵۱	۳-۴-۴- بررسی حجم بهینه محلول شوینده.....
۵۳	۴-۴-۴- غلظت بهینه محلول شوینده.....
۵۴	۵-۴-۴- بررسی اثر pH محلول شوینده.....
۵۶	۶-۴-۴- تأثیر مقدار جاذب بر بازده جذب.....
۵۷	۵-۴- شرایط بهینه استخراج نقره بر روی فاز جامد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.....
۵۷	۶-۴- بررسی اثر حجم محلول نمونه در بازیافت نقره و تعیین فاکتور پیش تغلیظ.....
۵۹	۷-۴- اثر غلظت نمونه بر میزان جذب نقره بوسیله جاذب.....
۶۱	۸-۴- محاسبه ظرفیت جاذب.....
۶۷	۹-۴- ارقام شایستگی.....
۶۷	۱-۹-۴- منحنی کالیبراسیون و محدوده خطی.....
۷۱	۲-۹-۴- حد تشخیص روش LOD.....
۷۳	۳-۹-۴- تکرارپذیری روش.....
۷۳	۴-۹-۴- حساسیت.....
۷۷	۵-۹-۴- اثر وجود یون‌های دیگر در بازده جداسازی نقره.....
۷۷	۱-۵-۹-۴- بررسی اثر وجود یون‌های دیگر در بازده جداسازی نقره توسط جاذب ۱.....
۷۹	۲-۵-۹-۴- بررسی اثر وجود یون‌های دیگر در بازده جداسازی نقره توسط جاذب ۲.....
۷۹	۱۰-۴- پایداری و احیاء جاذب.....
۸۱	۱۱-۴- تعیین مقدار نقره در نمونه‌های حقیقی.....
۸۱	۱-۱۱-۴- آماده‌سازی نمونه کرم سوختگی.....
۸۳	۱۲-۴- نتیجه‌گیری.....
۸۴	منابع.....

فهرست جداول

- جدول ۴-۱ نتایج آنالیز عنصری نانوذرات اصلاح شده در مراحل مختلف..... ۴۷
- جدول ۴-۲ محاسبه ظرفیت جذب جاذب شماره ۱..... ۶۳
- جدول ۴-۳ بررسی ظرفیت جذب جاذب شماره ۲..... ۶۶
- جدول ۴-۴ مقدار بازیافت نقره در غلظت‌های مختلف جاذب شماره ۱..... ۶۸
- جدول ۴-۵ مقدار بازیافت نقره در غلظت‌های مختلف جاذب شماره ۲..... ۶۹
- جدول ۴-۶ نتایج حاصل از انجام استخراج با جاذب شماره ۱ روی شاهد..... ۷۲
- جدول ۴-۷ نتایج حاصل از انجام استخراج با جاذب ۲ روی محلول شاهد..... ۷۴
- جدول ۴-۸ نتایج حاصل از تکرار پذیری برای جاذب شماره ۱..... ۷۵
- جدول ۴-۹ نتایج حاصل از تکرار پذیری برای جاذب ۲..... ۷۶
- جدول ۴-۱۰ اثر حضور یون‌های دیگر در بازیافت نقره به وسیله جاذب ۱..... ۷۸
- جدول ۴-۱۱ اثر حضور یون‌های دیگر در بازیافت نقره توسط جاذب ۲..... ۷۹
- جدول ۴-۱۲ بازده جذب نقره بر سطح جاذب پس از گذشت دو ماه از سنتز جاذب‌ها..... ۸۰
- جدول ۴-۱۳ اندازه‌گیری مقدار نقره در نمونه آب..... ۸۲
- جدول ۴-۱۴ اندازه‌گیری مقدار نقره در نمونه پماد سوختگی..... ۸۳

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ مراحل سل ژل ۱۶
- شکل ۲-۱ ساختار کمپلکس نقره با رودانین ۲۱
- شکل ۱-۴ دیاگرام لامر ۳۸
- شکل ۲-۴ نمایش الحاق گروه کربامات بر سطح نانو ذرات اکسید آهن ۴۲
- شکل ۳-۴ تشکیل حلقه رودانین در سطح نانو ذرات ۴۳
- شکل ۴-۴ نمایش اصلاح سطح نانو ذرات با TEOCS و تثبیت رودانین روی آن ۴۴
- شکل ۵-۴ تصویر گرفته شده از نانو ذرات اکسید آهن توسط میکروسکوپ الکترونی پوششی ۴۵
- شکل ۶-۴ طیف IR نانو ذرات مغناطیسی در مراحل سنتز جاذب ۴۶
- شکل ۷-۴ اثر pH محلول نقره بر جذب روی جاذب شماره ۱ ۵۰
- شکل ۸-۴ اثر pH محلول نقره بر جذب روی جاذب شماره ۲ ۵۰
- شکل ۹-۴ تاثیر ماهیت محلول شوینده بر استخراج نقره ۵۱
- شکل ۱۰-۴ اثر حجم محلول شوینده در بازده استخراج نقره توسط جاذب ۱ ۵۲
- شکل ۱۱-۴ اثر حجم محلول شوینده در بازده استخراج نقره توسط جاذب ۲ ۵۲
- شکل ۱۲-۴ اثر غلظت محلول شوینده در بازیافت نقره از جاذب ۱ ۵۳
- شکل ۱۳-۴ اثر غلظت محلول شوینده در بازیافت نقره از جاذب ۲ ۵۴
- شکل ۱۴-۴ اثر pH محلول شوینده بر بازیافت نقره از جاذب شماره ۱ ۵۵
- شکل ۱۵-۴ اثر pH محلول شوینده بر بازیافت نقره از جاذب شماره ۲ ۵۵
- شکل ۱۶-۴ تاثیر مقدار جاذب بر بازده جذب توسط جاذب ۱ ۵۶
- شکل ۱۷-۴ تاثیر مقدار جاذب بر بازده جذب توسط جاذب ۲ ۵۶
- شکل ۱۸-۴ اثر حجم محلول نمونه بر بازیافت نقره توسط جاذب ۱ ۵۸
- شکل ۱۹-۴ اثر حجم محلول نقره در بازیافت نقره بوسیله جاذب ۲ ۵۹

- شکل ۴-۲۰ درصد جذب نقره بر جاذب ۱ بر حسب غلظت نقره..... ۶۰
- شکل ۴-۲۱ درصد جذب نقره بر جاذب ۲ بر حسب غلظت نقره..... ۶۰
- شکل ۴-۲۲ جذب تعادلی همدمما نقره بر سطح جاذب شماره ۱..... ۶۲
- شکل ۴-۲۳ تغییرات C/q (mg/L) بر حسب C (mg/L)..... ۶۴
- شکل ۴-۲۴ جذب تعادلی همدمما نقره بر سطح جاذب شماره ۲..... ۶۵
- شکل ۴-۲۵ تغییرات C/q (mg/L) بر حسب C (mg/L)..... ۶۷
- شکل ۴-۲۶ منحنی کالیبراسیون (جاذب ۱)..... ۷۰
- شکل ۴-۲۷ منحنی کالیبراسیون (جاذب ۲)..... ۷۰

۱-۱- فناوری نانو

نانو فناوری دانش و فنی است که اخیراً توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. این فناوری که یک رویکرد جدید در تمامی رشته‌هاست، توانایی تولید مواد، ابزار و سیستم‌های نوین را با دستکاری در سطوح اتمی و مولکولی دارد. گستره‌ی کاربرد این فناوری در علوم پزشکی، فناوری زیستی، مواد، فیزیک، مکانیک، برق، الکترونیک و شیمی به حدی است که می‌توان از آن به عنوان یکی از انقلاب‌های بزرگ علمی دنیا نام برد. این فناوری روشی نو برای حل مشکلات و پاسخ‌گویی به بسیاری از سؤالات مطرح در علوم مختلف ارائه می‌کند که تاکنون بشر موفق به رفع و یا پاسخ دادن به آنها نشده است. به همین دلیل، از این فناوری به عنوان انقلاب صنعتی و علمی قرن بیست و یکم یاد می‌کنند. از آنجا که خواص مواد در مقیاس نانومتری به نحو مطلوبی تغییر می‌کند، نانوفناوری پنجره‌ای به دنیای مواد باز نموده است که محصول آن امکان ساخت مواد و تجهیزاتی با کارایی بیشتر است [۱]. پیشوند نانو از کلمه یونانی "نانوس" مشتق شده که به معنای "کوئوله" یا "خیلی کوچک" است، و می‌تواند به عنوان پیشوندی برای هر واحدی مانند ثانیه و یا لیتر به کار رود که به معنای یک میلیاردم (10^{-9}) آن واحد است [۲]. بنابراین نانوفناوری در حوزه‌هایی کار می‌کند که در آنها ابعاد در محدوده نانومتر است. با اینکه درباره نانوفناوری بسیار صحبت شده است، اما اجماع کمی درباره تعاریف مربوط به حوزه‌ی نانو وجود دارد. در گزارش‌های اخیر انجمن سلطنتی و آکادمی مهندسی در انگلستان، تعریف نانوفناوری، به صورت زیر بیان شده است.

نانوفناوری، طراحی، شناسایی، تولید و کاربرد ساختارها، طرح‌ها و سامانه‌ها با استفاده از کنترل شکل و اندازه‌ی مواد در مقیاس نانو است [۱].

۱-۲- پیشینه فناوری نانو

ایده فناوری نانو از طرف ریچارد فایمن^۲ فیزیکدان آمریکایی مطرح شد. ریچارد فایمن که به خاطر کمک‌های شایانش به الکترودینامیک کوانتومی (موضوعی بسیار دور از فناوری نانو) جایزه نوبل فیزیک

1- Nanos

2- Richard Feynman

را دریافت کرده بود، در کنفرانس سال ۱۹۶۰ تحت عنوان "فضای زیادی در پایین وجود دارد"^۱ به بحث در مورد قابلیت‌ها و امکان تولید مواد نانو مقیاس پرداخت. فایمن دستکاری اتم‌های منفرد به منظور ساخت ساختارهای کوچک جدید با خواصی بسیار متفاوت را پیشنهاد کرد. هم اکنون این هدف با استفاده از میکروسکوپ تونلی روبشی^۲ محقق شده است. وی ساخت مدارها را در مقیاس نانومتر (به عنوان عناصر رایانه‌های قدرتمندتر) تصور کرد. اگر چه تفکر فایمن بازتاب چندانی توسط دانشمندان آن زمان نداشت، هم اکنون بسیاری از فرضیات او به واقعیت پیوسته است [۱].

۱-۳- نانوذرات مغناطیسی

علم نانو یکی از کاوش‌های مهم و در حال پیشرفت در علوم مدرن است. استفاده از نانو ذرات فواید بسیاری را در اختیار می‌گذارد که برآمده از اندازه منحصر به فرد و خواص فیزیکی بی‌نظیر آنهاست. به دلیل کاربرد وسیع نانو ذرات مغناطیسی در داروسازی، بیوتکنولوژی، علوم مهندسی، علم مواد و علوم محیطی توجه زیادی به تهیه انواع مختلف نانو ذرات مغناطیسی شده است [۳]. سنتز نانو ذرات با سایز یکنواخت (یا تکپاشیده با انحراف استاندارد ۵٪) دارای اهمیت کلیدی است زیرا خواص بی‌همتای نانو ذرات اساساً به ابعاد آنها وابسته است. امروزه روش‌های متعددی برای سنتز نانو ذرات بکار می‌رود که چالش اصلی همه این روش‌ها کنترل دقیق اندازه، شکل و سطح نانو ذرات است. از سوی دیگر سنتز مقادیر زیاد نانو ذرات با کیفیت مورد نظر در کاربردهای مختلف نانو تجهیزات و نانوتکنولوژی ضروری است. برای مثال در وسایل نوری نانو ذرات با اندازه یکنواخت مورد نیاز است. و بررسی عکس‌ها در پزشکی اساساً به یکنواختی اندازه ذرات وابسته است. کاربرد های پزشکی نانو ذرات نیازمند خواص مغناطیسی بالا، ذرات با اندازه کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر و همچنین توزیع یکنواخت ذرات است.

به هر حال لازمه کسب اطلاعات بیشتر درباره نانوذرات و توسعه کاربرد آنها و تولید انواع جدید نانوذرات، مطالعه دقیق پایداری، شناسایی عملکرد و رفتار و خواص فیزیکی آنهاست. [۴].

1-There is Plenty of Room in the Bottom

2-Scanning Tunelling Microscope (STM)

نکته مورد نظر دیگر شرایط مختلف حفاظت نانوذرات است که نه تنها برای پایدار سازی نانوذرات بکار می‌رود بلکه برای عامل‌دار شدن بسته به کاربرد مورد نظر نانوذرات است. نانوذرات عامل‌دار شده به عنوان کاتالیزور، نشان دارکننده سلولهای زیستی، در جداسازی زیستی بسیار مثرتر بوده اند. [۴۳].

در این بخش روش های سنتز نانوذرات، پایدارسازی، عامل دار کردن سطح نانوذرات بسته به کاربردهای آنها و برخی از کاربردهای نانوذرات مغناطیسی به طور خلاصه آورده شده است.

۱-۴- رفتار مغناطیسی

مواد بر حسب واکنشی که به میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده نشان میدهند از نظر مغناطیسی طبقه بندی می شوند، توصیف جهت گیری ممان‌های مغناطیسی در یک ماده به تعیین فرم‌های مغناطیسی کمک می کند. خواص مغناطیسی مواد نتیجه ممان‌های مغناطیسی حاصل از الکترون‌هاست. هر الکترون در یک اتم دارای ممان مغناطیسی است، که از دو منبع ایجاد می‌شود: یکی مربوط به حرکت اوربیتالی الکترون حول هسته است و دیگری ناشی از چرخش الکترون به دور محور خودش که حرکت اسپینی نامیده می‌شود [۵].

پنج نوع حالت مغناطیسی مختلف وجود دارد:

دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس و فریمغناطیس

مواد دیامغناطیس خطوط میدان مغناطیسی اعمال شده را از هم‌دیگر دور می‌کنند و عمود بر خطوط میدان قرار می‌گیرند. در حضور میدان مغناطیسی خارجی، لپ‌های اتمی ایجاد شده به واسطه حرکت اوربیتال های الکترونی، در خلاف جهت میدان مغناطیسی اعمال شده قرار می‌گیرند، تقریباً همه مواد چنین رفتاری از خود نشان می‌دهند. این رفتار بسیار ضعیف است و معمولاً دیگر قابلیت های مغناطیسی که مواد دارند به اثر این جهت گیری غلبه می‌کند. آب، نقره، سیلیس و... دیامغناطیس هستند. بر اساس پیکر بندی الکترونی مواد، دیامغناطیس در موادی مشاهده می‌شود که لایه‌های الکترونی پر شده اند و ممان های مغناطیسی آنها جفت شده‌اند و اثر همدیگر را خنثی می‌کنند. مواد

دیامغناطیس قابلیت مغناطیس پذیری منفی دارند که در میدان مغناطیسی به طور ضعیفی دفع می-شوند با افزایش دما خاصیت مغناطیسی بدون تغییر می‌ماند.

پارامغناطیس در موادی مشاهده می‌شود که دارای الکترونهای جفت نشده هستند. در این مواد ممان های مغناطیسی به صورت نامنظم قرار گرفته‌اند که با اعمال میدان مغناطیسی در راستای میدان خارجی قرار می‌گیرند، با حذف میدان مغناطیسی خارجی ممان های مغناطیسی دوباره به وضعیت اولیه برمیگردند.

در برخی مواد ممان های مغناطیسی به طور طبیعی تمایل دارند در یک راستا قرار گیرند، ساختار کریستالی این مواد نیز اجازه هم‌ردیف شدن ممان ها و برهمکنش بین آنها را می‌دهد، این مواد فرومغناطیس هستند. در عمل در ماده فرومغناطیس همه ممان ها در یک راستا قرار ندارند بلکه این مواد از بخش های بسیار کوچکی با ابعاد کوچکتر از میلی‌متر تشکیل شده اند که ممان های مغناطیسی درون هر بخش کاملاً در یک جهت و سو قرار گرفته‌اند، ولی جهت‌گیری ممان های هر بخش با بخش-های مجاور متفاوت است. هر بخش را یک حوزه‌ی مغناطیسی می‌نامند. با اعمال میدان مغناطیسی خارجی حوزه‌هایی که نسبت به میدان در وضع مناسبی قرار دارند (همسو با میدان هستند) رشد می-کنند و در نتیجه حوزه‌هایی که جهت‌گیری آنها نسبت به میدان مناسب نیست کوچک می‌شوند. فرو مغناطیس یک پدیده‌ی درون حوزوی است و نه درون مولکولی. این خاصیت مغناطیسی به مراتب شدیدتر از اجسام پارامغناطیس می‌باشد و دلیل شدید بودن آن هم‌گام بودن حوزه‌ها با هم است. یعنی حوزه‌ها هم‌سو هستند. با افزایش دما خاصیت مغناطیسی به شدت کاهش می‌یابد و به حالت پارامغناطیسی می‌رسد. دمایی که ماده‌ی فرو به پارا تبدیل می‌شود را دمای کوری می‌نامند.

آنتی‌فرومغناطیس در موادی مشاهده می‌شود که دارای حوزه‌های مغناطیسی هستند که این حوزه‌ها به صورت ناهمسو قرار گرفته‌اند نیمی از حوزه‌ها در یک جهت و نیمی در جهت دیگر است. بالاتر از یک دمای خاص و معین که دمای نیل نامیده می‌شود، انرژی گرمایی برای به هم خوردن این وضعیت کافی است، در این حالت تعداد حوزه‌های همسو افزایش می‌یابد و ماده آنتی‌فرومغناطیس رفتار پارامغناطیس نشان می‌دهد.

فری مغناطیس همان آنتی فرومغناطیس است با این تفاوت که خاصیت مغناطیسی حوزوی آن کاملا خنثی نشده است و در پایین تر از دمای نیل تمایل دارند که نظم خاصی به خود بگیرند [۹-۵].

۱-۵- سوپر پارامغناطیس

می‌دانیم که همه‌ی مواد در مقیاس نانو، خواصی متفاوت از خود بروز می‌دهند. مواد مغناطیسی نیز 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 مواد فرومغناطیس وقتی اندازه‌ی ذره از یک حوزه‌ی مغناطیسی منفرد کوچک‌تر گردد، پدیده‌ی سوپر پارامغناطیس به وقوع می‌پیوندد. همان طور که گفته شد هر ماده مغناطیس در حالت توده، از حوزه‌های مغناطیسی تشکیل شده است. هر حوزه حاوی هزاران اتم است که در آن جهت چرخش الکترون‌ها یکسان و ممان‌های مغناطیسی به صورت موازی جهت یافته‌اند. اما جهت چرخش الکترون هر حوزه با حوزه‌های دیگر متفاوت است. هرگاه، یک میدان مغناطیسی بزرگ، تمام حوزه‌های مغناطیسی را هم‌جهت کند، تغییر فاز مغناطیسی رخ داده و مغناطش به حد اشباع می‌رسد. هر چه تعداد حوزه‌ها کم‌تر باشد، نیرو و میدان کمتری نیز برای هم‌جهت ساختن حوزه‌ها مورد نیاز است و چنانچه ماده‌ای تنها دارای یک حوزه باشد، نیازی به هم‌جهت کردن آن با دیگر حوزه‌ها نخواهد بود. از آنجا که قطر این حوزه‌ها در محدوده یک تا چند هزار نانومتر است، هر ذره‌ای که تنها شامل یک حوزه باشد، می‌تواند نانوذره مغناطیسی به شمار رود. نانوذرات مغناطیسی دارای تعداد حوزه‌های کمی هستند و مغناطش آن‌ها ساده‌تر می‌باشد. از طرف دیگر، بر اساس قانون دوم ترمودینامیک "بی نظمی در یک سیستم منزوی، در یک فرآیند خودبخودی، افزایش می‌یابد." بنابراین، ماده‌ای که از حالت طبیعی خارج می‌شوند، تمایل شدیدی برای برگشت به وضعیت طبیعی خود را دارند و مغناطش مثالی در این مورد است. اما چون نانوذرات مغناطیسی نیاز به نیروی زیادی برای مغناطش ندارند، خیلی از حالت طبیعی فاصله نمی‌گیرند و پس از مغناطیس شدن تمایل چندانی برای از دست دادن خاصیت مغناطیسی و بازگشت به وضعیت اولیه را ندارند [۴-۳].

۱-۶- مواد مغناطیسی

مواد مغناطیسی بسیاری با خواص مغناطیسی گسترده وجود دارند. با این حال، بسیاری از این مواد مثل کبالت و کروم سمی‌اند و دارای مشکلات زیست محیطی هستند. موادی که پایه آنها اکسید آهن است مثل مگنتیت به نسبت ایمن هستند. اکسیدهای فلزی بر پایه آهن بسیاری وجود دارند که خواص مغناطیسی قوی را به نمایش می‌گذارند و می‌توانند به عنوان هسته های مغناطیسی در ساخت نانوذره‌های مغناطیسی استفاده شوند. توجه به این نکته مهم است که این مواد ساختارهای معدنی سخت و به طور قابل توجهی مشابه مگنتیت دارند. با این حال استفاده از این نانوذره‌های اکسیدی در تحقیقات زیست محیطی می‌تواند توسط سمیت بالای این فلزات انتقالی مختل شود (کبالت، نیکل، منگنز) و پوشش های نفوذناپذیر برای جلوگیری از آزاد شدن این فلزات نیازاست. مثال های رایج دیگر اکسیدهای ترکیبی شامل فلزات قلیایی خاکی مثل باریوم و استرانسیوم هستند. البته این فلزات قلیایی خاکی می‌تواند در کاربردهای پزشکی و زیستی مشکلاتی ایجاد کند [۹ و ۱۰].

۱-۷- آهن

آهن با داشتن چهار الکترون جفت نشده در تراز یک ممان مغناطیسی قوی دارد. یون‌های آهن دو بار مثبت نیز دارای چهار الکترون جفت نشده و آهن سه بار مثبت دارای پنج الکترون جفت نشده است. وقتی ساختار شبکه‌ای از آهن یا یون‌های آن شکل می‌گیرد، می‌تواند سه حالت فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس و فریمغناطیس را داشته باشد.

۱-۸- مگنتیت

اکسید مغناطیسی آهن یا مگنتیت کانی اصلی آهن دارای مغناطیس پذیری بالایی است و خواص فرومغناطیسی و فری مغناطیسی از خود نمایش می‌دهد. توصیف خواص فیزیکی مگنتیت به طور گسترده ای در دسترس است. ساختار مگنتیت به گروه مواد سخت معدنی تعلق دارد. ساختارهای فرومغناطیسی از شبکه های متناوب آهن دو بار مثبت و آهن سه بار مثبت ناشی می‌شود. این ماده دارای ساختار اسپینل معکوس است که در آن اکسیژن‌ها یک مکعب مرکز وجوه پر را

تشکیل می‌دهند، همه‌ی حفره‌های تتراهدرال با یون‌های آهن سه بار مثبت پر شده‌اند و حفره‌های اکتاهدرال با هر دو نوع یون‌های آهن سه بار مثبت و دو بار مثبت پر شده‌اند. این ترکیب از دیرباز شناخته شده است و به دلیل پایداری بالا در برابر اکسید شدن، هنوز هم یکی از مهمترین ترکیبات مغناطیسی است که تحقیقات زیادی بر روی بهینه کردن خواص آن صورت می‌گیرد. از این ترکیب به عنوان رنگدانه، جاذب و همچنین در تهیه سرامیک‌ها، حافظه‌های مغناطیسی، سیالات مغناطیسی، وسایل الکترونیکی و اپتوالکترونیکی استفاده می‌شود.

۱-۹-مغمیت^۱

مغمایت، محصول اکسیداسیون مگنتیت است که تحت جابجایی اتم در شبکه کریستالی صورت می‌گیرد. مغمیت دارای ساختار شبکه ای مشابه با مگنتیت است اما همه یا بیشتر اتم های آهن در موقعیت اکسیداسیون آهن سه بار مثبت هستند و در سایت‌های اکتاهدرال حفره‌های خالی کاتیونی جود دارد. مغمیت به وسیله گرما می تواند به دیگر شکل های اکسید آهن سه بار مثبت مثل هماتیت تبدیل شود که ضد فرومغناطیس است. مغناطیس پذیری قوی مغمیت (در حدود ۱۰۰ برابر قویتر از هماتیت و فریک آب پوشیده) که به دلیل جاهای خالی شبکه که منجر به چرخش الکترون ها درون ساختار می شود، بعد از مگنتیت قرار می گیرد. یون های آهن سه بار مثبت به طور گسترده ای در بدن انسان یافت می شوند پس تصفیه آهن نباید اثرات جانبی مهمی ایجاد کند. در نتیجه مغمیت گزینه مشهوری برای ساخت نانوذرات مغناطیسی به خصوص برای کاربردهای زیست پزشکی است [۱۰].

۱-۱۰-نانوذرات اکسید آهن

نانوذرات اکسید آهن، ذرات اکسید آهن با ابعاد یک تا صد نانومتر هستند. این ذرات در دو فرم اصلی مگنتیت و مغمایت وجود دارند که مغمایت فرم اکسید شده‌ی مگنتیت است. نانوذرات اکسید آهن به

1-maghemite

دلیل خاصیت سوپر مغناطیسی و دامنه وسیع کاربرد آنها در رشته‌های مختلف، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۱-۱۱- فروسیال‌ها^۱ (محلول‌های مغناطیسی)

فروسیال‌ها، محلول‌هایی هستند که در آن نانوذرات مغناطیسی (مانند: آهن و کبالت)، با اندازه در حدود ۱۰-۱۰۰ نانومتر، به صورت کلوئید در مایعی معلق می‌باشند و به آن خاصیت مغناطیسی می‌بخشند. سیالات مغناطیسی در سال ۱۹۶۵ توسط استفن پاپل^۲ در سازمان فضایی آمریکا، ناسا^۳، به منظور کنترل حرکت سیالات در فضا ساخته شدند. برای ساخت این سیالات معمولاً از ذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) استفاده می‌شود، اما ذرات دیگری چون فریت کبالت ($CoFe_2O_3$) و فریت منگنز ($MnFe_2O_3$) که دارای خاصیت مغناطیسی هستند نیز استفاده می‌شود. این سیالات در حضور میدان مغناطیسی از خود عکس‌العمل نشان می‌دهند. ذرات پخش شده در مایع به علت ریز بودن به صورت کلوئیدی هستند. هر چه اندازه‌ی نانوذرات مغناطیسی در فروسیال کوچک‌تر باشد، محلول خاصیت مغناطیسی بیشتری از خود نشان می‌دهد. با گذشت زمان نسبتاً کوتاهی ذرات کلوئیدی به هم پیوسته و ذرات بزرگتری را تشکیل می‌دهند، که در این صورت حالت کلوئیدی از بین رفته، ذرات در محلول ته‌نشین می‌شوند و خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند. به همین علت اغلب با افزودن سورفکتانت‌ها یا پلیمرها در طی سنتز از به هم پیوستن و بزرگ شدن ذرات جلوگیری می‌کنند. از جمله کاربردهای فروسیال‌ها می‌توان به عنوان خنک‌کننده نام برد. همچنین از این محلول‌ها برای به حرکت درآوردن سیال‌ها در چیلرها به وسیله‌ی نیروی مغناطیسی استفاده می‌شود. علاوه بر این برای به حرکت درآوردن سیال در ریز تراشه‌ها، می‌توان با اضافه کردن مقداری از این محلول به سیال با نیروی مغناطیسی آن سیال را درون کانال به حرکت درآورد [۱۱].

1-Ferrofluid

2-Stephen Pappell

3-Natinal Aearonautics and Space Administration

۱-۱۲- نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی

با توزیع و اندازه دانه‌ی مناسب نانوذرات مغناطیسی در بستر مواد پلیمری می‌توان نانوکامپوزیت‌هایی با خاصیت مغناطیسی به دست آورد. میزان و نوع نانوذرات و همچنین نحوه‌ی توزیع آن می‌تواند بر خواص نهایی نانوکامپوزیت و کاربرد آن اثر بگذارد. نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی کاربردهای بالقوه زیادی را در سنسورها، پوشش‌های الکترومغناطیس و مواد جاذب امواج دارا می‌باشند [۱۲].

۱-۱۳- روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی

طی دهه اخیر با توجه به پتانسیل کاربردی بالای نانوذرات در زمینه‌های گوناگون، تلاش‌های زیادی برای تهیه آن صورت گرفته است. نانوذرات مغناطیسی با روش‌های متعددی در حالات و فازهای مختلف ساخته شده است. اکسیدهای فلزی مانند $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Fe_3O_4 و فریت‌ها مانند MFe_2O_4 ($M=\text{Cu, Ni, Mn, Mg}$)، آلیاژهای فلزی مانند CoPt و FePt در سالهای اخیر بخش مهمی از مقالات منتشره در مورد نانوذرات مغناطیسی به توصیف راه‌های مؤثر برای دستیابی به نانوذرات با توزیع اندازه یکنواخت، پایداری بالا، و ساختار قابل کنترل پرداخته‌اند. امروزه چندین روش رایج و محبوب شامل هم‌رسوبی^۱، میکرومولوسیون^۲، تجزیه گرمایی^۳، سنتز انحلال گرمایی^۴، سنتز صوت شیمیایی^۵، میکروویو^۶، چگالش بخار شیمیایی^۷، سنتز احتراقی^۸، قوس کربن^۹ و سنتز پیرولیز^{۱۰} برای تهیه نانوذرات گزارش شده است [۳ و ۲].

سنتز نانوذرات مغناطیسی به سه دسته سنتز در سه فاز مایع، جامد و گاز طبقه بندی می‌شود. یکی از روش‌های سنتز در فاز مایع هم‌رسوبی است. هم‌رسوبی یک روش ساده، مناسب و رایج برای سنتز نانوذرت مغناطیسی (اکسیدهای فلزی و فریت‌ها) از نمک‌های آبی است. در این روش شکل، اندازه و ترکیب نانوذرات مغناطیسی به شدت وابسته به نوع نمک‌های استفاده شده (برای مثال

1-co-precipitation

3-thermal decomposition

5-sonochemical

7-chemical vapour deposition

9-carbon arc

2-microemulsion

4-solvothermal

6-microwaveassisted

8-combustion synthesis

10-laser pyrolysis synthesis