

صلى الله عليه وسلم



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

سنتز نانوذرات اکسید آهن با روش هم‌رسوب‌دهی

استاد راهنما:

دکتر سید جعفر حسینی

استاد مشاور:

دکتر علی حسین کیانفر

پژوهشگر:

حسن نصرآبادی

شهریور ماه ۱۳۸۹

رساله‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی معدنی است که در شهریور ماه سال ۱۳۸۹ در دانشکده‌ی علوم پایه دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر سید جعفر حسینی و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر علی حسین کیانفر از آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.



ستتذ نانوذرات اکسید آهن با روش هم‌رسوب‌دهی

به وسیله‌ی:

حسن نصرآبادی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی معدنی

ریخ ۱۳۸۹/۶/۳۰ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه‌ی عالی به تصویب رسید.

۱- استاد راهنما:	دکتر سید جعفر حسینی	با مرتبه علمی استادیار	امضاء
۲- استاد مشاور:	دکتر علی حسین کیانفر	با مرتبه علمی دانشیار	امضاء
۳- استاد داور داخل گروه:	دکتر مرتضی منتظر ظهوری	با مرتبه علمی دانشیار	امضاء
۴- استاد داور خارج از گروه:	دکتر سید مسعود نبوی زاده	با مرتبه علمی دانشیار	امضاء
۵- مدیر گروه:	دکتر علی حسین کیانفر	با مرتبه علمی دانشیار	امضاء



شهریور ماه ۱۳۸۹

تقدیم به

پروردگارم

پدرم، مادرم

و خانواده‌ام

سپاسگزاری

اکنون که این رساله به پایان می‌رسد بر خویشتن لازم می‌دانم صمیمانه‌ترین سپاس را به پیشگاه پروردگار عزیز، معلم بزرگ نانوفناوری تقدیم نمایم.

از استاد راهنما و همراه همیشگی‌ام آقای دکتر حسینی در طی انجام و تکمیل این پایان‌نامه کمال تشکر و قدردانی می‌کنم، همچنین بر خود لازم می‌دانم از اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه یاسوج به ویژه آقای دکتر کیانفر به عنوان استاد مشاور و آقایان دکتر منتظر ظهوری، دکتر کریمی‌پور و دکتر سلیمی بنی که همواره مشوق و راهنمای اینجانب در درک مفاهیم پایه‌ی شیمی بوده‌اند تشکر کنم.

از کلیه اعضای گروه، به خصوص خانم مهرانگیز بهرامی و خانم محبوبه عزیزی بابت مساعدت‌هایشان سپاسگزارم. پدرم «محمد اسماعیل نصرآبادی» عمل‌گرای خستگی‌ناپذیر که مفهوم خواستن را به من آموخت. مادرم «ثریا رازقی» که زیبا دیدن را به من آموخت.

نام خانوادگی: نصرآبادی	نام: حسن
رشته و گرایش: شیمی معدنی	مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد
تاریخ دفاع: ۸۹/۶/۳۰	استاد راهنما: دکتر سید جعفر حسینی

سنتز نانوذرات اکسید آهن با روش هم رسوب دهی

نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) با روش هم رسوب دهی از نسبت استوکیومتری ۱:۲ (Fe^{+3}/Fe^{+2}) در محدوده pH ۱۱ تا ۱۲ و بدون سورفاکتانت سنتز شده اند. این نانوذرات با طیف بینی مادون قرمز (IR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روش تفرق اشعه ایکس (XRD) شناسایی شدند. نانوذرات مغناطیسی سنتز شده انحلال پذیری و قابلیت تفرق-پذیری ضعیفی دارند. در این کوشش ما نشان دادیم می توان نانوذرات Fe_3O_4 را به وسیله آمینو کلی بعنوان پایه ای قابل تفرق، در آب محلول ساخت. آمینو کلی بعنوان منیزیم اورگانو-فیلسیلیکات محلول در آب، شامل گروه های آمینی معلق با ساختار تقریبی $R_8Si_8Mg_6O_{16}(OH)_4$ که در اینجا گروه $R = CH_2CH_2CH_2NH_2$ ، مطرح است. نشان دادن و انحلال با سونیکیت مخلوطی از (Fe_3O_4) و آمینو کلی در آب انجام شد. همچنین این نانوذرات با طیف بینی مادون قرمز (IR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روش تفرق اشعه ایکس (XRD) شناسایی شدند. نانوذرات اکسید آهن محلول در آب به خوبی می توانند در سیستم های بیولوژیکی پایدار شوند و به عنوان عامل تمایز تصاویر رزونانس مغناطیسی (MRI) استفاده شوند.

ما نشان دادیم که این نانوذرات Fe_3O_4 می توانند واکنش آسیدل دار کردن فریدل-کرافتس را روی ترکیبات آروماتیک با اسید کلریدها، در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق کاتالیز کند. این نانوذرات مغناطیسی می توانند به آسانی با یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شوند. این استراتژی ساده، اقتصادی و برای کاربردهای صنعتی امید بخش است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
فصل اول: مقدمه و مرور نوشتجات	
۱	۱-۱- مقدمه
۱	۲-۱- پیشینه‌ی فناوری نانو
۲	۳-۱- مواد نانو ساختار
۳	۱-۳-۱- پودرها و ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر
۴	۴-۱- نانوذرات اکسیدی: خواص و کاربردها
۵	۵-۱- نانوذرات سوپرپارامغناطیس
۵	۶-۱- نانوذرات سوپر مغناطیسی اکسید آهن
۶	۷-۱- سنتز کلاسیک به وسیله‌ی هم‌رسوب‌دهی
۸	۸-۱- تثبیت ذرات مغناطیسی
۸	۹-۱- شناسایی نانوذرات
۱۱	۱۰-۱- اورگانوکیلی
۱۲	۱۱-۱- سنتز و شناسایی ارگانوکیلی اصلاح شده با منیزیم فیلوسیلیکات‌ها
۱۴	۱۲-۱- واکنش آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس
فصل دوم: مواد، روش‌ها و آزمایش‌ها	
۱۶	۱-۲- ملاحظات عمومی
۱۶	۲-۲- مواد استفاده شده در این پژوهش
۱۶	۳-۲- دستگاه‌های به کار رفته در این پژوهش
۱۶	۱-۳-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۱۶	۲-۳-۲- طیف‌سنج اشعه‌ی ایکس (XRD)
۱۷	۳-۳-۲- طیف‌سنج زیر قرمز
۱۷	۴-۳-۲- دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب
۱۷	۴-۲- تهیه‌ی نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)
۱۷	۵-۲- تهیه‌ی نانوذرات $\gamma-Fe_2O_3$
۱۸	۶-۲- تهیه‌ی آمینوکیلی
۱۸	۷-۲- تهیه‌ی نانوذرات اکسید آهن- آمینوکیلی (Fe_3O_4 -aminoclay)
۱۸	۸-۲- واکنش ترکیبات آروماتیک با اسید کلریدها

۱۸ واکنش ترکیبات آروماتیک با استیل کلرید
۱۸ واکنش آنیسول با استیل کلرید
۱۸ واکنش تولوئن با استیل کلرید
۱۹ واکنش متا زایلن با استیل کلرید
۱۹ واکنش بنزن با استیل کلرید
۱۹ واکنش فروسن با استیل کلرید
۱۹ واکنش ترکیبات آروماتیک با بنزوئیل کلرید
۱۹ واکنش آنیسول با بنزوئیل کلرید
۲۰ واکنش ترکیبات آروماتیک با پارا متیل بنزوئیل کلرید
۲۰ واکنش آنیسول با پارا متیل بنزوئیل کلرید
۲۰ واکنش آنیسول با استیل کلراید در حضور نانوذرات TiO_2
۲۰ واکنش آنیسول با استیل کلراید در حضور نانوذرات $\gamma-Fe_2O_3$
۲۰ واکنش آنیسول با استیل کلراید در حضور Al_2O_3
۲۱ واکنش آنیسول با استیل کلراید در حضور CrO_3
۲۱ واکنش آنیسول با استیل کلراید در حضور MnO_2

فصل دوم: مواد، بحث و نتیجه‌گیری

۲۲ قسمت اول: نانوذرات Fe_3O_4 -aminoclay محلول در آب
۲۲ ۱-۳ مقدمه
۲۴ ۲-۳ تهیه‌ی پیش ماده‌ها
۲۴ ۱-۲-۳ تهیه‌ی نانوذرات Fe_3O_4
۲۶ ۲-۲-۳ تهیه‌ی آمینو کلی
۲۷ ۳-۲-۳ تهیه و شناسایی نانوذرات Fe_3O_4 -aminoclay
۳۰ قسمت دوم: نانوذرات Fe_3O_4 به‌عنوان کاتالیزور مغناطیسی قابل بازیافت، جهت آسپیل‌دار کردن فریدل-کرافتس بدون استفاده از حلال
۳۵ منابع
۴۲ پیوست‌ها

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان و شماره
۳	جدول شماره ۱-۱: مثال‌هایی از نانو مواد
۳۱	جدول شماره ۱-۳: مطالعه اکسیدهای فلزی مختلف برای سنتز ۱-(۴-متوکسی فنیل) اتانول از یک میلی مول آنسیول، یک میلی مول استیل کلرید در دمای اتاق و بدون حلال
۳۲	جدول شماره ۲-۳: مطالعه اثر حلال‌های مختلف روی سنتز ۱-(۴-متیل فنیل) اتانول از یک میلی مول اتانول، یک میلی مول استیل کلراید و ۰/۱ میلی مول نانوذره Fe_3O_4 در دمای اتاق
۳۳	جدول شماره ۳-۳: آسیل‌دار کردن کاتالیزوری فریدل-کرافتس
۳۴	جدول شماره ۴-۳: مقایسه‌ی تعدادی پروتکل در آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس روی برخی ترکیبات آروماتیک

فهرست نگاره‌ها

صفحه	عنوان
۴	نگاره‌ی شماره ۱-۱- تعدادی از کاربردهای اکسیدهای فلزی
۷	نگاره‌ی شماره ۱-۲- ساختار اسپینل وارون برای Fe_3O_4 (a) و شمای ساده‌تر (b)
۸	نگاره‌ی شماره ۱-۳- تثبیت نانوذرات را با وسیله‌ی قشر الکترواستاتیکی (a) و دافعه‌ی فضایی (b) نشان می‌دهد
۱۰	نگاره‌ی شماره ۱-۴- تصویر نوع خاصی از میکروسکوپ نیروی اتمی
۱۳	نگاره‌ی شماره ۱-۵- نمایش ساختار دو بعدی: (a) تری اکتاهدرال فیلوسیلیکات (talc), $[Si_8R_8Mg_6O_{20}(OH)_4]$, (b) ارگانوکی منیزیم فیلوسیلیکات $[Si_8R_8Mg_6O_{16-x/2}(OH)_{4+x}]$
۲۴	نگاره‌ی شماره ۳-۱- طیف مادون قرمز نانوذرات Fe_3O_4
۲۵	نگاره‌ی شماره ۳-۲- الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس نانوذرات Fe_3O_4
۲۵	نگاره‌ی شماره ۳-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات Fe_3O_4 کروی با اندازه‌ی ۲۰-۳۰ نانومتر
۲۶	نگاره‌ی شماره ۳-۴- طیف مادون قرمز آمینوکیلی
۲۷	نگاره‌ی شماره ۳-۵- الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس آمینوکیلی سنتز شده را نشان می‌دهد
۲۷	نگاره‌ی شماره ۳-۶- تصویر نانوذرات Fe_3O_4 و نانوذرات Fe_3O_4 -aminoclay را در آب به ترتیب از چپ به راست نشان می‌دهد
۲۸	نگاره‌ی شماره ۳-۷- دیاگرام سنتز نانوذرات Fe_3O_4 -aminoclay
۲۸	نگاره‌ی شماره ۳-۸- طیف مادون قرمز نانوذرات Fe_3O_4 -aminoclay
۲۹	نگاره‌ی شماره ۳-۹- الگوی تفرق اشعه‌ی ایکس نانوذرات Fe_3O_4 -aminoclay
۲۹	نگاره‌ی شماره ۳-۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات Fe_3O_4 -aminoclay
۴۲	نگاره‌ی شماره ۳-۱۱- طیف مادون قرمز ۴- متوکسی استوفنون
۴۳	نگاره‌ی شماره ۳-۱۲- طیف مادون قرمز ۱- پاراتولیل اتانول
۴۴	نگاره‌ی شماره ۳-۱۳- طیف مادون قرمز ۱- (۲ و ۴- دی متیل فنیل) اتانول
۴۵	نگاره‌ی شماره ۳-۱۴- طیف مادون قرمز استوفنون
۴۶	نگاره‌ی شماره ۳-۱۵- طیف مادون قرمز (۴- متوکسی فنیل)(فنیل) متانول
۴۷	نگاره‌ی شماره ۳-۱۶- طیف مادون قرمز (۴- متوکسی فنیل)(۴- متیل فنیل) متانول
۴۸	نگاره‌ی شماره ۳-۱۷- طیف مادون قرمز استیل فروسن

فصل اول

مقدمه و مرور نوشتجات

۱-۱ مقدمه

پیشوند نانو به معنی یک بخش بر میلیارد است. بنابراین نانوفناوری در حوزه‌هایی کار می‌کند که در آن‌ها ابعاد در محدوده نانومتر است. به عبارت دیگر، این فناوری با ساختارهای متنوعی از مواد سروکار دارد که ابعادی در محدوده‌ی یک میلیارد متر دارند. با اینکه درباره‌ی نانوفناوری بسیار صحبت شده است، اما اجماع کمی درباره‌ی تعاریف مربوط به حوزه‌ی نانو دارد. در گزارش‌های اخیر آکادمی سلطنتی مهندسی در انگلستان، تعاریف علم و نانوفناوری صرف‌نظر از ابعادش، به‌صورت زیر بیان شده است: "مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس اتمی و مولکولی که در این مقیاس کوچک خصوصیات مواد با ویژگی‌هایشان در مقیاس بزرگ متفاوت است".

نانو ساختارها در حقیقت فقط کوچکترین چیزهایی نیستند که قبلاً ساخته شده باشند بلکه کوچکترین اجزاء جامد هستند که امکان ساختن آن‌ها وجود دارد. برای درک مقیاس نانو چند مثال می‌زنیم مثلاً عرض موهای انسان ۵۰/۰۰۰ نانومتر است یا سلول‌های باکتری که به اندازه‌ی کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. کوچکترین چیزهایی که می‌توان بدون کمک وسایل و با چشم غیر مسلح دید ۱۰/۰۰۰ نانومتر است. اندازه‌ی ۱۰ اتم هیدروژن که در یک خط قرار بگیرند حدود ۱ نانومتر است.

۲-۱ پیشینه‌ی فناوری نانو

ریچارد فایمن^۱ در کنفرانس سال ۱۹۶۰ تحت عنوان «فضای زیادی در پایین وجود دارد»^۲ به بحث در مورد قابلیت‌ها و امکان تولید مواد نانومقیاس پرداخت. وی به گونه‌ای خیال‌پردازانه، خطوطی حکاکی شده به وسیله باریکه‌ی الکترونی و با عرضی به اندازه‌ی چند اتم را فرض کرد که در واقع وجود لیتوگرافی توسط باریکه‌ی الکترونی را پیش‌بینی می‌کرد. امروزه این لیتوگرافی برای ساخت ویفرهای سیلیکونی استفاده می‌شود. فایمن دستکاری اتم‌های منفرد به منظور ساخت ساختارهای کوچک جدید با خواص بسیار متفاوت را پیشنهاد کرد.

^۱ Richard Feynman

^۲ There is Plenty of Room in the Bottom

همگام با فایمن رویاپردازان دیگری نیز مشغول به فعالیت بودند. راف لندور^۱ فیزیکدان نظری بود که در سال ۱۹۵۷ ایده‌هایی در مورد نانوالکترونیک داشت و به اهمیت اثرات مکانیک کوانتومی در این زمینه پی برده بود. در سال ۱۹۵۶ اولیر^۲ ساخت اولین سیلیکون متخلخل را گزارش کرد، اگر چه این موضوع تا سال ۱۹۹۰ که فلورسانس دمای اتاق در این ماده مشاهده شد، مورد توجه ویژه قرار نگرفت. سیالات مغناطیسی که فروسیالات نامیده می‌شوند، در دهه‌ی ۶۰ میلادی تولید شدند. در اوایل ۱۹۷۰ ویژگی‌های ساختاری نانو ذرات فلزی با استفاده از مطالعات اسپکتروسکوپی جرمی مشخص شد. در سال ۱۹۸۲، دو دانشمند روسی به نام‌های اکیموف^۳ و اوموشچنکو^۴ مشاهده‌ی اولین محدودیت کوانتومی^۵ را گزارش کردند. به همین منوال پیشرفت‌ها تا امروز ادامه داشته و همچنان ادامه دارد [۱].

۱-۳ مواد نانو ساختار

نانو ساختارها تلاقی کوچکترین ابزار ساخت بشر و بزرگترین مولکول از اجزاء زنده است. و منظور از یک ماده نانو ساختار، جامدی است که کریستال‌های تشکیل دهنده‌ی آن در مقیاس نانومتر قرار داشته باشد. برای تعریف مواد نانو ساختار می‌توان از ابعاد هندسی جسم نیز کمک گرفت. در صورتی که ماده‌ی مورد نظر در سه بعد در مقیاس نانو قرار داشته باشد معمولاً از لفظ نانوذره استفاده می‌شود. علم و مهندسی نانو مقیاس اینجا به فهم بنیادی و نتایج رشد پیشرفت فناوری با بهره‌گیری از فیزیک جدید و خواص شیمیایی و بیولوژیکی از سیستم‌هایی که از نظر اندازه حد واسط اتم‌ها، مولکول‌ها و مواد حجیم جدا شده می‌باشند. نانو ذرات شامل یک دسته اصلی از نانو مواد هستند. نانوذرات در گروه صفر بعدی قرار می‌گیرند. عموماً نانو ذرات بین ۱ تا ۱۰۰ نانو متر می‌باشند و با قطر چند نانومتر قابل قیاس با مولکول می‌باشند. بنابراین ساختار الکترونی و اتمی نانو ذرات ریز ویژگی‌های غیر معمول دارند و به طور برجسته از مواد حجیم متفاوت می‌باشند. نانو ذرات می‌توانند به صورت بی ریخت و بلوری باشند. نانو ذرات فلزی، نیتریدها و اکسیدها اغلب تک بلور هستند [۲]. در جدول ۱-۱ یک تقسیم بندی مرسوم از نانومواد نشان داده شده است.

¹ *Ralph Landaver*

² *Uhlir*

³ *Ekimov*

⁴ *Omushchenko*

⁵ *Quantum Confinement*

جدول ۱-۱ مثال‌هایی از نانو مواد [۳]

مواد	اندازه (تقریبی)	
فلزات، نیم‌رساناها و مواد مغناطیسی اکسیدهای سرامیکی	قطر ۱۰-۱ نانومتر قطر ۱۰۰-۱ نانومتر	نانو بلورها و خوشه‌ها (نقاط کوانتومی) نانوذرات
فلزات، نیم‌رساناها، اکسیدها، سولفیدها و نیتريد‌ها کربن، مواد لایه‌ای زئولیت‌ها، فسفات‌ها و غیره	قطر ۱۰-۱ نانومتر قطر ۱۰-۱ نانومتر قطر پروب ۱۰-۰/۵ نانومتر	نانو سیم‌ها نانولوله‌ها نانوپروب‌های جامد
فلزات، نیم‌رساناها و مواد مغناطیسی مواد متنوعی	۲ نانومتر تا ۲ میکرومتر ضخامت ۱۰۰۰-۱ نانومتر	نانومواد دو بعدی سطوح و فیلم‌های نازک
فلزات، نیم‌رساناها و مواد مغناطیسی	چندین نانومتر در سه بعد	ساختارهای سه بعدی

۱-۳-۱ پودرها و ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر

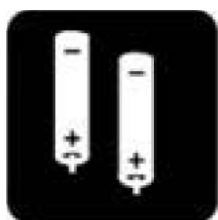
از میان روش‌های مختلف فراوری و تولید پیشرفته، تکنیک‌هایی که از مواد پودری استفاده می‌کنند دارای جایگاه ویژه‌ای هستند. این صنعت، محدوده‌ی وسیعی از مواد پیشرفته از سرامیکی گرفته تا سوپر آلیاژها را دربر می‌گیرد. هم‌اکنون پودرها به‌صورت وسیعی در تولید محصولات متنوعی نظیر اجزای موتور، دستگاه‌های الکترونیکی، مواد آرایشی و بهداشتی، ابزارهای ماشین‌کاری، ابزارهای پزشکی و جراحی، رنگ-ها، پوشش‌ها، دستگاه‌های مغناطیسی و نیمه‌هادی‌ها مصرف می‌شوند. دلایل استفاده از پودرها در چنین کاربردهای مختلفی نیز متنوع است. برخی از مواد مانند دی‌اکسید تیتانیم باید به‌صورت پودری مصرف شوند زیرا در محصولات نظیر رنگ‌ها و مواد آرایشی و بهداشتی کاربرد دارند. برخی دیگر به دلیل ملاحظات اقتصادی و یا شرایط ساخت و تولید به‌صورت پودر مورد استفاده قرار می‌گیرند. پودر مس در تولید رنگ بدنه‌ی قایق‌ها، چاپ و بسته‌بندی مصرف می‌شود. برای ساخت بعضی قطعات الکترونیکی از پودر تانتالیم استفاده می‌شود. این موارد مثال‌های اندکی از کاربرد وسیع پودرهای فلزی است [۱].

۴-۱ نانو ذرات اکسیدی: خواص و کاربردها

تحقیق روی تهیه نانو ذرات و نانو ساختارهای معدنی همیشه مورد توجه دانشمندان نانو در سال اخیر بوده و می باشد. در میان همه مواد کاربردی سنتز شده در مقیاس نانو اکسیدهای فلزی بطور خاصی از نقطه نظر علمی و فناوری مورد توجه هستند. ویژگی‌های منحصر به فرد اکسیدهای فلزی با خواصی که تقریباً همه جنبه های علم مواد و فیزیک حالت جامد را پوشش می‌دهد سبب شده آنها با ارزش‌ترین گروه مواد باشند. تنوع زیاد ساختارها و خواص آنها سبب شده به‌عنوان اولین هدف گیری در شیمی حالت جامد و هنوز به‌عنوان الهام بخش طراحی مواد جدید مطرح باشند. این خواص زیاد، اکسیدهای فلزی را به عنوان یک مولفه‌ی ضروری در کاربردهای تکنولوژی شبیه حسگر گاز، علم پزشکی، الکترونیک، سرامیک، تبدیل و ذخیره انرژی و پوشش سطح مطرح کرده است که در نگاره‌ی ۱-۱ به تعداد اندکی از آنها اشاره شده است.



کاتالیزور



باتری‌ها



سرامیک



الکتروکروماتیک



آرایشی



رنگدانه‌ها



تکنولوژی پوشش



علم پزشکی



سنسور گاز



پیل سوختی



الکترونیک



فوتولتایی

نگاره‌ی ۱-۱ تعدادی از کاربردهای اکسیدهای فلزی

گستره ساختارهای کریستالی از یک نمک سنگی ساده تا ساختارهای مدوله شده پیچیده زیاد و ماهیت پیوند فلز-اکسیژن از پیوند تقریباً یونی تا کووالانسی یا فلزی تغییر پذیر است [۴ و ۵]. این چنین

تغییرات در ساختار پیوند سبب خواص مغناطیسی و الکترونی می‌شود. برخی اکسیدها نظیر RuO_2 یا ReO_3 فلزی هستند در حالی که BaTiO_3 بعنوان یک نارسانا مطرح است. خواص مغناطیسی در اکسیدها به صورت رفتارهایی نظیر فرو^۱، فری^۲ یا آنتی فرو مغناطیسی^۳ دیده می‌شود.

۱-۵ نانوذرات سوپر پارا مغناطیس

در دهه‌ی گذشته سنتز نانو ذرات سوپر مغناطیس بطور گسترده‌ای توسعه یافته است. و این نه فقط به خاطر یک علم بنیادی بلکه همچنین به عنوان کاربردهای آن‌ها می‌باشد. در این میان، منبع مغناطیسی متوسط^[۶]، کاربردهای بیو سنسور^[۷]، کاربردهای پزشکی نظیر دارو سازی هدفدار شده^[۸ و ۹]، عامل تمایز در تصاویر رزونانس مغناطیس^[MRI]^۴ (۱۰-۱۷)، جوهر مغناطیسی جهت چاپ^[۱۸] می‌توان اشاره کرد. کنترل اندازه‌ی ذرات مجزا از هم بسیار مهم می‌باشد زیرا خواص نانوبلورها قویاً به ابعاد نانو ذرات وابسته است.

۱-۶ نانوذرات سوپر مغناطیسی اکسید آهن

اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن نظیر (Fe_3O_4 و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) دارای یک ممان مغناطیسی خالصی بعلت آرایش موازی ناهمسوی ممان اتم‌ها در مکان‌های اکتاهدرال^۵ و تتراهدرال^۶ در یک ساختار اسپینل وارون^۷ می‌باشند. (Fe^{+3} و Fe^{+2})

به علت اندازه کوچک (معمولاً کوچکتر از ۴۰-۳۰ نانومتر) نانو ذرات مغناطیسی عموماً تک- میدان هستند^[۱۹] و یک رفتار سوپر پارامغناطیسی وابسته به دما، اندازه و ترکیبشان نشان می‌دهند. نانوذرات سوپر مغناطیس اکسید آهن با سطح شیمیایی مناسب در داخل بدن موجود زنده کاربردهای فراوانی، نظیر عامل افزایش دهنده تمایز در دستگاه MRI، تعمیر بافت، ایمنی سازی، سم زدایی سیالات زیستی، روانشناسی، دارورسانی و جداسازی سلول را دارا می‌باشند^[۲۰]. همه این کاربردهای زیستی نیازمند این است که نانو ذرات مغناطیس پذیری بالا، اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر و توزیع محدود اندازه ذرات را داشته باشند.

این کاربردها همچنین نیازمند پوشش سطح ویژه نانوذرات مغناطیسی با ترکیباتی غیر سمی و زیست سازگار می‌باشد که در بافت هدف به استقرار ذرات در یک مکان ویژه اجازه لازم را بدهند. این نانوذرات مغناطیسی می‌توانند به داروها، پروتئین‌ها، آنزیم‌ها، آنتی‌بادی‌ها^۸، یا نوکلئیدها^۹ متصل شود و به سمت یک عضو، بافت یا تومر^{۱۰} با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی هدایت شوند^[۲۱].

¹ Ferromagnetic

² Ferrimagnetic

³ Antiferromagnetic

⁴ Magnetic Resonance Image

⁵ Octahedral

⁶ Tetrahedral

⁷ Invers Spinel

⁸ Antibodies

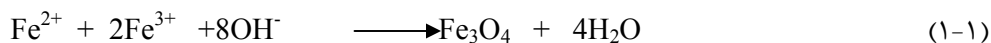
⁹ Nucleotides

¹⁰ Tumor

روش‌های زیادی برای تهیه‌ی نانوذرات مغناطیسی شرح داده شده‌اند [۲۲ و ۲۳]. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش‌های زیادی نظیر سنتز کلاسیک بوسیله‌ی هم‌رسوب‌دهی، واکنش‌های دمای بالا، واکنش‌های سل-ژل^۱، واکنش‌های سونو شیمیایی^۲، تخریب پیش ماده‌های الی-فلزی، روش‌های پلی آل^۳ و غیره [۲۴] سنتز می‌شوند.

۱-۷ سنتز کلاسیک به وسیله هم‌رسوب‌دهی

تکنیک هم‌رسوب‌دهی شاید ساده‌ترین و مؤثرترین روش برای بدست آوردن نانوذرات مغناطیسی است. هر دو نانو ذره γ -Fe₂O₃ و Fe₃O₄ می‌تواند بوسیله‌ی مخلوط استوکیومتری^۴ نمک فروس و فریک در محلول آبی تهیه شوند که واکنش تهیه‌ی Fe₃O₄ در زیر با رابطه ۱-۱ نشان داده می‌شود.



بر طبق ترمودینامیک این واکنش بایستی در محدوده pH ۸ تا ۱۴ رسوب Fe₃O₄ را با نسبت استوکیومتری ۱:۲ (Fe⁺³/Fe⁺²) در یک محیط عاری از اکسیژن تشکیل دهند [۲۵].
بهر حال نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ خیلی پایدار نیستند و نسبت به اکسید شدن حساس هستند. در واقع در حضور اکسیژن، نانوذرات Fe₃O₄ به γ -Fe₂O₃ تبدیل می‌شود. اکسید شدن در حضور هوا تنها راه تبدیل Fe₃O₄ به γ -Fe₂O₃ نیست. انتقال چندین الکترون یا یون به pH وابسته است. طبق معادله ۱-۲ تحت شرایط اسیدی یون‌های Fe⁺² در یک محلول آبی شش مولکول آب جذب کرده در حالی که در شرایط بازی اکسید شدن Fe₃O₄ شامل اکسایش - کاهش روی سطح آن می‌باشد.



در مگمیت، یون‌های آهن در مکان‌های O_h و T_d با ساختار اسپینل نرمال^۵ توزیع شده‌اند اما ساختار آن با ساختار مگنتیت به دلیل حضور فضای‌های خالی کاتیونی در حفره‌های هشت وجهی متفاوت است که با رابطه ۱-۱ نشان داده شده است.

¹ Sol-Gel

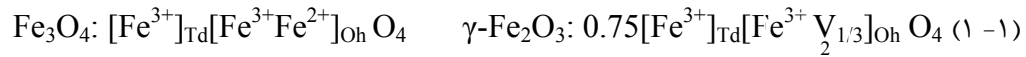
² Sonochemical

³ Polyol

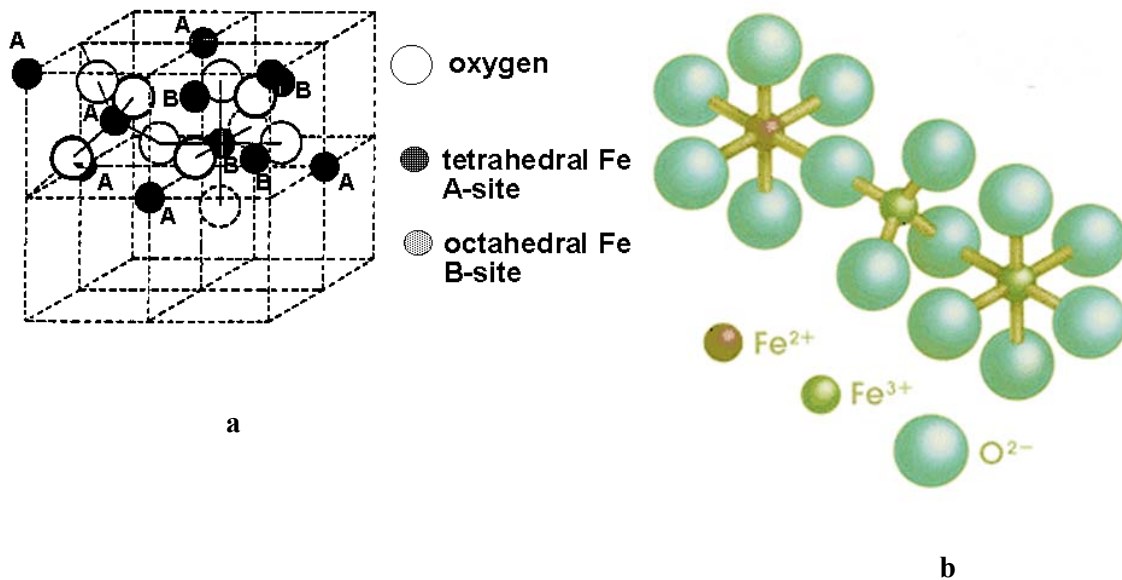
⁴ Stoichiometric

⁵ Normal Spinel

این مکان‌های خالی می‌توانند بصورت کاملاً تصادفی یا جزیی و یا کاملاً مرتب باشد. ترکیبی از طیف بینی^۱ IR و تفرق اشعه ایکس^۲ نشان داده است که مکان‌های خالی فقط برای ذراتی که اندازه‌ی آنها متجاوز از ۵ نانومتر می‌باشد اتفاق می‌افتد. [۲۶].



ساختار اسپینل دارای دارای یک موقعیت تتراهدرال و دو موقعیت اکتاهدرال به ازاء هر چهار اتم اکسیژن است. در اسپینل نرمال موقعیت‌های تتراهدرال با کاتیون‌های دو ظرفیتی در حالی که مکان‌های اکتاهدرال با کایتون‌های سه ظرفیتی نظیر Fe^{3+} اشغال شده‌اند. در ساختار اسپینل وارون تغییراتی نسبت به این وجود دارد، به‌طوری‌که مکان‌های تتراهدرال با کاتیون‌های سه ظرفیتی و موقعیت‌های اکتاهدرال مخلوطی از کاتیون‌های سه ظرفیتی و دو ظرفیتی است. که در نگاره‌ی ۱-۲ نشان داده شده است.



نگاره‌ی ۱-۲- ساختار اسپینل وارون برای Fe_3O_4 (a) و شمای ساده‌تر (b)

¹Infrared

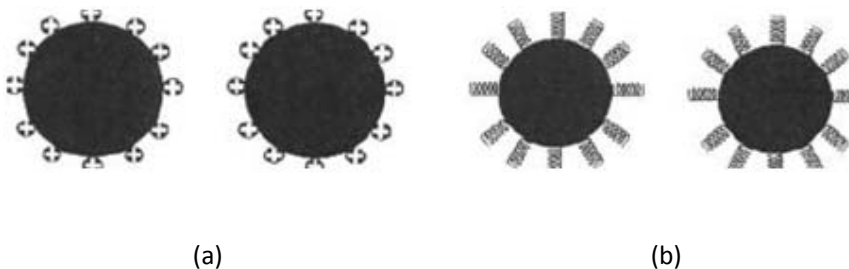
²X-Ray Diffraction

۸-۱ تثبیت ذرات مغناطیسی

تثبیت ذرات اکسید آهن جهت بدست آوردن فرو سیالات مغناطیسی کلونیدی که در مقابل تجمع در میدان مغناطیسی و محیط کشت زیستی مقاوم باشند بسیار مهم است. ثبات سوسپانسیون^۱ کلونید مغناطیسی نتیجه تعادل بین نیروهای جاذبه و دافعه می‌باشد.

برای سوسپانسیون مغناطیسی نیروهای دو قطبی مغناطیسی بین ذرات بایستی اضافه شود. این نیروها بر همکنش های ناهمسانگرد را القاء می‌کنند که به‌عنوان یک جاذبه عمومی اگر پتانسیل ناهمسانگرد درونی ذرات در همه جهات یکپارچه باشد مطرح می‌شود [۲۷]. در آخر، برای ذرات پوشیده شده با گروه های مختلف باید نیروهای دافعه‌های فضایی بین این گروه‌ها را نیز اضافه کنیم.

ثبات ذرات مغناطیسی می‌تواند با غلبه بر یک یا دو نیروی دافعه به‌صورت‌های الکترو استاتیک^۲ و دافعه فضایی که در نگاره‌ی ۳-۱ نمایش داده شده‌اند دست‌یافتنی باشد. بسیاری از پایدار کننده‌ها برای پاشیدگی ذرات در حلال‌های آبی و آلی نظیر کربوکسیلات‌ها، فسفات‌ها، سیلیکا، پلی اتیلین گلیکول، پلی و نیل الکل، چیتوسان^۳ و غیره پیشنهاد شده‌اند [۲۴].



نگاره‌ی ۳-۱ تثبیت نانوذرات را با وسیله‌ی قشر الکترواستاتیکی (a) و دافعه‌ی فضایی (b) نشان می‌دهد.

۹-۱ شناسایی نانو ذرات

روش‌های متعددی برای تعیین اندازه‌ی نانو ذرات استفاده می‌شوند. به‌علاوه اندازه یک مفهوم دو پهلو است زیرا اولاً می‌تواند قسمت‌های مختلف ذره را شامل شود و ثانیاً تقریباً در تمام موارد نانوذرات پس پاشیده هستند [۲۴].

اندازه‌ی هسته نانوذرات می‌تواند به‌وسیله‌ی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبور^۴ (TEM) تعیین شود [۲۸-۳۱]. در مطالعه‌ی نانوذرات میکروسکوپ الکترونی عبوری، یکی از پرکاربرترین و مهمترین دستگاه-

¹ Suspension

² Electrostatic

³ Chitosan

⁴ Transmission Electron Microscope

هایی است که استفاده می‌شود. در این روش لایه نازکی از نمونه که معمولاً ضخامتی کمتر از ۲۰۰ نانومتر دارد، تحت بمباران الکترونی در خلاء بسیار زیاد قرار می‌گیرد. از آنجا که نمونه نازک و انرژی الکترون‌ها بسیار زیاد است (مثلاً ۲۰۰ Kev)، الکترون‌ها از جسم عبور می‌کنند و توسط عدسی‌های الکترومغناطیسی تصویر بسیار بزرگ شده‌ای از ساختار می‌سازند این میکروسکوپ‌ها از دو عدسی متمرکز کننده و چهار تا پنج عدسی تصویری تشکیل شده‌اند. محفظه‌ی نمونه در زیر سیستم متمرکز کننده پرتوی الکترونی قرار دارد که امکان حرکت نمونه و چرخش آن را فراهم می‌کند. در زیر عدسی‌های تصویرساز، صفحه‌ای فلئورسانی قرار دارد که توسط آن می‌توان تصویر بزرگ شده از جسم را مشاهده کرد. امروزه در میکروسکوپ‌های پیشرفته TEM امکان دستیابی به بزرگ‌نمایی‌های تا یک میلیون برابر با قدرت تفکیک حدود یک نانومتر وجود دارد. بعلاوه نمونه سنتز شده می‌تواند کلئید را القا کند و نتیجه اینکه TEM اندازه و توزیع ذرات را در محلول بازتاب ندهد. البته تراکم ذرات ریزتر تشخیص داده می‌شود [۳۹-۳۲].

میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا، ترکیب اتمی را در دسترس قرار می‌دهد. همچنین می‌تواند برای مطالعه‌ی میکرو ساختارها و سطوح اتمی ترکیبات نانو کریستالی استفاده شود [۴۰-۴۲]. نوع دیگری از میکروسکوپ‌های الکترونی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱ است که در آن معمولاً از یک تفنگ الکترونی برای تولید پرتوهای الکترونی با انرژی ۱-۵۰ Kev استفاده می‌شود. این تفکیک یونی معمولاً از نوع انتشار ترمودینامیکی رشته تنگستن یا لانتانیم هگزا بورید (LaB₆) است. شایان ذکر است که قدرت تفکیک در نوع دوم بهتر از نوع اول است. امروزه برای دستیابی به بزرگ‌نمایی و قدرت تفکیک بهتر از تفنگ‌های انتشار میدانی (FEG)^۲ استفاده می‌شود برای تحرک ترمودینامیک، یک فیلامان داغ در پتانسیل منفی نگه داشته می‌شود تا الکترون‌های تولیدی در اثر پدیده‌ی ترمودینامیک در پتانسیل بالا شتاب بگیرند و انرژی زیادی کسب کنند. در روش گسیل میدانی با اعمال میدان بسیار بالا به نوک بسیار تیز یک فلز، الکترون‌ها تونل می‌زنند و با فشار زیاد از سطح جدا می‌شوند سپس باریکه‌ی الکترون تولیدی توسط عدسی‌های مغناطیسی تا قطر چند نانومتر (۱-۱۰ nm) متمرکز می‌شوند. برخورد الکترون پر انرژی به سطح قطعه، سیگنال‌هایی مانند الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های برگشتی و جریان‌های داخلی تولید می‌کند که اطلاعات مختلفی را به دست می‌دهند. و با توجه به اینکه باریکه الکترون متمرکز است بنابراین اطلاعات دریافتی مربوط به منطقه برخورد است که اگر باریکه الکترون بر سطح جاروب شود آنگاه اطلاعات دریافتی را می‌توان به تصویر تبدیل کرد. اگر از تفنگ FEG استفاده شود قدرت تفکیک بهتری در بزرگ‌نمایی بالا حاصل می‌شود و این دستگاه‌ها به میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی با قدرت تفکیک زیاد (HRSEM)^۳ مرسوم هستند [۱].

میکروسکوپ‌های نیروی اتمی (AFM)^۴، دستگاه دیگری است که به طور متداول در بررسی خواص ساختار سطح مواد ابعاد نانومتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش میکروسکوپ بر اساس برآیند نیروی حاصل بین نوک و سطح کار می‌کنند. یک سوزن^۵ بسیار تیز و ظریف به نوک یک شیء با قابلیت

¹ Scanning Electron Microscope

² Field Emission Gun

³ High Resoution Scanning Electron Microscopy

⁴ Atomic Force Microscopy

⁵ Tip