

بررسی نانوساختار، خواص مغناطیسی و رفتار فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های Fe_3O_4 تهیه شده به روش مایکروویو

فرناز مغازه^{۱*}، داوود قنبری^۲

۱ استادیار، گروه فیزیک و ریاضی، دانشکده علوم پایه، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

۲ استادیار، گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران

تاریخ دریافت:

۹۹/۰۱/۰۸

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۷/۰۶

نمونه‌های حاوی نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی در مایکروویو با استفاده از آب و اتیلن گلیکول به عنوان حلال سنتز شدند. سنتز در حضور عوامل فعال‌کننده سطحی نشاسته، لاکتوز و سدیم دو دسیل سولفات (SDS) تکرار شد. تحلیل با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) جهت بررسی نانوساختار نمونه‌ها انجام شد. نتایج SEM نشان دادند که نوع حلال و عامل فعال‌کننده سطحی در خصوصیات نانوساختاری نمونه‌ها مؤثرند. در مرحله بعد با استفاده از نانوذرات اکسید آهن تهیه شده و نیترات نقره، نانوکامپوزیت هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ تهیه شد و نانوساختار آن با استفاده از تحلیل‌های SEM و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. قطر میانگین نانوذرات در تمام نمونه‌ها توسط نرم‌افزار SEM در محدوده ۴۰-۵۵ nm و با دقت بیشتر به کمک نرم‌افزار Motic مابین ۴۴-۶۴ nm بدست آمد. طیف‌های تهیه شده توسط طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ و نمونه حاوی اکسید آهن نیز نشان دادند که نمونه‌های تقریباً خالصی بدست آمده است. همچنین منحنی‌های هیستریزیس بدست آمده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) نشان دادند که $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ و نمونه اکسید آهن دارای خاصیت سوپر پارامغناطیسی هستند. در نهایت برای تأیید رفتار فتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت، از دو محلول رنگی متیل اورنج و کنگورد حاوی نانوکامپوزیت تحت تابش پرتو فرابنفش استفاده شد و اثر مقدار ماده جاذب، pH محلول و مدت زمان پرتو دهی روی درصد کاهش غلظت رنگ محلول‌ها مورد بررسی قرار گرفت که حدود ۹۰٪ کاهش غلظت رنگ برای مقدار جاذب ۰/۹ gr/lit و pH=۲ و مدت زمان تابش ۸۰ دقیقه بدست آمد.

سوپر پارامغناطیس، نانوذرات اکسید آهن، نانو ساختار، نانو فتوکاتالیست، نانوکامپوزیت اکسید آهن / نقره

واژگان کلیدی

The Study of Nanostructure, Magnetic Properties and Photocatalytic Behavior of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ Nanocomposites Synthesized by Microwave Method

F. Maghzeii¹, D. Ghanbari²

1. Department of Mathematics & Physics, Science Faculty, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran

2. Department of Science, Arak University of Technology, Arak, Iran

Abstract

We prepared samples including nanoparticles of Fe_3O_4 via co-precipitation method with microwave heating using water and ethylene glycol as solvent. The procedure was repeated with various natural surfactants. XRD and SEM analysis was performed to determine the nanostructural characteristics of nanoparticles. SEM analysis disclosed that the type of surfactant and solvent will affect the nanostructures. In the next stage, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanocomposite was prepared using magnetite nanoparticles and AgNO_3 by microwave method and its nanostructure was defined by SEM and TEM analysis. The mean diameter was determined between 40-55 nm from SEM software and 44-64 nm by Motic software for particles of all samples. Likewise, the purity of Fe_3O_4 nanoparticles and prepared nanocomposite were documented by FT-IR spectrometry. All the products had pure nanoparticles of Ag and Fe_3O_4 which was agreed with XRD results. To evaluate the magnetic parameters of samples, VSM analysis were done. Hysteresis curves disclosed that all the products have superparamagnetic properties. We also assessed the photocatalytic potential of prepared nanocomposites using methyl orange and congo red solutions under UV radiation and the effect of concentration of absorbent, pH of solutions and the time of irradiation on the color removing was investigated. This study confirms that these $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanocomposites can be used as recyclable photo-catalysts for water refinery in home and industries. The best result for color removing was for 0.9 gr/lit absorbent, pH=2 and t= 80 min for irradiation.

Keywords

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ nanocomposite, Fe_3O_4 nanoparticles, Nano photo-catalyst, Nanostructure, Superparamagnetic

۱- مقدمه

در زندگی امروز، کمبود آب سالم چه در کشورهای صنعتی و چه کشورهای در حال توسعه یکی از مشکلات اساسی جامعه می‌باشد، به همین دلیل روش‌های مختلف تصفیه آب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما بسیاری از روش‌های گندزدایی متداول دارای مشکلات بهداشتی نظیر تولید محصولات جانبی [۱] و مسائل فنی و اقتصادی [۲] می‌باشند. پیشرفت‌های اخیر در زمینه سنتز نانومواد، منجر به استفاده روزافزون از فناوری نانو در فرایند تصفیه آب شده است [۳]. نانوذرات نقره به علت ویژگی‌های نوری ویژه برای شناسایی ردپای آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴، ۵]. این نانوذرات خاصیت ضد میکروبی دارند و می‌توانند روی متابولیسم سلول‌های باکتری اثر گذاشته و مانع رشد سلول‌ها شوند. نانوذرات نقره به داخل غشاء سلول‌های باکتری نفوذ کرده و به شدت مانع از سنتز پروتئین شده و در نتیجه باعث مرگ سلول‌های باکتری می‌شوند [۶-۸]. فعالیت‌های ضد میکروبی نانوذرات نقره به کوچکی ذرات و شکل بلوری آن‌ها وابسته است [۹، ۴]. همچنین این نانوذرات برای تخریب فتوکاتالیستی و بروس‌های موجود در آب مانند آفت‌کش‌ها، رنگ و .. نیز به کار می‌روند [۳].

یکی از اشکالات استفاده از نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست، جداسازی سخت کاتالیست‌های باقیمانده و محصولات تولید شده از محیط به علت اندازه بسیار کوچک این نانوذرات می‌باشد [۱۰، ۴]. استفاده از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ به جای نانوذرات نقره، این مشکل را حل می‌کند [۱۱، ۱۲]. مگنتیت یا جذب سطحی بسیار خوبی از نظر ظرفیت و انتخاب‌پذیری نسبت به آلودگی‌های فلزی نظیر آرسنیک، کادمیوم، اورانیوم و سایر آلودگی‌های معمول مانند فسفات دارد. استفاده از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ باعث می‌شود بتوان از خصوصیات مگنتیت به عنوان میزبان و نانوذرات نقره یکجا بهره برد یعنی به علت مغناطیسی بودن مگنتیت، می‌توان از یک میدان مغناطیسی خارجی برای هدایت ذرات این نانوکامپوزیت به خارج از محیط واکنش کاتالیستی استفاده کرد [۱۳، ۱۴، ۳].

روش‌های مختلفی برای سنتز نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: روش‌های کاهشی، سونوشیمیایی، سل - ژل، هم‌رسوبی و روش‌های ترسیب گرمایی [۱۱، ۶]. در این تحقیق، از روش مایکروویو که جزو روش‌های ترسیب گرمایی می‌باشد، برای ساخت نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ استفاده شده است. سادگی، در دسترس بودن و سرعت بالای سنتز دلایل اصلی انتخاب روش مایکروویو برای سنتز مواد بود به طوری که مدت زمان سنتز مگنتیت و نانوکامپوزیت در این تحقیق، از ۵ دقیقه تجاوز نکرد. لازم به ذکر است که نانوذرات مجزای مگنتیت و نقره تاکنون بارها سنتز شده‌اند و تعداد محدودتری کار نیز در مورد کامپوزیت مگنتیت - نقره گزارش شده است. اما با توجه به مطالعات ما، این نوع سنتز نانوکامپوزیت به روش مایکروویو در زمان کمتر از پنج دقیقه گزارش

نشده است [۱۳، ۱۷-۱۵].

ابتدا نانوذرات مگنتیت به روش گرمایش با مایکروویو سنتز شده و اثر حضور عوامل فعال‌کننده سطحی مختلف طبیعی روی اندازه و خواص مغناطیسی نانوذرات بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ با همین روش ساخته شد و رفتار فتوکاتالیستی آن با آزمایش روی محلول‌های رنگی متیل اورنج و کنگورد مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای کاهش غلظت رنگ محلول‌ها تعیین شد.

۲- روش انجام آزمایش

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش از $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Fe}_3(\text{NO}_3)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، NaOH ، NaBH_4 و AgNO_3 ساخت کمپانی Merck استفاده شد. برای تهیه محلول‌ها، دو حلال آب مقطر و اتیلن گلیکول به کار رفت تا اثر تغییر نوع حلال در سنتز نانوذرات مگنتیت مشخص شود. نانوساختارها به روش هم‌رسوبی در مایکروویو تهیه شدند. دستگاه مورد استفاده مایکروویو Panasonic خانگی با توان ۹۰۰ W بود. سپس سنتز نانوساختارها در حضور $\text{SDS}(\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)$ ، لاکتوز $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ و نشاسته $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ به عنوان عوامل فعال‌کننده سطحی تکرار شد تا اثر آن‌ها نیز روی نانوساختار نمونه‌ها تعیین شود. برای تشخیص خصوصیات ساختاری و نوع نانوذرات از دستگاه XRD با تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج در محدوده‌ی زوایای استفاده شد. تصاویر SEM نیز با دستگاه LEO مدل VP1455 گرفته شد. طیف FT-IR برای نمونه‌های مگنتیت و نانوکامپوزیت سنتز شده توسط طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه بدست آمد. همچنین خواص مغناطیسی نانوذرات مگنتیت و نانوکامپوزیت تهیه شده در دمای اتاق، با استفاده از دستگاه VSM ساخت شرکت «مغناطیس کویر کاشان» در یک میدان مغناطیسی در محدوده مورد بررسی قرار گرفت.

در نهایت رفتار فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت ساخته شده با استفاده از دو محلول رنگی متیل اورنج و کنگورد تحت تابش پرتو فرابنفش در pH های مختلف، مقادیر مختلف نانوکامپوزیت حل شده به عنوان جاذب و مدت زمان تابش مختلف از روی درصد کاهش غلظت رنگ‌ها بررسی شد. برای بدست آوردن طیف جذبی محلول‌ها از طیف‌سنج مرئی - فرابنفش egilent استفاده شد. برای تعیین pH محلول‌ها، pH سنج Hanna با دقت ۰/۰۱ به کار رفت.

۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید آهن

ابتدا ۱/۰۳ گرم از نیترات آهن III با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به عنوان حلال مخلوط و توسط همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس ۰/۵ گرم سولفات آهن II به آن اضافه گردید و پس از حل شدن کامل، حدود ۳۰ میلی‌لیتر محلول سود ۱ مولار به تدریج به آن اضافه شد تا یک محلول بازی بدست آید. در انتها محلول حدود ۵ دقیقه روی همزن

وزنی ۱۰/۱ نسبت به پیش ماده نیترات آهن مورد استفاده قرار گرفتند. این مقدار بطور تجربی و در حین این کار و کارهای قبلی [۱۹ و ۲۰] به دست آمد. به این ترتیب که این ترکیبات در مقادیر کمتر از ۱۰/۱ اثر پوشاندگی و ممانعت فضایی مناسبی از خود نشان نمی دادند و در مقادیر بالاتر از آن هم باعث ایجاد کف (حباب زیاد) در محلول و مشکل ایجاد ناخالصی (عدم امکان شستشوی مناسب) در محصول می شدند.

۲-۴- روش ساخت نانوکامپوزیت های مغناطیسی



برای تولید نانوکامپوزیت، ۰/۳ گرم از کوبیده شد و با ۰/۳ گرم از مخلوط و در ۱۰۰ cc آب ریخته شد و ۱ ساعت به آن استراحت داده شد. سپس ۰/۱ گرم در ۱۰ cc آب مقطر حل شد و حدود ۳ cc از این محلول به مدت ۵ دقیقه در مایکروویو گرمادهی شد و سپس به محلول بالا اضافه شد. از آنجا که در گرمای بالا تجزیه می شود، عدم توانایی گرمادهی بالا به این احیا کننده جزو معایب این روش سنتز می باشد. همین امر باعث افزایش مقدار مصرف به بیش از مقدار استوکیومتری در حین سنتز نانوکامپوزیت گردید.

در نهایت مراحل سانتریفیوژ و خشک کردن نمونه هادر کوره انجام شد.

شکل (۱) به طور گرافیکی نحوه سنتز نانوذرات اکسید آهن و ساخت نانوکامپوزیت های را نمایش می دهد.

۳- نتایج بدست آمده و تشریح آن ها

۳-۱- نتایج بدست آمده از تحلیل XRD

شکل (۲) منحنی XRD نمونه حاوی نانوذرات اکسید آهن را نشان

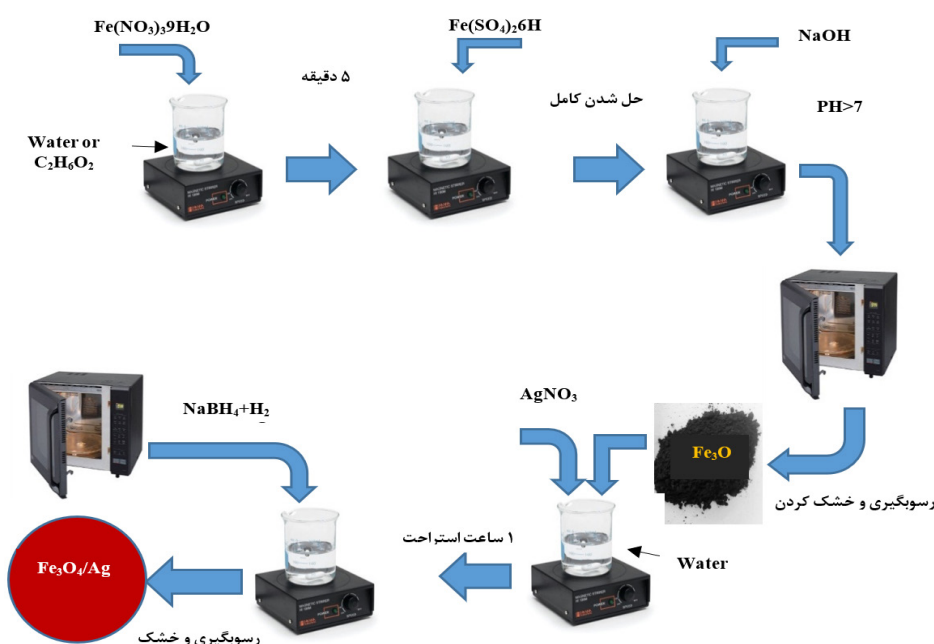
باقی ماند تا ترکیب به طور کامل انجام گیرد. با توجه به نتایج بدست آمده از کارهای قبلی در رابطه با بهبود نانوساختارها بر اثر گرمایش [۱۸-۲۰]، سنتز در مایکروویو انجام شد، به این صورت که محلول بدست آمده در مایکروویو به مدت ۵ دقیقه (پالس های ۱۵ ثانیه ای با ۱ دقیقه استراحت بین دو پالس) گرمادهی شد. این مدت زمان گرمادهی با توجه به تجربه به دست آمده در کارهای قبلی و نیز امتحان مدت زمان های کمتر و بیشتر در این تحقیق بدست آمد، به این صورت که در مدت زمان های کمتر از این، عمل رسوب دهی به درستی انجام نمی شد و در زمان های طولانی تر هم دانه ها حالت کلوخه ای و چسبیده بهم و بزرگ پیدا کرده و در واقع در این حالت، رشد دانه ها از هسته زایی پیشی می گرفت.

در نهایت زمان لازم برای تشکیل رسوب به محلول داده شد و سپس مراحل سانتریفیوژ و خشک کردن در آون در دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت انجام شد تا پودر حاوی نانوذرات اکسید آهن بدست آید. این سنتز عیناً با ۱۰۰ cc اتیلن گلیکول به عنوان حلال تکرار شد. لازم به ذکر است که اتیلن گلیکول در اینجا به صورت یک عامل فعال سطحی عمل نکرده و تنها نقش حلال را ایفا می نماید.

۳-۲- سنتز نانوذرات اکسید آهن به همراه عامل های فعال کننده سطحی

در این مرحله، از نشاسته، لاکتوز و SDS به عنوان عامل های فعال کننده سطحی طبیعی در حین سنتز نانوذرات اکسید آهن استفاده شد، به این صورت که قبل از اضافه کردن سود به مواد، بار ۰/۱ گرم از این مواد به داخل بشر اضافه شد و سپس مراحل بعدی ذکر شده در بخش (۲-۲) عیناً تکرار شد.

قابل ذکر است که در این تحقیق عامل های فعال کننده با نسبت



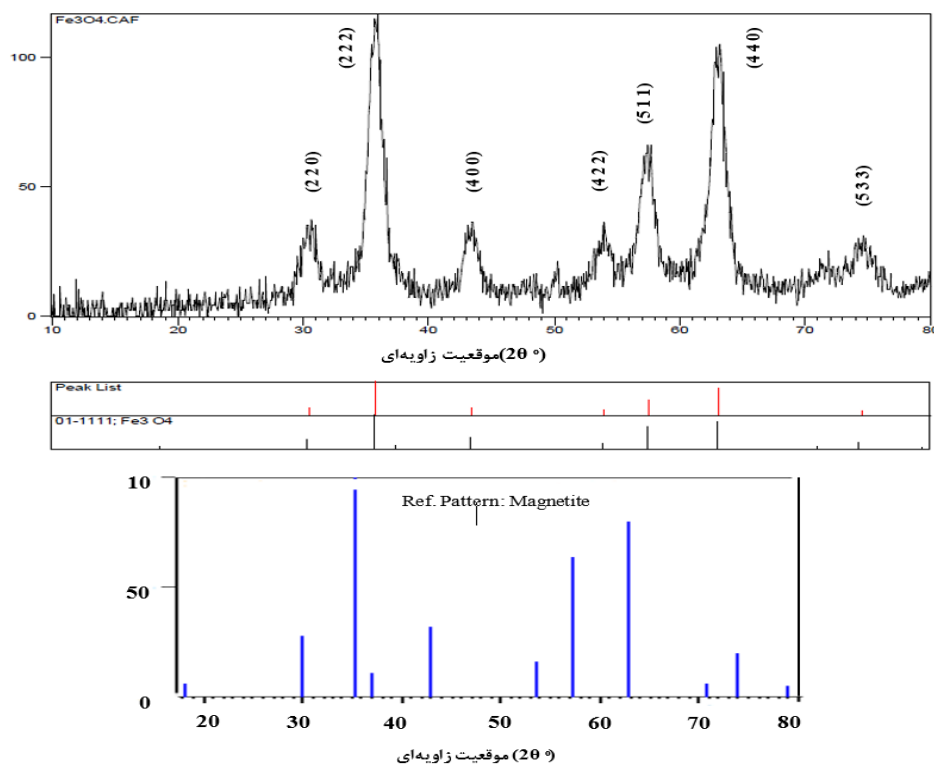
شکل ۱: شمایی از سنتز نانوذرات اکسید آهن و ساخت نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

می‌دهد. کلیه قله‌های ایجاد شده مربوط به اکسید آهن و برای صفحات مختلف بلوری می‌باشد.

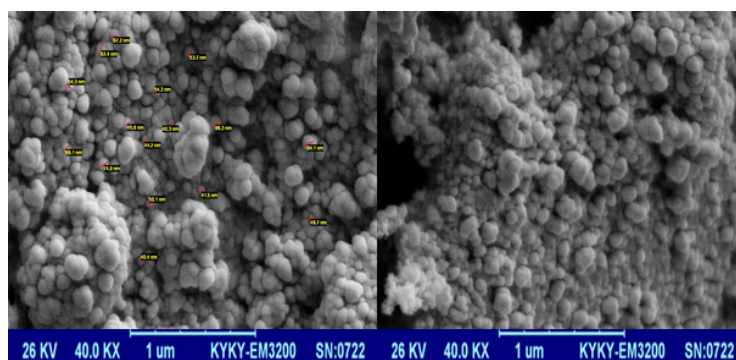
همچنین الگوی پراش نشان‌دهنده‌ی فاز مکعبی خالص و گروه فضایی $Fd-3m$ می‌باشد. وجود قله‌های نوک تیز و باریک نشان می‌دهد که نانوذرات به خوبی شکل گرفته‌اند.

۳-۲- نتایج بدست آمده از تحلیل SEM نمونه‌ها

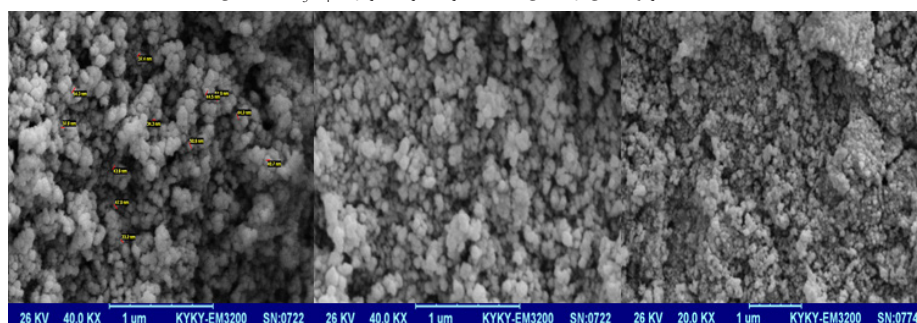
شکل (۳) نتایج حاصل از تحلیل SEM نمونه حاوی نانوذرات اکسید آهن را با حلال آب نشان می‌دهد. همچنان که دیده می‌شود، نانوذرات اکسید آهن به روش هم رسوبی به خوبی تشکیل شده‌اند و شکل دانه‌ها تقریباً منظم و توزیع آن‌ها یکنواخت است. نرم‌افزار دستگاه با



شکل ۲: منحنی حاصل از تحلیل XRD نمونه حاوی نانوذرات اکسید آهن



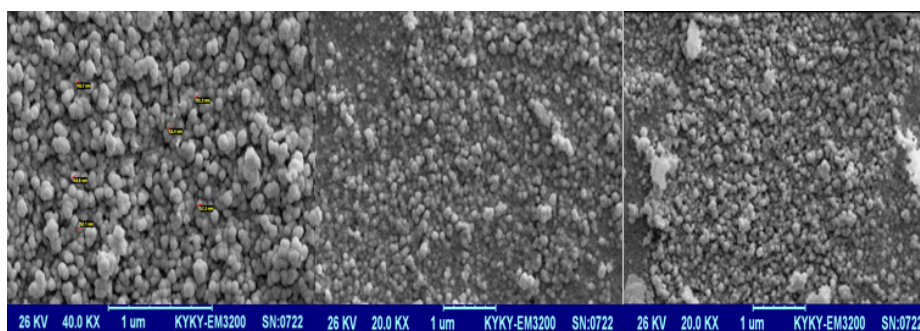
شکل ۳: تصاویر حاصل از تحلیل SEM نمونه حاوی نانوذرات Fe_3O_4 با حلال آب



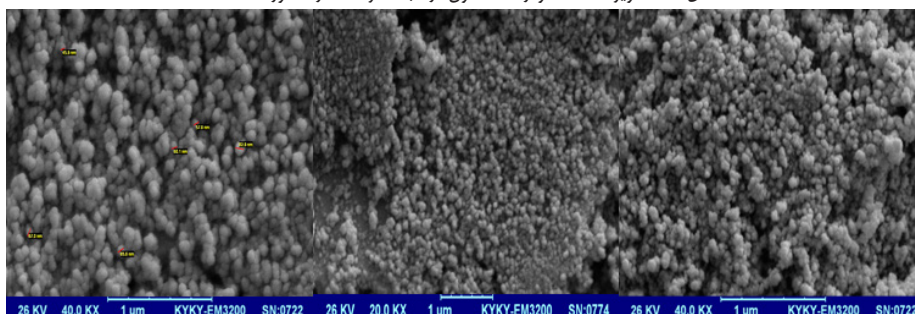
شکل ۴: تصاویر SEM نمونه حاوی نانوذرات Fe_3O_4 با حلال اتیلن گلیکول

حاوی نانوذرات اکسید آهن با حلال آب سنتز شده در حضور ۳ عامل فعال کننده سطحی SDS، لاکتوز و نشاسته را نشان می دهند. همچنان که مشاهده می شود، در حضور SDS و لاکتوز دانه ها کاملاً کروی و تقریباً هم اندازه و با توزیع یکنواخت می باشند. قطر میانگین نانوذرات سنتز شده در حضور SDS و لاکتوز به ترتیب ۵۲ و ۵۷ نانومتر می باشد. اما تصاویر شکل (۷) نشان می دهند که سنتز در حضور نشاسته باعث توزیع غیر یکنواخت دانه ها شده است و دانه ها از حالت تقریباً منظم،

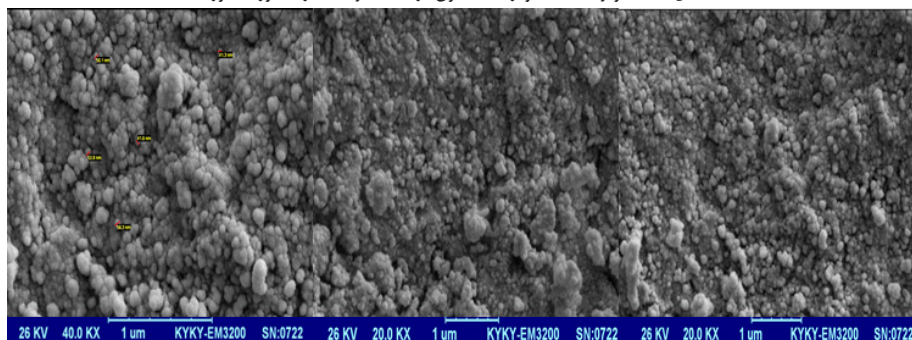
انتخاب ۱۵ ذره مختلف و تعیین قطر آنها، قطر میانگین نانوذرات را برای این نمونه، ۵۵ نانومتر تخمین زده است. مقایسه این تصاویر با تصاویر SEM شکل (۴) که مربوط به نمونه حاوی نانوذرات اکسید آهن با حلال اتیلن گلیکول می باشد، مشخص می کند که با تغییر حلال، اندازه دانه ها کوچکتر شده اما کمی از یکنواختی توزیع آن ها کاسته شده است. میانگین اندازه نانوذرات اکسید آهن با حلال اتیلن گلیکول ۴۰ nm می باشد. شکل های (۵) و (۶) و (۷) نیز به ترتیب تصاویر SEM مربوط به نمونه



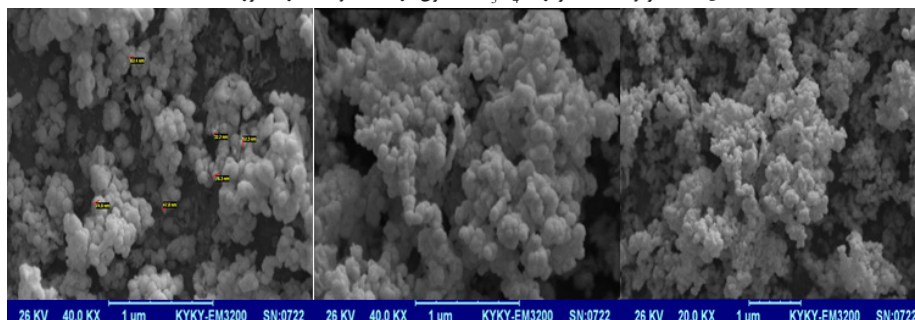
شکل ۵: تصاویر SEM نانوذرات محلول در آب سنتز شده در حضور SDS



شکل ۶: تصاویر SEM نانوذرات محلول در آب سنتز شده در حضور لاکتوز



شکل ۷: تصاویر SEM نانوذرات Fe_3O_4 محلول در آب سنتز شده در حضور نشاسته



شکل ۸: تصاویر حاصل از SEM نانوکامپوزیت Fe_3O_4/Ag

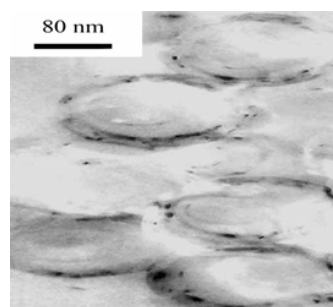
دهنده اکسید آهن و نواحی پر رنگ نشان دهنده نقره پوشش داده شده باشد.

به منظور دستیابی به دقت بیشتر جهت تعیین قطر میانگین ذرات، از نرم‌افزار اندازه گیری Motic استفاده شد، به این ترتیب که در محیط نرم‌افزار از هر تصویر ۴۰ ذره به طور تصادفی از نقاط مختلف انتخاب شد و مرز هر ذره توسط قلم نوری بدقت تعیین و مساحت هر ذره توسط نرم‌افزار معین شد. با در نظر گرفتن هر ذره به شکل کره که روش مرسوم است، قطر ذره از روی مساحت آن محاسبه و بین ۴۰ اندازه بدست آمده از تصویر میانگین گیری شد. نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از نرم‌افزار دستگاه اختلاف جزئی دارند که دلیل اصلی آن، تعداد ذرات بیشتر در نظر گرفته شده می‌باشد. البته باید توجه داشت که در بعضی نمونه‌ها مانند نمونه سنتز شده در حضور نشاسته و نمونه حاوی نانوکامپوزیت، به علت چسبیدن ذرات به یکدیگر و کلوخه ای شدن آنها تعیین دقیق مرز هر ذره بسیار مشکل می‌باشد و احتمالاً همین امر باعث پایین آمدن دقت محاسبه در این نمونه‌ها شده است.

شکل (۱۰) نمودار ستونی مربوط به قطر میانگین نانوذرات کلیه نمونه‌ها که از نرم‌افزار Motic بدست آمده است را نشان می‌دهد. همچنین قطر میانگین بدست آمده از هر دو روش برای نمونه‌ها در جدول ۱ با هم مقایسه شده اند.

یکدست و هم اندازه خارج شده‌اند و در بعضی نقاط حالت به هم چسبیده پیدا کرده‌اند. این نتیجه در کار قبلی هم مشاهده شده بود [۱۹]. اما در این حالت هم اندازه میانگین دانه‌ها به کمک نرم‌افزار میکروسکوپ SEM، حدود ۵۵ nm بدست آمد که مؤید تشکیل ساختار نانو می‌باشد.

در نهایت شکل (۸)، تصاویر حاصل از تحلیل SEM نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. تجمعات غیریکنواختی از دانه‌های تقریباً هم اندازه مشاهده می‌شود. قطر میانگین این دانه‌ها ۵۵ nm بدست آمده است. به منظور بررسی هرچه دقیق تر ساختار نانوکامپوزیت ساخته شده، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. شکل (۹) تصویر حاصل از آنالیز TEM نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد نواحی کم رنگ و پررنگ موجود در شکل به ساختار هسته-پوسته مگنتیت-نقره دلالت داشته و نواحی کم رنگ نشان



شکل ۹: تصویر حاصل از آنالیز نانوکامپوزیت هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (نواحی کم رنگ اکسید آهن-نواحی پر رنگ نقره)



شکل ۱۰: مقایسه قطر میانگین بدست آمده توسط نرم‌افزار Motic برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ سنتز شده در شرایط مختلف و نانوذرات کامپوزیت

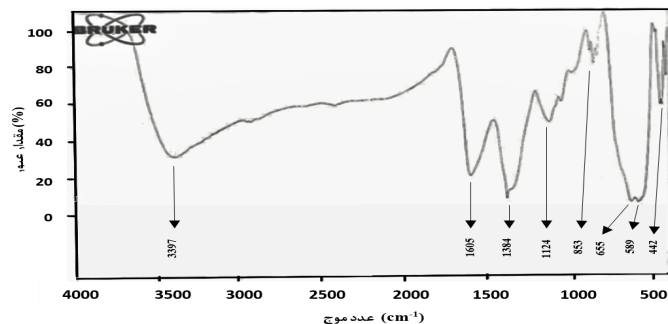
جدول ۱: قطر میانگین بدست آمده از روی تصاویر SEM با استفاده از نرم‌افزار دستگاه و نرم‌افزار Motic برای تمامی نمونه‌های حاوی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ و نانوکامپوزیت

ردیف	نمونه	نوع حلال	عامل فعال کننده سطحی	میانگین قطر ذرات (nm) حاصل از نرم‌افزار میکروسکوپ SEM	میانگین قطر ذرات (nm) حاصل از Motic
۱	اکسید آهن	آب مقطر	-	۵۰	۶۰
۲	اکسید آهن	اتیلن گلیکول	-	۴۰	۴۴
۳	اکسید آهن	آب مقطر	SDS	۵۲	۵۳
۴	اکسید آهن	آب مقطر	لاکتوز	۵۷	۶۱
۵	اکسید آهن	آب مقطر	نشاسته	۵۵	۵۷
۶	نانوکامپوزیت اکسید آهن/ نقره	آب مقطر	-	۵۵	۶۴

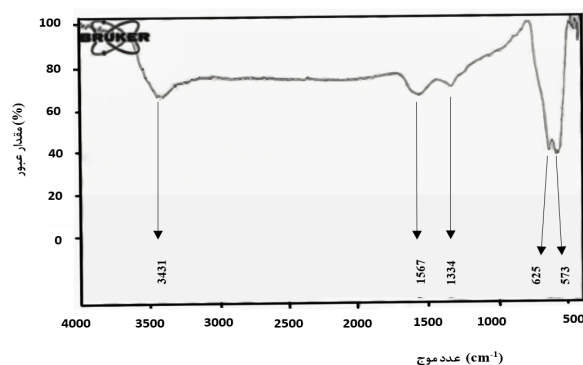
در سطح نانوذره در و یک قله مربوط به پیوند مولکولی Fe-O در مشاهده می‌شود. سایر قله‌ها مربوط به پیش‌ماده گروه سولفات و گروه نیترات می‌باشند.

۳-۳- نتایج حاصل از تحلیل FT-IR

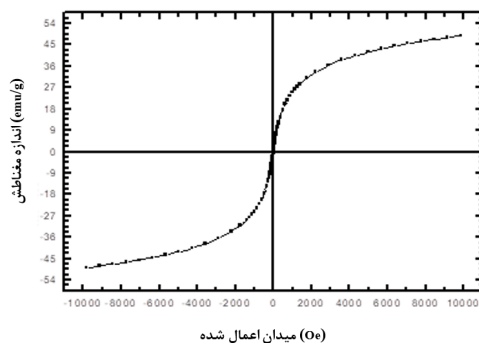
شکل (۱۱) طیف FT-IR نانوذرات اکسید آهن را نشان می‌دهد. یک قله جذبی پهن مربوط به پیوند O-H ناشی از جذب رطوبت



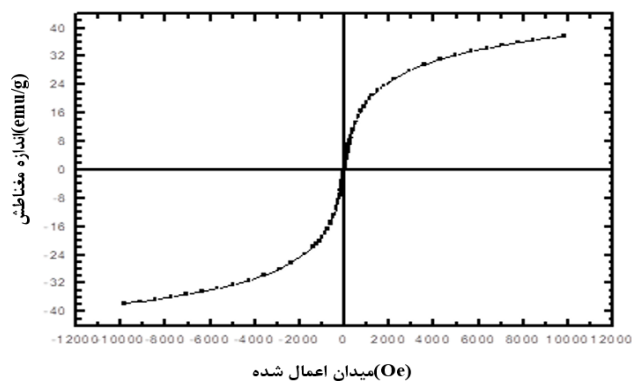
شکل ۱۱:



شکل ۱۲: طیف FT-IR نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$



شکل ۱۳: منحنی هیستریزس حاصل از تحلیل VSM برای نانوذرات Fe_3O_4



شکل ۱۴: منحنی هیستریزس حاصل از تحلیل VSM برای نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

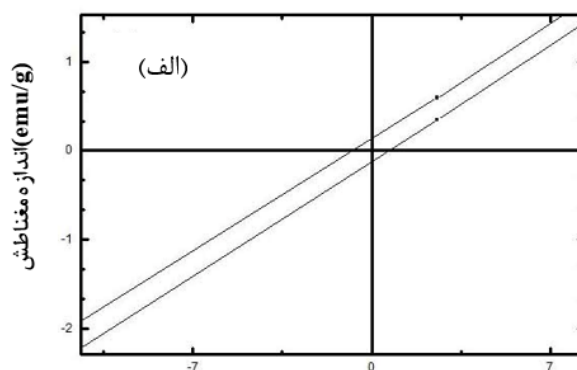
۳-۴- بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و

نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

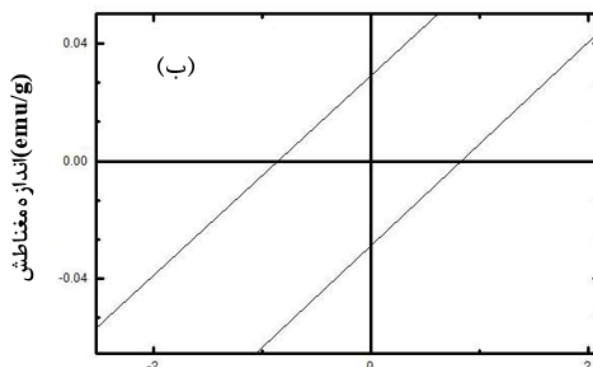
منحنی های هیستریزس نمونه های فوق الذکر به ترتیب در شکل های (۱۳) و (۱۴) مشاهده می شوند. بزرگنمایی ناحیه مجاور مبدأ در هر منحنی به منظور افزایش دقت در تعیین مقدار کورسیویتی، در شکل (۱۵) آمده است.

جدول ۲ نتایج بدست آمده برای پارامترهای مغناطیسی این نمونه ها را که از روی منحنی ها بدست آمده اند، نشان می دهد.

مقادیر کوچک و نزدیک صفر کورسیویتی و مقادیر کمتر از ۱۰ مغناطش پسماند بدست آمده و شکل منحنی ها، نشان می دهند که در هر دو نمونه، نانوذرات سنتز شده دارای خاصیت سوپر پارامغناطیسی می باشند.



شکل ۱۳: بزرگنمایی منحنی های هیستریزس در ناحیه مبدأ (الف) Fe_3O_4 (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$



شکل ۱۴: بزرگنمایی منحنی های هیستریزس در ناحیه مبدأ (الف) Fe_3O_4 (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

شکل ۱۵: بزرگنمایی منحنی های هیستریزس در ناحیه مبدأ (الف) Fe_3O_4 (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

جدول ۲: نتایج بدست آمده برای پارامترهای مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

ردیف	نمونه	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش پسماند (emu/g)	مغناطش پسماند مغناطش اشباع	کورسیویتی (Oe)
۱	اکسید آهن	50/5	<<1	<<1	0/8
۲	نانوکامپوزیت اکسید آهن / نقره	40	<<1	<<1	1/1

۳-۵- بررسی خاصیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت های

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$

به منظور بررسی اثر فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت های مگنتیت نقره، از دو رنگ آنیونی ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) و کنگو رد ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) استفاده شد. این رنگ ها دارای پایداری شیمیایی بالا و سرطانزا می باشند در نتیجه اگر نانوکامپوزیت مورد بررسی بتواند این رنگ های آزوی سرطانزای پایدار را تخریب بکند، آنگاه این توانایی را دارد که اکثر رنگ های با ساختار ساده تر را نیز تحت تابش پرتو مرئی - فرابنفش تخریب کند. ابتدا محلول های آبی از این رنگ ها با غلظت اولیه یکسان در حجم معین تهیه شد و سپس طیف جذبی این محلول ها تحت تابش پرتو فرابنفش در محدوده ۴۰۰-۷۰۰ nm توسط طیف سنج ناحیه مرئی - فرابنفش بدست آمد و از روی آن، طول موج جذب بیشینه (λ_{max}) برای هر محلول رنگی تعیین شد. سپس مقدار معینی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ به این محلول ها اضافه شد. برای پیدا کردن شرایط بهینه و بدست آوردن بیشترین درصد حذف رنگ ها، اثر عوامل مختلف مانند pH محلول، مقدار ماده جاذب (نانو کامپوزیت) و مدت زمان تابش دهی محلول ها روی درصد کاهش غلظت رنگ مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت و در هر بار آزمایش مقدار جذب نهایی محلول های رنگی در طول موج بیشینه توسط طیف سنج تعیین شد و با استفاده از این نتایج، درصد کاهش غلظت رنگ از روی رابطه:

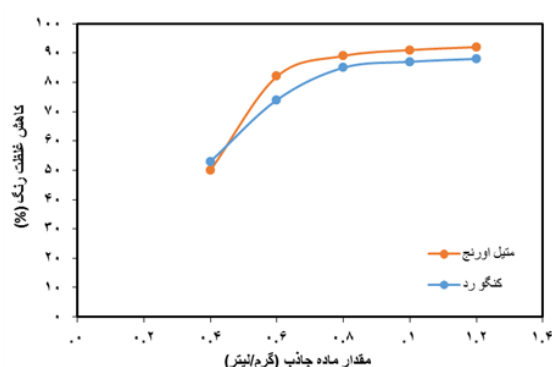
$$\eta = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

در هر بار آزمایش بدست آمد که در آن و به ترتیب غلظت های نهایی و اولیه رنگ ها می باشند.

البته همانطور که اشاره شد در این نانوکامپوزیت، اکسید آهن بعلت دارا بودن گاف انرژی غیرمستقیم، خاصیت فتوکاتالیستی مناسبی نداشت و صرفاً به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت که جذب کنندگی آن با قرار دادن نمونه در تاریکی به مدت ۲۴ ساعت به علت اشباع شدن سطح مگنتیت بی اثر گردید، در نتیجه در این نانوکامپوزیت تنها نانوذرات نقره خاصیت فتوکاتالیستی داشتند.

۳-۵-۲- اثر مقدار نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ روی درصد کاهش غلظت رنگ

در این قسمت همانند قبل، ۴۰ cc از محلول‌های رنگی با غلظت اولیه ۲۰ mg/lit و pH برابر ۲ در ظرف‌های جداگانه ریخته شد و مقدار ۰/۰۱۶ gr (معادل ۰/۴ mg/lit) نانوکامپوزیت به آن‌ها اضافه گردید. محلول‌ها به مدت ۷۰ دقیقه در دمای محیط در معرض پرتو فرابنفش قرار گرفتند و در ۱۵ دقیقه اول، توسط همزن مغناطیسی با سرعت ذکر شده هم زده شدند. این آزمایش با مقادیر ۰/۰۲۴ gr (معادل ۰/۰۶ g/lit) و ۰/۰۳۲ gr (معادل ۰/۸ g/lit)، ۰/۰۴۰ گرم



شکل ۱۸: نمودار درصد کاهش غلظت رنگ بر حسب مدت زمان تابش دهی محلول‌های رنگی (۰/۹ gr/lit = مقدار نانوکامپوزیت محلول و pH برابر ۲)



(الف)

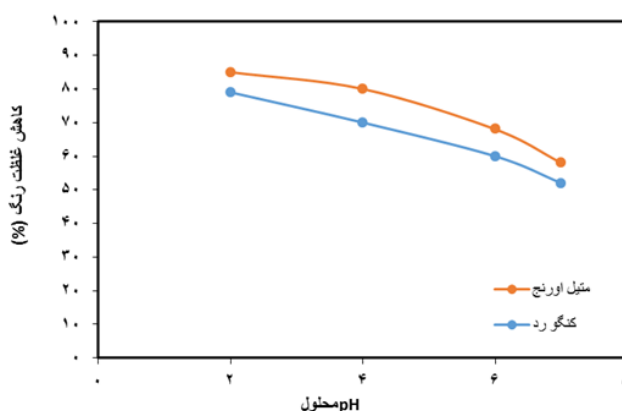


(ب)

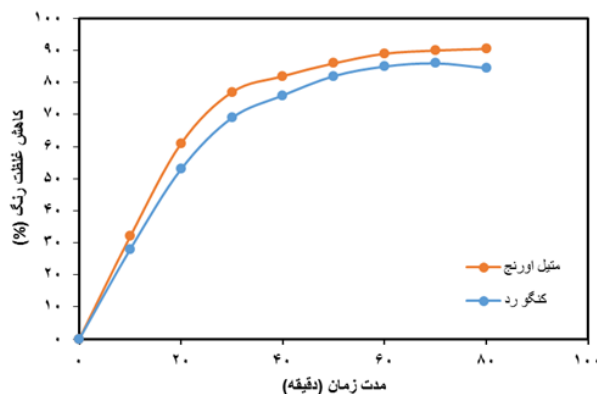
شکل ۱۹: تصاویر تخریب رنگ ایجادشده در محلول‌های رنگی اسیدی حاوی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$: (الف) متیل اورنج (ب) کنگورد (۰/۹ gr/lit = مقدار نانوکامپوزیت محلول و t = ۷۰ min و pH برابر ۲)

۳-۵-۱- اثر مقدار pH محلول‌های رنگی حاوی نانوکامپوزیت روی درصد کاهش غلظت رنگ

در این مرحله، ۴۰ cc از محلول‌های آبی کنگورد و متیل اورنج با غلظت اولیه رنگ ۲۰ mg/lit در ظرف‌های جداگانه ریخته شد و سپس مقدار ۰/۰۲۸ gr (معادل ۰/۷ gr/lit) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ به آن‌ها اضافه گردید و با استفاده از محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار، محلول‌های اسیدی با pHهای ۲، ۴ و ۶ تهیه شد. محلول‌های رنگی خنثی و همین‌طور این محلول‌های اسیدی، به مدت ۷۰ دقیقه در دمای محیط در معرض اشعه فرابنفش قرار گرفتند و در ۱۵ دقیقه اول توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه هم زده شدند. شکل (۱۶) نمودار تغییرات درصد کاهش غلظت رنگ محلول‌ها را بر حسب تغییرات pH نشان می‌دهد. همچنان‌که دیده می‌شود، با افزایش pH، درصد کاهش غلظت رنگ کاهش می‌یابد. به این ترتیب بهترین نتیجه برای کاهش غلظت رنگ در pH برابر ۲ بدست آمد که در مراحل بعدی از محلول‌های رنگی اسیدی با این pH استفاده شد.



شکل ۱۶: نمودار درصد کاهش غلظت رنگ بر حسب pH محلول‌های رنگی (t = ۷۰ min)، (۰/۷ gr/lit = مقدار نانوکامپوزیت محلول)



شکل ۱۷: نمودار درصد کاهش غلظت رنگ بر حسب مقدار نانوکامپوزیت محلول به عنوان ماده جاذب در محلول‌های رنگی (t = ۷۰ min و pH برابر ۲)

ساختار هسته-پوسته می‌باشد. قطر میانگین ذرات در نمونه‌ها توسط نرم‌افزار میکروسکوپ SEM مابین ۵۵-۴۰ نانومتر و با دقت بیشتر توسط نرم‌افزار Motic در محدوده ۶۴-۴۴ نانومتر محاسبه شد. منحنی‌های هیستریزس نمونه‌ها و مقادیر متمایل به صفر کورسیویتی نشان دادند که هم نانوذرات اکسید آهن و هم نانوکامپوزیت ساخته شده دارای خاصیت سوپر پارامغناطیسی هستند. همچنین تأثیر نانوکامپوزیت تهیه شده در رنگ‌بری محلول‌های رنگی متیل اورنج و کنگورد در دو محیط اسیدی و خنثی تحت پرتو فرابنفش نشان داد که نانوکامپوزیت تحت شرایط بهینه آزمایش (مقدار جاذب 0.9 gr/lit ، $\text{pH}=2$ و مدت زمان تابش ۸۰ دقیقه)، توانایی کاهش غلظت رنگ محلول‌ها را تقریباً تا ۹۰٪ داراست و در نتیجه دارای قدرت فتوکاتالیستی قابل قبول برای تصفیه پساب‌های خانگی و صنعتی جهت استفاده مجدد از این آب‌ها می‌باشد. به خصوص آن‌که خاصیت سوپر پارامغناطیسی آن باعث می‌شود که بتوان به راحتی آلودگی‌ها را از محیط آبی خارج نمود.

تشکر و قدردانی

لازم می‌دانیم از زحمات و راهنمایی‌های سرکار خانم دکتر طاهره مؤمنی اصفهانی استادیار گروه شیمی تجزیه دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، نهایت تشکر و قدردانی را بنماییم.

(معادل 1 g/lit) و 0.48 gr (معادل $1/2 \text{ g/lit}$) از نانوکامپوزیت ترکیب شده و ثابت نگهداشتن سایر متغیرها تکرار شد و در هر آزمایش، درصد کاهش غلظت رنگ از روی رابطه (۱) بدست آمد. شکل (۱۷) نمودار تغییرات درصد کاهش غلظت رنگ را بر حسب مقدار نانوکامپوزیت به کار رفته به عنوان ماده جاذب نشان می‌دهد. همچنان‌که دیده می‌شود، با افزایش مقدار ماده جاذب تا حدود 0.9 g/lit ، درصد کاهش غلظت رنگ افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

۳-۵-۳- اثر مدت زمان تابش اشعه فرابنفش روی محلول‌های رنگی در درصد کاهش غلظت رنگ

این بار محلول‌های رنگی با حجم و غلظت ذکر شده و pH برابر با ۲ تهیه شده و 0.36 gr (معادل 0.9 g/lit) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ به آن‌ها اضافه شد. محلول‌ها در مدت زمان‌های مختلف ۸۰-۱۰ دقیقه تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفتند و همانند قبل با همزن مغناطیسی هم زده شدند. منحنی تغییرات درصد کاهش غلظت رنگ محلول‌ها بر حسب مدت زمان تابش اشعه در شکل (۱۸) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مدت زمان تابش تا ۶۰ دقیقه درصد کاهش غلظت رنگ افزایش یافته و تقریباً به ۹۰٪ برای هر دو نوع رنگ می‌رسد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند.

شکل (۱۹-الف و ب) تخریب رنگ ایجاد شده بر اثر اضافه نمودن نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ را در محلول‌های رنگی متیل اورنج و کنگورد اسیدی با pH برابر با ۲ و در شرایط بهینه آزمایش نشان می‌دهد.

۴- خلاصه و نتیجه‌گیری

نمونه‌های حاوی ذرات اکسید آهن به روش هم رسوبی و در مایکروویو با دو حلال مختلف آب مقطر و اتیلن گلیکول بدون استفاده از عوامل فعال‌کننده سطحی و همچنین در حضور ۳ عامل فعال‌کننده سطحی طبیعی مختلف سنتز شدند. نتایج تحلیل SEM نشان دادند که نمونه‌های محلول در اتیلن گلیکول دارای نانوذرات کوچکتر اما با یکنواختی توزیع کمتر بودند. همچنین از بین عامل‌های فعال‌کننده سطحی، نشاسته باعث نامنظم شدن ساختار و چسبیدن نانوذرات به یکدیگر و تشکیل ذراتی غیر هم‌اندازه در نمونه شد.

در مرحله بعد نانوکامپوزیت ساخته شد. تحلیل SEM انجام گرفته نشان داد که ذرات در اکثر مناطق حالت کلوخه‌ای دارند. همین‌طور تحلیل TEM مشخص کرد که این نانوکامپوزیت دارای

ه- مراجع

- [1] Hou Y., Chu W., Ma M., Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation in the surface and ground water treatment plants using Yellow River as water source, *Journal of Environmental Sciences*, 24, 7(2012), 1204-1209.
- [2] Xia H., Cui B., Zhou J., Zhang L., Zhang J., Guo X. et al, Synthesis and characterization of Fe₃O₄@C@Ag nanocomposites and their antibacterial performance, *Applied Surface Science*, 257, 22(2011), 9397-9402.
- [3] Zhang, Yanyang, Bing W., Hui X., Hui L., Minglu W., Yixuan H., Bingcai P., Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment, *Nano Impact*, 3(2016), 22-39.
- [4] زینال زاده داریوش، رضایی کلاتری روشنک، نبی زاده نودهی رامین، اسرافیلی علی، علی محمدی محمود، مکمل عادل، مقایسه کارایی نانو ذرات مغناطیسی نقره و نانو ذرات نقره مغناطیسی اصلاح شده با لایه کربنی در گندزدایی پساب فاضلاب شهری، مجله سلامت و بهداشت، جلد ۱، ۶(۱۳۹۴)، ۷-۱۸.
- [5] Pinto RJ., Marques PA., Neto CP., Trindade T., Daina S., Sadocco P., Antibacterial activity of nanocomposites of silver and bacterial or vegetable cellulosic fibers, *Acta Biomaterialia*, 5, 6(2009), 2279-2289.
- [6] Fajarah F., Nazriati N., Factors influence the structural and magnetic properties of Fe₃O₄-Ag nanocomposites synthesized by reduction method, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 202(2017), 012064-012069.
- [7] Ki HY., Kim JH., Kwon SC., Jeong SH., A study on multifunctional wool textiles treated with nano-sized Silver, *J. Mater. Sci.*, 42(2007), 8020-8024.
- [8] Matyas E., Bacciarrelli A., Rybicki E., Szykowska M., Kolodziejczyk M., Antibacterial properties of silver finished textile, *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 16, 5, 70(2008), 101-107.
- [9] Chang Q., Yan L., Chen M., He H., Qu J., Bactericidal mechanism of Ag/Al₂O₃ against *Escherichia coli*, *Langmuir*, 23, 22(2007), 11197-11199.
- [10] Xueping Z., Wanquan J., Xinglong G., Zhong Z., Sonochemical synthesis and characterization of magnetic separable Fe₃O₄/Ag composites and its catalytic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 508(2010), 400-405.
- [11] Dong-Hui Z., Guo-Dong L., Ji-Xue L., Jie-Sheng C., One-pot synthesis of Ag-Fe₃O₄ nanocomposite: a magnetically recyclable and efficient catalyst for epoxidation of styrene, *Chem. Commun.*, 29(2008), 3414-3416.
- [12] Wanquan J., Yufeng Z., Yanli Z., Shouhu X., Xinglong G., Superparamagnetic Ag@Fe₃O₄ core-shell nanospheres: fabrication, characterization and application as reusable nanocatalysts, *Dalton Trans*, 41(2012), 4594-4601.
- [13] Zheng B., Zhang M., Xiao D., Jin Y., Choi MM., Fast microwave synthesis of Fe₃O₄ and Fe₃O₄/Ag magnetic nanoparticles using Fe²⁺ as precursor, *Inorganic Materials*, 46, 10(2010), 11006-11011.
- [14] Mi H., Xu Y., Shi W., Yoo H-d., Chae OB., Oh SM., Flocculant-assisted synthesis of Fe₂O₃/Carbon composites for superior lithium rechargeable batteries, *Materials Research Bulletin*, 47,

1(2012), 152-155.

[15] Lu C. Y., Puig T., Obradors X., Ricart S., Ros, J., Ultra-fast microwave-assisted reverse microemulsion synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles as a highly recyclable silver nanoparticle catalytic platform in the reduction of 4-nitroaniline, *RSC Adv.*, 6 (2016), 88762-88769.

[16] Shixia Zh., Chunyan L., Heyun T., Chenguang M., Hongling L., Jie L., Mingxue L., Synthesis, characterization and dye removal behavior of core-shell-shell Fe₃O₄/Ag/Polyoxometalates ternary nanocomposites, *Nanomaterials*, 9 (2019), 1254-1267.

[17] You Li A., Kaushik M., Li C.J., Moores A., Microwave-assisted synthesis of magnetic Carboxymethyl Cellulose-Embedded Ag-Fe₃O₄ nanocatalysts for selective carbonyl hydrogenation, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4, 3 (2016), 965-973.

[18] Karbasi M., Maghazeei F., Ghanbari D., Magnetic investigation of microwave synthesized and thermal stable Polyvinyl Alcohol-Cobalt Ferrite nanocomposites, *Journal of Nanostructures*, 9, 2(2019), 365-375.

[19] Maghazeei F., Ghanbari D., Lotfi L., The study of photocatalytic behavior of Carbon-ZnS nanocomposites prepared with microwave co-precipitation method, accepted in *Journal of Nanostructures* (in press), (2020).

[۲۰] مغازه فرناز، باقرنژاد مینا، قنبری داوود، مطالعه نانوساختار و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های هگزافریت باریم / استرانسیوم تهیه شده به روش مایکروویو، نشریه مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، ۲۶(۱۳۹۷)، ۱۸۲۵-۱۸۱۵.