

سنتز نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ با ساختار هسته-پوسته و بررسی خواص مغناطیسی آن‌ها

فردین قاسمی^۱، سعیده داداشیان^{۲*}، فاطمه باورسی‌ها^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۳۰، ش.ص ۶۰-۵۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۲۵)

چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ با ساختار هسته-پوسته در چند مرحله تهیه شدند. ابتدا ذرات اکسید آهن به روش احیای کربن سنتز شدند. سپس کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ با استفاده از پیش ماده تترائتیل اورتوسیلیکات (TEOS) از طریق فرآیند سل-ژل سنتز شد. در ادامه لایه TiO_2 با استفاده از پیش ماده تترابوتیل اورتوتیتانات (TBOT) به طور مستقیم بر روی سیلیکا پوشش داده شد و در نهایت ذرات نقره با استفاده از فرآیند شیمیایی تر بر روی لایه تیتانیا (TiO_2) قرار گرفتند. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مشخصه یابی شدند. نتایج حاکی از آن بود که لایه‌نشانی در هر مرحله به طور موفقیت آمیزی انجام شده است و نانو کامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ با ساختار هسته-پوسته تشکیل شدند. اندازه ذرات اکسید آهن به طور میانگین ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر بوده و پس از لایه نشانی سیلیکا تقریباً ۴۵۰-۴۰۰ نانومتر شدند و در نهایت پس از قرارگیری لایه تیتانیا، اندازه ذرات نهایی به ۴۵۰-۴۸۰ نانومتر به دست آمد. همچنین نتایج خواص مغناطیسی با استفاده از مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) نشان داد که خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ در مقایسه با ذرات اولیه Fe_3O_4 کم‌تر شده است که به دلیل حضور لایه‌ها بر روی ذرات اولیه است.

واژه‌های کلیدی: ساختار هسته-پوسته، تیتانیوم اکسید، نانوکامپوزیت، ذرات نقره، بازیابی مغناطیسی.

^۱ - مدیر و ریاست بخش پژوهش آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

^۲ - کارشناس تحقیق آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

^۳ - کارشناس آموزش آزمایشگاه معتمد محیط زیست، شرکت فن آوران زیست کره، ابهر، زنجان، ایران

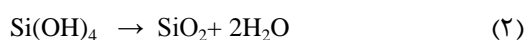
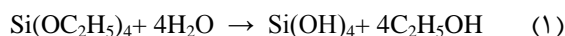
*-نویسنده مسئول مقاله: info@btlab.ir

پیشگفتار

تیتانیا (TiO_2)، به دلیل داشتن ویژگی‌هایی از جمله ارزان بودن، پایداری شیمیایی مناسب، قدرت اکسیداسیون بالای آن در تجزیه آلاینده‌های آلی، طبیعت غیرسمی و دامنه کاربرد وسیع، یکی از بیش‌ترین مواد مورد استفاده به عنوان فوتوکاتالیست است [۱-۴]. درحالی‌که باقی ماندن تیتانیا در محیط واکنش یکی از چالش‌های مهم کاربرد آن شده است. بنابراین برای کاربردهای فوتوکاتالیستی در محیط آبی، فرآیند جدایش و بازیابی مجدد ذرات فوتوکاتالیست امری مهم است. عدم بازیابی نانوساختارها نه تنها باعث افزایش هزینه می‌شود، بلکه احتمالاً آلودگی‌های ثانویه به وجود می‌آورد. راه حل مناسب برای این موضوع، اختلاط اجزای مغناطیسی به موجب خاصیت ذرات مغناطیسی در فرآیند جدایش و بازیابی است [۵-۶]. جداسازی با استفاده از ذرات مغناطیس ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , ...) یک روش آسان و مناسب برای جدا کردن و بازیابی مجدد ذرات توسط میدان مغناطیسی خارجی است.

ذرات مغناطیس برخلاف ذرات تیتانیوم اکسید در محیط‌های اسیدی، بسیار حساس و ناپایدار می‌باشند. لایه‌نشانی مستقیم سطح ذرات مغناطیس با لایه تیتانیا می‌تواند از تجزیه شیمیایی ذرات مغناطیس حمایت کند؛ اما در این لایه‌نشانی، ممکن است پدیده انحلال فوتونی اتفاق بیفتد و باعث می‌شود نه تنها ویژگی‌های اکسید مغناطیس تغییر کند بلکه عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیوم اکسید را کاهش دهد [۷-۸]. در حالی که قرارگیری یک لایه بین ذرات مغناطیس و لایه تیتانیوم اکسید کمک به حل این مشکل می‌کند. تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن لایه سیلیکا بین ذرات اکسید آهن و لایه TiO_2 باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی به دلیل کاهش تأثیر منفی بر روی ذرات هسته مغناطیس می‌شود [۹-۱۰]. روش اشتوبر [۱۱] و امولژن [۱۲] دو روش معمول برای تهیه نانو ذرات با ساختار هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ می‌باشند. فرآیند امولژن پیچیده است چراکه که مقادیر آب، آمونیا و تترائیل اورتوسیلیکات، سورفکتانت و مکمل سورفکتانت و مقدار Fe_3O_4 ، به طور مستقیم ساختار نهایی نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ را تعیین

می‌کنند [۱۳-۱۴]. در حالی که روش اشتوبر برای لایه نشانی SiO_2 بر روی نانو ذرات آب دوست Fe_3O_4 معرفی شده است و هیچ‌گونه سورفکتانتی در این روش استفاده نشده است و الکل، باید به عنوان بستر واکنش استفاده گردد [۱۵-۱۷]. مکانیزم واکنش مطابق واکنش‌های ۱ و ۲ انجام می‌شود:



مرحله اول شامل هیدرولیز می‌باشد که در آن گروه‌های اتوکسی ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) به وسیله عامل‌های OH جایگزین می‌شود و در مرحله دوم، هیدروکسید سیلیسیم در اثر تراکم به سیلیکا تبدیل می‌شود [۱۸].

از طرف دیگر، در راستای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی ذرات تیتانیوم اکسید اغلب از نانو ذرات نقره جهت اصلاح عملکرد این ذرات استفاده می‌شود؛ زیرا نانوذرات نقره به عنوان دام‌های الکترون به جدایش الکترون-حفره کمک کرده و موجب تسهیل در برانگیختگی الکترون می‌شوند. همچنین نقره به دلیل داشتن قیمت کم در مقایسه با سایر فلزات واسطه، ویژگی ضد باکتری و داشتن رفتار ویژه در جذب اکسیژن به‌عنوان یک انتخاب مناسب برای اصلاح تیتانیوم اکسید در بهبود عملکرد فرآیند فوتوکاتالیستی است [۱۹-۲۰]. کوی و همکارانش به ساخت فوتوکاتالیست‌های نانوکامپوزیت مغناطیسی نرم با ساختار هسته-پوسته پرداختند. آن‌ها از ذرات کروی Fe_3O_4 استفاده کردند تا نانو ذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ را با استفاده از روش سل ژل و هیدروترمال سنتز کردند. بررسی‌ها نشان داد که خواص فوتوکاتالیستی نانو ذرات سنتز شده افزایش یافته است [۲۱]. در این مقاله سعی بر آن شد تا نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ با روشی ساده در چندین مرحله سنتز شده و چگونگی پوشش‌دهی لایه‌های SiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ را بر روی ذرات چند ضلعی منظم Fe_3O_4 بررسی کرده و ساختار و مورفولوژی ذرات و خواص مغناطیسی آن‌ها تعیین گردد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

آهن کلرید (III) شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%)، کتان چربی‌زدایی شده، آمونیوم هیدروکسید (25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)،

سنتز ذرات با ساختار $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$

لایه‌نشانی ذرات Fe_3O_4/SiO_2 تهیه شده در مرحله قبل توسط لایه TiO_2 ، از طریق فرآیند هیدرولیز و چگالش پیش ماده تترابوتیل اورتوتیتانات (TBOT) در محلول اتانول انجام شد [۲۴]. ذرات Fe_3O_4/SiO_2 (۰/۰۳g) در اتانول (۶۰ ml)، HPC (۰/۱g) و آب مقطر (۰/۲۴ml)، با استفاده از حمام اولتراسونیک کاملاً پراکنده شدند. سپس، مخلوطی از پیش ماده TBOT (۰/۲ml) و اتانول (۱۰ ml) به سیستم اضافه شد و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. محصول نهایی چند بار با اتانول و آب مقطر شسته شده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در نهایت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد.

سنتز ذرات با ساختار $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2-Ag$

نشستن ذرات نقره بر روی سطح نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ با استفاده از روش شیمیایی تر انجام شد [۲۵]. در این روش ابتدا نانوذرات تهیه شده در مرحله قبل با ساختار $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ در محلول نیترات نقره آمونیاکی (۱۵ml، ۰/۰۰۵M) تحت همزن شدید به مدت نیم ساعت قرار گرفتند، سپس مخلوط PVP (۰/۱g) و اتانول (۱۵ml) اضافه شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، تحت فرآیند رفلکس حرارت داده شد. محصول به دست آمده توسط آهنربا جدا شد و در نهایت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک گردید.

تتراتیل اورتوسیلیکات (>۹۹٪ TEOS)، تترابوتیل اورتوتیتانات (>۹۹٪ TBOT)، هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC)، محلول آمونیاکی نیترات نقره ($Ag(NH_3)_2NO_3$)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP). لیست مواد مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

سنتز ذرات Fe_3O_4

ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش احیای کربن تهیه شد [۲۲]. ابتدا محلولی شامل ۸۰ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به شدت به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس ۷ گرم از کتان چربی‌زدایی شده داخل محلول قرار داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت حمام آلتراسونیک قرار گرفت تا یون‌های Fe^{3+} به خوبی بر روی سطح کتان چربی‌زدایی شده قرار بگیرد. سپس جمع آوری شده و در کوره تیوبی تحت دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. ذرات به دست آمده رنگ مشکی داشته و به وسیله آهنربا جذب می‌شوند.

سنتز ذرات با ساختار Fe_3O_4/SiO_2

ذرات با ساختار Fe_3O_4/SiO_2 به روش اصلاح شده اشتوبر و با تکنیک سل-ژل تهیه شدند [۲۳]. ذرات Fe_3O_4 سنتز شده در بخش قبلی (۰/۰۵g) در مخلوطی از اتانول خالص (۱۲۰ ml)، آب مقطر (۳۰ ml) و آمونیا (۰/۲۵٪ وزنی، ۴ ml) توسط حمام اولتراسونیک پراکنده شدند. سپس پیش ماده تتراتیل اورتوسیلیکات (۰/۵ml)، قطره قطره به محلول افزوده شد و با استفاده از همزن مکانیکی به مدت ۸ ساعت، هم‌زده شد. ذرات تهیه شده پس از چندین بار شستشو با آب، توسط آهنربا از محلول جدا شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در آن خلأ خشک شدند.

جدول ۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

ماده اولیه	آهن کلرید (III) شش‌آبه	آمونیم هیدروکسید	تتراتیل اورتوسیلیکات	تترابوتیل اورتوتیتانات	هیدروکسی پروپیل سلولز	پلی‌وینیل پیرولیدون	نیترات نقره
درصد خلوص	>۹۹٪	wt.% ۲۵	۹۹٪	۹۸٪	-	-	-
شرکت سازنده	Merck	Merck	Merck	Merck	Sigma Aldrich	Merck	Merck

مشخصه‌یابی

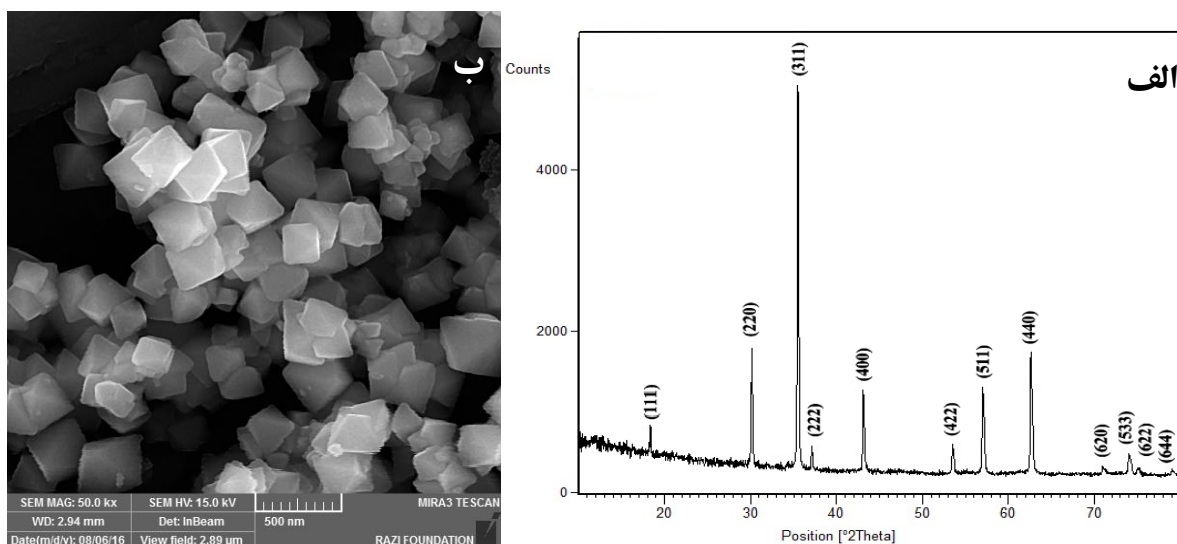
ساختار (مورفولوژی) و اندازه ذرات نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (شرکت TE-SCAN, مدل MIRA3, FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Leo 906, Zeiss) مشاهده شد. همچنین ترکیب عناصر نانوکامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی با استفاده از طیف‌سنجی اشعه ایکس متناوب (EDS همراه با FESEM) مشخص گردید. ساختار کریستالی ذرات تهیه شده با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD, شرکت PRO MPD PANalytical, ساخت کشور هلند، تابش $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418$ ، در رنج 2θ با زاویه 80° - 20° درجه) مورد بررسی قرار گرفت. مغناطیس‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آنالیز خواص مغناطیسی (VSM, مغناطیس کویر یزد) در دمای محیط اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

سنتر نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ با ساختار هسته-پوسته از طریق چندین مرحله انجام گرفت. ترکیب و فاز ذرات Fe_3O_4 تهیه شده در شکل ۱ (الف) با استفاده از الگوی پراش اشعه X، نشان داده شده است. با توجه به الگوی پراش اشعه X، تمامی پیک‌ها متعلق به ذرات Fe_3O_4 می‌شوند و هیچ‌گونه ناخالصی مشاهده نمی‌شود [۲۶]. پیک‌های مربوط به ذرات Fe_3O_4 با شماره کارت (۱۶-۰۶۲۹) کاملاً تطابق دارد [۲۷]. از طرفی شکل ۱-ب)، تصویر FESEM ذرات مغناطیس را نشان می‌دهد، همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ذرات Fe_3O_4 یک شکل بوده و دارای ساختار غیر کروی (چندضلعی) با میانگین اندازه ذرات تقریباً 350 نانومتر می‌باشند و توزیع اندازه آن‌ها وسیع نیست.

با توجه به تصویر FESEM در شکل ۲ (الف) مشاهده می‌شود، لایه نشانی لایه سیلیکا بر روی ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با استفاده از روش سل-ژل توسط فرآیند هیدرولیز و تراکم پیش ماده TEOS در مخلوطی از نسبت اتانول و آمونیا (روش اصلاح شده اشتوبر) به طور موفقیت آمیزی انجام شده است و ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ با ساختار هسته-

پوسته تشکیل شده‌اند. پوششی نسبتاً شفاف در اطراف ذرات Fe_3O_4 دیده می‌شود که با ذرات Fe_3O_4 اولیه متفاوت است و می‌توان آن را به پوشش‌دهی پوسته SiO_2 بر روی ذرات Fe_3O_4 نسبت داد. با توجه به شکل، اندازه ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ به طور میانگین بین 370 - 380 نانومتر می‌باشد و ضخامت لایه SiO_2 به طور تقریبی 30 - 25 نانومتر محاسبه شد. همچنین تصاویر TEM در شکل ۲ (ب)، تشکیل ساختار هسته-پوسته ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ را تایید می‌کند و نشان می‌دهد این لایه به طور یکنواخت بر روی ذرات مغناطیس چند ضلعی تشکیل شده است. ضخامت پوسته SiO_2 در این نوع کامپوزیت اهمیت دارد، افزایش ضخامت این پوسته سبب کاهش خواص مغناطیسی و کاهش بازیابی این نانو ساختارها از پساب می‌گردد. از طرفی کاهش ضخامت پوسته SiO_2 موجب افزایش پدیده انحلال هسته و همچنین افزایش آگلومراسیون ذرات می‌گردد که خاصیت فوتوکاتالیستی این کامپوزیت‌ها را کاهش می‌دهد [۲۸ و ۲۳]. در این مطالعه با توجه به تصاویر FESEM و TEM، پوشش SiO_2 تقریباً بر روی تمامی ذرات Fe_3O_4 تشکیل شده است، از این جهت مقدار پیش ماده TEOS مناسب بوده است و ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ به مقدار کمی آگلومراسیون شده‌اند. در ادامه لایه‌نشانی TiO_2 بر روی ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ توسط روش سل-ژل و با استفاده از هیدرولیز و تراکم پیش ماده تترابوتیل اورتوتیتانات (TBOT) به همراه سورفکتانت هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC) انجام شد. در نهایت TiO_2 با استفاده از کلسیناسیون در دمای 500 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت از فاز آمورف به فاز کریستالی تبدیل گشت. با توجه به شکل ۳، تصاویر FE-SEM و TEM نشان می‌دهند که تیتانیا به صورت لایه یکنواخت بر روی سطح سیلیکا تشکیل شده است و ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ با وجود ساختاری سه لایه، شامل هسته Fe_3O_4 و لایه میانی SiO_2 و لایه خارجی TiO_2 تقریباً مونودیسپرز هستند. اندازه ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ به طور میانگین بین 380 - 390 نانومتر می‌باشد.



شکل ۱- ذرات مغناطیس Fe₃O₄ (الف) الگوی پراش اشعه ایکس (ب) تصویر FESEM

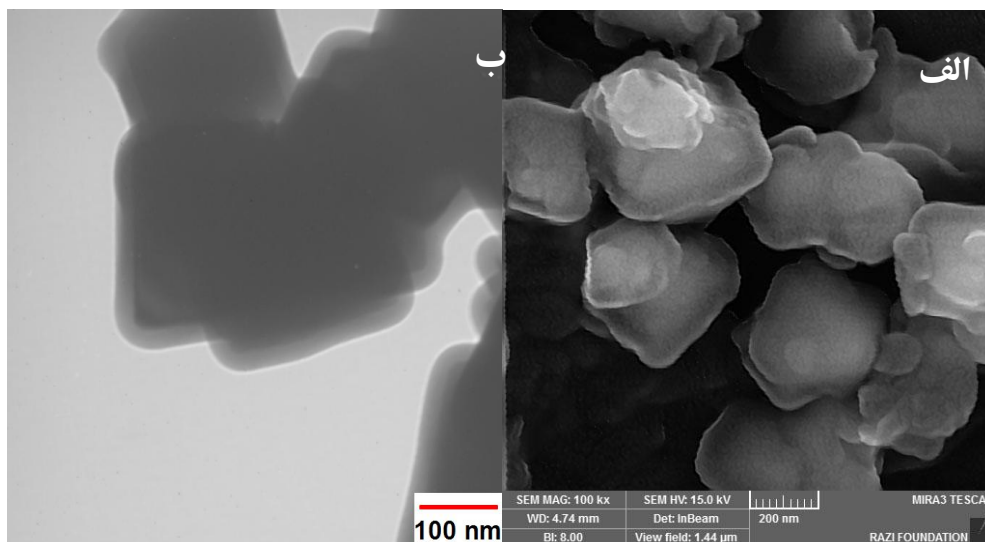
لایه خارجی نانوکامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂-Ag تایید می‌کند.

باتوجه به الگوی پراش اشعه X در شکل ۵ مشاهده می‌شود، ترکیب فازی نانوکامپوزیت‌های Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂-Ag شامل فاز آناتاز TiO₂ با شماره کارت (۲۱۷۲-۱۲) است. پیک‌های ۲۵/۴ (۱۰۱) و ۵۳/۸ (۲۰۰) وجود فاز آناتاز را تایید می‌کنند. از طرفی همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، تصاویر TEM تاییدکننده نانو بودن این ذرات می‌باشند. از آنجایی که فاز SiO₂ آمورف است، پیکی مربوط به این فاز مشاهده نشد. عدم حضور پهنای پیک در ۲۵-۲۰=۲θ معمولاً به عنوان پیک سیلیکای آمورف مطرح می‌گردد [۲۲]؛ اما پیک‌های فاز نقره در کنار فازهای Fe₃O₄ و TiO₂ در زوایه‌های ۳۷/۹، ۶۴/۳ و ۷۷/۲ به مقدار بسیار کم وجود دارد که نشان‌دهنده قرار گرفتن نانوذرات نقره کریستالیزه شده بر روی لایه خارجی است [۲۵ و ۳۱].

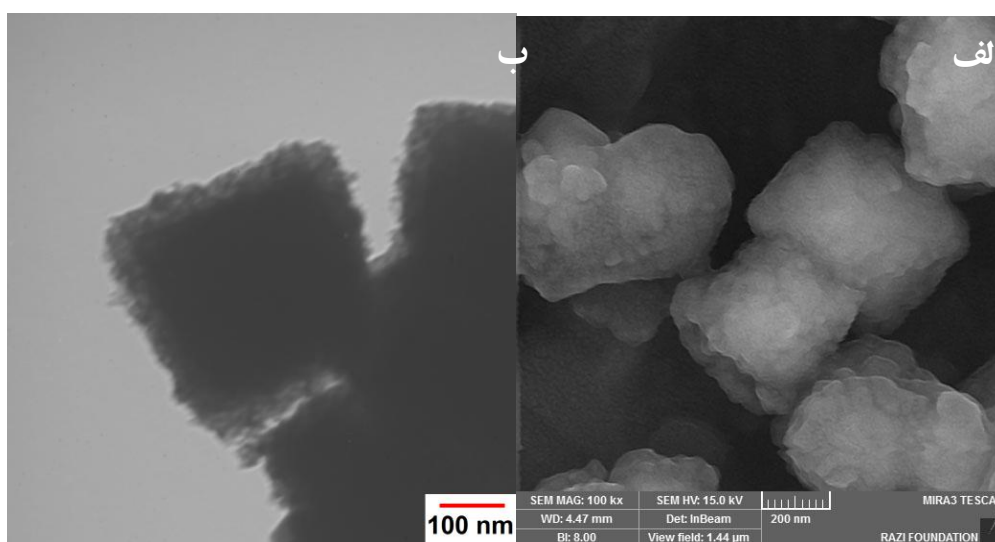
خواص مغناطیسی ذرات Fe₃O₄ و نانوکامپوزیت‌های Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂-Ag با تغییر میدان مغناطیسی اعمال شده در دمای اتاق در شکل ۶ آورده شده است. پارامترهای مغناطیسی استخراج شده از منحنی‌ها، از جمله خاصیت مغناطیسی اشباع (M_s)، میزان پسماند یا پایداری مغناطیسی (M_r) و میدان پسماندزدایی مغناطیسی (H_c) در جدول ۲ آورده شده‌اند.

با مقایسه تصاویر در شکل ۲ و ۳ مشاهده می‌شود که سطح صاف و هموار ذرات Fe₃O₄/SiO₂ بعد از لایه نشانی لایه تیتانیوم اکسید با استفاده از پیش ماده تترابوتیل اورتوتیتانات (TBOT) و سورفکتانت هیدروکسی پروپیل سلولز (HPC)، ناهموار می‌شود که نشان‌دهنده لایه‌نشانی و کریستالیزاسیون لایه تیتانیوم اکسید است. ذرات با حضور نانوکریستال‌های تیتانیا (TiO₂) به صورت یکنواخت بدون آگلومراسیون باقی می‌مانند [۲۴ و ۲۹]. با توجه به تصویر TEM مشاهده می‌شود، لایه تیتانیوم اکسید بر روی ذرات سیلیکا کاملاً فشرده است که مربوط به اندازه کوچک ذرات تیتانیوم اکسید است و نشان‌دهنده نانو ساختار بودن هسته-پوسته است [۳۰].

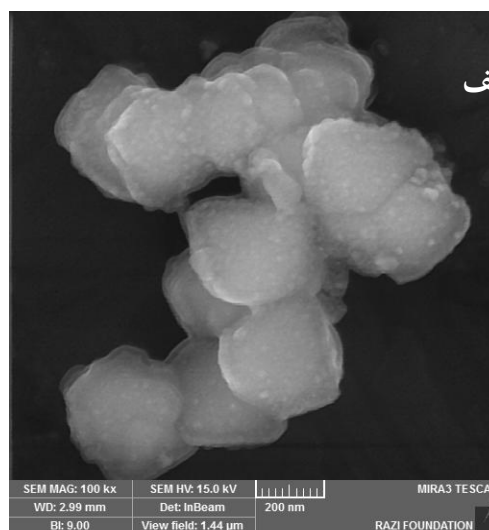
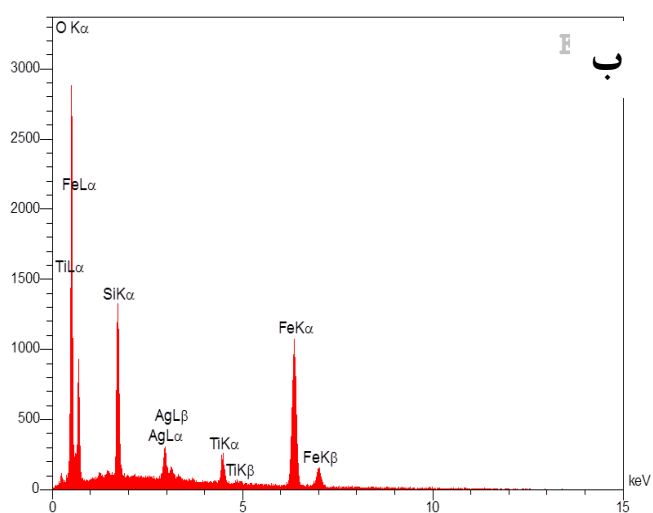
از آنجایی که برای نشست ذرات نقره بر روی سطح نانوکامپوزیت‌های Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ با ساختار هسته-پوسته از روش شیمیایی تر استفاده شد، سطح ناهموار لایه تیتانیوم اکسید مکان‌های مناسبی برای نشاندن ذرات نقره می‌باشد [۲۵]. شکل ۴ (الف) تصویر FESEM ذرات Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂-Ag را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، ذرات Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂-Ag تقریباً مونودیسپرز هستند و تعداد زیادی از نانوذرات نقره بر روی سطح لایه TiO₂ چسبیده‌اند. جهت مشخص نمودن حضور ذرات نقره بر روی سطح ذرات TiO₂، آنالیز EDS در شکل ۴ (ب) نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌ها شامل چهار عنصر اصلی (Fe, Si, Ti, Ag) هستند؛ بنابراین حضور نانوذرات Ag را در



شکل ۲- نانوکامپوزیت Fe_3O_4/SiO_2 (الف) تصویر FE-SEM و (ب) تصویر TEM



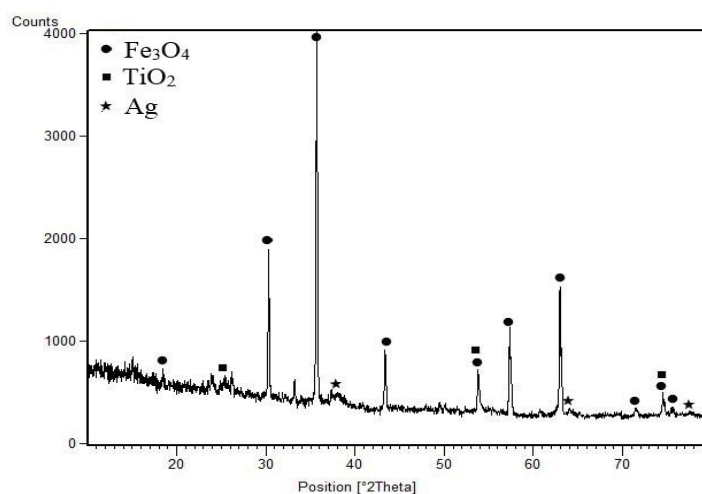
شکل ۳- نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ (الف) تصاویر FE-SEM و (ب) تصویر TEM



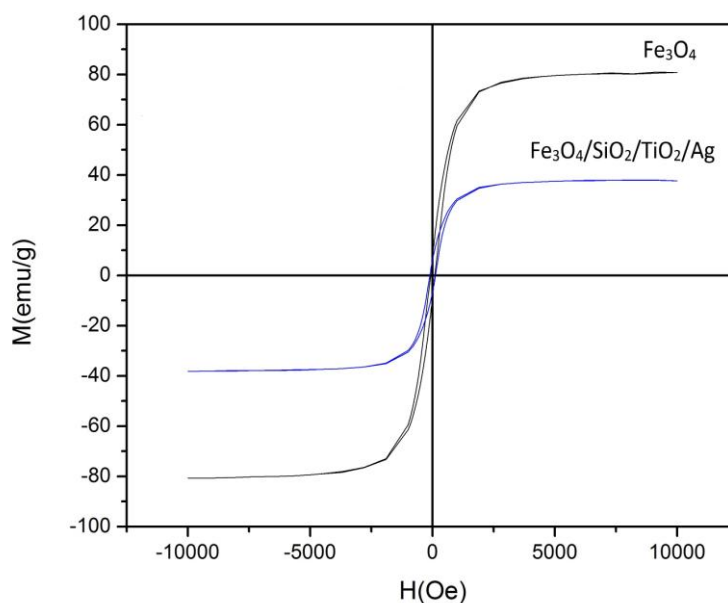
شکل ۴- ذرات $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2-Ag$ (الف) تصویر FE-SEM و (ب) طیف EDX

شده بر روی ذرات وابسته است به گونه‌ای که هرچه این پوشش‌ها بیشتر باشند، این کاهش در میزان خاصیت مغناطیسی اشباع بیشتر است؛ اما همچنان نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ با ساختار هسته-پوسته خاصیت مغناطیسی قوی دارند که برای جداسازی مغناطیسی و بازیابی مجدد بسیار مناسب هستند [۳۲]. این خاصیت موجب می‌شود این مواد در فرآیندهای تصفیه آب با کم‌ترین آلودگی‌های ثانویه استفاده شوند.

ظاهر منحنی‌های مغناطیسی برای Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ نشان می‌دهد که آن‌ها دارای اندکی خواص فرومغناطیسی هستند (به دلیل حلقه هیستریزیس باریک) و همان‌گونه که در منحنی‌ها نشان داده شده است، لایه‌نشانی ذرات Fe_3O_4 سبب کاهش خواص مغناطیسی آن شده است به طوری که میزان خاصیت مغناطیسی اشباع برای Fe_3O_4 از 80 emu/g به 37 emu/g برای ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ کاهش یافته است و این کاهش به ضخامت لایه‌های پوشش داده



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$



شکل ۶- منحنی ویژگی‌های مغناطیسی Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$

جدول ۲- ویژگی‌های مغناطیسی برای ذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$

Hc(Oe)	Mr(emu/g)	Ms(emu/g)	نمونه
۸۸	۸	۸۰	Fe_3O_4
۱۱۸	۶/۴۳	۳۷	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$

نتیجه‌گیری

هستند. این خاصیت هسته مغناطیسی نانوساختارهای غیرکروی، این امکان را فراهم می‌کند که با استفاده از نیروی مغناطیسی خارجی به راحتی از محلول جدا شوند. از طرفی این نانوساختارها به دلیل وجود تیتانیا اصلاح شده با ذرات نقره بر روی سطح می‌توانند در تصفیه رنگ‌های آلی استفاده شوند.

سپاس‌گذاری

بدین وسیله از کلیه عوامل شرکت فن‌آوران زیست کره که با حمایت و پشتیبانی در تمامی مراحل اجرای پژوهش ما را یاری نمودند، سپاس‌گذاری می‌شود.

در این پژوهش، سنتز نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ در چندین مرحله به طور موفقیت آمیزی انجام شد. ابتدا با استفاده از پیش ماده TEOS لایه‌نشانی سیلیکا بر روی ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به عنوان هسته مغناطیسی انجام شد. سپس در ادامه لایه TiO_2 با استفاده از پیش ماده TBOT و با استفاده از سورفکتانت لایه‌نشانی شد و در نهایت نانوذرات نقره بر روی سطح خارجی ساختار هسته-پوسته قرار گرفتند و نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ تهیه شدند. با توجه به نتایج مغناطیس‌سنج ارتعاشی، با لایه‌نشانی خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به ذرات اولیه Fe_3O_4 کم شده است؛ اما همچنان دارای خاصیت مغناطیسی قوی

References:

- ۱- ن. بهرمندی طلوع، م.ح. فتحی، ا. منشی، و. مرتضوی، ف. شیرانی و م. محمدی سیچانی، "سنتز و ارزیابی رفتار ضدباکتریایی نانوذرات تیتانیا دوپ شده با نقره به عنوان یک افزودنی ضدباکتریایی به مواد دندانی"، مجله مواد نوین، جلد ۴، شماره ۱، ص ۳۴-۲۱، پاییز ۹۲.
- 2- H. Liu, Z. Jia, S. Ji, Y. Zheng, M. Li, H. Yang, "Synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff", *Catalysis Today* 175, 293–298, 2011.
- 3- J.P. Cheng, R. Ma, M. Li, J.S. Wu, F. Liu, X.B. Zhang, "Anatase nanocrystals coating on silica-coated magnetite: Role of polyacrylic acid treatment and its photocatalytic properties", *Chemical Engineering Journal* 210, 80–86, 2012.
- 4- Z. Teng, X. Su, G. Chen, C. Tian, H. Li, L. Ai, G. Lu, "Superparamagnetic high-magnetization composite microspheres with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core and highly crystallized mesoporous TiO_2 shell", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 402, 60–65, 2012.
- 5- W. Wu, C.Z. Jiang, V.A.L. Roy, "Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts", *Nanoscale* 7, 38–58, 2015.

- 6- Z. Liu, F.T. Chen, Y.P. Gao, Y. Liu, P.F. Fang, S.J. Wang, "A novel synthetic route for magnetically retrievable Bi_2WO_6 hierarchical microspheres with enhanced visible photocatalytic performance", *J. Mater. Chem. A1*, 7027–7030, 2013.
- 7- V. Belessi, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, R. Zboril, J. Tucek, D. Jancik, T. Albanis, D. Petridis, "Structure and photocatalytic performance of magnetically separable titania photocatalysts for the degradation of propachlor", *Appl. Catal. B*, 87, 181-189, 2009.
- 8- D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, "Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide", *J. Mol. Catal. A*, 180, 193-200, 2002.
- 9- X. F. Song, L. Gao, "Fabrication of bifunctional titania/silica-coated magnetic spheres and their photocatalytic activities", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 4015-4019, 2007.
- 10- C. X. Wang, L. W. Yin, L. Y. Zhang, L. Kang, X. F. Wang, R. Gao, "Magnetic $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2)_n@TiO_2$ Functional Hybrid Nanoparticles with Activated Photocatalytic Ability", *J. Phys. Chem. C*, 113, 4008, 2009.
- 11- J.C. Apesteguy, S.E. Jacobo, N.N. Schegoleva, G.V. Kurlyandskaya, "Characterization of Nanosized Spinel Ferrite Powders Synthesized by Coprecipitation and Autocombustion Method", *J. Alloys Compd.* 495 509–512, 2010.
- 12- Z.H. Zhou, J. Wang, X. Liu, H.S.O. Chan, "Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions", *J. Mater. Chem.* 11, 1704–1709, 2001.
- 13- H. L. Ding, Y. X. Zhang, S. Wang, J. M. Xu, S. C. Xu and G. H. Li, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ Core/Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core Sizes and Shell Thicknesses", *Chem. Mater.*, 24, 4572, 2012.
- 14- M. Stjern Dahl, M. Andersson, H. E. Hall, D. M. Pajerowski, M. W. Meisel and R. S. Duran, "Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/SiO_2$ Nanocomposites: Enabling the Tuning of Both the Iron Oxide Load and the Size of the Nanoparticles", *Langmuir*, 24, 3532, 2008.
- 15- R. Fu, X. Jin, J. Liang, W. Zheng, J. Zhuang and W. Yang, "Preparation of nearly monodispersed $\text{Fe}_3\text{O}_4/SiO_2$ composite particles from aggregates of Fe_3O_4 nanoparticles", *J. Mater. Chem.*, 21, 15352, 2011.
- 16- Y. Wang, X. Peng, J. Shi, X. Tang, J. Jiang and W. Liu, "Highly selective fluorescent chemosensor for Zn^{2+} derived from inorganic-organic hybrid magnetic core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanoparticles", *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 86, 2012.
- 17- C. Hui, C. Shen, J. Tian, L. Bao, H. Ding, C. Li, Y. Tian, X. Shia and H. J. Gao, "Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe_3O_4 seeds", *Nanoscale*, 3, 701, 2011.
- 18- Everett. D. H, "Basic principles of Colloid Science", Royal Society of Chemistry, 1988.
- 19- T. Hirakawa, P.V. Kamat, "Charge separation and catalytic activity of $\text{Ag}@TiO_2$ core-shell composite clusters under UV-irradiation", *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3928–3934, 2005.
- 20- J.F. Guo, B. Ma, A. Yin, K. Fan, W.L. Dai, "Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of $\text{Ag-AgI}/\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ magnetic nanoparticle under visible light

- irradiation", *Appl. Catal. B Environ.* 101, 580–586, 2011.
- 21- B. Cui, H. Peng, H. Xia, X. Guo, H. Guo, "magnetically recoverable core-shell nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity", *Separation and Purification Technology* 103: 251–257, 2013.
- 22- Junyang Li, Libo Gao, Qiang Zhang, Ruiting Feng, Hongyan Xu, Jie Wang, Dong Sun, and Chenyang Xue, "Photocatalytic Property of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Core-Shell Nanoparticle with Different Functional Layer Thicknesses", *Journal of Nanomaterials*, Article ID 986809, 7 pages, 2014.
- 23- Y. H. Deng, C. C. Wang, J. H. Hu, W. L. Yang, and S. K. Fu, "Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach", *Colloids and Surfaces A*, vol. 262, no. 1–3, pp. 87–93, 2005.
- 24- M.M. Ye, Q. Zhang, Y.X. Hu, J.P. Ge, Z.D. Lu, L. He, Z.L. Chen, Y.D. Yin, "Magnetically recoverable core-shell nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 6243–6250.
- 25- Y. Chi, Q. Yuan, Y.J. Li, L. Zhao, N. Li, X.T. Li, W.F. Yan, "Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-Ag}$ microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity", *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 404–41.
- 26- Haiping Qi, Jing Ye, Nan Tao, Minghua Wen, Qianwang Chen, "Synthesis of octahedral magnetite microcrystals with high crystallinity and low coercive field", *Journal of Crystal Growth* 311, 394–398, 2009.
- 27- Xiaotai Zhang, Jiaqi Wan, Kezheng Chen, Shuxian Wang, "Controlled synthesis of spherical and cubic nanocrystal clusters", *Journal of Crystal Growth* 372, 170–174, 2013.
- 28- Sachin A. Kulkarni, P. S. Sawadh, Prakash K. Palei, "Synthesis and Characterization of Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanoparticles", *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol. 58, No. 1, 2014.
- 29- J. Lee, M. Othman, Y. Eom, T. Lee, W. Kim, J. Kim, "The effects of sonification and TiO_2 deposition on the micro-characteristics of the thermally treated $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ spherical core-shell particles for photo-catalysis of methyl orange", *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 561–568.
- 30- J.W. Lee, K. Hong, W.S. Kim, J. Kim, "Effect of HPC concentration and ultrasonic dispersion on the morphology of titania-coated silica particles", *Journal of Industrial Engineering Chemistry* 11 (2005) 609–614.
- 31- Jian Wang, Jinghai Yang, Xiuyan Li, Bing Wei, Dandan Wang, Hang Song, Hongju Zhai, Xuefei Li, "Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO-Ag}$ core-shell microspheres for the repeated photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 406 (2015) 97–105.
- 32- X. Wang, L.Y. Wang, X.W. He, Y.K. Zhang, L.X. Chen, "A molecularly imprinted polymer-coated nanocomposite of magnetic nanoparticles for estrone recognition". *Talanta*, 2009, 78: 327–332.