

سنتز و مشخصه‌یابی پودر کامپوزیتی $SrFe_{12}O_{19}/SiO_2/TiO_2$ با نانوساختار هسته/پوسته/پوسته

فاطمه باورسی‌ها^۱، مهدی منتظری پور^۲، مسعود رجبی^{۳*}، سمیرا غلامی^۴، نعیمه مظفری^۵

- ۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد و سرامیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
- ۲- استادیار، دپارتمان مهندسی مواد و شیمی، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، بوئین زهرا، قزوین، ایران
- ۳- دانشیار، گروه مهندسی مواد و سرامیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
- ۴- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
- ۵- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم کامپیوتر، دانشگاه ملی استرالیا، کانبرا، استرالیا

*عهده دار مکاتبات: m.rajabi@eng.ikiu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۲۷)

چکیده: در این تحقیق، پوشش‌دهی ذرات فوتوکاتالیستی تیتانیا بر روی کامپوزیت مغناطیسی $SrFe_{12}O_{19}/SiO_2$ با موفقیت به روش سل-ژل انجام پذیرفت. بدین منظور، ابتدا ذرات هگزا فریت استرانسیم به عنوان هسته مغناطیسی سخت در این کامپوزیت، به روش هم‌رسوبی با استفاده از نسبت‌های مولی Fe^{3+}/Sr^{2+} ۱۱ و ۱۲ و سپس انجام کلسیناسیون در دماهای مختلف تهیه گردید. دیده شد که ذرات تک‌فاز بلور هگزا فریت استرانسیم با بهره‌گیری از نسبت مولی $Fe^{3+}/Sr^{2+}=12$ و پس از کلسیناسیون در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آیند. در مرحله بعدی، پوشش‌دهی سیلیس با استفاده از پیش ماده تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و به روش استور انجام شد. در مرحله نهایی، پوشش‌دهی تیتانیا بر روی کامپوزیت $SrFe_{12}O_{19}/SiO_2$ با استفاده از پیش ماده تیتانیم n-بوتوکساید (TNBT) حاصل گردید. کامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مشخصه‌یابی شدند. نتایج، ساختار هسته/پوسته/پوسته کامپوزیت $SrFe_{12}O_{19}/SiO_2/TiO_2$ را تأیید نمود. آنالیز خواص مغناطیسی نشان داد که مغناطش اشباع (M_s) پودر هگزا فریت استرانسیم به صورت ۵۸ emu/g به دست آمده است که بر اثر پوشش‌دهی پی‌درپی پوشش‌های SiO_2 و TiO_2 ، این مقدار به ترتیب به ۵۶ و ۳۷ emu/g رسید.

واژه‌های کلیدی:

هگزا فریت استرانسیم، کامپوزیت مغناطیسی، نانوساختارهای هسته/پوسته/پوسته، تیتانیا، سیلیس.

۱- مقدمه

جدیددی را در حوزه‌های علم مواد و شیمی گشوده است. پوشاندن ذرات با لایه نازکی از یک ماده سازگار با آن باعث می‌شود تا ساختار، اندازه و ترکیب ذراتی قابل تغییر بوده و بدین وسیله خواص مغناطیسی، نوری، مکانیکی، حرارتی،

در طی سال‌های اخیر، پوشش دادن ذرات با ماده‌ای متفاوت جهت ایجاد ساختارهای هسته/پوسته توجه محققان را به خود جلب نموده است. چنین ساختارهایی دارای خواص جالب توجه و متفاوت نسبت به مواد تک جزیی هستند که سنتز آن‌ها افق

تیتانیا در صورت تماس مستقیم آن با هسته‌های مغناطیسی کاهش خواهد یافت که این ناشی از پدیده‌ی تجزیه و انحلال اثر نور توسط هسته‌ی مغناطیسی است، زیرا باند ظرفیت هسته‌ی مغناطیسی بالاتر از باند ظرفیت TiO_2 بوده و باند هدایت آن پایین‌تر از باند هدایت TiO_2 است که از لحاظ ترمودینامیکی باعث انتقال حامل‌های بار از TiO_2 به هسته‌ی مغناطیسی و باز ترکیب زوج الکترون-حفره می‌شود. بنابراین طول عمر الکترون-حفره تولید شده کاهش می‌یابد [۱۸].

به منظور غلبه بر این مشکل می‌توان از کامپوزیت‌های هسته/پوسته سه لایه استفاده کرد و بدین ترتیب با این روش می‌توان بین هسته‌ی مغناطیسی و پوسته‌ی TiO_2 ، یک پوسته میانی SiO_2 وارد کرد تا مانع از تماس الکتریکی و برهم کنش مستقیم بین هسته‌ی مغناطیسی و پوسته‌ی فوتوکاتالیستی شود. در نتیجه پوسته‌ی میانی SiO_2 مانع از وقوع پدیده‌ی تجزیه و انحلال اثر نور می‌شود [۱۹-۲۲]. سیلیس با داشتن ثابت دی‌الکتریک در حدود ۴/۵ جزو یکی از مواد مهم است که از آن به دلیل مقاومت بیش از حد در برابر لخته‌ای شدن (عدم انعقاد) در تهیه‌ی مواد هسته/پوسته استفاده می‌شود. خصوصیت عدم انعقاد سیلیس به پایین بودن ثابت هاماکر این ماده نسبت داده شده است. ثابت هاماکر نشان دهنده‌ی میزان نیروهای جاذبه و اندروالسی میان ذره و محیط است. هم چنین، سیلیس از نظر شیمیایی خنثی بوده و بر واکنش‌های اکسایش-کاهش اتفاق افتاده بر روی سطح آن تأثیری ندارد [۲۳].

در بین مواد مغناطیسی، فریت‌های هگزاگونال با فرمول شیمیایی کلی $MO.6Fe_2O_3$ (M=Pb و Ba, Sr) جزو مواد فری مغناطیسی محسوب شده و به دلیل داشتن نیروی وادارندگی مغناطیسی بالا، پایداری شیمیایی مناسب و هزینه کم، سهم قابل توجهی از صنعت مواد مغناطیسی دائمی را در جهان به خود اختصاص داده‌اند. در این میان یکی از انواع مهم فریت‌های هگزاگونال، هگزا فریت استرانسیم است [۲۴]. روش مرسوم برای آماده‌سازی ذرات هگزا فریت، واکنش حالت جامد است که نیاز به دمای کلسیناسیون بالا دارد و موجب رشد بلورک‌ها و القای

الکتریکی و کاتالیستی آن‌ها کنترل می‌گردد [۱-۳]. اخیراً به تهیه ساختارهای هسته/پوسته چند لایه پرداخته شده است که از یک هسته و چند پوسته به دور آن تشکیل می‌شود. به همین ترتیب نانوپوسته‌های چندلایه می‌توانند از یک دسته هسته/پوسته‌ی تکرار شونده تشکیل شوند [۴].

استفاده از نیمه‌هادی‌های سرامیکی به عنوان فوتوکاتالیست در واکنش‌های شیمیایی توجه بسیاری از محققین رشته‌های مختلف را به خود جلب نموده است [۵]. دی‌اکسید تیتانیم نوع مرسوم و تجاری فوتوکاتالیست‌ها بوده که توانایی اکسندگی آن توسط محلول‌های آلی و غیر آلی متعددی اثبات شده است و به دلیل خواص فوتوکاتالیستی بالا، پایداری شیمیایی مناسب و غیرسمی بودن و سازگاری زیستی مورد توجه زیادی بوده است. در اثر تابش نور فرابنفش به فوتوکاتالیست در محیط حاوی عامل آلاینده، واکنش‌های اکسایش-احیا در دما و شرایط محیطی اتفاق افتاده و آلاینده‌ها به اجزای پایه غیر سمی هم‌چون دی‌اکسید کربن و آب تجزیه می‌شوند [۶-۹].

اما جداسازی آسان ذرات تیتانیا از محیط‌های آبی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی اهمیت بسیاری دارد. از یک طرف جداسازی و بازیابی آن‌ها نیاز به فرآیندهای پیشرفته‌ای دارد که هزینه‌ها را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر جداسازی تیتانیا ممکن است به طور کامل صورت نگیرد که تیتانیا باقی مانده، آلودگی ثانویه ایجاد می‌کند [۱۰-۱۲]. در راستای حل این مشکلات تلاش‌های متعددی انجام پذیرفته است. به عنوان نمونه، نانوبلورهای تیتانیا بر روی موادی ثابت مانند شیشه و غیره پوشش داده می‌شوند تا بازده جداسازی بهبود یابد [۱۳-۱۵]. اما فعالیت فوتوکاتالیستی به دلیل کاهش مساحت سطح ویژه کاهش می‌یابد. یک راه حل ممکن برای غلبه بر این مشکلات، استفاده از نانو کامپوزیت‌هایی با ساختار هسته/پوسته است. در واقع می‌توان از ذرات مغناطیسی به عنوان هسته و پوشش تیتانیا بر روی این ذرات به عنوان پوسته استفاده کرد. از این طریق، کنترل و جمع‌آوری این فوتوکاتالیست‌ها به کمک میدان‌های مغناطیسی خارجی محقق می‌گردد [۱۶-۱۷]. اما فعالیت فوتوکاتالیستی

و ۱۲ و نسبت OH⁻/Cl⁻ برابر ۲ در نظر گرفته شد [۲۸]. محلول‌های به دست آمده با استفاده از هم‌زن مغناطیسی، مخلوط شدند. محلول سدیم هیدروکسید به صورت قطره قطره به محلول کلریدها اضافه شد تا رسوب قهوه‌ای رنگی به دست آید. pH محلول با استفاده از pH متر ۱۳-۱۲ اندازه‌گیری شد. رسوب به دست آمده با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن تحت دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفت تا عمل خشک کردن صورت پذیرد. در پایان پیش‌ساز به دست آمده در دماهای مختلف و به مدت یک ساعت کلسینه گردید.

۲-۳- پوشش‌دهی سیلیس به روش استوبر

جهت تهیه کامپوزیت SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ به روش استوبر ابتدا ۰/۰۳ گرم ذرات هگزا فریت استرانسیم تهیه شده بر طبق بخش قبل در ۲۵۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول در حمام اولتراسونیک پراکنده شد. سپس ۴ میلی‌لیتر آب مقطر، ۱ میلی‌لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات و ۰/۱۵ میلی‌لیتر آمونیوم هیدروکسید به آن اضافه شد. مخلوط به دست آمده تحت هم‌زن در دمای اتاق قرار گرفت [۲۹]. ذرات به دست آمده با استفاده از آهنربای قوی از مخلوط جدا شد. سپس با استفاده از ایزوپروپانول و آب مقطر شسته و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون خلأ خشک گردید [۶، ۳۰].

۲-۴- پوشش‌دهی تیتانیا بر روی ذرات کامپوزیت SrFe₁₂O₁₉/SiO₂

جهت پوشش‌دهی تیتانیا، ابتدا ۰/۲۴ گرم ذرات هگزا فریت استرانسیم پوشش داده شده با سیلیس، در ۱۴۰ میلی‌لیتر اتانول و ۳ میلی‌لیتر آب مقطر در حمام اولتراسونیک پراکنده شد. سپس محلولی شامل ۰/۴۵ میلی‌لیتر تیتانیم-بوتوکساید و ۱۰ میلی‌لیتر اتانول تهیه شد و به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه شد و تحت هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. مخلوط تحت سیستم رفلکس و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. کامپوزیت به دست آمده با استفاده از آهنربا از مخلوط

تف‌جوشی و کلوخه‌ای شدن در ذرات می‌شود. بنابراین به منظور دستیابی به ذرات ریز هموزن از پودر هگزا فریت، روش‌های مختلفی از جمله روش هم‌رسوبی توسعه پیدا کرده است. یکنواختی ترکیب شیمیایی، واکنش‌پذیری زیاد پیش‌ساز حاصل از هم‌رسوبی، ذرات ریز با خلوص بالا و تشکیل فریت در دماهای پایین از جمله مزایای این روش نسبت به روش مرسوم است [۲۵-۲۸].

در این پژوهش، تهیه‌ی کامپوزیت فوتوکاتالیستی SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ با بهره‌گیری از طریقه پوشش‌دهی به روش شیمیایی ترانجام پذیرفته است. در این راستا ابتدا هسته‌ی مغناطیسی هگزا فریت استرانسیم به کمک پیش‌سازهای کلریدی و با استفاده از روش جدید هم‌رسوبی در محیط اتانول/آب تهیه شد. سپس کامپوزیت SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ با استفاده از پیش‌ساز تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به دست آمد. در نهایت پوسته‌ای از TiO₂ به طور مستقیم بر روی آن پوشش داده شد. پس از ساخت این فوتوکاتالیست کامپوزیتی، در ادامه به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی حاصل پرداخته شده است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی

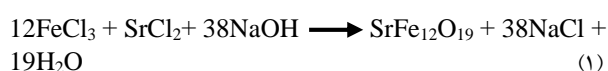
کلرید آهن شش آب (FeCl₃.6H₂O)، کلرید استرانسیم شش آب (SrCl₂.6H₂O)، آمونیوم هیدروکسید (۲۵٪ وزنی، NH₃.H₂O)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اتانول (C₂H₅OH)، ایزوپروپانول (C₃H₈O)، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، تیتانیم-n بوتوکساید (TNBT) از شرکت مرک تهیه شد و مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- سنتز هگزا فریت استرانسیم به روش هم‌رسوبی

جهت آماده‌سازی پودر هگزا فریت استرانسیم به روش هم‌رسوبی به شرح ذیل عمل شد. ابتدا محلول‌های کلرید آهن و کلرید استرانسیم در مخلوطی از اتانول/آب مقطر با نسبت حجمی ۱:۳ تهیه شد. نسبت مولی آهن به استرانسیم برابر با ۱۱

پیک های پراش مرتبط به این فاز در شکل (۱-الف) با علامت (●) مشخص شده است، اما فازهای $Sr_2Fe_2O_5$ (شماره کارت ۰۳۳-۰۶۷۷)، $SrFeO_{2.97}$ (شماره کارت ۰۹۰۵-۰۴۰) و $SrFe_2O_5$ (شماره کارت ۱۳۲۰-۰۳۷) نیز در ترکیب مشاهده می شود که در شکل (۱-الف) به ترتیب با علامت های □، ▲ و # مشخص شده اند. وجود این فازها در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ی کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد بیانگر آن است که نمونه با استفاده از نسبت مولی آهن به استرانسیم ۱۱ تک فاز نشده است. این موضوع بر خلاف نتیجه گزارش های قبلی برای سنتز همگرافیت باریم در محیط اتانول/آب است که می تواند ناشی از حلالیت بهتر کاتیون Sr^{+2} در این محیط باشد [۲۸، ۳۱].

با بررسی ناخالصی ها و با افزایش نسبت مولی آهن به استرانسیم به ۱۲، مشاهده شد که ناخالصی های $Sr_2Fe_2O_5$ ، $SrFeO_{2.97}$ و $SrFe_2O_5$ حذف شده است (شکل ۱-ب). زیرا افزایش دما سبب تکمیل واکنش تشکیل فاز بلوری همگرافیت استرانسیم می شود و خلوص مناسب را فراهم می کند [۳۲]. به منظور بهبود خواص کریستالی و در نتیجه کمیت پیک های حاصل از فاز بلوری همگرافیت استرانسیم، نمونه هایی در دماهای ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه ی سانتی گراد کلسینه شد. شکل (۱-ج) و (۱-د) به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی تهیه شده با نسبت مولی آهن به استرانسیم ۱۲ و در دماهای ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه ی سانتی گراد را نشان می دهد. واکنش محتمل در راستای تشکیل استوکیومتری همگرافیت استرانسیم می تواند به صورت زیر باشد [۳۳]:



با توجه به شکل (۱-د) مشاهده می شود که با افزایش دما تا ۹۵۰ درجه سانتی گراد، تک فاز بلوری همگرافیت استرانسیم با تطابق خوبی به دست آمده است. این پودر به عنوان هسته انتخاب شد.

جدا شد و چند بار با استفاده از آب و اتانول شسته شد. سپس در خشک کن به مدت دو روز در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در پایان در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت کلسینه شد.

۲-۵- بررسی خواص فوتوکاتالیستی

در این پژوهش از تجزیه ی رنگ آلی متیلن آبی به کمک تابش نور UV به عنوان مدلی جهت ارزیابی خواص فوتوکاتالیستی استفاده شد. در این راستا ۳۰ میلی گرم پودر فوتوکاتالیستی $SrFe_{12}O_{19}/SiO_2/TiO_2$ تهیه شده به ۳۰ میلی لیتر محلول متیلن آبی (۵۰ میلی گرم بر لیتر) افزوده شد. سپس مخلوط آماده شده در این شرایط تحت تابش نور UV قرار گرفت و در فواصل زمانی مشخص، تغییرات شدت جذب محلول به دست آمده به وسیله طیف سنجی UV-Vis در محدوده ی طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اندازه گیری گردید.

۲-۶- مشخصه یابی

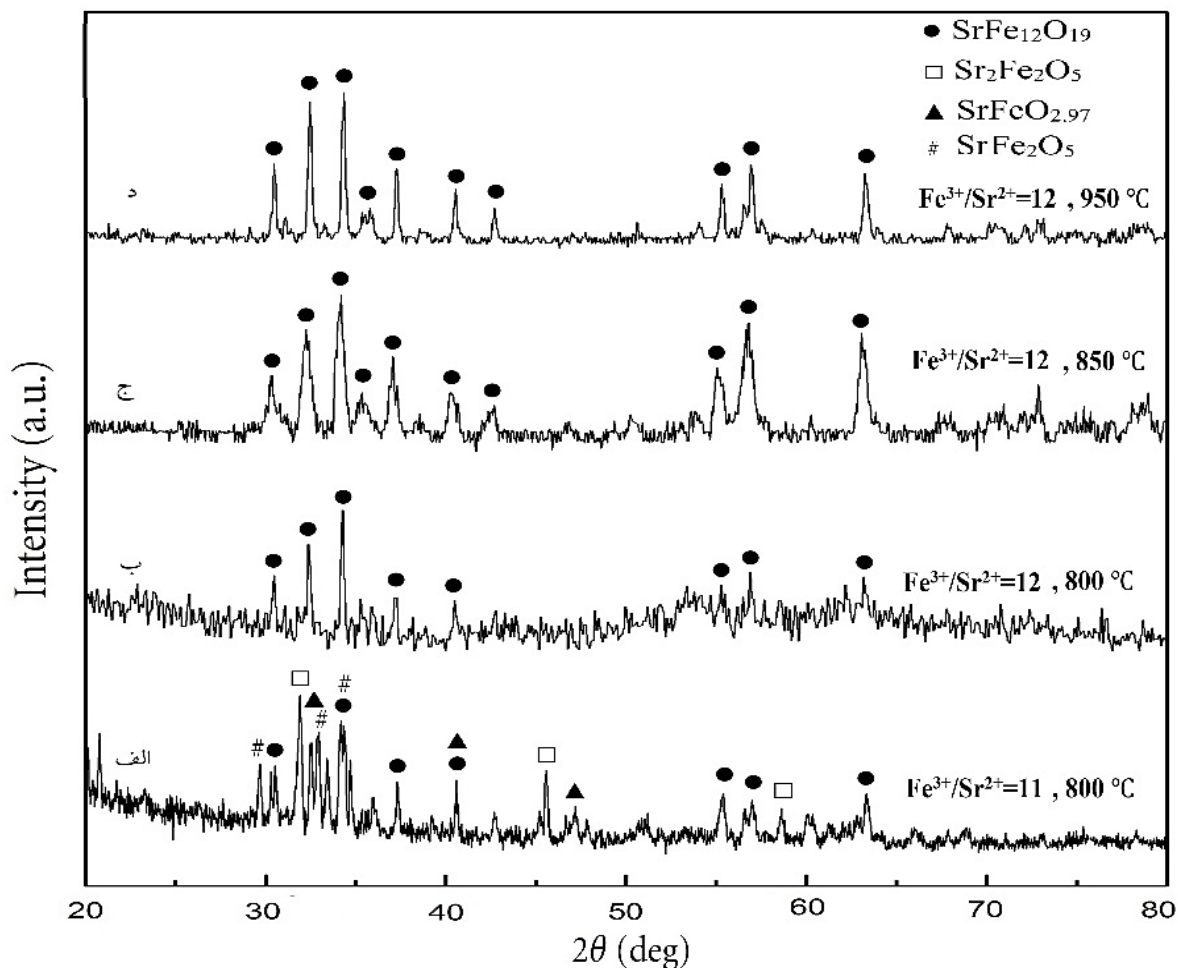
جهت شناسایی ترکیب فازی نمونه های تهیه شده، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD، Philips PW1730، هلند) آن ها به دست آمد. ریخت شناسی کامپوزیت های تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM، شرکت TE-SCAN، مدل MIRA3) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM، ۱۰۰ kV، leo 906 Zeiss) انجام شد. هم چنین خواص مغناطیسی آن ها با استفاده از آنالیز دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM، شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان، مدل MDK6) بررسی گردید.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱-الف) الگوی پراش پرتو ایکس پودر همگرافیت استرانسیم در دمای ۸۰۰ درجه ی سانتی گراد و با نسبت مولی آهن به استرانسیم ۱۱ را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود؛ فاز همگرافیت استرانسیم (منطبق با شماره کارت ۱۴۱۱-۰۷۹) به عنوان فاز اصلی تشکیل شده است که

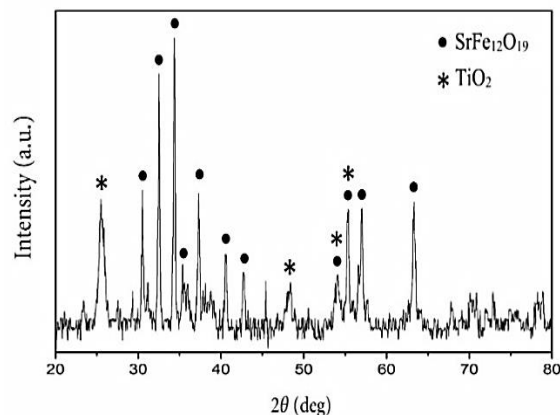
می دهد. با توجه به آمورف بودن فاز سیلیس انتظار می رود پیک پراشی برای آن به دست نیاید [۳۴].

شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت فوتوکاتالیستی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ با ساختار هسته / پوسته / پوسته را نشان

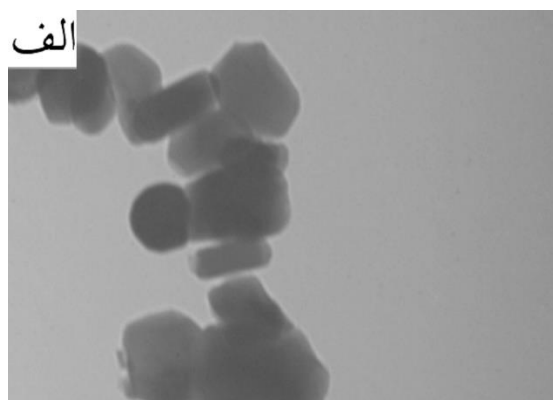


شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه های مختلف پودر هگزا فريت استرانسیم سنتر شده

پیک های پراش مشخص شده با علامت (●) در شکل (۲)، فاز $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (شماره کارت ۱۴۱۱-۰۷۹) را نشان می دهد. پیک های پراش مشخص شده با علامت (*) فاز TiO_2 (شماره کارت ۱۷۶۴-۰۷۳) را نشان می دهد [۳۵]. شکل (۳) تصویر FESEM ذرات هگزا فريت استرانسیم تهیه شده به روش هم رسوبی با نسبت مولی آهن به استرانسیم ۱۲ و کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. میانگین اندازه ی ذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ نمونه های تهیه شده با استفاده از نرم افزار آنالیز تصاویر متالوگرافی Image J، به طور



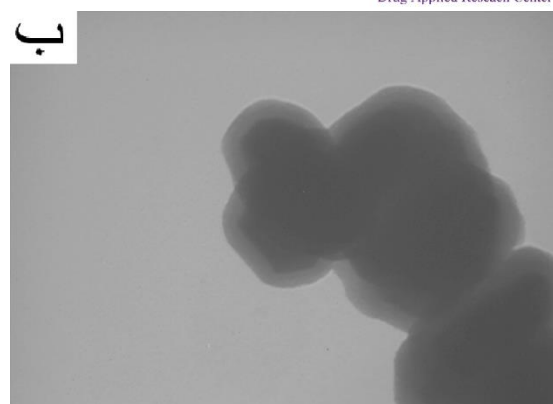
شکل (۲): الگوهای پراش پرتو ایکس کامپوزیت فوتوکاتالیستی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$



100 nm



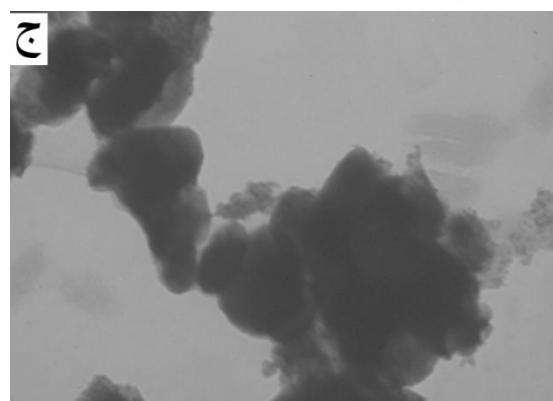
Drug Applied Research Center



60 nm



Drug Applied Research Center



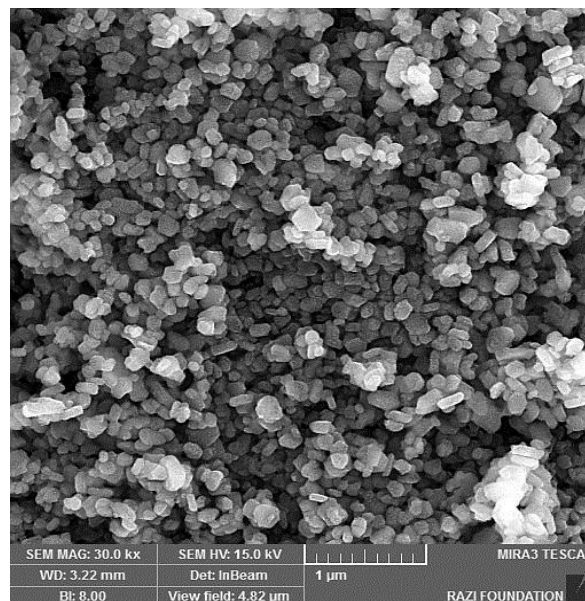
100 nm



Drug Applied Research Center

شکل (۴): تصاویر TEM نانو ساختارهای: (الف): پودر فریت استرانسیم،
(ب): $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ و (ج): $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

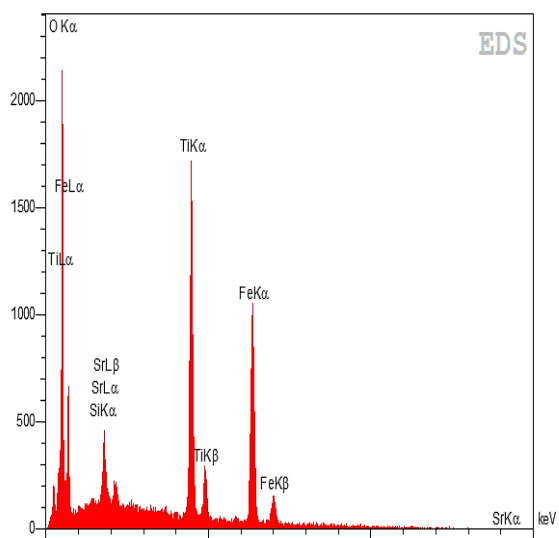
تقریبی ۱۲۲ نانومتر به دست آمد. همان طور که در شکل (۳) مشاهده می شود توزیع اندازه ذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ حاصل نسبتاً باریک است.



شکل (۳): تصویر FESEM ذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ آماده شده

شکل های (۴-الف)، (۴-ب) و (۴-ج) به ترتیب تصاویر TEM را برای پودر فریت استرانسیم، کامپوزیت های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ و $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ نشان می دهند که حاکی از تشکیل ساختار هسته/پوسته در کامپوزیت های سنتز شده می باشد. شکل (۴-ب) بیانگر وجود پوششی نازک، هموار و نسبتاً روشن تر نسبت به ناحیه کدر مربوط به ذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ می باشد که مؤید پوشش دهی پوسته SiO_2 بر روی ذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ می باشد [۳۰].

بنابراین لایه نشانی لایه ی سیلیس بر روی ذرات مغناطیسی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ با استفاده از روش سل-ژل توسط فرآیند هیدرولیز



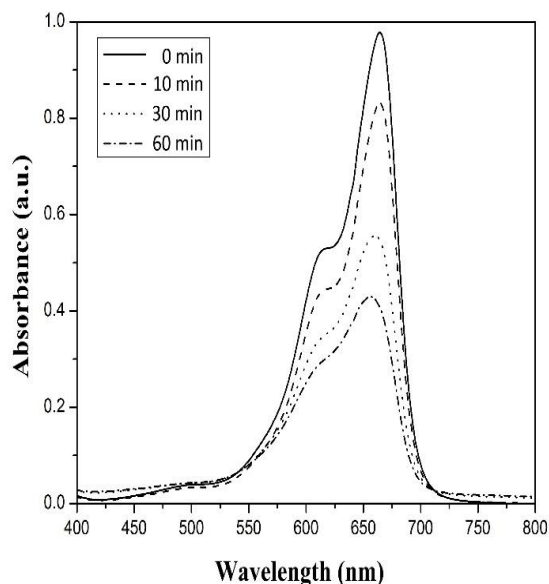
شکل (۵): طیف EDX نانو ساختارهای SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂

منحنی تغییرات خواص مغناطیسی پودر هگزا فریت استرانسیم (با نسبت مولی آهن به استرانسیم ۱۲ و کلسینه شده در دمای ۹۵۰ °C) و نانو ساختارهای SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ و SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ در شکل (۶) آورده شده است. در اثر پوشش دهی پی در پی پوشش‌های SiO₂ و TiO₂، مغناطش اشباع پودر بهینه SrFe₁₂O₁₉ تهیه شده از ۵۸ emu/g به ترتیب به ۵۶ emu/g و ۳۷ emu/g رسیده است.

بر طبق نتایج شکل (۶) احتمال می‌رود که میزان خاصیت مغناطیسی ارتباط مستقیمی با میزان پوشش دهی در نانو ساختارهای SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ و SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ داشته باشد. به طوری که ضخامت کم‌تر پوشش سیلیس نسبت به پوشش تیتانیا منجر به کاهش کم‌تری در خاصیت مغناطیسی این کامپوزیت‌ها شده است.

هوانگ و همکارانش [۳۸] کامپوزیت مغناطیسی با پوشش تیتانیا تهیه کردند. مغناطش اشباع کامپوزیت فوتوکاتالیستی سنتز شده توسط آنها ۳۲ emu/g به دست آمد و بیان کردند این مقدار جهت جداسازی مغناطیسی مناسب است. در این تحقیق، مقدار مغناطش اشباع پودر نهایی به دست آمده ۳۷ emu/g می‌باشد که بدین ترتیب جهت جداسازی مغناطیسی و بازیابی مجدد قابل

و تراکم پیش ماده TEOS در مخلوطی از نسبت مناسب ایزوپروپانول و آمونیا (روش اصلاح شده استور) به صورت موفقیت آمیز انجام پذیرفته است و کامپوزیت SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ با ساختار هسته/پوسته تشکیل شده است. فو و همکارانش [۳۰] کامپوزیت SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ با ضخامت‌های مختلفی از سیلیس تهیه کردند. فرآیند پوشش دهی در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پوشش به دست آمده ناهموار بوده که می‌تواند به دلیل استفاده از دما و تسریع تشکیل فرآیند هیدرولیز و چگالش TEOS باشد. بیشینه پوشش سیلیس به دست آمده در این کامپوزیت ۱۵ نانومتر گزارش شده است. در این پژوهش، ضخامت پوسته SiO₂ به طور تقریبی، ۲۰ نانومتر بدست آمد. شکل (۴-ج) پوشش دهی لایه‌ی تیتانیا را بر روی کامپوزیت SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ نشان می‌دهد. سطوح ناهموار ذرات کامپوزیت نهایی به دست آمده حاکی از آن است که پوشش دهی ذرات تیتانیا انجام شده است که می‌توان نتیجه گرفت که ساختار هسته/پوسته/پوسته شکل گرفته است. با این حال جاذبه مغناطیسی بین ذرات هگزا فریت استرانسیم و گردنی شدن بین لایه‌های پوشاننده شده بر ذرات مغناطیسی باعث تشدید آگلومراسیون بین ذرات کامپوزیتی شده است. در این راستا، استفاده از دستگاه اولتراسونیک قوی‌تر در کاهش آگلومراسیون و پوشش دهی یکنواخت‌تر تیتانیا می‌تواند مؤثر باشد [۳۶-۳۷]. ضخامت پوشش TiO₂ به طور تقریبی، ۲۸ نانومتر است. شکل (۵) طیف EDS نانو ساختارهای SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ را نشان می‌دهد که بر طبق آن، حضور عناصر Sr, Si, Fe, O و Ti در نانو ساختار تهیه شده می‌تواند تأیید گردد.

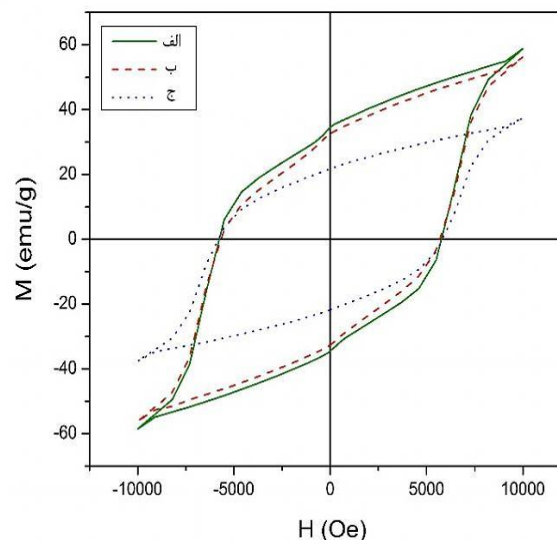


شکل (۷): منحنی‌های جذب محلول متیلن آبی (با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر) حاصل از زمان‌های متفاوت تابش نور UV

۴- نتیجه گیری

از روش‌های شیمیایی تر به صورت موفقیت آمیز جهت تولید کامپوزیت مغناطیسی دارای خواص فوتوکاتالیستی بهره‌گیری شد. در این راستا، پیش‌ساز هگزافریت استرانسیم در بستر آب و اتانول و به روش هم‌رسوبی (pH=۱۲-۱۳) تهیه گردید. پودر تک‌فاز هگزافریت استرانسیم با بلورینگی مناسب بعد از انجام کلسیناسیون پیش‌ساز حاصل در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، با میانگین اندازه ذرات ۱۲۲ نانومتر و مغناطش اشباع ۵۸ emu/g به دست آمد. پوشش‌دهی SiO₂ بر روی ذرات هگزافریت استرانسیم جهت تهیه کامپوزیت SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ و بدون استفاده از دما انجام شد. پوشش SiO₂ به دست آمده سطحی هموار داشته و پوشش‌دهی موجب کاهش خاصیت مغناطیسی ذرات هگزافریت استرانسیم شده است. ساخت کامپوزیت SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ دارای ساختار هسته/ پوسته/ پوسته با استفاده از پیش‌ماده تیتانیم n- بوتوکساید انجام گرفت. خاصیت مغناطیسی کامپوزیت تهیه شده ۳۷ emu/g به دست آمد. پودر فوتوکاتالیستی تهیه شده قابلیت بازیابی مغناطیسی خوبی داشت.

قبول است. این خاصیت موجب می‌شود این مواد کامپوزیتی در فرآیندهای تصفیه آب با کم‌ترین آلودگی‌های ثانویه قابل استفاده باشند.



شکل (۶): منحنی‌های VSM نشان‌دهنده مشخصه‌های مغناطیسی: (الف): پودر SrFe₁₂O₁₉، (ب): نانوساختارهای SrFe₁₂O₁₉/SiO₂، (ج): نانوساختارهای SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ در دمای اتاق

در شکل (۷) تغییرات جذب متیلن آبی بر اثر افزودن ۰/۰۳ گرم پودر SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ در مدت زمان‌های مختلف نشان داده شده است. بیشینه‌ی شدت جذب محلول متیلن آبی در ۶۶۴ نانومتر است. بر اثر تابش نور UV در مدت زمان‌های ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه شدت جذب به ترتیب به ۰/۱۷، ۰/۴۳ و ۰/۵۶ کاهش یافته است. حذف تدریجی رنگ متیلن آبی، حضور و پوشش‌دهی لایه‌ی فوتوکاتالیستی TiO₂ را بر روی کامپوزیت مغناطیسی SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ تأیید می‌نماید. هوانگ و همکارانش [۳۸] با تهیه کامپوزیت فوتوکاتالیستی Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ به تخریب ۷۰٪ متیلن آبی در مدت زمان ۳۰۰ دقیقه دست یافتند. در این پژوهش درصد تخریب متیلن آبی در مدت زمان ۶۰ دقیقه با استفاده از ذرات اولیه هگزافریت استرانسیم ۵۶٪ به دست آمد.

application potential for photoanode electrodes of dye sensitized solar cells”, Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 14, No. 5, pp. 595-600, 2013.

[10] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid & T. Sehili, “Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts”, Desalination, Vol. 275, No. 1, pp. 224-230, 2011.

[11] K. W. Kim, S. H. You, S. S. Park, G. H. Kang, W. T. Bae & D. W. Shin, “Effect of experimental conditions on photocatalytic efficiency in TiO₂ powder slurry systems”, Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 9, No. 5, pp. 530-537, 2008.

[۱۲] س. نقیبی، ا. جمشیدی، م. برزگر و س. رضانی، “بررسی ریزساختاری لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد ۳۱۶ به روش سل ژل (بهینه سازی متغیرهای فرآیند با روش آماری تاگوچی)”， فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۶، شماره ۴، ۸۹-۷۹، ۱۳۹۱.

[13] J. Byrne, B. Eiggins, N. Brown, B. McKinney & M. Rouse, “Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water”, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 17, No. 1, pp. 25-36, 1998.

[14] X. Chen, C. Li, J. Wang, J. Li, X. Luan, Y. Li, R. Xu & B. Wang, “Investigation on solar photocatalytic activity of TiO₂ loaded composite: TiO₂/eggshell, TiO₂/clamshell and TiO₂/CaCO₃”, Materials Letters, Vol. 64, No. 13, pp. 1437-1440, 2010.

[15] A. Haarstrick, O. M. Kuf & E. Heinzle, “TiO₂-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor”, Environmental science & technology, Vol. 30, No. 3, pp. 817-824, 1996.

[16] X. Shihong, W. Shangguan, Y. Jian, C. Mingxia & S. Jianwei, “Preparation and Photocatalytic Properties of Magnetically Separable TiO₂ Supported on Nickel Ferrite** Supported by Shanghai Nano Technology Special Program (No. 0452nm017)”, Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 15, No. 2, pp. 190-195, 2007.

[17] Z. Wang, L. Shen & S. Zhu, “Synthesis of core-shell Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ microspheres and their

۵- مراجع

[1] G. Li, Z. Wang, M. Yu, Z. Quan & J. Lin, “Fabrication and optical properties of core-shell structured spherical SiO₂@GdVO₄: Eu³⁺ phosphors via sol-gel process”, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 179, No. 8, pp. 2698-2706, 2006.

[2] G. Liu, G. Hong & D. Sun, “Synthesis and characterization of SiO₂/Gd₂O₃: Eu core-shell luminescent materials”, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 278, No. 1, pp. 133-138, 2004.

[۳] ن. لاری، ش. آهنگرانی و ع. شانقی، “بررسی رفتار نوری پوشش های چندلایه- کامپوزیت تیتانیا-سیلیکا اعمال شده با روش سل-ژل”， فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۴، ۱۷۳-۱۶۳، ۱۳۹۴.

[4] S. Kalele, S. Gosavi, J. Urban & S. Kulkarni, “Nanoshell particles: synthesis, properties and applications”, Current science, pp. 1038-1052, 2006.

[5] I. Okura & M. Kaneko, “Photocatalysis science and technology”, Ed., Springer, Berlin, 2002.

[6] V. Tizjang, M. Montazeri Pour, M. Rajabi, M. Kari & S. Moghadas, “Surface modification of sol-gel synthesized TiO₂ photo-catalysts for the production of core/shell structured TiO₂-SiO₂ nano-composites with reduced photo-catalytic activity”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 26, No. 5, pp. 3008-3019, 2015.

[7] W. Bahnemann, M. Muneer & M. Haque, “Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions”, Catalysis Today, Vol. 124, No. 3, pp. 133-148, 2007.

[8] M. Kari, M. Montazeri Pour, M. Rajabi, V. Tizjang & S. Moghadas, “Maximum SiO₂ layer thickness by utilizing polyethylene glycol as the surfactant in synthesis of core/shell structured TiO₂-SiO₂ nano-composites”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 25, No. 12, pp. 5560-5569, 2014.

[9] M. Montazeri Pour, N. Riahi Noori & A. Mehdikhani, “Synthesis of single-phase anatase TiO₂ nanoparticles by hydrothermal treatment with

- strontium-ferrite and its characterization”, *Journal of Materials Science*, Vol. 24, No. 10, pp. 3739-3744, 1989.
- [28] M. Montazeri Pour & A. Ataie, “Synthesis of nanocrystalline barium ferrite in ethanol/water media”, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 25, No. 4, pp. 465-469, 2009.
- [29] D. L. Green, J. S. Lin, Y. F. Lam, M. Z. C. Hu, D. W. Schaefer & M. T. Harris, “Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 266, No. 2, pp. 346-358, 2003.
- [30] W. Fu, H. Yang, Q. Yu, J. Xu, X. Pang & G. Zou, “Preparation and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ nanocomposites with core-shell structure”, *Materials Letters*, Vol. 61, No. 11, pp. 2187-2190, 2007.
- [31] A. Ataie & M. Montazeri Pour, “Formation mechanism of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles processed via wet chemical route using mixed solvent”, *International Journal of Nanoscience*, Vol. 10, No. 4&5, pp. 1083-1086, 2011.
- [32] A. Drmota, M. Drofenik & A. Žnidaršič, “Synthesis and characterization of nano-crystalline strontium hexaferrite using the co-precipitation and microemulsion methods with nitrate precursors”, *Ceramics International*, Vol. 38, No. 2, pp. 973-979, 2012.
- [33] M. Ganjali, M. Ganjali, A. Eskandari & M. Aminzare, “Effect of heat treatment on structural and magnetic properties of nanocrystalline SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by Co-precipitation method”, *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol. 1, No. 4, pp. 41-48, 2013.
- [34] Y. Chi, Q. Yuan, Y. Li, L. Zhao, N. Li, X. Li & W. Yan, “Magnetically separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 262, pp. 404-411, 2013.
- [35] Z. Teng, X. Su, G. Chen, C. Tian, H. Li, L. Ai & G. Lu, “Superparamagnetic high-magnetization composite microspheres with Fe₃O₄@SiO₂ core and highly crystallized mesoporous TiO₂ shell”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 402, pp. 60-65, 2012.
- application as recyclable photocatalysts”, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2012, 2012.
- [18] D. Beydoun, R. Amal, G. Low & S. McEvoy, “Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 180, No. 1, pp. 193-200, 2002.
- [19] H. Liu, Z. Jia, S. Ji, Y. Zheng, M. Li & H. Yang, “Synthesis of TiO₂/SiO₂@ Fe₃O₄ magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff”, *Catalysis Today*, Vol. 175, No. 1, pp. 293-298, 2011.
- [20] Q. Yu, C. Zhou & X. Wang, “Influence of plasma spraying parameter on microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂-Fe₃O₄ coating”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 283, No. 1, pp. 23-28, 2008.
- [21] D. Beydoun, R. Amal, G. K. C. Low & S. McEvoy, “Novel photocatalyst: titania-coated magnetite. Activity and photodissolution”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 104B, No. 18, pp. 4387-4396, 2000.
- [22] S. Watson, D. Beydoun & R. Amal, “Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 148, No. 1, pp. 303-313, 2002.
- [23] D. H. Everett, “Basic principles of colloid science”, *Royal Society of Chemistry*, 1988.
- [24] M. Radwan, M. Rashad & M. Hessien, “Synthesis and characterization of barium hexaferrite nanoparticles”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 181, No. 1, pp. 106-109, 2007.
- [25] M. Hessien, M. Radwan & M. Rashad, “Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route”, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, Vol. 78, No. 2, pp. 282-287, 2007.
- [26] H. F. Yu & K. C. Huang, “Effects of pH and citric acid contents on characteristics of ester-derived BaFe₁₂O₁₉ powder”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 260, No. 3, pp. 455-461, 2003.
- [27] S. Kulkarni, J. Shrotri, C. Deshpande & S. Date, “Synthesis of chemically coprecipitated hexagonal

- [36] 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 and Engineering Chemistry*, Vol. 11, No. 4, pp. 609-614, 2005.
- [37] S. C. Pang, S. Y. Kho & S. F. Chin, "Fabrication of Magnetite/Silica/Titania Core-Shell Nanoparticles", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012, pp. 6, 2012.
- [38] X. Huang, G. Wang, M. Yang, W. Guo & H. Gao, "Synthesis of polyaniline-modified Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composite microspheres and their photocatalytic application", *Materials Letters*, Vol. 65, No. 19, pp. 2887-2890, 2011.

Archive of SID

Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ composite powder with core/Shell/Shell nanostructure

Fatemeh Bavarsiha¹, Mehdi Montazeri Pour², Masoud Rajabi^{3*}, Samira Gholami⁴, Naeimeh Mozaffari⁵

1- M.Sc., Department of Metallurgy and Materials Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

2- Assistant Professor, Department of Chemical and Materials Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Qazvin, Iran

3- Associate Professor, Department of Metallurgy and Materials Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

4- Ph.D. Student, Department of Metallurgy and Materials Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

5- Ph.D. Student, College of Engineering & Computer Science, Australian National University, Canberra, Australia

*Corresponding author: m.rajabi@eng.ikiu.ac.ir

Abstract

In this research study, the coating of titania particles on the SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ composite was successfully accomplished by the sol-gel process. For this purpose, first, the strontium hexaferrite particles were prepared by co-precipitation route with Fe³⁺/Sr²⁺ molar ratios of 11 and 12 and subsequent calcination treatment. The formation of single phase strontium hexaferrite particles, as hard magnetic cores of the composite, was attained in the molar ratio of Fe³⁺/Sr²⁺=12 after calcination at 950 °C. In the next step, the silica coating of hexaferrite particles was performed using the tetraethyl orthosilicate (TEOS) precursor via the Stöber method. In the end, the covering of titania particles on the SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ composite was carried out by utilizing titanium n-butoxide (TNBT) precursor. The as-prepared composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray (EDX) and vibrating sample magnetometry (VSM) analyses. The results confirmed the core/shell/shell structure of the synthesized SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ composite. The analysis of the magnetic properties showed that saturation magnetization (M_s) of strontium hexaferrite powder was obtained as 58 emu/g. After the successive coating of SiO₂ and TiO₂ shells, this amount has reached to 56 emu/g and 37 emu/g, respectively.

Keywords: Strontium Hexaferrite, Magnetic Composite, Core/Shell/Shell Nano-structures, Titania, Silica.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Fatemeh Bavarsiha, Mehdi Montazeri Pour, Masoud Rajabi, Samira Gholami, Naeimeh Mozaffari, Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ composite powder with core/Shell/Shell nanostructure, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(3), 137-148.