



سنتر رنگ‌دانه‌های مغناطیسی نانوذره‌های Fe_3O_4 و نانوکامپوزیتی Fe_3O_4 -CuO به روش هم‌رسوبی

زهرا دستجردی^۱، امیرمسعود اعرابی^{۲*}، مهدی شفیعی آفرانی^۲، ابراهیم قاسمی^۴

- ۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۶۷۴۵۸۴۵
 - ۲- استادیار، گروه پژوهشی رنگ‌دانه‌های معدنی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
 - ۳- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۶۷۴۵۸۴۵
 - ۴- دانشیار، گروه پژوهشی رنگ‌دانه‌های معدنی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۱۱/۸

چکیده

در این پژوهش نانو ذرات اکسید آهن و نانوکامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس به روش هم رسوبی در محیط آبی در اتمسفر نیتروژن سنتز شدند. جهت سنتز اکسید آهن از آمونیاک و اتیلن دی آمین به عنوان رسوب‌دهنده استفاده شد و اثر Tween80 به عنوان عامل اصلاح‌کننده سطح بر شکل ذرات حین سنتز بررسی شد. بررسی‌های ساختاری، ریزساختاری، خواص مغناطیسی، نوری و رنگی نمونه‌ها به ترتیب به وسیله UV-Vis، VSM، TEM، SEM، XRD و CIE lab انجام شد. جهت بررسی تشکیل پیوند از FT-IR استفاده شد. به جهت معرفی رنگ‌دانه نانوکامپوزیتی اکسید آهن-اکسید مس سنتز شده، خواص متعدد فوتوکاتالیستی، مغناطیسی و رنگی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی‌های ساختاری تشکیل Fe_3O_4 را برای نمونه‌های اکسید آهن و تشکیل فازهای Fe_3O_4 و CuO را برای نمونه‌ی کامپوزیتی تایید کرد. اندازه بلورک‌ها به روش شرر برای نمونه Fe_3O_4 حدود ۷ nm و برای نمونه‌ی $CuO - Fe_3O_4$ ۵ nm محاسبه شد. بررسی تصاویر SEM نشان از کروی و یکنواخت بودن نانوذرات مغناطیسی تشکیل شده با اتیلن دی آمین و آمونیاک داشت. تصاویر TEM نمونه کامپوزیتی تشکیل نانوکامپوزیت به صورت هسته-پوسته با اندازه ذرات ۱۲-۱۵ nm را تایید کرد. آزمون VSM نمونه‌های اکسید آهن و کامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس در هر دو مورد خاصیت سوپر پارامگناطیس با مقادیر اشباع مغناطیسی به ترتیب ۶۰ و ۴۰ emu/g نشان داد. بررسی خصوصیات رنگی نشان از تشکیل رنگ‌دانه با افزودن اکسید مس در نانوکامپوزیت و ایجاد رنگ در محدوده قهوه‌ای دارد.

واژه‌های کلیدی: نانو رنگ‌دانه مغناطیسی، نانو ذرات Fe_3O_4 ، روش هم رسوبی، نانو کامپوزیت $CuO - Fe_3O_4$.

Synthesis of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -CuO Magnetic Nanopigments by Precipitation Method

Z. Dastjerdi¹, A. M. Aarabi^{2*}, M. Shafiee Afarani¹, E. Ghasemi²

1- Department of Materials Engineering, University of Sistan and Baluchestan, P. O. Box: 9816745845, Zahedan, Iran

2- Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran,

Received: 17-04-2017

Accepted: 22-10-2017

Available online: 28-01-2018

Abstract

In the present research, Fe_3O_4 nanoparticles and Fe_3O_4 -CuO nanocomposite were synthesized by Co-precipitation method under N_2 atmosphere in aqueous media. Ammonia and ethylenediamine were used as precipitation agents and Tween 80 as surface modifier. Structural, morphological, magnetic, color and optical properties were studied using XRD, SEM, TEM, VSM, CIE lab and UV-Vis spectrometer, respectively. XRD results showed the Fe_3O_4 phase in iron oxides samples and Fe_3O_4 and CuO phases in iron oxide-copper oxide nanocomposite solely. Increase the uniformity of spherical nano magnetite particles was shown by SEM images in the sample synthesized by Tween80 and ethylenediamine. The average crystallite size of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -CuO samples was 7 and 5 nm, respectively. VSM results showed that the Fe_3O_4 nanoparticles and Fe_3O_4 -CuO nanocomposites were superparamagnetic with 60 and 40 emu/g magnetization, respectively. Band gap of nanocomposites was estimated about 2.85 eV. TEM micrographs showed that core-shell nanoparticles can be obtained with the size of 12-15 nm. Moreover, color properties showed the increase of hue and chroma values in Fe_3O_4 -CuO nanocomposites indicated the formation of brown inorganic pigments. J. Color Sci. Tech. 11(2018), 287-295©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Magnetic nanopigments, Fe_3O_4 nanoparticles, Precipitation method, Fe_3O_4 -CuO nanocomposites.

۱- مقدمه

نانورنگ‌دانه‌های اکسید آهن به دلیل غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی، هزینه تولید نسبتاً پایین، زیست‌سازگاری و تنوع رنگی (زرد، نارنجی، قرمز، قهوه‌ای تا سیاه) مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۱]. نانو ذرات اکسید آهن به دلیل برخورداری از خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی منحصر به فرد که در حضور میدان مغناطیسی خارجی از خود نشان می‌دهند [۲] که به طور گسترده در صنعت و پزشکی کاربرد دارند [۳]. برخی از این کاربردها عبارتند از: استفاده به عنوان رنگ‌دانه مغناطیسی [۱]، پرنترهای مغناطیسی، روش گرما درمانی و حس‌گرهای زیستی، تصویربرداری (MRI)، سیستم‌های دارورسانی (DDS) [۴-۶]، تشخیص و درمان سرطان، تشخیص تصلب شراین، آب‌بندی، صافی، روان‌کننده‌ها، لوح فشرده‌هایی با ظرفیت ذخیره‌سازی بالا [۴-۶]، تجزیه و سنجش مغناطیسی، در سیستم‌های خنک‌کننده جهت انتقال حرارت به عنوان مثال در بلندگوها، ترانسفورماتور قدرت بالا، ادوات نوری مغناطیسی [۹-۱۱] حذف آلاینده‌ها از آب [۱۰، ۱۱].

این نانو ذرات خاصیت سوپر پارامغناطیسی دارند یعنی پس از حذف میدان مغناطیسی، در آنها هیچ‌گونه خاصیت مغناطیسی باقی نمی‌ماند [۱۰، ۱۱]. امروزه استفاده از کامپوزیت‌های مغناطیسی جهت حذف مواد رنگزا از محیط‌های آبی به دلیل سهولت جمع‌آوری نانو ذرات نیز مورد توجه می‌باشد [۱۰].

جهت سنتز نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن در اتمسفر کنترل‌شده، روش‌های مختلفی از جمله روش هم-رسوبی [۱۱]، هیدروترمال [۱۱]، سل-ژل [۱۲] و روش سالوترمال [۱۳] استفاده می‌شود. از میان این روش‌ها روش هم‌رسوبی ساده‌تر و ارزان‌تر است. کنترل اندازه ذرات مغناطیسی و یکنواخت بودن آنها از اهمیت زیادی در کاربرد به عنوان رنگ‌دانه برخوردار است، جهت رسیدن به این نتیجه ذرات اکسید آهن در حضور عامل فعال‌کننده سطحی Tween80 سنتز شده و ذرات ریزتر و یکنواخت‌تری ایجاد شدند. با وجود مطالعات زیادی که در زمینه سنتز نانو ذرات اکسید آهن انجام شده است ولی استفاده از اتیلن دی آمین به عنوان عامل رسوب‌دهنده در سنتز و همچنین تشکیل نانو کامپوزیت $\text{CuO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ با این اندازه ذرات به عنوان نوآوری پژوهش حاضر مطرح است. تنها مورد گزارش شده از تشکیل نانو کامپوزیت $\text{CuO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ به صورت پوسته- هسته توسط رجبی و همکارانش [۱۴] انجام شده است که اندازه ذرات پوسته-هسته با توجه به تصاویر TEM را 350 nm گزارش کرده است. در این تحقیق اندازه نانوذرات کامپوزیتی $15-12 \text{ nm}$ مشاهده شده است.

۲- بخش تجربی

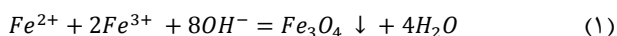
۲-۱- مواد اولیه

فریک کلرید هگزاهایدرات ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، فروکلرید تتراهیدرات

۲-۲- روش کار

ذرات مغناطیسی با روش هم‌رسوبی سنتز شدند. $1,0812 \text{ g}$ از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را با $0,398 \text{ g}$ از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، در اتمسفر نیتروژن با 100 ml آب در بالن سه دهانه مخلوط شد. در حالی که این مواد با هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شد عامل فعال‌کننده سطح Tween 80 به محلول اضافه شد. پس از حل شدن مواد در آب، محلول بدست آمده توسط شوف بالن حرارت داده شد و در دمای 50°C آمونیاک (یا اتیلن دی آمین) به صورت قطره قطره افزوده شد، تا رسوب سیاه‌رنگی بدست آید و به مدت 30 min در دمای 50°C هم زده شد.

واکنش شیمیایی انجام شده در فرمول ۱ ارائه شده است.



رسوب به دست آمده با آب مقطر دو بار تقطیر شستشو گردید تا یون‌های اضافی از نمونه خارج شود.

جهت سنتز نمونه‌ی کامپوزیتی پس از به دست آمدن اکسید آهن به صورت درجا، اکسید مس روی آن سنتز شد. بدین منظور سوسپانسیون اکسید آهن سنتز شده در 90 ml آب معلق گردید و $0,3632 \text{ g}$ استات مس، 5 ml اسید استیک و $0,008 \text{ g}$ PVP به آن اضافه شد و در دمای 75°C به خوبی هم‌زده شد. سپس 10 ml محلول 50 g/l NaOH به مواد اضافه شد تا رسوب اکسید مس روی اکسید آهن تشکیل گردد. نمونه نهایی با آب مقطر و به کمک سانتریفوژ 4 بار شسته شد. شکل ۱ تصویر نمونه نانو کامپوزیتی سنتز شده قبل از شستشو و پایداری را نشان می‌دهد.

۲-۳- روش دستگاهی

جهت آنالیز ساختاری و تعیین نوع فاز از الگوی پراش پرتو X، XRD ساخت شرکت Bruker، مدل D8 advance، به منظور آنالیز ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (شرکت LEO مدل UK 1445VP)، جهت اندازه‌گیری گاف انرژی از طیف‌سنج UV-Vis (شرکت Agilent مدل Carry60)، جهت تعیین انرژی پیوندهای شیمیایی نانو ذرات از دستگاه طیف‌سنج FT-IR مدل Plus 460 ساخت شرکت JASCO، برای بررسی دقیق‌تر شکل و اطمینان از تشکیل نانو کامپوزیت به صورت پوسته - هسته از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل Zeiss-EM10C-100 KV

1- Polyoxyethylenesorbitan monooleate

۳- نتایج و بحث

شکل ۲-الف و ب الگوی پراش پرتو X نمونه اکسید آهن سنتز شده در حضور آمونیاک و اتیلن دی‌آمین و بدون حضور عامل فعال‌کننده سطح را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود فاز مگنتیت با کارت استاندارد شماره (۰۴۱۷-۰۷۹-۰۱) فاز غالب است. پهن شدن پیک نشان‌دهنده وجود بلورک‌های نانومتری است. با استفاده از رابطه شرر ($d=0.9\lambda/\beta\cos\theta$) اندازه نانوذرات حدود ۷ nm برای نمونه رسوب داده شده به وسیله اتیلن دی‌آمین و ۸ nm برای نمونه رسوب داده شده توسط آمونیاک، تخمین زده شد.

شکل ۲-ج الگوی پراش پرتو X نمونه کامپوزیت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود علاوه بر فاز مگنتیت، فاز CuO با کارت استاندارد (۱۵۴۸-۰۴۸-۰۰) نیز تشکیل شده است.

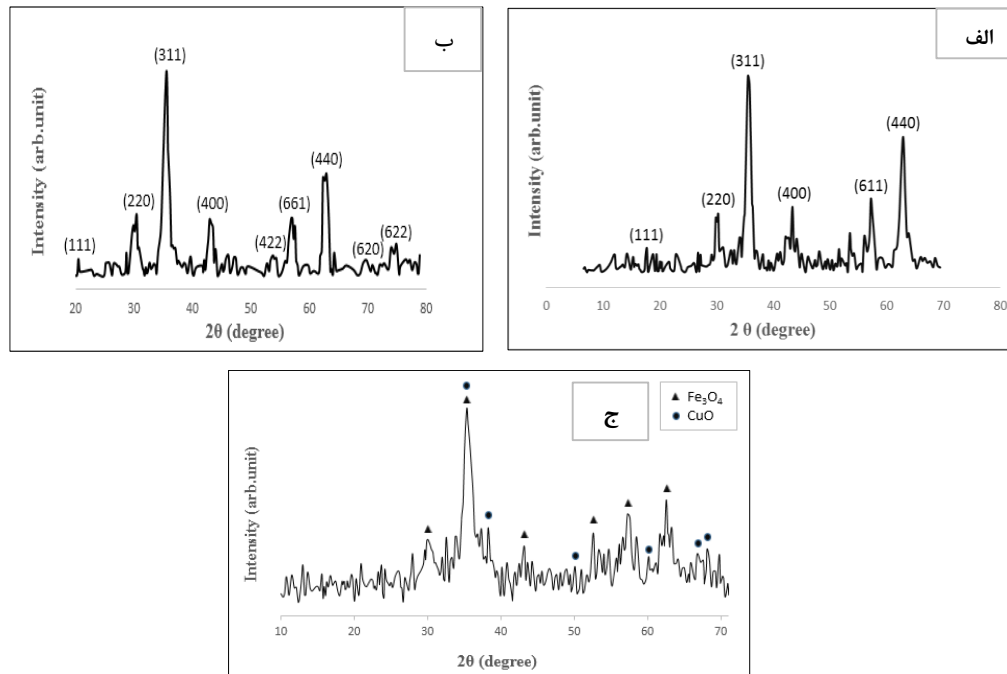
تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM، نمونه‌های اکسید آهن سنتز شده با آمونیاک و اتیلن دی‌آمین و نمونه نانو کامپوزیت به ترتیب در شکل ۳-الف و ب، نمونه اکسید آهن رسوب داده شده به وسیله آمونیاک و در حضور Tween80 در شکل ۳-ج و نمونه نانوکامپوزیت در حضور Tween80 در شکل ۳-د آمده است.

ساخت کشور آلمان، جهت آزمون رنگ‌سنجی CIE lab از دستگاه konica minolta مدل cs-2000 و برای بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی از راکتور UV ساخته شده در دانشگاه سیستان و بلوچستان استفاده شد. خاصیت مغناطیسی نانوذرات نیز توسط دستگاه VSM ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان ایران اندازه‌گیری شد.

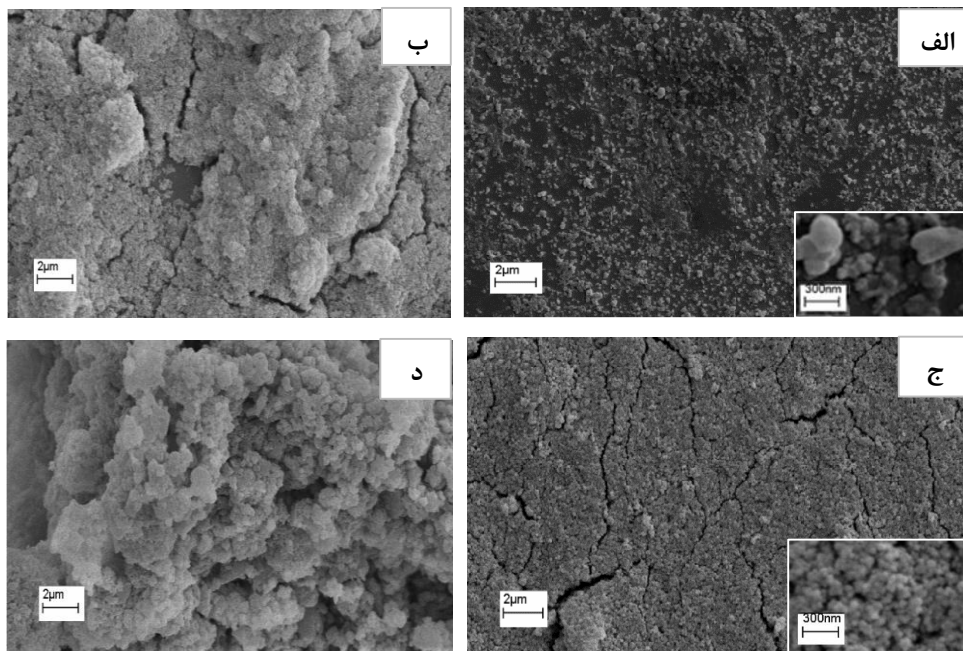
جهت انجام آزمایش‌های XRD و SEM و VSM و TEM رسوب بدست آمده در خشک‌کن الکتریکی در دمای 50°C به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. جهت بررسی رئولوژی نمونه‌ها و اندازه‌گیری گاف انرژی، رسوب در آب و با استفاده از امواج فراصوت مجدداً پراکنده گردید.



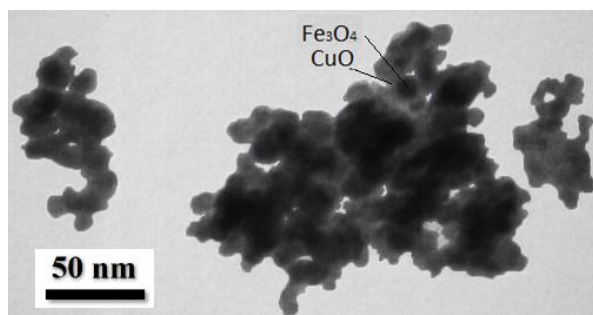
شکل ۱: تصویر نمونه کامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس و رفتار مغناطیسی تحت میدان آهن‌ربا.



شکل ۲: الگوی پراش XRD، الف) اکسید آهن سنتز شده با آمونیاک، ب) اکسید آهن سنتز شده با اتیلن دی‌آمین و ج) نانو کامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس.



شکل ۳: تصاویر SEM، الف) اکسید آهن سنتز شده با آمونیاک، ب) اکسید آهن سنتز شده با اتیلن دی آمین، ج) اکسید آهن سنتز شده با آمونیاک در حضور Tween80 و د) نانو کامپوزیت اکسید آهن- اکسید مس.



شکل ۴: تصویر TEM نمونه‌ی نانو کامپوزیت اکسید آهن/اکسید مس.

SEM گرفته شده شکل دقیق نانو ذرات کامپوزیتی سنتز شده به دست نیامد، بنابراین برای اطمینان از تشکیل هسته - پوسته و بررسی دقیق تر شکل نمونه کامپوزیتی نیاز است، تصویر TEM بررسی شود.

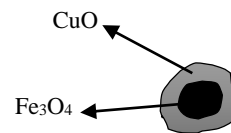
با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM نمونه نانو کامپوزیتی اکسید آهن- اکسید مس، به نظر می‌رسد روش نشستن ذرات اکسید مس بر روی ذرات اکسید آهن اولیه به حالت پوسته- هسته باشد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، اکسید آهن نقش هسته و اکسید مس نقش پوسته را بازی می‌کند، با نرم‌افزار Image J ذرات اندازه‌گیری شدند، اندازه ذرات Fe_3O_4 ، یا به

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در هر چهار نمونه ذرات شبه‌کروی تقریباً یکنواختی تشکیل و به دلیل غلظت بالا و سطح ویژه بالای ذرات به دلیل ماهیت نانویی، نمونه‌ها توده شده‌اند. نانوذرات سنتز شده با اتیلن دی آمین نسبت به آمونیاک ریزتر و یکنواخت‌تر شده است (شکل ۳- الف و ب). شکل ۳- الف و ج نمونه اکسید آهن سنتز شده با آمونیاک را نشان می‌دهد نمونه ج در حضور عامل فعال‌کننده سطح سنتز شده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور عامل فعال سطح به دلیل کاهش انرژی سطحی، ذرات ریزتر و یکنواخت‌تر شده و میانگین اندازه ذرات اندازه‌گیری شده توسط نرم‌افزار Image J، از ۴۰ به ۲۰ nm کاهش پیدا کرده است. از تصاویر

شکل ۷-الف و ب به ترتیب نمودارهای VSM نمونه اکسید آهن و نانو کامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس سنتز شده را نشان می‌دهد، همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو نمونه رفتار سوپر پارامغناطیسی داشته و فاقد حلقه هیستریزس هستند. مقادیر اشباع مغناطیسی دو نمونه مذکور به ترتیب برابر 60 و 40 emu/g به دست آمد. همان‌طور که انتظار می‌رود، تشکیل پوسته اکسید مس روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به تضعیف خاصیت مغناطیسی منجر شده است ولی مقدار اشباع مغناطیسی به دست آمده 40 emu/g همچنان مقدار قابل قبولی است. نتایج مشابهی برای نانوذرات اکسید آهن که با عامل فعال‌کننده سطح در چند مرحله جهت پایداری گزارش شده است [۲].

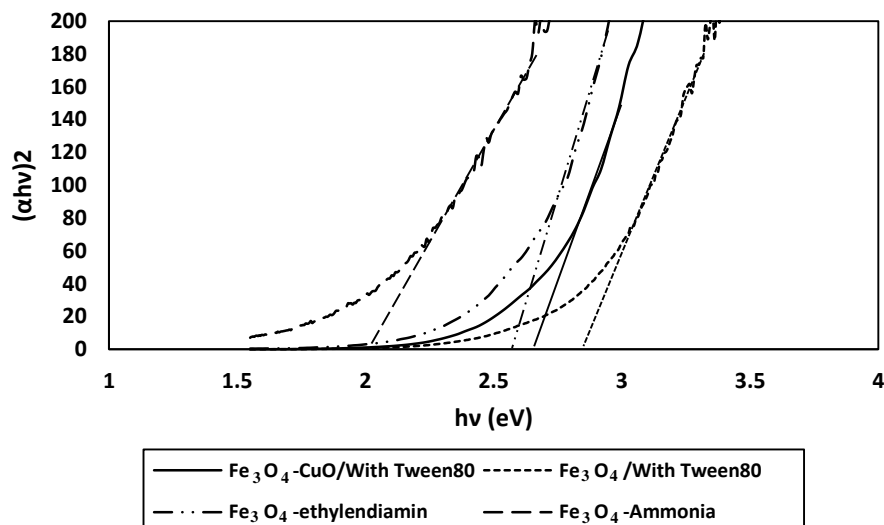
طیف تبدیل فوریه زیر قرمز FT-IR در نمونه سنتز شده با اتیلن دی آمین و نانو کامپوزیت اکسید آهن اکسید مس در شکل ۸-الف و ب آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نوارهای جذبی واقع در $3421,73$ و $3422,50 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند O-H در آب مرتبط است [۱۷، ۱۸]. پیک‌های واقع در $1622,95$ و $1620,30 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند H-O-H در آب است [۱۷]. پیک‌های واقع در محدوده 400 تا 600 cm^{-1} مربوط به انرژی پیوند Fe-O و CuO [۲]، پیک‌های موجود در $2923,97$ و $2922,20 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به CH_2 هستند. پیک‌های محدوده $1036,75$ و پیک‌های محدوده 1430 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوند CO_2 و C-O است [۱۹، ۲۰].

عبارتی قطر هسته بین 6 تا 10 nm ، اندازه ذرات CuO، بین 4 تا 6 nm و اندازه کل ذره پوسته-هسته بین 12 تا 15 nm محاسبه شد. در شکل ۵ تصویر شمایی از هسته-پوسته مغناطیسی تشکیل شده آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اکسید آهن نقش هسته و اکسید مس نقش پوسته را بازی می‌کند.

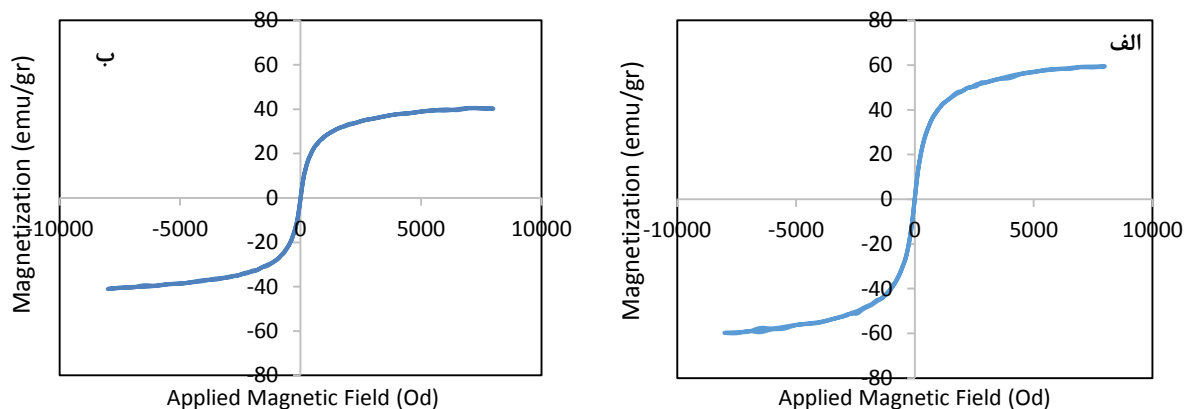


شکل ۵: تصویر شمایی نانوکامپوزیت پوسته/هسته.

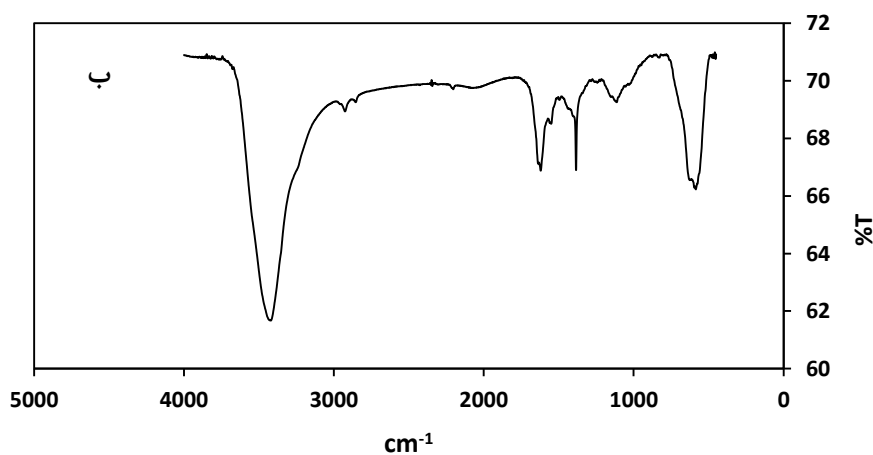
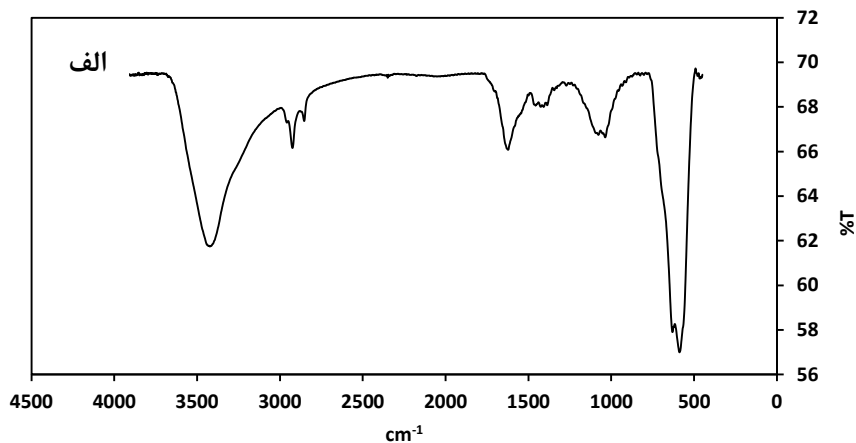
جهت محاسبه گاف از طیف UV-Vis و رابطه تاک $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n$ استفاده گردید [۱۴، ۱۵]. گاف نوار نمونه‌های سنتز شده در شکل ۶ آمده است. انرژی گاف نوار برای دو نمونه سنتز شده با آمونیاک و اتیلن دی آمین، بدون حضور عامل فعال‌کننده سطح به ترتیب برابر 2 و $2,6$ به دست آمد. بیشتر بودن گاف نوار برای نمونه سنتز شده با اتیلن دی آمین در مقایسه با آمونیاک، بر ریزتر بودن ذرات دلالت دارد [۱۵، ۱۶]. انرژی گاف نوار با افزودن عامل فعال‌کننده سطحی حین سنتز افزایش پیدا کرده و ذرات ریزتر شده‌اند. انرژی گاف نوار دو نمونه اکسید آهن و نانو کامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس در حضور عامل فعال‌کننده سطح Tween80 به ترتیب $2,85$ و $2,7$ eV به دست آمد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با کامپوزیت شدن اندازه ذرات بزرگ‌تر شده و انرژی گاف نوار کمتر شده است.



شکل ۶: انرژی گاف نوار نمونه‌های سنتز شده.



شکل ۷: نتایج VSM الف) نمونه‌ی اکسید آهن سنتز شده با اتیلن دی آمین و ب) نانوکامپوزیت اکسید آهن- اکسید مس.

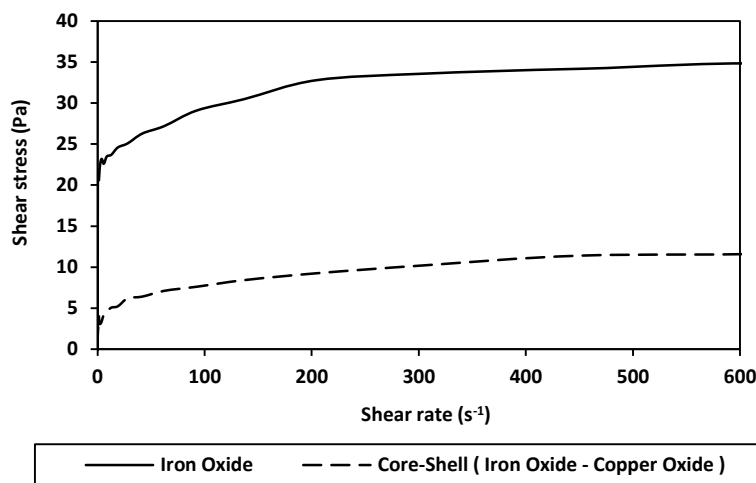


شکل ۸: تبدیل فوریه زیر فرمز FT-IR، الف) نمونه اکسید آهن سنتز شده با اتیلن دی آمین و ب) نمونه کامپوزیتی اکسید آهن- اکسید مس.

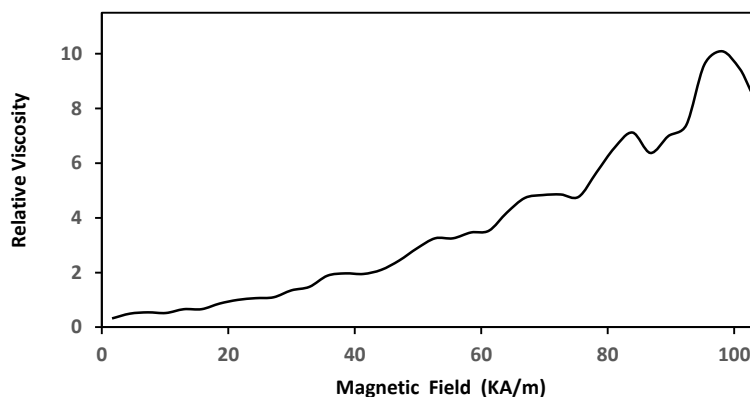
مغناطیسی عکس‌العمل نشان داده و گرانیوی افزایش یافته است. این امر ناشی از تشکیل ساختارهای زنجیره‌ای نانو ذرات است، هرچه شدت میدان افزایش می‌یابد طول این زنجیره‌ها افزایش می‌یابد، چون توزیعی از اندازه ذرات وجود دارد، در شدت میدان کم، ذرات بزرگ و در شدت میدان بزرگ، ذرات کوچک‌تر نیز به زنجیره می‌پیوندند، این عمل تا جایی ادامه پیدا می‌کند که ذره‌ای نمی‌ماند که به سیستم ناپیوسته باشد، در این مرحله نمونه به حد افزایش گرانیوی می‌رسد و از آن به بعد به علت جدایش ایجاد شده در سیال گرانیوی کاهش می‌یابد.

1- shear-thinning

نتایج رئولوژی دو نمونه‌ی نانو ذرات اکسید آهن و پوسته-هسته در شکل ۹ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو نمونه رفتار روان برشی^۱ را نشان می‌دهند زیرا کوچک بودن ذرات باعث افزایش نیروهای سطحی و واکنش متقابل بین آنها شده است. در نمونه‌ی پوسته - هسته به دلیل درشت‌تر شدن ذرات، واکنش متقابل بین ذرات، کمتر شده و سیال زودتر تحت تنش برشی تسلیم می‌شود، نتایج VSM که بیانگر کاهش اشباع مغناطیسی ذرات کامپوزیت است، کاهش خاصیت رئولوژی را تایید می‌کند. اثر مگنتوویسکوز برای نمونه اکسید آهن به خوبی دیده می‌شود (شکل ۱۰). با افزایش شدت میدان گرانیوی نسبی افزایش می‌یابد. این نمودار نشان می‌دهند که نانو ذرات اکسید آهن تحت القای



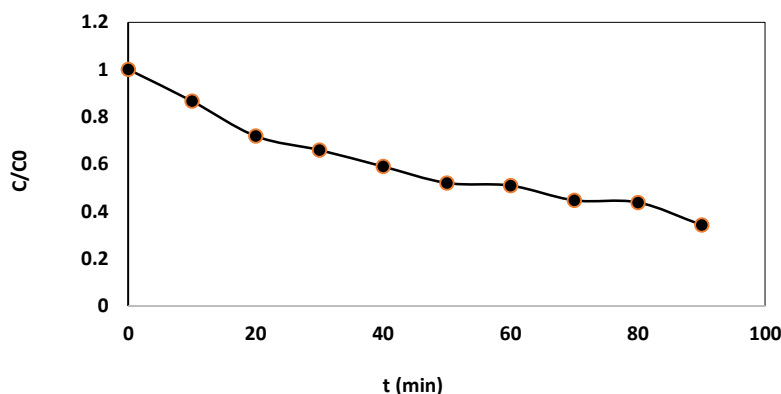
شکل ۹: نمودار تنش برشی برحسب سرعت برش نمونه‌های اکسید آهن و پوسته-هسته.



شکل ۱۰: اثر مگنتوویسکوز در اکسید آهن.

با توجه به این که متیل نارنجی آنیونی است، سازوکار واکنش بدین صورت است: حفره ایجاد شده در ماده فوتوکاتالیستی بر اثر برانگیخته شدن الکترون در نتیجه تابش، با متیل نارنجی واکنش داده و باعث اکسایش متیل اورانژ و تجزیه آن به CO_2 و H_2O می شود. در انتها نمونه ها از منظر خصوصیات رنگی مقایسه شدند که مقادیر a^* ، b^* ، C ، L^* و h آنها در جدول ۱ آمده است. همان طور که در جدول مشاهده می شود با تشکیل نانوکامپوزیت، عدد فام رنگ افزایش پیدا می کند که این به منزله تغییر ماهیت مشخصه رنگی نمونه از سیاه به حالت رنگین است که مقادیر a^* و b^* محدوده رنگ قهوه ای را نشان می دهد. به عبارت دیگر سیال نانوکامپوزیت مغناطیسی ایجاد شده علاوه بر دیگر خواص مطلوب مغناطیسی و رنگبری، رنگدانه معدنی نیز محسوب می شود.

اثر فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت اکسید آهن- اکسید مس بررسی شده و نتایج آن در نمودار شکل ۱۱ آمده است. جهت بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی از متیل نارنجی به عنوان ماده رنگزا استفاده شده است. متیل نارنجی ترکیبی شیمیایی با فرمول $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ است که به دلیل حضور گروه SO_3 محلول در آب است. همان طور که مشاهده می شود در مدت زمان ۹۰ دقیقه تحت نور فرابنفش، ۶۰٪ از متیل نارنجی توسط نانوکامپوزیت مورد نظر حذف شده است، شیب نمودار نشان می دهد با ادامه آزمون حذف بیشتر متیل اورانژ اتفاق می افتد. حسن استفاده از فوتوکاتالیست های مغناطیسی این است که پس از حذف آلاینده ها می توان این نانوذرات را با اعمال میدان مغناطیسی از محیط خارج کرد. نمودار $(\log \frac{C}{C_0} - t)$ خطی بود پس واکنش تجزیه متیل نارنجی درجه ۱ است و رابطه آن به صورت $\frac{C}{C_0} = \exp(-kt)$ است.



شکل ۱۱: اثر فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس.

جدول ۱: نتایج رنگ سنجی CIE lab.

h	C	b*	a*	L*	نمونه
۴۸,۱۸	۷,۴۱	۵,۵۲	۴,۹۴	۱۹,۸۲	Fe_3O_4 -ammonia
۵۱,۶۲	۷,۲۴	۵,۶۷	۴,۴۹	۲۶,۷۷	Fe_3O_4 -ethylendiamin
۵۹,۷۲	۱۰,۲۱	۸,۸۲	۵,۱۵	۲۰,۰۵	Core-Shell Fe_3O_4 -CuO

نتیجه‌گیری

برشی را برای هر دو نمونه اکسید آهن و نانو کامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس را نشان داد. این رفتار برای نمونه کامپوزیتی به دلیل پوشیده شدن توسط پوسته اکسید مس کمتر است. خاصیت فوتوکاتالیستی برای نمونه کامپوزیتی بررسی شد و بعد از ۹۰ min تحت UV، ۶۰٪ از متیل نارنجی مورد نظر حذف شد، بنابراین می‌توان از این ماده به عنوان فوتوکاتالیست مغناطیسی استفاده کرده و پس از تصفیه با اعمال میدان، ذرات مغناطیسی را جمع کرد. با توجه به این که ذرات حاصل از سنتز در تمامی نمونه‌ها ریز هستند و دارای خاصیت مغناطیسی مطلوبی هستند می‌توان از آنها به عنوان رنگ‌دانه‌ی مغناطیسی با رنگ قهوه‌ای تیره استفاده کرد.

به طور کلی روش رسوب از نمک فلزی با استفاده از فعال‌کننده سطحی، روشی ساده و ارزان برای سنتز ذرات نانومتری اکسید آهن است. نتایج SEM نشان داد، حضور عامل فعال سطح حین سنتز باعث یکنواختی و ریزتر شدن ذرات از ۴۰ به ۲۰ nm می‌شود، همچنین استفاده از اتیلن دی آمین به جای آمونیاک به عنوان رسوب‌دهنده در سنتز باعث ایجاد نانوذرات ریزتری شده است. نتایج XRD و SEM و مقدار انرژی گاف نوار کاهش اندازه ذرات Fe_3O_4 را تایید می‌کنند. نتایج TEM نانوکامپوزیت سنتز شده، نشان داد که شکل نانوکامپوزیت اکسید آهن-اکسید مس، هسته-پوسته، کروی با اندازه ذرات کامپوزیتی ۱۵-۱۲ nm است. بررسی رئولوژی، رفتار روان

۵- مراجع

۱. م. م. علیزاده هنجنی، ا. قاسمی، م. صفی، تأثیر دما و جو واکنش هم‌رسوبی بر ویژگی‌های مغناطیسی و رنگی نانوذرات اکسید آهن. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۱) ۶(۳۴۷-۳۵۳).
2. T. Guo, X. Bian, Ch. Yang, A new method to prepare water based Fe_3O_4 ferrofluid with high stabilization. *Phys. A*. 438(2015), 560-567.
3. E. Ghasemi, A. Mirhabibi, M. Edrissi, Synthesis and rheological properties of an iron oxide ferrofluid. *J. Magn. Mater. 320*(2008), 2635-2639.
4. J. B. Mamania, A. J. Costa-Filho, D. R. Cornejo, E. D. Vieira, L. F. Gamarra, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid. *Mater. Charact.* 81(2013), 28-36.
5. H. E. Ghandoor, H. M. Zidan, Mostafa M.H. Khalil, M. I. M. Ismail, Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7(2012), 5734-5745.
6. L. Zhou, J. Yuan and Y. Wei, Core-shell structural iron oxide hybrid nanoparticles: from controlled synthesis to biomedical applications. *J. Mater. Chem.* 21(2011), 2823-2840.
7. I. A. Martinez, M.A. G. Lobato and D. L. Perry, Study of the properties of Iron Oxide Nanostructures, *Research in Nanotechnology Developments*, 2009.
8. J. A. Lopez, F. González, F. A. Bonilla, G. Zambrano, M. E. Gómez Synthesis and Characterization of Fe_3O_4 Magnetic Nanofluid. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Mater.* 30(2010), 60-66.
9. M. Bahraei, M. Flow and heattransfer characteristics of magneticnanofluids: Areview, *J. Magn. Mater.* 374(2015), 125-138.
۱۰. ط. پورصباری، م. حسنی سعیدی، جداسازی مغناطیسی مواد رنگ‌زا از محیط‌های آبی. نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ. (۱۳۹۰) ۱، ۳۳-۴۰.
11. S. Ahmadi, C.-H. Chia, S. Zakaria, K. Saeedfar, N. Asim, Synthesis of Fe_3O_4 nanocrystals using hydrothermal approach. *J. Magn. Mater.* 324 (2012), 4147-4150.
12. K. Raja, S. Verma, S. Karmakar, S. Kar, S. J. Das, K. S. Bartwal, Synthesis and characterization of magnetite nanocrystals. *Cryst. Res. Technol.* 46(2011), 497-500.
13. G. Gao, R. Shi, W. Qin et al., Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 45 (2010), 3483-3489.
14. S. K. Rajabia, Sh. Sohrabzadeh, S. Ghafourian, Fabrication of $Fe_3O_4@CuO$ core-shell from MOF based materials and its antibacterial activity. *J. Solid State Chem.* 244(2016), 160-163.
15. K. Sattler, The energy gap of cluster nano particles, and quantum dots chapter 2(2002), 62-72
16. N. ghobadi, band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *International nano letters.* 40089(2013), 3:2.
17. H. Tju, A. Taufik, and R. Saleh, Adsorption of methylene blue using $Fe_3O_4/CuO/ZnO/$ nanographene platelets (NGP) composites with various NGP concentration. *J. Phys. Conference Ser.* 776, 2016, 012019.
18. H. Fatimah M. Zaid, C. F. Kait, M. I. Abdul Mutalib, Preparation and characterization of Cu-Fe/TiO₂ Photocatalyst for visible light deep desulfurization. *Malaysian J. Anal. Sci.* 20 (2016), 713 - 725.
19. X. Zhang, a G. Wang, M. Yang, Y. Luan, W. Dong, R. Dang, H. Gao and J. Yu, Synthesis of $Fe_3O_4-CuO@meso-SiO_2$ Nanostructure as a Magnetically Recyclable and Efficient Catalyst for Styrene Epoxidation. *Catal. Sci. Technol.* (2014).
20. E. Gražėnaitė, J. Kiuberis, A. Beganskienė, J. Senvaitienė, A. Kareiva, XRD and FTIR characterisation of historical green pigments and their lead-based glazes. *Chemija.* 25 (2014), 199-205.