



تأثیر دما و مقدار نیترات بیسموت بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و فوتوکاتالیزوری فریت بیسموت

لیلا اسمعیلی، احمد قلی‌زاده*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

(دریافت مقاله: ۹۶/۱۱/۳۰، نسخه نهایی: ۹۷/۲/۲۲)

چکیده: در این پژوهش، تأثیر دما و مقدار نیترات بیسموت بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و فوتوکاتالیزوری نانوذرات چندفروئی فریت بیسموت تهیه شده به روش سیترات نیترات بررسی شده‌اند. ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی در دمای اتاق بررسی شد. تحلیل الگوهای XRD و داده‌های FTIR نشان داد که فاز خالص فریت بیسموت فقط با ثابت ماندن مقدار مول نیترات بیسموت در محلول و در دمای 650°C به دست می‌آید. براساس نتایج مغناطیسی و فوتوکاتالیزوری نیز روشن شد که حضور فازهای ناخالصی سبب بوجود آمدن رفتار فرومغناطیسی قوی در نمونه‌ها می‌شود، اما تأثیر منفی بر ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری فریت بیسموت دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات؛ فریت بیسموت؛ روش سیترات؛ ویژگی‌های ساختاری؛ مغناطیسی و فوتوکاتالیزوری.

مقدمه

یکی از دیدگاه‌های امید بخش برای موادی با ابعاد کوچک و کارایی بالا، حضور ویژگی‌های فیزیکی مختلف در یک ماده است. فریت‌ها به چهار دسته فریت اسپینل [۱]، فریت ششگوشی [۲]، فریت گارنت [۳] و فریت پروسکایت [۴] تقسیم می‌شوند. از این چهار گروه فریت، کاربردهای فراوانی برای فریت‌های پروسکایت گزارش شده است که فریت بیسموت از این گروه به دلیل داشتن کاربردهای چندفروئی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. چندفروئی‌ها برای نخستین بار در سال ۱۹۹۴ بررسی شدند [۵]. مواد چندفروئی موادی هستند که در یک فاز بیش از یک پارامتر نظم فروئی از خود نشان می‌دهند. پارامترهای نظم فروئی شامل فروالکتریک، فرومغناطیسی، کشسانی و فروتوروئید هستند. از نظر فیزیکی، همزیستی نظم فروالکتریک و فرومغناطیسی مشکل است. نظم فروالکتریک به اربیتال‌های d خالی کاتیون‌ها وابسته است، در حالی که رفتار فرومغناطیسی به اربیتال‌های d نیمه‌پر آن‌ها

وابستگی دارد. در این گونه مواد نظم فرومغناطیسی را می‌توان با استفاده از میدان مغناطیسی و نظم فروالکتریک را با استفاده از میدان الکتریکی تغییر داد.

بررسی BiFeO_3 با احتمال داشتن ویژگی چندفروئی از سال ۱۹۵۹ شروع شد [۶] و در سال ۲۰۰۳ ویژگی‌های غیر منتظره‌ی الکتریکی و مغناطیسی آن به عنوان یک چندفروئی در نمونه‌ی لایه نازک گزارش شد [۷]. ساختارهای پروسکایت با فرمول عمومی ABO_3 مانند REMnO_3 ، BiFeO_3 ، RECrO_3 (عنصر خاکی کمیاب $\text{RE} =$) یکی از بزرگترین گروه‌های مواد چندفروئی را تشکیل می‌دهند. [۸، ۹]. $\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$ از نظر ساختاری دارای ساختار پروسکایت لوزی‌رخ، با گروه فضایی $R3c$ است. BFO در زیر دمای نیل دارای ساختار اسپین چرخان با طول موج ۶۲ nm در راستای محور $[110]_H$ است که این امر منجر به صفر شدن مغناطش کل در این ساختار می‌شود و علت اصلی ناکارآمدی این نمونه در کاربردهای عملی است [۱۰]. از این رو پژوهش‌های

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۰۸۱۶۷۸۱، نمابر: ۰۲۳۳۵۲۲۰۹۰، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

بسیاری پیرامون بهبود ویژگی‌های مغناطیسی این ترکیبات انجام شده است. BFO مهمترین ماده چندفروبی تک فاز است که لایه نازک این ماده با قطبش اشباع $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ از نظر مغناطیسی یک پادفرومغناطیس ضعیف با گشتاور مغناطیسی $8-9 \text{ emu}/\text{cm}^3$ است [۱۱]. بررسی‌ها نشان داده است که نظم مغناطیسی این ترکیبات نتیجه برهمکنش تبادل اسپینی اربیتال نیمه پر d کاتیون Fe^{3+} است [۴، ۱۲].

نانوذرات BFO به روش استاندارد سل‌ژل تهیه شده‌اند [۱۳]. محلول‌های اولیه شامل اتیلن گلیکول با غلظت‌های 0.3 molL^{-1} ، 0.4 molL^{-1} ، 0.5 molL^{-1} به عنوان حلال در دمای 500°C تا 600°C گرمادهی شدند. نتایج نشان داد که غلظت اتیلن گلیکول و دمای گرمادهی مسؤول همگنی محلول هستند، اما افزایش آنها ملاک تشکیل فاز خالص نیست. بهترین نمونه با غلظت 0.4 molL^{-1} اتیلن گلیکول در همه دماهای گرمادهی به دست آمد. با افزایش غلظت، اندازه نانو ذرات افزایش یافت و نمونه‌ها در غلظت 0.4 molL^{-1} دارای ساختار یکنواخت و کپهای بودند. بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت بیسموت نشان داد که پس از ۸ ساعت، ۹۰ درصد متیل‌اورانژ ۱۵ ppm زیر تابش نور مرئی‌فرابنفش تخریب و بیرنگ شد. در ضمن، پس از قرار دادن صافی شیشه‌ای برای حذف نور فرابنفش کمتر از ۴۲۰ نانومتر بیش از ۹۰ درصد متیل‌اورانژ به مدت ۱۶ ساعت زیر تابش نور مرئی بیرنگ شد. با این وجود، وقتی نمونه فریت بیسموت کپهای برای مدت ۱۶ ساعت زیر تابش نور مرئی‌فرابنفش در pH خنثی قرار گرفت، میزان تخریب به حد اشباع ۷۰ درصد رسید که از میزان تخریب نانو ذرات در شرایط مشابه کمتر بود. این نتیجه نشان می‌دهد که سطح کاتالیزوری نانوذرات تا حد زیادی بر فعالیت کاتالیزوری آن تاثیر دارد. از آنجا که نسبت سطح به حجم با کوچکتر کردن ذرات افزایش می‌یابد، در استفاده از نانو ذرات به عنوان کاتالیزور فرایند فوتوکاتالیزوری، مولکول‌های میتل‌اورانژ به عنوان مولکولهای آلی با سطح تماس بیشتر شکسته و به ماده معدنی تبدیل می‌شوند. در نتیجه سرعت تخریب مواد آلاینده افزایش می‌یابد.

نانوذرات BFO تهیه شده به روش سل‌ژل در دمای گرمادهی 450°C رفتار فرو مغناطیسی ضعیفی را در دمای اتاق نشان داده‌اند [۱۴]. نانوذرات خالص BFO با استفاده از

روش سل-ژل در اسید تارتاریک به عنوان عامل کی‌لیت‌ساز با دمای نسبتاً کم سنتز شدند [۱۵]. نتایج نشان می‌دهد که BFO خالص با ساختار لوزی‌رخ و گروه فضایی $R3c$ را می‌توان با خشک کردن سریع در دمای 500°C با اسید تارتاریک به دست آورد. موفقیت در تهیه فریت بیسموت خالص ممکن است بخاطر تشکیل کمپلکس‌های چند هسته‌ای پیوندهای فلزی متجانس در سیستم اسید تارتاریک باشد. نخست، اسید تارتاریک از طریق گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل به یونهای فلزی می‌چسبد که منجر به تشکیل کمپلکس پایدار چند هسته‌ای می‌شود. سپس خالص سازی در حضور اتیلن گلیکول، در دمای 140°C روی می‌دهد. سرانجام، برای تشکیل فریت بیسموت خالص، شبکه ژل تولید شده با خشک کردن در دمای 500°C ، شکسته می‌شود. در مقایسه با اسید تارتاریک، طبیعت دوپاری کمپلکس‌های سیترات، دمای بالای ضمن فرآیند احتراق خودکار و همچنین اضافه شدن مواد کربن‌دار، به ناچار باعث ایجاد فازهای ناخالصی می‌شوند. با تکرار همان روش سنتز با اسید سیتریک به جای اسید تارتاریک، ناخالصی‌ها $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ و $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ در همین دما ناگزیر ظاهر می‌شوند. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که پودر خالص BFO به دست آمده نانو ذرات یکنواخت چندوجهی-هایی با اندازه ذرات متوسط تقریباً $60-90$ نانومتر هستند. حضور اسید تارتاریک در محلول سل‌ژل، تشکیل مخلوط یون-های فلزی را تسهیل می‌کند که منجر به تشکیل نانوذرات BFO خالص با ریخت‌شناسی همگن در دمای نسبتاً کم می‌شود. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی شده در دمای اتاق، تغییرات مغناطش را با میدان اعمالی نشان می‌دهد. یک حلقه پسماند مغناطیسی معمولی برای این نمونه‌ها دیده شد که نشان دهنده رفتار فرومغناطیسی ضعیفی نانوذرات BFO در دمای اتاق و کاملاً متفاوت از رابطه خطی M-H در حالت کپهای است. پدیده فرومغناطیس مشابه نیز در لایه‌ها، نانولوله‌ها و نانوبلورک‌های BFO مشاهده شد.

الگوهای XRD نانوذرات BFO تهیه شده به روش نرم شیمی تشکیل ساختار لوزی‌رخ را نشان داد [۱۶]. اندازه بلورک نانوذرات در گستره 30 تا 50 نانومتر به دست آمد. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی رفتار فرومغناطیسی برای نانوذرات BFO را در دمای اتاق نشان داد. الگوی XRD فریت بیسموت تهیه شده

روش سیتراحتراقی تهیه شدند [۱۹]. با این حال، ناخالصی، اندازه ذرات، تراکم و همچنین پارامترهای ساخت چون دما و غلظت چالش‌هایی هستند که در ساخت نانوذرات فریت بیسموت به روش سل ژل حل نشده باقی مانده‌اند [۲۰، ۴].

روش بررسی

در این پژوهش، نانو ذرات فریت (BFO)، با استفاده از نیترات بیسموت ۵ آبه $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات آهن ۹ آبه $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) و اسید نیتریک (HNO_3) و تغییر مقدار ماده اولیه نیترات بیسموت و دمای گرمادهی بر پایه جدول ۱ به روش سیتراحتراقی تهیه شدند [۲۱-۲۳]. نخست محلولی از نیترات‌های اولیه با نسبت‌های وزنی مناسب و نسبت مول نیترات به اسید سیتریک ۱:۱ به صورت زیر آماده شد: ابتدا محلول نیترات بیسموت با مقدار گرم‌های متفاوت برپایه جدول ۱ به همراه اسید نیتریک به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شده تا محلول کاملاً شفاف بدست آمد. به طور جداگانه نیترات آهن و اسید سیتریک را با آب یون‌زدایی حل کرده و سپس محلول نیترات بیسموت و نیترات آهن را به آرامی به اسید سیتریک اضافه کردیم و به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا محلول کاملاً شفاف بدست آمد. در ادامه محلول به دست آمده را به مدت دو شبانه روز در کوره 80°C و پس از آن برای کلسینه شدن به مدت ۲ ساعت در کوره 200°C قرار دادیم. سرانجام نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دماهای معرفی شده در جدول ۱ گرمادهی شدند.

با استفاده از یک روش گرمایی کنترل شده، با ریخت‌شناسی-های مختلف تشکیل یک ساختار لوزی‌رخ با گروه فضایی R3c را نشان داد [۱۷]. حلقه‌های پسماند مغناطیسی به دست آمده برای همه نمونه‌ها در دمای اتاق نشانگر تغییر خطی مغناطش با میدان مغناطیسی بود که رفتار معمولی برای نظم پادفرومغناطیسی یون‌های Fe^{3+} شبیه به BFO کپه‌ای است. نانوذرات BFO به روش تجزیه گرمایی با گلیاکسالات با دماهای گرمادهی 300°C تا 600°C نیز تهیه شدند [۱۸]. حلقه پسماند مغناطیسی برای نانو ذرات BFO سنتز شده در دمای 500°C ، ویژگی فرومغناطیسی را با مغناطش اشباع 500emu/g ، مغناطش باقیمانده 0.04emu/g و میدان وادارندگی ۲/۸ نشان می‌داد. مغناطش اشباع با افزایش دمای تجزیه تا 600°C به مقدار 0.25emu/g کاهش یافته است. این مقدار مغناطش مشاهده شده در فریت بیسموت خالص ناشی از قطع نظم پادفرومغناطیسی بلندبرد در سطح ذره است. در نتیجه، با کاهش اندازه ذره به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم سهم اسپین‌های جفت نشده در سطح به نسبت کل گشتاورهای مغناطیسی ذره، افزایش می‌یابد. علاوه بر این، ناهمسانگردی سطح با توجه به فشارهای سطح نیز سبب رفتار مغناطیسی در نانوذرات و مغناطش ضعیف آنها می‌شود.

در بسیاری از روش‌های یاد شده از آب به عنوان حلال برای آماده سازی محلول نمک‌های نیترات فلزی استفاده می‌شود. اما نیترات بیسموت در آب حل نشده و به اکسی نیترات تبدیل می‌شود که در نتایج به عنوان فاز ناخالصی ظهور می‌کند. برای نخستین بار با یک روش جدید بدون هیچ حلالی، نانوذرات تک‌فاز فریت بیسموت با اندازه دانه 47nm به

جدول ۱ شرایط ساخت نانوذرات فریت بیسموت برای 0.5 گرم پودر.

دما $^\circ\text{C}$	اسیدنیتریک (cc)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	نمونه
۶۰۰	۲۰	۱۶۰	۱۲۹	BFO-1
۶۰۰	۲۰	۱۵۵	۱۲۹	BFO-2
۶۵۰	۲۰	۱۵۵	۱۲۹	BFO-3
۶۵۰	۲۰	۱۵۰	۱۲۹	BFO-4
۶۵۰	۲۰	۱۶۰	۱۲۹	BFO-5

مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) مدل (Lake Shore 7400) در دمای اتاق و در میدان مغناطیسی متغیر تا ۱ T ثبت شد.

جهت بررسی اثر pH، مدت زمان نوردهی و فعالیت کاتالیزوری، بر میزان تخریب متیل اورانژ ۱۰ میلی‌گرم نانوپروسکایت فریت بیسموت به حجم ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۹ ppm متیل‌اورانژ اضافه شد، به‌طوری که تعداد ۵ نمونه از محلول ۹ ppm متیل‌اورانژ همراه فریت بیسموت تهیه و pH محلول‌ها توسط pH سنج در گستره ۱/۵ تا ۴ با اسید نیتریک ۰/۱ نرمال تنظیم شد. مخلوط به دست آمده جهت رسیدن به تعادل جذب - و جذب به مدت ۱۵ دقیقه در تاریکی در دمای اتاق توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده و طیف جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) محلول‌ها اندازه‌گیری شد. جرم مناسب نانوکاتالیزور یک پارامتر مهم دیگر در بررسی تخریب رنگ متیل‌اورانژ است. بر این اساس، نخست pH ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۹ ppm متیل‌اورانژ توسط اسید نیتریک رقیق شده ۰/۱ نرمال در مقدار ۲ تنظیم شد. سپس مقادیر متفاوتی از نانوکاتالیزورهای BFO-2 و BFO-3 به آن اضافه شد. محلول نمونه و محلول شاهد هم‌زمان به مدت ۱۲۰ دقیقه زیر تابش مستقیم نورخورشید قرار گرفتند و هر ده دقیقه، جذب الکترونی آن‌ها توسط دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری شد.

بحث و بررسی

بررسی‌های ساختاری

شکل ۱ الگوهای XRD نانو پودرهای فریت بیسموت تهیه شده در شرایط مختلف را نشان می‌دهد. گزارش شده است که بیسموت در طی فرایند گرمادهی از ماده خارج می‌شود و برای حفظ مقدار این عنصر در ماده باید مقدار بیسموت بیشتر انتخاب شود [۲۷، ۲۶]. بنابراین در اینجا، نخست دو نمونه با شرایط جدول ۱ یکی با مقدار نیترات بیسموت ثابت و دیگری مقدار بیشتر بیسموت در دمای ۶۰۰ °C گرمادهی شدند. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از بسته تجاری X'pert بیانگر تشکیل ساختار پروسکایت لوزی‌رخ با گروه فضایی R3c است که با مقادیر ثبت شده در کارت استاندارد 1518-086-01 JCPDS همخوانی دارند. با این حال، فازهای ناخالصی Bi₂Fe₄O₉، Bi₂₅Fe₂O₄₀ و Bi₂O₃ و Fe₂O₃ نیز در نمونه‌های BFO-۱ و BFO-۲ مشاهده شد. مقدار این فازهای ناخالصی در نمونه BFO-۲ بسیار کمتر است. در ادامه با انتخاب نمونه

الگوهای XRD نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج Bruker AXS مدل D8 Advanced با پرتوی Cu-Ka (۳۰ kV و ۳۵ mA) به طول‌موج ۱/۵۴۰۴ Å و صافی نیکل در گستره‌ی زاویه‌ای ۲θ = ۲۰-۸۰° در دمای اتاق ثبت شد. در این پژوهش نخست الگوهای XRD به منظور شناسایی فازهای ناخالصی احتمالی موجود در نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار X'Pert تحلیل شدند. در ادامه، محاسبات ساختاری به روش ریتولد با استفاده از نرم افزار Fullprof انجام شدند. روش ریتولد یک روش ریاضی در به دست آوردن الگوی XRD شبیه سازی شده بر اساس الگوی XRD تجربی نمونه و ساختار بلورشناسی ماده است. اساس کار این روش کمینه کردن اختلاف مربعات الگوی محاسباتی با الگوی تجربی XRD است. همچنین ریزگرنش (ε) و اندازه بلورک (D) نمونه‌ها با استفاده از روش هالدر-واگنر (H-W) به دست آمد اساس روش H-W تقریب زیر برای پهن‌شدگی قله‌های پراشی β_{hkl} یک تابع شبه‌ویت است [۲۵، ۲۴].

$$\beta_G^2 + \beta_{hkl}^2 \beta_L^2 = \beta_{hkl}^2 \quad (1)$$

که β_{hkl} پهنای قله در نیم شدت بیشینه و β_G و β_L به ترتیب مولفه‌های گاوسی و لورنتسی آن هستند که در این روش، اندازه بلورک و ریزگرنش به ترتیب توسط توابع گاوسی و لورنتسی داده می‌شوند. فرمول ارائه شده برای روش H-W به صورت زیر است [۲۵، ۲۴]:

$$(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2 = (1/D) (\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^{*2}) + (\varepsilon/2)^2 \quad (2)$$

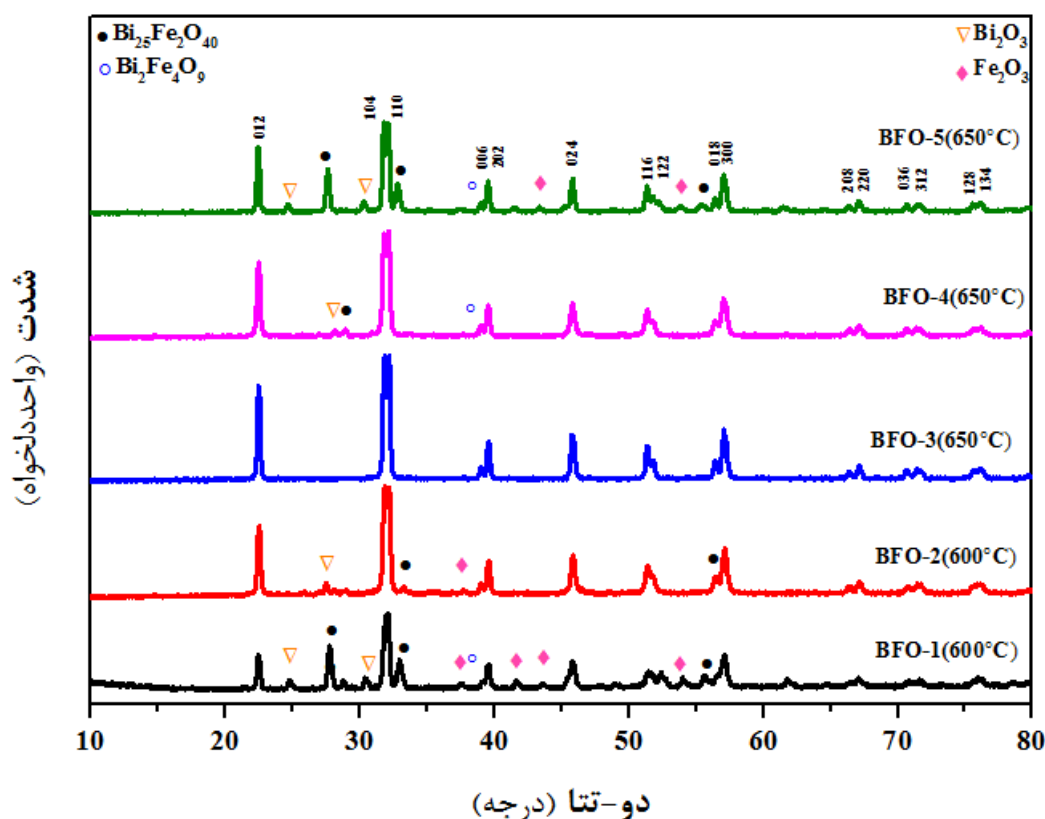
که در آن $d_{hkl}^* = \lambda/2\sin\theta$ و $\beta_{hkl}^* \cos\theta/\lambda = \beta_{hkl}^*$ هستند. به منظور بررسی مشخصه‌های سطحی نمونه‌های مورد بررسی، تصاویر آنها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIR8 تهیه شدند. اندازه ذرات نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، تهیه شده توسط دستگاه مدل CM30 300kV تعیین شد. به منظور شناسایی کیفی مولکول‌های موجود در نمونه‌ها گروه‌های عاملی موجود طیف فروسرخ آنها با دستگاه FT-IR پركين-المر^۱ مدل RXI، در گستره عدد موجی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد. منحنی‌های پسماند

ابعاد یاخته ششگوشی محاسبه کرد [۳۰،۲۹]. برای مثال، حجم یاخته ششگوشی سه برابر حجم یاخته لوزی رخ است که با استفاده از رابطه زیر تعریف می‌شود:

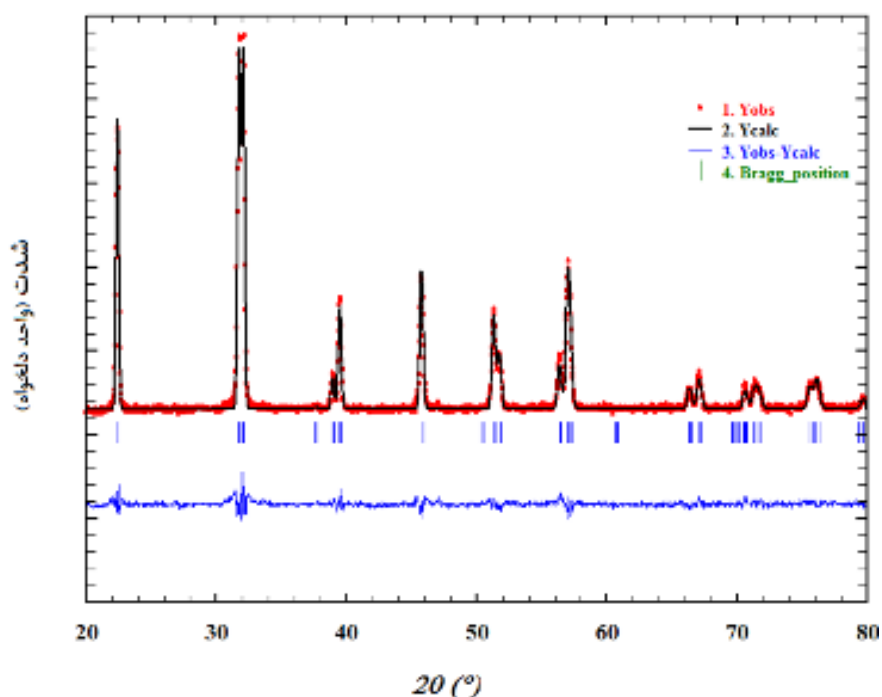
$$V_R = \frac{1}{3} V_H = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{3}}{4} a_H^2 C \quad (3)$$

مقادیر پارامترهای شبکه ششگوشی و لوزی رخ به دست آمده از برازش الگوهای XRD برای همه نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. مقادیر به دست آمده برای همه نمونه‌ها تغییراتی ناچیز در ثابت‌های شبکه را نشان می‌دهند. یاخته یک لوزی رخ با گروه فضایی R3c برای BFO-۳ با استفاده از داده‌های برازش شده الگوهای XRD در شکل ۳ با برنامه Diamond رسم شده است. مختصات اتم‌ها در BFO-3 به صورت: Bi (۰، ۰، ۰)، Fe (۰، ۰، ۰)، O (۰، ۰، ۰)، O (۰، ۰، ۰)، O (۰، ۰، ۰) است. همچنین برای طول پیوندهای Bi-O و Fe-O به ترتیب مقادیر ۳،۰۸ و ۱،۹۳ (Å) به دست آمد.

BFO-۲ و گرمادهی آن در دمای بیش از ۶۵۰ °C به ساختار خالص فریت بیسموت دست یافتیم. برای بررسی تاثیر مقدار اولیه نیترات بیسموت بر تشکیل ساختار فریت بیسموت در دمای ۶۵۰ °C، دو نمونه دیگر نیز با بیسموت کم و بیسموت زیاد مطابق با شرایط جدول ۱ ساخته شد. با این حال، مقداری فازهای ناخالصی Fe_2O_3 و Bi_2O_3 ، $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_2\text{O}_{40}$ ، $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ در الگوهای XRD نمونه‌های BFO-۴ و BFO-۵ دیده شد که متفاوت از نتایج گزارش شده برای فریت بیسموت به روش‌های دیگر تهیه شده است [۱۵-۲۸]. حضور این فازهای ناخالصی موجب ویژگی‌های مغناطیسی و فوتوکاتالیزوری متفاوتی برای فریت بیسموت شده که در این مقاله در مورد آن بحث می‌شود. پارامترهای شبکه‌ای یاخته یک نمونه‌ها که به روش برازش الگوهای XRD با استفاده از نرم‌افزار Fullprof بدست آمد (شکل ۲ را ببینید). اشاره به محورهای ششگوشی دارد در حالی که نمونه دارای ساختار لوزی رخ با گروه فضایی R3c است. پارامترهای شبکه و ابعاد یاخته لوزی رخ را می‌توان با استفاده از



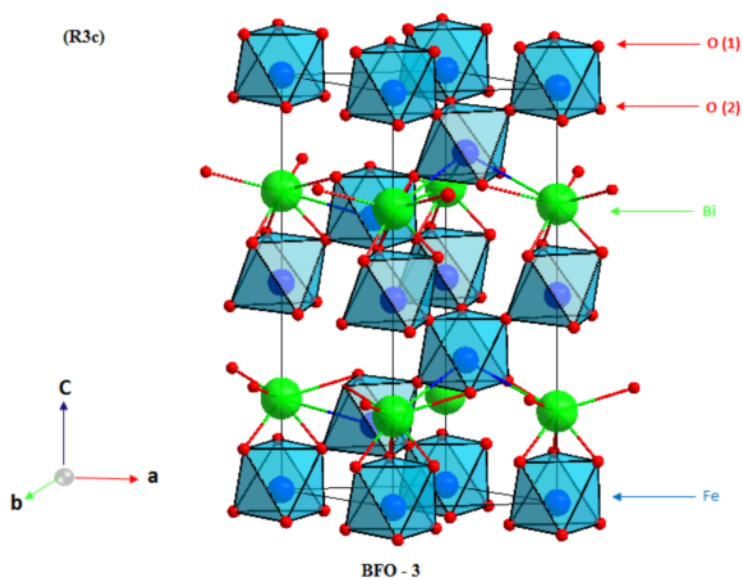
شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف.



شکل ۲: برازش الگوهای XRD نمونه BFO-۳ با استفاده از نرم افزار Fullprof.

جدول ۲: پارامترهای شبکه ششگوشی و لوزی‌رخ نمونه‌های تهیه شده.

نمونه	$a_H = b_H$ (Å)	c_H (Å)	V_H (Å ³)	$a_R = b_R = c_R$ (Å)	$\alpha_R = \beta_R = \gamma_R$ (°)	V_R (Å ³)	فازهای ناخالصی تشکیل یافته	ریزکرنش و اندازه بلورک به روش هالدر-واگنر
(nm)	بدون واحد							
BFO-1	5,566	13,833	371,1	5,620	59,360	123,7	$Bi_{24}Fe_2O_{39}, Fe_2O_3$	4,12
BFO-2	5,565	13,834	371,0	5,620	59,34	123,6	$Bi_2Fe_4O_9, Bi_2O_3, Fe_2O_3$	4,12
BFO-3	5,567	13,845	371,9	5,625	59,35	123,9	-----	4,26
BFO-4	5,568	13,842	371,6	5,623	59,34	123,8	$Bi_{24}Fe_2O_{39}, Bi_2O_3$	4,57
BFO-5	5,565	13,840	371,1	5,621	59,33	123,7	$Bi_{24}Fe_2O_{39}$	3,99



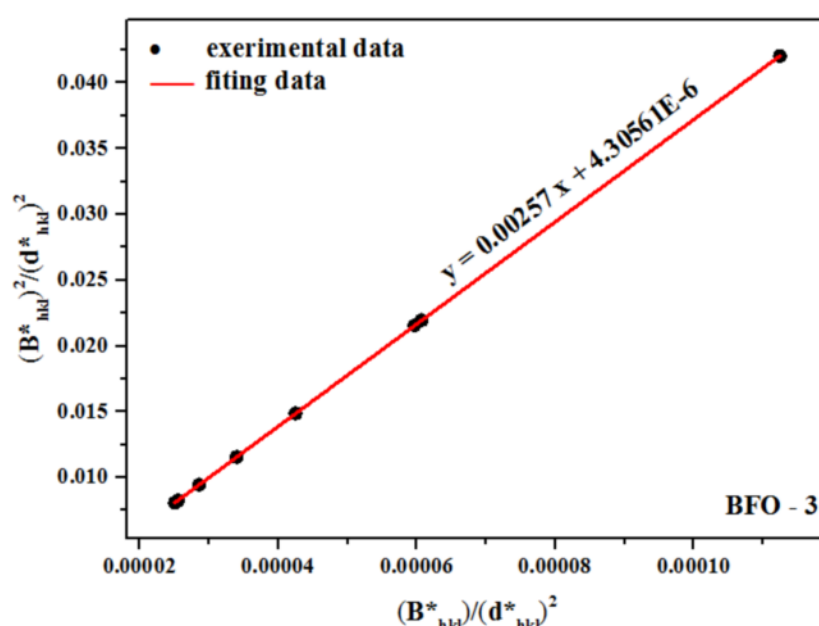
شکل ۳: ساختار لوزی‌رخ با گروه فضایی R3c برای BFO-۳ که با نرم افزار Diamond ترسیم شده است.

مقادیر ثابت شبکه بزرگتر و اندازه بلورک کوچکتر هستند که به ریزکرنش کوچکتر در این نمونه‌ها مربوط است.

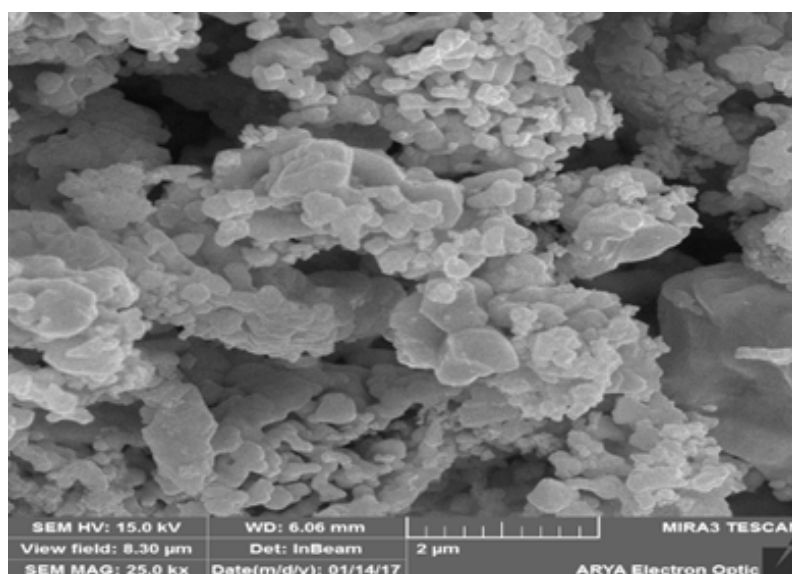
بررسی‌های ریزساختاری و ریختاری

شکل ۵ تصویر SEM از سطح نانوذرات نمونه BFO-3 (فریت بیسموت خالص) را نشان می‌دهد. که گواهی دیگر بر نانومقیاس بودن کاتالیزورها و همچنین نشان دهنده ساختار متخلخل آنهاست.

اندازه بلورک‌ها و مقادیر ریزکرنش محاسبه شده به روش هالدر-واگنر در جدول ۲ آورده شده است. در این روش، نمودار $(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2$ (محور Y) نسبت به $(\beta_{hkl}^*/d_{hkl}^*)^2$ (X) برای شدیدترین قله‌های (صفحات) (hkl) ساختار پروسکایت رسم می‌شود (شکل ۴) که یک خط راست با شیب مثبت است. اندازه بلورک (D) از معکوس شیب برازش خطی و ریزکرنش از ریشه عرض از مبدا به دست می‌آید. با توجه به جدول ۲ دیده می‌شود که نمونه‌های فریت بیسموت با خلوص بهتر دارای



شکل ۴ محاسبه اندازه بلورک نمونه BFO-۳ به روش رسم هالدر-واگنر.



شکل ۵ تصویر SEM نمونه BFO-3

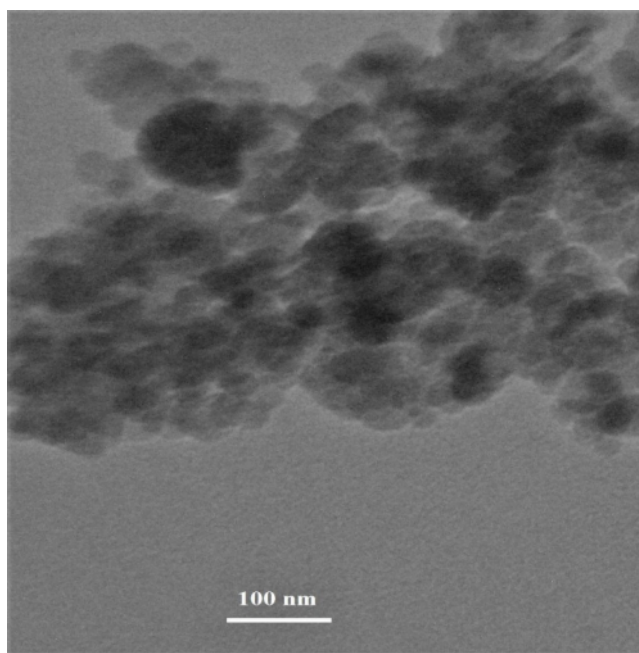
بررسی طیف سنجی FTIR

شکل ۷، طیف فروسرخ نمونه‌های BFO را در گستره‌ی ۴۰۰ تا 2000cm^{-1} نشان می‌دهد. پسمادهای ارتعاشی نوارهای جذبی در گستره ۴۰۰ تا 800cm^{-1} مربوط به اکسیدهای پایدار است. قله جذب قوی اطراف 553cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی ذاتی اکسیژن - فلز در جایگاه هشت‌وجهی است [۲۱-۲۴]. قله جذبی ضعیف در عدد موج 446cm^{-1} مربوط به ساختار لوزی-رخ با تقارن پایین‌تر و مشخصه ارتعاشات خمشی نامتقارن آهن-اکسیژن از گروه هشت‌وجهی FeO_6 در ساختار پروسکایت است. قله‌های جذبی پیرامون عدد موج 1380cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن آنیون کربنات (COO^-) و در cm^{-1} ۱۶۳۰ مربوط به ارتعاشات کششی کربوکسیل (COO^-) هستند.

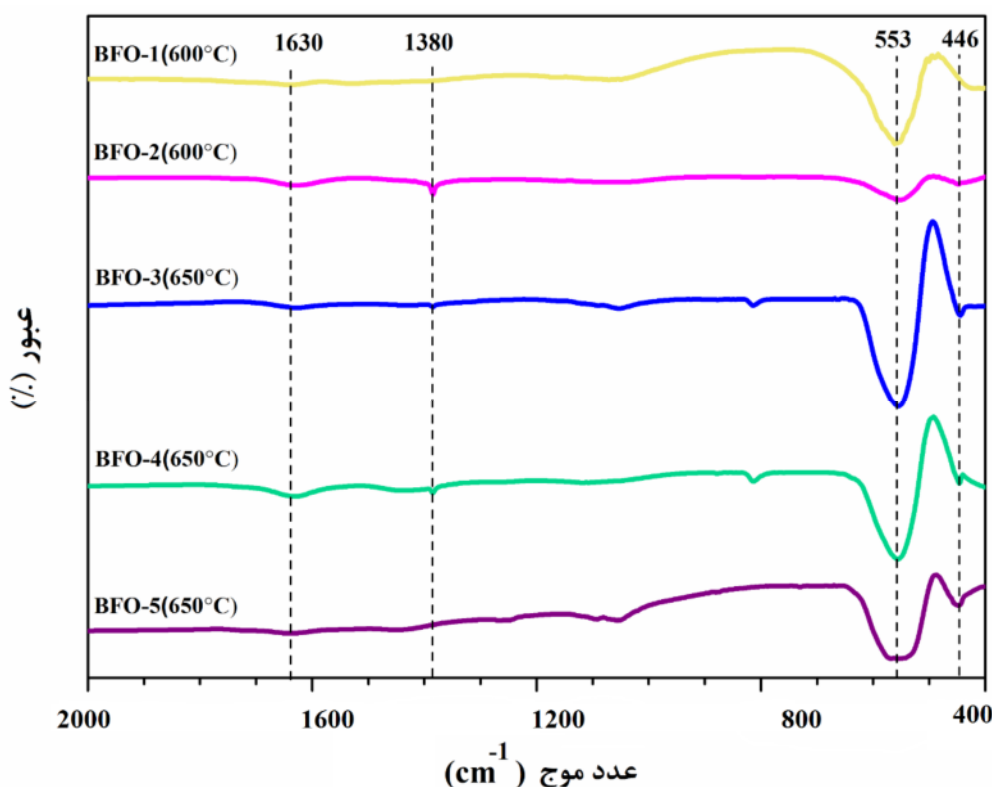
تصویر TEM نمونه 3-BFO در (شکل ۶ الف) نشان داده شده است. دیده می‌شود که نانوذرات دارای ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر و دارای شکل هندسی متفاوتی هستند. در (شکل ۶ ب) نمودار توزیع اندازه ذرات این نمونه رسم شده است و میانگین اندازه ذره (d_{TEM}) برای این نمونه با استفاده از برازش توزیع اندازه ذرات با تابع توزیع لگاریتم نرمال [۳۱]، ۵۷ nm به دست آمد:

$$P(d) = \frac{1}{d\sigma_d\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_d^2} \ln^2\left(\frac{d}{d_{\text{TEM}}}\right)\right) \quad (4)$$

که مقدار به دست آمده بزرگتر از اندازه بلورک بدست آمده از نتایج پراش پرتو X است. این تفاوت نتیجه‌ای از حضور نانوذراتی با اندازه‌ها و شکل‌های هندسی متفاوت است.



شکل ۶ الف) تصویر TEM و ب) نمودار ستونی توزیع ذرات به همراه برازش آن با تابع توزیع لگاریتم نرمال برای نمونه 3-BFO.



شکل ۷ طیف FTIR نمونه‌های تهیه شده.

فرومغناطیس را نتیجه می‌دهد، و افزایش ثابت شبکه سبب افزایش طول پیوند Fe-O و کاهش زاویه پیوند Fe-O-Fe از 180° می‌شود که کاهش برهمکنش پادفرومغناطیسی را به همراه دارد [۳۲]. هر چند، رخداد هر یک از سه مورد بالا حضور یک فرومغناطیس را نتیجه می‌دهد، اما مغناطش اشباع بزرگ مشاهده شده در نمونه BFO-۲ نمی‌تواند به این دلایل باشد. در این نمونه، حضور ناخالصی Fe_3O_4 حتی به مقدار کم دلیل این مغناطش است. از آنجا که اندازه ذرات نمونه BFO-۳ حدود طول دوره تناوب ساختار مارپیچی اسپین ها (۶۲ نانومتر) است، می‌توان نظم پادفرومغناطیسی آن را به این سبب دانست.

بررسی ویژگی‌های فتوکاتالیزوری (جاذب)

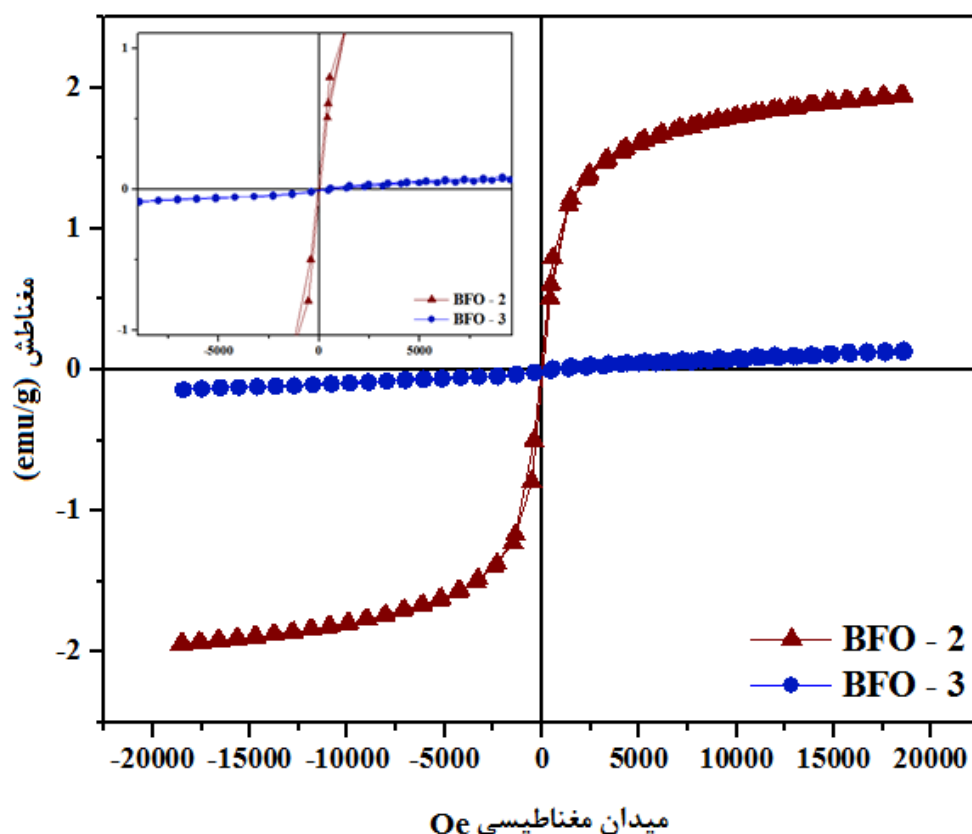
در همه پژوهش‌های انجام شده در زمینه جاذب‌ها، pH یکی از پارامترهای اصلی است که تأثیر آن به طور معمول به گروه‌های عاملی موجود بر جاذب و آلاینده (جذب‌شونده یا رنگزا) باز می‌گردد. نتایج برآمده از بررسی pH برای تغییر جذب محلول آبی متیل‌اورانژ به وسیله فریت بیسموت در

بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

حلقه پسماند نانوذرات BFO-۲ و BFO-۳ در شکل ۸ نشان داده شده است که بیانگر تغییرات در خواص مغناطیسی است. مقدار مول نیترات بیسموت در هر دو نمونه ثابت است و فقط دمای گرمادهی آنها متفاوت بوده است. تغییرات خطی و کوچک مغناطش نمونه BFO-۳ با میدان مغناطیسی نشانگر پادفرومغناطیس بودن این نمونه است، ولی چنان که دیده می‌شود تغییرات نمونه BFO-۲ به شکل S است که معرف فرومغناطیس بودن این نمونه است. در جدول ۳ مقدار مغناطش پسماند، میدان وادارندگی و مغناطش اشباع آورده شده است. به طور کلی سه عامل اصلی ایجاد رفتار فرومغناطیسی در فریت بیسموت عبارتند از (۱) ریز شدن اندازه نانو بلورک‌ها تا کمتر از ۶۲ نانومتر (دوره تناوب ساختار مارپیچی اسپین‌ها) که آرایش مارپیچی اسپین‌ها شکسته می‌شود، (۲) اسپین‌های خنثی نشده روی سطح نانو بلورک‌ها که به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم در نانو بلورک‌ها افزایش می‌یابد و (۳) زاویه پیوند Fe-O-Fe برابر با 180° که یک پاد-

(محلول‌های بازی) وجود بار منفی (OH^-) بر جاذب افزایش یافته و باعث ایجاد دافعه بین جاذب و جذب‌شونده می‌شود که میزان جذب را کاهش می‌دهد. رنگ‌زدایی متیل‌اورانژ در حضور اسید و کاتالیزور بسیار قابل توجه است. در pH برابر با ۲، بیشترین مقدار جذب ماده رنگزا (متیل‌اورانژ) روی داده است.

جدول ۴ ارائه شده است. یافته‌ها نشان داد که با تغییر مقدار pH، کارایی فرآیند افزایش می‌یابد. در محلول‌های اسیدی با کاهش pH، بار مثبت (H^+) بر سطوح جاذب افزایش یافته و باعث فعال کردن سطح کاتالیزور می‌شود. در نتیجه بارهای منفی جذب‌شونده (MO) تمایل بیشتری برای جذب بر سطح جاذب دارند و میزان جذب افزایش می‌یابد. با افزایش pH



شکل ۸. حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات BFO-۲ و BFO-۳.

جدول ۳. نتایج VSM نانوذرات BFO-۲ و BFO-۳.

نمونه	باقیمانده مغناطش M_r (emu/g)	اشباع مغناطش M_s (emu/g)	وادارندگی $H_c(O_e)$
BFO-2	۰٫۰۶۴	۱٫۹۴	۴۱٫۵۱۷
BFO-3	۰٫۰۰۳	۰٫۱۴	۷۲٫۷۲۸

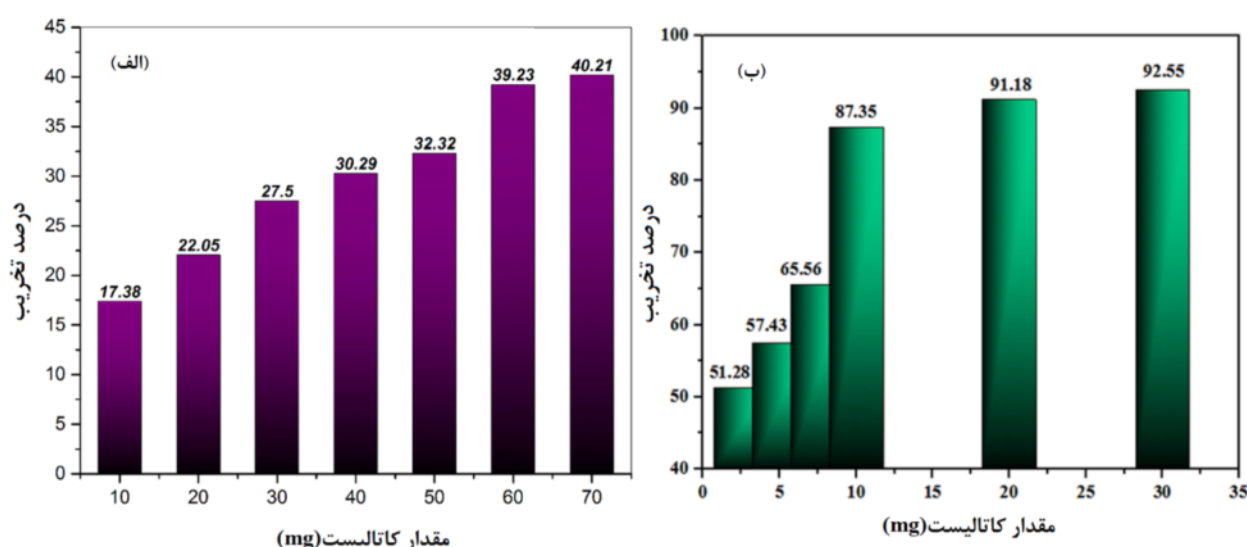
جدول ۴. بررسی تاثیر PH بر تغییرات جذب محلول آبی متیل اورانژ

pH	۱٫۴۰	۲٫۰۲	۳٫۰۵	۴٫۰۰
λ_{max}	۵۰۸	۵۰۸	۵۰۴	۴۷۴
جذب	۰٫۸۱۳۷	۰٫۹۸۲	۰٫۸۴۲۸	۰٫۶۱۰۶

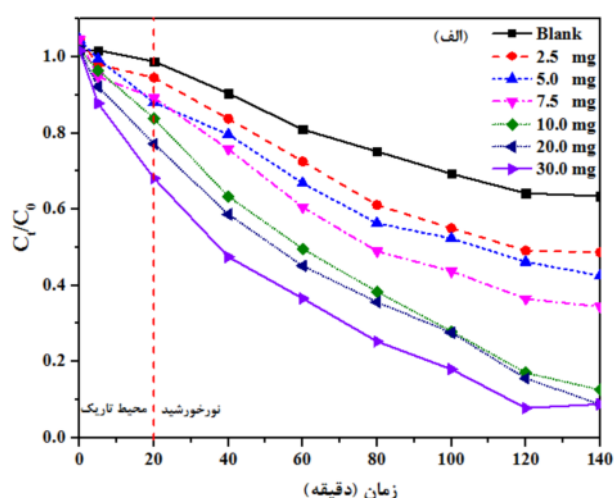
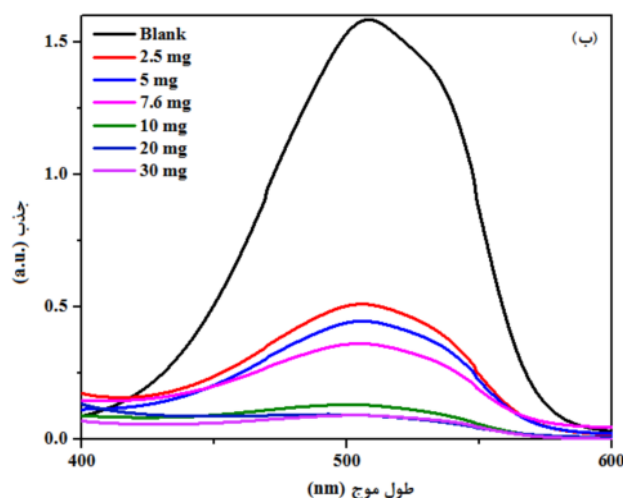
۶۰ و ۱۰ میلی گرم را به ترتیب به عنوان مقدار بهینه کاتالیزورهای BFO-۲ و BFO-۳ انتخاب می‌کنیم. همه آزمون‌های فوتوکاتالیزوری در ۱۲۰ دقیقه در حضور نور خورشید در $\text{pH} = 2$ و مقدار ۱۰ میلی گرم نانو کاتالیزور انجام شد. چنان که از شکل ۹ دیده می‌شود، میزان تخریب برای نمونه BFO-۳ بسیار بیشتر از نمونه BFO-۲ است و این به دلیل خالص بودن نمونه BFO-۳ است. حضور مقدار کم فازهای ناخالصی در نمونه BFO-۲ اثر منفی بر میزان تخریب متیل اورانژ دارد.

به منظور بررسی اثر زمان تابش نور خورشید بر فرآیند رنگزدایی، آزمایش‌ها جداگانه در محیط تاریک و زیر تابش نور خورشید انجام شد (شکل ۱۰ را ببینید). اثر تابش نور خورشید بر میزان تخریب کاتالیزور BFO-۳ در شکل ۱۰ نشان داده شده است، که به نظر می‌رسد که تابش نور خورشید باعث حرکت سریع‌تر مولکول‌های متیل اورانژ به سمت جاذب شده است و در نتیجه مکان‌های جاذب ماده رنگزا بر جاذب (کاتالیزور) راحت‌تر در دسترس مولکول‌های ماده رنگزا (متیل-اورانژ) قرار می‌گیرند [۳۳]. میزان تخریب بالای ۱۰، ۲۰، و ۳۰ میلی گرم در نور خورشید به خاطر ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوذرات فریت بیسموت است.

برای بررسی اثر حضور ناخالصی‌ها بر ویژگی‌های کاربردی نمونه فریت بیسموت، اندازه‌گیری فوتوکاتالیزوری برای دو نمونه BFO-۲ و BFO-۳ در تخریب متیل اورانژ انجام شد (شکل ۹ را ببینید). به منظور بررسی این عامل در فرآیند رنگزدایی، مقادیر ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ میلی گرم برای نمونه BFO و مقادیر ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ میلی گرم از جاذب سنتز شده برای نمونه BFO-۳ در $\text{pH} = 2$ انتخاب شد. مقادیر جاذب برای هر نمونه به طوری انتخاب شد که میزان تخریب به اشباع برسد. این رفتار برای هر نمونه با مقادیر متفاوتی دیده شد. نمودارها نشان می‌دهد که BFO-۲ حتی در مقدار خیلی بیشتر از BFO-۳ نمی‌تواند تخریب کامل را انجام دهد. همچنین با بررسی نتایج به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار جاذب، رنگزدایی نیز افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به افزایش مکان‌های سطح تماس جاذب و افزایش دسترسی به مکان‌های جذب توسط مولکول‌های ماده رنگزا نسبت داد [۳۳]. بیشترین مقدار تخریب BFO-۳ در ۱۰ و ۳۰ میلی گرم تقریباً یکسان است و برای نمونه BFO-۲ در ۶۰ و ۷۰ میلی گرم در حجم زیاد برای استفاده مناسب نیست. با افزایش بیشتر غلظت کاتالیزور، ذرات کاتالیزور دچار انباشتی می‌شوند که سبب کاهش سطح موثر آن می‌شود. بنابراین مقدار



شکل ۹ اثر مقدار کاتالیزور (الف) BFO-۲ و (ب) BFO-۳ بر درصد تخریب متیل اورانژ (20 ml محلول ۹ ppm در $\text{pH} = 2$)



شکل ۱۰ (الف) فرآیند تخریب میتل اورانژ به وسیله BFO-۳ بر حسب زمان تابش خورشید (۲۰ ml محلول ۹ ppm در $\text{pH} = ۲$) و (ب) طیف جذبی UV-Vis نمونه‌ها در پایان زمان اندازه‌گیری.

برداشت

در این پژوهش، نانوذرات فریت بیسموت به روش سیترات-نیترات در شرایط مختلف تهیه شدند. الگوی XRD و طیف سنجی FTIR تشکیل ساختار پروسکایت لوزی رخ (گروه فضایی $R3c$) خالص را برای نمونه تهیه شده با مقدار نیترات بیسموت ثابت و گرمادهی شده در ۶۵۰°C تایید می‌کند اما در دیگر نمونه‌ها مقداری فاز ناخالصی دیده شد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که حضور مقدار بیشتر یا کمتر مول نیترات بیسموت در دماهای مختلف، کمکی به تشکیل فاز خالص نمی‌کند. مقادیر مغناطش نمونه‌ها نشان می‌دهد که ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات به طور قابل توجهی وابسته بهر ناخالصی-هاست. بررسی‌های فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها نشان می‌دهد که درصد تخریب بسیار بیشتر میتل اورانژ به وسیله نمونه خالص نسبت به نمونه چندفازی نتیجه‌ای از تاثیر منفی فازهای ناخالصی بر فرایند تخریب است.

مراجع

- [3] Haanpour A., Amighian J., Mozaffari M., "preparation of ultrafine Bi-substituted Yttrium Iron Garnet (Bi-YIG)", *www.ijcm.ir*. 2004; 12 (1):23-30
- [4] Rezaei M., Sanavi Khohnood D., Dehghan E., "Study of structural and magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles co-doped with Ba and La", *www.ijcm.ir*. 2016; 24 (3) :563-572.
- [5] Schmid H., "Multi-ferroic magnetoelectrics", *Ferroelectrics* 162 (1994) 317-338.
- [6] Smolensky G.A., Isupov V.A., Agronovskaya A.I., "New ferroelectrics of complex composition of the type, $A_2^{+2}(B_I^{+2} B_{II}^{+5})O_6$ ", *Soviet physics, Solid state* 1 (1959) 150-151.
- [7] Wang J., Zheng H., Nagarajan V., Liu B., Ogale S. B., Viehland D., Venugopalan V., Schlom D. G., Wutting M., Ramesh R., Neaton J. B., Waghmare U. V., Hill N. A., Rabe K. M., *Science*, 299 (2003) 1719
- [8] Lebeugle D., Colson D., Forget A., Viret M., "Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields", *Applied Physics Letters* 91 (2007) 022907.
- [9] Satoh H., Koseki S.i., Takagi M., Chung W.Y., Kamegashira N., "Heat capacities of LnCrO₃ (Ln=rare earth)", *Journal of Alloys and Compounds* 259 (1997) 176.
- [10] Ruetter B., Zvyagin S., Pyatakov A. P., Bush A., Li J. F., Belotelov V. I., Zvezdin A. K., Viehland D., "Magnetic-field-induced phase
- [1] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles", *www.ijcm.ir*. (2016) 24 (2) :297-
- [2] Amighian J., Mozaffari M., "Dependence of Magnetic Properties of Barium Ferrite on Additives and Microstructure", *www.ijcm.ir*. 1997; 5 (2) :73-82.

- combustion method", *Advanced Materials Letters* 3 (2012) 533-538.
- [20] Naeimi A.S., Dehghan E., Sanavi Khoshnoud D., Gholizadeh A., "Enhancement of ferromagnetism in Ba and Er co-doped BiFeO₃ nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393 (2015) 502-507.
- [21] Gholizadeh A., "La_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Mg_yO₃ nanoperovskites as CO oxidation catalysts: structural and catalytic properties", *Journal of the American Ceramic Society* 100 (2017) 859-866.
- [22] Gholizadeh A., Malekzadeh A., "Structural and redox features of La_{0.7}Bi_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO₃ nanoperovskites for ethane combustion and CO oxidation", *International Journal of Applied Ceramic Technology* 14 (2017) 404-412.
- [23] Gholizadeh A., Yousefi H., Malekzadeh A., Pourarian F., "Calcium and strontium substituted lanthanum manganite-cobaltite [La_{1-x}(Ca, Sr)_xMn_{0.5}Co_{0.5}O₃] nano-catalysts for low temperature CO oxidation", *Ceramics International* 42 (2016) 12055-12063.
- [24] Gholizadeh A., Malekzadeh A., Ghiasi M., "Structural and magnetic features of La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO₃ nano-catalysts for ethane combustion and CO oxidation", *Ceramics International* 42 (2016) 5707-5717.
- [25] Gholizadeh A., Jafari E., "Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 422 (2017) 328-36.
- [26] Lisnevskaya I. V., Petrova A.V., "Low-Temperature Synthesis of the Multiferroic Compound BiFeO₃", *Inorganic Materials* 45 (2009) 930-934.
- [27] Nazemian M., Sanavi Khoshnood D., Sanavi Khoshnood R., "Study of structural, Microstructural and magnetic properties of BiFeO₃ nanoparticles co-doped with Y and La", Volume 10, Issue 34, Spring 2015, Page 83-90.
- [28] Gholizadeh A., "Structural and magnetic investigations of LaMn_{1-x}CoxO₃ (x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00) perovskite nano-particles", *www.ijcm.ir*. 2015; 22 (4) :599-606.
- transition in BiFeO₃ observed by high-field electron spin resonance: Cycloidal to homogeneous spin order", *Physical Review B*. 69 (2004) 064114.
- [11] Wang J., Neaton J. B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S. B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D. G., Waghmare U. V., Spaldin N. A., Rabe K. M., Wutting M., Ramesh R., "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures", *Science* 299 (2003) 1719.
- [12] Wei W., Xuan H., Wang L., Zhang Y., Shen K., "The magnetoelectric coupling in rhombohedral-tetragonal phases coexisted Bi_{0.84}Ba_{0.20}FeO₃", *Physica B:Condensed mater* 407 (2012) 2243.
- [13] Gao T., Chen Z., Zhu Y., Niu F., Huang Q., Qin L., Sun X., Huang Y., "Synthesis of BiFeO₃ nanoparticles for the visible-light induced photocatalytic property", *Materials Research Bulletin* 59 (2014) 6-12.
- [14] Jia De-Ch., Xu J.-H., Ke H., Wang W., Zhou Y., "Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders", *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 3099-3103.
- [15] Wang X., Zhang Y., Wu Zh., "Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol-gel strategy", *Materials Letters* 64 (2010) 486-488.
- [16] Arora M., Sati P.C., Chauhan S., Chhoker S., Panwar A.K., Kumar M., "Structural, Optical and Multiferroic Properties of BiFeO₃ Nanoparticles Synthesized by Soft Chemical Route", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 26 (2013) 443-448.
- [17] Li Sh., Lin Y.-H., Zhang B.-P., Wang Y., Nan C.-W., "Controlled Fabrication of BiFeO₃ Uniform Microcrystals and Their Magnetic and Photocatalytic Behaviors", *The Journal of Physical Chemistry C* 11 (2010) 2903-2908.
- [18] Shabani S., Mirkazemi S.M., Masoudpanah S.M., Abadi P.T.D., "Synthesis and Characterization of Pure Single Phase BiFeO₃ Nanoparticles by the Glyoxylate Precursor Method", *Journal of Superconductivity and Novel* 27 (2014) 2795-2801.
- [19] Layck S., Verma H. C., "Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a novel citrate

Bulgarian Chemical Communications 48 (2016) 430–439.

[32] Dey K., Majumdar S., Giri S., "Structural correlation to magnetodielectricity and coercivity at room temperature in multiferroic $Bi_{0.7}Ba_{0.3-x}Pb_xFeO_3$ ", Acta Materialia 61 (2013) 379.

[33] Crini G., Gimbert F., Robert C., Martel B., Adam O., Morin-Crini N., De Giorgi F., Badot P.M., "The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies", Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 96-106.

[29] Arora Manisha, et al. "Structural, optical and multiferroic properties of $BiFeO_3$ nanoparticles synthesized by soft chemical route", Journal of superconductivity and novel magnetism 26.2 (2013): 443-448.

[30] Gholizadeh A., "A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods", Journal of the American Ceramic Society 100 (2017) 1–12.

[31] A. Gholizadeh, A. Malekzadeh, M. Ghiasi, "Structural, magnetic and catalytic properties of Co substituted manganite nano-perovskites",