

# مروری بر روش‌های سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI)<sup>۱</sup>

سهیل عابر\*، حبیب مهری زاده

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی، آزمایشگاه پژوهشی فناوری حفاظت محیط زیست

پیام نگار: soheil\_aber@yahoo.com

## چکیده

اخیراً نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) به دلیل داشتن خواص الکتریکی، مغناطیسی، نوری و کاتالیزوری منحصر به فرد و نیز داشتن مساحت سطح و فعالیت بالا که به خاطر اندازه کوچک آنها می‌باشد مورد توجه زیادی بوده‌اند. توسعه سریع در زمینه نانوفناوری نیز باعث ایجاد حجم بالایی از تحقیقات در مورد استفاده از این نانوذرات در کاربردهای مختلف از جمله کاربردهای زیست‌محیطی شده است. روش تهیه نانو ذرات، فاکتور تعیین‌کننده اندازه و ساختار آنها است، محققان روش‌های مختلفی را برای سنتز NZVI به کار برده‌اند که در کل به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. در این مطالعه مروری بر روش‌های سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی خواهیم داشت.

کلمات کلیدی: آهن صفر ظرفیتی (ZVI)، نانوفناوری، تهیه نانو ذرات، نانو ذرات فلزی، پایدارسازی نانو ذرات

## ۱- مقدمه

در سال‌های گذشته، توجه زیادی به سنتز ذرات آهن در اندازه نانو معطوف شده است که دلیل این امر افزایش توانایی‌های این ذرات با افزایش مساحت سطح و افزایش فعالیت سطحی در ابعاد نانو می‌باشد [۱].

تحقیقات اخیر در مورد خواص الکتریکی، دی الکتریکی، مغناطیسی، نوری، کاتالیزوری و زیست پزشکی نانو ذرات آهن نشان داده است که این نانو ذرات می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای را در زمینه‌هایی مثل کاتالیزورها، مواد مغناطیسی، زیست پزشکی و به ویژه در محیط زیست داشته باشند [۲ و ۳].

برای مثال در سال‌های اخیر، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) برای تصفیه ترکیبات سمی از آب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴ و ۵]. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی عوامل احیاکننده قوی

می‌باشند و توانایی احیای ترکیبات آلی کلردار، ترکیبات نیتروآروماتیک، آفت‌کش‌ها، نیترات‌ها و یون‌های فلزی مثل Cr (VI)، As(III) و غیره را دارند [۶].

آهن در محیط زیست اکثراً در حالت دوظرفیتی (آهن فرو)<sup>۲</sup> که نسبتاً در آب محلول است و یا به صورت سه ظرفیتی (آهن فریک)<sup>۳</sup> که تقریباً در آب نامحلول است حضور دارد و تحت محیط غنی از اکسیژن در شرایط pH خنثی تا قلیایی رسوب می‌کند. آهن صفر ظرفیتی یا آهن عنصری (Fe<sup>0</sup>) نیز در برخی محیط‌های خاص و تحت شرایط زمین‌شناختی ویژه یافت می‌شود (برای مثال در برخی سنگ‌های قلیایی و فوق قلیایی<sup>۴</sup> و شهاب‌سنگ‌ها). با این حال به دلیل فعالیت بالای آهن عنصری، این عنصر به مقدار کم در سطح زمین دیده می‌شود [۷].

2. Ferrous Iron  
3. Ferric Iron  
4. Ultramafic

1. Nano Zero Valent Iron

## ۲- نانو ذرات

نانو ذرات، ذراتی در اندازه و ساختار نانو هستند که ابعاد آنها اغلب در محدوده ۱-۱۰۰ nm می باشد. تحقیقات اخیر نشان داده است که خواص این مواد به اندازه نانومتری آنها وابسته است [۸].

کاهش اندازه ساختارها تا ابعاد نانو باعث ایجاد تغییرات جدید و قابل توجه در خواص شیمیایی و فیزیکی آنها می شود. برای مثال، نیروهای مغناطیسی زدا در مواد مغناطیسی می توانند تغییر کنند، فعالیت سطحی و ظرفیت کاتالیزوری بیشتر می شود، و نیز کشش مکانیکی می تواند به پنج برابر یا بیشتر افزایش یابد.

شیمی سطح کریستالها در محدوده نانومتری می تواند متفاوت از شیمی سطح آنها در محدوده میکرومتری باشد که در نتیجه این امر، واکنش های منحصر به فردی مشاهده می شوند. در نانو ذرات کروی با قطر تقریباً ۳ nm، حدود ۵۰٪ از اتم ها یا یون ها در سطح قرار دارند که این امر از یک طرف باعث تغییر خواص توده ای به وسیله اثرات سطحی و از طرف دیگر موجب واکنش های شیمیایی شبه استوکیمیتری می شود [۸]. در اغلب موارد، عیب هایی در سطح مواد دیده می شود از این رو با بهینه سازی ساختار سطحی نانو ذرات، امکان بهبود رفتار عمومی آنها وجود دارد.

## ۳- روش های سنتز آهن در مقیاس نانو

روش تهیه نانو ذرات، یکی از عوامل تعیین کننده اندازه و ساختار آنها است. محققان، اخیراً روش های مختلفی را برای سنتز نانو ذرات توسعه داده اند. این روش ها به دو دسته کلی تقسیم بندی می شوند که عبارتند از:

الف - روش های پایین به بالا<sup>۱</sup>

ب- روش های بالا به پایین<sup>۲</sup>

در روش های پایین به بالا، با شکل دهی واحدهای ساختمانی و سامان دهی آنها در کنار یکدیگر می توان به ساختار مورد نظر دست یافت. در روش های بالا به پایین، برخلاف حالت قبل ماده اولیه به حالت توده ای است و با کوچک کردن آن می توان به ساختارهایی در مقیاس نانو دست یافت [۹].

فرایندهای تولید نانو ذرات را می توان به دو دسته زیر نیز تقسیم کرد [۱۰]:

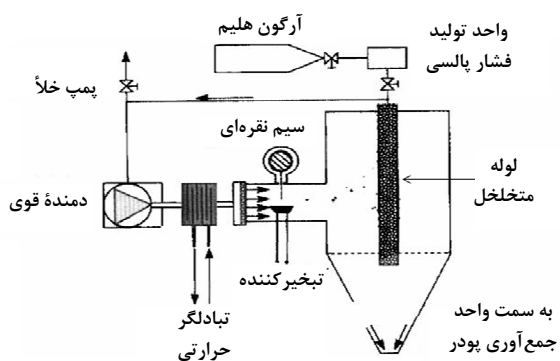
الف- روش های سنتز فیزیکی

ب- روش های سنتز شیمیایی

روش های سنتز فیزیکی عموماً جزء روش های بالا به پایین و روش های سنتز شیمیایی عموماً جزء روش های پایین به بالا می باشند. تعدادی از این روش ها که برای سنتز نانوذرات آهن مورد استفاده قرار گرفته اند در ادامه، بررسی می شوند.

۳-۱ روش های سنتز فیزیکی<sup>۳</sup>۳-۱-۱ تراکم گاز بی اثر<sup>۴</sup>

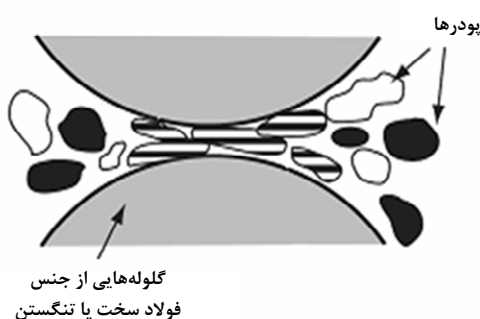
روش تراکم گاز بی اثر (IGC) یکی از روش های شناخته شده برای سنتز نانو ذرات است. در این روش طبق شکل (۱) سیمی از فلز مورد نظر در محیط گاز بی اثر توسط حرارت حاصل از اعمال اشعه الکترونی یا جرقه در فشار کم تبخیر می شود و سپس بخار اتمی ذرات فلزی تبخیر شده توسط جریان گاز بی اثر به یک محفظه سرد منتقل می گردد و در نهایت ذرات فلزی به صورت خوشه های اتمی اندازه نانو متراکم می شوند [۱۱]. در این روش، اندازه ذرات به نوع گاز بی اثر، فشار سیستم، دمای تبخیر شدن نمونه و فاصله بین محل نمونه و ناحیه جمع آوری ذرات بستگی دارد [۹]. شکل (۱) برای تهیه نانوذرات نقره استفاده شده است که با جایگزینی سیم آهنی به جای سیم نقره می تواند برای تولید NZVI به کار برده شود.



شکل ۱- طرح اجمالی کلی روش تراکم گاز بی اثر برای تولید

نانوذرات نقره صفر ظرفیتی [۱۱]

ابعاد میکرو یا نانو خرد می‌شوند، به طوری که برخورد پیوسته ذرات خرد شده می‌تواند باعث کاهش اندازه تک تک آنها تا حد چند نانومتر شود که این امر در نتیجه سه مکانیسم تغییر شکل، خرد شدن و به هم پیوستن می‌باشد [۱۵]. عوامل مؤثر در این روش برای تهیه نانوذرات عبارتند از: نسبت جرم وزنه آسیاب به جرم نمونه، مدت آسیاب کردن و سرعت چرخش آسیاب [۱۶]. از مزایای این روش، هزینه پایین تولید، سادگی عملیات، همگن بودن ذرات و انجام کار در دمای پایین می‌باشد و معایب آن، احتمال آلوده شدن محصولات تولیدی و مدت طولانی آسیاب کردن است [۱۷].



شکل ۳- طرح اجمالی روش آسیاب با انرژی بالا [۹]

شرکت فناوری پودرهای پیشرفته استرالیا<sup>۶</sup> تولید طیف گسترده‌ای از نانو پودرها به روش آسیاب کردن را با موفقیت، تجاری‌سازی کرده است. دلبیانکو و همکارانش نیز با این روش، نانو ذرات آهن با اندازه‌های ۱۰ nm را تهیه کرده‌اند [۱۰].

### ۳-۱-۴ کوبش با استفاده از امواج فراصوتی<sup>۷</sup>

روش کوبش با استفاده از امواج فراصوتی (USSP) توسط تائو و همکارانش، با استفاده از دستگاه تولید فراصوت با فرکانس بالا (۲۰ kHz) بر روی یک ورقه آهنی خالص توسعه یافت [۱۰].

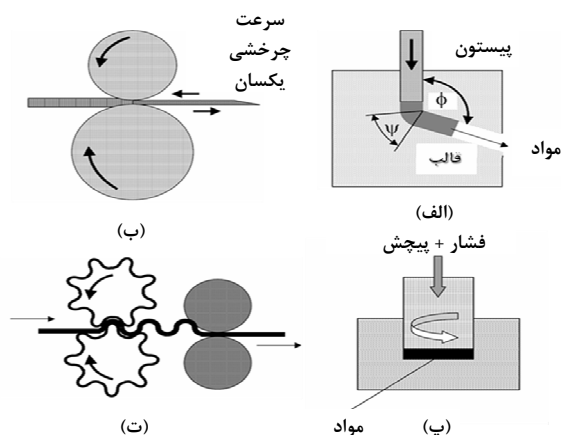
در طی فرایند USSP، طبق شکل (۴) نیروهای مکانیکی تکرار شونده که از طریق دستگاه فراصوت به هوا منتقل می‌شوند از طریق مولکول‌های هوا با سرعت‌های بالا و در جهت‌های مختلف بر سطح نمونه وارد شده و باعث ایجاد تغییر در سطح دانه‌ها می‌شوند و

6. Australia's Advanced Powder Technology Pty.Ltd.  
7. Ultra Sound Shot Peening

گلیتر [۱۲]، برای اولین بار به روش IGC نانو ذرات آهن را سنتز کرد. لوپز و همکارانش [۱۰] نیز نانو ذرات آهن با اندازه متوسط ۱۷ nm را با همین روش سنتز کردند.

### ۳-۱-۲ تغییر شکل پلاستیکی شدید<sup>۱</sup>

از جمله فرایندهای مورد استفاده در این روش، کوبش با چکش<sup>۲</sup>، نورد سطحی<sup>۳</sup> و سایش مکانیکی سطح<sup>۴</sup> می‌باشند که بر سطح فلز اعمال می‌شوند و در نتیجه این امر، تغییر تدریجی در خواص و ساختار سطح ایجاد می‌شود که در نهایت، باعث ایجاد ساختارهای نانو می‌شوند [۱۳]. در روش SPD یک تغییر شکل قابل توجه را به فلز در دمای پایین و تحت فشار بالا اعمال می‌کنند، چنین شرایطی می‌تواند باعث ایجاد ساختارهای میکرو یا نانو شود.



### شکل ۲- طرح اجمالی برخی از روش‌های تغییر شکل پلاستیکی

برای سنتز نانوذرات: (الف) اکستروژن در کانال زاویه‌دار همسان (ب) نورد سطحی (پ) پیچش (ت) غلطک کاری و پرس [۱۴]

مطالعه در مورد تغییر شکل پلاستیکی شدید (SPD) فلزات برای اولین بار در سال ۱۹۵۲ توسط بریچمن انجام شد [۱۰].

### ۳-۱-۳ آسیاب با انرژی بالا<sup>۵</sup>

روش آسیاب با انرژی بالا، یک روش متداول با مکانیسم خرد کردن مکانیکی است که طی آن طبق شکل (۳) دانه‌های فلزی به فلزات با

1. Severe Plastic Deformation
2. Hammer Peening
3. Surface Rolling
4. Surface Mechanical Attrition
5. High-Energy Ball Milling

### ۲-۳ روش‌های سنتز شیمیایی<sup>۲</sup>

#### ۲-۳-۱ روش میکروامولسیون یا میسل برگشتی<sup>۳</sup>

روش میسل برگشتی یا میکروامولسیون، یک روش عالی برای تهیه نانو ذرات با اندازه و ریخت‌شناسی یکنواخت‌تر می‌باشد [۱۹].

در این روش یک محلول آبی در یک فاز روغنی پیوسته پراکنده می‌شود. در این سیستم‌ها از ترکیباتی مثل مواد فعال در سطح و لیپوزوم‌ها که دارای سرهای قطبی آبدوست و دم‌های ناقطبی آبگریز هستند استفاده می‌شود و هنگام افزودن این مواد به سیستم فوق تجمعات کروی شکلی (میسل‌ها) ایجاد می‌شوند. این روش به میسل‌های معکوس یا برگشتی نیز معروف است. واکنشگرهای اولیه موجود در میسل‌های جداگانه در اثر اختلاط به داخل یک میسل منتقل می‌شوند و واکنش بین واکنشگرها به داخل میسل جدید ایجاد شده محدود می‌گردد. در این روش، تنوع اندازه مواد فعال در سطح مورد استفاده باعث ایجاد میسل‌هایی با اندازه‌های مختلف شده و در نتیجه نانو ذراتی با اندازه‌های متنوع در مقیاس نانو سنتز می‌شوند. از آنجایی که واکنش‌ها به داخل میسل‌ها محدود می‌شوند کنترل اندازه و ریخت‌شناسی ذرات سنتز شده آسان است. این روش برای سنتز نانو ذرات معدنی به کار رفته و با تنظیم شرایط از تجمع مواد و افزایش اندازه آنها جلوگیری می‌شود. از عوامل مؤثر بر اندازه و ریخت‌شناسی ذرات در این روش عبارتند از: نوع ماده فعال در سطح، نسبت فاز روغن به آب و سرعت همزدن نمونه [۲۰ و ۲۱].

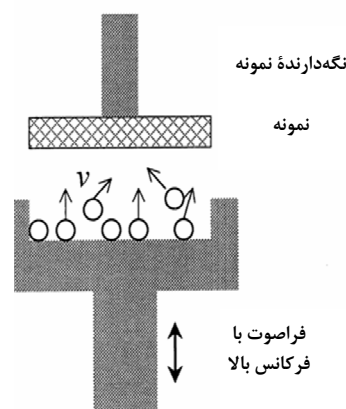
کارپنتور [۱۰] از سیستم میسل برگشتی شامل ستیل تری متیل آمونیوم برومید، اوکتان، (n-بوتانول) و واکنشگرهای حل شده در فاز آب برای احیای سولفات آهن ( $FeSO_4$ ) به وسیله سدیم بورهیدرید ( $NaBH_4$ ) استفاده کرد. نانو ذرات آهن تهیه شده توسط لایه نازکی از پوشش طلا از اکسایش محافظت شدند. این نانو ذرات که با لایه نازکی به ضخامت ۱ nm از طلا پوشانده شده بودند قطری تقریباً برابر با ۷ nm داشتند. لی و همکارانش [۱۰] نیز از سیستم مشابهی برای سنتز نانو ذرات آهن کروی با اندازه کمتر از ۱۰ nm استفاده کردند.

#### ۲-۳-۲ تراکم بخار شیمیایی<sup>۴</sup>

به دلیل وجود طیف وسیعی از پیش ماده‌های تجاری، روش تراکم

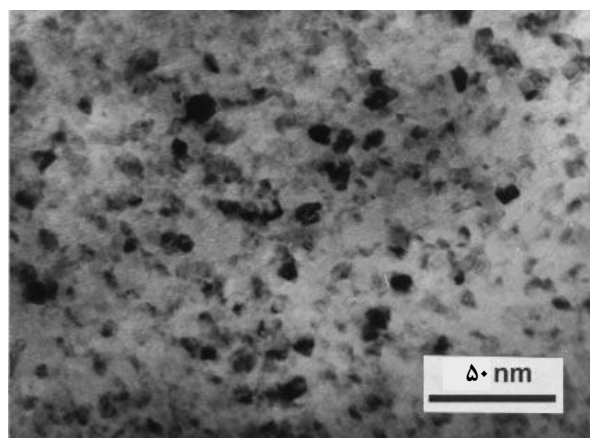
سطحی نظیر آنچه در شکل (۵) نشان داده شده است ایجاد می‌نمایند. این کار همچنین باعث باز ترکیبی یا بازآرایی سطح دانه‌ها و تغییر در موقعیت نسبی آنها می‌شود. چنین فرایند پالایشی ممکن است بسته به شدت نیرو و میزان تغییر شکل، دانه‌های ریزی را ایجاد کند [۱۸ و ۱۰].

تصویر گرفته شده به روش میکروسکوپی انتقال الکترونی (TEM)<sup>۱</sup> از نمونه تائو (شکل (۴)) نشان داد که دانه‌های درشت سطحی طی فرایند USSP به دانه‌های ریز با اندازه متوسط ۱۰ nm تبدیل شده‌اند. همچنین تصویر TEM گرفته شده از سطح نشان داد که اغلب دانه‌های تولید شده یکسان می‌باشند [۱۸].



شکل ۴- طرح اجمالی روش کوبش با استفاده از امواج

فراسوت در تهیه نانوذرات فلزی [۱۸]



شکل ۵- تصویر TEM گرفته شده از سطح ورقه آهن

بعد از استفاده از سیستم فراسوت [۱۸]

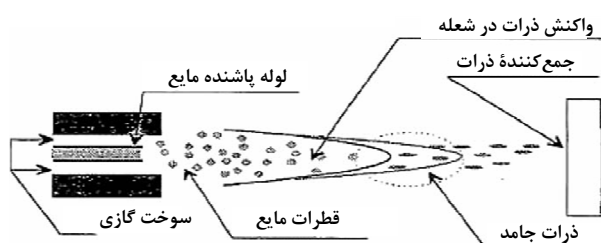
2. Chemical Synthesis Methods
3. Reverse Micelle or Micro Emulsion
4. Chemical Vapor Condensation

1. Transmission Electron Microscopy

پالس‌هایی با عرض کمتر ( $10 \mu s$ ) برای کنترل اندازه ذرات استفاده شد. نتیجه این امر سنتز نانو ذرات آهن با اندازه تقریبی  $19 \text{ nm}$  بود که این نانو ذرات تا دمای  $550 \text{ K}$  از لحاظ حرارتی پایدار بودند. چن و همکارانش [۲۴] نیز، از فلز بی‌اثر پلاتین به عنوان کاتد و از  $\text{FeCl}_3$  به عنوان الکترولیت استفاده کرده و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را به روش الکتروشیمیایی مزدوج شده با فراصوت (برای جداسازی ذرات از سطح الکترود) سنتز کردند. نتیجه این روش، سنتز نانو ذرات آهن با اندازه تقریبی  $50 \text{ nm}$  بود.

### ۳-۲-۴ پاشش مایع در شعله<sup>۲</sup>

در این روش، طبق شکل (۶) پیش ماده‌های اولیه به‌همراه سوخت وارد شعله شده و در اثر دمای بالای شعله واکنش بین پیش ماده‌ها انجام می‌گیرد و نانو ذرات مورد نظر تولید می‌شوند که پس از برخورد با یک سطح سرد جمع‌آوری می‌شوند. یکی از مزایای روش پاشش مایع در شعله (LFS) این است که تقریباً همه پیش ماده فلزی موجود در مایع به نانو ذرات تبدیل می‌شود [۲۶]. ماکنلا و همکارانش [۲۷]، سنتز نانو ذرات آهن، پالادیم و نقره را به روش LFS گزارش کرده‌اند. طبق نتایج ماکنلا و همکارانش اندازه تقریبی سه نانو ذره فلزی سنتز شده بین  $10$  الی  $50$  نانومتر بوده است (اندازه نانو ذرات آهن در حدود  $40 \text{ nm}$  بود).



شکل ۶- طرح اجمالی روش پاشش مایع در شعله برای سنتز نانو ذرات [۲۶]

### ۳-۲-۵ کاهش در فاز مایع<sup>۳</sup>

روش کاهش در فاز مایع که اغلب روش کاهش بور هیدرید نیز نامیده می‌شود شامل افزودن یک کاهنده قوی به داخل محلول

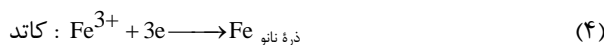
بخار شیمیایی (CVC) برای سنتز گونه‌های مختلفی از نانو ذرات توسعه یافته است.

در این روش، گاز حامل با درجه خلوص بالا به محفظه‌ای که حاوی محلولی از پیش ماده نانو ذره فلزی است، وارد می‌شود و مقداری از پیش ماده را با خود به محفظه تجزیه گرمایی منتقل می‌کند. مشعل لوله‌ای درون محفظه به عنوان منبع تولید گرما در تجزیه پیش ماده استفاده می‌شود. پیش ماده توسط حرارت مشعل تفکافت شده و سپس قسمت باقیمانده پیش ماده که فلز تنهاست در مبرد نیتروژن مایع به صورت ذرات یا خوشه‌هایی درمی‌آید. این روش در تولید پودرها و نانو ذرات فلزی و چندسازه‌های نظیر نانو ذرات  $\text{Fe}$  و  $\text{Co}$  و پودر  $\text{TiO}_2$  به کار می‌رود [۲۰ و ۱۰]. این روش علاوه بر سادگی عملیاتی می‌تواند برای تولید در مقیاس بالا و تولید صنعتی نانوذرات به کار گرفته شود [۲۱].

چوئی و همکارانش [۲۲]، سنتز نانو ذرات آهن مغناطیسی را به روش CVC و با استفاده از پیش ماده کربونیل آهن  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  تحت جریان اتمسفر هلیوم گزارش کردند. در کار آنها اندازه تقریبی نانو ذرات تولید شده از  $5$  الی  $13$  نانومتر بوده و توزیع یکنواختی داشتند.

### ۳-۲-۳ رسوب‌گذاری الکتریکی پالسی<sup>۱</sup>

در این روش، کاهش یون‌های فریک موجود در محلول طبق واکنش زیر منجر به تولید ذرات آهن می‌شود که روی کاتد را می‌پوشانند [۲۳]:



از آنجایی که اتم‌های آهن کوچک‌تر از اندازه نانو هستند بنابراین ذرات آهن تولید شده [در صورت تنظیم مناسب شرایط] در اندازه نانو خواهند بود. در اغلب موارد از دستگاه فراصوت برای تأمین انرژی فیزیکی لازم جهت جدا شدن نانو ذرات ایجاد شده از سطح کاتد استفاده می‌شود [۲۴].

ناتر و همکارانش [۲۵]، از آند  $\text{Fe}$  و کاتد بی اثر تیتانیم برای سنتز نانو ذرات آهن استفاده کردند. در این سنتز از جریان الکتریکی با

2. Liquid Flame Spray  
3. Liquid - Phase Reduction

1. Pulse Electro Deposition

گازی به داخل آب، یک لایه اکسیدی بر روی سطح ذرات ایجاد می‌گردد [۱۰].

ذرات RNIP به‌عنوان ماده دوفازی حاوی  $\alpha\text{-Fe}^0$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  شناخته شده‌اند. نانو ذرات حاصل از این روش دارای اندازه‌های ذرات تقریبی  $nm (300-50)$  هستند و مساحت سطح ویژه آنها  $(m^2 g^{-1}) (7-55)$  می‌باشد. معمولاً محتوای نانو ذرات آهن در RNIP کمتر از ۶۵٪ وزنی نیست [۱۰].

#### ۴- تجمع نانو ذرات آهن

مهم‌ترین چالش در کاربرد زیست محیطی نانو مواد فعال، تمایل بالای آنها به تجمع و ترسیب سریع و در نتیجه محدودیت در تحرک این نانو ذرات در محیط آبی است. به‌خاطر تمایل زیاد ذرات NZVI به انباشتگی، میزان مهاجرت این ذرات در آبهای زیرزمینی فقط از چند اینچ تا چند فوت می‌باشد. دلایل مختلفی برای تحرک پایین ذرات NZVI بیان شده است. برای مثال، آب‌های زیرزمینی قدرت یونی نسبتاً بالایی دارند، که این امر دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات را کاهش می‌دهد و زمینه را برای تجمع کلوئیدی ذرات در آب فراهم می‌کند [۳۰].

دو شیوه معمول برای جلوگیری از تجمع نانو ذرات، پایدارسازی الکترواستاتیک و پایدارسازی فضایی می‌باشند [۳۰]. پایدارسازی الکترواستاتیکی با افزایش بار سطحی و پایدارسازی فضایی با جذب سطحی مولکول‌های آلی با تجزیر بلند (برای مثال مواد فعال در سطح) ایجاد می‌شود. پایدارسازی الکتروفضایی نیز با استفاده از مولکول‌های بسپاری یونی (برای مثال پلی الکترولیت‌ها) ایجاد می‌گردد [۳۰]. از جمله مولکول‌های بسپاری یونی مورد استفاده کلریدستیل پیریدینیوم [۲۴]، پلی‌وینیل کلرید، پلی‌اکریلیک اسید، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، پلی‌پروپیلن اکسید، و پلی‌وینیل الکل کو وینیل استات کو ایتا کونیک اسید [۳۰] می‌باشند.

سان و همکارانش [۳۰] نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را به روش کاهش در فاز مایع سنتز کردند و برای افزایش پایداری نانو ذرات تولید شده از پلی‌وینیل الکل کو وینیل استات کو ایتا کونیک اسید (PV3A) به‌عنوان عامل پایدار کننده استفاده کردند. نتایج کار آنها نشان داد که، افزودن PV3A علاوه بر کاهش اندازه ذرات از  $nm 105$  به  $nm 15$ ، باعث تغییر پتانسیل زتا (ζ) از  $+20$  به

حاوی یون‌های فلزی و کاهش آنها به نانو ذرات فلزی می‌باشد. این روش به فرایندها و تجهیزات گران قیمت نیاز ندارد و قیمت محصول در این روش در مقایسه با روش‌های دیگر کم است [۲]. متداول‌ترین کاهنده مورد استفاده سدیم بورهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) است. استفاده موفقیت‌آمیز از محلول آبی کلرید و سولفات آهن در این روش گزارش شده است [۱۲].

در سال ۱۹۹۵ گلاوه و همکارانش [۱۰] توانستند نانو ذرات آهن را به روش کاهش در فاز مایع سنتز کنند. نانو ذرات آهن سنتز شده به روش بورهیدرید را به‌صورت  $\text{Fe}^{\text{BH}}$  نشان می‌دهند. به‌دلیل سادگی و بازدهی بالای روش کاهش در فاز مایع، سنتز نانو ذرات آهن با این روش مورد توجه زیادی بوده و یکی از روش‌های پرکاربرد می‌باشد. بسیاری از محققانی که سنتز نانو ذرات آهن به روش کاهش در فاز مایع را مطالعه کرده‌اند به نتایج مشابهی در مورد اندازه ذرات و مساحت سطح ویژه آنها دست یافته‌اند.

ژانگ [۲۸] نانو ذرات آهن سنتز شده به روش کاهش در فاز مایع را با اندازه تقریبی  $nm 60/2$  گزارش کرده است که بیش از ۸۰٪ آنها اندازه کمتر از  $nm 100$  و ۳۰٪ آنها اندازه کمتر از  $nm 50$  را داشته‌اند و مساحت سطح ویژه آنها در حدود  $m^2 g^{-1} 35$  بوده است. نتیجه مطالعات چوئی و همکارانش [۲۹]، اندازه ذرات آهن تهیه شده را در محدوده  $nm (1-100)$  و مساحت سطحی ویژه آنها را  $(m^2 g^{-1}) 31/4$  نشان داده است. همچنین نتایج حاصل از کار کانثل و همکارانش [۴] اندازه نانو ذرات آهن را برابر با  $nm (10-100)$  و مساحت سطح ویژه آنها را برابر با  $(m^2 g^{-1}) 24/4-37/2$  مشخص کرده است.

#### ۲-۶ کاهش در فاز گازی<sup>۱</sup>

نانو ذرات آهن تجاری موسوم به RNIP<sup>۲</sup> به روش کاهش در فاز گاز سنتز می‌شوند. این نانو ذرات در کاربردهای زیست محیطی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. ذرات RNIP از کاهش حرارتی ذرات ژئوتیست و هماتیت تحت اتمسفر گاز  $\text{H}_2$  در دمای بالا ( $350-600^\circ\text{C}$ ) ایجاد می‌شوند و بعد از سرد شدن در محیط آبی ذخیره می‌گردند. این نوع از نانو ذرات آهن به‌صورت  $\text{Fe}^{\text{H}_2}$  نمایش داده می‌شوند. بعد از سرد کردن و انتقال ذرات آهن از فاز

1. Gas Phase Reduction
2. Reactive Nanoscale Iron Particles

3. PolyVinyl Alcohol-Co-Vinyl Acetate-Co-Itaconic Acid

- Separation and Purification Technology, 64: 26–30, (2008).
- [7] David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, p: 719, 764, 822, (2005).
- [8] Klabunde K. J., Stark J., Koper O., Mohs C., Park D. G., Decker S., Jiang, Y., Lagadic I., Zhang D., Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry, Journal of Physical Chemistry, 100: 12142, (1996).
- [9] Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M., Nanoscale Science and Technology, John Wiley & Sons Ltd, UK, p: 473, (2005).
- [10] Li L., Fan M., Brown R. C., Leeuwen J. V., Wang J., Wang W., Song Y., Zhang P., Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36: 405-431, (2006).
- [11] Turker M., Effect of production parameters on the structure and morphology of Ag nanopowders produced by inert gas condensation, Materials Science and Engineering A, 367: 74–81, (2004).
- [12] Elliott D. W., Zhang W. X., Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, Environmental Science & Technology, 35: 4922-4926, (2001).
- [13] Villegas J.C., Shaw L.L., Nanocrystallization process and mechanism in a nickel alloy subjected to surface severe plastic deformation, Acta Materialia, 57: 5782-5795, (2009).
- [14] Verlinden B., Severe plastic deformation of metals, Metallurgija, 11(3): 165-182, (2005).
- [15] Ozdemir I., Ahrens S., Mucklich S., Wielage B., Nanocrystalline Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>p and SiCp composites produced by high-energy ball milling, Journal of materials processing technology, 205: 111–118, (2008).
- [16] Chikwand H.K., Mawej K., Effects of high energy ball milling on synthesis and characteristics of Ti-Mg alloys, Advanced Processing for Novel Functional Materials, APNFM 2008: International Congress Centre, Dresden, Germany, 23-25 January, pp 10, (2008).
- [17] Kong L.B., Ma J., Huang H.T., Zhu W., Tan O.K., Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process, Materials Letters, 50:129–133, (2001).
- [18] Tao N.R., Sui M.L., Lu J., Lu K., Surface nanocrystallization of Iron induced by ultrasonic shot peening, Nano Structured Materials, 11(4): 433–440, (1999).
- [19] Ponder S. M., Darab J. G., Mallouk T. E., Remediation of Cr (IV) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, Environmental Science & Technology, 34: 2564-2569, (2000).

۸۰- میلی‌ولت و نیز جابجایی نقطه ایزوالکتریک از pH مساوی ۸ به ۴/۵ شده است، که در کل این عوامل باعث بهبود پایداری و عدم تجمع نانوذرات می‌شوند. لازم به ذکر است که برای ذرات آهن پایدار نشده (بدون PV3A) میانگین اندازه ذرات ۱۰۵/۷ nm و برای ذرات آهن پایدار شده با PV3A میانگین اندازه ذرات ۱۵/۵ nm بود. نانو ذرات آهن پایدار شده با PV3A، کاملاً در محدوده ابعادی نانومتری (کمتر از ۱۰۰ nm) قرار داشتند و ۹۰٪ ذرات کوچک‌تر از ۳۳/۲ nm بودند.

### ۵- نتیجه‌گیری

مطالعات مشخص کردند که بسته به روش سنتز مورد استفاده، اندازه و ساختار نانو ذرات تولید شده متفاوت است. سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به روش کاهش در فاز مایع به دلیل آسانی و ارزانی، بیشتر مورد توجه بوده و توسط بیشتر محققان مورد استفاده قرار گرفته است. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده تمایل بالایی برای انباشتگی و تشکیل زنجیرهای بلند دارند که با استفاده از پایدارکننده‌ها با ایجاد دافعه فضایی یا الکترواستاتیکی یا هر دو می‌توان از انباشتگی این نانو ذرات جلوگیری کرد.

### مراجع

- [1] Sun Y., Li X., Cao J., Zhang W., Wang H.P., Characterization of zero-valent iron nanoparticles, Advanced Colloid Interface Science, 120: 47–56, (2006).
- [2] Fang L., Cumaraswamy V., Kishore K. M., Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 223: 103-112, (2003).
- [3] Li X. Q., Elliott D. W., Zhang W. X., Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 31: 111–122, (2006).
- [4] Kanel S. R., Manning B., Charlet L., Choi H., Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron, Environmental Science & Technology, 39: 1291–1298, (2005).
- [5] Karri S., Alvarez R. S., Field J.A., Zero valent iron as an electron-donor for methano genesis and sulfate reduction in anaerobic sludge, Biotechnology & Bioengineering, 92: 810–819, (2005).
- [6] Lin Y. T., Weng C. H., Chen F. Y., Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron,

- [20] Brechignac C., Houdy P., Lahmani M., *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer, France, p: 748, (2006).
- [21] Wang N., Tang Z.K., Li G.D., Li J.S., Single-walled 4 angstrom carbon anotube arrays, *Nature*, 408(6808): 50-51, (2000).
- [22] Choi C. J., Dong X. L., Kim B. K., Characterization of Fe and Co nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Scripta Materialia*, 44: 2225-2229, (2001).
- [23] Choi C. J., Dong X. L., Kim B. K., Microstructure and magnetic properties of Fe nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Material Transition*, 42: 2046-2052, (2001).
- [24] Chen S. S., Hsu H. D., Li C. W., A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal, *Journal of Nanoparticle Research*, 6: 639-647, (2004).
- [25] Natter H., Schmelzer M., Loffler M. S., Krill C. E., Fitch A., Hempelmann R., Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron realtime X-ray diffraction, *J. Physics & Chemistry B*, 104: 2467-2471, (2000).
- [26] Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Du S.W., Wong B.K., Flame spray synthesis of ZrO<sub>2</sub> nano-particles using liquid precursors, *Materials Science and Engineering B*, 130: 114-119, (2006).
- [27] Makela J. M., Keskinen H., Forsblom T., Keskinen J., Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray process, *J. Material Science*, 39: 2783-2788, (2004).
- [28] Zhang W. X., Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323-332, (2003).
- [29] Choe S., Chang Y. Y., Hwang K. Y., Khim J., Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere*, 41: 1307-1313, (2000).
- [30] Sun Y. P., Li X. Q., Zhang W. X., Wang H. P., A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 308: 60-66, (2007).