

## ساخت نانوسیال مغناطیسی یون پایدار با حامل آب و بررسی پایداری، خواص مغناطیسی و چگالی آن

حسین اثناعشری ایوری<sup>۱\*</sup> و هادی عربی<sup>۲</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه زابل

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۰/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۲/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۳/۱۰

### چکیده

در این مقاله ساخت فروفلوئید یون پایدار با حامل آب، با استفاده از نانوذرات اکسید آهن به عنوان فاز جامد و تترامتیل-آمونیم هیدروکساید، TMAH، به عنوان عامل پایدار کننده ارائه شده است. خواص مغناطیسی نانوذرات و فروفلوئید با استفاده از VSM بررسی گردید. اندازه نانوذرات با استفاده از الگوی پراش اشعه X به کمک فرمول شرر و نیز به کمک داده‌های مغناطیسی محاسبه و با اندازه بدست آمده از تصویر TEM مقایسه گردید. اندازه ذرات بدست آمده در حد ۱۰ نانومتر و مغناطش اشباع آنها بین ۶۵/۵ الی ۸۴ emu/g می‌باشد. با استفاده از داده‌های مغناطیسی، مغناطش اشباع فروفلوئید و اندازه نانوذرات معلق درون آن محاسبه و با مقادیر متناظر اندازه گیری شده و محاسبه شده برای نانوذرات در حالت پودری مقایسه شد. همچنین چگالی بدست آمده در اثر توزین مستقیم فروفلوئید با چگالی بدست آمده با استفاده از داده‌های مغناطیسی مقایسه و روشی برای تخمین مغناطش فروفلوئید بدون نیاز به اندازه گیری مستقیم مغناطیسی ارائه شد. مشخص شد که میزان همزدن سیال در طی ساخت روی کیفیت آن تاثیر می‌گذارد. همچنین میزان ماده مغناطیسی درون فروفلوئید به طور مستقیم روی مغناطش اشباع و پذیرفتاری اولیه فروفلوئید تاثیر گذار است.

**واژه‌های کلیدی:** سیال مغناطیسی، منحنی هیستریزس، اندازه مغناطیسی ذرات، فرمول لانگوین، چگالی فروفلوئید.

### ۱- مقدمه

جالب توجه بوده و کاربردهای زیادی داشته باشد. از آنجا که مواد مغناطیسی مهم در طبیعت در حالت جامد هستند بنابراین چنین مایعی باید بصورت مصنوعی ساخته شود. نانوسیالات مغناطیسی، که در اینجا از واژه فروفلوئید برای آنها استفاده می‌شود و اولین بار توسط استوپیل در سال ۱۹۶۵ در ناسا به منظور مطالعه رفتار سیالات در فضا ساخته

وجود رفتار شارهای و رفتار مغناطیسی به طور همزمان در یک مایع بیانگر این است که می‌توان موقعیت مایع را توسط میدان مغناطیسی خارجی کنترل کرد. مایعی که بتوان آنرا توسط میدان مغناطیسی خارجی کنترل کرد می‌تواند خیلی

\* عهده‌دار مکاتبات: حسین اثناعشری ایوری

نشانی: دانشگاه زابل، دانشکده علوم، گروه فیزیک

تلفن: ۰۵۴-۳۱۲۳۲۱۸۵-۳۱۲۳۲۱۸۰، دورنگار: ۰۵۴-۳۱۲۳۲۱۸۰، پست الکترونیکی: h.asnaashar@gmail.com

می‌گیرد. دو نوع نیروی دافعه می‌توان بین آنها برقرار کرد، یکی نیروی دافعه استریک است که با روکش دار کردن نانوذرات توسط سورفکتانت مناسب تهیه شده [۷] و فروفلوید سورفکتانت پایدار ایجاد می‌شود و دیگری نیروی دافعه کولنی می‌باشد که با روکش دار کردن نانوذرات با ماده‌ای که روی آنها بارهای سطحی همنام بوجود می‌آورد، انجام می‌شود [۸-۱۰] و فروفلوید یون پایدار ایجاد می‌گردد. مایع حامل فروفلویدهای سورفکتانت پایدار را معمولا روغن‌هایی مثل روغن سیلیکون و کروزن تشکیل می‌دهد هر چند که فروفلویدهایی از این نوع با حامل آب نیز ساخته شده است [۱۱]. مایع حامل فروفلوید یون پایدار را آب تشکیل می‌دهد که بخاطر ارزان بودن، اشتعال‌ناپذیر بودن، داشتن ویسکوزیته کمتر و فشار بخار پایین می‌تواند گزینه بهتری نسبت به حامل‌هایی مثل کروزن باشد. بنابراین در این پژوهش فروفلوید یون پایدار با حامل آب ساخته و مطالعه شد.

به نظر می‌رسد هر چه اندازه نانوذرات درون فروفلوید بزرگتر باشد مغناطش اشباع آنها بیشتر و واکنش آنها به میدان مغناطیسی بهتر است ولی همانطور که در مرجع [۱۲] مطالعه شده است اندازه بزرگ نانوذرات باعث می‌شود که در معرض میدان‌های گرانشی و مغناطیسی فاز جامد (نانوذرات) از فاز مایع (مایع حامل) جدا شده و به ناپایداری فروفلوید می‌انجامد. بنابراین به منظور داشتن فروفلویدی پایدار با خواص مغناطیسی خوب باید نانوذراتی با اندازه کوچک ولی مغناطش اشباع بالا تهیه شود.

برای بوجود آوردن بارهای سطحی همنام روی سطح نانوذرات در فروفلویدهای یون پایدار معمولا از اسید سیتریک [۹] یا TMAH استفاده می‌شود [۱۳]. در این پژوهش از هر دو اسید سیتریک و TMAH برای روکش دار کردن نانوذرات و ایجاد نیروی دافعه کولنی استفاده شد، ولی مشاهده شد که فروفلویدی که در آن از اسید سیتریک استفاده شده پایداری کمی از خود نشان می‌دهد که با گزارش دیگران [۹] در توافق است. بنابراین به

شدند [۱]، سوسپانسیون‌هایی از نانوذرات مغناطیسی تک حوزه در یک محیط مایع، که به آن مایع حامل گفته می‌شود، بوده و مثال‌هایی از مایعاتی هستند که به طور مصنوعی ساخته شده و می‌توانند به میدان مغناطیسی خارجی واکنش نشان دهند. می‌توان نشان داد که اگر اندازه نانوذرات از یک حد معینی تجاوز نکند و از بهم چسبیدن آنها در مایع حامل جلوگیری شود، حرکت براونی نانوذرات که ناشی از انرژی جنبشی گرمایی در دمای اتاق است می‌تواند بر انرژی گرانشی و مغناطیسی ناشی از میدان گرانشی و مغناطیسی خارجی غلبه کند و بنابراین مانع ته‌نشین شدن نانوذرات بشود [۲].

دو مرحله اساسی در ساخت یک فروفلوید وجود دارد. اولین مرحله این است که نانوذرات مغناطیسی تک حوزه با ابعاد چند نانومتر تهیه شود. اولین ویژگی که این نانوذرات باید داشته باشند این است که مغناطش اشباع بالایی داشته باشند تا فروفلویدی که حاوی این نانوذرات است بتواند به راحتی به میدان‌های مغناطیسی واکنش نشان دهد. نانوذرات آهن و کبالت دارای این ویژگی هستند ولی از لحاظ شیمیایی ناپایدارند و خواص مغناطیسی خود را به زودی از دست می‌دهند [۳]. از لحاظ پایداری شیمیایی فریت‌ها گزینه‌های خوبی هستند و از آنجا که از بین فریت‌ها اکسید آهن دارای مغناطش اشباع بالاتری است بنابراین نانوذرات مورد استفاده در ساخت فروفلوید اغلب اکسید آهن (مخلوط فازمگنتیت  $Fe_3O_4$  و فاز مگهمایت  $\gamma-Fe_2O_3$ ) می‌باشد زیرا از نظر شیمیایی پایدار بوده و در طول زمان افت مغناطیسی زیادی از خود نشان نمی‌دهد [۴]. علاوه بر اکسید آهن فروفلویدهایی نیز با استفاده از فریت‌های دیگر مثل فریت کبالت [۵،۶] نیز ساخته و مطالعه شده است.

مرحله دوم پخش کردن نانوذرات در محیط حامل است. برای جلوگیری از بهم چسبیدن نانوذرات، کلوخه شدن آنها و ته‌نشین شدن در مایع حامل در معرض میدان‌های گرانشی و مغناطیسی، باید از تماس نانوذرات به همدیگر جلوگیری شود. این کار با ایجاد نیروهای دافعه بین نانوذرات صورت

$Fe^{3+}$  از مقدار ذکر شده مهم ترین عامل ایجاد ناخالصی های ذکر شده است. عامل این انحراف وجود اکسیژن در محیط واکنش است که باعث می شود یون های  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  اکسید گردد. لذا بایستی مراحل سنتز به دور از اکسیژن انجام شود [۲۱، ۲۲]. در اینجا برای جلوگیری از بوجود آمدن ناخالصی های غیر مغناطیسی تمام مراحل واکنش تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد.

## ۲- فعالیت های تجربی

### ۲-۱- مواد لازم

در این پژوهش از کلرید آهن (II) چهار آب ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) با خلوص ۹۹٪، کلرید آهن (III) شش آب ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) با خلوص ۹۹٪، هیدروکسید سدیم (NaOH) با خلوص ۹۷٪ و محلول آبی TMAH با خلوص ۲۵٪ و از آب مقطر استفاده شده است.

### ۲-۲- وسایل و دستگاه ها

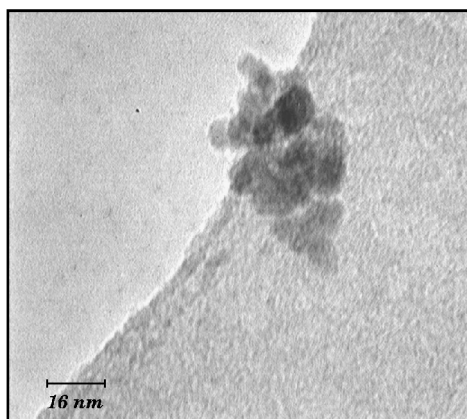
الگوی پراش نمونه ها توسط دستگاه تفرق اشعه ایکس Philips X'PERT MPD با تیوب مس اندازه گیری شد. خواص مغناطیسی نمونه ها توسط دستگاه مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی، VSM اندازه گیری شد. تصاویر میکروسکوپی ذرات توسط دستگاه TEM تهیه شدند.

### ۲-۳- روش تهیه نمونه ها

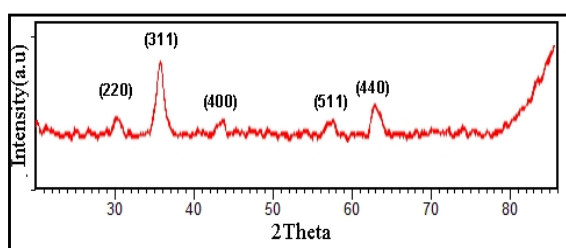
در مرحله اول نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به روش هم رسوبی و تحت اتمسفر نیتروژن سنتز شدند. به طور خلاصه ۱۲ میلی لیتر محلول شامل مخلوطی از نمک های آهن (با غلظت  $[Fe^{2+} + Fe^{3+}] = 0.09 M$  و  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 2$ ) به ۱۲۰ میلی لیتر محلول NaOH به صورت قطره قطره تحت اتمسفر نیتروژن اضافه گردید. همزمان با اضافه کردن نمک محلول واکنش در دمای معین (طبق جدول ۱) همزده شد.

دلیل پایداری از TMAH برای تهیه فروفلوئید جهت انجام مطالعاتی که در ادامه می آید استفاده شد. برای ساخت نانوذرات اکسید آهن از روش های مختلفی استفاده می شود مثل سل-ژل [۱۴]، تجزیه تقلیل حرارتی [۵]، هیدروترمال [۱۵]، آسیاب سیاره ای [۱۳] و هم رسوبی [۱۶]. مناسب ترین روش جهت ساخت فروفلوئید هم رسوبی می باشد زیرا روشی است که در عین سادگی و ارزان بودن، می توان در آن با تغییر شرایط واکنش، نانوذراتی با اندازه کوچک و مغناطش اشباع بالا تهیه کرد و همچنین می توان سطح نانوذرات حاصل شده را به راحتی دست کاری کرده و آنها را روکش دار کرد. اساس روش هم رسوبی، رسوب دادن یون های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  در حضور  $OH^-$  در یک محیط آبی می باشد. اما استفاده از نوع نمک متفاوت جهت تولید یون های ذکر شده [۱۷-۱۹]، شرایط واکنش از قبیل غلظت یون ها [۲۰]، دمای واکنش [۲۱، ۲۲]، نسبت غلظت یون های نمک ها به یون های  $OH^-$ ، pH محیط واکنش [۱۵]، نحوه افزودن واکنشگرها و همچنین اتمسفر محیط واکنش [۲۱] روی اندازه ذرات و خواص مغناطیسی آنها تاثیر دارد. با توجه به آنچه گفته شد در این پژوهش روش هم رسوبی جهت سنتز نانوذرات اکسید آهن انتخاب و با مطالعه شرایط ذکر شده فوق روی اندازه و خواص مغناطیسی نانوذرات، شرایط بهینه تعیین و نانوذرات مورد استفاده جهت ساخت فروفلوئید تحت آن شرایط سنتز گردیدند. تحت این شرایط مغناطش اشباع نانوذرات به مقدار قابل توجهی بهبود پیدا کرد ولی اندازه آنها فقط به مقدار جزئی افزایش یافت.

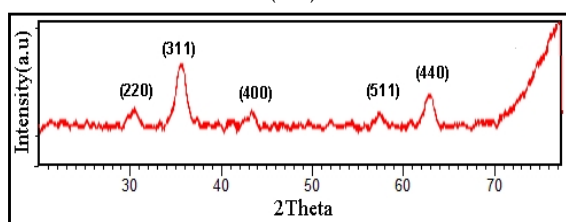
در روش هم رسوبی باید دقت کرد که نسبت  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  در طی مراحل واکنش می بایست به صورت ۱ به ۲ باقی بماند تا محصول نهایی مگنتایت باشد. عمومی ترین ناخالصی ها در این واکنش ها، ژئوتایت و مگهمایت است. مگهمایت از نظر خواص مغناطیسی به مگنتایت نزدیک است و بنابراین خواص مغناطیسی محصول را زیاد تغییر نمی دهد اما ژئوتایت یک ماده غیر مغناطیسی است و خواص مغناطیسی محصول را پایین می آورد. انحراف نسبت  $Fe^{2+}$  به



شکل ۱: تصویر TEM نمونه ۴.



(الف)



(ب)

شکل ۲: الگوی پراش نانوذرات، (الف) نمونه ۲ و (ب) نمونه ۴.

### ۳-۲- الگوی اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات تهیه شده طبق جدول ۱، در شکل ۲-الف و ۲-ب نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۲ مشاهده می شود پیک های الگوی پراش مربوط به پیک های شاخص مگنتایت می باشد. البته از آنجا که ساختار مگنتایت و مگهمایت به هم نزدیک است، نمی توان از روی این الگوهای پراش ساختار دقیق ذرات را تعیین کرد زیرا تفاوت های کوچک بین ساختار مگنتایت و مگهمایت در اثر پهن شدن پیک های الگوی پراش پوشانیده می شوند [۲۳]. بنابراین احتمال این که نانوذرات ترکیبی از مگنتایت و مگهمایت باشد وجود دارد ولی پیک ناخالصی های احتمالی دیگر مثل ژنوتایت مشاهده نمی شود [۱۸]. البته رنگ سیاه

جدول ۱: شرایط سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.

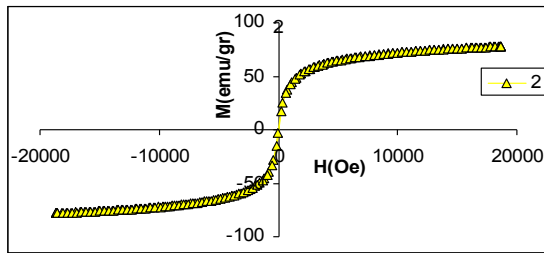
نام نمونه	دمای واکنش (°C)	[OH] (مول بر لیتر)
۱	۶۰	۰/۳
۲	۹۰	۰/۳
۳	۶۰	۰/۵
۴	۹۰	۰/۵

بعد از اضافه کردن تمام محلول نمک به محلول NaOH، همزدن محلول واکنش به مدت نیم ساعت ادامه یافت. چهار نمونه نانوذره سنتز شد که غلظت محلول NaOH و دمای واکنش آنها طبق جدول ۱ می باشد. بعد از توقف همزدن نانوذرات با آب مقطر شستشو داده شده و آب اضافی آن جدا و رسوب باقی مانده به دو قسمت تقسیم شد. یک قسمت از آن در خلا نسبی و در دمای حدود ۵۰ °C خشک و روی پودر بدست آمده اندازه گیری های مغناطیسی، پراش اشعه ایکس و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی انجام شد. به قسمت دوم محلول آبی TMAH اضافه شد و بدین ترتیب یک فروفلوئید یون پایدار تهیه شد که خواص خود را به مدت زیادی حفظ کرد. این کار برای هر چهار نمونه نانوذره سنتز شده طبق جدول ۱ تکرار و فروفلوئیدهای حاصل به ترتیب با ۱F و ۲F و ۳F و ۴F نام گذاری گردیدند. بعد از اضافه کردن TMAH نمونه ۲F به مدت ۲ ساعت و بقیه نمونه ها به مدت نیم ساعت همزده شدند. مقداری از نمونه ۲F به اندازه ۵ برابر رقیق شده و با ۲F نام گذاری شد. خواص مغناطیسی نمونه های فروفلوئید نیز به کمک VSM اندازه گیری گردید.

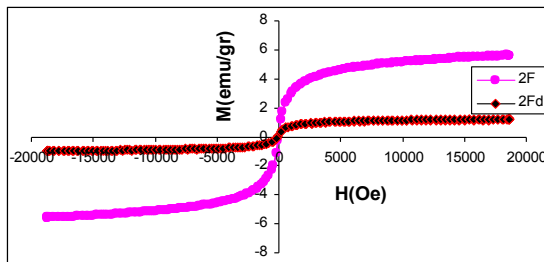
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اندازه و مورفولوژی ذرات

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه ۴ در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می شود که مورفولوژی ذرات سنتز شده تقریباً کروی می باشند و اندازه تقریبی آنها در حد ۱۰ نانومتر تخمین زده می شود.

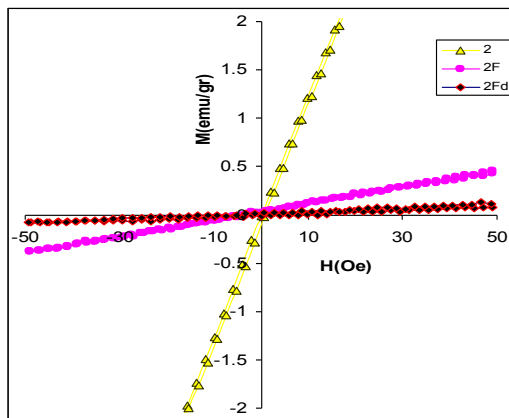


(الف)



(ب)

شکل ۳: منحنی پسماند برای نمونه‌های الف) ۲ و ب) ۲F و ۲Fd.



شکل ۴: منحنی پسماند برای نمونه‌های ۲F، ۲ و ۲Fd در میدان‌های نزدیک به صفر.

مغناطش اشباع نمونه‌های نانوذرات و همچنین مغناطش اشباع نمونه‌های فروفلوید محاسبه گردید. مغناطش اشباع نانوذرات، از مغناطش اشباع نمونه کپه‌ای کمتر است که به دلیل کوچک بودن اندازه نسبی ذرات و همین‌طور وجود لایه غیرمغناطیسی بر سطح آنها می‌باشد [۲۵].

برای بررسی دقیق‌تر خواص مغناطیسی نانوذرات و فروفلوید مربوطه و مشاهده خاصیت سوپرپارامغناطیسی دوباره منحنی هیستریزاس آنها در میدان‌های نزدیک صفر اورستد (۵۰- الی ۵۰ اورستد) توسط VSM اندازه‌گیری گردید. این نوع نمودارها دو مزیت دارند: یکی این که نیروی وادارندگی و

پودر نانوذرات (حتی هنگامی که یک لایه خیلی نازک از آنها روی جداره ظرف شیشه‌ای ایجاد می‌شد) و همچنین مغناطش اشباع بالای آن نشان دهنده این است که مقدار ناخالصی مگه‌مایت خیلی کم است. انجام آزمایشات تحت اتمسفر نیتروژن باعث شده که ذرات بدست آمده ناخالصی‌های احتمالی غیرمغناطیسی نداشته باشند. کوچک بودن اندازه بلورک‌ها باعث پهن شدن پیک‌ها شده است. از روی این پهن‌شدگی اندازه متوسط بلورک‌ها به کمک فرمول شرر و با استفاده از شدیدترین پیک محاسبه شده‌اند که به طور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر.

نام نمونه	$D_{XRD}$ (نانومتر)
۲	۱۲
۴	۱۱

اندازه محاسبه شده به کمک فرمول شرر با اندازه بدست آمده از تصویر TEM برای نمونه ۴ خیلی به هم نزدیک است که این می‌تواند بیانگر تک بلور بودن ذرات باشد [۲۴].

### ۳-۳- بررسی مغناطیسی

خواص مغناطیسی نانوذرات در حالت پودر و همچنین خواص مغناطیسی نمونه‌های فروفلوید توسط VSM اندازه‌گیری گردید. برای هر نمونه منحنی هیستریزاس در میدان‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰- اورستد رسم گردید. این منحنی برای نمونه ۲ و نمونه‌های فروفلوید ساخته شده از آن، ۲F و ۲Fd، در شکل ۳ نشان داده شده است (بقیه نمونه‌ها که نمودار آنها نشان داده نشده است نیز دارای رفتار مشابه بودند).

با توجه به شکل ۳ منحنی هیستریزاس از مبدا عبور کرده و در آن میدان وادارندگی و مغناطش پسمانده مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت که نمونه‌های تهیه شده سوپرپارامغناطیسی می‌باشند. با استفاده از داده‌های این منحنی،

براونی تا حدی باعث می‌شود که فروفلوید خاصیت سوپرپارامغناطیسی از خود نشان دهد مگر در مواردی که غلظت نانوذرات خیلی بالا باشد. در هر صورت در اینجا نیروی وادارندگی و مغناطش پسماند حتی برای خود نانوذرات صفر است و بنابراین واهلش نیل می‌تواند در مورد نانوذرات درون فروفلوید اتفاق بیفتد.

در جدول ۳ و ۴ به ترتیب مغناطش اشباع نمونه‌های فروفلوید،  $\sigma_F^S$  و  $\sigma_M^S$  و نانوذرات مربوط به آنها در حالت پودر،  $\chi_M^S$  و  $\chi_F^S$  پذیرفتاری اولیه آنها ارائه شده است.

با توجه به جدول ۳ نانوذرات سنتز شده در این پژوهش مغناطش اشباع بالایی دارند که از مقادیر گزارش شده توسط دیگران برای نانوذراتی با همین اندازه بیشتر است [۲۷-۳۰]. همانطور که از شکل‌های ۳ و ۴ و جدول‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، رقیق کردن فروفلوید باعث کاهش مغناطش و پذیرفتاری اولیه آن شده است که این امر مورد انتظار است زیرا رقیق کردن فروفلوید میزان نسبی ذرات درون سیال را کاهش می‌دهد. رفتار فروفلوید در میدان‌های مغناطیسی ضعیف متأثر از رفتار ذرات بزرگ‌تر یا ذرات کلوخه شده و در میدان‌های مغناطیسی قوی متأثر از رفتار کل ذرات است. با استفاده از این واقعیت و استفاده از داده‌های جدول ۴ می‌توان به دو طریق در مورد میزان همگن بودن نانوذرات درون فروفلوید اظهار نظر کرد. اول این که اگر مغناطش اشباع و پذیرفتاری اولیه فروفلوید در اثر رقیق کردن آن به یک نسبت کاهش یابند می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات درون فروفلوید مورد نظر به طور همگن پخش شده و کمتر کلوخه شده است که با توجه به جدول ۴ می‌توان گفت که نمونه ۲F به طور نسبی همگن می‌باشد.

دوم این که هرچه میزان نانوذرات درون فروفلوید بیشتر باشد مغناطش اشباع آن بیشتر است و می‌توان مغناطش اشباع سیال را بصورت مجموع مغناطش ممان‌های مغناطیسی درون سیال و بنابراین کمیت:

$$\varphi = \frac{m_M}{m_F} = \frac{\sigma_F}{\sigma_p} \quad (1)$$

مغناطش پسمانده را واضح‌تر نمایان می‌کنند و دوم اینکه با محاسبه شیب آنها می‌توان پذیرفتاری اولیه نمونه‌ها،  $\chi$  و سپس به کمک رابطه لانگموین اندازه مغناطیسی نانوذرات را بدست آورد. این نمودار نیز برای هر کدام از نمونه‌های فروفلوید و نانوذرات مربوط به آنها رسم گردید. شکل ۴ این نمودار را برای نمونه‌های ۲ و ۲F و ۲Fd نشان می‌دهد (بقیه نمونه‌ها که نمودار آنها نشان داده نشده است نیز دارای رفتار مشابه بودند). همانطور که در مورد این نمودارها نیز دیده می‌شود نیروی وادارندگی و مغناطش پس مانده صفر است بنابراین هم نمونه‌های نانوذرات پودری و هم نمونه‌های فروفلوید خاصیت سوپرپارامغناطیسی دارند.

در مورد ذرات مغناطیسی (در حالت پودر) که در آنها تغییر جهت ممان‌های مغناطیسی در اثر واهلش نیل انجام می‌شود [۲] یعنی ممان مغناطیسی نسبت به ذره چرخش پیدا می‌کند، هنگامی که اندازه ذرات مغناطیسی از یک مقدار بحرانی کوچک‌تر شود، انرژی گرمایی،  $k_B T$ ، از سد انرژی که توسط ناهمسانگردی مغناطیسی ایجاد می‌شود، بزرگ‌تر شده و بنابراین انرژی گرمایی به تنهایی قادر خواهد بود تا جهت‌گیری حوزه‌های مغناطیسی را تغییر دهد و بنابراین در این حالت نیروی وادارندگی صفر است و در نتیجه حلقه پسماند ظاهر نمی‌شود که این جزو مشخصات ویژه حالت سوپرپارامغناطیسی می‌باشد [۲۶]. در مورد فروفلوید که شامل ذرات پخش شده در یک مایع حامل می‌باشند تغییر جهت‌گیری ممان‌های مغناطیسی می‌تواند از طریق واهلش براونی نیز انجام شود که اگر قطر ذرات کمتر از یک مقدار بحرانی باشد واهلش نیل و اگر بیشتر باشد واهلش براونی اتفاق می‌افتد که در این حالت خود ذرات نسبت به مایع حامل می‌چرخند، البته این قطر بحرانی شدیداً به ویسکوزیته فروفلوید بستگی دارد و در مورد فروفلوید با نانوذرات مگنتایت و حامل آب که ویسکوزیته آن کم است قطر بحرانی در حد ۱۰ نانومتر می‌باشد [۲]. بنابراین اگر اندازه نانوذرات مغناطیسی درون فروفلوید بزرگ باشد به طوری که خود نانوذرات سوپرپارامغناطیسی نباشند، باز هم واهلش

جدول ۳: مغناطش اشباع نمونه‌های فروفلوید و نانوذرات مربوط به آنها.

نام نمونه	$\sigma_M^S \left(\frac{emu}{g}\right)$	$\sigma_F^S \left(\frac{emu}{g}\right)$	$\varphi = \frac{\sigma_F^S}{\sigma_M^S} \times 100$
۱ و ۱F	۷۵/۰۰۶	۶/۴۲۴	۸/۵۶۴
۲ و ۲F	۸۴/۲۳۷	۶/۱۷۰	۷/۳۲۵
۲ و ۲Fd	۸۴/۲۳۷	۱/۲۳۳	۱/۴۶۴
۳ و ۳F	۶۶/۹۱۷	۲/۲۶۴	۳/۳۸۳
۴ و ۴F	۸۲/۹۱۷	۸/۲۰۱	۹/۸۹۴

جدول ۴: پذیرفتاری اولیه نمونه‌های فروفلوید و نانوذرات مربوط به آنها.

نام نمونه	$\chi_M \left(\frac{emu}{gOe}\right)$	$\chi_F \left(\frac{emu}{gOe}\right)$	$\frac{\chi_F}{\chi_M} \times 100$
۱ و ۱F	۰/۰۷۶	۰/۰۰۸	۱۰/۵۳
۲ و ۲F	۰/۱۱۶	۰/۰۰۸	۶/۹۰
۲ و ۲Fd	۰/۱۱۶	۰/۰۰۲	۱/۷۲
۳ و ۳F	۰/۰۶۹	۰/۰۰۳	۴/۳۴
۴ و ۴F	۰/۱۱۳	۰/۰۱۶	۱۴/۱۵

پخش شدن بهتر نانوذرات درون سیال و جلوگیری از کلوخه شدن آنها شود.

با استفاده از پذیرفتاری اولیه نمونه‌های فروفلوید، اندازه مغناطیسی ذرات معلق در هر کدام از نمونه‌ها به کمک فرمول لانگوین که به صورت زیر است، محاسبه گردید.

$$D = \left( \frac{18K_B T \chi}{\pi \rho_M \sigma_M^S \sigma_F^S} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

در این رابطه  $\chi$  پذیرفتاری اولیه فروفلوید،  $\sigma_F^S$  مغناطش اشباع آن و  $\sigma_M^S$  مغناطش اشباع نانوذرات درون هر فروفلوید در حالت پودری است.  $\rho_M = 5/26 \text{ g/cm}^3$ ، چگالی مگنتایت می‌باشد [۲]. این اندازه‌ها با اندازه مغناطیسی نانوذرات در حالت پودری، که آنها نیز به کمک فرمول لانگوین محاسبه شده‌اند، در جدول ۵ مقایسه شده است. برای محاسبه اندازه مغناطیسی نانوذرات در رابطه فوق بجای  $\sigma_M^S$ ،  $\sigma_F^S$  جای گذاری می‌شود.

در جدول ۵ نزدیکی خوبی بین اندازه نانوذرات در حالت پودری و نانوذرات معلق درون سیال مخصوصاً در مورد نمونه

را به عنوان درصد وزنی نانوذرات درون فروفلوید در نظر گرفت. در این رابطه، که در پیوست اثبات شده است،  $m_M$  جرم ماده مغناطیسی جامد درون فروفلوید،  $m_F$  جرم کل فروفلوید،  $\sigma_F$  مغناطش ویژه فروفلوید و  $\sigma_M$  مغناطش ویژه نانوذرات درون هر فروفلوید در حالت پودری بوده و هر دو بر حسب emu/g می‌باشند. مقادیر اشباع این کمیت برای نمونه‌های مختلف در جدول ۳ ارائه شده است. همچنین کمیت  $\chi_F/\chi_M$  که در جدول ۴ ارائه شده است نسبت پذیرفتاری اولیه فروفلوید به پذیرفتاری اولیه نانوذرات پودری می‌باشد که برای نمونه های ۱F، ۳F و ۴F اندازه این کمیت از اندازه  $\varphi$  بیشتر است، ولی برای نمونه ۲F و نمونه رقیق شده آن یعنی ۲Fd این دو به هم نزدیک هستند. با توجه به واقعیت ذکر شده در بالا بیشتر بودن  $\chi_F/\chi_M$  از  $\varphi$  می‌تواند ناشی از بهم چسبیدن نانوذرات درون سیال و تا اندازه‌ای کلوخه شدن آنها باشد که این نتیجه در توافق با نتایج دیگران است [۳۱]. نمونه ۲F بعد از اضافه کردن TMAH به مدت ۲ ساعت همزده شد در حالی که سه نمونه دیگر به مدت نیم ساعت همزده شدند بنابراین همزدن فروفلوید به مدت زیادتر می‌تواند باعث

استفاده از داده‌های مغناطیسی در اینجا رابطه زیر که در پیوست اثبات شده است پیشنهاد و استفاده شد.

$$\rho_F = \frac{\rho_M \rho_W}{\rho_M - \varphi(\rho_M - \rho_W)} \quad (۳)$$

در این رابطه  $\varphi$  درصد وزنی نانوذرات درون فروفلوید،  $\rho_F$  چگالی نمونه فروفلوید،  $\rho_M$  چگالی مگنتایت و  $\rho_W$  چگالی مایع حامل است که در مورد آب مقدار آن  $\rho_W = 1 \text{ g/cm}^3$  است. با استفاده از این رابطه چگالی نمونه‌های تهیه شده در اینجا محاسبه و در جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ۶: چگالی محاسبه شده از داده‌های مغناطیسی  $\rho_F$  و چگالی اندازه‌گیری شده با توزین مستقیم  $\rho'_F$ .

نام نمونه	$\rho_F \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$	$\rho'_F \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$
۱F و ۱	۱/۰۷۶	۱/۰۶۲۰
۲F و ۲	۱/۰۶۲	۱/۰۶۰
۲Fd و ۲	۱/۰۱۱	۱/۰۱۵
۳F و ۳	۱/۰۲۸	۱/۰۲۵
۴F و ۴	۱/۰۸۷	۱/۰۹۷

با توجه به این جدول می‌توان دید که مقادیر چگالی‌های محاسبه شده به دو روش خیلی به هم نزدیک هستند. بنابراین می‌توان به سادگی با توزین حجم مشخصی از نمونه‌های فروفلوید و با استفاده از رابطه ۳ مقدار  $\varphi$  را برای آنها محاسبه و سپس با استفاده از منحنی هیستریزس نانوذرات پودری و رابطه ۱ مقادیر مغناطش فروفلوید را در میدان‌های مختلف تخمین زد. بدیهی است که برای استفاده از این روش باید نانوذرات در حالت پودر خاصیت سوپرپارامغناطیسی با مغناطش پسماند و وادارندگی قابل صرف نظر باشند. همچنین چگالی نمونه‌ها به چگالی آب بسیار نزدیک است که بیانگر رقیق بودن آنها می‌باشد.

#### ۴ - نتیجه گیری

فروفلوید یون پایدار با حامل آب با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به عنوان فاز جامد و TMAH به عنوان

جدول ۵: اندازه مغناطیسی نانوذرات معلق درون فروفلوید و اندازه مغناطیسی نمونه‌های پودری متناظر.

نام نمونه	$D_m$ (نانومتر) ذرات فروفلوید	$D_m$ (نانومتر) ذرات پودری
۱F و ۱	۷/۷	۷/۳۳
۲F و ۲	۸/۴	۸/۴۶
۲Fd و ۲	۸/۶	۸/۴۶
۳F و ۳	۷/۶	۷/۱۱
۴F و ۴	۹/۴	۷/۳۹

۲F و ۲Fd وجود دارد. اما در مورد نمونه ۴ اندازه نانوذرات از اندازه ذرات پودری مربوطه بیشتر است که می‌توان دوباره آن را به کلوخه شدن نانوذرات درون سیال نسبت داد [۱۱] همچنین در مورد نانوذرات پودر اندازه‌های مغناطیسی، محاسبه شده با فرمول لانگوین، با اندازه محاسبه شده توسط فرمول شرر و اندازه بدست آمده توسط تصویر TEM توافق است، البته اندازه مغناطیسی کمی کمتر است که این مربوط به لایه غیر مغناطیسی روی سطح ذرات می‌باشد، این لایه در خواص مغناطیسی ذرات شرکت نمی‌کند اما باعث افزایش اندازه ذرات می‌شود.

اندازه‌گیری مغناطش فروفلوید به کمک VSM کار نسبتاً دشواری است و علاوه بر آن به نگهدارنده نمونه (sample holder) ویژه نیاز است که معمولاً بعضی از دستگاه‌های VSM به این نوع نگهدارنده نمونه مجهز نیستند. بنابراین در ادامه روشی غیرمستقیم برای محاسبه مغناطش فروفلوید با استفاده از داده‌های مغناطیسی ذرات مربوطه که در حالت پودری اندازه‌گیری شده‌اند، ارائه شده است. شایان ذکر است که VSM مورد استفاده برای اندازه‌گیری مغناطیسی نمونه‌های فروفلوید در این پژوهش به نگهدارنده نمونه مورد اشاره مجهز بود ولی با این حال اندازه‌گیری رفتار مغناطیسی فروفلوید به مراتب مشکل‌تر از اندازه‌گیری مغناطیسی ذرات پودر بود.

چگالی هر نمونه فروفلوید را می‌توان به دو روش یکی روش مستقیم یعنی توزین حجم معینی از سیال و دیگری با استفاده از داده‌های مغناطیسی محاسبه کرد. برای محاسبه چگالی با



می‌باشد. از طرفی:

$$\rho_F = \frac{m_M + m_W}{V_F} = \frac{\rho_M V_M + \rho_W V_W}{V_F} \Rightarrow \frac{V_W}{V_F} = \frac{\rho_F - \rho_M}{\rho_W - \rho_M} \quad (**)$$

با جای گذاری  $\frac{V_W}{V_F}$  از رابطه (\*\*\*) در رابطه \* خواهیم داشت:

$$\rho_F = \frac{\rho_M \rho_W}{\rho_M - \phi(\rho_M - \rho_W)}$$

## مراجع

- [1] S.S. Papell, US Patent, 3215, 3572 (1965).
- [2] S. Odenbach, "Ferrofluids", Springer, 2002.
- [3] J. Carvell, E. Ayieta, A. Gavrin, R. Cheng, V.R. Shah, P. Sokol, *J. Appl. Phys.*, **107**, 2010, 103913.
- [4] J.T. Nurmi, P.G. Tratnyek, V. Sarathy, D.R. Baer, J.E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J.C. Linehan, D.W. Matson, R.L. Penn, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2005, 1221.
- [5] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, 2011, 101.
- [6] V. Cabuil, V. Dupuis, D. Talbot, S. Neveu, *J. Magn Magn Mater.*, **323**, 2011, 1238.
- [7] W. Huang, X. Wan, *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 2012, 1695.
- [8] F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva, M.C.L. Lara, *Brazilian Journal of Physics*, **2**, 2007, 2.
- [9] L. Rodriguez-Arco, M.T. Lopez-Lopez, F. Gonzalez-Caballero, J.D. Duran, *J. Colloid Interface Sci.*, **357**, 2011, 252.
- [10] L. Rodriguez-Arco, M. T. Lopez-Lopez, J.D.G. Duran, A. Zubarev, D. Chirikov, *J. Phys. Cond. Matter.*, **23**, 2011, 455101.
- [11] M.T. Lopez-Lopez, J.D.G. Duran, A.V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 2005, 144.
- [12] M.T. Lopez-Lopez, A. Gomez-Ramirez, L. Rodriguez-Arco, J.D.G. Duran, L. Iskakova, *Langmuir*, **28**, 2012, 6232.
- [13] P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, *Journal of Chemical Education*, **76**, 1999, 943.
- [14] Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao, S. Sun, *Chem Mater.*, **21**, 2009, 1778.
- [15] L.J. Cote, A.S. Teja, A.P. Wilkinson, Z.J. Zhang, *J. Mater. Res.*, **17**, 2002, 2410.
- [16] R.Y. Hong, J.H. Li, H.Z. Li, J. Ding, Y. Zheng, D.G. Wei, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 2008, 1605.
- [17] C.Y. Hong, I.J. Jang, H.E. Horng, C.J. Hsu, Y.D. Dao, H.C. Yang, *Journal of Applied Physics*, **81**, 1997, 4275.
- [18] K.T. Wu, P.C. Kuo, Y.D. Yao, E.H. Tsai, *IEEE Transactions on Magnetism*, **37**, 2001, 2651.
- [19] S.H. Gee, Y.K. Hong, D.W. Erickson, M.H. Park, J.C. Sur, *Journal of Applied Physics*, **93**, 2003, 7560.
- [20] D. Maity, D.C. Agrawal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308**, 2007, 46.
- [21] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip, B. Raj, *Materials Chemistry and Physics*, **103**, 2007, 168.
- [22] N.M. Gribov, E.E. Bibik, O.V. Buzunov, V.N. Naumov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **85**, 1990, 7.
- [23] M. Chastellain, A. Petri, H. Hofmann, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278**, 2004, 353.
- [24] D.K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed,

پایدارکننده ساخته شد. اندازه گیری های مغناطیسی نشان داد که میزان همزدن فروفلوئید در طی ساخت می تواند روی میزان هموژنیزه بودن ذرات درون سیال تاثیر گذار باشد. اندازه نانوذرات معلق درون فروفلوئید که با استفاده از داده های مغناطیسی و به کمک فرمول لانگوین محاسبه شدند در توافق با اندازه های متناظر با نمونه پودری بود. همچنین چگالی بدست آمده از وزن کردن نمونه های فروفلوئید با چگالی محاسبه شده از روی اندازه گیری های مغناطیسی با رابطه ای که در اینجا ارائه شد در توافق بود. بنابراین رابطه ارائه شده می تواند به عنوان روشی غیرمستقیم برای تخمین مغناطش فروفلوئید با استفاده از مغناطش متناظر نانوذرات درون فروفلوئید که در حالت پودر اندازه گیری شده اند، مورد استفاده قرار گیرد.

## پیوست

رابطه ۱ طبق تعریف مغناطش ویژه بصورت زیر اثبات می شود:

$$\sigma_F = \frac{M_M}{m_M + m_W} = \frac{\sigma_M m_M}{m_M + m_W} \Rightarrow \frac{\sigma_F}{\sigma_M} = \frac{m_M}{m_M + m_W} = \frac{m_M}{m_F} = \phi$$

در روابط فوق  $m_F$  جرم کل فروفلوئید،  $m_W$  جرم مایع حامل،  $m_M$  جرم نانوذرات درون فروفلوئید بر حسب گرم و  $M_M$  مغناطش آنها بر حسب emu است که مغناطش کل فروفلوئید را تشکیل می دهد زیرا مایع حامل غیر مغناطیسی فرض شده است.

برای اثبات رابطه ۳ می توان نوشت:

$$m_F = m_W + m_M \Rightarrow \phi = \frac{m_M}{m_F} = 1 - \frac{m_W}{m_F} = 1 - \frac{\rho_W V_W}{\rho_F V_F} \quad (*)$$

$V_F$  و  $V_W$  ترتیب حجم مایع حامل و حجم کل فروفلوئید

*Letters*, **62**, 2008, 4155.

[29] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, *Journal of Colloid and Interface Science*, **314**, 2007, 274.

[30] J. Wang, M. Yao, X.P. Cui, J. Zhao, *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 2009, 6.

[31] P.C. Scholten, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **39**, 1983, 99.

*J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 2001, 30.

[25] R. Kaiser, G. Miskolczy, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1970, 1064.

[26] L. Vekas, M. Avdeev, O. Marinica, V. Socoliuc, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **311**, 2007, 17.

[27] K.C. Kim, E.K. Kim, J.W. Lee, S.L. Maeng, Y.S. Kim, *Current Applied Physics*, **8**, 2008, 758.

[28] T. Iwasaki, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka, *Materials*