

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



مقاله نویسی علوم انسانی



اصول تنظیم قراردادها



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه بیرجند

23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

## ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی تاثیر دما بر رفتار مغناطیسی فروسیال مگنتیت

احمد امیرآبادی زاده<sup>۱\*</sup>، زهرا لطف‌اللهی<sup>۱</sup>، امیر زلتی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه بیرجند، گروه فیزیک، آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس و ابررسانایی [amirabadizade@birjand.ac.ir](mailto:amirabadizade@birjand.ac.ir)

۲- دانشگاه بیرجند، دانشکده فنی فردوس، گروه برق [azelati@birjand.ac.ir](mailto:azelati@birjand.ac.ir)

### چکیده فارسی

در این کار تحقیقاتی فروسیال مگنتیت  $Fe_3O_4$  به روش شیمیایی هم‌رسوبی سنتز شد. آنالیز پراش اشعه ایکس XRD جهت شناسایی ساختار نانو ذرات انجام گرفت. از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM شکل نانو ذرات مشخص گردید. برای بررسی رفتار مغناطیسی نمونه در دمای اتاق و دمای ۸۰ کلوین، منحنی پسماند نمونه با دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی نوسانی VSM بدست آمد. نتایج نشان داد که نمونه تک فاز و سوپرپارامغناطیس بوده و نانو ذرات سنتز شده، تقریباً کروی می‌باشند. با کاهش دمای فروسیال از نرمی مغناطیسی آن کاسته می‌شود و ناهمسانگردی آن افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فروسیال، مگنتیت، روش هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی

## Synthesis, characterization and study of the effect of temperature on magnetic behavior of magnetite ferrofluid

### Abstract

In this research the magnetite ferrofluid  $Fe_3O_4$  were synthesized by the traditional wet chemistry co-precipitation method. The nanoparticles were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) analyzes. The nanoparticle sizes were obtained from Transmission electron microscopy (TEM) analysis. The magnetic behavior of sample were studied by vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature and 80 K. Experimental results indicate that the sample was single phase and superparamagnetic with roughly spherical shape. With decreasing the temperature of ferrofluid magnetic softness decreases and anisotropy increases.



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه دامغان

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

### مقدمه

فروسیال یک سوسپانسیون کلوییدی پایدار شامل ذرات مغناطیسی تک حوزه می باشد که طبیعت سوپرپارامغناطیس دارند. نانوذرات سوپرپارامغناطیس اکسید آهن شامل ذرات مگنتیت یا مگهمیت با ابعاد هسته حدود ۱۰ نانومتر با پوشش از یک ماده آلی یا غیر آلی می باشند [۱]. نانوذرات مگنتیت به دلایل زیر معمولا بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند: ۱- مگنتیت بیو سازگار است ۲- نانوذرات مگنتیت را می توان در مقیاس بزرگ سنتز کرد ۳- مغناطش نانوذرات مگنتیت به طور چشمگیری بزرگ است و بنابراین این ذرات در میدان مغناطیسی خارجی به راحتی کنترل می شوند [۲]. برای جلوگیری از کلوخه شدن نانو ذرات، ذرات مغناطیسی با یک سورفکتانت مناسب پوشش داده می شوند. این پوشش باعث پایداری فروسیال در برابر میدان های مغناطیسی قوی می شود [۳]. ذرات به خوبی در یک سیال پخش می شوند و برای کاربردهای پزشکی معمولا سیال حامل، آب می باشد [۱]. کسر حجمی نانوذرات مغناطیسی در فروسیال از رابطه (۱)

$$M_{f,s} = \phi_v M_{p,s} \quad (1)$$

بدست می آید که در این رابطه  $\phi_v$  کسر حجمی نانو ذرات مگنتیت،  $M_{f,s}$  مغناطش اشباع فروسیال و  $M_{p,s}$  مغناطش اشباع نانوذرات می باشد [۴]. تاکنون روشهای مختلفی برای تهیه سیال مغناطیسی نانوذرات مگنتیت پیشنهاد شده است. روش همرسوبی در آب یا روغن در حضور سورفکتانت یک روش مرسوم برای تهیه سیال مغناطیسی است [۵]. فروسیال ها سوپرپارامغناطیس هستند یعنی فروسیال مانند جامد فرومغناطیس یا فری مغناطیس به میدان مغناطیسی واکنش نشان می دهد اما مغناطش و وامغناطش خیلی سریع تر است چون در فروسیال ابعاد حوزه های مغناطیسی، در حدود ابعاد ذرات است [۶]. مغناطش اشباع سوپرپارامغناطیس ها خیلی بزرگتر از مواد پارامغناطیس معمول است و در حد مغناطش اشباع اکسید آهن فرومغناطیس می باشد [۱]. رفتار دینامیکی مغناطیسی مواد نانو با اجسام ماکروسکوپیکی خیلی متفاوت می باشد. این تفاوت به دلیل اینکه در کارهای تجربی نوسانات گرمایی نقش خیلی مهم تری بازی می کنند، به وجود می آید. برای مثال، برای ذرات مغناطیسی در مقیاس نانو پدیده ی سوپرپارامغناطیس مشاهده می شود: در چنین ذراتی مغناطش به طور خود به خودی وارون می شود، زیرا انرژی گرمایی  $k_B T$ ، قابل مقایسه با انرژی ناهمسانگردی آن ها است. یک ذره ی مغناطیسی تک حوزه ممکن است به طور خود به خودی مغناطشش را وارون کند، اگر دمای آن، بالاتر از دمای معین بلوکه شدن باشد [۷]. میدان وادارندگی،  $H_c$ ، را می توان از رابطه زیر بدست آورد:

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - N_{eff} M_s \quad (2)$$

در این رابطه،  $K_1$  ثابت ناهمسانگردی،  $M_s$  مغناطش اشباع و  $N_{eff}$  ضریب وامغناطیدگی موثر می باشد. پارامتر دیگر،  $k$ ، پارامتر سختی یا پارامتر کیفیت نامیده می شود و اهمیت نسبی ناهمسانگردی در مقایسه با اثر های مغناطیسی را اندازه گیری می کند و از رابطه

$$k = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2} \quad (3)$$

بدست می آید [۷].



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه اصفهان

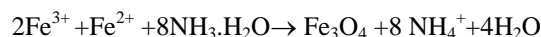
## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه اصفهان

در این تحقیق نانو ذرات مغناطیسی مگنتیت  $Fe_3O_4$  با روش هم‌رسوبی سنتز شدند. آنالیز XRD برای مشخصه‌یابی ساختار نانو ذرات استفاده شد. ابعاد ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM اندازه‌گیری شد. خواص مغناطیسی فروسیال در دمای ۳۰۰ کلوین و ۸۰ کلوین و خواص مغناطیسی نانوذرات تشکیل دهنده فروسیال با مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM تعیین شدند. برای دستیابی به نانو سیال مورد نظر نانو ذرات مگنتیت در آب پخش شدند. تترامتیل آمونیوم هیدروکساید به عنوان عامل پخش کننده مورد استفاده قرار گرفت.

### روش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این کار عبارتند از: هگزا هیدرات کلرید فریک  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، تتراهیدرات کلرید فروسیل  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، آمونیوم آبدار  $NH_4OH$ ، تترامتیل آمونیوم هیدروکساید  $N(CH_3)_4OH$  و اسید کلریدریک  $HCl$ . فرو سیال پایه-آب با روش هم‌رسوبی سنتز شد. سنتز بر اساس واکنش یون های آهن در محلول آمونیاک آبدار می باشد تا مگنتیت طبق واکنش زیر تشکیل شود:



برای سنتز نانوذرات مگنتیت،  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (۱ مولار) و  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (۲ مولار) با حل کردن نمک های آهن در  $HCl$  (۲ مولار) تهیه شدند. ۱۲ میلی لیتر  $FeCl_3$  و ۳ میلی لیتر  $FeCl_2$  با نسبت مولی ۲:۱ مخلوط شدند. سپس ۱۵۰ میلی لیتر محلول  $NH_4OH$  به آهستگی و قطره قطره به مخلوط در حین هم خوردن سریع با همزن مغناطیسی در دمای اتاق به محلول اضافه شد. آهنگ اضافه کردن محلول آمونیاک در کوچک شدن ابعاد ذرات تاثیر دارد. با استفاده از یک آهنر بای قوی رسوب جدا شد و با آب مقطر چندین بار شسته شد تا pH به ۷ کاهش یابد. تترامتیل آمونیوم هیدروکساید به عنوان پخش کننده استفاده شد. نانو ذرات با یون های هیدروکسیل تترامتیل آمونیوم هیدروکساید که غلافی از یونهای مثبت هستند پوشانده شدند. این ساختار سطحی دافعه الکترو استاتیکی بین ذره ای را ایجاد می کند که می تواند بر نیروهای کلوخه کننده و جاذبه واندروالسی غلبه کند. طرح پراش اشعه ایکس با پراش سنج اشعه ایکس Bruker با استفاده از تابش  $Cu K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) به دست آمد. اندازه گیری TEM با میکروسکوپ الکترونی Philips CM30 با ولتاژ شتاب ۱۵۰ کیلو ولت انجام شد. منحنی پسماند مغناطیسی فروسیال با مغناطیس سنج نمونه نوسانی (VSM, Lake shore 7407) در دماهای ۸۰ و ۳۰۰ کلوین اندازه گیری شد.

### نتایج و بحث

شکل ۱ طرح پراش اشعه ایکس نانوذرات مگنتیت در فروسیال را نشان می دهد. به علت کوچک بودن ابعاد دانه ها، خطوط طیفی پهن هستند. همه قله های مشاهده شده در طرح پراش مورد نظر به طور مناسبی با ساختار بلوری مگنتیت (ساختار مکعبی، گروه  $Fd-3m$ ، ICS reference code 98-011-1284) همخوانی دارد. با استفاده از رابطه دبای-شرر و اعمال تصحیحات، اندازه بلورک ها حدود ۱۰ نانومتر بدست آمد. با توجه به اینکه قطر بحرانی تک حوزه شدن برای نانوذرات مگنتیت ۱۲/۴ نانومتر است [۷] می توان نتیجه گرفت که نانوذرات سنتز شده تک حوزه می باشند.



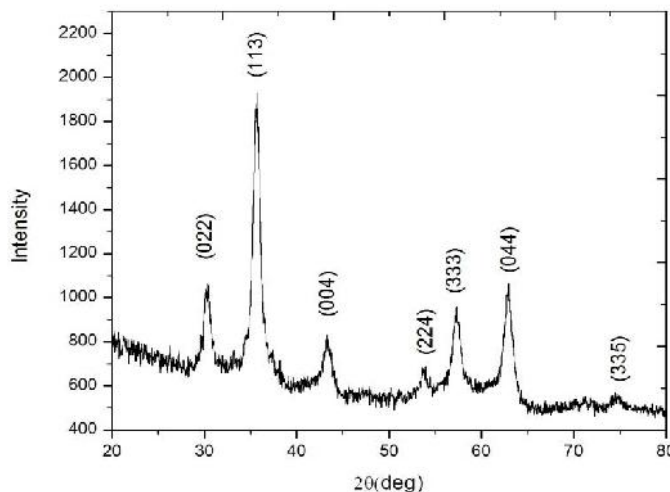
# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه دامغان

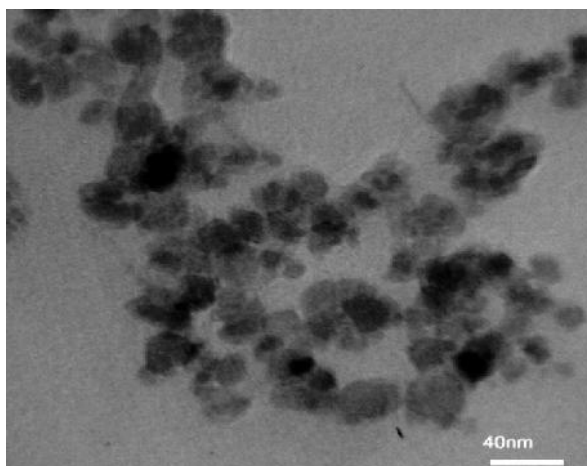
23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان



شکل ۱. طرح پراش اشعه ایکس نانوذرات مگنتیت.

از تصویر TEM، شکل ۲، مشاهده می شود که ذرات تقریباً کروی هستند و با در نظر گرفتن حدود ۱۵۰ ذره مشاهده شد قطر ذرات بین ۸-۳۹ نانومتر است و میانگین قطر ذرات ۱۳ نانومتر می باشد که توافق خوبی با داده های بدست آمده با فرمول دبای- شرر از طرح پراش اشعه ایکس دارد.



شکل ۲. تصویر TEM نانو ذرات مگنتیت.

شکل ۳ منحنی پسماند نانوذرات مگنتیت و شکل ۴ منحنی پسماند فروسیال در دمای ۳۰۰ کلوین و فروسیال در دمای ۸۰ کلوین را نشان می دهد.



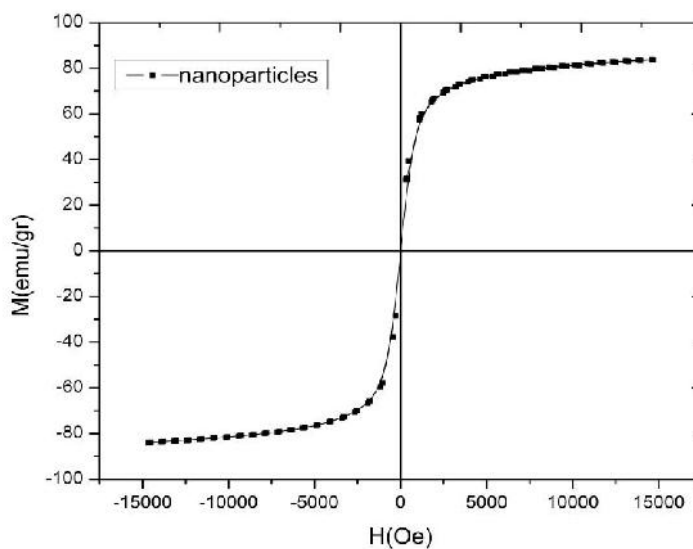
# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



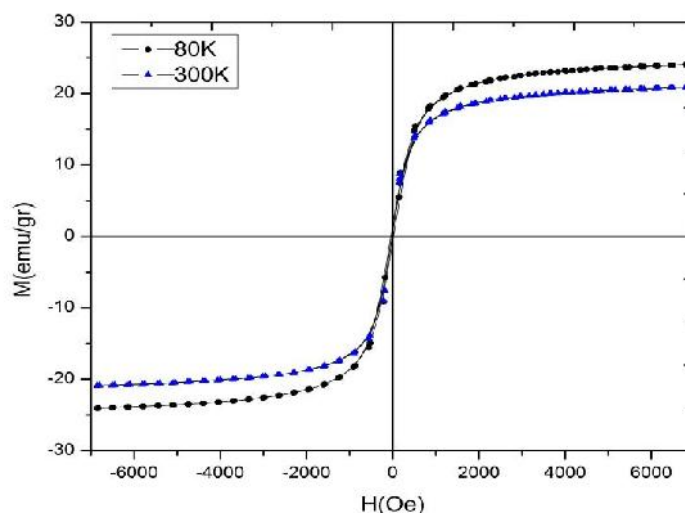
دانشگاه دامغان

23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان



شکل ۳. منحنی پسماند نانوذرات مگنتیت در دمای ۳۰۰ کلوین.



شکل ۴. منحنی پسماند فروفلوئید در دو دمای ۳۰۰ کلوین و ۸۰ کلوین.

نتایج حاصل از منحنی های پسماند در جدول ۱ جمع بندی شده است.



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه دامغان

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

جدول ۱: کمیت های مغناطیسی فروسیال و نانوذرات مگنتیت.

| نمونه                             | $M_s$ (emu/gr) | $M_r$ (emu/gr) | $H_c$ (Oe) | $K_1$ (erg/cm <sup>3</sup> ) | k    |
|-----------------------------------|----------------|----------------|------------|------------------------------|------|
| نانوذرات مگنتیت در دمای ۳۰۰ کلوین | ۸۳/۸۸          | ۰/۳۲           | ۳/۶۲       | ۱۳۲۴/۴۶                      | ۰/۳۸ |
| فروسیال مگنتیت در دمای ۳۰۰ کلوین  | ۲۰/۸۸          | ۰/۰۲           | ۰/۴۱       | ۷۷/۰۵                        | ۰/۳۵ |
| فروسیال مگنتیت در دمای ۸۰ کلوین   | ۲۴/۰۶          | ۱/۰۸           | ۲۵/۸۳      | ۴۰۷/۲۱                       | ۱/۴۱ |

در مواد مغناطیسی نرم ( $H_c < 10^2$  A/m (۱۲/۵ Oe) و در مواد مغناطیسی سخت ( $H_c > 10^4$  A/m (۱۲۵ Oe) می باشد [۷]. طبق نتایج آزمایش ها، نانو ذرات مگنتیت و فروسیال مگنتیت در دمای ۳۰۰ کلوین در دسته ی مواد نرم مغناطیسی قرار می گیرند. مقدار  $H_c$  در دمای ۸۰ کلوین افزایش می یابد که بیانگر کاهش نرم بودن مغناطیسی نمونه در اثر سرد کردن می باشد. از مقادیر کوچک  $M_r$  و  $H_c$  در دمای اتاق و S-شکل بودن منحنی پسماند می توان نتیجه گرفت که نانوذرات، ابر پارامغناطیس تک-حوزه می باشند. مغناطش اشباع  $M_s$  نانوذرات مگنتیت حدود ۸۴ emu/gr است که این مقدار کمتر از مغناطش اشباع مگنتیت کپه ای (۹۲ emu/gr) است [۸]. در ذرات تک-حوزه، مغناطش اشباع با کاهش ابعاد ذرات کاهش می یابد که علت آن را می توان به کاهش انرژی گرمایی، بی نظمی اسپینی یا کج شدگی اسپینی<sup>۱</sup> نسبت داد [۸]. مغناطش اشباع فروسیال مگنتیت کمتر از مغناطش اشباع نانو ذرات مگنتیت می باشد که با توجه به اینکه کسر حجمی نانوذرات مغناطیسی در فروسیال طبق رابطه (۱) برابر ۰/۲۵ می باشد علت این کاهش حضور آب در فروسیال می باشد. در ذرات کوچک مغناطیسی که برای چرخش آزاد هستند، به عنوان مثال ذرات سوسپانسیون شده در یک شاره، علاوه بر چرخش نیل که چرخش مغناطش است، چرخش براونی نیز مشاهده می شود [۷]. بنابراین علت کاهش  $H_c$  فروسیال مگنتیت نسبت به نانوذرات مگنتیت در دمای اتاق، حضور آب به عنوان مایع حامل نانو ذرات و موثر بودن چرخش براونی می باشد. همینطور علت افزایش نسبت چشمگیر  $H_c$  در دمای ۸۰ کلوین را می توان به کاهش انرژی گرمایی،  $k_B T$ ، و یخ زدن مایع حامل، آب، و از بین رفتن چرخش براونی نسبت داد.

در رابطه (۲) با توجه به اینکه ذرات طبق تصاویر TEM کروی می باشند و بنابراین ضریب و امغناطیدگی موثر  $\frac{1}{3}$  است، می توان ثابت ناهمسانگردی بدست آورد که نتایج در جدول ۱ نشان جمع آوری شده است. مشاهده می شود که در دمای ۳۰۰ کلوین که در حضور مایع حامل، آب، ثابت ناهمسانگردی کاهش می یابد و با کاهش دما به ۸۰ کلوین ثابت ناهمسانگردی افزایش می یابد. می توان نتیجه گیری کرد که در دمای ۸۰ کلوین فروسیال علاوه بر کاهش انرژی گرمایی، افزایش انرژی

<sup>1</sup> Spin canting



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه دامغان

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

ناهمسانگردی را نیز دارد. با استفاده از رابطه (۳) پارامتر سختی محاسبه گردید. نتایج جدول ۱ نشان می دهد که پارامتر سختی در دمای ۸۰ کلوین، حدود ۴ برابر پارامتر سختی در دمای ۳۰۰ کلوین است.

### نتیجه گیری

ساختار بلوری و خواص مغناطیسی فروسیال مگنتیت که با روش هم‌رسوبی سنتز شده است، توسط پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری و مغناطیس سنج ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت. از تترامیل آمونیوم هیدروکساید به عنوان سورفکتانت برای بهترمعلق ماندن نانوذرات در آب استفاده گردید. انداز گیری منحنی پسماند مغناطیسی در دو دمای ۳۰۰ کلوین و ۸۰ کلوین بدست آمد. نتایج نشان داد که نانو ذرات مگنتیت شکل کروی دارند و فروسیال سنتز شده، تک فاز بوده و رفتار سوپراپارامغناطیس از خود نشان می دهد. با کاهش دما خاصیت نرم بودن مغناطیسی کاهش پیدا کرده و ناهمسانگردی و پارامترسختی افزایش می یابد. مغناطش اشباع نانوذرات مگنتیت وقتی این ذرات در آب پراکنده شده اند کمتر از وقتی است که همه ذرات خشک شده اند. این نتایج براساس موثر بودن چرخش براونی و کاهش انرژی گرمایی تفسیر شدند.

### مراجع

- [1] Albornoz C. & Jacobo S.E. (2006) Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305**, 12-15.
- [2] Schinteie G., Palade P., Vekas L., Iacob N., Bartha C. & Kuncser V. (2013) Volume fraction dependent magnetic behaviour of ferrofluids for rotating seal applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 395501.
- [3] Hosseini S.M., Fazlali A., Ghasemi E., Moghaddam H.A. & Salehi M (2010) Rheological properties of a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paraffin-based ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 3792-6.
- [4] Li J., Gong X., Lin Y., Liu X., Chen L., Li J., Mao H. & Li D. (2014) Investigation into loss in ferrofluid magnetization. *AIP Advances* **4**, 077123.
- [5] Bateer B., Qu Y., Tian C., Du S., Ren Z., Wang R., Pan K. & Fu H. (2014) Facile synthesis of stable magnetic fluid using size-controlled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Materials Research Bulletin* **56**, 34-8.
- [6] P. Berger N.B.A., K.J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis, G. C. Lisensky (1999) Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid. *Journal of Chemical Education* **76**, 943-8.
- [7] Guimarães A.P. (2009) *Principles of nanomagnetism*. Springer Science & Business Media.
- [8] Abareshi E.K.G., S.M. ZebajadH. K. Fadafan, A. Youssefi (2010) Fabrication, Characterization and measurement of thermal conductivity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofluids. *Journal of magnetism and Magnetic Materials* **322**, 3895-9.

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



مقاله نویسی علوم انسانی



اصول تنظیم قراردادها



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله