

## ساختار و خواص فیزیکی فروفلوئیدهای لایه‌ای

مهران قمی‌نژاد و محمد اخوان

آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس (MRL)، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

(دریافت مقاله: ۸۰/۶/۱۶ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۱/۲/۱۸)

### چکیده

اهمیت فروفلوئیدها در امکان بررسی فاز ابرپارامغناطیسی کامل، مطالعه ناهمسانگردی ذرات، مشاهده زمان واهلش و بررسی الگوهای جذب سورفاکتانتهاست، که با این کیفیت نه توسط توده ذرات ریز و نه سیستمهای دو فازه ناپایدار، قابل بررسی نیستند. در این کار فرآیند جذب سدیم دودسیل سولفات  $C_{18}H_{35}Na^+SO_4^-$  (SDS) به عنوان سورفاکتانت لایه دوم یک سیستم کلئیدی دولایه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. لایه اول نیز از اولتات سدیم  $C_{18}H_{35}O_2Na^+$  انتخاب شده است. تولید ذرات ریز اکسید آهن به عنوان فاز جامد فرومغناطیسی سیستم کلئیدی نیز بر پایه رشد شیمیایی صورت گرفته است. روش اتخاذ شده در این مرحله هم‌رسوبی یونهای فلزی در محلول نمکهای آهن دو و سه ظرفیتی است. گشتاور مغناطیسی، شبکه بلوری، عنصرسنجی و نحوه چسباندن سورفاکتانتها مورد بررسی قرار گرفته است. تحلیل منحنی مغناطش با یک سیستم مغناطش سنج VSM و تحلیل نقش پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های پودری، به ترتیب اندازه مغناطیسی و اندازه بلوری ذراتی را که به این روش تولید می‌شوند، به دست می‌دهند و نشان می‌دهند که اندازه ذرات در محدوده ۹-۱۳ nm قرار دارند. علاوه بر این، نتایج حاصل از اندازه‌گیریهای مغناطیسی، مغناطش اشباع نمونه‌ها را حدوداً  $1/5 \text{ emu/g}$  و پذیرفتاری کاهش یافته را در نزدیکی  $6 \times 10^{-3} \text{ Oe}^{-1}$  نشان می‌دهد که مقادیر مناسبی برای یک ابرپارامغناطیس است. داده‌های پراش پرتو ایکس و حجم سنجی آهن دو ظرفیتی با پرمنگنات پتاسیم  $KMnO_4$  در مورد عنصرسنجی ذرات مغناطیسی حاصل، نشان می‌دهد که باید نسبت آهن II به آهن III در محلول نمکی تقریباً ۲ به ۳ بوده و به هنگام تبلور ذرات مغناطیسی به منظور جلوگیری از اکسایش آهن II،  $4/5v/v$  اسید سولفوریک به محلول نمکی اضافه شود. به این ترتیب، نزدیکترین عنصرسنجی به  $Fe_3O_4$  را خواهیم داشت. جذب مولکولهای اولتات بر سطح ذرات فاز جامد با طیف نگاری فروسرخ (IR)، از نمونه‌های شامل اولتات، نشان می‌دهد که در فاز جامد دارای اولتات، فرآیند شستشو باید تا از بین رفتن چسبندگی آن در حلال استونی ادامه پیدا کند. داده‌های مغناطیسی نیز نشان می‌دهد که متفاوت با آنچه که در فروفلوئیدهای تک لایه‌ای می‌شناسیم، یک ماکزیمم نسبی در اطراف  $(SDS)=0/07$  در مغناطش اشباع نمونه‌های فروفلوئید بر حسب غلظت سورفاکتانت وجود دارد. در مابقی مشخصات، در تغییرات مغناطش اشباع بر حسب زمان همزدن و دمای جذب سورفاکتانت یک روند ساده اشباعی وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: ذرات ضبط مغناطیسی، فروفلوئید، سورفاکتانت، ابر پارامغناطیس

### ۱. مقدمه

یک پارامتر مشخصه در هر کدام از این سیستمها، نشانگر فعالیت آنها در واکنشهای بین فازهای اصطلاحاً فصل مشترکی است. به عنوان مثال، نسبت سطح به حجم در یک سوسپانسیون نوعاً به  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  می‌رسد، در حالی که برای یک کلئید به  $10^8 \text{ cm}^{-1}$  می‌رسد. بنابراین، رفتار عمده سوسپانسیونها مربوط به توده است، ولی رفتار کلئیدها مربوط به فصل مشترک فازهای است. به عنوان یک خاصیت مهم، سیستمهای کلئیدی از

سیستمهای دو فازه جامد - مایع از نظر اندازه فاز جامد به گروههای متفاوتی تقسیم می‌شوند. محدوده‌ای که اندازه ذرات آن در برد  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  میکرون هستند را به سوسپانسیون و خصوصاً در برد  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  نانومتری را به کلئید می‌شناسند. مهمترین وجه تمایز این سیستمها، در بروز خواص سطحی است که از خود نشان می‌دهند. نسبت سطح به حجم به عنوان

شش وجهی است. وابسته به این که آهن دو ظرفیتی در چه جایگاهی قرار گیرد اسپین آزاد و در نتیجه مغناطش اشباع آن متفاوت است. دو نوع اکسید آهن II مغناطیسی شناخته شده دارای مغناطشهای متفاوتی هستند. این امر به دلیل تراکم شبکه‌ای متفاوت یک فاز نسبت به فاز دیگر است. فاز قویتر یا پراسپین (ضعیفتر یا کم اسپین) دارای تراکم شبکه‌ای کمتر (بیشتر) و در نتیجه ناپایداری (پایداری) است. به دلیل پایداری بالاتر فاز کم اسپین و نزدیکی فازهای یاد شده، کوشش برای رسیدن به یک فاز خالص از طریق روش هم‌سویی تقریباً غیر ممکن است.

ساخت فروفلوئیدهای تک لایه‌ای به جهت سهولت بیشتر و قدرت بالای جذب ذرات جامد و همچنین راحتی استفاده در تعیین مشخصات مغناطیسی، از سوی فیزیکدانهای تجربی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. سیستمهایی که ما در این جا معرفی می‌کنیم بیشتر فروفلوئیدهای دو لایه‌ای و همچنین بدون سورفاکتانت است. محیطهای رقیق ناوشکسان و قابلیت تحرک بالای ذرات مغناطیسی در محیطهای آبگون که خاص فروفلوئیدهای دو لایه‌ای است، و شباهت ساختار فازی آنها به داروها در محیط آبگون، علل توجه به این محصول مغناطیسی است. حساسیت مشخصات فیزیکی فروفلوئیدهای دو لایه‌ای به پارامترهای مختلف در مراحل ساخت، موجب شده است که اثر چند پارامتر خاص را روی مشخصات مغناطیسی فروفلوئیدهای دو لایه‌ای مورد تحلیل قرار دهیم. به علاوه، در این کار به دلیل لزوم شناخت روشهای ساخت ذرات ریز، ماهیت جذب لایه دوم سورفاکتانت و نحوه پایداری ذرات فاز جامد، به بررسی مغناطش و پذیرفتاری مغناطیسی یک سیستم دو لایه‌ای شامل سدیم دودسیل سولفات پرداخته‌ایم. مغناطش اشباع، پذیرفتاری و اندازه مغناطیسی ذرات از جمله پارامترهایی هستند که در گذشته این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفتند [۱۱ و ۱۲]. در ادامه تحقیقات، ماهیت بلوری ذرات ریز، عنصرسنجی آنها، شرایط بهینه جذب اولتاتها به عنوان سورفاکتانت لایه اول، و خواص مغناطیسی آنها مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲. آزمایشها

نمونه‌های فروفلوئید ساخته شده عمدتاً اکسیدهای مغناطیسی آهن هستند که با روش هم‌سویی به دست آمده‌اند.

پایداری نسبی بیشتری برخوردارند، زیرا سیستم به حدی ریز ساختار دارد که حرکت‌های براونی ذرات در محلولها، تأثیر مستقیم بر خواص فیزیکی آنها می‌گذارد.

فروفلوئیدها سیستمهای کلوئیدی پایداری هستند که فاز جامد آنها را ذرات تک حوزه فرومغناطیسی تشکیل می‌دهند. ذرات فاز جامد این محلولها را اغلب فریتهای فلزات واسطه تشکیل می‌دهند، زیرا به دلیل حلالیت نزدیک به صفر در بسترهای آبگون، امکان رشد آنها در این محیطها وجود دارد. جذب واسطه‌های فعال سطحی (سورفاکتانت) باعث پایداری ذرات مغناطیسی می‌شود. پایداری ذرات کلوئیدی در محیط آبگون معمولاً با دو لایه سورفاکتانت روی سطح ذرات صورت می‌گیرد [۱]. لایه اول سورفاکتانت از کرباکسیلها (R-COO) است که کشش سطحی بالایی تولید می‌کنند و لایه دوم از سورفاکتانتی است که حلالیت مناسبی در بستر آبگون دارند و تمایل به تجمع آنها کم است [۲ و ۳]. دشواری اصلی در پراکنده سازی ذرات فاز جامد، جلوگیری از فلوکوله شدن (تجمع) و در نهایت رسوب دهی محلول آنهاست. پارامترهای مؤثر در مراحل ساخت فروفلوئیدهای تک لایه از قبیل دمای جذب و غلظت سورفاکتانت و زمان همزدن آنهاست. مغناطش اشباع  $M_s$  فروفلوئیدهای تک لایه‌ای، با افزایش این پارامتر روند اشباعی را دنبال خواهند کرد [۴]. روش مشابهی نیز در مورد تهیه فروفلوئیدهای دو لایه‌ای وجود دارد، ولی معمولاً حساسیت این نوع فروفلوئید به پارامترهای ساخت بیشتر است. روش ساخت ذرات فاز جامد نیز اساساً بر پایه دی‌هیدراسیون نمکهای فلزات واسطه استوار است [۵-۹].

پژوهشهای مغناطیسی ذرات ریز در این سیستمها، از جمله مشاهده مستقیم زمان و اهلش دبای از طریق تشدید پارامغناطیسی الکترون EPR، امکان بررسی رفتار تک حوزه مغناطیسی در میدان مغناطیسی و بررسی شرایط پایداری ذرات تک حوزه - که به دلیل کاربردهایش در محیطهای ثبت مغناطیسی [۱۰] پراهمیت جلوه می‌کند - تحقیقات بسیاری را در فیزیک فروفلوئیدها دامن زده است. بیشترین موادی که به عنوان فاز جامد در فروفلوئیدها مورد استفاده هستند، فری مغناطیسیهایی مانند  $Fe_3O_4$  و اکسیدهای مغناطیسی آهن II هستند که همگی ساختار اسپینلی دارند. ساختمان اسپینل دارای دو جایگاه شبکه‌ای هشت وجهی و

آبگون شود. به این ترتیب، نمونه‌های A در مرحله سوم در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  و غلظت‌های ۸۴٪-۱۴٪ مولار از SDS تهیه شدند.

### ب) نمونه‌های B

۱- به روشی تقریباً مشابه قسمت (الف-۱)، نسبت  $r_0 = \frac{2}{3}$  را همراه  $v/v$  ۴/۵٪ اسید سولفوریک مولار تهیه می‌کنیم و قطره قطره به محلول آمونیاک ۸ نرمال اضافه می‌شود تا  $\text{pH}=9/5$  گردد. در این مرحله فاز جامد مغناطیسی تشکیل می‌شود [۱۴].

۲- تقریباً مانند قسمت (الف-۲) رفتار می‌شود به استثنای این که اجباراً در این مرحله برای حذف لایه‌های اولیات و تشکیل تک لایه، باید در مرحله شستشو از آب حامل استون استفاده شود. نمونه‌های B۱+ یکبار شسته و B۲+ دوبار شسته می‌شود. منظور از (+) وجود یک لایه روی سطح ذرات است.

۳- مطابق قسمت (الف-۳)، فرولوئیدهای زیر تهیه می‌شوند.

B-w<sub>1</sub>: فرولوئید آبگون در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و زمان هم زدن ۳۰ دقیقه.

B-w<sub>2</sub>: فرولوئید آبگون در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و زمان هم زدن ۳۰ دقیقه.

B-w<sub>3</sub>: فرولوئید آبگون در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  و زمان هم زدن ۳۰ دقیقه.

B-w<sub>4</sub>: فرولوئید آبگون در دمای  $95^{\circ}\text{C}$  و زمان هم زدن ۳۰ دقیقه.

۴- فاز جامد تک لایه‌ای با ۲۵ میلی‌لیتر نفت (کروسین) مخلوط می‌شود، پس از جذب تمام فاز جامد تک لایه‌ای آن را به مدت ۳۰ دقیقه در  $60^{\circ}\text{C}$  حرارت داده تا استونهای اضافه کاملاً وارد محیط شوند و ذرات پایدار گردند. کلونید حاصل، فرولوئید تک لایه‌ای با پایه روغنی است که با B-k نشان داده می‌شود.

### پ) نمونه‌های C

۱- مانند قسمت (ب-۱)، ولی غلظت نمکهای آهن  $0/4$  مولار و  $r_0 = \frac{1}{4}$  انتخاب شده است.

نمکهای آهن II و III در یک محیط اسیدی به سرعت رسوب‌دهی می‌شوند که نتیجه حاصل اکسیدهای آهن II و III می‌باشند. به منظور بررسی اثر نسبت غلظت یون آهن  $\text{Fe}^{2+}$  بر  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $r_0$  و افزایش غلظت اسید سولفوریک در محلول  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  و با جلوگیری از اکسیداسیون بی‌رویه  $\text{Fe}^{2+}$ ، نمونه‌های A، B، C، D، E ساخته شدند. نمونه‌های F، G، F۱، F۲، G۱ نیز به وسیله IR مشخصه یابی شدند، مرحله جذب سدیم دودسیل سولفات (SDS) در نمونه‌های A، B و C برای تعیین مشخصه مغناطیسی نمونه‌ها در دماها و غلظتهای متفاوت SDS انتخاب شده‌اند. نمونه‌های H۱ و H۲ از مگماییت و در شرایط بدون سورفاکتانت ساخته شده‌اند. جزئیات ساخت نمونه‌های مختلف در زیر توضیح داده شده است.

### الف) نمونه‌های A

۱- محلول یک مولار از نمکهای سولفات آهن II آبدار،  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  و کلراید آهن III به نسبت مولی  $r_0 = \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = 1$  را تهیه و قطره قطره به آن سود ۶ نرمال اضافه می‌کنیم تا  $\text{pH}=11$  گردد [۱۳]. مرحله پخت ۳۰ دقیقه و  $60^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد با دور متوسط همزن انجام می‌شود. در این مرحله ثابت نگه داشته می‌شود. محصول حاصل، کلونید مغناطیسی ناپایداری از اکسید آهن خواهد بود.

۲- کلونید ناپایدار در  $90^{\circ}\text{C}$  با محلول اسید اولئیک  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$  و سود ۳ نرمال و ۵۰ میلی‌لیتر آب که از قبل آماده شده است، مخلوط می‌شود و به مدت ۳۰ دقیقه با دور متوسط (۲ الی ۳ دور در ثانیه) هم زده می‌شود. پس از سود سازی محلول حاصل و اسیدی کردن محیط با HCl نرمال تا  $\text{pH}=5$ ، فاز جامد آن نشست خواهد کرد. فاز جامد به دفعات با آب شسته شده و هم زده می‌شود تا هنگامی که ذرات آن کاملاً فلوکوله شوند، محصول این قسمت فاز جامد تک لایه‌ای است.

۳- یک گرم فاز جامد تک لایه‌ای با ۲۵ میلی‌لیتر آب مخلوط و تا دمای مناسب گرم می‌شود. با دور آهسته همزن مقداری SDS به آهستگی طی ۲ الی ۳ دقیقه به مخلوط اضافه می‌شود تا باعث شکل‌گیری فرولوئید دولایه‌ای

**ح) نمونه‌های H**

نمونه‌های H۱ و H۲ به منظور رسیدن به مگم‌های شناور در آب بدون هیچ لایه سورفاکتانت ساخته شده‌اند. ۳۳ میلی‌لیتر هیدروکسید آمونیوم ۱۱ نرمال به ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۳ مولار از نمک‌های آهن II آبدار  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و کلرید آهن III  $\text{FeCl}_3$  با نسبت مولی  $r_0 = \frac{1}{3}$  قطره قطره اضافه می‌شود. فاز مغناطیسی حاصل توسط رسوب‌گیری فیزیکی جدا و مکرراً شسته می‌شود. رسوب‌نمایی با ۵۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۲ نرمال دو بار شسته و رسوب‌گیری می‌شود. سپس به همراه ۸۰ میلی‌لیتر نیترات آهن  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$  ۰/۳۴ مولار در دمای ۹۰°C به مدت ۳۰ دقیقه هم زده می‌شود و رسوب‌گیری می‌شود. ذرات در این مرحله به فاز  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  کم اسپین تغییر فاز می‌دهند که بلافاصله در بستر آبگون پراکنده و پایدار می‌شوند.

نمونه H۱ با غلظت ۰/۱۳ مولار و H۲ با ۰/۲ مولار نمک‌های آهن تشکیل رسوب مغناطیسی می‌دهند. نمونه پودری قبل از تغییر فاز را با H و بعد از آن را با  $\text{H-Fe}_2\text{O}_3$  نامگذاری می‌کنیم.

**۳. نتایج و بحث****۳.۱. پراش پرتو ایکس**

برای پی بردن به ماهیت بلوری ذرات تهیه شده و تأیید ساختار اسپینلی آنها، از نمونه‌ها نقش پراش پرتو ایکس تهیه شد. به علاوه، به وسیله پهنای قله‌های نقش پراش، قادریم اندازه بلوری ذرات را تخمین بزنیم. همان‌گونه که ملاحظه خواهد شد، طیف مربوط به اکسید  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در توافق با نتایج تیتراسیون نیز خواهد بود.

نتایج تیتراسیون نشان می‌دهد که با بالاتر بودن نسبت اولیه آهن II به III از ۱ به ۲ و اضافه کردن مقداری اسید سولفوریک به محلول نمک‌های آهن، به محصول  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  نزدیکتر می‌شویم. طیف XRD مربوط به نمونه‌های ساخته شده، با نمونه استاندارد  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  از شرکت مرک که در شکل ۱ نشان داده شده، مقایسه شده است. وجه مشخصه همه طیف‌های XRD نمونه‌های ساخته شده در این است که قله‌های آنها همگی کوتاه و پهن هستند، اما در عین حال قله‌های واضحی از آنها دیده می‌شود. بنابراین در وضعیتی مابین بی‌شکل و بلوری قرار دارند. مقایسه طیف‌های فوق‌الذکر با طیف مربوط به نمونه  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  شرکت مرک، تفاوت آشکاری را بین نمونه‌هایی که در مدت کوتاهی رشد

۲- همانند قسمت ۲ نمونه‌های B.

۳- مانند قسمت (ب-۳) جذب لایه‌های SDS در دماهای ۵۰-۹۰°C طی زمانهای متفاوت همزدن و غلظت ثابت  $\text{SDS}=0/07$  مولار انجام می‌شود.

برای سه فروفلوئید از شاخه C نامهای خلاصه زیر انتخاب شد.

C-W<sub>1</sub>: فروفلوئید آبگون در دمای ۵۰°C و زمان هم زدن ۵۰ دقیقه.

C-W<sub>2</sub>: فروفلوئید آبگون در دمای ۸۵°C و زمان هم زدن ۳۰ دقیقه.

C-W<sub>3</sub>: فروفلوئید آبگون در دمای ۷۰°C و زمان هم زدن ۵۰ دقیقه.

**ت) نمونه‌های D**

محلول ۰/۵ مولار از نمک‌های آهن را با نسبت  $r_0 = \frac{1}{3}$  انتخاب می‌کنیم و مانند نمونه‌های B تا تشکیل فاز جامد مغناطیسی پیش می‌رویم. جذب لایه دوم سورفاکتانت در زمانهای متفاوت هم زدن از ۵ تا ۳۰ دقیقه و غلظتهای متفاوت SDS از ۰/۰۲۵ تا ۱/۶ مولار صورت می‌گیرد.

**ث) نمونه‌های E**

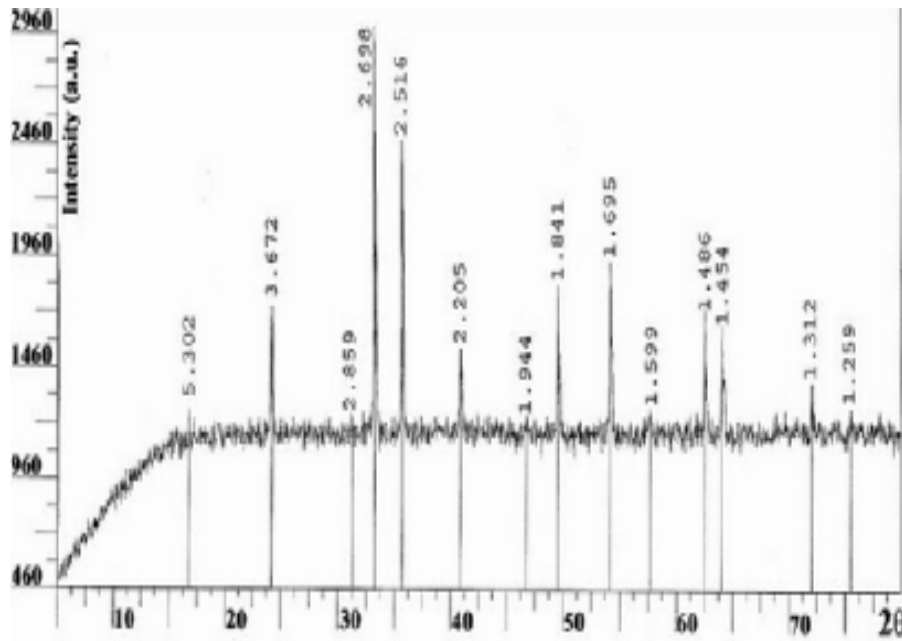
غلظت نمک‌های آهن ۰/۵ مولار و نسبت  $r_0 = 1$  مانند نمونه‌های A عمل می‌شود.

**ج) نمونه‌های F**

نمونه‌های F و F۱ مطابق روش نمونه‌های B تهیه شده‌اند. غلظت نمک‌های آهن در F برابر ۰/۷ و در F۱ یک مولار است. یک نمونه فروفلوئید دو لایه‌ای از F ساخته و در دمای اتاق خشک شد. رسوب حاصل F++ نامگذاری شد.

**چ) نمونه‌های G**

فاز جامد مغناطیسی نمونه‌های G مانند نمونه A انجام شد. G۱ مربوط به فاز جامد مغناطیسی قبل از مرحله پخت و G بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن در دمای ۶۰°C است. طریقه رسوب‌گیری نمونه‌های G براساس رسوب‌گیری فیزیکی چند مرحله‌ای و فلوکوله سازی فاز جامد صورت می‌گیرد. در انتها، شستشو با آب خالص ضروری است.



شکل ۱. طیف پرتو X نمونه استاندارد  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  از شرکت مرک. شدت برحسب واحد دلخواه.

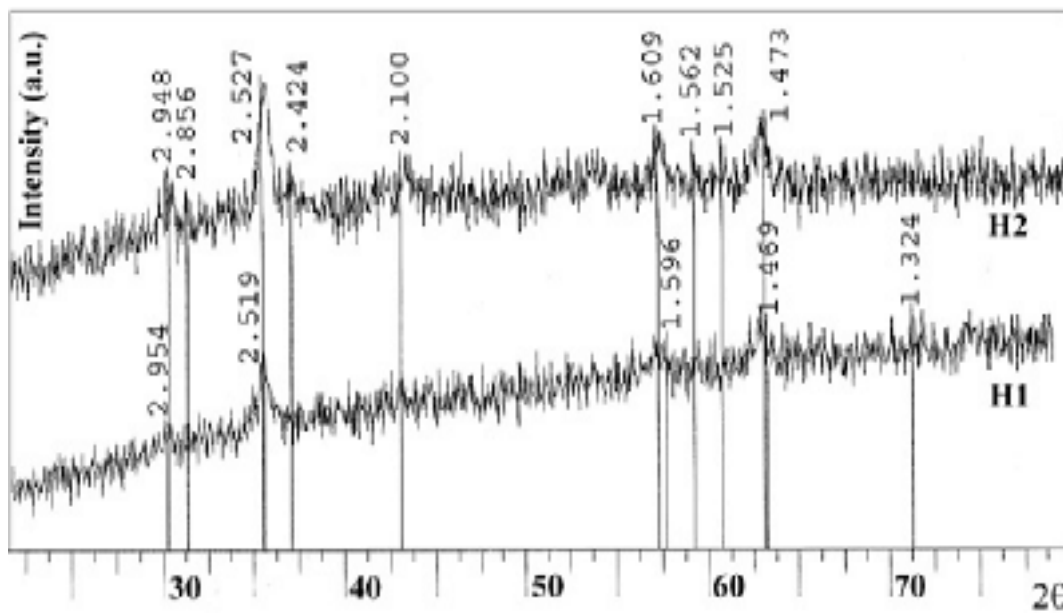
شده است ولی همچنان فاز غالب مگهمایت کم اسپین است. در شکل ۳، در مورد طیف نمونه F، بالا بودن نسبت اولیه  $r_0=1$  در این نمونه باعث پهن شدگی قله پراش  $2/95$  شده است که احتمالاً نشانگر وجود چند فاز اکسید آهن پر اسپین و کم اسپین به علاوه  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  می‌باشد (قله دوم همه نمونه‌ها در این ناحیه قرار دارند). وجود فاز غیر مغناطیسی  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  از قله‌های  $2/71$  و  $1/66$  آنگستروم مشخص می‌شود. گرچه این قله‌ها در یک زمینه پر نوفه مشاهده می‌گردند، ولی به دلیل آن که قله‌های پر شدت مربوط به فاز  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  می‌باشند و به هر حال به راحتی قابل مشاهده هستند، به احتمال زیاد نشانگر وجود این فاز غیرمغناطیسی می‌باشند. روند اکسیداسیون آهن II در نمونه F شدید بوده است، آنقدر که باعث به وجود آمدن همه ترکیبهای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  شده است. دلیل اصلی این مسئله تثبیت نکردن pH روی صفر است. بالا بودن غلظت آهن  $[\text{Fe}]=1$  نیز برای تسریع اکسیداسیون مزید بر علت است. در طیف مربوط به نمونه E، با کاهش غلظت نمونه، همچنان دو فاز مگهمایت پراسپین و مگنتیت حضور دارند. قله مگهمایت در  $2/95$  آنگستروم برتری دارد و فاز سوم را مگهمایت کم اسپین تشکیل می‌دهد. در طیف مربوط به نمونه D همان شرایط E را در حالی نشان می‌دهد که نسبت اولیه  $r_0=0/5$  انتخاب شده است. دو قله  $2/95$  و  $3/00$  آنگستروم در اطراف محدوده  $2/97-2/96$

داده می‌شوند در مقایسه با نمونه‌هایی که در مدت زمان طولانیتری متبلور شده‌اند نشان می‌دهد. پهنای قله‌ها طبق رابطه شرر، نمایشگر ابعاد بلوری است [۱۵].

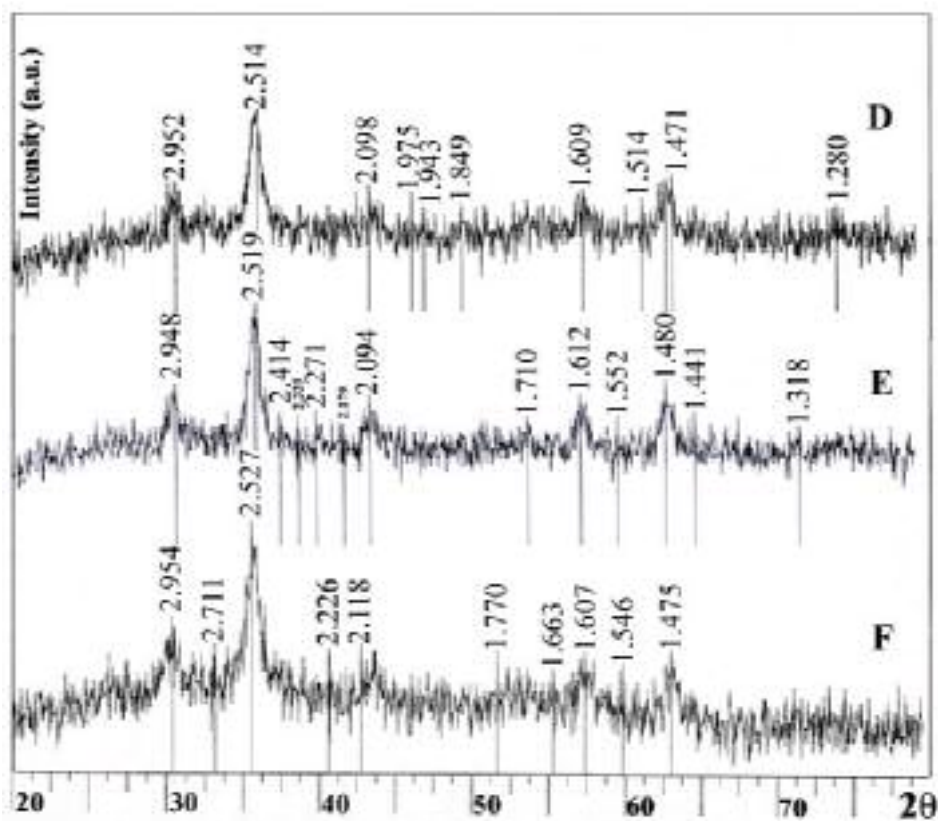
$$D_{RX} = \frac{0/9\lambda}{\Delta \cos(\theta_B)}$$

که در آن  $D_{RX}$  قطر هر حوزه بلوری است،  $\lambda$  طول موج پرتو مورد استفاده در طیف نگاری،  $\Delta$  پهنای قله مورد نظر و  $2\theta_B$  زاویه پراکندگی همان قله است. ضریب  $0/9$  برای تصحیح پهن شدگی بر اثر قطر پرتو فرودی است. تکفام نبودن پرتو X مورد استفاده موجب بروز خطایی بسیار اندک می‌شود. این رابطه فقط بر اثر خطای اندازه‌گیری  $\Delta$ ،  $10\%$  خطای نسبی دارد. با استفاده از طیفهای به دست آمده،  $D_{RX}$  و نسبت  $r_0$  برخی نمونه‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است.

در شکل ۲، طیف پایینی مربوط به نمونه H۱ است. قله‌های  $2/95$  و  $1/47$  آنگستروم همراه با قله اصلی  $2/52$  آنگستروم نشان می‌دهد که فاز غالب نمونه H۱ مگهمایت کم اسپین است. طیف بالایی مربوط به نمونه H۲ است. قله  $1/52$  آنگستروم اولین قله پر شدن فاز FeO است که چون در طیف H۲ دیده می‌شود احتمال وجود این ناخالصی را بالا می‌برد. واضح است که با افزایش غلظت یونهای آهن، درجه بلوری H۲ نیز بیشتر



شکل ۲. طیف XRD نمونه‌های H1 و H2، شدت برحسب واحد دلخواه.



شکل ۳. طیف XRD نمونه‌های D, E و F، شدت برحسب واحد دلخواه.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  خواهد شد. در روشهای فوق نتوانسته‌ایم به فاز خالصی از مگهمایت دسترسی پیدا کنیم و تقریباً این دو همیشه در کنار هم قرار دارند.

از نتایج بالا همچنین مشخص است که نمونه‌ها تقریباً بس‌بلوری هستند و برای بالا بردن حالت بلوری آنها، باید یک مرحله پخت را گذرانند. همان طور که در طیف نمونه C مشخص است، تک فاز شدن نمونه تأثیر مهمی بر افزایش حالت بلوری دارد. به هر حال، همه گروهای فاز مغناطیسی اکسید آهن در یک نمونه وجود دارند، ولی ممکن است در شرایطی خاص یکی بر دیگری فزونی پیدا کند.

### ۲.۳. طیفهای فروسرخ

مهمترین ابزاری که با آن بتوان از پیوندهای سطحی و شدت آنها در یک محیط دوفازی اطلاعاتی به دست آورد، تعیین مشخصه فروسرخ (IR) آن است. به علاوه، طیف فروسرخ اطلاعات پراکنده‌ای نیز از نوع شبکه بلوری به دست می‌دهد که می‌تواند با نتایج XRD مقایسه شود.

فرکانسهای شبکه‌ای اکسید آهن در اعداد زیر  $500\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد ولی با این حال نوساناتی از آنها در فروسرخ نزدیک در محدوده  $400-800\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۱۶]. خصوصاً، تعدادی از اکسی هیدروکسیدهای آهن دارای چند فرکانس جذبی در محدوده  $500-1000\text{ cm}^{-1}$  هستند. شکل کلی طیف اسپینلها در فروسرخ نزدیک، یک قله جذبی در عدد موجی پایین و نزول عبوردهی با افزایش عدد موج است. خصوصاً مگنتیت دارای دو ناحیه جذبی یکی در اطراف  $575\text{ cm}^{-1}$  و دیگری در حدود  $410-380\text{ cm}^{-1}$  است. در مورد تمام ذرات مغناطیسی بدون سورفاکتانت، که شکلهای ۵ تا ۸ را تشکیل می‌دهند، بدون استثناء ناحیه جذبی  $575-600\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد. ناحیه دوم نیز خارج از محدوده تعیین مشخصه است ولی وجود آن از نزول منحنی در اوایل طیف پیش بینی می‌شود.

طیفهای نمونه‌های G و G۱ در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. نمونه G۱ مربوط به مراحل ساخت ذرات مغناطیسی تا قبل از پخت و نمونه G همان نمونه پس از ۳۰ دقیقه پخت است. سه قله در ناحیه  $600-1100\text{ cm}^{-1}$  که مکانشان تغییر نکرده است، مربوط به پیوند فلز-آب،  $\text{M-H}_2\text{O}$  است. قله  $1630\text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد نوسانی خمشی آب آزاد است [۱۷]. ناحیه

جدول ۱. اندازه بلوری  $D_{\text{RX}}$  و نسبت  $r_0$  برخی از نمونه‌های پودری

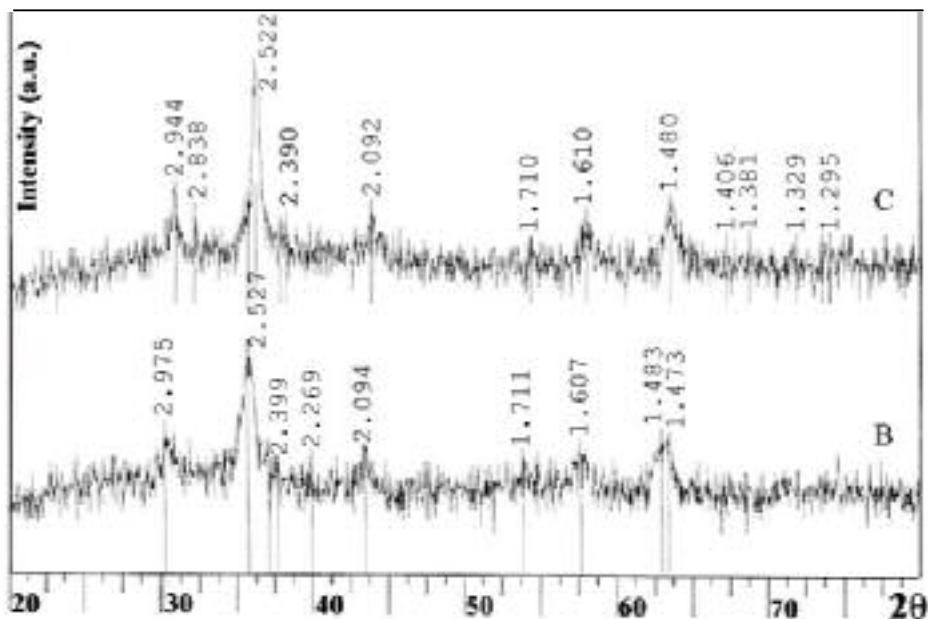
نمونه پودر	$r_0$	$D_{\text{RX}}$ (nm)
B	$\frac{2}{3}$	۹/۷
C	$\frac{1}{2}$	۱۳/۳
D	$\frac{1}{2}$	۸/۹
E	۱	۱۰/۷
F	$\frac{2}{3}$	۸/۹
H	$\frac{1}{2}$	۱۱/۹

آنگستروم که معرف  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  است، قرار گرفته‌اند و نمی‌توانند نشانگر مگنتیت باشند. فاز اول مگهمایت کم اسپین و فاز دوم را مگهمایت پراسپین تشکیل می‌دهند.

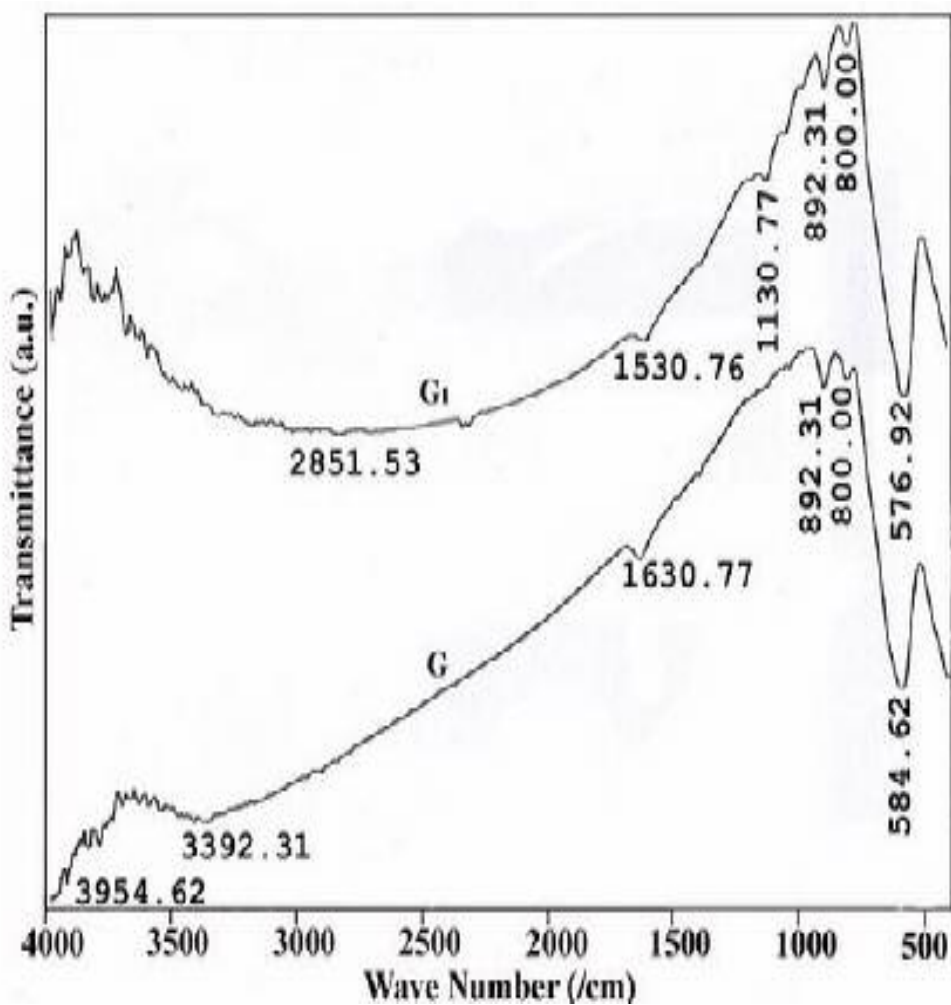
در شکل ۴، مربوط به نمونه طیف "B"، اسیدی کردن محیط

و بالا بردن نسبت اولیه  $r_0 = \frac{2}{3}$ ، موجب برتری  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در بروز قله  $2/975$  آنگستروم شده است. به علت هم مرتبه بودن پیکهای  $1/47$ ،  $1/48$  آنگستروم می‌توان پی به وجود دو فاز مختلف مگهمایت به طور مساوی برد. طیف دوم مربوط به نمونه "C" است، ولی شرایط رشد بلورهای C همراه با پایین بردن pH برای بازسازی از اکسیداسیون کنترل نشده آهن II صورت گرفته است. نسبت اولیه  $r_0 = 0/5$  موجب پایین آمدن  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به عنوان فاز دوم شده است. مگهمایت پراسپین فاز غالب نمونه است. دلیل بلندتر بودن قله اصلی  $2/52$  در این طیف این است که نمونه پراکندهی فازی زیادی ندارد. به همین دلیل  $D_{\text{RX}}$  در این نمونه بیشتر از سایر نمونه‌هاست و بنابراین نیز انتظار داریم  $D_{\text{RX}}$  به مقدار واقع اندازه ذرات نزدیکتر باشد.

از نتایج فوق مشخص می‌شود که مهمترین نکته در مرحله رشد بلورهای مغناطیسی به وجود آوردن شرایطی است که اکسیداسیون آهن II به طور کنترل شده انجام شود تا در نهایت به محصول مورد نظر برسیم (مانند نتایج تیتراسیون). در غالب طیفهای XRD مشخص است که ناخالصی نمونه‌ها از نوع هماتیت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  نیست. برای رسیدن به مگنتیت، بهتر است با نسبت  $r_0 = \frac{2}{3}$  و پایین بردن pH محلول نمکهای آهن رسوب‌گیری را شروع کنیم. هر انحراف موجب انحراف از فاز



شکل ۴. طیف XRD نمونه‌های B و D، شدت برحسب واحد دلخواه.



شکل ۵. طیف IR نمونه‌های G و G1، شدت برحسب واحد دلخواه.



این نمونه‌ها در مرحله اولیه موادی از گروه مگنتیت هستند. کاهش قله‌های جذبی شبکه نسبت به محصول اولیه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (شکل ۴ نمونه B) نیز احتمالاً بر اثر تغییر فاز به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  است. شبکه  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  اسپینلی است و ساختمان آن دارای حفره‌های پر نشده‌ای است که روی شدت قله‌های شبکه مستقیماً اثر می‌گذارد. کاهش قله‌های این ناحیه به دلیل کاهش پیوندهای Fe-O و افزایش عدد موجی مربوطه به دلیل فشرده‌تر بودن ساختمان بلوری مگهمایت نسبت به مگنتیت است.

در طیفهای فوق وجود یک مرحله پخت در حضور  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  باعث شده است که قله تیز و قوی در  $1380\text{cm}^{-1}$  به وجود آید که درست در ناحیه جذبی  $\text{NO}_3^-$  است. وجود این ناحیه بر جذب سطحی  $\text{NO}_3^-$  دلالت می‌کند. بنابراین عامل پایداری نمونه‌های H بدون سورفاکتانت،  $\text{NO}_3^-$  سطحی است که یک عامل قطبی است و بنابراین در آب باعث شناوری ذرات خواهد شد. چند فرکانس دیگر در اطراف  $1200\text{cm}^{-1}$  تا  $1000\text{cm}^{-1}$  می‌تواند به دلیل وجود  $\text{H}_2\text{SO}_4$  باشد که مراحل شستشو و پاکسازی نمونه از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  به درستی انجام نشده باشد. این نارسایی خصوصاً در طیف بالایی شکل ۸ به خوبی دیده می‌شود. همه نواحی جذبی  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{HSO}_4^-$  شامل  $660$ ،  $850$  و  $1050\text{cm}^{-1}$  در این طیف قابل رؤیت است.

طیفهای شکل ۹ مربوط به نمونه  $\text{B}1+$  و  $\text{B}2+$  هستند که اولین لایه اولئات به آنها چسبیده است. وجه مشخصه همه نمونه‌ها با یک لایه از اولئات، به وجود آمدن سه قله نزدیک به هم در بازه  $1715\text{cm}^{-1}$  تا  $1400\text{cm}^{-1}$  و دو قله چسبیده به هم و دقیق در  $2923/07$  و  $2853/84\text{cm}^{-1}$  است. ناحیه جذبی O-H و  $\text{H}_2\text{O}$  نیز دیده می‌شود. دو قله چسبیده دارای فرکانس دقیقی هستند یعنی در تمام نمونه‌ها دقیقاً یک مقدار دارند. اینها مربوط به نوسانهای  $-\text{CH}_2-$  و  $-\text{CH}_3-$  می‌باشند که طبیعتاً فقط می‌توان به اولئات نسبت داد. چون بین اولئات جذب شده و جذب نشده از لحاظ گروههای متیل، تفاوتی وجود ندارد، بنابراین فرکانس آنها نیز تغییری نخواهد کرد.

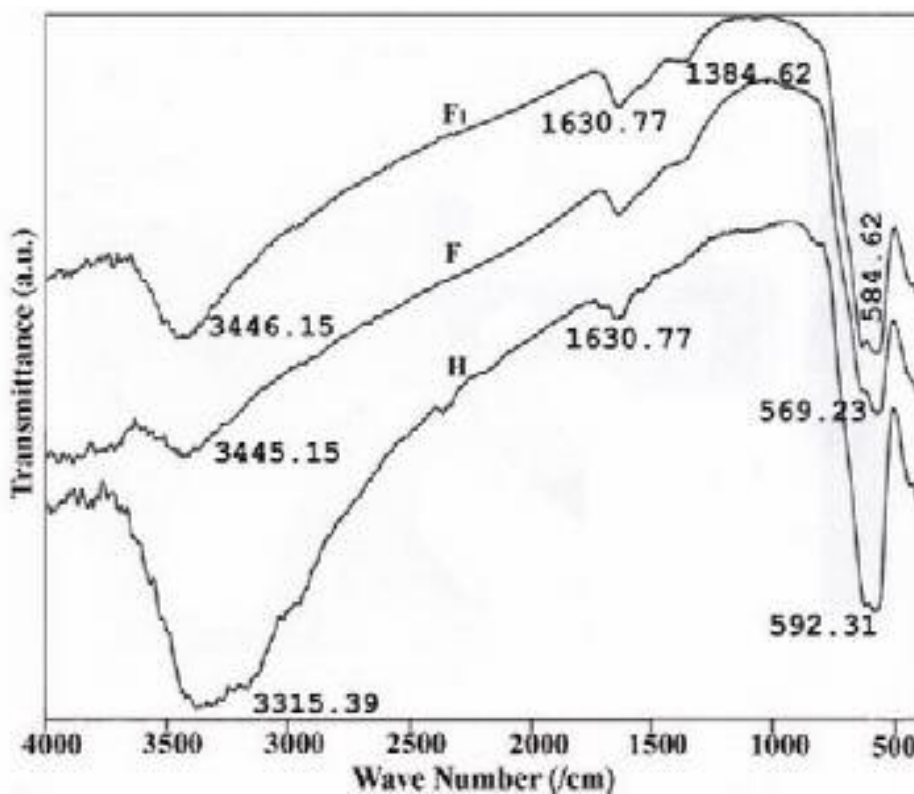
مهمترین قله جذبی اولئات در  $1715\text{cm}^{-1}$  تا  $1710\text{cm}^{-1}$  قرار دارد که مربوط به مد کششی باند دو گانه C=O است که در قسمت کرباکسیلی اولئات موجود است [۱۸]. نه تنها اولئات، بلکه تمامی اسیدها و نمکهای کرباکسیلی ناحیه جذبی  $\text{CO}_3^-$  را دارند، اما با افزایش طول زنجیره کربنی و یا اضافه شدن هر

$3200\text{cm}^{-1}$  تا  $3400\text{cm}^{-1}$  نیز قله قوی جذب آب آزاد است که مربوط به نوسانات کششی آن است. ناحیه جذبی پهن دیگری، کمی فراتر از این ناحیه دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به O-H و یا مد دوم کششی آب باشد. ماهیت مولکولی آب و روابط پیوندی بین آنها به گونه‌ای است که معمولاً قله‌های تیزی ندارند. انتهای تمام طیفها نیز به همین دلیل جذب پهنی را نشان می‌دهد. دلیل دیگر پهن بودن این ناحیه جذبی، آن است که با ناحیه جذبی O-H کششی،  $3300\text{cm}^{-1}$  تا  $3500\text{cm}^{-1}$  تداخل دارد و این نمونه‌ها همگی قویاً متأثر از عامل  $\text{OH}^-$  هستند. ناحیه O-H خمشی نیز تقریباً منطبق بر ناحیه جذبی  $\text{H}_2\text{O}$  خمشی است.

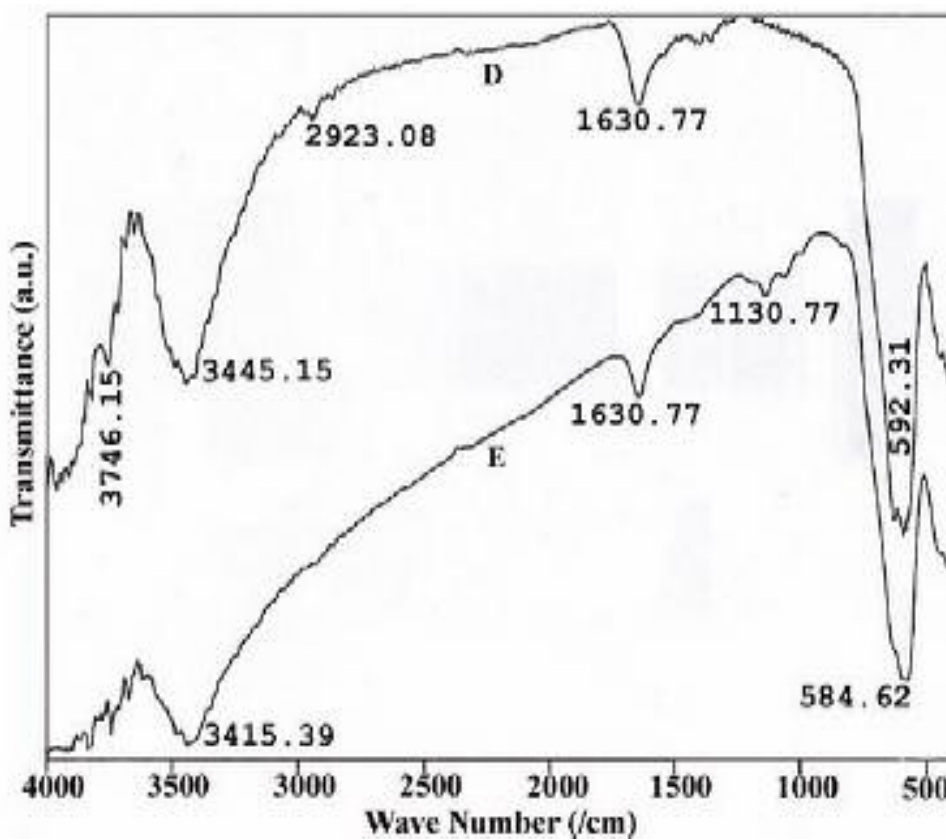
در پایین شکل ۶، طیف مربوط به نمونه H مگنتیت قبل از تبدیل به مگهمایت نشان داده شده است. شکل کلی طیف نمونه خوبی از طیف اسپینلهاست. نواحی جذبی آب آزاد به صورت کششی و خمشی دیده می‌شوند. طیفهای میانی و بالایی شکل به ترتیب مربوط به نمونه‌های F و F1 هستند. غلظت‌های محلول نمکهای آهن در F برابر ۰/۷ و در F1 برابر یک مولار بوده است. جزئیات دو طیف کم است و قله‌های طیف آب مشاهده می‌شود قله  $1380\text{cm}^{-1}$  یک ناحیه جذبی ضعیف است که مربوط به مد خمشی  $\text{NH}_4^+$  سطحی است. مد کششی یون آمونیوم در نزدیکی مد آب قرار می‌گیرد و مدهای دیگر بسیار ضعیف هستند و بنابراین در این طیفها دیده نمی‌شوند. اثر تغییر غلظت در طیف این دو نمونه، افزایش اندک مولکولهای سطحی آب در نمونه غلیظتر می‌باشد، که بدیهی به نظر می‌رسد.

طیفهای مربوط به نمونه‌های E و D در شکل ۷ مشاهده می‌شوند. در این طیفها فرصت مقایسه دو نمونه با  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  متفاوت ممکن می‌شود. کنترل نسبت آهن II به III با افزایش نسبت اولیه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در نمونه E مشهود است. طیف حاصل گرچه می‌تواند هم شامل مگهمایت و هم مگنتیت باشد، اما در هر حال شکل کلی ساختمان اسپینلی دارد. اما عدم وجود یک سازوکار کنترل کننده در اکسیداسیون آهن II، باعث شده است که طیف نمونه D گرچه همچنان اسپینلی است، اما اندکی به سایر اکسیدهای آهن تمایل پیدا کند. با این تفاوت که دانه‌های ریز ذرات مسلماً در افزایش قله آب آزاد و O-H سطحی سهیم است. همین مطالب نیز در بررسی طیف XRD نمونه D مشخص است.

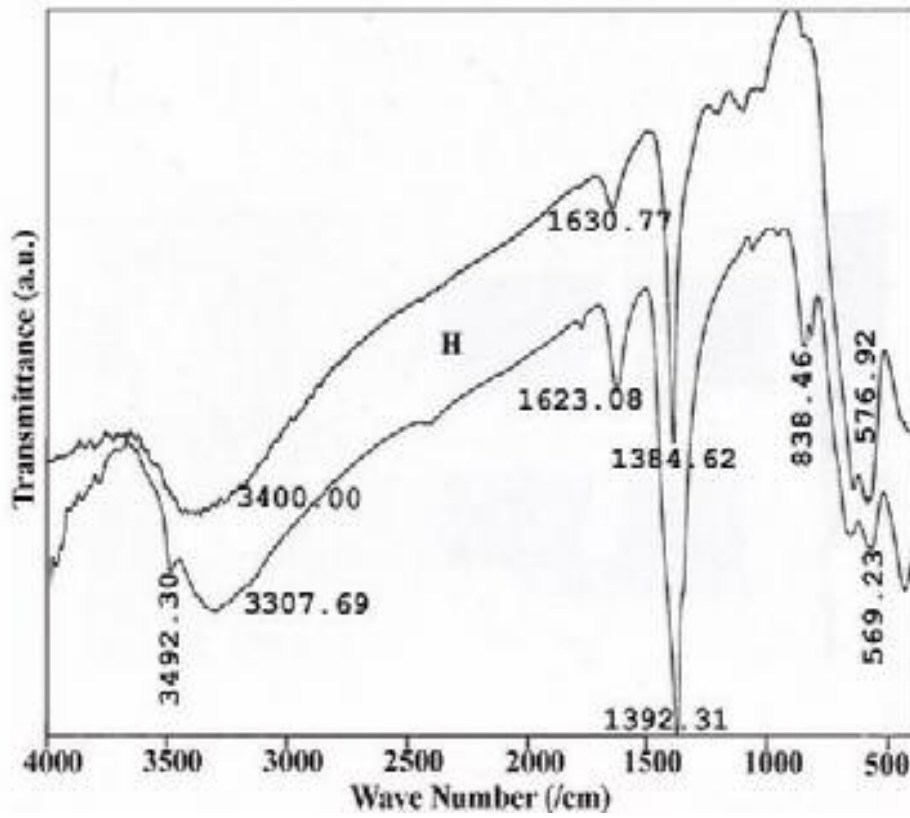
طیفهای شکل ۸ مربوط به دو نمونه از سری "H" هستند.



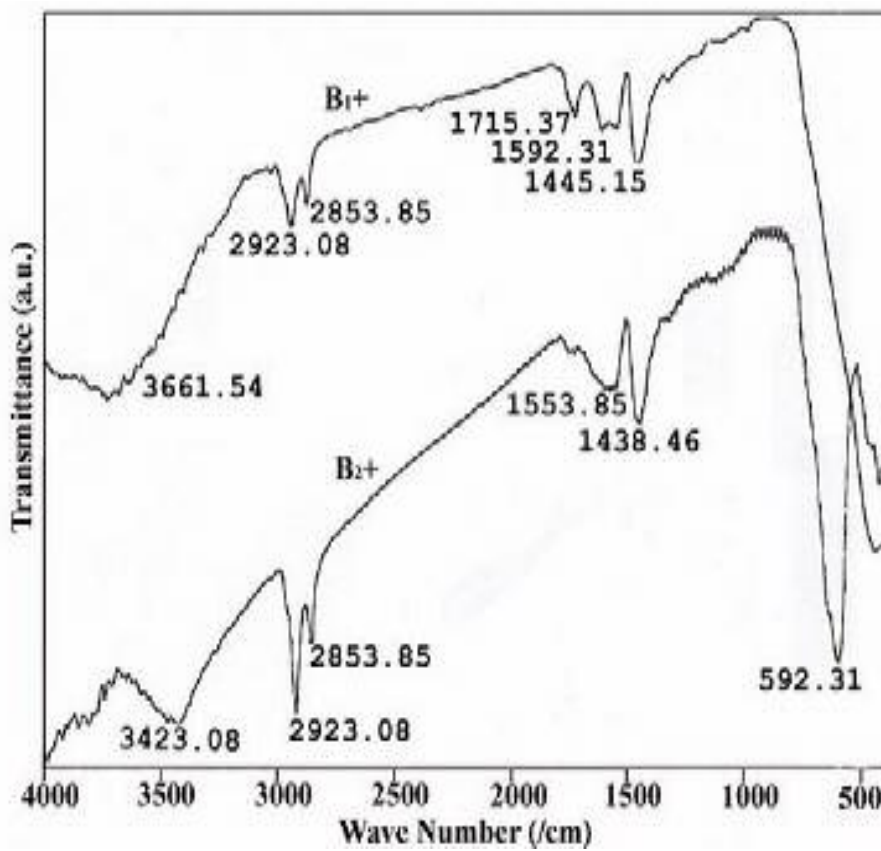
شکل ۶. طیف IR نمونه‌های F, H و F1. شدت برحسب واحد دلخواه.



شکل ۷. طیف IR نمونه‌های E و D.



شکل ۸. طیف IR نمونه‌های H.



شکل ۹. طیف IR نمونه‌های B<sub>1</sub><sup>+</sup> و B<sub>2</sub><sup>+</sup>.

بررسی طیفهای فرسرخ فاز جامد مغناطیسی دارای لایه‌هایی از اولئات، نشان می‌دهد که نمونه‌ها حتی تا مرحله‌ای از بین رفتن کامل چسبندگی، حاوی مقداری اولئات جذب نشده هستند. در هر حال، هر چه مرحله شستشو طولانیتر باشد، احتمال بیرون رفتن اولئاتهای اضافه بیشتر است. قله‌های استون در طیفها دیده نمی‌شود که نشانگر رقیق بودن آن در نمونه‌هاست. محلولهایی که میزان شستشوی لایه اول آنها به وسیله استون کامل است، بیش از ۸۰٪ ذرات مغناطیسی را جذب می‌کنند و نمونه‌هایی که به روش نمونه‌های A تهیه شده‌اند در بهترین شرایط تا ۷۰٪ ذرات مغناطیسی را شناور نگه می‌دارند. این نشان می‌دهد که در تهیه این نمونه‌ها، هیدروکسید سدیم خود به عنوان یک عامل جداکننده اولئاتها از لایه اول اولئاتها عمل می‌کنند زیرا در تهیه آنها از هیچ نوع حلال آلی جهت شستشوی اولئاتها استفاده نشده است.

### ۳.۳. خواص مغناطیسی

در این قسمت نام هر محصول مغناطیسی را بر مبنای نام شاخه اصلی آن (یعنی نام پودر) اسم گذاری می‌کنیم. برای مثال، منظور از B پودر اکسید آهن در مرتبه ساخت B<sup>+</sup>، B<sup>+</sup> فاز جامد مغناطیسی به علاوه یک لایه اولئات، "B-w" فرولوئید دولایه‌ای پراکنده در آب و "B-k" فرولوئید تک لایه‌ای پراکنده در نفت است.

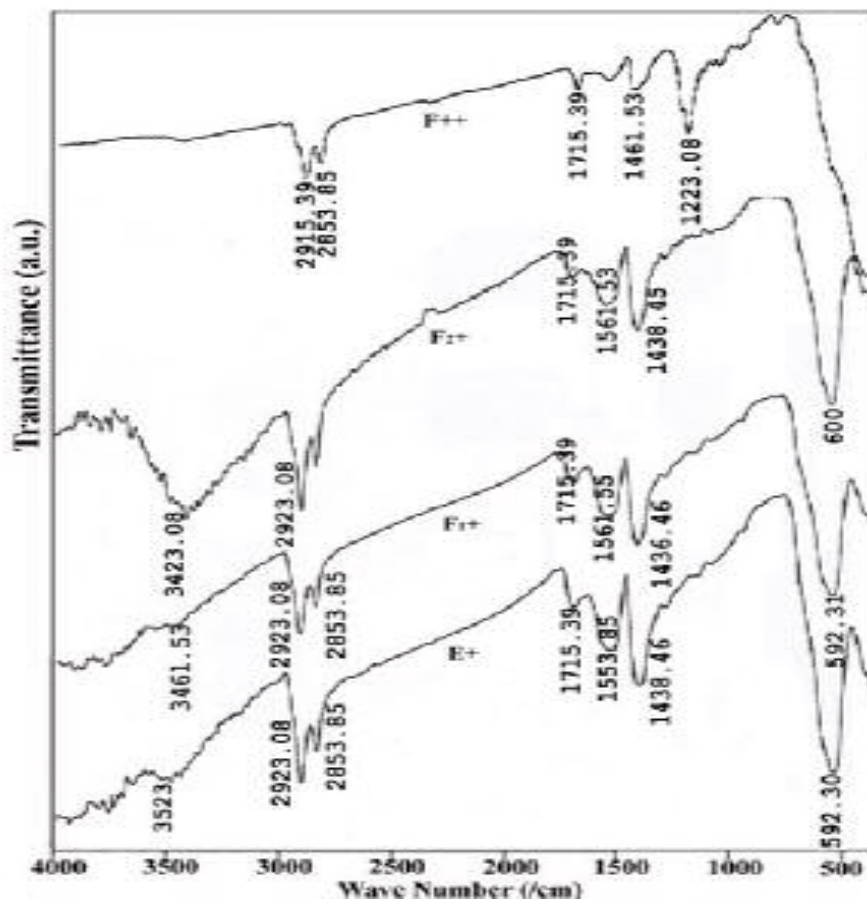
منحنی مغناطیسی یک توده از ذرات مغناطیسی با اندازه‌های مختلف، در حقیقت همپوشانی منحنیهای لانژیونی برای هر اندازه خاص است. این باعث می‌شود که در عمل، مغناطش از تابع لانژیون پیروی نکند. بنابراین می‌توان میزان پیروی مغناطش از تابع لانژیونی را میزان تک اندازه بودن توده ذرات دانست. پیروی منحنی کاهش یافته مغناطش  $M(H)/M_s$ ، با تابع لانژیونی را به خطای برآزش استاندارد FSE (Fitt Standard Error) نشان خواهیم داد.

با محاسبه انتگرال  $M = M_s \int L(v)f(v)dv$ ، مغناطش کل در میدان H برای کل ذرات با تابع توزیع f به دست می‌آید. با لوگ - نرمال فرض کردن تابع توزیع اندازه ذرات در سه نوع نمونه یاد شده (پودر، فاز جامد تک لایه و فرولوئید)، قادر خواهیم بود اندازه ذرات و پراکندگی آنها را به دست آوریم. در حد ذرات ریز، لایه‌هایی از سطوح ذرات از لحاظ مغناطیسی

گروه الکترون دهنده، بنام دو گانه C=O تضعیف می‌شود و فرکانس تشدید در آن کاهش پیدا می‌کند. اولئاتهایی که جذب مراکز فلزی سطوح شده‌اند، به علت برقراری ارتباط با یک واحد الکترون ده، دچار همین جابه جایی در فرکانس جذب  $CO_2^-$  می‌شوند. جابه جایی قله  $1710\text{cm}^{-1}$  اولئات به سمت  $1640\text{cm}^{-1}$  پس از جذب سطحی به ذرات مگهمایت گزارش شده است [۱۹]. بنابراین، قله  $1715\text{cm}^{-1}$  مربوط به اولئاتهایی است که کاملاً جذب سطوح نشده‌اند و فرکانس آنها نیز جابه جا نشده است. به علاوه، این فرکانس دقیق است و می‌توان آن را به صورتی از ماده که در تمام نمونه‌ها تغییر نکرده است نسبت داد.

در طیف جذبی استون هیچ قله تیزی در  $1400-1500\text{cm}^{-1}$  دیده نمی‌شود [۱۸]، بنابراین دو قله فوق‌الذکر، تنها می‌توانند بر اثر جابه جایی فرکانس  $CO_2^-$  باشند. به علاوه، این دو قله دقیق نیستند و از یک نمونه به نمونه دیگر تغییر می‌کنند. این پدیده‌ای است قابل انتظار که به احتمال قوی بازتاب تفاوت پیوند سطحی به فاز جامد نمونه‌هایی است که با یکدیگر از لحاظ ساختمانی کمی متفاوت هستند. به علت قوی بودن قله جذبی آب در ناحیه کششی، انتظار وجود ناحیه جذب خمشی آن را نیز در نزدیکی  $1600\text{cm}^{-1}$  داریم که این می‌تواند عامل پهن شدگی قله  $1550\text{cm}^{-1}$  باشد.

در شکل ۱۰، طیفهای مربوط به نمونه‌های  $F^{2+}$  و  $F^{1+}$ ،  $E^{+}$  نشان داده شده‌اند که تمام مشخصات نواحی جذبی اولئات آزاد و جذب شده و گروههای متیل در آنها نیز دیده می‌شود. همان طور که در این شکل مشخص است، قله‌هایی که در طیفهای گذشته به اولئات آزاد نسبت دادیم دارای فرکانسهای دقیق و مشخصی هستند. بالاترین طیف در شکل ۱۰ مربوط به نمونه رسوب دو لایه  $F^{2+}$  است، در این طیف، قله اصلی  $H_2O$  و O-H دیده نمی‌شود. ماهیت آب-دوست، روغن-دوست ذرات کلئیدی از نمونه‌های تک لایه‌ای به دو لایه‌ای کاملاً تفاوت پیدا می‌کند. به همین دلیل علاوه بر ابقای قله‌های اولئات در نواحی جذبی خود، ماهیت جذبی آن نسبت به آب نیز تغییر کرده است. بنابراین، احتمالاً رشته‌های SDS در اطراف ذره‌ها باعث این تغییر حالت هستند. ناگفته نماند که چون جذب SDS یک جذب فیزیکی است، با مشاهده جابه جاییهای فرکانسی نمی‌توان دلیل قطعی در مورد جذب آنها آورد.



شکل ۱۰. طیف IR نمونه‌های E+, F1+, F2+ و F++.

جدول ۲. مشخصات تعدادی از محصولات مغناطیسی نمونه‌های شاخه "B" و "C".

FSE×(۱۰ <sup>-۲</sup> )	D <sub>RX</sub> (nm)	σ <sub>m</sub>	D <sub>m</sub> (nm)	$\bar{\chi}_i (\times 10^{-3} \frac{1}{Oe})$	M <sub>s</sub> ( $\frac{emu}{gr}$ )	نمونه
۳/۵	۹/۷	۰/۴۰	۱۰/۸	۱/۷	۶۲/۴	B
۱/۸		۰/۳۴	۱۲/۶	۲/۳	۴۶/۲	B+
۲/۸		۰/۴۰	۱۸/۴	۵/۵	۰/۸۱	B-w <sub>۱</sub>
۳/۲		۰/۴۲	۱۷	۴/۸	۱/۳۷	B-w <sub>۲</sub>
۳/۳		۰/۴۴	۱۶/۴	۴/۶	۱/۴۸	B-w <sub>۳</sub>
۳/۴		۰/۳۲	۱۸	۴/۱	۱/۸۰	B-w <sub>۴</sub>
۲/۶		۰/۳۱	۱۶/۶	۳/۱	۳/۵	B-k
۱/۳	۱۳/۳	۰/۳۲	۱۳	۱/۸	۷۰/۴	C
۱/۹		۰/۲۲	۱۴/۴	۱/۹	۴۲/۰	C+
۳/۷		۰/۳۵	۱۹/۰	۶/۲	۰/۵۹	C-w <sub>۱</sub>
۵/۲		۰/۴۶	۱۸/۸	۸/۸	۰/۷۸	C-w <sub>۲</sub>
۳/۹		۰/۳۹	۱۹/۳	۷/۴	۰/۵۶	C-w <sub>۳</sub>

خشتی هستند و بنابراین انتظار داریم که تحلیل مغناطیسی اندازه‌های کمتر از مقدار واقعی قطر ذرات را به دست دهد.

جدول ۲ مشخصات تعدادی از محصولات مغناطیسی شاخه‌های B و C را نشان می‌دهد. اندازه و پراکندگی قطر مغناطیسی ( $\sigma_m$  و  $D_m$ ) از طریق برونیابی محاسبه شده‌اند و  $D_{RX}$  برای مقایسه آورده شده است [۲۰]. تفاوت "B-W" ها و "C-W" ها، تفاوت در شرایط دمایی و زمان هم زدن آنها است.

با افزایش M مقدار  $\bar{\chi}_i$  کاهش پیدا می‌کند. این درست برخلاف آن چیزی است که به طور عادی انتظار داریم. علت این امر تک اندازه نبودن ذرات مغناطیسی هر نمونه است. در واقع، منحنی مغناطش در میدانهای کوچک بیشتر متأثر از ذرات بزرگتر است زیرا در حد میدانهای کوچک تابع لانژوین را می‌توان به صورت  $M_s vH/kT$  ساده کرد. چند اندازه بودن ذرات، موجب می‌شود نمونه‌ای که متوسط قطر مغناطیسی آن بزرگتر است،  $\bar{\chi}_i$  بزرگتری داشته باشد. این رابطه را می‌توان در جدول ۲ از نمونه‌های پودر به سمت فروفلوئید مشاهده کرد، بنابراین شانس شناوری ذرات بزرگتر نیز بیشتر است.

بررسی ستون FSE نشان می‌دهد که پیروی منحنی مغناطش فازهای جامد تک لایه از تابع لانژوین بیشتر از فروفلوئیدهاست، در حالی که انتظار می‌رفت با غربال شدن بیشتر ذرات کوچکتر، فروفلوئیدها تطابق بیشتری با تابع لانژوین پیدا کنند. در این جا باید متذکر شد که چنین قیاسی کاملاً غلط است. مقدار FSE وابسته به پراکندگی اندازه ذرات و حتی برهمکنشهای مغناطیسی بین آنهاست. بنابراین، تنها می‌توانیم از شاهدی مبنی بر وجود مؤثر برهمکنشهای مغناطیسی در پودرها صحبت کنیم.

در جدول ۳ شمار بیشتری از نمونه‌های پودری با اطلاعات مغناطیسی و تحلیل طیف پرتو ایکس آورده شده است. همان طور که در بخشهای گذشته توضیح داده شد، به علت وجود لایه‌های ناهمسانگرد مغناطیسی در سطوح ذرات،  $D_{RX}$  باید به اندازه واقعی ذرات نزدیکتر و از  $D_m$  بزرگتر باشد. اما اعداد مربوطه در این جدول عکس این مطلب را نشان می‌دهد. علت این مطلب را می‌توان به وجود برهمکنشهای مغناطیسی در نمونه‌های پودری نسبت داد. برهمکنشهای مغناطیسی موجب افزایش  $\bar{\chi}_i$  و بزرگتر شدن  $D_m$  از مقدار واقعی خود می‌شود، تا حدی که در جدول ۳ از  $D_{RX}$  نیز بزرگتر نشان داده می‌شود.

مؤید این پیش بینی، نقش پراش پرتو ایکس نمونه "C" در شکل ۴ است. قله‌های این طیف صافتر، بلندتر و واضحتر از سایر طیفها هستند که نشان می‌دهد نمونه "C" تقریباً از یک فاز تشکیل شده است و حالت بلوری بهتری دارد. در چنین حالتی که ساختار بلوری ذرات یکپارچه و ذرات به حالت بلوری نزدیکترند،  $D_{RX}$  نیز به اندازه واقعی ذرات نزدیکتر خواهد بود. با مشاهده جدول ۲ در مورد نمونه C نیز می‌بینیم که  $D_m < D_{RX}$ . جدول ۴ مشخصات مغناطیسی و بلوری را در مورد دو نمونه بدون سورفاکتانت H از جمله مگهمایت نشان می‌دهد. منظور از H، پودر مورد نظر قبل از تغییر فاز و "H-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>" پس از تغییر فاز به مگهمایت است. با استدلالهای مشابه با آنچه که گذشت، می‌توان به وجود برهمکنشهای مغناطیسی در نمونه‌های پودری پی برد. برهمکنشهای مغناطیسی به چند عامل مهم وابسته‌اند، از جمله نزدیکی ذرات و تعداد حوزه‌های مغناطیسی که درون یک ذره قرار گرفته‌اند [۲۱]. ابعاد ذرات فریتی نمونه‌های فروفلوئید کمتر از ۱/۰ میکرومتر، یعنی زیر اندازه معمول حوزه‌های مغناطیسی در فریتها است، و بنابراین با دور شدن ذرات از یکدیگر، هر نوع برهمکنشی نیز باید از بین برود. فاصله بین  $D_m$  و  $D_{RX}$  در نمونه‌های H زیاد است و دلیل آن نیز ساختمان بلوری بی‌شکل این نمونه‌هاست. همان طور که در تفسیر داده‌های پرتو X دیدیم، نمونه‌های H<sub>1</sub> و H<sub>2</sub> (شکل ۲) کمترین حالت بلوری را نسبت به سایر نمونه‌ها داشتند که این اختلاف را توجیه می‌کند.

برای بهتر کردن مراحل ساخت فروفلوئید، مقاطع خاصی از فرآیند ساخت، عمدتاً در مرحله سوم (جذب لایه دوم سورفاکتانت)، را مورد بررسی قرار داده‌ایم. نحوه آزمایشها به این ترتیب است که ابتدا مراحل ساخت را تا تهیه فاز جامد تک لایه‌ای پیش برده و سپس جذب لایه دوم سورفاکتانت را با توجه به عواملی نظیر نحوه ورود SDS به محلول، سرعت، زمان و دمای هم زدن و غلظت SDS انجام داده‌ایم.

نحوه ورود SDS و سرعت هم زدن چندان کمیت پذیر نیستند. تنها می‌توان مشاهده کرد که ورود تدریجی SDS در مدت ۳-۲ دقیقه، موجب می‌شود که غلظت سورفاکتانت جذب نشده همواره پایتتر از غلظت بحرانی تشکیل میسل (فاز مستقل حاصل از تجمع سورفاکتانت) یا Critical CMC (Micelization Concentration) بماند و تمایل جذب سطحی از

جدول ۳. مشخصات مغناطیسی همراه اندازه‌های مغناطیسی و بلوری نمونه‌های پودری و تک لایه‌ای چند نمونه

نمونه	$M_s$ ( $\frac{\text{emu}}{\text{gr}}$ )	$\bar{\chi}_i (\times 10^{-3} \frac{1}{\text{Oe}})$	$D_m$ (nm)	$D_{RX}$ (nm)
D	۶۰/۰	۱/۷	۱۱/۱	۸/۹
D+	۵۲/۱	۱/۸	۱۱/۶	
E	۶۴/۱	۱/۳	۱۱/۶	۱۰/۷
E+	۴۰/۶	۲/۰	۱۵	
F	۶۱/۲	۱/۶	۱۰/۶	۹/۸
F+	۴۹/۴	۲/۱	۱۲/۱	
B	۶۲/۴	۱/۷	۱۰/۸	۹/۷
B+	۴۶/۲	۲/۳	۱۲/۶	
C	۷۰/۴	۱/۸	۱۳	۱۳/۳
C+	۴۲/۰	۱/۹	۱۴/۴	

جدول ۴. مشخصات مغناطیسی و بلوری نمونه‌های مگه‌مایت  $H_1-Fe_3O_4$  و  $H_2-Fe_3O_4$  و فرولوئیدهای آنها

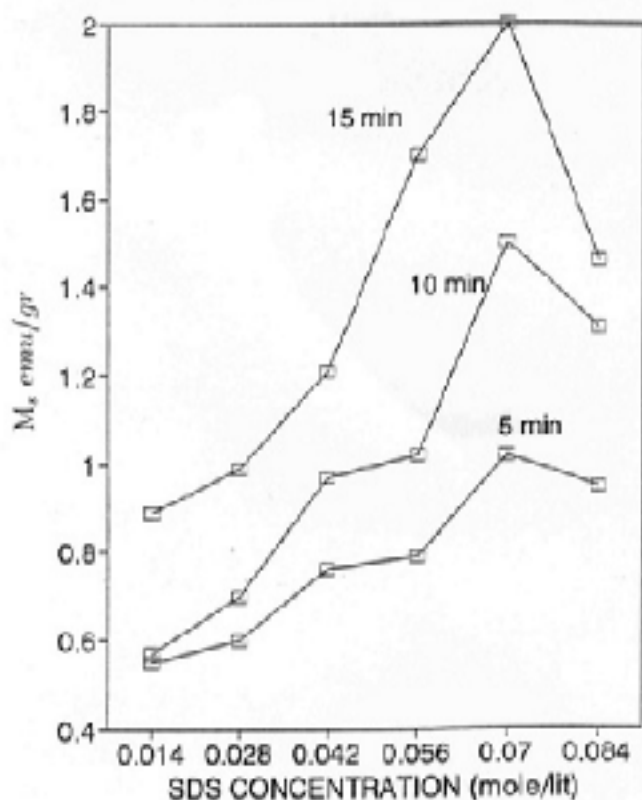
نمونه	$M_s$ ( $\frac{\text{emu}}{\text{gr}}$ )	$\bar{\chi}_i (\times 10^{-3} \frac{1}{\text{Oe}})$	$D_m$ (nm)	$\sigma_m$	$D_{RX}$ (nm)	$FSE \times (10^{-2})$
$H_1$	۶۸/۶	۲/۱	۱۲/۱	۰/۳۶		۲/۸
$H_1-Fe_3O_4$	۴۴	۱/۲	۱۴/۴	۰/۱۹	۱۱/۹	۰/۵
فرولوئید	۱/۳۴	۷/۹	۲۱	۰/۳۹		۱/۵
$H_2$	۷۶/۱	۳/۷	۱۳/۵	۰/۴۲		۲/۰
$H_2-Fe_3O_4$	۳۸	۲/۷	۱۶/۲	۰/۲۶	۱۱/۱	۱/۰
فرولوئید	۱/۳۱	۷/۶	۲۲	۰/۳۲		۴/۲

بین نرود [۲۲]. سرعت هم زدن نیز یک بازه مناسب دارد. سرعت پایین هم زدن به طور بدیهی سرعت جذب را پایین می‌آورد، و بیش از حد مناسب (۵ دور در ثانیه) نیز باعث کف کردن مایع و بیرون رفتن فاز سورفاکتانت می‌شود. برای تحقیق عوامل دیگر، نمونه‌هایی با زمانهای متفاوت هم زدن، غلظتهای SDS و دمای هم زدن ساخته شد و تأثیر آنها روی مغناطش اشباع و پذیرفتاری فرولوئید مشاهده شد.

نمونه‌های A با غلظتهای متفاوت SDS و در زمانهای متفاوت هم زدن تهیه شده‌اند. مغناطش اشباع نمونه‌های A به صورت تابعی از غلظت SDS، دارای یک ماکزیمم در ۰/۰۷M است (شکل ۱۱). همان طور که دیده می‌شود، روند صعود و نزول مغناطش برای سه زمان متفاوت هم زدن، یکسان است. دمای هم زدن نیز در تمام نمونه‌ها ۶۰°C انتخاب شده است.

سرعت ورود سورفاکتانت به محلول هنگام جذب لایه دوم نیز تقریباً برای همه یکسان است، بنابراین تنها تفاوت محلولهای موجود را می‌توان در مقدار سورفاکتانت دانست. به احتمال زیاد از ۰/۰۷ مولار به بعد تمایل تشکیل میسل موجب هدایت SDS از جذب سطحی به سمت این فاز می‌شود و در نتیجه حجم مغناطیسی ذرات شناور در این نمونه‌ها پایین می‌آید [۲۲].

به منظور بررسی رفتار جذب SDS نسبت به دما، نمونه‌های C در دماهای متفاوت با غلظت SDS=۰/۰۷ مولار ساخته شدند. افزایش دما موجب افزایش حلالیت لایه‌های سورفاکتانت در یکدیگر و جذب بیشتر ذرات مغناطیسی به داخل محلول می‌شود و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که برای زمان هم زدن بیش از ۱۰ دقیقه، محدوده دمایی ۸۰-۶۰°C برای نزدیک شدن گشتاور مغناطیسی به بیشینه قابل دستیابی خود، کافی است. بر



شکل ۱۱. کاهش مغناطش اشباع برحسب غلظت CMC در نمونه C فرولوئید SDS آبگون.

#### ۴. نتیجه گیری

به عنوان چند نتیجه مهم باید گفت که برای رسیدن به  $r_0 = \frac{2}{3}$  باید  $Fe_3O_4$  باشد و همچنین محیط برای جلوگیری از اکسایش  $Fe^{2+}$  به هنگام تبلور، کمی اسیدی باشد. مهمترین عامل در جذب لایه SDS به عنوان سورفاکتانت دوم، اولاً شستشو و پاکسازی خوب لایه اول از اولتاهای اضافی تا از بین رفتن چسبندگی رسوب و ثانیاً غلظت خود SDS است. همواره باید دقت کرد از بالا رفتن یکباره غلظت سورفاکتانت در محیط اجتناب شود. در CMC سورفاکتانتها به عنوان یک فاز جداگانه تجمع می کنند. نتایج حاصل از اندازه گیری مغناطیسی، مغناطش اشباع نمونه ها را در حدود ۱-۲ emu/g و پذیرفتاری کاهش یافته را در نزدیکی  $6 \times 10^{-3} Oe^{-1}$  نشان می دهد که مقادیر مناسبی برای یک ابر پارامغناطیس است. پایدارسازی ذرات ریز توسط واسطه های فعال سطحی، بخش بزرگی از فعالیتهای تحقیقاتی را به خود اختصاص می دهد که کار متمرکزی را برای خود می طلبد. کنترل غلظت سورفاکتانتها یکی از موارد پراهمیت

طبق نتایج محلولهای A و شکل ۱۱، غلظت سورفاکتانت اثر بارزی در جذب سورفاکتانت دارد و این مطلب نشان می دهد که حجم مغناطیسی یک فرولوئید، بیشتر از دما به غلظت سورفاکتانت و ماده مغناطیسی حساس است. نتایج تحلیل حجم مغناطیسی فرولوئیدهای دولایه ای با خودشان و فرولوئیدهای دولایه ای با پودرهای مغناطیسی و کارهای دیگران روی سیستمهای تک لایه ای [۱۹] نشان می دهد که شانس شناوری ذرات بزرگتر بیشتر است. در این محدوده دمایی، مغناطش نمونه ها نسبتاً ناوابسته به دما و زمان هم زدن هستند زیرا مغناطش اشباع بستگی زیادی به  $D_m$  تسوده ای از ذرات و پراکندگی  $\sigma_M$  ندارد. اما برعکس، این وابستگی در پذیرفتاری اولیه و کاهش یافته بسیار است. اختلافهای جزئی نیز به دلیل آن است که روند تبخیر دقیقاً قابل کنترل نیست و این روند به احتمال بسیار قوی در نمونه های مختلف یکسان نیست. به هر حال مطالعه اثر دمای جذب، با داشتن یک سیستم دقیق کنترل غلظت بهتر امکان پذیر خواهد بود.



عنصرسنجی مشخص، جهت بالا بردن پایداری مغناطیسی ذرات ریز و افزایش پذیرفتاری کاهش یافته، رشد ذرات با ناهمسانگردیهای بلوری یا شکلی متفاوت، جهت مطالعه زمان واهلش درونی و بیرونی ذرات در حالت عادی و شناور در شاره در شرف تکوین است.

مراحل جذب است که در زمینه ساخت فروفلوئیدها بسیار ضروری جلوه می‌کند. رشد ذرات مغناطیسی، بخش بزرگ دیگری است که به دلیل کاربرد آن در محیطهای ثبت مغناطیسی [۱۰] یک فعالیت پرکار و متمرکز را به خود اختصاص داده است. برای پیگیری ذرات ریز در محیطهای ثبت مغناطیسی، تحقیقاتی در زمینه ایجاد ناخالصیها و ترکیبات فلزی با

### مراجع

1. A Wooding, M Kilner and D B Lambrick, *J. Colloid Interf. Sci.* **149** (1992) 98.
2. S Ross and I D Morrison, *Colloidal System and Interfaces* (John Wiley & Sons 1988).
3. P C Scholten, *J. Mag. Mag. Mater.* **39** (1982) 99.
4. S E Khalafalla and G W Reimers, *IEEE Trans. Mag. MAG-16* (1980) 178.
5. W G Schuele and V D Deetscreek, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 235S.
6. A E Berkowitz and W J Schuele, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 134S.
7. T Takada, in *FERRITES, Proceedings of the International Conference, Japan, Sept.-Oct. (1980)* 3.
8. S Umemura, K Masaki and T Kitamoto, in *FERRITES, Proceedings of the International Conference, Japan, Sept.-Oct. (1980)* 633.
9. M Kiyama and T Takada, in *FERRITES, Proceedings of the International Conference, Japan, Sept.-Oct. (1980)* 11.
10. A Sebt and M Akhavan, *J. Mag. Mag. Mater.* **237** (2001) 111.
۱۱. مهران قمی‌نژاد و محمد اخوان، مقاله نامه چهارمین کنفرانس ماده چگال، انجمن فیزیک ایران (۱۳۷۶) ۳۱.
12. M Ghominezhad, A Sebt, M Akhavan, in *Proceedings of the First Regional Conference on*
13. S Ghassabian, T Ehtezazi, S M Forutan, et al., *Inter. J. Pharamaceutics* **130** (1996) 49.
14. M D Sastry, Y Babu, P S Goyal et al., *J. Mag. Mag. Mater.* **149** (1995) 64.
15. K Kandori, M Fukuoka and T Ishikawa, *J. Mater. Science* **26** (1991) 3313.
16. J A Gadsden, *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, (Butterworths 1975).
17. A A Davydov, *Infrared spectroscopy of adsorbed on the surface of transition metal oxides*, (John Wiley & Sons, 1990).
18. C J Pouchert (Ed.), *Infrared spectroscopy*, (Alderich Chemical Co. 1975).
19. K J Davies, S Wells and S W Charles, *J. Mag. Mag. Mater.* **122** (1993) 24.
20. R W Chantrell, J Popplewell and S W Charless, *IEEE Trans. Mag. MAG-14* (1978) 957.
۲۱. سیدعلی سبط و محمد اخوان، مقاله نامه چهارمین کنفرانس ماده چگال، انجمن فیزیک ایران (۱۳۷۶) ۲۹.
22. M Akhavan and M Ghominezhad, in *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Int'l Symp. on Adv. Mater., Pakistan, Sept. 21-25 (1997)* 308.