

تهیه و بررسی هدایت الکتریکی نانوسیال مگنتیت

خندان فادافن^{۱*}، تجبر، ناصر^۲

^۱گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، Fadafan@gmail.com
^۲مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

چکیده

در این تحقیق ابتدا نانوذرات مگنتیت به روش مرسوم هم‌رسوبی شیمیایی با شرایط برگزیده تهیه و سپس نانوسیال مگنتیت با معلق کردن نانوذرات در آب مقطر به عنوان سیال پایه و استفاده از تترامتیل آمونیم هیدروکسید به عنوان ماده فعال سطحی تهیه گردید. نتایج طرح پراش پرتو X و تصاویر TEM نانوذرات مگنتیت نشان‌دهنده تهیه نانوذرات مگنتیت با ابعاد حدود ۱۵ تا ۲۰ نانومتر می‌باشد. پس از تهیه نانوسیال در کسر حجمی‌های مختلف، هدایت الکتریکی آن در هر کسر حجمی و در دماهای متفاوت اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهند که هدایت الکتریکی این نانوسیال به ازای کسر حجمی‌های مختلف نسبت به دما به طور تقریباً یکنواختی افزایش می‌یابد. همچنین در هر دما، هدایت الکتریکی نسبت به کسر حجمی ابتدا اندکی افزایش یافته و سپس بطور خطی کاهش می‌یابد. نتایج بدست آمده مطابق با مکانیسم هدایت یونی بوده و به غلظت یونهای حاصل از ماده فعال سطحی بستگی دارد.

Preparation and electrical conductivity investigation of magnetite nanofluid

H. Khandan Fadafan^a, N. Tajabor^b

^a Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran

^b Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad 91775-1436, Iran

Abstract

In this study, magnetite nanoparticles were synthesized by chemical coprecipitation technique. Then magnetite nanofluids were prepared by dispersing of nanoparticles in deionized water at different volume fractions. Tetramethyl ammonium hydroxide was used as dispersant. X-ray diffraction (XRD) patterns confirm the purity of magnetite phase and Transmission Electron Microscope (TEM) images show that the size of nanoparticles is about 15 to 20 nm. Electrical conductivity of nanofluids was measured at different volume fractions and selected temperatures. Results show the increase of electrical conductivity with temperature at all volume fractions. Moreover, with increasing the volume fraction, the electrical conductivity linearly decreases after initially slight increase. These results are due to the ionic conductivity mechanism and depend to surfactant concentration.

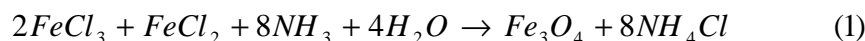
مقدمه

نانوسیالات یا نانوکامپوزیت‌های مایع، به ترکیبی از نانوذرات معلق شده در یک سیال گفته می‌شود که در سالهای اخیر به منظور دستیابی به خواص بهبودیافته حاصل از ترکیب نانوذرات و مایع، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. دسته نسبتاً وسیعی از این نانوسیالات که در آن از نانوذرات مغناطیسی استفاده شده است و فروسیال یا نانوسیال مغناطیسی نامیده می‌شوند در بخشهای مختلف صنعت و پزشکی کاربرد دارند. از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده از فروسیالات به عنوان روان‌کننده‌ها، تعدیل‌کننده‌ها و خنک‌کننده‌ها در صنعت و نیز استفاده موثر در عکسبرداری MRI، دارورسانی مغناطیسی و گرمادرمانی در پزشکی اشاره کرد [۱-۴]. در بین فروسیالات مختلف و بویژه در کاربردهای پزشکی یا زیست محیطی، به نانوسیال مگنتیت که با معلق کردن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در آب تهیه می‌شود، توجه خاصی شده است. دلیل این توجه عمدتاً غیرسمی بودن و همچنین سازگاری مولفه‌های تشکیل‌دهنده این فروسیال با بدن و محیط زیست است؛ اگرچه دسترسی به مواد اولیه و همچنین عدم انباشتگی مغناطیسی ذرات مگنتیت نیز در این انتخاب تأثیر دارد [۱]. هر دو اکسید آهن Fe_3O_4 (مگنتیت) و Fe_2O_3 (مگه‌میت) دارای مغناطش اشباعی تقریباً برابری هستند، بنابراین فروسیال مگنتیت از لحاظ مغناطیسی حالت پایداری خواهد داشت؛ چراکه اکسیداسیون ذرات مگنتیت تأثیر شدیدی بر خواص مغناطیسی فروسیال نمی‌گذارد [۱]. در گزارشهای موجود در مورد این نانوسیال، به هدایت الکتریکی آن کمتر اشاره شده است در حالی که این ویژگی می‌تواند در کاربردهای نانوسیال بعنوان تقویت‌کننده شار مغناطیسی در مولدها و نیز موتورهای الکتریکی و بلندگوها قابل ملاحظه باشد [۵]. در مطالعه هدایت الکتریکی فروسیال باید

به هر سه مولفه تشکیل دهنده فروسیال یعنی نانوذرات، سیال پایه و ماده فعال سطحی (سورفکتانت) توجه داشت [۵]. در تحقیق حاضر، ابتدا نانوذرات مگنتیت به روش هم رسوبی شیمیایی با شرایط اولیه مختلف تهیه شد. این روش علاوه بر سادگی نسبی، دارای بازده زیادتری بوده و می‌توان با تنظیم پارامترهایی همچون PH اولیه و نهایی یا دما به نانوذراتی با شکل و اندازه مطلوب دست یافت. سپس اثر دما، کسر حجمی و میزان ماده فعال سطحی بر هدایت الکتریکی آن بررسی گردید.

روش تجربی

نانوذرات مگنتیت به روش مرسوم هم رسوب شیمیایی [۴-۱] به شرح زیر تهیه شدند. ابتدا محلولهای کلرید آهن II و III با حل کردن ۱/۱۹۴ gr از $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۳/۲۴۶ gr از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در به ترتیب ۳ ml و ۳ ml ۱۲ محلول HCl (2M) تهیه گردید. سپس با مخلوط این دو محلول و اضافه کردن تدریجی ۱۵۰ ml آمونیاک 1M در حال هم زدن سریع طی ۱۵ دقیقه، نانوذرات مگنتیت طی واکنش زیر بدست آمد:



پس از اتمام واکنش، نمک تولیدشده که بصورت محلول در آب وجود دارد، با چند بار شستشو با آب مقطر از نانوذرات مگنتیت که بصورت رسوب سیاه رنگی در ته ظرف جمع می‌شوند، جدا گردید. سه پارامتر مهم در دستیابی به نانوذرات مطلوبتر، PH اولیه و نهایی (قبل و بعد از انجام) واکنش و دمای محلولها در طی انجام واکنش می‌باشد. در این تحقیق چهار نمونه نانوذره مگنتیت با شرایط مختلف تهیه شد که از شماره I تا IV نامگذاری شده و شرایط مربوط به هر نمونه در جدول ۱ ارائه شده است. سایر شرایط موثر در نتیجه واکنش مثل سرعت هم زدن و یا آهنگ افزودن آمونیاک به محلول برای همه نمونه‌ها یکسان بود.

جدول ۱: شرایط مختلف تهیه چهار نمونه نانوذره مگنتیت

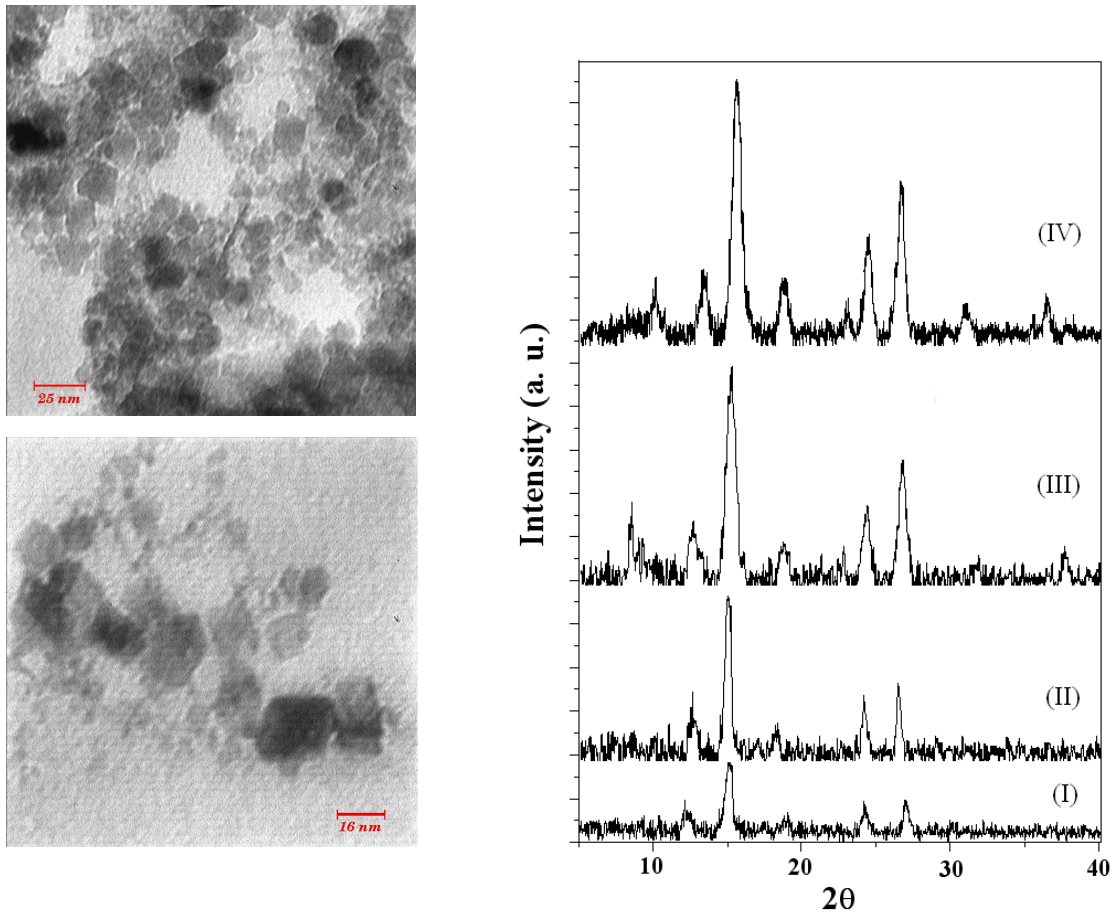
نمونه	PH اولیه	PH نهایی	دما (°C)
I	۶	۴	۳۰
II	۶	۱۰	۳۰
III	۱	۱۰	۳۰
IV	۱	۱۰	۷۰

طیف پراش پرتو X (XRD) نانوذرات توسط دستگاه پراش پرتو X با تابش $Mo-K\alpha$ و طول موج ۰/۷۰۹۲Å تهیه و پس از بررسی نتایج، نمونه IV برای تهیه نانوسیال مناسب تشخیص داده شد. به منظور تهیه نانوسیال، از محلول 25% تترا متیل آمونیم هیدروکسید (TMAH) به عنوان ماده فعال سطحی یا سورفکتانت استفاده گردید. در این مرحله پنج نانوسیال با کسر حجمی‌های مختلف (ϕ) ۱، ۲، ۵، ۲۵، ۵۰، و ۷۰ درصد ساخته شد. منظور از کسر حجمی درصد حجم نانوذرات به حجم کل نانوسیال در هر مورد است. هدایت الکتریکی نانوسیالات مگنتیت توسط هدایت‌سنج Wagtech مدل CON 11 با دقت $\pm 1\%$ در دماهای مختلف ۳۰، ۴۰، ۵۰، و ۶۰ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شد. تثبیت دما با دقت $\pm 0.5^\circ C$ انجام گرفت. همچنین به منظور بررسی اثر سورفکتانت بر هدایت الکتریکی، هدایت الکتریکی نمونه با کسر حجمی $\phi = 2\%$ در غلظتهای مختلف سورفکتانت (ϕ_{TMAH}) در دمای $30^\circ C$ اندازه‌گیری شد. ϕ_{TMAH} از درصد حجم سورفکتانت نسبت به حجم کل بدست می‌آید.

نتایج و بحث

نتایج طرح پراش پرتو X مربوط به نانوذرات مختلف مگنتیت در شکل ۱ نشان داده شده است. این الگوها مطابق بر الگوی پراش مربوط به مگنتیت با ساختار اسپینلی معکوس می‌باشد. با توجه به شکل طرحهای پراش و شرایط تهیه نانوذرات مختلف ملاحظه می‌شود که هرچه PH اولیه کمتر و PH نهایی بیشتر باشد، فاز Fe_3O_4 بهبود می‌یابد. همچنین افزایش دمای واکنش باعث رشد نانوبلورکهای مگنتیت می‌شود. این نتایج با گزارشات ارائه شده قبلی در توافق است [۳]. بنابراین با توجه به شکل ۱، برای تهیه نانوسیال مگنتیت نانوذرات شماره IV مناسب تشخیص داده شد.

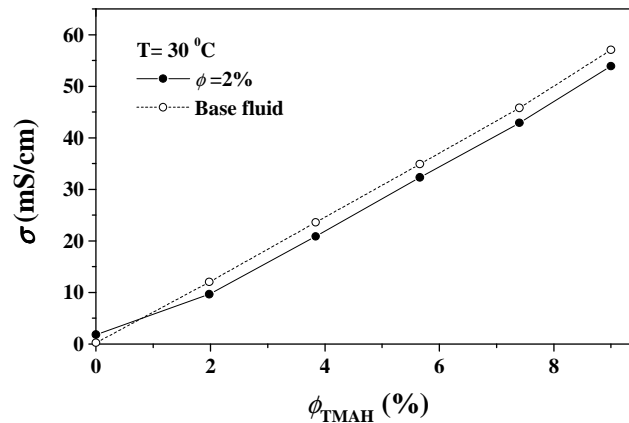
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نانوذرات مگنتیت (نمونه شماره IV) را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر اندازه میانگین نانوذرات مگنتیت ۱۵ تا ۲۰ نانومتر تخمین زده می‌شود.



شکل ۲: تصاویر TEM نانوذرات مگنتیت.

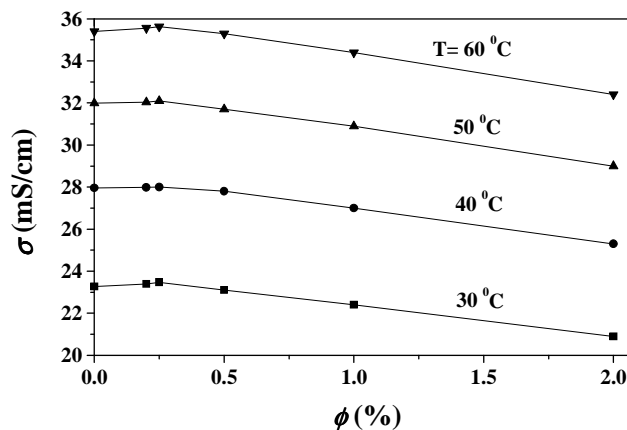
شکل ۱: طرح پراش پرتو X (XRD) نانوذرات مختلف مگنتیت.

شکل ۳ نتایج اندازه‌گیری هدایت الکتریکی نانوسیال مگنتیت (σ) با کسر حجمی $\varphi = 2\%$ در دمای 30°C بر حسب درصد حضور سورفکتانت تترا متیل آمونیم هیدروکسید (TMAH) در نانوسیال (φ_{TMAH}) را نشان می‌دهد. این اندازه‌گیریها جهت مقایسه برای سیال پایه (آب مقطر) نیز نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که حضور سورفکتانت TMAH در سیال پایه، باعث افزایش یکنواخت هدایت الکتریکی آن می‌شود. از آنجا که مولکول TMAH پس از حل در آب تولید یونهای باردار تترا متیل آمونیم $(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+)$ و هیدروکسید (OH^-) می‌کند، و این یونها مستقیماً در مکانیسم هدایت یونی شرکت کرده و هدایت الکتریکی را افزایش می‌دهند، لذا افزایش غلظت TMAH باعث افزایش هدایت الکتریکی آب می‌شود. علاوه بر این، مکانیسم پرش الکترون نیز در انتقال بار توسط یونهای هیدروکسید وجود دارد [۶]. افزایش خطی هدایت الکتریکی با غلظت TMAH که در منحنی سیال پایه مشاهده می‌شود، با بستگی مستقیم هدایت یونی محلول به غلظت یونها مطابقت دارد [۶]. پس از افزودن نانوذرات مگنتیت به آب و قبل از اضافه کردن سورفکتانت، هدایت الکتریکی آب حدود ۹ برابر افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به مکانیسم پرش الکترون بین نانوذرات مگنتیت منسوب کرد. البته در این حالت نانوسیال پایدار نیست و نانوذرات پس از چند دقیقه رسوب می‌کنند. با افزودن TMAH که نقش سورفکتانت را ایفا می‌کند، مولکولهای TMAH بصورت لایه نازکی روی نانوذرات مگنتیت را می‌پوشانند بطوریکه یونهای منفی OH به سطح نانوذرات مگنتیت جذب شده و یونهای مثبت تترا متیل آمونیم در سطح خارجی باعث دفعه الکتریکی نانوذرات و توزیع آنها در آب می‌شوند. بنابراین با افزودن سورفکتانت TMAH به آب مقداری از مولکولها به نانوذرات چسبیده و به همان میزان از تشکیل یونهای مثبت و منفی در آب و سهم داشتن در هدایت الکتریکی نانوسیال کم می‌شود. با افزودن بیشتر سورفکتانت، و پس از پوشش کامل تمام نانوذرات، رفتار سیستم همانند سیال پایه بوده و مکانیسم هدایت یونی برقرار است. بنابراین هدایت الکتریکی نانوسیال نیز با رفتاری مشابه هدایت الکتریکی سیال پایه و با شیب یکسان تغییر می‌کند.



شکل ۳: منحنی تغییرات هدایت الکتریکی بر حسب کسر حجمی سورفکتانت TMAH در دمای ۳۰ °C.

نتایج اندازه‌گیری هدایت الکتریکی نانوسیال مگنتیت (σ) بر حسب کسر حجمی (ϕ) و در دماهای متفاوت در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل می‌توان دو رفتار متفاوت تغییر σ بر حسب ϕ را مشاهده کرد. بدین ترتیب که در همه دماها هدایت الکتریکی ابتدا تا کسر حجمی ۰٫۲۵٪ به اندازه بسیار کمی افزایش یافته و سپس با افزایش کسر حجمی بطور یکنواخت کاهش می‌یابد. همچنین ملاحظه می‌شود که افزایش اولیه σ در دماهای مختلف متفاوت است، ولی آهنگ کاهش آن در کسر حجمی‌های بزرگتر از ۰٫۲۵٪ در همه دماهای برگزیده یکسان است. جدول ۲ درصد این افزایش را در کسر حجمی ۰٫۲۵٪ نسبت به سیال پایه نشان می‌دهد. این افزایش، نشان‌دهنده تاثیر مستقیم نانوذرات در هدایت الکتریکی است و در نانوسیالات دیگر نیز مشاهده شده است [۸ و ۷]. همچنین کاهش σ به ازای کسر حجمی‌های بزرگتر از ۰٫۲۵٪ را می‌توان به کاهش حضور یونهای تترامتیل آمونیم و هیدروکسید در فرایند هدایت الکتریکی منسوب کرد. با این توضیح که پس از ورود نانوذرات بیشتر به نانوسیال و با توجه به ثابت بودن چگالی یونها در سیال، تعدادی از این یونها به سطح نانوذرات چسبیده و در مکانیسم هدایت یونی شرکت نمی‌کنند. بنابراین هدایت الکتریکی با ورود نانوذرات مگنتیت به نانوسیال یا افزایش کسر حجمی نانوسیال کاهش می‌یابد. همچنین در این شکل افزایش هدایت الکتریکی نسبت به دما را می‌توان مشاهده کرد.

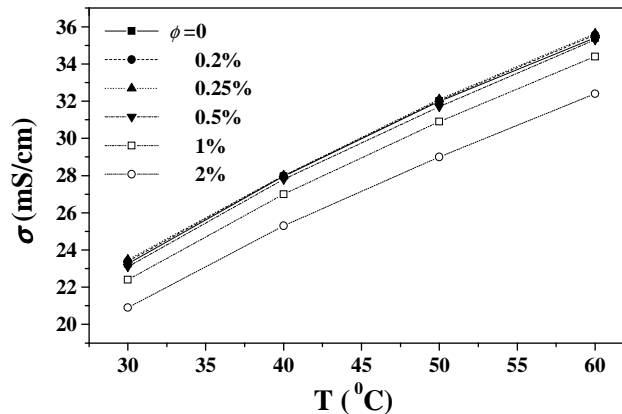


شکل ۴: منحنی تغییرات هدایت الکتریکی بر حسب کسر حجمی در دماهای مختلف.

جدول ۲: درصد افزایش هدایت الکتریکی نانوسیال مگنتیت در کسر حجمی ۰٫۲۵٪ نسبت به سیال پایه در دماهای مختلف.

دما (°C)	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
درصد افزایش σ	۰٫۸۹	۰٫۱۴	۰٫۳۳	۰٫۶۶

به منظور بررسی وابستگی دمایی هدایت الکتریکی، منحنی تغییرات σ بر حسب دما از شکل ۴ استخراج و برای کسر حجمی‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که هدایت الکتریکی نسبت به دما با شیب تقریباً ثابتی افزایش می‌یابد، بطوریکه این افزایش در تمام کسر حجمی‌ها مشابه کسر حجمی صفر (سیال پایه+سورفکتنت) است. افزایش هدایت الکتریکی با دما به افزایش تحرک یونی با دما که نقش اساسی را در هدایت این نانوسیال دارد، مربوط می‌شود. از آنجا که ویسکوزیته نانوسیال با افزایش دما کم می‌شود، لذا تحرک یونی با افزایش دما زیاد شده و در نتیجه موجب افزایش هدایت الکتریکی با دما می‌شود [۶].



شکل ۵: منحنی تغییرات هدایت الکتریکی بر حسب دما در کسر حجمی‌های مختلف.

نتیجه‌گیری

نانوذرات مگنتیت به روش هم رسوبی شیمیایی ساخته شده و به کمک طیف پراش پرتو X و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مشخصه‌یابی شد. نانوسیال مگنتیت در کسر حجمی‌های ۰٫۲، ۰٫۲۵، ۰٫۵، ۱ و ۲ درصد با معلق کردن نانوذرات در آب مقطر به کمک سورفکتنت تترامتیل آمونیم هیدروکسید تهیه گردید. سپس هدایت الکتریکی نانوسیال در کسر حجمی‌های متفاوت و دماهای برگزیده ۳۰، ۴۰، ۵۰، و ۶۰ °C اندازه‌گیری شد. همچنین اثر غلظت سورفکتنت بر سیال پایه و نانوسیال با کسر حجمی ۲٪ نیز بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهند هدایت الکتریکی نانوسیال نسبت به دما بطور تقریباً یکنواخت افزایش می‌یابد که مطابق با افزایش هدایت یونی با دماست. علاوه بر این هدایت الکتریکی در تمام دماها، با افزایش کسر حجمی نانوسیال ابتدا اندکی افزایش و سپس با شیب ثابتی کاهش می‌یابد. این کاهش با مکانیسم هدایت یونی سورفکتنت و تغییر غلظت یونها با تغییر کسر حجمی سازگار است.

مراجع

- [1] S.Odenbach, "Handbook of Magnetic materials", Vol. 16, chap. 3, K. H. J. Buschow Ed., Elsevier Science Publ. (2006).
- [2] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, Chem. Rev., 108 (2008) 2064-2110.
- [3] K. Nishimura, M. Abe, and M. Inoue, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 38, No. 5 (2002) 3222-3224.
- [4] M. Racuciu, D. E. Creanga, Gh. Calugaru, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 6 (2005) 2859 – 2864.
- [5] E. Pankowski, K. Kubisz, and F. Jaroszyk, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 249 (2004) 145-147.

- [۶] ایرا لوین، "شیمی فیزیک"، ترجمه غ. اسلامپور و همکاران، جلد دوم، فصل ۱۶، انتشارات فاطمی (۱۳۸۶).
- [7] Milana O. Lisunova, Nikolai I. Lebovka, Olexander V. Melezhyk, Yurie P. Boiko, *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2006) 740–746.
- [8] S. A. Wilson, Z. Libor, A. A. Skordos, Q. Zhang, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, Issue 6 (2009) 062003.